

## PEBAX-NaY zeolite 복합막에 의한 기체(H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) 분리에 관한 연구

김슬기·강태범<sup>†</sup>

상명대학교 화학과

(2015년 1월 12일 접수, 2015년 2월 2일 수정, 2015년 2월 3일 채택)

### Separation of Gases (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) by PEBAX-NaY Zeolite Composite Membranes

Kim Seul Gi and Kang Tae Beom<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

(Received January 12, 2015, Revised February 2, 2015, Accepted February 3, 2015)

**요약:** PEBAX[poly(ether-block-amide)]-NaY zeolite 복합막에 대한 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도와 선택도에 대하여 연구하였다. PEBAX-NaY zeolite 복합막에 대한 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 투과도는 막 내의 NaY zeolite 함량이 증가할수록 H<sub>2</sub>의 투과도는 증가하였고, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도는 감소하는 경향을 나타내었다. PEBAX-NaY zeolite 복합막 내의 NaY zeolite 함량이 증가함에 따라 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 선택도, CO<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 선택도, 그리고 CH<sub>4</sub>에 대한 기체 선택도는 증가하였고, 그외의 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>에 대한 기체(H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)의 선택도는 감소하였다. 그리고 각 기체들에 대한 가장 높은 선택도는 CO<sub>2</sub>인 경우에 얻어졌고, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 선택도 값은 12~156이었다.

**Abstract:** PEBAX[poly(ether-block-amide)]-NaY zeolite composite membrane was studied on the permeability of penetrant H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and the selectivity. When the NaY zeolite contents of PEBAX-NaY zeolite membranes were increased, the permeability of H<sub>2</sub> was increased, but the permeability of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> was decreased. By the addition of NaY zeolite into PEBAX, the gas selectivity for H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> was decreased except the increase of selectivity of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and Gas/CH<sub>4</sub>. The highest selectivity among these gases was from CO<sub>2</sub>. In particular, the gas selectivity for CO<sub>2</sub> was the greatest with a value of 12~156.

**Keywords:** PEBAX, NaY zeolite, permeability, selectivity, membrane, carbon dioxide

### 1. 서론

대기오염과 지구온난화 문제의 주범인 이산화탄소와 일산화탄소, 탄화수소기체, 휘발성 유기화합물에 대한 대책이 요구되고 있다. 자동차 배기가스와 석유화학 공장에서 주로 배출되는 탄화수소는 산화에 의해 알데히드를 생성하여 눈이나 점막, 피부를 자극하기도 하며 햇빛에 의해 광화학반응을 일으켜 스모그현상을 초래하기도 한다. 그리고 가스전 가스에는 탄화수소 계열의 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 등 외에 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 황화합물 등의 불순물이 혼합되어 있다. LNG의 주요 성분은 CH<sub>4</sub>인데

혼합기체로부터 CH<sub>4</sub>의 분리 및 정제 과정이 필요하다. 최근 석유화학 산업에서 버려지는 다양한 기체들과 액화된 가스혼합물들을 제거하거나 재사용하기 위해 분리 연구가 다양하게 진행되고 있다[1-6]. 그중에서 탄화수소기체의 분리는 석유화학 산업에서 차지하는 비중이 크다.

고분자 분리막 소재로 이용가능한 PEBAX[poly(ether-block-amide)]는 우수한 기계적 특성과 투과성, 선택성을 갖고 있어[7,8], 최근 PEBAX를 이용한 기체투과에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. H. B. Kim 등은 PEBAX에 PDMS를 도입하여 CO<sub>2</sub> 등을 포함한 기체들의 투과특성에 대해 연구하였다[9,10]. L. Liu 등은 N<sub>2</sub>로부터 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 분리연구를 하였고[11], R. Xiaoling 등

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: kangtb@smu.ac.kr)

은 다층으로 복합막을 제조하여 hydrocarbon 기체들의 분리특성을 보고하였다[12].

