

PEBAX-NaY Zeolite 복합막에 의한 C₃H₆/C₃H₈ 분리에 관한 연구

김 슬 기 · 이 현 경^{*,†}

상명대학교 화학과, *상명대학교 공업화학과
(2015년 1월 21일 접수, 2015년 2월 9일 수정, 2015년 2월 11일 채택)

Separation of C₃H₆/C₃H₈ by PEBAX-NaY Zeolite Composite Membranes

Sul-Gi Kim and Hyun-Kyung Lee^{*,†}

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

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

(Received January 21, 2015, Revised February 9, 2015, Accepted February 11, 2015)

요 약: PEBAX[poly(ether-block-amide)]에 NaY zeolite를 첨가하여 PEBAX-NaY zeolite 복합막을 제조하고 제조한 복합막에 대한 C₃H₆와 C₃H₈의 투과도와 선택도(C₃H₆/C₃H₈)에 대하여 조사하였다. SEM관찰에 의하면 PEBAX-NaY zeolite 복합막 내에 NaY zeolite는 0.5~2.5 μm의 덩어리 상태로 분산되어 있었다. TGA측정에 의하면 PEBAX에 NaY zeolite가 첨가되면 첨가된 NaY zeolite 양만큼의 질량 변화를 알 수 있었다. 기체투과 실험에 의하면 PEBAX-NaY zeolite 복합막 내의 NaY zeolite함량이 증가할수록 C₃H₆와 C₃H₈의 투과도는 감소하였고, C₃H₆의 투과도는 C₃H₈의 투과도보다는 크게 나타났으며, 기체선택도(C₃H₆/C₃H₈)는 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract: In this study, PEBAX[poly(ether-block-amide)]-NaY zeolite composite membranes were prepared, and those prepared membranes were studied on permeability of C₃H₆ and C₃H₈, and selectivity (C₃H₆/C₃H₈). NaY zeolite particles in PEBAX-NaY zeolite composite membranes was dispersed as aggregated particles with the size 0.5~2.5 μm by SEM observation. TGA measurement showed the weight loss change resulted from the amount of NaY zeolite when NaY zeolite was added into PEBAX. By gas permeation experiment, the permeabilities of C₃H₆ and C₃H₈ were decreased by the more addition NaY zeolite in PEBAX. Overall, C₃H₆ was having higher permeability than C₃H₈. The selectivity C₃H₆/C₃H₈ was decreased by the more NaY zeolite in PEBAX.

Keywords: PEBAX, NaY zeolite, permeability, selectivity, propylene, propane

1. 서 론

석유화학산업에서 프로필렌과 프로판의 혼합물을 분리하는 경우, 프로필렌과 프로판은 비등점이 -48°C와 -45°C로 매우 비슷하여 12~20의 높은 환류비와 200단 이상의 저온 분별증류에 의해서 분리가 이루어지기 때문에 에너지 소비량이 매우 크고, 혼합물 분리를 위한 기술적 어려움이 있다[1,2]. 증류법의 이러한 단점을 보완하기 위해서 막 분리 공정에 의해서 프로필렌과 프로

판을 분리하기 위한 새로운 분리막 개발이 필요하다.

고분자 소재 중 PEBAX[poly(ether-block-amide)]는 polyamide 부분과 polyether 부분으로 구성되어서 기계적 강도가 높고 polyether 부분은 유연성이 좋기 때문에 [3], PEBAX를 분리막 소재로 이용할 경우 polyether 부분의 유연성 때문에 투과도가 우수하다고 하였다[4].

고분자 막의 기계적 강도, 내열성, 투과성, 선택성을 개선시키기 위하여 고분자에 첨가되는 무기물로서는 silicate, AgBF₄, ZIF (Zeolite Imidazole Framework), zeolite, borosilicate 등이 있다. 고분자 내에 무기물이 첨가되면 건조되는 과정에서 막 내의 계면에 틈새 공간

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

이 생겨 기체투과도와 선택도에 영향을 미친다[5]. 고분자에 첨가되는 zeolite는 세공의 크기가 3~10 Å 정도인데 열적, 화학적 안정성과 선택적 흡착성을 가지고 있어 고분자에 zeolite가 첨가되면 기체투과도가 향상되기는 하나 zeolite의 특성이 상실된다고 하였다[6]. 그리고 Kang 등의 보고에 의하면 PDMS에 NaY zeolite를 2~10 wt% 첨가하면 H₂와 N₂의 투과도와 선택도(H₂/N₂)가 증가한다고 하였다[7].

