

## PDMS막을 통한 휘발성 유기 가스의 투과특성 연구

신효진, 최승학, 김정훈, 노재성\*  
한국화학연구원 계면공학연구팀, 충남대학교 공업화학과\*

### Separation of VOCs gas through PDMS dense membrane

Hyojhin-Shin, Seunghak-Choi, Junghoon-Kim, Jaesung-No\*  
Korea Research Institute of chemical Technology,  
Dept. of Fine Chem. Eng., Chungnam national Univ.\*

#### 1. 서 론

세계적으로 폴리올레핀의 한해 생산량은 2000년 현재 6000만 톤에 달하며 국내의 경우 1000만톤에 달한다. 폴리올레핀의 생산과정에서 투입된 올레핀의 2 wt%인 120만톤이 미반응되어 공기중으로 방출되어 소각되어진다. 원유에서 올레핀 1톤을 생산하는데는 보통 20GJ의 에너지가 투입되므로 소각에 따른 엄청난 에너지 손실 및 경제적 손실(톤당 50만원)이 발생하며 소각과정에서 이산화탄소와 불완전연소물질이 대량 방출된다. 분리막공정은 장치비용, 에너지소비, 안전성, 환경친화성 면에서 다른 분리공정들 사이에서 가장 큰 경쟁력을 가지고 있으므로 1998년 미국의 MTR사에 의해서 최초로 상용화되었다. 이러한 막분리공정의 성능은 막의 성능에 좌우되므로 우수한 막물질과 복합막의 개발은 매우 중요하다.

본 연구는 다양한 제조조건하에 PDMS 치밀막을 제조하였으며 표본가스들로서 올레핀 시리즈(에틸렌, 프로필렌, 1-부텐)와 질소 수소가스를 이용하여 투과온도와 압력에 따른 투과거동을 연구하였다.

#### 2. 이 론

일반적으로 고분자 막소재는 통상 대상기체들에 대한 선택도( $\alpha$ )와 투과도( $P$ ) 등의 2가지로 막의 특성을 나타내며 그 물질의 고유한 값이다. 두께( $L$ )을 가진 막을 통과하는 기체  $A$ 의 투과도( $P_A$ )는 다음과 같이 정의된다.

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

여기에서  $Q_A$  는 막을 통한 정상상태의 기체투과량( $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ ),  $p_1$

과  $p_2$ 는 기체 A의 상부의 부분압력과 하부의 부분압력(cmHg)으로 각각 정의된다. 일반적으로 Barrer의 단위를 사용하며 1 Barrer은  $1 \times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 로 정의된다. 기체 A의 투과도는 하부압력이 상부압력에 대해 무시할 정도로 작을 경우 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$P_A = D_A \cdot S_A$$

여기에서  $D_A$ 는 다음과 같이 정의되는 농도평균된 확산도로 정의된다.

$$D_A = \frac{1}{C_2} \int_0^{C_1} \frac{D}{1-w_A} dC$$

여기에서  $D_A$ 는 농도에 의존하는 Fickian 확산계수이며,  $w_A$ 는 고분자막 내의 성분 A의 질량분율이며  $C_2$ 는 상부 측의 막 표면에 녹아있는 기체 A의 농도이다. 여기에서 용해도계수( $S_A$ )는  $C_2/p_2$ 로 정의된다. 고유선택도는 대상기체들의 막소재에 대한 용해도(S) 및 확산도(D)의 곱인 투과도( $P = D \cdot S$ )의 비에 따라 아래식과 같이 결정된다.

$$\alpha_{A/B}^{Inr} = \frac{P_A}{P_B} = \left( \frac{D_A}{D_B} \right) \left( \frac{S_A}{S_B} \right) = \alpha_{A/B}^D \cdot \alpha_{A/B}^S$$

여기에서  $D_A/D_B$ 는 일반적으로 A와 B기체의 농도평균된 확산계수의 비(ratio)를 사용하며 확산도선택도( $\alpha_{olefin/N_2}^D$ )라고 정의된다.  $S_A/S_B$ 는 A와 B기체의 용해도계수의 비(ratio)를 사용하며 용해도선택도( $\alpha_{olefin/N_2}^S$ )라고 정의된다. 올레핀과 같은 응축성 기체의 경우 고무상 고분자막에 대한 용해도 및 용해도선택도가 질소와 같은 영구기체에 비해 아주 높고 확산도 및 확산도 선택도가 질소와 비슷하므로 올레핀이 질소보다 투과도가 높은 경향을 보인다.

