

석유화학공업에서의 투과증발막의 응용

남 상 용[†]

경상대학교 고분자공학과, 공학연구원, i-큐브 소재·부품 인력양성사업단
(2007년 1월 11일 접수, 2007년 2월 22일 채택)

Application of Pervaporation Membrane Process in Petrochemical Industry

Sang Yong Nam[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, i-Cube Center,
Gyeongsang National University, Jinju 600-701, Korea
(Received January 11, 2007, Accepted February 22, 2007)

요 약: 분리막을 이용한 투과증발공정은 에너지 소모가 적고 설치비와 운영비면에서 우수한 효과를 볼 수 있기 때문에 증류공정을 대신할 수 있는 공정으로 주목받고 있다. 특히 석유화학공정은 공정 중에 에너지 소모가 크고, 많은 화합물들이 공비혼합물을 이루고, 새로운 공정을 설치하기 위해서는 작은 공간을 필요로 하기 때문에 투과증발공정은 증류공정을 대체할 수 있는 매우 유력한 후보이다. 벤젠/시클로헥산을 포함하는 방향족 화합물의 분리, 올레핀/파라핀 분리, 자일렌 이성질체의 분리, 반응성 단량체의 회수, 가솔린으로부터 황 화합물의 제거 등에 투과증발공정을 응용하는 많은 연구가 이루어졌으며, 상용화가 되고 있다.

Abstract: Pervaporation process using membrane is newly emerging energy saving and cost effect process instead of distillation process. Especially, in petrochemical industry, pervaporation process is a strong candidate to substitute the conventional energy consuming processes because that petrochemical industry has much energy consuming separation processes, many azeotrope mixtures to separate and needs to compact space to install new process units. Aromatic/aliphatic separation including benzene/cyclohexane mixture, olefin/paraffin separation, xylene isomer separation, reactive monomer recovery and sulfur compound removal from gasoline have been investigated for the application of pervaporation membrane process by many researchers and are under commercializing.

Keywords: pervaporation, petrochemical, energy-saving, membrane, separation

1. 서 론

최근 산업적으로 환경적으로 에너지 문제와 환경적인 문제가 국가 전체적으로 큰 이슈화가 되고, 전세계적으로 공통적인 관심사가 되면서 기존의 화학공정을 대신할 수 있는 새로운 공정에의 관심이 높아지고 있으며, 특히 에너지적인 측면에서 신재생에너지의 개발과 발견과 더불어서 에너지 소모가 적은 공정의 개발이 요구되고 있다. 특히 이중에서 분리막을 이용한 공정은 분리에 상변화가 수반되지 않으며, 에너지 소모가 기

존의 증류와 같은 분리방법과 비교하여 확연히 적은 장점 때문에 하수처리, 오수처리, 정수처리 분야에서 널리 사용이 되고 있으며, 특히 해수담수화 분야에서는 증발법이 차지하여 온 시장을 대체하고 있는 실정이다. 또한, 공업용수 처리와 폐수 재활용 분야에 분리막이 널리 사용이 되면서 zero-emission 공정에의 가능성을 분리막 공정이 가능하게 해주며, 지속가능형 사회와 산업으로의 발전에 큰 몫을 기여하고 있는 실정이다. 그 외에도 분리막은 다양한 재질의 상업화된 분리막 소재의 개발에 의해 식품공업의 분리농축, 화학공업의 분리, 정제, 산소부화 등의 기체분리 및 인공신장에 의한 혈액 투석에 이르기까지 광범위하게 응용되고 있다.

[†]주저자(e-mail : walden@gnu.ac.kr)

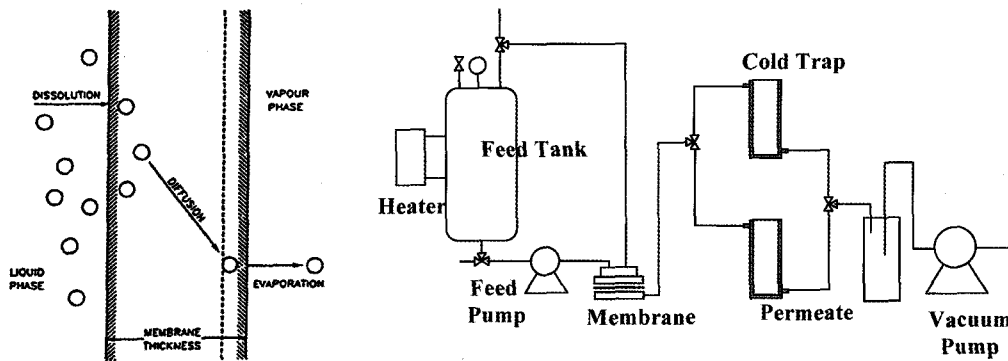


Fig. 1. Solution-diffusion mechanism of Pervaporation and schematic diagram of pervaporation apparatus.

막분리 산업은 1960년도 UC Berkeley의 Loeb과 Sourirajan이 셀룰로오스 아세테이트를 이용해 비대칭성 막을 개발한 이래로 현재까지 급속도로 성장하고 있다. 현재까지 일반 산업체에 주로 적용되는 막분리 공정으로는 역삼투(reverse osmosis) 공정, 한외여과(ultrafiltration) 공정, 정밀여과(microfiltration) 공정이며 이외에도 현재 상업화된 막분리 공정은 투석(dialysis), 기체 분리(gas separation), 투과증발(pervaporation) 공정 등이라 할 수 있다.

이 중 역삼투 공정, 한외여과 공정, 정밀여과 공정은 다공성 막을 사용하는 공정으로서, 막의 상부와 하부에 작용하는 압력의 차이에 의하여 추진력을 얻게 되며, 주로 분리막의 기공의 크기와 기공도에 따라서 선택적인 분리가 일어나는 공정이다. 특히 역삼투공정은 폴리이미드의 계면중합에 의하여 형성되는 매우 얇은 두께의 활성층에 의하여 분리가 일어나며, 주로 해수담수화와 음용수의 정수에 응용이 되고 있다. 기체분리 공정과 투과증발공정은 막표면에서 일어나는 액체 또는 기체의 흡착(또는 흡수)과 분리막을 통한 액체나 기체분자의 확산으로 그 투과거동을 설명하고 있다. 이러한 투과거동을 용해-확산(solution-diffusion) 거동이라고 한다. 가스투과막과 투과증발막의 선택적인 거동은 용해과정에서의 가스나 액체 혼합물의 분리막에의 선택적인 흡착과 분리막을 통하여 일어나는 확산과정에서의 확산계수 차이에 의하여 나타나며, 전체적인 투과선택도는 용해선택도와 확산선택도의 곱으로 표현하고 있다. 특히 투과증발 분리는 투과(permeation)와 증발(evaporation)이 막분리 공정에서 동시에 일어나면서, 분리막 공정에서 유일하게 상변화가 일어나는 공정이다. 그렇지만 투과증발 공정의 경우에는 이러한 상변화로 인하여 에너지 소모 측면에서 불리함이 있음에도 불구하고

고 다양한 응용분야에서 적용이 되고 있다. 본 논문에서는 투과증발 공정이 에너지 소모가 많고, 다양한 혼합물이 존재하는 석유화학 공정에서 적용되는 사례를 중심으로 소개하고, 그 발전방향을 나타내고자 한다.

