

올레핀 분리용 PEBAX-5513/Ag Nanoparticles/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane 복합체 제조 및 음이온 효과 분석

김 소 영* · 강 상 욱**,*†

*상명대학교 화학과, **상명대학교 화학에너지공학과
(2019년 10월 16일 접수, 2019년 10월 23일 수정, 2019년 10월 25일 채택)

Preparation of PEBAX-5513/Ag Nanoparticles/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane Composites for Olefin Separation and Analysis of Anions

Soyoung Kim* and Sang Wook Kang**,*†

*Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 03061, Republic of Korea

**Department of Chemistry and Energy Engineering, Sangmyung University, Seoul 03061, Republic of Korea

(Received October 16, 2019, Revised October 23, 2019, Accepted October 25, 2019)

요 약: 올레핀/파라핀 분리를 위해 silver nanoparticle을 운반체로 이용하는 촉진수송막이 최근 많은 관심을 받고 있다. 기존 연구에서는 silver nanoparticle의 전구체로서 AgBF_4 가 사용되어 왔다. 하지만 상대적으로 고가에 속하는 AgBF_4 는 상업화에 적합하지 않기 때문에 비교적 저렴한 AgClO_4 를 전구체로 이용해 제조된 silver nanoparticle를 활용해서 PEBAX-5513/AgNPs (전구체: AgClO_4)/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 복합막이 제조되었다. 그러나 여러 조성의 복합막이 제조되었으나 올레핀 분리성능은 관찰되지 않았다. FT-IR 분석 결과는 PEBAX-5513 고분자 내에서 silver nanoparticle이 형성되고 TCNQ에 의해 표면이 양극성화 되는 것을 확인하였지만 형성된 silver nanoparticle이 안정화 되지 못한 것으로 분석되었다. 이러한 결과들을 통해 은염 전구체의 음이온이 올레핀/파라핀 분리막에서 중요한 역할을 하는 것으로 판단되었다.

Abstract: Facilitated transport membranes using silver nanoparticles as carriers for olefin/paraffin separation have been interested. AgBF_4 has been used as a precursor of silver nanoparticles in previous studies. However, relatively expensive AgBF_4 is not suitable for commercialization, and thus, PEBAX-5513/AgNPs (precursor: AgClO_4)/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) composite membranes were prepared using silver nanoparticles with relatively inexpensive AgClO_4 precursors. Composite membranes of various compositions were prepared for PEBAX-5513/AgNPs/TCNQ composites, but no separation performance was observed. As a result of FT-IR analysis, it was confirmed that silver nanoparticles were formed in the PEBAX-5513 polymer and the surface of Ag nanoparticles was polarized by TCNQ, but the formed silver nanoparticles were not stabilized. From these results, it was concluded that the anion of the precursor plays an important role in the olefin/paraffin separation.

Keywords: olefin, AgClO_4 , PEBAX-5513, Ag nanoparticles, TCNQ

1. 서 론

올레핀은 석유 산업에서 중요한 원료 중 하나이다[1,2]. 범용 플라스틱을 생성하기 위해서는 매우 높은 순도의 올레핀이 요구된다[3,4]. 따라서 올레핀/파라핀 분리는

석유 화학 산업에서 매우 중요한 공정이다. 올레핀과 파라핀은 매우 유사한 화학적, 물리적 성질을 갖고 있기 때문에, 오늘날 극저온 증류를 사용하지만 많은 에너지와 장비시설을 요구한다는 단점이 있다[5,6].

이러한 단점을 해결하기 위해 흡착, 흡수 및 분리막

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

과 같은 분리 방법을 개발하려는 여러 시도가 이루어지고 있다[7]. 그중 용해-확산을 기본으로 하는 분리막 공정에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 하지만 용해-확산만 이용할 경우 성능 향상에 한계를 갖고 있기 때문에 촉진 수송을 적용한 분리막이 각광받고 있다[8-10]. 올레핀 파라핀 분리 촉진수송 막은 올레핀과 가역반응을 할 수 있는 운반체를 사용함으로써 선택도와 투과도를 동시에 높일 수 있는 장점을 갖고 있다[11].

