

표면개질 알루미나막의 증기투과에 의한 알코올의 분리

이 상 인 · 오 한 기 · 이 광 래

강원대학교 공과대학 화학공학과
(2000년 10월 12일 접수, 2000년 11월 13일 채택)

Separation of Alcohol/water Mixtures with Surface-modified Alumina Membrane in Vapor Permeation

Sang-In Lee, Han-Ki Oh, and Kwang-Rae Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea
(Received October 12, 2000, Accepted November 13, 2000)

요 약 : 높은 선택도와 투과도를 가진 분리막이 요구되지만 선택도가 높은 막은 투과도가 낮은 것이 일반적이다. 본 연구에서는 적절한 선택도를 유지하면서 높은 투과도를 갖는 분리막을 제조하기 위하여 다공성 알루미나막을 실란커플링제로 코팅하였다. 코팅된막에 대한 물의 접촉각은 90° 이상이었으며, 큰 소수성을 가짐을 의미하기 때문에 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 수용액의 농축을 위한 증기투과실험을 수행하였다. 공급액중의 알코올 농도가 증가함에 따라 투과도가 증가하였으며, 이는 물에 비하여 코팅된 막에 대한 에탄올, 이소프로판올, 부탄올의 친화도가 크기 때문으로 판단된다. 코팅된 알루미나막의 투과도는 고분자막의 투과도에 비하여 20~1000배로 크게 나타났다.

Abstract : The membrane requires both high in selectivity and flux. However, the permselective membrane has low flux. In this study, the porous alumina membrane was coated with silane coupling agent in order to enhance the flux with proper selectivity. The contact angle of water to the surface-modified alumina membrane was greater than 90° , which indicated the high hydrophobicity. The modified membrane was tested in vapor permeation for the concentration of aqueous ethanol, isopropanol, and n-butanol. With the increase of ethanol, isopropanol, butanol concentration in the feed, permeation flux increased due to the greater affinity of ethanol, isopropanol, butanol with surface-modified alumina membrane than that of water. The experimental results showed that the permeation rate of surface-modified alumina membrane was 20~1000 times greater than that of a polymer membranes.

1. 서 론

알코올농축에 사용되는 막은 알코올을 선택적으로 투과시키는 막과 물을 선택적으로 투과시키는 막이 있다. 알코올을 선택적으로 투과시키는 막은 저농도 알코올의 농축에 유리하며 물을 선택적으로 투과시키는 막은 고농도 알코올의 농축에 유리하다[1]. 최근에는 에너지효율면에서 알코올이나 유기물을 선택적으로 투과시키는 막이 주목받고 있다. 고성능의 알코올

선택성을 가진 막이 완성되면 전분발효법에 의한 알코올분리정제 기술확립 및 유기물의 분리농축이 가능해진다[2]. 막분리중에서 알코올의 농축에 사용될 수 있는 막은 해수의 담수화, 폐수처리, 식품공업에 있어서의 특정 성분의 농축과 회수 및 기체혼합물의 분리 등에서 이미 사용되고 있는 분리기술의 일부로서 주목받고 있는 증기투과막과 투과증발막이다.

액체혼합물을 효과적으로 분리하는 한 방법으로 분리막을 이용한 증기투과법(vapor permeation; VP)과

투과증발법(pervaporation; PV)이 1980년대에 들어와서 상업적으로 이용되기 시작하였다[3,4]. 막에 의한 증기투과(VP)는 투과증발(PV)과 매우 흡사한 점을 가지고 있다. 투과증발에서는 feed가 액체상태의 혼합물로, 분리되어지는 성분이 막을 통과한 후 투과부(permeate side)에서 증기상태로 증발되는 반면, 증기투과는 feed가 보통 기체와 증기의 혼합물 상태인데 이중 기체보다 투과도가 상대적으로 큰 증기가 막을 통해 선택적으로 투과함으로써 분리가 일어나는 경우이다. 일반적으로 증기투과는 대기압 정도의 낮은 압력에서 행해지는 것이 보통이고, 추진력의 구배를 주기 위해 투과부(permeate side)에 진공펌프를 이용한다. 보통 200mbar이하의 진공으로 유지하며 투과된 증기는 트랩에 응축되어 회수된다. 투과증발에 비해 증기투과의 경우에는 막 양단에서 상변화가 없기 때문에 분리공정에 있어서의 증발 엔탈피를 공급하는 문제를 피할 수 있고, 장치도 간단하며 막의 feed side에서의 농도분극도 적어 막의 수명도 길어질 수 있다. 또한, 공급액측의 압력을 증가시킴으로써 처리용량을 늘릴 수 있으며 증류와 병행시스템이 가능하다는 장점이 있다[4-7].

그러나 지금까지 증기투과 공정에서 사용된 막은 비다공성막으로, 이 비다공성막은 선택도가 높은 장점에 비해 투과 플럭스가 낮은 단점을 가지고 있다[8]. 최근에 비다공성막의 낮은 투과 플럭스를 향상시키기 위하여 다공성 막을 증기투과에 사용함으로써 투과 플럭스를 증대하려는 방향으로 연구가 수행되고 있다. 일반적으로 비다공성 고분자막을 사용한 증기투과는 투과 플럭스가 상당히 작기 때문에, 본 연구에서는 투과 플럭스의 향상을 위해 기공크기가 0.12 μ m인 알루미늄나막을 지지체로 하여 소수성인 silane coupling agent로 코팅함으로써 소수성을 띠는 알루미늄나막을 제조하였으며, 이 표면개질한 알루미늄나막을 통한 알코올 수용액의 투과 특성을 조사하였다.

