

기체 분리막의 투과 특성 예측 모델식 개발

김중환 · 홍성규 · 박상진[†]

동국대학교 화학공학과
100-715 서울시 중구 필동 3가 26
(2007년 4월 9일 접수, 2007년 8월 2일 채택)

Predictive Thermodynamic Model for Gas Permeability of Gas Separation Membrane

Jong Hwan Kim, Sung Kyu Hong and Sang Jin Park[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, 26, 3-ga Pil-dong, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 9 April 2007; accepted 2 August 2007)

요 약

막을 이용한 분리 공정은 상(phase) 변화가 없고 낮은 에너지 소비, 장치의 간소화, 큰 선택성, 가공의 용이성, 낮은 투자 및 운용비용 등 여러 가지 장점으로 인하여 다른 방법들에 비해 분리가 간단하다는 장점 때문에 여러 분야에서 광범위하게 응용되고 있다. 여러 가지 기체 분리 방법 중 막을 이용한 기체 분리는 막 층 내에서의 기체 분자의 투과성의 차이를 이용하여 기체 분리를 할 수 있다. 이러한 기체 투과 특성을 예측하기 위해서 본 연구에서는 PDMS, γ -radiated PDMS, PTFE, PTFE-X 기체 분리막을 선택하였다. 네 가지 분리막의 기체 투과 실험의 결과를 이용하여 열역학적으로 고찰, 분석 후 실험데이터의 reduction 및 regression을 통하여 온도, 압력등의 외부 조건과 기체 분자의 열역학적 특성값에 따른 기체 투과특성 예측식을 개발하였다. 이렇게 개발된 예측식으로 구한 값과 실험데이터를 비교하여 객관적 신뢰성을 확인하였다. 이로 인하여 분리막이 분리 조건과 각각의 기체의 열역학적 특성값(σ , ϵ/k)으로 기체 투과특성을 알 수 있으므로 예측식을 여러 분야에서 활용할 수 있다 하겠다.

Abstract – It is of special interest in our membrane separation technology due to its low energy consumption and cost, relatively simple equipment, low investment and operation cost, et al. Full scale utilization of such processes can be widely utilized to the various fields. Using the difference of permeability of gas molecules between the filter layers, it is able to separate effectually pure gases from the mixed gases. In this paper, the membranes of PDMS, γ -radiated PDMS, PTFE, PTFE-X are chosen to develop the predictive model for the separation of pure gases such as oxygen, nitrogen, hydrogen, and other gases from mixed gases. By utilizing the thermodynamic gas properties(σ , ϵ/k) and experimental data of gas transport characteristics for different polymer membranes, it is able to develop the predictive model equation under the influence of temperature, pressure and polymer characteristics. Predictive model developed in this research showed good agreement with experimental data of gas permeability characteristics for develop four different polymer membranes. The proposed model can also be extended to the general equation for predicting the separation of gases based on the properties of polymeric membranes.

Key words: Gas Transport, Permeability, Transport Property, Molecular Property

1. 서 론

분리막이란 2상 사이에서 물질의 이동을 선택적으로 제한하는 기능을 갖는 고분자 재질의 계면(interphase)이라고 정의될 수 있다. 최근 산업의 고도화 및 다변화로 인한 고순도, 고품위의 제품이 요구됨에 따라 분리공정은 대단히 중요한 공정으로 인식되고 있어 화학공업, 식품공업, 약품공업 등의 공업분야 뿐만 아니라 의료, 생화학 및 환경분야에 이르기까지 중요한 연구과제가 되고 있다.

여러 가지 기체 분리 방법 중 막을 이용한 기체 분리는 막 층 내에서의 기체 분자의 투과성의 차이를 이용하여 기체 분리를 할 수 있다. 이는 막에 대한 선택적인 가스 투과 원리에 의하여 진행된다. 즉 기체 혼합물이 막 표면에 접촉하였을 때 기체 성분은 막 속으로 용해, 확산하게 되는데 이때 각각의 기체 성분의 기체 투과 특성은 막 물질에 대하여 서로 다르게 나타나게 된다. 예를 들면 헬륨, 수증기 등은 쉽게 투과하는 기체 성분들이고 반면에 메탄, 질소 등은 매우 느리게 투과하는 기체 성분들이다. 이것이 공기중의 산소와 질소 등을 막을 이용하여 분리할 수 있는 이유가 된다. 기체 분리에 대한 추진력은 막 양단에 가해지는 특정 기체 성분에 대한 분압차이다[1].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@dongguk.edu

분리막을 이용한 막 분리 공정은 상(phase) 변화가 없고 낮은 에너지 소비, 장치의 간소화, 큰 선택성, 가공의 용이성, 낮은 투자 및 운용비용 등 여러 가지 장점으로 인하여 다른 방법들에 비해 분리가 간단하다는 장점 때문에 여러 분야에서 광범위하게 응용되고 있다. 공기 중의 산소/질소 분리, 암모니아 제조공정, 석유화학공정에서의 수소 회수, 천연가스에서 이산화탄소와 황화수소를 분리, 매립지 가스로부터 이산화탄소 분리와 메탄 농축 등 여러 분야에서 이용될 수 있다.

분리막의 한쪽면으로 기체가 접촉되어 막과의 친화성이 좋은 혼합기체중의 특정 기체 분자가 압력차를 추진력으로 하여 막 반대편의 저압상으로 막을 선택적으로 투과하는 현상을 이용하여 분리막하는 막이 기체 분리막이다. 기체의 투과성은 막재질의 분자간 간격, 강직성, 결정성의 구조적 성질 및 막의 형태 그리고 투과하는 기체의 성질뿐만 아니라 고분자와 기체간의 상호작용에 영향을 받는다. 기체투과계수는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$P = F(\text{polymer}) \cdot G(\text{gas}) \cdot H(\text{polymer-gas}) \quad (1)$$

여기서 F는 고분자의 물성, G는 기체의 성질, H는 고분자와 기체간의 상호작용 함수를 각각 의미한다. 고분자막에서 기체의 용해도 계수는 특정 고분자에 대하여 기체의 종류에 따라 변화한다. 이 현상은 막재질과 기체 분자간의 친화성에 기인하기 때문에 용해도계수에 기인하고 H에 포함된다. 또 고분자막을 통한 기체 분자의 확산경로는 고분자 segment의 열운동에 의하여 생성되는 자유부피를 통하여 이동되므로 기체 분자 크기에 따라 이동할 수 있는 최소의 공간 즉, 임계자유부피가 존재되어야 하고 식 (1)에서 F와 G에 포함된다. 확산계수는 종합적으로 기체 분자의 크기 및 고분자 내에서 차지하는 자유부피와의 상관성 이외에도 고분자의 물리화학적 성질에도 영향을 받는다[2].

