

에너지 절약형 투과증발 막분리공정

김 정훈, 이 수복

한국화학연구소 화학기술부

Pervaporation Process for energy-saving technology

Jeong-Hoon Kim, and Soo-Bok Lee

*Div. of Adv. Chem. Tech., Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O Box 107, Yoosung, Taejon 305-600, Korea*

1. 서론

상업 생산에서의 치열한 세계적인 경쟁은 산업의 기존 공정을 강제적으로 개선시켜 나가고 있다. 결과적으로 생산에 소요되는 에너지를 절약할 수 있는 신공정의 개발 및 현재의 공정의 재편이 산업에서 그 중요성이 점점증하고 있다. 최근들어 막분리공정은 기존의 물질전달공정에 비하여 공정에 소요되는 에너지를 대폭적으로 절약할 수 있다는 장점이 있어 급속하게 발전하고 있다.

투과증발 막분리공정은 유기화합물의 탈수, 유기화합물을 함유한 물로부터 유기화합물의 회수와 유기화합물 혼합물의 분리 등의 폭넓은 응용 분야에 유망한 에너지 절약형 분리기술로 자리를 잡아가고 있다.

본 논문에서는 투과증발 막분리공정의 상용화에 관한 세계적 현황을 간단하게 살펴보고, 본 연구팀에서 수행한 VOC 분리를 투과증발 막분리기술에 관한 연구내용을 소개하고자 한다.

2. 투과증발 막분리공정 상용화 현황

투과증발 막분리공정은 단독으로 산업에서 폐수에 함유된 염소(chloride)계 유기화합물을 분리하는데 활용되고 있고, 이외의 경우에는 기존 공정을 개선하여 에너지와 투지비를 절약하거나 효율을 증대시키는 목적으로 기존 공정과 조합한 조합형 공정(Hybrid Process)으로 상용화되고 있다. 현재 상용화된 Hybrid Process는 투과증발과 증류 조합공정 및 투과증발과 화학반응 조합공정의 두 형태가 있다. 여러 분야에서 여러 목적으로 투과증발 막분리공정을 개발하려는 연구가 세계적으로 매우 활발하지만, 상용화되거나 상용화 단계에 있는 기술은 제한적이다. Table 1에 상용화되거나 상용화 단계에 있는 투과증발 막분리공정 활용기술을 나타내었다.

Table 1. Development level of pervaporation-based processes.

Application	Process	Scale
Dehydration of alcohol	Pervaporation-distillation	Industrially realised
Separation of organic compounds containing chloride from water	Pervaporation	Industrially realised
Esterification	Pervaporation-chemical reactor	Industrially realised
Production of dimethylurea	Pervaporation-chemical reactor	Pilot plant

투과증발공정은 공비점을 파괴하여 에탄올을 탈수하는 에탄올-물 혼합물의 분리에 상용화되었다. Brusckke 와 Tusel(1)은 두 개의 증류탑 사이에 하나의 투과증발공정을 설치한 조합형 공정을 제안하였다. 이에 관한 간단한 공정도를 Fig. 1 에 도시하였다.

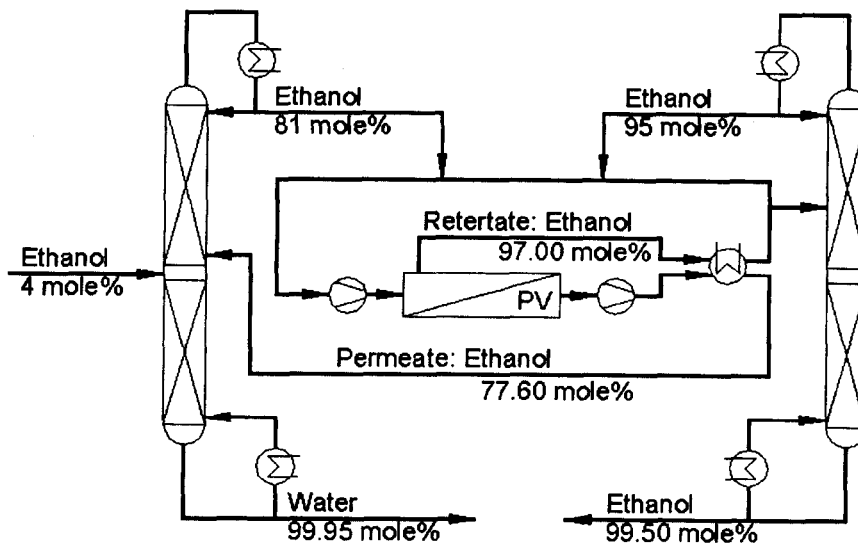


Fig. 1. Ethanol production process using a pervaporation-distillation hybrid process.

이 hybrid process 는 94% 에탄올을 탈수하여 99.85%의 고순도 에탄올을 얻는

기존 공정인 cyclohexane 을 entrainer 로 사용하는 추출증류공정에 비하여 투자비를 28%를 절약할 수 있을 뿐만 아니라 운전비를 40% 절약할 수 있다. 독일의 GFT 사에 의해서 최초의 상업적인 에탄올 탈수를 위한 투과증발플랜트는 브라질과 필리핀에서 건설되었는데, 5-7 %의 에탄올을 포함한 sugar can, bagasse, 그리고 sorghum 의 발효물에서 에탄올의 분리를 위한 것이었다. 현재 하루에 5000 L 이상의 규모를 가진 플랜트가 50 대이상 가동 중에 있다.

최근에 투과증발공정은 50wt% IPA(Isopropyl alcohol)-물 혼합물을 탈수하여 99.5wt%의 IPA 를 분리하는 공정에 상용화되었다(2). 이에 관한 공정도를 Fig. 2 에 나타내었다.

