

투과증발에 의한 Ester 성분의 소수성막의 투과플럭스

송근호 · 이광래^{*,†}

강원대학교 LINC 사업단, *강원대학교 공과대학 화학공학과
(2016년 5월 9일 접수, 2016년 5월 23일 수정, 2016년 6월 10일 채택)

Permeation Flux of Ester Compounds through Hydrophobic Membrane by Pervaporation

Kun-Ho Song and Kwang-Rae Lee^{*,†}

Kangwon National University LINC, 1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do 24341, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Kangwon National University, Chuncheon-si, Gangwon-do 24341, Korea

(Received May 9, 2016, Revised May 23, 2016, Accepted June 10, 2016)

요약: 에스테르(ester)의 모델 수용액으로부터 에스테르 성분을 회수하기 위한 투과증발 공정에서, 공급액의 농도와 온도 변화에 따른 에스테르와 물의 플럭스를 측정하였다. 공급액의 에스테르 농도가 0.15 wt%에서 0.60 wt%로 증가함에 따라 에틸 아세테이트(EA), 프로필 아세테이트(PA), 에틸 프로피오네이트(EP), 부틸 아세테이트(BA), 그리고 에틸 부티레이트(EB)의 플럭스는 증가하였으며, 공급액의 온도가 30°C에서 50°C로 증가함에 따라 플럭스가 증가하였다. 에스테르 플럭스의 크기는 (EA) < (PA, EP) < (BA, EB) 순서이었으며, 이는 에스테르와 막 표면과의 친화도에 크게 의존하는 것을 보여준다. 즉, EA는 분자쇄 내에 소수성 기(-CH₂-)를 1개, (PA, EP)는 2개를 포함하고 있으나, (BA, EB)는 3개를 가지고 있어 가장 소수성이 크기 때문이다. 이러한 에스테르 분자의 소수성이 에스테르 플럭스에 미치는 영향뿐 아니라 막 표면의 소수성이 에스테르 플럭스에 미치는 영향에 관한 연구가 더 필요할 것이다. 온도가 증가함에 따라, EA, PA, EP, BA, and EB 수용액의 물 플럭스는 증가하였으나, 농도 변화에 따른 물 플럭스는 거의 변화가 없었다. 본 투과증발에 대한 실험결과는 기존의 열을 이용하는 증발공정과 증류공정을 대체할 수 있는 공정으로서 향 성분의 회수공정을 개선하는 기초 자료로 활용할 수 있을 것이다.

Abstract: The objective of this work was to investigate the performance of pervaporation process for recovery of ester compounds from model aqueous solutions and how the fluxes of esters and water were affected by changes in feed concentration and temperature. The flux of ethyl acetate (EA), propyl acetate (PA), ethyl propionate (EP), butyl acetate (BA), and ethyl butyrate (EB) increased with an increase in feed concentration from 0.15 wt% to 0.60 wt%, and increased with temperature change from 30°C to 50°C. The flux of esters (EA, PA, EP, BA, and EB) was in order of (EA) < (PA, EP) < (BA, EB). This result meant that the flux strongly depended on affinity between esters and membrane surface; EA is the least hydrophobic because it has one hydrophobic function group (-CH₂-), (PA, EP) have two (-CH₂-), and (BA, EB) are the most hydrophobic because these have three (-CH₂-). As well as such an influence of hydrophobicity of ester molecules on ester flux, the influence of hydrophobicity of membrane surface on ester flux needs further investigation. With increase in temperature, water flux of aqueous EA, PA, EP, BA, and EB solution increased. However, water flux of aqueous ester solutions did not change appreciably with increase in concentration. This experimental results may be used as fundamental data for pervaporation (PV) to improve the aroma recovery process as an alternative to thermal evaporation and distillation processes.

Keywords: flux, hydrophobic, esters, affinity, temperature, concentration

[†]Corresponding author(e-mail: krlee@kangwon.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-2507-1986>)

Table 1. Properties of the Ester Compounds

Compound	Specific mass (g/cm^3)	Molecular weight (g/mol)	Molar volume (cm^3/mol)	Boiling point ($^{\circ}C$)	Water solubility at 25 $^{\circ}C$ (g/cm^3)
Ethyl acetate (EA)	0.902	88.1	97.7	77	0.084
Propyl acetate (PA)	0.886	102.13	115.6	106.6	0.019
Ethyl propionate (EP)	0.891	102.13	114.6	99	0.019
Butyl acetate (BA)	0.882	116.16	132.6	125	0.007
Ethyl butyrate (EB)	0.879	116.16	132.2	121	0.006
Water	1.000	18.01	18.01	100	-

