

DME 플랜트 CO₂ 흡수탑 대체용 고분자 분리막 모듈

정 중 태[†] · 이 충 섭* · 고 형 철* · 하 성 용* · 남 상 용** · 조 원 준 · 백 영 순

한국가스공사 연구개발원, *(주)에어레인, **경상대학교 나노신소재공학과 공학연구원
(2012년 4월 27일 접수, 2012년 4월 28일 수정, 2012년 4월 28일 채택)

Polymeric Membrane Modules for Substituting the CO₂ Absorption Column in the DME Plant Process

Jong Tae Chung[†], Choong Seop Lee*, Hyung Chul Koh*, Seong Yong Ha*, Sang Yong Nam**
Won Jun Jo, and Young Soon Baek

Gas Resources Technology Center, Korea Gas Corporation R&D Division, 364, SongDo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon-City,
406-840, Korea

*Airrane Co. Ltd, 217-2, Shinsung-dong, Yusung-gu, Daejeon 306-791, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju
660-701, Korea

(Received April 27, 2012, Revised April 28, 2012, Accepted April 28, 2012)

요 약: DME 제조공정에서 발생하는 혼합가스 중 CO₂를 제거하기 위해서 H₂ 투과도보다 CO₂ 투과도가 우수한 고무상 고분자를 분리소재로 선정하여 복합막을 제조하고 CO₂/H₂의 분리성능을 검증하여 보았다. 지지체 중공사막 소재로 PEI를 이용하여 지지체 중공사막을 제조하였으며, 제조된 지지체 중공사막의 기체투과도를 각 가스별로 측정하여 PDMS의 경우는 CO₂ 투과도 300 GPU 이상, CO₂/H₂의 선택도가 4.3 이상, PEBAX를 사용한 경우 CO₂ 투과도 120 GPU 이상 CO₂/H₂의 선택도가 5 이상인 복합 중공사막을 제조하였다.

Abstract: In order to remove CO₂ from the DME plant process, we investigated the composite membrane with rubbery polymers as the separation layer and its separation performance of CO₂ and H₂. Hollow fiber membranes for supporting layer were prepared by solution spinning method. In case of using PDMS as a separation layer, the composite membranes showed the permeation rates of CO₂ were over 300 GPU and minimum CO₂/H₂ selectivities were 4.3 and in case of using PEBAX as a separation layer, the composite membranes showed the permeation rates of CO₂ were over 120 GPU and minimum CO₂/H₂ selectivities were 5.

Keywords: separation membrane, hollow fiber, rubbery polymer, dimethylether, CO₂

1. 서 론

분리막 공정기술은 여러 분리기술 중 분리를 필요로 하는 혼합물을 상전이 없이 분리될 수 있기 때문에 대표적인 에너지 절약 공정이고, 기존 공정의 흡수법이나 흡착법보다도 설치비용 및 운전비용이 저렴하여 친환경적인 공정으로 평가되고 있다. 분리막을 이용한 기체

분리 연구는 1970년대 말부터 연구되어 왔으며 선진국에서는 현재 산소, 수소, 이산화탄소 분리기술이 실용화되었다. 기체분리막을 이용한 이산화탄소 분리 공정은 흡수, 흡착공정에 비하여 에너지 효율이 뛰어나며, 환경친화적인 청정공정이며, 그 운영이 매우 단순하다는 점 등의 측면에서 장점을 가지고 있다. 이런 기체분리막은 소재에 따라 고분자 분리막, 무기막, 액막으로 분류된다. 이 중 고분자 분리막은 이산화탄소에 대한 투과도

[†]교신저자(e-mail: jtchung@kogas.or.kr)

와 선택도가 우수하며 분리막을 쉽게 제조할 수 있는 장점을 가진다[1-3].

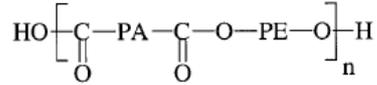
DME (dimethyl ether)는 산소를 중심으로 메틸기 두 개가 결합한 ether 계열의 가장 간단한 화학물질이다. 천연가스, 석탄 및 바이오매스 등의 다양한 원료로부터 합성가스를 생산해 만들며 DME는 물리·화학적 성질이 LPG와 유사하여 LPG 인프라를 사용할 경우 시장 접근이 매우 용이하며 세탄가가 높아(55~60) 디젤연료 대체용으로도 각광을 받고 있다.

특히 LPG (액화석유가스)와 유사하며 20% 이내로 DME를 혼합하면 상업용으로 사용할 수 있어 LPG의 인프라 전환 없이 그대로 활용할 수 있는 장점으로 초기 시장 진입에 유리하다. 친환경 청정합성연료여서 온실가스 배출 저감 기술로도 통해 기후변화대책에 적극적으로 대응할 수 있다. 중소규모 가스전으로부터 경제성을 확보해 다른 연료와 가격경쟁을 유도할 수 있어 안정적인 국가 에너지원 다원화를 확립할 수 있을 것으로 한국가스공사는 기대하고 있다.

DME제조공정에서는 천연가스 내에 포함되어 있는 CO₂의 제거가 필수적인 공정이다. 현재 채택되고 있는 DME 플랜트의 CO₂ 흡수탑 분리공정은 에너지 소모량 및 공정 규모가 차지하는 비율이 매우 높은 실정이라 새로운 DME 청정연료를 보급하기 위해 상용화하는 플랜트는 DME 생산량에 따라 매우 큰 규모를 고려해야 하기 때문에 DME 상용화 플랜트의 국제적 경쟁력을 확보하기 위해서는 건설 투자비, 운영비, 유지보수비의 경쟁력과 더불어 각 단위공정의 콤팩트화와 에너지 절약 공정으로 구성될 필요가 있다.

따라서 DME 플랜트에서 CO₂를 분리하는 공정에 적용할 성공적인 분리막 소재 및 모듈 개발을 통하여 기존의 CO₂ 흡수탑 분리공정이 콤팩트한 CO₂ 분리막 공정시스템으로 대체가능성을 검토할 필요가 있다. 차후 중소규모의 가스전이 해상에 위치할 경우 선박에 DME 공정이 배치되어야 하기 때문에 공정을 콤팩트화시키는 것은 매우 중요한 일이 될 것이다.

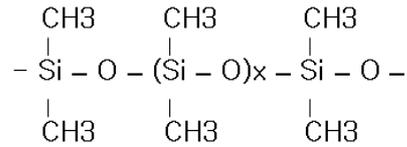
본 연구에서 적용될 DME제조공정 가스의 경우 H₂, CO와 CO₂의 혼합가스이며 H₂와 CO는 반응에 직접 참여하는 원료가스이므로 H₂를 투과시키는 유리상 고분자를 이용한 분리막은 대부분 H₂와 CO₂의 투과선택도 차이가 2 이내여서 분리효율이 떨어질 뿐 아니라 분리 후 다음 공정적용을 위해 승압이 필요하다. 그러나 CO₂를 투과시키는 고무상 고분자 분리막은 H₂와 CO₂의 투과선



PA : Polyamide group (Hard block)

PE : Poly (ethylene oxide) or Poly (Tetramethylene oxide) (Soft block)

(a) Chemical structure of PEBAX



(b) Chemical structure of PDMS

Fig. 1. Chemical structure of coating material.

