

천연가스로부터의 산성기체 제거를 위한 상온 이온액 고정화 액막의 투과 특성

변용훈, 김범식, 이상학, 이정민, 구기갑*

한국화학연구원 화학공정연구센터, 서강대학교 화공생명공학과*

The Gas Permeation Behaviors of Supported Ionic Liquid Membrane for Removal of Acid Gases from Crude Natural Gas

Yong Hoon Byun, Beom Sik Kim, Sang Hak Lee, Jung Min Lee,
Kee Kahb Koo*

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical
Technology, Daejeon 305-606, Korea

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul
121-724, Korea

1. 서론

천연가스는 세계적으로 50조 [scf/년] 의 많은 양이 생산되고 있으며 비정제 천연 가스에는 메탄을 주성분으로 하는 탄화수소가스와 산성기체, 물 등의 불순물이 포함되어 있다[1]. CO₂, H₂S의 산성기체 제거는 연료효율을 높일 수 있고 수송 파이프라인의 부피를 줄이는 동시에 산화를 방지할 수 있으며, 천연가스에 포함된 H₂S의 연소시 발생하는 SO₂의 양을 줄일 수 있어 환경적인 측면까지 고려할 수 있다[2]. 기존의 처리법으로는 용매를 이용해 산성기체의 선택적 분리가 가능하지만, 최근에는 높은 운전 비용으로 인해 상대적으로 저에너지 공정이라 할 수 있는 분리막 공정의 적용이 시도되어지고 있다. 그러나 분리막 공정은 시장 점유율이 1%도 채 되지 않고 기체분리 선택도도 낮으며 H₂S 분리에 관한 연구도 미흡한 실정이다[1]. 이는 이들 산성기체 제거에 적절히 이용 가능한 고효율 분리막의 부재와 관련이 있다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 상분리법을 이용하여 이온액을 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시킴으로써 기체의 확산속도가 빠르고 특정 기체와의 높은 친화력으로 인해 투과선택성이 우수한 막을 제조하였다. 본 연구를 통해 제조된 고정화 액막은 비교적 간단한 제막공정을 통해 제조 가능하며 장시간 운전 조건하에서도 이온액의 유

실 없이 분리성능이 유지되었다.

또한 제조된 고정화 액막에 대해 다양한 조건 하에서 산성기체의 투과 특성을 관찰함으로써 천연가스 정제 공정에 대한 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 고정화 액막 제조

공통용매로 N-Methyl-2-Pyrrolidone와 1,4-Dioxane의 혼합 용매와 수송담체로 상온 이온액(BMI₄BF₄)을 이용하였고 매트릭스 고분자는 PVDF (Poly vinylidene fluorolide)를 사용하여 용해시킨 후 유리판 위에 도포하여 상분리법으로 제막하였다. 이때 35 °C의 1차 저온 상분리과정과 100 °C에서의 2차 고온 상분리 과정을 거쳐 막의 구조 및 형태를 강제적으로 제어 하였다[3]. 제막조성은 PVDF와 용매가 wt%로 1:9이고 이온액과 지지고분자의 질량비(W_i/W_p)는 0.5, 1, 1.5, 2로 각각 제조하였다.

2.2. 기체투과 실험

기체투과 실험은 Fig.1.의 장치를 이용하였으며 이때, 공급부와 투과부의 압력을 각각 4bar와 2mbar로 유지시켰다. 본 투과 장치를 통해 기체투과 계수(P)와 확산계수(D)를 얻을 수 있었으며 이를 이용하여 용해계수(S)를 구하였다. 또한 선택도는 식 (1)을 통해 얻었다[4]. 투과 온도와 압력의 변화에 따른 기체 투과 거동을 살펴보았다.

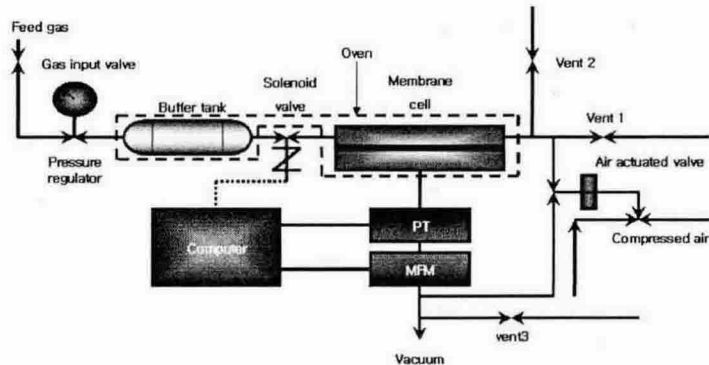


Fig. 1. 기체 투과장치의 도식도

$$Ideal\ selectivity = \frac{P_{(CO_2, H_2S)}}{P_{CH_4}} \quad (1)$$

3. 결과 및 토론

3.1. 이온액 조성에 따른 투과 거동

상온 이온액 조성에 따른 고정화 액막의 기체 투과도 및 선택도는 Fig. 2. (a)와 (b)에 나타내었다. 실험 조건은 투과 온도 35°C와 절대압 4기압으로 유지하였다. 그 결과 Fig. 2에서 보는바와 같이 상온 이온액의 증가와 함께 모든 기체의 투과 계수도 역시 증가하였으며, 특히 상온이온액과 친화도가 큰 기체들의 급격한 투과 계수의 증가를 관찰할 수 있었다. 이는 막내의 이온액 농도 증가는 이온액 도메인 수를 증가시켜 기체가 투과 할 수 있는 상(phase)이 증가되어 투과도가 증가하는 것으로 보인다. 또한 선택도의 경우, CH₄에 대한 CO₂ 및 H₂S의 선택도는 기존의 고분자막들에 비해 높은 값을 보였다.

