

올레핀/파라핀 분리를 위한 poly(ethylene oxide)/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O 복합체 분리막

정수영 · 강상욱[†]

상명대학교 자연과학대학 화학과

(2017년 7월 27일 접수, 2017년 8월 15일 수정, 2017년 8월 16일 채택)

Poly(ethylene oxide)/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O Composite Membrane for Olefin/Paraffin Separation

Sooyoung Jeong and Sang Wook Kang[†]

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

(Received July 27, 2017, Revised August 15, 2017, Accepted August 16, 2017)

요약: 올레핀/파라핀 분리를 위해 Poly(ethylene oxide)(PEO)/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O 복합막이 제조되었으며, Ag₂O가 도입되었을 때, 복합체 분리막의 초기성능은 선택도 13.7과 투과도 21.7 GPU로 관찰되었다. PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막의 성능(선택도 13와 투과도 7.5 GPU)에 비해서 초기성능이 증가한 이유는 Ag₂O의 첨가로 인한 Ag ion의 활성도 증가로 생각되었다. 하지만 시간에 따른 성능저하 현상이 관찰되었는데 이는 고분자 matrix인 PEO 때문인 것으로 생각되었다. PEO 고분자는 Ag₂O 입자를 안정화 시킬 수 없기 때문에 용매가 증발하면서 Ag₂O 입자끼리 뭉치게 되고, Ag₂O가 barrier 역할을 하게 돼서 시간이 지나면 투과도가 감소하는 것으로 분석되었다.

Abstract: For the separation of olefins/paraffins, poly(ethylene oxide)(PEO)/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O composite membranes were prepared. When Ag₂O was introduced, the initial selectivity and permeance of composite membranes were observed to be 13.7 and 21.7 GPU, respectively. The increase in performance compared to the initial performance of PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃ membrane (selectivity 13 and permeance 7.5 GPU) was thought to be due to the increase of Ag ion activity due to the addition of Ag₂O. However, performance degradation over time was observed, which was thought to be due to the polymer matrix PEO. Since the PEO polymer could not stabilize the Ag₂O particles, the Ag₂O particles became aggregated together as the solvent evaporates, and Ag₂O acts as a barrier. As a result, the permeance decreases over time.

Keywords: olefin, membrane, Ag₂O, PEO

1. 서론

대부분의 올레핀은 에테인, 프로페인, 나프타, 기체 오일의 증류 크래킹으로 제조가 되고 있다[1-2]. 이러한 제조 방법은 올레핀을 효율 높게 분리하지 못하는 것으로 알려져 있기 때문에 올레핀/파라핀을 분리하기 위한 더 효과적인 방법들로 에너지를 절약하고자 하는 방법들이 널리 연구되고 있다. 이러한 많은 올레핀 제조 방법에서, 분리막 기술들은 비효율적인 분리 방법을 대체할 수 있는 기술로 알려지고 있다[3-7]. 특히 축진수송 분리막은 크래킹이나 수많은 단계를 거치는 증류방법

의 대안적인 방법이 될 수 있는 것으로 관심을 받고 있다[8]. 축진수송의 특징은 선택도와 투과도가 특정한 운반체에 의해서 모두 증가할 수 있다는 점이다[9-12].

특히, AgNO₃, AgBF₄과 같은 염들과 poly(ethylene oxide)(PEO), poly(dimethyl siloxane)(PDMS), poly(2-ethyl-2-oxazoline)(POZ), poly(N-vinyl pyrrolidone)(PVP)와 같은 고분자를 포함하는 축진 수송 분리막은 올레핀/파라핀 혼합물 분리를 할 때 우수한 분리 성능을 보여준다고 보고되었다[13-21].

