

올레핀 배가스의 분리를 위한 중공사형 복합막의 개발

최 승 학*** · 김 정 훈**† · 이 수 복**

*과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물, **한국화학연구원 계면재료공정연구팀
(2005년 5월 18일 접수, 2005년 6월 21일 채택)

Development of Composite Hollow Fiber Membranes for Olefin Off-gas Recovery

Seung-Hak Choi***, Jeong-Hoon Kim**†, and Soo-Bok Lee**

*Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science and Technology

**Interface Materials & Eng. Lab. Division of Advanced Chemical Technology

(Received May 18, 2005, Accepted June 21, 2005)

요 약: 본 연구에서는 폴리올레핀산업에서 배출되는 배가스 내에 존재하는 미반응 올레핀 단량체를 분리·회수를 위한 막분리 공정 개발에 관한 연구로 중공사형 복합막의 개발에 관한 연구 결과이다. 중공사형 복합막의 제조를 위해 먼저 고분자 용액의 조성 및 내부응고제의 조성을 변화시켜 다양한 구조와 투과도를 갖는 중공사 지지체를 제조하였으며, 그 위에 올레핀 단량체를 선택적으로 투과·분리시킬 수 있는 고무상 고분자(폴리디메틸실록산) 선택층을 코팅 용액의 농도를 조절하여 두께를 조절해 가며 중공사형 복합막을 제조하였다. 제조되어진 중공사 지지체와 복합막의 구조 및 코팅 두께는 전자주사현미경(SEM)을 통하여 확인하였으며, 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부텐) 및 질소 등의 기체에 대한 단일가스 투과도를 측정하여 그 분리성능을 평가하였다. 최적화된 중공사 복합막의 코팅 두께는 약 10 μm 이었으며, 올레핀의 투과도는 에틸렌의 경우 75 GPU, 프로필렌과 부텐의 경우 각각 200과 1,120 GPU로 조사되었다. 그리고 질소대비 올레핀의 이상 선택도는 에틸렌/질소가 6.4, 프로필렌/질소, 부텐/질소가 각각 17과 97로 선택층으로 사용한 폴리디메틸실록산의 고유한 선택도와 유사한 값을 보였다. 이러한 결과로 보아 올레핀 배가스의 분리회수를 위한 새로운 중공사형 복합막이 성공적으로 제작되었음을 알 수 있었다.

Abstract: In this study, composite hollow fiber membranes were developed for the recovery of olefin monomers in polyolefin industry off-gases. Polyetherimide (PEI) hollow fiber support membranes were fabricated from spinning solutions containing PEI, NMP and polyethylene glycol (PEG). The influence of dope solution and inner coagulant composition on the permeation properties and structure of hollow fiber supports was examined. PDMS was used as a selective layer and coated on PEI hollow fiber support. The thickness of active layer was controlled by changing coating solution concentration. The permeation properties of hollow fiber supports and composite membranes were characterized with a pure gas permeation test. The optimized composite hollow fiber membrane has 10 μm selective layer and shows excellent separation performance; the ideal selectivity of olefins over nitrogen is in the following order: 1-butylene (6.4) > propylene (17) > ethylene (97), which selectivity data are similar to the intrinsic olefin/nitrogen selectivities of PDMS. This confirms that the new composite hollow fiber membranes suitable for olefin off-gas recovery has developed successfully.

Keywords: polydimethylsiloxane, composite hollow fiber, olefin, condensable gases

1. 서 론

국내에서 생산되는 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등을 포함한 폴리올레핀계 고분자, 그 중에서도 폴리에틸

렌만의 경우를 보면 그 생산량이 연간 576만 톤으로 세계 5위의 생산 규모를 자랑하고 있다[1]. 그러나 올레핀 고분자 중합 과정에서 전체 생산량의 약 1~2%에 해당하는 미반응 올레핀 단량체와 세정과정에서 사용되는 질소 등이 배가스로 배출된다. 배가스는 현재 전량 소각법으로 처리되어 배출되고 있다. 이러한 소각법은 온

†주저자(e-mail : jhoonkim@kriect.re.kr)

실효과의 주범으로 여겨지는 이산화탄소를 다량 배출할 뿐만 아니라 그 외에 유독한 가스를 배출하게 되어 환경오염을 일으킨다는 큰 문제점으로 지적되고 있다. 뿐만 아니라, 톤당 400\$ 정도로 고가인 올레핀 단량체를 회수하지 못하고 소각하므로 인한 경제적인 손실 또한 막대하다는 문제를 안고 있다[2-4].