본 연구에서는 투과 기체의 열역학적 특성값인 kinetic diameter L-J, σ 와 L-J minimum potential energy, $\epsilon^*(\epsilon/k)$ 를 이용하여 특정한 고분자막에서 온도 T, σ , ϵ^* 등 3변수로 기체 투과도를 예측 가능한 모델식을 개발하였다. 즉, 식 (1)에서 기체의 열역학적 특성값과 온도에 따른 G와 H를 예측하는 형태의 식을 개발하였는데 H를 용해도 계수로, G를 확산계수로 하여 기체 투과계수 모델식을 개발하였다. 고분자에 관한 함수 F는 특정 고분자에 따른 예측식을 각각 구하는 방법으로 하여 제외시킬 수 있었다. 예측식의 계수나 상수들이 투과 기체의 물성이나 열역학적 성질과 연관성을 가지고 있다. 이러한 연관성을 알아내 다른 막에서나 또는 다른 투과 기체들의 이미 알고 있는 물성이나 열역학적 성질로 막의 기체 투과 특성 예측식을 개발할 수 있었다.

기체 분리막을 생산하여 실 공정에 사용하기 위해서는 원하는 투과 특성을 만족하여야 하므로 특정 기체 분리막을 선택 실험결과 등을 이용하여 열역학적으로 고찰, 분석 후 실험 데이터의 reduction 및 regression을 통하여 온도, 압력 등의 외부 조건과 기체분자의 열역학적 특성값에 따른 기체 투과 특성 예측식을 개발하였다. 이러한 기체 투과 특성 예측식의 객관적 신뢰성을 확인하고 기체 분리막이 온도, 압력등의 외부 조건에 따라 각각의 기체의 투과 특성을 알 수 있으므로 예측식을 위에서 언급한 공기 중의 산소/질소 분리, 석유화학공정에서의 수소 회수등 여러 분야에서 활용할 수 있다.

2. 이론적 고찰

2-1. 기체 투과 모델

몇몇의 분리막의 투과 모델은 열역학적 그리고 통계적으로 역학적 원리에 기본을 두고 있고, 또 다른 투과 모델들은 분리막 재료의 물리적 특성과 관찰되어지는 투과 현상의 상호관계에 기본을 두고 있는 경우도 있다. 이러한 투과 모델들은 투입되는 물질에 따라 분류되어지는데, 막을 통해 액체가 분리되는 경우에는 membrane-solution system의 type에 의존하여 대부분의 투과 모델이 표현될 수 있다. 그런데 막을 통한 기체 분리되는 경우는 한 개의 모델로 기술된다. Table 1에서 중요한 모델 몇 가지를 나타내었다[3].

Table 1에서의 7가지 모든 모델은 막을 통한 액체 분리에 사용될 수 있는데 그 중 solution-diffusion model과 solution-diffusion-imperfection model 이 두 모델이 막을 통한 기체 분리를 가장 잘 기술할 수 있다. solution - diffusion - imperfection은 solution - diffusion model의 응용된 modification을 포함하고 있다. 여기서는 액체 분리 모델보다는 기체 분리 모델에 초점을 맞추고자 한다[4].

Solution-diffusion model은 3단계 과정으로 막을 통한 기체의 투과가 이루어지는데 (1) 막으로의 기체의 Sorption (2) 막 양쪽의 농도차이로 막을 통한 Diffusion (3) 반대쪽에서의 desorption의 단계로 되어 있다. Sorption 모델은 투과 기체와 막의 상호작용 열역학에 기초를 두고 있고 diffusion은 Fick의 법칙에 의해 다른 형태로 표현되는 모델이다. Solution-diffusion process에서 나타나는 중요한 현상들이 있는데 (1) Permeation은 압력과 무관, (2) 온도가 증가할수록 투과 기체의 solubility는 감소하지만 막의 permeability 증가, (3) 온도를 올릴수록 늘어나는 등의 변형은 막의 retention capacity에 영향을 미친다, (4) 투과성의 차이는 가스 분리에 적용을 위해 개발 (5) 막 두께의 변화는 중합체의 분리 특징 이외에 permeation rate를 바꾸지 않는다. 이러한 5가지의 현상이 나타난다.

2-2. 비다공성막에서의 기체 투과 기구

기체의 투과 과정은 고압측의 막계면에 기체분자가 용해되고, 이용된 기체 분자가 막의 내부로 확산되어 반대측 계면에서 탈착되는 "solution diffusion model"이다. 막 내부의 기체 분자 확산에 대해 Fick의 제1법칙을 적용하면 기체 투과 flux J에 관한 식은 다음과 같다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

여기서 D는 기체 확산계수(cm^2/sec), $\partial C/\partial x$ 는 막의 양쪽 계면의 농도구배, C는 막내 기체의 용해된 농도($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polymer})$)이고, x는 확산방향으로의 거리(cm)이다.

일정온도에서 고분자막에 있는 투과 기체의 농도는 용해도 계수

Table 1. Various transport models for membrane separations

1. From irreversible thermodynamics (IT)
2. Frictional model
3. Solution-diffusion model
4. Solution-diffusion-imperfection model
5. Diffusion viscous flow model
6. Finely porous model
7. Preferential sorption-capillary flow model

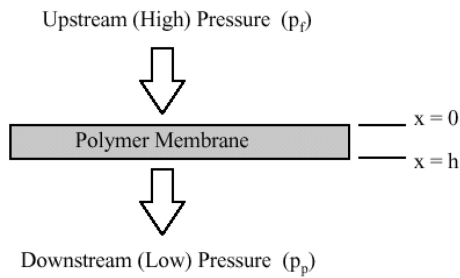


Fig. 1. Schematic representation of gas transport through membrane.

와 압력에 의하여 결정되며 고분자내 기체 농도 C 와 평형에 있는 기체압력 p 의 관계는 Henry의 법칙이 성립한다.

$$C = Sp \tag{3}$$

여기서 S 는 용해도 계수이다.

