*CLEAN TECHNOLOGY*, Autumn 2004. 10(3) pp. 169 - 176

# SPEEK-$AgNO_3$로 이루어진 촉진 수송 분리 막을 사용한 isoprene/n-pentane 혼합물 분리

*최현우 · 김동범* · 김훈식** · 이창하*** · 최대기**

*한국과학기술연구원 환경공정연구부 우)136-791 서울 성북구 하월곡동 39-1*
**세종대학교 응용화학과 우)143-747 서울 광진구 군자동 98*
***경희대학교 화학과 우)130-701 서울 동대문구 회기동 1번지*
****연세대학교 화학공학과 우)120-749 서울 서대문구 신촌동 134번지*

(접수일자 : 2004. 6. 7 / 채택일자 : 2004. 7. 23)

# Isoprene/n-pentane separation using facilitated transport membranes with SPEEK-$AgNO_3$

*Hyun Woo Choi, Dong Bum Kim[1], Hoon Sik Kim[2], Chang Ha Lee[3], Dae Ki Choi**
*Division of Environment and Process Technology, Korea Institute of Science and Technology*
*1Department of Applied Chemistry, Sejong University*
*2Department of Chemistry, Kyunghee University*
*3Department of Chemical Engineering, Yonsei University*

## 요 약

촉진 수송 분리 막은 $Ag^+$ 이온과 올레핀 사이에서 π-complexation을 형성하고, 촉진 수송 현상에 의하여 올레핀을 선택적으로 분리한다. 본 연구에서는 Isoprene/n-pentane 분리를 위해 Sulfonated poly(ether ether)ketone (SPEEK)-$AgNO_3$로 이루어진 촉진 수송 분리 막을 제조하여 실험하였다. 이 분리 막은 isoprene의 좋은 선택도와 투과도를 나타내었고 장시간 동안 안정하게 분리 막의 성능을 유지하였다. SPEEK는 다양한 합성 조건에 따라서 degree of sulfonation (DS)가 많은 차이를 나타냈고, 1H NMR spectroscopy를 사용하여 제조된 SPEEK의 DS를 측정하였다. 이렇게 제조된 SPEEK를 이용한 분리 막의 선택도나 투과도와 같은 성능은 SPEEK의 DS에 의해 영향을 받았다. SPEEK의 DS가 높을수록, n-pentane에 대한 isoprene의 선택도는 최대 850 ~ 900까지 증가하였고, 또한 막의 안정성 역시 100시간 이상 유지되었다.

ABSTRACT : Sulfonated ionomer membranes, sulfonated poly(ether ether)ketone (SPEEK)-$AgNO_3$, were prepared and tested for separation of the isoprene/n-pentane mixtures. The facilitated transport membranes showed good selectivity and permeance of isoprene over n-pentane and long-term stability. Depending on various reaction conditions, the degree of sulfonation (DS) of SPEEK was measured by 1H NMR spectroscopy and the performance of the membranes was affected by the DS of SPEEK as a whole. As the DS of SPEEK was increased, the selectivity of isoprene over n-pentane increased and eventually reached a maximum selectivity of 850 ~ 900 and the stability of that was continued more than 100 h.

**Keywords** : Isoprene/n-pentane separation, Sulfonated poly(ether ether)ketone (SPEEK), Facilitated transport membrane, π-complex

† Corresponding author : dkchoi @kist.re.kr

## 1. 서 론

석유 화학 산업에서 올레핀/파라핀 분리를 위해 주로 극저온 증류 공정(cryogenic distillation process)이 사용되고 있는데, 이는 올레핀/파라핀 혼합물의 적은 비점 차이로 인해 많은 에너지가 소비되는 분리 공정이다[1~3]. 따라서, 극저온 증류 공정과 같은 에너지 집약적인 증류 공정을 대체할 수 있는 에너지 절약형 분리 공정 개발을 위해 많은 연구가 지속적으로 이루어지고 있는데, 이들 중 물리, 화학 흡착분리법 등과 같은 대체 기술을 이용한 분리 공정들이 대표적이라 할 수 있다[4, 5].