위에서 언급한 것처럼 소각법이 가지고 있는 문제를 해결하기 위한 대체 공정으로는 흡착법(adsorption), 흡수법(absorption), 냉각 응축법(cryogenics), 막을 통한 증기투과법(vapor permeation) 등의 방법이 있다. 각각의 기술들은 안전성, 성능, 조작비용, 장치비 등에 대해 장·단점을 가지고 있다. 이중 흡착법은 흡착, 탈착에 필요한 진공/가압펌프의 추가설치 및 흡착탑을 비롯한 장치규모가 크고 흡착열에 의한 폭발의 위험성이 높으며 실지 배 가스의 올레핀 농도가 높은 경우 에너지 소모가 많아 현장에 적용하기 어렵다. 그리고 흡수법은 재생 및 소각과정에서 새로운 오염물질을 발생하게 되는 문제점을 가지고 있으며, 냉각 응축법은 저온으로 냉각을 하므로 에너지 소모가 매우 크며 유기증기의 농도가 낮으면 사용이 안 된다는 단점을 가진다. 그러나 막 분리기술은 응축성 올레핀으로부터 비응축성의 질소, 수소 등만을 선택적으로 통과시킬 수 있는 고무상 고분자의 특징을 이용하므로 기존 장치에 막과 응축기만을 간단히 설치함으로써 시설규모/투자비에서 가장 저렴할 뿐만 아니라 2차 오염원을 방출하지 않는 친환경적 공정으로써 가장 적합한 공정이라고 하겠다[4].

올레핀 배가스는 크게 응축성의 올레핀 단량체와 비응축성의 수소, 질소 등으로 구성된다. 응축성/비응축성 가스 혼합물로부터 응축성 가스를 막분리법을 이용하여 선택적으로 분리하는 증기투과법은 10여년의 짧은 역사를 가지고 있다[5-9]. 그러나 에너지 절약에 의한 온실기체의 저감, 환경오염 방지에 대한 인식이 갈수록 높아지는 현 시점에서 환경에 기반을 둔 막 분리 공정의 시장성은 아주 유망하다고 볼 수 있다. 이에 따라 환경에 대한 인식이 앞서 있는 미국, 독일, 일본을 중심으로 활발히 연구가 이루어져 왔으며 특히 미국의 MTR사(Membrane Technology and Research Inc.)는 이러한 올레핀 배 가스로부터 연간 500~1,000톤 정도의 올레핀 단량체를 회수할 수 있는 나권형 막모듈(spiral wound module)을 이용한 막 분리 공정을 1998년에 VaporSep[®]이라는 상품으로 상업화시켰으며 세계

의 300여 플랜트를 대상으로 판매 중에 있다[10-13]. 국내의 경우 삼성중합화학에 현재 2기의 플랜트가 가동 중에 있다. 일본의 Nitto Denko사와 독일의 GKSS사 등도 비슷한 연구를 통해 주유소 등에서 발생하는 파라핀계 가솔린 증기의 회수, 도장/세탁/화학 산업 등에서 발생하는 휘발성 유기용매(VOCs)를 분리·회수하기 위한 막 분리 플랜트의 상업화를 시도하고 있다[14,15].

이러한 상업화된 공정에 쓰이는 분리막 모듈은 현재 전 세계에서 나권형과 판틀형 모듈이 개발되었는데, 이들은 중공사형 모듈에 비해 단위부피당 막면적이 1/10~1/50 정도로 적어 처리 용량당 모듈의 가격이 비싸고 플랜트의 크기가 커지는 단점을 가지고 있다[4,16].

따라서 본 연구에서는 폴리올레핀 산업에서 발생하는 배가스 내의 미반응 올레핀 단량체와 비응축성 질소 등을 효율적으로 분리·회수하기 위한 막분리 공정의 하나로 이미 상용화 되어있는 나권형 막모듈(VaporSep[®])에 비해 단위부피당 막면적이 수십배 이상 넓은 것으로 알려진 중공사형 복합막에 관하여 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험재료

지지체로 사용된 폴리이서이미드(Polyetherimide, Ultem-1000, 이하 PEI로 칭함)는 사용하기 전에 160°C에서 5시간 이상 충분히 건조하여 수분을 제거시킨 후 사용하였다. 사용된 용매는 NMP (1-Methyl-2-Pyrrolidinone, 덕산화학, 99.5%)로 전처리 과정 없이 사용하였으며 첨가제로는 폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol), Mw = 600, 이하 PEG로 칭함)을 사용하였다. 또한 중공사 복합막의 선택층으로 사용된 물질은 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, 이하 PDMS로 칭함)으로 Dow Corning사의 Sylgard-184로 주재/경화제 2액형으로 구성되어 있으며 주재와 경화제의 비를 9:1로 혼합하고 이를 n-Hexane에 용해시켜 용액을 제조하여 연속코팅에 사용하였다. 투과기체는 에틸렌, 프로필렌, 부텐 그리고 질소로 모두 순도 99% 이상을 사용하였다.