정상상태 조건과 확산계수 및 용해도 계수가 농도와 무관하다고 가정하면 Fig. 1에서 설명되는 기체투과 flux J 는 다음과 같다.

$$J = DS \left(\frac{p_1 - p_2}{h} \right) = P \left(\frac{\Delta p}{h} \right) \tag{4}$$

여기서 p_1 와 p_2 는 고압(feed pressure)과 저압(product pressure)측 계면에서의 투과 기체의 압력(cmHg), $(\Delta p/h)$ 는 막의(두께 h cm)의 양쪽의 압력 구배이고, $P(=DS)$ 는 막의 기체 투과 계수로 정의되고 단위는 $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}$ 의 단위를 가지며 $1 \times 10^{-10}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}$ 를 1 Barrer이라 한다.

2-3. 기체 투과의 온도에 대한 영향

앞에서 비다공성 고분자막에서는 solution-diffusion mechanism에 의해 기체가 투과된다고 한 것처럼 기체 투과에 관한 특성은 우선 용해도 계수와 확산 계수로 나타낼 수 있다. 먼저 막에 대한 기체의 용해도는 막과 기체의 특수한 상호작용(인력)과 막의 유효한 여유 공간에 크게 의존하며, 기체의 Lennard-Jones potential 이나 끓는점, 임계점에도 의존한다. 일반적으로 기체의 용해도나 확산에 대한 온도의 영향은 반비례하는 경향을 나타낸다. 용해도 계수 S 의 온도에 영향은 다음과 같은 식 (5)로 나타난다[5].

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \tag{5}$$

여기서 S_0 는 온도에 무관한 용해도 상수이고 ΔH_S 는 용해 엔탈피 변화이다. 용해도는 열역학적 측면에서 보면 두 단계의 절차로 볼 수 있는데 첫 번째 단계는 기체분자의 고분자막에 condensation하는 단계이고 이어서 기체 분자를 수용할 수 있는 막의 틈 부분으로 들어가는 단계이다. 이 각각의 단계의 용해 엔탈피를 수학적으로

로 표현하면 다음과 같다[6].

$$\Delta H_S = \Delta H_{\text{condensation}} + \Delta H_{\text{mixing}} \tag{6}$$

초임계 상태에서 작은 분자량의 기체의 낮은 condensability는 mixing 단계에서 막의 흡착성질을 많이 지배한다. 기체 분자와 막 사이의 인력이 약한 경우 온도의 증가에 따라 용해도가 증가할 수 있도록 mixing 엔탈피 변화가 양(positive)이 된다. 또 응축 가능한 기체의 경우에는 condensation 엔탈피 변화가 음(negative)이고 매우 크므로 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소함을 보여준다.

기체의 확산은 온도의존성은 열적으로 활성화된 과정으로 고려되는 막을 통한 기체분자의 운동과 같은 관계의 Arrhenius 식의 형태로 표현될 수 있다[5].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \tag{7}$$

여기서 D_0 는 pre exponential factor이고 E_D 는 확산 활성화에너지이다. 활성화에너지부분은 기체의 질량보다는 크기에 온도영향을 줌으로써 기체 투과 특성에 영향을 준다. 확산은 용해도와 투과도에 비교하여 온도에 매우 민감한 매개변수이다.

확산 계수와 용해도 계수의 온도의존성에 관한 식을 합치면 기체 투과도의 온도의존성의 식은 다음과 같다[8].

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \tag{8}$$

여기서 P_0 는 pre exponential factor이고 E_P 는 E_D 와 ΔH_S 의 합으로 표현되는 투과 활성화에너지이다. 일반적으로 온도가 증가함에 따라 투과도는 증가한다. 예외적으로 고분자의 유리전이온도 근처에서는 반대의 경향을 보일 수도 있다. 즉 고분자막의 상태에 따라서 투과특성이 바뀔 수도 있다는 것을 보여준다.

3. 막의 기체 투과 특성 데이터

본 연구에서는 기체 투과 특성 예측을 위한 식을 개발하기 위해 기존 발표된 논문 등의 여러 문헌을 조사하여 기체 투과 특성 데이터를 수집하였다. 이 획득한 데이터를 신뢰도 확인 후 막의 기체 투과 특성 예측식 개발에 이용하였다.

3-1. 여러기체의 solubility, diffusivity, permeability 데이터

흡착 실험 데이터와 확산 실험 데이터는 분리막을 polydimethylsiloxane (PDMS)로 사용하여 25 °C~65 °C의 온도범위 내에서 Cl₂, O₂, N₂, H₂를 2 bar의 압력에서 측정된 데이터이고 투과도 실험 데이터는 분리막을 polydimethyl siloxane(PDMS)와 cross linked(γ -radiated) PDMS를 사용하여 25 °C~120 °C의 온도범위 내에서 Cl₂, O₂, N₂, H₂를 2 bar의 압력에서 측정된 데이터와 분리막을 polytetrafluoroethylene

Table 2. Some physical and thermodynamic data for selected gas component

Gas	Kinetic diameter L-J, $\sigma(\text{\AA})$	Critical Temperature, $T_C(\text{K})$	Critical Pressure, $P_C(\text{bar})$	Molecular weight, MW (g/mol)	L-J Minimum Potential Energy, ϵ/k (K)
H ₂	2.827	33.0	12.9	2.016	59.7
O ₂	3.467	154.6	50.4	31.999	106.7
N ₂	3.798	126.2	33.9	28.013	71.4
Cl ₂	4.217	416.9	79.8	70.906	316.0

(PTFE)를 사용하여 온도는 30 °C~200 °C의 범위에서 Cl₂, O₂, N₂, H₂를 2 bar의 압력에서 측정된 데이터이다[10].

또 다른 투과도 실험 데이터는 분리막을 PTFE-X를 사용하여 온도는 30 °C~100 °C의 범위에서 Cl₂, O₂, N₂, H₂를 2 bar의 압력에서 측정된 데이터이다. PTFE-X(perfluorinated co-polymer)는 정확한 구조는 알 수 없지만 TFE(tetrafluoroethylene)를 cyclic perfluorinated monomer와 함께 co-polymerize 한 것이다[11].

3-2. 투과 기체의 물성 데이터 및 열역학 데이터

투과 기체들의 물성 데이터를 문헌에서 찾아보면 Table 2와 같은 데 투과 기체 분자의 L-J kinetic diameter와 L-J minimum potential energy 등을 본 연구에서 투과 특성에 고려된 중요한 요소들이다[7].

3-3. 막의 기체 투과 특성의 경향

기체의 용해도, 확산도 및 투과도의 온도 의존성은 열적으로 활성화된 과정으로 고려되는 막을 통한 기체 분자의 운동과 같은 관계인 Arrhenius식의 형태로 해석된다. 또 투과 기체의 Arrhenius식의 형태인 식 (5), (7), (8)에서 온도와 무관한 투과기체의 Pre exponential factor들인 S₀, D₀, P₀와 ΔH_S, E_D, E_P 등의 엔탈피 변화와 활성화 에너지들은 각각의 실험데이터를 regression하여 구하여 보았다.