이러한 대체 기술들 중에 활발히 연구되고 있는 방법 중 화학 흡착 분리법은 $Cu^+$ 또는 $Ag^+$와 같은 전이 금속들과 올레핀과의 π-complexation를 이용하여 분리하는 것이다. 화학적 결합에 의한 π-complexation은 van der Waals 힘에 의해 형성 되는 결합보다 더 강한 결합을 형성하고 높은 선택도를 가진다. 그러나 이 결합은 열과 압력에 민감하게 반응하기 때문에 온도를 올리거나 압력을 낮추는 등의 간단한 조작에 의해서 결합을 깨뜨릴 수 있을 만큼 약한 결합이다[6, 7].

이러한 π-complexation을 이용한 방법에는 X, Y 형 zeolite나 polystyrene와 같은 고체 지지체에 전이 금속을 점착시켜 이용한 흡착 분리 방법, propionitrile이나 *p*-xylene 등과 같은 용매에 전이 금속인 구리 또는 은 화합물을 용해시켜서 만든 용액을 이용한 absorption 방법, membrane을 지지체로 사용해서 전이 금속인 $Ag^+$ 또는 $Cu^+$ 이온들을 함침 시켜 π-complexation을 이용한 facilitated transport membranes 분리 방법 등이 있다[8 ~ 11]. 또한 최근에는 $C_5$ 계열의 올레핀/파라핀 혼합물에서 올레핀의 일종인 isoprene을 분리하기 위해서 $Cu^+$ 이온을 전이 금속으로 이용한 액상 흡수 분리법이 제시되었다[12].

본 연구에서는 $C_5$ 혼합물 중 isoprene을 분리하기 위해서, SPEEK를 고분자 전해질로 사용한 membrane 지지체에 $Ag^+$ 이온을 함침시켜 촉진 수송 현상을 이용하여 isoprene을 분리하였다. 또한 SPEEK의 반응 조건에 따른 다양한 degree of sulfonation (DS)를 가진 SPEEK 제조하여 SPEEK의 DS에 따른 분리 막의 isoprene 분리 성능을 알아보았다.

## 2. 이론적 배경

금속 이온과 올레핀 사이의 가역적인 π-complexation은 오래 전부터 Winstein과 Lucas 그리고 Dewar에 의해 이전부터 논의 되어왔다[4, 13].

대표적으로 $Ag^+$ 이온의 경우에, 첫 번째로 $Ag^+$ 이온의 불안정한 최외각 *5s* 오비탈에 올레핀의 *2p* 결합 오비탈이 π-전자 밀도를 제공함으로써 σ-결합이 형성된다(Figure 1 (a)). 그 다음, 올레핀의 비어있는 π*-*2p* 비결합 오비탈에 전자가 전부 채워진 Ag+ 이온의 4*d* 오비탈에서 *d*-전자 밀도를 전이하게 되는데 (이를, 역(逆) 기여(back donation) 이라고 한다.), 이때 π-결합이 형성된다(Figure 1 (b)). 이렇게 하여 형성된 $Ag^+$ 이온과 올레핀 사이의 π-complexation의 결합 세기는 $Ag^+$ 이온의 back donation의 능력에 영향을 받는데, 이는 최종적으로 $Ag^+$ 이온과 올레핀 사이의 가역적인 상호 작용에 영향을 미치게 된다. 즉, back donation의 능력이 감소함에 따라, $Ag^+$ 이온과 올레핀 사이의 결합 세기는 약해지고, 따라서 올레핀-금속 이온의 상호 결합을 약하게 만든다. 즉, 역(逆) 기여 능력은 금속 이온과 올레핀 사이의 가역적인 상호 작용에 중요한 요인이 된다[12].

