

PG3) 폴리올레핀 배가스의 분리를 위한 중공사 복합막 개발

Development of Composite Hollow Fiber Membranes for the Recovery of Olefin Monomers in Polyolefin Off-gas

최승학^{1),2)} · 김정훈^{1),2)} · 이수복²⁾

¹⁾과학기술연합대학원대학교 정정화학 및 생물, ²⁾한국화학연구원 신화학연구원

1. 서론

폴리올레핀을 생산하는 공정에서 전체 폴리올레핀 생산량의 1~2%의 미반응 단량체가 배가스로 배출되어 소각된다. 소각되는 과정에서 막대한 에너지가 들어갈 뿐만 아니라 고가의 올레핀 단량체를 소각하므로 커다란 경제적인 손실일 뿐 아니라 이산화탄소와 같은 온실가스를 발생하게 되어 경제적, 환경적으로 큰 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 관점에서 기존의 공정(소각법)을 막분리 공정으로 대체한다면, 단순히 고가의 단량체를 회수하여 경제적인 이익을 창출한다는 의미 외에도 친환경적인 공정으로의 대체라는 측면에서 매우 중요한 일이라 하겠다. 본 연구에서는 폴리올레핀 산업에서 발생하는 배가스 내에 존재하는 미 반응 올레핀 단량체를 회수하기 위한 중공사형 복합막의 제조와 그 성능의 평가에 관한 연구이다.

2. 연구 방법

중공사 복합막을 제조하기 위한 지지체는 폴리설폰, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리에서이미드 등 엔지니어링 플라스틱으로 다양하게 제조하였다. 중공사 지지체는 고분자 용액을 일정농도로 제조하고 건-습식 방사법(dry-wet phase inversion spinning method)으로 다공성의 중공사 지지체를 제조하였다. 지지체 제조 시 지지체고유의 목적인 기계적 강도(내압성)를 유지하면서 선택층을 통과한 투과기체의 투과에 저항이 되지 않을 정도의 높은 투과도가 필요하다[1]. 그리고 실질적 분리가 일어나는 선택층은 배가스 내에 존재하는 올레핀과 질소 중 올레핀과 같은 응축성 가스에 대하여 선택적인 투과를 보이는 폴리디메틸실록산(PDMS, poly(dimethyl siloxane))을 선정하였다. 제조되어진 중공사 지지체의 구조와 복합막의 코팅두께는 그림 1에 나타났다. 제조 되어진 중공사 복합막은 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부텐)과 질소의 순수 가스 투과테스트를 통하여 그 성능을 살펴보았다. 실험에 사용한 가스는 모두 순도 99% 이상으로 상온에서 압력을 달리하면서 실험을 수행하였다.

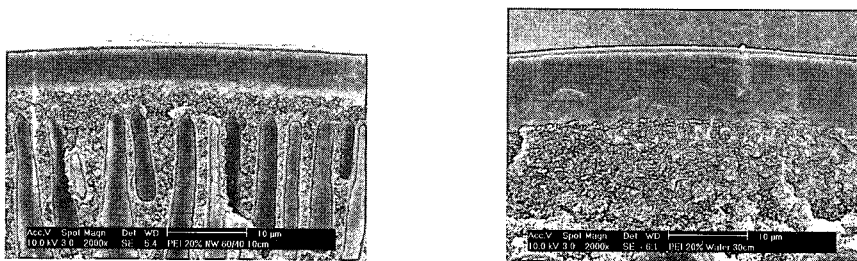


Fig. 1. SEM images of prepared composite hollow fiber membranes.