고분자 막의 물리화학적 성질을 향상시키기 위하여 고분자에 무기물을 첨가하는 연구가 이루어지고 있는데 고분자에 첨가되는 무기물로서는 ZIF (Zeolite Imidazole Framework)와 zeolite, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 있다. 유기-무기 복합막의 장점은 고분자막의 기체투과도가 증가하면 선택도가 감소하는 결점을 개선시킬 수도 있다. 반면에 고분자 내에서 무기입자들이 응집되거나 고분자와 무기입자 계면에 빈 공간이 생겨 기체투과선택도에 영향을 미치기도 한다[13]. 고분자에 첨가되는 무기물로서 zeolite는 알루미늄도 실리케이트의 일종으로 열적, 화학적 안정성을 가질 뿐만 아니라 세공의 크기가 3~10 Å 정도로서 선택적 흡착성을 가진 물질이다. Z. Gao 등은 고분자에 zeolite 첨가는 기체 분리도를 좋게 하고 고분자막의 특성을 유지할 수 있으나 zeolite의 특성을 상실하는 단점을 가지고 있다고 보고하였다[14].

본 연구에서는 혼합기체로부터 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>를 분리하기 위하여 PEBAX에 NaY zeolite의 함량을 달리 하여 PEBAX-NaY zeolite 복합막을 제조하고 제조된 복합막에 대한 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도와 기체선택도를 조사 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

PEBAX-NaY zeolite 복합막 제조에 사용된 PEBAX는 Arkema사(France)의 것을 사용하였고, NaY zeolite는 Aldrich사(U.S.A.)의 특급품을 사용하였다. PEBAX를 용해시키기 위해 사용된 ethanol은 Aldrich사(U.S.A.)의 HPLC급 99.9% 순도의 것을 사용하였고, 물은 2차 증류한 후 초 순수장치를 통과시켜 물의 비전기 저항 17.5 MΩcm 이상의 것을 사용하였다.

기체투과실험에 사용된 기체는 (주)동진가스(한국)에서 구입한 것으로 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 순도는 99.999%였으며, CH<sub>4</sub>의 순도는 99.95%였다.

### 2.2. PEBAX-NaY zeolite 복합막 제조

70 wt% 에탄올 수용액에 PEBAX 함량이 3 wt%가 되도록 가하고, 이 용액에 PEBAX에 대한 NaY zeolite 함량이 0, 3, 7, 10, 20, 30, 40 wt%가 되도록 가하여 실온에서 24시간 동안 충분히 교반 한 다음, 이 용액을

테플론 재질 증발접시위에 12 mL 붓고, 40°C 진공오븐에 넣어 24시간 동안 건조시켰다. 그리고 다양한 농도로 제조된 PEBAX-NaY zeolite 복합막을 증류수에 침지시켜 떼어낸 다음, 다시 40°C 진공오븐에 24시간 동안 건조시켜 PEBAX-NaY zeolite 복합막을 제조하였다.

### 2.3. 기체투과 실험

기체 투과 실험을 위한 장치는 국산 비에스캠(주) VPA-2001을 사용하였고 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 기체투과실험 장치는 기체 흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정장치 등으로 이루어져 있다.

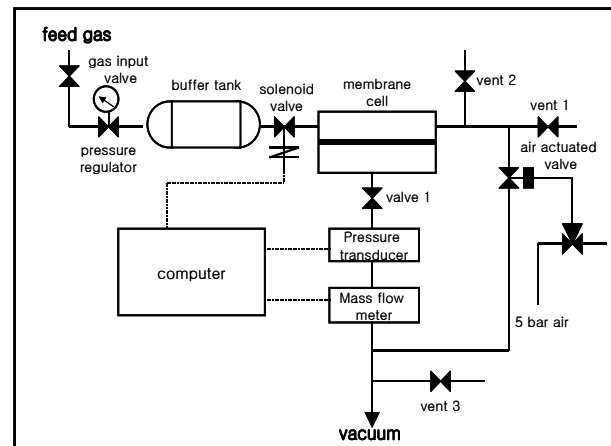


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

유입된 기체가 투과하는 막의 두께는 75 μm이고, 유효면적은 12.6 cm<sup>2</sup>이며, 지름은 6 cm이다. 기체투과 실험은 주입부의 압력 3 kgf/cm<sup>2</sup>, 투과온도 25°C 조건에서 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PEBAX-NaY zeolite 복합막의 NaY zeolite 함량에 따른 기체투과도

PEBAX-NaY zeolite 복합막의 두께를 75 μm로 하고, 투과온도 25°C, 주입부의 압력 3 kgf/cm<sup>2</sup>로 하여 PEBAX-NaY zeolite 복합막의 NaY zeolite 함량에 따른 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보면 PEBAX에 NaY zeolite가 0~40

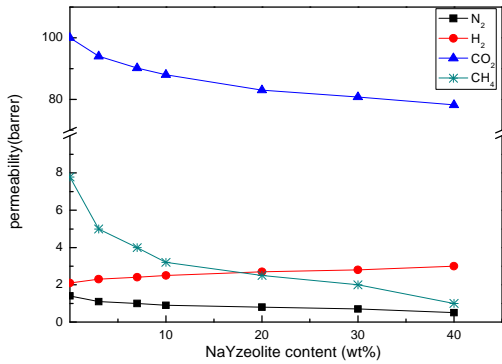


Fig. 2. Permeability of PEBAX-NaY zeolite composite membranes as a function of NaY zeolite contents.

