

셀룰로오스 분리막을 통한 순수 이산화탄소 메탄 및 혼합기체의 투과 특성 연구

김 현 준 · 김 홍 일* · 강 용 수** · 홍 석 인

고려대학교 공과대학 화학공학과, *(주)한화 대전공장 연구개발실
**한국과학기술연구원 분리막 연구실
(1995년 5월 26일 접수, 1996년 6월 4일 채택)

The Study of Permeation Characteristics for Pure Carbon Dioxide and Methane, and Gas Mixture in Cellulosic Membrane

Hyun Joon Kim, Hong Il Kim*, Yong Soo Kang**, and Suk In Hong

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Research & Development Office, HANHWA Co., Dae-Jeon 305-156, Korea

**KIST Membrane Separation Lab., Seoul 136-791, Korea

(Received May 26, 1995, Accepted June 4, 1996)

요 약 : Cellulose acetate(CA) 비대칭막, CA 복합막 그리고 cellulose triacetate(CTA) 비대칭막을 통한 순수 이산화탄소 및 메탄의 투과 특성을 측정하여, 투과성능의 운전압력에 대한 영향을 조사하였다. 그리고 이산화탄소와 메탄의 혼합기체($\text{CO}_2/\text{CH}_4=57.6/42.4$)에 대한 투과 특성을 조사하여, 이를 순수 기체의 투과 특성으로부터 얻어진 결과와 비교하였다. 실험은 25~125 psig의 분압과 상온에서 실험하였다. CA 복합막과 CTA 막을 통한 기체의 투과거동은 CA 막의 투과 거동과 비슷하였다. CA 막, CA 복합막 그리고 CTA 막을 통한 순수 이산화탄소의 투과속도는 상부분압이 증가함에 따라 약간 증가하였으며, 반면에 메탄의 경우에는 상부분압에 의존하지 않고 일정하였다. 그러나 혼합기체의 경우 이산화탄소에 의한 가스화 효과와 각 기체의 경쟁효과에 의해 순수 기체와는 다른 투과거동을 보였다. 각각의 분리막의 투과성능을 비교할 때, CTA 막의 분리인자와 투과속도가 CA 막의 값들보다 높은 값을 나타내었으며, CA 복합막의 투과속도가 CA 막의 값보다 높은 값을 가졌다. 그러나 CTA 막의 경우 기계적 강도가 매우 낮았다. 결국 본 연구에 사용된 CA 복합막이 투과 플럭스가 크므로 이산화탄소와 메탄의 분리용 막으로 적합하다고 생각된다.

Abstract: The permeation characteristics were investigated for pure carbon dioxide and methane through asymmetric cellulose acetate(CA) membrane, composite cellulose acetate membrane and asymmetric cellulose triacetate(CTA) membrane. In particular, the effect of operating pressure on the permeation performance was examined. And the permeation behavior for a mixture of carbon dioxide and methane ($\text{CO}_2/\text{CH}_4=57.6/42.4$) was also investigated and compared to the characteristics obtained from pure gases. The experiments were run at the range of partial pressure from 25 to 125 psig, and room temperature. The permeation behaviors of the CA composite and CTA membrane were similar to those of the CA membrane. The permeation rates of pure carbon dioxide for CA, CA composite and CTA membrane were increased slightly with an increase in upstream partial pressure, while in the case of pure methane they were independent of upstream partial pressure. For a binary mixture of carbon dioxide and methane, abnormal permeation behav-

iors were observed due to the plasticization of carbon dioxide and the competition effect of each gas. The separation factor and permeation rate for CTA membrane were found to be higher than those for CA membrane, but the mechanical strength of CTA membrane was very poor. And the permeation rate for CA composite membrane was higher than that for CA membrane. Consequently, it can be said that the CA composite membrane is a strong candidate for the separation of CH_4 and CO_2 .

1. 서 론

정상상태의 조건으로 특정의 한 성분은 통과시키는 반면 다른 성분의 전달을 제한함으로써 기체 혼합물을 분리할 수 있는 분리막 장치는 증류나 용매 추출 등의 기존의 분리공정에 비해 간단하고 에너지 소비가 적다는 장점을 가지고 있다. 최근에는 투과 선택성 고분자를 이용한 기체 분리가 상업적으로도 응용되고 있다. 이러한 막을 이용한 분리공정에서 투과속도와 전달 메카니즘은 구동력의 크기나 막과 투과성 분자 사이의 화학적 성질, 투과물질의 크기나 형태 등에 의해 정해진다. 분리막의 성능은 투과를 촉진 또는 저하시키는 막의 투과조절 능력에 의해 정해지며, 이는 투과도와 투과선택도의 두 가지 항목으로 나타내어진다. 일반적으로 이 두 가지 인자들은 서로 상반된 경향을 나타내어 투과선택도가 높은 경우에는 낮은 투과도를 보이며, 높은 투과도를 갖는 고분자는 낮은 투과선택도를 갖는다. 기체 분리막으로 이용하기 위해서는 뛰어난 열적, 기계적 안정성을 갖는 고분자를 선택하는 것이 필요하며, 기체 분리막의 실용화를 위해 동시에 높은 투과도와 투과선택도를 갖는 분리막을 제조하여야 한다. 이를 위하여 새로운 막재료의 개발이나 분리공정의 개선, 그리고 고분자의 구조와 성능관계에 대한 연구 등이 요구된다.