Table 1. Gas Permeabilities Data of Various Materials

	PDMS [5]	Polybutadiene [6]	PTMSP [6]	PEBAX 3533[7]
P _{H₂}	650	49	16200	15.2
P _{He}	350	30.3	6510	19.7
P _{N₂}	280	8.7	6757	7.2
P _{O₂}	600	24	10000	8.4
P _{CO₂}	3120	134	33100	123
P _{O₂/P_{N₂}}	2.1	2.8	1.48	1.2
P _{CO₂/P_{N₂}}	11.1	15.4	4.9	17.1
P _{CO₂/P_{H₂}}	4.8	2.7	2.0	6.5

Permeability coefficient (P) : 10⁻¹⁰ cm³ · cm / cm² · sec · cmHg

택도 차이도 2 이상이며 H₂가 농축된 형태로 다음 공정으로 승압없이 사용될 수 있어 본 연구개발에는 고무상 고분자를 이용한 분리막 제조가 적합하다고 할 수 있다.

CO₂의 선택적 분리를 위한 고무상 고분자 중 분리막으로 사용가능한 소재는 Polybutadiene, PTMSP, PDMS, PEBAX 등이 있다. 이 중에서 PTMSP는 CO₂투과도가 33,000 barrer 이상이지만 H₂와의 선택도가 2.0으로 매우 작아 선택분리가 어려운 문제점이 있으며, Polybutadiene은 PEBAX와 비슷한 CO₂투과도인 134 barrer를 가지지만 마찬가지로 H₂의 선택도가 2.7로 매우 작아 본 연구의 목적에 적합하지 않음을 알 수 있다.

Benny Freeman 교수 등에 의하면 EO (ethylene oxide) 그룹이 포함된 경우 CO₂의 용해도가 크게 증가되는 것

으로 나타났다. 그러나 EO가 많이 포함된 고분자의 경우 기계적 물성이 떨어져 제막이 어렵게 된다. 이러한 문제점을 보완하기 위한 방법은 EO그룹을 포함한 고분자와 기계적 물성이 우수한 고분자의 copolymer를 이용한 분리막 제조라 할 수 있다[4].

본 연구는 DME 플랜트의 분리공정을 대상으로 혼합가스에서 CO₂를 선택적으로 분리할 수 있는 고분자 재질을 선정하고 복합분리막을 제조하여 CO₂ 분리성능을 확인하여 실제 공정에 적용가능성을 타진하는 것을 목적으로 한다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료 및 시약

본 연구에서는 막표면의 코팅물질로 CO₂와 H₂의 선택도가 4.5 이상이며 CO₂의 투과도가 100 barrer 이상인 PDMS와 EO그룹이 포함된 고분자인 PEBAX를 선정하였다. Fig. 1은 고분자 선택층 소재의 구조도를 나타내었으며, Table 1은 소재의 고유 투과성능을 나타내었다.

본 연구에서 사용한 지지체 막 소재로는 상전이 공정으로 제조 가능한 Polyetherimide (PEI)을 사용하였다. PEI는 Savic사의 Ultem을 사용하였다. 공기 중에 노출된 소재는 고유한 물성을 얻기 위해 60°C 공기순환형 오븐에서 24시간 이상 건조하였다. 또한 용매로는 N,N-dimethylacetamide (DMAc), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, BASF사)을 사용하였으며 빈용매 첨가제로는 Isopropyl Alcohol을 사용하였다.

2.2. 코팅 용액의 제조

코팅용액의 제조는 선정된 코팅소재를 지지체 중공사막에 코팅하기 위해 코팅이 용이한 용액으로 제조하는 단계이다. 코팅 method는 Dip coating이 적절하며 Dip coating의 운전변수는 코팅용액, 코팅시간, 권치속도, 건조온도, 건조속도 등이 있다. 본 연구에서는 각 소재별로 용매를 선정하여 코팅이 용이한 용액 제조를 진행하였다.

PDMS의 경우는 용매로 Hexane을 선정하였으며 polymer contents는 5 wt%로 하였다. 제조된 코팅용액은 평막으로 제조하여 건조 특성을 확인 후 제조된 평막으로 투과도를 측정하였다. PDMS는 상온에서 60°C까지의 건조 온도에 따라 막의 균열 등 아무런 문제없이 평막



Fig. 2. Time-lag system.

이 제조되었다.

PEBAX 3533 (70PTMEO/PA12)은 용매를 Butanol로 하여 코팅용액을 제조하였으며 Polymer contents는 5 wt%로 하였다. PEBAX 3533도 건조 특성을 확인하기 위해 평막을 제조하여 건조 온도에 따른 제막특성을 확인하였다. 상온에서 30°C까지는 PEBAX 3533 평막이 균일하게 제조되었으며, 30°C 이상에서는 건조 시에 Group 별 상분리 속도차이에 의해 불균질한 분리막이 제조되었다. PEBAX 3533의 경우는 일반적으로 사용할 수 있는 용매인 Butanol이 아닌 다른 용매의 선정이 필요하였다. 또한, PEO그룹이 포함된 PEBAX 1657 (55PEO/PA12)은 용매로 Ethanol과 Water을 선정하였으며 무게비 7 : 3으로 혼합하여 polymer contents를 3 wt%로 코팅용액을 제조하였다. 또 다른 PEO그룹이 포함된 PEBAX 1074는 용매로 Butanol과 Ethanol을 선정하였으며, 무게비 5 : 5로 혼합하여 polymer contents는 2 wt%로 하였다. 상온에서 30°C까지 PEBAX 평막이 균일하게 제조되었을 뿐만 아니라 30°C 이상에서도 균질한 분리막이 제조되었다. 코팅농도가 높으면 30°C 이상에서는 건조 시에 균질한 분리막이 제조되지 못하였다.

2.3. Free Standing Film의 투과도 측정

분리막을 통하는 기체의 투과도는 25°C에서 기체 투과 셀과 고 진공 time-lag 기술을 이용하여 측정될 수 있으며 장치는 Fig. 2에 나타내었다[8-10]. 이 기체투과 장치는 단일기체에 대한 정확한 투과도(P)의 계산이 가능하며 Time-leg의 계산으로 확산도(D)를 얻을 수가 있다. 투과 장비는 기체가 막을 통과하여 일정한 부피를 가지고 있는 chamber 내로 유입될 때 시간 경과에 따른 압력의 변화를 기록한다. 막 상부의 압력은 p₁으로 일정하게 유지되며 하부에 연결된 volume chamber는

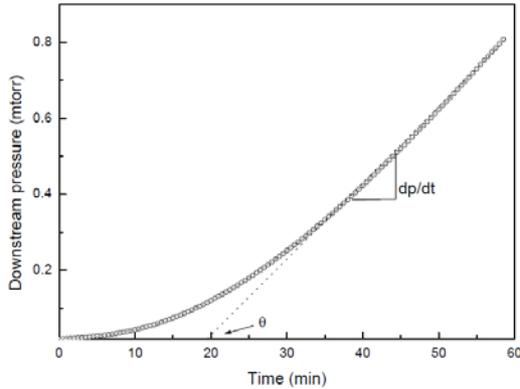


Fig. 3. Typical p vs. t graph from Time-lag test.

