포스터 발표 P-1

블렌드막을 이용한 석유화합물의 투과증발분리

황 해 영, 김 영 진, 남 상 용
경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원

Pervaporation Separation of Petrochemicals through Blend Membranes

Hae Young Hwang, Young Jin Kim. Sang Yong Nam
Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701 Korea

1. 서론

벤젠과 사이클로헥산을 투과증발법을 이용하여 분리하는 경우에는, 벤젠과 사이클로헥산의 물리적성질이 비슷하고, 그 끓는점이 매우 비슷하기 때문에, 물리화학적인 특성을 먼저 알아야 한다. 벤젠은 이중결합을 가지고 있고, 공명구조를 이루고 있다. 즉 극성기와 강한 상호작용을 할 수 있는 파이전자를 벤젠이 가지고 있음을 주목하여야 한다. 즉 극성기를 다수 함유하고 있는 고분자일수록 벤젠에 대해서 선택적인 투과를 할 수 있음을 알 수가 있다. 또한 고분자의 물리화학적성질중 하나의 용해도상수를 이용하여 벤젠과 사이클로헥산에 대한 차이점을 찾을 수가 있다. 즉 벤젠의 경우 용해도상수중 극성기와 수소결합력에 의한 용해도 상수값이 사이클로헥산과 큰 차이를 보이고 있음을 표 5-17에서 알 수가 있으며, 이러한 극성기와 수소결합력에 의한 용해도 상수값이 벤젠과 유사한 값을 가지는 고분자물질을 합성하거나 변성, 블렌드하여 벤젠에 대한 선택성이 우수한 분리막재료를 제조할 수 있다.

새로운 환경규제 안에서는 가솔린의 황성분의 저감이 매우 중요한 기술이 되고 있다. 정유공정에서의 처리되는 가솔린의 양이 많아질수록 황의 저감을 위한 여러 가지 설비의 설치가 반드시 필요하게 된다. 더욱이 일반적인 수소처리공정으로는 황을 30ppm이하로 낮출 시에는 옥탄가의 현저한

감소가 일어나는 것으로 알려져 있다.

W.R. Grace & Co.-Conn사는 투과증발막을 이용한 저황 가솔린제조공정을 제시하였다. 일반적인 저황기술에 비해서, 이 공정은 적은 투자비를 요구하고 옥탄가감소의 최소화를 이루어낼 수 있는 공정이다. 이 공정은 고농도의 황성분을 포함한 가솔린성분을 일반적인 저황공정 처리 후에 투과증발로 처리할 경우에 전체적인 나프타중의 황의 농도를 30ppm이하로 줄일 수 있다고 보고하고 있다. 또한 투과는 올레핀에 대해서는 선택적이 아니기 때문에 수소화 반응에 의해서 올레핀성분들이 수소화가 되는 것을 방지할 수 있어서 최종적으로 옥탄가의 감소를 최소화할 수 있는 장점이 있다.

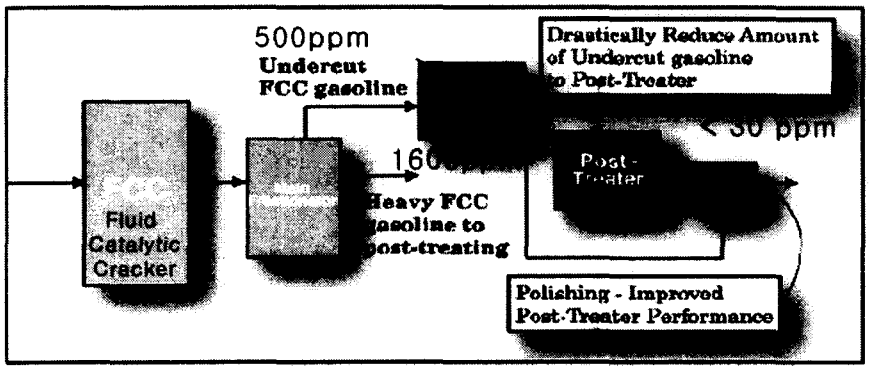

그림 1. 투과증발막을 이용한 탈황공정의 예

투과증발막을 이용한 탈황공정의 장점은 설치비와 운전코스트를 기존의 공정에 비해서 확실히 절감할 수 있다는 것과, 투과증발공정자체를 주어진 스펙에 맞추어서 증가시키거나 확장하는 것이 쉽다는 데 있다. 또한 조작온도가 90-120도 정도로 낮은 편이며, 올레핀과 황화수소에 대한 재조합반응기가 필요하지 않다.

