

고분자막을 통한 유기액체 혼합물의 투과증발분리

이 영 무

서론

합성고분자막을 통한 유기액체혼합물의 분리는 1950년대에 미국 American Oil Company의 Binning 등에 의해 처음으로 행해졌다.¹⁻³ 그 당시 가능한 막소재인 폴리에틸렌이 우수한 선택도를 가졌음에도 투과속도가 낮은 관계로 이 공정은 상업적 규모로 확대되지 못했다. 또한 투과증발공정이 실용화되지 못한 다른 주원인은 막소재의 공핍이었다. 따라서 그후 막연구는 역삼투, 한외여과 및 전기투석법을 이용한 분리공정에 집중되었다.⁴⁻⁶ 이들 공정들은 그후 모두 상업적 단위로 개발되었으나 유기액체혼합물의 분리는 가능하지 못했다. 오늘날 특정한 분리공정에 이용될 막의 재단이 가능하고 증공사나 복합막(composite membrane)의 출현 등으로 막을 이용한 유기혼합물의 분리에 새로운 관심이 쏟아지게 되었다. 특히 유럽과 미국에서 정력적으로 연구가 행해졌다. 그 중에서 서독의 GFT사에서는 1986년 세계에서 선구적으로 에탄올수용액의 탈수분리에 성공하여 투과증발막을 제조하기 시작했다.⁷ 이 외에도 유기용제와 물 혼합물중 투과증발분리법을 이용한 탈용매공정도 상업화에 가까운 정도가 되었다.

재래식 유기액체혼합물의 분리공정들은 주된 에너지 소비원이며 아울러 여러가지 특별한 문제점들을 안고 있다. 막분리공정을 이용하면 다음 세가지 화합물들을 분리하는데 장점이 있는데 그것들은 (1) 에너지 소비가 매우 높으며 공비혼합점으로 인해 분리에 제한을 받는 물질, (2) 유사한 비점을 갖는 화합물의 혼합물, (3) 열에 민감한 혼합물 등으로, 이들을 분리하는데 특별한 관심을 기울이고 있다. 막분리 시스템의 장점은 저렴한 운용비와 간단한 운영으로 증류 등 기타 재래식 공정보다 낮은 온도에서 작동할 수 있는 것이다. 유기혼합물의 분리는 공급액의 화학적 성질의 차에 기인한다. 막재료인 고분자와 하나 또는 그 이상의 공급액 성분들의 화학적 친화성이 그 성분들의 선택수축을 초래하고 결국 막을 투과할 수 있도록 한다.

본 고에서는 액체혼합물의 막분리공정 중 투과증발법을 이용한 공정에 대해 기술하고 이 분야의 최신 동향을 알아보고자 한다.

분리공정과 메카니즘

투과증발(pervaporation)이란 투과(permeation)와 증발(evaporation)이란 두 단어가 합성된 말

Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Polymer Membranes

한양대학교 공과대학 공업화학과 (Young Moo Lee, Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea)

이다. 투과증발법은 고분자막에 선택수착하여 액체혼합물 중 하나 또는 그 이상의 성분들이 막을 통해 확산되고 막의 다른 편에서 증발되는 분리공정이다. 선택수착과 확산은 액체와 막과의 상호작용을 유발하며 고진공을 걸어 증발되므로 막의 하부에서는 농도가 거의 영에 가깝게 된다고 알려져 있다.

투과증발 unit를 이용해 벤젠을 분리할 때 이상적인 분리와 실제 분리에서의 차이를 Fig. 1에 나타내었다. 막모듈은 평판막⁸이나 또는 막표면적대 부피가 큰 중공사막⁹을 사용하고 있다. 공급액은 액체상태로 막모듈에 들어가며 투과액은 막의 하부에서 기체 또는 증기상태로 제거된다. 투과증발공정 데이터를 평가하는데 사용되는 두가지 인자들은 1) 투과유속, $J(\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 과 2) 선택도 계수 α 로서, $\alpha = (Y_A / Y_B) / (X_A / X_B)$ 이며 여기서 X_A, X_B, Y_A, Y_B 는 각각 공급액과 투과액 성분 A, B의 중량분율이다.

본 고에서는 우선 투과 메카니즘에 대해 살펴보고 고분자 막-액 상호작용에 대해 살펴보기로 한다. 비다공질막(균질막)을 통한 액체투과 메카니즘은 다음 세 단계로 구분된다.^{1~3,10~14}

1) 막과 액의 계면에서 막에 의해 투과하는 액체분자들의 흡착,

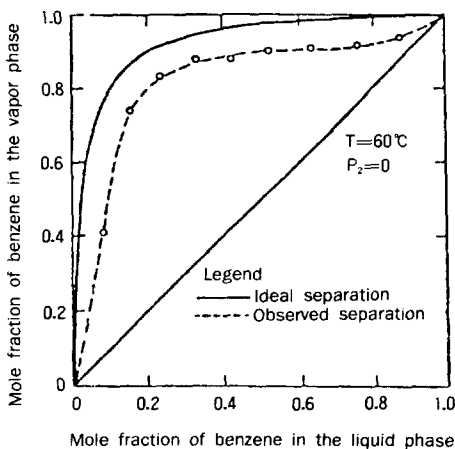


Fig. 1. Deviation of degree of separation from ideal separation.