하부의 압력 p_2 가 상부의 압력에 비해 무시할 수 있을 정도로 충분히 크다. 통상적으로 얻어지는 data를 Fig. 3에 나타내었다. 대부분의 경우에 투과곡선은 일정한 시간이 지나면 직선에 접근한다. 대부분의 유용한 파라미터는 이 곡선의 접선(직선)의 기울기(정상상태의 투과 비율) 및 시간 축에 대한 접선의 절편값(Time-lag, θ)으로부터 얻어진다.

S (용해도)와 D (확산도)가 농도에 무관한 Henry's law sorption과 Fickian diffusion에 대해, 식 (1)이 적용 가능하다.

$$J = DS \frac{\Delta p}{l} = \frac{P}{l} \Delta p \quad (1)$$

투과도(P)는 Fig. 3에서 정상상태에서의 투과도의 기울기(ϕ)로 나타낼 수 있다(식 (2)). 여기서, A는 막 면적, l은 막 두께를 나타낸다.

$$P = \frac{\phi/A}{\Delta p/l} \quad (2)$$

또한 time-lag (θ)으로부터 확산계수(D)는 다음 식 (3)을 통해 계산되어 진다.

$$D = l^2/6\theta \quad (3)$$

투과도(P)는 확산계수와 용해도계수의 곱이며 이를 통해 다음 식에 의해 용해도계수(S)를 계산할 수 있다.

$$S = P/D \quad (4)$$

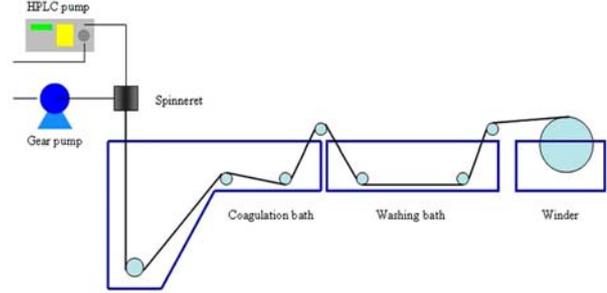


Fig. 4. Schematic diagram of spinning process.

2.4. 도프용액의 제조

중공사 제조용 도프 용액은 마그네틱 드라이브가 장착된 반응기를 사용하여 제조하였으며, 이것은 외부로부터 반응기 내부를 완전히 밀폐시켜 도프 용액 제조에 사용된 용매들이 휘발되지 못하도록 하였으며 외부에 자켓이 장착되어 일정온도를 유지시키며 도프용액을 제조할 수 있도록 제작되었다. 탱크의 온도는 Circulator를 이용하여 조절하였으며 그 온도는 80°C로 고정하였다.

도프용액의 조성은 PEI 24 wt%, DMAc 70 wt%, IPA 6 wt%로 하여 제조하였다. 도프 용액은 80°C로 24시간 이상 교반시켜 균일하게 제조하였고, 기포를 제거하기 위하여 80°C 순환건조오븐에서 12시간 동안 탈기시켰다.

2.5. 지지체 중공사 막의 제조

중공사 제조에 대한 모식도 Fig. 4에 나타내었다. 중공사 방사를 위한 시스템은 도프 저장 탱크, 기어펌프, 보어 펌프, 방사노즐, 방사조, 세정조, 권취조를 기본으로 구성되어진다. 기어펌프는 일정 속도로 도프용액을 이송시켜주는 역할을 하며 보어 펌프는 일정속도로 보어용액을 이송시켜주는 역할을 한다. 중공사용 방사노즐은 보통 이중노즐로 되어 있으며 중공사의 기본적인 디멘전을 결정한다. 도프용액과 보어용액이 노즐을 거쳐 방사조로 방사가 되면 도프용액의 상분리가 진행되어 중공사가 형성되며 중공사 내부에 남아있는 용매를 제거하기 위해 세정조로 이동한다. 세정조를 거친 후 권취조로 이송된 중공사는 계속해서 세척이 진행되면서 권취가 진행된다.

본 연구에서는 도프용액의 점도가 매우 높아 이송에 어려움이 있었으며 이 문제를 해결하기 위하여 기어펌프 및 노즐에 별도의 히팅블럭을 장착하여 도프용액을 안정적으로 이송할 수 있도록 하였다.

Table 2. Gas Permeabilities Data of Various Materials

	PDMS		PEBAX 3533	
	Literature [5] (35°C)	Measure (25°C)	Literature [7] (20°C)	Measure (25°C)
P _{H2}	650	577	15.2	20
P _{He}	350	311	19.7	22
P _{N2}	280	243	7.2	6.3
P _{O2}	600	517	8.4	7.5
P _{CO2}	3120	2860	123	132
P _{O2} /P _{N2}	2.1	2.1	1.2	1.2
P _{CO2} /P _{N2}	11.1	11.8	17.1	20.9
P _{CO2} /P _{H2}	4.8	5.0	6.5	6.1

Permeability coefficient (P) : 10⁻¹⁰ cm³ · cm / cm² · sec · cmHg

Table 3. Gas Permeabilities Data of Various PEBAX Materials (at 35°C and 10 atm) [4]

	CO ₂	H ₂	N ₂	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /N ₂
55PEO/PA12 (PEBAX1074)	110	15	2	7.3	55
57PEO/PA6 (PEBAX1657)	60	10	1~2	6.0	54

Permeability coefficient (P) : 10⁻¹⁰ cm³ · cm / cm² · sec · cmHg

중공사형 기체분리막은 앞서 제조된 도프용액을 이용하여 습식방사에 의한 상전환법으로 제조되었으며 각 도프용액에 대하여 에어갭을 0, 15, 30 cm로 조절하며 중공사를 방사하였다. 이 때 도프용액의 속도는 3 cc/min, 보어용액은 1.0 cc/min를 유지하였다. 방사조, 세정조, 권취조의 온도는 모두 25°C를 유지하였으며 권취속도는 20 m/min로 유지하며 각각 제조되었다.

중공사 방사가 완료된 중공사형 기체분리막은 약 72 시간동안 물을 이용하여 세척하였고, 용매치환을 위해 끓는 물에서 약 4시간 동안 열처리를 하여 중공사막의 수축을 방지하였다. 중공사의 건조는 상온에서 약 2일 동안 실시하였다.

2.6. 기체분리막의 모폴로지

여러 조건하에 제조된 중공사 분리막의 모폴로지를

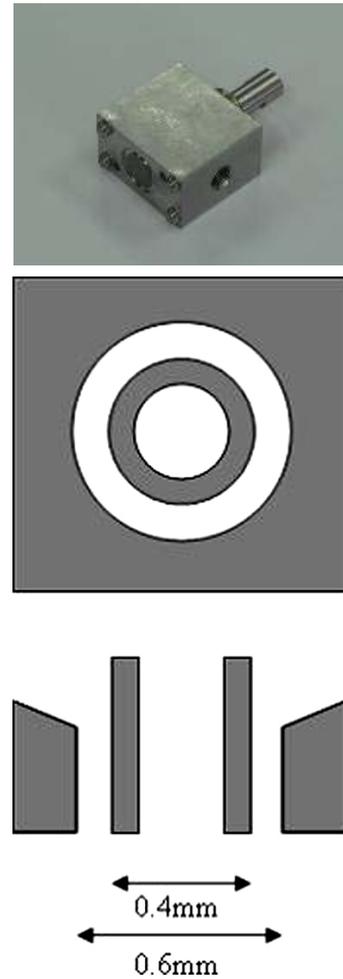


Fig. 5. Structure of spinnerette for spinning.