4. 막의 기체 투과 특성 예측식과 parameter 결정

4-1. 기체 투과 특성 예측식 결정

기체의 용해도, 확산도 및 투과도의 온도에 의존하지 않는 S₀, D₀, P₀와 ΔH_S, E_D, E_P 등을 투과 기체의 물성과 열역학적 성질을 이용하여 관계식을 유도할 수 있다. 여기서는 투과기체의 L-J kinetic diameter, σ(Å)와 L-J minimum potential energy, ε/k(=ε*, K)를 투과 기체의 S₀, D₀, P₀, ΔH_S, E_D, E_P와의 관계로 특성을 예측할 수 있도록 하였다. S는 S₀를 σ의 1차식으로 ΔH_S/R을 ε*의 3차식 형태인 식으로 결정하였고, D는 D₀를 σ의 2차식으로 E_D/R은 S와 마찬가지로 ε*의 3차식 형태로 결정하여 parameter를 구하려고 했다. 수식으로 표현하면 S 예측식의 형태는 식 (9)와 같다

$$S = (a_{S0} + a_{S1}\sigma) \exp\left(-\frac{(b_{S0} + b_{S1}\epsilon^* + b_{S2}\epsilon^{*2} + b_{S3}\epsilon^{*3})}{T}\right) \quad (9)$$

D 예측식의 형태는 식 (10)과 같다.

$$D = (a_{D0} + a_{D1}\sigma + a_{D2}\sigma^2) \exp\left(-\frac{(b_{D0} + b_{D1}\epsilon^* + b_{D2}\epsilon^{*2} + b_{D3}\epsilon^{*3})}{T}\right) \quad (10)$$

식 (9)와 식 (10)의 실험데이터와 예측값을 비교해보면 AAD (average absolute percent deviation)가 각각 1.223%, 3.706%로 오차가 아주 작게 나오는 것을 알 수 있다. 이것을 바탕으로 삼아 P는 S와 D의 곱의 형태로 이루어지기 때문에 P₀는 σ의 3차식으로 ΔE_P/R을 ε*의 3차식 형태인 식으로 결정하였다. P 예측식의 형태는 식 (11)과 같다.

$$P = (a_{P0} + a_{P1}\sigma + a_{P2}\sigma^2 + a_{P3}\sigma^3) \exp\left(-\frac{(b_{P0} + b_{P1}\epsilon^* + b_{P2}\epsilon^{*2} + b_{P3}\epsilon^{*3})}{T}\right) \quad (11)$$

또 다른 형태의 예측식의 형태로 구성하여 비교해 보았다. Reduced temperature T*를 식 (12)와 같이 정의하고 T*를 활용한 예측식을 만들었다.

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad (12)$$

S 예측식은 식 (13)과 같다.

$$S = (a_{S0} + a_{S1}\sigma) \exp\left(-\left(b_{S0} + b_{S0}\frac{1}{T^*} + b_{S2}\left(\frac{1}{T^*}\right)^2 + b_{S3}\left(\frac{1}{T^*}\right)^3\right)\right) \quad (13)$$

D 예측식은 식 (14)와 같다.

$$D = (a_{D0} + a_{D1}\sigma + a_{D2}\sigma^2) \exp\left(-\left(b_{D0} + b_{D1}\frac{1}{T^*} + b_{D2}\left(\frac{1}{T^*}\right)^2 + b_{D3}\left(\frac{1}{T^*}\right)^3\right)\right) \quad (14)$$

마지막으로 P 예측식은 식 (15)와 같다.

$$P = (a_{P0} + a_{P1}\sigma + a_{P2}\sigma^2 + a_{P3}\sigma^3) \exp\left(-\left(b_{P0} + b_{P1}\frac{1}{T^*} + b_{P2}\left(\frac{1}{T^*}\right)^2 + b_{P3}\left(\frac{1}{T^*}\right)^3\right)\right) \quad (15)$$

식 (9)~(11)의 예측식을 A 예측식, 식 (13)~(15)의 예측식을 B 예측식이라고 한다.

4-2. 기체 투과 특성 예측식의 parameter 결정

기체 투과 특성 예측식의 parameter를 결정하기 위해서 각각의 분리막에 대해서 σ, ε*, T, T* 등의 기체의 열역학적 특성값 데이터로 levenberg-marquardt algorithm을 활용하여 최적의 parameter를 계산하였다. 식 (16)과 같은 목적함수를 사용하였는데 목적함수를 최소화 할 수 있는 optimum parameter를 구한 후 AAD를 확인하였다. AAD를 표현하는 식은 아래 식 (17)과 같다.

$$OF = \sum(\exp_i - \text{pred}_i)^2 \quad (16)$$

$$AAD = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{\exp_i - \text{pred}_i}{\exp_i} \right| \times 100\% \quad (17)$$

4-2-1. 용해도(solubility) parameter

Standard PDMS 막의 용해도의 A 예측식 optimized parameter는 Table 3과 같고 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 2에서와 같이 나타난다.

Standard PDMS 막의 용해도의 B 예측식 optimized parameter는 Table 4와 같고 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 3에서와 같이 나타난다.

4-2-2. 확산도(diffusivity) parameter

Standard PDMS 막의 확산도의 A 예측식 optimized parameter는

Table 3. Optimized solubility parameter in standard PDMS membrane - A

a _{S0}	a _{S1}	b _{S0}	b _{S1}	b _{S2}	b _{S3}
0.16351×10 ¹	-0.35157×10 ⁰				
		0.48253×10 ⁴	-0.12607×10 ⁴	0.98294×10 ⁰	-0.20418×10 ⁻²

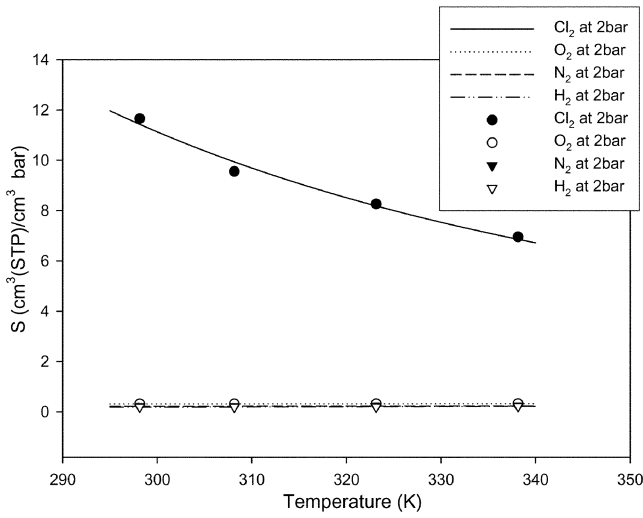


Fig. 2. Experimental and predicted solubility in standard PDMS membrane - A.

