

투과증발 시스템을 이용한 발효에탄올 농축

안 승 호 · 장 재 화 · 유 제 강 · 이 규 현 · 고 석 문*†

선경건설(주) 연구소 · *울산대학교 공과대학 환경공학과
(1997년 3월 18일 접수, 1997년 4월 21일 채택)

Concentration of Fermented Ethanol by Using Pervaporation System

Seung-Ho Ahn, Jae-Hwa Chang, Je-Kang Yoo, Kyu-Hyun Lee, and Suk-Moon Ko*†

R & D Center, Sunkyong Engineering & Construction Ltd., 192-18, Kwanhun-dong, Chongro-gu, Seoul, Korea

*Department of Environmental Engineering, College of Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received March 18, 1997, Accepted April 21, 1997)

요 약 : 자동차 배출가스로 인한 대기 오염을 줄일 수 있는 자동차 연료용 고순도 에탄올 농축을 위한 투과증발 Pilot test가 발효에탄올 시차 공장에서 PVA 복합막을 이용하여 수행되었다. 약 95% 에탄올 농도를 갖는 에탄올/물 공비혼합물을 탈수, 농축하여 99% 이상의 연료용 고순도 에탄올을 얻는 투과증발 공정에서는 막의 내열 온도 범위 내에서 공급액의 가열 온도를 높일수록 농축 성능이 우수하였으며 투과액의 응축 온도는 경제성을 고려하여 결정해야 하며 0°C가 최적임을 알 수 있었다. 발효에탄올 농축을 위한 투과증발 성능은 합성에탄올 농축과 같은 결과를 보임으로써 투과증발 시스템 성능은 에탄올에 포함된 미량의 성분과는 무관한 결과를 보였으며, 투과증발 Pilot test 결과 및 에너지 수지 관계를 이용하여 시스템에 소비되는 에너지의 대부분을 차지하는 투과액의 기화에 필요한 에너지는 공급액의 현열에 의해 공급됨을 확인하였다.

Abstract: Pervaporation pilot tests for obtaining the anhydrous ethanol, which is an automobile fuel additive for reducing air pollution, were carried out in the production field of fermented ethanol by using a PVA composite membrane. In the pervaporation dehydration of the ethanol/water azeotropic mixture, the membrane performance is concluded to be enhanced with the heating temperature of feed. In the determination of the permeate condensation temperature from the viewpoint of energy cost, an optimal temperature was found to be near 0°C. The results on the dehydration of fermented ethanol were similar to those of synthetic ethanol, which indicates that the pervaporation performance is not influenced by impurities contained in the ethanol to be dehydrated. From a comparison of calculated energy needed in the system and measured value in the pilot test, it is confirmed that the latent heat for vaporization of permeant on the permeate side of membrane is supplied from the feed.

1. 서 론

현재 국내에서 생산되는 에탄올은 화학공업용 원료, 용제, 의약품, 연료용 등으로 사용되는 합성에탄올과 주류의 원료로 사용되는 발효에탄올이 대부분을

차지하고 있으며, 지난 1970년대 중반이후 원유가격 급등으로 인한 연료용 에탄올의 개발이 미국과 브라질을 중심으로 활발히 진행되었으며, 최근 자동차 배기 가스에 의한 대기오염이 심각한 문제로 대두되면서 에탄올은 MTBE(methyl tert-butyl ether), ETBE

Table 1. Specification of Pervaporation Pilot Unit

Membrane Module	PVA composite membrane Type 1000 Plate & Frame type
Membrane area	4m ²
Vacuum vessel	Glass
Feed pump	Centrifugal Type
Vacuum pump	Diaphragm Type
Feed heater	Welded plate, power: 6kW
Chiller	0.75kW at 0°C, 3kW at 25°C

(ethyl tert-butyl ether), 메탄올 등과 함께 일산화탄소, 이산화탄소, 탄화수소 등을 줄이고 자동차 연료의 옥탄가를 향상시키는 합산소 연료용 첨가제로서 그 수요가 늘어날 수 있는 요인을 갖게 되었다[1, 2]. 에탄올 수요가 늘어날 경우 에틸렌을 반응시켜 합성 에탄올을 생산하는 것이 현재는 경제적으로 유리하지만 에틸렌은 원유를 원료로 한다는 점에서 공급의 한계성을 갖게 되므로 대체연료로서 발효공정을 이용한 에탄올의 사용이 늘어날 전망이다. 특히 국내 가솔린의 산소함유량이 지난 93년 이후 0.5% 이상으로 의무화되었으며 이후 점차적으로 높아져 98년에는 2.0% 이상으로 의무화됨에 따라 차량 증가에 따른 휘발유의 수요 증가와 더불어 합산소 연료용 첨가제의 수요가 급격히 증가할 것으로 예상된다. 그러나 기존의 95wt.%의 순도를 갖는 에탄올을 연료나 첨가제로서 사용할 때에는 높은 수분 함량으로 인하여 자동차 엔진에 기계적인 무리를 가하게 되므로 일반 자동차 엔진은 99wt.% 이상의 고순도 에탄올을 사용하여야 한다.

