

실록산계 고분자 막을 통한 올레핀/질소 기체 투과 거동

신 효 진*** · 최 승 학* · 김 정 훈* · 박 인 준* · 이 수 복*[†] · 노 재 성** · 강 득 주***

*한국화학연구원 화학기술연구부 계면재료공정 연구팀, **충남대학교 공업화학과, *** (주)제이오
(2003년 10월 7일 접수, 2003년 11월 11일 채택)

Permeation Behavior of Olefin/Nitrogen Gases through Siloxane based Polymeric Membranes

Hyo-Jhin Shin***, Seung-Hak Choi*, Jeong-Hoon Kim*, In-Jun Park*, Soo-Bok Lee*[†], Jae-Sung No**, and Deuk-Ju Kang***

*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

**Fine Chemical Engineering Division Chung-Nam National University

***JEIO Co. Ltd

(Received October 7, 2003, Accepted November 11, 2003)

요 약: 폴리올레핀 산업에서 발생하는 올레핀 함유 배 가스(off-gas)에서 올레핀만을 선택적으로 분리하기 위해, 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)계열의 막 소재들에 대한 올레핀과 질소의 투과특성을 연구하였다. 막 소재로는 가교 형태의 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, 이하 PDMS라 칭함)막, 폴리실록산이미드(Polysiloxaneimide, 이하 PSI라 칭함)막, 아크릴변성 Oligo-PDMS가 부가된 Oligo-PDMS막들을 대상으로 공급기체의 온도(-20~50°C)와 압력(1~25 atm)을 변화시키면서 에틸렌(C₂H₄), 프로필렌(C₃H₆), 부틸렌(C₄H₈), 질소(N₂) 기체의 단일투과특성을 조사하였다. 실험결과, 사용되는 막소재의 특징에 따라 다양한 투과특성을 보였다. 세 가지 막소재중에서 PDMS막이 가장 넓은 사용압력범위에서 높은 에틸렌투과도 및 에틸렌/질소의 분리특성을 보였으며 이 막을 대상으로 여러 투과조건에서 투과특성을 연구하였다. 선택된 가교 PDMS막을 통한 올레핀, 질소 기체들의 투과도는 투과기체의 분자크기(확산도 선택성)보다, 투과기체의 응축 온도(용해도 선택성)에 좌우되는 경향을 보였다. 공급기체의 온도가 감소하거나 압력이 증가할 때, 응축성 기체인 올레핀 기체의 투과도는 증가하고, 비응축성 기체인 질소는 감소하는 특징을 보였으며 이에 따라 올레핀/질소의 선택도가 크게 증가하는 특징을 보였다. 이러한 결과들은 고무상 고분자막에서 보여지는 응축성, 비응축성 기체들의 전형적인 투과특성을 보여준다.

Abstract: For the olefin recovery from polyolefin off-gas, the permeation behaviors of olefins and nitrogen were investigated through three kinds of PDMS membranes - cross-linked PDMS membranes, a polysiloxaneimide membrane, and oligo-PDMS modified PDMS membranes. Their pure gas permeabilities were measured as a function of operation temperature(-20 to 50°C) and pressure(1 to 25 atm) with ethylene(C₂H₄), propylene(C₃H₆), butylene(C₄H₈), and nitrogen(N₂) gases. The permeabilities of olefins and nitrogen highly depended upon the nature of PDMS membranes. Among these membranes, cross-linked PDMS membranes showed stable and high olefin/nitrogen selectivities over a wide operation pressure range and further study in various test conditions. Their permeability of olefin and nitrogen were governed by the condensation temperature(solubility selectivity) and plasticization, not the order of the size(diffusivity selectivity) of gases, which matched well with the general permeation behavior of rubbery polymeric membranes for condensable and non-condensable gases. With increasing feed pressure or decreasing feed temperature, the permeabilities of more condensable olefins increase highly, presumably due to high solubility and plasticization, but that of non-condensable nitrogen decreases slightly and thus, the selectivities of olefin/nitrogen increase highly.

Keywords: Polydimethylsiloxane, Olefin, Nitrogen, Off-gas, Membrane

[†]주저자(e-mail : suboklee@kriict.re.kr)

1. 서론

전 세계적으로 폴리올레핀 및 비닐계 고분자 시장은 연간 1억 톤이 넘는 커다란 시장을 형성하고 있다. 한국시장의 규모 또한 세계 5대 생산국인 만큼 종류별로 연간 수백만-수십만 톤에 달하는 폴리올레핀 및 비닐계 고분자를 생산하고 있으며 국내 전체 생산량은 연간 2000만 톤에 달한다. 이러한 폴리올레핀 및 비닐계 고분자 생산 공정은 큰 문제점을 갖고 있다. 첫 번째는 고분자를 생산하는 과정에서 발생하는 미반응 단량체나, 고분자수지를 세정하는 과정에서 발생하는 단량체를 소각하는 공정에서, 고분자 전체 생산량의 1-2% (톤당 48만원)의 단량체가 손실됨으로써 커다란 경제적인 손실과 막대한 에너지 낭비(예를 들면 에틸렌 1톤 생산할 때 20 GJ의 에너지 소모)를 하고 있다. 둘째로는, 고분자를 생산하는 과정에서 발생하는 미반응 단량체나, 고분자수지를 세정하는 과정에서 발생하는 단량체를 소각하는 과정에서 발생하는 이산화탄소(단량체량의 66%)를 비롯한 유해물질의 발생에 따른 환경문제이다. 따라서 대기 중으로 방출되는 올레핀의 분리 및 회수는 범세계적으로 진행되는 지구온실기체의 저감에 대단히 중요하다고 본다[1-5].

이러한 문제를 해결하는 방법으로 흡착법, 흡수, 냉각 응축법, 막을 통한 증기투과법 등의 회수법이 있다. 각각의 기술들은 안전성, 성능, 조작비용, 장치비 등에 대해 장단점을 가지고 있다. 이 중 흡착법은 흡착, 탈착에 필요한 진공/가압펌프의 추가설치 및 흡착탑을 비롯한 장치규모가 크고 흡착열에 의한 폭발의 위험성이 높으며 실지 배 가스의 올레핀 농도가 높은 경우 에너지 소모가 많아 현장에 적용하기 어렵다. 냉각 응축법은 저온으로 냉각을 하므로 에너지소모가 너무 많으며 유기증기의 농도가 낮으면 사용이 안 된다는 단점을 가진다. 흡수법은 재생 및 소각과정에서 새로운 오염물질을 발생하게 되는 문제점을 가진다. 그러나 막 분리기술은 올레핀만을 질소로부터 선택적으로 통과시킬 수 있는 고무상 고분자의 특징을 이용하므로 기존 장치에 막과 응축기만을 간단히 설치함으로써 시설규모/투자비에서 가장 저렴할 뿐만 아니라 2차 오염원을 방출하지 않는 친환경적 공정으로써 가장 적합한 공정이라고 하겠다[6].

