

SPEEK-Ag 촉진 수송 분리막을 이용한 C₂, C₃ 계 올레핀/ 파라핀 분리

김지연, 이현주, 김훈식[†], 정현욱[‡], 최대기*

한국과학기술연구원(KIST) 에너지환경연구부
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

[†]경희대학교 화학과
130-701 서울시 동대문구 회기동 1번지

[‡]고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5-1

(2007년 1월 9일 접수; 2007년; 3월 21일 채택)

Facilitated Transport Membrane for Ethylene/Ethane and Propylene/Propane Separation

Ji Yeon Kim, Hyunjoo Lee, Hoon Sik Kim[†], Hyun Wook Jung[‡], and Dae Ki Choi*

Energy and Environment Technology Division,
Korea Institute of Science and Technology
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea

[†]Department of chemistry, Kyung Hee University
1 Hoegi-dong, Dongdaemun-gu, Seoul, 130-701, Korea

[‡]Department of Chemical Engineering, Korea University
5-1 Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-701, Korea

(Received for review January 9, 2007; Revision accepted March 21, 2007)

요 약

본 연구에서는 Ag가 포함된 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)를 촉진 수송 분리막으로 사용하여 에틸렌/에탄 그리고 프로필렌/프로판의 분리연구를 수행하였다. SPEEK는 PEEK를 황산과 반응시켜 제조할 수 있는데, 제조 방법에 따라 다양한 설폰화도 (DS)을 나타내었고 약 70시간 반응시켰을 때 0.95의 DS값을 보여주었다. SPEEK의 농도를 변화시켜 제조된 막은 각각 다른 두께로 코팅됨을 SEM으로 확인하였다. SPEEK 막에 Ag 염 수용액을 반응시켜 제조한 SPEEK-Ag 막을 이용하여 에틸렌/에탄 그리고 프로필렌/프로판의 분리 실험을 실시한 결과 에틸렌과 프로필렌은 SPEEK 코팅 두께에 따라 200~500의 선택도를 보여 주었고, 투과도는 5~50 GPU값을 보여 주었다. 또한 SPEEK-Ag 촉진 수송막은 막을 제조할 때 사용한 은염의 종류에 따라서도 각기 다른 분리 효율을 나타내었다.

주제어 : 에틸렌, 프로필렌, 올레핀 분리, 설폰화 폴리(에테르에테르케톤), 촉진수송분리막, π -착화합물

Abstract—Separation of ethylene from ethane and propylene from propane have been conducted using facilitated olefin transport membrane with SPEEK-Ag (Ag substituted sulfonated poly(ether ether ketone)). SPEEK was prepared by the sulfonation of PEEK using conc. H₂SO₄ and the reaction time affected the degree of sulfonation (DS) of the resulting SPEEK. SPEEK-Ag composite membrane was formed by soaking

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dkchoi @kist.re.kr

SPEEK in the polyester support into the Ag salt solution. With increasing the concentration of SPEEK in MeOH, the thickness of SPEEK on the polyester increased. The selectivity and the flux of SPEEK-Ag membrane for the separation of ethylene/ethane and propylene/propane were changed by the thickness of SPEEK layer on the top of polyester support. The anion of silver salt also affects the membrane performance.

Keywords : Ethylene, Propylene, Olefin separation, Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK), Facilitated transport membrane, π -Complex

1. 서 론

에틸렌, 프로필렌과 같은 알켄계 탄화수소(olefin)는 석유화학 산업의 기초를 이루는 중요한 원료이다. 이들은 원유의 정제과정에서 납사(naphtha)의 고온 열분해를 통해 생성되는데 이 과정에서 에탄이나 프로판과 같은 알칸계 탄화수소(paraffin)도 같이 생성된다. 결과적으로 이렇게 비점차이가 극히 작은 올레핀/파라핀 혼합물을 분리하기 위해서 대규모 설비투자 와 높은 에너지 비용을 요구하는 극저온 증류공정이 이용되고 있고, 이를 대체할 수 있는 새로운 분리공정의 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 실제로 국내 분리공정에는 화학 및 석유화학산업에서 사용되는 에너지의 약 50%가 사용되고 있으며, 또한 여기서 사용되는 에너지의 80% 이상이 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판 그리고 스티렌/에틸벤젠 등과 같이 비점 차이가 작은 올레핀/파라핀의 혼합물을 분리에 이용되고 있다 [1-4].