3. 결과 및 고찰

표 1은 중공사 복합막을 통한 올레핀과 질소의 투과테스트를 통하여 조사되어진 막의 특성을 나타낸 것이

다. 표에서 보는 것처럼 일정온도에서 공급가스의 압력변화에 따라 질소의 경우 투과도가 12 GPU에서 15 GPU로 비교적 완만한 증가폭을 보인데 반하여, 에틸렌의 경우 74 GPU에서 100 GPU까지 그 증가폭이 상대적으로 크게 증가하였다. 따라서 투과도의 비로 정의되는 선택도의 경우 압력이 증가하면서 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 프로필렌의 경우 보다 더 잘 나타나지고 있다. 표에서 보는 것처럼 프로필렌의 경우 1 기압에서 200 GPU의 값을 보인데 반해 5기압에서는 그 투과도가 614 GPU까지 큰 폭으로 증가하여 질소대비 선택도가 17에서 43으로 크게 증가하였다. 부텐의 경우 낮은 증기압으로 인하여 상온에서 3기압이상에서의 투과 테스트 수행이 불가능 하였다.

Table 1. The effects of feed pressure on composite hollow fiber membrane

Gas	Permeance (GPU) and Selectivity [a]					
	1		3		5	
Feed Pressure [atm]						
N ₂	12		14		15	
C ₂ H ₄	74	[6.4]	88	[6.3]	100	[6.9]
C ₃ H ₆	200	[17.3]	413	[30]	614	[43]
C ₄ H ₈	1,121	[97.2]	-	-	-	-

Table 2. The effects of feed pressure on PDMS dense membrane performance

Gas	Permeability (Barrer) and Selectivity [a]					
	1		3		5	
Feed Pressure [atm]						
N ₂	330		320		302	
C ₂ H ₄	2,160	[6.5]	2,330	[7.3]	2,560	[8.0]
C ₃ H ₆	5,520	[17]	8,850	[28]	12,630	[42]
C ₄ H ₈	33,520	[102]	-	-	-	-

표 2는 코팅물질로 사용된 PDMS 비대칭 막을 통한 기체 투과특성을 공급압력의 변화에 따라 정리한 표이다. 표에서 보는 것처럼 질소의 경우 압력이 증가하면서 그 투과도가 약간 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 중공사 복합막을 통한 기체 투과 테스트 결과는 압력증가에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 중공사 복합막에 코팅된 PDMS의 두께가 매우 얇기 때문에 비대칭막에서 나타났던 압밀화가 질소의 투과도에 크게 영향을 미치지 못하고 오히려 확산도를 증가시켜 투과도가 증가하는 것으로 사료된다[2]. 압력의 증가에 따라 올레핀의 투과도가 증가하는 현상은 PDMS 비대칭막에서와 똑같이 중공사형 복합막의 경우에도 나타났다. 그리고 선택도를 비교해 본 결과 PDMS 고유의 분리 성능을 그대로 유지하는 것으로 조사 되었다. PDMS와 같은 고무상 고분자 막을 통한 응축성 기체의 투과특성을 보면 압력이 증가할수록 막의 고분자 matrix를 팽윤(swelling)시켜 투과도가 증가하는 것을 이미 밝혀낸바 있다[2]. 따라서 혼합기체(올레핀, 질소)를 사용하여 복합막의 투과 특성을 조사하였을 경우 PDMS 비대칭막을 사용한 경우나 복합막을 통한 순수가스의 투과테스트 결과와 다른 양상을 보일 수 있을 것으로 예측된다. 따라서 현재 올레핀과 질소가 일정비율로 혼합되어있는 혼합가스를 대상으로 복합막에서의 투과특성을 조사 중에 있다. 뿐만 아니라 응축성 가스가 코팅물질인 PDMS를 팽윤시킬 경우 다공성 중공사 지지체로부터 분리되는 등의 막의 내구성 등의 장기 성능에 대한 연구가 함께 수행중이다.

참 고 문 헌

- 최승학, 김정훈, 박인준, 이수복, 강득주 (2004) 지지체 투과저항과 코팅층의 두께가 PDMS 복합막의 에틸렌/질소의 투과성능에 미치는 영향, Membrane J., 14(1).
- 신효진, 최승학, 김정훈, 박인준, 이수복, 노재성, 강득주 (2003) 실록산계 고분자막을 통한 올레핀/질소 기체투과거동, Membrane J., 13(4).