뿐만 아니라, PEO/AgBF₄ 혹은 POZ/AgBF₄ 같은 고분자 막에 Al(NO₃)₃의 도입은 Ag⁺ ion의 환원을 억제

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

함으로써 장시간 내구성을 보여줄 수 있다고 보고되었다 [10]. 실제로 POZ/AgBF₄/Al(NO₃)₃과 PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 분리막의 분리 성능은 각각 14일, 10일 동안 유지되었는데, 이것은 은 이온의 안정함을 의미한다. 이러한 장시간 내구성은 은 이온들과 질산염 이온들 사이의 상호작용과 BF₄⁻와 Al³⁺의 상호작용으로부터 나타나는 것으로 보고되었다[22-26].

하지만 PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 복합막은 장시간의 안정성을 보여주지만, 비교적 낮은 분리성능을 보여주었다. 따라서 기존 연구에서는 분리성능을 높이기 위해 Ag₂O 나노입자를 PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 복합막에 첨가하는 연구가 진행되었다. Ag⁺이온과 Ag₂O의 산소의 상호작용은 Ag⁺이온이 olefin carrier로서 활성이 높아지기 때문에 성능이 증가하는 것으로 보고되었다[27].

이번 연구에서 우리 연구팀은 PEO의 경우 chain flexibility가 높아 기존 PVP 보다 투과도가 더 높아질 것으로 예상하여, PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃막에 Ag₂O를 사용함으로써 분리 성능을 증가시키고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용한 고분자는 poly(ethylene oxide)(PEO, Mw 900,000 g/mol)이고, silver tetrafluoroborate (AgBF₄, purity 98%)와 Aluminium nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃ · 9H₂O, 98% purity), silver (I) oxide (Ag₂O, 99% purity) 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

silver(I) oxide를 물에 sonication으로 5분 동안 분산시킨 후에, PEO 고분자를 20%의 비율로 Ag₂O가 첨가된 물 용액에 첨가했다. 그리고 나서 올레핀 운반체로서 AgBF₄를 용액에 첨가했다. 그 용액을 1시간 동안 상온에서 저어주었다. PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O의 몰 비율은 1 : 0.7 : 0.015 : 0.009의 가장 좋은 성능이 나오는 비율로 고정시켰다. 마지막으로, 용액을 RK Control Coater (Model 202, Control Coater RK Print-Coat Instruments Ltd., UK)을 사용하여 polysulfone 지지체 (Toray chemical, Tnc, Korea)에 코팅시켰다. 코팅된 막

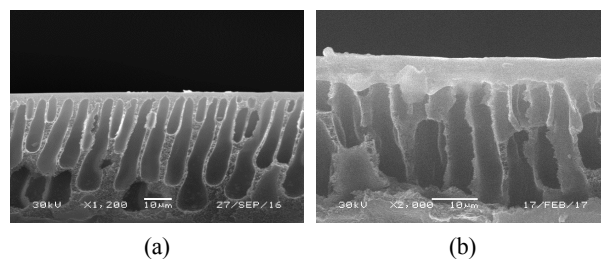


Fig. 1. Scanning Electron Microscopy (SEM) images of (a) neat polysulfone support and (b) PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O membrane coated on polysulfone support.

을 24시간 동안 진공오븐에서 실온으로 건조시켰다.

2.3. 기체 투과 실험

프로판과 프로필렌(50 : 50 vol%)의 가스 혼합물을 PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O막에 투과시켰다. Gas chromatography (GC)를 사용하여 선택도를 측정하였고, bubble flow meter를 사용하여 투과도를 측정하였다. 가스 혼합물의 흐름은 각각 Mass flow meter (MFM)와 Regulated by mass flow controller (MFC)을 사용하여 확인하고 조절하였다. 가스 투과도의 단위는 GPU (1 GPU = 1 × 10⁻⁶ cm³ (STP)/(cm²s cmHg)로 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SEM 분석

