

올레핀 촉진수송 나노복합체 분리막의 투과도 향상을 위한 iodine의 활용

최 예 지 · 이 은 용 · 강 상 옥[†]

상명대학교 자연과학대학 화학과
(2014년 10월 16일 접수, 2014년 12월 1일 수정, 2014년 12월 11일 채택)

Utilization of Iodine for the Enhanced Permeance of Facilitated Olefin Transport Nanocomposite Membrane

Yeji Choi, Eun Yong Lee, and Sang Wook Kang[†]

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, South Korea
(Received October 16, 2014, Revised December 1, 2014, Accepted December 11, 2014)

요 약: 올레핀/파라핀 분리 기술로 silver nanoparticles(AgNPs)를 운반체로 사용하여 보다 효과적으로 올레핀을 분리하는 고성능 올레핀 촉진수송 분리막을 제조하고자 하였다. 기존에 성능이 밝혀진 PVP/AgNPs/TCNQ 나노복합체 막에 추가적으로 할로젠 물질을 첨가하여 AgNPs의 표면을 더 양극화시킴으로써 성능을 향상시키고자 하였다. 제조한 용액을 TEM과 EDS로 분석해서 AgNPs의 형성과 iodine의 존재를 확인하였다. Propylene/propane 혼합기체의 분리 성능 실험을 통해 기존 PVP/AgNPs/TCNQ 나노복합체 분리막과 기체 분리 성능을 비교하였고, long-term stability 실험을 통해 분리막의 안정성을 조사하였다.

Abstract: Nanocomposite membrane to show facilitated olefin transport was prepared for enhanced separation performance. Addition of halogen molecules into PVP/AgNPs/TCNQ nanocomposite membrane was expected to further polarize the surface of AgNPs for enhancing the separation performance. The formation of AgNPs and presence of iodine was confirmed by TEM and EDS analysis, respectively. The separation performance for propylene/propane mixture was compared with that of PVP/AgNPs/TCNQ nanocomposite membrane. The long-term stability of membrane was investigated with time.

Keywords: olefin, facilitated transport, nanocomposite, iodine

1. 서 론

오늘날 합성수지, 합성섬유와 합성고무 등을 이용한 산업이 주요산업으로 발전함에 따라, 그 원료물질을 생산하는 석유화학산업이 중요한 산업으로 자리 잡고 있다.

석유화학산업에서 가장 중요한 분리공정 중 하나는 올레핀/파라핀 분리이다. 기존에는 증류를 통한 분리공정을 주로 사용해왔으나, 증류 단계가 많고 올레핀과 파라핀의 비등점 차이가 적기 때문에 많은 에너지를 필요로 하고 있다[1]. 따라서 이를 대체할 많은 분리 기술

이 연구 개발 중에 있는데, 대표적인 분리 기술로는 막 분리가 있다. 기존의 증류방법과 비교하였을 때 비교적 공정이 간단하고, 선택도가 높아 에너지 효율적인 측면에서도 효과적인 기술로 평가받고 있다.

막 분리 기술은 현재 여러 가지 개념을 바탕으로 많은 연구가 이루어지고 있다[2-4]. 향상된 성능을 얻기 위하여 다양한 방법이 시도되고 있는데, carrier-mediated transport와 fickian transport가 융합된 촉진 수송(facilitated transport)을 활용하는 것이 그 대표적인 예다. Carrier-mediated transport는 운반체가 특정 기체와의 가역반응을 통해 물질을 수송하는 방법이고, fickian transport는 fick's law를 따르는 수송에 의한 방법인데,

[†]Corresponding author(e-mail: swkang@smu.ac.kr)

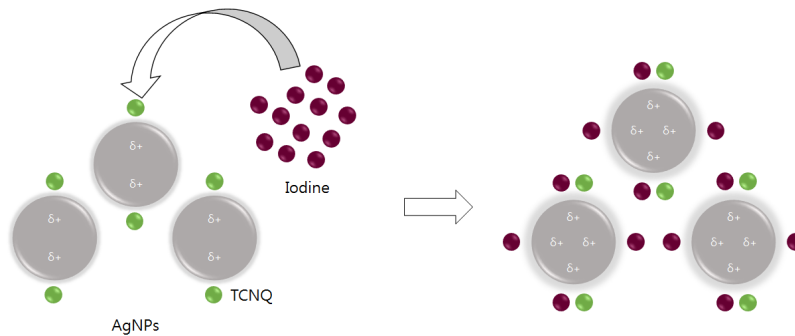


Fig. 1. PVP/AgNPs/TCNQ/I₂ composite.

