

## 표면개질한 소수성 막을 이용한 menthol/water 혼합물의 분리

### Separation of Menthol/Water Mixture with Surface-Modified Hydrophobic Membrane

한 상 오\*      송 근 호\*\*      이 광 래\*\*\*  
Han, Sang-Oh    Song, Kun-Ho    Lee, Kwang-Rae

#### Abstract

The surface of tube-type alumina substrate was modified with a silane coupling agent in order to modify the membrane surface with hydrophobicity. Contact angle of water drops on modified membrane was greater than  $90^\circ$ . The modified membrane was tested in pervaporation and vapor permeation for the recovery of menthol from dilute menthol/water mixture. With increasing menthol concentration in the feed at  $45^\circ\text{C}$ , permeation rate of menthol in pervaporation and vapor permeation increased from  $0.039(\text{g}/\text{m}^2\text{hr})$  to  $0.144(\text{g}/\text{m}^2\text{hr})$  and from  $0.077(\text{g}/\text{m}^2\text{hr})$  to  $0.297(\text{g}/\text{m}^2\text{hr})$  respectively. When feed concentration is  $0.005(\text{g}/\text{L})$  at  $45^\circ\text{C}$ , separation factor for menthol in pervaporation and vapor permeation is 20.7 and 40.5 respectively.

Keywords : *pervaporation, vapor permeation, menthol, membrane*

#### 1. 서론

최근 수년동안, 식품산업이나 제약산업 등에서는 의약품을 비롯한 식품첨가물의 천연적 생산에 관심이 증대되고 있다[1]. 식품첨가제로서 사용되는 향기 등은 식품내에서 독특한 향을 발현하여 식품의 맛을 향상시켜주는 역할을 하므로 그 가치가 크다. 또한 식품내 향기의 중요성은 색과 질감과 더불어 제품의 품질을 평가하는 주요한 요소로서 주목받고 있다[2].

물론, flavor의 기본적 물질들은 화학적으로 합성이 가능하나, 천연향료에 비하여 질이 떨어지며, 소비자의 생활수준이 높아짐에 따라 점차 천연향료를 선호하는 추세에 이르게 되었고, 따라서 원식물체를 제배하여 생산하거나 최근 생물공학적인

기술의 발전으로 이들 물질을 식물세포 배양하여 생산하려는 시도가 다양하게 이루어지고 있다. 최근 생물공학적 기술로 대량배양의 장점을 지니고 있는 식물세포 배양을 통하여 flavor등 유용물질의 생산에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 대부분의 식물세포 2차 대사산물(flavor 등의 목적물질)은 농도가 매우 낮은 상태로 세포내에 축적되거나 세포외로 배출되게 되고 보통의 경우 배지내에서 불안정한 상태로 존재하며, 또한 그 대사계에 있어서 최종생성물이 아닌 중간체로 존재하는 경우가 많이 있다. 이러한 이유로 인해서 2차 대사물질의 분리공정이 매우 까다로울 뿐 아니라 상업화를 전제로 했을 때 전체공정에서 분리공정이 차지하는 경제적 비중은 매우 높다[3]. 또한 flavor는 매우 방향성이 크고 불안정하여 식물체내에서 미량존재하며 휘발성이 강하여 생산의 어려움이 있다.

본 연구에서 사용한 menthol은 식품, 의약, 화장품등에 널리 사용되고 있는 향기성분으로서 일반

\* 강원대학교 화학공학과 석사  
\*\* 강원대학교 화학공학과 박사과정  
\*\*\* 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