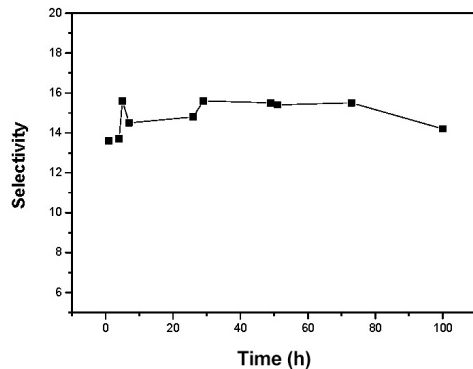
Fig. 1(a)는 polysulfone 지지체의 구조를 나타내고, Fig. 1(b)는 PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O막이 코팅된 SEM 사진이다. 선택성을 보이는 active layer의 두께는 약 5.9 μm로 확인되었다. 첨가된 Ag₂O는 PEO 전해질 막에 고루 분산된 것으로 확인되었고, 용액은 균일하게 고분자 지지체의 표면 위에 균일하게 코팅된 것으로 관찰되었다.

3.2. 프로필렌/프로판 혼합 가스에 대한 분리막의 성능

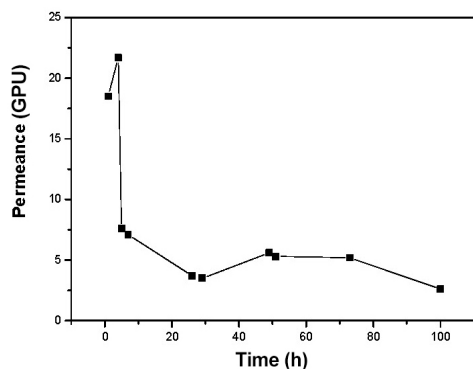
Table 1은 프로필렌/프로판 혼합 가스에 대한 분리막의 투과도와 선택도의 성능을 나타냈다[28]. Ag₂O를 첨가하였을 때 초기 4시간 동안에서의 분리 성능은 선택도 13.7과 투과도 21.7 GPU로서 Ag₂O가 첨가되지 않은 분리막(성능 : 선택도 13과 투과도 7.5GPU)보다 성능이 높게 측정되었다. 하지만 Fig. 2는 긴 시간이 지났을 때 성능이 유지되지 않는 것으로 관찰되었다. Ag₂O

Table 1. Mixed Gas (propylene/propane) Permeance and Selectivity of the PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃ and PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O Composite Membranes

	Selectivity	Permeance (GPU)
1 : 0.7 : 0.015 PEO/AgBF ₄ /Al(NO ₃) ₃	13	7.5
1 : 0.7 : 0.015 : 0.009 PEO/AgBF ₄ /Al(NO ₃) ₃ /Ag ₂ O	13.7	21.7



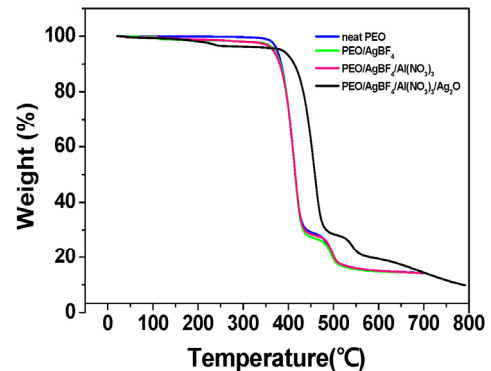
(a)



(b)

Fig. 2. Separation performance of the PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O composite membrane with respect to time : (a) selectivity for a propylene/propane and (b) 50 : 50 (v/v) mixed gas permeance.

와 silver ion 간 서로 상호작용 하기 때문에 초기 선택도와 투과도 성능이 높게 관찰되고, 장시간 테스트에서도 선택도는 높게 유지가 되는 것은 증대된 Ag⁺ ion의 activity가 유지되고 있다는 것을 의미하였다. 하지만 투과도는 4시간 이후로 급격하게 감소하게 되는데, 이것은 건조 후에도 분리막 내에 남아있는 용매가 증발할 때 Ag₂O 입자끼리 뭉침이 일어나게 되고, 이 뭉쳐진 Ag₂O 입자들이 barrier 역할을 하게 되어, 결국 투과도가 감소하는 것으로 생각되었다.