1. 서 론

최근 생활수준의 향상과 더불어 건강에 대한 관심이 증대됨에 따라 인공 향 성분에 비하여 천연 향 성분에 대한 소비자의 인식이 점차 커지고 있으며, 이러한 향 성분을 이용하는 식품, 음료, 화장품 산업 등에서는 천연 향 성분의 사용이 증가하고 있다. 이러한 향 성분은 여러 종류의 알코올, 에스테르, 알데하이드 및 탄화수소 등의 휘발성이 매우 큰 유기물질들로 구성되어 있고, 그 농도나 분자량 측면에서 매우 다양하게 함유되어 있다. 최근 천연 향에 대한 선호도 증가와 더불어 휘발성 향 성분을 효과적이고 경제적으로 회수·농축하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

휘발성 향 성분은 천연에서 매우 낮은 농도로 존재하기 때문에 이를 농축·회수하는 것이 용이하지 않다. 열을 이용하는 기존의 증발공정, 증류공정 등은 휘발성인 향 성분의 많은 손실을 초래하며, 이러한 회수·농축과정에서 향 성분의 조성이 변화되어 향미를 변화시키는 원하지 않는 결과를 가져오므로 시장가치를 떨어뜨리게 된다. 특히, 이러한 휘발성 향 성분들은 열에 민감하기 때문에 열을 이용한 회수·농축은 바람직하지 않다. 반면에, 열을 이용하지 않는 분리막 공정 중의 하나인 투과증발 공정이 이러한 휘발성 향 성분의 회수·농축 공정으로서 적절하다고 인정되고 있다. 투과증발 공정의 회수·농축 성능은 투과부의 압력[1,2], 공급액의 농도, 온도, 공급액내 성분들 간의 상호인력, 공급유속, 물질전달 저항 등 여러 요인에 의하여 좌우된다.

투과증발을 이용하여 Muscat wine으로부터 향(aroma) 성분을 회수·농축하는데 미치는 공급유속의 영향[3]과 온도의 영향[4], 사과주스의 향 성분을 회수하는데 미치는 공급액의 속도의 영향[5], grape juice 향의 분리·회수[6], 에탄올 수용액의 분리 메카니즘[7], PEI/PDMS

막을 이용한 IPA/물 혼합액의 분리[8], 이온교환막을 이용한 물-알코올계의 분리[9], 제올라이트 분리막을 이용한 알코올의 회수·농축[10]에 투과증발 공정을 활용할 수 있음을 보여 주었으며, 투과증발 공정에서의 이산화탄소 투과 특성[11]을 보고하였다.

본 연구에서는 실험실에서 소수성으로 표면 개질한 튜브형의 알루미늄 막을 이용하여 휘발성 천연 향 성분인 EA (과일향), PA, EP (단맛과 과일향), BA, EB (과인애플 향) 수용액으로부터 에스테르 성분을 회수하는데 미치는 에스테르 성분의 농도 및 온도의 영향에 대한 실험을 수행하였다. 이러한 휘발성 향 성분인 에스테르 성분은 천연에서 매우 낮은 농도로 존재하기 때문에 매우 묽은 농도의 에스테르 수용액을 모델 혼합액으로 사용하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 장치

Aldrich Co.로부터 5종류의 에스테르(EA, PA, BA, EP, EB)를 구입하여 탈이온화한 증류수(Milli-Q Plus)에 용해하여 각각의 농도의 공급액을 제조하였다. 이들 에스테르의 물성은 Table 1에 나타내었다. 항온수조를 이용하여 공급액의 온도를 일정하게 유지하였고, 막 모듈 뒤에 설치한 진공펌프(SINKU KIKO사, G-100)에 의하여 막 모듈의 하부(투과부) 압력을 10 mmHg로 유지하였으며 막을 통과한 투과액은 냉각트랩(제이오텍주, CTB-20I)으로 응축시켜 수집하였다. 응축된 투과액의 에스테르 농도를 분석하기 위하여 Detector는 TCD와 칼럼 Porapak Q를 장착한 GC (Shimadzu GC-14B)를 이용하였다. 투과증발 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

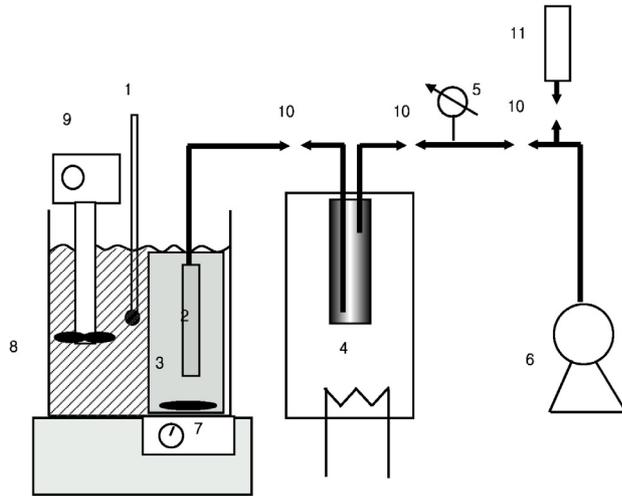


Fig. 1. Schematic of pervaporation process. 1. Thermometer, 2. Membrane, 3. Feed solution, 4. Cold trap, 5. Vacuum gage, 6. Vacuum pump, 7. Stirrer plate, 8. Isotherm water vessel, 9. Immersion circulator heater-controller, 10. vacuum controller, 11. Dryer.