2) 액체분자들의 막을 통한 확산과,

3) 진공 또는 담체기체에 의해 막하부에서 증발된 분자들의 제거등이다. 많은 연구자들은 바로 이 세번째 단계를 속도결정단계로 생각하고 있다. 투과증발공정에서 투과의 원동력은 막의 하부로부터 투과액을 제거함으로 생기는 막단면을 통한 화학포텐셜구배이다. 따라서 막내의 확산은 화학포텐셜의 편재구배에 기인한다.¹¹

비다공질 막의 경우 확산투과가 지배하며 점성흐름이 제한된다. 막을 통한 정상상태 확산거동은 Fick's 제일법칙을 적용하여 표시한다. 그러나 이 관계가 성립할 경우는 순수화합물의 투과증발을 연구할 때 혹은 용매A-용매B/막계간에 이상성의 가정, 즉 액체내에서, 또는 막을 투과할 때 확산되는 두 용매 사이에 상호작용이 작다는 가정이 유효할 경우이다.

액-막 상호작용 : 투과계수와 선택도에의 영향

전술했듯이 투과증발공정은 이성분계 액체혼합물로부터 한 화합물을 선택적으로 수착시켜 확산시키는데 이점이 있다. 이러한 장점이 증류와 같은 제레식 분리공정의 증기-액 평형 곡선의 변화를 초래한다. 즉 막을 통해 유기물이 통과하게 되면 고분자 물질인 막을 가소화시켜 팽윤되는 결과가 된다. 이러한 막의 팽윤은 확산계수를 증가시키며 결과적으로 투과물의 유량을 증가시킨다. 이 경우 막의 팽윤은 대체로 막의 선택성을 감소시킨다. 이 효과는 다음 Fig. 2에서와 같이 이소프로필알코올-물/셀로판계에서 볼 수 있다. 이 경우 셀로판막은 물함량이 증가함에 따라 팽윤하게 된다. 결국 막의 투과성은 팽윤도가 증가함에 따라 증가하며 선택도는 감소한다. 그러나 공급액중에서 A성분(선택투과증발되는 성분)의 농도가 감소하면 막내에 A의 농도구배가 감소하게 되어 결국 A의 유량이 감소하게 된다. 그러나 B 성분은 다른 액-막 상호작용을 일으키게 된다.

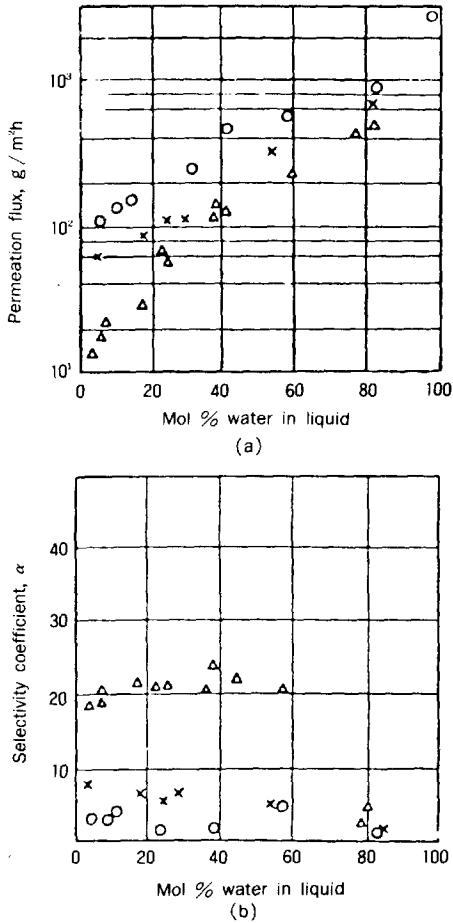


Fig. 2. (a) Rate of permeation of isopropanol-water mixtures through cellophane membranes, $T_P=60^\circ\text{C}$, $P_2=2666\text{ N/m}^2$ (20 torr). (b) Selectivity of cellophane membranes toward isopropanol-water mixtures. Δ : Unswollen membrane; \circ : membrane swollen in water; \times : membrane swollen in water-isopropanol.

일반적으로 공급액중 B 성분의 농도가 증가하더라도 B의 막에 대한 수착은 증가하지 않는다. 따라서 A의 농도가 공급액 내에서 감소함에 따라 투과증발공정의 선택도는 증가하게 된다.^{15-17,23}

막 재질의 선택

특정 유기액체분리에 이용되는 막을 선택하거나 재단하는 것이 이 분리공정을 실용화하여 산업적으로 응용가능한 선택도와 유량을 얻는데 주된 인자들 중 하나이다.

막과 이성분계 혼합물 중 한 용매와의 화학적 친화성은 선택수착과 투과에 깊은 관계가 있다. 그러나 막을 선택하는데는 이 친화성이 너무 크면 투과하는 용매가 막을 용해시켜서 결국 분해하게 된다.

과거에 투과증발연구는 두가지 종류의 막에 집중되었는데 그것은 화학적으로 불활성인 막과 극성인 막이다. 화학적 불활성막은 주로 올리핀계 (PE, PP)나 PTFE같은 대칭 반복단위를 갖는 고분자막 등이다. 이러한 막들의 투과증발속도와 선택성은 화학적 성질보다는 크기와 형태에 더 관련이 있는 것 같다. 최근 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에테르 혹은 폴리알콜등 극성고분자막들이 이용되는데 이 경우는 투과속도와 선택성이 액-막 상호작용에 의존한다.^{8,17,21,22,26,44} 또한 IPN 하전막에 대해서도 보고되고 있다.⁴⁵

Zhu등은 물에 대한 확산계수는 극성막내의 물의 농도에 비례하나 소수성막에서는 일정하고 친수성막에서는 농도에 반비례한다고 보고하였다. 또한 복합막에 대해 폴리스폰(PSF)이 안정한 지지 기질로 작용함을 알았다.¹¹ Li와 Long등은 소수성막을 통한 투과는 물이나 메탄올 같은 친수성 액체들보다 탄화수소들이 더욱 빨리 통과함을 알았다.²⁵ 그러나 이같은 투과속도효과는 PET (Mylar)와 같은 좀 더 친수성인 필름을 사용하면 반대로 된다.