이러한 올레핀 등의 응축성 증기를 질소, 공기 등으로부터 고분자막을 통해 분리 회수하는 증기 투과

(Vapor Permeation) 막 분리 공정은 10여년의 비교적 짧은 역사를 가지고 있다. 그러나 에너지 절약에 의한 온실기체의 저감, 환경오염 방지에 대한 인식이 갈수록 높아지는 현 시점에서 환경에 기반을 둔 막 분리 공정의 시장성은 아주 유망하다고 볼 수 있다. 이에 따라 환경에 대한 인식이 앞서 있는 미국, 독일, 일본을 중심으로 활발히 연구가 이루어져 왔으며 특히 미국의 MTR사는 이러한 올레핀 배 가스를 회수할 수 있는 막 분리 공정을 1998년에 상업화시켜 국내의 삼성종합화학을 비롯하여 전 세계에 활발히 보급시키고 있다. 일본의 Nitto Denko사와 독일의 GKSS사 등도 비슷한 연구를 통해 주유소 등에서 발생하는 파라핀계 가솔린 증기의 회수, 도장/세탁/화학 산업 등의 휘발성 유기용매를 위한 막 분리 플랜트의 상업화를 시도하고 있다[7,8].

막 분리 공정의 효율은 막 소재의 선택투과성에 크게 좌우되므로 우수한 막 소재의 개발은 아주 중요하다. 이러한 증기투과 공정에 사용되는 막 소재는 자유 부피가 크고 탄화수소계 증기에 대한 친화성이 높은 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, 이하 PDMS로 칭함)막이 상업적으로 많이 이용되고 있다. 현재까지의 연구결과를 보면, 주로 PDMS 소재를 대상으로 휘발성 유기용매의 분리에 관한 연구가 주류를 이루고 있었다[9-12]. 그리고 가솔린 증기회수를 위한 파라핀계 기체를 대상으로 한 단편적인 연구결과는 발표된 적이 있었다[13]. 그러나 본 연구와 직접 관련된 올레핀계 기체를 대상으로 넓은 상부압력과 온도 범위에 걸친 체계적인 연구는 국내외에 아직 발표된 적이 없다. 따라서 산업적인 측면과 학술적인 측면에서 이러한 연구를 체계적으로 하는 것은 중요하다고 생각된다.

본 연구에서는 폴리올레핀 산업의 배 가스(Off-gas)에서 올레핀을 선택적으로 분리할 수 있는 막분리 공정을 개발하고자 하는 배경 하에, PDMS 화학구조를 가진 막 소재들의 투과기체의 물성 및 운전조건에 따른 투과거동에 관한 연구를 수행하고자 한다. 세부적으로는 PDMS 체인구조를 가진 여러 가지 고분자 막 소재들을 제조하여 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 올레핀들과 질소 기체를 대상으로 공급기체의 압력과 온도를 변화시키면서 투과거동을 연구하였다.

2. 기체투과 이론

일반적으로 고분자 막 소재는 통상 대상기체들에 대

한 선택도(Permselectivity, α)와 투과도(Permeability, P) 등의 2 가지로 막의 특성을 나타내며 그 물질의 고유한 값이다. 두께(L)를 가진 막을 통과하는 기체 A 의 투과도(P_A)는 다음과 같이 정의된다.

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

여기에서 Q_A 는 막을 통한 정상상태의 기체 투과량 ($\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$), p_1 과 p_2 는 기체 A 의 상부의 부분압력과 하부의 부분압력(cmHg)으로 각각 정의된다. 일반적으로 Barrer의 단위를 사용하며 1 Barrer는 $1 \times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$ 로 정의된다. 기체 A 의 투과도 P_A 는 하부압력이 상부압력에 대해 무시할 정도로 작을 경우 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$P_A = D_A \cdot S_A \quad (2)$$

고유선택도($\alpha_{A/B}^P$)는 대상기체들의 막 소재에 대한 용해도(S) 및 확산도(D)의 곱인 투과도($P = D \cdot S$)의 비에 따라 아래 식과 같이 결정된다[14,15].

$$\alpha_{A/B}^P = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \left(\frac{S_A}{S_B} \right) = \alpha_{A/B}^D \cdot \alpha_{A/B}^S \quad (3)$$

여기에서 D_A/D_B 는 일반적으로 A 와 B 기체의 농도 평균된 확산계수의 비(ratio)를 사용하며 확산도 선택도(Diffusivity Selectivity; $\alpha_{A/B}^D$)라고 정의된다. S_A/S_B 는 A 와 B 기체의 용해도계수의 비(ratio)를 사용하며 용해도 선택도(Solubility Selectivity; $\alpha_{A/B}^S$)라고 정의된다.

PDMS와 같은 자유부피가 큰 고무상 고분자막을 통한 응축성 기체와 비응축성 기체의 투과특성은 폴리설펜(PSF), 폴리이미드(PI)와 같은 자유부피가 작은 유리상 고분자와는 다른 투과특성을 보인다. 막을 구성하는 고무상 물질들은 기체 확산의 원인이 되는 내부 체인들 사이의 거리가 넓고, 약한 분자 간 결합력을 갖는다. 이 때문에 분자크기가 큰 유기증기의 확산저항과 분자크기가 작은 영구기체의 확산저항이 상대적으로 큰 차이가 없으며 매우 낮은 확산도 선택도($\alpha_{A/B}^D$)를 갖게 된다. 응축성 유기증기를 A 로, 비응축성 영구기체를 B 로 정의할 때, 일반적으로 고무상 고분자는 응축성 유기증기 A 에 대한 친화성이 질소 등의 비응축

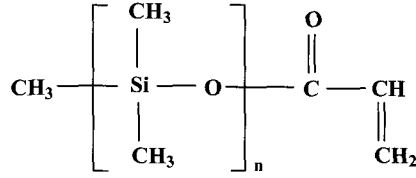
성 영구기체 B 보다 크므로, 응축성 기체를 더 잘 용해시키며, 응축성 기체/영구기체의 용해도 선택도($\alpha_{A/B}^S$)가 아주 높다. 따라서 용해도와 확산도의 곱으로 표현되는 투과도(P)에서 응축성 기체가 영구기체보다 아주 큰 값을 보이며, 확산도 선택도($\alpha_{A/B}^D$)와 용해도 선택도($\alpha_{A/B}^S$)의 곱으로 표현되는 응축성 기체/영구기체 선택도($\alpha_{A/B}^P$)는 큰 값의 응축성 기체 선택도와 특성을 보인다. 이러한 과정을 유리상 고분자에서 보이는 확산지배과정(Diffusion-controlled process)에 대비하여 용해도지배과정(Sorption-controlled process)이라고 정의된다. 이러한 용해도가 전체투과를 좌우하는 경향은 투과기체의 응축도가 클수록, 즉 응축성 기체의 온도가 낮아지거나, 압력이 높아질 때 응축성 기체의 막내의 용해도가 증가하고 이에 따른 막의 가소화가 증가하여 확산저항이 낮아지므로 더욱 뚜렷해진다. 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 올레핀과 같은 응축성 기체와 이들의 영구기체인 질소에 대한 투과특성도 비슷한 투과특성을 보일 것으로 예측된다[16].

