

에탄올 탈수 파일럿 테스트를 이용한 투과증발 시스템 모사 인자 산출

장재화, 유제강, 안승호, 이규현
선경건설(주) 연구소

**Estimation of pervaporation system simulation parameter
by using ethanol dehydration pilot test results**

Jae-Hwa Chang, Je-Kang Yoo, Seung-Ho Ahn, Kyu-Hyun Lee
R&D Center, Sunkyong Engineering & Construction Ltd.

서론

생물학적 발효법이나 화학 합성법으로 생산, 농축된 에탄올은 물과 95.6 중량%에서 공비점을 형성하기 때문에 공비증류, 흡착, 투과증발 등을 이용하여 분리해야 한다. 공비증류는 Entrainer를 제거, 회수하기 위한 단계가 필요하며 에너지가 많이 소비되고 투자비, 운전비가 높은 단점을 갖고 있으며, Molecular sieve 흡착법은 제거해야 할 물의 양이 많은 경우에 흡착제가 많이 필요하고 흡착제 재생의 어려움과 에탄올 회수율이 70%에 머무르고 연속 공정이 아닌 단점을 갖고 있다. 투과증발법은 공비증류, 흡착 등의 단점을 보완하는 에탄올 탈수 방법의 하나로 에탄올과 물의 혼합물 Feed를 비다공성 막과 접촉시켜 물과 에탄올의 투과속도 차에 의해 에탄올을 농축하는 기술이다. 물이 막을 투과하기 위해서 Feed 면과 Permeate 면의 화학 Potential 차를 크게 하여 투과 구동력을 유지해야 하며, Permeate 면의 화학 Potential을 낮게 유지하기 위해서는 투과물의 부분 증기압을 낮춰 주어야 하며, 이는 진공펌프를 이용하여 압력을 낮게 유지하여 Permeate가 증기상이 되고 이 증기를 저온에서 응축시킴으로써 가능하다.

투과증발 시스템에서는 투과증발막의 선택도 및 투과 속도 등의 막 특성이 Feed 조성, 온도 및 Permeate 압력 등에 따라 변하므로 시스템을 모사하기 위해서는 투과증발막 특성 Parameter를 산출하는 적절한 방법이 제시되어야 하며 충분한 Data가 확보되어야 한다. 따라서 본 논문에서는 에탄올 탈수 투과증발 시스템 모사 tool 제시를 위하여 투과증발 회분식 파일럿 테스트로부터 운전 조건에 대한 막 특성 의존도에 관한 Data를 얻고 이 Data로부터 시스템 모사에 필요한 Parameter를 산출하고자 하며, 이 Parameter를 모사식에 적용하여 에탄올 탈수 투과증발 연속식 파일럿 테스트를 모사하여 실제 운전 결과와 비교, 검증한다.

이론

투과증발 공정 흐름도(그림 1)에서 볼 수 있듯이 에탄올 탈수용 투과증발 시스템은 친수성 투과증발막/모놀과 분리 구동력 및 공정 효율을 높이기 위한 Heater, Cooler, 진공펌프, 열교환기 등의 주변 장치로 구성되며, 그림 2와 같이 연속 흐름 형태로 공급되는 액체 혼합물 중에서 물 성분에 대해 우수한 선택도를 갖는 비다공성 투과증발막을 통해 그 성분을 추출하여 액체 혼합물의 조성을 변화시키는 시스템이며, 에탄올/물의 혼합물에서 에탄올이 투과증발 시스템에 의해 농축되는 정상상태 연속 공정을 묘사하는 물질 및 에너지 수지식은 막면적에 대한 유속, 물 성분의 농도 및 Feed 온도 변화를 나타내는 다음 식들로 표시된다.

전체 물질 수지식;
$$\frac{dQ}{dA} = -J_t \tag{1}$$

물 성분에 대한 물질 수지식;
$$\frac{dC_w^f}{dA} = \frac{J_t(C_w^f - C_w^p)}{Q} \tag{2}$$

에너지 수지식;
$$\frac{dT}{dA} = -\frac{J_t \cdot \Delta H}{Q \cdot k} \tag{3}$$

경계 조건;

$$Q = Q_o \quad \text{at } A = 0$$

$$C_w^f = C_{wo}^f \quad \text{at } A = 0 \tag{4}$$

$$T = T_o \quad \text{at } A = 0$$

이 식은 비선형 연립 상미분 방정식으로 수치적으로 적분되어 계산된다. 이 식을 풀기 위해서는 전체 투과 flux 및 permeate 농도에 대한 feed 농도 및 운전 조건의 영향에 관한 Data 가 필요하다.

