

고정화 질산은 액막에서의 촉진전달에 의한 프로필렌/메탄의 분리

이영준* · 장호남

한국과학기술원 화학공학과

(1984년 11월 17일 접수, 1985년 7월 25일 채택)

Separation of Propylene and Methane by Facilitated Transport through Immobilized AgNO_3 Liquid Membrane

Young Joon Lee* and Ho Nam Chang

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced
Institute of Science and Technology

(Received 17 November 1984; accepted 25 July 1985)

요 약

질산은을 함침한 고정화액막을 사용하여 프로필렌의 촉진전달 특성을 조사하였다. 프로필렌/메탄을 올레핀/파라핀계의 모델계로 정하고 고정화 액막을 이용하여 분리실험을 하였다. 질산은을 함침했을 경우 프로필렌의 촉진전달은 20-60 배로 질산은 농도에 따라 변했다. 두 기체의 분리 경우는 선택도가 50-100 배에 달했다.

Abstract - The facilitated transport of propylene through immobilized liquid membrane with Ag^+ as a carrier was investigated. Propylene/methane was used as a model system to study the degree of separation between olefin and paraffin through this liquid membrane. The facilitation ratio of propylene was 20-60 depending on the silver nitrate concentration. The separation factor between the two gases were 50-100 with the amount of silver nitrate used.

I. 서 론

최근 두차례에 걸친 에너지 위기이후 대체에너지 개발 및 성에너지공정개발 내지 에너지절감을 위한 공정개선이 각국의 중요한 국가정책이 되고 있다. 특히 에너지가 많이 소모되는 석유 화학업계는 기존공정의 합리화는 물론 많은 새로운 분리공정의 개발이 시도되고 있다. 이중 가장 각광을 받고 있는 것은 막분리공정 (1)으로 해수담수화, 폐수처리

및 재생에 이미 상용화 되어 있는 역삼투압 한외여과와 미국 Monsanto사에서 기업화에 성공한 석유 화학공장의 폐기가스분리에 사용되는 프리즘공정을 들 수 있다. 특히 기체 혼합물의 막에 의한 분리는 석유화학공정개선에 많은 기여를 할 것으로 생각되고 있다. 그러나 기체혼합물의 막의 단순여과에 의한 분리는 분리조작자체는 간단하나 분리의 선택도가 낮아 분자량의 차이가 많이 나는 물질의 분리에 주로 사용되며 그렇지 않은 경우에는 cascading 을

*코리아 엔지니어링 주식회사

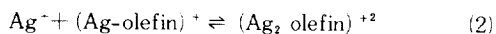
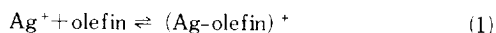
하여 다단식공정을 채택하여야 하는 불편한 점이 있다. 이렇게 되면 장치비와 에너지비용상 다른 재래식 공정에 비해 불리하게 된다. 선택도를 높이기 위해서는 촉진전달의 방법이 흔히 사용되고 있는데 최근 이에 대한 연구가 국내외에서 활발히 이루어지고 있다[2-4].

석유화학공정에서 올레핀/파라핀의 분리는 에너지가 가장 많이 소모되는 어려운 분리공정중의 하나로 알려져 있다. 우리나라 호남에틸렌사의 프로판/프로필렌 분리의 경우 246단의 증류탑을 사용하고 있다. 따라서 이러한 분리공정에 대신할 새로운 분리공정을 찾는 것은 가치있는 일이며 본 연구에서는 이를 위한 기초연구로 질산은을 함침시키고 분자 막에 대한 프로필렌의 투과특성을 살펴보고 손쉽게 구할 수 있는 메탄과 프로필렌의 분리정도를 시험하여 보았다.

