

기체 촉진수송을 위한 polyvinylpyrrolidone/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 전해질 분리막 제조

윤기완·강상욱[†]

상명대학교 자연과학대학 화학과
(2016년 1월 11일 접수, 2016년 1월 18일 수정, 2016년 2월 2일 채택)

Preparation of Polyvinylpyrrolidone/AgBF₄/Al(NO₃)₃ Electrolyte Membranes for Facilitated Gas Transport

Ki Wan Yoon and Sang Wook Kang[†]

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea
(Received January 11, 2016, Revised January 18, 2016, Accepted February 2, 2016)

요약: 올레핀/파라핀 혼합 기체의 분리를 위한 올레핀 촉진 수송 분리막의 제조를 위해 amide 작용기를 가지며 glassy한 특성을 보이는 polyvinylpyrrolidone (PVP) 고분자를 분리막의 matrix로서 사용하였다. 분리막의 기체 투과 실험은 propylene과 propane 50 : 50의 부피비로 혼합된 기체를 사용하였고, bubble meter와 gas chromatography를 사용해 투과도와 선택도를 측정하였다. 또한 SEM image와 FT-IR을 통해 막의 특성을 조사하였다. 100시간의 장시간 성능 측정 결과 선택도는 약 15, 투과도는 약 1.3 GPU 이상을 각각 유지하였다. 기존의 poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ)/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막과 비교함으로써, 고분자 matrix로서의 PVP 특성을 확인하였다.

Abstract: Polyvinylpyrrolidone (PVP), which is glassy polymer to have amide functional group, was induced to fabricate the facilitated olefin transport membranes for olefin/paraffin separation. Separation performance for the mixed gas consisting of propylene and propane (50 : 50 vol%) was measured by gas chromatography and bubble flow meter. The properties of membranes were confirmed by scanning electron microscope and FT-IR. The results of long-term separation tests showed the selectivity of 15 and permeance of 1.3 GPU. The membranes was compared with poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ)/AgBF₄/Al(NO₃)₃ membranes and the characteristics were confirmed as polymer matrix for facilitated transport membranes.

Keywords: facilitated transport membrane, polyvinylpyrrolidone, olefin and paraffin

1. 서론

에틸렌/에탄이나 프로필렌/프로판 같은 올레핀/파라핀 혼합 가스의 분리는 석유화학 분야에서 중요한 과제였다. 지난 수십년간 이러한 분리 공정은 액화 증류법을 이용하여 왔지만, 이러한 공정은 많은 양의 총 에너지를 필요로 하며, 많은 공간을 차지한다는 단점이 있었다. 그 이유는 올레핀과 파라핀이 유사한 크기와 특성을 가지고 있으며 비등점 또한 거의 같기 때문이다

[1-2]. 그러므로 지난 몇 년 간 올레핀/파라핀 분리를 위한 광범위한 연구가 진행되어 왔고 분리막, 다공성의 고체 흡착제 등 다양한 기술들이 개발되어 왔다[3-4]. 다양한 분리 기술 중에 촉진 수송 분리막 기술은 silver ions이나 silver nanoparticles, copper nanoparticles 등을 올레핀 운반체로서 사용한 기술이다[5-6]. 이러한 촉진 수송 분리막은 에너지 효율적이며, 낮은 공정 비용이 드는 등 다양한 장점을 가지고 있기 때문에 기존의 액화 증류법을 대체할 가능성이 높은 것으로 특별한 관심

