

특별강연 Ⅲ

촉진수송 고분자막의 합성과 투과현상 해석

홍재민, 장용수, 장정식*, 김은영
한국과학기술연구원 고분자연구부
*서울대학교 공업화학과

산소와 질소는 공업적으로 공기를 분리하여 생산하는데, 이 분리공정에는 심냉법 (cryogenic distillation), PSA법 (pressure swing adsorption) 그리고 분리막법 등이 사용되고 있다. 현재는 위의 세가지 공정중에서 PSA법이 가장 널리 채택되고 있는 공정이다. 그런데, 고분자막을 이용하는 분리공정은 설비투자면에서 뿐만 아니라 에너지 절약측면에서 큰 이점을 갖고 있기 때문에 최근 들어 점차 주목 받고 있다 [1]. 그러나, 고분자막에서의 기체의 투과도와 선택도는 서로 상반적인 관계 (trade-off) 에 있기 때문에 공기중의 산소와 질소의 분리를 위해서는 기존의 고분자들에 비해 투과도와 선택도가 동시에 개선된 새로운 막 소재의 개발이 절실하므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [2].

한편, 촉진수송법은 분리하고자 하는 특정화합물에 대해 선택적 및 가역적 결합특성을 갖는 운반체를 사용하여 기존의 분리막 공정에 비해 선택도와 투과도를 동시에 증가시킬 수 있어 많은 주목을 받고 있다. 촉진수송이란 특정분자와 선택적으로 결합하는 화합물을 이용하여 그 분자의 수송을 촉진시키는 방법이다. 촉진 수송에 사용되는 운반체들은 다음의 조건을 갖추어야 한다. (1) 분자의 흡, 탈착 속도가 빨라야만 투과도를 높일 수 있다. (2) 산소의 경우, 높은 산화안정성을 가져야 한다. 즉, 산소의 흡, 탈착을 장시간 계속하여도 산화되지 않아야 산소 운반능력을 유지할 수 있다. (3) 포화 압력이 높아야 한다. 현재까지 산소 운반체로써의 사용이 가능한 것으로 알려진 화합물들은 schiff base, porphyrin과 macrocyclic ligand의 코발트 또는 철의 배위 화합물이다[3].

산소의 투과도와 선택도가 동시에 증가된 촉진수송막을 개발하기 위하여 산소운반체로 Schiff Base인 Co(acacen), Co(saldpt)와 Co(salen)의 세가지를 사용하여 다양한 고분자막소재에 이들을 도입하여 촉진수송막을 제조하였다. 또한 이들의 산소 흡착거동을 UV-Vis. Spectrometer를 사용하여 관찰하고 이들막의 산소/질소의 투과특성을 직접 제작한 투과도 측정장치를 이용하여 측정하였다.

고체상 촉진수송막에 대한 많은 연구결과가 있었음에도 아직까지 투과현상에 대한 mechanism이 밝혀져 있지 않다. 현재까지 알려져있는 model은 Tsuchida group의 dual sorption model을 이용한 model [4], Noble의 model [5~7]과 Cussler의 model[8]들이 알려져 있다.

본 연구에서는 촉진 수송막의 matrix를 통한 산소의 이동을 저항을 통한 전자의 이동과 유사한것으로 이해하고, 운반체에 의한 산소의 이동은 전기회로에서의 콘덴서와 같이 생각하여 촉진수송막과 같은 전기회로를 구성하였고 (Fig. 1), 이 전기회로에 Fluctuating driving force (Fig. 3.)를 적용하여 촉진수송막에서의 산소 투과를 예측하는 single model을 제시하였다.

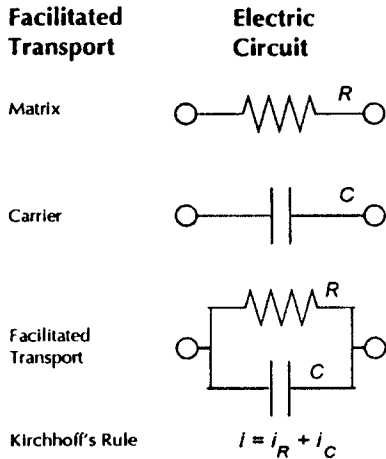


Fig. 1. A Single Model

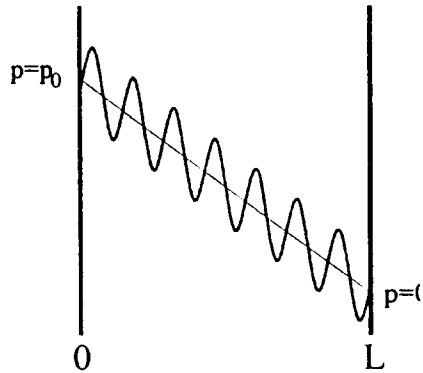


Fig. 2. A Fluctuating Driving Force

그 결과는 다음식과 같다.