2. 투과증발법

투과증발(pervaporation)이라는 용어는 1917년에 P. A. Kober에 의하여 최초로 제안이 된 용어이다. 1917년 P. A. Kober는 collodion bag 내의 용액에 대한 자신의 견해를 나타내었다. 이는 실험에 사용한 collodion bag이 완전히 닫힌계 입에도 불구하고, 용액이 공기 중으로 빠져 증발하는 현상이 나타난다는 것이었다. Kober는 처음에는 collodion 백 내의 용액이 완전히 밀봉된 백 즉, 분리막을 통해 증발할 수 있는 현상에 대해 연구하고자 하지는 않았지만, 적당한 조건하에서 막을 통해 분리가 일어나고, 이러한 분리는 쉽지 않은 일이라고 보고하였다. 그러나 그는 이러한 현상을 고찰한 후에 분리막을 통하여 액체가 증발하는 현상을 이용하여 혼합 용액의 분리막을 이용하여 분리하는 것을 처음으로 현실화하였다. 이때 “evaporation”과 “erstillatuin”라는 용어를 제안하였고, 처음으로 쓰인 이 용어는 오늘날 액체 혼합물의 구성 성분 중 하나가 텐스한 분리막을 통해서 선택적으로 투과되는 현상과, 투과되는 화합물은 분리막을 지날 때 기체와 같은 상태로 확산되면서 분리막을 투과하고, 분리막을 투과한 후에는 낮은 압력으로 인하여 증발되어 기화된 후에, 낮은 온도의 냉각 시스템을 통하여 용액의 형태로 응축되어 원상태로 복구된다는 투과증발의 일반적인 과정을 설명하는 용어로 사용되어지게 되었다. Fig. 1에 투과증발 공정의 투과거동을 설명하는 메커니즘과 투과증발공정에 사용

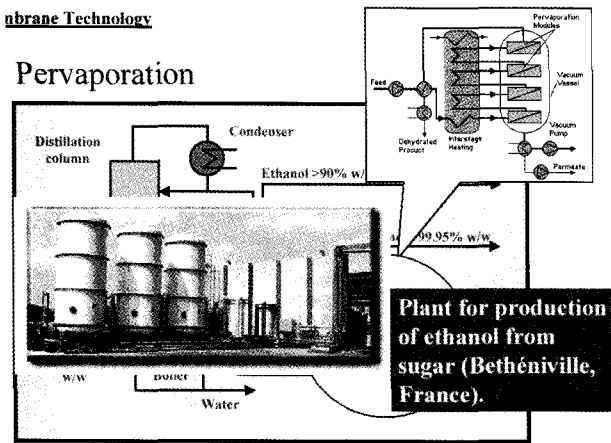


Fig. 2. Plant for the production of bioethanol from sugar in Bethenville, France.

되는 장치의 개략도를 나타내었다.

투과증발 공정은 그 후에 주로 실험실적인 연구에서 유기화합물의 선택적인 분리에 대한 결과들이 발표가 되었으나, 상업적으로는 크게 주목을 받지 못하였다. 이러한 투과증발공정이 상업적으로 주목을 받게 된 것은 에탄올의 탈수에 투과증발공정이 적용되면서부터이다. 투과증발은 전술한바와 같이 가스분리막과 같은 용해-확산의 투과거동으로 그 선택적인 분리가 설명이 된다. 이러한 특성을 바탕으로 투과증발법은 액체수용액으로부터 물을 선택적으로 분리하는 데 매우 유리한 공정으로 사용이 될 수 있으며, 특히 대부분의 알코올 수용액의 경우에 물과 알코올이 공비혼합물을 이루기 때문에 일반적인 증류방법으로는 분리가 어려운 단점이 있다. 주로 PVA, cellulose acetate, poly(acrylic acid), chitosan, polyacrylonitrile 등이 알코올 수용액으로부터 물을 선택적으로 제거하는 데 사용되는 투과증발막의 재료로 연구가 되었으며, 이 중에서 현재까지 PVA를 바탕으로 다양한 가교방법을 사용하여 투과증발막의 친수성과 소수성을 적절하게 조절한 막이 상용화되어 사용이 되고 있다. 이러한 연구의 결과로 1982년 전까지는 산업적 수준에서 유기용매로부터 물을 제거하는데 쓰이는 투과증발막은 효과적이지 못하다가, GFT라는 작은 독일회사에 의해 개발되고 시장에 등장하게 되었고, 현재는 독일의 Sulzer Chemtech에서 지속적으로 시장을 넓히고 있는 실정이다. 투과증발막을 이용한 에탄올의 탈수는 1983년에 처음으로 브라질에서 azeotropic ethanol의 탈수화를 위하여 공정이 가동되기 시작하였고, 용량 1200 liter/day의 무수화 에탄올이 개발

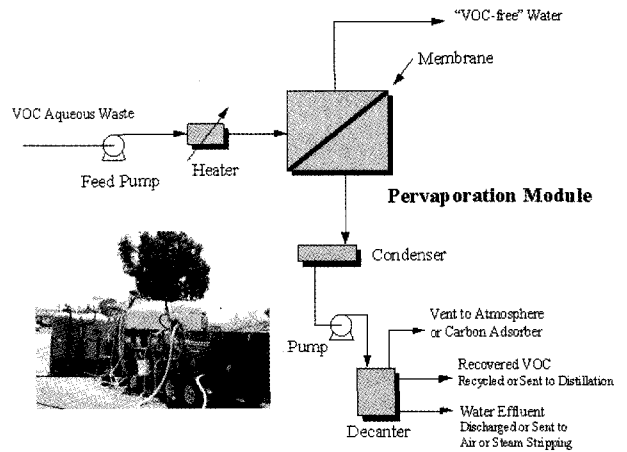


Fig. 3. Volatile organic compound removal process from underground water using pervaporation.

되었다. 브라질은 이러한 무수에탄올을 이용하여 자동차연료로 사용하기 시작하였으며, 전 세계 바이오연료 적용의 시초라고 할 수 있다. 또한 최근 들어서 교토의 정서에 의한 전 세계 이산화탄소 배출량의 규제로 인하여, 바이오연료를 사용하는 경우에는 이산화탄소 배출량 규제에서 제외되는 점이 대두되어, 발효공정을 통하여 제조한 바이오에탄올 등의 바이오연료를 가솔린에 첨가하여 사용하는 국가가 늘어나면서, 다시 투과증발 공정을 이용한 바이오에탄올 등의 농축공정이 주목받고 있는 실정이다. Fig. 2에 프랑스에 설치된 사탕수수로부터 에탄올을 생산하여 농축하는 공정의 사진을 나타내었다.

투과증발막의 또 다른 응용분야는 수용액으로부터 물을 선택적으로 분리하는 방법의 반대개념인 물속에 존재하는 소량의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound, VOC)을 선택적으로 제거하는 방법이다. 이러한 휘발성유기화합물들은 주로 소수성인 분리막 재질에 선택적인 흡착이 매우 우수하기 때문에 주로 실리콘계의 고분자가 휘발성 유기화합물의 분리에 유용하게 사용이 된다. Fig. 3에 지하수로부터 휘발성 유기화합물의 일종인 methyl t-butyl ether (MTBE)를 분리하는 공정에 대한 그림을 나타내었다. MTBE는 산소원자를 포함하고 있는 화합물로서 가솔린 등의 옥탄가를 향상시키는 데 유용한 물질로 가솔린 등에 첨가되어서 옥탄가향상제로 사용이 되어오다가, 최근에 환경적인 위험성이 발견이 되어서 미국 등에서 사용이 금지되는 화합물이다. 이러한 MTBE가 미국의 주유소 등에서 미량이 방출되어 주유소 근처의 지하수를 오염시킨 것이 발

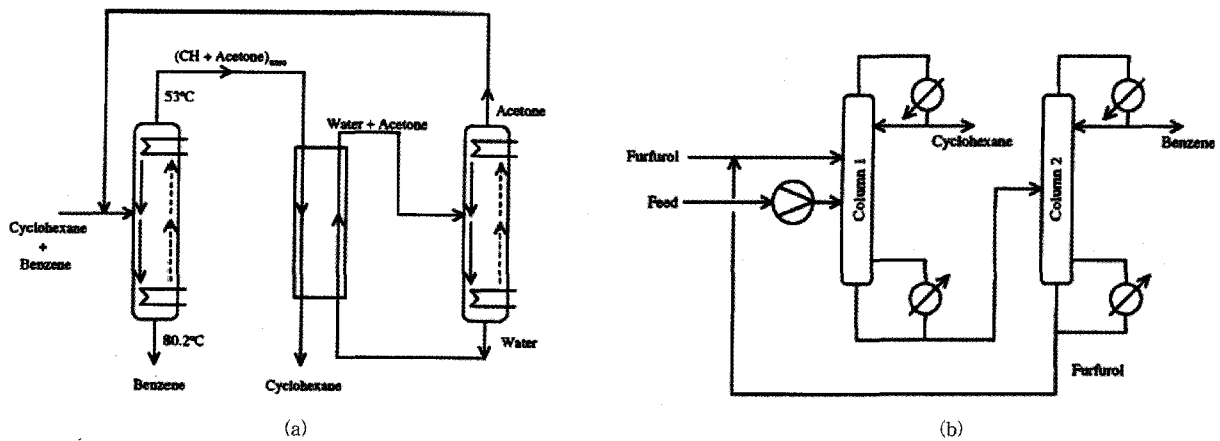


Fig. 4. Separation process of benzene and cyclohexane using (a) azeotropic distillation and extractive distillation.