촉진 수송은 carrier-mediated transport와 fickian transport가 융합되어 이루어지는 방법으로서, 이 방법이 도입된 다수의 연구에서 뛰어난 분리성능이 보고되었다 [5,6].

한양대학교 강용수 교수 그룹은 poly(ethylene-co-propylene)/Ag NPs/*p*-benzoquinone (*p*-BQ) 막으로 약 11정도의 propylene/propane 선택도를 105시간 동안 유지시켰고 [5], Ag-sugar/BMIM⁺BF₄⁻ 막으로 투과도 2.6 GPU, 선택도 14.4의 성능을 보고하였다[7]. 최근에는 polyvinylpyrrolidone (PVP)/AgNPs/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 막으로 propylene/propane 선택도 50, 투과도 3.5 GPU의 성능을 130시간 이상 유지하는 결과를 보였다[8]. 연세대학교 김종학 교수 그룹은 이온성 액체에 AgBr 나노복합체를 첨가한 막으로 최대 6.0의 propylene/propane 선택도와 투과도 5.7 GPU의 성능을 보고하였다[9]. 하지만 기존에 보고된 올레핀 촉진수송 나노복합체 분리막의 경우, 은 이온을 활용했을 때보다 상대적으로 투과도가 낮다는 단점이 있다. 따라서 올레핀 촉진수송 나노복합체 분리막의 상업화를 위해서는 더 높은 투과도가 요구되고 있다.

본 연구에서는 carrier-mediated transport와 fickian transport가 융합되어 이루어지는 촉진수송의 개념을 기반으로, 이미 고선택성 뿐만 아니라 성능의 내구성까지 확인된 PVP/AgNPs/TCNQ 나노복합체 분리막의 투과도 성능을 더 증진시키기 위한 연구를 진행하였다. 그 방법으로 할로젠 물질 iodine을 첨가하는 방법을 사용하였는데, iodine의 첨가를 통해 기존에 존재하는 전자수용체 TCNQ와 함께 AgNPs의 표면을 더 양극화시킴으로써 성능을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약

나노복합체 분리막을 코팅할 다공성의 지지층으로 polysulfone (Woongjin Chemical Co. Ltd, 평균 기공 크기 : 약 0.1 μm)이 사용되었다. 고분자로는 polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw 40,000), silver nanoparticles (AgNPs)을 만들기 위한 전구체로는 silver tetrafluoroborate (AgBF₄)이 사용되었다. AgNPs를 양극화시키는 전자수용체로는 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)와 성능 증진을 위해 AgNPs 표면의 양극화를 심화시켜줄 할로젠 물질로는 iodine이 사용되었다.

PVP와 TCNQ는 Sigma-Aldrich, AgBF₄는 TCI, iodine은 삼전화학에서 구입하였고 별도의 처리 없이 사용되었다.

2.2. 분리막 제조

Ethanol을 용매로 하여 PVP 20 wt% 용액을 제조하고, 제조한 용액에 PVP : AgBF₄ = 0.5 : 0.9 질량비로 AgBF₄를 첨가하였다. 첨가 후 용액을 75°C에서 교반한다. 교반한 용액에 AgBF₄ : iodine = 1 : 0.01 질량비로 iodine을 첨가 후 상온에서 교반하였다. 그리고 TCNQ를 AgBF₄와 1 : 0.01 질량비로 첨가 후 60°C에서 교반하였다. 최종 용액을 polysulfone에 코팅한 후 하루 동안 건조한 후 Fig. 2에 제시된 것과 같이 기체 분리 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TEM/EDS 분석