분리는 용해도, 크기, 형태 등의 차에 의해 이루어질 수 있다. 투과액-막과의 상호작용을 좀 더 정성적으로 이해하기 위해서 용해도파라메타 이론이 사용된다. 그러나 이 이론을 사용하는데 몇 가지 제약이 있다면 혼합과정에서의 에너지적 인자만 고려하였고 엔트로피 효과는 무시되었다는 것이다. 이같은 단점들이 있음에도 불구하고 용해도파라메타 이론은 이용하기가 쉽고 상호작용 현상을 추정하는데 우선 도움이 된다.^{9,11,25,28}

Mulder등은 용해도파라메타법²⁶을 이용하여 크실렌 이성질체들과 셀룰로오즈 에스테르와의 상호작용을 조사하였다. Lloyd등²⁴은 용매 A, B

와 막 m 과의 선택수착의 한 방법으로 $\Delta A_m / \Delta B_m$ 을 취하여 막재료 선택법으로 사용하였다. 또한 고분자막재료 선택법으로 표면 열역학 또는 선택수착법이 이용될 수 있다.^{13,14}

높은 표면적/부피비를 갖는 증공사막 시스템들이 개발됨에 따라 낮은 유량을 갖는 분리공정들에 관심을 새롭게 하였다. 투과증발공정에서 비대칭 및 복합막을 사용하면 보다 나은 기계적 안정성을 가질 수 있으며 얇은 표면층을 가지므로 투과유량 또한 증가될 수 있다. 이러한 효과는 Nagy 등³⁰의 이소프로필알코올-물/셀로판 막계에서 잘 보여주고 있다. 이 경우에는 막을 각기 다른 농도의 이소프로필알코올과 물에 침적시켰다.

투과물의 크기와 형태

투과하는 분자들의 크기, 형태, 용해도 등이 투과도에 영향을 미친다. 동족계열 화합물의 경우 저분자량 물질이 빨리 투과된다. 그러나 같은 분자량과 화학적 성질을 가졌더라도 작은 단면적을 갖는 화합물이 빨리 투과한다. 또한 두 화합물의 화학적 성질이 매우 유사한 경우 형태와 크기인자가 우세하며 이러한 화학적 성질의 차로 인해 야기되는 투과효과는 크기와 형태효과를 지배하게 된다.⁷ 일반적으로 높은 투과속도를 갖는 것은 막과 유사한 화학적 성질을 가진 화합물이다.

공급액 온도

투과분리공정에서 공급액 온도를 올리면 일반적으로 선택성은 감소한다.^{7,12,23} Fig. 3에 보면 막을 통한 투과에 대한 온도효과에 Arrhenius 관계가 성립함을 알 수 있다. 즉

$$\phi = \phi_0 \exp(-E_\phi / RT)$$

여기서 E_ϕ 는 투과증발에 대한 활성화에너지로서 확산에 대한 활성화에너지나 용액열과 같다. 공급액의 온도가 증가하면 투과성이 증가하는 것은 막내 투과물의 용해도와 막 하부로부터의 증발속도와 깊은 연관이 있다.

투과증발공정의 문제는 유기액체의 증발잠열만큼 투과액에 열을 가해 주어야 한다는 것이다.

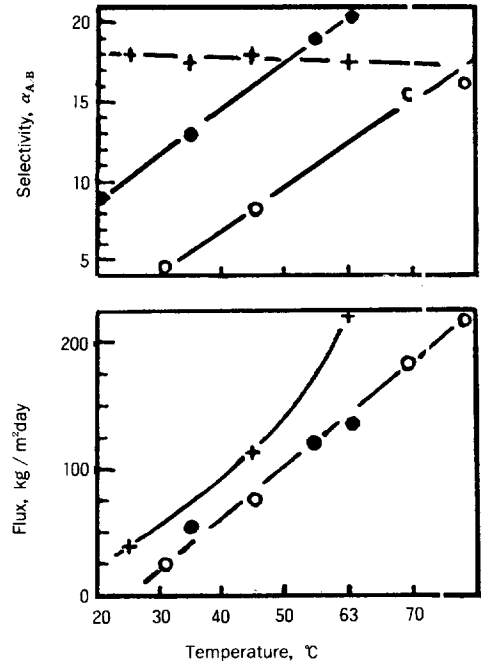


Fig. 3. Dependence of the selectivity factor (a) and flux (b) on the temperature of the feed in pervaporation(+) and in thermopervaporation (O). Water-dioxane, PTFE-PVP membrane.

이렇게 하면 필수불가결하게 막의 하부에 온도강하가 일어난다. 이 온도강하가 보통 투과유량을 감소시키며 막의 선택도에 영향을 미친다.⁸ 물을 이용해 폐열로 공급액의 온도를 증가시키면 투과액의 증발잠열을 잘 공급해 줄 수 있을 것이다. 그리하면 투과유량이 증가하며 실온에서 응축시킬 수 있다. Fig. 3에서도 볼 수 있는 바와 같이 열투과증발의 선택도는 약간 높은 공급액 온도에서 재래식 투과증발의 선택도보다 약간 높다. 또한 예측할 수 있는 바와 같이 열투과증발공정에 대한 유량은 투과증발 유량에 비해 약간 낮는데 이것은 실온에서 투과액이 compartment벽에 응축되기 때문이다. 전반적으로 열투과증발공정에서 폐열을 이용하면 에너지 요구를 훨씬 감축시키면서 거의 같은 선택도와 투과유량을 얻을 수 있게 된다.

