

알코올 농축을 위한 투과증발막의 특성 및 조업변수 연구

임 군 택 · 김 현 일 · 김 성 수

경희대학교 환경응용화학부, 재료과학기술연구소
(1999년 2월 8일 접수, 1999년 6월 17일 채택)

Characterization of Pervaporation Membranes and Its Operation Parameters for Alcohol Concentration

Kun Taek Lim, Hyun Il Kim, and Sung Soo Kim

Division of Environmental and Chemical Engineering, Institute of Material Sci. & Tech.,
Kyung-Hee University, Kyungki 449-701, Korea
(Received February 8 1999, Accepted June 17, 1999)

요 약 : 상업용 PDMS(polydimethylsiloxane) 복합막과 플라즈마 처리된 PP(polypropylene)막을 사용하여 투과증발에 의한 알코올 농축을 수행하였고, 공정 조업 변수에 따른 영향을 조사하였다. PDMS막에 대한 부탄올의 친화력이 물의 친화력보다 크기 때문에 공급액의 부탄올 농도가 증가함에 따라 투과량과 선택도가 모두 증가하였다. 조업 온도가 증가함에 따라 고분자 사슬내의 자유 부피(free volume)가 증가하고 막에 대한 알코올과 물의 용해도 및 확산계수도 증가하여 투과량은 증가하였지만, 선택도는 감소하였다. PDMS막과 용해도 계수(solubility parameter)값의 차가 적은 알코올일수록 높은 투과량과 선택도를 나타내었다. PP막을 메탄올로 플라즈마 처리한 경우 PDMS 복합막과 유사한 분리효율을 나타내면서도 투과량은 6배나 증가하였다. 플라즈마 처리 시간에 따라 투과량과 선택도는 모두 향상되었으나 일정 시간 이후에는 기공의 막힘 현상으로 투과량은 감소하였다.

Abstract : Alcohol concentration via pervaporation process was performed by using commercial PDMS(polydimethylsiloxane) composite membrane and plasma treated PP(polypropylene) membranes. Effects of operating parameters of pervaporation process were examined. With the increase of butanol concentration in the feed, flux and selectivity increased due to the greater affinity of butanol with PDMS than that of water. As the operating temperature increased, free volume as well as the solubilities and diffusivities of alcohol and water increased to result in the greater flux and less selectivity of the membrane. As solubility parameter difference between alcohol and PDMS membrane decreased, high flux and good selectivity were obtained. When PP membrane was plasma treated with methanol, it has 6 times greater flux than PDMS membrane with equivalent separation factor. With the increase of plasma treatment time, flux and selectivity were enhanced. However, excess treatment time caused pore blocking to result in the flux decrease.

1. 서 론

석유 대체 에너지로써 최근 생물발효 공정에 의하여 연료용 알코올이 제조되고 있다. 연료용 알코올 중 부탄올은 다른 알코올에 비하여 단위 몰당 발열량이

높고, 물리화학적 성질이 우수하며, 연소시 가솔린이나 경유보다 질소화합물이나 황화합물과 같은 공해 물질의 배출을 감소시키는 장점이 있다. 생물발효 공정에 의하여 제조된 부탄올 수용액은 농도가 희박하여 농축 공정이 필요하다[1]. 부탄올과 물은 비점이