2.2. 알루미나 막을 표면개질한 소수성 막의 제조

튜브형의 다공성 알루미나 막(기공크기 : 0.1 μm, ID : 6.48 mm, OD : 8.0 mm)을 동서(주)로부터 구입하여 기저막으로 사용하였다. 알루미나 막 표면에 소수성을 부여하기 위하여 플루오르화 실란(FA, C₆F₁₃C₂H₄SiCl₃)을 silane coupling agent로 사용하였다. 막 표면을 플루오르화 실란으로 코팅하기 전에 알루미나 막 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤으로 세척하여 건조하였다. 건조시킨 알루미나 막을 플루오르화 실란 용액에 상온에서 12시간 동안 담가두어 코팅하였으며, 코팅된 막을 클로로포름으로 세척한 후 건조하였다. 코팅한 알루미나막 표면에 남아 있는 잔류 클로로포름을 제거하기 위해서 초순수로 수차례 세척하였다. 이러한 본 실험에서 수행한 표면개질 공정을 Fig. 2에 나타내었으며, 사용한 막의 명세를 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면개질한 막의 소수성

표면개질전의 알루미나 막은 다공성(porous)이므로 막 표면에 물방울을 떨어뜨렸을 경우, 미세공(pore) 내부로 물방울이 빨려 들어가기 때문에 접촉각을 측정할 수 없었다. 실란으로 표면개질한 막을 열처리하기 전과 후의 막 표면에서의 물방울 모양을 Fig. 3에 나타내었

Table 2. Specification of Surface-modified Membrane

Surface-modified alumina membrane	
Membrane diameter (ID/OD)	6.48 mm/8.0 mm
Effective membrane area	18 cm ²
Length	58.5 mm
Substrate	Alumina (Al ₂ O ₃)
Pore size of substrate	0.12 μm

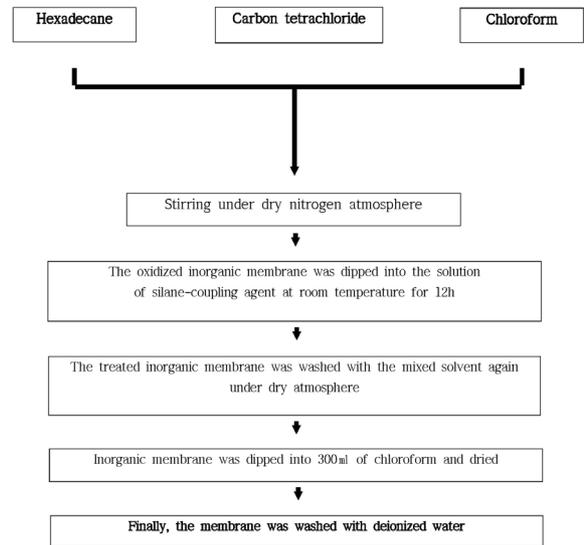


Fig. 2. Preparation procedures for an organophilic inorganic membrane.

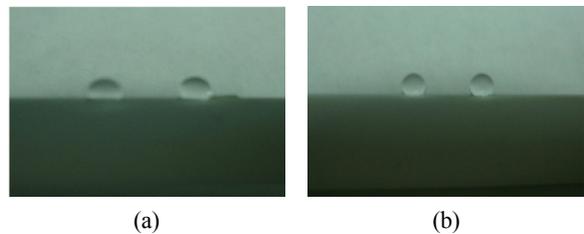


Fig. 3. Photo of water droplets on the surface-modified membrane; (a) before heat-treated, (b) after heat-treated membrane.

다. 실란으로 코팅한 막을 열처리하기 전에는 막표면의 소수성 발현이 충분하지 않았음을 알 수 있다. 열처리 후의 물방울이 구형을 유지하였으며, 소수성이 충분히 발현되어 접촉각이 매우 크게 유지되었다. 제조한 막의 특성과 보다 상세한 내용은 저자의 다른 논문[12]에 기술한 바 있다.

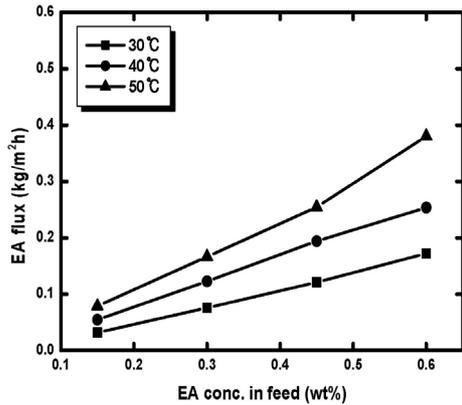


Fig. 4. Ethyl acetate permeate flux as a function of feed concentration.