Table 1. Effect of Downstream Vapor Pressure on Pervaporation Data^a

| Condensation temp. of pervaporate °C | Downstream pressure of pervaporate, mm Hg | Pervaporation rate Φ , kg/hr·m ² | Selectivity α |
|--------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|
| Liquid air | 0.01 | 4.1 | 3.3 |
| -10 | 38 | 4.0 | 2.8 |
| 0 | 70 | 3.7 | 2.4 |
| +10 | 110 | 2.8 | 2.1 |

Liquid charge mixture, methyl alcohol(20g) plus methyl acetate(80g) : membrane, PTFE-PVP 70% grafting : PTFE thickness, 50 μ : temperature, 27°C.

압력효과

여러 연구보고에 의하면^{7,20,23} 투과증발공정에서 막 상부의 압력을 증가시키면 분리선택도는 일정하며 투과증발속도도 증가하지 않는 것으로 보고하고 있다. 이 결과는 비다공성막을 통한 확산모델을 지지한다고 볼 수 있다. 만약 막을 통한 투과가 공경을 통해 Poiseuille-type 흐름이라면 상부압력을 증가시키면 투과유속을 증가시키게 된다. 투과속도가 약간 감소하는 것은 압력이 증가함에 따라 압밀화 현상이 일어나게 됨으로 추측된다. 어느 경우에는 압밀화로 말미암아 선택도의 향상을 가져오게 된다.²³ 또한 상부압력이 투과유량에 영향을 미치지 않는 것은 용해확산모델로서도 설명이 가능하다. 즉 고분자내의 용해도는 압력에 영향을 받지 않으며 추진력 또한 별 차이가 없다.

하부 증기압이 증가하면 Table 1에 있는 바와 같이 투과속도와 선택도 모두 감소한다. 이러한 효과는 투과에 대한 확산 모델을 살펴보면 더 잘 설명될 수 있다. 확산 모델에서는 투과증발공정의 추진력은 막의 양 면에서의 각 화합물의 화학포텐셜차가 된다. 하부 증기압이 높아지면 추진력인 화학포텐셜구배가 감소하여 투과속도가 낮아진다.²³ 따라서 투과증발에서는 화학포텐셜구배와 투과속도를 증가시키기 위해서 가능한한 투과측의 하부압력을 영에 가깝게 유지시킬 필요가 있다.

막 두께

Binning등의 투과성에 대한 보고에 의하면 투

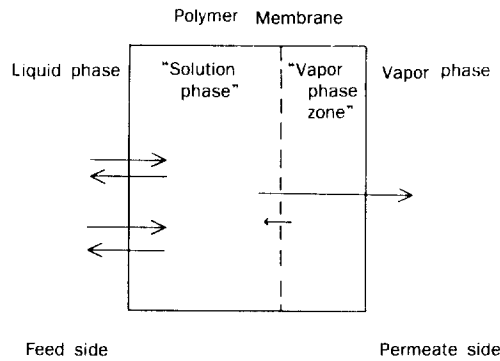


Fig. 4. Schematic diagram of the existence of two phase zones, i.e., solution phase zone and vapor phase zone, in polymer film under permeation conditions.

과속도는 막 두께에 역비례한다. 선택도는 상업적으로 응용될 만한 두께 범위내에서는 막두께에 무관함이 밝혀졌다. 투과증발공정에서 유량이 증가하려면 결국 가능한한 얇은 막을 만들어야 주어진 선택도에서 투과유량을 높일 수 있다. 그렇다면 결국 막의 어디에서 선택성이 일어나느냐하는 근본적인 문제가 제기된다. 막의 두께가 선택성과 무관하다면 과연 막의 어느 부분에서 선택성이 일어날 것인가? Binning등의¹⁻³ 가정에 의하면 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 막내에서 두 상이 존재하는데, 첫째는 막의 거의 모든 부분을 포함하는 "용액상"으로 투과액에 의해 고분자막의 팽윤이 일어난다. 둘째로는 "증기상"으로 막의 하부에 있는 부분이다. 증기상에서는 투과분자들이 좀더 분산되어 있어서 고분자 구조 자체가 긴 조된 고분자 필름과 거의 유사한 구조로 되어 있

다. Binning이 관찰한 바로는 선택성이 막 두께와 관련이 없으므로 선택성은 아마도 증기상과 용액상의 계면에서 일어나는 것이 아닌가 생각했다.

Aptel등은 얇은 막 여러개를 겹쳐놓고 두꺼운 막을 simulate하는 실험을 행하여 투과증발공정 동안 투과물질의 농도를 측정할 수 있었다. Fig. 5에 표시한 그의 물-DMF / PTFE-PVP막에 대한 결과는 혼합물이 막을 통과함에 따라 DMF 조성이 거의 직선적으로 감소함을 볼 수 있다. 이 결과는 Binning이 가정한 것과 반대의 결과로서 투과물질의 조성이 막 내의 상대거리에 의존함을 나타낸 것이다. 따라서 막내에 어느 주어진 점에서의 조성은 그 점에서 고분자의 팽윤상태에 의존하게 된다. 이러한 결과는 또한 선택도 계수가 막두께와 무관함을 설명하고 있다.