에탄올을 물과의 공비점(95.6wt.% 에탄올)에서부터 그 이상 농축하기 위한 공정은 공비증류(Azeotropic Distillation), MSDP(Molecular Sieve Dehydration Process), 투과증발(Pervaporation) 등이 사용되고 있으며[3, 4], 현재 가장 많이 사용되고 있는 공비증류법은 공비혼합물을 분리하기 위하여 제 3의 물질인 Entrainer를 첨가하여 탑 하부에서 고순도 에탄올을 얻는 분리 기술로 2개 이상의 증류탑을 사용하고 에너지 소비량이 많은 문제점을 가지며 Entrainer로 Benzene, Cyclohexane 등의 유독 물질을 사용해야 하므로 환경오염의 문제점을 갖고 있다. MSDP 공정의 경우 생성물에 대한 회수율이 70~80% 정도이므로 공정상의 탈착(Desorption)과정에서 발생하는 물/에탄올 혼합물의 양이 많아 일정 규모

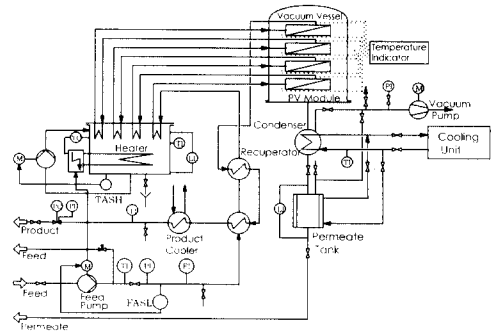


Fig. 1. P & ID of Pervaporation pilot unit.

이상의 대규모 시설 이외에는 전단 증류탑의 부하를 가중시킨다.

새로운 에탄올 탈수공정 중의 하나인 투과증발은 80년대 중반 유럽, 일본 등에서 상용화되기 시작하였으며 국내에서는 주로 막소재 개발에 관한 연구가 수행되어 왔으며 에탄올 탈수를 위한 투과증발 연구는 대부분 합성에탄올을 이용하여 수행되었다[5-8]. 본 연구에서는 주정공장에서 발효공정을 통해 생산된 발효에탄올을 이용하여 현장 Pilot test를 실시하여 투과증발 시스템의 성능을 검증하고 에탄올에 포함된 불순물 종류 및 농도를 파악하고 고순도 에탄올로 농축할 때 필요한 투과증발막 면적을 구하며 발효에탄올의 결과와 합성에탄올의 결과를 비교하고 농축에 필요한 에너지 사용량을 추정해 본다.

2. 실험

2.1. 실험 장치

본 실험에 사용된 투과증발 Pilot unit는 Deutsche Carbone GFT(독일)로부터 구입하여 사용하였으며 제원은 Table 1과 같다. 본 연구에서는 막모듈 각 Stage마다 입, 출구에 온도 센서(Pt-100)를 설치함으로써 막모듈 Stage 입, 출구의 온도 차이를 측정할 수 있도록 장치를 개조하였다. 본 장치의 P&ID(Piping & Instrument Diagram)는 Fig. 1과 같다.

2.2. 재료 및 방법

실험에서 사용한 막모듈은 GFT사에서 제조한 PVA/PAN 복합막과 관틀형 모듈이 사용되었다. 실험은 Batch test와 Continuous test로 진행되었으며 Batch test에서는 막의 Feed side를 지나 에탄올 농도가 증가된 Retentate를 Feed tank로 재순환시켜서

Table 2. Operating Conditions of Pervaporation Pilot Unit

<i>Batch mode</i>	
Feed type:	Fermented ethanol, synthetic ethanol
Feed initial concentration:	about 93 wt.% ethanol
Feed temperature at membrane module inlet:	80, 90°C
Permeate cooling temperature :	-10, 0°C
Permeate side Pressure :	7, 10, 12 mbar
Feed flow rate :	60L/hr
<i>Continuous mode</i>	
Feed type:	Fermented ethanol
Feed concentration:	95.1wt.% ethanol, 98.6wt.% ethanol
Feed temperature at membrane module inlet:	about 93°C
Permeate cooling temperature :	-12°C
Permeate side Pressure :	11 mbar
Feed flow rate :	25L/hr

시간에 따라 Feed tank의 에탄올을 농축하는 방법이며 Continuous test에서는 재순환없이 한번의 흐름에 의해 이루어지는 에탄올 농축을 조사한다.

사용한 합성에탄올은 한국알콜산업(주)에서 제조한 95% (v/v)를 사용하였고, 발효에탄올은 경기도 안산소재 J발효 공장내의 연료용 에탄올 시작공장에서 발효공정을 통하여 만들어진 에탄올을 이용하였다. 실험은 Feed의 가열 온도와 Condenser의 냉각 온도를 변화시키면서 Batch test를 수행하였고 Feed의 농도에 따른 Permeate의 양과 농도를 측정하여 Flux와 Selectivity를 측정, 조건에 따른 차이를 비교하였다. 또한 발효에탄올의 Continuous test를 수행하여 Feed의 농축 정도 및 막모듈 내의 Feed side 온도 변화와 불순물 농도 변화를 관찰하였다. 구체적인 실험 조건은 Table 2에 표시하였다.

