PDMS막을 통한 올레핀/질소 기체의 수착, 확산 및 투과 거동 연구

신효진*, 최승학, 김정훈, 박인준, 이수복, 노재성*, 강득주**
한국화학연구원 화학기술연구부 계면재료공정연구팀, 충남대학교 공업화학과*, (주)제이오**

A Study on the sorption, diffusion and permeation behavior of olefin and nitrogen gases through PDMS membrane.

Hyo-Jhin Shin*, Seung-Hak Choi, Jeong-Hoon Kim, In-Jun Park, Soo-Bok Lee, Jae-Sung No*, Deuk-Ju Kang**
Advanced Chemical Technology Division,
Korea Research Institute of Chemical Technology
Department of Fine Chemical Engineering & Chemistry
Chung-Nam National University*
JEIO Co. Ltd**

1. 서론

세계적으로 폴리올레핀의 한해 생산량은 6000만 톤에 달하며 국내의 경우 1000만톤에 달한다. 폴리올레핀의 생산과정에서 투입된 올레핀의 2 wt%인 120만 톤이 미반응되어 공기중으로 방출되어 소각되어진다. 이에 따라 엄청난 에너지 손실 및 경제적 손실이 발생하며 소각과정에서 이산화탄소와 불완전연소물질이 대량 방출되어 환경적으로도 큰 문제점을 안고 있다.

분리막공정은 장치비용, 에너지소비, 안전성, 환경친화성 면에서 분리공정들 사이에서 가장 큰 경쟁력을 가지고 있으며 이러한 막분리공정의 성능은 막의 성능에 좌우되므로 우수한 막물질과 복합막의 개발은 매우 중요하다[1,2]. 본 연구는 다양한 제조 조건하에 PDMS 치밀막을 제조하여 다양한 투과 온도와 압력 조건하에서 투과실험을 하였으며, 투과 거동에 대한 이론적 해석을 위해 수착 실험을 시도하였고, 얻어진 수착 및 투과 실험결과로부터 확산도를 구하였다.

2. 이론

일반적으로 고분자 막소재는 통상 대상기체들에 대한 선택도(α)와 투과도(P) 등의 2가지로 막의 특성을 나타내며 그 물질의 고유한 값이다. 두께(L)를 가진 막을 통과하는 기체 A의 투과도(P_A)는 다음과 같이 정의된다.

$$P_A = \frac{Q_A L}{(p_2 - p_1)} \tag{1}$$

여기에서 Q_A 는 막을 통한 정상상태의 기체 투과량($cm^3(STP)/(s \cdot cm^2)$), p_1과 p_2 는 기체 A의 상부의 부분압력과 하부의 부분압력(cmHg)으로 각각 정의된다. 일반적으로 Barrer의 단위를 사용하며 1 Barrer는 $1x\ 10^{-10} cm^3(STP) \cdot cm/(s \cdot cm^2 \cdot cmHg)$로 정의된다. 기체 A의 투과도 P_A는 하부압력이 상부압력에 대해 무시할 정도로 작을 경우 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$P_A = D_A \cdot S_A \tag{2}$$

고유선택도($\alpha^p_{A/B}$)는 대상기체들의 막소재에 대한 용해도(S) 및 확산도(D)의 곱인 투과도($P = D \cdot S$)의 비에 따라 아래식과 같이 결정된다.[3,4]

$$\alpha^p_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{D_A}{D_B}\right)\left(\frac{S_A}{S_B}\right) = \alpha^D_{A/B} \cdot \alpha^S_{A/B} \tag{3}$$

여기에서 D_A/D_B는 일반적으로 A와 B기체의 농도 평균된 확산계수의 비(ratio)를 사용하며 확산도 선택도(Diffusivity Selectivity; $\alpha^D_{A/B}$)라고 정의된다. S_A/S_B는 A와 B기체의 용해도계수의 비(ratio)를 사용하며 용해도 선택도(Solubility Selectivity; $\alpha^S_{A/B}$)라고 정의된다.