견되어서 투과증발막을 이용하여 미량의 휘발성 유기 화합물을 제거하는 공정을 응용하게 되었다.

3. 석유화학공업에 있어서 투과증발공정의 응용 및 전망

석유화학공정은 분리공정에 있어서 에너지소비가 특히 많은 공정으로 이러한 에너지의 소모를 줄이고, 분리효율을 높일 수 있는 공정의 개발이 절실하다고 할 수 있다. 특히 석유자원이 점점 고갈이 되고, 에너지 단가가 높아질수록 석유화학 공정에서의 에너지 소비율은 높아질 것이므로, 석유화학공정에서 에너지소모가 적고, 쉽게 공정을 추가할 수 있으며, 설치장소가 간단하고 설치가 저렴한 분리막 공정의 적용가능성이 점점 커지고 있으며, 이러한 적용가능성으로 인하여 많은 연구가 진행이 되고 있다. 이 중에서 투과증발막을 이용하여 최근 연구되는 석유화합물 분리공정들 중 실용화 가능성이 높은 몇 가지 공정을 소개하고자 한다.

3.1. 벤젠-사이클로헥산

석유화학공정에서 있어서, 방향족화합물들은 다양한 분야에서 널리 사용이 되는 물질들이다. 이러한 방향족 화합물들은 벤젠을 중심으로 한 반응공정으로부터 제조되고 있으며, 이러한 제조공정 중에서 특히 벤젠과 사이클로헥산은 비슷한 구조, 비슷한 물리적 성질 등으로 인하여 일반적인 분리공정인 증류법으로는 분리가 어려워 촉매증류법이나 진공증류법 등으로 분리를 실시하고 있다. 이러한 분리법들은 부가적인 장치의 설치가 필수적이며, 에너지의 소모가 크기 때문에 에너지

소모가 적은 분리공정의 필요성이 대두되고 있다. 벤젠-사이클로헥산에 대한 분리는 두 화합물이 공비혼합물을 형성하기 때문에 일반적인 증류법으로는 분리가 어렵고, Fig. 4에 나타난 바와 같이 공비증류법이나 추출증류법은 벤젠과 사이클로헥산을 분리하는 주된 분리공정이나, 이러한 공정들은 기-액 평형에 의해서 그 선택도가 제한이 되는 단점이 있다. 또한 별도의 제 3성분을 추가해야만 하는데, 이러한 제 3성분을 공정 후에 다시 제거하는 일은 공정자체를 복잡하게 만들고, 공정의 조작단가를 높이게 된다.

석유화합물 중에서 벤젠은 일반적으로 화학원료물질로 사용되며, 특히 스티렌, 페놀, 사이클로헥산, 아닐린, 말레산 무수물, 클로로벤젠 등을 합성하기 위한 원료로 주로 사용이 된다. 벤젠은 또한 의약품, 염료, 살충제 그리고 플라스틱 등의 원료로도 사용이 된다. 벤젠은 톨루엔, 자일렌 등과 함께 자동차 연료에서 고옥탄가의 방향족 탄화수소로 사용이 된다. 사이클로헥산은 주로 페인트나 바니스 등에 희석제로 플라스틱의 용제로 사용이 되며, 기름성분 등의 추출제로도 사용이 된다. 그러나 주로 사용이 되는 분야는 나일론의 원료의 중간체인 사이클로헥사논의 원료로 사용이 된다. 벤젠과 사이클로헥산의 물리적인 특성을 Table 1에 비교하였으며, 벤젠의 용도를 Table 2에 정리하였다.

벤젠과 사이클로헥산의 분리는 석유화학공정에서도 복잡한 공정으로 알려져 있는 공정이다. 벤젠과 사이클로헥산의 끓는점의 차이는 단지 0.6도밖에 되지 않고, 그들 간의 상호간력은 매우 작다. Fig. 5의 벤젠과 사이클로헥산의 기-액 평형도에서 보듯이 이 두 물질은 아주 비슷한 끓는점을 가지게 된다. 벤젠과 사이클로헥

Table 1. Physical and Chemical Properties of Benzene and Cyclohexane

	Benzene	Cyclohexane	
f_p (°C)	5.533	6.554	
b_p (°C)	80.1	80.7	
Density (g/mol)	0.8737	0.7786	
Refractive Index (25°C)	1.498	1.426	
Viscosity (cP)	0.65	0.98	
Surface Tension (dyn/cm)	28.2	25.3	
Molar Volumer (cm ³ /mol)	89.4	108.7	
Collision diameter	0.526	0.606	
	δ	18.7	16.8
Solubility Parameter	δ_D	16.1	16.5
	δ_P	8.6	3.1
	δ_H	4.1	0.0

산은 사이클로헥산의 농도가 45부피%일 때 공비혼합물을 형성하며, 결과적으로 일반적인 증류법이 아닌 다른 방법을 사용하여야 한다. Table 3에 일반적인 방향족/지방족화합물의 분리방법과 각각의 분리공정상의 문제점과 경제적, 기술적 요구사항을 나타내었다.

벤젠과 사이클로헥산을 투과증발법을 이용하여 분리하는 경우에는, 벤젠과 사이클로헥산의 물리적 성질이 비슷하고, 그 끓는점이 매우 비슷하기 때문에, 물리화학적 특성을 먼저 알아야 한다. 벤젠은 이중결합을 가지고 있고, 공명구조를 이루고 있다. 즉 극성기와 강한 상호작용을 할 수 있는 파이전자를 벤젠이 가지고 있음을 주목하여야 한다. 즉 극성기를 다수 함유하고 있는 고분자일수록 벤젠에 대해서 선택적인 투과를 할 수 있음을 알 수가 있다. 또한 고분자의 물리화학적 성질 중 하나의 용해도상수를 이용하여 벤젠과 사이클로헥산에 대한 차이점을 찾을 수가 있다. 즉 벤젠의 경우 용해도상수 중 극성기와 수소 결합력에 의한 용해도 상수 값

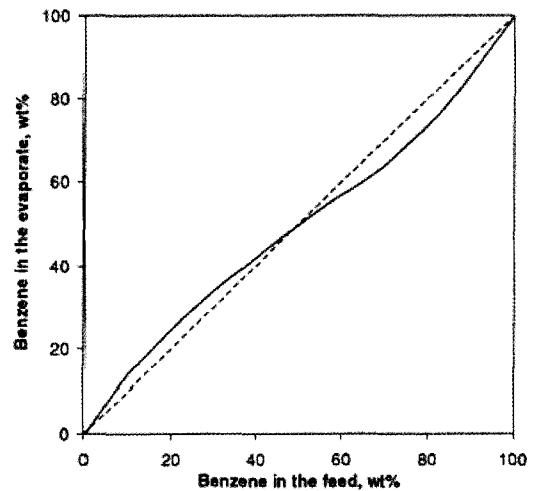


Fig. 5. Vapor-liquid equilibrium of benzene and cyclohexane mixture.