현재 많은 대체 분리법이 연구되고 있으며, 대표적으로 분자체 흡착법(molecular sieve adsorption), 흡수법(absorption), 촉진수송법(facilitated membrane transport) 등이 알려져 있다. 그 중 촉진수송법은 기존의 막을 이용했을 때 문제되었던 낮은 투과율과 선택도를 향상시킨 방법으로 막에 전이 금속인 Ag^+ 이온을 첨가하여 제조한 촉진수송막을 이용해 분리하는 방법이다. 이때 촉진수송체로 작용하는 은 이온은 막에 의해 지지되어 있지만 쉽게 환원되어 장시간 사용에 그 분리 성능이 저하되는 단점이 있다. 은 이온을 안정화시키는 고분자 막으로 가장 널리 알려져 있는 화합물이 퍼플루오로설포산 이온막(perfluorosulfonated ionomer)인 나피온(nafion)이다. 나피온은 분자 내에 설포산(-SO₃H) 그룹을 갖고 있어 은 이온의 환원이 쉽게 일어나지 않는다고 알려져 있다. 그러나 나피온은 제조하기 어려울 뿐만 아니라 매우 비싸다는 단점을 갖고 있고, 따라서 분자 내에 나피온과 같이 설포산 그룹을 갖고 있는 SPEEK (sulfonated (polyether ether keton))가 나피온의 대체 고분자로 그 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 설포산은(-SO₃Ag) 그룹을 갖고 있는 SPEEK-Ag를 합성하고 이를 에틸렌/에탄 및 프로필렌/프로판의 분리를 위한 촉진 수송막으로 사용하는 연구를 수행하였다. 특히 PEEK와 황산을 반응시켜 SPEEK를 제조할 때 반응 시간에 따른 설포화 정도 (DS, degree of sulfonation), SPEEK의 농도에 따른 코팅 두께 및 이에 따른 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판의 분리성능을 확인하였다. 그리고 SPEEK-

Ag 제조 과정에서 사용한 은염에 따른 막의 성능을 조사하였다.

2. 이론적 배경

2-1. Facilitated transport

촉진 수송(Facilitated transport)이란 물질들이 분리막 속의 매개체와 특별한 상호작용 없이 Fick의 법칙을 따르면서 흡수 및 확산 원리에 의해 분리막을 통과(Fickian transport)하는 물질이동과 막 내부에 존재하는 매개체와 물질들의 상호작용에 의해 물질이동이 일어나는 두 현상의 합으로 표현된다 (Figure 1). 매개체(Ag^+)는 올레핀(olefin)과 가역적으로 반응하여 착물을 형성한다 (Equation 1). 여기서 k_1 과 k_2 는 각각 정반응속도 상수와 역반응속도 상수이다. 매개체는 물질과의 상호작용을 통해 안정화되고 매개체와 물질들 사이의 가역적인 교환반응에 의해 물질은 막 통과 전의 높은 농도에서 막 통과 후의 낮은 농도로 이동하게 된다. 고

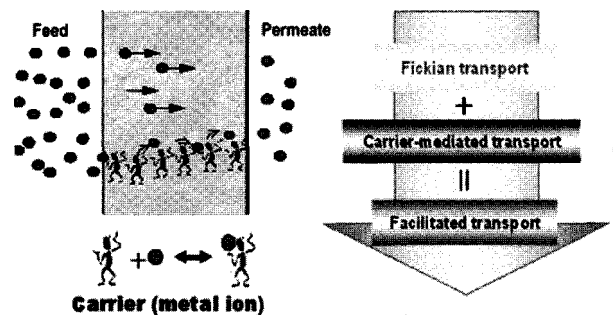
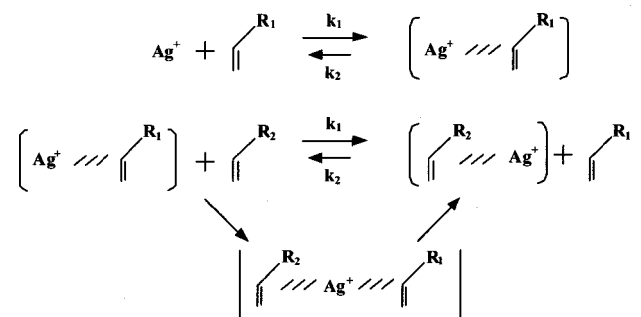