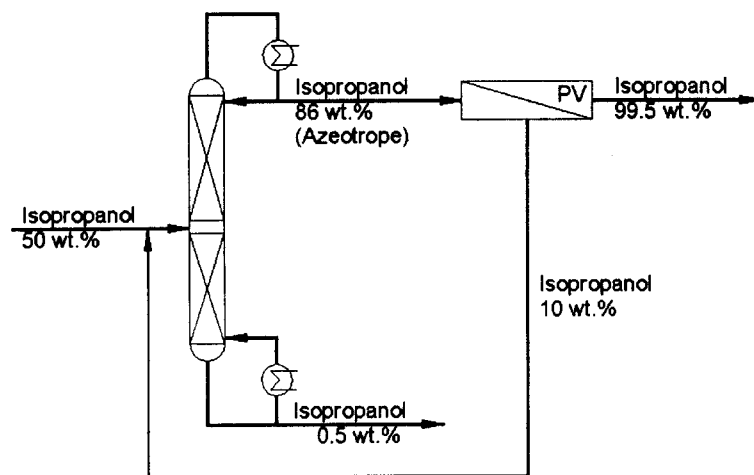


Fig. 2. IPA production process using pervaporation-distillation hybrid process.

상기의 조합형 공정은 50 wt% IPA 공급량을 2000 kg/hr 를 기준으로 할 때, 투자비를 20%를 절감할 수 있으며, 운전비를 45% 절약할 수 있는 것으로 알려졌다.

또 다른 투과증발 막분리공정의 상업화된 분야는 물속에 소량 존재하는 유기용매의 분리회수 분야이다. MTR 회사는 오염된 물속의 소량의 VOC(Volatile Organic Compound)의 제거를 위한 가교된 PDMS 복합막을 이용한 투과증발공정을 상업화하였다. 그러나 물속에 존재하는 소량의 에탄올, 메탄올, 아세트 에시드 등의 친수성 유기용매의 분리는 현재까지 선택분리도가 낮은 실정이다.

현재까지 산업계에서 관심을 끌고 있는 공업적으로 중요한 유기용매/유기용매 혼합물의 분리에 적합한 상업적인 투과증발 분리막은 아직 개발되지 않고 있다. 이

것은 유기용매 혼합물에 견딜 수 있는 분리막이나 모듈의 개발이 아직 되지 않기 때문이다. Air Product사와 Texaco사는 유기용매/유기용매의 분리를 위한 투과증발 공정의 개발에 집중하고 있다. 최초의 methyl-tertbutyl ether(MTBE)/isobutene 혼합물로부터 methanol의 분리를 위한 최초의 파일럿플랜트가 Air Products사로부터 보고되었다.

투과증발공정을 화학반응기와 조합한 공정은 산업적으로 응용하는데 제한이 있지만, 기존 공정을 대체하여 에너지 소모를 줄이거나 반응효율을 향상시킬 수 있어 최근들어 연구가 매우 활발한 분야이다. 투과증발공정을 기존의 에스테르화(esterification) 공정에 조합할 때, 반응으로 생성되는 부산물인 물을 제거하여 화학평형을 정반응 방향으로 이동시켜 반응효율을 향상시킬 수 있다. Brusckie et al.(3)은 Fig. 3에 나타낸 바와 같은 batch와 cascade 조업을 조합한 투과증발공정을 활용한 에스테르화 공정을 제안하였고, 중간 규모의 에스테르화 공장을 건설하여 운전하였으며 투과증발공정을 조합한 대규모 에스테르화 공장을 건설할 예정으로 있다.

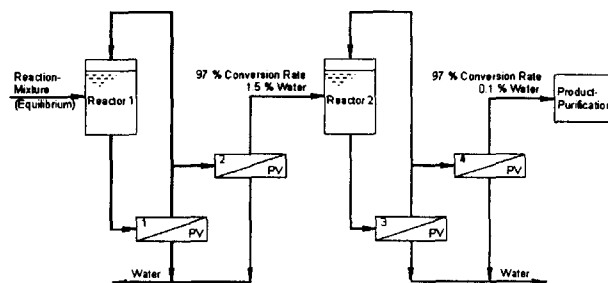


Fig. 3. Pervaporation-based esterification hybrid process combining batch and cascade operation.

이 공정에서는 전환율을 97%까지 올릴 수 있으며, 최종 생성물의 물 함량을 0.5 wt% 이하로 줄일 수 있다.

에스텔화 공정과 유사하게 화학평형으로 제한을 받는 다른 화학공정도 투과증발 공정을 도입함으로써 반응효율을 향상시킬 수 있다. Heroin et al.(4)은 dimethylurea(DMU)를 합성하는 반응기에 투과증발공정을 조합한 Pilot Plant 연구를 수행하였다. 이에 관한 공정도를 Fig 4에 개략적으로 나타내었다.

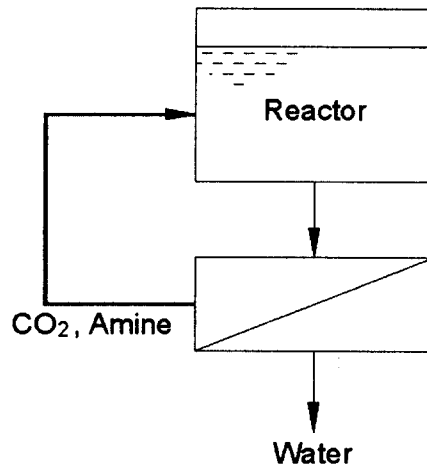


Fig. 4. Dimethylurea production using pervaporation-chemical reactor.