2. 이론

2.1. 증기투과막의 분리특성

2.1.1. 증기투과속도

유기 액체 혼합물의 투과성능을 측정하는 중요한 투과분리 파라메타는 투과속도와 분리계수이다. 투과속도를 나타내는 값으로는 플럭스(flux)가 사용되며, 투과속도는 일반적으로 막두께가 단위속에 포함되어 있지 않기 때문에 $g/m^2 \cdot hr$, $kg/m^2 \cdot hr$, $l/m^2 \cdot hr$ 의 단위로 표시되는 경우가 많다. 투과실험을 행하여, Δt 시간 동안에 투과된 양을 Δw 라 하면 분리막을 통

한 투과속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_t = \frac{\Delta w}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$J_i = J_t \cdot y_i \quad (2)$$

여기서, J_t 는 전체투과속도[$kg/m^2 \cdot hr$], J_i 는 각 성분의 투과속도, A 는 막의 유효투과면적, y_i 는 투과된 액중의 각 성분의 조성을 나타낸다.

2.1.2. 선택도

이성분 액체혼합물의 선택도는 다음과 같이 분리계수(separation factor)와 농축계수(enrichment factor)의 두가지로 표현된다.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{(1-y_i)/(1-x_i)} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{y_i}{x_i} \quad (4)$$

여기서, x_i 와 y_i 는 각각 공급측과 투과측에서 투과가 많이 된 성분의 조성을 나타낸다.

증기투과에서 분리되는 메카니즘은 두단계로 나누어진다. 첫 번째 단계는 공급액의 액체가 기상으로 변하는 단계이고(α_i^{VLE}), 두 번째 단계는 막을 통해 기체가 투과되는 단계이다(α_i^M).

$$\alpha_i^{VLE} = \frac{p_i^{feed}/p_j^{feed}}{x_i^{feed}/x_j^{feed}} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{여기서, } p_i^{feed} &= x_i^{feed} \gamma_i^{feed} p_i^0(T^{feed}), \\ p_j^{feed} &= x_j^{feed} \gamma_j^{feed} p_j^0(T^{feed}) \end{aligned}$$

$$\alpha^M = \frac{p_i^{perm}/p_j^{perm}}{p_i^{feed}/p_j^{feed}} \quad (6)$$

여기서, $p_i^0(T^{feed})$ 와 $p_j^0(T^{feed})$ 는 공급액의 온도($^{\circ}C$)에서 성분 i 와 j 의 포화증기압(mmHg)이고, γ_i 와 γ_j 는 공급액의 성분 i 와 j 의 활동도계수이다. γ 와 p^0 는 Margules's식과 Antoine's식에 의해 계산할 수 있다[9,10]. 막을 통해 기체가 투과되는 시스템전체의 분리선택도(α)는 두 단계의 선택도의 곱으로 나타내며 다음과 같은 식으로 나타낸다[11].

$$\alpha_i = \alpha_i^{VLE} \alpha_i^M \quad (7)$$

2.2. 소수성과 접촉각

비다공성인 평판 표면에 액체 방울을 떨어뜨려 접촉각을 측정함으로써 젖음도(wettability)를 얻을 수 있다. 막과 막에 접하는 액체가 친화력이 적은 경우는 접촉각(θ)은 90° 이상이 되며, 친화력이 높은 경우에는 90° 이하가 된다. 접촉각이 90° 이상이 되면 액체가 막표면에 젖지 않게 되며, 소수성을 나타낸다.

만약 표면이 porous하고 접촉각이 90° 이하가 되면 액체가 기공을 통해 통과하게 된다. 이것은 다음과 같은 Laplace식에 의해 설명될 수 있다.

$$\Delta p = -\frac{2\lambda_l}{r} \cos \theta \quad (8)$$

여기서, γ 는 기공크기, λ_l 는 액체의 표면장력, θ 는 접촉각을 나타내며, $\theta > 90^\circ$ 이면 Δp 가 0보다 크게 된다. Laplace식에 따라 일정 유한압력이 가해졌을 때에만 액체가 막을 통해 투과한다. 식(8)에서 볼 수 있듯이, wettability는 기공크기(γ), 액체의 표면장력(λ_l), 막을 구성하는 물질의 표면 에너지(θ)에 의존한다.

3. 실험

표면개질한 소수성 알루미늄막을 이용하여 세가지 알코올(ethanol, isopropanol, n-butanol)수용액의 증기투과(vapor permeation)특성과 제조한 막의 분리능을 조사하였다.

3.1. 재료

세종류의 알코올(ethanol, isopropanol, n-butanol), silane coupling agent는 Aldrich로부터 구입하였으며, chloroform은 Junsei Chemical사 제품을 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 물은 초순수 제조기(Milli-Q UF plus)로부터 만들어진 초순수를 사용하였다.