용질효과

1956년에 Heisler등은¹⁸ 셀로판막의 물-에탄올 투과증발분리실험중 공급액에 약 2wt%의 sodium

citrate를 첨가하였을 때 물의 선택도가 증가하였다고 보고하였다. 이 선택도의 증가는 소위 “용질효과”로서 sodium citrate가 막에 수착하면 trapped 되어 물의 용해도는 증가시키고 에탄올의 용해도는 감소시켰다. 메탄올-물 혼합물의 셀룰로오즈계 막을 통한 투과증발분리에도 sodium formate를 첨가하여 유사한 효과를 보였다.¹⁹ 물과 메탄올의 상대투과도에 대한 염효과는 막내에 물의 활동도를 감소시켜 팽윤을 감소시키고 결국 투과증발속도를 낮춘다고 설명하였다. 이러한 연구들을 바탕으로 최근 Nafion막과,¹⁷ 술폰화폴리에틸렌막,²¹ 그리고 셀룰로오즈계막²²에 대한 counter ion들의 효과를 살펴본 연구가 진행되어 이들 counter ion들이 투과속도와 선택도에 지대한 영향을 미침을 보여 주었다. 투과속도는 counter ion들의 수화에너지와 깊은 관련이 있다고 보고되었다.

투과증발 결과

지난 10여년간 분리기술로서의 투과증발 연구, 특히 이성분 유기용액에 대해 꼭 광범위하게 다루어졌다. 이번 section에서는 다음과 같은 네가지 특별한 투과증발 분야에 대해 조사해 보고자 한다. 1) 유기용제-물 혼합물중의 탈수, 2) 미량의 유기물-물중 탈용제, 3) 등비혼합물의 분리, 4) 이성질체 용액의 분리.

유기용제-물 혼합물의 탈수

이 경우는 GFT사의 응용이 대표적인 것으로서 물에 대해 극히 높은 투과율과 유기용제에 대해 극히 낮은 투과율을 갖게 된다. 제일 일반적인 유기용제로는 알코올류, 케톤류, 에테르류, 에스테르류등으로서 물과 잘 혼합하여 이러한 용제들을 화학공정에 사용하는 경우 극히 높은 순도가 요구됨으로 물의 포함을 엄격히 규제하고 있다. 특히 에탄올-물 혼합물 용액에 대한 투과증발분리에 대해서는 많은 연구가 행해졌다.^{8~16,31~35,46,47} 이 분야에서는 특히 등비혼합물 조성(96% 에탄올-4% 물)으로부터 탈수투과증발분리가 주

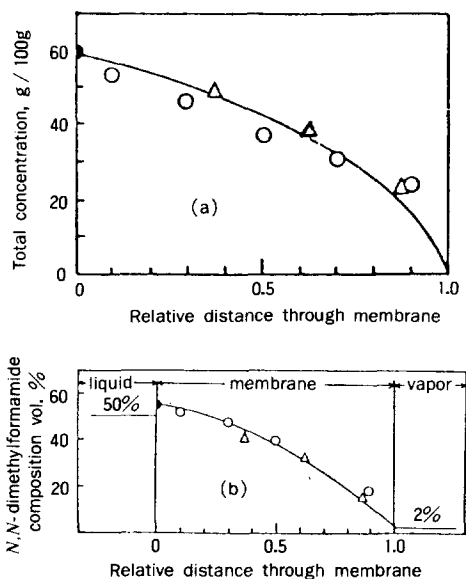


Fig. 5. Concentration (a) and composition (b) gradients of water-DMF mixture in PTFE-P4VP membrane. (○) stack of five membranes ; (△) stack of four membranes.

류를 이루고 있으며 이 분리공정이 1986년 서독의 GFT라는 회사로부터 상업화되기에 이르렀다. GFT의 막은 0.2 μ m 정도의 PVA를 다공성 PAN 100 μ m 지지체 위에 그래프트시킨 것으로서 그 외측에는 약 100 μ m의 폴리에스테르 부직포로 된 지지층이 지지하는 구조로 되어 있다.³⁵

Fig. 6에 대표적인 에탄올-물 혼합액의 기액평형곡선과 GFT사의 투과증발막을 이용하여 공급액과 투과액중의 에탄올 농도를 표시하였다. GFT 막의 다른 유기용제-물 혼합액에 대한 분리성능도 대체로 비슷한 성능을 보이는 것으로 알려져 있다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 증류는 에탄올 농도가 낮은 경우의 분리에 효과적인 반면 투과증발은 에탄올 농도가 높은 경우의 분리에 극히 효과적임을 알 수 있다.

GFT사의 탈수막이 사용가능한 유기액체를 Table 2에 표시하였다. 이 Table로부터 알 수 있는 것은 탈수용 투과증발막 분리장치의 특징의 하나로써 동일 플랜트로부터 각각 다른 종류의 용제 탈