분리막을 이용한 기체분리는 산소 및 질소부화, 이산화탄소와 메탄의 분리, 탈습, 그리고 수소회수공정 등에 주로 이용되어 왔다.

셀룰로오스는 분리막의 제조가 용이하고, 하이드록실기의 치환도에 따라 투과 특성을 변화시킬 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 특히 cellulose acetate(CA)는 막 소재로 가장 많이 이용되고 있다. Haraya 등[1]은 비대칭성 CA막을 통한 기체 투과의 메카니즘을 이해하기 위해 CA 대칭성 치밀막(symmetric dense membrane)의 투과성질을 연구하였고, 투과도의 온도 의존성 실험으로부터 CH_4 의 투과도가 CO_2 에 비해 온도 의존성이 더욱 크다는 사실을 밝혔다. Lui와 Talbot[2]는 복합용매교환(multi-

ple solvent exchange)기술을 이용한 건조 CA막에서 수축온도, 건조시 사용되는 용매 등을 최종 기공크기와 기공크기 분포를 결정하는 주요인자로 보고 이들 간의 관계성을 연구하였으며, Haraya 등[3]은 비대칭 CA막을 통한 투과실험으로부터, 분리막 제조시 아세톤 증발시간과 실험조건중 온도의 변화에 따른 투과도 변화를 관찰하였다. Sada 등[4]은 CA 대칭성 치밀막과 비대칭성 막을 통한 CO_2 의 투과실험에서 두 형태의 막의 투과도의 압력존성은 비슷함을 밝혔다. 또한 Sada 등[5]은 CA 막을 통한 CH_4/CO_2 혼합기체 분리실험에서 CO_2 가 CA의 acetate기의 움직임을 수월하게 만드는 가소화(plasticization)가 발생하여, CH_4 및 CO_2 의 투과도가 모두 증가한다고 보고하였다.

Cellulose triacetate(CTA)는 셀룰로오스의 하이드록실기가 완전히 아세틸화된 것으로 높은 선택도를 나타내지만 투과도는 떨어진다고 보고 되었다[6]. 더욱 높은 선택도와 투과도에 대한 요구조건은 고무상 물질의 투과도와 유리상 고분자의 선택도를 나타내는 비대칭성 CA-CTA 혼합막에 의해 만족될 수 있다[6]. Cellulose triacetate와 diacetate를 1:1로 조성시킨 혼합막은 주형(casting)된 후 Schell[7]에 의해 제안된 용매교환기술을 적용하여 건조되며, 이러한 방식으로 제조된 막의 CO_2 와 CH_4 에 대한 선택도는 일반적인 CA 비대칭막이나 CTA 비대칭막에 비해 떨어지나, CO_2 의 투과도는 우수하다고 보고하였다. Finken[6]은 같은 화학적 조성을 갖고, 동일한 phase inversion 공정에 의해 제조된 혼합막들에 대한 여러 후처리 과정의 영향을 연구하였다.

Cellulose nitrate(CN)는 가장 먼저 합성막으로 이용되었으나 기계적 강도가 상당히 약하므로 이를 개선하기 위해 꾸준한 노력이 진행되고 있으며, Riely와 Grabowsky[8]는 CA-CN 혼합막을 지지막으로 하고 그 위에 silicon을 코팅한 복합막을 제조하여 산소투과 실험을 수행하였다.

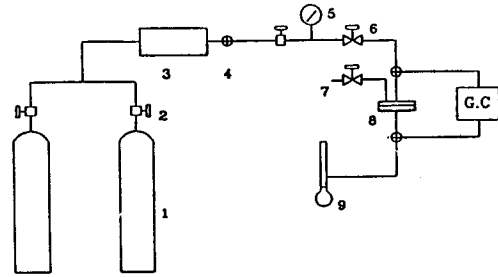
분리막을 이용한 이산화탄소와 메탄의 분리는, 이산화탄소와 메탄이 주성분인 천연가스중, 불순물로

작용하여 천연가스의 순도를 저하시키는 이산화탄소를 분리시키는데 활용할 수 있으며, 바이오가스나 제철소 폐가스로부터의 이산화탄소 분리, enhanced oil recovery 공정에서의 이산화탄소 분리, 폐수의 메탄 발효에 의해 생산되는 메탄의 부화 그리고 지구 온난화의 원인이 되는 대기 중의 이산화탄소 농도의 감소 등에도 이용될 수 있다. 본 연구에서는 막제조가 비교적 쉽고, 기체 분리막으로 많이 이용되고 있는 셀룰로오스 계열(CA, CTA)의 막에 대한 순수 메탄과 이산화탄소의 투과 특성을 조사하고, 또한 혼합 기체 상에서의 투과 특성과 비교함으로써 이산화탄소와 메탄 분리의 기초자료를 제공하고자 하였다. 또한 투과 성능을 향상시키기 위해 미세여과(microfiltration)용 막으로 사용되고 있는 상용 CA-CN 혼합막위에 선택도가 좋은 CA를 스펀코팅하여 복합막을 제조하고, 이 복합막의 기체투과성능을 측정함으로써 투과도와 선택도를 높이고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 장치 및 방법