주사전자현미경(SEM) JEOL JSM-6380LV (Japan)으로 관찰하였다. SEM 분석을 위한 샘플은 건조된 중공사 분리막을 단면 구조가 파괴되지 않도록 액체질소에 넣어 순간적으로 부러뜨린 후 금속판에 고정시키고 이온 코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공 하에서 200 초 동안 10 mA로 금 코팅을 하여 준비되었다.

2.7. 지지체 중공사막의 기체투과도

제조된 PSf, PEI 지지체 중공사막의 성능평가는 질소와 산소 기체투과도 테스트를 통하여 진행하였다. 또한, 제조된 지지체 중공사막의 코팅성을 확인하기 위하여 제조된 중공사막에 PDMS를 코팅하여 기체투과도를 측정하였다.

코팅용액은 PDMS를 hexane에 5 wt%로 용해시켰으며 각각의 중공사를 코팅용액에 Dip 코팅하였다.



Fig. 6. Procedure of hollow fiber preparation.

Table 4. Spinning Conditions in This Study

Dope	Composition	PEI/DMAc/IPA
	Temp.	25°C
Bore	Degassing	12 hr
	Content	Water
Extrusion condition	Temp.	20~25°C
	Degassing	1hr
	Coagulation Bath	Water
	Temp.	20°C
	R.H.	30~60%
Post treatment	Air gap	50 cm
	Washing bath Temp.	20°C
	Washing Bath Temp.	20°C
Drying	Solvent exchange	1 day in alcohol
	Drying	1 day at 50°C



Fig. 7. Photograph of hollow fiber membrane in this study.

기체투과도를 측정하기 위한 테스트 모듈은 각각의 중공사막을 300가닥씩 번들링하여 하우징에 장착하고

양끝을 에폭시수지로 potting하였다. 이때 중공사막의 유효길이는 13.5 cm이며 유효면적은 763 cm²이다.

제조된 테스트용 기체분리막을 이용하여 순수기체에 대한 기체 투과도를 측정하였다. 순수 기체는 이산화탄소, 산소, 질소를 측정하였으며 그 투과도는 다음 식에 의해 계산되어진다.

$$\frac{P}{l} = \frac{Q_i}{(\Delta P)A} \quad (6)$$

여기서 Q_i 는 기준 온도와 압력에서 기체 i 에 대한 투과량을 나타내며 ΔP 는 중공사의 미치는 압력차이를 나타내며, A 는 유효 막면적을 나타낸다. 투과도는 Gas Permeation Unit (GPU)로 표현하며 그 값은 다음과 같다.

$$GPU = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^3(STP)}{cm^2 sec cmHg} \quad (7)$$

순수기체에 대한 투과선택도는 순수기체(99.99% 이상)의 투과도의 비로 결정되며 다음 식으로 표현된다.

$$\alpha = \frac{(P/l)_j}{(P/l)_i} \quad (8)$$

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. Free Standing Film의 투과도 측정

PDMS와 PEBAX 3533의 기체투과도 및 선택도는 Table 2에 나타내었다.

또한 문헌에 나와 있는 PEBAX의 종류에 따른 기체 투과도와 선택도는 Table 3에 나타내었다.

3.2. 지지체 중공사막의 제조

지지체 중공사막 제조를 위하여 사용한 방사용 spinnerette는 외경 0.6 mm, 내경 0.4 mm로 설계하였으며

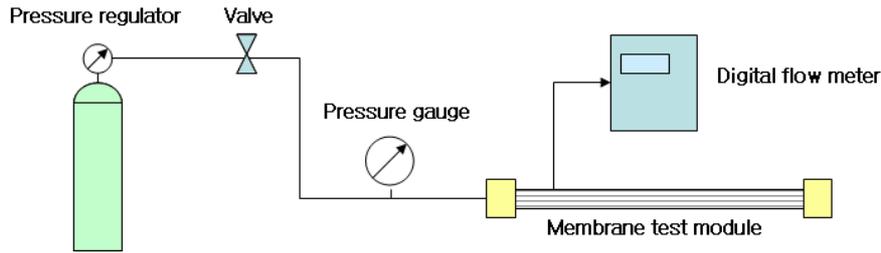


Fig. 8. Experimental apparatus for pure gas permeation test.

Table 5. Gas Permeation Properties of Supporting Hollow Fiber Membrane

Membrane material	Coating	N ₂ permeation rate (GPU)	O ₂ permeation rate (GPU)	O ₂ /N ₂ Selectivity
PEI	Non	23450	21340	0.91
	Coated	32.1	68.0	2.11

- operation pressure : 2 kgf/cm²
- operation temperature : 25°C
- GPU = 10⁻⁶ × cm³/cm² · sec · cmHg

구조는 Fig. 5와 같다.

본 연구의 지지체 중공사막을 제조하는 기본 제조공정은 Fig. 6에 나타내었다. 특별한 언급이 없는 한 이 기본 공정을 사용하여 중공사막을 제조하였다.

앞의 실험방법에 언급한 방사공정에 의해 Table 4와 같은 방사조건을 선정하였다. 또한, 소재별 방사조건에 의해 제조된 중공사막의 사진을 Fig. 7에 나타내었다.

3.3. 지지체 중공사막의 기체투과도

제조된 PEI 지지체 중공사막의 성능평가는 질소와 산소 기체투과도 테스트를 통하여 진행하였다. 또한, 제조된 지지체 중공사막의 코팅성을 확인하기 위하여 제조된 중공사막에 PDMS를 코팅하여 기체투과도를 측정하였다.

코팅용액은 PDMS를 hexane에 5 wt%로 용해시켰으며 각각의 중공사를 코팅용액에 Dip 코팅하였다.

기체투과도를 측정하기 위한 테스트 모듈은 각각의 중공사막을 300가닥씩 번들링하여 하우징에 장착하고 양끝을 에폭시수지로 potting하였다. 이때 중공사막의 유효길이는 13.5 cm이며 유효면적은 763 cm²이다.

기체투과도의 측정은 Fig. 8과 같이 준비하여 고순도 (99.999%)의 가스로 측정하였다. 준비된 테스트모듈



Fig. 9. Photos of test module.

(Fig. 9)은 25°C, 2 kgf/cm²에서 각각의 기체로 1시간 이상 controlling 후에 중공사를 투과하는 기체의 부피를 Flow meter로 측정하여 GPU로 환산하였다.

앞에서 언급한 방법으로 측정한 PEI 지지체 중공사막의 성능을 Table 5에 나타내었다.

PEI 지지체 중공사막은 같은 조건하에서 질소 투과도 23450 GPU, 산소 투과도 21340 GPU의 값을 나타내었으며 산소/질소 선택도는 0.92였다.

산소/질소의 선택도로부터 제조된 중공사막들은 Knudsen 확산에 의해 기체투과가 이루어짐을 예측할 수 있다. Knudsen 확산의 경우 막의 기공이 기체 분자의 평균 자유 확산 경로보다 작을 때 발생하며 좁은 기공 채널 안에서의 기체 분자의 유동성은 표면에서 확산되는 분자의 충돌을 통해 일어난다. 일반적인 기체 투과에 있어 추진력은 기체의 부분압에 의해 일어나는 반면 Knudsen 확산은 압력구배나 농도에 의해 발생한다. 기체의 상대적인 투과 속도는 분자량의 제곱근에 반비례하며 Knudsen 확산에 의하면 산소/질소 분리에 있어 질소 기체 분자가 우선적으로 투과된다.