3.2. 온도 및 농도에 따른 에스테르의 투과플럭스

공급부의 온도를 30°C로 유지하고, 에스테르 농도를 0.15 wt%에서 0.60 wt%로 증가하였을 때, EA의 투과플럭스는 0.0319에서 0.1725 kg/m²h, PA는 0.0469에서 0.1871 kg/m²h, EP는 0.0537에서 0.1905 kg/m²h, BA는 0.0550에서 0.2080 kg/m²h, EB는 0.0579에서 0.2330 kg/m²h로 증가하였다.

공급부의 온도가 40°C이고, 에스테르 농도를 0.15 wt%에서 0.60 wt%로 증가하였을 때, EA의 투과플럭스는 0.0548에서 0.2538 kg/m²h, PA는 0.0724에서 0.2959 kg/m²h, EP는 0.0781에서 0.3176 kg/m²h, BA는 0.0930에서 0.3429 kg/m²h, EB는 0.1037에서 0.3774 kg/m²h로 증가하였다.

공급부의 온도를 50°C로 유지하고, 에스테르 농도를 0.15 wt%에서 0.60 wt%로 증가하였을 때, EA의 투과플럭스는 0.0789에서 0.3002 kg/m²h, PA는 0.1006에서 0.4312 kg/m²h, EP는 0.1091에서 0.4683 kg/m²h, BA는 0.1354에서 0.4822 kg/m²h, EB는 0.1528에서 0.5117 kg/m²h로 증가하였다.

에스테르의 투과플럭스는 각 에스테르 성분의 농도 증가 및 공급부의 온도 증가에 따라 증가하였으며, 이를 Figs. 4~8에 나타내었다.

3.3. 농도에 따른 에스테르의 투과플럭스

에스테르의 투과플럭스는 동일한 온도에서 농도의 증가에 따라 증가하였다. 동일한 온도에서 공급액의 에스테르 성분 i 의 농도 증가에 의하여 투과플럭스가 증가하는 것은 공급액의 단위 용적당 포함된 에스테르의 증가에 기인한 것임을 알 수 있다. 식 (1)~(4)에서, 에

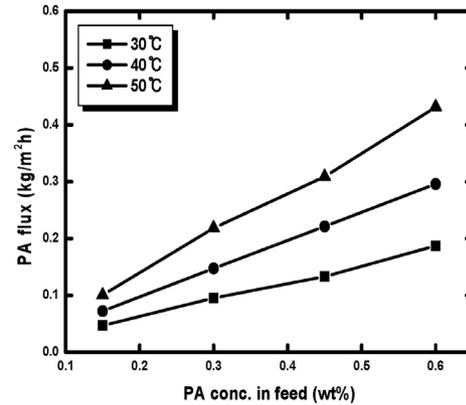


Fig. 5. Propyl acetate permeate flux as a function of feed concentration.

스테르 성분 i 의 활동도 계수(activity coefficient, r_i)는 동일한 온도에서 상수이고, 투과부의 압력 p_T 도 진공펌프에 의해 일정하게 유지되므로 상수이다. 진공펌프에 의해 막하부로 투과된 에스테르는 막 투과 후 냉각트랩 내로 이동하기 때문에 y_i 도 일정하게 유지되므로 상수이다.

$$J_i = K_i (f_i^{feed} - f_i^{permeate}) \quad (1)$$

$$\text{여기서, } f_i^{feed} = r_i x_i^{feed} p_i^0(T^{feed}) \quad (2)$$

$$f_i^{permeate} = y_i p_T \quad (3)$$

$$\text{그러므로, } J_i = K_i [r_i x_i^{feed} p_i^0(T^{feed}) - y_i p_T] \quad (4)$$

따라서, 투과플럭스는 공급액내 에스테르 성분 i 의 포화증기압 $p_i^0(T^{feed})$ 및 몰분율 x_i^{feed} , 성분 i 의 막에 대한 sorption과 막 내부에서의 확산에 관련된 K_i 의 지배를 받는다. 일정한 온도에서 성분 i 의 포화증기압 $p_i^0(T^{feed})$ 및 K_i 는 상수이므로, 공급액내 성분 i 의 농도가 증가하면 몰분율 x_i^{feed} 가 증가하고, 투과플럭스(J_i)는 증가한다. 이는 공급액 내 에스테르 성분 i 의 농도 증가에 따른 성분 i 의 투과플럭스 증가를 나타내는 실험결과와 잘 일치한다.

3.4. 온도에 따른 에스테르의 투과플럭스

각 에스테르 수용액의 농도를 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 wt%로 유지하고, 각 에스테르 수용액의 온도를 각각 30, 40, 50°C로 변화시켰을 때, 에스테르의 투과플럭스는 온도의 영향이 크게 나타났다. 이는 투과플럭스가 온도에 민감하다는 기존의 연구보고[13]와 일치한다.