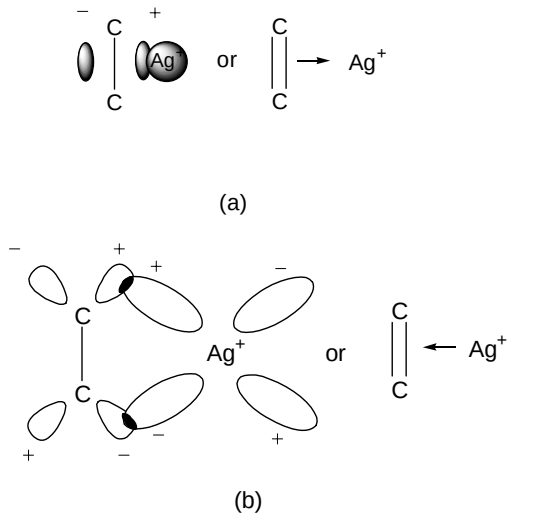



Figure 1. Dewar-Chatt model of π-bond complexation.

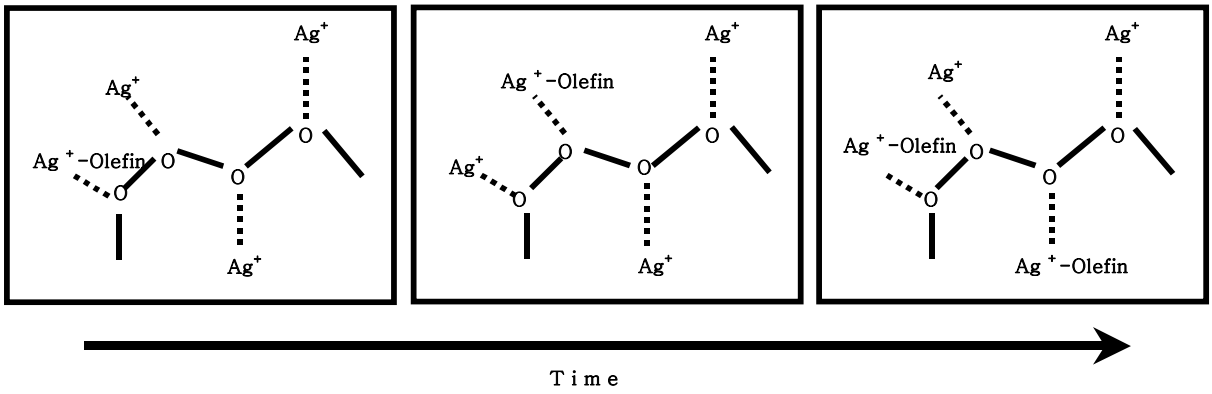



Figure 2. Facilitated transport mechanism of olefin molecules in polymer electrolyte membrane with $Ag^+$ ion.

Figure 2는 $Ag^+$ 이온과 올레핀 사이의 π-complexation에 의해서 나타나는 촉진 수송 현상을 나타낸 것으로 $Ag^+$ 이온과 올레핀 결합은 membrane을 통해서 이동하고 확산된다. 촉진 수송막에 일반적으로 사용되는 고분자 전해질 막은 지지체로 사용되는 membrane에 표면에 코팅되어 있는 고분자에 $Ag^+$이온이 해리되어 있고, 이러한 $Ag^+$ 이온이 carrier로서 작용하여 올레핀의 촉진 수송이 일어난다. 일반적으로 Fick's theory에 따라 파라핀 분자들은 $Ag^+$과 특별한 반응 없이 용해 및 확산에 의해 통해 막을 투과하지만, 올레핀 분자들은 용해 및 확산뿐만 아니라 $Ag^+$ 이온과 올레핀 사이의 π-complexation에 의한 촉진 수송도 더불어 일어나면서 투과된다. 따라서 올레핀의 높은 투과도와 선택도를 가지게 된다[14].

