

에탄올 수용액의 Pervaporation에서의 투과거동

배 성렬 · 이 한 선* · 황 성 민 · 김 희 택 · 히데히로 구마자와**

한양대학교 화학공학과

*(주)럭키화학연구소

**교토대학 화학공학과

(1993년 8월 10일 접수, 1993년 9월 4일 채택)

A Permeation Behavior for the Pervaporation of Aqueous Ethanol Solution

Seong-Youl Bae, Han-Sun Lee*, Seong-Min Hwang, Hee-Taik Kim, and Hidehiro Kumazawa**

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

*Chemical Process Catalysis, Lucky R & D Center, Daejeon 305-343, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Kyoto Univ., Kyoto 606, Japan

(Received August 10, 1993, Accepted September 4, 1993)

요 약 : CTA (cellulose triacetate) 막을 이용한 물과 에탄올의 투과증발(pervaporation) 막분리에서 수착과 투과실험으로부터 용해-확산 투과기구의 modeling 및 그 함수형과 parameters에 대한 해석을 시도하였다. 순성분들의 수착 data를 사용하여 Flory-Huggins 식으로 계산한 3 성분계(에탄올/물/CTA) 수착평형 조성을 추산하여 실험치와 비교하였다. 막 내부의 조성과 액상의 평형 조성간에 열역학적 평형 관계식을 적용하기 위해 막 내 겔보기 활동도를 Wilson식과 Van Laar식으로 상관시켰다. 투과속도식은 한 성분의 투과속도가 그 성분의 막 내 농도구배에 비례하며, 또한 확산계수의 농도의존성이 에탄올 농도만의 지수함수라고 가정하여 물과 에탄올 투과속도를 계산하였으며 이는 실험치와 잘 일치하였다. 한 성분의 투과속도와 수착량이 다른 성분에 비해 현저히 작은 경우에는 대류항을 무시할 수 없음을 알았고, 온도가 높고, 투과층 압력이 낮을수록 투과속도와 투과선택도가 증가하였다.

Abstract: In the process of pervaporation separation for aqueous ethanol solution through cellulose tri-acetate(CTA) membrane, the modelling on the solution-diffusion permeation mechanism was built up on the basis of sorption and permeation experimental results. Also its function type and parameter were examined. The composition of sorption equilibrium in three component system(Ethanol/Water/CTA) were compared with the calculated value by Flory-Huggins' equation using the pure component sorption data. In order to apply the thermodynamic equilibrium relationship between the membrane free composition in the membrane and the equilibrium composition in the liquid phase, the apparent activity coefficients in the membrane were correlated by Wilson and Van Laar type equations. Due to the nonideal behaviour in this system, however, the results were not satisfied. Diffusion equations were expressed with the concentration gradient considering permeate alone, and a concentration-dependent diffusion coefficient which includes a parameter was used. And this model was fitted with the measured permeation rates. If the permeation rate and the amount of sorption of one component were much larger than those of the other, the bulk flow term could not be negligible. The flux and selectivity were increased with increasing temperature, and with decreasing downstream pressure.

1. 서 론

투과증발의 투과기구에 대해서 1961년 Binning 등 [1]을 시작으로 하여 많은 연구보고들이 이루어졌으며, 용해-확산 기구에 대한 연구들이었다. Mulder와 Smolders 등[2-4]은 고분자 용액의 거동을 나타내는 Flory-Huggins[5]의 열역학적 관계로부터 막 내부에서 각 성분들의 활동도를 구하여 선택적인 수착(sorption)현상에 대한 예측을 시도하였으며, 투과속도를 chemical potential의 구배로 주어진 Fick법칙으로 상관시켰다. Rautenbach 등[6-8]과 Shelden 등[9]은 coupling 효과를 고려한 확산계수의 선형합수와 수착평형식에서의 계수를 parameter로 한 'Six Coefficient Experimental Model'을 제시하였고 물-알코올계와 같은 비이상성이 심한 용액에 있어서 확산계수의 농도 의존성은 선형적 관계보다는 지수적 관계가 잘 일치한다고 하였다. 또한 J. P. Brun 등 [10]이 six-coefficients model을 발표하였는데, 이는 Long[11]의 model을 2성분계로 확장시킨 것이었다. Yoshikawa 등[12]은 각 성분의 확산계수가 한 성분의 농도에 지수적으로 의존한다는 가정하에 투과속도식을 유도하여 투과증발 실험치로부터 parameter들을 구하였다. 그러나, 이상의 많은 연구 보고에도 불구하고 아직까지 물-에탄올계와 같은 비이상계의 투과기구에 관한 합리적인 해석 결과는 드물며, 더욱이 투과속도의 함수형이나 parameter에 관한 검토 역시 아주 불충분한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 물 선택투과막인 CTA(celulose triacetate)막에서 물-에탄올 혼합액의 수착실험과 투과실험을 행하고 용해-확산기구에 기초해서 투과거동을 열역학적 상호작용에 의한 수착(sorption)과 막을 통한 확산(diffusion)의 두 단계로 나누어 실험결과를 잘 기술할 수 있는 수착평형 상관식과 확산 방정식을 수립하여 각 함수형이나 parameter의 의미를 해석하고자 하였다. 또한 온도와 압력의 영향을 알아보고자 하였다.

2. 이 론

2.1. 용해-확산 기구

투과증발에 있어 수착(sorption) 현상은 매우 중요하며 유기분자의 투과속도는 식(1)과 같이 농도(c)의 함수인 용해도 S(solubility)와 확산도 D(diffu-

sivity)로 표시할 수 있다.

$$J = f[D(c), S(c)] \quad (1)$$

따라서, 투과증발의 이동기구는 액상성분들이 막표면으로 수착된 후, 고분자 matrix를 통해 수착된 성분들이 확산하고, 막의 투과측면에서 기상으로 증발하는 연속적인 세 단계로 설명할 수 있다.

2.2. 기본 관계식

수착분리계수(sorption separation factor)는 식(2)로 계산하였다.

$$\alpha_{sorp} = \frac{Y_2/Y_1}{X_2/X_1} \quad (2)$$

하첨자 1은 에탄올을, 하첨자 2는 물을 나타내며, Y_i 는 막 내부에서 성분 i의 중량분율을, X_i 는 원료용액에서 성분 i의 중량분율을 나타낸다.

