

Poly(vinyl alcohol)/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질의 올레핀 촉진수송 현상 연구

박 영 성 · 강 상 옥[†]

상명대학교 자연과학대학 화학과

(2016년 1월 11일 접수, 2016년 1월 15일 수정, 2016년 2월 2일 채택)

Study on Facilitated Olefin Transport Phenomena of Poly(vinyl alcohol)/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ Electrolyte

Young Sung Park and Sang Wook Kang[†]

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea

(Received January 11, 2016, Revised January 15, 2016, Accepted February 2, 2016)

요 약: 본 연구에서는 Poly(vinyl alcohol) (PVA)/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막을 제조하여 기존의 poly(vinylpyrrolidone) (PVP)/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 분리막보다 더 향상된 성능을 보이는 고투과성 올레핀 촉진수송 분리막을 얻고자 하였다. PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 막의 특성은 SEM, FT-IR, FT-Raman에 의해서 조사되었다. 다양한 Al(NO₃)₃ 농도 중 1 : 1:0.01 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃에서 가장 좋은 분리성능을 보였다. 결과적으로 선택도는 12, 혼합 기체 투과도는 3.5 Barrer를 나타내었으며, 선택도와 투과도는 115시간 동안 유지되었다.

Abstract: The poly(vinyl alcohol) (PVA)/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ electrolyte membrane was fabricated to prepare for highly permeable facilitated olefin transport membrane, compared with poly(vinylpyrrolidone) (PVP)/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ complex. In order to examine the characteristics of PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ membrane, we used the analytical methods such as SEM, FT-IR, and FT-Raman. The best separation performance was observed at the mole ratio of 1 : 1 : 0.01 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ among various Al(NO₃)₃ concentration. As a result, the selectivity was 12 and mixed-gas permeability was 3.5 Barrer. Furthermore, the selectivity and permeability remained constant for up to 115 h.

Keywords: Poly(vinyl alcohol), facilitated transport, olefin, membrane

1. 서 론

올레핀과 파라핀 분리는 석유산업과 석유정제에 있어 매우 중요한 과정이다[1]. 그동안 올레핀과 파라핀 분리는 주로 흡착, 추출, 흡수, 증류 등의 다양한 분리 공정을 이용하였지만, 물리적 특성이 매우 비슷한 프로필렌과 프로판을 분리하기 위해서는 공간의 비효율성과 많은 에너지 소비의 문제가 야기되었다[2,3].

분리막 공정 중 촉진 수송을 이용한 분리막은 기존 기체 분리막의 장점 외에도 뛰어난 분리 특성을 보이기

때문에 올레핀/파라핀 분리연구에 있어 주목을 받아왔다[4-7]. 예를 들면, poly(ethylene oxide) (PEO), poly(vinylpyrrolidone) (PVP) 등의 고분자에 AgBF₄ 또는 AgCF₃SO₃을 용해시킴으로써 제조된 은-고분자 전해질 분리막이 올레핀과 파라핀을 분리하는 데 있어 매우 좋은 성능을 나타낸다고 보고되었다[8,9]. 하지만 촉진 수송을 이용한 고분자 전해질 분리막은 상업화된 분리공정으로 발전시키기엔 단점을 지니고 있다. 그 주된 이유는 poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ) 또는 PVP 등의 고분자가 다양한 은염들을 용해할 수 있지만, 환원제로

[†]Corresponding author(e-mail: swkang@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7211-4064>)

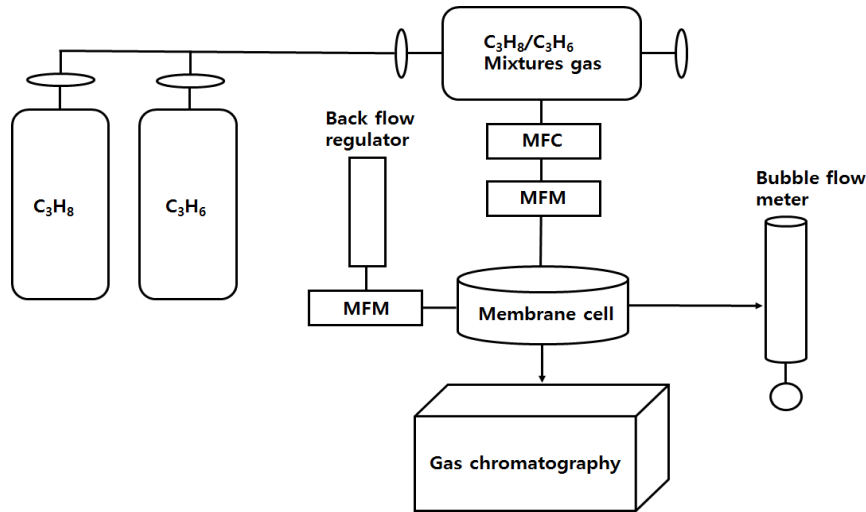


Fig. 1. Separation process for propylene/propane mixture.