최종 용액 내에 AgNPs의 존재여부와 그 형태를 확

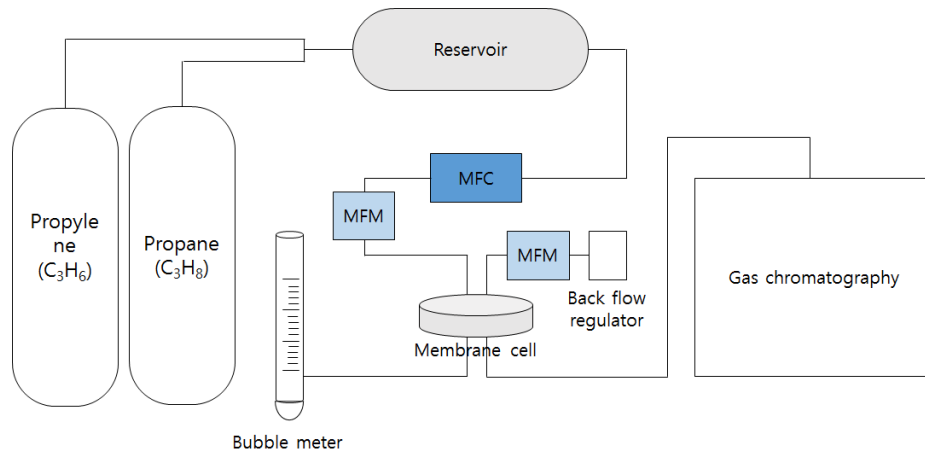


Fig. 2. Separation process for propylene/propane mixture.

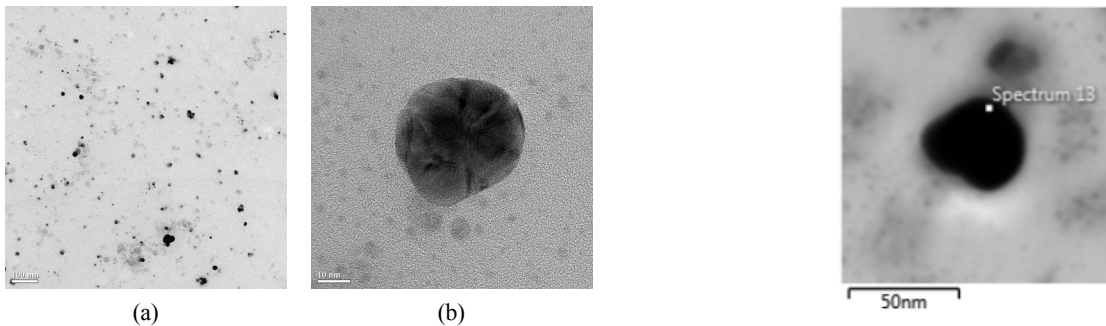


Fig. 3. TEM: (a) Ag NPs and (b) enlarged image.

인하기 위해 transmission electron microscope (TEM) 분석을 진행하였다. Fig. 3는 TEM 분석 결과를 보여주는데, Fig. 3(a)는 전체적으로 형성된 AgNPs를 나타낸 것이고, Fig. 3(b)는 AgNP를 확대한 것이다. TEM images에서 나타나는 것과 같이, AgNPs가 용액 내에 형성된 것을 확인할 수 있었다.

Iodine의 존재를 확인하기 위하여 AgNPs 주변을 energy dispersive spectroscopy (EDS)로 분석하였고, Fig. 4에 나타난 것과 같이 iodine의 존재를 확인할 수 있었다. 이를 통해, 휘발성이 있는 것으로 알려져 있는 iodine이 AgNPs 표면과의 상호작용으로 인해서 분리막 내에 존재하는 것으로 생각되었다.