2.3. 분석방법

Feed로 사용되는 발효에탄올은 99.9% 이상이 물과 에탄올이고 나머지는 Acetaldehyde, Methanol 및 고비점 알코올류가 대부분이므로 Feed가 물과 에탄올로만 이루어져 있다고 가정하고 Karl Fisher를 이용하여 수분의 농도를 측정하였고 그 나머지를 에탄올로 계산하였다. 불순물들은 Gas Chromatograph를 이용하여 그 농도를 측정하였으며 분석 조건은 Table

Table 3. The Condition of Gas Chromatograph

Model	HP 2890II
Detector	FID
Column	HP-INNOWAX 30m*0.32mm*0.5 μ m Film Thickener
Carrier Gas & Flow	Helium 30ml/min
Temperature	Injector : 170°C Detector : 220°C Column : Initial : 80°C, Final : 150°C
Sample Amount	1 μ g

3에 나타내었다. Feed와 Permeate의 양은 부피로서 측정하여 온도와 농도에 따라 중량%의 비율로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Batch Test

Batch test는 발효에탄올, 합성에탄올 대상으로 수행되었고 막모듈 입구에서의 Feed 온도, Permeate 응축을 위한 냉각 온도 등을 변화시키며 투과증발에 의한 에탄올 농축 성능을 조사하였다. Table 4는 실험에 따른 운전 조건과 Feed 에탄올 농도 등과 함께 농축 Test 결과를 나타내었다. 결과에서 보듯이 Feed의 가열 온도는 투과 유량에 중요한 영향을 미칠 수 있으며 본 실험 범위에서 냉각 온도는 투과 유량에 크게 영향을 미치지 않음을 보여 주고 있다. Product의 농도는 동일하게 6시간을 운전하였을 경우 막의 Feed side 온도가 80°C일 때 99.1~99.3wt%였으며 90°C인 경우에는 99.6~99.8wt%의 범위를 나타내어 Feed side 온도의 차이에 따른 변화가 비교적 뚜렷하나 냉각온도에 차이에 따라서는 큰 변화를 나타내지 않았는데 이는 Permeate side의 압력 차이가 2~3 mbar 정도로 냉각온도의 차이에 대하여 진공의 압력 변화가 상대적으로 적어서 Driving force의 크기 차이가 줄어들기 때문이다. 농축에탄올을 생산할 때 제품의 생산 수율을 나타내는 Yield는 91.6~93.7%의 범위로 Batch process에 의해 운전되는 MSDP 방법에 의한 70~80%의 경우보다 우수하게 나타나고 있어 제품의 수율면에서 유리하다[4].

응축 온도를 일정하게 유지하는 조건하에서 막의 Feed side 온도가 물의 Partial permeation flux에

Table 4. Results of Batch Mode Pilot Test

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Feed type	Fermented ethanol				Synthetic ethanol			
Total operation time (hr)	6	6	6	6	6	6	6	6
Feed circulation flow rate (L/hr)	60	60	60	60	60	60	60	60
Feed Amount (L)	50	52	53.5	52	51	53	51	52.5
Average temperature at the feed side of membrane module (°C)	80	90	80	90	80	90	80	90
Cooling temperature (°C)	0	0	-10	-10	0	0	-10	-10
Permeate side pressure (mbar)	12	12	10	10	10	10	7	7
Feed concentration (wt.% ethanol)	93.2	93.2	93.2	95.3	91.9	93.0	93.2	93.0
Product concentration (wt.% ethanol)	99.2	99.7	99.3	99.8	99.1	99.6	99.2	99.6
Permeate amount (L)	3.15	4.32	3.86	3.87	3.97	4.09	3.63	4.42
Average permeate concentration (wt.% ethanol)	23.7	34.9	29.2	40.4	20.5	26.1	22.3	25.7
Product yield of ethanol (%)	93.7	91.7	92.8	92.6	92.2	92.3	92.9	91.6

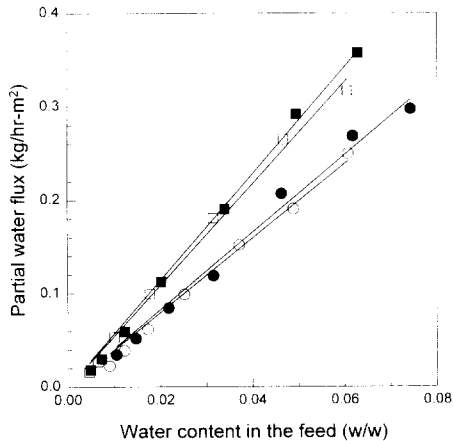


Fig. 2. Partial water fluxes for the feed concentration of the fermented ethanol and the synthetic ethanol with varying feed side temperature of membrane module under the cooling temperature of 0°C: ○, fermented ethanol, 80°C (Test #1); □, fermented ethanol, 90°C (Test #2); ●, synthetic ethanol, 80°C (Test #5); ■, synthetic ethanol, 90°C (Test #6).