Table 2. List of Organics-Water Mixtures for Pervaporation

| (i) Binary mixtures (organics+water) | |
|--------------------------------------------------|------------------------------------|
| Methanol | Ethyl acetate |
| Ethanol | Butyl formate |
| iso- Propanol | Benzyl formate |
| n -Butanol | Ethyl formate |
| iso-Butanol | Tetrahydrofuran |
| Allyl alcohol | Chloroacetone |
| Cyclohexanol | Trichloroethylene |
| Furfuryl alcohol | Tetrachloroethane |
| Hexanol | Chloroform |
| Glycol | Dichloropropane |
| Glycerol | N,N-Dimethylformamide |
| Diethyl ether | N,N-Dimethylacetamide |
| Dioxane-1,4 | Ethanolamine |
| Acetone | Diethylamine |
| Butanone | isopropylamine |
| Methyl ethyl ketone | Piperidine |
| Cyclohexanone | Triethanolamine |
| Acetylacetone | Triethylamine |
| Pentanone-2 | Aniline |
| Benzene | Toluene |
| (ii) Multi-Component mixtures (organics+water) | |
| Ethyl acetate-Ethanol | Butanol-1-Butyl ether |
| Diethyl ether - Ethanol | Chloroform - Methanol |
| Acetate - Ethanol | Chloroform - Ethanol |
| Allyl alcohol - Allylether | Propyl acetate - Propanol |
| Allyl alcohol - Cyclohexane | Isopropyl ether - Isopropanol |
| Benzene - Ethanol | Methanol - Ethanol - Isopropanol |
| Butanol - Butyl acetate | Ethyl acetate - Ethanol - Jet fuel |
| Jet fuel | Acetic acid |

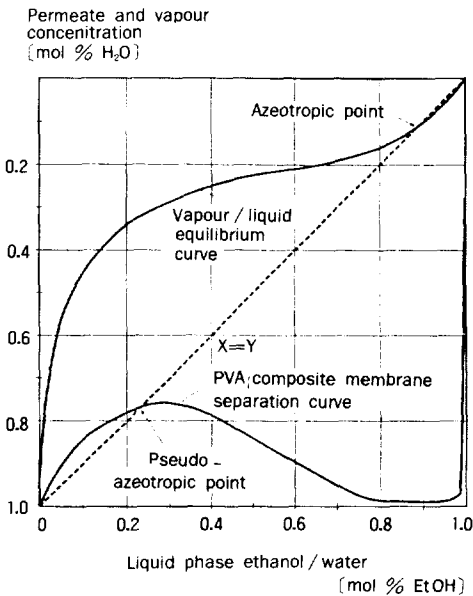


Fig. 6. Pervaporation curve of PVA membranes and vapour liquid equilibrium for ethanol / water mixtures.

수가 가능한 것으로서 사실 GFT사에서는 여러 개의 다목적 플랜트 납입실적도 갖고 있다. 다목적 플랜트의 처리능력 예를 Table 3에 나타내었다. 우리나라에서는 아직 투과증발 플랜트 수주가 되어 있지 않은 상태이지만 가까운 일본에는 현재 20여개 플랜트가 순조롭게 가동중이다. 이들은 주로 알코올(에탄올, IPA)과 기타 용제로부터 탈수하는 플랜트들이다. 실제 투과증발 플랜트에서는 막모듈을 만들어서 시스템을 구성한다.

이 외에 아세트산과 물의 혼합물로부터 탈수등도 고려되고 있다.^{43,45,48} 나일론막, 이온교환막, 공

Table 3. Capacity of Multipurpose PV Plant

| Materials | Water content (wt %) | Feed (kg/h) |
|-----------------------------|-------------------------|----------------|
| ethanol-water | 6.5-0.1 | 100 |
| methanol-water | 1.5-0.1 | 200 |
| acetone-water | 1.5-0.25 | 200 |
| isopropanol-water | 14-0.5 | 150 |
| isoamyl alcohol-water | 4-0.4 | 225 |
| ethyl acetate-ethanol-water | 5-0.4 | 125 |
| MKD - water | 12-1.5 | 100 |
| THF - water | 5-0.1 | 100 |
| butyl acetate-water | 1.2-0.2 | 225 |
| MIBK - water | 2-0.4 | 200 |
| diethyl ether-ethanol-water | 3-0.4 | 150 |
| diisopropyl ether-water | 1-0.1 | 150 |

중합체막등이 시험되었으나 아직 선택도와 투과도가 떨어지는 단점이 있어 이 분야의 새로운 막재료의 개발이 기대된다.

미량의 유기물-물 중 탈용제

탈용제 투과증발분리 공정은 물속에 녹아있는 미량의 유기화합물을 소수성막을 사용하여 분리 회수하는 새로운 공정이다. 이것은 전항의 탈수 공정보다는 반대되는 공정으로 물대신 용매의 투과성이 높은 소수성 투과증발막을 사용한다. 세계 각국에서 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 에탄올-물 혼합물 중 물의 농도가 높아지고 (90-94%) 에탄올 농도가 6-10%로 되는 영역에서의 탈용매 투과증발 분리는 경제적으로 대단히 중요한 것으로 미래의 산업 분야라 생각한다. 현재 에탄올-물 중 에탄올 선택투과성을 가진 막이 최근 개발되어 이것을 사용한 투과증발분리공정이 실용화단계에 있다. 그러나 아직은 증류법에 비해 일단으로 무수에탄올의 제조는 가능하지 못해 탈수-탈에탄올 투과증발법을 병행한 장치가 고안되어 검토중이다. 또한 bioreactor 중에 이 투과증발장치를 조합시키면 bioreactor내의 에탄올 농도를 조절하는 것이 가능하여 극히 효과적인 생물반응을 달성할 수 있을 것이다.