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

을 끌고 있다[7]. 게다가, 촉진 수송 분리막은 소위 올레핀 운반체라 불리는 특정 올레핀 분자와 가역적인 상호작용이 가능한 물질을 가지고 있기 때문에 높은 선택도와 투과도를 보일 수 있다. 올레핀/파라핀 혼합가스가 촉진 수송 분리막을 통과할 때 올레핀 분자는 올레핀 운반체와 상호작용하여 파라핀보다 더 빠른 속도로 수송된다. 이것은 Fickian transport와 운반체에 의한 수송 mechanism으로 규명된다[8-10]. 그래서 고분자 전해질을 이용한 수많은 촉진 수송 분리막이 연구되고 있는데, 특히 격자 에너지가 낮은 AgBF₄, AgClO₄, AgCF₃SO₃ 등을 올레핀 운반체로 많이 사용하고 있다[11]. 하지만 최근의 연구에 의하면 silver ions을 포함하는 올레핀 촉진 수송 분리막은 실질적인 공정에 적용하기에는 한계가 있는 것으로 밝혀졌다. 그것은 silver ions이 올레핀 운반체로 사용될 때 쉽게 환원되어 silver nanoparticles로 변하기 때문에 운반체의 활성이 약해져 장기간 안정성이 확연히 낮아지기 때문이다[12]. 이러한 관점에서 우리 연구팀은 올레핀 촉진 수송 분리막의 장기간 안정성을 향상시킬 수 있는 연구를 진행하였다. Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ)/AgBF₄ 고분자 전해질 분리막에 Al(NO₃)₃를 첨가하였을 때, 이 분리막은 14일 이상의 성능이 유지되는 훌륭한 장기간 안정성을 보여주었고, 분리막 필름 또한 상온에서 세 달 이상 본래의 색을 유지하는 것을 확인하였다. 이것은 silver ions이 안정한 상태로 유지되고 있다는 것을 의미한다[12]. 또한 가장 최근에는 유연한 고분자인 poly(ethylene oxide) (PEO)를 사용하여 올레핀 촉진 수송 분리막을 제작하였을 때, 향상된 투과도를 얻을 수 있었다[13]. 이러한 분리막의 향상된 투과도는 높은 유연성을 가지는 PEO 고분자의 특성을 이용한 것이다. 따라서 올레핀 촉진 수송 분리막을 제조할 때 사용되는 고분자 전해질 중 matrix가 되는 고분자가 분리막의 성능을 좌우하는 중요한 요인으로 작용할 수 있다. silver ions이 고분자에 용해될 때 고분자 고유의 작용기와 silver ions 간의 상호작용에 따라 올레핀 운반체로서의 기능이 결정되기 때문이다. 그래서 우리 연구팀은 ether 작용기를 가지는 PEO와 amide 작용기를 가지는 POZ 이외에 다른 고분자들도 분리막의 matrix로서 적합한지 확인해 보았다. 특히 본 연구에서는 POZ와 같이 단위체에 amide 작용기를 가지고 있고 glassy한 특성을 보이는 polyvinylpyrrolidone (PVP)가 내구성을 보유한 올레핀 촉진 수송 분리막의 고분자 작용기로서 적합한지 연구하였

다. 기존의 연구에 의하면 PVP는 silver ions을 silver nanoparticles로 환원시키는데 사용되는 물질로서 알려져 있지만[14] 환원을 억제하기 위해 Al(NO₃)₃를 첨가함으로써 장기간 안정성을 가지며 분리 성능이 높은 고분자 전해질 분리막을 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용한 고분자는 polyvinylpyrrolidone (PVP, M_w 1,300,000)이고, silver tetrafluoroborate (AgBF₄, 99%)와 Aluminium nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃ · 9H₂O) 모두 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 고분자 분리막을 만들기 위해 polysulfone (Toray Chemical Korea Inc.) 지지체를 사용하였다. 구입한 시약들은 모두 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 분리막 제조

20 wt% PVP를 만들기 위해 용매로 Distilled water를 사용하여 용해시키고 여기에 PVP : AgBF₄ : Al(NO₃)₃ = 1 : 1 : 0.02의 몰 비로 AgBF₄와 Al(NO₃)₃를 넣고 약 2시간 정도 교반한다. 만들어진 고분자 전해질은 다공성 polysulfone 지지체 위에 RK control coater (Model K202, Control Coater RK Print-Coat Instruments Ltd, UK)를 이용하여 코팅함으로써 분리막을 제조하였다. 코팅된 분리막은 실온 조건으로 진공 오븐에서 하루 동안 완전히 건조 후 실험하였다.

2.3. 기체 투과 실험

기체 투과 실험 장치의 대략적인 모식도는 Fig. 1에 나타내었고, 기체는 프로판과 프로필렌을 5대 5의 부피비로 혼합시킨 혼합 기체를 사용하였다. PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 막을 통한 기체 분리는 feed gas와 permeate gas를 주사기로 취해 gas chromatography (Young Lin 6500 GC system)을 통해 선택도를 확인하였다. 또한 bubble flow meter를 이용하여 투과도를 측정하였고, 혼합 가스의 유량은 mass flow meter (MFM)으로 확인하고, mass flow controller (MFC)를 통해 조절하였다. 가스 투과도는 GPU 단위를 통해 나타내었고, 1GPU는 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ 이다.