이 사이클로헥산과 큰 차이를 보이고 있음을 Table 1에서 알 수가 있으며, 이러한 극성기와 수소 결합력에 의한 용해도 상수 값이 벤젠과 유사한 값을 가지는 고분자물질을 합성하거나 변성, 블렌드하여 벤젠에 대한 선택성이 우수한 분리막 재료를 제조할 수 있다.

벤젠과 사이클로헥산에 대한 투과증발을 이용한 분리에 대한 연구는 여러 연구자들에 의해서 꾸준히 막재료의 개발이 진행되어 왔다. Table 4에 현재까지 발표된 벤젠과 사이클로헥산의 투과증발막재료의 결과를 나타내었다. 특히 미국의 Colorado School of Mines의 Prof. Dorgan 그룹은 탄화수소화합물에 대해서 강한 내화학성과 내용제성을 가지는 고분자블렌드막을 개발하였다. 강한 극성기를 가지는 고무성분과 유리상고분자를 적절히 블렌드하여, 블렌드비율에 따라서 고분자블렌드의 용해도상수와 벤젠과 사이클로헥산과 고분자블렌드간의 활동도계수를 조절하여서 벤젠에 대해서 가장 선택적인 블렌드 조건을 찾아내는 방법을 Fig. 6에

Table 2. Application and Uses of Benzene

benzene	Ethylbenzene	Styrene	Polystyrene Styrene/butadiene copolymer ABS resins SBR elastomers
	Cumene	Phenol Acetone	Methacrylates Methyle isobutyl ketone
	Cyclohexane	Adipic acid Caprolactam	Nylon 6 Nylon 66

Table 3. Processes for the Separation of Aromatic Petrochemicals

Process	Separation problem	Requirements for basic or economical operation
Azeotropic distillation	BTX separation from pyrolysis gasoline	High aromatic content (>90%)
Extractive distillation	BTX separation from pyrolysis gasoline	Medium aromatic content (65~90%)
Liquid-liquid extraction	BTX separation from pyrolysis gasoline	Lower aromatic content (20~65%)
Crystallization	Isolation of <i>p</i> -xylene from <i>m/p</i> -mixtures	Distillative pre-separation of <i>o</i> -xylene and ethylbenzene from C ₈ aromatic fractions
Adsorption on solids	Isolation of <i>p</i> -xylene from C ₈ aromatic fractions	Continuous, reversible and selective adsorption

Table 4. Pervaporation Performance of the Separation of Benzene/Cyclohexane Mixtures

Membrane	Benzene in feed (wt%)	Temperature (°C)	Q1 (kg/μm ² h)	α
Modified CE	53	80	50.3	5.2
PP (oriented)	55	25	54.4	1.3
PP (double oriented)	55	25	64.6	2.4
LDPE	50	25	10.8	1.6
PVDF	53	60	1.6	6.2
PVDF	53	56	1.5	5.4
PE	10	35	30.0	2.5
MA-g-HEMA	50	25	7.4	∞
PMG	50	25	3	7
CA	50	77.8	0.34	19
CA/PPN	50	77.8	13.6	40
PEU (asymmetric)	50	30	1.5	3.8
PSP/CA	55	78	0.8	13.3
CA/PPOBrP	51	53.5	4.0	9.7
HDPE-g-MA	50	25	10	7
PVA/PAAm	50	25	2.3	11.9
BP-3MPDIPD	50	70	2.7	14
BP-3MPD/PD	50	70	0.4	27
BP-PEO	60	25~70	2.1	9.1
PAS	50	30~70	2.6	22.5
Modified Nylon 6	50	50	0.057	4.5
Mddified Nylon 6	50	50	0.16	>10 ⁴
DSDA-DDBT	60	78	0.93	32
DSDA-DDBT	60	78	2.4	20
PU-TEOS	50	50	0.65	19
PGMA grafted	60	40~70	8.7	22
PS/PAA	50	20	48.4	9.6
PEMA-EGDM	10	40	8.7	6.7
PMMA-EGDM	10	40	55.1	3.9
PVA (asymmetric)	25	50	0.002	10

서와 같이 제시하였다.

최종적으로 적절한 벤젠/사이클로헥산의 투과증발막이 개발되었을 경우에, 투과증발공정을 Fig. 7과 같이 기존의 증류공정과 조합한 하이브리드 형태로 사용하는 것이 경제적으로 가장 유효하다고 Rautenbach 그룹이 보고하였다. 추출증류법의 경우에 비용이 가열용스팀(58%), 증류탑설치(19%), 증류기와 열교환기(14%)의 순으로 주로 사용되어지고, 투과증발의 경우에는 분리막교환 비용(51%), 스팀(17%) 그리고 냉각수(15%)의

순으로 사용되어진다. 하이브리드시스템을 사용하는 경우에 그 생산비용은 톤당 74.51마르크(투과증발 10.55마르크+증류탑 63.96마르크)로서 추출증류법 단독으로 사용하는 경우의 톤당 93.65마르크보다 20% 정도가 절감되는 효과가 있다고 보고하고 있다.

3.2. 자일렌 이성질체

자일렌은 석유화학공정에서 벤젠, 톨루엔 등과 같이 BTX로 통칭되는 물질이며, 나프타의 분해과정에서 생

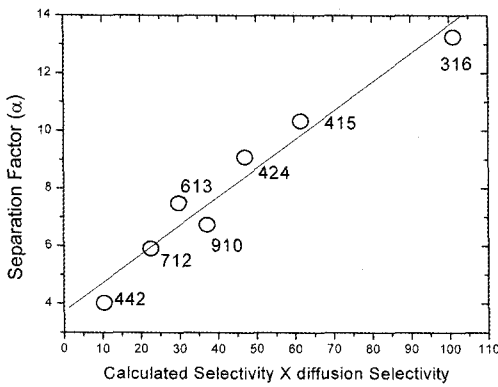


Fig. 6. Calculation of selectivity in pervaporation using activity coefficients.

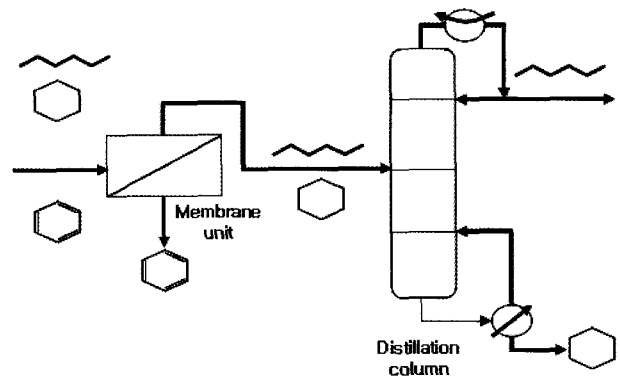


Fig. 7. Schematic diagram of membrane-distillation hybrid process to separate aromatic and aliphatic hydrocarbons.

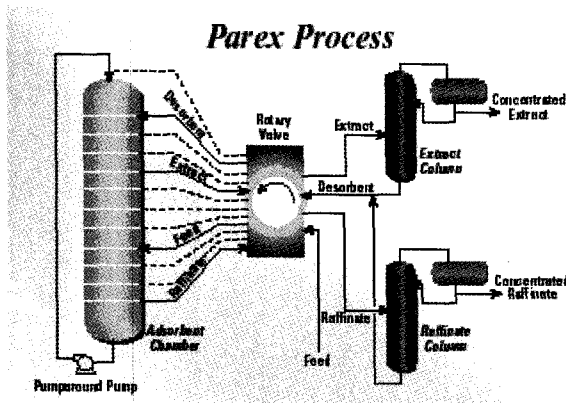
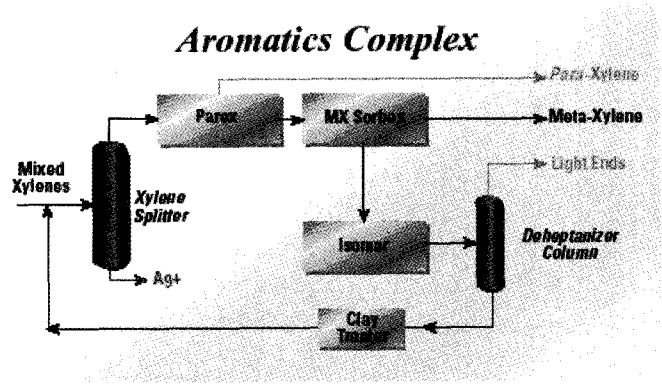


Fig. 8. Parex adsorption process and MX-Sorbex process of UOP.