**Fig. 3.** TGA graph of the neat PEO, 1/0.7 PEO/AgBF₄, 1/0.7/0.015 PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃ and 1/0.7/0.015/0.009 PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O composite.

3.3. TGA (Thermogravimetric analysis) 분석

Thermogravimetric analysis (TGA)는 순수한 PEO, PEO/AgBF₄, PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃, PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O에 측정되었다. Fig. 3는 고분자의 상온에서 800°C까지의 무게 손실을 나타냈다. Ag₂O를 첨가한 막은 200°C 부근부터 분해가 일어나는 것을 확인하였다. 이것은 고분자와 입자간 계면 결합으로 인해 발생한 것으로 생각되었다. 계면 결합은 Ag₂O의 aggregation 현상으로 나타난 것으로 생각되었는데, 예전 연구에서 PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O 분리막은 PVP가 Ag₂O에 대해 입자 안정 효과를 보이기 때문에 계면결합이 발생하지 않았지만, PEO의 경우에는 입자 안정 효과가 없기 때문에 계면결합이 발생한 것으로 판단되었다. 결국 이러한 현상으로 인해 Ag₂O가 첨가된 막의 열적 안정도가 감소하게 되었다.

3.4. Raman 분석

PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O 복합체에서 Ag₂O과 다른 이온들 간의 상호작용을 Raman spectroscopy로 분석하였다. Fig. 4(a)는 BF₄⁻ stretching bands부분의 Raman spectra를 보여준다. 765, 770, 774 cm⁻¹에서의 BF₄⁻ stretching bands는 각각 free ions, ion pairs, ion ag-

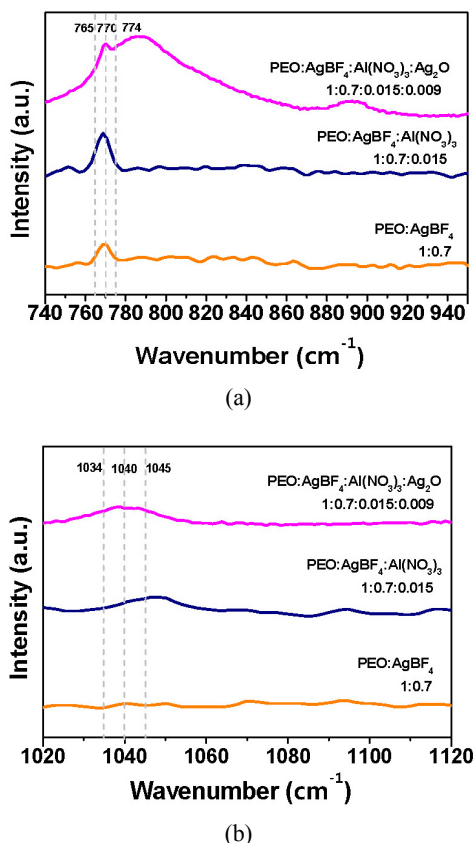


Fig. 4. Raman spectra of (a) BF_4^- and (b) NO_3^- ions in the 1/0.7/0.015/0.009 PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O, 1/0.7/0.015 PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃ and 1/0.7 PEO/AgBF₄ solution.

gregates를 가리킨다. PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃의 main peak는 769 cm⁻¹로 BF₄⁻가 주로 ion pairs로 존재하는 것을 의미한다. PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O 혼합물에서는 774 cm⁻¹쪽으로 그래프가 이동한 것으로 보아 ion pairs와 ion aggregates 상태로 존재한다는 것을 보여주었다.