Figure 1. Facilitated transport phenomenon.



Equation 1. Facilitated transport mechanism.

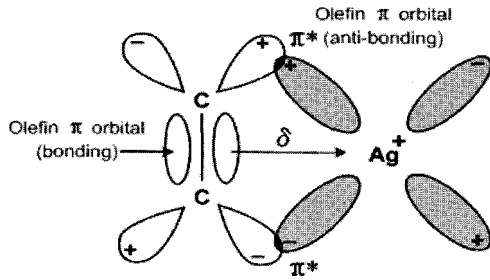


Figure 2. π -Bond complexation between olefin and Ag^+ .

정 매개체를 갖는 고분자 촉진수송 분리막은 기체 투과도 및 선택도를 동시에 증가시킬 뿐만 아니라, 액체 촉진수송 분리막에 비해 높은 안정성을 유지시키는 장점을 가지고 있다. 촉진수송 분리막에서는 막의 구성 성분인 고분자가 금속 이온을 해리 시키는 동시에 안정화시키는 용매 역할을 한다 [5].

2.2. π -Complexation

촉진수송 현상에서 매개체인 금속과 물질인 올레핀 간의 상호 작용은 둘 사이에 착물을 형성함으로써 이루어진다. π -Complexation의 구조와 결합은 Winstein과 Lucas, Dewar에 의해 오래 전부터 논의되어 왔다 [6,7]. 금속이온이 은 이온인 경우, 우선 $Ag(I)$ 의 비어있는 최외각 5s 오비탈에 올레핀의 2p 결합 오비탈이 π 전자를 제공함으로써 써 금속이온과 올레핀 간의 σ 결합이 형성된다. 동시에 전자가 다 채워진 은 이온의 4d 오비탈에서 올레핀의 비어있는 π^* 의 2p 비결합 오비탈에 전자가 제공되는 방법으로 π type의 결합이 이루어진다 (Figure 2). 이때 은 이온의 4d 오비탈의 전자가 올레핀에 전자를 제공하는 것을 역 기여(back donation)라고 하며, 역 기여는 올레핀과 금속 착물의 안정성을 결정하는 중요한 요소이다. 즉 금속 이온의 back donation 능력이 약하면 금속 이온과 올레핀 사이의 결합 세기는 줄어들게 되고, 올레핀과 금속의 상호 결합을 약하게 만들어서 가역 상호 작용이 일어난다.

3. 실험

3-1. SPEEK의 합성

PEEK(Vitrex® PEEK™ from Victrex) 30 g을 상온에서 12~24시간 동안 진공건조 시킨 후 황산 (J. T. Baker, 95%)과 함께 500 ml 둥근 플라스크에 넣고 상온 (25°C)에서 70~75시간 동안 교반한다. 반응 후 용액에 얼음물을 추가하여 2시간 담가 놓으면 노란색의 맑은 부분과 갈색의 짙은 부분으로 층이 분리되어 있는 것을 볼 수 있다. 짙은 부분을 분리한 후, 증류수 5 L에 부어 pH 6~7이 될 때까지 증류수로 세척한다. 세척 후 생성된 고체인 SPEEK를 유리판 위에 고르게 펼쳐놓고 상온에서 1~2일 동안 완전히 건