도 작용해 은 이온을 쉽게 환원시킬 수 있다는 점이다 [10]. 좀 더 구체적으로 장기간 사용에 있어 은 이온이 은 입자가 됨으로써, 성능이 급격히 감소하는 문제점을 지니고 있다.

최근에 POZ/AgBF₄ 전해질 분리막에 Al(NO₃)₃를 첨가하여 제조한 POZ/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막 필름은 Al³⁺와 BF₄⁻ 그리고 NO₃⁻와 Ag⁺의 강한 상호작용으로 인해 은 이온의 환원현상을 지연시켜 은 이온이 안정적으로 유지되는 것으로 확인되었다[11,12]. 그 결과, POZ/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 경우, 가스 투과 실험에서 16일 동안 선택도 21, 투과도 4.8 GPU의 성능이 유지되었다[12]. 하지만 올레핀 운반체로서 AgBF₄는 상대적으로 가격이 비싸서 상업화시키는데 경제성의 불리함을 지니고 있다. 그래서 선행연구로는 올레핀 운반체를 AgBF₄ 대신에 상대적으로 값이 저렴한 AgCF₃SO₃를 이용한 PVP/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막으로 올레핀 분리하는 데 성공하였고, 이때의 선택도는 5와 투과도는 약 0.5 GPU를 100시간 동안 유지되어 장기간 안정성도 확인되었다[13].

본 연구에서는 fickian transport와 carrier-mediated가 융합되어 이루어진 촉진수송의 개념을 기반으로 장기간 안정성이 확인된 Polymer/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 투과도 성능을 더 증진하기 위한 연구를 진행하였다. 그 방법으로 PVP 대신 poly(vinyl alcohol) (PVA)를 사용하였고, PVA가 상대적으로 유연성이 뛰어난 고분자 특성을 가짐으로써 투과도가 더 증가할 것으로 기대되었다.

2. 실험방법

2.1. 시약

고분자 지지체인 poly(vinyl alcohol) (PVA, Mw 85,000)와 올레핀 운반체인 silver trifluoromethanesulfonate (AgCF₃SO₃, 99%), 그리고 환원지연제인 aluminum nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃ · 9H₂O, 98%)는 Sigma Aldrich에서 구입하였으며, 구입한 모든 시약은 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용되었다.

2.2. 분리막 제조

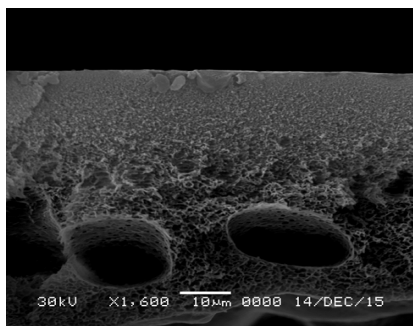
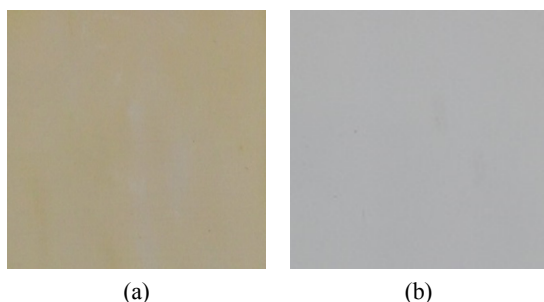
Distilled water를 용매로 하여 PVA 4 wt% 용액을 제조하고, 제조한 용액에 PVA : Al(NO₃)₃ = 1 : 0.01 몰비로 첨가하고 교반하였다. 그 후 AgCF₃SO₃를 PVA와 1 : 1 몰비로 첨가 후 1시간 교반하였다. 최종 용액을 Polysulfone support (Toray Chemical Korea Inc.)에 코팅한 후 하루 동안 진공 건조한 후 Fig. 1에 제시된 것과 같이 기체 분리 성능을 측정하였다.

2.3. 분리막 분석

Scanning electron microscope (SEM) 이미지는 JEOL JSM-5600LV 장비를 활용하였으며, IR 분석은 VERTEX 70 Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (64-200 scans and resolution of 1 cm⁻¹) 장비를 통해 이루어졌다. Raman 분석의 경우는 상온에서 Bruker Optics Ram II FT-Raman (resolution of 4 cm⁻¹) 장비를 활용하였다.