II. 촉진전달을 이용한 기체분리

촉진전달을 위한 액막은 고정화 액막(immobilized liquid membrane) 계면 활성 액막(liquid surfactant membrane)의 두가지가 있는데 여기서 다루고자 하는 것은 전자로서 Ward와 Robb[5]가 처음으로 이를 이용하여 CO 분리를 시도하였다. 촉진전달을 위한 액막사용의 예로는 석탄가스의 탈황을 위한 H₂S의 분리[6], biogas에서 CO₂의 분리[7], 합성 가스에서 CO 분리[8], Fe⁺⁺를 이용한 NO의 촉진 전달[9], Ag⁺, Cu⁺를 이용한 올레핀의 분리[10], 염기성 수용액에서 CO₂의 촉진전달[11], 헤모글로빈을 이용한 O₂의 촉진전달[12]에 관한 연구등이 있다.

에틸렌 구조를 갖는 물질들의 흥미있는 특징 중의 하나는 이들이 특정금속과 결합하여 불안정하여 깨지기 쉬운 organometallic coordination 화합물을 만든다는 것이다. Ag와 올레핀은 옛날부터 Ag-olefin complex를 만든다는 것이 잘 알려져 있다. Feartherston과 Sorrie[13]는 Ag⁺ 수용액의 농도에 따라 Ag⁺ 단위 몰당 올레핀의 용해도를 측정하고 다음과 같은 반응기구를 제안하였다.



Ag⁺의 농도가 작은 범위의 수용액에서는 (1)식에서와 같이 (Ag-olefin)⁺ complex의 형성에 의해서만 올레핀의 Ag⁺ 수용액에 대한 용해도가 결정되지만 Ag⁺의 농도가 높아지면 (2)식이 지배하게 되어 Ag⁺ 몰당 올레핀의 Ag⁺ 수용액에 대한 용해도가 감소하게 된다. General Electric사의 LeBlanc 등[10]은 ion exchange membrane을 이용하여 ethylene/ethane의 분리를 시도하여 290 정도의 분리계수를 얻었다. 또 Standard oil company of Indiana의 Hughes 등[11]은 AgNO₃ 수용액을 다공성 평판 테프론막을 사이에 두고 투과가스에서 에틸렌과 에탄의 분리에 관한 기초연구를 하였고 다시 프로판/프로필렌의 분리에 관해서는 Hollow fiber unit를 이용한 pilot plant data만 발표하였다. 그러나 아직 중요한 프로필렌의 투과특성에 대한 기초 data는 발표되고 있지 않은 상황이다. 아직 상업화에는 많은 문제점이 있어 이의 해결이 선결문제 이겠지만 올레핀/파라핀 분리의 액막을 이용한 첫 시도라는 점에서 주목된다.

III. 실험

III-1. 실험재료

액막을 함침시키는데 사용한 고분자막은 Millipore사의 마이크로 필터용으로 사용되는 셀룰로즈 아세테이트와 나이트레이트의 혼합에스테르인 다공성 막으로 제품번호 HAWP 09025형이며 pore의 크기는 0.42 μm, 두께는 150 μm, porosity는 0.79 이며 친수성이다.

실험에 사용된 propylene은 호남에틸렌사의 polymerization grade로 순도는 99.5%, methane은 Takachiko Chemical사의 순도 99.7% 이상, 질소는 Matheson사의 순도 99.9%의 제품을 사용하였다.

III-2. 액막의 제조

이 실험에 사용된 액막의 용매는 질산은을 잘 용해시키고 증발이 잘 안되고 파라핀의 용해도가 낮은 것이어야 한다. 본 실험에서는 증류수를 액막에 사용했고 주입기체는 물로 충분히 가습하여 액막의 안정성을 유지하였다. 증류수에 정량의 질산은을 용해한 후 산화제로 1%의 과산화수소를 첨가한다.

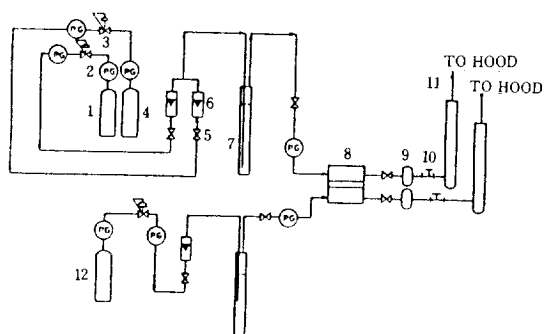


Fig. 1. Schematic diagram of olefin/paraffin separation by immobilized liquid membrane.