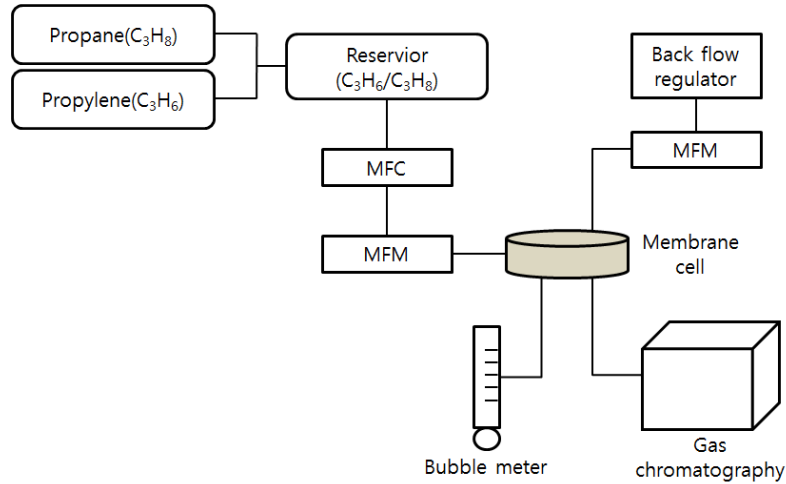


Fig. 1. Schematic illustration of propylene/propane separation process.

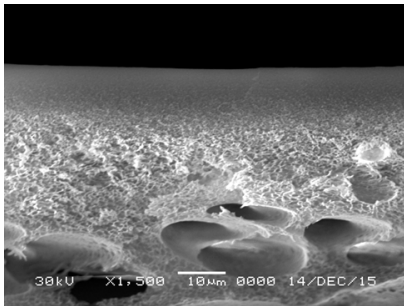


Fig. 2. SEM image of PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ membrane.

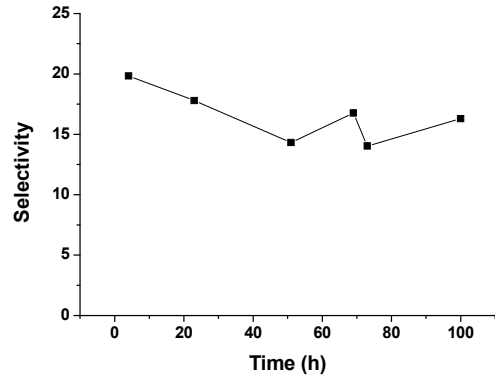


Fig. 3. Selectivity of propylene/propane with time.

3. 결과 및 고찰

3.1. SEM 분석

PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막을 통한 기체 분리 성능을 알아보기 위해 고분자 전해질 용액을 polysulfone 지지체 위에 코팅하는 방식으로 분리막을 제작하였다. Fig. 2는 scanning electron microscopy (SEM)으로 측정된 고분자 막의 단면과 두께를 보여준다. 이미지에서 알 수 있듯이 막의 두께는 약 5 µm로 보여지며 polysulfone 지지체 위에 고분자 전해질 층이 잘 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 프로필렌/프로판 혼합 가스에 대한 분리막의 성능

프로필렌과 프로판의 혼합 가스에 대한 PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막을 통한 기체 분리 성능이 측정되었다. Fig. 3은 약 100시간 가량 장시간 측정을 하였을 때 프로필렌에 대한 프로판의 선택도를 보여준다. 초반 20시간까지는 건조를 하였음에도 남아있는 용매에 의한 작

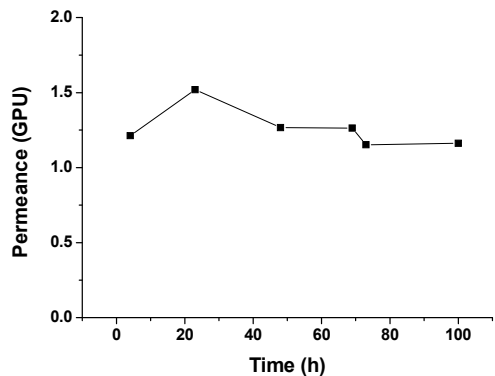
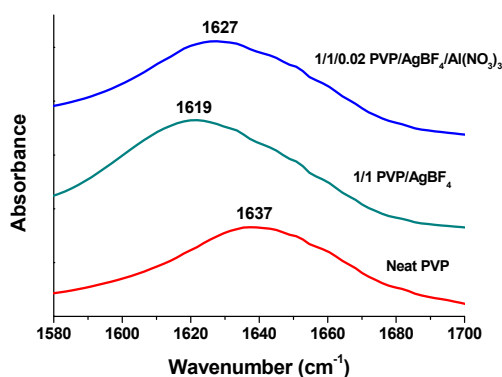


Fig. 4. Mixed gas permeance with time.

