

## 상온이온액을 이용한 고정화 액막의 제막 조건에 따른 기체투과특성

이은우, 변용훈, 김범식, 이상학, 박유인, 이정민  
한국화학연구원 화학공정연구센터

### Gas Permeation Characteristics of the Supported Ionic Liquid Membranes with Preparing Conditions

Eun Woo Lee, Yong Hoon Byun, Beom Sik Kim, Sang Hak Lee,  
You In Park, Jung Min Lee

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

#### 1. 서론

최근 지구온난화현상의 원인인 이산화탄소와 불소계 기체들의 분리 및 회수에 대한 연구가 활발히 진행되는 가운데 막분리법은 기존 처리방법인 흡수법이나 흡착법보다 경제적인 친환경공정이다. 분리막 공정을 통한 기체분리의 경우 막재의 한계성으로 응용분야가 제한적이어서 고성능 분리막재의 개발이 시급한 실정이다. 액막을 이용한 기체 분리는 액상을 통한 기체투과로, 고상 고분자막에 비해 확산속도가 빠르고 다양한 막재 및 개질의 용이성으로 인해 고투과도·고선택성의 특징을 갖는다[1]. 그러나 기존 액막의 경우 액상물질이 막에 물리적으로 결합되어 있어 투과 공정 중 액상물질이 증발 또는 유실되므로 실제 분리공정에 응용하기엔 한계가 있다. 따라서 가혹한 공정조건 하에서도 장시간 운전시 안정한 액막의 개발이 필요하며, 그에 따라 상분리법에 의한 고정화 액막을 제조하게 되었다.

본 연구에서는 액상으로서 열에 안정하고 특정기체와 친화력이 우수한 상온이온액(BMImBF<sub>4</sub>)을 이용하여[2] 비교적 간단한 제막 공정을 거친 고정화 액막을 제조하였고, 액막의 상분리 조건과 막내의 상온이온액의 조성을 변화시켜 제막함으로써 CO<sub>2</sub> 및 불소계 기체 중 하나인 HCFC 22의 투과거동을 관찰하고 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

본 실험실에서는 안정한 고정화 액막의 제조기술이 확립되었으나[3] 제막시간이 오래 걸리는 관계로 이를 해결하기 위하여 서로 다른 Boiling point를 갖는 공통용매를 함께 사용하여 그 효과를 알아보려고 한다.

소수성의 지지체고분자인 Polyvinylidene fluorolide(PVDF)와 친수성의 상온이온액을 용해시킬 수 있는 공통용매로 N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)(b.p. 202 °C)와 1,4-Dioxane(b.p. 101 °C)를 사용하였고 PVDF와 용매는 1 : 9를 유지하였다. 상분리 조건은 30 °C에서 용매를 서서히 증발시키는 저온 상분리법, 100 °C에서 용매를 급속히 증발시키는 고온 상분리법 및 저온 상분리를 거친 후 고온 상분리까지 진행되는 혼합형 상분리법으로 나누어 제막한 후 이렇게 제조된 고정화 액막을 이용하여 기체 투과실험을 수행하였다.

상온이온액(BMI<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>)의 조성 변화에 따른 실험의 경우, 상온이온액과 지지체고분자와의 무게비율(Wi/Wp)을 0.5, 1, 1.5, 2로 조절하여 용액을 제조하였고 다양한 상분리 과정을 거쳐 제막한 후 투과온도와 압력을 35 °C와 4 기압으로 조절하여 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, HCFC 22 등 각각의 기체에 대해 투과실험을 수행하여 그 결과를 도출하였다. 사용된 투과 실험장치 및 방법은 참고문헌에 잘 기술되어 있다[3,4].