DMU 합성에서는 물, CO₂, methylamine 혼합 용액이 형성된다. 기존 공정에서는 carbamate가 생성되어 공정상에 달라붙는 것을 방지하기 위하여 CO₂를 NaOH와 반응시켜 Na₂CO₃로 전환시킨 후, 증류공정으로 methylamine을 분리하여 반응기로 재순환한다. 이에 비하여 조합형 공정에서는 대부분의 물을 반응 후에 곧바로 제거하고 대부분의 CO₂와 methylamine을 반응기로 재순환할 수 있다. 따라서, 조합공정은 기존 공정에 비하여 아민을 에너지가 많이 소모되는 증류로 분리할 필요가 없으며, CO₂를 직접 재사용할 수 있을 뿐만 아니라 Na₂CO₃가 생성되지 않아 폐수를 대폭 줄일 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 운전비와 투자비를 대폭적으로 줄일 수 있다.

투과증발공정에 사용되는 분리막은 다음과 같은 두 개의 종류가 사용되고 있다.

- 친수성 분리막(Hydrophilic membranes): 소량의 물을 함유하는 유기화합물 혼합물로부터 물을 선택적으로 분리하는 공정에 사용된다. 분리막 소재로는 Polyvinylalcohol(PVA), PVA/Polyacrylonitrile (PAN), Polyetherimide(PEI), 4,4'-oxidiphenylene pyromellitimide(POPMI) 등이 이용된다.
- 친유성 분리막(Organophilic membranes): 유기화합물-유기화합물 혼합물 또는 소

량의 유기화합물을 함유하는 물로부터 유기화합물을 선택적으로 분리하는 공정에 사용된다. 전형적인 분리막 소재로는 PDMS, 불소고분자 및 PVA/PAN 등이 이용된다.

상기의 두 종류의 분리막으로 가장 보편적으로 사용되는 것은 각기 다르게 변형된 PVA/PAN 분리막들이다. 이 분리막들은 독일의 Sulzer Chemtech(former GFT), Deutsche Carbon AG, Nenkirchen 이 상용화한 것이다.

3. 불소계 및 실리콘계 폴리이미드 투과증발 분리막의 VOC 분리 특성

3-1. 연구 개요

폐수 속의 유기물에 대한 선택분리특성이 우수할 것으로 기대되는 소수성이면서도 벌키한 유리상 고분자인 불소계 폴리이미드들과 소수성이면서 고무상 고분자로 기대되는 실록산계 폴리이미드를 새로운 투과증발 분리막 재료로 선택하여 그들의 투과증발특성을 연구하였다.

소수성이면서 벌키한 perfluoroalkyl (PFA) group 그룹이 측쇄에 치환된 유리상 고분자인 폴리이미드막의 물속의 유기용매의 제거에 필요한 투과증발 막재료로서의 투과특성과 소수성 고분자인면서도 고무상고분자로 기대되는 실리콘계 폴리이미드막의 투과현상에 관해 집중적으로 연구하였다. 이를 위해 본 연구에서는 불소그룹이 치환된 다이아민인 PFDAB 를 합성하였고 이를 여러가지 방향족 다이안하이드라이드들과 축합반응을 하여 불소치환 폴리이미드를 합성하였다.

실리콘계 폴리이미드의 경우 시판되는 다양한 분자량을 가진 실록산다이아민과 여러가지 방향족 다이안하이드라이드와 반응시켜 제조된 폴리실록산이미드를 합성하고 이를 이용하여 폴리이미드막을 제조하였다.

환경오염을 일으키는 여러 가지 VOC 물질에 대하여 제조된 분리막의 투과증발 분리특성을 조사하였다

3-2. 실험

3-2-1. Perfluoroalkylethyl 3,5-diamino-benzoate(PFDAB)의 합성

본 연구에서는 폴리이미드에 과불소기를 도입하여 그 영향을 조사하기 위하여 PFDAB 를 합성하여 사용하였으며, 그 제조과정을 Fig. 5 에 나타냈다.

wt% of polyamic acid solution 을 제조한다. 이를 glass plate 에 일정두께로 캐스팅하고 진공하에 80 도에서 12 시간을 유지한 다음 앞에서와 동일한 과정을 거쳐 폴리이미드 분리막을 제조하였다. 제조된 막의 두께는 모두 50 μ m 로 제조하였다.

- 실리콘계 폴리이미드

Polysiloxaneimide 의 합성은 당량 대 당량이 반응하는 polycondensation 반응이다. 그러므로 실록산 다이아민의 분자량 선정이 매우 중요한데 mass spectrum 분석을 한 결과 분자량분포를 가짐이 확인되었다. ¹H-NMR 결과(CDCl₃)에 따라 평균분자량이 n=8.46731, MW. 800 임을 알 수 있었다. 사용된 다이안하이드라이드는 PMDA, BTDA, 6FDA 3 가지를 사용하였다.

두스텝(two-step) 이미드화 방법에 의한 합성과정은 다음과 같다. N₂ gas inlet, magnetic stirrer 가 장착된 50mL 의 two-necked round flask 에 위의 실록산 다이아민(SIDA)을 일정량 넣고 30mL 의 THF 에 녹인 다음 2 시간 상온에서 교반한다. 그 다음 제시한 방법으로 정제된 동일한 당량의 BTDA/6FDA/PMDA 를 넣는다. 이 때 반응 모노머의 함량은 15 wt%로 하였다. 이 용액을 20 시간이상 교반하면 점도가 높은 투명한 polyamic acid 용액이 제조된다. glass plate 에서 thermal imidization 을 시키는 경우 온도가 증가하면서 siloxaneimide 의 강한 adhesion 작용으로 떨어지지 않았다. 그래서 지름: 6.5 cm 의 테프론판에 casting 된 막은 표면 장력이 낮아 잘 떼어지므로 여기에 일정두께로 polyamic acid 용액을 직접 casting 하여 막을 제조하고 일정크기(cell size:13.85cm²)로 잘라 실험에 사용하였다. 열적 이미드화는 다음과 같은 온도 조건하에서 진공오븐 속에서 수행하였다. 상온에서 하루동안 건조한 후 온도를 서서히 증가(40~100 $^{\circ}$ C까지 1 시간 간격으로 매우 천천히 증가시킨 후, 100 $^{\circ}$ C 2h, 120 $^{\circ}$ C 2h, 150 $^{\circ}$ C, 2h, 200 $^{\circ}$ C 6h, 250 $^{\circ}$ C 5h 으로 유지한다. 주의할 점은 용매 THF 와 공기중의 수분과의 상분리 (polymer rich, polymer poor)가 되지 않도록 해야 하고 온도가 올라갈수록 adhesion character 가 무척 좋기 때문에 먼지 등의 오염 방지에 유의하면서 막을 제조한다.

