

PTMSP/LDH 복합막의 탄화수소 기체투과 특성

정연임 · 이현경^{*,†}

상명대학교 화학과, *공업화학과
(2014년 8월 20일 접수, 2014년 12월 3일 수정, 2014년 12월 4일 채택)

Hydrocarbon Gas Permeation Characteristics of PTMSP/LDH Composite Membranes

Yeon-Eim Jeong and Hyun-Kyung Lee^{*,†}

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

(Received August 20, 2014, Revised December 3, 2014, Accepted December 4, 2014)

요약: PTMSP[Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]에 LDH (layered double hydroxide)의 함량을 0, 1, 3, 5 wt%로 달리하여 PTMSP/LDH 복합막을 제조하고, PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량에 따른 H₂, N₂, CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀의 기체투과도와 선택도를 조사하였다. PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 0~5 wt%로 증가하면 H₂와 N₂의 투과도는 점차 감소하였고, n-C₄H₁₀의 투과도는 급격히 증가하였다. 그리고 CH₄와 C₃H₈의 투과도는 0~3 wt% 범위에서는 감소하고 3~5 wt% 범위에서는 증가하였다. PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 5 wt%로 증가하면 H₂와 N₂에 대한 H₂, N₂, CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀의 선택도는 점차 증가하였고, CH₄에 대한 C₃H₈과 n-C₄H₁₀의 선택도는 0~3 wt% 범위에서는 증가하고, 3~5 wt% 범위에서는 감소하였다. PTMSP/LDH 복합막의 CH₄과 n-C₄H₁₀의 투과도가 증가하면 H₂와 N₂에 대한 CH₄과 n-C₄H₁₀의 선택도는 증가하였고, n-C₄H₁₀의 투과도가 증가하면 CH₄에 대한 n-C₄H₁₀의 선택도는 n-C₄H₁₀의 투과도 182,000 barrer까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하였다. C₃H₈의 투과도가 증가하면 H₂와 N₂에 대한 C₃H₈의 선택도는 C₃H₈의 투과도 46,000~50,000 barrer 범위에서는 감소하고 50,000~52,300 barrer 범위에서 증가하였고 52,300~60,000 barrer 범위에서는 감소하였다. 그리고 C₃H₈의 투과도가 증가하면 CH₄에 대한 C₃H₈의 선택도는 52,300 barrer까지는 급격히 감소하였고, 그 이상에서는 급격히 증가하였다.

Abstract: PTMSP/LDH composite membranes were prepared by adding 0, 1, 3, and 5 wt% LDH contents to PTMSP. The gas permeability and selectivity for H₂, N₂, CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀ were investigated as a function of LDH content. As LDH content of PTMSP/LDH composite membranes increased to 5 wt%, the gas permeability for H₂ and N₂ gradually decreased, while n-C₄H₁₀ permeability rapidly increased. The gas permeability for CH₄ and C₃H₈ was found to decrease for the membranes with LDH content range of 0~3 wt%, however increase in the range of 3~5 wt%. As LDH content of PTMSP/LDH composite membranes increased to 5 wt%, the selectivity of membranes gradually increased for H₂, N₂, CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀ over H₂, N₂. However the selectivity for C₃H₈ and n-C₄H₁₀ over CH₄ increased in the range of LDH content 0~3 wt% but decreased in the range of 3~5 wt%. The CH₄ and n-C₄H₁₀ selectivity over H₂ and N₂ increased as CH₄ and n-C₄H₁₀ permeability increased. The n-C₄H₁₀ selectivity over CH₄ increased with increasing n-C₄H₁₀ permeability up to 182,000 barrer and decreased above 182,000 barrer of n-C₄H₁₀ permeability. The C₃H₈ selectivity over H₂ and N₂ was found to decrease as the C₃H₈ permeability increased from 46,000 to 50,000 barrer, but to increase with increasing permeability from 50,000 to 52,300 barrer and decrease again with increasing permeability from 52,300 to 60,000 barrer. The C₃H₈ selectivity over CH₄ was found to decrease with increasing C₃H₈ permeability up to 52,300 barrer but increase above 52,300 barrer.

Keywords: PTMSP, LHD, hydrocarbon gas, permeability, composite membrane

[†]Corresponding author(e-mail: hklee@smu.ac.kr)