3. 실험

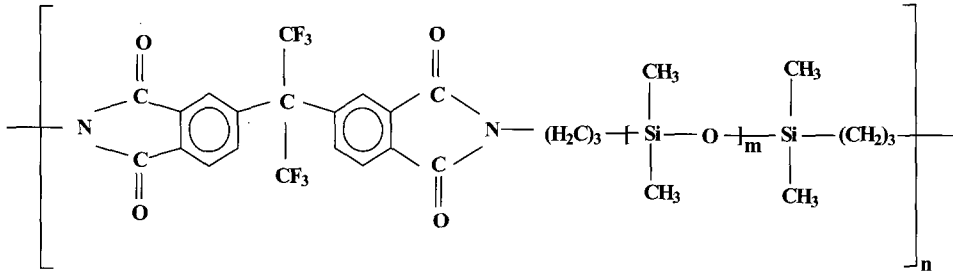
3.1. 막의 제조

본 연구에서는 PDMS 체인구조를 함유한 세 가지 형태의 두께 200 μm 의 막 소재가 제조되었다. 첫 번째 막은 가교된 PDMS 막으로 Dow Corning 사의 상품명 "Sylgard 184"를 사용하였다. 이 제품은 이액형으로 구성되어 있는데 주재인 Part A는 비닐그룹을 말단기로 가지고 있는 PDMS oligomer이고, 경화제인 Part B는 활성 수소기를 가지고 있는 PDMS oligomer이다. 가교 반응은 경화제의 활성화 수소말단이 주재의 비닐그룹을 공격하는 부가 반응에 의해 이루어진다. 주재와 경화제를 2:1, 5:1, 9:1, 20:1의 비율로 헥산(*n*-hexane)에 녹여 만든 제막용액을 테프론 틀에 부어 상온에서 12시간 동안 건조한 후, 완전한 가교반응(cross-linking)을 위해 110°C 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다[17].

두 번째 막은 Scheme 1과 같은 구조의 아크릴변성 Oligo-PDMS를 "Sylgard 184"에 혼합하여 제조된 막으로, 사용된 Oligo-PDMS는 일본 ShinEtsu 사의 상품명 "X-22-24-4"를 구매하여 그대로 사용하였다. "Sylgard 184"의 주재:경화제의 비를 9:1로 헥산에 녹인 후 사용된 "Sylgard 184"의 총량대비 10, 30 wt%씩 첨가시



Scheme 1. 아크릴변성 Oligo-PDMS의 화학구조(n=3)



Scheme 2. 폴리실록산이미드의 화학구조식

킨 후 위의 제막과정과 동일하게 막을 제조하였다.

셋째는, 폴리실록산이미드(Polysiloxaneimide, 이하 PSI라 칭함) 공중합체 막으로 평균분자량이 800인 실록산다이아민(Siloxanediamine)과 다이안하이드라이드(Dianhydride)는 4,4'-Hexafluoroisopropylidene-diphthalic anhydride(6FDA)를 사용하여 제조하였으며 그 구조식은 Scheme 2와 같다. 합성과정은 본 연구실에서 발표한 논문에 자세히 기재되어 있다[18].

3.2. 막의 두께 측정 및 팽윤실험

막의 두께는 Kett Electric Laboratory사의 Model LZ-200W Dual-Type Wireless Coating Thickness Tester 로 측정하였다.

막의 팽윤실험은 시료(막)를 길이 10 cm, 폭 1 cm의 길이로 절단한 후 헥산에 24시간 이상 접촉시킨 후 막의 건조 전의 무게와 팽윤 후의 무게를 측정하여 다음 식으로 팽윤도, $\Phi_p(\text{wt}\%)$,를 구하였다[17].

$$\Phi_p(\text{wt}) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (4)$$

여기에서 W_{dry} , W_{wet} 는 각각 건조된 막의 무게와 헥산 속에 팽윤된 막의 무게이다.

3.3. 기체 투과 실험

기체 투과도 장치는 위의 Figure 1과 같다. Reservoir,

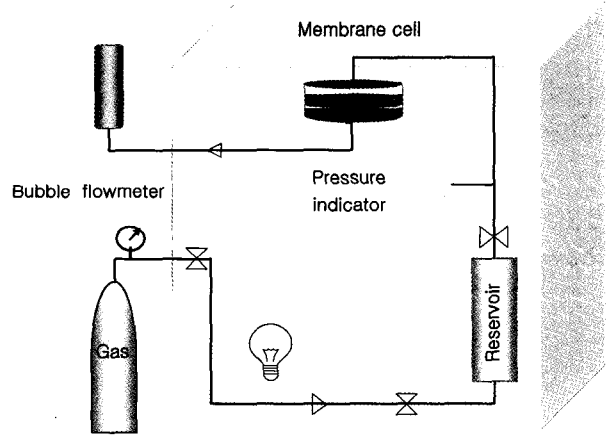


Fig. 1. Schematic diagram of experiential setup for permeation of olefin and nitrogen.

기체압력조절기, 기체투과 측정용 셀, Bubble flowmeter로 구성되어 있으며 Reservoir와 압력측정기(Pressure indicator), 투과셀(Permeation cell) 등은 항온조에 담겨져 있다. 가스실린더를 통해 나온 가스는 항온조에 담겨져 있는 Reservoir에 일정시간 머물면서 항온조의 온도와 같아진 후 압력조절기(Pressure regulator)를 통해 조절된 일정 상부 압력으로 투과셀에 공급된다. 투과셀의 유효 막 면적은 12.56 cm²이다. 공급된 가스는 기체 투과셀을 통과하고 Bubble flowmeter로 투과도를 측정하였다. 정밀한 측정을 위해 투과도 측정 전에 충분히 탈기하였으며, 압력측정기는 디지털 형태의 지시기를 사용하였다. 투과실험을 위해 사용한

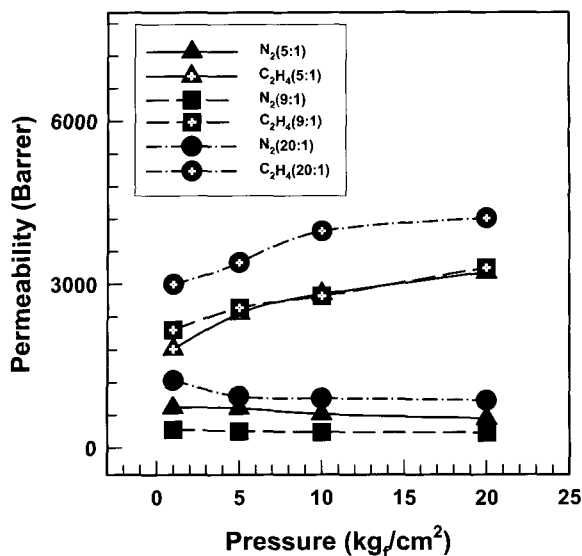


Fig. 2. C₂H₄ and N₂ permeabilities of cross-linked PDMS membranes with different base/curing agent ratios with feed pressure.