적인 감기 증상 및 소화불량의 증상을 완화시키거나 두통과 같은 통증을 완화시키며 독특한 향을 내기 위해 사용되므로 초코렛을 비롯한 음식물에 첨가되어 청량제로도 많이 사용되고 있어 국내 수요가 증가하고 있는 약용성분이다[4]. 따라서 menthol을 생산하기 위해 식물체나, 식물세포 배양에 의한 연구가 비교적 많이 진행되고 있다. 그러나 식물세포 배양으로 menthol을 얻고자 하는 경우 낮은 용해도 특성 및 불안정성으로 인해 회수율이 낮아 상업화 과정에서 분리공정이 차지하는 경제적 비중이 크게된다. 이러한 문제점들은 식물세포 배양기술을 이용하여 menthol을 생산하려는 공정에 있어서 나타나는 일반적인 장애요소이다. 지금까지, 향기를 회수하기 위한 방법으로는 열이나 유기용매에 의한 방법이 사용되고 있다. 그러나, 열에 의하여 분해되거나, 유기용매를 이용할 경우 여러단계를 반복하여 회수하는 등 회수과정이 복잡한 단점을 내포하고 있다. 최근 PDMS (polydimethylsiloxane)와 PEBA(polyether-block-amide)등의 분리막(membrane)을 이용한 분리에 대한 연구가 수행되어왔다[5-8]. 그러나, 비다공성 고분자막을 사용하는 경우, 투과 플럭스가 상당히 작다는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 기공 크기가 0.12 $\mu$ m인 다공성 지지체인 알루미늄 나막 표면을 silane 결합제(coupling agent)로 개질한 소수성 무기막을 이용하여 수용액상에 저농도로 존재하는 menthol을 투과증발법과 증기투과법을 이용하여 분리실험을 수행하였다. 이는 원식물체와 특히 식물세포 배양에 의한 menthol의 분리·정제에 있어 가장 일반적인 열이나 유기용매를 이용하는 다단계과정의 횟수를 줄일 수 있으며, 기존의 고분자 막이 갖고 있는 플럭스가 작은 단점을 해결하여 상업적 이용을 위한 기본 자료로 응용 될 수 있을 것이다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 선택도 (Selectivity)

이성분 액체혼합물의 투과증발에 있어서 선택도는 다음과 같이 분리계수(separation factor,  $\alpha$ ) 또는 농축계수(enrichment factor,  $\beta$ )로 표현될 수 있다.

$$\alpha_i^{PV} = \frac{\omega_i^{perm} / \omega_i^{feed}}{\omega_j^{perm} / \omega_j^{feed}} = \frac{x_i^{perm} / x_i^{feed}}{x_j^{perm} / x_j^{feed}} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\omega_i^{perm}}{\omega_i^{feed}} = \frac{x_i^{perm}}{x_i^{feed}} \quad (2)$$

일반적으로 투과증발에서는  $\beta$ 보다는  $\alpha_i^{PV}$ 값이 더 많이 사용된다.  $\alpha_i^{PV}$ 와  $\beta$ 는 다음과 같은 관계를 가지며,  $\alpha_i^{PV} \geq \beta$ 가 성립한다.

$$\beta = \frac{\alpha_i^{PV}}{1 + (\alpha_i^{PV} - 1)\omega_i^{feed}} \quad (3)$$

여기서 'i'는 menthol을 뜻하며, ' $\omega$ '는 무게분율, ' $x$ '는 몰분율을 나타내고 위치자 'feed'와 'perm'은 각각 공급부와 투과부를 나타낸다.

증기투과에서는 다음과 같이 공급부 액상과 증기상의 분리계수,  $\alpha_i^{VLE}$ 와 막에 의한 분리계수,  $\alpha_i^{Mem}$ 으로 나누어 생각할 수 있다.

$$\alpha_i^{VLE} = \frac{p_i^{feed} / p_j^{feed}}{x_i^{feed} / x_j^{feed}} \quad (4)$$

여기서,  $p_i^{feed} = x_i^{feed} \gamma_i^{feed} p_i^0(T^{feed})$

$$p_i^{perm} = x_i^{perm} p_T$$

$$\alpha_i^{Mem} = \frac{p_i^{perm} / p_j^{perm}}{p_i^{feed} / p_j^{feed}} \quad (5)$$

여기서,  $i$ 는 용매인 물,  $p_i$ 는 성분  $i$ 의 부분압력,  $\gamma_i^{feed}$ 는 공급부에서 성분  $i$ 의 활동도 계수,  $p_i^0(T^{feed})$ 는 공급온도  $T^{feed}$ 에서 성분  $i$ 의 포화 증기압,  $p_T$ 는 투과부에서의 전체압력을 나타낸다. 또한, 투과증발의 분리계수를 증기투과와 같이 두 단계로 나누어 생각할 수 있으며 이 경우 다음과 같은 식을 만족한다.

$$\alpha_i^{PV} = \alpha_i^{VLE} \alpha_i^{Mem} \quad (6)$$

### 2-2. 접촉각 (Contact angle)

접촉각은 비다공성인 고체 표면위에 액체방울을 떨어뜨려 측정할 수 있으며, 이것으로 젖음성(wetability)을 판별할 수 있다. 막과 접하는 액체가 친화력이 높은 경우는 접촉각( $\theta$ )은 90° 이하가 된다. 접촉각이 90° 이상이 되면 액체가 막표면에 젖지 않게되는 소수성을 지닌다.

