

미반응 올레핀계 모노머 회수를 위한 복합막의 제조

김 현 기 · 김 상 용* · 김 성 수†

경희대학교 화학공학과, 지역협력연구센터, *한국생산기술연구원 그린공정연구부

(2010년 8월 27일 접수, 2010년 10월 15일 수정, 2010년 12월 19일 채택)

Preparation of Composite Membranes for Recovery of Unreacted Olefin Monomers

Hyun Gi Kim, Sang Yong Kim*, and Sung Soo Kim†

Department of Chemical Engineering Regional Innovation Center, KyungHee University Sochon-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi-do 446-701, Korea

*Division of Green Process, KITECH, Korea

(Received August 27, 2010, Revised October 15, 2010, Accepted December 19, 2010)

요 약: 폴리올레핀 중합공정에서 발생하는 미반응 올레핀 모노머를 회수하기 위한 분리막/냉각응축 공정에 적용할 복합막을 용액 코팅공정과 플라즈마 중합공정의 두가지 방법으로 제조하였다. Polysulfone (PSF) 지지체 위에 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 용액을 코팅하였고 코팅 용액에서 prepolymer의 함량이 높을수록 올레핀 모노머의 선택도는 증가하였으나 막이 치밀하여지는 관계로 절대 투과량은 감소하는 경향을 보였다. 유기물의 복합막 투과는 용액확산 메커니즘에 의한 것으로서 임계온도가 높을수록 분리효율은 향상되고 molar volume이 증가할수록 투과도가 향상되었다. 또한 가교시간에 따른 투과특성 변화도 관찰되었다. 또한 siloxane 계열의 물질을 plasma 중합하여 복합막을 제조하였는데 PSF 및 polypropylene (PP) 지지체를 사용하였다. 특히 지지체로 기존의 용액코팅 공정에서 사용되기 어렵던 PP 지지체 위에도 복합막을 코팅할 수 있었으며 용액코팅 공정으로 제조된 복합막과 유사한 성능을 나타내었다.

Abstract: Composite membranes were prepared for membrane/cold condensation process for recovery of unreacted olefin monomer from the polyolefin polymerization process by solution coating and plasma polymerization processes. Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) solution was coated on polysulfone (PSF) support and increase of prepolymer content in solution made more dense membrane structure to result in the increase of separation factor while absolute flux decreased. Permeation of organic materials through the composite membranes follows the sorption and diffusion mechanism, which brought about the results that separation factor increased with critical temperature of the organic materials, and that flux increased with the increase of the molar volume. Crosslinking period affected the permeation characteristics. Other types of composite membranes were fabricated by plasma polymerization of siloxane materials on polypropylene (PP) and PSF supports. PP was tested as a support for composite membranes, which had not been used so far in solution coating process, and plasma polymerization made the composite membranes equivalent performances to those of membranes prepared by solution coating process.

Keywords: composite membrane, olefin monomer, plasma treatment, PDMS

1. 서 론

현재 석유화학이나 정밀화학 공정에서 발생하는 각종 유기 화합물들은 작업장 및 대기오염 환경 개선을

위하여 공기와 혼합하여 보조 연료와 함께 고온의 산화 촉매 층에서 연소하여 제거하는 방법이 개발되었으나 설치비용 및 운전비용이 높고 이에 따른 이산화탄소의 발생은 여러 가지 이산화탄소 발생원들 중에서 큰 비중을 차지하고 있다. 유기 화합물들 중 일부는 고가의 화합물들이기 때문에 그 경제적인 손실도 막대하다. 이밖

†주저자(e-mail: sungkim@khu.ac.kr)

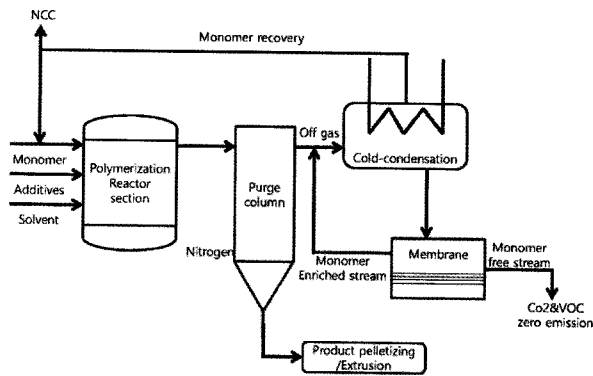


Fig. 1. Process diagram of membrane/cold condensation.