1. 서 론

최근 대기오염과 지구온난화 문제의 주범인 이산화탄소와 일산화탄소, 탄화수소기체, 휘발성 유기화합물에 대한 대책이 요구되는데 2차적인 발생원인으로는 주로 유기입자상 물질로 된 황화수소 등의 화합물과 화석연료의 연소에 의한 탄화수소 등이 있다. 대부분 자동차 배기가스와 석유화학 공장에서 주로 배출되는 탄화수소는 산화에 의해 알데히드를 생성하여 눈이나 점막, 피부를 자극하기도 하며 햇빛에 의해 광화학반응을 일으켜 스모그현상을 초래하기도 한다. 그리고 가스전 가스에는 에너지원인 메탄, 에탄, 프로판 등의 기체형 탄화수소 계열의 물질 외에 질소 및 이산화탄소와 황화합물 등의 불순물이 들어있다. LNG의 주요 성분은 메탄인데 LNG 플랜트 운영 및 상업적 가치를 위해서는 기타 불순물에 대한 분리 및 정제 과정이 필요하다. 따라서 석유화학 산업에서 버려지는 다양한 기체들과 액화된 가스혼합물들을 제거하거나 재사용하기 위해 분리 연구가 다양하게 진행되고 있다[1-6]. 그중에서 탄화수소기체의 분리는 석유화학 산업에서 중요하며 이러한 과정은 수십 년간 분리막 공정에 의하여 지속적으로 발전하였다.

PTMSP[Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]는 응축성 있는 탄화수소 기체와 프레온가스의 선택성이 우수하여 천연가스에서 CH₄로부터 탄화수소기체를 분리하는데 많이 응용되고 있는 고분자이고, 특히 n-C₄H₁₀에 상당히 높은 투과도를 보인다[1-3]. 또한 수소증기로부터의 탄화수소기체 제거에 유용하게 쓰인다. Roy D. 등은 PTMSP에서 CH₄과 n-C₄H₁₀의 흡착성질을 통한 기체투과 특성을 연구하였고[7], Timothy C. 등은 PTMSP에 나노입자인 silica를 첨가하여 C₃H₈, n-C₄H₁₀ 등의 탄화수소 기체투과 특성을 연구하였다[8].

층상으로 이루어진 나노물질인 LDH (layered double hydroxide)는 약물안정제, 흡착제, 촉매, 방연제, 고분자 내 나노충진제로 사용되고 있는데, 고분자에 LDH를 첨가하면 고분자의 열적 안정도와 기계적 성질이 개선된다고 하였다[9-12]. LDH 구조는 양으로 하전된 금속산화/수산화물(oxide/hydroxide) 층과 물 분자와 층 사이에 교환할 수 있는 음이온으로 구성되어 있으며 화학식은 $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^x$ 이고, 여기에서 M²⁺, M³⁺는 각각 2가 또는 3가의 양이온으로

Mg²⁺, Al³⁺ 등이며, A는 m가 음이온으로 CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 등이 있다[9]. 최근까지 보고된 논문은 고분자에 LDH를 첨가하여 얻은 물질에 대한 구조적 특징과 물리·화학적 특성을 알아보는 연구가 주로 진행되었다. 고분자/LDH 복합막에 대한 기체투과 연구는 미흡한 상태이다. 본 연구에서는 LDH 층간사이를 음이온 유기화제로 간격을 넓힌 것을 PTMSP에 첨가하여 PTMSP/LDH 복합막을 제조하고, 이 복합막에 대한 H₂, N₂, CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀ 기체들의 기체투과 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약

PTMSP는 합성하여 사용하였고[13], Mg-Al LDH 물질을 제조하는데 사용된 aluminium nitrate nonahydrate와 magnesium nitrate hexahydrate는 일본 Junsei사, sodium hydroxide, sodium carbonate anhydrous들은 국산 대정화학사 시약을 사용하였다. LDH의 층간의 간격을 넓히기 위해 사용되어진 유기 계면활성제 sodium dodecyl sulfate (SDS)는 일본 Kanto chemical사 시약을 사용하였다. 또한 용매로 사용된 toluene과 o-xylene은 미국 Aldrich사 특급품을 사용하였다. 수용액을 만들기 위하여 필요한 물은 2차 증류한 후 초순수장치를 통과시켜 물의 전기저항 17.5 MΩ/cm 이상의 것을 사용하였다. 기체투과실험에 사용되어진 H₂, N₂, CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀는 순도 99.99%인 국산 (주)동진가스 제품을 사용하였다.

2.2. DS-LDH 제조 및 PTMSP/DS-LDH 복합막 제조

LDH는 다음과 같은 절차에 의해서 합성하였다[14]. 먼저 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O와 Al(NO₃)₃ · 9H₂O를 3 : 1의 몰비로 수용액 100 mL를 제조한다. 이 용액에 NaOH와 Na₂CO₃의 몰 비가 3.5 : 1인 수용액 100 mL를 천천히 가하면서 교반한다. 이 혼합용액에 1 M-NaOH 용액을 가하여 혼합용액의 pH가 8~9 사이를 유지하도록 조절한다. 겔화된 생성물은 70°C에서 24시간 동안 열처리한 후에 침전물은 증류수로 세척하여 잔여물을 제거한다. 그리고 60°C 진공오븐에서 24시간 건조시키고, 500°C 전기로에서 6시간 소성시켜 Mg-Al LDH를 얻었다. 다음 SDS 수용액 100 mL에 동량의 소성된 Mg-Al LDH를 가하여 70°C에서 12시간 교반시킨 후에 6시간 환류시켜서 DS-LDH를 제조하였다. PTMSP/LDH 복합

