

## 올레핀 촉진수송 분리막용 $AgCF_3SO_3$ 를 활용한 PEBAX-2533/Ag Salt/ $Al(NO_3)_3$ 복합체

김 소 영\* · 강 상 옥\*\*\*,†

\*상명대학교 화학과, \*\*상명대학교 화학에너지공학과

(2020년 12월 21일 접수, 2021년 1월 26일 수정, 2021년 1월 26일 채택)

### PEBAX-2533/Ag Salt/ $Al(NO_3)_3$ Composite Using $AgCF_3SO_3$ for Facilitated Olefin Transport Membrane

Soyoung Kim\* and Sang Wook Kang\*\*\*,†

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

\*\*Department of Chemistry and Energy Engineering, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea

(Received December 21, 2020, Revised January 26, 2021, Accepted January 26, 2021)

**요 약:** 본 연구는 현재 올레핀/파라핀 분리에서 사용되는 극저온 분리법을 대체하기 위한 촉진수송 분리막에 대한 연구이다. 촉진수송 분리 막을 상업화하기 위해서는 비용 절감 또한 매우 중요한 요소이다. 하지만 많은 연구가 이루어지고 있는  $AgBF_4$ 는 상대적으로 고가인 은 염이기 때문에 이를 대체하기 위해 비교적 저렴한  $AgCF_3SO_3$ 를 이용하여 PEBAX-2533/ $AgCF_3SO_3$ / $Al(NO_3)_3$  복합막을 제조하였다. 분리막의 특성은 SEM, FT-IR, RAMAN을 통해 분석되었으며, 이번 연구를 통해 고분자 매트릭스가 장기 안정성에 영향을 준다는 사실을 확인하였다.

**Abstract:** This study was a study on an facilitated transport membrane to replace the cryogenic separation method currently used in olefin/paraffin separation. Cost reduction is also a very important factor to commercialize facilitated transport membranes. However,  $AgBF_4$ , which has been studied a lot, is a relatively expensive silver salt. To replace this, a PEBAX-2533/ $AgCF_3SO_3$ / $Al(NO_3)_3$  composite film was prepared using relatively inexpensive  $AgCF_3SO_3$ . It was analyzed through SEM, FT-IR, and RAMAN. Through this study, it was confirmed that the polymer matrix affects the long-term stability.

**Keywords:** olefin,  $AgCF_3SO_3$ , PEBAX-2533, Ag ion, facilitated transport

#### 1. 서 론

석유산업에서 올레핀/파라핀 분리는 매우 중요한 과정 중 하나이다[1-3]. 현재는 극저온 증류를 올레핀 분리에 이용하고 있다[4]. 증류공정은 혼합물의 끓는점 차이를 이용하지만, 올레핀/파라핀의 경우 매우 비슷한 물리, 화학적 성질을 가지고 있어 분리에 많은 어려움이 있다. 따라서 극저온에서 100번 이상의 증류 과정을 거쳐야 하며 그로 인해 많은 에너지가 소비된다[5]. 이러한 과정은 매우 비효율적이기 때문에 올레핀/파라핀 분리를 위한 여러 연구가 진행되고 있으며, 그중 분리막

방법의 경우 기존 증류법에 비해 분리 비용의 20~30%를 줄일 수 있기 때문에 큰 관심을 받고 있다[6-8].

대표적인 막 분리 방법으로는 은 이온을 이용한 촉진수송 분리막이 있다. 촉진수송은 운반체를 활용함으로써 분리막에서 발생할 수 있는 trade-off 현상을 방지할 수 있기 때문에 많은 연구들이 활발히 진행되고 있다[9]. 은 이온과 올레핀 사이에서는 올레핀의  $\pi$ -전자가 은 이온의 빈 s 오비탈로 이동하고 은의 d 오비탈의 전자가 올레핀으로 back-donation 하면서 가역반응을 하기 때문에 은 이온과의 착물 형성이 가능하다[10,11]. 반면 은 이온은 포화탄화수소인 파라핀과 착물을 형성할 수 없