대표적인 올레핀 분리용 촉진수송 운반체로는 격자 에너지가 낮은 AgBF_4 , AgClO_4 , AgCF_3SO_3 의 silver 이온이 주로 사용되고 있다[11,12]. 하지만 silver 이온의 경우 운반체로 사용될 때 쉽게 환원되어 silver nanoparticle로 변하면서 운반체로서 역할을 하지 못해 장기간 안정한 분리막 제조가 어렵다는 단점이 있었다[13]. 이를 해결하기 위한 방법으로 silver nanoparticle을 운반체로 이용하는 방법이 소개되었다. silver nanoparticle에 ρ -benzoquinone (ρ -BQ), 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)와 같은 전자수용체를 첨가해주면 상호작용에 의해 nanoparticle의 표면이 양극성화 되어 운반체로서 역할을 수행할 수 있게 된다. 또한 이미 환원된 nanoparticle을 사용함으로써 silver 이온의 환원으로 인한 성능감소를 방지할 수 있다고 알려져 있다. Poly(vinylpyrrolidone) (PVP)/AgNPs (전구체: AgBF_4)/TCNQ 복합막의 경우, 선택도 50과 투과도 3.5 GPU의 성능이 100시간 이상 지속되는 것으로 보고되었다[14].

이전 연구에서는 silver nanoparticle을 이용한 촉진수송 막의 경우 전구체로 AgBF_4 가 사용되었다. 하지만 AgBF_4 는 다른 silver염에 비해 고가로서 분리막의 상업화를 위해서는 저렴한 silver염을 사용할 필요가 제기되었다. AgNO_3 를 전구체로 이용한 연구가 진행되었지만 올레핀 분리성능이 나타나지 않았다[15,16]. 따라서 본 연구에서는 AgBF_4 보다 저렴한 AgClO_4 를 전구체로 사용하여 silver nanoparticle을 제조한 뒤, 이를 운반체로 이용하는 분리막에 대한 연구를 진행하였다. Silver nanoparticle (전구체: AgClO_4)를 양극성화시키기 위한 전자수용체로는 TCNQ가 사용되었으며, polyether block amide-1657 (PEBAX-1657) 고분자를 이용한 복합체 분리막이 제조되어 여러 조성에서 실험이 진행되었다.

2. 실험 방법

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용된 고분자는 Pebax-5513이고, silver perchlorate (AgClO_4 , 99%)는 Kanto chemical사에서 구입하였고, 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 분리막의 지지체의 경우 polysulfone (Toray Chemical Korea Inc.)를 사용하였으며, 구입한 시약들은 모두 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용되었다.

2.2. 분리막 제조

PEBAX-5513 고분자를 3 wt% 비율로 EtOH : H₂O / 7 : 3 용매에 녹여 사용하였다. PEBAX-5513 용액에 AgClO_4 를 1 : 3.33, 1 : 6.67, 1 : 7.33, 1 : 8.33의 weight ratio로 첨가하였다. 그 용액을 75도에서 30분간 교반시켜 은 나노입자를 형성시킨 후 여러 mole ratio로 TCNQ를 첨가하였다. 제조한 용액을 RK Control Coater (Model 202, Control Coater RK Print-Coat Instruments Ltd., UK)를 사용하여 polysulfone 지지체에 코팅시켰다. 코팅된 막은 15시간 동안 진공 오븐에서 실온으로 건조되었다.

2.3. 기체 투과 실험

프로판과 프로필렌(50 : 50 vol. %)의 가스 혼합물을 여러 ratio를 갖는 PEBAX-5513/AgNPs (전구체: AgClO_4)/TCNQ 막에 투과시켰다. 선택도는 gas chromatography (GC)를 사용해 측정되었고, 가스 혼합물의 흐름은 각각 mass flow meter (MFM)와 mass flow controller (MFC)를 사용하여 확인하고 조절하였다. 가스 투과도의 단위는 GPU [$1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$]로 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 프로필렌/프로판 혼합 가스에 대한 분리막의 성능

Table 1은 이전 연구에서 AgBF_4 를 전구체로 사용한 분리막의 프로필렌/프로판 혼합 가스에 대한 투과도와 선택도의 성능을 보여준다[12,13]. AgBF_4 를 전구체로 사용한 PVP/AgNPs (전구체: AgBF_4)/TCNQ 분리막의 경우 선택도 50과 투과도 3.5 GPU가 관찰되었으며, PEBAX-1657/AgNPs (전구체: AgBF_4)/TCNQ 분리막의

Table 1. Mixed Gas (Propylene/Propane) Permeance and Selectivities of the PVP/AgNPs (Precursor: AgBF_4)/TCNQ, PEBAX-1657/AgNPs (Precursor: AgBF_4)/TCNQ Composite Membranes.