한스텝(one-step) 이미드화 방법은 다음과 같다. 먼저 N₂ gas inlet, magnetic stirrer, thermometer, reflux condenser 가 장착된 50mL 의 four necked round flask 에서 상기에 제시한 실록산다이아민(SIDA)을 일정량 넣고 15mL 의 THF 에 녹인 다음 정제된 동일한 당량의 BTDA/6FDA/PMDA 를 넣는다. THF 와 NMP 의 혼합 용액에 넣고 상온에서 교반을 시킨다. 이때 두 반응 모노머의 함량은 15 wt%로 조절

하였고 THF:NMP=1:1(wt%)로 하였다. 이 용액을 15 시간이상 교반하면 점도가 높은 투명한 polyamic acid 용액이 제조된다. 이 용액을 190 도로 온도를 올리고 NMP 를 10mL 더 주입하여 12 시간 이상 교반시킨다. 제조된 polysiloxaimide 용액을 homogenizer 의 도움을 받아 물속에서 고운 분말상태로 침전을 시킨 후 메탄올 세척을 하고 진공 오븐에서 250 도로 건조하여 제조하였다. 이 분말을 THF 에 10 wt%로 녹이고 이 용액을 teflon plate 에서 predetermined thickness 로 제막한다. 일정크기 (cell size:13.85cm²)로 잘라 실험에 사용하였다. 실험에서 주의 할 사항은 SIDA 의 분자량이 평균 분자량이므로 온도를 올리면 조금씩 날라가기 때문에 당량비가 맞지 않아 고분자를 만들기가 어렵다. 그러므로 상온에서 SIDA 의 용해도가 좋은 THF 용매에서 충분히 교반을 하여 polyamic acid 용액을 만들고 그 후 b.p 가 높은 NMP 를 더 주입하여 온도를 올려 이미드화시키는 technique 이 중요하다.

3-2-3. 폴리이미드의 물성 평가

용해성 폴리이미드인 6FDA-PFDAB 와 6FDA-m-PDA, 폴리실록산이미드의 완전한 이미드화는 tetramethylsilane(TMS)를 내부표준으로 하여 ¹H-, ¹³C-NMR(Bruker DRX300, AMX500)을 사용하여 확인하였다. 불용성 폴리이미드들의 완전한 이미드화는 FTIR/ATR spectrophotometer (Bio-Rad, Digilab Division, Model FTS-80)로 확인하였다. 폴리이미드의 열적특성은 TGA system(Perkin Elmer TGA 2)을 통해 알아보았다. 폴리이미드의 유리전이온도(T_g)는 different scanning calorimeter (DSC)(Dupont, Model 910 differential scanning calorimeter)를 통해 얻어졌다. 불용성 폴리이미드들을 고려하여 Inherent viscosities 는 polyamic acids 를 사용하였다. Cannon-Fenske viscometer 를 사용하여 30°C in NMP with a concentration of 0.5gdl⁻¹ 에서 측정하였다. 폴리이미드의 결정성은 an X-ray diffractometer(Model D/MAX IIIB Rigaku)은 nickel-filtered CuK α radiation with wavelength as 1.54 A 을 사용하여 WAXD measurements 을 통해 구해졌다. 폴리이미드의 density 은 미세저울을 이용해 Archimedean principle 을 이용하여 구하였다. 비자유부피분율(fractional free volume; FFV)은 Van Krevelen 또는 Bondi 의 원자단기여법에 해 추산된 van der Waals 부피 (V_w)와 density data(d)로 부터 아래식과 같이 구해진다(5, 6).

$$FFV = \frac{V - V_o}{V}$$

여기에서 V 은 고분자의 비용적으로 고분자밀도로부터 계산할 수 있고 V_o는 점유된

부피로서 $V_0 = 1.3V_w$ 에서 구해진다. 고분자의 유기용매에 대한 용해도는 폴리이미드 막을 유기용매에 상온에서 또는 상승하는 온도에서 48 시간이상 침지시킨 후 육안으로 관찰하였다.

3-2-4. 투과증발 실험

본 연구에서 제조된 불소계 폴리이미드의 실험은 다음과 같은 막을 사용하였다. 사용된 폴리이미드는 앞에서 제조된 여러 가지 폴리이미드 중에서 불소치환 폴리이미드(6FDA-PFDAB, ODPA-m-PDA)과 불소가 치환되지 않은 폴리이미드(6FDA-m-PDA, ODPA-m-PDA)였다. 실리콘계 폴리이미드의 경우는 앞에서 보여준 3종을 사용하였다. 사용된 VOC 유기용매는 isopropyl alcohol(IPA), acetic acid(AA), acetone(ACE), methylethylketone (MEK), ethylacetate(EA), methylene dichloride(MC), trichloro-ethylene(TCE), toluene(TOL) 의 8 종이었다. 그 들은 모두 분석급이고 Junsei Chemical Co.에서 구매하여 사용하였다. 초순수는 모두 증류장치로부터 만들어진 것을 사용하였다. 본 연구에 사용된 자동화된 투과증발측정장치를 Fig. 6에 나타냈다.