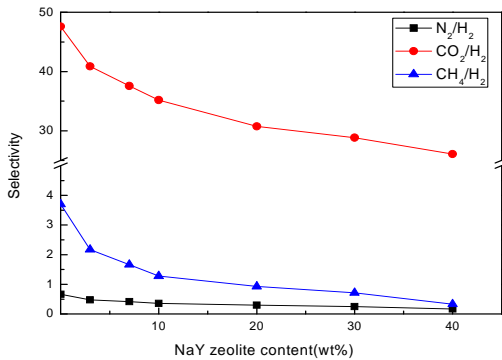


Fig. 3. Selectivity of gas for H<sub>2</sub> of PEBAX-NaY zeolite composite membranes as a function of NaY zeolite contents.

wt%로 증가함에 따라 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도는 점차 감소하였고, H<sub>2</sub>의 투과도는 점차 증가하였다.

H<sub>2</sub> 투과도가 NaY zeolite 함량이 증가함에 따라 증가하는 이유는 PEBAX에 NaY zeolite가 첨가되면 복합막의 기공을 증가로 인해 용해도가 상대적으로 낮고 분자 크기가 작은 H<sub>2</sub>의 투과가 용이한 것에 기인한 것으로 생각된다. 연구보고에 의하면 H<sub>2</sub>는 크기가 작아서 기체 투과 과정에서 zeolite의 방해로 덜 받고, zeolite는 H<sub>2</sub> 운반을 돕는다고 하였다[15].

한편 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도는 NaY zeolite의 함량이 증가함에 따라 기체들의 투과도가 감소하였는데 그 이유는 다음과 같은 것으로 생각된다.

Maxwell은 일반적으로 고분자에 무기물입자가 투입되는 경우 기체투과도는 순수한 고분자의 투과도 보다 낮고 무기물의 함량이 증가할수록 기체투과도는 감소한다는 다음과 같은 Maxwell model을 제시하였다[16].

$$P = P_p \times \frac{1 - \phi_f}{1 + \frac{\phi_f}{2}} \quad (1)$$

여기에서  $P$ 는 복합막의 투과도,  $P_p$ 는 고분자의 투과도,  $\phi_f$ 는 충전제의 부피분율이다. 식 (1)에서 보면 충전제의 부피분율( $\phi_f$ )이 커지면 복합막의 투과도( $P$ ) 값이 감소함을 알 수 있다.

이러한 측면에서 볼 때 H<sub>2</sub>의 투과도와 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도 경향이 다른 이유 중에 또 하나는 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>기체는 PEBAX-NaY zeolite 막 내에 NaY zeolite 함량이 증가하면 기체투과도가 감소하는 것으로 생각된다.

### 3.2. PEBAX-NaY zeolite 복합막의 NaY zeolite 함량에 따른 기체선택도

PEBAX에 NaY zeolite를 각각 0~40 wt% 첨가하여 제조된 복합막에 대한 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도 실험을 통하여 기체 선택도를 조사하여 본 결과를 Figs. 3~6에 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 PEBAX-NaY zeolite 복합막의 H<sub>2</sub>에 대한 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 선택도는 NaY zeolite 함량이 0 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 H<sub>2</sub>에 대한 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 선택도는 전체적으로 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다.

H<sub>2</sub>에 대한 기체선택도가 가장 높게 나타난 것은 CO<sub>2</sub>로서 26~48 범위의 값을 나타내었다. 그리고 H<sub>2</sub>에 대한 선택도는 CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub> 순으로 감소하는 현상을 나타내었다.

이와 같이 H<sub>2</sub>에 대한 기체 선택도가 차이를 나타내는 것은 주로 PEBAX-NaY zeolite 복합막에 대한 기체의 용해도 차이에 기인한 것으로 생각된다.