PEBAX를 이용한 기체투과에 관한 연구를 보면, R. S. Murali 등은 PEBAX에 4A zeolite를 혼합하여 O₂, N₂, CO₂ 등에 대한 기체 투과특성에 대해 연구를 하였고[8], L. Liu 등은 PEBAX복합막에 의해 N₂로부터 C₃H₆의 분리를 연구하였다[9]. 그리고 R. Xiaoling 등은 poly(amide-6-β-ethylene oxide) 복합막에 의해 hydrocarbon 기체들의 투과특성에 대해 연구하였다[10]. H. B. Kim 등은 PDMS와 PEBAX막에 의해서 N₂, O₂, SF₆, CH₄의 투과성질에 대해 연구하였다[11].

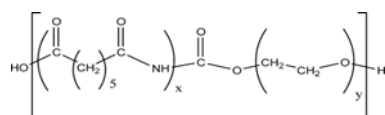
고분자-무기막이나 무기막에 의한 프로필렌과 프로판 분리에 관한 연구를 보면 Y. Wang과 J. Ren 등은 PEI/Pebax2533/AgBF₄ 복합막에 의해서 프로필렌과 프로판 분리에 대한 연구를 하였고[12], C. Zhang과 Y. Dai 등은 ZIF-8/6FDA-DAM 막에 의해서 프로필렌과 프로판 분리에 대해 연구하였다[13]. D. Liu 등은 ZIF-8 막에 의한 프로필렌/프로판 분리특성연구[14], Y. Pan 등은 ZIF-8 막에 의한 프로필렌/프로판 이성분 혼합물의 효과적 분리에 관해 연구하였다[15].

본 연구에서는 PEBAX에 NaY zeolite의 함량을 달리 하여 PEBAX-NaY zeolite 복합막을 제조하고 제조된 복합막의 물리화학적 특성을 TGA, SEM 등에 의해 조사하고 C₃H₆와 C₃H₈의 기체투과특성을 조사하여 C₃H₆와 C₃H₈ 혼합기체로부터 순수기체를 분리하기 위한 연구를 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

PEBAX는 다음과 같은 구조식을 갖는 Arkema사(France)의 PEBAX 1657을 사용하였다.



NaY zeolite는 기공지름이 0.74 nm인 Aldrich사(U.S.A)의 특급품을 사용하였다.

그리고 용매로 사용된 ethanol은 Aldrich사(U.S.A.)의 HPLC급 99.9% 시약을 사용하였고, 물은 2차 증류한 후 초 순수장치를 통과시켜 물의 전기 저항 17.5 MΩ/cm 이상의 것을 사용하였다.

기체투과실험에 사용된 C₃H₆과 C₃H₈은 (주)동진가스(한국)에서 구입한 순도 99.5%이었다.

2.2. PEBAX-NaY zeolite 복합막 제조

PEBAX 함량이 3 wt%가 되도록 70 wt% C₂H₅OH의 수용액에 PEBAX를 가하고, 여기에 PEBAX에 대한 NaY zeolite 함량이 0, 3, 7, 10, 20, 30, 40 wt%가 되도록 NaY zeolite를 가하여 실온에서 24시간 동안 충분히 교반하였다.

교반 후에 테플론 재질 증발접시위에 고분자 용액의 막 두께가 일정하고 고르게 되도록 약 12 mL 정도 붓고, 40°C 진공오븐에서 24시간 건조 시킨 후 증류수에 침지시킨 다음 떼어내었다.

제조된 PEBAX-NaY zeolite 복합막을 다시 40°C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 PEBAX-NaY zeolite 복합막을 제조하였다.