3.2. Gas separation performance

기존에 보고된 PVP/AgNPs/TCNQ 나노복합체 분리막과 비교하였을 때 그 성능의 향상 여부를 확인하기 위하여 propylene/propane mixture의 분리성능 실험을 진행하였다. 기존 PVP/AgNPs/TCNQ 나노복합체 분리

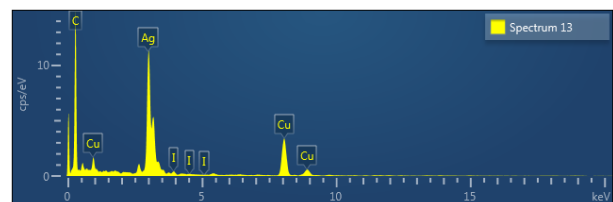


Fig. 4. Energy dispersive spectra.

막은 투과도 3.5 GPU, 선택도는 50이 최고성능이었다 [5]. 반면, iodine이 첨가된 PVP/AgNPs/TCNQ 나노복합체 분리막의 경우, 투과도 15.9 GPU와 선택도 24.8의 최고성능을 보였다. PVP/AgNPs/TCNQ 나노복합체 분리막 대비, 선택도는 약 절반 정도 감소하였지만, 투과도는 약 4.5배 증가한 것으로 관찰되었다. 이러한 결과로 보아, Ag NPs 표면에 친화성이 높은 iodine이 달라붙게 됨으로써 결과적으로 AgNPs의 표면이 더 양극화되었기 때문에, propylene 투과도가 급격히 향상된 것으로 생각되었다. 다소 낮은 선택도는 iodine을 solvation 하고 있는 용매로 인해 propane의 투과도가 다소 상승한 결과로 생각되었다.

제조된 분리막 성능의 지속성을 확인하기 위해

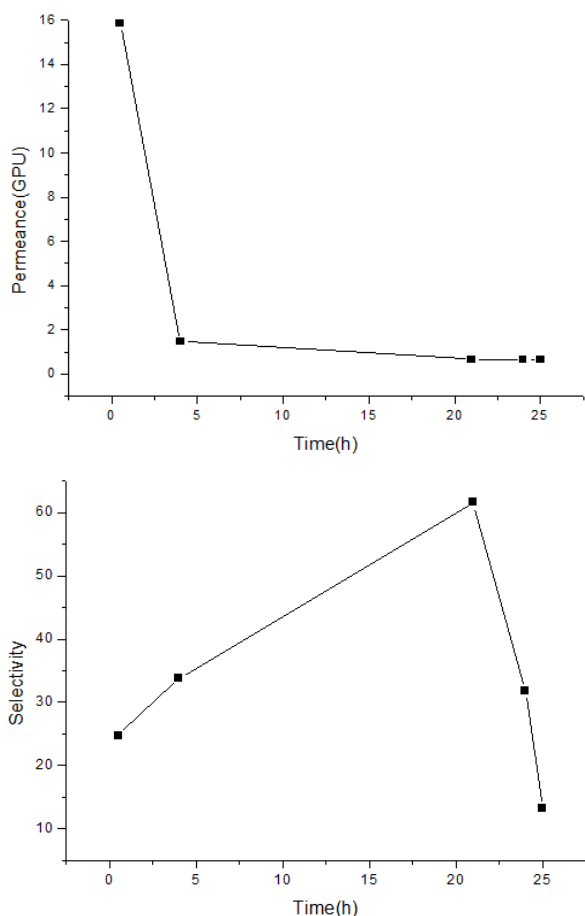


Fig. 5. Gas separation performance of PVP/AgBF₄/TCNQ/I₂ composite.

long-term stability 실험을 진행하였다. 기존 PVP/AgNPs/TCNQ 나노복합체 막은 거의 130시간 동안 선택도 50, 투과도 3.5 GPU의 일정 성능을 유지하였다[8]. 반면, 성능이 향상된 PVP/AgNPs/TCNQ/I₂ 막의 경우 아래의 Fig. 5에서 보이는 것과 같이 시간에 따라 투과도가 급격히 저하되는 것을 확인하였다. 이는 분리막 내에 기체가 계속 흐름에 따라, 휘발성이 있는 iodine이 점차 사라지면서, Ag NPs 안정제 역할을 못하게 되는 것으로 추정되었다. 그 결과, Ag NPs의 크기가 점차 커지게 되면서, Ag NPs가 운반체(carrier)가 아닌 장애물(barrier)로 작용함으로써, 기체 투과도가 점차 느려지게 되는 것으로 생각되었다. 반면에 Ag NPs 크기가 점차 커지면서, 프로판의 이동이 특히 더 많은 방해를 받으므로써 선택도는 60까지 증가하는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