결과 및 토론

표 1 은 에탄올 농축을 위한 회분식 투과증발 파일럿 테스트 조건을 나타냈으며 그림 3 은 Feed 의 막모듈내에서의 온도 및 permeate 압력을 변수로 한 회분식 파일럿 테스트 결과로써 운전 시간이 경과함에 따라 Feed 중의 에탄올 농도의 증가를 볼 수 있으며, Feed 온도가 높고 permeate 압력이 낮을수록 농축 속도가 증가함을 알 수 있다. 그림 4 와 5 는 각각 feed 농도에 대한 permeate 농도의 변화와 투과 flux 의 변화를 나타내고 있으며, 파일럿 테스트에 사용된 PVA 막의 선택도는 공비점 근처의 에탄올/물 혼합물 농도에서 permeate 압력이 포화증기압보다 충분히 낮은 범위내에서는 permeate 압력에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 막 선택도에 대한 온도의 영향 역시 거의 무시할 수 있을 정도이며 이는 온도 변화에 따른 각 성분의 투과 flux 비의 변화가 없음을 의미한다. Feed 에서의 물 농도가 증가할 때 투과 flux 는 선형적으로 증가하고 있으며, 이는 친수성을 갖는 투과증발막의 투과 구동력이 feed 와 permeate side 의 물에 대한 부분 압력 차이기 때문이다. 투과증발막내의 에탄올/물의 흡수 및 확산이 activated process 를 따르기 때문에 투과 flux 에 대한 온도의 영향은 Arrhenius law 에 의존한다. 따라서 막 선택도는 그림 4 의 결과에서 보듯이 permeate 압력에 무관하기 때문에 feed 온도 및 permeate 압력의 영향을 고려한 물의 partial permeation fluxes 는 다음 식으로 표시될 수 있다.

$$J_w(T, P) = J_w(T_o, P_o) \cdot \exp\left(\left(\frac{E_w}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right) \cdot \frac{RT \ln\left(\frac{x_w \gamma_w P_w^o}{y_w P}\right)}{RT \ln\left(\frac{x_w \gamma_w P_w^o}{y_w P_o}\right)} \tag{5}$$

여기서 $J_w(T_o, P_o)$ 는 T_o, P_o 에서의 물의 partial permeation flux로 feed 농도의 함수로 표시된다. 또한 E_w 는 활성화에너지, E_w/R 은 Arrhenius coefficient를 각각 의미한다. 또한 식(5)에서 permeate 압력과 관련된 term은 투과증발막 투과 구동력이 화학 포텐셜 즉, 부분 압력차로 표현되기 때문에 유도된 결과이다. 따라서 모사에 필요한 J_t 는 아래 식으로 표시되며, $C_{w,p}$ 도 그림 4의 결과에 의해 feed 농도의 함수로만 표시된다.

$$J_t = J_w + J_e = J_w / C_{w,p} \quad (6)$$

식(5)-(6)에서 우리가 구해야 할 값은 $J_w(T_o, P_o)$, $C_{w,p}$, E_w/R 등 막 특성과 관련된 Data와 activity coefficient, saturated vapor pressure 등의 열역학 Data이다. 본 연구에서는 기준 feed 온도 (T_o) 및 permeate 압력 (P_o)을 78 °C, 11 mbar로 각각 설정하고 Partial water permeation flux 및 Permeate water composition을 그림 4와 5의 Data로부터 경험식을 도출하면 다음과 같다.

$$J_w = 3.935 \cdot C_{w,f} \quad (7)$$

$$C_{w,p} = \frac{11.6245 \cdot C_{w,f}}{0.0334 + 12.7571 \cdot C_{w,f} - 9.7215 \cdot C_{w,f}^2} \quad (8)$$

온도 변화에 따른 물의 partial permeation flux 변화에 대한 J_w vs. $1/T$ plot으로부터 Arrhenius coefficient를 구한 결과 그 값은 3802 K이었다.

앞서 구한 Parameter를 이용하여 에탄올 탈수 연속식 파일럿 테스트를 모사한 결과 그림 6의 결과를 얻었다. 또한 연속식 운전 조건은 표 2와 같으며, 모사 결과는 실제 시험 결과와 비교하여 비교적 일치하나 약간의 오차가 발생하였다. 이는 실험실 규모에서 파일럿 규모로 scale-up될 때 막모듈 내에서의 유속 분포 및 물질 전달 등의 변화에 기인하며, 특히 낮은 유속에서 파일럿 시험을 진행하였기 때문으로 사료된다.