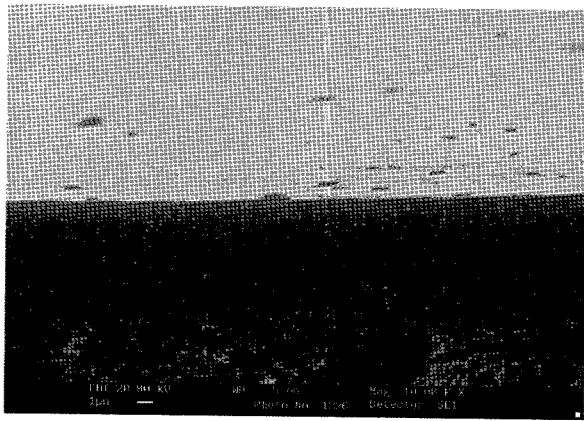


Fig. 2. Crosssectional image of PDMS composite membrane (Prepolymer content = 15%).

에 전기·전자 부품공장, 전선 생산공장, 신발제조 공장, 도료 생산 공장 및 도장 공장 등 화학 약품을 사용하는 거의 모든 업종에서 발생하는 유기 화합물들을 발생원별로 처리하여 이산화탄소의 발생을 줄이고자 하는 요구가 절실하며 그 수요는 폭발적으로 증가할 것으로 기대된다.

발생 유기 화합물의 처리를 위하여 촉매 산화공정 이외에도 다양한 공정들이 개발되었다. 대상으로 하는 유기 화합물에 대한 흡착제를 충전한 충전탑을 이용하는 흡착농축법이 개발되었으나 제거 효율이 낮고, 여러 성분이 혼합된 경우에는 포집된 유기 화합물을 다시 분리 정제하여야 하는 후처리 문제가 있다. 분리막 농축 및 냉각 응축법은 최근에 개발되어 점차 그 적용 범위를 확대하여 가고 있는 공정인데 Fig. 1에서 보는 바와 같이 분리막과 냉각기를 재(再)순환 구조로 연결하여 유기 화합물을 회수하는 방법으로, 유기가스과 공기의 혼합 기체를 콤프레셔로 압축하고 이를 냉각시킴으로써

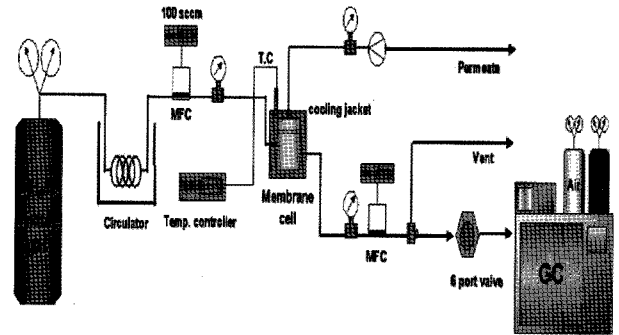


Fig. 3. A schematic diagram of membrane performance test.

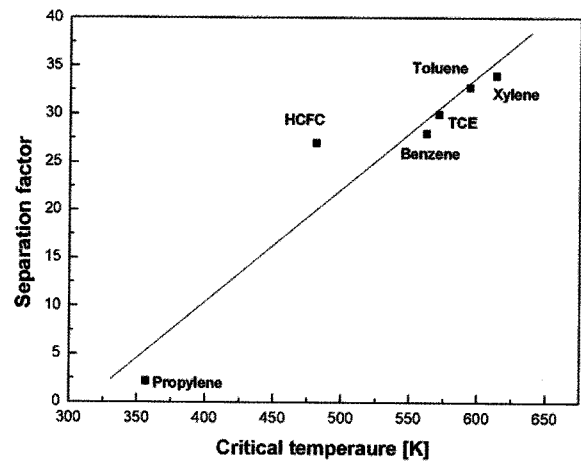


Fig. 4. Effect of critical temperature on separation of organic (PDMS composite membrane, prepolymer content = 15%).