미치는 영향을 Fig. 2에 발효에탄올 및 합성에탄올에 대하여 나타내었으며, 발효에탄올과 합성에탄올은 그 경향 및 결과가 거의 일치하였다. 농도 변화에 대한

Permeation flux의 증가는 선형적인 관계로 나타났으며, 이는 친수막과 Feed에 포함된 물과의 친화도에 의한 결과이며 투과도는 물 함량에 정비례함을 알 수 있다. 10°C 온도 상승에 따른 Permeation flux의 증가는 1.5배 이상의 결과를 보이고 있으며, 이러한 결과는 온도 증가에 따른 막내부에서의 확산 속도 증가로 인한 투과 속도의 증가로 해석된다. Fig. 3은 투과한 Permeate의 조성을 분석함으로써 두 가지 다른 Feed side 온도에 대한 Permeate 농도와 Feed 농도의 관계를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 전반적으로 물에 대한 선택도가 높음을 알 수 있었으며 운전 온도 범위에서는 온도에 대한 영향도 거의 무시할 수 있다.

투과증발 시스템 투자비에서 가장 큰 비중을 차지하는 것은 막의 가격이며 이는 막면적에 비례하여 증가하게 된다. 그러므로 Feed 농도 및 원하는 Product 농도, 그리고 그 생산량에 따라서 막의 면적은 결정되며 그 운전 조건에 영향을 받게 된다. 따라서 원하는 용도에 따른 적절한 막의 선정과 운전 조건의 결정은 매우 중요하며 각 운전 조건에 따른 막의 성능을 기준으로 막의 면적을 산출해야 한다. 이를 위해서는 실제의 Feed를 대상으로 하는 Pilot test를 수행해야 하며 이 과정에서 발생할 수 있는 문제점의 파악이 필요하다. 투과증발에 있어서 투과 물질 전달 계수 m 은 다음과 같이 정의되며, 이는 Feed중의 물의 탈수 속도와 관련된다.

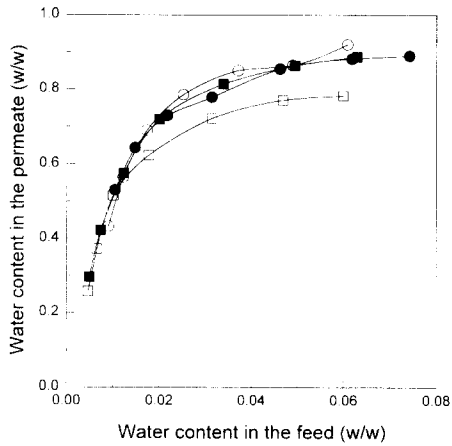


Fig. 3. Permeate concentration for the feed concentration of the fermented ethanol and the synthetic ethanol with varying feed side temperature of membrane module under the cooling temperature of 0°C: ○, fermented ethanol, 80°C (Test #1); □, fermented ethanol, 90°C (Test #2); ●, synthetic ethanol, 80°C (Test #5); ■, synthetic ethanol, 90°C (Test #6).

$$m = \frac{J_w}{C_u} \quad (1)$$

식(1)에서 m 은 Feed의 조성에 무관하며 Feed의 온도와 Permeate side의 압력에 관한 함수로서 나타난다. 투과증발에서 물의 분리가 막에 의해서만 이루어진다고 가정할 때 m 은 다음의 식으로 표현된다.

$$m = \frac{M}{tA} \ln \frac{C_{u0}}{C_{uf}} \quad (2)$$

식(2)에서 물질전달계수 m 을 구하면 막모듈내의 온도 감소를 고려하여 온도 변화에 대한 Safety Factor를 1.2로 추정하여 적절한 막면적을 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$A = 1.2 \cdot \frac{Q}{m} \ln \frac{C_{u0}}{C_{uf}} \quad (3)$$

이 실험에서는 발효에탄올과 합성에탄올에 있어서 물의 투과도가 유의한 차이가 나는가를 알아보고 실 Plant의 설계시 필요한 Factor를 산출하여 적용하기 위해서이다. 이를 위해서는 여러 가지 운전 조건에서

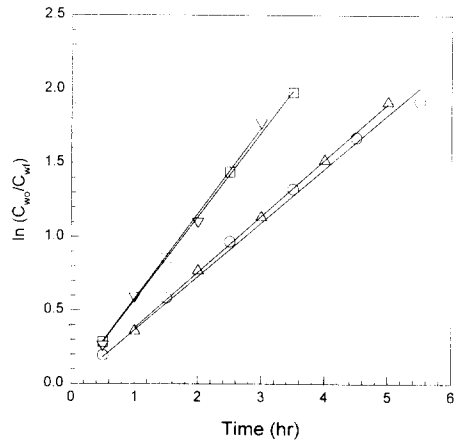


Fig. 4. Plot of $\ln(C_{u0}/C_{u1})$ versus operation time for estimating permeation mass transfer coefficient for the fermented ethanol with varying feed side temperature of membrane module and the cooling temperature: ○, 80°C, 0°C (Test #1); □, 90°C, 0°C (Test #2); △, 80°C, -10°C (Test #3); ▽, 90°C, -10°C (Test #4).

