

Ethyl cellulose와 금속염을 이용한 기체분리막의 제조 및 기체투과특성

서성호, 변홍식

계명대학교 공과대학 공업화학과

Preparation of gas separation membrane using Ethyl cellulose and metal salt and their gas separation properties

Sung-Ho Seo, Hong-Sik Byun

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Keimyung University

1. 서론

막을 이용한 기체분리 기술은 에너지가 절약되는 분리방법으로 다양한 분야에서 연구되어지고 있다. 기체분리막은 산소부화막, 질소부화막, 수소/헬륨 분리막, 이산화탄소 분리막, 유기증기(organic vapor)분리막, 탈습(dehumidification)막, 가습(humidifying)막, 탈기(deaeration)막, 용존 산소제거, 급기(aeration)막 등과 같이 다양한 분야에서 연구 진행되고 있으며, 이와 같은 광범위한 기체분리응용을 보다 빠르게 실용화 단계로 응용을 하기 위해 활발한 연구가 진행되고 있다. 이러한 다양한 기체 분리막은 수소전지 자동차, 고 연소효율 자동차용, 군사 및 의료용 호흡용 가스, 호기성 세균배양용, 방폭용 불활성가스제조, 식품저장용 가스제조, 일부 가스제조업체와 일부 전자회사에 질소제조용 장치, 더 나아가 지구온난화의 원인이 되는 온실가스과 산성가스 배출을 분리회수 등과 환경적인 문제의 해결에도 기여할 수 있을 것이다. 최근 고분자에 의한 기체 막 분리는 중공사 막 모듈을 이용하여 모듈에서 흐름의 형태 및 모듈 형태에 따라 단위 부피 당 투과 면적을 극대화 할 수 있어 실용화 단계에 있으나 더욱 넓게 이용하기 위해서는 높은 투과도(permeability)와 높은 선택도(permselectivity)가 동시에 요구되어 진다. 대부분의 상용 고분자 막(polysulfone, polycarbonate,

cellulose acetate 등) 들은 기계적 강도가 크고, 높은 선택도를 나타내지만 산소 투과도는 그리 우수하지 못하다. 따라서 본 연구는 선택도가 우수한 고분자 물질에 기체와의 친화력이 우수한 금속염을 혼합하여 투과도가 우수한 고분자-금속 복합막의 제조에 목적을 두었다. 또한 금속 복합막의 실용화를 위한 기초자료를 제공하기 위하여 다양한 기체(O₂, N₂, CO₂, CH₄)의 투과도와 선택도를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 연구에서는 고분자로 ethylcellulose[EC](Junsei Chem. Co. Ltd.)를 사용하였으며, 금속염으로는 platinum(II)acetylacetonate(Aldrich Chem. Co.)와 rhodium(III)acetylacetonate(Aldrich Chem. Co.)을 사용하였다. 고분자 내에 금속염을 착체시키기 위하여 NMP(Aldrich Chem. Co.)를 용매로 사용하였으며 사용한 시약은 정제 과정을 거치지 않고 제조사로부터 공급받은 그대로 사용하였다.

2-2. EC-금속 복합막의 제조 방법

EC의 wt%에 따라 platinum(II) acetylacetonate와 rhodium(III) acetylacetonate의 조성을 달리하여 극성 용매인 NMP에 용해시킨다. 이를 상온에서 48시간 이상 교반하여 완전히 용해시킨 뒤 막 제조 방법 중 하나인 상전이(phase separation)법을 이용하여 EC-금속 복합막을 제조하였다. EC-금속 복합막의 제막 순서는 다음과 같다. Casting 용액을 유리 막대를 이용하여 유리판에 도포 시킨 후 대기 중에서 30분 가량 안정화를 시킨다. 그 후 안정화된 casting 용액은 25℃에서 24시간 이상 진공 오븐에 넣어 용매가 증발되면 최종 분리막이 형성된다. 감압시 bubble 발생을 방지하기 위하여 압력을 조절하면서 실시하였으며 EC-금속 복합막의 조성은 EC에 대하여 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 wt%로 조절하였다.