2. 실험

석유화합물의 분리를 위하여 내화학성과 분리특성이 우수한 막을 제조하기 위해서는 몇가지의 고분자를 사용한 고무상의 블렌드막이 유용한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 NBR(Acrylonitrile-Butadiene-Rubber), SBR(Styrene-Butadiene-Rubber), PVC(Poly (vinyl chloride)등을 주로 사용하여 블렌드를 제조하였다. NBR과 SBR은 Nippon Zeon으로부터 제공받

았으며, PVC는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 블렌드막을 제조하기 위하여 NBR, SBR, PVC를 cyclohexanone을 이용하여 용액을 제조하였으며, 여러 가지 조성의 블렌드 용액에 가교제를 첨가한 후에, 유리판 위에 제막하여 상온에서 건조하여 블렌드막을 얻었으며, 130℃의 오븐에서 80분이상을 처리하여 가교된 블렌드막을 얻을 수 있었다. 석유화합물의 분리를 위한 최적의 블렌드막의 조성을 찾아내기 위하여 스웰링실험을 실시하였다. 투과증발실험은 실험실에서 제작한 투과증발장치를 이용하여 실시하였으며, 공급액과 투과액의 조성은 Gas Chromatography를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에서 보여지듯이 NBR/SBR/PVC 블렌드막은 벤젠/사이클로헥산 혼합액중에서 벤젠에 대해서 우수한 선택도를 나타내었으며, 조작온도를 상승시켰을 시에 선택도의 약간 감소하였으나, 투과유량은 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

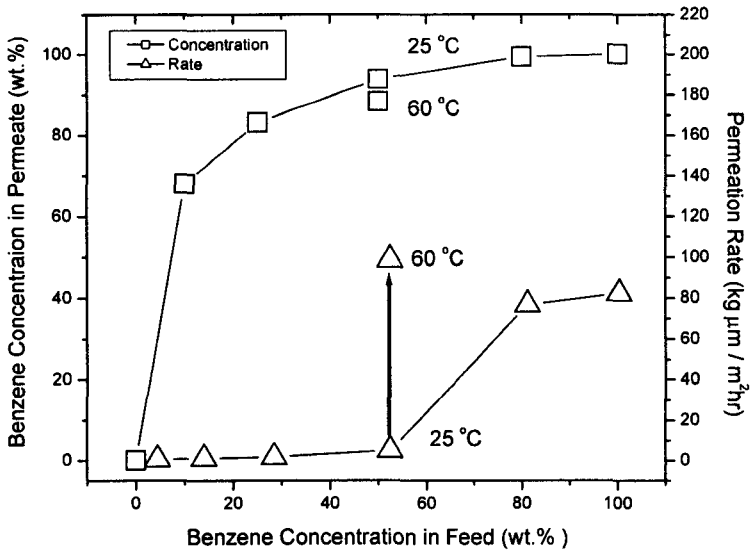

그림 2. 블렌드막을 통한 벤젠/사이클로헥산 혼합용액의 투과증발분리

참고문헌

1. Rautenbach, R.; Albrecht, R., "The separation potential of pervaporation : Part 2. Process design and economics", *J. of Membr. Sci.*, **25**, 25-54 (1985).
2. Stephan, W.; Nobel, R.D.; Koval, C.A. "Design methodology for a membrane/distillation column hybrid process", *J. of Membr. Sci.*, **99**, 259 (1995).
3. White, L.S.; Lesemann, M. *Petroleum Chem. Div. Preprints, ACS* **2002**, **47**, 45-47 (2002).
4. Baker, Richard W. *Membrane Technology and Applications* McGraw Hill: New York, 2000.
5. Hofmann, Werner *Rubber Technology Handbook* Hanser: Munich, 1980.
6. Wijmans, J.G.; Baker, R.W.," The solution-diffusion model: a review", *J. of Membr. Sci.*, **107**, 1-21 (1995).
7. Sperling, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*; 3rd ed.; John Wiley and Sons: New York, 2001.
8. Hansen, C.M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook* CRC Press: Boca Raton, FL, 2000.
9. Oishi, T.; Prausnitz, J. *Ind. Eng. Chem. ProcessDes. Dev.* **17**, 333-339 (1978).