휘발성 유기물을 응축하여 회수하는 공정이다. 응축이 되지 않은 유기가스들은 분리막 공정에서 농축이 되어 다시 환류되며 배출되는 가스 중의 유기물 성분은 대부분 제거할 수 있을 뿐 아니라 고가의 유기물도 회수할 수 있다. 이 공정은 공기와 유기물 간의 막에 대한 투과도 차이와 저온 농축 거동 차이를 동시에 이용하므로 분리효율을 극대화 할 수 있다는 장점이 있다[1-6].

이러한 유기화합 분리에 사용되는 막 소재로는 소수 성질이 아주 강하여 높은 선택도를 가지는 동시에 화학적·열적 안정성도 만족시켜 주는 silicone 기가 함유된 고분자나 silicone 고무가 가장 널리 연구되고 있으며, polypropylene (PP), poly(1-trimethylsilylo-1-propyne) (PTMSP), polystyrene-polyfluoroalkylate copolymer 및 polyimide (PI)계 고분자 등이 막 소재로 사용되고 있다 [7-11]. 또한 분리막 표면을 처리하여 활성층(active layer)을 형성시켜 주는 막 제조 기술이 연구되고 있으며

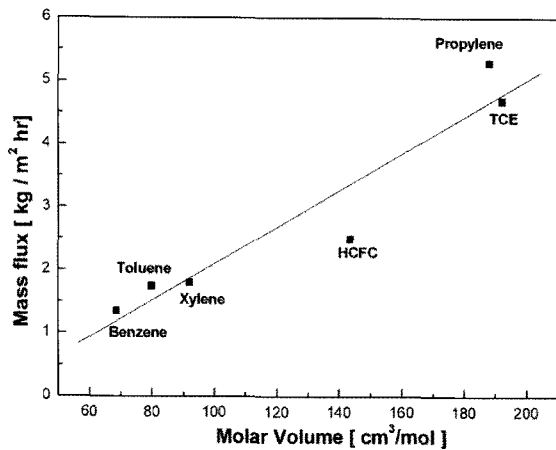


Fig. 5. Effect of molar volume on mass flux (PDMS composite membrane, prepolymer content = 15%).

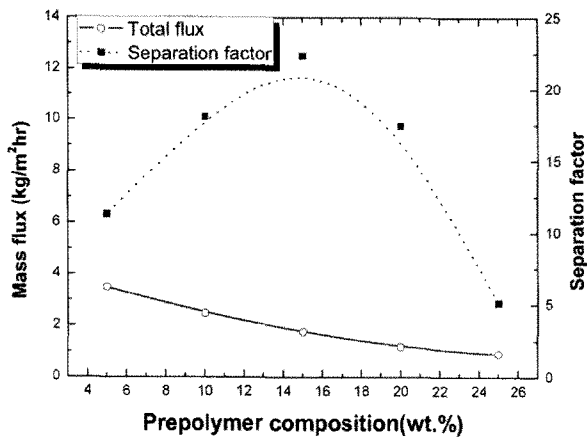


Fig. 6. Separation of benzene using PDMS composite membrane.

표면 처리 기술로는 plasma 중합[12,13], polymer additive[14], polymer blend[15], surface grafting[16] 등 여러가지 방법이 있으며 PDMS 코팅 방법도 께 병행하여 사용되고 있다.

본 연구에서는 폴리올레핀 중합공정에서 off gas 등을 비롯하여 각종 부산물들을 효율적으로 처리할 수 있는 분리막을 제조하여 그 성능을 측정하였다. 일반적으로 복합막의 지지체로 많이 사용되고 있는 PSF 지지체 위에 olefin계 monomer에 대한 선택적 투과특성을 보이는 PDMS를 코팅하여 복합막을 제조하였다. 또한 siloxane 및 silane계 monomer를 PP 지지체 위에 plasma 코팅하여 복합막을 제조하였다. 복합막들에 대하여 propylene monomer의 투과 특성 및 분리성능을 조사하였고 상대적으로 응축이 잘 되는 benzene의 분리특성과

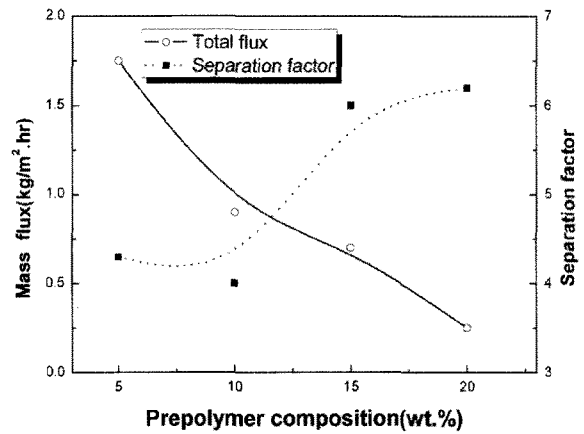


Fig. 7. Separation of propylene monomer using PDMS composite membrane.