탈용제투과증발법은 전 항의 탈수법보다 훨씬 어려운 것으로 간주된다. 왜냐하면 이 정도의 농

도에서는 수화한 물 분자들의 크기가 대체로 에탄올 분자들과 거의 같은 크기를 가지며 에탄올, 물 모두 친수성인 편이고 양성자 공여체이며 또한 모두 회합되어 있다. 탈에탄올용 막의 경우 주로 실리콘계 고무막이 가장 선택성이 높은 것으로 보고되고 있다. PDMS를 써서 선택도가 약 10에 이르나^{14,32,36-38} 투과도가 낮은 것이 단점이다. 그러나 중공사막과 프라즈마 중합법을 이용하여 투과성을 향상시킬 수 있을 것으로 본다. 이 정도의 선택도는 공급액 약 10%를 넣으면 투과액 농도가 약 65%에 머물러서 PDMS막을 이용한 일단 탈에탄올은 아직 연구단계에 이르고 있다. Smolders 등은 PDMS에 소수성 silicalite 등을 함유한 막을 제조하여 선택성이 촉매함량에 따라 증가하여 기계적 강도를 유지할 수 있는 70wt% 함량에서 2배의 선택도 향상을 보았다.³⁷ 특히 이 경우는 생물공학에 직접 응용될 수 있어 membrane bioreactor에 직접 분리장치를 부착시켜 에탄올 회수에 응용할 수 있으나 전술한 바와 같이 아직은 연구단계이다. 또한 poly[1-(trimethyl silyl)-1-propyne]도 선택도가 PDMS와 유사한 값을 나타낸다고 보고하고 있다.³⁸

탈에탄올 공정이 아직 연구단계인 반면 유기물이 물에 소량 용해되어 있는 경우 이들을 탈용제하여 순수한 물을 제조하는데 이용코저 하는 연구는 실용화 단계에 있다. 이들 유기물의 예로는 할로겐화탄화수소 화합물^{11,12,39-41} 페놀⁴² 등이며 막소재로는 주로 소수성인 실리콘계가 많이 쓰이고 있다. 이들 미량의 유기물 분리공정은 현재 미국의 MTR에서 pilot scale로 시험 가동중이며 폐수처리나 식수처리에 이용이 기대된다. 그러나 독일에서 이 공정이 실용화에 근접하고 있으며 멀지않은 장래에 산업화 할 것으로 생각된다.

등비혼합물의 분리

Aptel등은 등비혼합물 분리연구를 위해 막재질로 PTFE-PVP를 이용했는데 Lewis 염기인 NVP를 PTFE 필름에 방사선 그래프트시켜서 얻었다.

투과증발분리법은 특히 알코올-알칸류, 물-알코올, 물-비양자 성용매등의 분리에서 특히 성공적이다. 이러한 결과는 물, 알콜 등과 같이 막의 VP 그룹에 수소결합할 수 있는 성분들에 대해 용해도와 확산도가 증가된 것으로 설명할 수 있다.¹⁰ 알코올-에스테르계, 알코올-케톤류 등은 이들의 강한 수소결합능 때문에 투과증발법으로도 분리가 꼭 힘들다. 이 경우의 투과증발분리로도 증류에서 등비혼합물이 존재하듯이 어느 최대 농도이후로는 분리가 어려운 농도가 존재하는 것으로 알려져 있다.

이성질체용액의 분리

투과증발분리법은 조그마한 크기, 형태의 차로 부터 유발되는 용해도와 투과도의 차로부터 이성질체등을 분리해 낼 수 있다.²⁶ Mulder등은 세가지 셀룰로오즈 유도체 막들로부터 크실렌 이성체들의 투과증발분리를 행한 결과 *o*-크실렌보다는 *p*-크실렌의 투과속도가 높았는데 이것은 막과 *o*-크실렌과 쌍극자-쌍극자간 상호작용을 유발하여 *o*-크실렌의 확산을 방해하므로 *p*-크실렌이 막에 선택수착되어 투과하는 것으로 설명하였다. 앞으로 이 분야의 발전이 기대된다.

결 론

이상과 같이 유기액체혼합물의 분리에 투과증발법을 이용하여 재래식 증류등의 분리방법보다는 훨씬 에너지절약적이고 역삼투막법에서는 기대할 수 없는 선택성과 투과성을 갖는 기술에 대해 논하였다. 최근 10여년간 산업적으로 재발견된 막분리 기술로서의 투과증발법은 가장 빠르게 성장하며 기체분리공정외에 화학공업에서 가장 중요한 막분리공정으로 등장했다. 현재 GFT사로부터 약 50개의 플랜트가 수주되었고 수입국은 주로 일본이었다.⁴⁸ 생산능력은 약 20,000liter/day 이나 주문생산으로 더 큰 용량도 가능하다. 미국의 MTR에서도 투과증발 unit를 생산하는 것으로 알려지고 있다. 학술적인 연구는 현재 독일의

GFT사와 Aachen공대의 Rautenbach, 네덜란드의 Smolders 그룹, 불란서의 Neel과 Aptel, 미국과 캐나다의 Cabasso, Huang, Belfort, Hwang 그리고 일본의 Kimura, Ishikawa 그룹외에 여러 그룹에서 폭발적 연구가 진행되고 있다. 투과증발에 관해 1986년부터 매년 PV Technical Conference가 열렸으며 1988년에는 세번째로 9월에 불란서 Nancy에서 열렸다. 논문발표 편수의 증가 추세를 보면 86년에 18편, 87년에 25편, 88년에는 구두발표 48편, 포스터 25편에 이르고 있어 이 분야의 성장을 역력히 볼 수 있다.

현재 가능한 기술인 유기용제-물중의 탈수와 탈용매 공정외로 앞으로 수년내에 유기산-물의 분리와 유기등비혼합물, 이성질체의 분리가 기대되며 이 분야에 총력을 기울여야 할 것이다. 막 제조 기술도 기존의 상전환법보다는 새로운 방사선법과 플라즈마처리법이 고안되고 있고 평편막이 현재 이용되고 있으나 중공사막을 이용하려는 연구도 진행중이다. 이처럼 투과증발법은 새로운 막분리공정으로 에너지절약, 지식집약 기술로서 크게 각광받고 있으며 고분자막 소재에 대한 계속적인 연구가 기대되는 유망분야이다.