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

$$\Delta p = -\frac{2\lambda_l}{\gamma} \cos \theta \quad (7)$$

여기서,  $\lambda_l$ 는 액체의 표면장력,  $\gamma$ 는 기공크기,  $\theta$ 는 접촉각을 나타내며,  $\theta > 90^\circ$  이면  $\Delta p$ 가 0보다 크게 된다. Laplace식에 따라 일정 유한압력이 가해졌을 때에만 액체가 막을 통해 투과한다. 식 (7)에서 볼 수 있듯이 젖음성(wetability)은 액체의 표면장력( $\lambda_l$ ), 기공크기( $\gamma$ ), 막 구성물질의 표면 에너지( $\theta$ )에 의존하게 된다.

### 3. 실험

#### 3-1. 재료

본 연구에서 사용된 menthol은 Sigma사로부터 구입하였고 내부표준물질로서 사용되는 anethole은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 이들 화합물의 물리적 특성을 Table 1에 정리하였다 막의 코팅에 사용되는 silane coupling agent는 Aldrich사의 제품을 사용하였고, chloroform은 Junsei chemical사의 제품을 사용하였다. 실험에서 사용된 증류수는 초순수 제조기(Milli-Q UF plus)를 이용하여 제조된 초순수(3차 증류수)를 사용하였다.

Table 1. Physical properties of organic compounds

Compound	Formula	Specific mass (g/cm <sup>3</sup> )	Molecular weight (g/mol)	Boiling point (°C)	Melting point (°C)
Menthol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	0.890	156.26	212	41.8
Anethole	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	0.988	148.2	233.5	21.4
Water	H <sub>2</sub> O	1.000	18.02	100	0

#### 3-2. 소수성 알루미늄 막의 제조

실험에 사용된 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 막은 동서(주)로부터 구입하였다. 구입한 막에 소수성을 부여하기 위해 silane coupling agent를 사용하여 코팅하였다 순수 알루미늄 막은 코팅전에 아세톤을 사용하여 불순물을 제거한 후 건조하였으며, 상온에서 silane coupling agent 용액에 12시간 동안 담가 두어 코팅하였다. 이후 코팅 용액으로 세척한 후 미반응 코팅 용액을 제거하기 위해서 클로로포름으로 막을 세척 후 건조하였다. 마지막으로 알루미늄 막의 표면에 잔류하는 클로로포름을 제거하기 위해 초순수로 반복적으로 세척하였다.

#### 3-3. 투과증발(pervaporation) 실험

##### 3-3-1. 실험장치

투과증발 실험을 위한 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 막을 통해 분리된 기체상의 투과물은 cold trap

bath(제이오택(주), CTB-20)에서 응축하여 회수하였으며, 투과물의 회수를 위해 cold trap bath의 온도를 -70°C로 유지하였다. 실험에서의 구동력인 압력차를 위해 투과부에 진공펌프(Smku Kiko사, G-100)를 설치하여 10torr이하의 압력으로 유지하였으며, 압력측정을 위해 U-manometer을 설치하였다. 실험 종료 후 장치내의 압력을 상압으로 바꾸는 과정에서 대기중의 수분이 cold trap내에 응축하는 것을 방지하기 위해 moisture trap을 설치하였다.

##### 3-3-2. 실험방법

공급액의 menthol의 농도는 0.005~0.05(g/L)의 농도로 초순수를 이용하여 제조하였다. 실험의 공정변수로는 온도와 농도이고, 온도는 30°C와 45°C로 설정하여 투과증발공정에서의 투과플럭스와 선택도를 측정하였다. 공급 탱크에 담긴 액체가 황은 조와 같은 온도가 되도록 충분한 시간을 주었으며 막의 공급부에서 농도분극 현상을 최소화하기 위해 교반기를 이용하여 막표면에 난류가 형성하게 하였다. 투과 실험 시간은 공급액의 농도가 일정하게 유지되도록 실험 시간은 충분히 짧게 하였다.