2.3. 분석 및 측정

PEBAX, PEBAX-NaY zeolite의 열중량 분석(TGA)은 프랑스 Setram사 TG-DTA92를 사용하여 25~800°C 범위에서 scanning rate 10 °C/min로 하여 측정하였다. 그리고 PEBAX-NaY zeolite 복합막의 단면구조를 관찰하기 위해서 사용된 SEM은 일본 Hitachi사 Model S-4200이었다. PEBAX-NaY zeolite 복합막의 단면촬영을 위해서 복합막을 액체질소에 담귀 절단시켜 얻어진 단면을 1.2 kV와 8-10 mA에서 3분 동안 금 코팅하여 배율 2.0 × 10³배로 하여 관찰하였다.

2.4. 기체투과 실험

기체투과 실험은 Fig. 1과 같은 비에스캠(주) VPA-2001 기체투과장치를 사용하여 기체투과 압력 3 kgf/cm², 기체투과 온도 25°C, 기체가 투과하는 막의 유효면적은 12.6 cm², 막의 지름은 6 cm, 막 두께는 75 μm로 하여 기체투과실험을 행하였다.

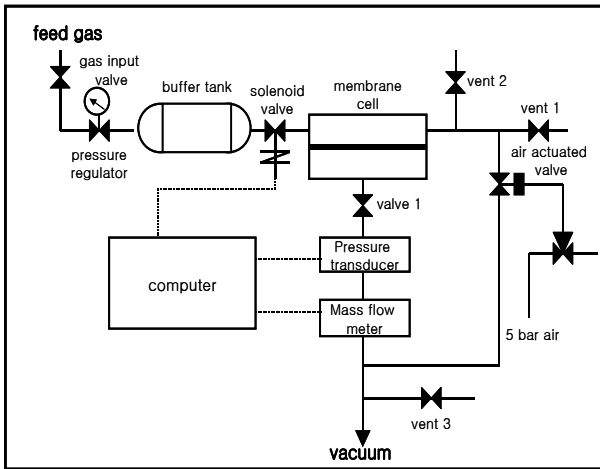


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

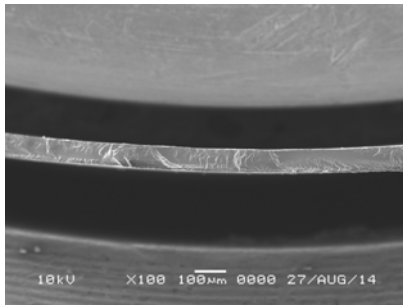


Fig. 2. SEM micrograph of cross sections of PEBAX-NaY zeolite membrane.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합막의 특성

PEBAX와 PEBAX-NaY zeolite 복합막의 두께는 SEM을 이용하여 측정하였는데 Fig. 2는 그 대표적인 SEM 사진을 나타낸 것이고 막의 두께는 약 75 μm이었다.

Fig. 3의 (a)는 PEBAX 단일막의 단면의 SEM 사진을 나타낸 것이고, Fig. 3 (b)~(f)는 PEBAX-NaY zeolite 복합막 내의 NaY zeolite 함량이 3, 5, 7, 10, 30 wt%로 점차 증가하면 복합막의 단면이 거칠어지고, PEBAX 내에 분산되어 있는 NaY zeolite 입자수가 점차 증가함을 알 수 있다. 그리고 PEBAX 내에 분산되어 있는 NaY zeolite는 0.5~2.5 μm 크기의 덩어리로 분산되어 있음을 알 수 있다.