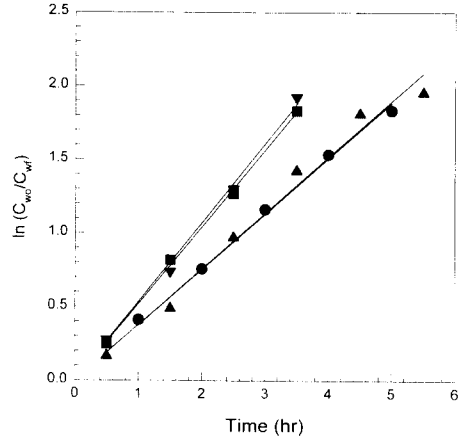


Fig. 5. Plot of $\ln(C_{u0}/C_{u1})$ versus operation time for estimating permeation mass transfer coefficient for the synthetic ethanol with varying feed side temperature of membrane module and the cooling temperature: ●, 80°C, 0°C (Test #5); ■, 90°C, 0°C (Test #6); ▲, 80°C, -10°C (Test #7); ▼, 90°C, -10°C (Test #8).

실제 적용하려는 농도 범위의 Feed를 이용하여 m 값을 구하는 것이 가장 이상적이다. 실험마다 시작점

Table 5. Estimation of Permeation Mass Transfer Coefficient (m) and Membrane Area for Various Feed Type and Operating Conditions

Feed	Test conditions (Heating temperature: Cooling temperature)	Slope of graphs of $\ln(C_{w,i}/C_{w,t})$ vs. operation time	m-value	Membrane area (m ²)*
Fermented ethanol	80:0	0.365	3.648	2114
	90:0	0.568	5.912	1304
	80:-10	0.380	4.066	1896
	90:-10	0.580	6.029	1279
Synthetic ethanol	80:0	0.377	3.845	2005
	90:0	0.521	5.523	1396
	80:-10	0.379	3.870	1992
	90:-10	0.536	5.623	1371

* Basis of estimating membrane area : Flow rate : 3333kg/hr (100kl/day)

Concentration : 94.5wt.% ethanol → 99.2wt.% ethanol

의 Feed의 양과 농도가 약간의 차이가 있기 때문에 전체 Batch test에서 수행된 공통적인 농도 범위는 Feed 농도 94.5~99.2wt.% 에탄올의 범위로 이는 공비증류로 얻을 수 있는 95.6%의 에탄올 농도보다는 낮고 연료첨가제로 사용할 수 있는 최소의 농도를 기준으로 한 것이며 이 농도의 범위에서 각 시간에 대한 $\ln(C_{w,i}/C_{w,t})$ 의 Data를 Linear regression을 이용하여 기울기를 구하고 Feed의 양과 막면적을 고려하여 m 값을 구하였다. Fig. 4, 5는 발효에탄올과 합성에탄올에 대한 결과를 각각 나타내고 있으며 합성 에탄올과 발효에탄올 사이에는 큰 차이를 볼 수 없었다. 앞에서 구한 m 값과 식(3)을 이용하여, 실제 Feed를 사용하여 94.5wt.% 에탄올로부터 99.2wt.%의 고순도 에탄올 제조시 필요한 막면적을 계산하였으며 그 결과는 Table 5에 나타내었다. 위의 실험 결과로부터 물의 투과 물질전달 계수 m은 80, 90°C의 Heating 온도 차이에 1.7~2.2의 차이를 나타냈으나 Cooling 온도 차이에 따른 Permeate side의 압력에는 0.03~0.4로 뚜렷한 결과의 차이가 나타나지 않아 이 농도 범위에서는 운전상의 에너지 비용을 고려하면 -10°C까지의 Cooling은 필요하지 않을 것으로 고려되어 Feed side 온도 90°C, 냉각 온도 0°C의 운전 조건이 최적임을 알 수 있다.

3.2. Continuous Test

Batch test로부터 구한 Data는 실제 투과증발 플랜트 설계시 필요한 막면적을 대략적으로 추정하는데

Table 6. Results of Continuous Mode Pilot Test

	#9	#10
Feed concentration (wt.% ethanol)	95.1	98.6
Product concentration (wt.% ethanol)	98.6	99.5
Purification ratio*	3.50	2.80
Permeate concentration (wt.% ethanol)	32.2	54.4
Permeate side pressure (mbar)	11	11
Feed flow rate (kg/hr)	20	20

* Purification ratio = $C_{w,i}/C_{w,t}$

이용되며 Continuous test는 Stage에 따른 Feed의 농도 변화와 온도 변화를 관찰하여 실 Plant의 설계 시 각 Stage의 막면적을 조정하고 Heating온도에 따른 열에너지의 공급에 필요한 Data를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 발효에탄올을 이용하여 Continuous test를 수행하였으며 Pilot unit의 막면적이 4m²에 불과하여 공비점 부근의 에탄올/물 혼합물로부터 99 wt.% 이상의 에탄올을 Once-through operation으로 얻을 수가 없다. 따라서 막모듈의 Hydrodynamics를 만족하는 최소 유량에서 Test를 실시하였으며 첫번째 Test에서 얻은 Product를 두번째 Test의 Feed로 사용하였더니 두번의 Test 즉, 8m²의 막면적으로도 시간당 약 20kg의 고순도 에탄올을 얻을 수 있었다. 그 결과는 Table 6에 자세히 나타내었다. Purification ratio는 불순물로 간주되는 물 농도의 Feed와 Product사이에서의 상대적인 농도비와 관련되는 Parameter로 고농도 에탄올에서 그 값이 작으며 이는