근접하여 단순 증류로 분리하기 어렵고 에너지가 많이 사용된다. 투과증발 공정은 비점 차를 이용하여 분리하는 것이 아니라 혼합물과 분리막간의 용해도와 확산에 의하여 분리되기 때문에 비점이 근접한 혼합물이나 공비혼합물을 분리하는데 매우 효과적이다 [2-4]. 투과증발을 이용한 분리 공정은 현재 산업적으로 다양하게 응용되어 외국의 경우 50 여개 이상의 실 플랜트가 운전되고 있다. 대표적으로 사탕수수에서 발효·증류된 93 % 에탄올을 99.8 % 이상의 무수에 탄올로 농축하기 위하여 물을 탈수하는 공정이 이미 상업화되어 있으며 [5, 6], 반도체 웨이퍼나 LCD 세정제로 사용되는 고순도 IPA 농축 공정, 정밀화학 산업에 세정제로 사용되는 초산에틸·아세톤 등의 유기 용매 농축 공정에 적용되고 [7], 폐수나 대기 중에 함유된 방향족·염소계 탄화수소 등의 휘발성 유기성분 (VOC)을 제거·회수하는 유기물 농축 공정에도 사용되고 있다 [8]. 이밖에 기존의 증류법으로는 분리하기 힘들고, 에너지 사용량이 많은 메탄올/MTBE 및 에탄올/ETBE 등의 유사한 유기 혼합물을 분리하기 위한 투과증발 공정의 개발이 진행되고 있다 [9]. 투과증발 공정에 사용되는 분리막소재로 탈수 공정의 경우 물과 수소결합을 형성할 수 있는 친수성 고분자인 polyvinylalcohol, poly(n-vinylpyrrolidone), polyacrylic acid와 polyacrylonitrile, polytetrafluoroethylene의 공중합체 등이 사용되며, 유기물 농축 공정의 경우 물보다 유기용제에 대한 친화력이 높은 소수성 고분자인 silicon rubber, polydimethylsiloxane, PTMSP 등이 사용되고 있다 [10, 11]. 또한, 유기물 분리 공정은 두 용제 사이의 극성 차와 같은 물리 화학적 성질에 따라 적당한 막을 선택하여야 한다 [12-14].

막의 성능을 향상시키기 위하여 그 표면을 개질하는 방법으로는 플라즈마 처리 [15-19], 자외선 조사 [20] 등의 방법이 사용되고 있으며, 고분자 블랜드 막의 연구개발도 진행되고 있다 [21, 22]. 이 중 플라즈마 처리라 함은 플라즈마 폴리머로 중합시킬 수 있는 가스들을 저압에서 glow discharge시켜 플라즈마를 발생시켰을 때 고체물질에 접촉시키면 그 표면에 고분자 물질로 된 얇은 박막이 입혀지는데, 이런 종류의 고분자 중합 공정을 glow discharge polymerization이나 plasma polymerization이라 하고 일반적으로 플라즈마 처리라 한다. 플라즈마 처리에 의하여 막을 제조할 경우 거의 모든 유기화합물을 플라즈마 처리 물질로서 적용할 수 있고, 플라즈마 고분자의 가교도는 일반 고분자에서 볼 수 있는 단순한 분자들 간의 가교가 아니고 원자 단위의 가교이므로 가교 정도가 높

고, 높은 온도에서도 잘 견디며, 기계적 특성이 매우 우수하다. 또한 매우 얇게 지지체 위에 코팅되므로 종래의 계면중합에 의한 복합막보다 활성층과 지지체간의 강한 결합력을 유지할 수 있다. 또한, 플라즈마 중합이 건조상태에서 이루어지므로 장기간 건조상태로 보관할 수 있는 장점이 있다 [15-19].

본 연구에서는 상업용 PDMS(polydimethylsiloxane) 복합막을 이용하여 투과증발 공정의 운전 변수인 공급액의 알코올 농도, 조업 온도, 분리될 알코올의 종류에 따른 영향을 조사하였고, PP(polypropylene)막을 각종 유기화합물로 플라즈마 처리하여 종류 및 제조 변수에 따른 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에서는 MTR(Membrane Technology & Research)사의 폴리술포논을 지지체로 하는 PDMS 복합막과 Hoechst-Celanese 사의 평판형 polypropylene 막(Celgard 2400)을 메탄올(Mallinckrodt Co.)과 polydimethylsiloxane(Sigma Co.)으로 플라즈마 처리시킨 막을 사용하였다. 공급액으로는 부탄올(Sigma Co.), 메탄올, 에탄올(J.T. Baker Co.), 프로판올(Janssen Co.) 수용액을 사용하였다.