Table 4. Optimized solubility parameter in standard PDMS membrane - B

a_{s0}	a_{s1}		
-0.33201×10^0	0.43160×10^0		
b_{s0}	b_{s1}	b_{s2}	b_{s3}
0.38702×10^1	-0.10559×10^2	0.82276×10^1	-0.33286×10^1

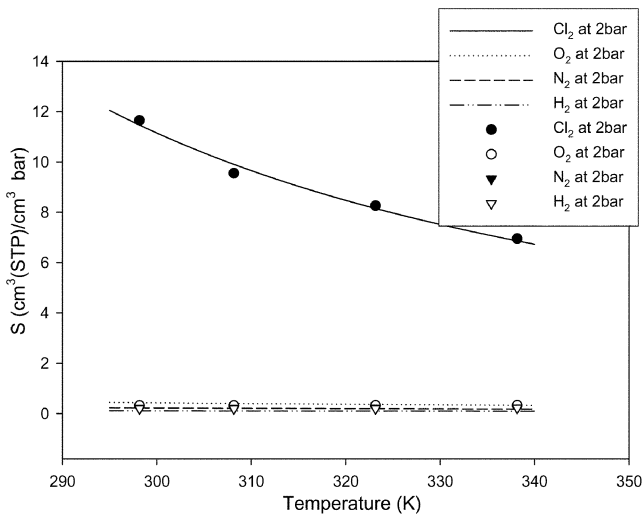


Fig. 3. Experimental and predicted solubility in standard PDMS membrane - B.

Table 5. Optimized diffusivity parameter in standard PDMS membrane - A

a_{D0}	a_{D1}	a_{D2}		
0.21341×10^4	-0.10399×10^4	0.12680×10^3		
b_{D0}	b_{D1}	b_{D2}	b_{D3}	
0.10555×10^5	-0.26963×10^3	0.21802×10^1	-0.45199×10^{-2}	

Table 5와 같이 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 4에서와 같이 나타난다.

Standard PDMS 막의 확산도의 B 예측식 optimized parameter는 Table 6과 같이 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 5에서와 같이

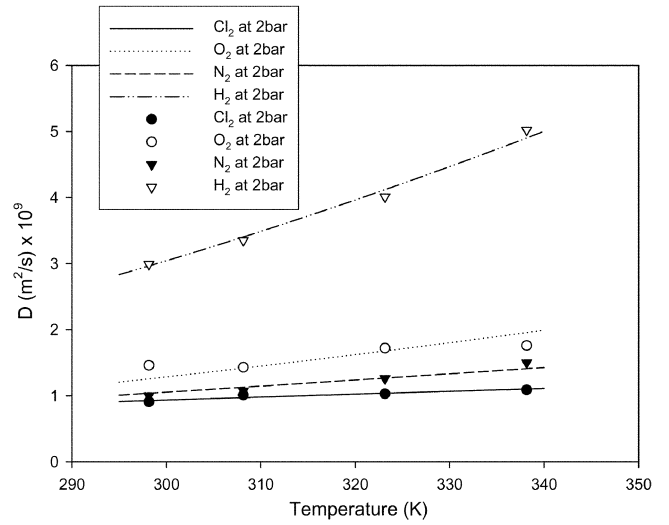


Fig. 4. Experimental and predicted diffusivity in standard PDMS membrane - A.

Table 6. Optimized diffusivity parameter in standard PDMS membrane - B

a_{D0}	a_{D1}	a_{D2}		
-0.33255×10^{-2}	0.27076×10^{-2}	-0.45506×10^1		
b_{D0}	b_{D1}	b_{D2}	b_{D3}	
-0.68149×10^1	0.62881×10^{-2}	-0.13854×10^{-3}	0.71951×10^{-2}	

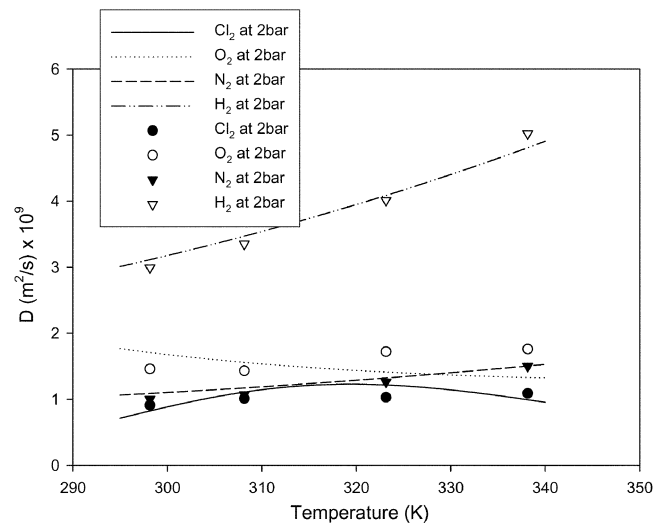


Fig. 5. Experimental and predicted diffusivity in standard PDMS membrane - B.

나타난다.

4-2-3. 투과도(permeability) parameter

첫 번째로 standard PDMS 막의 투과도의 A 예측식 optimized parameter는 Table 7과 같이 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 6에서와 같이 나타난다.

Standard PDMS 막의 투과도의 B 예측식 optimized parameter는 Table 8과 같이 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 7에서와 같이 나타난다.