2.2. 중공사형 지지체 제조

중공사 복합막을 제조하는 과정은 크게 두 단계로 나누어 생각할 수 있다. 하나는 중공사 지지체를 제조하

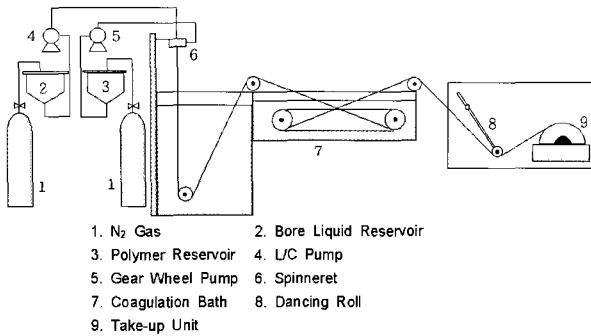


Fig. 1. Schematic diagram of spinning apparatus.

는 단계이고 다른 하나는 제조된 중공사 지지체 위에 선택층을 코팅하여 복합막으로 제조하는 단계라 하겠다. 우선 중공사형 지지체의 경우 지지체 투과저항 모델에 근거하여 일정 투과도 이상을 나타내는 지지체를 제조하여야 한다[17-19]. 이를 위하여 중공사 방사 조건(첨가제(PEG)의 첨가 농도, 내부응고제의 조성) 등을 조절하여 Fig. 1과 같은 장치를 통하여 중공사 지지체를 제조하였다[20]. 고분자 용액의 조성은 고분자의 농도를 20 wt%로 고정하고 첨가제(PEG)를 첨가하지 않은 경우와 10, 20 wt%로 각각 그 첨가제량을 증가시키며 용액을 제조하여 첨가제 첨가효과에 대한 영향을 고찰 하였다. 그리고 또한 내부응고제의 영향을 살펴보기 위하여 내부 응고제로 순수한 물을 사용한 경우와 용매인 NMP와 물을 각기 다른 비율로 혼합한 혼합용액을 사용한 경우에 대하여 중공사의 구조와 투과 특성을 살펴보았다. 중공사의 외부 응고제는 물을 사용하였다. 제조되어진 중공사 지지체는 열수처리 과정을 거쳐 건조되며 그 구조는 SEM (Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-840A)을 통하여 확인하였다.

2.3. 중공사형 복합막 제조

다양한 농도(20~40 wt% in hexane)로 제조된 코팅 용액 내를 일정 속도(10~20 m/min)로 통과하여 중공사 지지체의 외 표면에 코팅액을 묻힌 후 건조기를 통과하면서 용매로 사용된 헥산이 제거되고 주재와 경화제의 경화반응을 통해 코팅층이 형성된다. 제조되어진 복합막의 구조와 코팅 두께 등은 SEM을 통하여 확인하였다.

2.4. 기체투과실험

다양한 조건에서 제조되어진 중공사 지지체와 중공

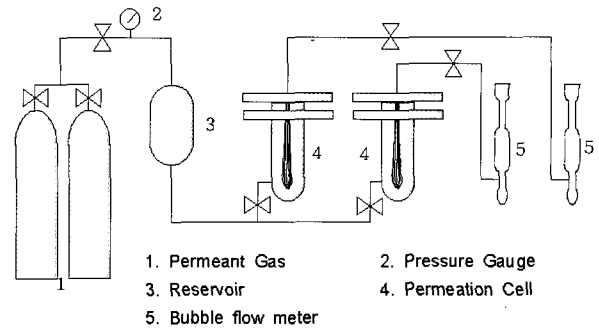


Fig. 2. Permeation test apparatus of hollow fiber membrane.

사형 복합막의 투과특성은 Fig. 2와 같은 장치를 통하여 확인하였다. 약 20 cm 정도 길이의 중공사를 10~15가닥을 스테인레스 스틸 셀에 접착제(에폭시)를 사용하여 고정시키고 중공사의 내부로 각기 다른 압력으로 투과기체를 공급시켜 이때 막을 통과하여 나오는 유량을 bubble flowmeter를 사용하여 측정하였다. 다공성의 중공사 지지체의 경우 질소가스만을 사용하여 투과도를 측정하였고, 복합막은 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부텐)과 질소를 대상으로 상온에서 압력변화에 따라 그 투과도(permeance)를 측정하였으며, 질소대비 각 올레핀의 투과도 비로 이상 선택도(ideal selectivity)를 계산하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 중공사 지지체 제조