	Selectivity	Permeance (GPU)
PVP/AgNPs (precursor: AgBF_4)/TCNQ[12]	50	3.5
PEBAX-1657/AgNPs (precursor: AgBF_4)/TCNQ[13]	12.7	10.2

Table 2. Mixed Gas (Propylene/Propane) Permeance and Selectivities of PEBAX-5513/AgNPs (Precursor: AgClO_4)/TCNQ Composite Membranes (PEBAX-5513/ AgClO_4 1/3.33 Weight Ratio)

PEBAX-5513/ AgClO_4	1/3.33 (weight ratio)	
	Selectivity	Permeance (GPU)
	1/0.002	1.0
AgClO_4 /TCNQ (mole ratio)	1/0.004	42.1
	1/0.006	27.7
	1/0.008	4.8

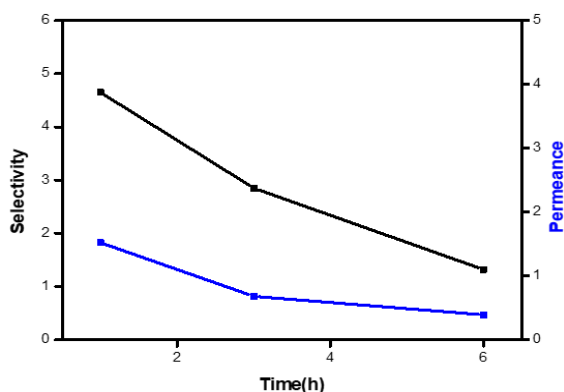


Fig. 1. Mixed gas (propylene/propane) permeance and selectivities of PEBAX-5513/AgNPs (precursor: AgClO_4)/TCNQ composite membranes (PEBAX-5513/ AgClO_4 (1 : 7.33 weight ratio), AgClO_4 /TCNQ (1 : 0.0018 mole ratio) with time.

경우는 선택도 12.7과 투과도 10.2 GPU의 분리성능을 보였다. 하지만 AgClO_4 로 AgNPs를 형성시켜 제조한 분리막의 경우 Fig. 1에서 관찰되듯이 초기 선택도가 나타나지만 시간이 지날수록 선택도는 낮아지는 현상을 보였다. 이로 인해 형성된 AgNPs가 오래된 분리성

Table 3. Mixed Gas (Propylene/Propane) Permeance and Selectivities of PEBAX-5513/AgNPs (Precursor: AgClO_4)/TCNQ Composite Membranes (PEBAX-5513/ AgClO_4 1/6.67 Weight Ratio)

PEBAX-5513/ AgClO_4	1/6.67 (weight ratio)	
	Selectivity	Permeance (GPU)
	1/0.001	4.2
AgClO_4 /TCNQ (mole ratio)	1/0.002	2.3
	1/0.003	11.2
	1/0.004	2.5

Table 4. Mixed Gas (Propylene/Propane) Permeance and Selectivities of PEBAX-5513/AgNPs (Precursor: AgClO_4)/TCNQ Composite Membranes (PEBAX-5513/ AgClO_4 1/7.33 Weight Ratio)

PEBAX-5513/ AgClO_4	1/7.33 (weight ratio)	
	Selectivity	Permeance (GPU)
	1/0.0009	55.2
AgClO_4 /TCNQ (mole ratio)	1/0.0018	0.4
	1/0.0028	1.1
	1/0.0037	17.1
	1/0.0046	2.9

Table 5. Mixed Gas (Propylene/Propane) Permeance and Selectivities of PEBAX-5513/AgNPs (Precursor: AgClO_4)/TCNQ Composite Membranes (PEBAX-5513/ AgClO_4 1/8.33 Weight Ratio)

PEBAX-5513/ AgClO_4	1/8.33 (weight ratio)	
	Selectivity	Permeance (GPU)
	1/0.0014	0.9
AgClO_4 /TCNQ (mole ratio)	1/0.002	0.2
	1/0.0028	6.3
	1/0.004	0.4