## 3. 실 험

### 3-1. Sulfonation of polymer

Poly(ether ether)ketone (PEEK) (PEEK grade 450G, Victrex PLC)를 100℃의 dry vacuum oven에서 24시간 동안 전처리 한 다음에 진한 황산(95~98%, J. T. baker)에 녹였다. 이 용액을 다양한 조건(50 ~ 250h, 30 ~ 75℃)에서 계속 저어주면서 반응시켰다. 반응이 끝난 이후에 그 용액을 차가운 증류수에 천천히 부어주면서 침전 시켰다. 침전된 고분자를 거른 다음 증류수에 pH 7이 될 때까지 여러 번 씻어 주었다. 이렇게 해서 만들어진 sulfonated PEEK (SPEEK)는 dry vacuum oven에서 상온으로 수분이 완전히 제거될 때까지 충분히 건조시킨 후, Figure 3과 같은 SPEEK를 제조했다[15, 16].

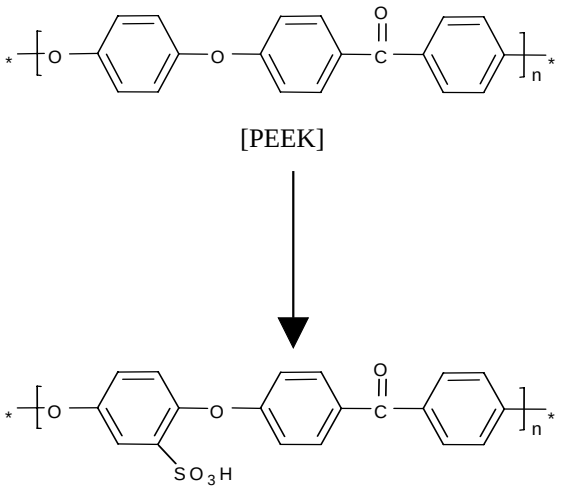



Figure 3. Sulfonation of poly(ether ether)ketone.

### 3-2. Membrane preparation

Ag 이온을 이용한 촉진 수송 분리 막의 제조 및 isoprene 분리 실험 방법은 다음과 같다[17, 18]. 메탄올(J. T. Baker, 100% by GC)(1.6g)을 용매로 사용하여 20wt%로 SPEEK(0.4g)를 완전히 녹인 다음 그

용액을 polyester microporous membrane (47mm Dia, 0.1μm, Whatman) 위에 doctor blade를 사용하여 코팅하였다. 코팅된 막을 상온에서 dry vacuum oven으로 용매가 제거될 때까지 완전히 건조시킨 이후, $AgNO_3$ (99.998%, Aldrich)를 증류수를 용매로 사용하여 제조한 1M $AgNO_3$ 수용액에 담가두었다. 24시간 이후, 1M $AgNO_3$ 수용액과 반응시킨 막을 건져낸 다음 상온에서 dry vacuum oven으로 수분이 제거될 때까지 건조시켰다. Figure 4는 polyester 위에 SPEEK가 코팅된 막을 scanning electron microscopy (SEM)으로 촬영한 것으로 코팅 층의 두께는 약 1.0 ~ 2.0μm이었다.

Isoprene 분리 실험은 제조한 SPEEK-$AgNO_3$로 이루어진 분리 막을 stainless steel membrane cell (millipore)안에 넣은 다음 isoprene/n-pentane (50/50) 혼합물을 분리하기 위해 실험하였다. sweep gas로 질소를 사용했고, 질소는 mass flow controller (Bronkhost High-tech)를 사용해서 조절하였다. 투과된 가스는 gas chromatography (HP 6890N, FID, unibead-2S packed column)로 분석하였다.

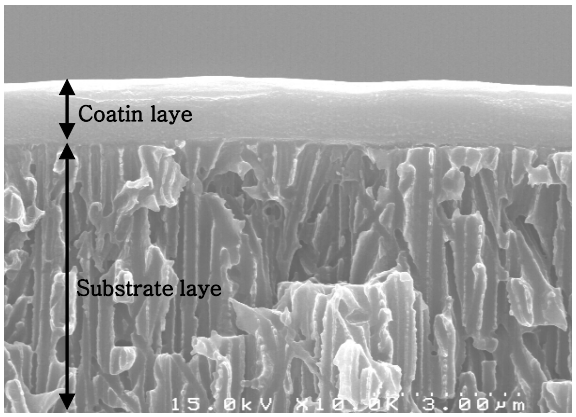



Figure 4. SEM picture of a composite membrane with a SPEEK top layer on the polyester.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. Polymers characterization