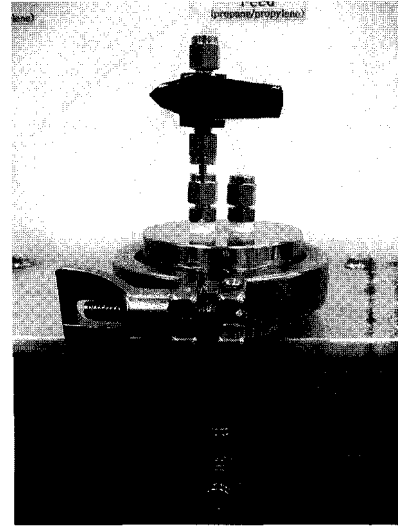


Figure 3. Photograph of membrane module.

조시킨다 [8,9].

3-2. SPEEK-Ag 촉진 수송막 제조

SPEEK를 고분자 전해질로 사용한 촉진수송 분리막의 제조는 다음과 같다[9,10].

SPEEK를 메탄올 (J. T. Baker)에 완전히 녹인 후 닥터블레이드 (doctor blade)를 이용하여 0.1 μm 폴리에스테르 막 (cyclopore™ track etched membrane, 47 mm, hydrophilic) 위에 코팅한다. 코팅된 막은 상온에서 용매가 완전히 제거될 때까지 진공건조시킨 후 1M 은염 수용액에 3시간 동안 담가두어 막에 코팅되어 있는 SPEEK에 Ag^+ 이온을 치환시킨다. 제조된 SPEEK-Ag 막은 수분이 제거될 때까지 진공오븐을 이용하여 상온에서 건조시킨다.

에틸렌/에탄 (50/50) 및 프로필렌/프로판 (50/50) 분리 실험에 사용된 분리막의 유효 면적은 4.15 cm^2 였고, 분리막을 스테인레스 재질의 분리막 장치(stainless steel membrane cell (Millipore))에 장착한 후 올레핀/파라핀의 분리실험을 수행하였다 (Figure 3). 질소를 sweep gas로 사용했고, mass flow controller(Bronkhost High-tech)를 사용해서 질소의 유량을 조절하였다. 막을 투과한 성분은 GC (HP 6890N, FID, unibead-2S packed column)로 분석하여 선택도를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. SPEEK의 합성

Figure 4에서 보는 바와 같이 PEEK에는 세가지 종류의 페닐그룹 있으나 두 페닐그룹은 electron withdrawing group인 카보닐(carbonyl) 그룹에 연결되어 있어 설포네이션은 에테르에만 연결되어 있는 페닐그룹에 선택적으로 일어난다. PEEK의 설포네이션 정도(DS, degree of sulfonation)는 황

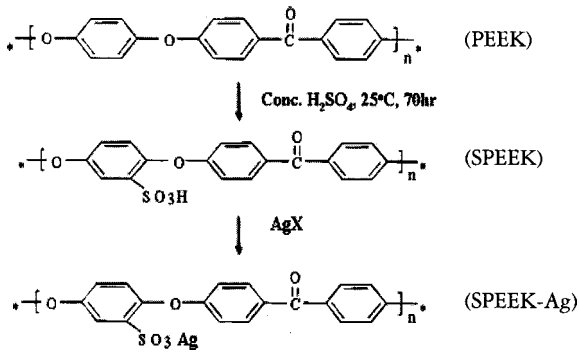


Figure 4. Synthetic route of SPEEK-Ag from PEEK.

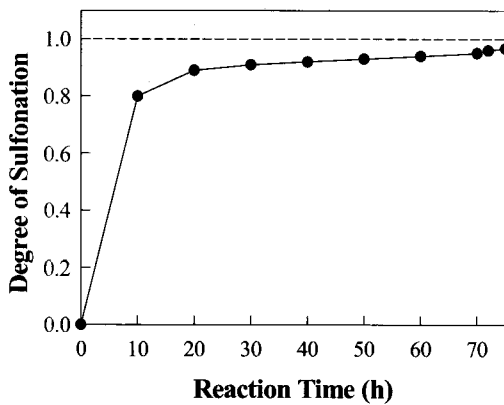


Figure 5. Effect of the reaction time on the DS of the SPEEK.