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1) Methane cylinder | 6) Rotameter |
| 2) Pressure gage | 7) Humidifier |
| 3) Gas regulator | 8) Diffusion cell |
| 4) Propylene cylinder | 9) Water trap |
| 5) Micro needle valve | 10) Sampling point |
| | 11) Bubble flow meter |

이 때 보관용기는 빛을 차단하고 암실에 보관했다. Millipore 막을 2 시간정도 담가서 액막을 형성했다.

III - 3. 실험장치

본 실험을 위한 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 기체의 압력과 유량을 regulator (Matheson) 와 microneedle valve 를 사용하여 조절하였다. 프로필렌과 메탄은 0.08 SCFH (air) 인 유량계를 사용하여 원하는 비율로 혼합했으며 추진물과 하류에서 희석가스인 N_2 와 통과기체는 blowmeter에 의해 유량을 측정하였다. Diffusion cell은 stainless steel로 제작하였으며 상류측 chamber의 부피는 31.7cm³이고 하류측 chamber의 부피는 12cm³이었다. 다공성 stainless steel plate를 통과한 가스는 습기제거를 위해 $CaCl_2$ 를 사용하였다.

먼저 diffusion cell에 액막을 설치하지 않은채로 메탄과 프로필렌을 원하는 분압의 조성으로 혼합한 후 10분정도 관에 흘려보내 관내를 씻어내었다. 질산은으로 함침된 고분자 막을 표면에 남아 있는 용액을 제거한 후 다공성의 stainless steel plate에 놓아 촉진전달 실험을 하였다. 먼저 프로필렌만으로 Ag^+ 농도와 분압의 변화에 따른 프로필렌의 투과유속을 측정하여 촉진전달을 조사하였다. 상류측의 압력을 0.5 기압으로 고정하고 하류측의 프로필렌의 분압을 하류측의 diluent gas인 질소의 유량

을 변화시켜 조절하였다. 양쪽 chamber의 기압차가 많이 나지 않도록 조정했다. 상류의 유량은 20cc/min 내외로 맞추고 투과가스+희석가스는 1-20cc/min로 조절했다.

프로필렌과 메탄의 혼합가스의 분리는 같은 방법으로 혼합기체를 가지고 시행했다. 이 계의 dead volume을 고려하여 2 시간후 하류가스의 성분에 변화가 없을 때를 정상상태로 간주하고 gas chromatograph (Gow Mac550)을 사용하여 분석하였다. 본 실험에서 Ag^+ 의 농도는 0.5M, 1M, 2M, 4M로 변화시켰고 분압은 0.1-1.5atm사이에서, 두께는 150 μ m, 300 μ m의 두가지 종류의 고분자막을 사용하였다. 모든 실험은 diffusion cell을 2°C의 항온조에 넣어 humidifying column에서 수화된 기체의 상대습도를 완전히 100%로 유지시켜 액막의 수분증발을 막았다.

IV. 결과 및 검토

IV - 1. 프로필렌의 촉진전달

A. 프로필렌 분압과 Ag 농도에 따른 영향

Diffusion cell의 상류측의 프로필렌 분압을 고정하고 하류측의 분압 P_d 를 변화시키면 그 flux가 변화한다. Flux를 지배하는 두 인자인 ΔP 와 permeability 관점에서 ΔP 가 변화하고 또한 permeabi-

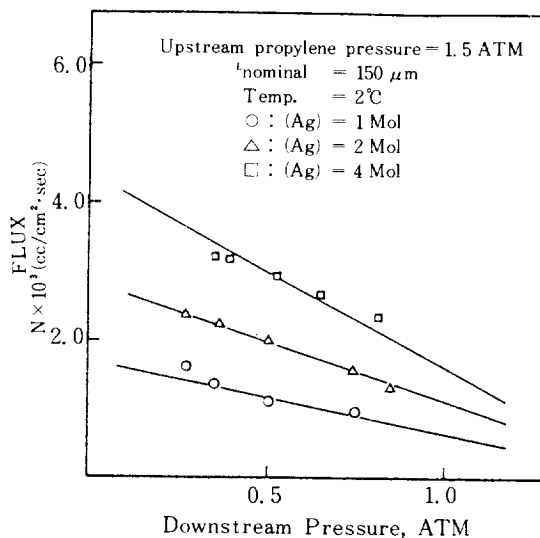


Fig. 2. Effect of downstream propylene partial pressure(P_d) on the propylene flux.