2.2. 실험 장치

Fig. 1은 본 실험에 사용된 투과증발 공정의 장치도이다. 항온조에 공급액 탱크를 넣어 조업 온도를 일정하게 유지시키며 분리막이 있는 모듈로 공급액을 일정하게 공급하였다. 투과측을 5 torr이하로 감압하였고 투과증발된 것들을 cold trap에서 액체상태로 응축시켰다.

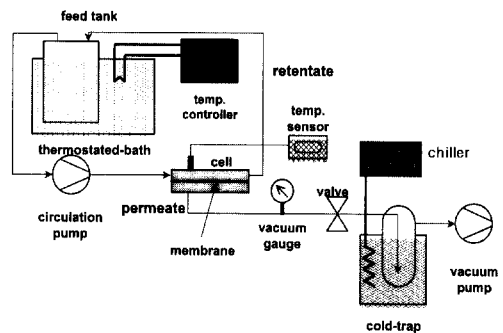


Fig. 1. Schematic diagram of pervaporation apparatus.

2.3. 플라즈마 처리

표면 개질을 위한 플라즈마 장치로 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 내경이 190 mm, 길이가 700 mm인 tubular type Pyrex 반응기를 사용하였다. 반응기 내의 압력을 낮추기 위하여 Edwards사의 rotary vacuum pump(E2M8, A362-01-981)를 사용하였고 Advanced Energy Industries 사의 RF power supply(RFX 600 generator)와 matching network를 이용하여 플라즈마 형성에 필요한 에너지를 공급하였다. 전극의 재질로는 전도율이 우수한 구리를 사용하였으며 외부전극 형태로 설치하였다. Metering valve를 이용하여 반응기내로 공급되는 단량체의 molar flow rate를 조절하였다. 또한 플라즈마 방전의 최적 상태를 유지시키기 위하여 외부전극의 위치를 변화시켜 가며 실험을 진행하였다.

2.4. 분리막의 성능 평가 실험

공정 조업 변수로 공급액의 알코올 농도, 조업 온도, 알코올의 종류를 선정하여 그 영향을 조사하였다. 공급액의 농도는 1, 3, 5 wt.%로 변화시켰고, 조업 온도는 40, 50, 60, 70°C로 변화시켰다. 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등 4가지 알코올에 대하여 투과증발 실험을 수행하여 알코올의 종류에 의한 영향을 조사하였다. 플라즈마 처리 공정의 제조변수로서 공급 에너지(W)와 반응 시간(t)을 변화시켜 그 영향을 조사하였다. 전체적으로 공급액의 유량을 36 L/hr로 일정하게 유지하였고, 유효 막면적은 12.56 cm²이었다. 조업 시작 후 투과액은 cold trap에 모여지게 되는데 투과량이 일정하게 유지된 후부터 투과량을 측정하였다. 가스 크로마토그래피(5890 series II, Hewlett Packard Co. U.S.A)를 사용하여 알코올의 농도 분석을 하였고, column은 porapak Q, detector는 TCD (thermal conductivity detector), carrier gas는 헬륨을 사용하였다. 선택도는 공급액과 투과액의 농도를

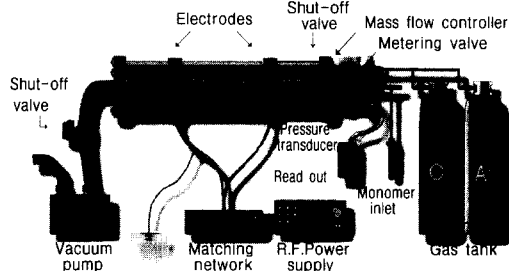


Fig. 2. Schematic diagram of the plasma reactor for the plasma treatment of the membranes.