성되는 방향족화합물이다. 벤젠환에 메틸기가 두 개가 붙은 화학구조를 가지고 있으며, 메틸기의 치환위치에 따라서 ortho-, para-, meta- 등의 이성질체 구조를 가지게 되며, 이러한 세 가지 형태의 이성질체 외에 같은 구조식을 가지는 에틸벤젠이 있다. 용도는 주로 도료용제 및 농약 제조용제로 사용되고, ortho-xylene은 무수프탈산, meta-xylene은 이소프탈산, para-xylene은 테레프탈산, 에틸벤젠은 스티렌의 합성원료로 사용되기 때문에 자일렌 이성질체의 분리는 매우 중요한 공정 중의 하나이다.

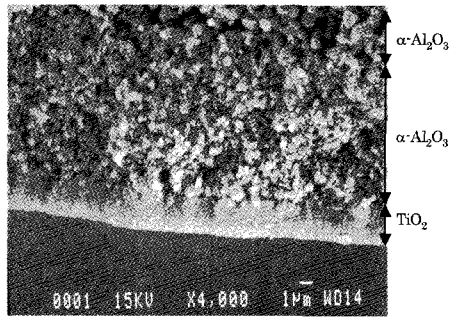
자일렌 이성질체의 분리는 이성질체들이 같은 분자량을 가지고 비슷한 분자크기를 가지고 있기 때문에 매우 어려우며, 끓는점도 ortho-xylene, meta-xylene, para-xylene이 각각 144, 139, 138°C로서 차이가 크지 않다. 일반적인 분리방법으로는 증류, 결정화, 흡착법 등이 알려져 있으며, 특히 p-xylene을 혼합자일렌으로부터 분리하는 경우에는 녹는점이 +13.3°C (p-xylene), -25.2°C

(o-xylene), -47.9°C (m-xylene), -95°C (ethylbenzene)인 점을 이용하여 결정화법을 주로 사용한다.

흡착법은 주로 제올라이트 등의 분자체를 이용하여 사용하며, UOP에서는 이러한 흡착법을 이용하여 p-xylene과 m-xylene을 C-8 혼합물로부터 분리하는 Fig. 8과 같은 Parex공정과 MX-Sorbex공정을 개발하였다.

이러한 공정들은 매우 복잡하고 에너지소모가 많은 공정이기 때문에, 미국의 석유회사들을 중심으로 저에너지 소모방식의 분리막을 이용한 분리공정을 적용하고자 하는 노력들을 하고 있다. 특히 미국 에너지성과 Texaco-Chevron, BP Aromatic, Marathon Oil Company 등에서 제올라이트와 비슷한 분자체와 분리막을 조합한 형태로 투과증발공정을 이용하여 자일렌 이성질체를 분리하는 연구를 활발히 진행하고 있다.

이러한 연구를 공동 수행하는 미국 Colorado School of Mines의 Prof. Way그룹은 다양한 공경구조와 크기를 가지는 cyclodextrin이라는 물질이 그 공경크기에 따



Naphthols		
ibuprofen		
Naproxens		

Fig. 9. SEM microscope of inorganic membrane coated with cyclodextrin and candidates for the separation of structural isomers in petrochemical industry using cyclodextrin.

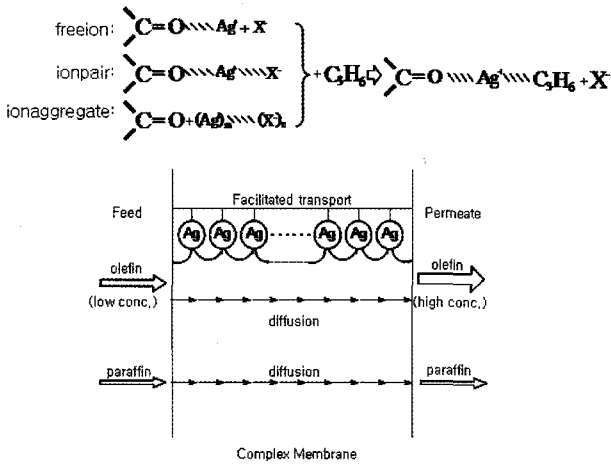


Fig. 10. Facilitated transport mechanism of olefin molecules through silver impregnated membrane.

라서 자일렌 이성질체를 효과적으로 분리할 수 있음을 발견하고, 무기막 지지체 위에 사이클로덱스트린을 코팅한 막을 사용하여 자일렌 이성질체 혼합물을 분리하는데 성공하였다.

이러한 자일렌 이성질체의 분리에 대한 연구를 진행함에 따라서 기타의 석유화학물의 이성질체의 분리도 가능한 것으로 알려지고 있어서, Fig. 9와 같은 형태의 석유화학물의 분리도 가능할 것으로 기대되고 있다.

3.3. 올레핀/파라핀 분리

올레핀/파라핀 분리는 석유화학공업에서 매우 중요한 분리공정 중의 하나이다. 올레핀은 일반적으로 특유의 이중결합구조로 인하여, 일반적인 범용고분자의 단량체로 사용되는 물질이기에 석유화학공업에서 올레핀을 효과적으로 분리하는 것은 매우 중요하다. 일반적인 분

리방법은 에너지소모가 많은 저온증류법으로 알려져 있다. 여러 가지의 대체 방법 중에 최근 각광을 받고 있는 것이 은착체 등을 캐리어로 이용을 하는 촉진수송 메커니즘을 가지는 분리막을 이용한 공정이 관심을 모으고 있다. 이 공정을 이용한 분리의 원리는 은이온이 가역적으로 올레핀과 은이온-올레핀 착체를 형성하는데 있다. 은이온을 이용한 촉진수송에 대한 원리를 Fig. 10에 나타내었다.

특히 이러한 은이온 착체와 올레핀의 결합을 이용한 연구는 액막이나 이온교환막을 이용한 연구가 여러 연구자들에 의해서 많이 보고되어 있다. 그렇지만 이러한 막들은 높은 올레핀/파라핀 분리 선택성을 물이 존재하는 경우에만 나타내므로, 가습을 지속적으로 해주어야 하므로 실제적인 공정에서 추가적인 비용이 들어가는 단점과 더불어 막자체의 안정성이 떨어진다. 이러한 문제를 해결하는 방법은 물이 존재하는 경우에만 선택성을 나타내는 막재료가 아닌 건조 상태에서도 우수한 선택도를 나타내는 막재료를 개발하는 것이 중요하다. 일반적으로 건조막에서의 촉진 수송 메커니즘은 아래와 같은 고정착체에 의한 촉진 수송 메커니즘으로 알려져 있으며, 이러한 은을 착체로 하는 막재료로는 poly(ethylene oxide), poly(ethylene oxide-amide) copolymer, polytrimethylsilylpropyne 등이 있다. 최근에 한양대의 강용수 교수 그룹에서는 은이온을 나노입자 형태로 고분자 분리막에 도입함으로써 안정성을 향상시킨 결과를 보고한 바 있어서, 상용화를 위한 단계에 한 발자 더욱 다가선 것으로 평가되고 있다.