SPEEK의 DS는 고분자의 단위 당 최고의 값은 1.0이라고 알려져 있다. 그리고 SPEEK가 용매인 메탄올에 녹기 위해서는 적어도 0.7 이상의 DS를 가져야 한다[19]. 따라서 0.8 ~ 0.98의 DS를 가진 SPEEK를 합성했고 이를 이용하여 실험하였다. DS는 SPEEK를 DMSO-d6에 녹여 1H NMR analysis에 의해 측정하였다. 이러한 방법은 기존의 발표된 문헌에서 보다 자세히 알 수 있다[15,16]. Figure 5에 SPEEK의 repeat unit에 대한 aromatic protons의 명칭을 나타냈고, Figure 6은 DS가 0.8과 0.98을 가진 SPEEK의 aromatic protons의 signal들을 나타낸 전형적인 1H NMR spectra를 나타낸 것이다[20]. Figure 6에서 보는 것과 같이 높은 DS를 가진 SPEEK의 spectrum은

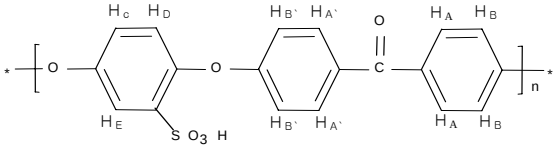
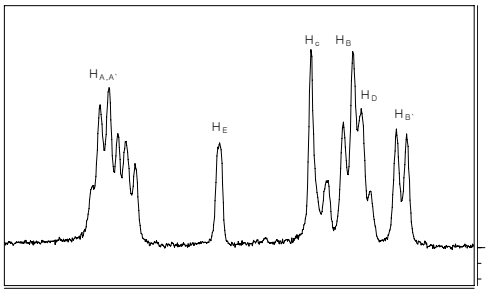
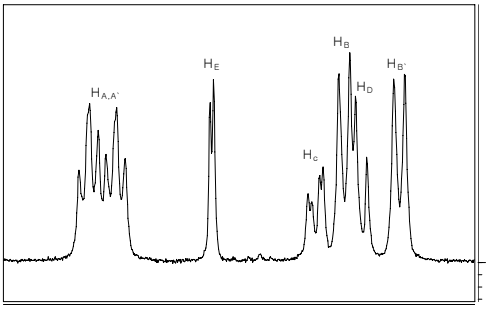



Figure 5. Nomenclature of the aromatic protons for SPEEK repeat unit.




(a) DS - 0.80




(b) DS - 0.98

Figure 6. $^1H$ NMR spectra of SPEEK (dissolved in DMSO d-6 ) (a) DS-0.80, (b) DS-0.98.

낮은 DS의 SPEEK spectrum보다 좀더 명확하게 구분되어 peak가 나타난다는 것을 알 수 있는데, 이는 치환되거나 치환되지 않는 고분자의 repeated unit으로부터 나타나는 많은 signal 때문에 낮은 DS를 가진 SPEEK spectrum이 불분명하게 나타나기 때문이다[20]. 즉, PEEK의 repeat unit에 많은 $H^+$가 $SO_3^-$로 대체되어 DS가 높아 질수록 뚜렷한 1H NMR spectrum이 나타나게 된다.

SPEEK의 DS는 여러 가지 변수 중 특히 반응온도와 반응시간에 많은 영향을 받았다. Figure 7 ~ 9는 각각 다양한 반응 조건들에 따른 DS의 변화를 나타낸 것이다.