또한 총괄 수착량(amount of sorption)은 다음과 같이 무게 퍼센트로 계산하였다.

$$\text{수착량}(\%) = \frac{\text{수착평형에서의 수착중량}(g)}{\text{건조막의 중량}(g)} \times 100 \quad (3)$$

투과 flux의 비이상적 거동을 알아보기 위한 투과보정계수는 식(4)와 같이 정의하였다.

$$\Psi_i = J / (J_i^0 \cdot X_i) \quad (4)$$

여기서 J_i^0 는 순성분의 투과 flux, J 는 혼합액의 투과 flux이다. 이상투과(ideal permeation)에서는 각 성분의 투과보정계수는 모두 1이 되며, 그 값이 1보다 크면 투과체 사이에 양의 상호작용이, 1보다 작으면 음의 상호작용이 존재한다고 볼 수 있다.

또한 투과증발의 분리계수는 식(5)와 같으며,

$$\alpha_{pv} = \frac{Y_2/Y_1}{X_2/X_1} \quad (5)$$

Y_i 는 투과체(permeate)중 성분 i의 중량분율을, X_i 는 원료용액에서 성분 i의 중량분율을 나타낸다.

2.3. 수착평형 상관식

2.3.1. Flory-Huggins 이론의 적용

Mulder와 Smolders 등[3]은 고분자막 내에서 혼합용액의 수착현상을 예측하기 위해 Flory-Huggins 이론[5]을 적용하였다.

고분자상에서 투과체들의 활동도는 다음식들로 주어진다.

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + \phi_2(1 - V_1/V_2) + \phi_3(1 - V_1/V_3) + (\chi_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3) \cdot (\phi_2 + \phi_3) - \chi_{23}V_1/V_2 \cdot \phi_2\phi_3 \quad (6)$$

$$\ln a_2 = \ln \phi_2 + \phi_1(1 - V_2/V_1) + \phi_3(1 - V_2/V_3) + (\chi_{12} \cdot V_2/V_1\phi_1 + \chi_{23}\phi_3) \cdot (\phi_1 + \phi_3) - \chi_{13} V_2/V_1 \cdot \phi_1\phi_3 \quad (7)$$

또한,

$$\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = 1 \quad (8)$$

여기서, ϕ 는 부피분율이며, 원료층의 몰분율에 따른 활동도 값은 Wilson식 등으로 구할 수 있으므로, Flory-Huggins 상호작용 인자(Flory-Huggins interaction parameter) χ_{12} , χ_{23} , χ_{13} 과 몰당부피의 비 V_1/V_2 를 알면($V_1/V_3=0$ 에 근사) 식(6), (7), (8)로부터 막 내부 각 성분의 부피분율을 구할 수 있다.

또한 고분자막과 투과체의 상호작용 인자(χ_{13})는 식(9)로 주어지고 두 성분 사이의 친화도가 작아질수록 그 값은 커지게 된다.

$$\chi_{13} = \frac{[\ln(1 - \phi_3) + \phi_3]}{\phi_3^2} \quad (9)$$

위에서 상호작용인자들이 상수로 가정되었으나, 대부분의 경우에 이들은 농도에 의존하며, 특히 두 용액의 상호작용을 특성지우는 χ_{12} 는 농도의 함수로써 식(10)으로 주어진다.

$$\chi_{12} = \frac{1}{x_1 \cdot v_2} [x_1 \ln(x_1/v_1) + x_2 \ln(x_2/v_2) + \Delta G^E/RT] \quad (10)$$

여기서 v 는 2 성분계의 부피분율이며, X_i 는 몰분율이다. 식(10)에서 볼 수 있듯이 ΔG^E 값을 알면 χ_{12} 를 계산할 수 있고, ΔG^E 값은 Wilson, Margules, Van Laar 식 등으로부터 계산할 수 있다.

2.3.2 겉보기 활동도계수 상관관계

수착평형(sorption equilibrium) 상태에 있는 액상과 막 내부의 용액성분 ($i=1, 2$)의 활동도는 같으므로 이를 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\gamma_i x_i = \Gamma_i y_i \quad (11)$$

여기서 γ_i 는 액상에서 성분 i 의 활동도계수이며 y_i 는 성분 i 의 막 내부에서의 몰분율, Γ_i 는 막 내부에서 성분 i 의 겉보기 활동도계수(apparent activity coefficient)이다.

수착평형 실험치로부터 Γ_i 를 계산하여 y_i 의 함수로 나타내면 임의의 x_i 가 주어질 때 y_i 를 역산할 수 있다.

2.4. 투과속도의 표시법

2.4.1. 투과속도식

Fig. 1에 일차측(원료액측), 막 내, 이차측(투과측)에서 투과성분의 조성을 도식적으로 나타내었다. 계는 등온으로 하고 액상측과 기상측의 확산저항을 무시한다. 에탄올(성분 1)과 물(성분 2)은 일차측 계면에서 막으로 용해되고 막(성분 3) 내부를 확산한다. 즉 용해-확산 기구에 따르는 것으로 하였다. 일차측 계면에서 투과성분의 중량분율 W_{il} 은 용해평형 측정치의 대표선으로부터 직접 구할 수 있다. 이차측 압력은 0.5torr로 두 용액성분의 포화증기압에 비해 충분히 낮으므로 이차측 계면에서 중량분율 W_{ig} 은 0으로 가정하였다[13]. 투과성분과 막 혼합물에 대한 밀도의 산출은 성분 1, 2를 용해시킨 막의 체적이 순수한 각 성분의 체적의 합과 같다고 하여[14] 일차측, 이차측 계면에서 밀도를 구하여 산출평균을 취하였으며, 막두께는 물-에탄올의 용해에 수반되는 막의 팽윤이 등방적이라 보아 식(12)에 일차측과 이차측의 산출평균조성을 대입하여 막의 평균두께 δ_m

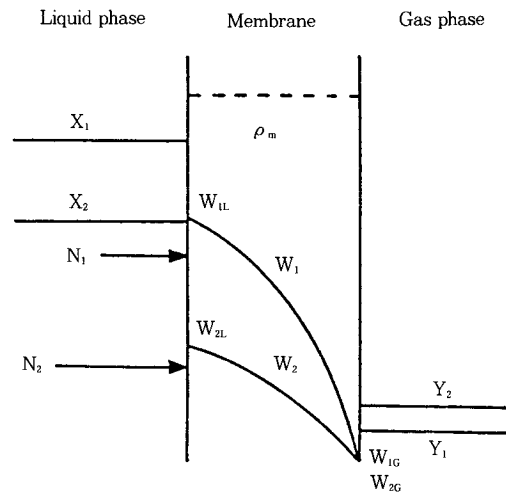


Fig. 1. Concentration distribution in and around the membrane.

