

단 신

Pervaporation 공정 Scale-up에 있어서의 분리막 표면적의 계산방법

최영국·이수복·이철호

한국화학연구소 화학공학부
(1988년 8월 6일 접수, 1988년 12월 12일 채택)

A Method for Calculation of Membrane Surface Area in Scale-up of Pervaporation Process

Young-Kook Choi, Soo-Bok Lee, and Choul-Ho Lee

Department of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology
(Received 6 August 1988; accepted 12 December 1988)

요 약

이성분 혼합물의 pervaporation에 있어서, 실험실적 규모로 측정된 공급액 조성에 따른 투과액 조성 변화 및 투과속도 변화 자료를 이용하여 scale-up시에 필요로 하는 분리막 표면적과 투과액의 평균 농도를 산출할 수 있는 방법을 제안하였다.

Abstract—In pervaporation of binary mixtures, a method has been proposed for the calculations of membrane surface area and average permeate composition when scaling up. For the method required are data on permeate composition and permeate flux measured as a function of feed composition in laboratory-scale experiments.

1. 서 론

Pervaporation막 분리는 보통의 증류로 분리 불가능한 공비혼합물, 비점차가 작은 이성체 혼합물 및 열에 약한 화합물의 분리, 정제에 커다란 응용 가능성이 있다. 세계적으로 이들 분야의 pervaporation에 관한 연구가 매우 활발하여 많은 논문과 특허가 발표되고 있다.

유기물 수용액 특히 알콜 수용액의 pervaporation에 의한 분리는 세계적으로 이미 상업화 단계에 들어섰다. 서독 GFT사가 개발한 pervaporation 공정은 에탄올 농도 95% 정도의 공비혼합물을 무수 알콜화하는 것으로 기존의 공비 증류에 비해 대단히 경제적인 것

로 평가되고 있다[1-3].

Pervaporation 분리막의 특성은 분리성능(분리계수)과 투과속도(flux)로 표현할 수 있다. Pervaporation 분리막의 분리 능력은 이들 두 종속변수(분리계수와 투과속도)를 실험실적 규모로 측정하여 그 가치를 평가할 수 있다. 측정된 분리 능력으로부터 분리막이 상업적으로 이용 가능하다고 판단되어, 이를 상업적 규모로 scale-up해야 할 때에 가장 중요한 것은 scale-up시에 필요로 하는 분리막의 표면적을 산출하는 것이다. 본 단신에서는 pervaporation 공정에 있어서, 실험실적 규모로 측정된 분리성능과 투과속도로부터 scale-up시에 필요로 하는 분리막의 표면적을 산출할 수 있는 이론적 계산방법을 제시하고자 한다.

2. Modeling

2-1. 분리성능 및 투과속도

Pervaporation에 있어서 분리막 고유의 분리성능 및 투과속도는 실험으로 결정해야 한다. 현재 상업화 단계에 있는 pervaporation 공정은 물-알콜 혼합물 분리를 비롯한 유기물 수용액 분리에 관한 것이므로, 아래에 물-에탄올 혼합물의 이성분 용액을 예로 들어 설명한다. 실험실적 규모의 pervaporation 장치에서 공급측(feed측)의 에탄올 농도를 변화시키면서, 투과측(permeate측)의 에탄올 농도와 투과속도를 측정하면 Fig. 1과 같은 분리능력 곡선을 얻을 수 있다. 이때 공급측의 온도와 permeate측의 압력은 일정하게 유지된다고 가정한다.

실험으로 측정된 공급액의 선택투과성이 큰 물질 (Fig. 1의 경우는 물) (x)에 따른 투과액의 선택투과성이 큰 물질농도(y)와 투과속도(z) 자료로부터 regression analysis에 의하여 이들 사이의 관계를 가장 적절하게 표현할 수 있는 함수 $y=f(x)$ 와 $z=g(x)$ 를 구할 수 있다. 이와같이 하여 얻어진 $y=f(x)$ 와 $z=g(x)$ 로부터 scale-up시에 필요로 하는 분리막의 표면적을 산출할 수 있는 이론적 계산방법을 제시하는 것이 본 단신의 목적이다.

