

## 단 신

# KRICT Pervaporation 분리막

최영국·김광제·이수복

한국화학연구소 화학공학연구부  
(1989년 3월 23일 접수, 1989년 7월 18일 채택)

## KRICT Pervaporation Membrane

Young-Kook Choi, Kwang-Je Kim, and Soo-Bok Lee

Department of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O.Box 9, Daedug-Danji, Chung-Nam, Korea  
(Received 23 March 1989; accepted 18 July 1989)

### 요 약

물에 대하여 극히 우수한 선택적 투과율을 보이는 pervaporation 분리막을 소개하였다. 에탄올 농도 90 wt% 이상의 에탄올-물 혼합물 분리에 있어서 이 분리막의 분리계수는 50 이상이었고, 투과액 투과속도는 0-0.4 l/hr·m<sup>2</sup>이었다. 이 막을 이용한 pervaporation 공정으로 93 wt% 에탄올 수용액으로부터 360 kg/hr의 무수 에탄올을 생산하기 위해서 필요로 하는 분리막 표면적은 163 m<sup>2</sup>, 이때의 투과액의 에탄올 평균 농도는 13.5 wt%로 산출되었다. 이 pervaporation 공정과 벤젠 추출 공비 증류 공정의 에너지 비용을 비교하였다. 그 결과, pervaporation 공정의 에너지 비용이 벤젠 추출 공정의 1/5 정도에 불과함을 확인할 수 있었다.

**Abstract**—A PVA pervaporation membrane, which has preferential selectivity for water, was introduced. For the separation of ethanol-water mixtures above 90 wt% of ethanol, the membrane exhibited selectivity above 50 and permeability of 0-0.4 l/hr·m<sup>2</sup>. The membrane surface area required for the production of 360 kg/hr absolute ethanol from 93 wt% ethanol-water mixture by the pervaporation process using the membrane was estimated as 163 m<sup>2</sup>. In this case, the average ethanol concentration was calculated as 13.5 wt%. The energy cost of pervaporation process was compared with that of azeotropic distillation process using benzene as an entrainer. As a result, it is confirmed that the energy cost of pervaporation process is merely 1/5 of that of azeotropic distillation process.

### 1. 서 론

Pervaporation에 의한 액체 혼합물의 분리는 1950년대 후반부터 연구가 진행되어 왔지만 당시에는 실용화 가능성이 보이지 않아 연구를 중단하게 되었다. 그 이유는 실용성있는 pervaporation 분리막의 개발이 거의 불가능하였기 때문이다. 1970년대에 들어, 비점차가 작거나, 휘발성의 차이가 거의 없는 성분으로 구

성된 혼합액 및 공비 혼합물의 분리에 응용 가능성이 매우 크다는 점에 유의하여 유럽 등지에서 정력적으로 연구 개발 활동이 이루어져 현재에 이르고 있다.

현재 상업화된 pervaporation 분리막은 1980년대 초에 서독 GFT사가 개발한 것으로, 이 분리막은 물에 대하여 극히 높은 투과율과 유기용매에 대하여 낮은 투과율을 보인다[1, 2]. 최근 일반적인 유기용매, 예로는 알콜류, 케톤류, 에테르류, 에스테르류 등을 화학공

정에 사용하는 경우에 극히 높은 순도를 요구하는 경우가 많지만, 대부분의 용매는 물과 공기 혼합물을 형성하여 단순한 증류로 분리가 불가능하고, 에너지 비용이 훨씬 높은 공기 증류법으로 분리하고 있다. 서독 GFT사의 분리막을 이용한 pervaporation 분리는 유기화합물 수용액을 고순도화하는 데 기존 공기 증류법에 비하여 투자비와 에너지 소모량을 대폭 절감할 수 있는 획기적인 것으로 평가되고 있다.

이에 착안하여 본 연구팀은 2-3년전부터 서독 GFT사에 상응하는 pervaporation 분리막 개발을 목표로 하여 연구를 진행시켜 왔다. 그 결과, 물에 대한 선택적 투과율이 극히 높은 분리막을 개발하게 되었고, 이를 에탄올-물 혼합물 분리에 적용시켜 서독 GFT사의 pervaporation 분리막과 대등한 분리계수와 투과속도를 나타냄을 확인하였다.

본 고에서는 한국화학연구소 본 연구팀이 개발한 pervaporation 분리막의 분리 성능 특성을 소개하고, 이를 에탄올 수용액계의 에탄올 고순도 분리 정제에 적용시킬 경우에 기존 공기 증류 공정과 비교하여 경제성을 검토해 보고자 한다.