을 구하였다.

$$\delta = \delta_d \left(\frac{1/\rho_M}{W_3/\rho_3} \right)^{1/3} \quad (12)$$

3성분계의 정상상태 일차원 확산에 대한 물질이동 flux, $N_i (= \rho_i \cdot u_i)$ 는 연속식으로부터 식(13)이 성립한다.

$$\frac{dN_i}{dr} = 0 \quad (13)$$

또한 확산방향(일차측으로부터 이차측)으로 일정한 질량평균속도 u 로써 확산 flux J_i 를 정의하면 식(14)와 같다.

$$J_i = \rho_i(u_i - u) \quad (14)$$

따라서 N_i 와 J_i 의 관계는 식(15)와 같아진다.

$$N_i = J_i + W_i \cdot N_i \quad (i=1, 2, 3) \quad (15)$$

막 내에 성분 1, 2가 용해하여 확산하는 경우에는 $N_3 = 0$ 이므로

$$N_1 = N_1 + N_2 \quad (16)$$

와 같다. 투과증발에서 막 내의 확산을 취급한 연구의 대부분은 투과성분의 막 내의 농도가 낮은 경우 식(15)의 우변 제2항의 대류항을 무시하고 있다. Rautenbach와 Albrecht[7]는 대류항을 고려하여 $W_i N_i$ 로 나타내었고 다른 투과성분이 i 투과성분의 대류항에 미치는 영향은 무시하였다.

Mulder 등[2-4]은 비평형 열역학을 바탕으로 표시한 확산 flux, 즉 독립적인 투과성분의 chemical potential 구배로 나타낸 확산 flux로부터 확산계수를 결정하였다. 그러나 구한 확산계수 행렬은 대각성분 뿐만 아니라 비대각성분도 농도 의존성을 강하게 나타내고 있다. 비대각항을 생략하여 공업적으로 사용하기 쉬운 간편한 근사법으로 다음식

$$J_i = -\rho M D_i \frac{dW_i}{dr} \quad (17)$$

이 널리 사용되고 있으며[7, 10, 15, 16], 식(17)에서 확산계수 D_i 는 일반적으로 두 투과성분의 농도에 의존한다고 간주하여 Brun[10], Sferrazza 등[16]은

$$D_i = D_{i0} \exp(A_{ij}W_j + A_{ji}W_i) \quad (i, j=1, 2, i \neq j) \quad (18)$$

로 표시하였고, Rautenbach와 Albrecht[7]는 확산계수의 농도 의존성을 다음식으로 나타내었다.

$$D_i = D_{i0} (W_i + B_i W_j) \quad (19)$$

그들은 Polystyrene 막을 이용한 벤젠-시클로hexan 혼합액의 투과실험 data로부터 2개의 parameter를 결정하고 투과속도와 원료조성의 관계를 양호하게 상관시킬 수 있음을 보였다. 그러나 물-알코올계의 투과에 대해서 식(19)의 타당성을 입증하는 연구보고는 없었다. 더욱이 Nguyen 등[15]은 물(성분2)이 가소화 효과(plasticization effect)를 나타내는 경우에 대해서 다음식들

$$D_1 = D_{10} \exp(C_1 \cdot W_2) \quad (20)$$

$$D_2 = D_{20} \exp(C_2 \cdot W_2) \quad (21)$$

을 제안하고 물/tetrahydrofuran/cuprophane막 계의 data를 상관시켜 보았으나 양호한 결과는 얻지 못하였다.

본 연구에서는 CTA 막에서 에탄올(하첨자 1)과 물(하첨자 2)이 확산하는 경우 N_2/N_1 이 10을 초과하는 경우가 있고 대류항을 고려하여도 투과속도식의 사용에 불편함이 없으므로 이를 고려하여 취급하였다. 에탄올/물/CTA막 계에서 수확평형과 투과실험으로부터 에탄올의 특이한 거동을 엿볼 수 있었다. 즉 물에 비해서 현저히 빠르게 막을 습윤시켰고, 에탄올에 의한 가소화 현상이 현저하였다. 이러한 것은 에탄올이 막에 강하게 유지되고 있음을 나타낸다. 따라서 이 막에 유지된 에탄올이 확산속도에도 지배적인 영향을 미치는 것이라고 예상하여 본 연구에서는 각 투과성분에 대해서 하나의 parameter를 가지는 다음식

$$D_1 = D_{10}' \exp(\alpha_1 \cdot W_1) \quad (22)$$

$$D_2 = D_{20} \exp(\alpha_2 \cdot W_1) \quad (23)$$

의 적용을 시도해 보았다.

식(23)으로부터 물(하첨자 2)과 막(하첨자 3)으로 구성된 2 성분계에서는 $W_1=0$ 가 되며, $D_2=D_{20}$ 가 된다. 이 경우의 투과속도식은 식(15)에서 $N_1=N_2=N_{20}$ 가 되며, 경계조건

$$W_2=W_{2L}, r=0; W_2=W_{2G}, r=\delta_M \quad (24)$$

에서 적분하면 식(25)가 된다.

$$N_{20} = \frac{D_{20} \cdot \rho_M}{\delta_M} \ln \left[\frac{1 - W_{2G}}{1 - W_{2L}} \right] \quad (25)$$

N_{20} 의 측정치로부터 D_{20} 를 정할 수 있다. 한편 순수한 에탄올의 투과에 대해서 $D_1 = D_{10}$ 가 되지 않는다. 그래서 에탄올-막의 2 성분계 확산계수가 일차측에서의 평형농도 만에 의존하는 것으로 하여 다음식

$$D_{10} = D_{10}' \exp(\alpha_1 \cdot W_{1L}) \quad (26)$$

로 근사시킬 수 있다. 식(22), (26)으로부터

$$D_1 = D_{10} \exp \{ \alpha_1 \cdot (W_1 - W_{1L}) \} \quad (27)$$

이 된다. 또한, D_{10} 와 N_{10} 의 관계는 식(25)에서 첨자 2를 1로 치환하여 얻을 수 있다. 식(15)와 식(17)로부터 식(28)이 된다.

$$N_i = -\rho_M \cdot D_i \frac{dW_i}{dr} + W_i \cdot (N_1 + N_2) \quad (28)$$

식(28)의 D_i 에 식(23), (27)을 대입하고 α_1, α_2 를 가정한 다음 W_i 를 $r=0 (W_1=W_{1L}, W_2=W_{2L})$ 으로부터 $r=\delta_M (W_1=W_{1G}, W_2=W_{2G})$ 까지 수치적 축차계산으로 계산하였다. 이때 W_{1G} 가 0이 되지 않으면 α_1, α_2 의 값을 다시 가정하여 $W_{1G}=0$ 을 만족할 때까지 계산을 반복하여 α_1, α_2 값을 구하였다.