능의 조건인 안정화가 되지 않았다는 것으로 생각되었다. 투과도 또한 용매 제거 효과 및 은 나노입자의 불안정화로 인해 감소되는 것으로 관찰되었다. Table 2~5는 다양한 조성의 PEBAX-5513/AgNPs (전구체: AgClO_4)/TCNQ 분리막의 성능을 나타내었다. AgClO_4 를 전구체로 사용하여 제조된 AgNPs가 활용됐을 경우, AgNPs가



Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) image of neat polysulfone support.

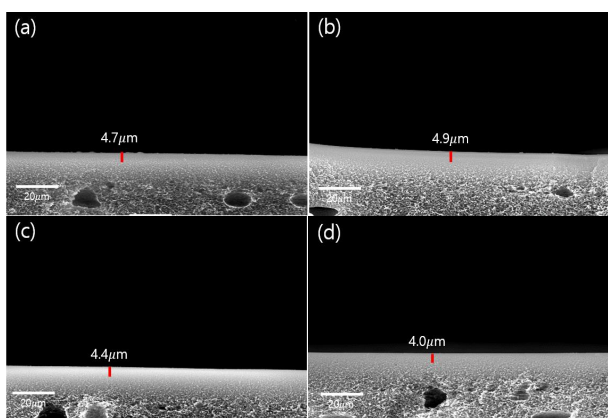


Fig. 3. Scanning electron microscopy (SEM) images of PEBAX-5513/AgNPs (precursor: AgClO_4)/TCNQ membranes coated on polysulfone support. PEBAX-5513/ AgClO_4 (mole ratio of AgClO_4 /TCNQ), (a) 1 : 3.33 (1 : 0.002), (b) 1 : 6.67 (1 : 0.002), (c) 1 : 7.33 (1 : 0.0018), (d) 1 : 8.33 (1 : 0.002).

안정화되지 못한 이유로 낮은 선택도와 지속적으로 감소하는 투과도가 관찰되었다.

3.2. SEM 분석

Fig. 2는 neat polysulfone 지지체의 SEM image를 나타낸다. Fig. 2는 PEBAX-5513/AgNPs (전구체: AgClO_4)/TCNQ가 코팅된 polysulfone 지지체 막을 나타내고 각 PEBAX-5513/ AgClO_4 (mole ratio of AgClO_4 /TCNQ)의 다양한 비율의 막[(a) 1 : 3.33 (1 : 0.002), (b) 1 : 6.67 (1 : 0.002), (c) 1 : 7.33 (1 : 0.0018), (d) 1 : 8.33 (1 : 0.002)]이 측정되었다. Selective layer의 두께는 각각 4.7, 4.9, 4.4 그리고 4.0 μm 로 확인되었으며, 용액은 균일하게 고분자 지지체의 표면 위에 균일하게 코팅된 것으로 관찰되었다.

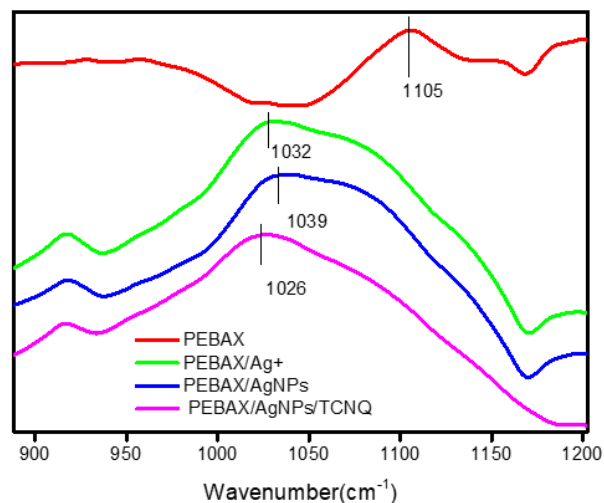


Fig. 4. FT-IR spectra of neat PEBAX-5513, 1/7.33 PEBAX-5513/ AgClO_4 , 1/0.7.33 PEBAX-5513/AgNPs (precursor: AgClO_4), 1/7.33 PEBAX-5513/AgNPs (precursor: AgClO_4)/TCNQ (mole ratio of AgClO_4 /TCNQ: 1/0.0018) composite membrane.