비교하였다.

2. 실험

2.1. PDMS 복합막 제조

올레핀계 성분에 대하여 선택성이 우수한 PDMS 코팅 복합막을 PSF 지지체 위에 solvent evaporation method를 이용하여 제조하였다. PDMS prepolymer (RTV silicone rubber 655A, General Electrics)와 가교제(RTV 655B)의 비율을 10 : 1로 하여 solvent (*n*-hexane)에 녹여 일정시간 동안 교반시켜 균일한 상으로 만들어 준 후, *n*-hexane으로 전 처리한 막을 60° 정도로 기울인 상태에서 제조된 용액을 막 표면에 흘리는 방법에 의하여 코팅하였다. 이 때 PDMS solution의 membrane 내로의 깊은 침투를 막기 위해 코팅 전 *n*-hexane으로 PSF 지지체를 wetting 시켰다. PDMS prepolymer의 함량을 변화시켜 가며 PDMS 코팅 복합막을 제조하였다. 코팅된 막 내부의 용매를 완전 제거해주기 위하여 대기 중에서 24시간 건조시켜 용매를 증발시킨 후, 150°C 오븐에서 90분간 가교시켜 최종적으로 PDMS코팅 복합막을 제조하였다. PDMS 코팅 복합막의 단면은 Fig. 2에 나타내었다.

2.2. 플라즈마 복합막

플라즈마 공정은 얇고 균일하면서 내열성 및 내화학성 등의 물성이 우수한 고분자 박막을 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 지지체로서 PP와 PSF 등을 사용하여 그 표면은 유기화합물의 투과도 및

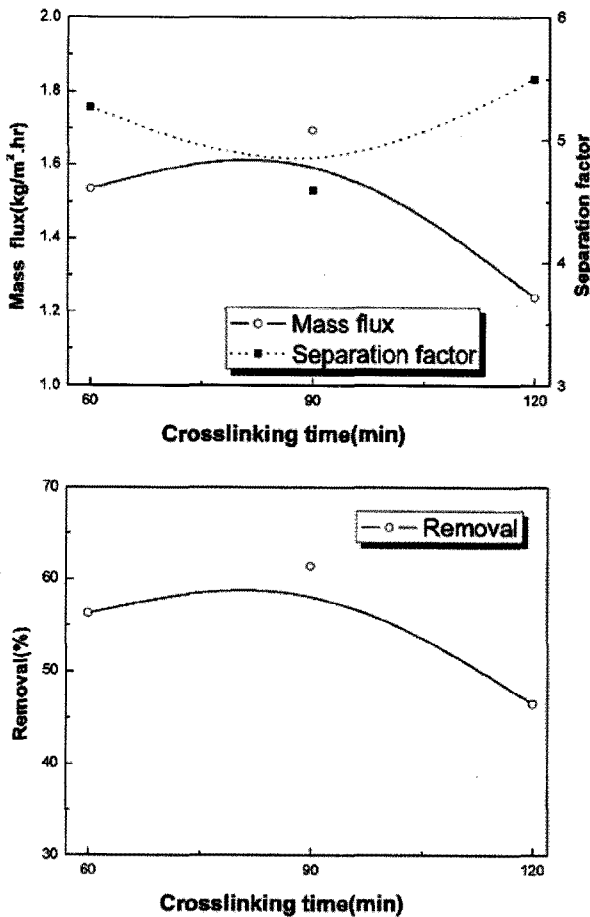


Fig. 8. Effect of crosslinking time on membrane separation performance using PDMS composite membrane.