3. 실험

3.1. 물질(Materials)

실험에 사용한 고분자막은 Fuji Film Co. Ltd.의 CTA(cellulose triacetate)막이며, 밀도가 $1.3g/cm^3$, 두께는 0.05mm인 것을 사용하였다.

3.2. 수착평형(Sorption equilibrium) 실험장치 및 방법

진공 건조기에서 충분히 건조한 CTA 막편을 기밀이 유지되는 시료병에 농도기지의 용액과 함께 넣어 40℃로 일정하게 유지되는 항온조에 담근 뒤 24시간 후부터 일정한 간격으로 막편을 꺼내어 표면의 액을 닦고 무게를 측정하여 더 이상의 무게변화가 없을 때까지 측정을 반복하였다. 평형에 도달한 것을 확인한 다음에 Fig. 2와 같은 진공탈착장치를 이용하여, 막편을 탈착 trap에 넣어 가열하면서 진공을 걸어주고, 탈착되어 나오는 증기를 액체질소 trap으로 포집하여 Gas Chromatography(TCD, Shimadzu GC-4C)로 막 내부에 수착된 용액의 조성을 분석하였다. 이때 col-

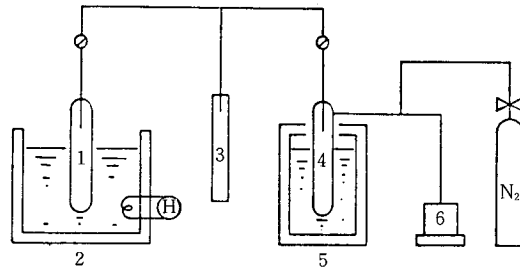


Fig. 2. Vacuum distillation apparatus: (1) sample bottle; (2) water bath; (3) absolute vacuum gage; (4) collecting trap; (5) liquid nitrogen container; (6) vacuum pump.

umn packing material은 TSR-1(support: shimalite F)을 사용하였다.

3.3. 투과(Permeation) 실험장치 및 방법

투과실험 장치도를 Fig. 3에 나타내었다. CTA막을 원형으로 제단하여 투과 cell에 장착하고, 막의 뒷쪽에 농도기지의 원료용액을 부어 넣은 후, 투과 cell의 물 재킷에 40℃ 항온조의 물을 순환시켜 온도를 일정하게 유지하였다. 막의 하류 측 압력은 cartesian type vacuum controller를 이용하여 0.5torr로 일정하게 유지하였으며, absolute vacuum gauge와 pirani gauge를 사용하여 압력을 측정하였다. 투과된 증기는 액체질소 trap을 사용하여 일정한 시간간격으

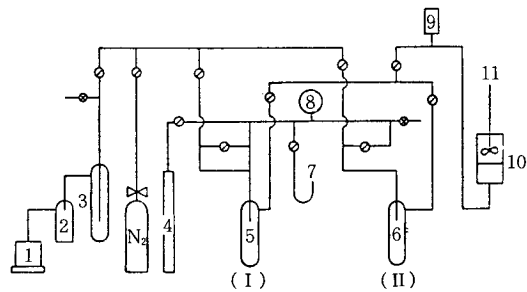


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for pervaporation studies: (1) oil rotary pup; (2) vacuum controller; (3) trap for safety; (4) absolute vacuum gage; (5, 6) trap for condensing permeates; (7) mercury manometer; (8) gas holder (-1dm³); (9) PIRANI gage; (10) pervaporation cell; (11) stirrer.

로 포집해서 무게를 측정하고 조성을 G. C(Gas Chromatography)로 분석하였으며, 평형에 도달할 때까지 반복하여 실험하였다. 이때 농도의 분극화(concentration polarization)현상을 방지하기 위하여 상류측의 원료용액을 200rpm으로 교반시켰다. 이상의 실험으로부터 각각의 실험농도에서 선택적인 투과 flux를 계산하였다. 또한 온도와 압력을 변화시켜 이들의 영향도 알아보았다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 수착평형(Sorption equilibrium)

원료용액 중 에탄올의 중량분율에 따른 총 수착량(amount of sorption)의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 에탄올의 중량분율(X_1)이 0.7 부근에서 가장 큰 수착량을 보이고 있으며, CTA(cellulose triacetate)막이 물 선택적인 막임에도 불구하고 순성분의 수착량은 에탄올이 더 크게 나타났다. 실선은 대표선이며 4차 다항식으로 잘 표현할 수 있었다.

4. 1. 1. Flory-Huggins 식의 적용

Wilson 식으로부터 excess Gibbs free energy를 계산하여 식(10)으로부터 구한 용액간의 Flory-Hug-

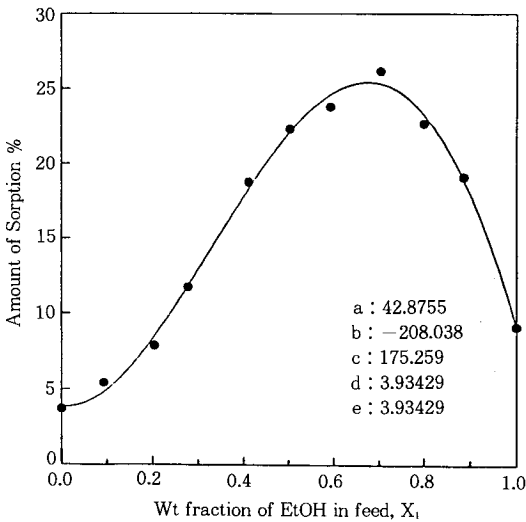


Fig. 4. The effect of feed composition on the amount of sorption.

(- : polynomial regression, $g(x) = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e$)

gins interaction parameter는 2 성분계에서 에탄올 부피분율의 4차 다항식으로 잘 상관되었다. 그 계수 값을 Table 1에 실었다. 계산에 사용한 40°C에서 물/에탄올 계의 Wilson parameter는 문헌[13]에서 구하였다.

순성분의 수착실험으로부터 식(9)를 사용하여 계산한 용액과 고분자 간의 interaction parameter를 Table 2에 나타내었다. 순성분 수착량이 에탄올이 더 크게 나타나므로 interaction parameter 값을 물이 더 크다는 것을 알 수 있다.