산과의 반응시간에 따라 달라지는데 SPEEK가 용매인 메탄올에 녹기 위해서는 적어도 0.7 이상의 DS를 가져야 한다고 알려져 있다 [11]. 실제 반응 시간에 따른 DS를 측정해 본 결과 10 시간 반응에는 DS가 0.8 이었으나, 70 시간 때에는 DS가 0.95로 상승하였다 (Figure 5). SPEEK의 DS는 고분자 단위당 최고 1.0 이라고 알려져 있으나 본 실험에서는 장시간의 반응에 의해서도 DS가 더 상승하지는 않았다. DS는 SPEEK를 DMSO-d₆에 녹여 ¹H NMR 에 의해 측정할 수 있고, 이러한 방법은 기존의 발표된 문헌에서 보다 자세히 알 수 있다[8,12].

4-2. 농도에 따른 막의 두께 및 분리 성능

여러 가지 농도의 SPEEK(DS 0.95) 메탄올 용액을 닥터 블레이드를 이용하여 폴리에스테르 막 위에 코팅한 후, 형성된 막의 모양 및 두께를 보기 위하여 SEM을 측정하였다 (Figure 6, Table 1). SEM 사진에서 볼 수 있듯이 SPEEK는 폴리에스테르 막 내부에는 침투하지 않고 표면에만 균일하게 코팅되어 있었다. 또한 SPEEK 용액의 농도에 따라 제조된 막의 두께는 0.8 μm~2.6 μm 정도였는데, 농도가 진할수록 두껍게 코팅된 사실을 알 수 있었다.

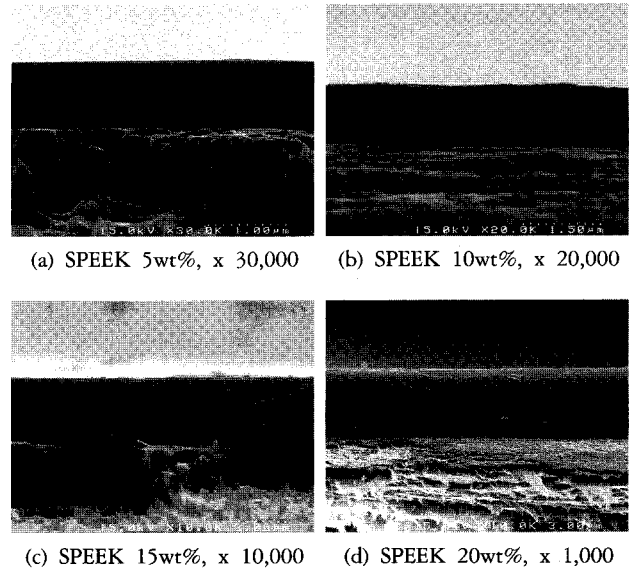


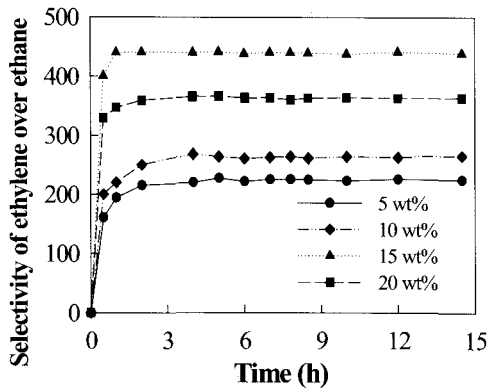
Figure 6. SEM pictures of SPEEK top layer on the polyester membrane.