3.2. 알루미늄막의 소수성 표면개질

다공성 지지막은 동서(주)로부터 구입한 알루미늄(Al_2O_3)막을 사용하였다. 알루미늄막의 표면이 소수성을 띠게 하기 위해 silane coupling agent로 코팅하였다. 코팅전 순수 알루미늄막 표면의 불순물을 제거하기 위해 acetone으로 세척하여 건조하였다. 알루미늄막을 silane coupling agent 용액에 상온에서 12시간 동안 담가 두어 코팅하였으며, 코팅된 막을 chloroform

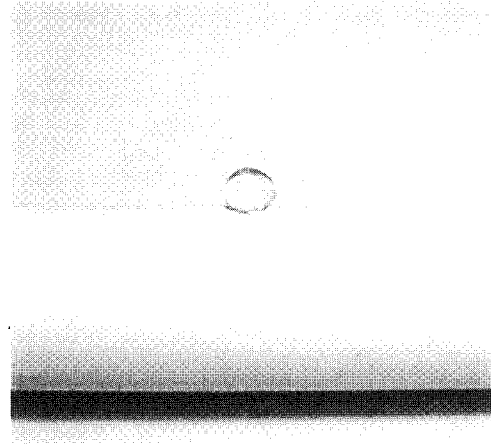


Fig. 1. Photograph of a water droplet placed on a surface-modified alumina membrane.

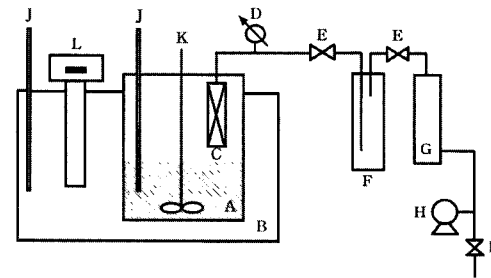


Fig. 2. Test unit for vapor permeation process: (A) feed tank, (B) isothermal bath, (C) membrane cell, (D) pressure gauge, (E) valve, (F) cold trap, (G) dryer, (H) vacuum pump, (I) needle valve, (J) thermometer, (K) magneticdrive, (L) immersioncirculator-heater-controller.

으로 세척한 후 건조하였다. 알루미늄막의 표면에 남아 있는 잔류 chloroform을 제거하기 위해서 초순수로 반복적으로 세척하였다[12]. 소수성으로 표면개질한 알루미늄막 표면의 물방울에 대한 접촉각을 Fig. 1에 나타내었다.

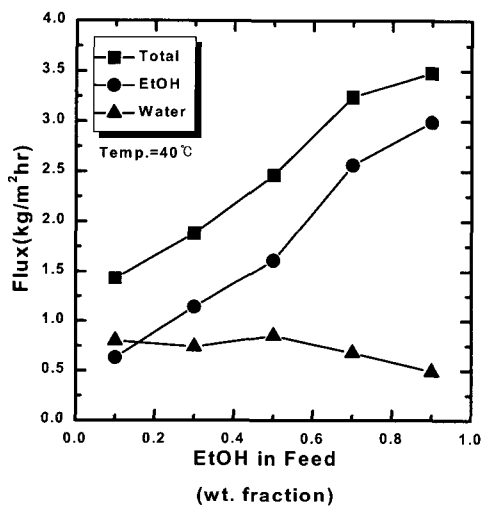
3.3. 증기투과 실험

3.3.1. 실험장치

표면개질 알루미늄막을 통한 액체혼합물의 증기투과실험을 위한 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 표면개질 알루미늄막을 통해 투과된 증기는 cold trap에서 수집되었다. 투과부에서 투과된 증기의 응축을 위해 cold trap bath(제이오텍(주), CTB-20)를 사용하였고, $-70^\circ C$

Table 1. Specification of surface-modified alumina membrane

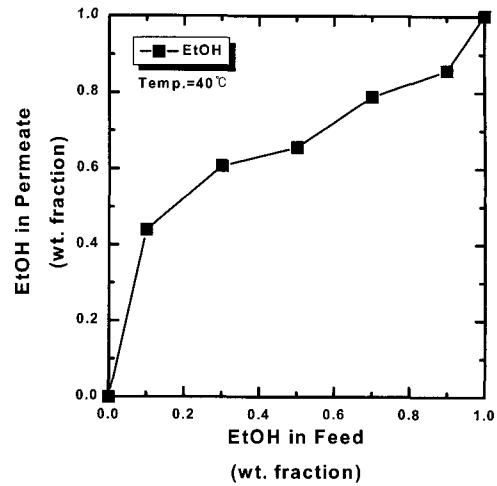
Surface-modified alumina membrane	Membrane diameter (ID/OD)	6.45/8mm
	Effective membrane area	14.65cm ²
	Length	58.3mm
	Material of supporter	알루미나 (Al ₂ O ₃)
	Pore size of supporter	0.12μm

**Fig. 3.** Effect of feed composition on permeation flux.

를 유지하였다. 투과부의 진공은 진공펌프(SINKU KIKO 사, G-100)를 사용하였으며, 투과 실험을 하는 동안 투과부의 압력은 U-manometer를 사용하여 측정하였고 압력은 2torr 이하로 유지하였다. 건조기를 설치하여 대기중의 수분이 cold trap 내에 응축되는 것을 방지하였다. 증기 투과 실험에 사용된 표면개질 알루미나막의 규격과 재질을 Table 1에 나타내었다.