막 내부에서 각 성분에 대한 부피분율의 실측치와 Flory-Huggins 식에 의한 계산치를 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 전반적으로 물에 대한 부피분율의 계산치는 실측치 보다 낮게 나타났으며, 에탄올은 높게 나타났다. 이러한 현상은 식(6), (7)에서 막내의 부피분율을 결정짓는 중요한 인자들은 두 용액 분자들의 몰부피 차이, 막과의 친화도(χ_{13}), 용액간의 상호작용(χ_{12})으로써 dehydration의 경우 용액 상호간의 친화도가 떨어져 χ_{12} 값이 클수록 물의 선택적인 수착이 일어나며, 몰부피 차이에 의해 작은 부피를 가진 물이 선택적으로 수착된다. 그러나 순성분 수착에서 에탄올이 막과의 친화도가 훨씬 크기 때문에 Fig. 5와 같은 결과가 얻어지며, 막과 각 성분간의 친화도는 수용액의 농도에 따라 크게 변하므로 농도의존성인 χ_{13} 의 적용에 대한 연구[7]가 이루어져야 할 것이다. 그러나 식이 너무 복잡해지고 많은 실측 data를 필요로 하기 때문에 보다 실용적인 관점에서

Table 1. Coefficients for the Functions $\chi_{12}(v_1)$ or $\chi_{12}(U_1)$. $\chi_{12} = av_1^4 + bv_1^3 + cv_1^2 + dv_1 + e$

a	b	c	d	e
1.983	-5.655	6.828	-5.297	4.932

v_1 : Volume fraction of ethanol in mixtures

U_1 : Volume fraction of ethanol referred to the nonsolvent part in the ternary system.

Table 2. Sorption Values and Binary Interaction Parameters of CTA/Ethanol and CTA/Water

	Solubility (g penetrant/100g dry polymer)	Volume fraction (χ_{13} (penetrant))	χ_{13}
CTA/ethanol	9.135	0.1335	1.323
CTA/Water	3.83	0.0466	2.216

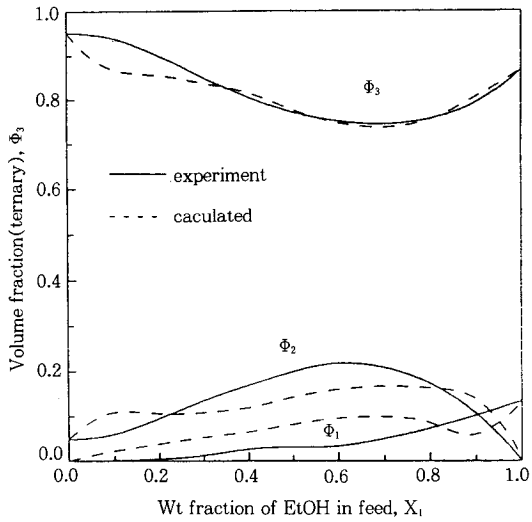


Fig. 5. Comparison of volume fractions in the membrane between measured and calculated values.

열역학적 평형관계식을 적용하여 보았다.

4. 1. 2. 경험식의 적용

막 내의 걸보기 활동도 계수를 이용한 경험식(식(11))을 적용하기 위해 실험치로부터 구한 에탄올의 막 내부 걸보기 활동도 계수를 막 내부의 에탄올-물 분율로 상관시켰다. Nagahama 등[17]은 물/에탄올/Nafion막 계의 수차평형에 대한 연구에서 Nafion막 내 물의 걸보기 활동도 계수를 막 내 에탄올-물 분율의 2차 다항식으로 잘 상관시킬 수 있었으나, 본 연구의 경우 비이상성이 강하여 단순한 다항식으로는 상관할 수 없었다. 따라서 열역학적 관계식인 Van Laar식과 Wilson식을 적용하여 보았다. 이때 적용한 식과 최적의 parameter 값을 Table 3에 정리하였다. Fig. 6에 경험식으로부터 역산하여 구한 막 내부 에탄올의 중량분율을 에탄올의 원료측 중량분율에 대해 나타내었다. 실선은 수차평형 실험치의 대표선이며, 짧은 파선은 Van laar식, 긴 파선은 Wilson식을 사용하여 막 내부의 농도를 역산한 결과이다. 중량분율 0.2에서 0.6에 걸친 대표선의 큰 굴곡은 단순한 기액 평형상의 비이상성이 아닌 에탄올/물/CTA 막 계의 특이한 거동으로 생각된다.

4. 2. 투과증발(Pervaporation)

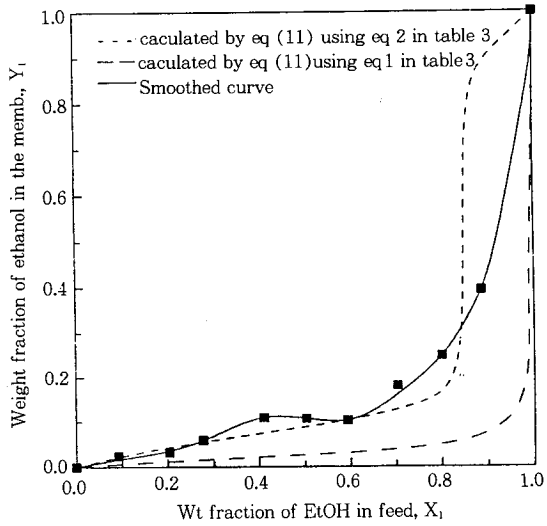


Fig. 6. Comparison of the relations between X_1 and Y_1 (Weight fraction of ethanol in the membrane).

Table 3. Apparent Activity Coefficient Correlation

(1) Wilson type equation	$A_{12} = 3.413 \times 10^{-2}$ $A_{21} = 2.85 \times 10^{-10}$
$\ln \Gamma_1 = -\ln(y_1 + A_{12} \times y_2) + y_2 \left[\frac{A_{12}}{y_1 + A_{12} y_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} y_1 + y_2} \right]$	
(2) Van. Laar type equation	$A' = 3.04$ $B' = 1.49$
$\ln \Gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{A'}{B'} \cdot \frac{y_1}{y_2} \right]^2}$	

투과선택도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. CTA막이 물 선택적임을 알 수 있다. 즉, 순성분일 경우 에탄올의 수차량이 더 크나, 혼합액의 경우 에탄올에 의한 막의 가소화 현상으로 물이 우선적으로 수차되었다. 실제 실험에서 수차량이 큰 농도일 때 가소화 현상으로 인하여 막이 매우 부드러워짐을 관찰할 수 있었다. 또한, X_1 이 0.4 부근에서 선택도가 가장 작아지는 특이한 거동을 관찰할 수 있으며, 수차선택도(파선)도 투과선택도와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 따라서 투과증발 기구중 수차현상에 의한 선택성이 지배적임을 알 수 있다.