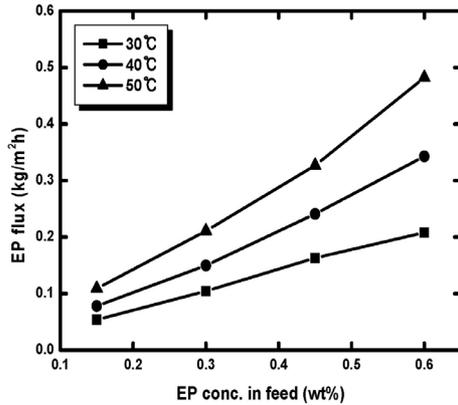


Fig. 6. Ethyl propionate permeate flux as a function of feed concentration.

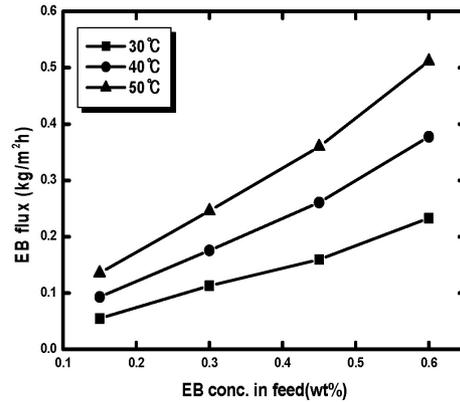


Fig. 8. Ethyl butyrate permeate flux as a function of feed concentration.

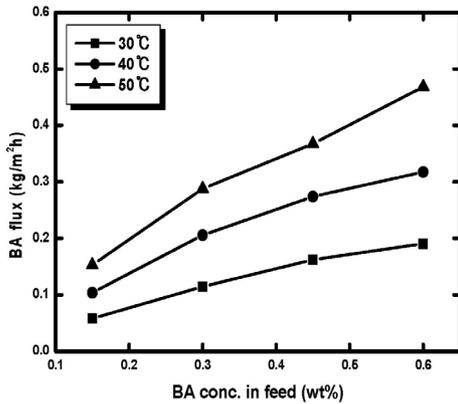


Fig. 7. Butyl acetate permeate flux as a function of feed concentration.

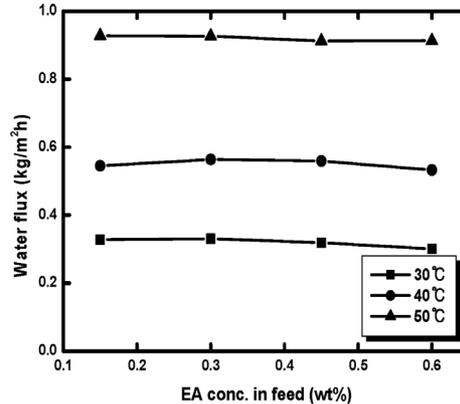


Fig. 9. Water flux as a function of ethyl acetate feed concentration.

공급액 내 성분 i 의 농도가 동일한 경우, 식 (1)~(4)에서 x_i^{feed} , p_r , y_i 는 상수이며, 공급부의 온도 변화에 따른 성분 i 의 투과플럭스는 r_i , $p_i^0(T^{feed})$, K_i 의 크기에 좌우된다. 여기서 r_i 는 온도가 증가하면 증가하는 특성을 가지고 있으며, 성분 i 의 포화증기압 $p_i^0(T^{feed})$ 도 온도가 증가하면 증가한다. 성분 i 의 막에 대한 sorption과 막 내부를 확산해 나가는 특성과 관련된 K_i 는 온도가 올라가면 sorption의 크기는 감소하지만 막 내부에서의 확산은 커지므로 K_i 값이 커질 수도 있고 감소할 수도 있다. 그러나, 본 실험에서의 에스테르의 투과플럭스는 온도 증가에 따라 증가하였다. 따라서, 본 실험 온도 범위(30~50°C)에서는 온도변화에 의한 에스테르의 소수성과 막 표면의 소수성에 의한 친화도에 따른 에스테르 성분 i 의 sorption량에 크게 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있다. 즉, 소수성이 큰 막을 제조하는 것이 에

스테르의 투과플럭스를 크게 할 수 있는 가장 주요한 변수임을 알 수 있다. 향후, 막 표면의 소수성의 크기와 소수성 성분과의 친화도가 투과플럭스에 미치는 영향에 대한 연구가 더 필요할 것으로 생각된다.