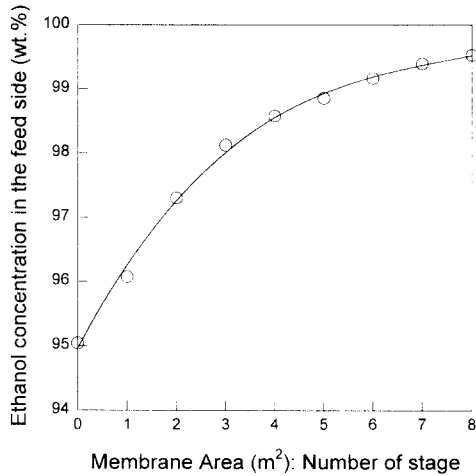


Fig. 6. Change in the ethanol concentration in the feed side for increasing membrane area (number of stage) in continuous pilot test.

투과도 및 선택도가 에탄올 농도 증가에 따라 감소하기 때문이다. Test #9, #10은 연속 실험의 성격을 가지고 수행되었으므로 두 실험의 결과를 이용하여 막면적에 따른 Feed 농도의 변화 및 막모듈 Stage 입, 출구의 온도 변화를 Fig. 6, 7에 각각 나타내었다. Fig. 6은 Feed가 막을 지남에 따라 초기 95.1wt. % 에탄올에서 최종 99.5wt. % 에탄올까지 농축되는 과정을 나타내고 있으며, 농축되는 과정에서 Permeate가 기화하는데 필요한 기화잠열 공급에 기인한 막모듈 Feed side의 온도 변화를 Fig. 7에 표시하였다. Stage에서의 온도 감소 폭은 1st stage의 15.5°C에서 Last stage의 6.4°C로 차이가 줄어드는 것을 관찰할 수 있는데 이는 에탄올이 농축되면서 Feed에서의 물 농도가 점차로 감소하면서 Permeation flux가 감소하여 기화잠열의 양이 적어지기 때문이다. 이는 공정상에서 Stage 사이의 Feed의 재가열에 필요한 열량이 에탄올 농축이 진행됨에 따라 감소함을 의미한다. Table 6에서 구한 Data를 근거로 Mass balance를 취하면 시간당 20kg의 95.1wt. %의 에탄올 Feed가 8m²의 투과증발막을 지나는 동안 18.4kg/h, 99.5wt. %의 에탄올로 농축되었으며 1.6kg/h, 36.5wt. %의 에탄올 농도를 가지는 Permeate가 생성되었다. 이는 92%의 Ethanol yield를 나타내어 Batch test에서 얻은 결과의 범위를 만족한다.

투과증발막을 투과하는 동안 기화되는 Permeate의 기화잠열은 공정상에서 공급하여야 할 에너지의 양이

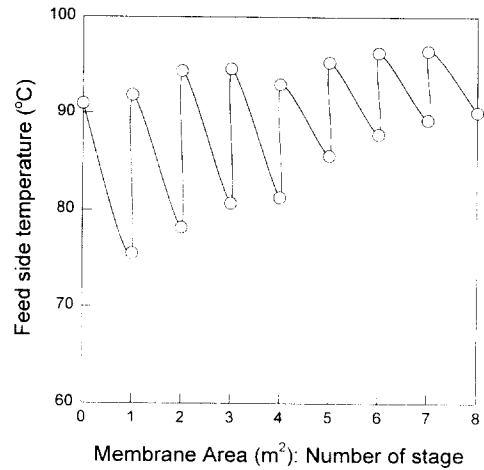


Fig. 7. Change in the feed side temperature for increasing membrane area (number of stage) in continuous pilot test.

되며, 막모듈 내부에서의 다른 온도 손실 요인이 없고 Permeate가 기화하는데 필요한 에너지를 Feed로부터만 공급받는다고 가정하면 각 Stage에서 막면적에 따른 Feed side의 온도 변화는 Energy balance를 근거로 한 다음 식으로 표시할 수 있다[9].

$$\frac{dT}{dA} = -J_i \frac{\Delta H}{Q \cdot k} \quad (4)$$

$$Q_{air} \left[\sum_{i=1}^4 k_i (T_i^{inlet} - T_i^{outlet}) \right] = J_i \cdot \Delta H \cdot A \quad (5)$$

$$k_i = k_i^l C_{i, feed} + k_i^g (1 - C_{i, feed}) \quad (6)$$

$$\Delta H = \Delta H^l C_{perm}^l + \Delta H^g (1 - C_{perm}^l) \quad (7)$$

위 식에서 필요한 기화잠열, 열용량 등의 열역학적 인자들은 문헌[10]으로부터 구하였으며 각 성분의 농도를 고려하여 식(6),(7)을 이용하여 Interpolation 해서 평균값을 구하였다. Permeate의 상변화에 필요한 기화잠열을 고려한 식(5)의 우변과 Feed side의 온도 변화에 의한 현열 감소를 고려한 식(5)의 좌변의 값이 일치하는지를 알아보기 위하여 각 Stage에서의 Feed side 온도 변화, Feed 농도, Permeate 농도, 투과된 양 등의 Data를 이용하였다. Table 7은 계산 결과를 보여주고 있으며, Table에서 보듯이 Permeate가 기화하는데 필요한 에너지는 대부분 Feed의 현열에 의해 공급받음을 알 수 있다.