선택도가 좋은 것으로 알려져 있는 siloxane 및 silane계의 물질로 hexamethyldisilane, hexamethyldisiloxane, hexamethyldisilazane 등을 플라즈마 중합하였다. 플라즈마 중합 장치는 자체 제작하였으며 처리하고자 하는 지지체를 pyrex reactor 안의 일정한 위치에 장착한 후 진공 펌프를 이용하여 30 mTorr 이하의 압력으로 진공을 형성하여 준 후 유기 화합물들을 반응기의 내부로 일정한 양의 증기 상으로 유입시키면서 정상 상태에 도달하면 RF power supply로부터 전원을 공급 방전시켜 플라즈마 중합하였다. 플라즈마 복합막의 제조에 관한 사항은 선행 연구 결과에 자세하게 소개하였다[17].

2.3. 복합막 평가

MTR의 상업용 PDMS 코팅 복합막과 본 연구에서 제조한 PDMS 코팅막, HMDSO, HMDS, HMDSZ 등 각종 모노머로 플라즈마 중합한 복합막의 표면을 ATR

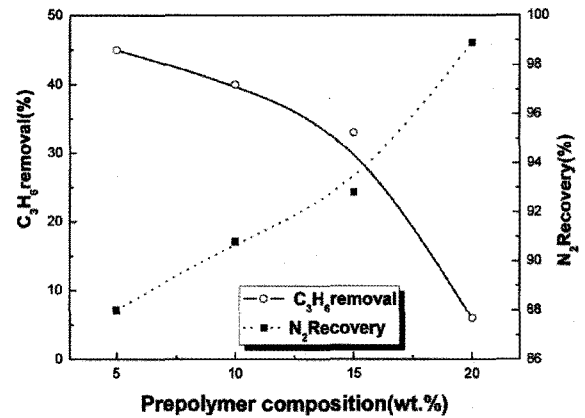


Fig. 9. Effect of prepolymer content on propylene monomer removal and nitrogen recovery using PDMS composite membrane.

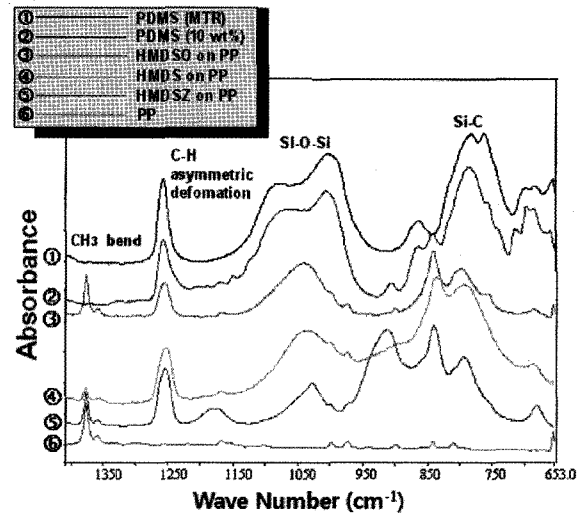


Fig. 10. Characterization of composite membrane surface after plasma polymerization.

(System 2000, Perkin-Elmer, Waltham, MA)로 분석하였고, SEM (Stereoscan 440, Leica, Wetzlar, Germany)과 EDX (Link ISS, Oxford, Oxfordshire, UK) 등을 사용하여 막의 구조 및 성분을 분석하였다.

제조된 분리막의 성능을 알아보기 위해 Fig. 3의 성능테스트 장치를 이용하여 투과도와 선택도를 측정하였다. 공급되는 가스는 15 mol% propylene/85 mol% nitrogen 혼합 가스를 사용하였으며, gas chromatography를 사용하여 분리막의 투과 전, 후의 propylene의 농도 변화를 측정하였다. 성능 테스트에 사용된 분리막은 32.15 cm²이었고 성능테스트는 0°C에서 100 sccm의 유량로 실시되었으며, 분리막의 투과부에는 10⁻¹ torr

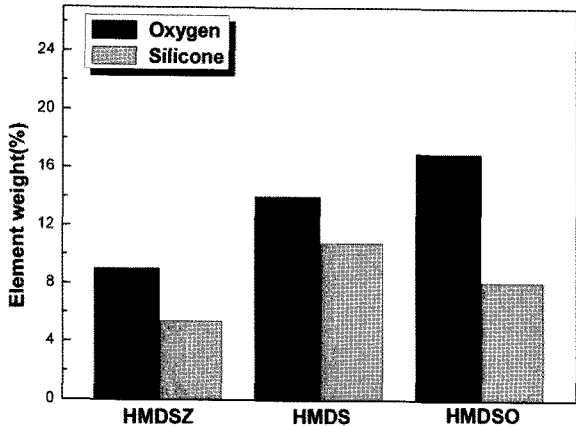


Fig. 11. Element analysis after plasma polymerization with various plasma monomers.