3.5. 에스테르의 분자구조와 투과플럭스

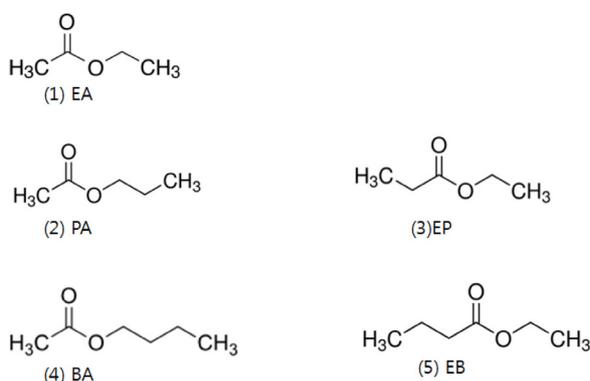
각각의 공급액 온도 30, 40, 50°C 및 에스테르 수용액의 농도 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 wt%에서 EA의 투과플럭스가 가장 낮았으며, EB가 가장 높게 나타났다. EA의 분자량이 88.1이고, EB의 분자량이 116.16이며, 몰부피 측면에서도 EA는 97.7 cm³/mol이고, EB는 132.2 cm³/mol임에도 불구하고, EB의 투과플럭스가 더 크게 나타났다. 이는 에스테르 분자쇄 양쪽 말단에 (-CH₃)기가 붙어 있는 것은 동일하지만, 소수성기(-CH₂-)가 EA는 하나, PA와 EP는 2개, BA와 EB는 3개가 붙어 있어서(Fig. 10) 소수성이 더 커지므로(즉, EA < PA, EP <

Table 3. Molar Fraction of the Ester Compounds (x_i^{feed})

Ester	농도		
	0.15 wt% ester	0.30 wt%	0.60 wt%
Ethyl acetate (EA)	EA : 0.0307 mole% (H ₂ O : 99.9693 mole%)	EA : 0.0614 mol% (H ₂ O : 99.9386 mole%)	EA : 0.1228 mol% (H ₂ O : 99.8772 mole%)
Propyl acetate (PA)	PA : 0.0265 mole% (H ₂ O : 99.9735 mol%)	PA : 0.0530 mole% (H ₂ O : 99.9470 mol%)	PA : 0.1060 mole% (H ₂ O : 99.8940 mol%)
Ethyl propionate (EP)	PA : 0.0265 mole% (H ₂ O : 99.9735 mol%)	PA : 0.0530 mole% (H ₂ O : 99.9470 mol%)	PA : 0.1060 mole% (H ₂ O : 99.8940 mol%)
Butyl acetate (BA)	BA : 0.0233 mole% (H ₂ O : 99.9767 mol%)	BA : 0.0466 mole% (H ₂ O : 99.9534 mol%)	BA : 0.0932 mole% (H ₂ O : 99.9068 mol%)
Ethyl butyrate (EB)	EB : 0.0233 mole% (H ₂ O : 99.9767 mol%)	EB : 0.0466 mole% (H ₂ O : 99.9534 mol%)	EB : 0.0932 mole% (H ₂ O : 99.9068 mol%)

Table 4. Ester Fluxes of (PA, EP) and (BA, EB)

wt% of Ester	Temp.	30°C (kg/m ² h)				50°C (kg/m ² h)			
		PA	EP	BA	EB	PA	EP	BA	EB
0.15 wt%		0.0469	0.0537	0.0550	0.0579	0.1006	0.1091	0.1354	0.1528
0.60 wt%		0.1871	0.1905	0.2080	0.2330	0.4312	0.4683	0.4822	0.5117

**Fig. 10.** Molecular structure of esters.

BA, EB), 소수성인 막 표면과의 친화도가 커지기 때문으로 해석된다. 동일한 분자량을 가진 PA와 EP, BA와 EB에서도 EP와 EB의 투과플럭스가 PA와 BA보다 각각 더 크게 나타난 것은 EP와 EB의 비등점이 PA와 BA보다 낮아서 투과플럭스가 더 커지게 되는 요인과 EP와 EB의 물에서의 용해도가 PA와 BA보다 낮은 요인이 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한, 분자구조 측면(Fig. 10)에서, 소수성기(-CH₂-)가 -(C=O)O-기의 한쪽 편에만 있는 PA와 BA보다 -(C=O)O-기의 양편으로 나누어져 있는 EP와 EB의 소수성이 더 크기 때문에 소수성인 막 표면과의 친화도가 더 커서 EP와 EB의

투과플럭스가 PA와 BA보다 각각 더 크게 나타난 것으로 해석할 수 있다. (PA, EP)와 (BA, EB)의 분자구조 차이에 따른 에스테르의 투과플럭스를 Table 4에 나타내었다. 이러한 분자구조 측면에서 발현되는 소수성 물질과 소수성인 막 표면과의 친화도가 투과플럭스에 미치는 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3.6. 물의 투과플럭스

에스테르 공급액의 온도를 각각 30, 40, 50°C로 유지하고, 각 에스테르 수용액의 농도를 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 wt%로 변화시키면서, 농도 및 온도에 따른 물의 투과플럭스를 측정하였다.

공급부의 온도가 30°C이고, 에스테르의 농도가 0.15 wt%에서 0.60 wt%까지 변화할 때, EA 수용액의 경우 물의 플럭스는 0.3281~0.3008 kg/m²h, PA 수용액의 경우 0.3264~0.3263 kg/m²h, EP 수용액의 경우 0.3330~0.3120 kg/m²h, BA 수용액의 경우 0.3221~0.3228 kg/m²h, EB 수용액의 경우 0.3050~0.2937 kg/m²h를 나타내었다.