본 실험에 이용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 순수 CO_2 와 CH_4 는 기체 실린더로부터 조절기로 조절되어 유입된 후, 압력 게이지를 통해 일정한 압력으로 고정된다. 이렇게 유입된 기체는 분리막을 설치한 셀을 통해 상압상태의 아래흐름으로 투과되며, 여기서 투과되어 나온 기체의 양은 유출부의 비누방울유량계(bubble flow meter)를 이용하여 측정하였다. 실험은 25~125psig 범위의 분압에서 수행하였으며, 투과된 기체양의 측정은 정상상태에 도달하도록 충분한 시간이 경과한 후에 수행하였다. 혼합기체의 경우, 우선 일정성분($\text{CO}_2/\text{CH}_4=57.6/42.4\text{vol}\%$)으로 혼합된 기체를 사용하였으며, 투과된 기체의 성분은 Porapak Q로 충전된 기체크로마토그래피(GC 8A Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 운반기체로는 헬륨을 사용하였고, 컬럼의 온도는 60°C 였다. 실험수행 도중 일정 시간간격으로 유입 기체의 조성을 확인하였으며, vent/relief valve를 이용하여 일정 조성을 유지하였다. 투과 셀은 316 스테인레스 스틸 재질의 상용 셀(Cat. No. xx44 04700, Millipore Co. U.S.A.)을 사용하였다. 투과 셀은 입류판(inlet plate)과 출류판(outlet plate)로 구성되어 있으며, 막의 하단부에 막의 파손을 방지하기 위해 다공성 지지판과 여과지를 설



- | | |
|-------------------|------------------------|
| 1. gas cylinder | 6. on/off valve |
| 2. middle valve | 7. residual gas stream |
| 3. mixing chamber | 8. permeation cell |
| 4. sampling port | 9. bubble flow meter |
| 5. pressure gauge | |

Fig. 1. The experimental apparatus for permeability measurement.

치하였다. 또한 셀의 inlet plate와 막 사이에 Viton 재질의 O-링을 끼워 기체의 유출을 방지하였다. 유입된 기체가 투과하는 셀의 유효면적은 13.8cm^2 이었다.

2.2. 분리막의 제조

2.2.1. 비대칭성 cellulose acetate(CA) 막의 제조

막 제조에 사용한 고분자는 cellulose acetate(18, 095-5, Aldrich co., acetyl content 39.8%)이며, 25wt%의 CA 고분자를 아세톤(50wt%)과 포름아마이드(25wt%)에 용해시킨 후, 용액의 기포를 제거하고, 용매 증발을 억제하기 위해 24시간 동안 냉장실에 보관하였다. 막 주형방법은 우선 유리판위에 고분자 용액을 주형하고, 비대칭 막을 형성하기 위하여 40초 동안 대기중에서 용매를 증발시켰다. 이렇게 주형된 막은 겔화시키기 위해 $1\sim 2^\circ\text{C}$ 의 얼음 수조에 1시간 동안 담구어 두었다. 또한 막내에 남아있는 잔존 용매를 완전히 제거하기 위하여 25°C 의 물에서 1시간 동안 막을 세척한 후, 기공의 크기를 조절하기 위하여 85°C 의 물에서 5분간 열처리하였다. 막은 다시 25°C 의 물에서 세척하였으며, $0\sim 5^\circ\text{C}$ 의 에탄올과 n-헥산을 통해 용매교환(solvent exchange)을 한 후, 진공건조하였다. 제조된 막의 두께는 $90\mu\text{m}$ 이었고, SEM 사진으로부터 활성층의 두께는 $2.5\mu\text{m}$ 였다.

2.2.2. 비대칭성 cellulose triacetate(CTA) 막의 제조

막 제조에 사용한 고분자는 cellulose triacetate

(18,100-5, Aldrich co.)이며, 9wt%의 고분자를 3.23:1의 비율을 갖는 1,4-디옥산과 아세톤의 혼합 용매에 용해시킨 후, 기포를 제거하고, 용매증발을 억제하기 위하여 24시간 동안 냉장실에 보관하였다. 막 주형 방법은 CA 비대칭막의 경우와 같으며, 기체 분리 성능을 갖도록 하기 위하여 10분간 용매를 증발시켰다. 이렇게 제조된 막의 겔화, 열처리 및 용매 치환의 순서와 방법은 CA 비대칭막의 경우와 동일하게 하였다. 제조된 막의 두께는 $86\mu\text{m}$ 이었고, 활성층의 두께는 $1.5\mu\text{m}$ 였다.