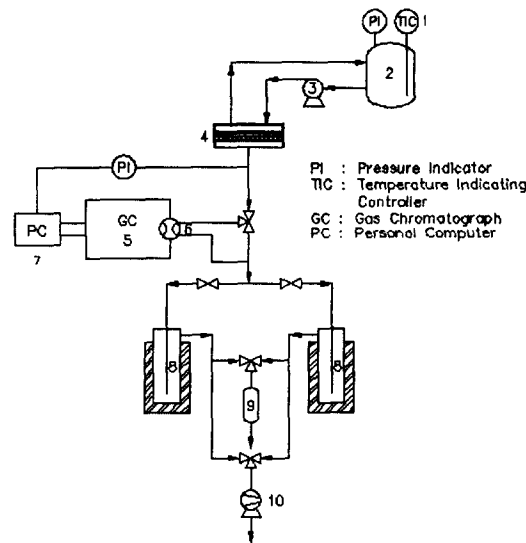


Fig. 6. Schematic diagram of pervaporation apparatus

투과테스트에 사용된 셀은 공급측 용액이 기어펌프의 도움으로 막의 표면에 수직으로 부딪치며 순환을 할 수 있게 설계되어 농도분극현상을 최소화 할 수 있게 제조되었다. 유효 막면적은 13.85 cm^2 였다. 혼합용액의 온도는 히터가 장착된 물

순환배스의 도움으로 일정하게 유지되었다. 피드 탱크 내의 혼합용액의 양은 3 L 였다. 투과측의 압력은 **pressure transducer**에 의해 측정되었다. 장치를 가동시킨 후 2-4 시간 후에 투과압력이 일정하게 되는 정상상태에 도달하면 이때부터 3 시간동안 액체질소가 장착된 유리트랩에 의해 투과된 증기를 응축시킨 다음 이의 무게를 측정하였다. 공급측의 용액의 농도 및 투과측의 농도는 전자식 샘플 인젝터가 부착되어 있는 **on-line gas chromatography(GC) analysis**에 의해 측정되었다..

3-3. 결과 및 고찰

3-3-1. 폴리이미드 분리막의 물성

● 불소계 폴리이미드

제조된 폴리아믹에시드의 고유 점도와 폴리이미드의 열적인 성질에 대해 Table 2에 나타냈다. 고유 점도 데이터로 보아 모든 폴리아믹에시드는 최소 0.43 dL/g 이상으로 분자량이 높아 막으로 제작하기에 충분한 분자량을 가지고 있었다. 제조된 폴리이미드 분리막은 brittle한 PMDA-PFDAB를 제외하고는 충분한 강도 및 유연성을 가지고 있었다. 이러한 PMDA-PFDAB의 brittleness는 PMDA-m-PDA의 평면구조에 기인한 것으로 보인다. 폴리이미드의 유리전이온도는 DSC를 이용하여 측정하였고 그 DSC 결과를 Table 2에 나타냈다. 문헌에 발표된 일부 폴리이미드의 유리전이온도 및 밀도 등의 물성을 같이 기재하였다(7, 8).

Table 2. Intrinsic viscosities and Tg's of various polyimides

Monomer pair (diamine- dianhydride)	$[\eta]^a$ (dL/g)	T_g^b (°C)		T_d^c (°C)		Char yield ^d (wt%)	Film quality
		Experi- mental value	Literature value ^{2,6,27}	1st	2nd		
6FDA-PFDAB	0.61	205	-	368	550	27.7	Flexible and tough
6FDA-m-PDA	0.64	290	297	-	547	46.3	Flexible and tough
ODPA-PFDAB	0.54	200	-	365	580	29.9	Flexible and tough
ODPA-m-PDA	0.58	301	305	-	540	53.4	Flexible and tough
BTDA-PFDAB	0.43	208	-	364	582	29.5	Somewhat brittle
BTDA-m-PDA	-	-	320	-	-	-	-
PMDA-PFDAB	0.53	256	-	370	604	24.22	Brittle
PMDA-m-PDA	-	-	290, 340	-	570 ^f	-	-

불소치환된 폴리이미드는 치환되지 않는 경우에 비해 유리전이온도가 크게 저하되는 결과를 가져왔으며 이러한 이유는 과불소알킬기의 소수성이 폴리마의 표면에너지를 낮추므로 응집에너지가 약해지는 점과 치환기의 벌키성이 막의 자유부피를 넓히는 효과를 보이기 때문에 폴리마의 자유부피가 증가하여 폴리마의 유리전이온도를 낮춘다고 생각된다. 이러한 자유부피의 증가는 뒤의 비자유부피분율의 실험에서 확인된다. 불소치환 폴리이미드의 유리전이온도의 순서는 ODPA < 6FDA < BTDA < PMDA 의 순으로 나타났으며 이것은 치환되지 않은 폴리이미드의 순서와도 비슷하다. BTDA, PMDA 의 구조적인 rigidity 가 높은 Tg 의 원인이라고 보여진다..

● 실리콘계 폴리이미드

각각의 Polyamic acid 상태의 viscosity 는 0.65 이상의 높은 점도를 가지고 있고 제조된 Polysiloxaneimide 의 GPC 분자량도 100,000 정도로 높은 분자량을 보인다. Polyamic acid 의 viscosity 는 0.69dl/g 으로 높은 값을 보인다. PMDA-SIDA 의 경우 강도가 조금 떨어지는 것을 육안으로 확인할 수 있는데 이는 전체에서 실록산 함유비가 가장 많기 때문이라고 여겨진다. 전체적으로 실록산 함유비가 30~40 wt%를 함유하고 있고 유리전이온도가 상온이하이기 때문에 매우 연약한 강도를 가진 고분자의 특성을 잘 보이고 있고 동시에 높은 분자량을 갖는다. 이 결과로부터 제조된 폴리실록산이미드는 투과증발용 분리막으로 사용 가능함을 알 수 있다.