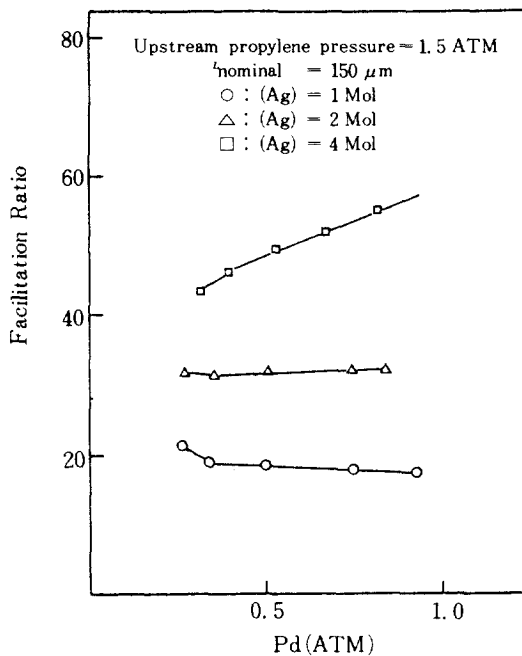


Fig. 3. Effect of downstream propylene partial pressure on the facilitation ratio.

lity를 결정하는 촉진율(facilitation ratio)이 분압에 따라 변화하므로 이 두 효과의 결합에 의해 flux가 변화한다. 또한 액막중 Ag^+ 농도가 증가하면 촉진율이 증가하여 flux가 증가하게 된다. 프로필렌 분압과 Ag^+ 농도의 변화에 따른 프로필렌 flux를 Fig. 2에 나타내었다. 하류측의 분압을 감소하면 ΔP 가 증가하고 촉진율이 증가하므로 이 두 효과의 결합에 의해 flux는 가속적으로 증가하게 되고 이러한 flux증가의 가속은 액막중의 Ag^+ 의 농도가 클수록 촉진율이 커지므로 증가가속이 현저할 것이 예상되나 Fig. 2에서 보면 거의 선형적으로 나타남을 볼 수 있다. Fig. 3에는 하류측 프로필렌 분압과 Ag^+ 농도가 촉진율(facilitation ratio)에 미치는 영향을 보여주고 있다. 여기에서 보면 액막중의 Ag^+ 농도가 1 몰, 2 몰인 경우에는 하류측의 프로필렌 분압이 감소함에 따라 촉진율이 증가하나 그 증가율은 Ag^+ 농도 1 몰보다 2 몰인 경우에는 낮아지고 있으며 4 몰인 경우에는 역으로 촉진율이 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이것은 액막의 Ag^+ 단위몰당 프로필렌과 반응에 참여하여 촉진율 일으키는 능력이 감소함을 의미하는 것이다. Fig. 4에 이러한

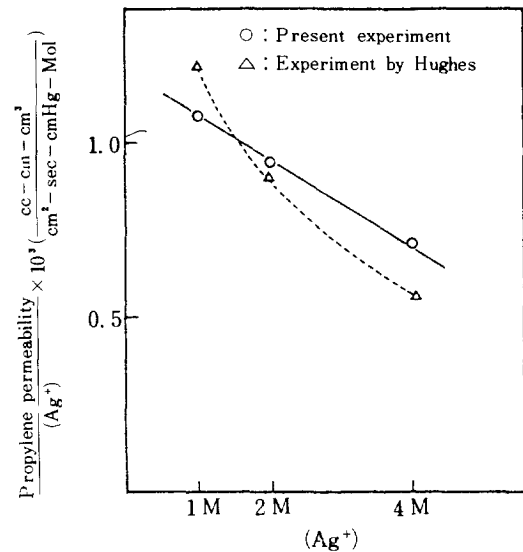


Fig. 4. Specific facilitation ratio vs. Ag^+ concentration.