3.3 FT-IR 분석

AgNPs와 PEBAX-5513 고분자의 ether 작용기 사이의 상호작용과 TCNQ를 첨가함으로써 인해 발생하는 상호작용의 변화를 관찰하기 위해 FT-IR을 측정하였다. Fig. 4는 PEBAX-5513/ AgClO_4 1 : 7.33 weight ratio에서 측정되었다. Neat PEBAX-5513의 C-O stretching band는 1,105 cm^{-1} 에서 나타났다. Ag^+ (전구체: AgClO_4)와 AgNPs (전구체: AgClO_4)가 첨가되었을 때 1,032와 1,039 cm^{-1} 로 stretching band가 이동하였으며 이는 C-O의 산소 원자에서 Ag^+ 와 AgNPs로 전자 전이가 일어남에 따라 C-O 결합의 세기가 약해진 것으로 보인다. 또한 AgNPs에 TCNQ가 첨가되었을 때 AgNPs 표면이 양극성화 되면서 C-O와의 결합이 더 강해져 stretching band가 더 낮은 1,026 cm^{-1} 로 이동하였다. 1/7.33 (1/0.0018) ratio PEBAX-5513/AgNPs (전구체: AgClO_4)/TCNQ 분리막 뿐만 아니라 모든 비율의 PEBAX-5513/AgNPs (전구체: AgClO_4)/TCNQ 분리막의 stretching band도 1,053, 1,022와 1,044 cm^{-1} 로 각각 이동한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 안정된 AgNPs의 carrier 효과로 촉진수송의 성능이 나타날 것으로 기대되었다. 하지만 성능 테스트에서 초기에는 성능이 나타났지만 시간이 지날수록 성능이 낮아지는 것으로 보아 양극성화된 AgNPs가 안정화 되지 못하고 aggregation되는 것으로 예상되었다.

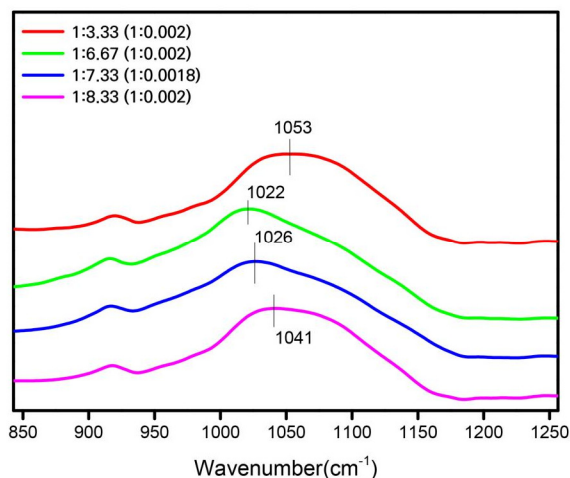


Fig. 5. FT-IR spectra of PEBAX-5513/AgNPs (precursor: AgClO_4)/TCNQ composite membranes.

4. 결 론

본 연구는 촉진수송 분리막의 상업화를 위해 기존 연구에서 silver nanoparticle 전구체로 사용되었던 고가의 AgBF_4 를 비교적 저렴한 AgClO_4 로 대체하기 위한 연구가 진행되었다. PEBAX-5513/AgNPs (전구체: AgClO_4)/TCNQ 분리막의 실험결과는 장시간 분리성능은 유지되지 않는 것으로 확인되었다. SEM 분석 결과는 용액이 polysulfone 지지체 위에 균일하게 코팅되었고, FT-IR 분석 결과는 전구체 AgClO_4 로 생성된 silver nanoparticle이 TCNQ로 인해 양극성화 된 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해 초기 성능이 확인되었지만 silver nanoparticle은 안정되지 못하고 aggregation이 일어남으로써 성능 저하로 이어졌다고 분석되었다. 이전 silver nanoparticle의 전구체를 AgNO_3 로 대체했던 연구 결과와 마찬가지로 분리성능이 나타나지 않았으며, 그 결과 올레핀/파라핀 기체분리에서 양극성화 된 silver nanoparticle을 올레핀 운반체로 사용할 때 전구체의 음이온이 중요한 요소인 것으로 분석되었다.