기존에 알려진 올레핀/파라핀 분리 방법의 단점을 개선하고자 올레핀 촉진 수송의 개념을 도입한 나노복합체 분리막을 개발하였다. 성능이 밝혀진 PVP/AgNPs/TCNQ 나노복합체 분리막에 할로겐 물질인 iodine을 첨가하여 성능을 향상시키고자 하였다. TEM/EDS 분석을 통해 AgNPs의 형성과 iodine의 존재를 확인하였고, 기체 분리 성능 실험을 통해 선택도는 기존 대비 약 절반 정도 감소하였고, 투과도는 약 4.5배 증가한 것을 확인하였다. 이는 iodine의 영향으로 향상된 AgNPs 표면 양극성도로 인해 propylene 투과도가 급격히 향상되면서 나타난 결과로 판단되고, 다소 낮아진 선택도는 iodine을 solvation시키는 용매로 인해 propane의 투과도가 다소 증가하면서 나타난 현상으로 생각되었다. 하지만 long-term stability 실험 결과로 보아 분리막의 안정성 개선이 필요한 것으로 증명되었다. 이러한 안정성이 개선된다면 투과도가 향상된 올레핀 촉진 수송 나노복합체 분리막이 될 것이라고 전망되었다.

감 사

본 연구는 2014년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음.

Reference

1. R. T. Yang and E. S. Kikkinides, "New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via π -complexation", *AIChE. J.*, **41**, 509 (1995).
2. H. R. Song, S. E. Nam, Y. K. Hwang, J. S. Chang, U H. Lee, and Y. I. Park, "Preparation and Characterization of Mixed-matrix Membranes Containing MIL-100(Fe) for Gas Separation", *Membrane Journal*, **23**, 432 (2013).
3. K. B. Kim, E. H. Cho, S. I. Cheong, H. K. Lee, and J. W. Rhim, "Gas Separation Study of PEBAX 3533 and PEG Blended Membranes", *Membrane Journal*, **23**, 144 (2013).
4. C. H. Hyung, C. D. Park, K. H. Kim, J. W. Rhim, T. S. Hwang, and H. K. Lee, "A Study on the

- SO₂/CO₂/N₂ mixed Gas Separation Using Polyetherimide/PEBAX/PEG Composite Hollow Fiber Membrane”, *Membrane Journal*, **22**, 404 (2012).
5. Y. S. Kang, S. W. Kang, H. Kim, J. H. Kim, J. Won, C. K. Kim, and K. Char, “Interaction with Olefins of the Partially Polarized Surface of Silver Nanoparticles Activated by p-Benzoquinone and Its Implications for Facilitated Olefin Transport”, *Adv. Mater.*, **19**, 475 (2007).
 6. S. W. Kang, J. H. Kim, J. Won, K. Char, and Y. S. Kang, “Effect of Valine on Facilitated Olefin Transport Membranes”, *Membrane Journal*, **13**, 125 (2003).
 7. S. H. Mun, S. W. Kang, J. Cho, S. Koh, and Y. S. Kang, “Enhanced olefin carrier activity of clean surface silver nanoparticles for facilitated transport membranes”, *J. Membr. Sci.*, **332**, 1 (2009).
 8. I. S. Chae, S. W. Kang, J. Y. Park, Y. Lee, J. H. Lee, J. Won, and Y. S. Kang, “Surface Energy-Level Tuning of Silver Nanoparticles for Facilitated Olefin Transport”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2982 (2011).
 9. J. H. Koh, S. W. Kang, J. T. Park, J. A. Seo, J. H. Kim, and Y. S. Kang, “Synthesis of silver halide nanocomposites templated by amphiphilic graft copolymer and their use as olefin carrier for facilitated transport membranes”, *J. Membr. Sci.*, **339**, 49 (2009).