3.1.1. 첨가제(PEG) 첨가 농도의 영향

일정한 농도의 고분자(PEI 20 wt%)를 포함하며 각기 다른 첨가제(PEG)/용매(NMP) 조성을 가지고 있는 다양한 고분자 용액을 제조하였다. 용액 내의 첨가제 함량 변화에 따른 중공사 지지체 구조와 투과도 변화를 살펴보았으며 그 결과를 Fig. 3과 Table 1에 각각 나타내었다. 내부 응고제로는 모두 동일하게 순수한 물을 사용한 경우로, Fig. 3(a)에서 보는 것처럼 중공사 지지체 단면의 경우 첨가제의 첨가량 변화에 따라 그 변화가 크지 않은 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 3(b)에서 보는 것처럼 중공사 외표면의 구조를 보면 첨가제를 첨가하지 않은 경우 기공이 거의 보이지 않는데 반하여 PEG 첨가량이 증가할수록 표면의 기공이 매우 발달하는 것을 볼 수 있다. 이는 Table 1의 투과도 측

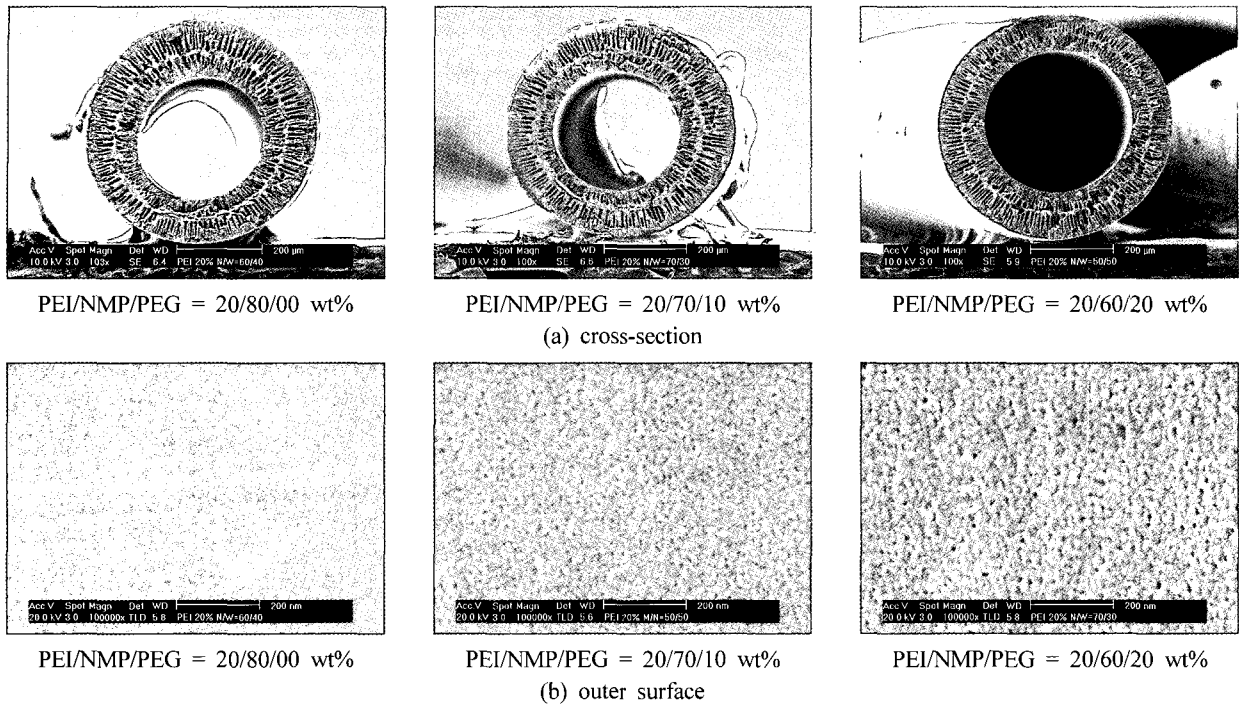


Fig. 3. Effect of PEG additive on membrane morphology. (a) cross-section, (b) outer surface.

Table 1. N₂ Gas Permeance of PEI Hollow Fiber Support Membranes Spun from Different Dope Solution and Inner Coagulant Composition

	Dope solution composition (PEI/NMP/PEG wt%)			Inner coagulant composition (NMP/water wt%)		
	20/80/00	20/70/10	20/60/20	0/100	50/50	70/30
N ₂ permeance (GPU)	200	7,000	15,000	200	3,200	8,000
Condition	inner coagulant : water			dope solution : 20/80/00 wt%		

정결과에서도 확인된다. 즉 외표면에 기공이 발달할 수록 그 투과도가 급격히 증가(질소 투과도 : 200~15,000 GPU)하는 것을 알 수 있다. 이 결과들로부터 본 연구에서 사용된 첨가제(PEG)를 통하여 중공사 지지체의 투과도 및 외표면의 구조를 조절할 수 있다는 것을 확인할 수 있다[20]. 다시 말해 중공사 지지체의 경우 같은 내부 응고제를 사용한 경우에도 고분자 용액의 조성에 따라 그 외표면의 구조와 투과특성이 각기 다르다는 것을 확인하였다.