공급부의 온도가 40°C이고, 에스테르의 농도가 0.15 wt%에서 0.60 wt%까지 변화할 때, EA 수용액의 경우 물의 플럭스는 0.5452~0.5329 kg/m²h, PA 수용액의 경우는 0.5609~0.5507 kg/m²h, EP 수용액의 경우 0.5885~

0.5838 kg/m²h, BA 수용액의 경우 0.5896~0.5557 kg/m²h, EB 수용액의 경우 0.5137~0.5092 kg/m²h이었다.

공급부의 온도가 50°C이고, 에스테르의 농도가 0.15 wt%에서 0.60 wt%까지 변화할 때, EA 수용액의 경우 물의 플럭스는 0.9278~0.9065 kg/m²h, PA 수용액의 경우 0.9394~0.9488 kg/m²h, EP 수용액의 경우 0.9243~0.9711 kg/m²h, BA 수용액의 경우 0.9472~0.9450 kg/m²h, EB 수용액의 경우 0.8846~0.9083 kg/m²h를 나타내었다.

에스테르 수용액의 온도를 30, 40, 50°C로 유지하면서, 각 에스테르 수용액(EA, PA, EP, BA, EB)의 농도를 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 wt%로 변화시키더라도 물의 투과플럭스는 거의 변화가 없었다. 이는 EA의 경우 (Table 3), EA농도가 0.15 wt% (0.0307 mole%)에서 0.60 wt% (0.1228 mole%)로 에스테르의 농도가 4배로 증가하더라도, 에스테르 수용액 중의 물은 99.85 wt% (99.97 mole%)에서 99.40 wt% (99.88 mole%)로 되므로 x_i^{feed} 의 변화가 거의 없다. 동일한 온도에서 식 (1)~(4)의 r_i , $p_i^0(T^{feed})$, p_T , y_i 는 상수가 되며, 물의 플럭스는 K_i , x_i^{feed} 에 의해 결정된다. 물의 경우에는 에스테르의 경우와는 달리, K_i , x_i^{feed} 의 변화가 매우 작기 때문에 물의 플럭스는 거의 일정하며, 유기용질의 영향을 받지 않는다[14]. 이는 일정한 물의 투과플럭스를 나타내는 본 실험결과와 잘 일치한다. 물의 플럭스에 미치는 주요인자로 작용하는 구동력은 분압 [$p_i(T^{feed}) = x_i p_i^0(T^{feed})$] 으로서 묶은 휘발성 물질의 수용액에서의 물의 분압이 거의 일정하기 때문인 것으로 해석하고 있다[15]. 물의 플럭스가 에스테르의 플럭스에 비하여 현저히 큰 것은 x_i^{feed} 가 에스테르의 경우보다 매우 큰 값(Table 3)을 가지기 때문이다.

그러나, 온도가 30, 40, 50°C로 증가함에 따라 물의 투과플럭스는 증가하였다. 이는 식(1)~(4)에서 물의 r_i , $p_i^0(T^{feed})$ 가 증가하기 때문이며, EA의 농도변화(0.15, 0.30, 0.45, 0.60 wt%)와 온도변화(30, 40, 50°C)에 따른 물의 투과플럭스에 대한 그래프를 Fig. 9에 나타내었다.

3.7. 표면개질한 막의 소수성에 대한 고찰

공급액의 온도가 30°C일 경우에, EA의 농도가 0.15 wt% (0.0307 mole%)인 공급액의 EA플럭스는 0.0319 kg/m²h이고, 물의 플럭스는 각 0.3281 kg/m²h이었다.

이때의 EA의 x_i^{feed} 는 0.000307 (Table 3)이고, 물의 x_i^{feed} 는 각각 0.9997이므로 물의 x_i^{feed} 는 EA의 x_i^{feed} 의 3261배로 크지만, 물의 플럭스는 10.29배에 지나지 않는다. 이는 소수성인 막 표면에 대한 EA의 sorption에 관련되는 K_i 값이 막 표면에 대한 물분자의 sorption에 관련되는 K_i 값보다 약 307배 정도 크다고 할 수 있다.

공급액의 온도가 30°C일 경우에 EA의 농도가 0.60 wt%인 공급액의 EA플럭스가 0.1725 kg/m²h이었으나, 물의 플럭스는 0.3008 kg/m²h이었다. 이때의 EA의 x_i^{feed} 는 0.001228, 물의 x_i^{feed} 는 0.9988이므로(Table 3), 물의 x_i^{feed} 는 EA의 x_i^{feed} 의 810배로 크지만, 물의 플럭스는 1.74배에 지나지 않는다. 이는 소수성인 막 표면에 대한 EA의 sorption에 관련되는 K_i 값이 물 분자의 sorption에 관련되는 K_i 값보다 약 466배 정도 크다고 할 수 있다. 이러한 실험 결과로부터 막 표면의 소수성이 소수성인 에스테르의 투과플럭스에 크게 영향을 미친다고 해석할 수 있다.