그리고 H<sub>2</sub>에 대한 기체 선택도가 감소하는 이유는 PEBAX-NaY zeolite 복합막 내에 NaY zeolite 함량이 증가하면 기공율이 증가하게 되는데 이 경우 H<sub>2</sub>는 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>에 비해 상대적으로 용해도는 작지만 분자크기가 상대적으로 작아서 기체 투과가 용이하고 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도는 Maxwell 관계식 (1)에 의해서 기체 투과도가 감소하는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 4에서 보면 PEBAX-NaY zeolite 복합막의 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 선택도는 NaY zeolite 함량이 0 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>

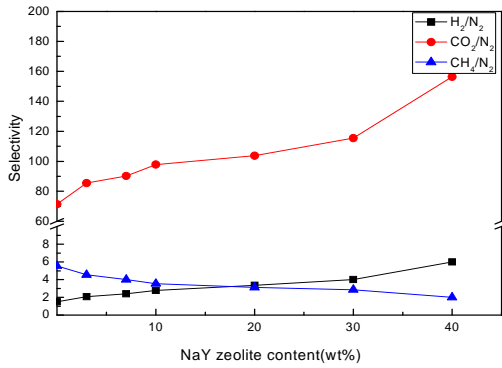


Fig. 4. Selectivity of gas for N<sub>2</sub> of PEBAX-NaY zeolite composite membranes as a function of NaY zeolite contents.

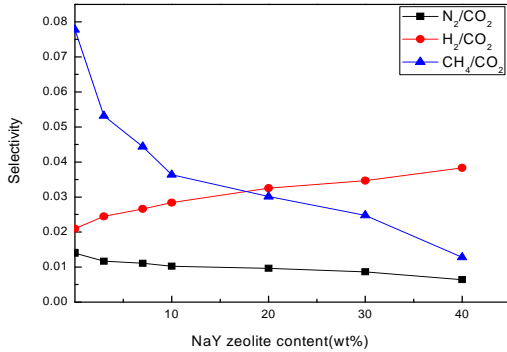


Fig. 5. Selectivity of gas for CO<sub>2</sub> of PEBAX-NaY zeolite composite membranes as a function of NaY zeolite contents.

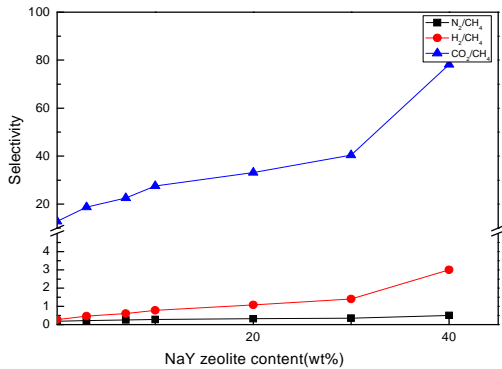


Fig. 6. Selectivity of gas for CH<sub>4</sub> of PEBAX-NaY zeolite composite membranes as a function of NaY zeolite contents.

의 선택도는 전체적으로 점차 증가하는 경향을 나타내었고, CH<sub>4</sub>의 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다.

N<sub>2</sub>에 대한 기체선택도가 가장 높게 나타난 것은 CO<sub>2</sub>로서 71~156 범위의 값을 나타내었다. PEBAX-NaY zeolite 복합막 내의 NaY zeolite 함량이 증가함에 따라

N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 선택도가 증가하는 이유는 막 내의 NaY zeolite 함량이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>의 투과도는 기공률 증가로 증가하고, CO<sub>2</sub>의 투과도는 NaY zeolite 함량증가로 감소하긴 하나 감소량이 N<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 작기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 CH<sub>4</sub>의 선택도가 감소하는 이유는 복합막 내의 NaY zeolite 함량이 점차 증가함에 따라 CH<sub>4</sub>의 투과도의 감소량이 N<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 크게 감소하는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 보면 PEBAX-NaY zeolite 복합막의 CO<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 선택도는 NaY zeolite 함량이 0 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>에 대한 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 선택도는 전체적으로 점차 감소하는 경향을 나타내었고 CO<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub> 선택도는 증가하였다.

Fig. 6에서 보면 PEBAX-NaY zeolite 복합막의 CH<sub>4</sub>에 대한 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 선택도는 NaY zeolite 함량이 0 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 CH<sub>4</sub>에 대한 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 선택도는 전체적으로 점차 증가하는 경향을 나타내었다.