의 진공을 걸어주고 분리막의 상단에는 3 bar의 압력을 주어 양단의 압력차에 의한 분리막의 투과 특성을 측정하였다. 위의 분리막의 성능테스트에는 혼합가스를 사용하였으므로, 단순히 투과도에 의한 선택도를 계산한 것이 아니라, 공급가스와 투과된 가스 내 propylene monomer의 농도를 고려하여 선택도를 계산하였고 propylene 제거효율 및 질소 회수율은 아래의 정의식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{선택도(Selectivity, Separation Factor)} = \frac{\{[C_3H_6]/[N_2]\}_{\text{permeate}}}{\{[C_3H_6]/[N_2]\}_{\text{feed}}}$$

$$\text{Propylene 제거효율(Removal) (\%)} = \frac{[1 - (\text{Flow rate}) [C_3H_6]_{\text{vent}}]}{\{(\text{Flow rate})[C_3H_6]\}_{\text{feed}}} \times 100 (\%)$$

$$\text{질소 회수율(\%)} = \frac{\{(\text{Flow rate}) [C_3H_6]\}_{\text{vent}}}{\{(\text{Flow rate})[C_3H_6]\}_{\text{feed}}} \times 100 (\%)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. PDMS 코팅 복합막

제조된 막의 성능 측정을 위해서 분리효율이 우수한 benzene 및 기타 유기화합물에 대한 예비실험을 거쳐 propylene monomer에 대한 본 실험을 수행하였다. Propylene monomer를 포함한 여러 가지 유기물들에 prepolymer 농도 15% PDMS membrane에 대하여 추가 실험을 한 결과 Figs. 4와 5에서 보는 바와 같이 각 유기물의 임계

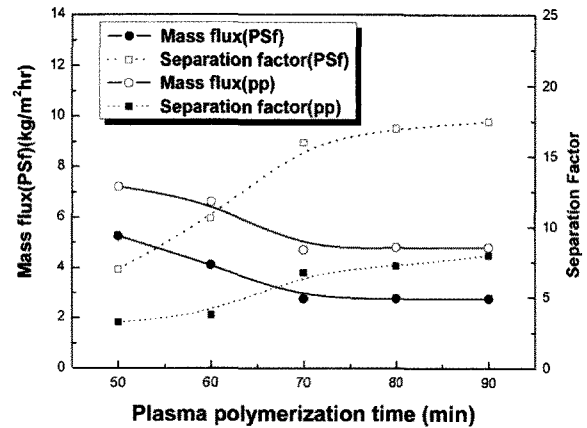


Fig. 12. Separation of benzene using plasma polymerized composite membrane (plasma monomer : HMDSO).

온도와 molar volume이 분리도 및 투과량에 직접적인 영향을 주는 것으로 확인하였다. 분리막을 이용한 유기물의 분리는 분리막 matrix에 유기물이 응축하는 반면 질소는 응축이 일어나지 않는 메커니즘을 따르므로 임계온도가 높은 유기물일수록 응축이 쉽게 일어나고 분리효율이 증가하게 된다. 일반적으로 분리막을 투과하는 물질의 molar volume이 커질수록 확산속도가 낮아져 투과유량은 감소하는 경향을 보이게 되는데 유기물 투과의 경우 응축 메커니즘이 적용되므로 molar volume이 큰 물질일수록 응축이 잘 일어나게 되므로 투과유량이 증가하게 된다. 그러나 분리막의 투과저항이 큰 경우 확산속도에 의한 영향이 우세하여질 수도 있다.