Table 7. Energy Amount Calculated by Eq.(4)-(7): Comparison of the Values Based on the Sensible Heat Loss of Feed and the Latent Heat of Permeate

Test No.		#9	#10
Calculation based on the sensible heat loss of feed	k (J/kgK)	$3.12 \sim 3.16 \times 10^4$	$3.17 \sim 3.22 \times 10^3$
	$k \Delta T$ (J/kg)	1.76×10^5	9.05×10^4
	$Q k \Delta T$ (J/h)	3.53×10^6	1.81×10^6
	Total (J/h)	5.34×10^6	
Calculation based on the latent heat of permeate	ΔH (J/kg)	7.33×10^5	5.99×10^9
	Jt (kg/h-m ²)	0.188	0.091
	$\Delta H Jt A$ (J/h)	3.46×10^6	2.18×10^6
	Total (J/h)	5.64×10^6	

Table 8. Analysis of Impurities Contained in the Feed, Product and Permeate

Material	Time = 30min.			Time = 60min.		
	Feed (ppm)	Product (ppm)	Permeate (ppm)	Feed (ppm)	Product (ppm)	Permeate (ppm)
Acetaldehyde	36.36	33.79	56.19	13.83	13.13	21.74
Methanol	59.13	Error	45.77	Error	62.57	38.25
n-Propanol	144.79	153.22	19.66	147.52	147.75	20.03
n-Butanol	7.77	8.09	ND	7.64	7.55	ND
iso-Amyl alcohol	344.04	353.27	40.91	344.87	346.9	39.92

3.3. 불순물 분석 및 제거

에탄올의 발효공정에서 부산물로 생산되는 불순물 중 주로 관찰되는 것은 Acetaldehyde, Ethylacetate, Methanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, iso-Butanol, n-Amyl alcohol, iso-Amyl alcohol, sec-Amyl alcohol, tert-Amyl alcohol 등으로 알려져 있으며[11], 대부분이 고비점 알코올류이며 이러한 알코올류들은 주정 생산시 정제 과정에서 일정기준 이하로 제거된다. 그러나 연료용 에탄올의 경우에는 불순물 함유 자체가 연소에는 거의 영향을 나타내지 않으므로 특별한 제거 공정을 설치할 필요는 없다. 발효에탄올에 포함된 불순물 종류 및 농도를 알아보기 위하여 Pilot unit가 정상상태로 운전된 후 운전 시간 30, 60분에 시료를 Feed, product, permeate에서 각각 채취, 분석하였으며 Table 8은 Continuous pilot test #9에서 발효에탄올에 포함되어 있는 불순물 종류 및 농도를 표시하였다. 발효에탄올에 포함된 불순물 농도가 워낙 낮아 정확한 분석이 힘든 어려움이 있었으나 대체로 농도값은 재현성있는 결과를 보였다. 검출된 성분 가운데 분리막을 투과하여 Permeate에서 검출된 성분은 Acetalde-

hyde, Methanol, n-Propanol, iso-Amyl alcohol의 네 가지며 이들 성분중 Methanol, n-Propanol, iso-Amyl alcohol은 Permeate의 농도가 Feed의 10~70% 수준으로 검출되어 투과증발막에 의한 분리가 용이하지 않음을 알 수 있었다. 다만 Acetaldehyde는 Feed보다 Permeate에서 더 높은 농도로 검출되어 다른 성분에 비하여 분리막에 의한 제거 효과를 어느 정도 기대할 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

자동차 연료에 일정량 첨가되어 연료의 옥탄가를 향상시키며 배기 가스 중의 일산화탄소, 이산화탄소 등의 배출량을 감소시킴으로써 자동차 배출 가스에 의한 대기 오염을 줄일 수 있는 고순도 에탄올을 농축하기 위한 투과증발 Pilot test가 발효에탄올 시작 공장에서 수행되었다.