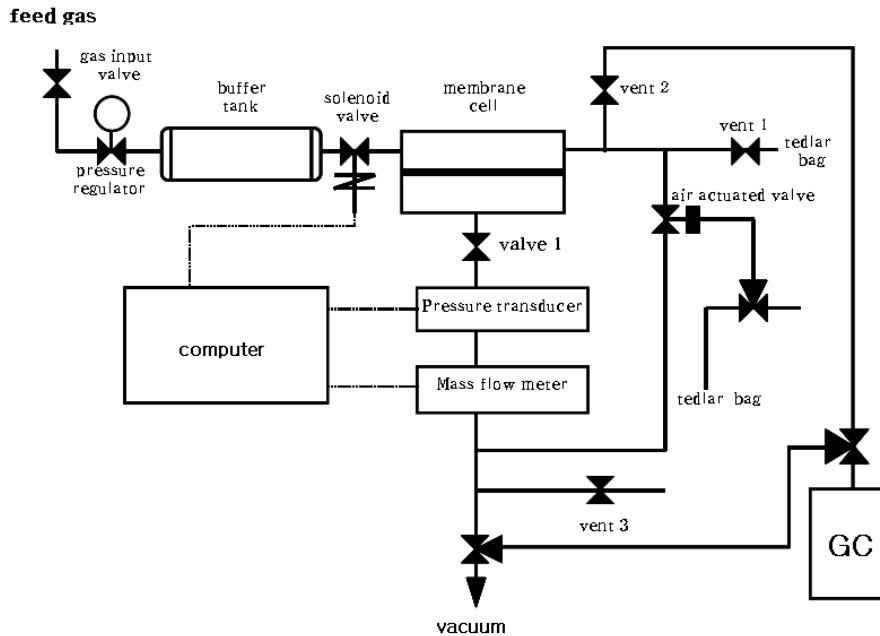


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

막 제조는 다음과 같은 방법으로 하였다[14]. 먼저 3 wt% PTMSP 톨루엔 용액의 PTMSP에 대한 DS-LDH 함량이 1, 3, 5 wt%가 되도록 PTMSP/LDH 용액을 제조한다. 다음으로 30 mL의 o-xylene을 100°C에서 6시간 동안 환류시킨 것에 PTMSP/LDH 용액을 가하여 100°C에서 6시간 동안 격렬하게 교반시킨다. 교반이 끝나면 감압하여 용매를 제거하고, 점성이 생긴 물질을 유리판에 캐스팅한 후 30°C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 PTMSP/LDH 복합막을 제조하였다.

2.3. 기체투과 실험

기체투과도는 Fig. 1과 같은 국산 SepraTek사 VPA-601을 사용하여 측정하였다.

장치 구조는 기체흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정장치 등으로 이루어져 있으며 기체투과 측정은 연속 흐름법을 사용하였다. 사용된 MFM (mass flow meter)은 1000 SCCM (standard cubic centimeter per minute)의 용량을 가지고 있으며, 투과도는 이 장치와 연결된 컴퓨터에 의해 두 개의 투과 transient 곡선, 즉 투과 곡선, 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻어진다.

단일 기체가 투과하는 막의 유효면적은 12.6 cm²이고, 지름은 6 cm이다. 기체투과 실험은 294.2 kPa, 25°C 조건에서 행하였고, 사용된 복합막의 두께는 약

80~100 μm이었다. 선택도 $\alpha_{i/j}$ 는 다음 식에 의해 얻어진다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \tag{1}$$

여기에서 P_i 와 P_j 는 각각 기체 i 와 기체 j 의 투과도 값이다.

2.4. 분석 및 측정

PTMSP의 수평균 분자량(\overline{M}_n)과 중량평균 분자량(\overline{M}_w)은 미국 Water사 Model 440 GPC에 의해 측정하였다. PTMSP/LDH 복합막의 X-선 회절분석은 네덜란드 Philips사 Xpert system을 이용하여 2θ 5°~70° 범위에서 측정하였다. PTMSP와 PTMSP/LDH 복합막의 열중량분석(TGA)은 미국 TA Instrument Waters LLC사 Q500을 사용하여 가열온도 50~1000 °C 범위에서 승온 속도 10 °C/min, 압력 760 mmHg로 하여 아르곤 분위기하에서 행하였다. 막의 단면구조를 확인하기 위한 SEM은 일본 JEOL사 Model JSM-5600LV SEM을 사용하여 가속전압 15~20 kV, 배율 20 × 10²배로 관찰하였다.