두 번째로 γ -radiated PDMS 막의 투과도의 A 예측식 optimized

Table 7. Optimized permeability parameter in standard PDMS membrane - A

a_{p0}	a_{p1}	a_{p2}	a_{p3}
0.14451×10^5	-0.11596×10^5	0.31215×10^4	-0.24849×10^3
b_{p0}	b_{p1}	b_{p2}	b_{p3}
0.43280×10^4	-0.78939×10^2	0.59313×10^0	-0.12548×10^{-2}

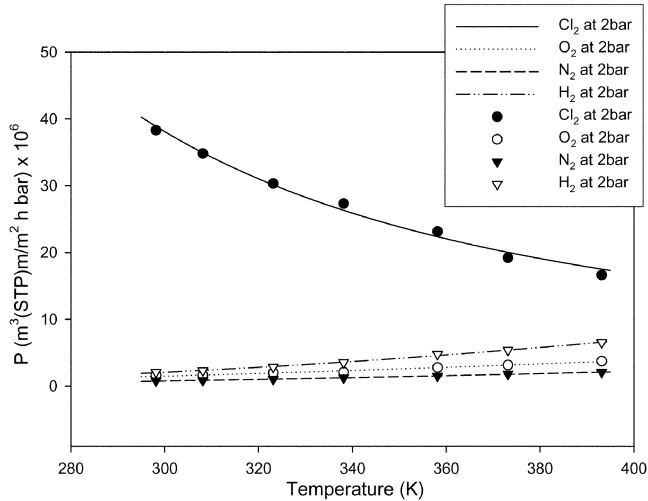


Fig. 6. Experimental and predicted permeability in standard PDMS membrane - A.

Table 8. Optimized permeability parameter in standard PDMS membrane - B

a_{p0}	a_{p1}	a_{p2}	a_{p3}
-0.13092×10^5	0.11788×10^5	-0.35082×10^4	0.34547×10^3
b_{p0}	b_{p1}	b_{p2}	b_{p3}
-0.64348×10^1	0.35797×10^2	-0.45200×10^2	0.17274×10^2

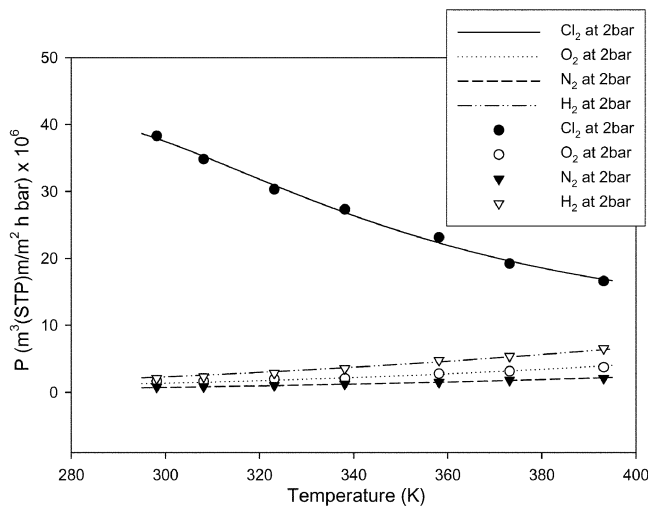


Fig. 7. Experimental and predicted permeability in standard PDMS membrane - B.

parameter는 Table 9와 같고 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 8에서와 같이 나타난다.

γ -radiated PDMS 막의 투과도의 B 예측식 optimized parameter는 Table 10과 같고 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 9에서와 같이 나타난다.

Table 9. Optimized permeability parameter in γ -radiated PDMS membrane - A

a_{p0}	a_{p1}	a_{p2}	a_{p3}
0.12280×10^5	-0.10062×10^5	0.27433×10^4	-0.24849×10^3
b_{p0}	b_{p1}	b_{p2}	b_{p3}
0.39742×10^4	-0.57619×10^2	0.36446×10^0	-0.74065×10^{-3}

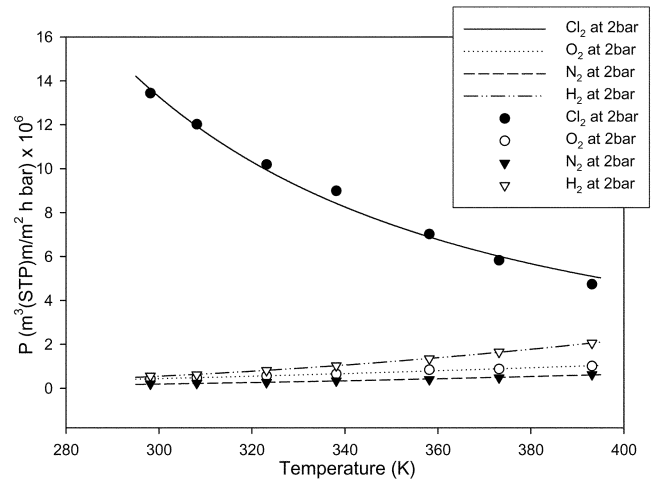


Fig. 8. Experimental and predicted permeability in γ -radiated PDMS membrane - A.

Table 10. Optimized permeability parameter in γ -radiated PDMS membrane - B

a_{p0}	a_{p1}	a_{p2}	a_{p3}
-0.12212×10^5	0.10984×10^5	-0.32651×10^4	0.32115×10^3
b_{p0}	b_{p1}	b_{p2}	b_{p3}
-0.58680×10^1	0.40229×10^2	-0.52190×10^2	0.20251×10^2

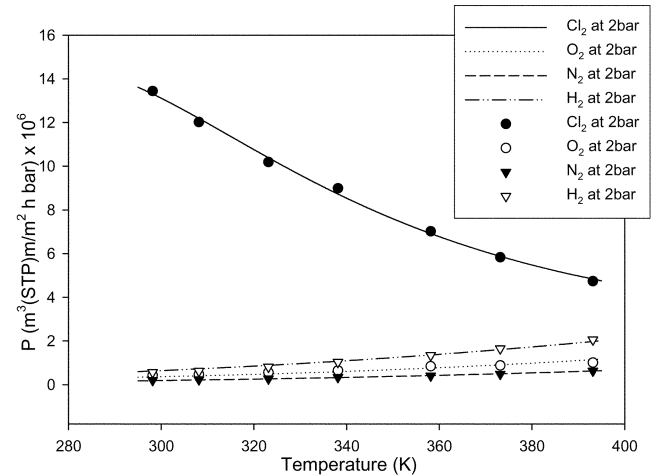


Fig. 9. Experimental and predicted permeability in γ -radiated PDMS membrane - B.

세 번째로 PTFE 막의 투과도의 A 예측식 optimized parameter는 Table 11과 같고 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 10에서와 같이 나타난다.

PTFE 막의 투과도의 B 예측식 optimized parameter는 Table 12와 같고 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 11에서와 같이 나타난다.