Fig. 8에 가소화 현상을 알아보기 위해 에탄올의 원료측 중량분율 변화에 따른 투과보정계수(식(4))의 변화를 나타내었다. 물의 투과 flux에 대한 에탄

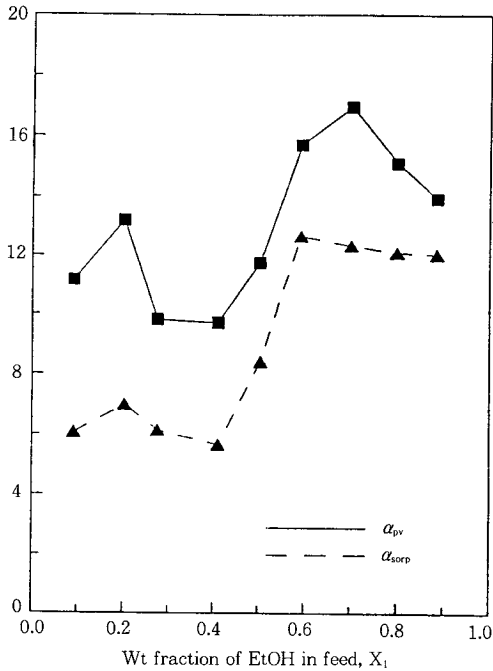


Fig. 7. The effect of feed concentration on the pervaporation selectivity.

올의 가소화 작용이 매우 커서 순성분 투과시의 보정 계수값이 1에서부터 13까지 크게 변화하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상으로부터 막 내의 에탄올의 농도가 투과증발에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

4.2.1. 대류항의 영향

대류항의 영향을 알아보기 위해 식(28)의 확산계수 D_i 를 상수로 가정하여 투과 flux와 수차평형실험치로부터 이를 구해 보았다. 즉, 식(28)의 D_i 가 일정 값 D_{iC} 와 같다고 하여 적분하여 얻은 다음식

$$N_i = \frac{D_{iC} \cdot \rho_M}{\delta_M} Z_i \cdot \ln \left[\frac{Z_i - W_{iG}}{Z_i - W_{iL}} \right] \quad (29)$$

로부터 D_{iC} 를 구하고, 식(28)의 우변 제2항인 대류항을 모두 생략하여 적분한 다음식

$$N_i = \frac{D_{iE} \cdot \rho_M}{\delta_M} (W_{iL} - W_{iG}) \quad (30)$$

로부터 D_{iE} 를, 또한 i성분의 대류항만을 포함하여 성분 i와 막의 2성분계로 고려해 적분한 다음식

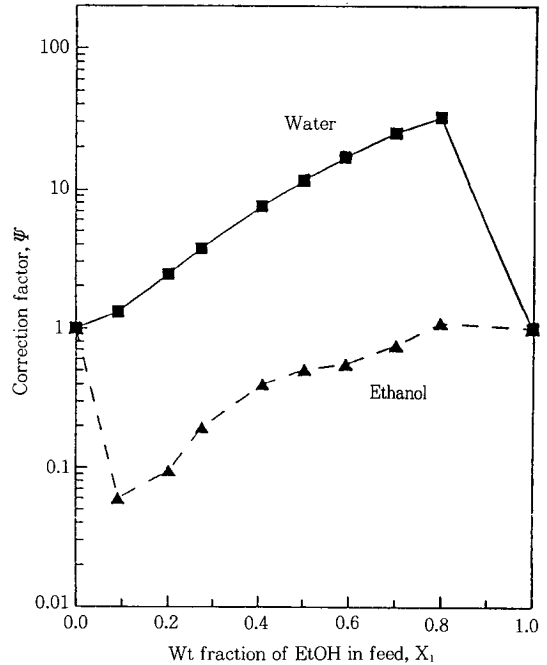
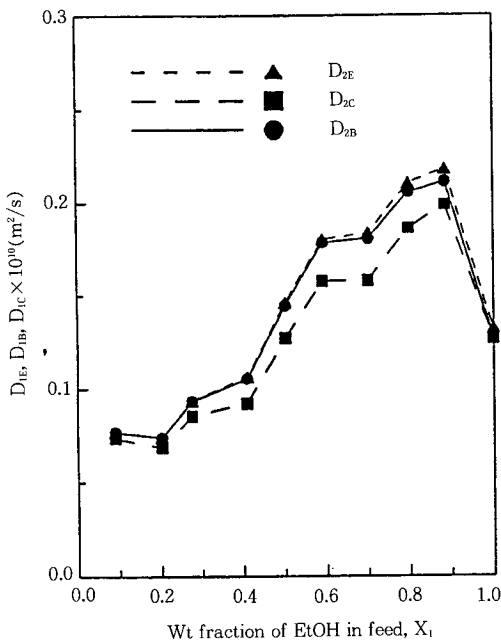


Fig. 8. The relation between feed composition and correction factor.

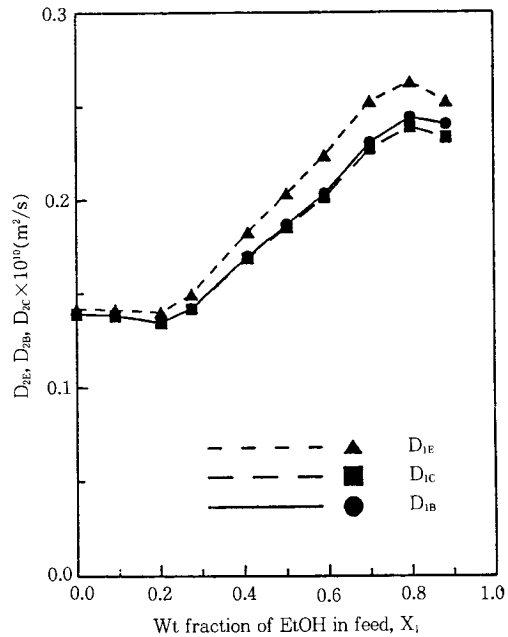
$$N_i = \frac{D_{iB} \cdot \rho_M}{\delta_M} \ln \left[\frac{1 - W_{iG}}{1 - W_{iL}} \right] \quad (31)$$

로부터 D_{iB} 를 계산하여 비교하였다. 에탄올에 대해 적용한 결과를 Fig. 9의 (a)에 나타내었다. 그림에서 D_{iB} 와 D_{iE} 는 거의 같고 D_{iC} 는 차이가 있는 것을 알 수 있다. 즉, 높은 투과속도를 가진 물이 대류항을 통해 에탄올 투과속도에 미치는 영향을 무시할 수 없음을 의미한다. Fig. 9의 (b)는 물에 대해 적용한 결과이다. 물에 대하여 D_{iC} 와 D_{iB} 는 거의 같고 D_{iE} 는 차이가 있다. 즉, 상대적으로 높은 투과속도를 가진 물의 대류항에서 에탄올의 영향은 무시할 수 있으나 물 자신의 영향은 무시할 수 없음을 알 수 있다.