제조된 PEI 지지체 중공사막은 제막이 용이하고 복합막 제조 후에 선택성을 보이는 것으로 판단하여 높은 기체투과특성과 코팅성이 우수한 결과를 나타내었다.

3.4. 중공사 복합막 및 모듈의 제조

중공사 복합막은 개발된 중공사 지지체막에 선정된 코팅소재를 코팅하여 개발할 수 있다. Fig. 10은 복합막

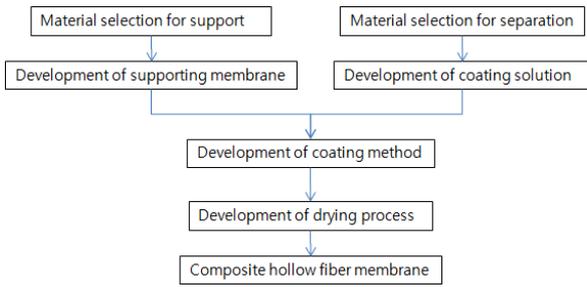


Fig. 10. Development of composite membrane.



Fig. 11. Photographs of sample module (Size of sample : ϕ 2 inch \times L22 inch).

의 개발 프로세스를 도식화 한 것이다. 선행 연구에 의한 지지체 중공사막은 개발되었으며 코팅소재 또한 선정되었다. 코팅 소재 중 PDMS는 용매로 Hexane을 선정하여 5 wt%의 PDMS 코팅용액을 개발하였다. PEBAX 3533의 경우 용매로 Butanol을 선정하여 5 wt%의 PEBAX 3533 코팅용액을 제조하였으나 건조특성을 확인한 결과 30°C 이상에서 건조 시에는 Polyamide Group과 Polyethylenoxide Group간의 건조속도 차이에 의해서 균일한 막을 제조하지 못하였다. 또한, 30°C이하에서 건조 시에는 균일한 막을 제조할 수 있었으나 Butanol의 Vapor pressure가 0.87 kPa (at 25°C)로 Hexane (16.53 kPa)보다 19배 이상 낮아 코팅용액의 건조에 어려움이 있다. 다른 용매의 선정을 위하여 코팅될 지지체 소재인 PEI에는 비용매이며 PEBAX 3533은 용해할 수



Fig. 12. Photographs of sample module (Size of sample : ϕ 1.5 inch \times L7 inch).

있는 알코올류를 대상으로 시험을 진행하였다. 각각의 용매에 2%의 PEBAX 3533를 넣고 60°C에서 용해테스트를 진행한 결과 Propanol에는 PEBAX 3533이 잘 용해되어 균일한 상을 보였으며 Ethanol과 Methanol에는 완전히 용해되지 않고 PEBAX가 Swelling 된 상태를 유지하여 균일한 상을 얻지 못하였다. 또한, Propanol에 녹인 PEBAX 3533용액의 건조 특성을 확인하기 위해 평막을 제조하여 건조 온도에 따른 제막특성을 확인하였다. Propanol도 Butanol과 마찬가지로 상온에서 30°C까지는 PEBAX 3533 평막이 균일하게 제조되었으며, 30°C 이상에서는 Group별 상분리 속도차이로 인한 불균질한 분리막이 제조되었다. 이에 30°C 이상에서도 균일한 제막특성을 얻고, 코팅 시 건조를 극대화 하여 균일한 코팅을 위한 방안으로 PEO그룹을 포함한 PEBAX 1657과 1074를 선정하여 복합막 제조를 진행하였다. PEBAX 1657은 Ethanol을 Water과 혼합하여 코팅용액을 제조하였으며, PEBAX 1074는 Butanol을 Ethanol과 혼합하여 코팅용액을 제조할 수 있었다.

3.4.1. PDMS-PEI 중공사 복합막 및 모듈의 제조

PDMS 소재를 이용한 중공사 복합막 및 모듈의 제조를 수행하였다. 우선 PEI 지지체 중공사막을 정해진 방사조건 및 후처리 조건에 의해 제조하고 모듈하우징 크기에 맞게 재단하였다. 재단된 지지체 중공사막은 Pott-

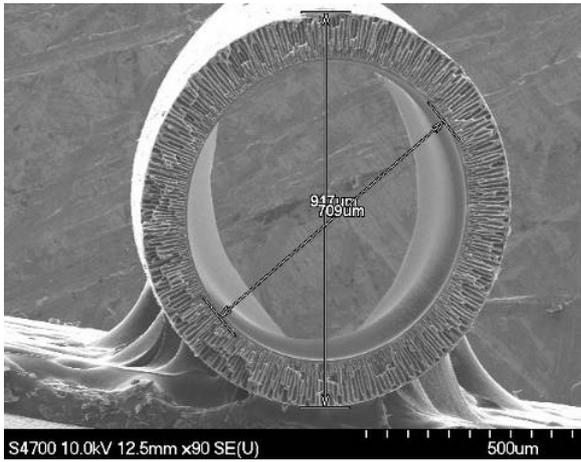


Fig. 13. PEI supporting hollow fiber membrane.

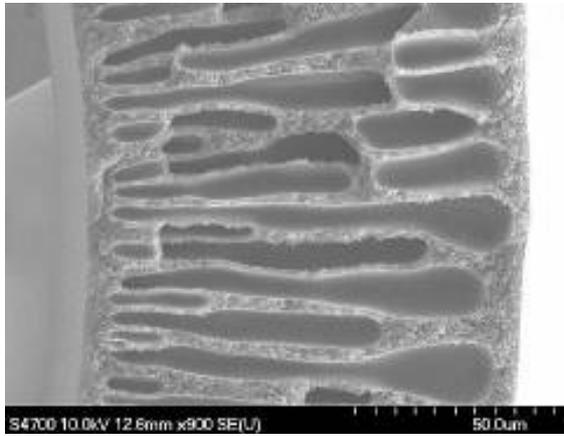
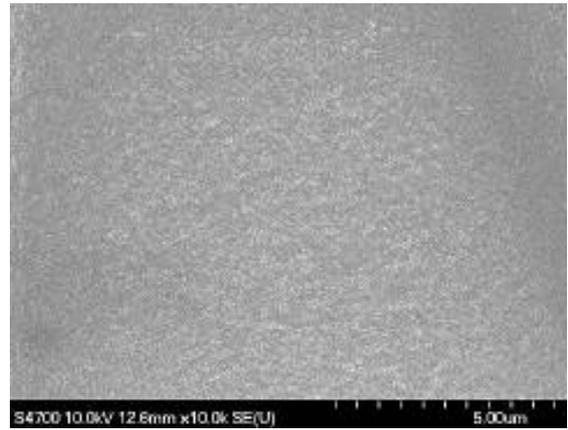
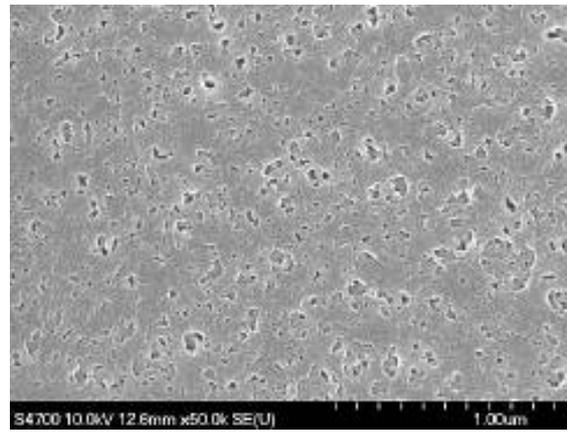