참 고 문 헌

1. R. C. Binning and F. E. James, *Pet. Refiner*, **37**, 214(1958).
2. R. C. Binning and R. J. Lee, U. S. Patent, 2,953,502(1960).
3. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45 (1960).
4. K. Y. Kim et al., *Polymer(Korea)*, **3**, 178 (1979).
5. K. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **10**, 560(1986).
6. K. Y. Kim et al., *Polymer(Korea)*, **10**, 657 (1986).
7. D. Warren, *Membrane Separation and Technology News*, **4**, 1(1986).
8. R. Rautenbach and R. Albrecht, *J. Membrane Sci.*, **7**, 203(1980).

9. I. Cabasso, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 313(1983).
10. P. Aptel, N. Challard, J. Neel, and J. Cuny, *J. Membrane Sci.*, **1**, 271(1976).
11. C. L. Zhu, C. W. Yuang, J. R. Fried, and D. B. Greenberg, *Env. Prog.*, **1**, 132(1983).
12. Y. M. Lee, D. Bourgeois and G. Belfort, Proceedings of Second International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, San Antonio, Texas, March, 8-11, p.58 (1987).
13. Y. M. Lee, D. Bourgeois and G. Belfort, "Selection of Polymer Membrane Materials for Pervaporation", *ibid*, p.249 (1987).
14. Y. M. Lee et al., *J. Membrane Sci.*, submitted for publication.
15. I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski, and D. Vofsi, *J. App. Polym. Sci.*, **18**, 2137(1974).
16. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefonvicz, G. Morel, and J. Neel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 379 (1974).
17. R. Y. M. Huang and V. J. C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2615(1968).
18. E. G. Heisler, A. S. Hunter, J. Scillano, and R. H. Treadway, *Science*, **124**, 77(1956).
19. A. Misra, F. W. Kroesser, and R. A. Sheldon, *J. Polym. Sci., Symposium No. 41*, 145(1973).
20. F. W. Greenlaw, R. A. Sheldon, and E. V. Thompson, *J. Membrane Sci.*, **2**, 333(1977).
21. I. Cabasso, E. Korngold, and Z. Z. Liu, *J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed.*, **23**, 577(1985).
22. C. E. Reineke, J. A. Jagodzinske, and K. R. Kenslow, *J. Membrane Sci.*, **32**, 207(1987).
23. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefonvicz, G. Morel, and J. Neel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 351 (1974).
24. P. Aptel et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1061 (1972).
25. N. Li and R. Long, Progress in Separation and Purification, 3, E. S. Perry & C. VanOss Ed., Wiley, NY 1970.
26. M. Mulder, F. Kruit, and C. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **11**, 349(1982).
27. C. M. Hansen and A. Beerbower, Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement Volume, 1971, Wiley, New York, 1971.
28. D. R. Llyod and T. B. Meluch, Chapt. 2, in "Materials Science of Synthetic Membranes", ACS Symp. Ser. 269, American Chemical Society, Washington, D. C., 1985.
29. A. W. Neumann, R. J. Good, C. J. hope, and M. Sejpal, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 291(1974).
30. E. Nagy, O. Borlai, and A. Ujhidy, *J. Membrane Sci.*, **7**, 109(1980).
31. Y. Taketani and H. Minematsu, Chapt. 35, in "Reverse Osmosis and Ultrafiltration", ACS Symp. Ser. 281, American Chemical Society, Washington, D. C., 1985.
32. S. Kimura and T. Nomura, *Membrane (Japanese)*, **8**, 177(1983).
33. M. H. V. Mulder, J. Oude Hendrikman, H. Hegeman, and C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **16**, 269(1983).
34. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **17**, 289(1984).
35. H. E. A. Brusckke, G. F. Tusel and R. Rautenbach, "Pervaporation Membranes. Application in the Chemical Industry", ACS Symp. Ser. 281(Reverse Osmosis and Ultrafiltration), 467(1985).
36. K. C. Hoover and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **10**, 253(1982).
37. H. J. C. teHennepe et. al., *J. Membrane Sci.*, **35**, 39(1987).
38. T. Masuda et. al., *Polymer Journal*, **18**, 565 (1986).
39. T. Q. Nguyen and K. Nobe, *J. Membrane Sci.*, **30**, 119(1987).
40. J-P Brun et al., *J. Membrane Sci.*, **25**, 55 (1985).
41. H. Eutache and G. Histi, *J. Membrane Sci.*, **8**, 105(1981).
42. K. W. Boddeker, Proceedings of the First International Conference on Pervaporation in the Chemical Industry, San Antonio, Texas, March, 1986.
43. M. Yoshikawa et. al., *Membrane (Japanese)*, **10**, 247(1985).
44. R. Y. M. Huang et. al., Proceedings of the

Second International Conference on Pervaporation in the Chemical Industry, San Antonio, Texas, March, p.225 (1987).

45. H. Miyoshi et. al., *Membrane (Japanese)*, **13**, 109(1988).

46. Y. K. Lee et. al., *Proceedings of IUPAC*

32nd International Symposium on Macromolecules, held in Kyoto, Japan, p.554(1988).

47. T. Uragami and K. Takigawa, *ibid.*, p.556 (1988).

48. H. E. A. Bruschke, private communication, 1988.