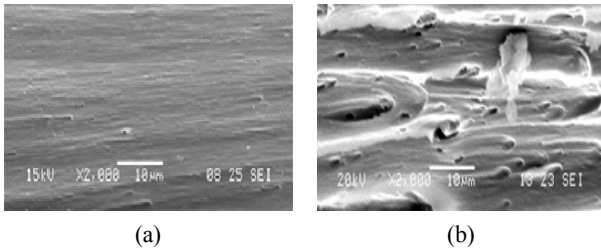


Fig. 2. SEM micrographs of cross sections of (a) PTMSP and (b) PTMSP/LDH composite membranes.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합막의 특성

GPC측정에 의하면 PTMSP/LDH 복합막 제조에 사용된 합성 PTMSP의 수평균 분자량(\overline{M}_n)은 420,000~580,000 범위였고, 중량평균 분자량(\overline{M}_w)은 870,000~980,000 범위였으며 poly-dispersity($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)는 1.90이었다. PTMSP/LDH 복합막의 X-선 회절분석 결과는 기보[14]에서 밝힌 것처럼 PTMSP에 LDH 함량이 1, 3, 5 wt%로 증가함에 따라 2θ $5^\circ\sim 15^\circ$ 범위에서 LDH에 기인한 X-선 회절 피크가 점차 강하게 나타남을 확인하였다.

LDH 함량에 따른 PTMSP/LDH 복합막의 TGA 분석 결과는 기보[14]에서 밝힌 것처럼 LDH 함량이 증가함에 따라 감량이 완결되는 온도가 점차 증가하고, 감량%도 점차 작아지는 현상을 나타내어 PTMSP에 LDH 첨가량이 0 wt%에서 5 wt%로 증가하면 PTMSP/LDH 복합막의 열적 안정성이 증가함을 확인하였다.

Fig. 2는 PTMSP와 PTMSP/LDH 복합막의 단면을 주사전자현미경(SEM) 관찰 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)를 보면 PTMSP는 비다공성 균질 치밀한 유리상 고분자임을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 PTMSP에 LDH가 2~4 μm 크기의 입자로 분산되어 있고 LDH로 인하여 복합막의 단면이 거칠고 LDH 입자 주위에 micro-void가 생성되었음을 알 수 있다.

3.2. PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량에 따른 기체 투과도

Fig. 3은 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량에 따른 H_2 , N_2 , CH_4 , C_3H_8 , $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 들의 투과도를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보면 H_2 와 N_2 의 경우는 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 증가함에 따라 투과도가 감소하

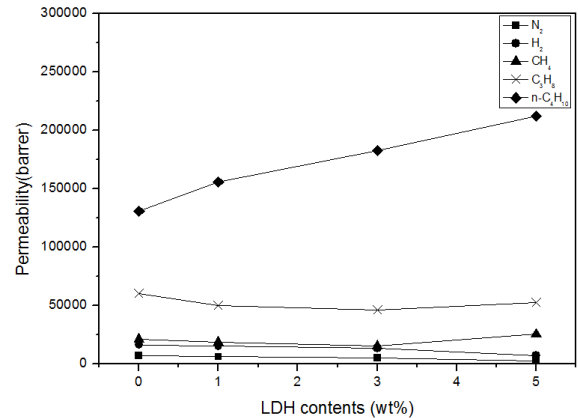


Fig. 3. Permeability of PTMSP/LDH composite membrane as a function of LDH contents.

는 현상을 나타내고 있다. 그리고 CH_4 와 C_3H_8 기체인 경우는 H_2 와 N_2 의 경우와는 다르게 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 증가함에 따라 0~3 wt% 범위에서는 기체 투과도가 약간 감소하다가, 3~5 wt% 범위에서는 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 한편 $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 인 경우는 H_2 , N_2 , CH_4 와 C_3H_8 의 경우와는 아주 다르게 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 0~5 wt% 범위에서 증가함에 따라 기체 투과도가 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. T. C. Merkel 등의 연구에 의하면 유리상 고분자인 PTMSP는 영구기체 보다는 응축성 있는 탄화수소 기체에 대해 더 강한 흡착성을 나타내기 때문에 탄화수소 기체에 대한 기체 투과도가 더 큰 것으로 보고하였다[8]. 본 연구에서도 PTMSP/LDH 복합막들의 CH_4 , C_3H_8 , $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 기체 투과도는 H_2 와 N_2 의 기체 투과도보다 크게 나타나고 있어 Merkel 연구결과와도 잘 일치하고 있다. 특히 탄화수소 기체들의 기체투과도는 $\text{CH}_4 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 순으로 상대적으로 분자량이 큰 순서였고, 상대적으로 응축성이 큰 $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 이 가장 높은 기체투과도 값을 나타내었다. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 복합막 내에서 기체투과가 주로 용해-흡착-확산 메커니즘에 의해서 이루어진 것에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 CH_4 와 C_3H_8 과는 다르게 $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 의 경우 LDH 함량이 증가함에 따라 전체적으로 기체 투과도가 증가하는 경향을 보이는 데, 이것은 LDH가 PTMSP에 첨가되어 PTMSP 내의 자유부피가 감소되고, 고분자 내에서 LDH가 박리되어 gas barrier 영향으로 기체투과도가 감소되는 현상과는 반대의 결과이다. 이는 LDH의 층간에 물 분자와 수산