Fig. 14. Cross-section of PEI supporting hollow fiber membrane (×900).

ing 과정 시 증공이 막히는 것을 방지하기 위하여 양끝을 에폭시로 pre-potting한 뒤 모듈에 넣고 포팅캡을 장착하였다. Potting물질은 에폭시를 이용하였으며 Dip-potting 방법으로 에폭시를 주입 후 상온에서 24시간동안 경화하였다. 경화가 끝난 모듈은 지지체 증공사막의 증공을 확보하기 위하여 Cutting과정을 수행하였다. 준비된 지지체 증공사막 모듈은 PDMS 5 wt% 코팅용액을 모듈의 증공부분으로 흘려주어 지지체 증공사막의 안쪽 표면을 Dip 코팅하였다. 코팅이 끝난 모듈을 50°C의 건조한 공기를 이용하여 건조 및 경화하였다. 제조된 모듈의 사진은 Fig. 11에 나타내었다. 제조된 모듈은 모듈의 내경이 직경 2인치이며 길이가 22인치이었다. 또한, Packing density는 약 40%로 제조하였다.



(a) ×10,000



(b) ×50,000

Fig. 15. Inner surface of PEI supporting membrane.

Packing density =

$$\frac{\text{Area of Hollow Fiber Membranes}}{\text{Area of Housing}} \times 100 \quad (9)$$

3.4.2. PEBAX-PEI 증공사 복합막 및 모듈의 제조

PEBAX 소재를 이용한 증공사 복합막 및 모듈의 제조를 수행하였다. 우선 PEI 지지체 증공사막을 정해진 방사조건 및 후처리 조건에 의해 제조하고 모듈하우징 크기에 맞게 재단하였다. 재단된 지지체 증공사막은 Potting 과정 시 증공이 막히는 것을 방지하기 위하여 양끝을 에폭시로 pre-potting한 뒤 모듈에 넣고 포팅캡을 장착하였다. Potting물질은 에폭시를 이용하였으며 Dip-potting 방법으로 에폭시를 주입 후 상온에서 24시간동안 경화하였다. 경화가 끝난 모듈은 지지체 증공사막의 증공을 확보하기 위하여 Cutting과정을 수행하였다. 준비된 지지체 증공사막 모듈은 3 wt% PEBAX

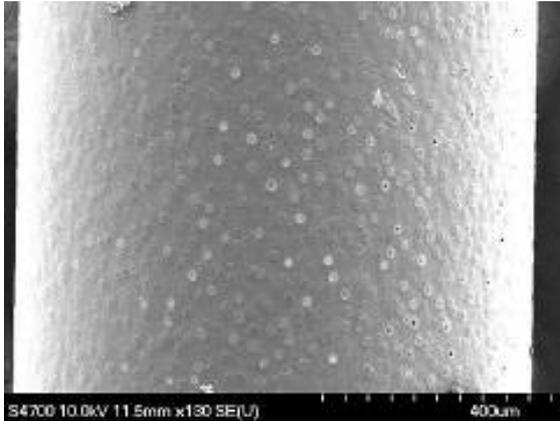
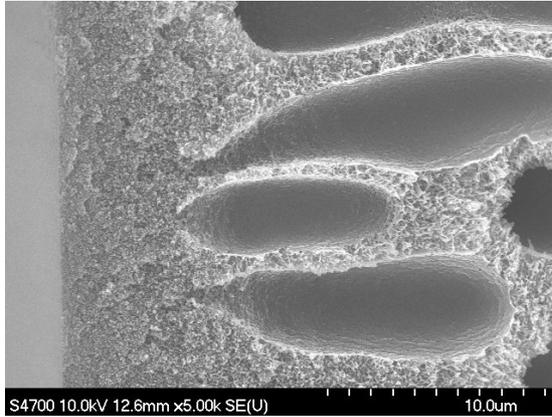
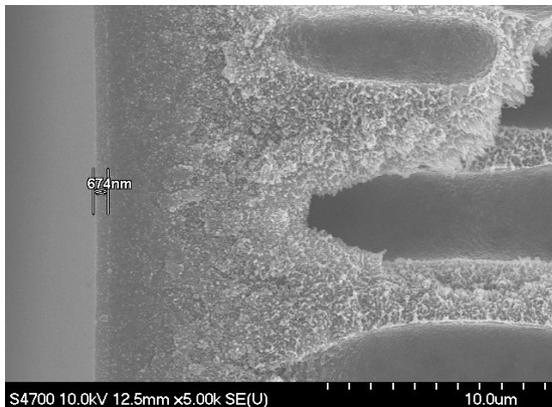


Fig. 16. Outer surface of PEI supporting hollow fiber membrane.



(a) before coating (×5,000)



(b) After coating (×5,000)

Fig. 17. Coating layer of PDMS-PEI composite hollow fiber membrane.

(1657) 코팅용액, 2 wt% PEBAX (1074) 코팅용액을 모듈의 중공부분으로 흘려주어 지지체 중공사막의 안쪽

표면을 Dip 코팅하였다. 코팅이 끝난 모듈을 50°C의 건조한 공기를 이용하여 건조 및 경화하였다. 제조된 모듈의 사진은 Fig. 12에 나타내었다. 제조된 모듈은 모듈의 내경이 직경 1.5인치이며 길이가 7인치였다. 또한, Packing density는 약 30%로 제조하였다.

3.5. 중공사 복합막의 특성 분석

3.5.1. PDMS-PEI 중공사 복합막의 모폴로지 및 물성

제조된 PEI 지지체 중공사막의 모폴로지 및 표면을 SEM을 이용하여 확인하였다. Fig. 13에서와 같이 중공사막의 직경은 약 910 μm이었으며 내경은 약 710 μm이었다. Fig. 13은 Fig. 14의 막 단면을 확대한 것으로 막 내부에서부터 발달한 Macro void가 막 외부까지 길게 발달한 것을 확인할 수 있었다. 이는 중공사 지지체 막 방사 시 빠른 상분리를 유도하여 Coagulant와 Solvent의 빠른 치환으로 나타난 것이라 사료된다. 그리고 막의 내부와 외부 끝부분은 일정 두께의 스펀지층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 15는 PEI 지지체 중공사막의 내부 표면을 나타낸 것이다. (a)는 ×10,000이며 (2)는 ×50,000이다. 그림에서와 같이 내부 표면에는 skin층이 형성되어 있으며 매우 작은 pore들이 산재되어 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 16은 PEI 지지체 중공사막의 외부 표면으로 Skin층을 형성하고 있으나 거대 기공의 산재로 인하여 외부 Skin층의 기체투과 저항은 매우 작을 것으로 사료된다.