결론

투과증발 시스템 모사식은 투과증발막에 의해 에탄올/물 혼합물이 분리되는 과정을 물질 수지 및 에너지 수지 등을 고려하여 묘사함으로써 구축되었다. 모사에 필요한 Data는 에탄올/물 혼합물에 대한 열역학 Data와 에탄올/물 혼합물에 대한 투과증발막 특성 Data로 나누어지며, 막특성 Data는 Feed 조성 및 Feed 온도 및 Permeate 압력 등의 운전 조건에 따라 달라지는 투과 속도 및 선택도에 관한 Data로써 회분식 에탄올 탈수 투과증발 시험으로부터 경험식의 형태로 얻을 수 있었다. 이 Data를 모사식에 적용하여 연속식 투과증발 파일럿 시험 결과를 예측한 Data는 실제 파일럿 시험 결과와 비교적 잘 일치하였다.

참고문헌

1. R. Y. M. Huang, *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991).
2. J. L. Humphrey and A. F. Seibert, "Separation technologies: An opportunity for energy savings," *Chemical Engineering Progress*, March (1992) 32-41.
3. "Pervaporation finds its niche", *Chemical Engineering*, September, 1994

Table 1. Batch mode pilot test conditions.

	R #1	R #2	R #3	R #4	R #5
Feed amount (liters)	52	54.5	45	52	51.5
Feed conc. at time = 0 (wt% ethanol)	91.2	90.7	92.4	91.7	93.0
Feed circulation flow rate (l/h)	80	80	80	80	80
Feed temp. at module inlet (°C)	70	80	85	70	80
Average feed temp. in the module (°C)	70	78	86	70	78
Permeate condensation temp. (°C)	0	0	0	18	18
Permeate pressure (mb)	11	11	11	32	32

Table 2. Continuous test conditions.

	test #1	test #2
Feed flow rate (kg/hr)	12.9	16.6
Feed conc. (wt% ethanol)	93.9	98.8
Product conc. (wt% ethanol)	98.8	99.7
Permeate conc. (wt% ethanol)	18.6	46.4
Avg temp. at module inlet (°C)	95.3	96.2
Permeate cond. temp. (°C)	-9	-10
Permeate side pressure (mbar)	13	13

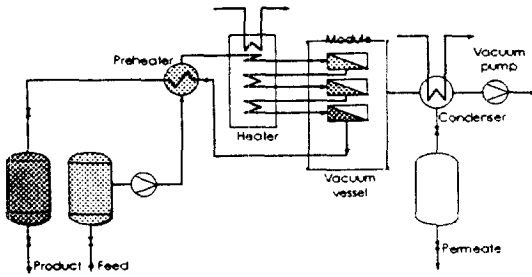


Figure 1. Pervaporation Process Flow Diagram

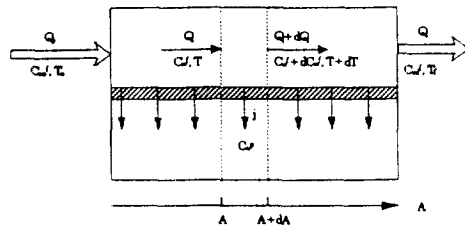


Figure 2. Differential element as used in the simulation of the pervaporation system operating under crossflow condition.

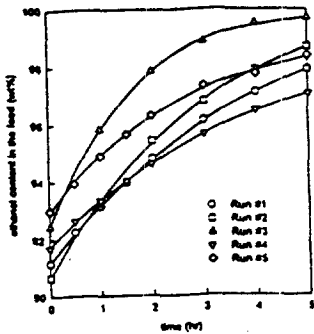


Figure 3. Plot of feed ethanol concentration vs. time

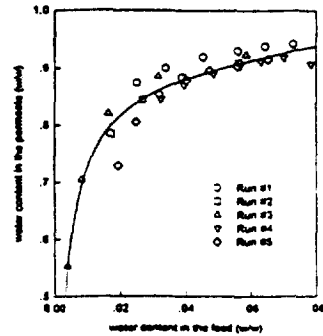


Figure 4. Plot of permeate vs. feed concentration.

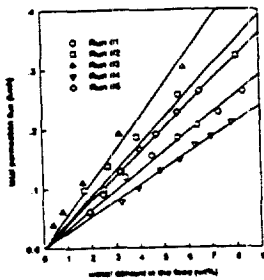


Figure 5. Plot of total permeation flux vs. feed concentration.

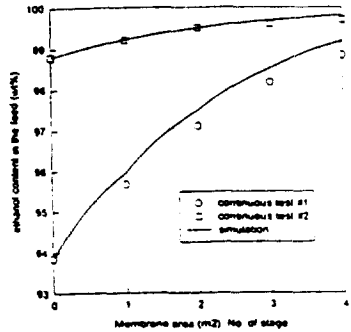


Figure 6. Comparison between simulation and pilot test results.