Table 1. Thickness of SPEEK-Ag layer on the polyester membrane

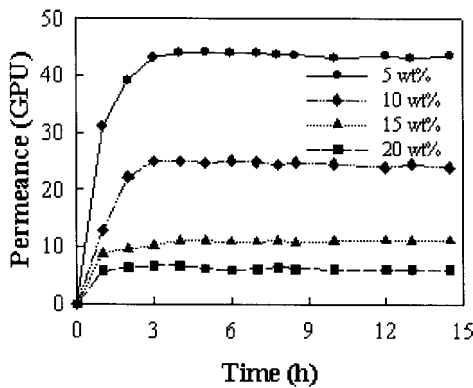
SPEEK Conc. (wt%)	Thickness(μm)
5	0.84
10	1.22
15	2.18
20	2.65

SPEEK가 코팅되어 있는 막을 AgNO₃ 수용액에 담가 SPEEK의 H⁺를 Ag⁺로 치환하여 축진수송 복합막을 제조하였고 이를 에틸렌/에탄의 분리실험에 적용한 결과는 Figure 7과 같다. Figure 7(a)에서 볼 수 있는 것처럼 약 3 시간이 지난 후 막은 안정화 되었고, 15 시간 이후까지 그 성능이 유지됨을 보여주었다. SPEEK의 농도에 따른 결과를 보면 5wt%를 사용한 경우 200 정도의 선택도를 보여주었고 10wt%, 15wt%로 증가시키기에 따라 250 및 450으로 선택도가 크게 증가하였다. 즉, 올레핀과 상호작용할 수 있는 Ag⁺의 수가 증가함에 따라 선택성이 높아졌다. 그러나 20wt%로 용액의 농도가 증가하자 오히려 선택성이 약간 감소하는 현상을 보여주었다. 이는 막이 너무 두꺼울 경우 막의 유연성(flexibility)이 감소하여 표면에 미세한 균열이 생겼거나, 은 이온이 증가하면서 은이 환원되어 형성된 입자들이 응집함으로써 분리능이 저하되는 것으로 추측하고 있다.

SPEEK의 농도에 따라 제조된 축진수송 분리막의 투과도를 측정해 본 결과 농도가 진한 SPEEK 용액을 사용한 경우가 가장 낮은 투과도를 보여주었다. 즉 Figure 7(b)에서 볼 수 있는 것처럼 5wt%의 SPEEK solution을 사용하여 제조한 막의 경우 40 GPU 정도의 투과량을 보여주었는데 10wt%, 15wt%, 20wt%로 용액의 농도가 증가함에 따라 GPU는 25,



(a) Selectivity

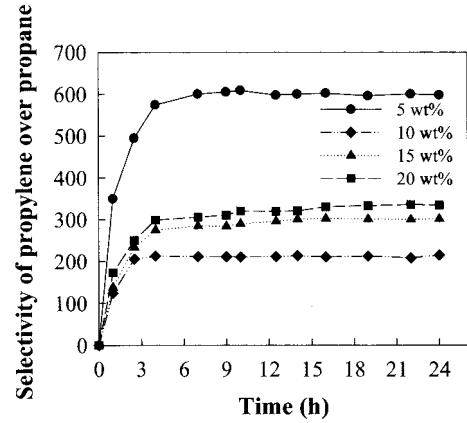


(b) Permeance

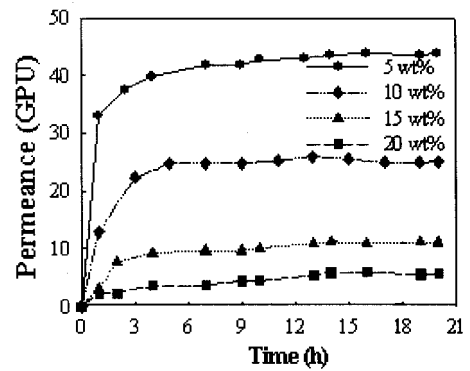
Figure 7. Effect of SPEEK concentration on the separation of ethylene/ethane. (GPU: $10^{-6} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}$)

10, 7 GPU 정도로 크게 감소하였다. 이와 같이 SPEEK의 농도를 변화시키면서 제조한 막, 즉 지지체인 polyester 표면의 SPEEK의 두께에 따른 에틸렌/에탄의 분리도 및 투과도 실험 결과는 막이 두꺼울수록 분리도는 증가하지만 투과도는 감소하므로 최적의 에틸렌/에탄의 분리를 위해서는 적당한 막의 두께가 중요하다는 사실을 보여준다.