2-3. EC-금속복합막의 기체투과측정

산소와 질소의 투과 특성을 측정하기 위하여 Yanaco Gas Permeability Analyzer (Model GTR-30, Yanaco. Co.)를 이용하였다. 이 기기는 가압 방식이며, 측정 시 조건은 다음과 같이 하였다. 측정 시 cell의 온도는 25℃, first carrier gas의 압력은 150kpa, second carrier gas의 압력은 90kpa, test gas의 압력은 50kpa로 설정하여 측정하였다. 산소 투과도를 측정하기 위하여 앞서와 같은 방법으로 전 처리를 하였으며, 산소 투과도 측정 후 다시 전 처리 후 질소 및 이산화탄소 투과도를 측정하였다.

3. 결 과

Table 1.과 Table 2.는 각각 EC-Pt과 EC-Rh의 기체투과 및 선택도를 보여주고 있다. EC-Pt복합막의 경우 Pt의 조성이 증가할수록 산소와 질소의 투과도는 증가하다 0.5wt%에서 최대의 투과도를 보여준다. 그러나 CO₂의 경우에는 Pt의 조성과 관계없이 일정한 투과도를 보여주고 있다. 이것은 Pt의 특성에 기인한다고 할 수 있다. Pt는 산소와의 친화력이 우수한 물질로서 투과도에 기여한다고 사료된다. 산소/질소 선택도의 경우에는 Pt의 조성이 1wt%일 때 약 37%향상된 최대값을 보여주었다. 그러나 EC-Rh의 경우에는 Rh의 조성이 0.3wt%일 때 약 29%향상된 최대값의 산소/질소 선택도가 나타났다. Rh의 기체투과도에 대한 영향을 보면 N₂의 투과도에서는 영향이 별로 없으나 O₂와 CO₂의 투과도에는 많은영향이 있었다. O₂의 경우 Rh의 조성이 0.3wt%일 때 CO₂의 경우 Rh의 조성이 1wt%일 때 각각 30%, 46%의 향상을 보이고 있으며, 최대투과도를 나타내고 있다.

Table 1. Oxygen/nitrogen/carbondioxide permeability and selectivity of EC-Pt complexed membrane with various composition of Pt.

Composition of Pt (wt%)	PO_2 (Barrer)	PN_2 (Barrer)	PCO_2 (Barrer)	Selectivity (PO_2/PN_2)
0	17.21	5.45	120.25	3.16
0.3	19.37	6.27	105.21	3.09
0.5	24.18	7.56	136.65	3.20
1	21.72	5.02	138.80	4.32
2	18.72	5.21	138.6	3.60
3	20.62	6.25	134.72	3.30
4	16.39	5.15	106.67	3.18

Table 2. Oxygen/nitrogen/carbondioxide permeability and selectivity of EC-Rh complexed membrane with various composition of Rh.

Composition of Rh (wt%)	PO_2 (Barrer)	PN_2 (Barrer)	PCO_2 (Barrer)	Selectivity (PO_2/PN_2)
0	17.21	5.45	120.25	3.16
0.3	22.33	5.49	120.34	4.07
0.5	21.15	6.32	144.39	3.35
1	16.89	6.40	175.49	2.48
2	20.46	6.57	156.70	3.12
3	16.27	4.78	122.63	3.40
4	19.63	6.24	125.97	3.15

4.결 론

본 연구에서는 고분자에 금속염을 착체 시킴으로써 기체투과도의 향상을 기대할 수 있었다. 본 연구로써 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. Pt의 경우 산소투과도와 선택도에 영향이 있었으며 산소투과도의 경우 Pt의 조성이 0.5wt%, 선택도의 경우 Pt조성이 1wt%일 때 최대값을 나타냈었다.
2. Rh의 경우 CO_2 의 투과에 많은 영향이 있음을 알 수 있었다. Rh의 조성이 증가할수록 CO_2 의 투과는 증가하였으며 최대 45.84%의 투과도향상을 보여주었다.

5.참고문헌

1. 한국막학회, “막분리 기초”, 자유아카데미(1996)
2. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, *Polymeric Gas Separation Membranes*
3. R. E. Lacey and S. Loeb, Eds., *Industrial Processing with Membranes*, Wiley Interscience Press, New York(1972)