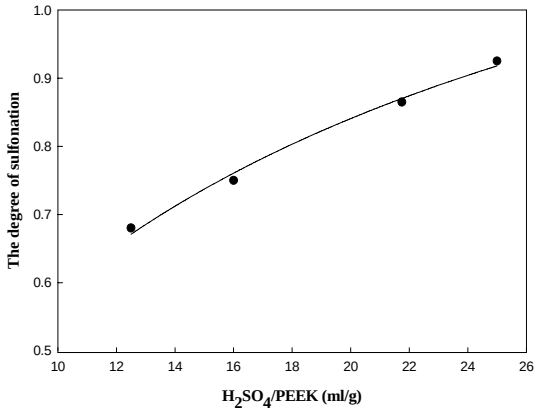



Figure 7. Effect of the DS on synthesis ratio at room temperature during 4 days.

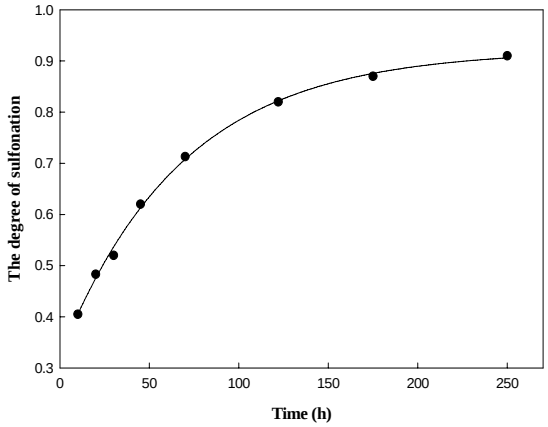



Figure 8. Effect of the DS on reaction time at room temperature.

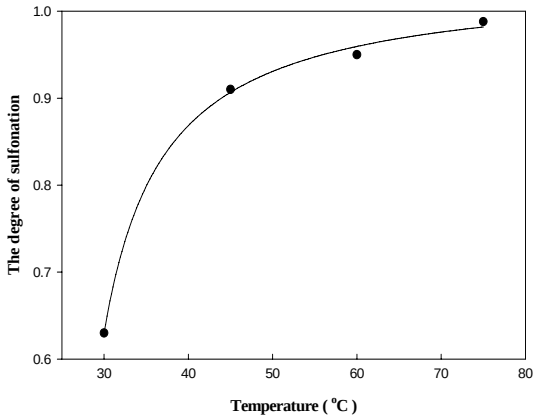



Figure 9. Effect of the DS on reaction temperature during 50h.

## 4-2. Membrane experiments

SPEEK-$AgNO_3$로 이루어진 촉진수송 분리 막을 이용하여 isoprene/n-pentane 액상 혼합물의 분리를 위한 촉진 수송 능력을 알아보기 위해 실험하였다. 또한, 실험을 통해 SPEEK의 DS가 막의 성능에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서도 알아보았다.

Figure 10은 DS의 차이에 따른 n-pentane에 대한 isoprene의 선택도를 나타낸 것이다. Figure 10을 보면 알 수 있듯이 DS가 0.98일 때, 약 850 ~ 900 정도의 최고 값을 나타냈고, DS가 증가함에 따라 선택도가 비례하여 증가한다는 것을 알 수 있었다.

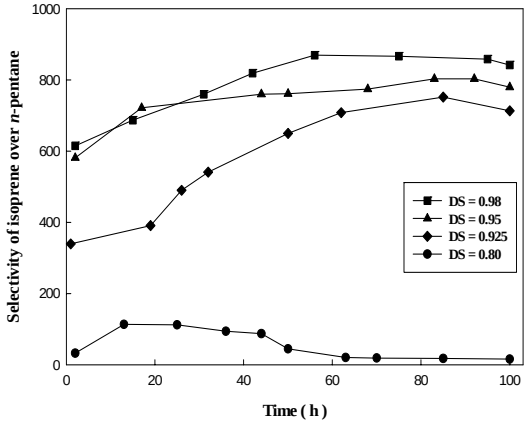



Figure 10. Selectivity of isoprene over n-pentane on difference of the degree of sulfonation.