## 3. 결과 및 토론

저온·고온 혼합 상분리 조건에서 형성된 액막은 저온 상분리 및 고온 상분리 조건에 비해 선택도가 우수하였다[Fig. 1]. 저온에서의 상분리는 용매의 증발에 따라 막 내 용매의 농도가 어느 이하로 감소하면 PVDF와 상온 이온액의 물성차이에 의해 완전한 상분리가 이루어지기 시작하며, 상분리 시간이 경과할수록 형성된 이온액 도메인의 크기는 점점 커지게 된다. 최종적으로 상분리 과정이 완료되면 두 상 간의 완전한 상분리로 두 상의 계면에 결합이 발생하여 투과도는 매우 높은 반면, 선택도는 낮아지는 경향이 관찰되었다. 고온 상분리의 경우, 높은 용매증발 온도로 인해 상분리가 급격히 진행되어 적절한 크기의 이온액 도메인을 형성시킬 수 없으므로 크기가 작은 이온액 도메인으로 인해 선택도가 감소하는 결과를 관찰할 수 있었다. 저온·고온 혼합 상분리 조건에서 제막된 액막의 기체투과 거동을 관찰한 결과, 저온에서 상분리 시간의 조절로 적절한 크기의 도메인을 형성시켜 지지체고분자에 이온액을 균일하고 미세하게 분산시킨 후 고온 조건에서 도메인의 크기를 유지하고 분산된 이온액을 지지체고분자에 고정화시킴으로써 우수한 기체분리효율을 얻을 수 있었다.

상온이온액의 조성변화 실험은 무게비율 Wi/Wp이 2 이상일 경우 정상적인 막의

형성이 어려웠으므로 비율을 0.5, 1, 1.5, 2로 조절하여 용액을 제조하였다. 액막 내의 상온이온액 조성이 증가할수록 기체들의 투과계수와 선택도가 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 이온액의 증가에 따라 막내의 이온액 도메인 수가 증가하여 이온액과의 친화력이 큰 기체들의 투과도가 증가하면서 높은 선택도를 갖는 결과로 보여진다.

결과적으로 상온이온액을 이용하여 제막한 고정화 액막은 상분리 온도와 시간, 상온이온액 조성을 적절히 조절하여 제막하였을 때 기체 투과도와 선택도가 우수하였으며 또한 b.p.가 서로 다른 공통용매로 인한 간단한 제막공정과 장시간 운전시에도 안정한 액막의 제조가 가능하였다.

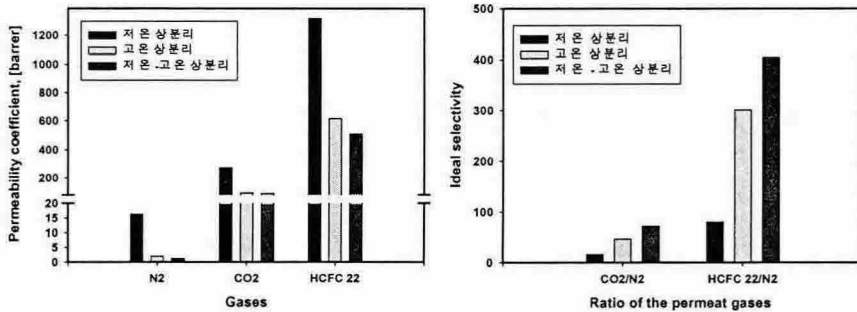


Fig. 1. 상분리 온도에 따른 고정화 액막의 기체투과 특성

#### 4. 참고문헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers (1996)
2. Raquel Fortunato, Carlos A.M. Afonso, M.A.M. Reis, João G. Crespo, "Supported liquid membranes using ionic liquids; study of stability and transport mechanisms", J. Membr. Sci., 242, 197-209 (2004)
3. 최평호, 김범식, 이정민, 김철웅, 구기갑, 이상학, "상분리법을 통하여 제조된 새로운 개념의 지지형 액막의 기체투과특성", J. Korean Ind. Eng. Chem. vol. 15, No. 1 (2004)
4. 염충균, 이정민, 홍영택, 김성철, "연속흐름방식에 의한 기체투과특성 측정 및 분석", Membrane J. Vol.9, No. 3, 141-150 (1999)