3.1.2. 내부 응고제 조성의 영향

Fig. 4는 동일한 고분자 용액 조성(PEI/NMP/PEG = 20/80/00 wt%)에 각기 다른 조성을 갖는 내부 응고제

를 사용하여 방사한 중공사 지지체의 내부표면을 나타내고 있다. 내부 응고제는 순수한 물을 사용한 경우와 NMP와 물의 혼합용액(50/50, 70/30 wt%)을 사용하였으며 그 결과 그림에서 확인할 수 있는 것처럼 내부 응고제 내 용매(NMP)의 함량이 증가함에 따라 중공사 내표면이 차츰 슬릿상의 다공성 표면으로 발달하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 각각의 지지체에 대한 질소의 투과도를 조사한 결과 중공사 지지체의 투과도가 물을 사용한 경우 질소의 투과도가 200 GPU 정도를 보였다. 그러나 용매의 함량이 50/50에서 70/30 wt%로 증가함에 따라 질소의 투과도가 각각 3,200에서 8,000 GPU 까지 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

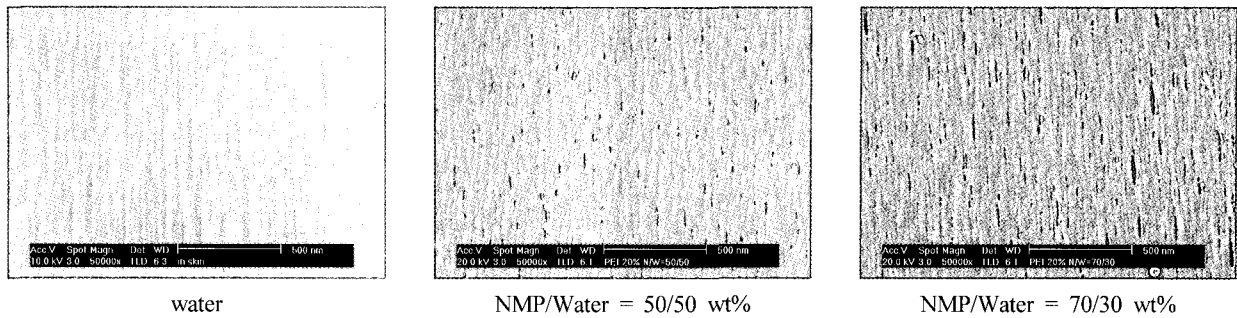


Fig. 4. Effect of inner coagulant on inner surfaces of hollow fiber supports.

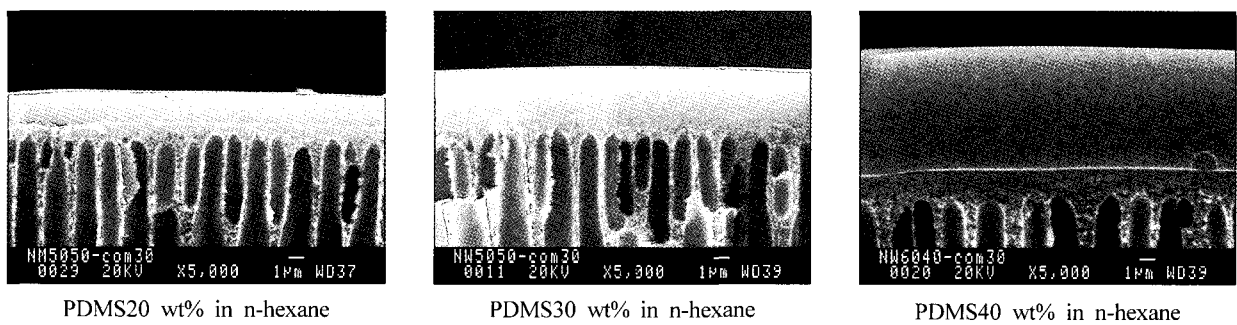


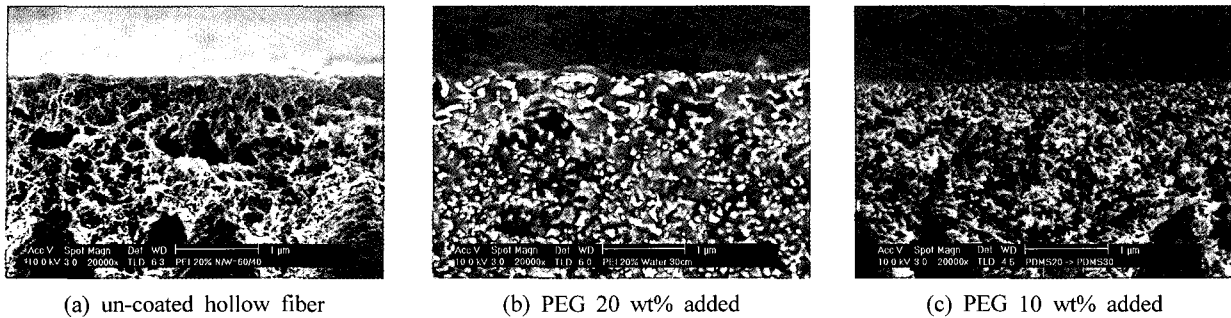
Fig. 5. SEM images of PEI composite hollow fiber having different coating thickness.

