

지지체 투과저항과 코팅 층의 두께가 올레핀/질소 분리용 복합막의 투과 성능에 미치는 영향

최승학, 신호진, 김정훈, 이수복, 구자경*, 강득주**
한국화학연구원 화학기술연구부, *한국기술교육대학교 응용화학공학과
**(주) 제이오

The Effect of Support Resistance and Coating Thickness on the permeation Performance of Composite Membrane for Olefin/Nitrogen Separation

Seung-Hak Choi, Hyo-Jhin Shin, Jeong-Hoon Kim, Soo-Bok Lee,
Ja-Kyung Koo*, Deuk-Ju Kang**
Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of
Chemical Technology

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of
Technical and Education

**JEIO Co. Ltd

1. 서 론

막을 이용한 기체분리의 경우 높은 투과도와 높은 선택도를 얻는 것은 매우 중요하면서도 어려운 일이다. 일반적으로 투과도가 높아지면 선택도가 낮아지고 선택도가 높아지면 투과도가 낮아지는 거동을 보인다. 이 두 가지의 특성을 적절히 조절하여 최적화하기 위하여 막은 기계적 강도를 높이기 위한 다공성의 지지층과 실직한 분리가 일어나는 얇은 선택 층으로 구성된 복합막의 형태로 제조된다. 지지체의 역할이 투과기체의 분리가 아닌 기계적 강도임을 생각할 때 투과물의 물질전달에 저항으로 작용해서는 안 된다. 또한 코팅 층의 두께가 너무 얇은 경우에는 투과도는 증가하지만 상대적으로 지지체의 투과도가 저항으로 작용 하게 할 수 있음은 이미 잘 알려진 사실이다.^{1,2)} 따라서 본 연구에서는 폴리올레핀 산업에서 발생하는

배가스(올레핀/질소) 내의 미반응 모노머(특히 에틸렌)를 회수하는 막분리 공정에 있어서 최적의 제막 조건을 확보하기 위하여 지지층의 기체 투과저항 및 선택 층의 코팅두께와 복합막의 투과특성의 상관관계를 규명하기 위함이다.

2. 이론

Fig. 1과 같은 구조를 갖는 복합막을 생각해 보면 기체의 투과도는 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.^[3]

$$J_{(A)} = \Delta p \left(\frac{l_1}{P_{1(A)}} + \frac{l_2}{P_{2(A)}} \right)^{-1} \quad (1)$$

여기서, $J_{(A)}$ 는 투과성분 A의 투과속도, Δp 는 막을 기준한 상부와 하부의 압력차를 그리고 l_1 , l_2 는 각각 다공성 지지체의 두께와 코팅 층의 두께를 나타낸다. 그리고 마지막으로 $P_{1(A)}$ 와 $P_{2(A)}$ 는 각각 지지체와 코팅 층을 통한 투과기체 A의 투과도상수이다. 그리고 또 선택도는 다음의 식 (2)과 같이 표현되어진다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{l_1/P_{1(B)} + l_2/P_{2(B)}}{l_1/P_{1(A)} + l_2/P_{2(A)}} \quad (2)$$

위의 두 식을 종합하여 보면 원하는 선택도를 얻기 위해서는 선택 층의 두께만큼이나 지지체의 투과저항을 줄이는 일이 중요함을 알 수 있다. 물론 위의 경우는 지지체의 기공율(porosity)이 매우 커서 전체 투과속도는 선택 층에 의해 조절될 경우에만 해당되어진다.

3. 실험

3-1. 복합막의 제조

고분자 용액을 비 용매에 침전시켜 상전이를 유발하는 방법으로 복합막에 사용되는 폴리이서술폰 지지체를 제조 하였다.^[4] 그리고 그 다공성의 지지체 위에 폴리디메틸실록산을 스핀 코팅하여 복합막의 형태로 제조하였

다. 지지체의 투과 저항은 폴리이서술폰 고분자 용액의 농도를 변화시켜 조절하였고 선택 층의 두께는 스펀 코팅시의 회전수와 시간 그리고 폴리디메틸실록산 용액의 농도를 통해 조절하였다. 제조된 복합막의 구조는 SEM(Scanning Electron Microscope)을 통하여 확인하였다.

3-2. 기체 투과특성

복합막의 기체 투과에 앞서 상전이 법으로 제조된 폴리이서술폰 평막 지지체의 기체 투과도를 조사하고 두꺼운 폴리디메틸실록산 비다공성 막을 제조하여 온도와 압력에 따른 기체투과도와 선택도를 조사하였다. 이 결과를 바탕으로 복합막의 투과테스트를 실행하였다. 복합막의 기체 투과실험은 폴리디메틸실록산 비다공성막의 선택도와 투과도에 근거하여 에틸렌과 질소 가스를 대상으로 온도, 압력을 변화시켜 가면서 수행하였다. 자체 제작한 투과 셀을 통하여 일정하게 조절된 온도의 가스를 공급하고 막을 통해 나오는 가스의 양을 bubble flowmeter를 통해 측정하였다. 각기 다른 투과도를 보이는 지지체와 그 위에 두께를 다르게 조절한 선택 층을 통한 에틸렌/질소의 선택도를 얻었다.

4. 결과 및 토론

본 실험을 통하여 복합막의 제조 과정에서 선택 층의 코팅 두께는 지지체의 두께와 선택도를 함께 고려해서 결정되어야 함을 확인할 수 있었다. 그리고 에틸렌과 질소의 경우 온도와 압력에 따른 기체 투과거동이 매우 상이하기 때문에 넓은 범위의 실제 플랜트에 사용하기 위해서는 선택도와 투과도를 적절히 절충시켜 최적의 코팅 조건을 찾아내는 일이 매우 중요함을 알 수 있었다. 이론적으로 계산되어진 결과와 실험 결과를 비교하여 복합막의 표면에 핀홀과 같은 결함이 있는지 여부를 확인할 수 있었다. 본 연구팀이 실험한 결과는 평막에 제한되어진 결과이며 중공사막의 경우에 대해서는 추가적인 실험이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발 사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비지원(BC1-107)으로 수행되었습니다.
www.cdrs.re.kr

5. 참고문헌

1. I. Blume, K. V. Peinemann, I. Pinnau, and J. G. Wijmans, United State Patent 4931181 (1990)
2. I. Blume, K. V. Peinemann, I. Pinnau, and J. G. Wijmans, United State Patent 4990255 (1991)
3. I. Pinnau, J. G. Wijmans, I. Blume, T. Kuroda, and K. V. Peinemann, J. Membr. Sci., 37, 81 (1988)
4. Murder, Marcel, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Pub. (1996)

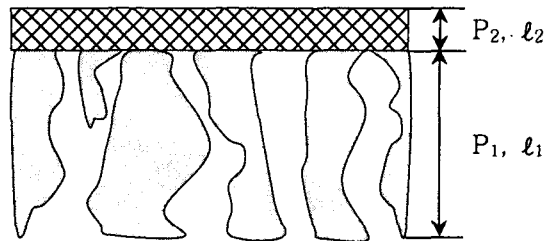


Fig. 1 Schematic cross-section of a composite membrane.