Table 1. Membrane Performance After 100 Hours : Selectivity and Permeability

| | Selectivity | Permeance (GPU) | Permeability (Barrer) |
|--|-------------|-----------------|-----------------------|
| PVP/AgCF ₃ SO ₃ /Al(NO ₃) ₃ (1/1/0.004 mole ratio) [13] | 5 | 0.5 | 1.4 |
| PVA/AgCF ₃ SO ₃ /Al(NO ₃) ₃ (1/1/0.01 mole ratio) | 12 | 0.3 | 3.5 |

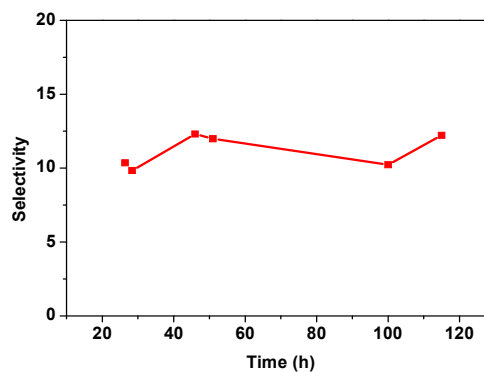
**Fig. 2.** SEM image of PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ electrolyte membrane.**Fig. 3.** Picture of (a) PVA/AgCF₃SO₃ and (b) PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ membranes after being kept at room temperature for 50 hours.

3. 결과 및 고찰

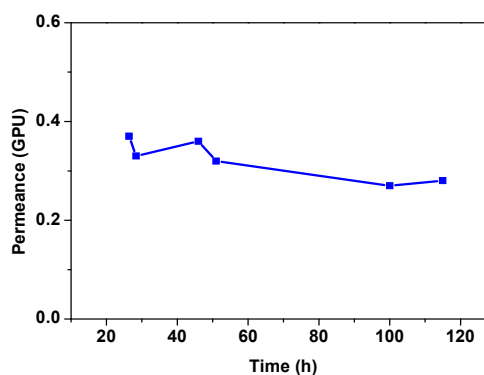
3.1. SEM 관찰

Fig. 2는 제조된 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 단면 형태를 보여주고 있다. 용액은 sponge-like 폴리설폰 지지체 위에 코팅되었고, Fig. 2에서 보이는 것과 같이 복합 막의 선택 층은 약 11.6 µm이었다. SEM 결과로부터, AgCF₃SO₃와 Al(NO₃)₃는 PVA에 완전히 용해가 되었고 폴리설폰 기공에 침투하지 않고 표면에 고르게 코팅된 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 Al(NO₃)₃의 환원지연 영향을 알아보기 위해 PVA/AgCF₃SO₃ 분리막과 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막을 상온에 노출시킨 뒤 50시간 후에 관찰하였다.



(a)



(b)

Fig. 4. Separation performance of 1/1/0.01 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ membrane with time: (a) selectivity of propylene/propane and (b) mixed gas permeance.

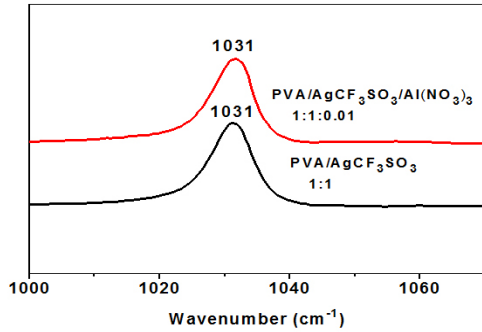
PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 경우 50시간 후에도 기존의 막 색과 동일한 흰색을 띠는 것을 보아 은 이온이 안정적으로 유지되고 있는 것으로 생각되었다. 반면 PVA/AgCF₃SO₃ 전해질 분리막의 경우 밝은 갈색으로 변한 것으로 보아 전체적으로 은 이온에서 은 입자로 환원된 것으로 판단되었다.