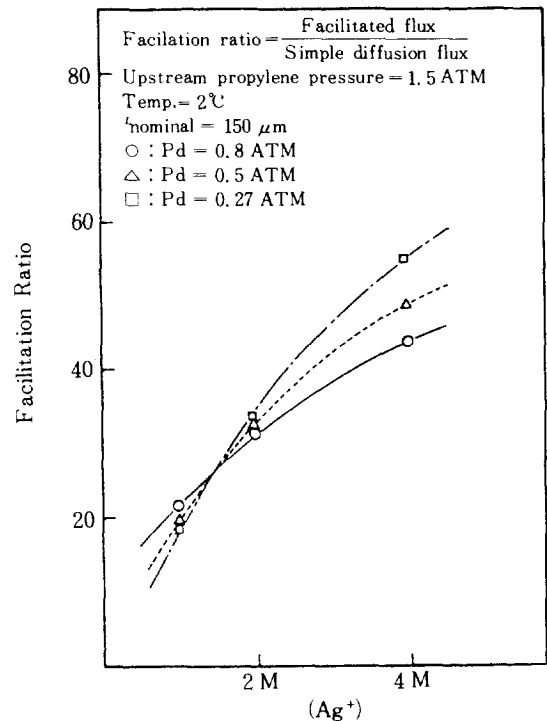


Fig. 5. Facilitation ratio vs. Ag^+ concentration at different downstream partial pressure.

현상을 도시하였다. 또한 Ag^+ 농도가 증가함에 따라 촉진정도가 둔화하는 것을 Fig. 5에서 알 수 있다. 이

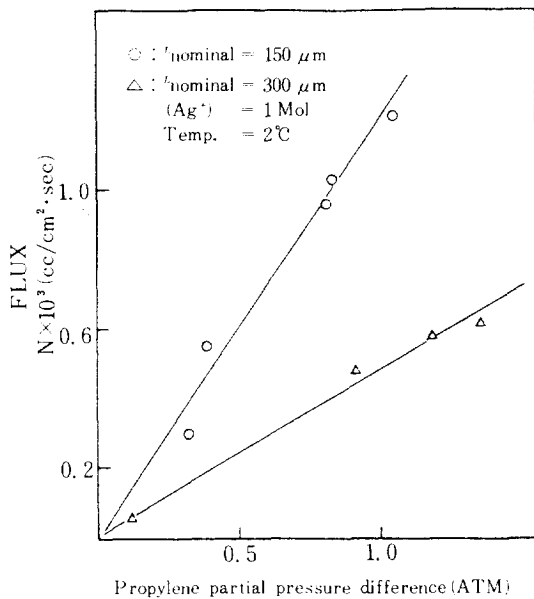


Fig. 6. Effect of membrane thickness on the flux.

러한 현상은 프로필렌의 ΔP 가 증가함에 따라 단위 프로필렌 ΔP 에 대한 액막중의 Ag^+ 이온이 프로필렌과 반응 Ag^+ 프로필렌 complex를 형성하는 능력이 감소하는 포화현상으로 이해할 수 있다. 결론적으로 하류와 상류 사이의 프로필렌의 분압차가 커지면 flux는 증가한다. 증가속도는 $AgNO_3$ 의 농도가 증가 올라감에 따라 둔화된다. Facilitation ratio는 $AgNO_3$ 의 농도에 따라 증가하고 분압차에 크게 영향을 받지 않고 다만 4M의 경우가 분압차가 커질수록 ratio가 감소하는 특이한 결과를 보여준다.