3.3.2 증기투과 실험방법

공급액의 농도는 초순수로 희석하여 조절하였다. 40°C에서 ethanol, isopropanol, n-butanol 각각에 대해 실험을 수행하여 공급액의 농도에 따른 투과 플럭스와 선택도를 조사하였다. 공급 탱크에 담긴 액체와 증기가 평형에 도달하고 막과 증기가 평형에 도달하도록 최소 3시간 이상 방치 후 투과 실험을 행하였다. 투과 플럭스는 투과물의 무게로 계산하였다. Ethanol, isopropanol, n-butanol 농도는 가스 크로마토그래피 (SHIMADZU GC-14B)를 사용하여 분석하였다.

**Fig. 4.** Effect of feed composition on permeate composition.

Detector는 TCD를 사용하였으며, 컬럼은 Porapak Q를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 에탄올 수용액의 분리특성

40°C에서 에탄올(ethanol, C₂H₅OH) 수용액feed의 조성에 따른 투과속도를 Fig. 3에 나타내었다. 공급액 중의 에탄올 농도가 증가할수록 전체 투과속도와 에탄올의 투과속도는 증가하는 경향을 나타내었으나 물의 투과속도는 완만하게 감소하였다. 공급액 중의 에탄올의 무게분율이 0.1일 때 전체 투과속도는 1.43kg/m²·hr, 에탄올의 투과속도는 0.63kg/m²·hr, 물의 투과속도는 0.80kg/m²·hr이었다. 에탄올의 무게분율이 0.9일 때 전체 투과속도는 3.48kg/m²·hr, 에탄올의 투과속도는 2.99kg/m²·hr, 물의 투과속도는 0.49kg/m²·hr이었다. 에탄올의 무게분율이 약 0.1 이하일 때를 제외하고는 전 농도구간을 통하여 에탄올의 투과속도가 물의 투과속도보다 컸으며, 이는 소수성으로 표면개질한 알루미나막과 에탄올과의 친화력이 물과 알루미나막 사이의 친화력보다 크기 때문이다. 공급액의 조성에 따른 투과부의 조성을 Fig. 4에 나타내었다. 공급액 중의 에탄올의 무게분율이 0.1일 때 투과부의 에탄올의 무게분율이 0.44로 농축되었고, 공급액 중의 에탄올의 무게분율이 0.7일 때 투과부의 에탄올의 무게분율이 0.79로 농축되었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 분리계수(separation factor)는 공급액의 에탄올의 무게분율이 0.1에서 0.9로 증가할수록 7에서 0.7로

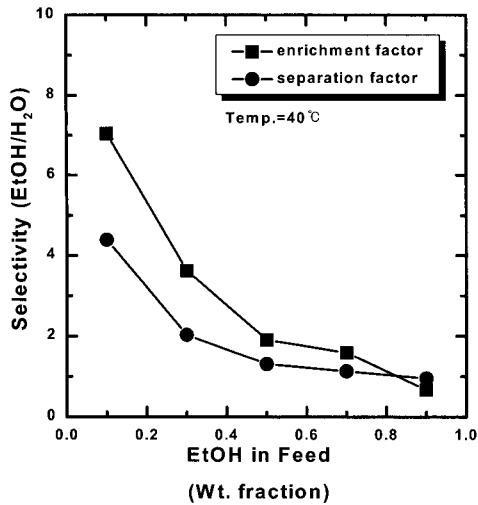


Fig. 5. Effect of feed composition on selectivity of EtOH.

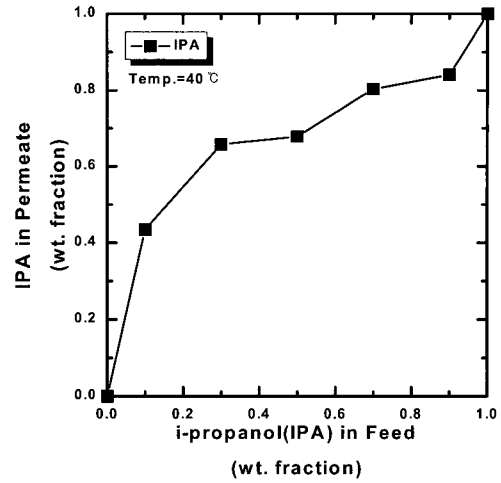


Fig. 7. Effect of feed composition on permeate composition.

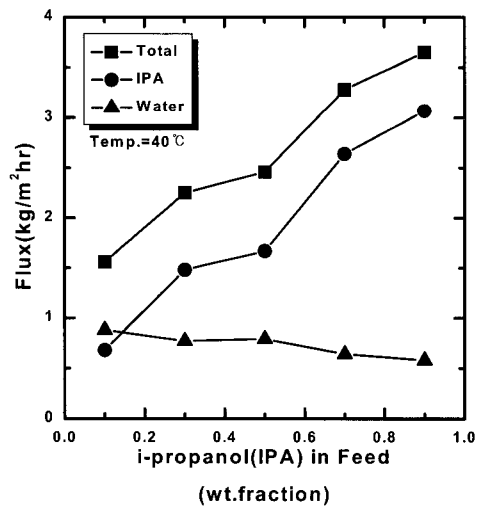


Fig. 6. Effect of feed composition on permeation flux.