가스들은 C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, N₂로 모두 순도 99%이상의 제품들을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. PDMS계 막 종류에 따른 기체투과특성

본 연구에서 제조된 각각 다른 가교형태의 PDMS 막, PSI막, Oligo-PDMS가 부가된 Oligo-PDMS막 등을 대상으로 최적의 소재를 탐색하고자, 선택도의 측면에서 낮은 값을 보일 것으로 예측되는 에틸렌과 질소기체를 대상으로 25°C의 측정조건 하에 압력변화에 따른 투과특성이 조사하였다. 에틸렌과 질소를 선택한 이유는 폴리에틸렌산업에서 그 생산량이 가장 많고 배가스의 발생량이 가장 많다는 점과, 에틸렌/질소의 분리특성이 우수한 막의 경우 프로필렌/질소의 분리에 그대로 적용이 가능한 특징을 가지고 있기 때문이다. PDMS막의 제조를 위해서는 가장 널리 상용화된 "Sylgard 184"를 대상으로 주재와 경화제의 비율을 2:1, 5:1, 9:1, 20:1 등으로 변화시키면서 PDMS막을 제조하여 투과실험 및 팽윤실험을 수행하였으며 그 투과도 결과를 각각 Figure 2와 3에, 그리고 팽윤실험결과를 Figure 4에 나타냈다.

제조된 막들의 압력에 따른 기체 투과도 측정 결과를 살펴보면 응축성 기체인 에틸렌의 경우는 압력이

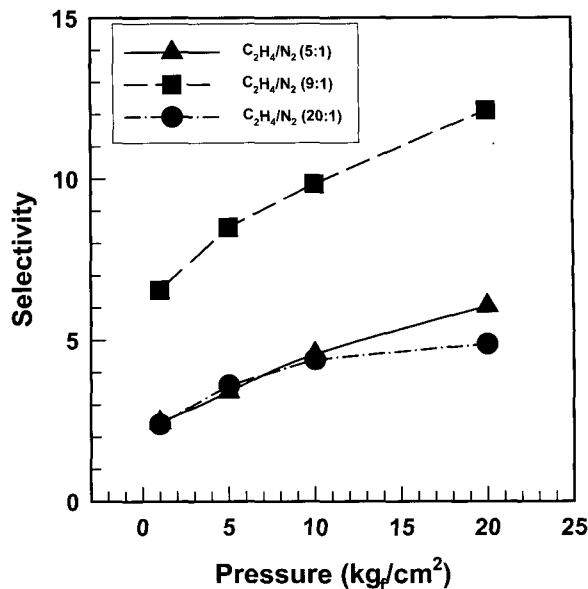


Fig. 3. C₂H₄ /N₂ Selectivities of cross-linked PDMS membranes with different base/curing agent ratios with feed pressure.

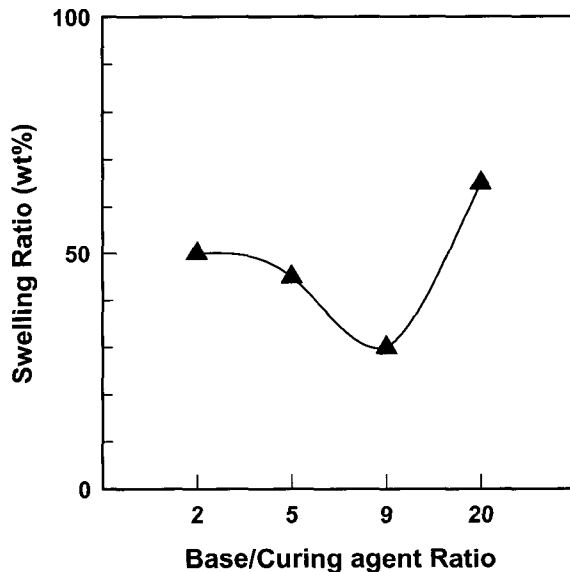


Fig. 4. Swelling degrees of cross-linked PDMS membranes with different base/curing agent ratios.

높아짐에 따라 투과도가 증가하는 특성을 보인 반면에 비응축성 기체인 질소의 경우 압력증가에 따라 압밀화의 영향으로 투과도가 약간 감소하는 특징을 보이고 있다. 이것은 에틸렌 기체의 경우 압력증가에 따른 높은 용해도로 인한 가소화 현상으로 막의 투과저항이 낮아지는 데서 비롯되는 결과로 보인다.

Table 1. Summary of Permeation Properties of three Kinds of PDMS Membranes

Membrane species	Polysiloxane-imide		PDMS+Oligo-siloxane Addition (10 wt%)		PDMS (Base: Curing agent=9:1)	
	5	20	5	20	5	20
Operation Pressure (kg/cm ²)	5	20	5	20	5	20
N ₂ gas Permeability (Barrer)	28	22	564	428	302	272
C ₂ H ₄ gas Permeability (Barrer)	95	310	2884	3739	2566	3300
C ₂ H ₄ /N ₂ Selectivity	4	14	5	9	8.5	12

*Operation Temperature : 25°C

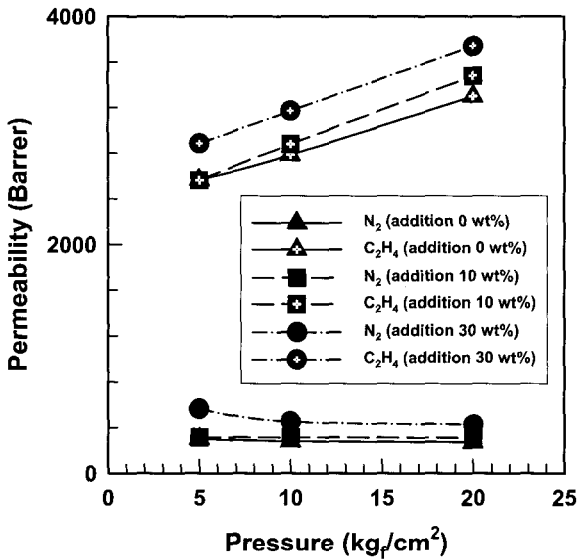


Fig. 5. Permeabilities of C₂H₄ and N₂ of cross-linked PDMS membranes with different Oligo-PDMS contents with feed pressure.