2.2.3. Cellulose acetate 복합막의 제조

CA(15wt%), 아세톤(60wt%) 및 폼아마이드(25wt%)를 혼합한 고분자 용액을 CA-CN 상용막(평균기공크기: $0.22\mu\text{m}$)에 스펀코팅하고, 청정실내에서 건조한 후 75°C 에서 열처리하였다. 스펀코팅시 회전수는 초기에 2초 동안 600RPM으로 하고, 그후 28초 동안은 2500RPM으로 하였다. 제조된 막의 두께는 $142\mu\text{m}$ 이었고, 활성층의 작용을 하는 대칭성 치밀막의 두께는 $18.3\mu\text{m}$ 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CA 비대칭막에 대한 CO_2 와 CH_4 의 투과 특성

CA 비대칭막에 대한 메탄과 이산화탄소의 순수, 혼합 기체상태에서의 압력차에 따른 투과속도(permeability coefficient/membrane thickness, P/L)를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 순수 기체상태에서는, 이산화탄소의 경우 실험압력범위에서 고압부의 압력이 증가함에 따라 투과속도가 약간 증가하는 반면, 메탄은 그 값이 거의 변하지 않고 일정하게 유지되었다. 대부분의 유리상 고분자 분리막의 경우 투과도가 압력에 따라 일정하게 유지되거나 약간 감소한다. 그런데 본 실험에서 이산화탄소의 투과속도가 고압부 압력에 따라 증가하는 것은 이산화탄소와 고분자간의 상호작용에 의한 막의 가소화 효과(plasticization effect)[9] 때문으로 해석할 수 있다.

일정 조성 ($\text{CO}_2/\text{CH}_4=57.6/42.4$)의 혼합기체를 이용한 실험 결과를 순수 기체의 투과속도들과 비교해 볼 때, 메탄의 경우 순수기체일 때보다 투과속도가 증가하였고, 이산화탄소는 감소하였음을 알 수 있다. 이와 같이 이산화탄소의 투과속도가 감소하는 것은 메탄의 존재로 인해 용해도가 낮아지는 경쟁효과 때

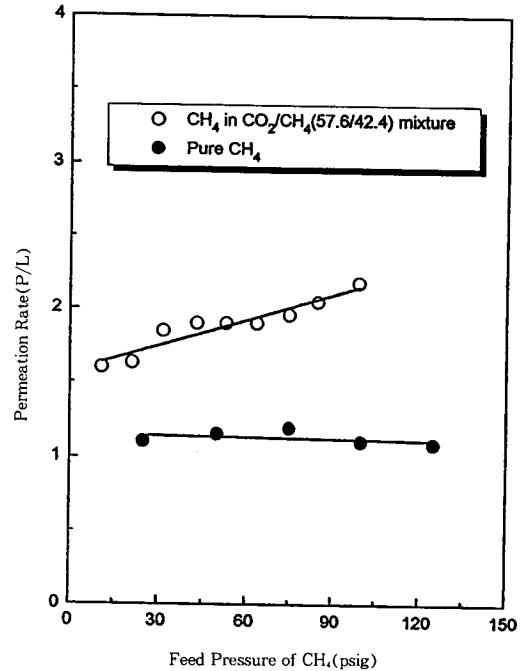


Fig. 2. The comparison of the permeation rates for pure methane with methane in CO_2/CH_4 mixture through asymmetric CA membrane ($\times 10^{-8}\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}$).

문이라고 볼 수 있는데, Chern 등[10]은 polyimide 막을 통한 이산화탄소와 메탄 혼합기체의 투과실험에서 혼합기체의 투과시에 각 기체의 경쟁효과로 인해 순수기체의 투과속도가 보다 낮은 값을 갖는다고 보고하였다. 반면, 메탄은 혼합기체상에서 이산화탄소와의 경쟁효과에 의해 용해도는 감소하지만, 이산화탄소의 가소화 효과로 인해 확산도가 증가하며, 이때 확산도의 증가가 용해도의 감소보다 더 크므로, 확산도와 용해도의 곱인 투과속도는 증가하였다고 볼 수 있다. 두 기체성분(예를 들어 A와 B성분)의 혼합기체의 투과의 경우, A성분과 B성분이 함께 투과함에 따라 A성분이 수착(sorption)될 수 있는 자리에 B성분이 경쟁적으로 수착하게 된다. 따라서 A성분만이 투과할 때와 비교하여 A성분의 농도구배가 작아지고, 결국 혼합기체상에서의 A성분의 투과도는 낮은 값을 가진다. 그러나 B성분과 고분자간의 상호작용이 커서 비교적 낮은 압력에서도 B성분이 고분자의 가소화를 일으킬 경우, 혼합기체상에서의 A성분의 투과도는 순수기체의 값에 비해 높은 값을 가지게

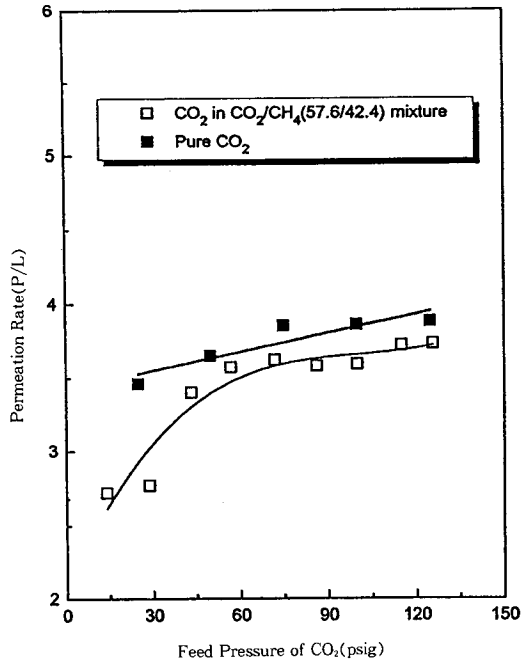


Fig. 3. The comparison of the permeation rates for pure carbon dioxide with carbon dioxide in CO₂/CH₄ mixture through asymmetric CA membrane ($\times 10^{-7} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}$).