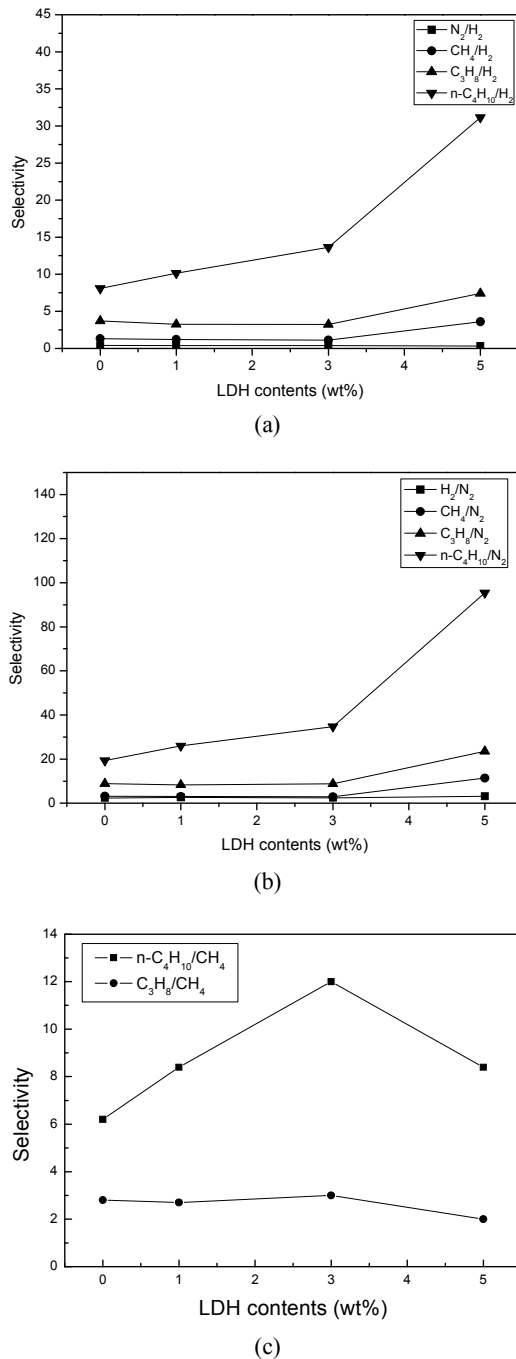


Fig. 4. Selectivity of hydrocarbons from H₂, N₂, CH₄ in PTMSP/LDH composite membranes at 25°C.

화물의 존재로 인한 구조적 성질 때문에 PTMSP에 가장 용해도가 큰 n-C₄H₁₀을 막 내부로의 확산을 촉진시키고, LDH 함량이 많아짐에 따라 그 영향은 점차 증가된 것으로 생각된다. 상대적으로 용해도가 작은 CH₄과 C₃H₈의 기체투과도는 LDH 함량이 0~3 wt%에서는 일

반적으로 고분자에 충전제가 도입되면 기체투과도가 감소[14]하는 현상을 따르다가 3~5 wt% 범위에서는 LDH 함량이 증가하면 n-C₄H₁₀과 같이 LDH의 영향을 받아 기체투과도가 증가한 것으로 생각된다.

3.3. PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량에 따른 선택도

Fig. 4(a)~(c)는 PTMSP에 LDH 함량이 증가함에 따라 각각 H₂, N₂, CH₄에 대한 기체들의 선택도를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)와 (b)는 각각 H₂와 N₂에 대한 탄화수소 기체들의 선택도를 나타낸 것으로 전체적으로 비슷한 경향을 나타내고 있고, N₂에 대한 기체들의 선택도가 H₂에 대한 기체들의 선택도보다 모두 높은 값을 보였으며, 특히 n-C₄H₁₀/N₂의 선택도는 19.3~95.4이고, n-C₄H₁₀/H₂의 선택도는 8.1~30.1이다. 이는 H₂와 N₂가 모두 비응축성 기체이며 기체 크기 차이로 인하여 Knudsen transport 메커니즘이 일어나 H₂가 더 높은 기체투과도를 보였기 때문인 것으로 생각된다. H₂와 N₂에 대한 CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀의 선택도는 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 증가하게 되면 비응축성 기체 H₂와 N₂에 비해 상대적으로 CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀은 용해도가 높아 막 내로의 흡착 성질이 증가하여 LDH 함량이 증가하면 H₂와 N₂에 대한 CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀의 선택도가 증가하는 것으로 생각된다. Fig. 4(c)에서 보면 CH₄에 대한 n-C₄H₁₀의 선택도는 LDH의 함량이 0~3 wt%까지 급격히 증가하다가 3~5 wt%에서는 감소하는 경향을 보이고 있고, CH₄에 대한 C₃H₈의 선택도는 LDH 함량이 1~3 wt%에서는 완만히 증가하다가, n-C₄H₁₀의 선택도와 마찬가지로 3~5 wt% 범위에서는 감소하는 경향을 보였다. 최대선택도는 LDH 함량이 3 wt%에서 나타나고 있다. 그 이유는 LDH 함량이 1~3 wt%로 증가하면 막에 대한 CH₄ 용해도와 흡착성이 감소하고 n-C₄H₁₀의 용해도와 흡착성은 상대적으로 증가한다. 그리고 C₃H₈의 용해도와 흡착성은 감소하지만 CH₄ 보다는 상대적으로 감소폭이 작기 때문인 것으로 생각된다. LDH 함량이 3 wt%에서 5 wt%로 증가하면 n-C₄H₁₀과 C₃H₈의 용해도와 막에 대한 흡착성이 증가하고 CH₄의 용해도와 막에 대한 흡착성도 증가하기 때문에 선택도가 감소한 것으로 생각된다.