프로필렌/프로판의 분리에 SPEEK-Ag 촉진 수송막을 이용한 경우 에틸렌/에탄의 분리와 다른 결과를 보여준다 (Figure 8(a), (b)). Figure 8에서 볼 수 있는 것처럼 선택도의 경우 SPEEK 농도가 5wt%일 때 즉 막의 두께가 0.8 μm 일 때 600 정도의 가장 높은 선택도를 보여주었고 10wt%, 15wt%, 20wt% 농도로 제조한 막의 경우 200~300 정도의 선택도를 보여주었다. 그리고 5wt%로 제조한 막을 제외했을 때 막이 두꺼울수록 그 선택도는 증가하였다. 투과도의 경우에는 5wt%로 제조한 막이 약 40 GPU의 가장 높은 투과도 값을 보여주었고 막의 두께가 증가할수록 그 값은 20, 10, 5 GPU 정도로 감소하였다.



(a) Selectivity

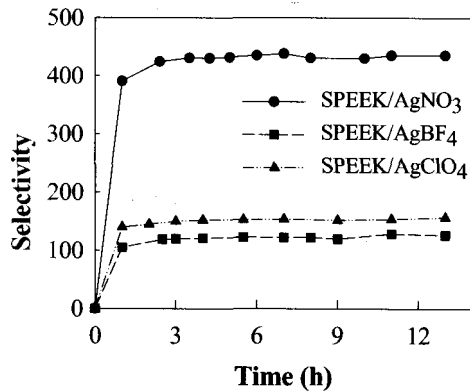


(b) Permeance

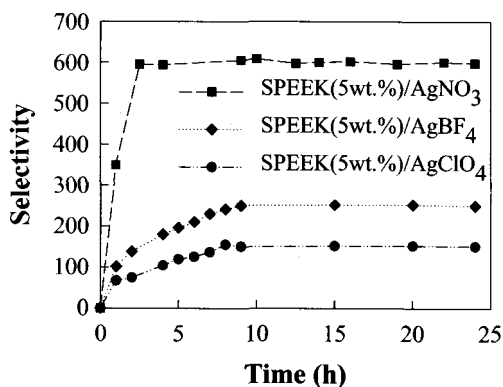
Figure 8. Effect of SPEEK concentration on the separation of propylene/propane. (GPU: $10^{-6} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}$)

4-3. 은 염 화합물의 음이온의 영향

Figure 9(a)와 (b)는 여러가지 은 화합물을 사용하여 SPEEK-Ag 막을 제조하고 이를 이용하여 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판 분리실험을 수행한 결과이다. Figure 8에서 알 수 있듯이 AgNO_3 의 경우가 에틸렌의 선택도는 450, 프로필렌의 선택도는 600으로 가장 높은 값을 나타내었다. 이에 비하여 AgBF_4 나 AgClO_4 의 경우 에틸렌과 프로필렌에 대한 선택도가 100~250 정도의 값을 보여주었다. 이러한 결과는 지금까지의 고분자-은 염을 이용한 올레핀/파라핀 분리의 결과와 상반된다. 즉 PVP나 PEO와 같은 고분자를 이용한 촉진수송 분리막에서 AgBF_4 나 AgClO_4 와는 달리 AgNO_3 의 경우 그 격자 에너지가 높아 은염의 양이온과 음이온의 해리가 일어나지 않고 결국 매우 낮은 막 성능을 보여준다. 그러나 본 연구에서 사용한 SPEEK-Ag 분리막의 경우 먼저 제조된 SPEEK 막을 AgNO_3 수용액에 담그어 SPEEK 내의 $-\text{SO}_3\text{H}$ 그룹이 $-\text{SO}_3\text{Ag}$ 로 바뀐 형태이다. 결국 은염의 음이온에 대한 막의 성능 변화는 주로 수용액 상에서 은 화합물이 얼마나 잘 해리되는지에 좌우된다고 할 수 있지만 이런



(a) Selectivity of ethylene over ethane



(b) Selectivity of propylene over propane

Figure 9. Effect of silver salt for the separation of olefin/paraffin.