3.2. 복합막의 제조 및 분리특성

중공사 복합막에서 선택층의 두께와 지지체의 투과도(지지체 저항) 그리고 선택도로 표현되는 막의 성능에 관한 상관관계로부터 복합막에 사용될 다공성 지지체는 최소한 5,000 GPU 정도의 투과도를 나타내어야 한다. 5,000 GPU는 이미 본 연구팀에 의해 이론적, 실험적으로 계산되어진 결과로 5,000 GPU 이하의 낮은 투과도를 갖는 지지체의 경우 코팅층의 두께가 15 μm 이상으로 두꺼워져야 원하는 투과선택도(에틸렌/질소 = 6.5)를 얻을 수 있으며, 지지체의 투과도가 높은 경우 원하는 선택도를 얻을 수 있는 코팅층의 두께는 얇아지지만 코팅 과정에 결함이 생기기 쉬워진다[19]. 따라서 중공사지지체 제조과정에서 5,000 GPU 이상의 값을 보이는 중공사 지지체에 PDMS를 각기 다른 농도로 연속 코팅하였다. 제조되어진 중공사 복합막의 단면 구조는 Fig. 5와 같았으며, 그림에서 보는 것처럼 코팅 층의 두께가 PDMS 용액의 농도가 증가함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다.

이렇게 다양한 외표면의 구조와 투과특성을 갖는 다공성 지지체 위에 선택층을 코팅하여 본 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 코팅전의 중공사 단면의 외표면부분이

Fig. 6(a)와 같이 다공성의 단면이었던데 반하여 Fig. 6(b)의 경우 첨가제의 첨가량이 많은 경우로 외표면에 기공의 크기가 커지면서 다공성이었던 단면의 구조를 볼 수 없을 정도로 코팅물질(PDMS)이 중공사 지지체의 외표 단면에 함침되어 다공성 기공을 모두 채우고 있는 것을 확인할 수 있다. 이와 동시에 막의 성능, 즉 투과도의 감소뿐만 아니라 선택도 또한 함께 감소하는 것으로 조사되었다. 투과도의 경우 질소와 에틸렌이 Table 2에서 보는 것과 같이 각각 1.3, 2.2 GPU로 극히 낮았으며, 선택도 또한 1.6 정도로 PDMS 고유의 선택도 6.5에 크게 못 미치는 것을 확인하였다. 이는 코팅 전에 낮았던 중공사의 투과 저항이 중공사 내부로 코팅액이 함침되면서 투과저항의 증가를 가져오게 된다. 즉 같은 코팅두께를 갖는 지지체의 투과도가 낮아지면 낮아질수록 선택도 또한 낮아진다는 것은 지지체 투과모델을 통하여 설명될 수 있다[19,21]. 뿐만 아니라 용해도(solubility)에 지배적으로 영향을 받는 PDMS막이 중공사 내부로 함침되면서 지지체에 의하여 PDMS막의 팽윤을 저해하고 그로 인하여 용해도에 의한 선택도의 차를 줄여 선택도가 감소하리라 생각된다. Fig. 6(c)는 적당량(10 wt%)의 PEG를 첨가하여 원하는 지지체



(a) un-coated hollow fiber

(b) PEG 20 wt% added

(c) PEG 10 wt% added

Fig. 6. Outer surfaces of composite hollow fibers with different supports. (a) before -coated hollow fiber, (b) 20 wt% PEG added and (c) 10 wt% PEG added.

Table 2. Gas Permeation Properties of Composite Hollow Fiber Membranes

Cases	Permeance (GPU)				Selectivity		
	N ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄ /N ₂	C ₃ H ₆ /N ₂	C ₄ H ₈ /N ₂
1) Optimized Coating	12	75	200	1,120	6.4	17	97
2) Pore-blocking	1.3	2.2	-	-	1.6	-	-
3) Theoretical	20	130	350	2,040	6.5	17	102

투과도를 갖는 중공사 위에 코팅한 결과로 그림에서 보는 것처럼 중공사의 내부로 코팅액이 크게 스며들지 않은 것을 확인할 수 있다.