### 3. 실험

PDMS (Poly (dimethyl siloxane))막은 2액형, 주재와 경화제로 구성된 SILICONE ELASTOMER를 사용하여 주재와 경화제의 비율을 달리하여 제조하였다. 가스투과 실험은 온도 제어가 가능한 항온조 안에 cell과 reservoir를 설치하여 실험하였다. 테스트 온도와 압력은 각각  $-30 \sim 50^\circ\text{C}$ ,  $1 \sim 25 \text{atm}$  범위에서 제어하였으며, 순수가스의 투과성은 bubble flowmeter로 측정하였다.

### 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. 최적의 코팅조건에서 얻어진 복합막들은 치밀막과 유사한 투과 거동을 보였다. 이러한 연구결과를 배경으로 본 연구팀은 올레핀 회수를 위한 중공사형 복합막을 개발하고 있다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구사업내의 이산화탄소저감 및 처리기술 개발사업의 전적인 지원으로 이루어진 연구결과임.  
[www.cdrs.re.kr](http://www.cdrs.re.kr)

## 5. 참고문헌

- (1) C.K. Yeom, S.H. Lee, H.Y. Song, J.M. Lee  
- J. Memb. Sci. 198, 129 (2002)
- (2) Bryan D. Morreale , Michael V. Ciocco, Robert M. Enick, Badi I. Morsi, Bret H. Howard, Anthony V. Cugini, Kurt S. Rothenberger  
- J. Memb. Sci. 212, 87 (2003)
- (3) Hideto Matsuyam, Kenji Matsui, Yoshiro Kitamura, Taisuke Maki, Masaaki Teramoto  
- Separation and Purification Technology 17, 235 (1999)

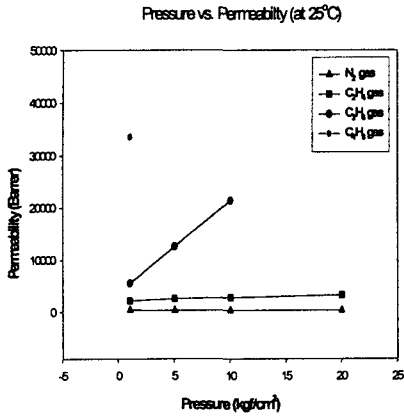


Fig.1 상온에서 압력의 변화에 따른 올레핀 가스별 투과도

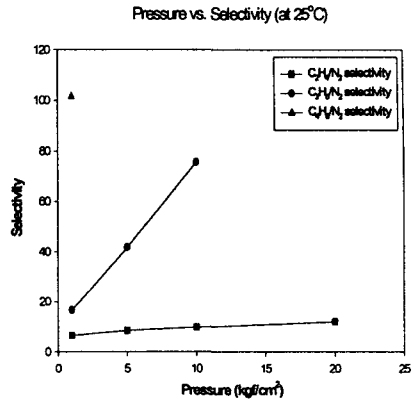


Fig.2 상온에서 압력의 변화에 따른 올레핀/N<sub>2</sub> 가스 선택도

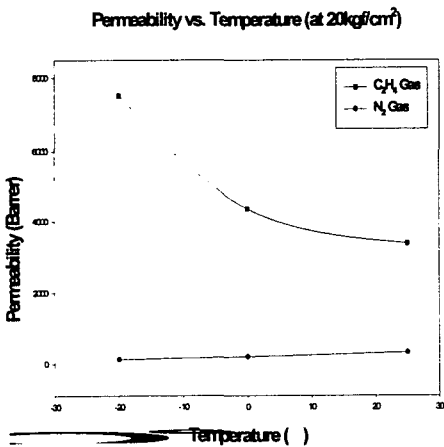


Fig.3 온도의 변화에 따른 올레핀 가스별 투과도

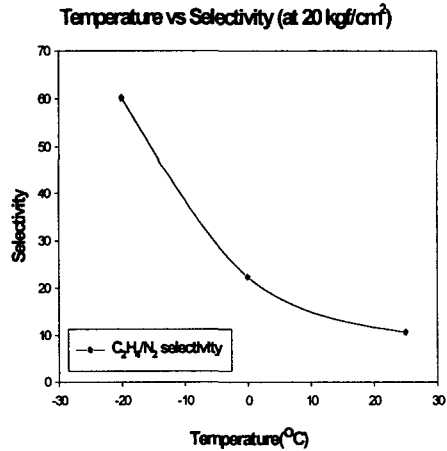


Fig.2 온도의 변화에 따른 올레핀/N<sub>2</sub> 가스 선택도