## 2. 분리막 제조

본 연구에서 개발한 분리막의 주성분은 PVA(Poly Vinyl Alcohol)이며, 그 제조방법은 국내 특허출원번호 88-10879[3]에 상세히 기술되어 있으므로 본 고에서는 생략한다.

## 3. 분리막 특성 조사 실험

제조된 분리막의 pervaporation 특성 조사 실험은 에탄올 수용액을 대상으로 하여 이미 본 연구팀이 화학공학지에 발표한 논문[4]의 실험장치와 실험방법으로 수행하였다.

## 4. 분리막의 pervaporation 특성

본 연구팀이 개발한 분리막을 편의상 KRICT 막이라고 칭하기로 한다. Fig. 1에 에탄올-물 혼합물의 기액 평형 곡선 및 KRICT 막과 GFT 막의 각각에 대한 에탄올 농도에 따른 투과액(permeate) 중의 에탄올 농도변화를 나타낸다. 기액 평형 곡선은 달리 분리막의 성능 곡선이 대각선 아래에 나타나는 것을 선택적 투과율이 에탄올보다 물이 크다는 것을 의미한다. GFT 막이나 KRICT 막 모두 분리능력이 매우 우수함을 알 수 있다. GFT 막은 저농도 에탄올 수용액(70 mole% 이하)에 대해서는 분리능력이 저하되지만

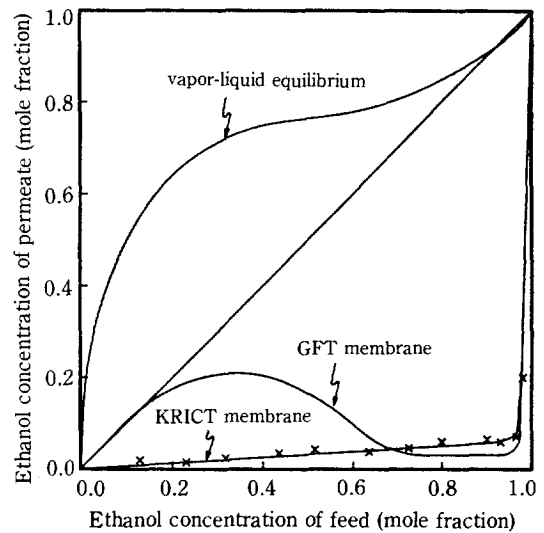


Fig. 1. Separation curve of KRICT membrane for pervaporation of ethanol-water mixtures. (Temperature; 65°C, Permeate pressure; 5 mmHg absolute)

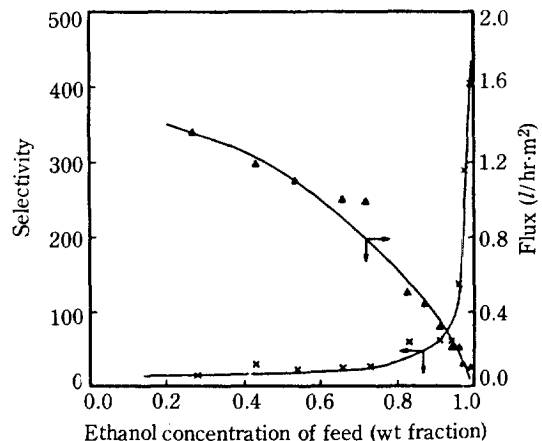


Fig. 2. Selectivity & flux of KRICT membrane for pervaporation of ethanol-water mixtures. (Temperature; 65°C, Permeate pressure; 5 mmHg absolute)

KRICT 막은 전 농도에 대하여 거의 일정하다. 그러나, 70 mole% 이상의 농도에 대해서는 KRICT 막의 분리능력이 GFT 막에 비하여 약간 떨어진다.

Fig. 2에 KRICT 막의 에탄올 수용액에 대한 분리계수(selectivity)와 투과속도(flux)를 도시한다. 에탄올 농도 90 wt% 이상에서는 KRICT 막의 분리계수는 50 이상이고, 투과속도는 0-0.4 l/hr·m<sup>2</sup> 정도임을 알 수 있다.