4. 결 론

(1) 공급액의 에스테르 농도를 0.15 wt% (0.0307 mole%)에서 0.60 wt%까지 증가하였을 때, 에스테르의 투과플럭스 크기는 EA < PA < EP < BA < EB이었으며, 에스테르 농도가 높아질수록 에스테르의 투과플럭스가 증가하였다. 이는 분자쇄 양쪽 말단에 (-CH₃)기가 붙어 있는 것은 동일하지만, 소수성기(-CH₂-)가 하나씩 더 붙어 있을수록(즉, EA < (PA,EP) < (BA,EB)) 소수성이 더 크게 되므로 소수성막 표면과의 친화도가 커지기 때문으로 해석된다.

(2) 동일한 분자식인 PA와 EP, BA와 EB의 경우, EP와 EB의 투과플럭스가 각각 PA와 BA보다 더 크게 나타났다. 이는 분자구조 측면에서 소수성기(-CH₂-)가 (-C=O)O-기의 한쪽 편에만 있는 PA와 BA보다 (-C=O)O-기의 양편으로 나누어져 있는 EP와 EB의 소수성이 더 크기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 이러한 분자구조 측면에서, 소수성인 막 표면과의 친화도가 투과플럭스에 미치는 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

(3) 온도가 30°C에서 50°C로 증가할 경우, 에스테르의 투과플럭스는 증가하였다. 이는 본 실험온도 범위에서 온도의 증가가 sorption량에 영향을 주지 못할 정도

로 막 표면의 소수성이 크기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 막 표면의 소수성의 크기와 sorption에 대한 연구가 더 필요할 것으로 생각된다.

(4) 에스테르 수용액의 에스테르 농도가 0.15 wt%에서 0.60 wt%로 변화하더라도 물의 농도는 99.98 mole%~99.88 mole%이다. 이는 에스테르의 농도가 매우 낮으므로 에스테르의 농도가 4배가 되더라도 물의 농도 변화는 거의 없다. 따라서, 물의 투과플럭스에 영향을 미치지 못하는 것을 의미한다.

이러한 소수성 막을 사용하는 투과증발 공정을 이용하여 매우 묽은 상태로 존재하는 천연의 향 성분을 농축·회수하는 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

2014년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음
(과제번호-120140131).

Reference

1. A. Baudot, I. Souchon, and M. Marin, "Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds", *J. Membr. Sci.*, **158**, 167 (1999).
2. F. W. Greenlaw, W. D. Prince, R. A. Sheldon, and E. V. Thompson, "Dependence of diffusive permeation rates on upstream and permeate pressures. I. Single component permeant", *J. Membr. Sci.*, **2**, 141 (1977).
3. H. O. E. Karlsson and G. Tragardh, "Aroma compound recovery with pervaporation - feed flow effects", *J. Membr. Sci.*, **81**, 163 (1993).
4. H. O. E. Karlsson, S. Loureiro, and G. Troodh, "Aroma compounds recovery with pervaporation - temperature effects during pervaporation of a Muscat wine", *J. Food Eng.*, **26**, 177 (1995).
5. J. Olsson and G. Tragardh, "Influence of feed low velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds", *J. Food Eng.*, **39**, 107 (1999).
6. N. Rajagopalan and M. Cheryan, "Pervaporation of grape juice aroma", *J. Membr. Sci.*, **104**, 243 (1995).
7. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, "On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. I. Calculations of concentration profiles", *J. Membr. Sci.*, **17**, 289 (1984).
8. B. S. Cheon, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, "Pilot test with pervaporation separation of aqueous IPA using a composite PEI/PDMS membrane module", *Membr. J.*, **25**, 385 (2015).
9. Y. S. Jeon and J. W. Rhim, "Pervaporation separation of water/alcohol mixtures using PVA/SSA/PSSA_MA ion exchange membranes", *Membr. J.*, **25**, 327 (2015).
10. M. Cho, C. Kong, and Y. Lee, "Pervaporation of n-butanol/water mixture through organophilic ZSM-5 zeolite membrane", *Membr. J.*, **21**, 336 (2011).
11. S. M. Woo, J. J. Choi, and S. Y. Nam, "Preparation of hydroxy polyimide membranes and their carbon dioxide permeation property", *Membr. J.*, **22**, 128 (2012).
12. K. H. Song, J. H. Song, and K. R. Lee, "Vapor permeation of ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate with hydrophobic inorganic membrane", *Sep. Purifi. Tech.*, **30**, 169 (2003).
13. J. G. Wijmans and R. W. Baker, "A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **79**, 101 (1993).
14. K. W. Bbdeker, G. Bengtson, and E. Bode, "Pervaporation of low volatility aromatics from water", *J. Membr. Sci.*, **53**, 143 (1990).
15. I. Blume, J. G. Wijmans, and R. W. Baker, "The separation of dissolved organics from water by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **49**, 253 (1990).