그리고 NaY zeolite 입자주변은 공동이나 틈새가 관

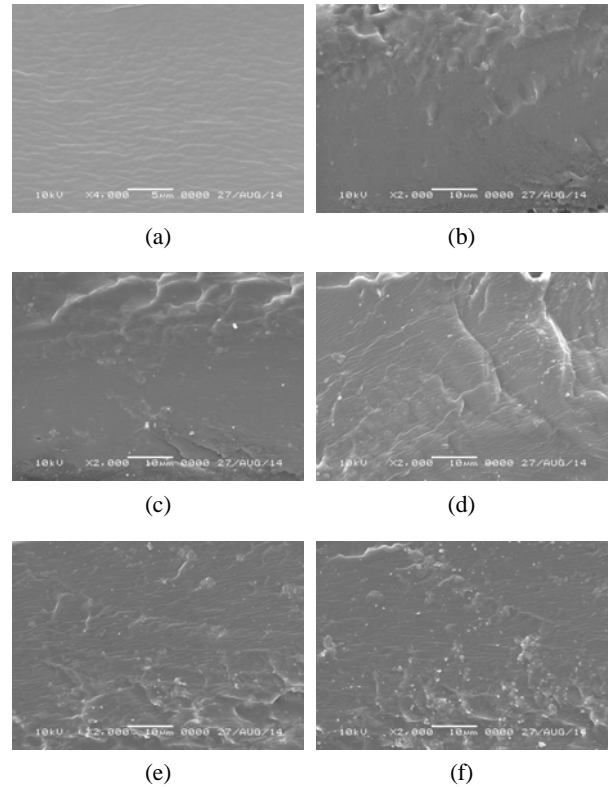


Fig. 3. SEM micrographs of cross sections of PEBAX-NaY zeolite membranes : (a) PEBAX, (b) PEBAX-NaY zeolite 3 wt%, (c) PEBAX-NaY zeolite 5 wt%, (d) PEBAX-NaY zeolite 7 wt%, (e) PEBAX-NaY zeolite 10 wt%, (f) PEBAX-NaY zeolite 30 wt%.

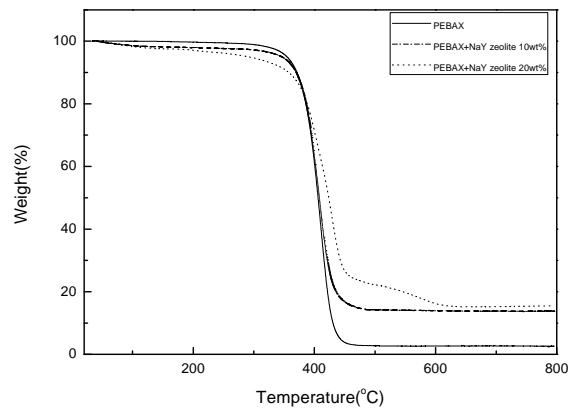


Fig. 4. TGA curves of PEBAX and PEBAX-NaY zeolite composite membranes.

찰되는데 이러한 현상은 PEBAX-NaY zeolite 복합막의 제조 건조과정이나 SEM 촬영을 위해 막을 액체질소로 냉각하는 과정에서 PEBAX와 NaY zeolite의 수축팽창 계수의 차이와 계면에서의 접착력이 좋지 않아 생긴 것으로 생각된다. 그리고 이러한 공동과 틈새는 기체투과

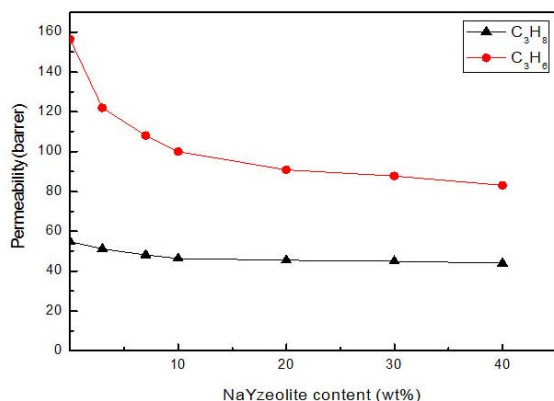


Fig. 5. Permeability of PEBAX-NaY zeolite composite membranes as a function of NaY zeolite contents.

도에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 4는 PEBAX와 PEBAX-NaY zeolite 복합막의 열중량분석(TGA)결과를 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 보면 PEBAX-NaY zeolite 복합막은 NaY zeolite 함량이 0, 10, 20 wt%로 증가함에 따라 중량감소가 완결되는 온도는 460, 490, 600°C로 증가되고 있고 감량되는 양도 작아지는 현상을 나타내고 있어 PEBAX-NaY zeolite 복합막 내에 NaY zeolite가 첨가되면 첨가된 NaY zeolite 양만큼의 질량 변화를 알 수 있었다.

3.2. 복합막의 기체투과 특성

두께가 75 μm 인 PEBAX-NaY zeolite 복합막에 C₃H₆과 C₃H₈ 기체들을 투과시키기 위하여 투과셀 내에 복합막을 부착하고 투과온도 25°C, 투과압력 3 kg/cm²하여 기체 투과도 실험을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보면 PEBAX에 NaY zeolite가 0~40 wt%로 증가함에 따라 C₃H₆와 C₃H₈의 투과도는 감소하였고, C₃H₈의 투과도보다는 C₃H₆의 투과도가 더 크게 나타났다. 이와 같이 C₃H₆와 C₃H₈의 투과도가 NaY zeolite의 함량이 증가함에 따라 투과도가 감소하는 이유는 다음과 같은 것으로 생각된다.