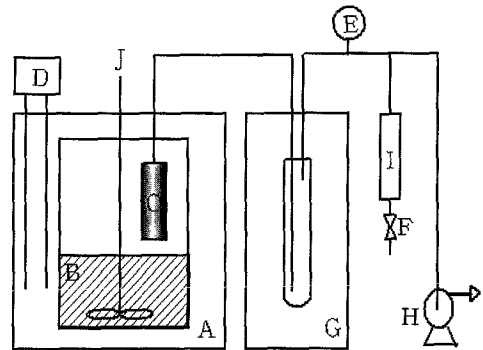


Fig. 1. Test Unit for vapor permeation process: (A) isothermal water bath (B) feed solution (C) membrane (D) temperature indicator & controller (E) digital vacuum indicator (F) valve (G) cold trap bath (H) vacuum pump (I) moisture trap (J) magnetic stirrer

#### 3-4. 증기투과(vapor permeation) 실험

##### 3-4-1. 실험장치

증기투과 실험 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 증기투과 실험장치는 투과증발의 실험장치와 동일하게 구성되었으나, 차이점은 막이 공급액에 함침되지 않는 것이다.

##### 3-4-2. 실험방법

menthol에 대해 저농도에서 30°C와 45°C에서의

투과실험을 수행하여 공급액의 농도에 따른 투과 플럭스와 선택도를 조사하였다. 같은 조건에서 운전한 투과증발 공정과 비교하였으며, 공급 탱크에 담긴 액체와 증기가 평형에 도달하고 막과 증기가 평형에 도달하도록 충분한 시간동안 방치한 후 실험을 행하였다.

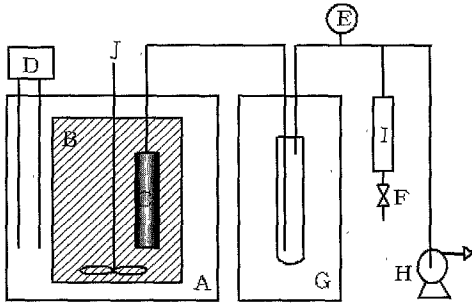


Fig. 2. Test Unit for pervaporation process: (A) isothermal water bath (B) feed solution (C) membrane (D) temperature indicator & controller (E) digital vacuum indicator (F) valve (G) cold trap bath (H) vacuum pump (I) moisture trap (J) magnetic stirrer

Table 2. Operating condition of gas chromatography

Model.	HP GC 5890 Series II
Detector type	FID
Column	HP-1 (25m×0.2mm×0.11μm)
Carrier gas	Helium, 1mℓ/min
Split mode	1:20
Injection port temp.	250℃
Detection port temp.	250℃
Column temp.	65℃(2min) to 200℃ at 10℃/minute

3-5. 분석

막을 통과한 투과물은 menthol과 물이 완벽하게 섞여있지 않은 상태이므로 회석제로서 메탄올을 일정량 가하여 주었으며, 내부 표준물질로서 anethole을 사용하였다. Menthol의 분석은 gas-chromatography 5890 series II (Hewlett Packard Co. USA)를 사용하였으며, GC 분석 조건 세부사항은 Table 2에 나타내었다. 농도를 구하기 위해 면적비(menthol/anethole) 대 menthol의 농도로서 standard curve를 산출하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 투과증발과 증기투과의 menthol 분리 성능비교

공급부 온도 30℃와 45℃에서 농도에 따른 투과증발로 증기투과를 수행하였다.

Fig. 3은 공급부 온도 30℃에서 공급부 menthol의 농도변화에 따른 menthol의 투과플럭스를 나타내는 그래프로서 농도증가에 따라 투과증발의 경우, 약  $0.017 \times 10^{-3} \pm 0.002(\text{kg/m}^2\text{hr})$ 로서 투과플럭스가 일정하였으며, 증기투과의 경우 약  $0.032 \times 10^{-3} \pm 0.005(\text{kg/m}^2\text{hr})$ 로서 일정하였다.