PDMS 코팅 공정에 의하여 복합막을 제조할 때 prepolymer의 함량에 따른 분리막의 투과성능 변화를 benzene과 propylene monomer에 대하여 측정해 본 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Prepolymer의 함량이 증가할수록 코팅층의 두께 및 밀도가 증가하게 되어 total flux는 감소하는 추세를 보이고 있으며 선택도도 증가하는 경향을 나타내었다. Benzene의 경우 prepolymer 함량이 15%까지는 분리막 matrix와 benzene의 친화도 증가에 따른 응축현상의 증가로 선택도 증가가 관찰되었으나 15%를 넘게 되면서 투과저항이 증가하여 확산속도가 감소하게 되면서 선택도가 감소하는 경향을 보이고 있다. Propylene의 경우 benzene보다 molar volume이 크기 때문에 응축 메커니즘이 더 우세하여 지속적인 선택도의 증가가 관찰되었다. Prepolymer의 함량이 15 wt%일 때 가장 좋은 성능을 나타내었고 그 이상의 조성에서는 코팅용액의 점도가 증가함에 따라 코팅

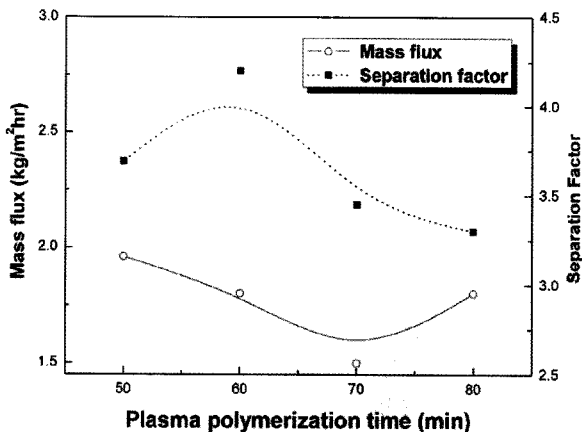


Fig. 13. Separation of propylene monomer using plasma polymerized composite membrane (plasma monomer : HMDSO).

이 용이하지 않았다.

Benzene 분리의 경우 본 연구에서 제조한 막이 높은 분리 성능을 보임을 확인하였고 가장 적당한 성능을 나타내기 위한 prepolymer의 함량이 10~15 wt%의 범위에 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 임계온도가 상대적으로 낮은 propylene monomer의 경우 이 보다 분리 성능이 훨씬 낮았다.

Prepolymer 함량이 10 wt%일 때의 PDMS 코팅 분리막을 150°C에서 건조시키며 가교시간에 따른 영향을 알아보고자 하였다. 150°C의 고온에서 가교시간이 증가할수록 높은 가교밀도를 형성하게 되고 이것은 propylene의 확산속도를 감소시켜 투과량의 감소를 가져오게 된다(Fig. 8).

일반적으로 Fig. 9에서 보는바와 같이 PDMS prepolymer의 함량이 증가됨에 따라, PDMS 코팅 용액의 점도가 증가하고 코팅층이 두꺼워지게 되므로 분리막을 통해 투과되는 투과도는 떨어지게 된다. 그러나 silicone rubber 계열의 PDMS의 유기물질에 대한 선택도가 좋아 오히려 separation factor 값은 커지게 된다. Prepolymer의 증가에 따른 mass flux의 급격한 감소로 propylene의 제거율은 감소하게 되었다.

3.2. 플라즈마 중합 복합막

폴리프로필렌을 지지체로 사용한 경우 복합막 제조 후 표면에 각종 실리콘계 결합이 형성되었음을 ATR로 확인하였고(Fig. 10) EDX를 사용하여 표면의 산소/실리콘 함량비가 변화함을 Fig. 11에서 확인하였다. 플라

즈마 공정을 통하여 복합막을 제조하고자 할 때 플라즈마 공정의 조업 조건 중 중합 시간을 변화시켜가며 분리막을 제조하여 각각의 성능을 확인하여 이상적인 투과도를 나타내면서 우수한 선택도를 갖는 중합 시간을 조사하였다. PP 지지체에 HMDSO로 플라즈마 처리하여 복합막을 제조할 때 플라즈마 중합 시간에 따른 성능변화를 Fig. 12와 13에 나타내었다. 플라즈마 중합 시간이 증가함에 따라 투과량은 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 플라즈마 중합 시간이 길어질수록 더욱 많은 양의 고분자가 침적되면서 투과량이 감소한 것으로 판단된다. 플라즈마 중합에 의한 복합막의 경우도 역시 benzene에 비하여 분리도는 매우 낮은 반면, 투과량은 매우 크게 나타났다. 플라즈마 중합 조건을 조절하여 조금 더 조밀한 막을 제조할 것으로 판단된다.