앞서 설명했듯이 막의 제조 시, 막의 표면에 코팅된 SPEEK의 repeated unit에 치환된$HSO_3$에 존재하는 $H^+$은 1M $AgNO_3$ 용액에 의해 $Ag^+$ 이온으로 proton exchange가 일어난다. 따라서 SPEEK의 repeated unit에 많은 $HSO_3$이 존재할수록, $Ag^+$과 올레핀 사이에 π-complexes가 많이 형성될 가능성이 있다는 것을 알 수 있었다. 다시 말해서, DS가 높은 SPEEK를 가진 막에서 π-complexes에 의해 올레핀의 촉진 수송이 보다 더 활발히 일어난다는 것을 말한다.

DS가 낮은 SPEEK를 코팅한 막의 경우에, 처음에는 n-pentane에 대한 isoprene의 선택도가 시간이 경과함에 따라 증가하지만 시간이 많이 경과된 이후에는 점차 조금씩 선택도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 막의 선택도가 감소하는 이유는 $Ag^+$가 환원되어 막의 activity가 감소하기 때문이다. 이러한 현상은 선택도, 투과도 또는 안정성과 같은 막의 성능 뿐만 아니라 올레핀 촉진 수송에도 영향을 주었다. 높은 DS의 SPEEK가 코팅된 막에서도 $Ag^+$의 환원이 일어나지만, 막에 포함되어있는 일부의 $Ag^+$가 환원되더라도 막의 성능에는 덜 영향을 주기 때문에 막의 activity가 오랜 시간 동안 유지되었다.

Figure 11은 막을 통하여 투과되는 순수한 isoprene과 n-pentane의 flux를 나타낸 것이다. Isoprene과 n-pentane의 flux 역시 DS에 의해 영향을 받았다. 이는, 파라핀 분자들은 $Ag^+$과 아무런 반응을 하지 않고 용해 및 확산에 의해 통해 막을 투과하지만, 올레핀 분자들은 용해 및 확산뿐만 아니라

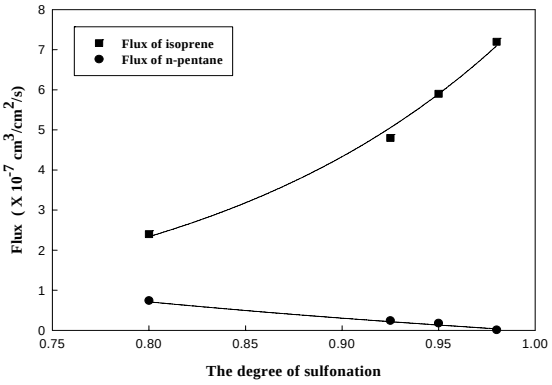



Figure 11. Flux of permeated pure isoprene and n-pentane on difference of the degree of sulfonation.

$Ag^+$ 이온과 올레핀 사이의 π-complexation에 의한 촉진 수송도 함께 일어나면서 투과되기 때문에 DS가 높은 SPEEK로 이루어진 막일수록 용해 및 확산에 의한 투과보다는 π-complexation에 의한 투과가 보다 더 우세한 영향을 미치게 된다. 따라서 SPEEK의 DS가 증가할수록 isoprene의 flux가 점점 증가하는 반면 n-pentane은 flux가 감소하게 된다는 것을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

다양한 DS를 가진 SPEEK를 제조하였고, 이는 $^1H$ NMR spectroscopy를 사용하여 분석되었다. SPEEK의 DS는 여러 가지 반응 조건에 의존하는 경향을 나타냈다. 특히, 반응 시간과 반응 온도에 따라 두드러진 차이를 보였는데, 반응 시간이 길어질수록 그리고, 반응 온도가 높을수록 높은 DS를 가진 SPEEK가 생성되었다.

이렇게 만들어진 SPEEK를 이용하여 제조된 SPEEK-$AgNO_3$로 이루어진 막은 isoprene/n-pentane 액상 혼합물 분리를 위한 촉진 수송 분리 막에 응용시키기 위해 실험하였다. DS가 높을수록 n-pentane에 대한 isoprene의 선택도와 flux는 증가했다. 뿐만 아니라, 막의 안정성 역시 장시간 지속되었다(≥100h). 이러한 결과로 볼 때 높은 DS의 SPEEK를 가진 막에서 올레핀의 촉진수송이 활발하게 일어난다는 것을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(BC1-108)으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

[ 1] J. Padin, R. T. Yang, “New sorbents for

olefin/paraffin separations by adsorption via π -complexation: synthesis and effects of substrates", *Chem. Eng. Sci.*, 55, 2607 - 2616 (2000).