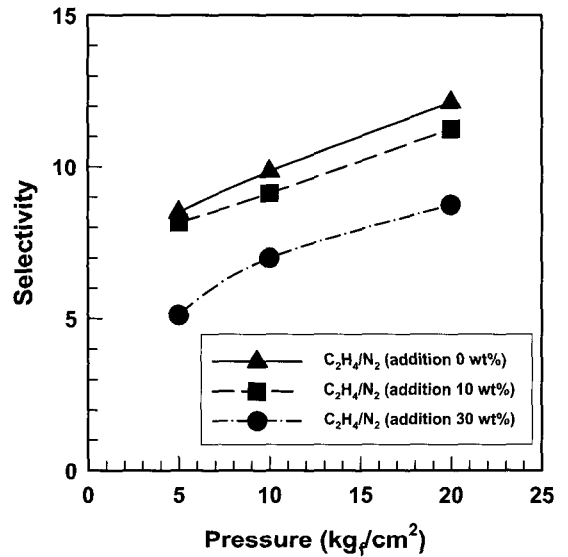


Fig. 6. Selectivities of C₂H₄/N₂ of cross-linked PDMS membranes with different Oligo-PDMS contents with feed pressure.

에틸렌과 질소 기체의 투과도 값의 경우 20:1에서 제조된 막이 가장 높으며 5:1, 9:1 비율의 막을 사용한 경우의 투과도 값이 대체로 낮은 값을 보였다. 또한 에틸렌/질소의 선택도는 9:1에서 가장 높은 값을 보였으며 5:1과 20:1에서 낮은 값을 보였다. 이와 같은 기체에 따른 투과도 및 선택도의 차이는 제조된 막의 형성 과정에서 찾을 수 있다. 즉 “Sylgard 184”막의 경우 경화제의 활성화 말단인 수소가 주재의 비닐기를 공격함으로써 이루어지는 주재와 경화제의 가교 반응(cross-linking)반응으로 막이 형성된다. 그렇기 때문에 화학적 당량비가 가장 적절했을 때 형성된 막의 화학적 결합이 가장 조밀하게 된다. 이에 따라 주재와 경화제의 비율별 막의 조밀도를 알아보기 위해 제조된 막들의 핵산에 대한 팽윤도를 측정하였으며 그 결과를 Figure 4에 정리하였다. 보는 바와 같이 주재와 경화제의 비가 9:1에서 가장 낮은 팽윤도, 즉 가장 높은 조밀도를 나타냈다. 즉 막의 화학적 결합이 가장 조밀한

9:1에 비해 상대적으로 막의 화학적 결합이 헐거운 5:1, 20:1의 막에서 자유부피의 상승으로 투과가 용이해진 만큼 투과도가 증가하였으며 이에 따라 선택도 값은 주재:경화제 비율이 9:1인 막이 가장 우수하게 나타났다.

위의 결과 중에 가장 우수한 선택도를 보인 주재와 경화제의 비율이 9:1인 제막용액에 아크릴변성 Oligo-PDMS를 10 wt%와 30 wt%를 첨가하여 동일하게 제조된 막을 사용하여 투과실험을 수행하였다. 그 실험 결과를 Figure 5와 6에 나타냈다. 실험결과 Oligo-PDMS의 부가량이 증가하면 투과도는 크게 증가한 반면 선택도는 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 아크릴산의 2중 결합과 경화제의 활성수소의 반응으로 PDMS막에 Oligo-PDMS가 graft되는 반응이 일어나면서 막의 구조가 느슨하여지고 그 결과 자유부피가 증가하므로 나타나는 결과라고 생각된다[8].

PSI막의 압력에 따른 상온에서의 투과실험결과를 위 두 실험결과들 중 우수한 물성치와 함께 Table 1에

Table 2. Physical Properties of Olefins and Nitrogen

	TC(K) ^a	σ_{LJ} ^b
N ₂	126	3.9
C ₂ H ₄	282	4.1
C ₃ H ₆	364	4.7
C ₄ H ₈	420	5.2

^aCritical Temperature, ^bLennard-Johnes Potential

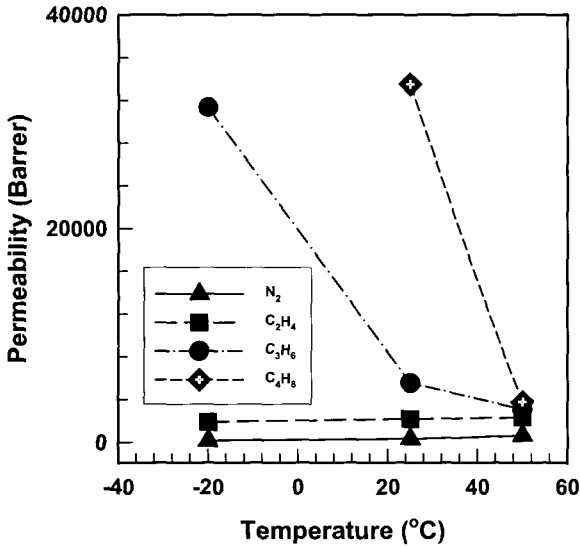


Fig 7. Permeabilities of N₂, C₂H₄, C₃H₆ and C₄H₈ with operation temperature at 1 kg/cm².

정리하였다. 보는 바와 같이 PSI막의 경우 PDMS막에 비해 아주 낮은 투과도를 보였다. 이러한 이유는 다른 두 막에 비해 PSI막의 경우 경직된 방향족 이미드구조가 많이 포함되었으므로 투과도가 낮아진 것이다. 흥미로운 것은 PSI막의 경우 저압에서는 선택도가 PDMS막에 비해 낮지만, 고압에서는 14 정도로 PDMS막의 12에 비해 높은 값을 보인다는 사실이다. 이것은 경직된 구조의 방향족 이미드구조가 실록산체인의 팽윤을 막기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 이것은 만일 가교폴리이미드의 경우 좀 더 가교가 높아진다면, 고압의 운전조건에서 PSI막에서 보인 선택도이상의 값을 보일 수 있음을 시사하는 것이라고 할 수 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 9:1의 주재:경화제의 비율에서 제조된 막이 에틸렌 투과도 2000-3000 Barrer, 에틸렌/질소 선택도가 6-12 정도로 가장 넓은 압력범위에서 안정된 값을 보였으며 실제 올레핀 배 가스의 회수에 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다.