B. 액막의 두께에 따른 영향

만일 프로필렌과 액막중의 Ag^+ 와의 반응이 충분히 빠르지 않고 액막내에서 이 반응이 평형에 도달할 만큼 충분히 두껍지 못하다면 액막내에서 확산이 지배하는 비평형 경계층이 상당한 두께로 형성되기 때문에 막의 두께가 변하면 이에 따라 프로필렌과 Ag^+ 이온과의 반응도 더 평형으로 진행되어 이 반응에 의해 촉진율이 증가하기 때문에 막의 두께가 두배가 된다고 하여 flux가 반으로 감소하지는 않는다. Fig. 6은 milipore filter에 액막을 형성한 후 1장과 2장을 겹쳐 실험하여 그 확산거리를 한배, 두배로 변화시켜 실험한 결과이다. 막의 두께를 두배로 증가시킨 경우 프로필렌의 분압차 ΔP

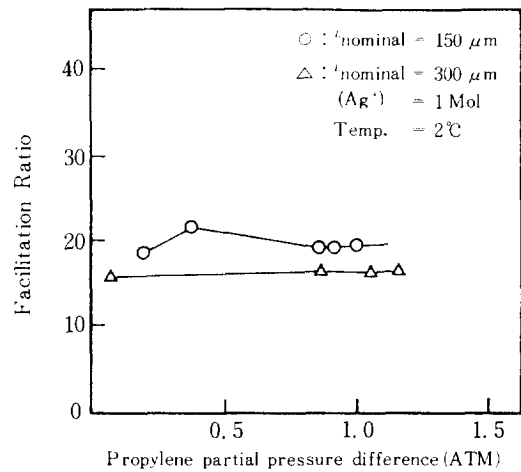


Fig. 7. Effect of membrane thickness on the facilitation ratio.

에 따른 flux의 기울기가 한 장인 경우의 43.3%가 된다. 또한 촉진율을 프로필렌의 분압차 ΔP 에 따라 도시하면 Fig. 7과 같다. 이 경우 촉진율은 액막이 1 장인 경우보다 2 장인 경우 약간 감소한 형태를 보인다. 이 두 현상은 액막을 겹칠 경우 그 경계면의 영향으로 인한 확산 저항이 더해진 결과로 간주하여 액막의 두께를 두배로 한 경우 flux는 반으로 감소하고 촉진율은 거의 변화가 없다고 생각할 수 있다. 이러한 사실로부터 프로필렌과 액막 중의 Ag^+ 의 반응은 아주 빠르고 사용한 막의 두께는 본 촉진전달계 (facilitated transport system)가 평형상한에 도달할 만큼 충분히 두껍다는 것을 알 수 있다. 막의 두께는 facilitation ratio에는 본 실험에서 영향이 작지만 flux면에서 볼 때 얇은 막일수록 유리하다.

IV - 2. 프로필렌 - 메탄의 분리

프로필렌과 메탄은 촉진이 없는 단순확산의 경우 그 투과도의 비율, 즉 분리계수 (selectivity) S 는

$$S = \frac{Q_1^0}{Q_2^0} = \frac{D_1 H_1}{D_2 H_2}$$

여기서 Q_1^0 는 프로필렌의 투과도이며, Q_2^0 는 메탄의 투과도, D_1 은 프로필렌의 확산계수, D_2 는 메탄의 확산계수, H_1 은 프로필렌의 용해도, H_2 는 메탄의 용해도이다. 액막내에 Ag^+ 가 없을 경우 S 의 값은 4.6 (2°C의 경우) 정도이다. 그러나 액막내에 Ag^+ 이

Table 1. Methane/propylene separation through immobilized liquid membrane of Ag^+ solutions.

(Ag^+) 농도	Nominal path length $\text{cm} \times 10^2$	Propylene mole % Raffinate	Content % Permeate	Propylene permeation rate $(\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$	Propylene permeability $(\frac{\text{cc} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}})$	Separation factor S (weight 기준)
1 Mol AgNO_3	1.50	72.2	99.7	1.414×10^{-5}	1.16×10^{-6}	50.6
1 Mol AgNO_3	1.50	62.0	99.5	1.855×10^{-5}	1.097×10^{-6}	54.1
1 Mol AgNO_3	1.50	19.6	97.7	1.327×10^{-5}	1.534×10^{-6}	65.4
2 Mol AgNO_3	1.50	91.5	99.7	2.263×10^{-5}	1.871×10^{-6}	83.2
2 Mol AgNO_3	1.50	77.6	99.7	2.263×10^{-5}	1.872×10^{-6}	80.8
2 Mol AgNO_3	1.50	56.3	98.7	3.17×10^{-5}	2.623×10^{-6}	101.9
1 Mol AgNO_3	3.00	88.76	97.7	0.650×10^{-5}	1.075×10^{-6}	48.5
1 Mol AgNO_3	3.00	72.0	99.5	0.674×10^{-5}	1.115×10^{-6}	61.7
1 Mol AgNO_3	3.00	9.6	85.9	0.646×10^{-5}	1.064×10^{-6}	57.5