Rautenbach와 Albrecht[11]는 상대 투과성분을 무시하여 대류항을 표현하였으나 상대적으로 투과속도가 느린 성분의 대류항에서 투과속도가 빠른 성분의 영향을 무시할 수 없음을 알았다. 또한 Nagahama 등[18]은 Nafion 막을 이용한 물/에탄올의 투과증발 실험 결과로부터 높은 투과속도를 가진 물의 투과속도식에서 대류항을 무시할 수 있었으나, 본 연구에서



(a)



(b)

Fig. 9. Effects of bulk flow on the diffusivities. [(a): Sater, (b): EtOH]

CTA 막의 경우 물자신의 대류항을 무시할 수 없었다. 이것은 Nafion막보다 CTA막에서 물의 선택적 수착량이 커서 대류항의 영향이 더 크게 작용했기 때문으로 생각된다.

대류항의 영향을 더 자세히 고찰하기 위해 대류의 영향이 최대가 되는 막의 원료측 계면에 한정하여 대류항이 투과 flux에 접하는 분율을 구하여본 결과, 에탄올에 대해서는 대류항 중 물의 영향을 무시한 분율과 포함한 분율이 큰 차이를 보였으며, 반면 물에 대해서는 대류항 중 에탄올의 영향을 무시한 분율과 포함한 분율이 근소한 차이를 보였다.

4.2.2. 확산계수

순성분의 투과실험으로부터 D_{10} , D_{20} 를 구하였다. 그 값은 각각 1.24×10^{-11} , $1.39 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 였다. 이것은 다른 투과증발 system[7, 18]에서 구한 에탄올과 물의 확산계수값과 같은 차수이다. 가소화 계수 (plasticization coefficient) α 는 각 농도에서 수치적 측차계산에 의해 구한 최적의 값을 평균하여 사용하

였다. Fig. 10에 계산에 사용한 최종 α 값과 함께 지정된 두 농도에서 식(23)과 (27)을 사용해 계산한 막내 확산계수값의 변화를 W_1/W_{1L} 에 대해 나타내었다. 실선으로 나타낸 가소화 효과가 현저한 농도에서는 막내에서 확산계수가 크게 변화하였고, 파선으로 표시한 막의 가소화가 작은 농도에서 확산계수는 변화가 거의 없었다. 즉, 막의 가소화에 따라 확산이 용이해짐을 본 model이 잘 나타냄을 알 수 있다.

4.2.3. 투과속도의 상관

각 성분 투과속도의 실측치와 본 연구에서 적용한 model로 계산한 결과를 Fig. 11에 실었다. 전 농도 범위에서 실선으로 대표되는 계산치가 실측치와 양호하게 일치하므로 적용한 model이 타당함을 알 수 있다.

4.2.4. 온도와 압력의 영향

온도 변화에 따른 총 flux의 변화는 Arrhenius 식에 좋은 일치를 보였으며, 이때의 활성화에너지(act-

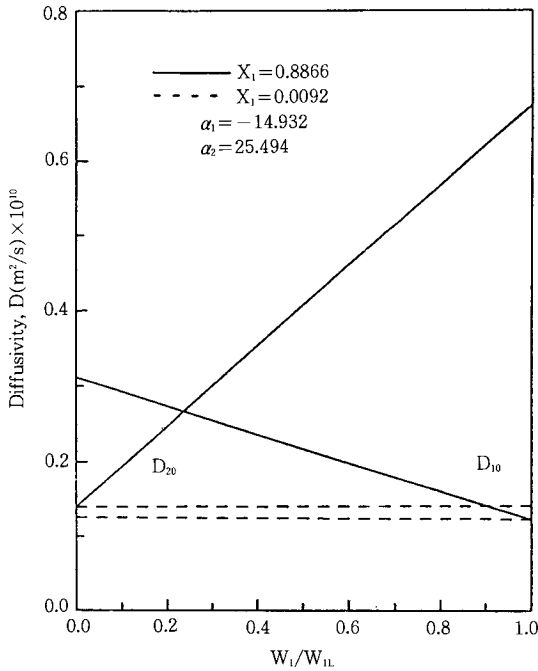


Fig. 10. Concentration dependence of diffusivities.

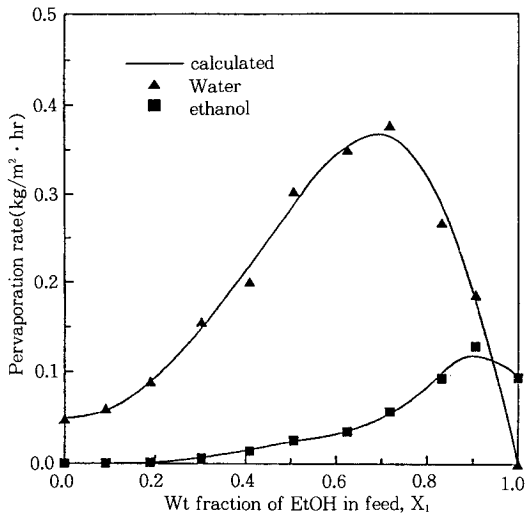


Fig. 11. Comparison of individual pervaporation rate between experimental data point and calculated values.

ivation energy) 값은 다른 투과증발 system [19, 20]의 결과와 비슷하였다.