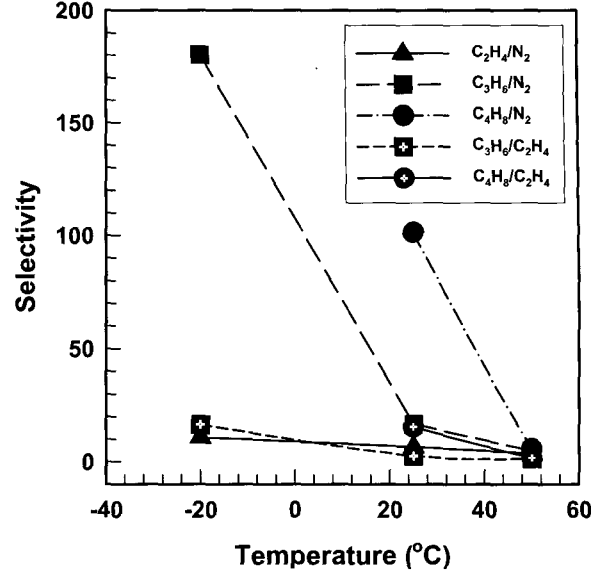


Fig 8. Selectivities of N₂, C₂H₄, C₃H₆ and C₄H₈ with operation temperature at 1 kg/cm².

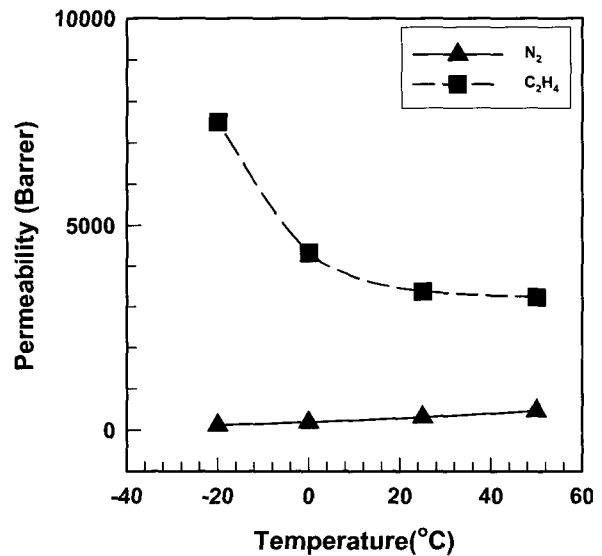


Fig 9. Permeabilities of N₂, and C₂H₄ with operation temperature at 20 kg/cm².

4.2. 온도 변화에 따른 올레핀 기체별 투과도

온도 변화에 따른 올레핀 및 질소의 투과특성을 알아보기 먼저 Table 2에 임계온도와 Lennard-Johnes Potential을 정리하였다[19]. Table 2에서 보는 바와 같이 부틸렌 > 프로필렌 > 에틸렌 > 질소 순으로 임계온도와 Lennard-Johnes Potential이 커진다. 임계온도가 클수록 PDMS막에 대한 응축성이 우수하므로 임계 온

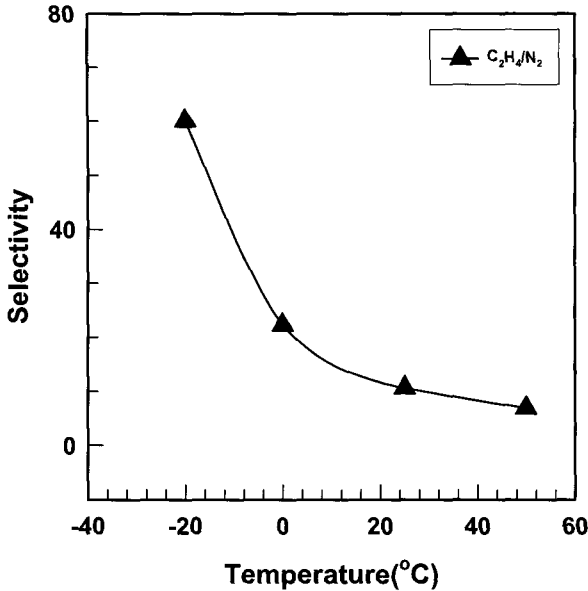


Fig 10. Selectivities of C₂H₄ /N₂ with operation temperature at 20 kg/cm².

도가 큰 기체일수록 PDMS 막에 대한 용해도(Solubility)가 더 클 것이라는 것을 알 수 있다[20]. 그러나 반대로 Lennard-Johnes Potential이 커지는 것으로 막에 대한 기체의 확산저항이 부틸렌 > 프로필렌 > 에틸렌 > 질소 순으로 작아진다는 것을 알 수 있다.

같은 상부 압력 조건하에서 온도를 달리 하여 실험한 결과를 Figure 7, 8, 9, 10에 나타냈다. Figure 7과 8은 1기압의 압력조건 하에 -20°C에서 50°C까지의 온도 변화에 따른 올레핀과 질소의 투과도 및 선택도에 대한 결과를 나타낸 것이다. 보는 바와 같이 온도범위에 상관없이 부틸렌 > 프로필렌 > 에틸렌 > 질소의 순으로 투과도가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 사실은 서론부에서 언급한 바와 같이 이러한 고무상 PDMS막이 분자크기에 의존하는 확산도 지배의 경향이 아닌 용축온도와 같은 용해도 지배의 투과특성을 가지고 있음을 보여주고 있는 것이다. 또한 온도가 감소함에 따라 투과도의 경향성이 용축성 기체인 올레핀 기체와 비용축성 기체인 질소 기체는 다르게 나타났다. 올레핀 기체는 기체의 온도가 감소함에 따라 투과도가 증가하는 경향성을 나타내었다. 이것은 올레핀 기체는 낮은 온도일수록 용축이 용이해지고 그에 따라 막에 많은 양의 올레핀 기체가 수착(Sorption)되고, 그 결과 막이 팽윤되고 가소화 현상이 발생하면서 분자크기가 큰 올레핀분자들의 투과저항을 감소시키기 때문이다

[21]. 그러나 비용축성 기체인 질소의 경우, 온도의 감소와 함께 투과도가 감소하였는데 이는 온도가 감소함에 따라 막이 경직되면서 질소기체가 막 상단에 수착하는데 필요한 자유부피가 감소하여 질소기체의 투과도가 그만큼 감소하기 때문이다. 이러한 경향은 용축성이 큰 프로필렌, 부틸렌으로 갈수록 심해지는 것을 알 수 있다. 용축도가 작은 에틸렌으로 갈수록 그 기울기가 미미하다는 것을 알 수 있다. 전체적으로 올레핀/질소의 선택도는 부틸렌/질소 > 프로필렌/질소 > 에틸렌/질소의 순으로 감소하며 또한 온도의 감소에 따라 선택도가 크게 증가하고, 이러한 선택도의 기울기 경향이 용축도가 큰 부틸렌에서 가장 큰 증가경향을 보이고 있는, 전형적인 용해도에 지배되는 고무상 고분자의 전형적인 투과특성을 보였다.