Table 3 은 제조된 폴리실록산이미드의 유리전이온도와 density, 그리고 Fractional free volume, XRD 에 관한 결과이다.. 이들이 갖는 유리전이온도는 상온이하이며 두개의 값을 가지는데 하나는 -110°C 부근이고 하나는 -10°C~15°C 에 있다. 폴리디메틸실록산은 -123 °C 에서 유리전이온도를 가지는데 폴리실록산이미드의 실록산 chain 에 관계되는 유리전이온도(왼쪽 화살표)가 이보다 약간 높게 나타나고 또 하나는 이미드링의 segmental 때문에 두번 째 값(오른쪽 화살표)이 상온이하에서 나타난다. 여기서 여러 종류의 dianhydride 마다 뚜렷한 차이를 보이지는 않지만, BTDA-SIDA 는 carbonyl 기의 극성 상호작용으로 인하여 두번 째 Tg 는 약간 높은 값을 보이는 경향이 보인다. 실리콘의 함량이 높은 PMDA-SIDA 와 aromatic ring 사이에 bulky 한 불소기가 있는 6FDA-SIDA 가 가장 낮은 Tg 를 가진다. 전체적으로

Table 3. Tg's, densities, FFV and viscosities of polysiloxaneimide membranes.

Monomer pair	Siloxane Content (wt%)	η_{sp} (dl/g)	Tg(°C)		Surface energy (dyne/cm ²)	Density (g/cm ³)	FFV
6FDA-SIDA	30.90	0.82	-118	-5.40	19.31	1.063	0.175
BTDA-SIDA	34.37	0.61	-110	13.15	19.81	1.07	0.168
PMDA-SIDA	38.01	0.69	-121	-3.75	19.06	1.045	0.178

폴리실록산이미드는 블랜드 형태는 아니지만 flexible 한 실록산 chain 과 이미드링의 intermolecular segregation 으로 인한 physical network 의 형성으로 thermoplastic elastomer 와 비슷한 양상을 보이는 것으로 여겨진다. 유리전이온도는 고분자 물질 내의 자유부피, polymer density 와 XRD data 와도 연관될 수 있다. 대체로 모든 경우에 실록산 함유비가 비슷하여 뚜렷한 차이가 보이지는 않는다. 실록산 그룹의 유연한 chain mobility 는 glassy polymer 에 비하여 아주 낮은 density 를 가진다. 폴리실록산이미드의 density 순서는 6FDA-SIDA > BTDA-SIDA > PMDA-SIDA 의 순으로 감소하였다. 종류에 따라 뚜렷한 차이를 보이지는 않지만 6FDA-SIDA 의 경우 유연한 실록산 그룹의 함유비가 다른 종류의 dianhydride-SIDA 보다 가장 작고 무거운 불소유량을 포함하고 있어 이런 결과가 보여진다고 여겨진다. 그 다음으로 BTDA-SIDA 가 PMDA-SIDA 보다 조금 높은 값을 보인다. 이러한 특징은 FFV 의 결과로도 잘 설명할 수 있는데 van der Waals volume 은 Bondi and van Krevelen 의 group contribution theory 를 이용하여 구하였다. 이 경우 6FDA-SIDA > PMDA-SIDA > BTDA-SIDA 순으로 감소하였는데, 6FDA-SIDA 는 불소함유량의 질량으로 density 에서 PMDA-SIDA 보다 다소 높은 값을 보이나, 실록산 함유량과 dianhydride 가 가지는 bulky 한 불소그룹 때문에 표면에너지가 낮고 따라서 응집력이 낮으므로 가장 높은 free volume 값을 가지게 한다. 그 다음으로 이미드링의 반복단위로 인한 chain packing 이 잘 되어 있는 PMDA-SIDA, 그리고 BTDA-SIDA 의 경우 낮은 값을 가진다. 위와 같은 결과는 XRD 측정 결과와도 일치한다. 제조된 폴리실록산이미드는 dianhydride 종류와 실록산 함유비와 상관없이 전체적으로 무정형의 고분자임을 알 수 있다. 또한 이들의 d-space 값과 2θ 값을 통하여 폴리실록산이미드의 chain

mobility 와의 연관성을 알 수 있었다. 앞에서 언급한 비자유부피분율과 비슷한 순서로 6FDA-SIDA > PMDA-SIDA > BTDA-SIDA 순으로 감소하였다.

3-3-2. 폴리이미드 분리막의 투과특성

● 불소계 폴리이미드 분리막

물과의 친화성이 강한 Isopropyl alcohol에서 물과의 친화성이 약한 톨루엔까지 8종의 유기용매에 대한 투과증발실험을 수행하였다. 그 투과증발실험결과를 Fig. 7 과 8 에 나타냈다. Fig. 7 에는 투과용액의 투과속도를, 그리고 Fig. 8 에는 여러 가지 유기용매에 대한 투과액의 선택도를 나타냈다.

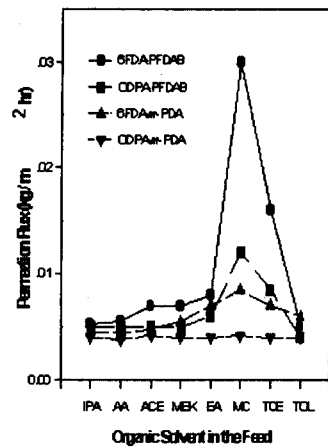


Fig. 7. Permeation flux of various polyimide membranes.

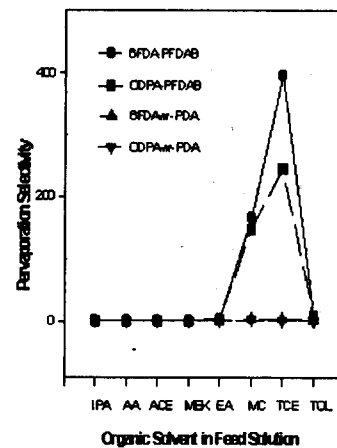


Fig. 8. Selectivities of various polyimides membranes.