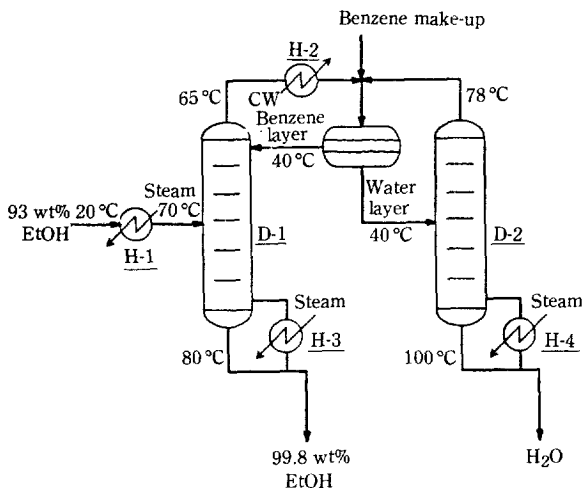


Fig. 4. Flow diagram of azeotropic distillation process for the production of absolute alcohol.

Table 2. Energy consumption of azeotropic distillation process using benzene as an entrainer

Energy source Equipment	Steam	
	kcal/hr	kg/hr*
H-1	19,470	38.9
H-3	336,940	673.9
H-4	5,400	10.8
Total	361,810	723.6

\*Latent heat of steam = 500 kcal/hr.

pervaporation 공정의 에너지 비용은 1,576원/hr 이고 벤젠 추출 공비 증류 공정의 에너지 비용은 7,241 원/hr 이다. 따라서, pervaporation 공정의 에너지 비용이 벤젠 추출 공정의 1/5 정도에 불과하다는 것을 확인할 수 있다. 본 연구팀이 개발한 분리막을 이용하는 pervaporation 공정은 기존 벤젠 추출 공비 증류 공정에 비하여 에너지 비용을 대폭 절감할 수 있는 획기적인 공정이라고 할 수 있다.

## 7. 결 론

본 연구팀이 개발한 KRICT 막의 pervaporation 분리성능이 세계에서 유일하게 상업화된 서독 GFT 사의 GFT 막에 상응하였다. KRICT 막은 물을 극히 선택적으로 투과시켜 에탄올 농도 90% 이상의 에탄올-물 혼합물에 대하여 50 이상의 분리계수를 보였고, 이때의 투과액 투과속도는 0-0.4 l/hr·m<sup>2</sup> 정도이었다.

이미 발표한 계산방법에 의하여 KRICT 막을 이용하는 pervaporation 공정으로 360 kg/hr의 무수 에탄올을 생산하는 경우에 필요로 하는 분리막 표면적은 163 m<sup>2</sup> 정도임을 산출할 수 있었으며, 이 경우의 투과액 중의 에탄올 평균 농도는 13.5 wt%로 나타났다. 93 wt% 에탄올 수용액으로부터 무수 에탄올을 생산할 때의 pervaporation 공정과 기존 벤젠 추출 공정 각각에 대한 에너지 비용을 비교 검토하였는데, 그 결과 pervaporation 공정의 에너지 비용이 기존 벤젠 추출 공정의 1/5 정도에 불과함을 확인할 수 있었다.

이와 같이 우수한 pervaporation 분리성능을 갖는 KRICT 막이 상업화되어 산업적으로 이용될 수 있길 기대한다. 본문에서 예로든 알콜 수용액 뿐만 아니라 많은 유기화합물 수용액 분리에 적용할 수 있을 것으로 예상된다.

## NOMENCLATURE

- A : membrane surface area [m<sup>2</sup>]  
 $q_i$  : flow rate of feed at the inlet of pervaporation module [kg/hr]  
 $x$  : concentration of water in feed [wt fraction]  
 $x_f$  : concentration of water in feed at the outlet of pervaporation module [wt fraction]  
 $x_i$  : concentration of water in feed at the inlet of pervaporation module [wt fraction]  
 $y$  : concentration of water in permeate [wt fraction]  
 $\bar{y}$  : average concentration of water in permeate [wt fraction]  
 $z$  : permeate flux [kg/hr·m<sup>2</sup>]

## REFERENCES

- Bruschke, H.E., Tusel, G.F., and Rautenbach, R.: "Pervaporation Membranes. Application in the Chemical Process Industry", American Chem. Soc. Symp., 467 (1985).
- Pervaporation 法の 現状と問題點, 日本化學工學 Symposium Series 14, 昭和 62年, 化學工學協會 膜分離技術研究會.
- 이수복, 최영국: "폴리비닐 알콜계 선택적 침투 기화막의 제조방법", 출원번호 88-10879, 특허청 (1988).
- 김범식, 이수복, 이철호: 화학공학, 26(5), 467 (1988).
- 최영국, 이수복, 이철호: 화학공학, 27(1), 120 (1989)
- 한국화학연구소: "에탄올 추출 증류에 관한 연구", KRICT 보고서 (1987).