본 연구를 통해 확보된 최적의 중공사 복합막의 제조 조건은 첨가제로 PEG를 10 wt% 사용하여 고분자 용액을 제조하고 중공사 방사 시 내부 응고제로 물이 아닌 NMP와 물의 혼합용액을 사용하여 중공사 지지체를 제조하여 지지체 투과도가 약 5,000~8,000 GPU을 갖고 있다. 그리고 그 위에 30~40 wt%의 PDMS 코팅용액을 제조하고 이를 연속 코팅함으로써 코팅 두께가 약 10 μm 내외의 복합막을 얻을 수 있었다. 최적의 중공사 복합막을 사용하여 올레핀과 질소의 투과테스트를 수행한 결과 Table 2에서 보는 것처럼 질소, 에틸렌, 프로필렌 그리고 부텐이 각각 12, 75, 200 그리고 1,120 GPU를 보였으며 질소대비 올레핀의 선택도는 에틸렌/질소가 6.5, 프로필렌/질소가 17 그리고 부텐/질소가 97로 PDMS 막 고유의 선택도와 매우 잘 일치하였다. 본 연구에서 최적의 코팅 두께로 얻어진 10 μm 두께의 PDMS 선택층을 갖는 중공사형 복합막에서의 투과도를 본 연구팀에서 연구하여 발표한 PDMS 비다공성막의 고유 투과도(permeability)를 이용하여 올레핀, 질소 고유 투과도로부터 이론적으로 계산한 결과 예상치는 질소의 경우 약 30 그리고 올레핀은 에틸렌이 200, 프로

필렌과 부텐이 각각 550과 3,350 GPU로 조사되었다 [19]. 그러나 실제 실험치의 경우 그보다 약 1/3 정도 낮은 투과도를 나타내고 있다. 이러한 결과를 현재 상용화 되어있는 MTR사의 투과성능을 비교하기 위해 MTR사의 복합막에 관련된 특허 및 논문을 찾았지만 에틸렌의 투과도에 대한 값은 보고되지 않았으며 단지 질소의 투과도가 20 GPU 정도로 보고되어 있다[21]. 이 값을 대상으로 질소와 에틸렌의 선택도를 5~6으로 한 경우 에틸렌의 투과도는 에틸렌 기준 100~120 GPU 정도로 산출된다. 이러한 값과 이론적으로 계산된 값을 고려하면 1/2 정도의 낮은 투과도를 보이며 MTR 상용모델보다 약간 낮은 값을 보인다고 결론내릴 수 있다. 이러한 결과는 본 연구에서 코팅액의 일부가 중공사 지지체 내부로 스며들어 지지체 저항이 증가하고 그로 인하여 투과도의 감소로 이어진 것으로 사료된다. 다시 말해서 중공사 내부로 함침된 PDMS는 선택층의 두께를 증가시켜주는 효과뿐만 아니라 지지체의 투과 저항을 크게 높이는 역할을 하게 된다. 따라서 원하는 투과도뿐만 아니라 선택도를 얻을 수 없게 되는 결과를 야기한다. 이는 코팅액이 중공사 내부로 매우 크게 함침되었음에도 불구하고 원하는 투과도와 선택도를 얻지 못한 Fig. 6(b)와 Table 2를 통하여 확인할 수 있다. 즉 질소의 경우 용해도에 크게 의존하지 않는 영구기체

의 경우에도 그 투과도가 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 곧 선택층의 두께를 높임과 동시에 지지층의 투과저항도 함께 증가하였음을 의미한다.

그러나 일반적으로 중공사 모듈이 가지고 있는 장점(단위 부피당 막면적이 나권형에 비해 10~50배 정도 큼)과 함께 PDMS가 중공사막의 미세기공에 어느 정도 스며든 경우 외표면에 박막으로 코팅된 복합막보다 올레핀 및 휘발성 유기증기(VOCs)에 대한 팽윤 등에 따른 박리현상이 크게 보강될 것을 고려한다면 기존의 나권형 공정(MTR사)과 비교하여 경쟁력 있는 복합막 모듈이 성공적으로 개발되었다고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 올레핀용액에서의 고분자 농도 변화를 통해 제어되는 다양한 투과도를 갖는 지지체 위에 올레핀을 선택적으로 투과 분리하는 선택층으로 PDMS를 코팅한 형태의 복합막을 제조하였다. 복합막 최적의 코팅 조건을 확보하기 위하여 지지체 투과저항에 근거하여 5,000 GPU 정도의 투과도를 갖는 지지체를 제조하기 위하여 고분자 용액의 조성과 내부 응고제 조성 등을 조절하였다. 그리고 PDMS 코팅액의 농도를 변화시켜 복합막의 선택층 두께를 조절하였다. 최적의 중공사 복합막은 코팅 층의 두께가 약 10 μm 내외로 이때 올레핀의 투과도는 에틸렌, 프로필렌, 부텐이 각각 75, 200, 1,120 GPU였으며 질소의 경우 그 투과도가 12 GPU로 조사되었다. 그리고 이들의 선택도는 PDMS 막 고유의 막 선택도와 매우 잘 일치하는 결과이다. 에틸렌을 기준으로 MTR사의 상용 모듈이나 이론적으로 계산되어진 복합막의 결과와 비교한 결과 약간 낮은 투과도를 보였으며 이러한 결과는 본 연구에서 어느 정도 중공사의 기공에 스며들어간 결과로 보여 진다. 그러나 개발된 중공사 모듈은 나권형 모듈에 비해 단위부피당 10~50배 정도 충전할 수 있으며 중공사의 내부에 스며든 PDMS는 올레핀이나 VOC에 접촉하여 팽윤되었을 경우 오히려 박리현상이 생기지 않는 장점들이 있다고 본다. 따라서 본 연구에서 기존의 나권형 공정(MTR사)과 비교하여 경쟁력 있는 새로운 중공사막의 복합막 모듈이 성공적으로 개발되었다고 생각된다. 향후 폴리올레핀 산업의 배가스 내 올레핀 단량체의 회수뿐만 아니라 대기 내의 휘발성 유기증기(VOCs)의 분리, 수