분석하여 식(1)을 사용하여 계산하였다.

$$\text{선택도 } (\alpha_{\text{알코올/물}}) = \frac{(\text{알코올 분율/물 분율})_{\text{투과액}}}{(\text{알코올 분율/물 분율})_{\text{공급액}}} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 공급액의 알코올 농도의 영향

MTR사의 상업용 PDMS 복합막을 사용하여 조업 온도는 60°C, 공급액의 유량은 36 L/hr의 조건에서 부탄올 농도를 1, 3, 5 wt.%로 변화시켜가며 이의 영향을 조사하였다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 부탄올의 농도가 증가함에 따라 전체 질량 투과량과 선택도가 증가하였다. PDMS막과 부탄올간의 친화력이 PDMS막과 물간의 친화력보다 크기 때문에 부탄올의 농도가 증가하면 부탄올의 질량 투과량이 증가하고 따라서 전체 질량 투과량과 부탄올에 대한 선택도가 증가하였다. PDMS막에 대한 친화력은 Hildebrand가 제안한 용해도 계수값(solubility parameter value)의 차로 표시된다. 용해도 계수는 극성(polarity, p), 수소 결합(hydrogen bonding, h), 분산(dispersion, d)의 3차원으로 나타내어지는데, 용해도 계수값의 차가 작을수록 두 물질간의 친화력이 높다. 용해도 계수값을 조사하여 보면, PDMS는 8.1 MPa^{1/2}, 부탄올은 11 MPa^{1/2}, 물은 48.0 MPa^{1/2}로 나타났고 상대적으로 용해도 계수값의 차가 적은 PDMS-부탄올의 친화력이

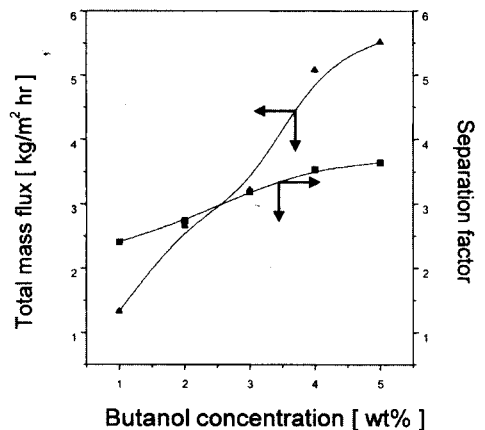


Fig. 3. Effect of butanol concentration on flux and separation factor for commercial PDMS composite membrane. (operating temp. : 60°C; feed flow rate : 36 L/hr)

PDMS-물의 친화력보다 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 부탄올의 농도 증가에 따라 부탄올 투과량이 증가하여 분리효율이 증가하였다[23, 24].

3.2. 조업 온도의 영향

상업용 PDMS 복합막을 사용하여 공급액의 부탄올 농도는 3 wt.%, 공급액 유량은 36 L/hr인 조업조건에서 조업 온도를 40, 50, 60, 70°C로 변화시켜가며 그 영향을 조사하였다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 조업 온도가 증가함에 따라 전체 질량 투과량은 급격히 증가한 반면 선택도는 감소하였다. 온도가 증가함에 따라 고분자 사슬내의 자유 부피(free volume)가 증가하고 막에 대한 알코올과 물의 용해도 및 확산계수도 증가하여 투과량이 증가하였다. 그러나 물의 투과량 증가에 비하여 부탄올 질량 투과량의 증가가 작았기 때문에 선택도는 감소하였다. 이와 같은 조업온도에 대한 의존성은 에탄올과 같은 다른 알코올에 대하여도 적용됨을 확인하였다(Fig. 5). 조업온도가 상승함에 따라 막에 대한 알코올과 물의 용해도 및 확산계수가 증가하게 되며 이에 따라 투과량이 증가하였다.

3.3. 분리 대상 알코올의 종류에 따른 영향

상업용 PDMS 복합막을 사용하여 조업 온도는 60°C, 공급액의 유량은 36 L/hr인 조업조건에서 알코올의 종류를 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등으로 변화시켜가며 그 영향을 조사하였다. Fig. 6, 7에 나타낸