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

어 올레핀 축진수송의 운반체로 활용이 가능하다[12]. 가장 많이 사용되는 은 염으로는  $\text{AgBF}_4$ 가 있으며[13],  $\text{AgBF}_4$ -cellulose acetate 분리막은 에탄/에틸렌, 프로판/프로필렌 분리 시험에서 선택도 200 이상으로 매우 높은 선택도를 보여주었다[14]. 하지만 은 이온의 경우 환원으로 인한 성능 저하가 나타난다. 은 이온이 환원되면 더 이상 운반체의 역할이 어렵고 은입자가 응집될 경우 interfacial defect이 생길 수도 있다[15]. 이를 해결하기 위한 방법으로 첨가제인  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 사용하는 연구가 진행되었다[16]. PEO/ $\text{AgBF}_4$ / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  복합막의 경우 10일간 선택도 10, 투과도 20 GPU가 유지되었다. 첨가제뿐만 아니라 이미 환원된 은 나노입자의 표면 양극성화시켜 이용한 축진수송 분리막에 대한 연구도 활발히 이루어졌다[17,18].

이러한 은 염을 이용하는 축진수송 분리막은 은의 높은 가격으로 인한 상업화의 어려움을 겪고 있다. 연구에서 자주 사용되는  $\text{AgBF}_4$ 는 다른 은 염에 비해 고가이며, 이러한 단점을 해결하기 위해 이보다 비교적 저렴한  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  등을 사용한 연구도 계속해서 진행되고 있다.  $\text{AgClO}_4$ 를 전구체로 한 PEBAX-5513/ $\text{AgNPs}/\text{TCNQ}$  복합체 분리막 연구가 시도되었고,  $\text{AgNO}_3$ 를 이용한 은 나노입자 제조 및  $\text{NO}_3^-$ 이온 효과 분석이 이루어졌다[19,20].  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ 를 사용한 이전 연구에서는 PVA/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 와 PVP/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  분리막이 제조되었으며, 두 복합막의 경우 각 선택도 12와 5가 관찰되었고, 투과도는 0.3과 0.5 GPU가 약 100시간 이상 유지되었다[21,22]. 이번 연구에서는 저비용 은 염으로서  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ 가 사용되었으며 고분자는 고 투과성 소재로서 공중합체인 PEBAX-2533가 이용되었고, 은 이온의 환원을 방지를 위해  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 이 활용되었다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료 및 시약

이번 실험에서 사용된 고분자 PEBAX-2533는 ARKEMA에서 제공 받았으며, silver trifluoromethanesulfonate ( $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ , 98%), Aluminium nitrate [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ]는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 분리막 지지체로 polysulfone (Toray Chemical Korea Inc.)을 사용하였으며, 사용된 시약은 구매 상태 그대로 사용되었다.

### 2.2. 분리막 제조

PEBAX-2533 고분자를 EtOH :  $\text{H}_2\text{O}/7 : 3$  혼합용매에 녹여 3 wt% 비율로 제조하였다. PEBAX-2533 용액에  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ 를 1 : 3 weight ratio로 첨가하고 약 10분간 교반시켰다.  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ 가 완전히 용해된 PEBAX-2533 용액에  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 은 염 대비 1 : 0.4 mole ratio로 첨가 후 교반시켜 주었다. PEBAX-2533/ $\text{Ag ion}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 은 RK Control Coater (Model 202)을 사용하여 polysulfone 지지체에 코팅되었다. 코팅된 막은 15시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다.

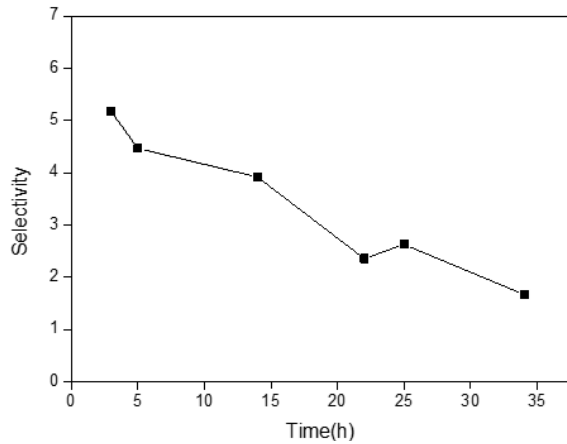
### 2.3 기체 투과 실험

에탄과 에틸렌(50 : 50 vol. %)의 가스 혼합물을 제조된 PEBAX-2533/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  분리막에 투과시켰다. 가스의 흐름은 mass flow controller (MFC)를 통해 조절하였으며 투과도는 bubble flow meter 통해 측정되었다. 선택도는 gas chromatography (GC)를 사용해 측정되었다. 가스 투과는 GPU [ $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ ]로 나타냈다.