Table 4에 온도와 압력 변화에 따른 실험 결과를

Table 4. The Effect of Temperature and Pressure on the Pervaporations

Temp. (°C)	Pre. (torr)	Flux (Kg/m²h)	Y ₁	α _{PV}
30	0.5	0.288	0.176	12.04
40	0.5	0.435	0.132	16.91
51	0.5	0.641	0.115	19.79
60	0.5	0.717	0.081	29.17
40	0.5	0.435	0.132	16.91
40	4.0	0.420	0.235	8.37
40	18.0	0.315	0.277	6.71

정리하였다. 투과측 압력이 일정할 때 온도가 증가함에 따라 flux와 투과선택도가 증가하였다. 또한, 온도가 일정할 때 투과측 압력이 낮아짐에 따라 flux와 투과선택도가 증가하였다.

5. 결 론

CTA막을 이용하여 에탄올/물 혼합액의 수착 (sorption)과 투과증발(pervaporation) 실험을 행하고 용해-확산기구에 따라 수착평형(sorption equilibrium) 상관식과 투과속도식을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 선택도가 작은 성분의 투과속도가 나머지 성분 에 비하여 현저하게 낮은 경우에는 그 성분의 flux를 구할때 대류항을 무시할 수 없었고, flux가 큰 성분이 수착량 또한 큰 경우 그 자신의 대류항도 고려하여야 함을 알았다.

2. 한 성분의 투과속도가 그 성분의 농도구배에 비례한다고 보고, 또한 확산계수의 농도 의존성을 하나의 parameter를 가지는 에탄올 농도만의 지수함수가정하여, 물과 에탄올 투과속도의 실측치를 양호하게 상관시킬 수 있었다.

3. 온도가 높고, 투과측 압력이 낮을수록 flux와 투과증발의 선택도는 증가하였다.

4. CTA 막이 물 선택적인 막임에도 불구하고, 순 성분 수착에 있어서는 에탄올의 수착량이 더 크게 나왔으며, 순성분들의 수착 data를 사용하여 Flory-Huggins 식으로 계산한 3성분계 수착평형 조성의 추산치는 실측치와 그다지 좋은 일치를 보이지 않았다.

5. 겔보기 활동도를 이용한 경험식 역시 3성분계의 비이상적 거동이 매우 심하여 수착평형 상관에 있어 좋은 일치를 보이지는 않았으나, 앞으로 비이상성이 적은 system에 대한 적용을 검토하고, 그 함수형에

관한 연구가 필요하다고 사료된다.

사 용 기 호

A : parameter defined by eq.(18)	[-]
A' : parameter in Van Laar eq.	[-]
a : activity in feed	[-]
B : parameter defined by eq.(19)	[-]
B' : parameter in Van Laar eq.	[-]
C : parameter defined by eq.(20) & (21)	[-]
D : diffusion coefficient in the membrane	[m ² · s ⁻¹]
ΔG _E : excess free energy of mixing	[J · mol ⁻¹]
E _a : apparent activation energy	[kJ · mol ⁻¹]
J : diffusion flux defined by eq.(17)	[kg · m ⁻² · s ⁻¹]
N : permeate flux	[kg · m ⁻² · s ⁻¹]
R : gas constant	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
r : diffusion distance	[m]
T : absolute temperature	[K]
U : volume fraction referred to nonsolvent part in the ternary system	[-]
u : mass averager velocity	[m · s ⁻¹]
u _i : velocity of component i with respect to stationary coordinate	[m · s ⁻¹]
V : molar volume	[cm ³ · mol ⁻¹]
v : volume fraction in the binary system	[-]
W : weight fraction in the membrane(ternary)	[-]
X : weight fraction inr feed(binary)	[-]
x : mole fraction in feed(binary)	[-]
Y : weight fraction in the membrane(binary)	[-]
y : mole fraction in the membrane(binary)	[-]
Z _i : N _i /(N ₁ + N ₂)	[-]
α : plasticization coefficient or parameter defined by eq.(22) & (23)	[-]
α : separation factor in sorption and pervaporation by eq.(2) & (5)	[-]
Γ : apparent activity coefficient in the membrane	[-]
γ : activity coefficient in feed	[-]
δ : thickness of membrane	[m]
Λ : parameter in wilson eq.	[-]
μ : chemical potential	[J · mol ⁻¹]
ρ : density of membrane	[kg · m ⁻³]
Φ : volume fraction in the membrane(ternary)	[-]

χ : Flory-Huggins interaction parameter	[-]
Ψ : correction coefficient of permeate flux	[-]

하첨자

0 : pure property
1 : ethanol
2 : water
3 : CTA membrane
d : dry membrane
G : membrane interface contacting with gas phase
i, j : component i, j
L : membrane interface contacting with liquid phase
M : average value in the membrane
t : total

참 고 문 헌

1. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martine, *Ing. Eng. Chem.*, **53**, 45(1961).
2. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **17**, 289(1984).
3. M. H. V. Mulder, T. Franken, and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **22**, 155(1985).
4. M. H. V. Mulder, A. C. M. Franken, and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **23**, 41(1985).
5. P. J. Flory, "Principle of polymer chemistry", Cornell University press(1953).
6. R. Rautenbach and R. Albrecht, *J. Memb. Sci.*, **19**, 1(1985).
7. R. Rautenbach and R. Albrecht, *J. Memb. Sci.*, **25**, 1(1985).
8. R. Rautenbach and R. Albrecht, *J. Memb. Sci.*, **25**, 25(1985).
9. F. W. Greenlaw, R. A. Shelden, and E. V. Thompson, *J. Memb. Sci.*, **2**, 333(1977).
10. J. P. Brun, C. Larchet, R. Melet, and G. Balvestre, *J. Memb. Sci.*, **23**, 257(1985).
11. R. B. Long, *I & EC Fundamentals*, **4**, 445 (1965).
12. M. Yoshikawa, T. Ohsawa, M. Tanigaki, and W. Eguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 299(1989).
13. J. Gmehling and U. Onken, "VAPOR-LIQUID

- EQUILIBRIUM DATA COLLECTION", Published by DECHEMA(1977).
14. D. R. Paul and O. M. Ebra-Lima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2201(1970).
 15. T. Q. Nguyen, *J. Memb. Sci.*, **34**, 165(1987).
 16. R. A. Sferrazza, R. Escobosa, and C. H. Gooding, *J. Memb. Sci.*, **35**, 125(1988).
 17. H. Asai, S. Kato, and K. Nagahama, 日本化學工學論文集., **15**, 1172(1989).
 18. H. Asai, S. Kato, and K. Nagahama, 日本化學工學論文集., **16**, 69(1990).
 19. 전종기, 명완재, 임선기, *Membrane Journal.*, **1**, 34 (1991).
 20. H. Asai, S. Kato, and K. Nagahama, 日本化學工學論文集., **15**, 811(1989).