Fig. 4(b)는 NO₃⁻ stretching bands의 Raman spectra를 나타낸다. NO₃⁻의 free ions, ion pairs, ion aggregates에 대한 peak는 각각 1034, 1040, 1045 cm⁻¹에서 관찰된다. PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O막의 main peak는 1038 cm⁻¹에서 나타나므로, NO₃⁻가 free ions과 ion pairs로 존재함을 확인할 수 있었다.

이러한 결과들은 Al(NO₃)₃와 AgBF₄의 상호작용이 감소하는 것을 의미한다. PEO가 Ag₂O의 안정제 역할을 하지 못하기 때문에 Ag₂O끼리 뭉치게 되고, 시간이 지날수록 상분리 과정이 일어나게 된다. 따라서 상분리 과정에서 Ag₂O와 Al(NO₃)₃가 동시에 PEO와 AgBF₄로

부터 떨어지게 된다. 결국 BF₄⁻는 상대적으로 ion aggregates 상태로 되고, NO₃⁻는 free ions 상태로 존재하게 된다. 이로 인해 Ag⁺의 안정도는 떨어져서 시간이 지나면 성능이 감소하게 될 가능성이 높아지게 된다.

4. 결 론

기존의 PVP/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O막의 성능이 좋았던 것을 참고하여, 투과도를 높이기 위해 permeable한 특성을 갖는 PEO를 사용하여 실험을 진행하였다. 그 결과 PEO/AgBF₄/Al(NO₃)₃/Ag₂O막의 성능이 선택도 13.7와 투과도 21.7 GPU로 일시적으로 증가되었다. SEM, TGA, Raman 분석으로 고분자와 Ag₂O 사이의 coordination 특징을 살펴보았다. 일시적인 투과도의 증가는 silver ion과 Ag₂O 입자의 상호작용으로 인해 일어난 것으로 생각되었다. 하지만 시간이 지남에 따라 투과도 성능이 감소하게 되는데, 이것은 PEO가 Ag₂O의 안정제로서 작용하지 못하였기 때문인 것으로 생각되었다. 이는 남은 용매가 증발하면서 Ag₂O는 뭉치게 되고, Ag₂O가 뭉친 것들이 barrier 역할을 하여 투과도가 감소한 것으로 판단되며, 이러한 결과로부터 polymer matrix가 매우 중요한 인자라는 것을 알 수 있다. Amide 구조를 갖고 있는 PVP의 경우는 Ag₂O 입자를 안정화 시켜주어서 용매가 날아가도 성능이 유지되었다. 하지만 ether 구조를 갖는 PEO는 입자 안정제 역할을 하지 못하게 된다. 이러한 결과들로부터 고분자/염/알루미늄염 전해질 분리막의 성능을 향상시키기 위한 첨가제로서 나노입자를 사용할 경우 amide 그룹을 가진 polymer가 matrix로 사용되어야 한다는 결론을 도출하였다.

감 사

본 연구는 2016년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음.

Reference

1. R. B. Eldridge, "Olefin/paraffin separation technology: Are view", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2208 (1993).