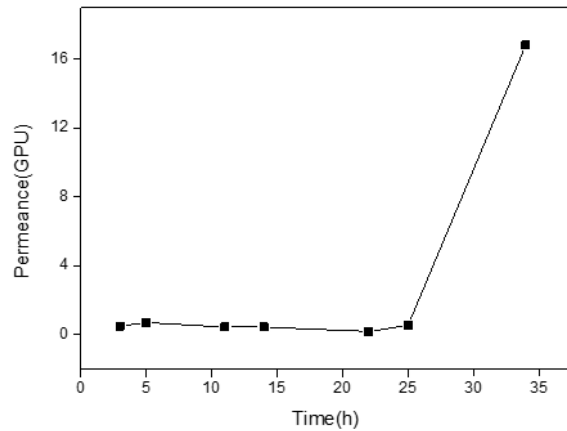
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 에틸렌/에탄 혼합 가스에 대한 분리막의 성능

Figs. 1과 2는 에틸렌/에탄 혼합 가스에 대한 분리막의 선택도와 투과도 성능을 보여준다. 이번 연구에서는 초기 성능이 가장 좋았던 PEBAX-2533/ $\text{Ag ion}$  1/3 weight ratio와  $\text{Ag ion}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  1/0.4 mole ratio의 막으로 진행되었다. 이전  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ 가 사용된 연구인 PVA/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 와 PVP/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  분리막들의 경우 각각 선택도 10, 투과도 0.3 GPU와 선택도 5, 투과도 0.5 GPU로 100시간 이상의 장시간 안정성이 유지되었다. 하지만 PEBAX-2533/ $\text{Ag ion}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  복합막의 초기 선택도는 약 5로 측정되었지만 35시간 안에 선택도 1.6으로 지속적으로 감소하였다. 이는 막 내부의 은 이온이 환원되면서 선택도 감소가 나타난 것으로 생각되었다. 투과도의 경우 초기 약 0.5 GPU가 나타났지만 25시간 이후로 급격히 상승하여 35시간 후 16.8 GPU까지 증가하였다. 25시간 이후로 급격한 투과도의 증가가 나타났다. 이는 환원된 은입자들이 응집되고 응집된 입자들에 의해 막 표면에 interfacial defect 생기기 되면서 올레핀뿐 아니라 파라핀도 함께 커진 pore로 투과되면서 급격히 증가된 것으로 판단되었다.



**Fig. 1.** Mixed gas (ethylene/ethane) selectivities of PEBAX-2533/Ag ion/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> composite membranes.



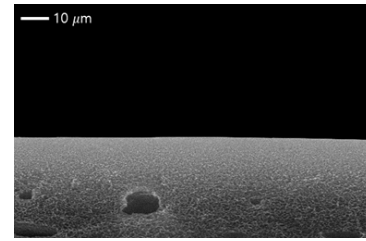
**Fig. 2.** Mixed gas (ethylene/ethane) permeance of PEBAX-2533/Ag ion/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> composite membranes.

### 3.2. SEM 분석

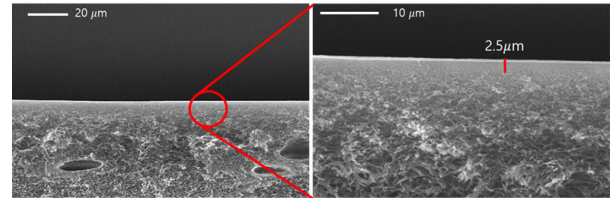
Fig. 3은 neat polysulfone의 구조와 polysulfone 지지체 위에 코팅된 PEBAX-2533/Ag ion/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 복합막의 단면을 나타낸다. 복합막의 선택층은 약 2.5 μm로 확인되었으며 용액이 균일하게 코팅되어 polysulfone 지지체 위에서 selective layer가 일정한 두께를 보이는 것으로 관찰되었다.