본 연구에서는 상용화된 PVA 복합막이 투과증발막으로 판틀형 모듈이 막모듈로 각각 사용되었으며 Pilot test는 Batch 및 Continuous mode로 수행되었다. Batch mode pilot test에서는 발효에탄올 및 합

성에탄올에 대하여 Feed side 온도, Permeate 응축 온도 등의 운전 조건을 달리하여 시간에 따른 Feed 농도를 측정함으로써 투과증발 농축 성능을 조사하였다. 발효에탄올과 함성에탄올은 투과증발 성능 측면에서 거의 같은 결과를 보였으며 Feed side 온도가 증가할수록 막을 투과하는 투과 Flux가 증가함을 알 수 있었다. 그러나 투과증발막의 선택도는 본 실험의 운전 조건 범위에서는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

Batch test 결과에서 시간에 대한 $\ln(C_{w0}/C_{wf})$ 의 Plot으로부터 구한 투과 물질전달 계수 값을 구한 후 이를 이용하여 투과증발 공정 설계에 있어서 중요한 설계 Data중 하나인 막면적을 각각의 운전 조건에 대하여 개략적으로 산출하는 과정 및 결과를 제시하였다. 연료용으로 사용되는 99.2% 에탄올을 일산 100kl/day로 생산하는 실규모 투과증발 공정에서 경제성을 고려한 최적 운전 조건은 막모듈 입구에서의 Feed side 온도 90°C, 냉각 온도 0°C라는 결과를 도출하였다.

발효에탄올을 이용한 Continuous test에서는 농도 범위를 달리하여 두 가지 실험이 수행되었으며 에탄올/물 공비혼합물(농도: 95.1% 에탄올)로부터 99.5% 에탄올을 시간당 약 20kg을 얻기 위해서 막면적 8m²이 필요하였다. 또한 투과증발 공정에서 소비되는 에너지의 대부분을 차지하는 Permeate의 기화잠열과 이를 공급하기 위한 Feed의 현열과의 관계를 에너지 수지식을 이용하여 계산한 결과 Permeate가 기화하는데 필요한 에너지는 Feed의 현열에 의해 공급됨을 Continuous test 결과의 농도, 온도 등의 Data로부터 확인하였다.

Continuous test에서는 발효에탄올에 포함된 불순물 농도를 Feed와 Permeate 각각에 대하여 분석함으로써 투과증발막에 의한 불순물의 투과 특성을 알아보았으며, Gas Chromatograph에서 검출된 성분은 Acetaldehyde, Methanol, n-Propanol, iso-Amyl alcohol 등이었으며 이 가운데 Acetaldehyde는 투과증발막에 의한 제거 효과를 기대할 수 있었다.

감 사

본 연구는 통상산업부 에너지자원기술개발지원센터(RaCER)의 에너지절약 연구기술개발 자금의 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

사용 기호

A	: Membrane area (m ²)
C _w	: Weight fraction of water in the feed
C _{w0}	: Initial weight fraction of water in the feed
C _{wf}	: Final weight fraction of water in the feed
C _{i, feed}	: Weight fraction of ethanol in the feed side at jth stage
C _{perm}	: Weight fraction of ethanol in the permeate
△H	: Latent heat of vaporization[J/kg]
△H ^e	: Latent heat of vaporization of ethanol [J/kg]
△H ^w	: Latent heat of vaporization of water[J/kg]
J _t	: Total permeation flux[kg/m ² -hr]
J _w	: Partial permeation flux of water[kg/m ² -hr]
k	: Liquid heat capacity[J/kg-K]
k _i	: Liquid heat capacity of feed at jth stage [J/kg-K]
k _i ^e	: Liquid heat capacity of ethanol at jth stage [J/kg-K]
k _i ^w	: Liquid heat capacity of water at jth stage [J/kg-K]
M	: Feed amount[kg]
m	: Mass transfer coefficient for permeation [kg/m ² -hr]
Q	: Feed flow rate[kg/hr]
Q _{avg}	: Average feed flow rate[kg/hr]
T	: Temperature[°C]
T _{j^{inlet}}	: Temperature at the inlet of jth stage[°C]
T _{j^{outlet}}	: Temperature at the outlet of jth stage[°C]
t	: Time[hr]

참고 문헌

1. 김지환, "합산소연료 이용의 최근동향", 삼성경제, (1995. 6).
2. 수송용 연료로 이용할 에탄올 생산을 위한 시작 공장 규모 연구, 대한알콜산업기술연구조합 (1995. 2).
3. J. L. Humphrey and A. F. Seibert, *Chemical Engineering Progress*, 32 (1992 March).
4. H. L. Fleming, *Chemical Engineering Progress*, 46 (1992 July).

5. 이영무, 남상용, 유제강, 류경옥, 멤브레인, 6(4), 242-249 (1996).
6. 김철승, 투과증발공정을 이용한 물-에탄올 혼합물의 분리특성에 관한 연구, 연세대 (1993. 5).
7. 이규현, 유제강, 장재화, 안승호, 추계 한국막학회 발표, 42-45 (1994).
8. 장재화, 유제강, 안승호, 이규현, 춘계 한국화학공학회 발표, 289-292 (1996).
9. R. Y. M. Huang, Pervaporation Membrane Separation Processes, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991).
10. T. E. Daubert and R. P. Danner, Physical and Thermodynamic properties of pure chemicals: Data Compilation, Design Institute for physical property data, AIChE, Hemisphere Publishing Corporation (1991).
11. R. Chamberlain, C. P. Borges, A. C. Habert and R. Nobrega, 7th Proceeding of International Conference on Pervaporation Process in the Chemical Industry, ed. R. Bakish, Reno, USA, 271-284 (1995).