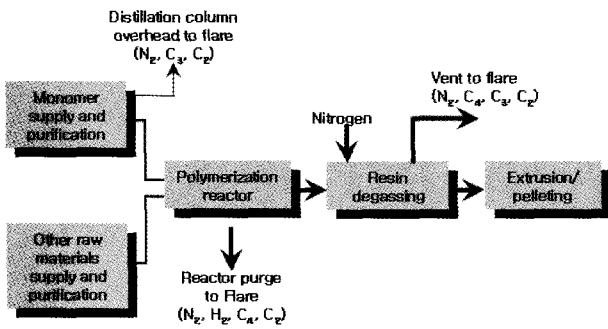


Fig. 11. Schematic diagram of polyolefin production.

3.4. 반응성 단량체 회수

우리나라에서 널리 사용되어지고 있는 범용수지인 폴리올레핀의 제조공정에 있어서 가장 큰 관심 중의 하나가 원료물질들의 가격이 매우 높기 때문에 그 효율적인 사용이다. 예를 들면, 폴리올레핀 공정에서 단량체를 그냥 공정 외로 배출시켜 소모시키는 비율이 전체 중의 1~2% 정도나 된다. 세계적으로 300개의 폴리올레핀 공정이 있다고 하고, 그 규모가 연간 6천만톤을 상회한다면 전 세계의 폴리올레핀 공정에서 연간 5천억의 손실이 발생하고 있다고 할 수 있다.

폴리올레핀 생산공정에서 단량체가 손실되는 공정은 크게 세 가지로 나눌 수가 있다. 이것들은 원료물질 정제, 화학반응 그리고 생산물의 정제공정이다. 이 세 가지 공정에서 모두 단량체를 절감할 수 있는 방안들이 강구될 수 있다. 폴리올레핀 생산 공정에 대한 개략도는 Fig. 11과 같다.

미국의 MTR사는 소수성계 분리막을 이용하여 폴리올레핀 공정에서 질소나 가스성분으로부터 에틸렌과 프로필렌 같은 반응성 단량체를 포함하는 탄화수소성분을 분리 회수하는 공정을 개발하였다. 이 공정은 VaporSep이라고 불리며, 탄화수소증기를 질소나 다른 가스성분에 대해서 선택적으로 투과할 수 있는 분리막을 사용하고 있다.

이 공정에 사용되는 분리막은 고투과를 가지는 복합

막의 형태이며 질소에 비해서 탄화수소의 투과도는 10~100배 정도를 나타낸다. 막의 형태는 앞에서 설명되어진 복합막의 형태로 가장 저층부에 부직포가 지지체 역할을 하며, 그 위에 다공성 층이 기계적 강도를 보강하며, 가장 위에 분리능을 발휘하는 선택층이 존재한다. 분리막은 평막형태로 제조되어 나권형의 모듈로 만들어진다.

원료물질의 정제는 폴리올레핀공정에서 가장 최초의 공정이다. 이 공정은 일반적으로 원료물질들이 원하는 순도에 모자라기 때문에 널리 적용이 될 수밖에 없는 공정이며, 폴리올레핀공정에서도 우수한 반응을 위해서 반드시 필요한 공정이다. 폴리에틸렌 생산 공정에서 에틸렌의 공급과 순도는 매우 중요하다. 올레핀공장과 같이 설치된 고분자 생산 공장에서는 에틸렌의 정제는 에틸렌과 에탄의 스플리터를 수반하고 있다. 그러나 대부분의 폴리에틸렌 공장들은 올레핀공장이 같이 있는 것이 아니고, 원료를 다른 곳으로부터 공급받거나, 파이프라인들을 통해서 공급받고 있다. 이러한 공장에서는 원료의 정제는 독자적인 C₂ 스플리터 칼럼을 이용한다. 질소나 다른 가스(수소 그리고 메탄같은)들이 원료에 같이 존재할 때, 이것들은 칼럼의 위쪽에 모이게 되고 외부로 배출되어야 한다. 이러한 배출가스들은 무시할 양의 에틸렌을 포함하고 있고, 전형적인 폴리에틸렌 생산 공장에서 연간 50만 불 이상의 손해를 보게 된다. 이러한 공정에 적용된 VaporSep 시스템은 Fig. 12와 같다.

이러한 단위공정의 목적은 일정한 양의 질소 등의 가스를 제거하고, 에틸렌을 컬럼에 돌려보내는 것이다. 공정중의 압력이 약 300 psig이므로, 분리막에 대한 압축 펌프는 필요가 없게 된다. 컬럼의 윗부분의 응축기로부터 배출되는 에틸렌을 포함한 가스는 분리막 모듈로 들어가게 되며, 분리막은 에틸렌을 선택적으로 투과시켜서 공정으로 되돌려 보내고, 에틸렌이 제거된 부분은 배출시켜 버린다. 이 공정에 대한 성능평가는 Table 6과

Table 5. Physical Properties of Xylene

Mw	106.16	Specific gravity	0.871
Mf	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Solubility (water)	N/A
bp	280~291°F (138~144°C)	Volatile	100%
fp	-54~-55°F (-48~-13°C)	Odor threshold	0.3 ppm
Vapor pressure	7~9 mmHg (20°C)	Evaporation rate	0.6 (butyl acetate=1)
Vapor density	3.7		

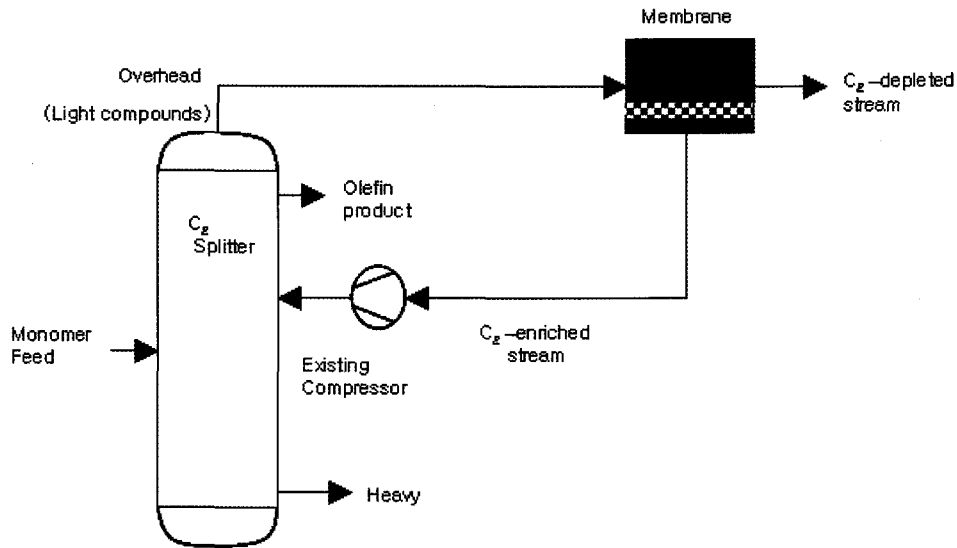


Fig. 12. Application of VaporSep membrane in polyethylene production.

Table 6. Performance of VaporSep Membrane Applied for Polyethylene Production Process

Table I - System performance Raw material purification	
Feed Composition (mole%)	
Hydrogen	18
Nitrogen	22
Methane	30
Ethylene	30
Ethylene recovered (#/hr)	290
Value of recovered ethylene (\$000/yr)*	370
Capital cost (\$000)	200

*Ethylene valued at \$300/ton.

같다.