Maxwell은 일반적으로 고분자에 무기물입자가 투입되는 경우 기체투과도는 순수한 고분자의 투과도보다 낮고 무기물의 함량이 증가할수록 기체투과도는 감소한다고 하였다[16]. NaY zeolite 입자의 기공의 크기가 0.74 nm인 것에 비해 C₃H₆의 분자충돌지름은 0.468 nm이고, C₃H₈의 분자충돌지름은 0.506 nm이므로[17] 충돌에 의한 두 기체분자가 NaY zeolite 기공을 통과하

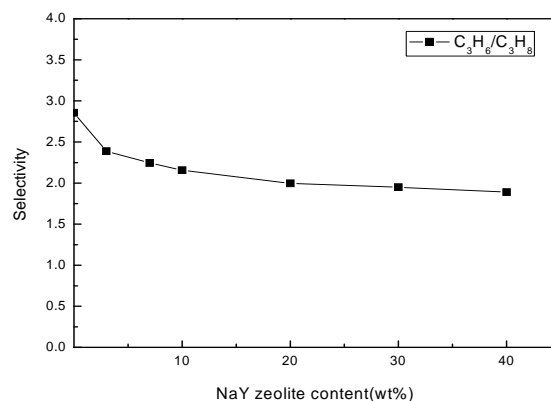


Fig. 6. Selectivity of gas for C₃H₆ of PEBAX-NaY zeolite composite membranes as a function of NaY zeolite contents.

기에는 분자충돌지름이 크므로 결과적으로 NaY zeolite는 H₂와 N₂와는 달리 분자 크기가 비교적 큰 C₃H₆와 C₃H₈과 같은 기체에 대해서는 barrier 역할을 함으로써 PEBAX 내에 NaY zeolite 함량이 증가하면 기체투과도가 감소하는 것으로 생각된다.

C₃H₈보다 C₃H₆의 기체투과도가 큰 이유는 다음과 같이 생각된다.

고분자막의 기체용해도는 끓는점과 임계온도에 영향 받고, 기체의 확산은 기체의 임계부피에 영향을 받는다. 기체투과도가 크기 위해서는 끓는점과 임계온도가 낮아서 용해도가 커야 하고, 임계부피가 작아서 기체 확산도가 커야 한다. 그런데 C₃H₆의 끓는점은 225.5 K이고 임계온도는 365.05 K인데 비해 C₃H₈의 끓는점은 231.1 K이고 임계온도는 369.9 K이다[17]. 따라서 용해도는 끓는점과 임계온도가 낮은 C₃H₆가 더 크다. 그리고 임계부피는 C₃H₆가 181 cm³/mol이고, C₃H₈은 200 cm³/mol이므로[17] 기체 확산도는 임계부피가 작은 C₃H₆가 더 크다.

따라서 위 내용을 종합하면 C₃H₆는 C₃H₈보다 용해도가 높고 기체 확산도가 크기 때문에 PEBAX-NaY zeolite 막에 대한 기체투과도는 C₃H₈보다는 C₃H₆가 더 크다고 생각된다.

Fig. 6은 PEBAX에 NaY zeolite 첨가량이 증가함에 따라 복합막의 C₃H₈에 대한 C₃H₆ 선택도를 나타낸 것이다.

Fig. 6을 보면 PEBAX-NaY zeolite 복합막 내에 NaY zeolite 함량이 증가하면 C₃H₈에 대한 C₃H₆의 선택도는 점차 감소하는 현상을 나타내고 있다.

선택도(C₃H₆/C₃H₈)가 감소하는 이유는 다음과 같이

생각된다.