점차 감소하였고, 농축계수(enrichment factor)도 공급액의 에탄올의 무게분율이 0.1에서 0.9로 증가할수록 4.4에서 1로 감소하였다. 공급액 중 에탄올 무게분율이 약 0.85에서는 공급액의 농도와 투과물의 농도가 같아지는 투과공비점(permeazeotropic)이 나타남을 알 수 있으며, 이는 가-액 평형에서의 공비점(95.6wt% EtOH)보다 약 10% 낮아짐을 나타낸다.

4.2. 이소프로판올 수용액의 분리특성

40°C에서 이소프로판올(i-propanol, (CH₃)₂CHOH)

수용액feed의 조성에 따른 투과속도를 Fig. 6에 나타내었다. 공급액 중의 이소프로판올 농도가 증가할수록 전체 투과속도와 이소프로판올의 투과속도는 증가하는 경향을 나타내었으나, 물의 투과속도는 완만하게 감소하였다. 공급액중의 이소프로판올의 무게분율이 0.1일 때 전체 투과속도는 1.56kg/m²·hr, 이소프로판올의 투과속도는 0.68kg/m²·hr, 물의 투과속도는 0.88 kg/m²·hr이었다. 공급액중의 이소프로판올의 무게분율이 0.9일 때 전체투과속도는 3.65kg/m²·hr, 이소프로판올의 투과속도는 3.07kg/m²·hr, 물의 투과속도는 0.58kg/m²·hr이었다. 공급액중의 이소프로판올의 무게분율이 약 0.1 이하일 때를 제외하고는 전 농도구간을 통하여 이소프로판올의 투과속도가 물의 투과속도보다 컸으며, 이는 소수성으로 표면개질한 알루미늄막과 이소프로판올과의 친화력이 물과 알루미늄막 사이의 친화력보다 크기 때문이다. 공급액의 조성에 따른 투과물의 조성을 Fig. 7에 나타내었다. 공급액중의 이소프로판올의 무게분율이 0.1일 때 투과부의 이소프로판올의 무게분율이 0.43으로 농축되었고, 공급액중의 이소프로판올의 무게분율이 0.7일 때 투과부의 이소프로판올의 무게분율이 0.8으로 농축되었다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 분리계수(separation factor)는 공급액의 이소프로판올의 무게분율이 0.1에서 0.9로 증가할수록 6.9에서 0.6으로 감소하였고, 농축계수(enrichment factor)도 공급액의 이소프로판올의 무게분율이 0.1에서 0.9로 증가할수록 4.4에서 0.9로 감소하였다. 공급액 중 이소프로판올 무게분율이 약 0.82에서는 공급액의 농도와 투과물의 농도가 같아지는 투과공비점(permeazeotropic)이 나타남을 알 수 있는

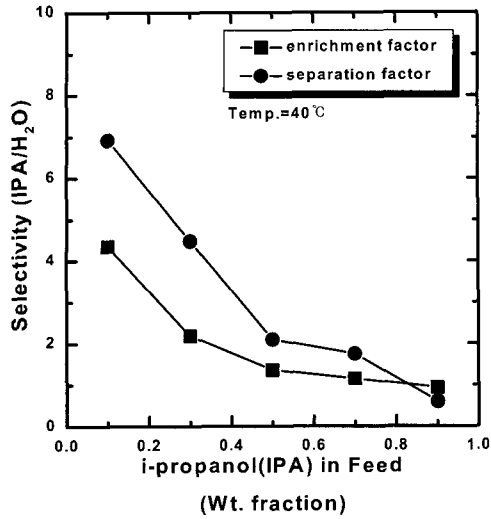


Fig. 8. Effect of feed composition on selectivity of IPA.

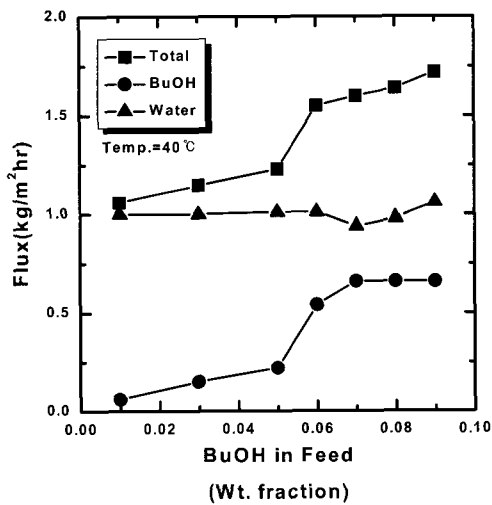


Fig. 9. Effect of feed composition on permeation flux.

데, 이는 기-액 평형에서의 공비점(87.8wt% i-propanol) 보다 약 5% 낮아짐을 나타낸다.