대부분의 반응공정에서는 얼마간의 공급액만이 원하는 생성물을 만드는 반응기를 통해서 반응을 하게 된다. 생성물과 분리 후에는 미반응된 공급물은 반응기로 되돌려 보내서 재사용한다. 이러한 재사용공정에 있어서 시간이 지남에 따라서 불순물들이 증가하게 되고, 불순물들의 농도가 일정 이상 되게 되면 배출시켜야 한다. 불행하게도 이러한 과정에서 불순물만이 아니라 미반응 단량체들도 같이 배출이 되어버리게 된다. VaporSep 공정을 사용하여 이러한 배출물로부터 반응성 단량체를 90% 이상 수거가 가능하다고 보고하고 있다. 선형 저밀도폴리에틸렌 생산 공정이나 고밀도폴리에틸렌 생산 공정에서는 질소가스가 에틸렌의 부분압을 조절하기 위해서 사용이 된다. 이러한 질소가스는 반응 후에

Table 7. Performance of Reactive Monomer Recovery Process through VaporSep Membrane Applied for High Density Polyethylene Production

Table II - System performance Reaction section - LLDPE/HDPE	
Feed composition (#/hr)	
Hydrogen	5
Nitrogen	172
Ethylene	328
Ethane	7
1-Butene	288
Total	800
Hydrocarbons recovered (#/hr)	
Ethylene	290
1-Butene	284
Hydrocarbon recovery (%)	
Ethylene	88
1-Butene	98
Value of recovered HC* (\$000/yr)	700
Capital cost (\$000)	300

*Ethylene and butene valued at \$300/ton.

반응기로부터 배출이 되며, 배출될 때 에틸렌과 다른 반응성 공단량체를 포함하게 된다. 일반적으로 이러한 배출가스는 연소탑으로 보내져서 연소가 되는데, 연간 이러한 단량체의 손실은 약 500,000불 이상이다.

이러한 공정에 대한 최초의 분리막의 적용은 이미 수년이 되었으며, 이후에 추가적인 두 개의 분리막공정이 적용이 되었다. 이 공정에서의 VaporSep의 적용목적은 일정한 양의 질소가스를 제거하고, 대다수의 탄화수소

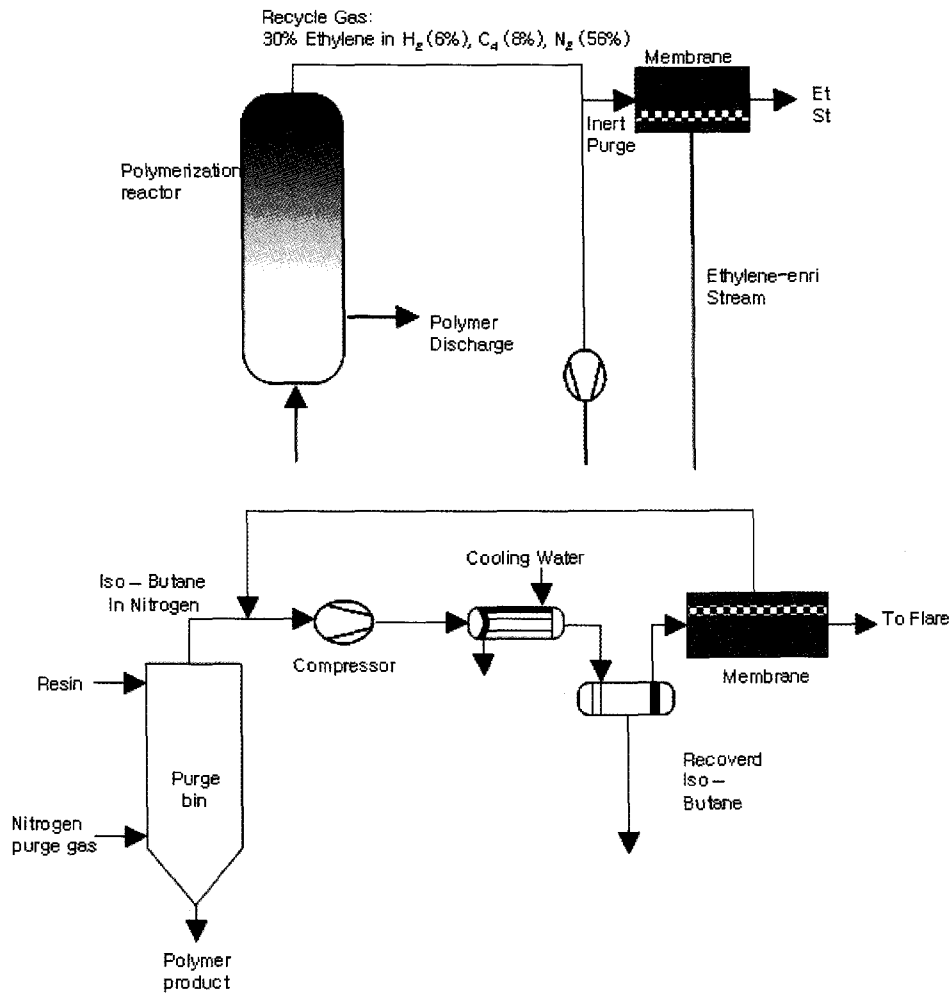


Fig. 13. Reactive monomer recovery process using membranes in high density polyethylene production.

를 반응기에 되돌려보내는 데 있다. 이 공정에서도 역시 압력이 300 psig이므로 별도의 압축펌프는 필요가 없다. 반응기에서 배출되는 가스성분들은 일단 냉각을 위해서 열교환기로 이송이 되며, 끓는점이 높은 탄화수소들은 이 공정에서 응축이 일어난다. 열교환기를 지난 후에, 분리막을 이용하여 탄화수소와 질소가스 등을 분리하게 된다. 투과물은 다시 압축펌프를 이용하여 반응기로 되돌려 보내며, 탄화수소가 분리된 배출가스는 연소탑으로 보내진다. 이 공정에 대한 성능평가는 Table 7과 같다.

마지막으로 생산물의 정제공정에서의 분리막의 적용 예를 Fig. 13과 같은 공정에서 설명할 수 있다. 폴리올레핀 생산물을 제조하고 난 후에, 이 생산물들은 반드시 출시되기 전에 정제과정을 거쳐야만 한다. 원자재 상태의 폴리올레핀 생산물은 파우더형태로 제조가 되

는데, 이것은 미반응된 탄화수소를 다량 함유하고 있다. 이러한 파우더를 압출하기 전에, 미반응된 단량체들을 반드시 제거하여야만 한다. 이러한 미반응 단량체들은 스트리퍼 칼럼에서 고온의 질소가스를 이용하여 제거한다. 대부분의 공장에서는 이러한 공정에서 발생하는 미반응된 단량체를 포함한 질소가스를 연소탑으로 보내서 연소시켜버리고 만다. 일반적인 폴리올레핀 공정에서 이러한 과정에서 손실되는 양이 연간 1억불을 상회한다. 고밀도폴리에틸렌 생산 공정에서 최종적인 생산물로부터 미반응단량체를 제거하는 공정에서 이소부탄이 포함되어 있고, 이것을 재활용하기 위한 공정이 곁프만의 공장에 설치되었다. 배출되는 가스는 200 psig 정도의 압력으로 압축되고, 열교환기를 통하면서 냉각수에 의해서 일부 응축이 된다. 응축기로부터 나오는 가스는 아직도 다량의 탄화수소를 함유하고 있어서

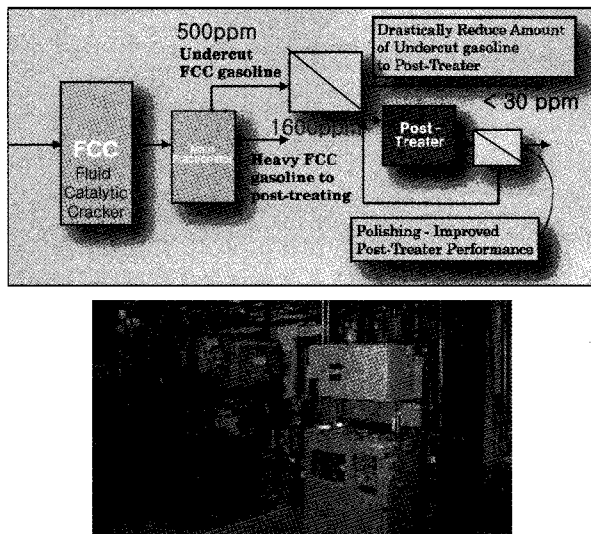


Fig. 14. Schematic diagram of sulfur removal in gasoline production using pervaporation membrane process.