마지막으로 PTFE-X 막의 투과도의 A 예측식 optimized parameter는

Table 11. Optimized permeability parameter in PTFE membrane - A

a_{p0}	a_{p1}	a_{p2}	a_{p3}
0.20634×10^7	-0.18807×10^7	0.56704×10^6	-0.55948×10^5
b_{p0}	b_{p1}	b_{p2}	b_{p3}
-0.10579×10^5	0.39803×10^3	-0.31568×10^1	0.64512×10^{-2}

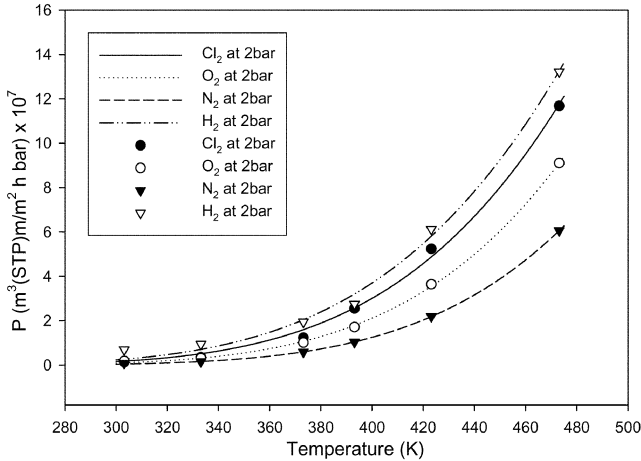


Fig. 10. Experimental and predicted permeability in PTFE membrane - A.

Table 12. Optimized permeability parameter in PTFE membrane - B

a_{p0}	a_{p1}	a_{p2}	a_{p3}
-0.20899×10^3	0.18923×10^3	-0.56655×10^2	0.56135×10^1
b_{p0}	b_{p1}	b_{p2}	b_{p3}
-0.23546×10^2	0.86286×10^2	-0.12395×10^3	0.65946×10^2

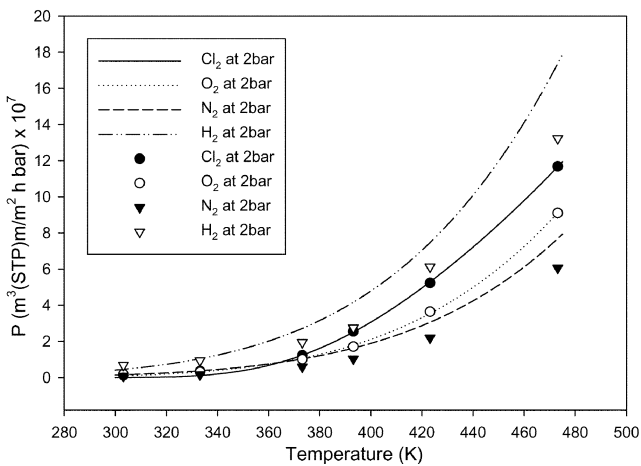


Fig. 11. Experimental and predicted permeability in PTFE membrane - B.

Table 13과 같고 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 12에서와 같이 나타난다.

PTFE-X 막의 투과도의 B 예측식 optimized parameter는 Table 14와 같고 실험데이터와 예측값의 비교는 Fig. 13에서와 같이 나타난다.

4-3. 실험데이터와 예측값의 AAD와 신뢰도 확인

실험데이터와 A 예측식으로 구한 값의 AAD를 살펴보면 Table 15와 같고 B 예측식으로 구한 값의 AAD는 Table 16과 같다. AAD를 확인한 결과 A 예측식은 5% 이내로 아주 잘 맞는다는 것을 보

Table 13. Optimized permeability parameter in PTFE-X membrane - A

a_{p0}	a_{p1}	a_{p2}	a_{p3}
0.38876×10^4	-0.30954×10^4	0.81978×10^3	-0.72108×10^2
b_{p0}	b_{p1}	b_{p2}	b_{p3}
0.14877×10^4	-0.14331×10^2	0.55540×10^{-1}	-0.62262×10^{-4}

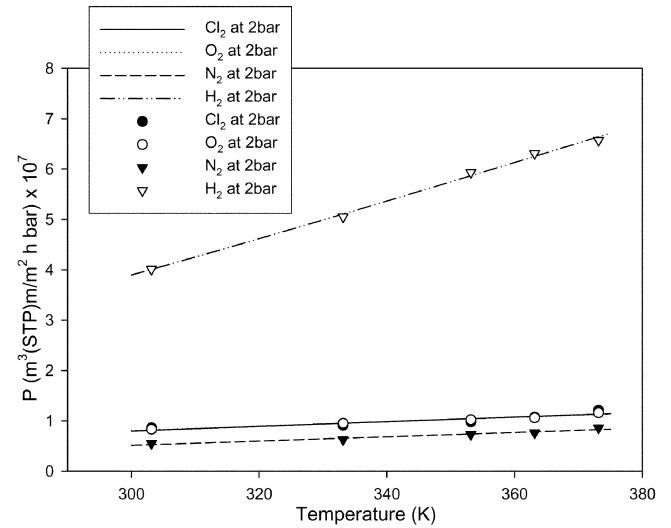


Fig. 12. Experimental and predicted permeability in PTFE-X membrane - A.

Table 14. Optimized permeability parameter in PTFE-X membrane - B

a_{p0}	a_{p1}	a_{p2}	a_{p3}
-0.37105×10^4	0.33382×10^4	-0.98812×10^3	0.96515×10^2
b_{p0}	b_{p1}	b_{p2}	b_{p3}
-0.25089×10^1	0.22648×10^2	-0.29445×10^2	0.12897×10^2

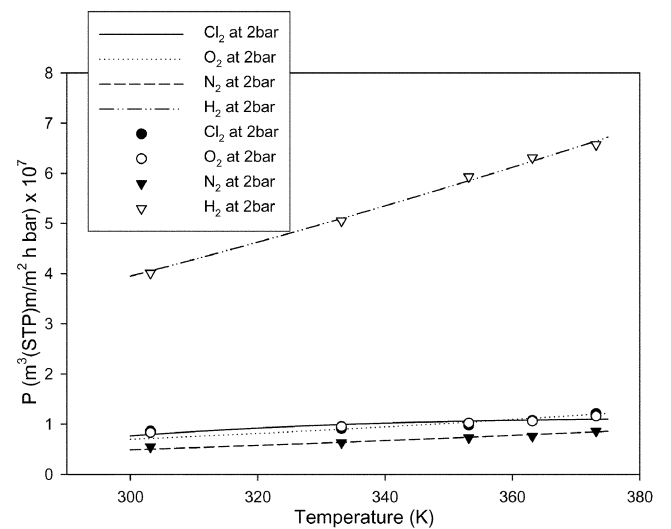


Fig. 13. Experimental and predicted permeability in PTFE-X membrane - B.