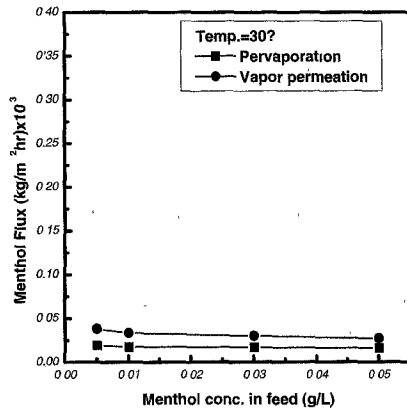


Fig. 3. Comparison of menthol permeate flux as a function of feed conc. in pervaporation and vapor permeation at 30℃

Fig. 4는 공급부의 온도가 45℃에서 공급부 menthol의 농도가 0.005, 0.01, 0.03, 0.05(g/L)일 때의 menthol의 투과플럭스를 나타내는 그래프로서, 농도에 따라 투과증발의 경우, 투과플럭스는  $0.039 \times 10^{-3}$ ,  $0.060 \times 10^{-3}$ ,  $0.089 \times 10^{-3}$ ,  $0.144 \times 10^{-3}(\text{kg/m}^2\text{hr})$ 였고, 증기투과 경우는  $0.077 \times 10^{-3}$ ,  $0.088 \times 10^{-3}$ ,  $0.197 \times 10^{-3}$ ,  $0.297 \times 10^{-3}(\text{kg/m}^2\text{hr})$ 로서 농도증가에 따라 증가하였다.

이와 같이 30℃와 45℃의 투과양상이 다른 것은 menthol의 녹는점이 41.8℃이므로, 녹는점 이하의 온도인 30℃에서는 menthol이 막에 흡착·확산·증발과 같은 일련의 과정에서 막 표면에서 농도분극이 생겨 과포화로 인한 제결정화 현상으로 일종의 fouling을 초래하여 menthol 투과량이 일정한 것으로 판단된다.

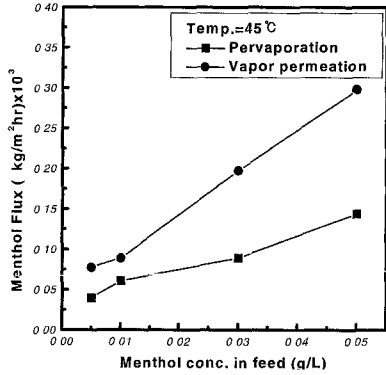


Fig. 4. Comparison of menthol permeate flux as a function of feed conc. in pervaporation and vapor permeation at 45°C

Fig. 5는 공급부의 온도가 30°C에서 공급부 menthol의 농도가 0.005, 0.01, 0.03, 0.05(g/L)일 때의 menthol의 분리계수를 나타낸 그래프이다. 농도 증가에 따라 투과증발의 경우, 20.2, 9.6, 3.2, 1.9의 수치를 나타냈으며, 증기투과에 경우에는 39.7, 18.6, 5.6, 3.2로서, 투과증발과 증기투과 모두 농도 증가에 따라 분리계수가 감소함을 보였다.

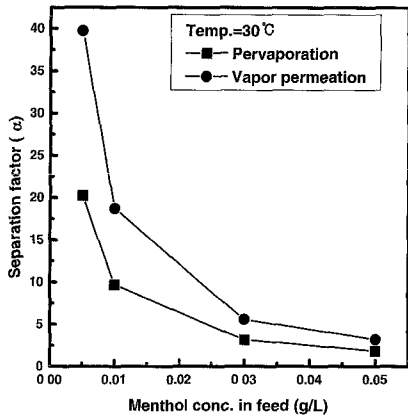


Fig. 5. Dependence of menthol separation factor as a function of feed conc. in pervaporation and vapor permeation at 30°C

Fig. 6은 공급부의 온도가 45°C에서 공급부 menthol의 농도가 0.005, 0.01, 0.03, 0.05(g/L)일 때의 menthol의 분리계수를 나타낸 그래프로서, 투과증발의 경우에는 20.7, 15.8, 7.6, 7.3의 수치를 나타냈으며, 증기투과에 경우도 40.5, 23.3, 17.8, 16.1