온이 carrier로서 존재하여 프로필렌과 선택적으로 결합하여 Ag^+ 프로필렌 complex를 형성, 축진을 일으키게 되면 선택도는 대폭 증가하게 된다. Table 1에 이에 대한 실험결과가 나와 있는데 선택도 S는 Ag^+ 농도가 1 몰인 경우 50-60, 2 몰인 경우가 80-100 범위에 도달함을 알 수 있다. 이러한 분리도에 영향을 주는 것들로는 Ag^+ 농도, 막의 두께, 계의 전압력, 온도등을 들 수 있다.

A. 프로필렌 분압과 Ag 에 따른 영향

Fig. 8은 분리계수 S를 $\text{Log}(\frac{\Delta P_{\text{methane}}}{\Delta P_{\text{propylene}}})$ 을 축으로 하여 Ag^+ 농도에 따라 plot 한 것이다. 위의 값이 감소하면 이에 따라 분리계수가 감소하는 현상을 보이고 있다. 위의 값이 감소하려면 $\Delta P_{\text{methane}}$ 이 감소하던지 $\Delta P_{\text{propylene}}$ 이 증가하여야 한다. 이미 설명한 프로필렌만의 투과실험 결과에서 나타난 바와 같이 $\Delta P_{\text{propylene}}$ 이 증가하게 되면 같은 Ag^+ 농도에서는 축진을 일으킬 수 있는 능력은 감소하게 된다. 즉 $\Delta P_{\text{propylene}}$ 이 증가하면 투과의 driving force인 분압차가 커져 flux는 늘어나게 되지만 분리계수는 감소하게 되어 분리도가 떨어지게 된다고

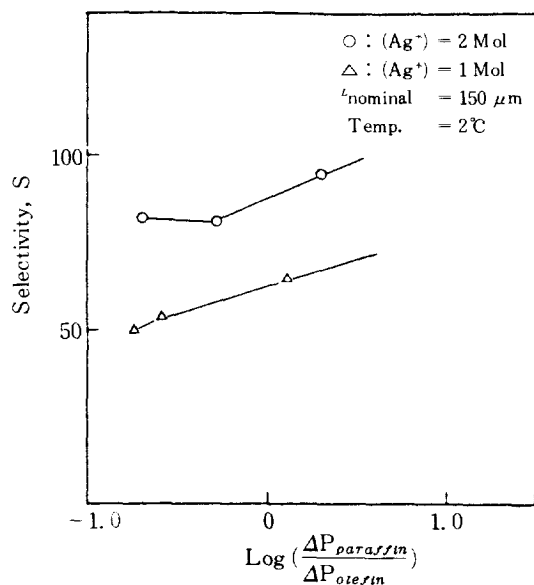
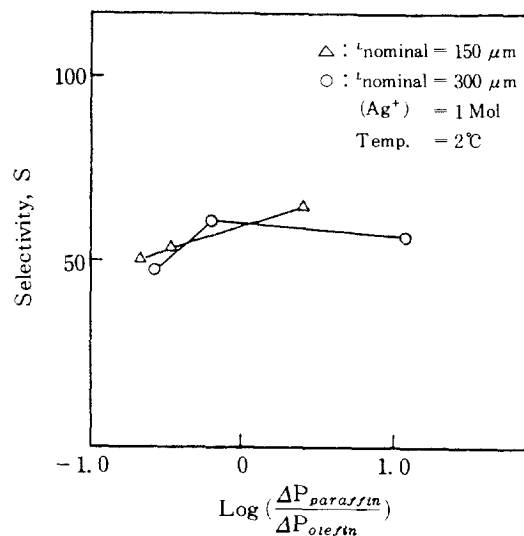
Fig. 8. Effect of Ag on the selectivity.