4.3. 부탄올 수용액의 분리특성

에탄올과 이소프로판올은 물에 완전히 용해되지만, 부탄올의 용해도는 9.1wt%이기 때문에 공급액의 부탄올 농도를 용해도보다 낮은 9wt%까지 변화시키면서 투과속도를 측정하였다. 40°C에서 부탄올(n-butanol, CH₃(CH₂)₃OH) 수용액feed의 조성에 따른 투과속도를

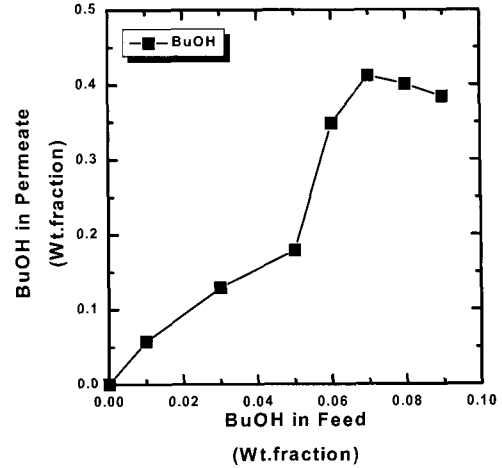


Fig. 10. Effect of feed composition on permeate composition.

Fig. 9에 나타내었다. 공급액 중의 부탄올 농도가 증가할수록 전체 투과속도와 부탄올의 투과속도는 증가하는 경향을 나타내었으나 물의 투과속도는 거의 일정하였다. 공급액 중의 부탄올의 무게분율이 0.01일 때 전체 투과속도는 1.06kg/m²·hr, 부탄올의 투과속도는 0.06kg/m²·hr, 물의 투과속도는 1.00kg/m²·hr이었다. 공급액 중의 부탄올의 무게분율이 0.09일 때 전체 투과속도는 1.72kg/m²·hr이었고, 부탄올의 투과속도는 0.66kg/m²·hr, 물의 투과속도는 1.06kg/m²·hr이었다. 에탄올과 이소프로판올의 경우와는 달리, 물의 투과속도가 부탄올의 투과속도의 약 2~16배 정도로 크게 나타났다. 이 원인으로는 물의 크기에 비해 부탄올은 탄소수가 4개로 알킬기가 크기 때문에, 상대적으로 크기가 작은 물의 투과속도가 높게 나왔다. 공급액 중 부탄올의 무게분율이 0.05에서 전체 투과속도가 1.23kg/m²·hr, 부탄올의 투과속도가 0.22kg/m²·hr이었고, 부탄올의 무게분율이 0.06에서 전체 투과속도가 1.55kg/m²·hr, 부탄올의 투과속도가 0.54kg/m²·hr이었다. 공급액 중 부탄올의 무게분율이 0.05에서 0.06으로 증가할 때 투과속도가 급격히 증가하였다. 공급액의 조성에 따른 투과부의 조성을 Fig. 10에 나타내었다. 공급액 중의 부탄올의 무게분율이 0.01일 때 투과부의 부탄올의 무게분율이 0.06으로 농축되었고, 부탄올의 무게분율이 0.09일 때 투과부의 부탄올의 무게분율이 0.38로 농축되었다. 공급액 중의 부탄올의 무게분율이 0.05에서 0.06으로 변할 때 투과부의 부탄올의 조성이 0.18에서 0.35로 급격한 증가를 보였다. 투과부의 부탄올의 농도가 공급액의 부탄올 농도보다 높은 값을 나타내므로 표면제질 알루미늄나막이 부탄올

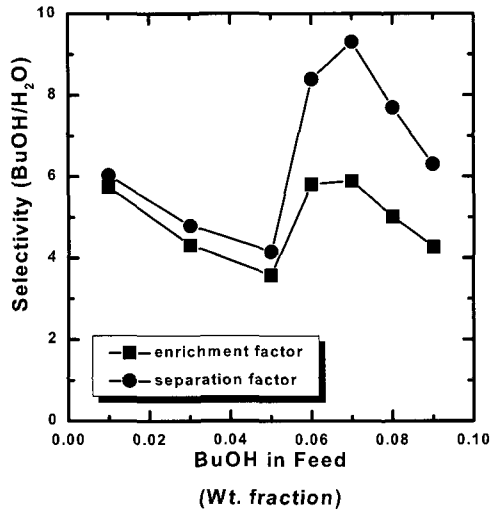


Fig. 11. Effect of feed composition on selectivity of BuOH.

에 대하여 선택성이 있음을 알 수 있었다. Fig. 11에 나타낸 바와 같이 분리계수(separation factor)는 공급액중의 부탄올의 무게분율이 0.01에서 0.05로 변할 때 6에서 4로 감소하다가 부탄올의 무게분율이 0.05에서 0.06으로 변할 때 4에서 8.4로 급격한 변화를 보이고 있다. 공급액중의 부탄올의 무게분율이 0.09일 때 분리계수(separation factor)는 6.3으로 부탄올의 무게분율이 0.07이상에서 다시 감소함을 보여주고 있다. 공급액중의 부탄올의 무게분율이 0.01에서 0.05로 증가할 때 농축계수(enrichment factor)는 5.7에서 3.6으로 감소하다가 부탄올의 무게분율이 0.06에서 농축계수(enrichment factor)가 5.8로 증가하였다. 이는 공급액중의 부탄올의 무게분율이 0.06에서 표면개질 알루미늄막이 부탄올에 대하여 선택성이 가장 큼을 알 수 있다. 그리고, 분리계수(separation factor)와 농축계수(enrichment factor)가 부탄올의 무게분율이

0.06에서 가장 큰 값을 갖는 것은 부탄올의 무게분율이 0.06에서 부탄올의 투과속도가 급격히 증가함에 기인한다.