두 불소치환된 폴리이미드의 경우 투과량은 IPA 에서 MC 로 갈수록 투과량이 증가하다가 MC 에서 최대값을 보이고 toluene 에서 최소값을 보이는 특징을 갖고 있다. 이와는 달리 불소가 치환되지 않는 두 폴리이미드의 경우 투과량의 변화가 미미하였다. 불소가 치환된 두 폴리이미드의 경우 불소가 치환되지 않은 폴리이미드에 비해 MEK, EA, MC, TCE 등에서 높은 선택도를 나타냈다. 이것은 아주 강한 소수성인 불소치환이 폴리이미드의 유기용매/물의 용해도선택도를 높였고 폴리이미드의 비자유부피를 증가시키기 때문에 물보다 몰랄 볼륨이 큰 유기용매에 대한 경

직된 폴리이미드의 확산저항을 줄였기 때문에 나타난 결과라고 본다. 불소 치환 폴리이미드의 경우 MC에서 투과량과 투과용액의 농도에서 최대값을 보인 것은 불소 치환 폴리이미드에 대한 MC의 높은 용해도 및 용해도선택도와 이로 인한 폴리마의 체인 모빌리티의 증가 그리고 가장 작은 몰랄 볼륨으로 인한 확산저항의 감소에 기인한 것으로 본다. TCE의 경우가 EA나 MEK에 비해 높은 투과량을 보이는 것은 용해도선택도가 아주 높아 막내에 녹아 들어가 막을 가소화시켜 모빌리티를 증가시키는 반면 물과의 강한 친화성을 가진 EA나 IPA의 경우 용해도선택도가 낮아 물과 강한 결합을 하여 막내로 비용매인 물을 유입시켜 폴리마의 모빌리티를 크게 떨어뜨리기 때문이라고 본다. 이와 반대로 toluene의 경우 투과량이 최소값을 보였으며 투과액의 농도는 원액의 농도에 비해 증가가 없었다. 이것은 제조된 불소치환 폴리이미드가 배타적으로 높은 톨루엔에 대한 용해도선택도를 가지고 있지만 몰랄 볼륨이 가장 크고 벤젠구조의 경직성으로 인해 유리상고분자이며 경직된 구조를 가진 폴리이미드의 높은 확산저항을 극복하지 못하고 동시에 톨루엔의 포화증기압이 높아 탈착 저항이 높은 데 기인한다고 본다. 투과액 중의 유기용매의 농도는 MC가 TCE보다 높았지만 선택도는 TCE가 훨씬 높은 값을 보였는데 이것은 유기용매의 농도가 MC의 경우 1 wt%인 반면에 TCE의 경우 0.1 wt%이었기 때문이다.

● 실리콘계 폴리이미드막

여러 가지 VOC에 대한 투과속도와 선택도를 Fig. 9와 10에 각각 나타냈다.

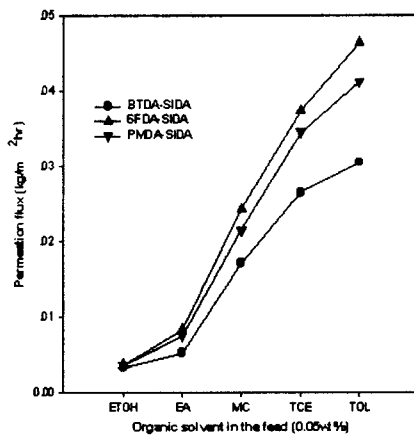


Fig. 9. Permeation flux of polysiloxaneimide membrane.

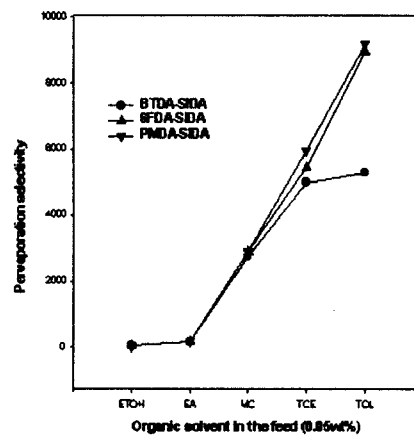


Fig. 10. Selectivities of polysiloxaneimide membrane.

이 실험에서는 ethyl alcohol(EtOH), ethyl acetate(EA), methylene dichloride(MC), trichloroethylene(TCE), toluene(TOL)을 선정하여 0.05 wt% 의 유기용매를 혼합한 액체혼합물을 사용하였다. 전체적으로 투과속도는 EtOH 에서 TOL 으로 갈수록 증가하는 것을 알 수 있다. 선택도도 마찬가지로 TOL 에서 최대값을 보였다. 특히 앞에서 언급했지만 막과의 친화성이 가장 좋은 TCE 에서 최대의 선택도 및 투과도가 나타나지 않고 용해도선택도가 가장 우수한 TOL 에서 나타난다. 이런 경향성은 앞에서 보여준 대로 유리상 고분자인 불소계 폴리이미드와 아주 구별되는 결과로 두 가지 폴리마의 Tg 차이에서 나온 결과로 학술적으로도 중요한 결과로 보여진다. 즉 폴리실록산이미드의 경우 TOL 과의 친화도가 좋기 때문에 용해도선택도도 아주 우수하고 유리전이온도가 아주 낮아 막의 mobility 를 더욱 크게 하고 투과물질의 확산 저항은 더욱 줄어들게 하기 때문이다.