3. 실험

PDMS(Poly(dimethylsiloxane))막은 2액형, 주재와 경화제로 구성된 SILICONE ELASTOMER를 사용하여 제조하였으며 가스 투과 실험은 온도 제어가 가능한 항온조 안에 cell과 reservoir를 설치하여 실험하였다. 테스트 온도와 압력은 각각 -30~ 50℃, 1~ 25atm 범위에서 제어하였으며, 순수 가스의 투과량은 bubble flowmeter로 측정하였다. 수착실험 역시 가스투과 실험과 마찬가지로 온도 제어가 가능한 항온조 안에 sorption cell과 reservoir, pressure transducer를 설치하여 실험하였다. 수착 실험은 sorption cell에 고분자막을 일정량을 채우고 reservoir에 기체를 채운 후 일정 온도하에서 pressure transducer를 이용하여 시간에 따른 압력의 변화를 관찰하여 압력의 변화가 1×10^{-4}/sec로 안정화되면 안정화가 된 가스를 sorption cell내부의 막과 접촉시킨다. 일정시간 후 안정화되면, 이때 생기는 부피의 변화를 통하여 막 내부로 수착된 기체의 양을 측정하였다[5].

4. 결과 및 토론

최적조건에서 제조된 PDMS 치밀막은 높은 압력에서 우수한 기계적 강도를 보였다. 올레핀가스와 수소 가스의 투과성은 공급압력이 증가함에 따라 같이 증가하는데 반해 질소는 약간 감소하였다. 올레핀/질소 가스와 수소/질소 가스의 선택성은 조작 압력과 함께 증가하였으나 올레핀/수소 가스의 선택성은 감소하였다. 올레핀 가스들의 투과성과 질소 가스에 대한 그들의 선택성은 다음과 같은 순서를 따른다 : 1-부텐 > 프로필렌 > 에틸렌, 이러한 순서는 올레핀 가스의 크기순이 아닌 응축온도의 순서와 같다. 테스트 온도가 감소함에 따라 에틸렌 가스의 투과성은 크게 증가하였으나 질소는 약간 감소하였으며 그 결과 에틸렌/질소의 선택성이 크게 증가하였다. 이러한 여러 가지 투과거동은 용해-확산이론에 의해 해석되는 응축 가스와 비 응축 가스의 고무상 고분자 막을 통한 일반적인 투과 거동과 일치하였다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(BC1-107)으로 수행되었습니다. www.cdrs.re.kr

5. 참고문헌

(1) Xianshe Feng, S. Sourirajan, F. Handan Tezel, T. Matsuura and B. A. Farnand, "Separation of volatile organic compound/nitrogen mixtures by polymeric membranes", Ind. Eng. Chem. Res., **32**, 533 (1993)

(2) C. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song and J. M. Lee, "Vapor permeations of a series of VOCs/N_2 mixtures through PDMS membrane", J. Membrane sci., **198**, 129 (2002)

(3) BRUCE E. POLING, JOHN M. PRAUSNITZ and JOHN P. O'CONNELL, 5th, The McGraw-Hill Companies, Inc., "The properties of gases and liquids" (2001)

(4) R. W. Baker, J. G. Wijmans and J. H. Kaschemekat, "The design of membrane vapor-gas separation systems", J. Membrane sci., **151**, 55 (1998)

(5) V. M. SHAH, B. J. HARDY and S. A. STERN, " Solubility of carbon dioxide, and propane in silicone polymers: Effect of polymer side chains", J. Polym.. Sci, **24**, 2047 (2000)

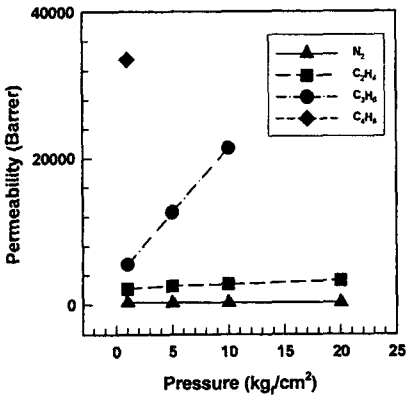

Fig.1. 압력변화에 따른 가스별 투과도

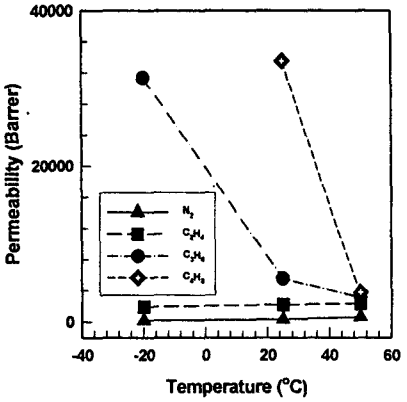

Fig.2. 온도변화에 따른 가스별 투과도