4. 결 론

Polysulfone (PSF) 지지체 위에 PDMS 용액을 코팅하여 제조된 복합막은 benzene 및 propylene monomer에 대하여 상업용 막과 유사한 분리특성을 나타내었다. PDMS 코팅 용액에서 prepolymer의 함량이 높을수록 올레핀 모노머의 선택도는 증가하였으나 막이 치밀하여 지는 관계로 절대 투과량은 감소하였다. 지지체 위에 siloxane 계열의 물질을 plasma 중합하여 제조한 복합막도 propylene 등 유기물에 대하여 우수한 분리성능을 나타내었고 특히 용액 코팅 공정에서 지지체로 사용이 어려웠던 PP 소재를 지지체로 사용가능 하게 하였다. 응축온도가 높은 benzene의 경우가 propylene monomer에 비하여 분리효율이 높게 나타났다. 유기물의 복합막 투과는 sorption & diffusion 메커니즘에 의한 것을 여러 유기물들을 대상으로 확인하였다. PDMS 가교 시간에 따른 투과특성 변화도 관찰되었다.

감사의 글

본 논문은 경희대학교 지역혁신센터(RIC-CAMID)와 경기지역협력연구센터(GRRC)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. H. Wijmans, "Process for removing condensable components from gas streams", U. S. Patent, 5,089,033 (1998).
2. L. G. Toy, Pinnau, and C. Casillas, "Olefin separation membrane and process", U. S. Patent, 5,670,051 (1997).
3. P. Pandey and R. S. Chauhan, "Membranes for gas separation", *Progress in Polymer Science*, **26**, 853 (2001).
4. W. Baker, J. G. Wijmans, and J. H. Kaschemekat, "The Design of Membrane Vapor-Gas Separation Systems", *Membrane Journal*, **151**, 55 (1998).
5. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song, and J. M. Lee, "A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane", *Membrane Journal*, **205**, 155 (2002).
6. I. Semenova, "Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal", *Membrane Journal*, **231**, 189 (2004).
7. Y. K. Hong and W. H. Hong, "Influence of ceramic support on pervaporation characteristics of IPA/water mixtures using PDMS/ceramic composite membrane", *Membrane Journal*, **159**, 29 (1999).
8. H. J. Kim, Y. S. Song, and B. R. Min, "The study on the recovery of volatile organic components by pervaporation", *Membrane Journal*, **9**, 1, 51 (1999).
9. I. Blume, J. G. Wijmans, and R. W. Baker, "The separation of dissolved organics from water by pervaporation", *Membrane Journal*, **49**, 253 (1990).
10. S. Y. Nam, "Application of pervaporation membrane process in petrochemical industry", *Membrane Journal*, **17**, 1 (2007).
11. T. Uragami, T. Doi, and T. Miyata, "Control of permselectivity with surface modifications of poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes", *Int. J. Adhesion & Adhesives*, **19**, 405 (1999).
12. H. Wang, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, "Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes", *Membrane Journal*, **154**, 221 (1999).
13. M.-Y. Teng, K.-R. Lee, D.-J. Liaw, Y.-S. Lin, and J.-Y. Lai, "Plasma deposition of acrylamide onto novel aromatic polyamide membrane for pervaporation", *Euro. Poly. J.*, **36**, 663 (2000).
14. B. K. Dutta and S. K. Sikdar, "Separation of volatile organic compounds from aqueous solutions by pervaporation using S-B-S block copolymer membranes", *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1709 (1999).
15. I. J. Ball, S.-C. Huang, R. A. Wolf, J. Y. Shimano, and R. B. Kaner, "Pervaporation studies with poly-aniline membranes and blends", *Membrane Journal*, **174**, 161 (2000).
16. G. Geuskens, A. Etoc, and P. D. Michele, "Surface modification of polymers VII.: Photochemical grafting of acrylamide and N-isopropylacrylamide onto polyethylene initiated by anthraquinone-2-sulfonate adsorbed at the surface of the polymer", *Euro. Poly. J.*, **36**, 265 (2000).
17. H. Y. Kim and S. S. Kim, "Preparation of pervaporation membranes for butanol separation", *Membrane Journal*, **19**, 54 (2009).