3.2. PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 복합체 분리막의 기체 분리 성능 평가

PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막에서 PVA/AgCF₃SO₃는 1 : 1 몰비로 고정한 뒤, Al(NO₃)₃는 다양한 조성으로 실험한 결과 Al(NO₃)₃를 0.01 몰비로 넣은

Table 2. Percentage of Each Ion Species for CF₃SO₃⁻ in PVA/AgCF₃SO₃ and PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃

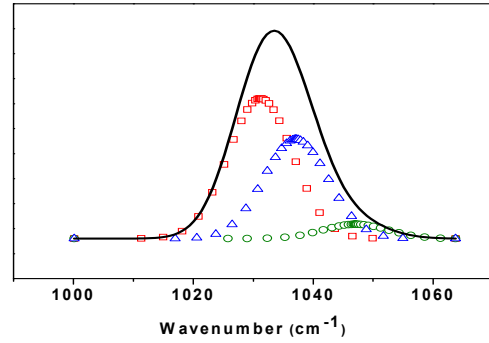
| | Free ion (%) | Ion pair (%) | Ion aggregate (%) |
|---|--------------|--------------|-------------------|
| PVA/AgCF ₃ SO ₃ (1/1) | 55.2 | 39.2 | 5.6 |
| PVA/AgCF ₃ SO ₃ /Al(NO ₃) ₃ (1/1/0.01) | 50.9 | 38.9 | 10.2 |

**Fig. 5.** FT-IR spectra of 1/1 PVA/AgCF₃SO₃ and 1/1/0.01 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ membranes.

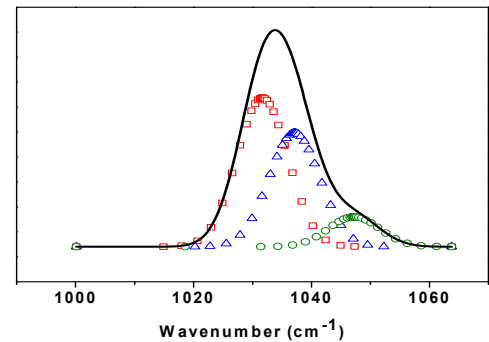
경우에 선택도와 Long-term에서 모두 가장 좋은 성능을 나타내었기에 1/1/0.01 몰비가 최적의 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 시스템이라 판단이 되었다.

Fig. 4는 시간에 따라서 1/1/0.01 전해질 분리막의 장시간 분리성을 테스트한 결과이다. 기체 투과실험 결과 선택도는 약 12 (프로판/프로필렌), 투과도는 약 0.3 GPU를 나타내었다. 이러한 분리 성능의 결과는 Ag⁺ 이온이 올레핀 운반체로서 프로필렌과 상호작용을 통해 촉진수송을 하였기에 나타난 결과이다. 더욱이 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 선택도와 투과도는 115시간 이상 분리성능이 유지되는 것을 보아 Ag⁺ 이온이 막 안에서 안정적으로 유지되고 있다는 것으로 판단되었다. 이러한 실험 결과로부터 Al(NO₃)₃ 첨가로 인해 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 복합체 분리막의 안정성이 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다.

Long-term test 결과를 토대로, 본 연구에서 실험한 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막과 선행연구인 PVP/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 성능을 비교하기 위해 안정상태의 성능을 Table 1에 나타내었다. PVP/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 경우 선택도는 5, 투과도는 1.4 barrer의 수치를 보인 반면 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 경우 선택도는 12, 투과도는 3.5 barrer로 선택도와 투과도 모두 2배 이상 더 높은 성능을 나타내었다. 이러한 결과는 유리상 고분자 특성을 갖는 PVP보다 상대적으로 유연한 고분자 특성을 갖



(a)



(b)

Fig. 6. Deconvoluted FT-Raman spectra for (a) 1/1 PVA/AgCF₃SO₃, and (b) 1/1/0.01 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ electrolyte membranes. Squares, triangles, and open circles indicate free ion, ion pair and ion aggregate of AgCF₃SO₃, respectively.

는 PVA의 영향으로 인해 향상된 것으로 생각되었다.

3.3. FT-IR/FT-Raman 분석

Fig. 5는 PVA/AgCF₃SO₃와 Al(NO₃)₃가 첨가된 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. PVA/AgCF₃SO₃ 전해질 분리막에서 PVA의 C-O stretching band는 1031 cm⁻¹에서 나타났다. 또한, PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃에서도 변화가 없이 1031 cm⁻¹에서 나타났는데 이는 Al(NO₃)₃의 NO₃⁻와 Ag⁺, 그리고 Al³⁺와 CF₃SO₃⁻가 같은 세기로 상호작용을 하므로 변화가 없었다고 생각된다.