2-2. Pervaporation의 modeling

Fig. 2에 pervaporation의 평판 분리막 module을

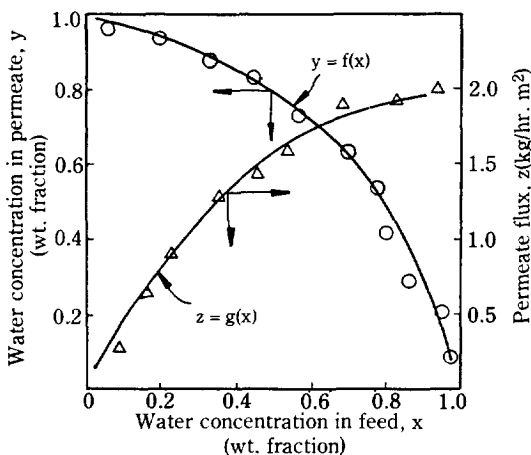


Fig. 1. An example of separation curve for pervaporation.

(○&△: experimental data, —: results of regression analysis)

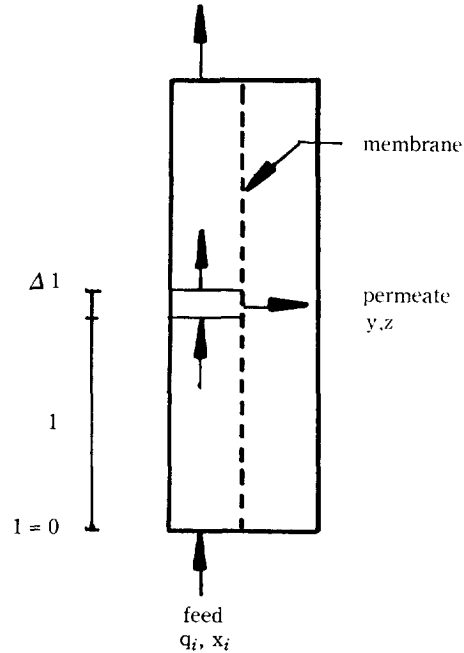


Fig. 2. Schematic diagram of pervaporation module.

개략적으로 도시한다. 1은 폭이 W(중공사 module인 경우, $W=\pi dn$)인 분리막의 길이를 나타내며, q는 공급액 유량(kg/hr)을 나타낸다. 하첨자 i는 초기상태를 의미한다. 이하의 내용은 평판과 중공사 module 모두에 적용 가능하다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이, 분리막의 길이 1의 변화에 따라 해당하는 분리막에 대한 공급액 유량 및 조성이 변화하고 결과적으로 투과액의 투과속도 및 조성이 달라지게 된다. 이를 설명하기 위한 미분방정식을 아래에 유도한다.

Fig. 2에 표시한 미세구간 Δl 주위의 총괄 물질수지는 다음과 같다.

$$q|_{l=1} - q|_{l=1+\Delta l} - z \cdot \Delta l \cdot W = 0 \quad (1)$$

식 (1)로부터 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{1}{W} \cdot \frac{dq}{dl} = z \quad (2)$$

식 (2)의 초기조건은 $l=0$ 일 때, $q=q_i$ 와 $z=g(x_i)$ 이다. 또한, 선택투과성이 큰 물질에 대한 물질수지는,

$$q \cdot x|_{l=1} - q \cdot x|_{l=1+\Delta l} - y \cdot z \cdot \Delta l \cdot W = 0 \quad (3)$$

과 같고, 이로부터 다음과 같은 관계식을 얻는다.

$$-\frac{1}{W} \frac{d(qx)}{dl} = y \cdot z \quad (4)$$

식 (4)의 초기조건은 $l=0$ 일 때, $q=q_i$, $y=f(x_i)$ 및 $z=g(x_i)$ 이다.

상기의 식 (2)와 (4)가 분리막 표면적과 투과속도 및 공급액과 투과액의 조성과를 관계시켜 주는 지배방정식이 된다.

3. 분리막 표면적 및 투과액 평균농도

상기의 식 (2)와 (4)로부터 분리막 표면적 및 투과액의 평균농도를 산출할 수 있는 관계식을 전개한다.