이것을 분리막을 통해서 분리하여 재활용하게 된다.

이러한 반응성단량체들을 회수하는 공정인 VaporSep 공정은 현재 전 세계적으로 설치가 되고 있으며, 현재 설치된 폴리올레핀 생산 공정을 변화시키지 않고 파이프라인을 새로 설치하는 분리막공정에 연결만 함으로써 사용이 가능한 장점이 있다. 이러한 분리막공정을 설치하여 절감되는 비용으로부터 설치비를 회수하는데 필요한 기간은 1~2년 정도이다.

3.5. 탈황

새로운 환경규제 안에서는 가솔린의 황성분의 저감이 매우 중요한 기술이 되고 있다. 정유공정에서의 처리되는 가솔린의 양이 많아질수록 황의 저감을 위한 여러 가지 설비의 설치가 반드시 필요하게 된다. 더욱이 일반적인 수소처리공정으로는 황을 30 ppm 이하로 낮출 시에는 옥탄가의 현저한 감소가 일어나는 것으로 알려져 있다.

W.R. Grace사는 투과증발막을 이용한 저황 가솔린 제조공정을 제시하였다. 일반적인 저황기술에 비해서, 이 공정은 적은 투자비를 요구하고 옥탄가감소의 최소화를 이루어낼 수 있는 공정이다. 이 공정은 고농도의 황성분을 포함한 가솔린성분을 일반적인 저황공정 처리 후에 투과증발로 처리할 경우에 전체적인 나프타 중의 황의 농도를 30 ppm 이하로 줄일 수 있다고 보고하고 있다. 또한 투과는 올레핀에 대해서는 선택적이지 아니기 때문에 수소화 반응에 의해서 올레핀성분들이 수

소화가 되는 것을 방지할 수 있어서 최종적으로 옥탄가의 감소를 최소화할 수 있는 장점이 있다. Fig. 14와 같은 투과증발막을 이용한 탈황공정의 장점은 설치비와 운전코스트를 기존의 공정에 비해서 확실히 절감할 수 있다는 것과, 투과증발공정자체를 주어진 스펙에 맞추어서 증가시키거나 확장하는 것이 쉽다는 데 있다. 또한 조작온도가 90~120°C 정도로 낮은 편이며, 올레핀과 황화수소에 대한 제조합반응기가 필요하지 않다.

미국의 W.R. Grace사는 하루에 1 barrel을 처리할 수 있는 투과증발막을 이용한 탈황공정에 대한 파이롯트 플랜트(Fig. 14)를 2001년 10월부터 가동하여 우수한 결과를 얻을 수 있었으며, 테스트에서 여러 레벨의 가솔린을 처리하여 황성분의 함량이 30 ppm 이하로 가능하게 하였다. 2002년 하반기부터는 데모플랜트가 가동되어 하루에 100~300 barrel을 처리하고 있다.

감 사

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 에너지·자원 기술개발사업의 지원을 받아서 진행되었으므로 이에 감사드리는 바입니다.

참 고 문 헌

1. "석유/정밀화학 분야에서 기체분리 및 투과증발법을 이용한 청정생산기술 개발을 위한 연구기획에 관한 최종보고서", 산업자원부 (2003).
2. P. S. Cartwright, "Industrial wastewater treatment with membrane: A United State perspective", *Water Sci. Tech.*, **25**, 373 (1992).
3. G. K. Dhawan, "Zero discharge industrial wastewater treatment at R.D. Nixon power plant", UOP publication (1983).
4. R. D. Cohen and R. F. Probstein, "Colloidal fouling of reverse osmosis membrane", *J. of Colloid Interface Sci.*, **114**, 194 (1986).
5. W. Hofhrins, "RO membrane technology", *Water Tech*, pp. 24~29 (1984).
6. 이규현, "막을 이용한 고도 수처리 기술", *환경기술*, pp. 18 (1994).
7. A. E. Jaffer, "The application of a novel chemical treatment program to mitigate scaling and fouling

- in reverse osmosis units”, *Desalination*, **96**, 71 (1994).
8. S. T. Hwang, “Current and future trend of membrane research”, *Membrane*, **1(1)**, 1 (1991).
 9. S. Patrick, “Waste minimization, Industrial water treatment”, pp. 33 (1992).
 10. S. B. Lee, Y. Aurelle, and H. Roques, “Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil”, *J. Membr. Sci.*, **19**, 23 (1984).
 11. S. T. Hwang and K. Karl, “Membranes in separation”, Robert Edrieger Pub. Co., Florida (1984).
 12. F. R. Harry, G. R. Martin, and G. A. David, “Bacterial adhesion and fouling of reverse osmosis membrane”, *F.AWWA*, **77**, 97 (1985).
 13. J. E. Flinn, “Membrane science & technology”, Plenum Press, New York, pp. 47 (1970).
 14. P. Lipp, B. Gorge, and R. Gimbel, “A comparative study of fouling-index and fouling-potential of waters to be treated by reverse osmosis”, *Desalination*, **79**, 203 (1990).
 15. G. Belfort and W. Altena, “Toward an inductive understanding of membrane fouling”, *Desalination*, **47**, 105 (1983).
 16. C. Visvanathan, A. R. Ben, and S. Vigneswaran, “Application of cross-flow electro-microfiltration in chromium wastewater treatment”, *Desalination*, **71**, 265 (1986).
 17. O. Tatsuji and O. Osamu, “Recycling of waste water from building by application of membrane technology”, *Desalination*, **98**, 335 (1994).
 18. G. Schulz and S. Ripperger, “Concentration polarization in crossflow microfiltration”, *J. Membr. Sci.*, **40**, 173 (1989).
 19. 오준택, “청정생산체제로의 전환을 위한 국가청정생산지원센터의 역할”, 제13회 한국막학회 심포지움 (2001).
 20. R. Rautenbach and R. Albrecht, “The separation potential of pervaporation: Part 2. Process design and economics”, *J. Membr. Sci.*, **25**, 25 (1985).
 21. W. Stephan, R. D. Nobel, and C. A. Koval, “Design methodology for membrane/distillation column hybrid process”, *J. of Membr. Sci.*, **99**, 259 (1995).
 22. L. S. White, “Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes”, *J. Membr. Sci.*, **286**, 26 (2006).
 23. R. W. Baker, “Membrane Technology and Applications”, McGraw Hill, New York (2000).
 24. J. G. Wijmans and R. W. Baker, “The solution-diffusion model: a review”, *J. of Membr. Sci.*, **107**, 1 (1995).
 25. C. K. Park, B. K. Oh, M. J. Choi, and Y. M. Lee, “Separation of benzene/cyclohexane by pervaporation through chelate poly(vinyl alcohol)/poly(allyl amine) blend membrane”, *Polym. Bull.*, **33**, 591 (1994).
 26. J. P. Garcia Villaluenga and A. Tabe-Mohammadi, “A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes”, *J. Membr. Sci.*, **169**, 159 (2000).
 27. I. Cabasso, “Organic liquid mixtures separation by permselective polymer membrane I. Selection and characteristics of dense isotropic membrane employed in the pervaporation process”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **33**, 313 (1983).
 28. H. Wang, X. Lin, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, “Preparation of plasma-grafted polymer membranes and their morphology and pervaporation properties toward benzene/cyclohexane mixtures”, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **36**, 2247 (1998).
 29. F. Sun and E. Ruckenstein, “Sorption and pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through composite membranes prepared via concentrated emulsion polymerization”, *J. Membr. Sci.*, **99**, 273 (1995).
 30. H. Wang, T. Ugomori, Y. Wang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, and Y. Suma, “Sorption and Pervaporation Properties of Crosslinked Membranes of Poly(ethylene oxide imide) Segmented Copolymer to Aromatic/Nonaromatic Hydrocarbon Mixtures”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **38**, 1800 (2000).