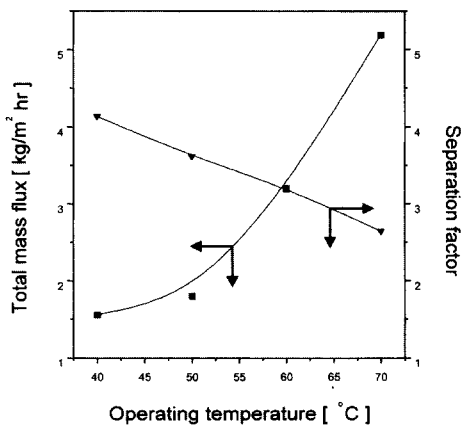


Fig. 4. Effect of operating temperature on flux and separation factor of butanol using commercial PDMS composite membrane. (feed : 3 wt.% butanol solution; feed flow rate : 36 L/hr)

바와 같이 모든 알코올의 경우 공급액의 알코올의 농도가 증가함에 따라 전체 질량 투과량과 선택도가 증가하였다. Table 1에서 보듯이 용해도 계수값의 차가 물보다 알코올이 작으므로 PDMS막에 대한 알코올의 친화력이 크기 때문이다. 또한 상대적으로 PDMS에 대한 용해도 계수값의 차가 가장 작은 부탄올이 다른 알코올에 비하여 높은 질량 투과량과 선택도를 나

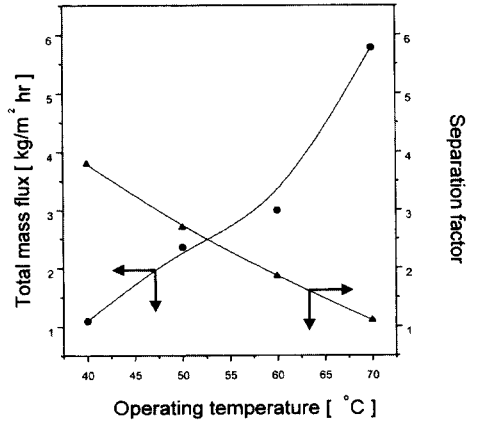


Fig. 5. Effect of operating temperature on flux and separation factor of ethanol using commercial PDMS composite membrane. (feed : 3 wt.% ethanol solution; feed flow rate : 36 L/hr)

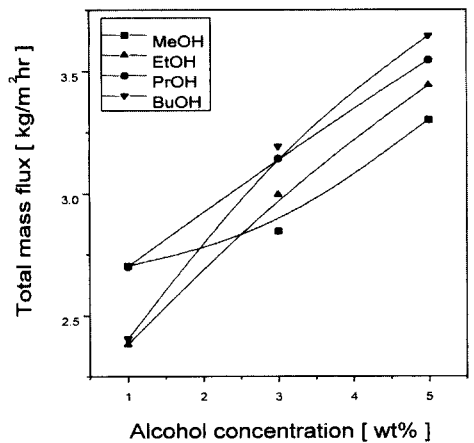


Fig. 6. Effect of kinds and concentration of feed alcohol on flux using commercial PDMS composite membrane. (operating temp. : 60°C; feed flow rate : 36 L/hr)

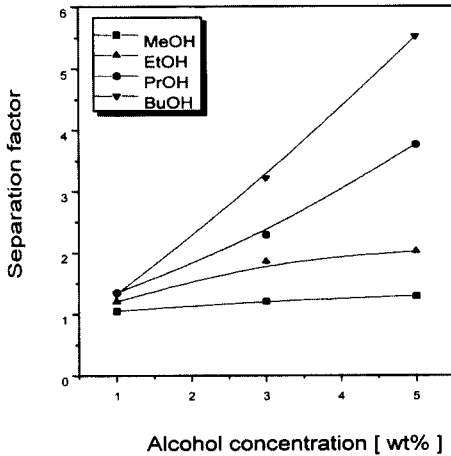


Fig. 7. Effect of kinds and concentration of feed alcohol on separation factor using commercial PDMS composite membrane. (operating temp. : 60°C; feed flow rate : 36 L/hr)

Table 1. Solubility parameters of various compounds

Component	δ_d	δ_p	δ_h	δ
PDMS	7.8	0.05	2.3	8.1
methanol	7.4	6.0	10.9	14.3
ethanol	7.7	4.3	9.5	13
propanol	7.8	3.3	8.5	12
butanol	7.8	2.8	7.7	11
water	12.2	22.8	40.4	48.0

δ : solubility parameter

δ_d : Contribution of dispersion force to the solubility parameter

δ_p : Contribution of polar force to the solubility parameter

δ_h : Contribution of hydrogen bonding to the solubility parameter

타냈다. 이 실험을 통하여 투과량과 선택도가 막과 알코올 간의 친화력에 의존함을 알 수 있었고, 친화력을 용해도 계수값의 차로서 표시할 수 있음을 확인하였다.