된다. 따라서 혼합기체상에서의 각 기체의 투과도는 순수기체의 투과도와 비교하여, 투과기체와 고분자간의 상호작용의 정도, 실험압력 등에 따라 증가하거나 감소한다[11].

순수기체의 투과실험에서 압력이 증가함에 따라 이산화탄소의 투과속도는 증가한 반면 메탄의 투과속도는 일정하므로 Fig. 4에서 두 기체의 투과속도의 비로부터 계산된 이상분리인자는 압력에 따라 점차 증가하지만, 실제 분리인자는 낮은 실험압력에서는 점차 증가하다가 85psig 이후의 이산화탄소 분압에서는 감소하였다. 이와 같이 실제분리인자가 압력에 따라 증가하다가 감소하는 것은, 앞에서 언급한 바와 마찬가지로 혼합기체의 경우, 각각의 기체성분들이 갖는 경쟁효과와 이산화탄소에 의한 가스화 효과가 투과도에 미치는 영향이 조압 압력에 따라 달라지기 때문이라고 설명할 수 있다. 다시 말하면 85psig 이후의 이산화탄소 분압에서, 이산화탄소의 경우 메탄과의 경쟁적인 투과로 인한 투과속도 감소효과와 이산화탄소 자체의 가스화에 의한 투과속도의 증가효과가 서로

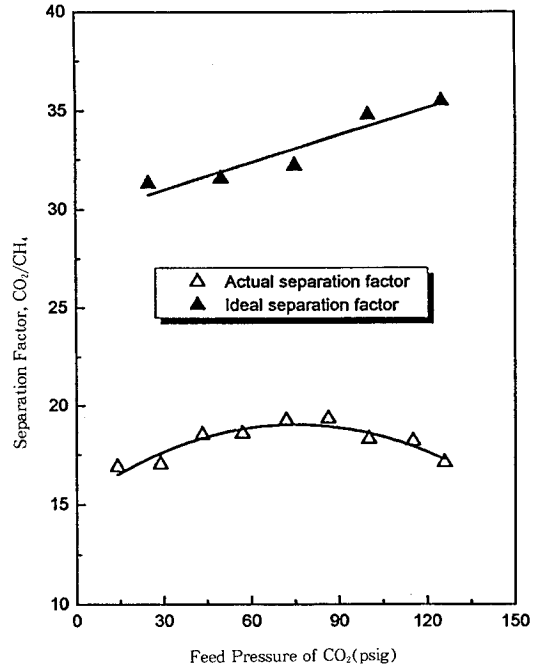


Fig. 4. The effect of pressure on separation factors for pure and mixed gas (CO₂/CH₄=57.6/42.4) through asymmetric CA membrane.

상쇄되어 이산화탄소의 투과속도는 압력에 따라 무관하다고 볼 수 있다. 한편 이산화탄소의 가스화로 인하여 메탄의 투과속도는 압력에 따라 증가하므로 따라서 이들 혼합기체의 실제분리인자가 85psig 이후의 분압에서는 감소하였다고 볼 수 있다.

3. 2. CTA 비대칭막에 대한 CO₂와 CH₄의 투과 특성

CTA 비대칭막은 CA 비대칭막에 비해 높은 분리인자를 갖지만 투과속도가 낮으므로 이 CTA 막의 투과 속도를 향상시키기 위해 고분자 용액중 CTA의 함량을 낮추었으며, 이에 따른 분리인자의 감소를 막기 위해 증발시간을 늘려주었다. 이때 증발시간을 증가시키면 반대로 투과속도가 감소한다. 따라서 본 연구에서는 증발시간과 고분자 함량을 각각 달리하여 실험하였으며, 이때 가장 좋은 분리특성을 보인 CTA 비대칭막은 고분자 함량이 9wt%인 용액으로 주형하고 증발시간을 10분으로 해준 경우였다.

CTA 비대칭막을 통한 순수 기체상태와 혼합 기체 상태에서의 메탄과 이산화탄소의 고압부 압력에 따른 투과속도의 변화를 Fig. 5와 6에 나타내었다. CA 비

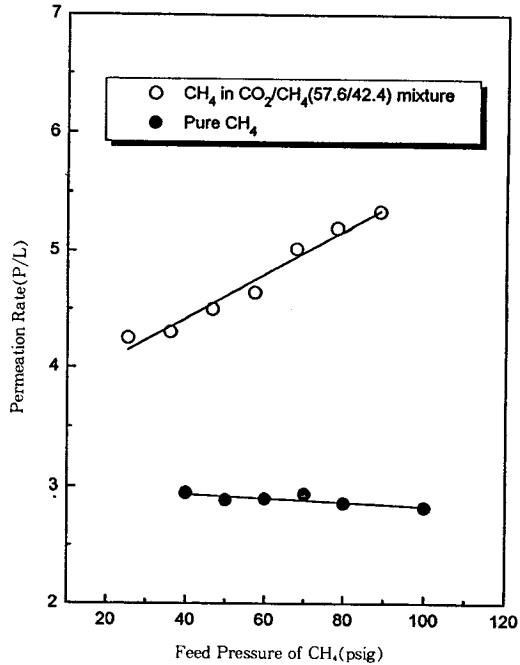


Fig. 5. The comparison of the permeation rates for pure methane with methane in CO₂/CH₄ mixture through asymmetric CTA membrane ($\times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}$).