4.4. 알코올의 종류에 따른 투과 특성

공급액 중의 알코올의 무게분율이 증가함에 따라 알코올 수용액의 전체 투과속도는 증가하였으며, 공급액 중 알코올의 무게분율이 0.1에서 0.9사이에서는 에탄올과 이소프로판올 수용액의 전체 투과속도는 비슷한 값을 나타내었다. 공급액 중 알코올의 무게분율이 0.1일 때 에탄올수용액의 전체 투과속도는 $1.43\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$, 이소프로판올 수용액의 전체 투과속도는 $1.56\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 이었고, 공급액 중 알코올의 무게분율이 0.9일 때 에탄올 수용액의 전체 투과속도는 $3.48\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$, 이소프로판올 수용액의 전체 투과속도는 $3.65\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 이었다. 공급액 중 알코올의 무게분율이 0.05에서 0.06으로 증가할 때 부탄올 수용액의 전체투과속도는 $1.23 \sim 1.55\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 으로 급격한 증가를 보이고 있다.

공급액 중의 알코올의 무게분율이 증가함에 따라 알코올의 투과속도는 증가하였다. 공급액 중 알코올의 무게분율이 0.1일 때 에탄올의 투과속도는 $0.63\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$, 이소프로판올의 투과속도는 $0.68\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 이었고, 공급액 중 알코올의 무게분율이 0.9일 때 에탄올의 투과속도는 $2.99\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$, 이소프로판올의 투과속도는 $3.07\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 이었다. 부탄올 수용액의 알코올의 투과속도는 부탄올의 무게 분율이 0.05에서 0.06으로 증가할 때 부탄올의 투과속도는 $0.22 \sim 0.54\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 으로 급격히 증가함을 보여준다.

공급액 중의 알코올(에탄올, 이소프로판올)의 조성이 증가함에 따라 물의 투과속도는 감소하였다. 공급액 중 에탄올의 무게분율이 0.1일 때 물의 투과속도는 $0.80\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 이었고, 무게분율이 0.9일 때 물의 투과속도가 $0.49\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 이었다. 공급액 중 이소프로판올의 무게분율이 0.1일 때 물의 투과속도는 0.88kg/

Table 2. Alcohol flux in vapor permeation of alcohol/water mixtures

Membrane Material	Organic Feed Concentration (wt%)	Temperature (°C)	Organic Flux (kg/m ² · hr)	Ref.
Surface-modified alumina	Ethanol (10~90)	40	0.63~2.99	this work
Silicone rubber	Ethanol (10~70)	40	0.03~0.04	13
Polystyrene	Ethanol (10~90)	25	0.001~0.003	16
Polystyrene	Ethanol (10~90)	40	0.001~0.0035	14
Polyvinylchloride	Ethanol (10~90)	40	0.001~0.0073	14
Polybutadiene	Ethanol (5~90)	25	0.0005~0.005	15
Surface-modified alumina	Isopropanol (10~90)	40	0.68~3.07	this work
Polybutadiene	Isopropanol (5~90)	25	0.001~0.0035	15
Polyvinylchloride	Isopropanol (10~90)	40	0.0015~0.0055	14

$m^2 \cdot hr$ 이었고, 무게분율이 0.9일 때 물의 투과속도가 $0.58kg/m^2 \cdot hr$ 이었다. 공급액 중 부탄올 수용액의 물의 투과속도가 가장 컸으며, 공급액 중의 부탄올의 조성이 증가함에 따라 부탄올 수용액의 물의 투과속도는 거의 일정하였다. 공급액 중 부탄올의 무게분율이 0.01일 때 물의 투과속도는 $1.00kg/m^2 \cdot hr$ 이었고, 무게분율이 0.09일 때 $1.06kg/m^2 \cdot hr$ 이었다. 부탄올 수용액에서 물의 투과속도가 에탄올 수용액과 이소프로판올 수용액에서의 물의 투과속도와 다른 경향을 보이는 것은, 부탄올은 탄소수가 4개로 다른 알코올에 비하여 소수성이 강하고, 알킬기가 커서 상대적으로 물의 크기가 작기 때문이다.

4.5. 고분자막과의 성능비교

유기고분자 막을 사용하여 물과 알코올의 혼합물로부터 증기투과법으로 알코올을 선택적으로 분리하는 공정은 많은 연구가 수행되고있다[13-16].

알코올/물 혼합물의 알코올 분리에 많이 사용되어온 PDMS, Polystyrene, Polyvinylchloride, Polybutadiene 등 소수성고분자막과 본 실험에서 사용한 표면개질 알루미늄막의 성능을 비교하기 위하여 알코올에 대한 증기투과 실험자료를 Table 2에 정리하였다. Silicone rubber막[13]에 대한 에탄올의 투과속도는 $0.02 \sim 0.04 kg/m^2 \cdot hr$ 이었고, 선택도(α_{EtOH/H_2O})는 4.5~19이었다. Polystyrene막[14]에 대한 에탄올의 투과속도는 $0.001 \sim 0.003kg/m^2 \cdot hr$ 이었고, 선택도($\alpha_{H_2O/EtOH}$)는 30~370이었다. Polyvinylchloride막[14]에 대한 에탄올의 투과속도는 $0.001 \sim 0.007kg/m^2 \cdot hr$ 이었고, 선택도는($\alpha_{H_2O/EtOH}$)는 70~210이었다. 본 실험에 사용한 표면개질 알루미늄막에 대한 에탄올의 플럭스는 $0.6 \sim 3.0kg/m^2 \cdot hr$ 이었고, 선택도(α_{EtOH/H_2O})는 0.7~7.0이었다. 본 실험에 사용한 표면개질 알루미늄막으로 실험한 결과 고분자막에 비하여 선택도($\alpha_{H_2O/EtOH}$)는 감소하였으나, 에탄올의 투과속도가 20~1000배의 향상을 보였다.