용으로 선택도가 높게 형성되었지만 그 이후에는 분리막이 안정화되어 100시간까지 선택도가 15 정도로 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 4도 100시간까지의 장시간 측정을 하였을 때의 혼합가스의 투과도를 보여준다. 이때 투과도는 약 1.3 GPU로 일정하게

Table 1. Mixed Gas Selectivity and Permeance of PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ and POZ/AgBF₄/Al(NO₃)₃ Membranes

	selectivity	permeance (GPU)	permeability (barrer)
PVP/AgBF ₄ /Al(NO ₃) ₃ (1 : 1 : 0.02 mole ratio)	15	1.3	6.5
POZ/AgBF ₄ /Al(NO ₃) ₃ (1 : 1 : 0.1 mole ratio) [12]	21	4.8	4.8

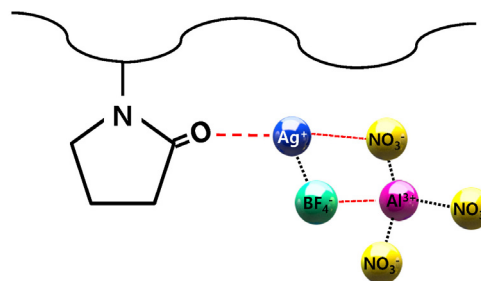
**Fig. 5.** FT-IR spectra of neat PVP, 1 : 1 PVP/AgBF₄, and 1 : 1 : 0.02 PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃.

유지되는 것을 확인할 수 있다. PVP와 올레핀 운반체로 AgBF₄를 사용하였을 때 일반적으로 시간이 지남에 따라 silver ions이 환원되어 silver nanoparticles을 형성하여 분리 성능이 떨어진다. 하지만 첨가해준 Al(NO₃)₃가 silver ions의 환원을 억제해줌에 따라서 올레핀 운반체로서 silver ions이 장시간 동안 활성화된 것으로 보인다.

Table 1은 우리 연구팀이 이전에 실험한 POZ/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막과 PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막의 투과도 차이를 나타내었다. POZ/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막은 SEM으로 측정하였을 때 약 1 μm의 두께를 보여주었고 따라서 barrer 단위로 환산하였을 때 약 4.8 barrer의 투과 능력을 나타냈다[12]. PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막은 SEM으로 확인한 바와 같이 약 5 μm로 보이며 barrer 단위로 환산하였을 때 약 6.5 barrer의 투과 능력을 보여주었다. 따라서 amide 작용기를 가지고 있고 glassy한 성질을 갖고 있는 두 고분자를 사용한 분리막 모두 뛰어난 선택도와 투과도를 보여주었고 100시간 이상의 장기간 분리 성능이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. FT-IR 분석

silver ions과 PVP 고분자의 amide 작용기 사이의 상호작용, 그리고 Al(NO₃)₃를 첨가함으로써 인해 발생하는 상호작용의 결과를 알아보기 위해 FT-IR을 측정하였다.

**Fig. 6.** Schematic illustration of coordination interactions of PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ membranes.

1 : 1 PVP/AgBF₄와 1 : 1 : 0.02 PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막의 FT-IR 측정 결과는 Fig. 5에 나타내었다. AgBF₄가 20 wt% PVP에 용해됨에 따라 고분자의 C=O stretching band는 1637 cm⁻¹에서 1619 cm⁻¹의 낮은 파수로 이동했다. 이러한 결과는 C=O의 산소 원자에서 silver ion으로 전자 전이가 일어남에 따라 C=O 이중 결합의 세기가 약해진 것으로 생각되었다. 반면에, Al(NO₃)₃가 PVP/AgBF₄ 전해질에 첨가되었을 때는 고분자의 C=O stretching band가 1619 cm⁻¹에서 1627 cm⁻¹의 높은 파수로 이동했다. 이것은 Al(NO₃)₃의 NO₃⁻와 silver ions 간의 상호작용과 AgBF₄의 BF₄⁻와 Al ions 간의 상호작용이 존재하기 때문이다. 따라서 silver ions과 C=O 사이의 상호작용이 약해짐을 확인하였다. 대략적인 모습을 Fig. 6에 나타내었다. 결과적으로 FT-IR 측정 결과 PVP 고분자의 amide 작용기가 POZ의 amide 작용기와 유사한 패턴을 보인다는 것이 확인되었다.