### 3.3 FT-IR 분석

PEBAX-2533의 작용기와 은 염, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 사이의 상호작용과 그 변화에 대해 관찰하기 위해 FT-IR를 측정하였다. PEBAX-2533/Ag ion 1/3 weight ratio로 고정하였고, Ag ion/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1/0.4 mole ratio로 고정된 막을 분석하였다. Neat PEBAX-2533의 ether기와 carbonyl기



(a)



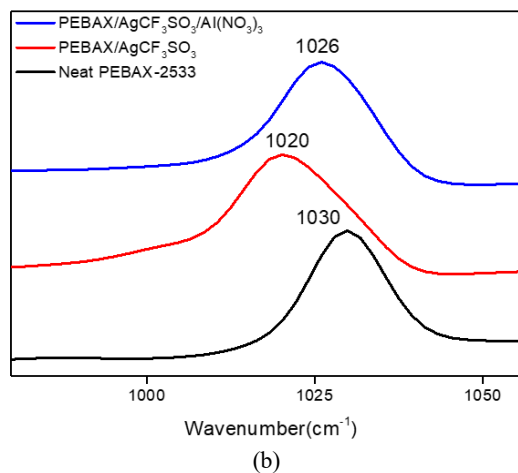
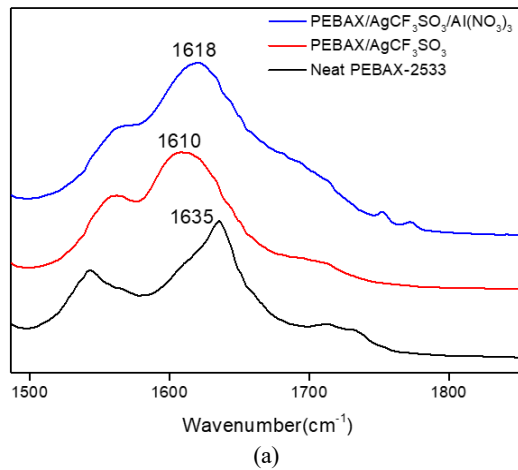
(b)

**Fig. 3.** Scanning electron microscopy (SEM) images of (a) neat polysulfone support and (b) PEBAX-2533/Ag ion/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> composite membranes coated onto polysulfone.

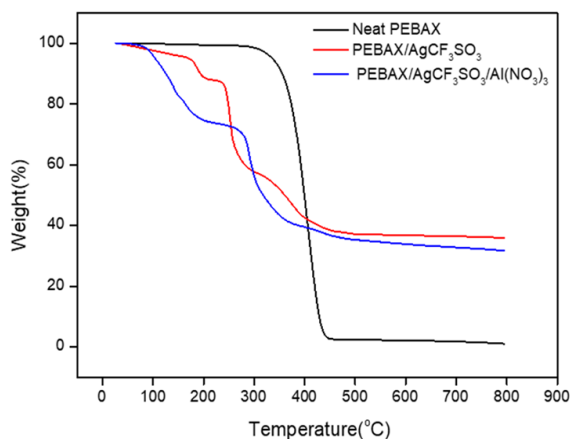
는 각각 1030과 1635 cm<sup>-1</sup>에서 피크가 나타났다. 여기에 AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>를 첨가했을 때 1020과 1610 cm<sup>-1</sup>으로 ether기와 carbonyl의 stretching band가 각각 이동한 것으로 확인되었다. 이는 Ag 이온에 의해 작용기의 산소로부터 전자를 제공해 주면서 상호작용이 발생해 결합의 세기가 약해진 것으로 분석되었다. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 첨가 후에는 1026과 1618 cm<sup>-1</sup>으로 stretching band가 다시 강해진 것을 확인할 수 있다. 이전 연구인 PVA/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와 PVP/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 막은 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 첨가했을 때 peak의 변화가 없었다. 하지만 이번 연구에서는 변화가 나타났는데 이는 비교적 많은 양의 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 첨가되면서 Al<sup>3+</sup>와 Ag<sup>+</sup> 사이에 상호작용 경쟁이 발생하고 응집된 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 Ag<sup>+</sup>를 방해하여 C-O와 C=O 결합이 다시 강해진 것으로 확인되었다. 이로 인해 Ag 이온이 안정화되지 못하고 더 쉽게 환원될 수 있기 때문에, long-term 시험에서 좋은 결과를 얻지 못한 것으로 생각되었다.