[ 2] Y. K. Park, J. Y. Jeon, S. Y. Han, J. R. Kim and C. W. Lee, "Catalytic cracking of naphtha into light olefins", *HWAHAK KONGHAK*, 41(5), 549 - 557(2003).

[ 3] R. B. Eldrige, "Olefin/paraffin separation technology: a review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2208-2212(1993).

[ 4] D. J. Safarik, R. B. Eldrige, "Olefin/paraffin separation by reactive absorption: a review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2571-2581(1998).

[ 5] C. J. King, "Separation processes based on reversible chemical complexation", Hand of Separation Process Technology, R. W. Rousseau, New York, J. Wiley-interscience., 1987.

[ 6] F. J. Blas, L. F. Vega, K. E. Gubbins, "Modeling new adsorbents for ethylene/ ethane separations by adsorption via π -compleation", *Fluid Phase Equilib.*, 150-151, 117-124(1998).

[ 7] R. S. Nyholm, "Proceedings of the chemical society", *Proc. Chem. Soc.*, 273-296(1961).

[ 8] W. S. Winston, G. doyle, D. W. Savage, R. L. Pruett, "Olefin separations via complexation with cuprous diketonate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 334-337(1988).

[ 9] T. S. Seo, D. S. Hong, D. W. Jung, H. Y. Cho and S. I. Woo, "Olefin homopolymerization catalyzed over asymmetric and symmetric Ni (Ⅱ) diimine complexes", *Korean J. Chem. Eng.*, 19(4), 622 - 626(2002).

[10] Y. D. Jo, J. H. Ahn and S. K. Ihm, "Effect of active site distribution on liquid-phase olefin hydrogenation over polymer-supported palladium complex", Korean *J. Chem Eng.*, 14(2), 125 - 128(1997).

[11] J. W. Chang, T. R. Marrero, H. K. Yasuda, "Continuous process for propylene/propane separation by use of silver nitrate carrier and zirconia porous membrane", *J. Mem. Sci.*, 205, 91-102(2002).

[12] S. J. Son, D. K. Choi, H. S. Kim, S. H. Kim, S. W. Kim, W. S. Hwang, "Separation of Isoprene Compounds via π-complexation in C5 mixtures", *Korean Chem. Eng. Res*, 42(4), 420-425 (2004).

[13] Winstein, S., Lucas, H. J., "The coordination of silver ion with unsaturated compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 836(1938).

[14] I. Pinnau, L. G. Toy. "Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation", *J. Mem. Sci.*, 184, 39-48(2001).

[15] S. Kaliaruine, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, P. Xing, G. P. Robertson and M. D. Guiver, "Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application", *Catal. Today*, 82, 213-222 (2003).

[16] S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. Kaliaruine, "Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel applications", *J. Mem. Sci.*, 173, 17-34 (2000).

[17] Y. H. Kim, J. H. Ryu, J. Y. Bae, Y. S. Kang and H. S. Kim, "Reactive polymer membranes containing cuprous complexes in olefin/ paraffin separation", *Chem. Commun.*, 195-196 (2000).

[18] S. H. Kim, D. B. Kim, D. K. Choi, H. J. Lee, H. S. Kim and J. O. Won, "Isoprene/pentane separation using facilitated transport membranes", *J. Mem. Sci.*, 233, 113-117(2004).

[19] K. Nymeijer, T. Visser, R. Assen and M. Wessling, "Super selective membranes in gas-liquid membrane contactors for

olefin/paraffin separation", *J. Mem. Sci.*, 232, 107-114(2004).

[20] G. P. Robertson, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, P. Xing, M. D. Guiver and S. Kaliaruine, "Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication", *J. Mem. Sci.*, 219,113-121(2004).