식 (2)와 (4)로부터 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$dq = \frac{d(qx)}{y} \quad (5)$$

$$y dq = x dq + q dx \quad (6)$$

$$\therefore \frac{dq}{q} = \frac{dx}{(y-x)} \quad (7)$$

식 (7)을 초기조건을 이용하여 적분하면,

$$q = q_i \cdot \exp \left[\int_{x_i}^x \frac{dx}{(y-x)} \right] \quad (8)$$

을 얻는다.

이 식 (8)을 식 (7)에 대입하면,

$$dq = q_i \exp \left[\int_{x_i}^x \frac{dx}{(y-x)} \right] \cdot \frac{dx}{(y-x)} \quad (9)$$

이 얻어지고, 이것을 식 (2)에 대입하면 아래와 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$- \frac{q_i}{W} \exp \left[\int_{x_i}^x \frac{dx}{(y-x)} \right] \cdot \frac{dx}{(y-x) \cdot z} = dl \quad (10)$$

식 (10)을 적분하면, 필요 분리막 길이, 즉 표면적을 산출할 수 있는 식 (11)을 유도할 수 있다.

$$l = \frac{q_i}{W} \int_{x_i}^{x_f} \exp \left[\int_{x_i}^x \frac{dx}{(y-x)} \right] \cdot \frac{dx}{(y-x) \cdot z} \quad (11)$$

공급액 조성과 투과액 조성 및 투과속도와와의 관계식 $y=f(x)$ 와 $z=g(x)$ 를 실험으로 결정할 수 있으면, scale-up시에 필요로 하는 분리막 표면적을 식 (11)을 이용하여 analytical 또는 numerical 방법으로 산출할 수 있다.

또한, 분리막을 통과한 투과액의 평균농도를 아는 것은 scale-up시 공정 및 장치설계에 있어서 매우 중요한 일이다. 투과액 평균농도(\bar{y})는 분리막의 전체길이를 L 이라고 하면 다음과 같은 식으로 정의할 수 있다.

$$\bar{y} = \int_0^L \frac{y dl}{L} \quad (12)$$

식 (12)에 식 (10)을 대입하여 정리하면,

$$\bar{y} = \frac{q_i}{WL} \int_{x_i}^{x_f} \exp \left[\int_{x_i}^x \frac{dx}{(y-x)} \right] \cdot \frac{y}{(y-x) \cdot z} dx \quad (13)$$

이 얻어진다. 여기서 x_f 는 공급액의 분리막 module을 빠져 나갈 때의 선택투과성이 큰 물질의 조성이다. 이 식 (13)으로부터 분리막을 통과한 투과액의 평균농도를 계산할 수 있다.

이상의 이론전개에 있어서, module내의 공급액 온도 및 투과측의 압력이 일정하고, 분리막 길이 방향으로는 공급액의 농도변화가 없다고 가정하였다.

NOMENCLATURE

- d : diameter of a hollow fiber (m)
- L : total membrane length (m)
- l : membrane length (m)
- n : number of hollow fibers
- q : mass flow rate of feed (kg/hr)
- q_i : mass flow rate of feed at the inlet of pervaporation module (kg/hr)
- W : membrane width, equivalent to πnd for hollow-fiber module (m)
- x : concentration of more selective permeable component in feed (wt. fraction)
- x_f : concentration of more selective permeable component in feed at the outlet of pervaporation module (wt. fraction)
- x_i : concentration of more selective permeable component in feed at the inlet of pervaporation module (wt. fraction)
- y : concentration of more selective permeable component in permeate (wt. fraction)
- \bar{y} : average permeate concentration of more selective permeable component (wt. fraction)
- z : permeate flux (kg/hr.m²)
- Δl : differential increment of membrane length (m)

REFERENCES

1. Sodeck, G.: Proceeding of First International Conference on Pervaporation Process in the Chemical Industry, Atlanta, Georgia, Feb., 23-26 (1986).
2. Bruschke, H. E., Tusel, G.F., and Rautenbach, R.: "Pervaporation Membranes. Application in the Chemical Process Industry", *American Chem. Soc. Symposium*, 467 (1985).
3. Pervaporation法のの現状と問題點, 日本化学工学 Symposium Series 14, 昭和 62年, 化学工学協會 膜分離技術研究會.