3.4. 플라즈마의 종류

상업용 PP막을 메탄올, 부탄올, phenyl ether를 사용하여 플라즈마 처리하였다. 공급 에너지는 10 W,

Table 2. Pervaporation performance of each membrane

	Kind of plasma	Total mass flux [kg/m ² hr]	Separation factor $\alpha_{\text{BuOH/water}}$
Plasma treated membranes	Methanol	18.749	3.029
	Butanol	14.144	0.95
	Phenyl ether	18.597	1.571
Composite membrane	PDMS	3.191	3.212

Plasma treatment conditions: input power=10 W; MFR=40 mtorr; reaction time=30 min.

Performance test conditions: feed=3 wt.% butanol solution; feed flow rate=36 liter/hr operating temperature=50°C

반응기 내의 압력은 40 mtorr, 반응 시간은 30분으로 하였다. 제조된 막의 성능 측정을 위하여 공급액은 3 wt.% 부탄올 수용액, 조업 온도는 50°C, 공급액의 유량은 36 L/hr의 조건에서 조업하였다. Table 2에서 나타낸 바와 같이 플라즈마를 처리한 막이 PDMS막에 비하여 월등히 높은 투과량을 보인 반면, 부탄올과 phenyl ether를 사용한 경우 분리효율은 좋지 않았다. 그러나 메탄올로 처리한 경우 PDMS막과 거의 유사한 분리계수를 나타내면서 투과량은 6배나 증가하였다.

3.5. 플라즈마 반응 시간

플라즈마 처리 시 여러 조건 중 반응 시간에 의한 영향을 조사하였다. 메탄올을 이용하였고, 공급 에너지는 10 W, 반응기 내의 압력은 40 mtorr의 조건에서 반응 시간을 10분에서 60분까지 변화시켰다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 막 표면이 더욱 치밀하게 코팅됨을 확인하였다. 제조된 막의 성능 측정을 위하여 공급액은 3 wt.% 부탄올 수용액, 조업 온도는 50°C, 공급액의 유량은 36 L/hr의 조건에서 조업하였다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 약 30분까지는 플라즈마 반응 시간이 길어짐에 따라 질량 투과량과 부탄올 선택도가 증가하였다. 그러나 30분 이후에는 부탄올 선택도는 계속 증가하는 반면 투과량은 감소하는 경향을 보였다. 이는 플라즈마 반응이 지속됨에 따라 다공성 지지체의 기공이 플라즈마 폴리머에 의하여 blocking되었기 때문이다.