대칭막과 마찬가지로 혼합기체에서 메탄의 투과속도는 이산화탄소의 가소화 효과에 의해 순수 메탄보다 높은 값을 나타낸다. 그리고 혼합기체에서의 이산화탄소의 투과속도는 메탄의 경쟁 효과로 인해 순수 이산화탄소의 값보다 낮은 값을 나타내었다. 이 결과를 CA 비대칭막의 결과와 비교할 때, 순수기체 및 혼합기체의 투과속도가 모두 CA 비대칭막보다 높은 값을 나타내었다. 이는 CTA 비대칭막의 경우 CA 비대칭막에 비해 고분자 용액중의 고분자 함량이 적고, 표면 활성층의 두께가 얇으며, 그리고 높은 acetyl 함량에 따른 가소화 효과가 그만큼 커졌기 때문이라고 설명할 수 있다.

각 기체의 투과속도로부터 얻어진 이상 분리인자와 실제분리인자를 Fig. 7에 도시하였다. 여기서 실제 분리인자의 경우 전 압력범위에서 CA 비대칭막의 결과에서 보여준 최대점이 존재하지 않았다. 이는 가소화 효과로 인한 메탄 투과속도의 증가가 경쟁 효과로 인한 이산화탄소 투과속도 감소보다 더 크기 때문이라고 설명할 수 있다. 즉, 이산화탄소와 CTA 고분

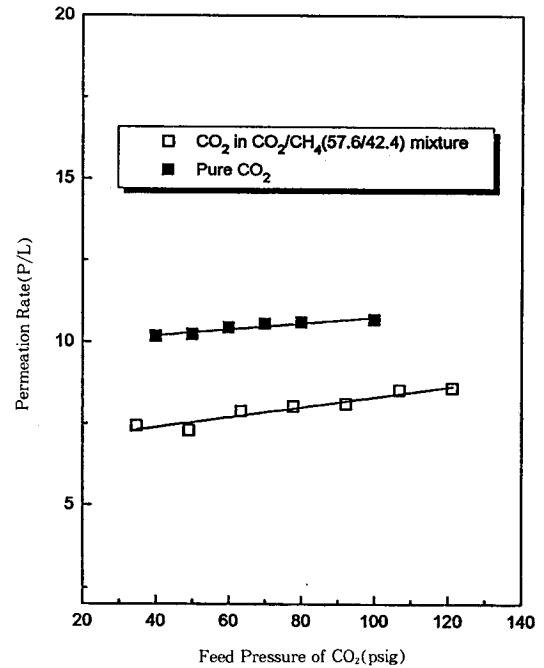


Fig. 6. The comparison of the permeation rates for pure carbon dioxide with carbon dioxide in CO₂/CH₄ mixture through asymmetric CTA membrane ($\times 10^{-7} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}$).

자내의 acetate 기와의 친화성(affinity)이 매우 크므로, 비교적 낮은 압력에서도 이산화탄소에 의한 가소화 효과가 크게 나타났다고 볼 수 있다. 따라서 압력이 증가함에 따라 혼합기체상에서의 메탄의 투과속도 증가율이 이산화탄소의 증가율에 비해 더 크고, 실제 분리인자가 압력에 따라 감소하였다고 해석할 수 있다. CTA 비대칭막의 분리인자 값을 CA 비대칭막의 결과와 비교할 때, 가소화 현상에 의한 순수 이산화탄소의 높은 투과속도 때문에 이상분리인자가 CA 비대칭막에 비해 높은 값을 나타내었으며, 실제분리인자는 CA 비대칭막과 비슷한 값을 나타내었다. 따라서 투과 특성만을 고려할 때 CTA 비대칭막이 CA 비대칭막에 비해 우수한 성능을 보이나, 막의 기계적 강도가 매우 낮으므로 고압에서 공정이 이루어지는 기체 분리막으로는 적합하지 않다고 생각된다.

3.3. CA 복합막에 대한 CO₂와 CH₄의 투과 특성

CA 복합막을 통한 메탄과 이산화탄소의 고압부 압력에 대한 투과속도의 변화를 Fig. 8~9에 나타내

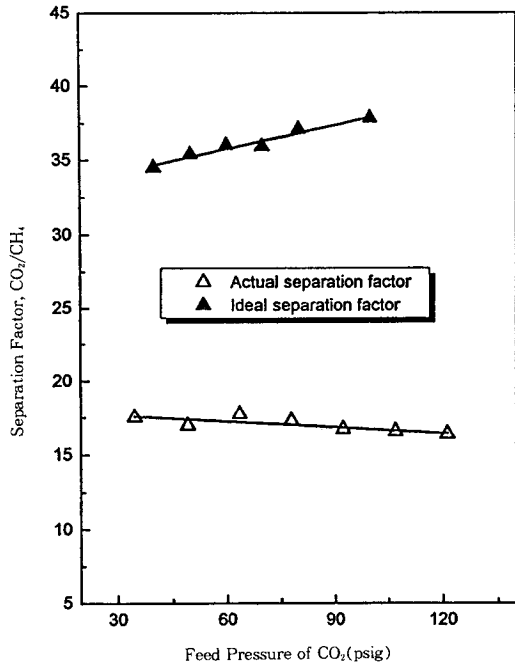


Fig. 7. The effect of pressure on separation factors for pure and mixed gas(CO₂/CH₄=57.6/42.4) through asymmetric CTA membrane).