면에서 AgNO_3 가 AgClO_4 나 AgBF_4 보다 월등한 분리성능을 보여주는 이유를 찾기는 어렵다. 다만 표면에 존재하는 HNO_3 에 의한 설포네이트 음이온과 은 양이온의 결합 변화 및 HNO_3 에 의한 SPEEK 막의 변형 등이 막의 성능에 영향을 줄 수 있는 가능성이 있어 추가 연구를 계획하고 있다.

5. 결론

폴리에스테르 막에 지지되어 있는 SPEEK-Ag 축진수송 분리막을 이용하여 에틸렌/에탄과 프로필렌/프로판의 혼합물을 분리하였다. SPEEK 농도 및 막의 두께에 따른 선택도 결과를 보면 에틸렌/에탄 실험에서는 농도가 15wt%일 때 즉 막의 두께가 $2.1 \mu\text{m}$ 일 때, 프로필렌/프로판 실험에서는 농도가 5wt%일 때 즉 막의 두께가 $0.8 \mu\text{m}$ 일 때에 가장 높은 선택도를 나타내었다. 그러나 투과도에서는 두 경우 모두 코팅 막의 두께가 얇을수록 큰 값을 나타내었다. 또한 은 염의 종류에 따라 막의 분리 효율이 달라짐을 알 수 있었는데, $\text{AgNO}_3 > \text{AgBF}_4 > \text{AgClO}_4$ 의 순으로 그 선택성이 감소하였다.

감사

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

참고문헌

1. Yang, D., Barbero, R. S., Devlin, D.J., Cussler, E. L., Craig, W. C., and Martin E. C., "Hollow Fibers as Structured Packing for Olefin/Paraffin Separations", *J. Membr. Sci.*, **279**, 61 (2006).
2. Park, Y. K., Jeon, J. Y., Han, S. Y., Kim, J. R., and Lee, C. W., "Catalytic Cracking of Naphtha into Light Olefins" *HWAHAK KONGHAK*, **41**(5), 549 (1993).
3. Padin, J., and Yang, R. T., "New Sorbents for Olefin/Paraffin Separations by Adsorption Via π -Complexation: Synthesis and Effects of Substrates", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2607 (2000).
4. Korea Petrochemical Industry Association, Report, The Countermeasure of Energy Efficiency Improvement in the Petrochemical Industry (2000).
5. Kim, S. H., Kim, D. B., Dae, K. C., Lee, H., Kim, H. S., and Won, J., "Isoprene/pentane Separation Using Facilitated Transport Membranes," *J. Membr. Sci.*, **233**, 113 (2004).
6. Winstein, S., and Lucas, H. J., "The Coordination of Silver Ion with Unsaturated Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 836 (1938).
7. Safarik, D. J., and Eldridge, R. B., "Olefin/Paraffin Separation by Reactive Absorption: a Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2571 (1998).
8. Kaliaguine, S., Mikhailenko, S. D., Wang, K. P., Xing, P., Robertson G., and Guiver M., "Properties of SPEEK Based PEMs for Fuel Cell Application", *Catal. Today*, **82**, 213 (2003).
9. Robertson D. P., Serguei, D. M., Wang K., Xing, P., Guiver, M. D., and Serge, K., "Casting Solvent Interactions with Sulfonated Poly(etheretherketone) during Proton Exchange Membrane Fabrication", *J. Membr. Sci.*, **219**, 113 (2003).
10. Choi, H. W., Kim, D. B., Choi, D. K., Ahn, B. S., Kim, H., Kim, H. K., Lee, C. H., and Sung J. Y., "Highly Selective Facilitated Transport Membranes for Isoprene/n-Pentane Separation", *J. Membr. Sci.*, **279**, 403 (2006).
11. Nymeijer, K., Visser, T., Assen, R., and Wessling, M., "Super Selective Membranes in Gas - Liquid Membrane Contactors for Olefin/Paraffin Separation", *J. Membr. Sci.*, **232**, 107 (2004).