PEBAX-NaY zeolite 내에서 NaY zeolite 함량이 증가하면 C₃H₆와 C₃H₈의 투과도가 둘 다 감소하는데 C₃H₈보다는 C₃H₆의 투과도가 상대적으로 더 크게 감소함으로써 선택도(C₃H₆/C₃H₈)가 감소한 것으로 생각된다. C₃H₆의 투과도가 C₃H₈의 투과도보다 상대적으로 더 크게 감소하는 이유는 PEBAX 내에 NaY zeolite 함량이 증가하면 NaY zeolite는 barrier 역할을 하게 되므로 용해도와 기체 확산도가 큰 C₃H₆가 C₃H₈보다는 상대적으로 용해도와 기체 확산도의 감소가 더 커지므로 선택도(C₃H₆/C₃H₈)가 감소하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEBAX에 NaY zeolite를 첨가하여 복합막을 제조하고 제조한 복합막에 대한 C₃H₆와 C₃H₈의 투과도와 선택도(C₃H₆/C₃H₈)에 대하여 연구하여 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) SEM 관찰에 의하면 PEBAX-NaY zeolite 복합막 내에 NaY zeolite는 0.5~2.5 μm 크기의 덩어리 상태로 분산되어 있었다.

2) TGA 측정에 의하면 PEBAX에 NaY zeolite가 첨가되면 첨가된 NaY zeolite 양만큼의 질량 변화를 알 수 있었다.

3) 기체투과 실험에 의하면 PEBAX-NaY zeolite 복합막내의 NaY zeolite 함량이 증가할수록 C₃H₆과 C₃H₈ 기체투과도와 선택도(C₃H₆/C₃H₈)는 감소하는 경향을 보였고, C₃H₆의 투과도는 C₃H₈보다 더 컸다.

감 사

본 연구는 2014학년도 상명대학교 교내연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. R. W. Baker, "Future directions of membrane gas separation technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 (2002).
2. S. M. Mauhar, B. G. Barjaktarovic, and M. N. Sovilj, "Optimization of propylene-propane distillation process", *Chem. Pap.*, **58**, 386 (2004).
3. S. H. Lee, M. Z. Kim, C. H. Cho, and M. H. Han, "CO₂ permeation behavior of Pebax-2533 plate membranes prepared from 1-propanol/n-butanol mixed solvents", *Membr. J.*, **23**, 367 (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", *Membr. J.*, **22**, 404 (2012).
5. Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen, and G. Wilkes, "Poly(amide-imide)/TiO₂ nano-composite gas separation membranes : fabrication and characterization", *J. Membr. Sci.*, **135**, 65 (1997).
6. Z. Gao, Y. Yue, and W. Li, "Application of zeolite-filled pervaporation membrane", *Zeolite*, **16**, 70 (1996).
7. J. H. Ha and T. B. Kang, "Separation of H₂ and N₂ by PDMS-NaY zeolite composite membranes", *Membr. J.*, **20**, 47 (2010).
8. 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", *Separation and Purification Technology*, **129**, 1 (2014).
9. L. Liu, A. Chakma, and X. Feng, "Propylene separation from nitrogen by poly(ether block amide) composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **279**, 645 (2006).
10. 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**(3), 232 (2013).
11. H. B. Kim, M. W. Lee, W. K. Lee, and S. H. Lee, "Permeation properties of single gases (N₂, O₂, SF₆, CH₄) through PDMS and PEBAX membranes", *Membr. J.*, **22**, 201 (2012).
12. Yanbei Wang, Jizhong Ren, and Maicun Deng, "Ulathin solid polymer electrolyte PEI/Pebax2533/AgBF₄ composite membrane for propylene/propane separation", *Separation and Purification Technology*,

- 77, 46 (2011).
13. C. Zhang, Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, and W. J. Koros, "High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations", *J. Membr. Sci.*, **389**, 34 (2012).
 14. D. Liu, X. Ma, H. Xi, and Y. S. Lin "Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes", *J. Membr. Sci.*, **451**, 85 (2014).
 15. Y. Pan, T. Li, G. Lestari, and Z. Lai, "Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes", *J. Membr. Sci.*, **390**, 93 (2012).
 16. C. Maxwell, "Treatise on electricity and magnetism", Oxford University Press, London (1873).
 17. S. K. Kim and S. R. Hong, "Gas permeation characteristics of propylene/propane in PEBAX-ZIF composite membranes", *Membr. J.*, **24**, 259 (2014).