었다. 메탄의 경우, 순수 기체상태에 비해 혼합 기체 상태에서의 투과속도가 작다는 사실을 알 수 있는데, 이는 본 실험에서 제조된 복합막의 경우 지지층으로 사용된 CA/CN(cellulose acetate-cellulose nitrate) 혼합막내의 CN의 존재로 인해, 순수한 CA막에 비해 이산화탄소와 고분자간의 친화성이 감소하고, 따라서 가소화 현상에 의한 메탄의 투과속도 증가효과보다 이산화탄소와의 경쟁효과에 의한 메탄의 투과속도 감소효과가 더 큰 영향을 나타내기 때문으로 생각된다. 실제로 CN막보다는 CA막에 대한 이산화탄소의 용해도 값이 훨씬 더 큰 값을 가진다[12]. 하지만 혼합 기체상태에서 고압부 압력에 따라 투과속도가 증가하는 경향으로 보아 실험 압력 이상의 고압부에서는 가소화 효과가 커짐에 따라 혼합기체상에서의 메탄의 투과속도가 순수 메탄의 투과속도에 비해 커질 것이라 예상할 수 있다. 이산화탄소의 경우, 혼합 기체상에서의 투과속도가 순수 기체상태에 비해 낮았고, 이는 앞의 CA와 CTA 비대칭막의 결과와 마찬가지로 메탄에 의한 경쟁효과 때문이라고 설명할 수 있다. CA 복합막의 투과속도를 CA와 CTA 비대칭막의 투

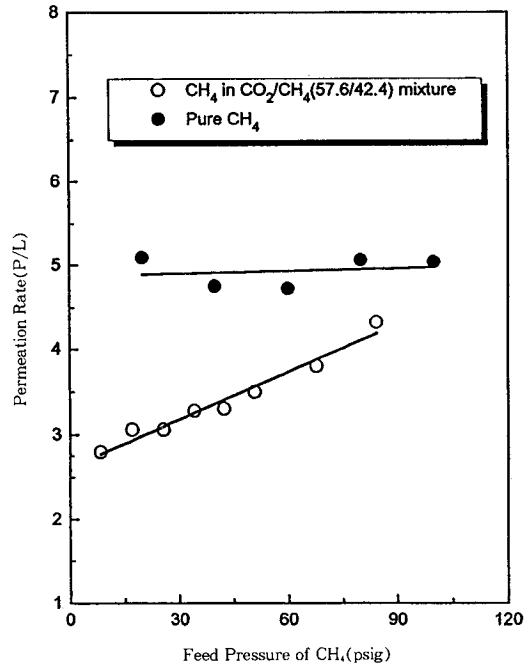


Fig. 8. The comparison of the permeation rates for pure methane with methane in CO₂/CH₄ mixture through CA composite membrane ($\times 10^{-8}$ cm³(STP)/cm² sec cmHg).

과속도와 비교할 때, CA 비대칭막의 투과속도보다는 큰값을 가졌으며, CTA 비대칭막에 비해서는 이산화탄소의 투과속도는 보다 작은 값을 가지나 메탄의 투과속도는 보다 큰 값을 나타내었다. 이는 앞서서도 설명하였듯이 CTA 고분자와 이산화탄소간의 강한 친화성에 기인하는 것이라 볼 수 있다.

CA 복합막에 대한 압력에 따른 이상 분리인자와 실제 분리인자의 변화는 Fig. 10에 나타내었다. CA 비대칭막과 마찬가지로 이상 분리인자는 압력에 따라 점차 증가하며, 실제 분리인자는 저압부에서는 증가하다가 70psig 이후의 이산화탄소 분압에서는 감소 경향을 갖는다. 분리인자는 CA와 CTA 비대칭막에 비해 작은 값을 나타내었다. CA 복합막의 경우, 큰 활성층 두께에도 불구하고 CA 비대칭막에 비해 투과속도는 높고, 분리인자는 낮은 결과를 보였는데, 이는 CA 복합막의 활성층의 고분자 함량이 10wt%로서 매우 작기 때문에 활성층의 구조가 CA 비대칭막에 비해 덜 치밀하기 때문으로 생각할 수 있다. 그리고 CA-CN 지지층의 평균 기공크기는 0.22m로서

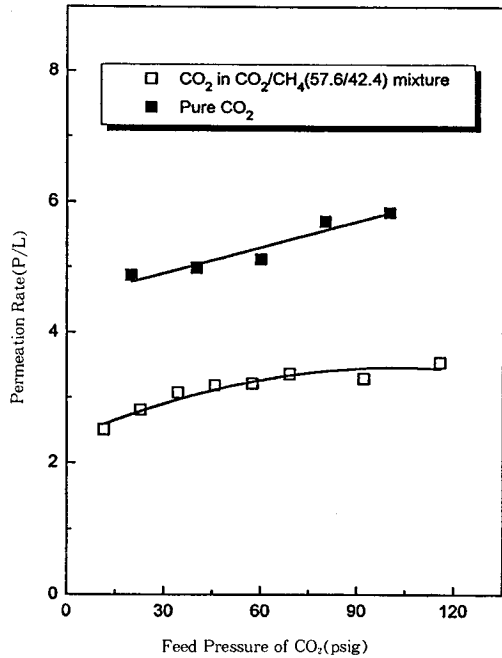


Fig. 9. The comparison of the permeation rates for pure carbon dioxide with carbon dioxide in CO₂/CH₄ mixture through CA composite membrane ($\times 10^{-7} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}$).