3.4. PTMSP/LDH 복합막의 기체투과도에 따른 선택도

Fig. 5(a)와 (b)는 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량에 따른 CH₄의 투과도와 H₂, N₂에 대한 CH₄의 선택도

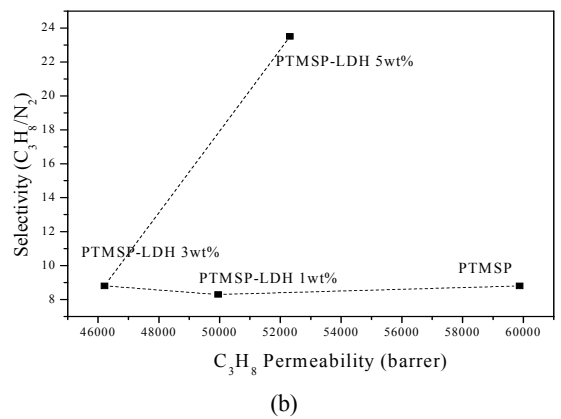
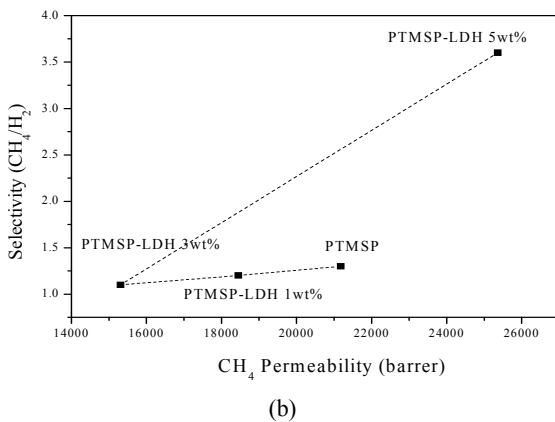
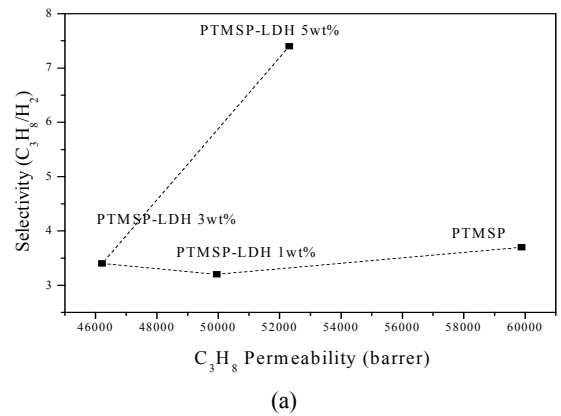
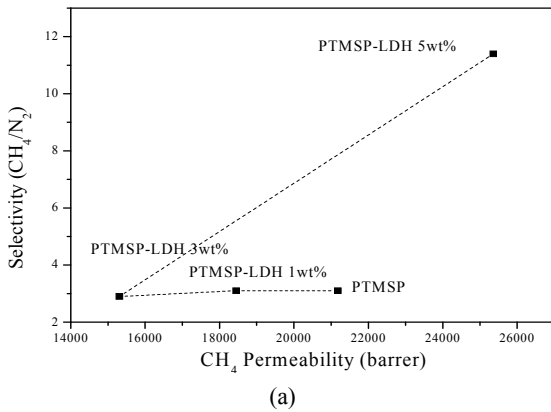


Fig. 5. Selectivity vs CH₄ permeability in PTMSP/LDH composite membranes.

를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)와 (b)에서 보면 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 증가하면 CH₄의 투과도와 선택도는 0~3 wt%까지는 점차 감소하고, 3~5 wt%까지는 급격히 증가하는 공통적인 현상을 나타내고 있다.

그리고 CH₄의 투과도가 증가하면 H₂가 N₂에 대한 CH₄의 선택도는 21,100 barrer까지는 서서히 증가하다가 21,100 barrer 이상에서는 급격히 증가하는 현상을 보이고 있다.

Fig. 6(a)~(c)는 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량에 따른 C₃H₈의 투과도와 H₂, N₂, CH₄에 대한 C₃H₈의 선택도를 나타낸 것이다.