제조된 폴리실록산이미드 막은 실록산 그룹을 30~40wt%, 그리고 불소를 함유하고 있으므로 자체적으로 유연성이 큰 고무상의 고분자가 선택된 유기용매에 의해 더욱 크게 팽윤 되는 효과까지 더해져서 TOL 의 molar volume 이 크어도 불구하고 가장 높은 투과속도를 보이는 것이다. 이렇게 실록산 그룹이 40wt%정도이상 포함되면 이들의 거동이 이미드링 보다는 실록산의 성질에 좌우된다는 것이 알려진 바 있다(9, 10). 여기서 BTDA-SIDA 막도 같은 경향성을 보이나, TOL 의 경우 투과속도와 선택도 모두 다른 막에 비하여 차이를 보이는 데 6FDA-SIDA ,PMDA-SIDA 는 BTDA-SIDA 보다 높은 용해도 선택도를 갖고 있기 때문이다. 유기용매 중에서 가장 막과의 친화력이 좋아 투과속도와 선택도 모두 증가한다. 반대로 EtOH 과 물의 혼합용액으로 갈수록 물과의 결합력이 강하여 막과의 interaction 이 작아지고 이런 비용매의 성질은 폴리실록산이미드 막을 오히려 자체적으로 뭉치어 경직시키는 결과를 가져옴으로써 투과속도와 함께 선택도도 작아진다. 이 이유에 대해 앞에서 언급하였다. 이런 현상은 투과증발의 선택도에서도 일치하고 PMDA-SIDA > 6FDA-SIDA > BTDA-SIDA 의 순으로 나타나고 있다. 그러나, 투과속도는 dianhydride 종류에 따라 6FDA-SIDA > PMDA-SIDA > BTDA-SIDA 순으로 나타나는 것을 알 수 있다. 이런 이유는 막과 유기용매의 친화도가 PMDA-SIDA > 6FDA-SIDA 임에도 불구하고 이들의 차이가 크지 않을 뿐더러 폴리실록산이미드의 물성 평가에서 XRD, FFV 결과로 언급하였듯이 6FDA-SIDA 가 가장 chain mobility 가 크고 BTDA-SIDA 가 크지 않기 때문으로 해석할 수 있다. 결론적으로 이들의 거동을 종합해 보면 폴리실록산

이미드 막의 소수성 재료와 가장 가까운 극성의 차이를 보이는 소수성 유기용매에 대해서 적은 양을 함유하고 있더라도 높은 선택도와 함께 높은 투과속도를 보이는 것을 알 수 있었다.

3-4. 투과증발 실험에 대한 결론

- 제조된 막들은 두께가 300 μm 에서 0.05wt% 의 유기용매가 포함된 수용액하에 methylene dichloride(MC)의 경우 0.022kg/m₂hr 과 2800 정도, trichloroethylene(TCE)의 경우 0.038 kg/m₂hr 과 6000 정도의 값을 toluene 의 경우 0.045kg/m₂hr 과 9000 정도의 높은 투과량과 선택도를 보여 실제적으로 막 분리공정에 적용이 가능할 정도로 높은 투과특성 값을 보였다.
- 표면에너지가 낮은 불소그룹의 치환은 비자유부피의 증가로 인한 유기용매의 확산저항을 줄여 소수성 유기용매들의 투과속도 및 선택도를 향상시켰다.
- 실록산 그룹을 30~40wt%함유한 polysiloxaneimide 분리막은 물속에 함유된 특정의 유기용매(염소계 소수성 유기용매)의 투과증발 분리에 우수한 특성을 갖는다.

4. 결론

투과증발 막분리공정은 유기화합물의 탈수, 유기화합물을 함유한 물로부터 유기화합물의 회수와 유기화합물 혼합물의 분리 등의 응용 분야에 유망한 에너지 절약형 분리기술로 자리를 잡아가고 있다. 그러나, 아직까지는 분리성능이 우수한 다양한 분리막이 개발되지 못하여 상업적으로는 몇 개의 분야에 제한적으로 활용되고 있다. 앞으로 현재의 한계점을 극복하여 광범위한 투과증발 응용 분야가 개척되기 위해서는 새로운 분리막 소재의 탐색연구와 다른 분리기술을 조합한 조합형 기술의 개발에 더욱 많은 투자가 필요하다.

참고문헌

- (1) H.E.A. Brusckke and G.F. Tusel "Economics of industrial pervaporation process", in Proceedings of the conference on Membrane and Membrane Processes, 1986, pp. 581-586.
 - (2) H.E.A. Brusckke, "Industrial application of membrane separation processes", Pure Appl. Chem. 67 (1995), 993-1002.
 - (3) H.E.A. Brusckke, G. Ellinghost, and W.H. Schneuder, "Optomization od a coupled reaction-pervaporation process", in Proceedings of the 7th Int. Conference on Pervaporation Processes in the Chemical industry, Bakish Material Corporation, Englewood, NJ, UAS, 1995, pp. 310-320.
 - (4) C. Heroin, L. Spiske, and W. Hefner, "Dehydration in the synthesis of dimethylurea by pervaporation", in Proceedings of the 5th Int. Conference on Pervaporation Processes in the Chemical industry, Bakish Material Corporation, Englewood, NJ, UAS, 1991, pp. 349-361.
 - (5) A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, J. Phys. Chem.,68(3) 1964) 441-451
 - (6) D. W. van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier Scientific Publishing Company, Part II, Chap. 7, Cohesive Properties and Solubility pp 189-225
 - (7) S. I. Semenova, Chapter 3. Structure-Property Relationships of Polyimides and Chap. 4. Separation Properties of Polyimides, in: Haruhiko Ohya, Vladislav B. Kudryavtsev and Svetlana I. Semenova, Polyimides Membranes –Applications, Fabrications, and Properties, Gordon and Breach Publishers, Tokyo, 1996, pp83-102
 - (8) C. E. Sroog, Polyimides, J. Polym Sci.: Macromolecular Reviews, 11 (1976) 161-208
 - (9) H. H. Nijhuis, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, Selection of Elastomeric Membranes for the Removal Volatile Organics from Water, J. Appl. Poly. Sci., 47 (1993) 2227-2243.
 - (10) Takegami, S., Yamada, H. and Tsujii, S., Pervaporation of Ethanol/Water Mixtures Using Novel Hydrophobic Membranes Containig Polydimethylsiloxane, J.Membrane Sci., 75 (1992) 93-105
-