Fig. 6는 AgCF₃SO₃와 Al(NO₃)₃의 상호작용을 알아

보기 위해 FT-Raman을 측정하였다. SO_3^- stretching band의 서로 다른 세 가지 이온 형태는 1031, 1037, 그리고 1047에서 각각 free ion, ion pair, ion aggregate를 나타낸다[13]. Table 2는 PVA/AgCF₃SO₃와 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막을 Raman을 통해 deconvolution한 것을 비교한 것이다. PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막의 경우 Free ion이 55.2%에서 50.9%로 감소했지만, ion aggregate는 5.6%에서 10.2%로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Al(NO₃)₃의 Al³⁺와 그 반대 음이온 간의 상호작용이 약해지고 Al³⁺와 CF₃SO₃⁻ 간의 ion aggregate의 형태로 상호작용이 된다고 생각되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 유연성이 뛰어난 고분자 PVA와 올레핀 운반체인 AgCF₃SO₃ 그리고 환원지연체인 Al(NO₃)₃를 사용하여 PVA/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막을 제조하였고, SEM, FT-IR, FT-Raman spectroscopy를 통해 물리, 화학적 특성을 고찰하였다.

기체 투과실험결과 선택도는 12, 투과도는 3.5 Barrer를 얻을 수 있었고, 선행 연구인 PVP/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막에서 얻은 선택도 5, 투과도 1.4 Barrer를 뛰어넘는 결과를 나타냈다. 더욱이 100시간 이상은 이온의 장기간 안정성을 보였다. 이러한 장기간 안정성의 결과는 Al(NO₃)₃의 Al³⁺와 그 반대 음이온 간의 상호작용이 약해지고 Al³⁺와 CF₃SO₃⁻ 간의 상호작용이 형성되므로 Ag⁺의 안정성을 높일 수 있었다. 또한, 투과도의 증가는 유리상 고분자인 PVP 대신 유연성이 뛰어난 고분자 PVA로 대체함으로써 나타난 결과로 생각되었다. 하지만 기체 투과 실험 결과로 보아 아직 분리막의 투과도 개선이 더 필요한 것으로 생각되었다. 이러한 투과도가 더욱 개선된다면 촉진 수송 분리막은 다양한 분야에서 활용될 수 있을 것으로 생각되었다.

감 사

본 연구는 2015년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음.

Reference

1. R. Surya Murali, K. Yamuna Rani, T. Sankarshana, A. F. Ismail, and S. Sridhar, "Separation of binary mixtures of propylene and propane by facilitated transport through silver incorporated poly(ether-block-amide) membrane", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles*, **70**, 381 (2015).
2. J. I. Lee, S. C. Jang, D. Y. Choi, J. H. Bang, H. S. Kim, and D. K. Choi, "Separation of propylene/propane using SPEEK-Ag⁺ facilitated transport membrane", *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 164 (2008).
3. J. Y. Kim, H. J. Lee, H. S. Kim, H. W. Jang, and D. K. Choi, "Facilitated transport membrane for ethylene/ethane and propylene/propane separation", *Clean Technology*, **13**, 79 (2007).
4. 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", *Membr. J.*, **23**, 432 (2013).
5. 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", *Membr. J.*, **23**, 144 (2013).
6. 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).
7. R. Xing and W. S. Ho, "Crosslinked polyvinylalcohol-polysiloxane/fumed silica mixed matrix membranes containing amines for CO₂/H₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **367**, 91 (2011).
8. J. H. Kim, B. R. Min, C. K. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "New insights into the coordination mode of silver ions dissolved in poly(2-ethyl-2-oxazoline) and its relation to facilitated olefin transport", *Macromolecules*, **35**, 5250 (2002).

9. J. H. Kim, B. R. Min, C. K. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Ionic interaction behavior and facilitated olefin transport in PVP:AgCF₃SO₃ electrolytes: effect of molecular weight", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **40**, 1813 (2002).
10. H. H. Park, J. Won, S. G. Pyo, and H. Park, "Effect of palladium ion on facilitated olefin transport through silver-polymer complex membranes", *Macromolecular Research*, **19**, 1077 (2011).
11. D. Song, Y. S. Kang, and S. W. Kang, "Highly permeable and stabilized olefin transport membranes based on a poly(ethyleneoxide) matrix and Al(NO₃)₃", *J. Membr. Sci.*, **474**, 273 (2015).
12. S. W. Kang, J. H. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Suppression of silver ion reduction by Al(NO₃)₃ complex and its application to highly stabilized olefin transport membranes", *J. Membr. Sci.*, **445**, 156 (2013).
13. Y. S. Park, Y. S. Kang, and S. W. Kang, "Cost-effective facilitated olefin transport membranes consisting of polymer/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ with long-term stability", *J. Membr. Sci.*, **495**, 61 (2015).