로서 분리계수가 감소함을 보였다. 이러한 분리계수의 감소는 공급부에서의 농도 증가에 따라 flavor화합물의 활동도계수가 감소하기 때문이며, 이와같은 이유외에도, 고분자 막의 경우 flavor화합물이 막에 흡착함에 따라 flavor에 대한 막의 친화력 커지므로 막이 부풀어 오르게 된다. 그러므로, 부풀어 오른 공간을 통해 크기가 작은 물 입자가 쉽게 투과 할 수 있게 되므로, 분리계수가 감소하게 된다[9].

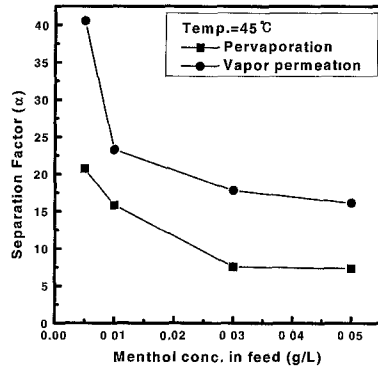


Fig. 6. Dependence of menthol separation factor as a function of feed conc. in pervaporation and vapor permeation at 45°C

## 5. 결론

본 연구에서는 다공성 지지체인 알루미늄막 표면에 silane coupling agent로 코팅함으로써 막 표면에 소수성을 부여하였으며, 소수성막을 제조하였으며, menthol 수용액으로부터 menthol을 분리하기 위해 투과증발과 증기투과를 수행하였다.

공급부의 온도 30°C에서는 공급부의 menthol 농도를 0.005(g/L)부터 0.05(g/L)까지 변화시키면서 투과증발과 증기투과를 수행한 결과, menthol의 투과플럭스는 모두 일정한 양상을 나타냈으며, 증기투과에서의 menthol의 투과플럭스가 투과증발에 비해 약 88%정도 높은 수치를 나타냈다 분리계수 또한 증기투과 공정이 투과증발에 비해 약 2배 정도 우수함을 나타내었다. 마찬가지로 공급부의 온도 45°C에서도 공급부 menthol의 농도에 따라 투과플럭스, 분리계수도 증기투과가 투과증발에 비해 약 2배 높은 수치를 나타냈다.

소수성 무기막을 이용하여 menthol/water 혼합물로부터 menthol을 분리할 경우, 증기투과 공정이 투과증발보다 우수함을 알 수 있으며, 식물세포 배양이나 원식물체로부터 menthol을 회수하는데 있어서 일반적으로 사용되는 기존 방법들의 단점을 보완하여 회수를 할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

## 6. 참고문헌

- [1] B. J. Cass, F. Schade, C. W. Robinson, J. E. Thompson, R. L. Lagge, "Production of tomato flavor volatiles from a crude enzyme preparation using a hollow-fiber reactor", *Biotech and Bioeng.*, Vol. 67, No. 3, pp.372-377, 2000
- [2] E. R. Park, H. J. Lee, M. Y. Lee and K. S. Kim, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29(4), pp.641-647, 1997
- [3] S. C. Park, G. H. Cho., *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 1194, pp.411-419, 1996
- [4] C. H. Lim, S. C. Park, M. G. Shin, and G. H. Cho, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 13(1), pp.1-5, 1998
- [5] N. Rajagopalan and M. Cheryan, "Pervaporation of grape juice aroma", *J. Membr. Sci.*, 104, pp.243, 1995
- [6] J. Borjesson, H.O.E. Karlsson, G. Tragardh, "Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance", *J. Membr. Sci.*, 119, pp.229, 1996
- [7] M. Mauz, K. Kimmerle, and D. F. Hulser, "Concentration of native etheric oil aroma compounds by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, 118, pp.145, 1996
- [8] A. Baudot and M. Marin, "Dairy aroma compounds recovery by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, 120, pp.207, 1996
- [9] P. Sampranpiboon, R. Jiratananon, D. Uttapap, X. Feng, R. Y. M. Huang, "Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane(POMS) and polydimethyl siloxane(PDMS) membranes", *J. Membr. Sci.*, 174, pp.55, 2000