Fig. 17은 PEI 지지체 중공사막에 PDMS 코팅 전과 후의 내부단면을 확대한 사진이다. 그림에서와 같이 코팅 후 내부단면에 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 코팅층의 두께는 약 670 nm로 측정될 수 있었으나 이는 내부 표면위로 코팅된 두께이며 내부 표면안쪽으로 스며들어서 경화된 코팅층의 두께는 판단하기가 어려웠다.

3.5.2. PDMS-PEI 중공사 복합막의 인장강도 시험

제조된 PDMS-PEI 중공사 복합막은 DMA (Dynamic Mechanical Analyzer)를 이용하여 Stress/Strain curve로 특성 시험을 하였다. 시험조건은 Pre-load force는 0.001 N, Isothermal Temperature는 30°C, Soak time은 5 min, Force ramp rate는 1.0 N/min, Upper force limit는 18.0 N으로 하였다. 시험 결과 Stress는 11.93 Mpa로 측정되었으며 일반적인 기체분리막의 stress인 10 Mpa보다 좋은

Table 6. Gas Permeation of PDMS-PEI Composite Hollow Fiber (at 25°C, GPU)

Pressure (bar)	P _{N2}	P _{O2}	P _{CO2}	P _{H2}	P _{O2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{H2}
1	30.7	65.4	321.0	74.6	2.1	10.5	4.3
2	32.1	68.0	370.0	77.0	2.1	11.5	4.8
3	33.3	69.5	383.4	80.0	2.1	11.5	4.8
4	33.2	68.5	394.1	81.3	2.1	11.9	4.8

GPU = 10⁻⁶ cm³/cm² · sec · cmHg

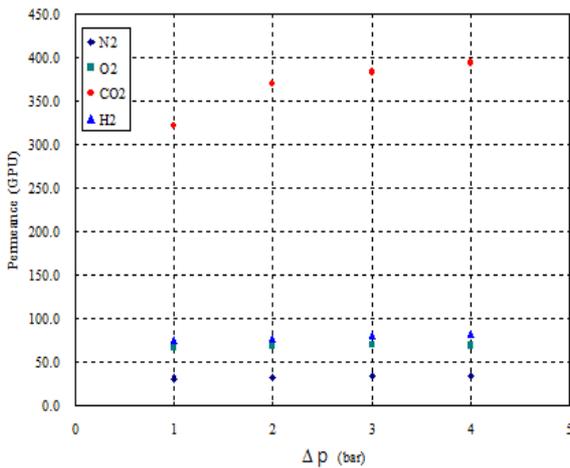


Fig. 18. Gas permeation properties of PDMS-PEI composite membrane with various gases.

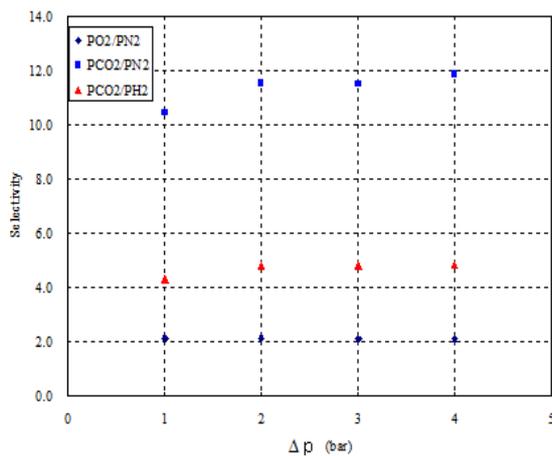


Fig. 19. Permselectivities of PDMS-PEI composite membrane with various gases.

값을 나타내었다. 또한, Strain은 13.52%로 측정되었다.

Table 7. Gas Permeation of PDMS-PEI Composite Hollow Fiber (at 25°C, 1 bar)

Module dimension : ϕ 2xL22 inches	P _{N2}	P _{O2}	P _{CO2}	P _{H2}	P _{O2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{H2}
LPM	1.8	3.8	19.2	4.4			
GPU	30.7	64.5	325.4	74.2	2.1	10.6	4.4

GPU = 10⁻⁶ cm³/cm² · sec · cmHg

Table 8. Gas Permeation of PEBAX 1657-PEI Composite Hollow Fiber (at 25°C, GPU)

Pressure (bar)	P _{N2}	P _{O2}	P _{CO2}	P _{H2}	P _{O2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{H2}
1	1.2	1.7	20.3	6.34	1.4	16.9	3.2
2	1.3	1.8	25.6	6.92	1.4	19.7	3.7
3	1.3	1.9	26.9	7.27	1.4	20.7	3.7
4	1.4	2.0	29.7	7.31	1.4	21.2	4.1

GPU = 10⁻⁶ cm³/cm² · sec · cmHg

Table 9. Gas Permeation of PEBAX 1074-PEI Composite Hollow Fiber (at 25°C, GPU)

Pressure (bar)	P _{N2}	P _{O2}	P _{CO2}	P _{H2}	P _{O2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{H2}
1	1.7	7.1	102.4	20.3	4.2	60	5.0
2	1.8	7.9	108.2	21.4	4.4	60	5.06
3	1.9	8.5	114.4	22.5	4.5	60	5.08
4	2.1	9.5	128.6	25.2	4.5	61	5.1

GPU = 10⁻⁶ cm³/cm² · sec · cmHg

3.6. 중공사 복합막 및 모듈의 기체투과도

3.6.1. PDMS-PEI 중공사 복합막 및 모듈의 기체투과도

PDMS-PEI 중공사 복합막의 기체투과특성은 Fig. 11에 나타낸 테스트 모듈로 평가하였다. Table 6과 Figs. 18, 19는 제조된 PEI 지지체 중공사막에 PDMS를 코팅한 복합막의 CO₂, H₂, O₂, N₂의 투과도 및 선택도를 나타낸 결과이다. Fig. 13에서와 같이 제조된 PDMS-PEI 중공사 복합막은 4 bar에서 CO₂투과도가 394.1 GPU의 결과를 나타내었으며, H₂투과도는 81.3 GPU를 나타내

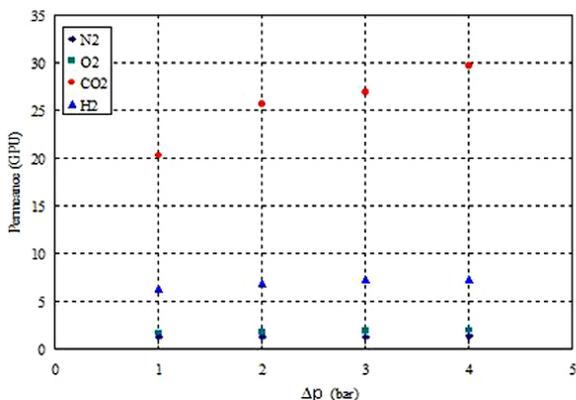


Fig. 20. Gas permeation properties of PEBAX (1657)-PEI composite membrane with various gases.