Figure 9와 10에서 20기압의 조건 하에 에틸렌의 온도에 따른 선택도와 투과도를 조사하였다(이 압력에서는 프로필렌과 부틸렌의 경우는 모두 액화가 되기 때문에 결과를 얻을 수가 없음을 부연해둔다). 보는 바와 같이 1기압의 낮은 압력조건에서 나타난 결과와는 달리 압력이 높아짐에 따라 에틸렌의 경우도 온도감소에 따른 투과도의 기울기가 급격해짐을 알 수 있다. 이것은 압력이 증가함에 따라 에틸렌의 막에 대한 용해도가 증가하고 이에 따라 막이 가소화되면서 에틸렌 기체에 대한 투과저항이 상대적으로 낮아지는데 기인하는 것으로 해석된다. 그 결과 20기압, -20°C 조건에서 에틸렌/질소의 선택도 값은 약 60의 매우 큰 값을 갖는다. 또한 이러한 막들은 기존의 유리상 고분자와는 달리 투과온도를 낮추면 투과도와 선택도가 동시에 증가하는 흥미로운 투과거동을 보인다는 사실을 덧붙인다[22,23].

4.3 압력 변화에 따른 기체별 투과특성

Figure 11과 12에 압력 변화에 따른 상온에서의 올레핀과 질소의 투과도 및 올레핀/질소의 선택도에 관한 측정결과를 나타내었다. 상부압력을 20기압으로 설정한 이유는 폴리올레핀 배 가스의 압력이 20기압임을 고려하였기 때문이다. 상온에서 부틸렌의 경우 액화압력이 약 3기압이고 프로필렌의 경우 약 11기압이므로 그 범위에서 측정된 결과를 정리한 것이다[24]. 보는 바와 같이 질소기체 대비 올레핀 기체별 선택도는 상부 압력이 증가할수록 증가하며, 막과의 큰 친화성으로 큰 투과성을 갖는 올레핀 기체일수록 질소기체 대

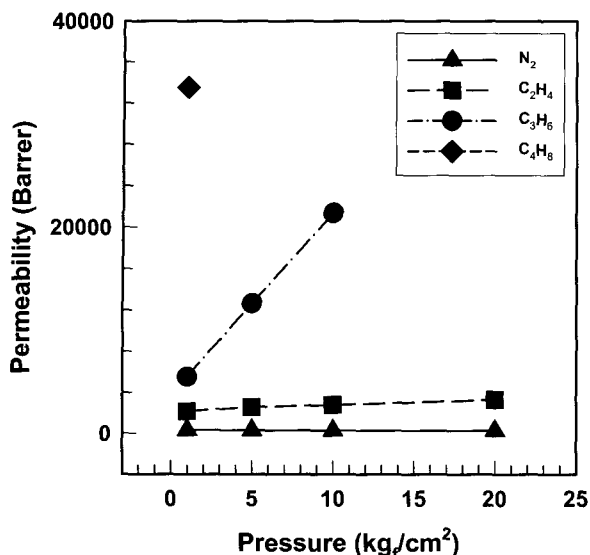


Fig 11. Permeabilities of C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ and N₂ with feed pressure at room temperature.

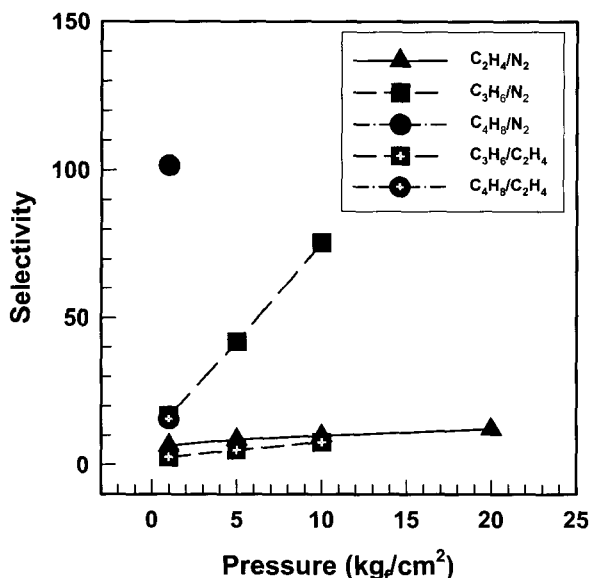


Fig 12. Selectivities of C₂H₄/N₂, C₃H₆/N₂ and C₄H₈/N₂ with feed pressure at room temperature.

비 선택도가 급격히 증가하였다. 이는 당연한 결과로 상부 압력이 증가할수록 수축의 절대적인 영향으로 투과도가 상승하는 올레핀 기체와는 달리 비응축성 기체인 질소기체는 상부 압력이 증가함에 따라 압밀화로 인해 자유부피가 감소하여 투과도가 약간 감소하므로 선택도는 상부 압력의 증가와 함께 증가하는 것이다. 특히 산업적으로 배 가스의 발생량이 가장 큰 에틸렌

과 질소를 비교해 보면 에틸렌 기체는 질소 기체에 비해 6배 이상의 투과도를 보였으며 압력이 증가할수록 투과도가 증가되는 경향을 뚜렷이 확인할 수 있다. 올레핀 기체들 사이에서도 큰 투과도 값의 차이를 보이는데 예를 들어 1기압에서의 각 올레핀별 투과도를 비교해보면 부틸렌 기체의 투과도가 에틸렌의 약 15배인 것을 알 수 있다.

이러한 압력 증가에 따른 투과도 및 선택도의 증가하는 사실은 앞에서 언급한 온도감소에 따른 올레핀의 투과도 및 선택도의 증가와 함께, 유리상 고분자의 투과특성과 다른 고무상 고분자에 대한 응축성 및 비응축성 기체들의 흥미로운 투과현상으로, 실지 이러한 올레핀 배 가스 회수용 막 분리 공정이 저온과 고압의 조건에서 이루어질 때 효율적임을 보여준다.

5. 결론

폴리올레핀 산업에서 다량 발생하는 올레핀/질소 혼합 배 가스에서 올레핀만을 선택적으로 분리하기 위해, 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등)과 질소 기체들의 PDMS계열의 막 소재들에 대한 투과특성이 연구되었다. 막 소재로는 막 두께 200 μm 의 가교형태의 PDMS막, PSI막, 아크릴 변성 Oligo-PDMS가 부가된 Oligo-PDMS막들을 제조하여 공급 기체의 온도와 압력을 각각 $-20^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$, 1~20 atm으로 변화시키면서 투과특성을 조사하였다.