$$\frac{\bar{P}_1}{\bar{P}} = 1 + \left(\frac{p_d}{p_0} \right) \frac{2\pi k_2 L^2 C_a^0}{\bar{P}} \frac{1}{p_0} \frac{1}{Kp_0} \quad \text{식 (1)}$$

여기서, \bar{P}_1 는 촉진수송막의 투과도

\bar{P} 는 matrix의 투과도

p_0 는 upstream pressure

p_d 는 pressure fluctuation

k_2 는 부반응 상수

L 는 막 두께

C_a^0 는 운반체의 농도

K 는 반응 평형상수

또한, 실제의 축진수송막에 보다 가까운 회로 (Fig. 3. series model) 를 사용하여 다음의 결과를 얻었다.

$$\frac{\bar{P}_1}{P} = 1 + \left(\frac{P_0}{P} \right) \sqrt{n^2 + \left\{ \frac{2\pi k_2 L^2 C_a^0}{P} \frac{1}{P_0} (1 + Kp_0) \right\}^2} \quad \text{식 (2)}$$

여기서, n은 회로의 갯수

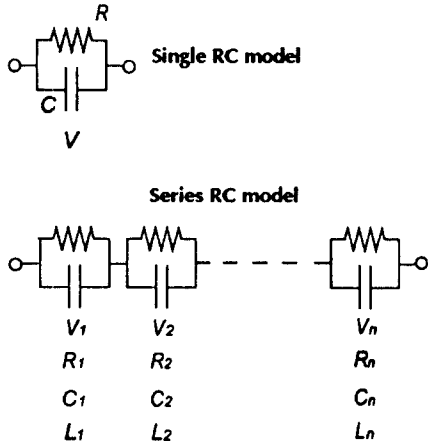


Fig. 3. A Series Model

이 결과들을 Tsuchida group의 결과에 대하여 도시하여 본결과, 타 model들에 비해 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. (Fig. 4. 5.)

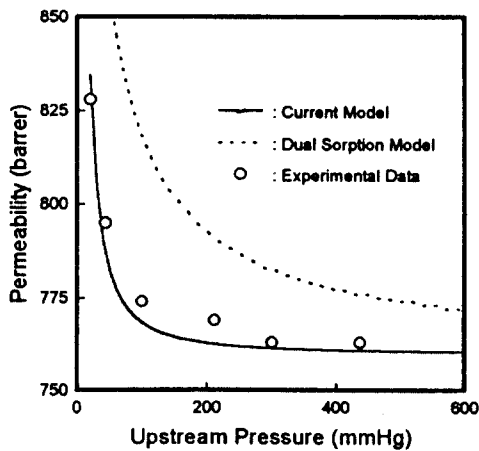


Fig. 4. Fit for Single Model

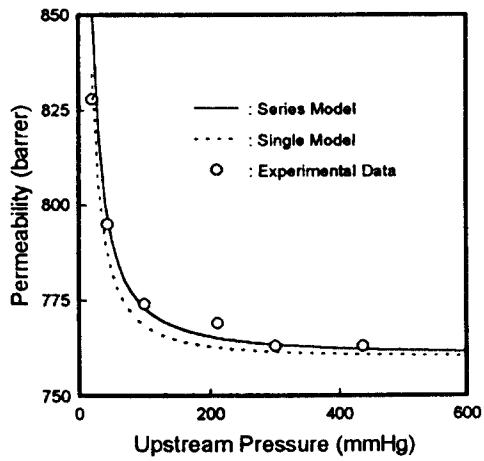


Fig. 5. Fit for Series Model

References

1. A. Mason, *J. Memb. Sci.*, **60**, 125 (1991)
2. B.D. Bhide, S.A. Stern, *J. Memb. Sci.*, **62**, 13 (1991)
3. R.D. Jones, D.A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979)
4. M. Ohyanagi, H. Nishide, O. Okada, E. Tsuchida, *Macromolecules*, **20**, 417 (1987)
5. R.D. Noble, *J. Memb. Sci.*, **50**, 207 (1990)
6. R.D. Noble, *J. Memb. Sci.*, **75**, 121 (1992)
7. R.D. Noble, *J. Memb. Sci.*, **60**, 297 (1991)
8. E.L. Cussler, R. Aris and A. Bhowan, *J. Memb. Sci.*, **43**, 149 (1989)