여준다. 그러나 B 예측식은 AAD가 5% 이상을 보이는 경우가 있는데 이는 A 식은 변수가 3개인 반면 B 예측식은 변수를 2개로 줄인 경우이므로 오차가 큰 경우가 생긴다. 하지만 식이 더욱 간단하므로 B 예측식도 활용이 가능하다.

Table 15. Comparison between experimental and predicted (AAD) - A

S in standard PDMS	D in standard PDMS	P in standard PDMS
1.223%	3.706%	2.631%
P in γ -radiated PDMS	P in PTFE	P in PTFE-X
2.703%	4.043%	2.719%

Table 16. Comparison between experimental and predicted (AAD) - B

S in standard PDMS	D in standard PDMS	P in standard PDMS
10.075%	9.378%	4.547%
P in γ -radiated PDMS	P in PTFE	P in PTFE-X
5.990%	10.990%	4.392%

5. 결 론

기체 분리막을 생산하여 실 공정에 사용하기 위해서는 원하는 투과 특성을 만족하여야 하므로 본 연구에서는 기체의 용해도, 확산도 및 투과도의 온도에 의존하지 않는 S_0 , D_0 , P_0 와 ΔH_S , E_D , E_P 등을 투과 기체의 물성과 열역학적 성질을 이용하여 관계식을 유도하여 투과 기체의 L-J kinetic diameter, $\sigma(\text{\AA})$ 와 L-J minimum potential Energy, $\epsilon/k(= \epsilon^*, K)$ 를 투과기체의 S_0 , D_0 , P_0 , ΔH_S , E_D , E_P 와의 관계로 특성을 예측할 수 있도록 하였다. S는 S_0 를 σ 의 1차식으로 $\Delta H_S/R$ 를 ϵ^* 의 3차식 형태인 식으로 결정하였고, D는 D_0 를 σ 의 2차식으로 E_D/R 는 S와 마찬가지로 ϵ^* 의 3차식 형태로 결정하여 parameter를 구하려고 했다. 또 다른 형태의 예측식의 형태로 구성하여 비교해 보았다. Reduced temperature T^* 를 정의하고 T^* 를 활용한 예측식을 만들었다. 기체투과 특성 예측식의 parameter를 결정하기 위해서 각각의 분리막에 대해서 σ , ϵ^* , T, T^* 등의 기체의 열역학적 특성값 데이터로 levenberg-marquardt algorithm을 활용하여 최적의 parameter를 계산하여 목적함수를 최소화 할 수 있는 optimum parameter를 구하였다. 열역학적 특성값을 이용하여 예측 모델식을 개발하였고 기체투과 flux 예측식이 3% 내외로 아주 잘 맞는다는 것을 보여주었다. 또한 이러한 고분자 분리막을 이용한 열역학적 예측식의 개발은 지금까지 시도된바 없는 열역적 물성값을 이용한 모델링이라 더욱 가치가 있다 하겠다. 이를 이용한 분리막을 이용한 기체분리 공정 설계 및 공정최적화 및 효율적인 공정운영이 가능 하다 하겠다. 아울러 고분자의 고유 특성과 다양한 투과 기체특성의 연관성이 본 연구에서 이루어진 모델식과의 접목으로 막의 특성값과 투과기체의 특성값으로 일반 예측 모델식(general model equation)이 개발되어 기체 분리 공정에서 효율적으로 사용할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology," Kluwer Academic Publishers(1991).

- Alexander Stern, S., "Polymers for Gas Separations: The Next Decade," *J. Membrane Science*, **94**(1), 1-65(1994).
- Soltanieh, M. and Gill, W. N., "Review of Reverse Osmosis Membranes and Transport Models," *Chemical Engineering Communications*, **12**(4-6), 279-363(1981).
- Stannett, V., "The Transport of Gases in Synthetic Polymeric Membrane - an Historic Perspective," *J. Membrane Science*, **3**(2), 97-115(1978).
- Kesting, R. E. and Fritzsche, A. K., "Polymeric Gas Separation Membrane," John Wiley & Sons, Inc.(1993).
- Ghosal, K. and Freeman, B. D., "Gas Separation using Polymer Membranes : An Overview," *Polymer for Advanced Technologies*, **5**(11), 673-697(1994).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., "The Properties of Gases and Liquids," McGraw-Hill Book Co.(1988).
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E. G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria," *Pren-tice Hall*(1999).
- Koros, W. J. and Chern, R. T., "Separation of Gaseous Mixture using Polymer Membranes," Handbook of Separation Process Technology, edit. R. W. Rousseau(1987).
- Hägg, M.-B., "Membrane Purification of Cl_2 gas I. Permeabilities as a Function of Temperature for Cl_2 , O_2 , N_2 , H_2 in two Types of PDMS Membranes," *J. Membrane Science*, **170**(2), 173-190(2000).
- Hägg, M.-B., "Membrane Purification of Cl_2 gas II. Permeabilities as Function of Temperature for Cl_2 , O_2 , N_2 , H_2 and HCl in Perfluorinated, Glass and Carbon Molecular Sieve Membranes," *J. Membrane Science*, **177**(1-2), 109-128(2000).
- Hägg, M.-B., "Purification of Chlorine Gas with Membranes - an Integrated Process Solution for Magnesium Production," *Separation and Purification Technology*, **21**(3), 261-278(2000).
- Patil, G. S., Bora, M. and Dutta, N. N., "Empirical Correlations for Prediction of Permeability of Gases/liquids Through Polymers," *J. Membrane Science*, **101**(1-2), 145-152(1995).
- Cho, Y.-K., Han, K. and Lee, K.-H., "Separation of CO_2 by Modified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Membranes at High Temperature," *J. Membrane Science*, **104**(3), 219-230(1995).
- Lin, W.-H. and Chung, T.-S., "Gas permeability, Diffusivity, Solubility, and Aging Characteristics of 6FDA-durene Polyimide Membranes," *J. Membrane Science*, **186**(2), 183-193(2001).
- Yampolskii, Y., Shishatskii, S., Alentiev, A. and Loza, K., "Correlations with and Prediction of Activation Energies of Gas Permeation and Diffusion In Glassy Polymers," *J. Membrane Science*, **148**(1), 59-69(1998).
- Hwang, Y.-D., Shin, H.-Y., Kwak, H. and Bae, S.-Y., "Selectivity and Permeability Characteristics of Pure CO_2 and N_2 Gases through Plasma Treated Polystyrene Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(6), 588-596(2006).