질내의 난분해성 휘발성 유기용매의 회수, 감압방식의 산소부화분야 등에도 광범위하게 사용될 수 있으리라 전망된다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발 사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(BC1-107)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. <http://www.kpia.or.kr/industry/view03.htm>, Jun., 1 (2005).
2. R. W. Baker, K. A. Lokhandwala, and I. Pinnau, "Ethylene/nitrogen separation process", US Patent 5,879,431, March 9 (1999).
3. R. W. Baker, K. A. Lokhandwala, D. Gottschlich, and M. L. Jacobs, "Separation process combining condensation, membrane separation and flash evaporation", US Patent 5,755,855, May 26 (1998).
4. R. W. Baker, "Membrane Technology and Application", pp. 329-336, McGraw-Hill, New York (2000).
5. M. Leemann, G. Eigengerger, and H. Strathmann, "Vapour permeation for the recovery of organic solvents from waste air streams: separation capacities and process optimization", *J. Membr. Sci.*, **113**, 313 (1996).
6. R. Ahlers and R. Rautenbach, "The recovery of organic vapors from process air with gas permeation membranes", *Studies in Environmental Sci.*, **61**, 387 (1994).
7. G. Obuskovic, S. Majumdar, and K. K. Sirkar, "Highly VOC-selective hollow fiber membranes for separation by vapour permeation", *J. Membr. Sci.*, **217**, 99 (2003).
8. I. Blume, P. J. F. Schwering, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, "Vapor sorption and permeation properties of poly (dimethylsiloxane) films", *J. Membr. Sci.*, **61**, 85 (1991).

9. C. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song, and J. M. Lee, "Vapor permeation of a series of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane", *J. Membr. Sci.*, **198**, 129 (2002).
10. K. Kimmerle, C. M. Bell, W. Gudernatsch, and H. Chmiel, "Solvent recovery from air", *J. Membr. Sci.*, **36**, 477 (1988).
11. R. W. Baker, J. Kaschemekat, and J. G. Wijmans, "Membrane systems for profitable VOC recovery", *CHEMTECH*, July, 37 (1996).
12. R. W. Baker, N. Yoshioka, J. M. Mohr, and A. J. Khan, "Separation of organic vapors from air", *J. Membr. Sci.*, **31**, 259 (1987).
13. R. W. Baker, J. G. Wijmans, and J. H. Kaschemekat, "The design of membrane vapor-gas separation systems", *J. Membr. Sci.*, **151**, 55 (1998).
14. K. Matsumoto, K. Katsumi, T. Kuroda, K. Inoue, and A. Iwama, "Membrane process for organic vapor recovery from air", *Polym. J.*, **23**, 491 (1991).
15. K. Ebert, D. Fritsch, J. Koll, and C. Tjahjawiguna, "Influence of inorganic fillers on the compaction behavior of porous polymer based membranes", *J. Membr. Sci.*, **233**, 71 (2004).
16. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", pp. 465-474, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
17. I. Blume, K. V. Peinemann, I. Pinnau, and J. G. Wijmans, "Composite membranes for fluid separations", US Patent 4,931,181, June 5 (1990).
18. I. Blume, K. V. Peinemann, I. Pinnau, and J. G. Wijmans, "Composite membranes for fluid separations" US Patent 4,990,255, February 5 (1991).
19. S. H. Choi, J. H. Kim, I. J. Park, S. B. Lee, and D. J. Kang, "Effect of support resistance and coating thickness on ethylene/nitrogen separation of PDMS composite membranes", *Membrane J.*, **14**, 57 (2004).
20. J. H. Kim and K. H. Lee, "Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion", *J. Membr. Sci.*, **138**, 153 (1998).
21. I. Blume, K. V. Peinemann, I. Pinnau, and J. G. Wijmans, "Composite membranes for fluid separations" US Patent 5,085,776, February 4 (1992).