CH<sub>4</sub>에 대한 기체선택도가 가장 높게 나타난 것은 CO<sub>2</sub>로서 12~78 범위의 값을 나타내었다. 그리고 CH<sub>4</sub>에 대한 선택도는 CO<sub>2</sub> > H<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> 순으로 감소하는 현상을 나타내었다.

#### 4. 결 론

PEBAX에 NaY zeolite를 첨가하여 복합막을 제조하고 제조된 복합막의 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>에 대한 투과도와 선택도에 대하여 연구하여 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) PEBAX-NaY zeolite 복합막의 기체투과도는 NaY zeolite 함량이 증가할수록 H<sub>2</sub>의 투과도는 증가하였고, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과도는 감소하는 경향을 나타내었다.

2) PEBAX-NaY zeolite 복합막 내의 NaY zeolite 함량이 증가함에 따라 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 선택도와 CO<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 선택도 그리고 CH<sub>4</sub>에 대한 기체 선택도는 증가하였고, 이것 이외에 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>에 대한 기체(H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)의 선택도는 감소하였다. 그리고 각 기체들에 대한 가장 높은 선택도 값은 CO<sub>2</sub>인 경우에 일어났고, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 선택도 값은 12~156이었다.

## 감 사

이 논문은 상명대학교 2014년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## Reference

1. S. I. Semenova, "Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal", *J. Membr. Sci.*, **231**, 189 (2004).
2. A. Jonquieres, R. Clement, P. Lochon, J. Neel, M. Dresch, and B. Chretien, "Industrial state-the-art of pervaporation and vapor permeation in the western countries", *J. Membr. Sci.*, **206**, 87 (2002).
3. H. Strathmann, "Membrane separation processes: current relevance and future opportunities", *AIChE J.*, **47**, 1077 (2001).
4. R. W. Backer, "Future directions of membrane gas separation technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 (2002).
5. T. K. Poddar and K. K. Sirkar, "A hybrid of vapor permeation and membrane based absorption-stripping for VOC removal and recovery from gaseous emissions", *J. Membr. Sci.*, **132**, 229 (1997).
6. R. W. Baker, J. G. Wijmans, and J. H. Kaschemekat, "The design of membrane vapor-gas separation system", *J. Membr. Sci.*, **151**, 55 (1998).
7. S. H. Lee, M. Z. Kim, C. H. Cho, and M. H. Han, "CO<sub>2</sub> permeation behavior of Pebax-2533 plate membranes prepared from 1-propanol/n-butanol mixed solvents", *Membr. J.*, **23**, 367 (2013).
8. C. H. Hyung, C. D. Park, K. H. Kim, J. W. Rhim, T. S. Hwang, and H. K. Lee, "A study on the SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixed gas separation using polyetherimide/PEBAX/PEG composite hollow fiber membrane" *Membr. J.*, **22**, 404 (2012).
9. R. S. Murali, A. F. Ismail, M. A. Rahman, and S. Sridhar, "Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations", *Sep. Purif. Tech.*, **129**, 1 (2014).
10. H. B. Kim, M. W. Lee, W. K. Lee, and S. H. Lee, "Permeation properties of single gases (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>) through PDMS and PEBAX membranes" *Membr. J.*, **22**, 201 (2012).
11. L. Liu, A. Chakma, and X. Feng, "Propylene separation from nitrogen by poly(ether block amide) composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **279**, 645 (2006).
12. R. Xiaoling, R. Jizhong, L. Hui, and D. Maicun, "Permeation characteristics of light hydrocarbons through poly(amide-6-β-ethylene oxide) multilayer composite membranes", *Chin. J. Chem. Eng.*, **21**, 232 (2013).
13. Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen, and G. Wilkes, "Poly(amide-imide)/TiO<sub>2</sub> nano-composite gas separation membranes : fabrication and characterization", *J. Membr. Sci.*, **135**, 65 (1997).
14. Z. Gao, Y. Yue, and W. Li, "Application of zeolite-filled pervaporation membrane", *Zeolite*, **16**, 70 (1996).
15. R. Mashallah, K. Shahidi, and T. Mohammadi, "Hydrogen separation and purification using cross-linkable PDMS/zeolite A nanoparticles mixed matrix membranes", *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 19 (2012).
16. C. Maxwell, "Treatise on Electricity and magnetism", Oxford University press, London (1873).