Acknowledgements

This work was supported by the Basic Science Research Program (2017R1D1A1B03032583) through the National Research Foundation of Korea (NRF), funded by the Ministry of Science, ICT, and Future Planning.

Reference

1. Z. Liu, L. Zhang, L. Li, and S. Zhang, "Separation of olefin/paraffin by electro dialysis", *Sep. Purif. Technol.*, **218**, 20 (2019).
2. H. Dou, B. Jiang, X. Xiao, M. Xu, B. Wang, L. Hao, Y. Sun, and L. Zhang, "Ultra-stable and cost-efficient protic ionic liquid based facilitated transport membranes for highly selective olefin/paraffin separation", *J. Membr. Sci.*, **557**, 76 (2018).
3. M. Askari, T. Yang, and T. S. Chung, "Natural gas purification and olefin/paraffin separation using cross-linkable dual-layer hollow fiber membranes comprising b-Cyclodextrin", *J. Membr. Sci.*, **423-424**, 392 (2012).
4. G. Narin, V. F. D. Martins, M. Campo, A. M. Ribeiro, A. Ferreira, J. C. Santos, K. Schumann, and A. E. Rodrigues, "Light olefins/paraffins separation with 13X zeolite binderless beads", *Sep. Purif. Technol.*, **133**, 452 (2014).
5. S. H. Kunjattu, V. Ashok, A. Bhaskar, K. Pandare, R. Banerjee, and U. K. Kharul, "ZIF-8@DBzPBI-Bul composite membranes for olefin/paraffin separation", *J. Membr. Sci.*, **549**, 38 (2018).
6. C. Y. Park, S. H. Han, J. H. Kim, and Y. Lee, "Simulation of separation properties of propylene/propane in silver nanoparticle containing facilitated transport membrane", *Membr. J.*, **24**, 409 (2014).
7. H. Jeon and S. W. Kang, "Hybrid effect of ag ions and polarized ag nanoparticles in poly(ethylene oxide)/ AgBF_4 /ionic liquid composites for long-term stable membranes", *Polymer Composite*, **40**, 2745 (2019).
8. J. P. Jung, C. H. Park, J. H. Lee, J. T. Park, J. H. Kim, and J. H. Kim, "Facilitated olefin transport through membranes consisting of partially polarized silver nanoparticles and PEMA-g-PPG graft copolymer", *J. Membr. Sci.*, **548**, 149 (2018).
9. S. W. Kang, J. H. Kim, K. Char, J. Won, and Y. S. Kang, "Nanocomposite silver polymer electrolytes as facilitated olefin transport membranes", *J.*

- Membr. Sci.*, **285**, 102 (2006).
10. C. H. Park, J. H. Lee, M. S. Park, and J. H. Kim, "Facilitated transport: Basic concepts and applications to gas separation membranes", *Membr. J.*, **27**, 205 (2017).
 11. K. W. Yoon and S. W. Kang, "Preparation of polyvinylpyrrolidone/AgBF₄/Al(NO₃)₃ electrolyte membranes for facilitated gas transport", *Membr. J.*, **26**, 38 (2016).
 12. R. Faiz and K. Li, "Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/chemical absorption techniques", *Chem. Eng. Sci.*, **73**, 261 (2012).
 13. M. Kim and S. W. Kang, "PEBAX-1657/Ag nanoparticles/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane complex for highly permeable composite membranes with longterm stability", *Scientific Reports*, **9**, 4266 (2019).
 14. I. S. Chae, S. W. Kang, J. Y. Park, Y. G. Lee, J. H. Lee, J. O. Won, and Y. S. Kang, "Surface energy-level tuning of silver nanoparticles for facilitated olefin transport", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **123**, 3038 (2011).
 15. M. Kim and S. W. Kang, "Preparation of silver nanoparticles using AgNO₃ precursor as carrier for olefin/paraffin separation and the effect analysis of NO₃⁻", *Membr. J.*, **28**, 265 (2018).
 16. M. Kim and S. W. Kang, "Fabrication of poly(ethylene oxide)/Ag nanoparticles/*p*-benzoquinone composite membrane using AgNO₃ precursor for olefin/paraffin separation", *Membr. J.*, **28**, 260 (2018).