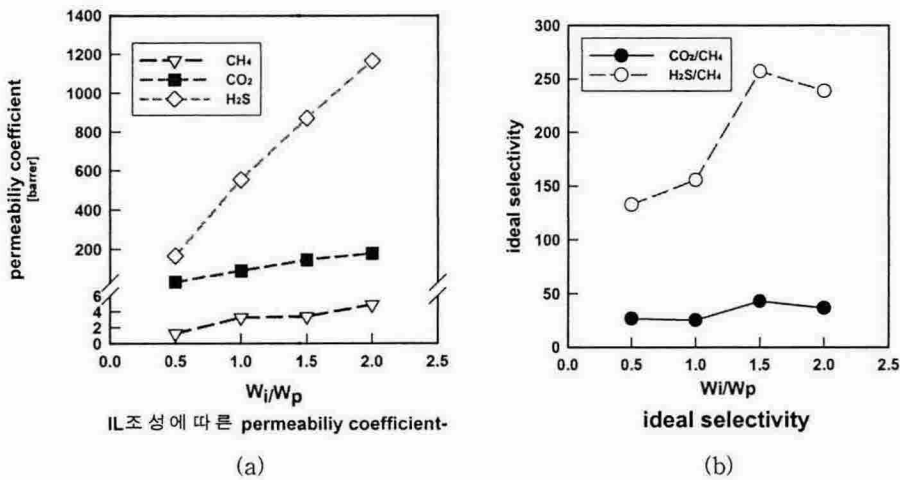


Fig. 2 (a), (b) IL 조성에 따른 투과 계수 및 Ideal selectivity

3.2. Feed 압력에 따른 투과 거동

질량비가 1.5로 제조된 막을 이용하여 투과 온도 35°C로 고정하고 기체투과 장치의 공급부 압력을 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 3. (a)에 나타내었다. 그 결과 투과도는 압력에 따라 H₂S는 증가하였으나 CH₄는 감소하는 경향을 보였다. 이는 각 기체와 상온이온액간의 친화력에 따른 결과로 친화도가 큰 기체의 경우 막내의 기체농도의 증가로 인해 막의 유동성이 증가하고 따라서 확산도가 커짐에 따라서 투과도 역시 증가되었다고 할 수 있다.

3.3. 온도 변화에 따른 투과 거동

질량비가 1.5로 제조된 막을 이용해 일정 압력하에서 투과 온도에 따른 투과도 변화를 Fig.3. (b)에 나타내었다. 그 결과 온도 증가와 함께 모든 기체의 투과 계수가 증가하는 경향을 보였으며 이는 투과 기체간의 상호인력의 감소로 인해 용해 계수는 감소하지만 온도 증가에 의한 지지고분자의 사슬의 유동성의 증가로 인해 확산도가 증가 되면서 전체적인 투과도가 증가하는 것으로 관찰된다.

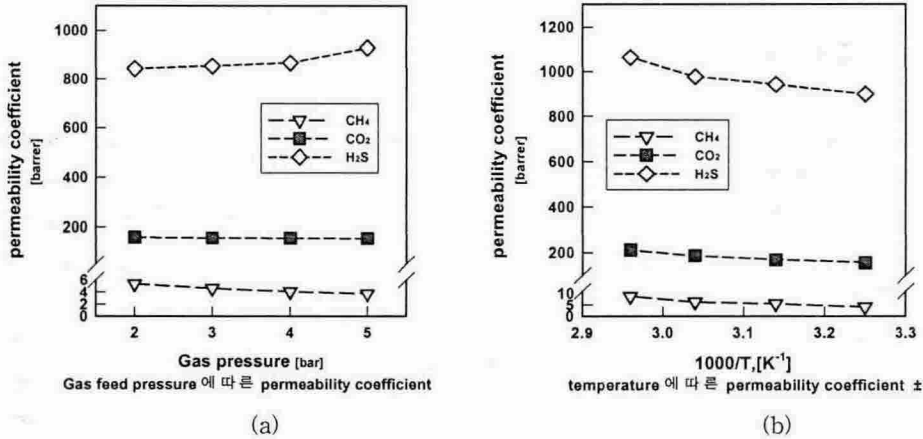


Fig. 3 (a), (b) 투과 압력과 온도에 따른 투과 계수

결론적으로 상온이온액을 이용한 고정화 액막은 친화력이 큰 산성기체에 대해 높은 투과도와 선택도를 보였으며, 고압에서의 조작 시에도 분리 성능의 변화가 없었다. 특히 H₂S의 경우 최고 1000barrer 이상의 높은 투과도를 보여 상용화 공정에 적용가능성을 확인 할 수 있었다.

4. 참고문헌

1. Richard W. Baker, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 1393-1411 (2002)
2. B.D. Bhide, A. Voskericyan, S.A. Stem, J. Membr. Sci., 140 27-49 (1998)
3. 최평호, 김범식, 이정민, 김철웅, 구기갑, 이상학, 한국공업화학회, 15(1), 99-105 (2004)
4. C. K. Yeom, B. S. Kim and J. M. Lee, J. Membr. Sci., 161, 55-66 (1999)