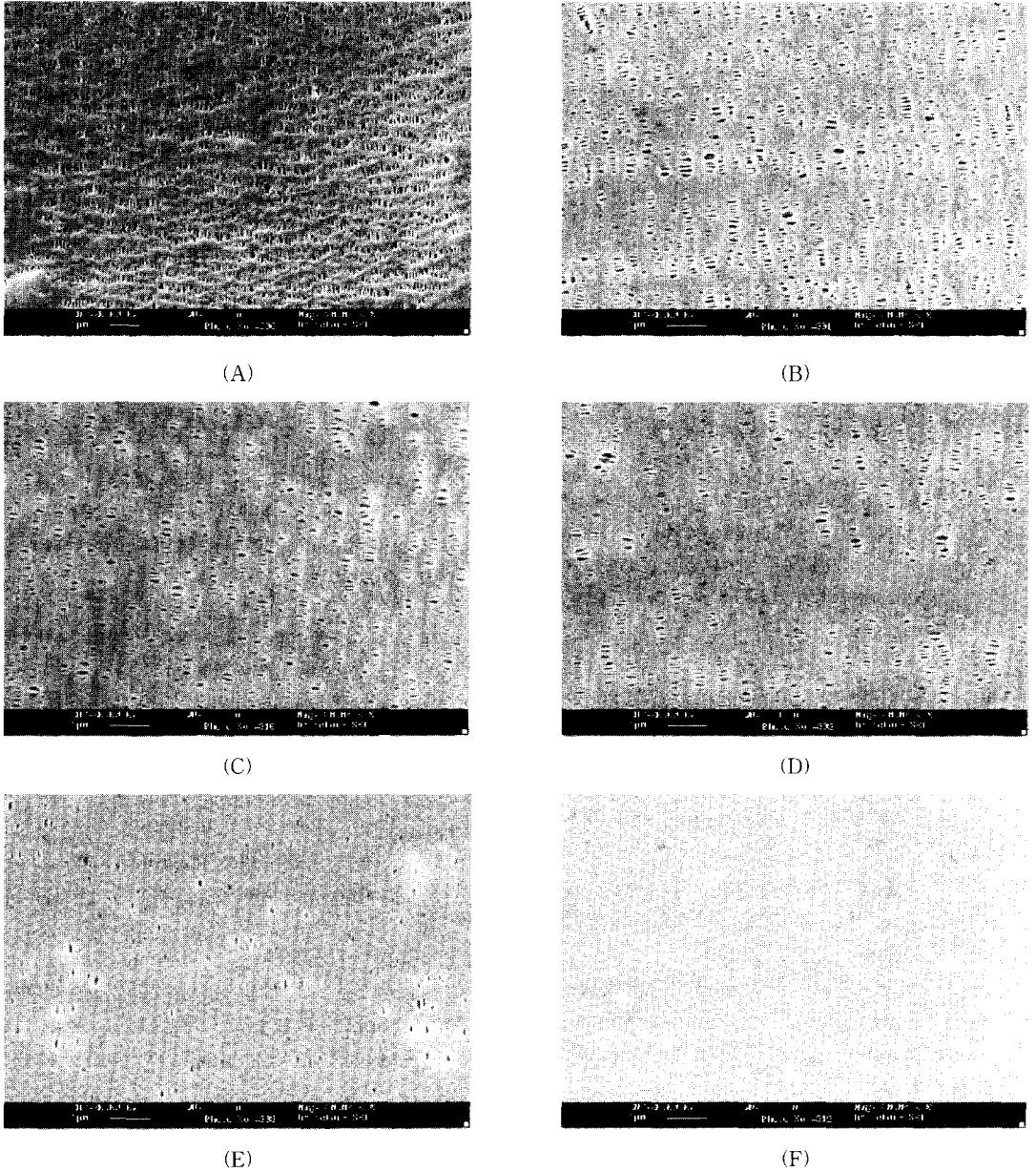


Fig. 8. Surface image of methanol plasma treated membranes for different reaction times (MFR : 40 mtorr; input power : 10 W).

(A) untreated PP membrane, (B) 10 min, (C) 20 min, (D) 30 min, (E) 40 min, (F) 50 min

4. 결 론

PDMS막-부탄올의 친화력이 PDMS막-물의 친화력보다 크기 때문에 공급액의 부탄올 농도가 증가함

에 따라 부탄올의 질량 투과량이 증가하였고 전체 질량 투과량과 부탄올에 대한 선택도도 증가하였다. 막에 대한 친화도는 용해도 계수 차이로 표시될 수 있

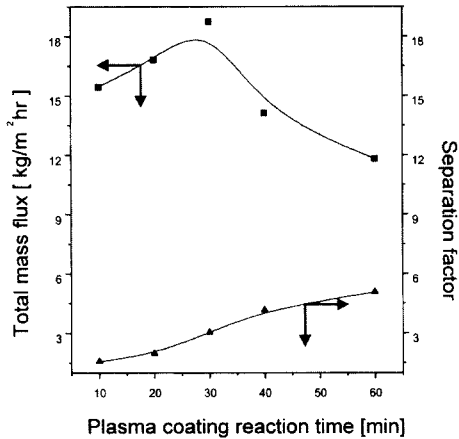


Fig. 9 Effect of plasma reaction time on flux and separation factor using methanol plasma treated membrane. (operating temp. : 60°C; feed : 3 wt.% butanol solution; feed flow rate : 36 L/hr)