4. 결론

기존에 알려진 POZ 고분자 대신 같은 amide 작용기를 가지는 glassy한 PVP 고분자가 올레핀/파라핀 분리를 위한 분리막에 적용 가능한 지 조사하였다. 100시간의 장시간 성능 측정 결과 선택도는 약 15, 투과도는 약 1.3 GPU 이상을 각각 유지하였다. 그리고 FT-IR 측정 결과 PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막에서 Al(NO₃)₃이

첨가되었을 때 NO_3^- 와 silver ions 간의 상호작용과 AgBF_4 의 BF_4^- 와 Al ions 간의 상호작용이 존재하기 때문에 silver ions과 PVP의 C=O 사이의 상호작용이 약해짐을 확인하였다. 따라서 PVP 고분자가 올레핀 촉진수송 분리막 제조를 위해 고유한 작용기를 가지는 고분자 matrix로서 적합한 것을 확인하였다. 결론적으로 POZ 뿐만 아니라 PVP와 같이 amide 작용기를 가지는 고분자는 모두 올레핀 촉진수송 분리막 제조에 활용될 가능성이 높은 것으로 예상되었다.

감 사

본 연구는 2015년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음.

Reference

1. R. T. Yang and E. S. Kikkinides, "New sorbents for olefin paraffin separations by adsorption via Pi-complexation", *AIChE J.*, **41**, 509 (1995).
2. T. Ren, M. Patel, and K. Blok, E, "Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes", *Energy*, **31**, 42 (2006).
3. J. Ploegmakers, S. Japip, and K. Nijmeijer, "Mixed matrix membranes containing MOF's for ethylene/ethane separation", *J. Membr. Sci.*, **428**, 331 (2013).
4. I. Tiscornia, S. Irusta, C. Tellz. J. Coronas, and J. Santamaria, "Separation of propylene/propane mixtures by titanosilicate ETS-10 membranes prepared in one-step seeded hydrothermal synthesis", *J. Membr. Sci.*, **311**, 326 (2008).
5. R. L. Burns and W. J. Koros, "Defining the challenges for $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ separation using polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **211**, 299 (2003).
6. C. A. Grande and A. E. Rodrigues, "Propane/propylene separation by pressure swing adsorption using zeolite 4A", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8815 (2005).
7. D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robenson, and J. E. McGrath, "Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review", *Polymer*, **54**, 4729 (2013).
8. L. G. Wu, J. N. Shen, H. L. Chen, and C. J. Gao, "CO₂ facilitated transport through a membrane of acrylamide and maleic anhydride copolymer", *Desalination*, **193**, 313 (2006).
9. S. U. Hong, J. Won, and Y. S. Kang, "Polymer-salt complexes containing silver ions and their application to facilitated olefin transport membranes", *Adv. Mater.*, **12**, 968 (2000).
10. Y. S. Kang, J. H. Kim, J. Won, and H. S. Kim, "Solid-state facilitated membranes for separation of olefins/paraffins and oxygen/nitrogen", *Materials science of membranes for gas and vapor separation Wiley*, Chichester, **16** (2006).
11. J. H. Kim, B. R. Min, K. B. Lee, J. Won, and Y. S. Kang, "Coordination structure of various ligands in crosslinked PVA to silver ions for facilitated olefin transport", *Chem. Commun.*, **22**, 2732-2733 (2002).
12. S. W. Kang, J. H. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Suppression of silver ion reduction by $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ complex and its application to highly stabilized olefin transport membranes", *J. Membr. Sci.*, **445**, 156 (2013).
13. D. E. Song, Y. S. Kang, and S. W. Kang, "Highly permeable and stabilized olefin transport membranes based on a poly(ethylene oxide) matrix and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ", *J. Membr. Sci.*, **474**, 273 (2015).
14. B. Jose, J. H. Ryu, B. G. Lee, H. J. Lee, Y. S. Kang, and H. S. Kim, "Effect of phthalates on the stability and performance of AgBF_4 -PVP membranes for olefin/paraffin separation", *Chem. Commun*, **17**, 2046 (2001).