Fig. 9. Effect of membrane thickness on the selectivity.

볼 수 있다. 또한 Fig. 8에서 Ag^+ 의 농도가 1몰에서 2몰로 변하면 분리계수가 약 30정도 증가한 것을 알 수 있다. Ag^+ 농도가 증가해도 메탄은 carrier인 Ag^+ 이온과 반응을 하지 않아 촉진을 일으키지 못하고 단순확산에 의해서만 전달되므로 Ag^+ 농도가 메탄의 확산계수나 액막의 양쪽계면에서의 메탄의 용해도에 영향을 미치지 않는다고 가정하면 Ag^+ 농도가 증가해도 그 flux는 변함이 없다. 반면에 프로필렌은 Ag^+ 농도가 증가하면 촉진율이 증가하므로 flux는 증가한다. 그 결과 분리계수가 증가하여 분리도가 늘어나게 된다. Ag^+ 농도가 1몰에서 2몰로 2배가 되어도 그 분리계수가 두배가 되지 않는 것은 이미 앞에서 언급한 바와 같이 Ag^+ 단위 몰당 프로필렌이 촉진전달되는 능력이 감소하기 때문이다.

B. 액막의 두께변화에 의한 영향

프로필렌의 투과실험에서 밝힌 바와 같이 막의 두께에 변화가 오더라도 그 촉진율에 변화가 없는 평형한계인 가정이 타당하다면 액막의 두께에 변화를 주어도 프로필렌/메탄의 분리실험에서 프로필렌의 분리계수에 변화가 없을 것으로 예상된다. Fig. 9에서 액막의 두께가 $150\ \mu m$ 이거나 $300\ \mu m$ 이거나 어느 경우에서도 프로필렌/메탄의 분리계수는 50-65 범위에 들어가 변화가 없음을 알 수 있다.

결 론

1. 프로필렌의 분압차가 증가하면 flux는 증가하지만 facilitation ratio는 감소하는 경향을 나타낸다.
2. Carrier인 Ag^+ 농도가 증가하면 flux, facilitation ratio가 증가하고 프로필렌의 메탄에 대한 선택도도 증가하지만 Ag^+ 농도가 증가함에 따라 그 효과는 둔화되어 어떤 포화점에 이른다.
3. 액막의 두께는 flux를 감소시켰지만 facilitation ratio에는 영향을 미치지 않았다.
4. 프로필렌/메탄의 분리에 있어 질산은을 이용

한 촉진전달계에서 50-100 정도의 높은 분리도를 얻었다.

감사의 말

본 실험중 프로필렌을 제공해 준 호남에틸렌 주식회사측에 감사를 표하며, 본 연구에 참고문헌을 제공해 주신 KAIST의 윤창구 박사님게도 감사드립니다.

REFERENCES

1. 장호남: 막 분리 공정, 화학공학, **19**, 439 (1981).
2. 남세중: 액체막을 이용한 새로운 분리방법, 화학공학, **17**, 377 (1979).
3. 박현수, 유재형: 액막법에 의한 분리정제 기술, 화학공학, **20**, 177 (1982).
4. Smith, D.R. et al.: "Carrier-mediated Transport in Synthetic Membranes" in Recent Development in Separation Science **38**, 225 CRC Press, Cleveland (1977).
5. Ward, W.J. and Robb, W.L.: *Science*, **156**, 1481 (1967).
6. Matson, S.L. et al.: *I & E.C. Proc. Res. Dev.*, **16**, 370 (1977).
7. Suchedeo, S.R. and Schultz, J.S.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 103 (1975).
8. Smith, D.R. and Quinn, J.A.: *AIChE J.*, **26**, 112 (1980).
9. Ward, W.J. III: *AIChE J.*, **16**, 405 (1970)
10. LeBlanc, O.H., Ward, W.J., Matson, S.L. and Kimura, S.G.: *J. of Membrane Sci.*, **6**, 339 (1980).
11. Hughes, R.D. et al.: The paper presented at Spring National AIChE meeting, Houston, April 6 1981.