기체의 확산에는 거의 영향을 미치지 않을 것이라 볼 수 있으나, 지지층에 의한 영향을 정확히 조사하기 위해서는 CA-CN 혼합막에 대한 투과속도를 계산하고, CA 고분자의 함량이 10wt%인 막을 제조하여 투과실험을 한 후, 각 층의 투과속도와 두께를 고려한 resistance model[13]로 해석해야 할 것이라 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서 제조된 CA 비대칭막, CTA 비대칭막, 그리고 CA 복합막을 통한 이산화탄소와 메탄 순수 기체 및 혼합기체의 투과실험 결과, 메탄의 투과속도는 CA 복합막이 가장 큰 값을 나타내었으며, 이산화탄소의 투과속도 및 분리인자는 CTA 비대칭막이 가장 큰 값을 나타내었다. CA 복합막은 기계적 강도가 좋을 뿐만 아니라, 막 제조시 재현성이 우수하였으며, 투과속도가 높으므로 이산화탄소와 메탄의 분리 용도에 적합하리라 생각된다. 또한 복합막은 순수한

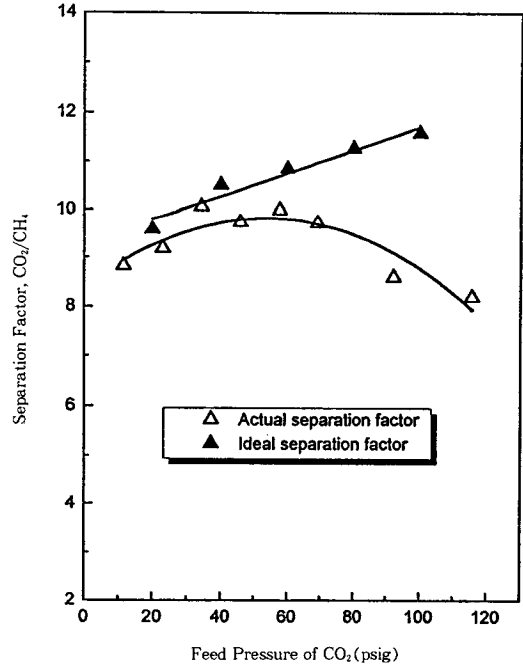


Fig. 10. The effect of pressure on separation factors for pure and mixed gas(CO₂/CH₄=57.6/42.4) through CA composite membrane.

고분자로부터 제조된 비대칭막에 비해 활성층의 두께를 조절하기가 용이하고, 재현성있는 막을 제조할 수 있으며, 활성층과 지지층의 물질을 달리할 수 있으므로 기계적 강도 등의 원하는 특성을 얻기에 바람직하다고 생각된다. CTA 비대칭막의 높은 이산화탄소 투과속도는, CTA의 높은 acetyl 함량 때문에 발생하는 이산화탄소에 의한 강한 가소화 효과에 기인한 것으로 볼 수 있다. 그러나 CTA 비대칭막의 경우 기계적 강도가 낮아 고압조건에서의 기체분리에는 적합하지 않다고 생각된다.

참고문헌

1. K. Haraya, K. Obata, T. Hakuta, and H. Yoshitome, *J. Chem. Eng. of Japan*, **19**, 464 (1986).
2. A. Lui and F. D. F. Talbot, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1809(1988).
3. K. Haraya, K. Obata, T. Hakuta, and H. Yoshitome, *J. Chem. Eng. of Japan*, **19**, 431

- (1986).
4. E. Sada, H. Kumazawa, Y. Yoshino, S. T. Wang, and P. Xu, *J. Polym. Sci. ; Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1035(1988).
 5. E. Sada, H. Kumazawa, Y. Yoshino, S. T. Wang, and P. Xu, *J. Polym. Sci. ; Polym. Phys. Ed.*, **28**, 113(1990).
 6. H. Finken, *ASC. Symp. Ser.*, **269**, 245(1985).
 7. W. J. Schell, *ACS. Div. Fuel Chem.*, **20**, 253 (1975).
 8. R. I. Riely and R. L. Grabowsky, *U. S. Pat.*, **4**, 243701(1981).
 9. R. T. Ksting, *ASC. Symp. Ser.*, **269**, 131-164 (1985).
 10. R. T. Chern, W. J. Koros, B. Yui, H. B. Hopenberg, and V. T. Stanett, *J. Polym. Sci. ; Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1061(1984).
 11. W. J. Koros and R. T. Chern, "Handbook of Separation Process Technology", R. W. Rousseau Ed., Wiley-Interscience, New York, 862 (1987)
 12. 김현준, 고려대학교 대학원 화학공학과 석사학위 논문(1991).
 13. J. M. Henis and M. K. Tripodi, *J. Mem. Sci.*, **8**, 233(1981).