Fig. 6(a)와 (b)에서 보면 C₃H₈의 투과율이 증가하면 H₂와 N₂에 대한 C₃H₈의 선택도는 50,000 barrer까지 감소하다가 50,000~52,300 barrer 범위에서는 증가하고 52,300 barrer 이상에서는 감소하는 현상을 나타낸다.

Fig. 6(c)에서 보면 PTMSP/LDH 복합막의 C₃H₈ 투과도가 증가하면, CH₄에 대한 C₃H₈의 선택도는 52,300

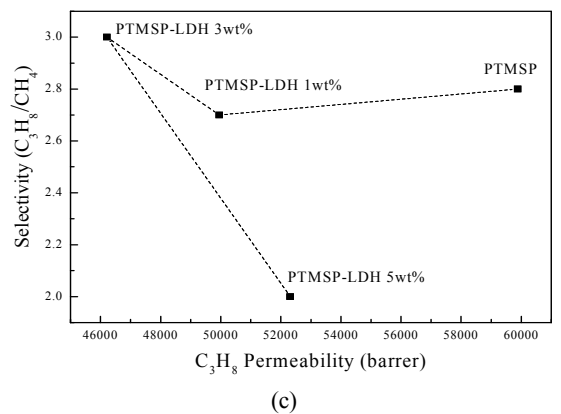


Fig. 6. Selectivity vs C₃H₈ permeability in PTMSP/LDH composite membranes.

barrer까지는 급격히 감소하고 그 이상에서는 급격히 증가하는 현상을 나타내고 있다.

Fig. 7. (a)~(c)는 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량에 따른 n-C₄H₁₀의 투과도와 H₂, N₂, CH₄에 대한 n-C₄H₁₀의 선택도를 나타낸 것이다.

Fig. 7(a)와 (b)에서 보면 PTMSP/LDH 복합막의

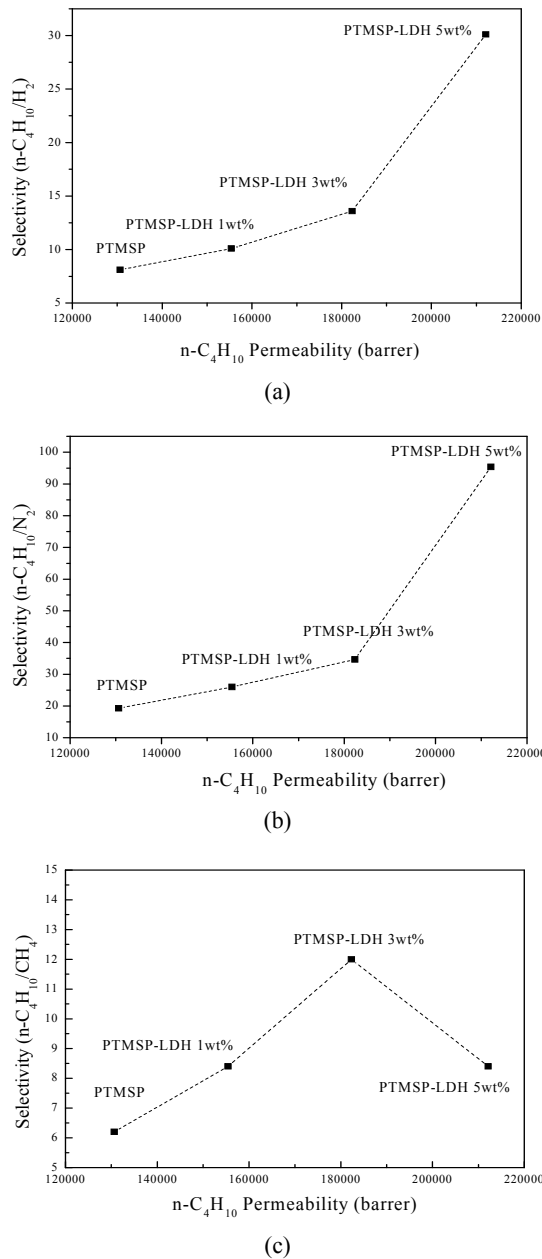


Fig. 7. Selectivity vs n-C₄H₁₀ permeability in PTMSP/LDH composite membranes.

LDH 함량이 증가하면 n-C₄H₁₀의 투과도가 증가하고 H₂와 N₂에 대한 n-C₄H₁₀의 선택도도 급격히 증가하는 현상을 나타내고 있다. 그리고 Fig. 7(c)에서 보면 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 증가하면 n-C₄H₁₀의 투과도는 증가하고 동시에 n-C₄H₁₀의 투과도 증가에 따른 n-C₄H₁₀/CH₄의 선택도는 PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 0~3 wt% 범위에서는 증가하고, 3~5

wt% 범위에서는 감소하는 현상을 나타내고 있다.