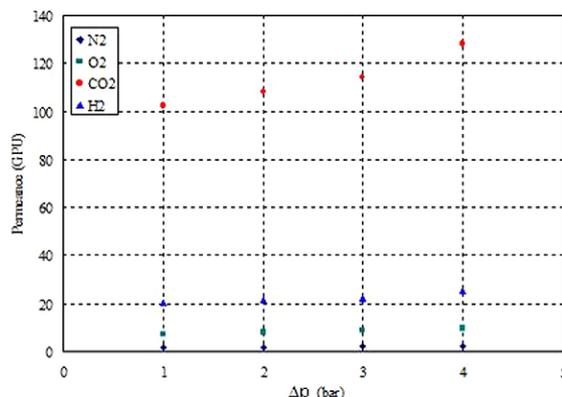


Fig. 22. Gas permeation properties of PEBAX (1074)-PEI composite membrane with various gases.

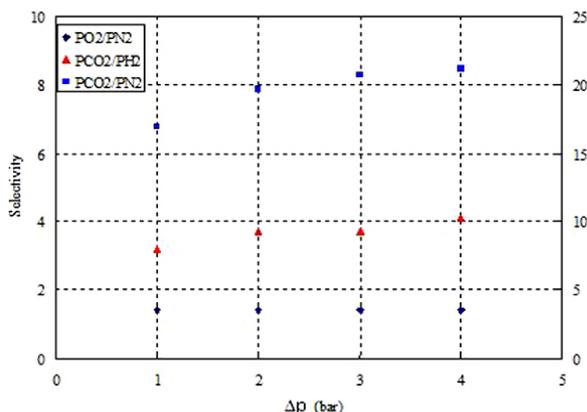


Fig. 21. Permselectivities of PEBAX (1657)-PEI composite membrane with various gases.

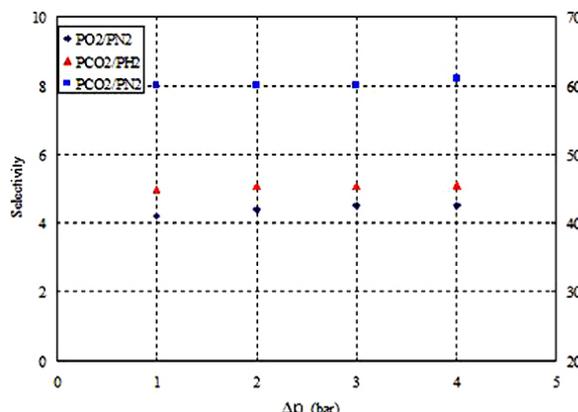


Fig. 23. Permselectivities of PEBAX (1074)-PEI composite membrane with various gases.

었다. 또한, CO₂/H₂의 선택도는 4.8을 나타내었다. 이는 코팅물질인 PDMS의 CO₂/H₂선택도와 같은 값으로 제조된 PDMS/PEI복합막이 Defect없이 제조되었음을 나타낸다. 또한, 상기 Fig. 11에 나타난 내경 2인치, 길이 22인치 모듈의 투과량을 측정하여 Table 7에 나타내었다. 투과량으로부터 구한 CO₂/H₂선택도로부터 제조된 모듈이 Defect없이 잘 제조되었음을 확인 할 수 있었다.

3.6.2. PEBAX-PEI 중공사 복합막 및 모듈의 기체투과도

PEBAX-PEI 중공사 복합막의 기체투과특성은 Fig. 12에 나타난 테스트 모듈로 평가하였다. Tables 8, 9와 Figs. 22, 23은 제조된 PEI 지지체 중공사막에 PEBAX를 코팅한 복합막의 CO₂, H₂, O₂, N₂의 투과도 및 선택도를 나타낸 결과이다. Fig. 13에서와 같이 제조된 PEBAX 1657-PEI 중공사 복합막은 4 bar에서 CO₂투과

도가 29.7 GPU의 결과를 나타내었으며, H₂투과도는 7.31 GPU를 나타내었다. 또한, CO₂/H₂의 선택도는 4.1을 나타내었다. 이는 코팅물질인 PEBAX 1657의 CO₂/H₂선택도가 Table 3과 비교해 보았을 때, 선택도 값이 낮은 것으로 보아 제조된 PEBAX 1657/PEI 복합막이 Defect가 존재하게 제조되었음을 나타낸다. 이는 코팅 용액의 낮은 농도로 인해 코팅이 균일하게 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 이에 CO₂/H₂의 선택도가 PEBAX 1657보다 우수한 PEBAX 1074-PEI 중공사 복합막은 4 bar에서 CO₂투과도가 128.6 GPU의 결과를 나타내었으며, H₂투과도는 25.2 GPU를 나타내었다. 또한, CO₂/H₂의 선택도는 5.1로 PEBAX 1657보다 투과도, 선택도 모두 향상되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

DME 제조공정에서 발생하는 혼합가스 중 CO₂를 제거하기 위해서 H₂ 투과도보다 CO₂ 투과도가 우수한 고분자분자를 분리소재로 선정하여 복합막을 제조하여 DME 제조공정에 적용가능성을 검증하여 보았다. 이를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

4.1. 코팅물질의 선정

CO₂와 H₂ 분리를 위하여 CO₂ 투과도가 우수한 고분자분자인 PDMS와 PEBAX를 선정하였다.

선정된 소재를 이용하여 5 wt% PDMS 코팅용액과 2, 3, 5 wt% PEBAX 코팅용액 제조하였다. 또한, 제조된 용액으로 평막을 제조하여 건조특성을 확인하였다. 제조된 평막은 각 가스별로 투과도를 측정하여 CO₂/H₂의 선택도가 6 이상이 얻어짐을 확인 하였다.

4.2. 복합 중공사막의 제조

지지체 중공사막 소재로 PEI를 이용하여 지지체 중공사막을 제조하였으며, 제조된 지지체 중공사막의 기체투과도를 각 가스별로 측정하여 PDMS의 경우는 CO₂ 투과도 300 GPU 이상, CO₂/H₂의 선택도가 4.3 이상, PEBAX를 사용한 경우 CO₂ 투과도 120 GPU 이상 CO₂/H₂의 선택도가 5 이상인 복합 중공사를 제조 가능함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. C. Hendriks, "Carbon dioxide removal from coal fired power plant", p. 53 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994).
2. D. L. Ellig, J. B. Althouse, and F. P. McCandless, "Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films", *J. Membr. Sci.*, **6**, 259 (1980).
3. H. Koh, S. Y. Ha, S. M. Woo, S. Y. Nam, B. S. Lee, C. S. Lee, and W. M. Choi, "Separation and purification of biogas by hollow fiber gas separation membrane module", *Membrane Journal*, **21**(2), 177, (2011).
4. V. I. Bondar, B. Freeman, and I. Pinnau, "Gas transport properties of poly (ether-b-amide) segmented block copolymers", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physics*, **38**, 2051 (2000).
5. Silicon and its application, Toshiba Silicon Co., (1992).
6. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Springer (1992).
7. PEBAX Permeability and membranes, ARKEMA technical center (2010).
8. R. M. Barrer, "Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers", *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 628 (1939).
9. Y. B. Lee, H. B. Park, J. K. Shim, and Y. M. Lee, "Synthesis and characterization of polyamide-imide-branched siloxane and its gas-separation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 65 (1999).
10. S. W. Yoon, B. S. Lee, B. S. Lee, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, "Gas permeation properties of sulfonated 6FDA-based polyimide membranes", *Membrane Journal*, **19**, 237 (2009).
11. D. Y. Oh and S. Y. Nam, "Developmental trend of polyimide membranes for gas separation", *Membrane Journal*, **21**, 307 (2011).