Polyvinylchloride막[14]에 대한 이소프로판올의 투과속도는 $0.0015 \sim 0.0055kg/m^2 \cdot hr$ 이었고, 선택도($\alpha_{H_2O/IPA}$)는 60~410이었다. 본 실험에 사용한 표면개질 알루미늄막에 대한 이소프로판올의 플럭스는 $0.68 \sim 3.07kg/m^2 \cdot h$ 이었고, 선택도(α_{IPA/H_2O})는 0.6~6.9이었다. 본 실험에 사용한 표면개질 알루미늄막으로 실험한 결과 고분자막에 비하여 이소프로판올의 투과속도가 450~550배 이상의 향상을 보였다.

5. 결론

40℃에서 증기투과에 의한 에탄올 수용액, 이소프

로판올 수용액, 부탄올 수용액의 분리특성에 대하여 표면을 소수성으로 개질한 알루미늄막으로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 에탄올, 이소프로판올, 부탄올의 농도가 증가함에 따라 전체 투과속도와 에탄올과 이소프로판올, 부탄올 각각의 투과속도는 증가하였다.

2) 에탄올, 이소프로판올의 농도가 증가함에 따라 물의 투과속도는 감소하였으나, 부탄올의 농도가 증가함에 따라 물의 투과속도는 거의 변화가 없었다.

3) 에탄올의 선택도는 에탄올의 농도가 증가함에 따라 7에서 0.7로 감소하였으며, 에탄올의 무게분율이 약 0.85에서 공급액의 조성과 투과물의 조성이 일치하는 투과공비점(permezeotropic)을 나타내었다.

4) 이소프로판올의 선택도는 이소프로판올의 농도가 증가함에 따라 6.9에서 0.6으로 감소하였으며, 이소프로판올의 무게분율이 약 0.82에서 공급액의 조성 과 투과물의 조성이 일치하는 투과공비점(permezeotropic)을 나타내었다.

5) 표면개질한 알루미늄막을 이용한 알코올의 투과속도가 고분자막을 이용한 알코올의 투과속도보다 20~1000배 많은 결과를 얻었다.

사 사

본 연구는 “한국과학재단 지정 강원대학교 부설 석재복합 신소재 제품 연구센터”의 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. M. Yoshikawa, T. Wano, and T. Kitao, *J. Membrane Sci.*, **89**, 23-36 (1994).
2. Toshihiro Hirotsu, "Graft Polymerized Membranes of Methacrylic Acid by Plasma for Water-Ethanol Permsepation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1287-1290 (1987).
3. J. G. Wijmans, R. W. Baker, and A. L. Athayde, "Pervaporation: Removal of Organics from Water and Organic/Organic Separations", In: Joao, G. Crespo, Karl W. Boddeker, *Membrane Processes in Separation and Purification*, Netherlands (1993).
4. Y. Cen and R. N. Lichtenthaler, "Vapor permeation", In: R.D. Noble and S.A. Stern (Eds.), *Membrane Separations Technology*, Elsevier,

- Amsterdam (1994).
5. 차준석, *멤브레인*, **7**(3), 111-122 (1997).
 6. B. Will and R. N. Lichtenthaler, *J. Membrane Sci.*, **68**, 119-125 (1992).
 7. X. Feng and R. Y.M. Huang, *J. Membrane Sci.*, **118**, 127-131 (1996).
 8. G. Qunhui, H. Ohya, and Y. Negishi, *J. Membrane. Sci.*, **98**, 223-232 (1995).
 9. K. Okamoto, N. Tanigara, H. Watanabe, K. Tanaka, A. Nakamura, Y. Kusuki, and K. Nakagawa, *J. Membrane Sci.*, **68**, 53-63 (1992).
 10. R. C. Reid and J. M. Prausnitz, B. E. Poling, "The properties of gases & liquids", McGraw-Hill, U.S.A., (1988).
 11. A. Baudot, I. Souchon, and M. Marin, *J. Membrane Sci.*, **158**, 167-185 (1999).
 12. S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, and K. Tsujii, *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 287-294 (1998)
 13. T. Uragami and H. Shinomiya, *Makromol. Chem.*, **192**, 2293-2305 (1991).
 14. T. Uragami, T. Moridawa, and H. Okuno, *Polymer*, **30**, 1117-1122 (1989).
 15. M. Yoshikawa, T. Wano, and T. Kitao, *J. Membrane Sci.*, **76**, 255-259 (1993).
 16. T. Uragami and T. Moridawa, *Makromol. Chem.*, **190**, 399-404 (1989).