2. D. J. Safarik and R. B. Eldridge, "Olefin/paraffin separations by reactive absorption: A review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2571 (1998).
3. T. C. Merkel, R. Blanc, I. Ciobanu, B. Firat, A. Suwarlim, and J. Zeid, "Silver salt facilitated transport membranes for olefin/paraffin separations: Carrier instability and a novel regeneration method", *J. Membr. Sci.*, **447**, 177 (2013).
4. M. Askari and T. S. Chung, "Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, **444**, 173 (2013).
5. K. S. Liaoa, S. Japipa, J. Y. Laib, and T. S. Chung, "Boron-embedded hydrolyzed PIM-1 carbon membranes for synergistic ethylene/ethane purification", *J. Membr. Sci.*, **534**, 92 (2017).
6. M. Fallanza, A. Ortiz, D. Gorri, and I. Ortiz, "Polymer-ionic liquid composite membranes for propane/propylene separation by facilitated transport", *J. Membr. Sci.*, **444**, 164 (2013).
7. R. J. Swaidan, X. Ma, and I. Pinnau, "Spirobisindane-based polyimide as efficient precursor of thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes for enhanced propylene/propane separation", *J. Membr. Sci.*, **520**, 983 (2016).
8. 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).
9. 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).
10. S. W. Kang, K. Char, and Y. S. Kang, "Novel application of partially positively charged silver nanoparticles for facilitated transport in olefin/paraffin separation membranes", *Chem. Mater.*, **20**, 1308 (2008).
11. Y. S. Park, J. Won, and Y. S. Kang, "Facilitated transport of olefin through solid PAAm and PAAm-graft composite membranes with silver ions", *J. Membr. Sci.*, **183**, 163 (2001).
12. I. Pinnau, L. G. Tory, and C. Casillas, "Olefin separation membrane and process", *US Patent*, 5,670,051 (1997).
13. J. H. Kim, Y. S. Kang, and J. Won, "Silver polymer electrolyte membranes for facilitated olefin transport: carrier properties, transport mechanism and separation performance", *Macromol. Res.*, **12**, 145 (2004).
14. I. Pinnau and L. G. Toy, "Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation", *J. Membr. Sci.*, **184**, 39 (2001).
15. S. U. Hong, J. Y. Kim, and Y. S. Kang, "Effect of feed pressure on facilitated olefin transport through solid polymer electrolyte membranes", *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 177 (2001).
16. J. H. Kim, B. R. Min, H. S. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Facilitated transport of ethylene across polymer membranes containing silver salt: effect of HBF₄ on the photoreduction of silver ions", *J. Membr. Sci.*, **212**, 283 (2003).
17. S. W. Kang, J. H. Kim, K. S. Oh, J. Won, K. Char, H. S. Kim, and Y. S. Kang, "Highly stabilized silver polymer electrolytes and their application to facilitated olefin transport membranes", *J. Membr. Sci.*, **236**, 163 (2004).
18. 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).
19. Y. Yoon, J. Won, and Y. S. Kang, "Polymer electrolyte membranes containing silver ion for facilitated olefin transport", *Macromolecules*, **33**, 3185 (2000).
20. J. H. Kim, B. R. Min, J. Won, and Y. S. Kang, "Anomalous temperature dependence of facilitated propylene transport in silver polymer electrolyte membranes", *J. Membr. Sci.*, **227**, 197 (2003).
21. S. W. Kang and Y. S. Kang, "Silver nanoparticles stabilized by crosslinked poly(vinyl pyrrolidone) and

- its application for facilitated olefin transport”, *J. Colloid Interf. Sci.*, **353**, 83 (2011).
22. D. S. 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).
 23. 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).
 24. K. W. Yoon and S. W. Kang, “Preparation of Polyvinylpyrrolidone/ $\text{AgBF}_4/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Electrolyte Membranes for Facilitated Gas Transport”, *Membr. J.*, **26**, 38 (2016).
 25. Y. S. Park, Y. S. Kang, and S. W. Kang, “Cost-effective facilitated olefin transport membranes consisting of polymer/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ with long-term stability”, *J. Membr. Sci.*, **495**, 61 (2015).
 26. Y. S. Park, S. Chun, Y. S. Kang, and S. W. Kang, “Durable poly(vinyl alcohol)/ $\text{AgBF}_4/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ complex membrane with high permeance for propylene/propane separation”, *Sep. Purif. Technol.*, **174**, 39 (2017).
 27. S. Jeong and S. W. Kang, “Effect of Ag_2O nanoparticles on long-term stable polymer/ $\text{AgBF}_4/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ complex membranes for olefin/paraffin separation”, *Chem. Eng. J.*, **327**, 500 (2017).
 28. K. W. Yoon, Y. S. Kang, and S. W. Kang, “Activated Ag ions and enhanced gas transport by incorporation of KIT-6 for facilitated olefin transport membranes”, *J. Membr. Sci.*, **513**, 95 (2016).