주재와 경화제의 비율을 달리하며 제조된 PDMS막의 올레핀/질소의 투과특성은 주재와 경화제의 비율이 9:1일 때 가교도가 가장 높으며, 이때 PDMS막이 투과도 2000-7000 Barrer, 에틸렌/질소의 선택도 6-60을 보였다. 또한 아크릴 변성 Oligo-PDMS가 부가된 Oligo-PDMS막의 경우 부가량이 높을수록 선택도는 떨어지고 투과도는 높아지는 경향을 보였다. 또한 PSI막의 경우 경직된 이미드구조의 첨가로 주로 전 압력범위에서 투과도는 아주 낮았지만, 고압에서 선택도가 14로 가장 높은 값을 보였다. 제조된 막 소재들의 투과특성 및 막 성형성을 고려하였을 때, 세 가지 막 소재 중에서 PDMS막이 넓은 범위에서 가장 우수한 투과특성을 나타내었다.

최적화된 PDMS막의 기체투과도는 : 부틸렌 > 프로필렌 > 에틸렌 > 질소, 선택도는 : 부틸렌/질소 > 프로

필렌/질소 > 에틸렌/질소의 순서를 보였다. 올레핀 기체들의 투과도는 공급 기체의 압력이 증가하면 증가한 반면 질소 투과도는 반대로 약간 감소하였으며 이에 따라 올레핀/질소의 선택도는 증가하였다. 온도변화에 따른 기체들의 투과도는 올레핀 기체의 경우, 낮은 압력에서는 응축성이 높은 순서인 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌으로 갈수록 크게 증가하는 경향을 보였으나, 응축성이 상대적으로 낮은 영구기체인 질소의 경우는 오히려 온도감소에 따라 투과도가 감소하였다. 높은 압력에서는 에틸렌도 온도감소에 따라 투과도와 선택도가 부틸렌처럼 크게 증가하는 특성을 보였다. 측정 압력 범위에서 온도가 감소할 때 선택도가 증가하였다. 즉 제조된 PDMS막의 투과특성이 기체들의 분자크기(확산도)보다 응축온도(용해도) 및 높은 용해도에 따른 가소화현상에 영향을 크게 받고 있음을 보여준다. 이러한 결과는 고무상 고분자막에서 보이는 응축성 및 비응축성 기체의 전형적인 투과특성과 잘 일치하였다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발 사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(BC1-107)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

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. H. Strathmann, C-m. Bell, and J. Kerres, "Gas separation and pervaporation: Membrane and module development", *Desalination*, **77**, 259 (1990).
3. Richard W. Baker, Noriaki Yoshioka, Judith M. Mohr, and Amy J. Khan, "Separation of organic vapors from air", *J. Membr. Sci.*, **31**, 259 (1987).
4. 김정훈, 임지원, 이수복, "온실기체 분리회수를 위한 막분리 기술 연구 동향", *멤브레인*, **12**(3), 121 (2002).
5. S. Deng, K. Lang, J. Wang, A. Tremblay, and T. Matsuura, "Membrane for the removal of volatile

- organic compounds from air", *멤브레인*, **7**(1), 22 (1997).
6. Jay M. S., Henis, and Mary K. Tripodi, "The developing technology of gas separating membranes", *Science*, **220**, 11 (1983).
7. Kenji Matsumoto, Katsumi Ishii, Toshikazu Kuroda, Kenichi Inoue, and Akio Iwama, "Membrane process for organic vapor recovery from air", *Polym. J.*, **23**, 491 (1991).
8. D. Fritsch, K.-V. Peinemann, and R.-D. Behling, "Silicone/non-silicone grafted blend composite membranes for air/vapor separation", *Desalination*, **90**, 235 (1993).
9. H. Paul, C. Philipsen, F. J. Gerner, and H. Strathmann, "Removal of organic vapors from air by selective membrane permeation", *J. Membr. Sci.*, **36**, 363 (1988).
10. P. Wu, R. W. Field, R. England, and B. J. Brisdon, "A fundamental study of organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of phenolic compounds from aqueous streams", *J. Membr. Sci.*, **190**, 147 (2001).
11. Inge De Bo, Herman Van Langenhove, Peter Pruuost, Jeroen De Neve, Jan Pieters, Ivo F. J. Vankelecom, and Erik Dick, "Investigation of the permeability and selectivity of gases and volatile organic compounds for polydimethylsiloxane membranes", *J. Membr. Sci.*, **215**, 303 (2003).
12. G. Obuskovic, S. Majumdar, and K. K. Sirkar, "Highly VOC-selective hollow fiber membranes for separation by vapor permeation", *J. Membr. Sci.*, **217**, 99 (2003).
13. Young Hee Kim, Jae Hee Ryu, Jin Young Bae, Yong Soo Kang, and Hoon Sik Kim, "Reactive polymer membranes containing cuprous complexes in olefin/paraffin separation", *Chem. Commun.*, **3**, 195 (2000).
14. Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, and John P. O'connell, 5th, *The McGraw-Hill Companies, Inc.*, "The properties of gases and liquids" (2001).
15. R. W. Baker, J. G. Wijmans, and J. H. Kaschemekat,

- “The design of membrane vapor-gas separation systems”, *J. Membr. Sci.*, **151**, 55 (1998).
16. C. K. Yeom, S. H. Lee, and J. M. Lee, “Study of Transport of Pure and Mixed CO₂/N₂ Gases through Polymeric Membranes”, *J. Membr. Sci.*, **78**, 179 (2000).
 17. C. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song, and J. M. Lee, “Vapor permeations of a series of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane”, *J. Membr. Sci.*, **198**, 129 (2002).
 18. Yeon-Hee Chang, Jeong-Hoon Kim, Soo-Bok Lee and Hee-Woo Rhee, “Polysiloxaneimide Membrane for Removal of VOCs from Water by Pervaporation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2691 (2000).
 19. Perry Robert. H. and Green Don H., 6th, *The McGraw-Hill Companies, Inc.*, “Perry's Chemical Engineers Handbook” (1984)
 20. C. K. Yeom, J. M. Lee, Y. T. Hong, K. Y. Choi, and S. C. Kim, “Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measured by a new permeation apparatus”, *J. Membr. Sci.*, **166**, 71 (2000).
 21. M. G. De Angelis, T. C. Merkel, V. I. Bondar, B. D. Freeman, F. Doghieri, and G. C. Sarti, “Hydrocarbon and Fluorocarbon solubility and dilation in Poly(dimethylsiloxane): Comparison of experimental data with predictions of the Sanchez-Lacombe equation of state”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **37**, 3011 (1999).
 22. C. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song, and J. M. Lee, “A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane.”, *J. Membr. Sci.*, **205**, 155 (2002).
 23. Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, and Masashin Asaeda, “Condensable vapor permeation through microporous silica membrane studied with molecular dynamics simulation”, *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 231 (2003).
 24. Site of Chemical engineering research information center. (<http://www.cheric.org>)