었다. 조업 온도가 상승함에 따라 고분자 사슬내의 자유 부피가 증가하고 알코올보다는 물의 용해도 및 확산계수가 크게 증가하여 물 질량 투과량이 급격히 증가한 반면 부탄올 질량 투과량의 변화 폭이 거의 일정하여 전체 질량 투과량은 증가하였지만 부탄올의 선택도는 감소하였다. PP막을 플라즈마 처리하였을 경우 PDMS 복합막에 비하여 투과량에서 괄목할 만한 증가를 보였으며 특히 메탄올로 처리하였을 경우 유사한 분리효율을 나타내면서도 투과량은 6배나 증가하였다. 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 막표면이 더욱 치밀하게 코팅되었고 투과량과 선택도 모두 향상되었으나 일정 시간 이후에는 기공의 막힘 현상으로 투과량은 감소하였다.

참 고 문 헌

1. Q. Geng and C.H. Park, *Biotech and Bioeng.*, **43**, 978, (1994).
2. R.Y.M. Huang, "Pervaporation Membrane Separation Process", Ch. 1~11, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1991).
3. D. Roizard, R. Clement, P. Lochon, J. Kerres and G. Eigenberger, *J. Membrane Science*, **113**, 151, (1996).
4. 이규현, 장재화, "Membrane Separation", pp. 323-

- 355, 한국막학회, 자유아카데미, (1996).
5. T. Hirotsu and M. Isayama, *J. Membrane Science*, **45**, 137, (1989).
6. T. Masuoka, T. Iwatsubo and K. Mizoguchi, *J. Appl. Poly. Sci.*, **46**, 311, (1992)
7. T. Yamaguochi, S. Nakao and S. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1914, (1992)
8. T. Yamaguochi, S. Yamahara, S. Nakao and S. Kimura, *J. Membrane Science*, **95**, 39, (1994).
9. G.S. Luo, M. Niang and P. Schaetzel, *J. Membrane Science*, **125**, 1997.
10. S. Borisov, V.S. Khotimsky, A.I.Rebrov, S.V. Rykov, D.I. Slovetsky and Yu.M. Pashunin, *J. Memb. Sci.*, **125**, 319, (1997).
11. C. Vaudair, H. Tarjus and P. Schaetzel, *J. Membrane Science*, **125**, 293, (1997).
12. I. Blume, J.G. Wijmans and R.W. Baker, *J. Membrane Science*, **49**, 253, (1990).
13. R.D. Noble and S.A. Stern, "Membrane Separations Technology Principles and Applications", p 403, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1995).
14. R. Rautenbach and R. Albrecht, *J. Membrane Science*, **25**, 25, (1985).
15. T. Kashiwagi, K. Okabe and K. Okita, *J. Membrane Science*, **36**, 353, (1988).
16. H. Matsuyanma, A. Kariya and M. Teramoto, *J. Membrane Science*, **88**, 85, (1994).
17. C.W. Tseng and K.R. Lee, *J. Appl. Poly. Sci.*, **61**, 1307, (1996).
18. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press Inc., London, (1985).
19. O. Gorbog, S. Nehlsen and J. Muller, *J. Membrane Science*, **138**, 115, (1998)
20. C.T. Wright and D.R. Paul, *J. Membrane Science*, **124**, 161, (1997).
21. J.J. Shieh and R.Y.M. Huang, *J. Membrane Science*, **127**, 185, (1997).
22. E. Ruckenstein and F. Sun, *J. Membrane Science*, **103**, 271, (1995).
23. A.F.M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", Ch.7, p.110, CRC Press Inc., London, (1983).
24. J.G.A. Bitter, "Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes", pp. 57~113, PLENUM PRESS, New York and London, (1991).