LDH함량 3~5 wt% 범위에서 n-C₄H₁₀/CH₄의 선택도가 감소하는 이유는 LDH함량 3~5 wt% 범위에서는 LDH함량이 증가함에 따라 n-C₄H₁₀의 투과량도 증가하지만 CH₄의 투과량도 증가하기 때문으로 생각된다. PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량 3 wt%에서 n-C₄H₁₀/CH₄의 선택도가 12.5로 가장 높았다.

4. 결 론

PTMSP에 LDH의 함량을 달리하여 PTMSP/LDH 복합막을 제조하고, 제조된 복합막의 기체(H₂, N₂, CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀) 투과도와 선택도를 조사하여 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 0~5 wt%로 증가하면 H₂와 N₂의 투과도는 점차 감소하였고, n-C₄H₁₀의 투과도는 급격히 증가하였다. 그리고 CH₄과 C₃H₈의 투과도는 0~3 wt% 범위에서는 감소하다가 3~5 wt%에서 증가하였다.

2. PTMSP/LDH 복합막의 LDH 함량이 0~5 wt%로 증가하면 H₂와 N₂에 대한 CH₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀의 선택도는 점차 증가하였고, 최대 선택도는 5 wt%에서 나타났으며, CH₄에 대한 C₃H₈과 n-C₄H₁₀의 선택도는 0~3 wt% 범위에서는 증가하다가 3~5 wt% 범위에서는 감소하였으며 최대 선택도는 3 wt%에서 나타났다.

3. PTMSP/LDH 복합막의 CH₄ 투과도가 증가하면 H₂와 N₂에 대한 CH₄ 선택도는 증가하였고, C₃H₈ 투과도가 증가하면 H₂와 N₂에 대한 C₃H₈ 선택도는 50,000 barrer까지는 감소하고, 50,000~52,000 barrer 범위에서는 증가하다가, 52,000 barrer 이상에서는 감소하였다. 그리고 CH₄에 대한 C₃H₈의 선택도는 52,300 barrer까지는 감소하고 그 이상에서는 증가하였다.

PTMSP/LDH 복합막의 n-C₄H₁₀ 투과도가 증가하면 H₂와 N₂에 대한 n-C₄H₁₀ 선택도는 증가하였으며 CH₄에 대한 n-C₄H₁₀의 선택도는 182,000 barrer까지는 증가하고, 그 이상에서는 감소하였다.

감 사

본 연구는 2011학년도 상명대학교 교내연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. S. H. Lee, C. K. Yeom, H. Y. Song, and J. M. Lee, "Influence of concentration polarization phenomenon on the vapor permeation behavior of VOCs/N₂ mixture through PDMS membrane", *Membrane Journal*, **11**, 1 (2001).
2. C. S. Lee, E. H. Cho, S. Y. Ha, and J. W. Rhim, "Gas permeation properties of hydrocarbon/N₂ mixture through PEI-PDMS hollow fiber composite membranes", *Membrane Journal*, **22**, 251 (2012).
3. S. I. Semenova, "Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal", *J. Membr. Sci.*, **231**, 189 (2004).
4. R. W. Backer, "Future directions of membrane gas separation technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 (2002).
5. T. K. Poddar and K. K. Sirkar, "A hybrid of vapor permeation and membrane based absorption-stripping for VOC removal and recovery from gaseous emissions", *J. Membr. Sci.*, **132**, 229 (1997).
6. R. W. Baker, J. G. Wijmans, and J. H. Kaschemekat, "The design of membrane vapor-gas separation system", *J. Membr. Sci.*, **151**, 55 (1998).
7. R. D. Raharjo, B. D. Freeman, and E. S. Sanders, "Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ sorption and dilation in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *Polymer*, **48**, 6097 (2007).
8. T. C. Merkel, Z. He, and I. Pinnau, "Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *Macromolecules*, **36**, 6844 (2003).
9. T. Kuila, H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmich, "Synthesis and characterization of ethylenevinyl acetate/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1845 (2007).
10. F. Kovanda, E. Jindova, B. Dousova, D. Kolousek, J. Plestil, and Z. Sedlakova, "Layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of LDH/polymer nanocomposites", *Acta Geodyn. Geomater.*, **6**, 111 (2009).
11. S. Y. Kang and H. K. Lee, "Gas permeation properties of ethylene vinyl acetate/Co-Al Layered Double Hydroxide", *Membrane Journal*, **20**, 290 (2010).
12. L. Du, B. Qu, Y. Meng, and Q. Zhu, "Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation", *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 913 (2006).
13. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, "Polymerization of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) by halides of niobium(v) and tantalum(v) and polymer properties", *Macromolecules*, **18**, 841 (1985).
14. Y. E. Jeong and S. L. Hong, "Gas Permeation Properties of LDH-Filled PTMSP Composite Membranes", *Membrane Journal*, **22**, 309 (2012).
15. J. M. Herrera-Alonso, Z. Sedlakova, and E. Marand, "Gas transport properties of polyacrylate/clay nanocomposites prepared via emulsion polymerization", *J. Membr. Sci.*, **363**, 48 (2010).