### 3.4. TGA 분석

PEBAX-2533/Ag ion/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 막의 열적 안정도를 확인하기 위하여 TGA 측정이 이루어졌다. Neat PEBAX-2533의 경우 약 400도에서 한 번의 열분해가 일어나며 높은 열적 안정도를 보여주었다. 이는 고분자 간의 수소결합으로 인한 현상으로 판단되며, 은 염을 첨가했을 때 Ag 이온이 작용기와 상호작용을 하여 수소결합이 약



**Fig. 4.** FT-IR spectra of neat PEBAX-2533, PEBAX-2533/Ag ion, and PEBAX-2533/Ag ion/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  composite membrane.



**Fig. 5.** Thermogravimetric analysis (TGA) of neat PEBAX-2533, PEBAX-2533/Ag ion, and PEBAX-2533/Ag ion/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  composite membrane.

해져 가소화되어 결과적으로 열적 안정도가 낮아진 것을 확인할 수 있다.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 첨가했을 때, 응집된  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 가 free volume을 증가시키고 interfacial defect 또한 발생시켜 열적 안정도가 더 감소한 것으로 추측되었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 기존에 사용되던  $\text{AgBF}_4$ 보다 저렴한  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ 를 사용함으로써 촉진수송 분리막의 상업화에 기여하고 공중합체인 PEBAX-2533을 사용해 선택도 및 투과도 증가를 위해 진행되었다. PEBAX-2533/Ag ion/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  복합막은 약 35시간 만에 선택도 1로 감소하였으며 16 GPU로 급격한 증가를 보여주어 장기간 안정성이 떨어지는 것으로 확인되었다. SEM 분석결과 polysulfone 지지체 위에 고르게 코팅되었다. FT-IR 결과 많은 양의  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 로 인해 뭉쳐진  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 가 Ag 이온의 작용기 간의 상호작용을 방해해 Ag 이온의 환원을 방지하지 못한 것으로 판단되었다. TGA 분석 결과 또한 Ag 이온과의 상호작용으로 분자 간 수소결합이 깨져 가소화 현상이 나타났으며  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 로 인한 free volume의 증가와 interfacial defect로 열적안정도가 더 감소한 것으로 확인되었다. 이전 연구인 PVA/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 와 PVP/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  막은 장기안정성이 유지된 반면 PEBAX-2533/Ag ion/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  막의 경우 초기 성능을 기준으로 장기안정성 유지가 되지 않는 것으로 분석되었다. 이는 고분자/은 염/알루미늄염 복합체 분리막에서 장시간 안정성을 위해서는 고분자매트릭스의 작용기가 주요한 역할을 하는 것을 판단되었다.

#### 감 사

This work was supported by the Basic Science Research Program (2020R1F1A1048176) through the National Research Foundation of Korea (NRF), funded by the Ministry of Science and ICT.

#### References

1. J. P. Jung, C. H. Park, J. H. Lee, J. T. Park, J. 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).
2. S. Jeong, H. Sohn, and S. W. Kang, “Highly permeable PEBAX-1657 membranes to have long-term stability for facilitated olefin transport”, *Chem. Eng. J.*, **333**, 276 (2018).
  3. H. Nan, C. Zhang, A. Venkatesh, A. J. Rossini, and J. L. Anderson, “Argentation gas chromatography revisited: Separation of light olefin/paraffin mixtures using silver-based ionic liquid stationary phases”, *J. Chromatogr. A*, **1523**, 316 (2017).
  4. A. C. C. Campos, R. A. dos Reis, A. Ortiz, D. Gorri, and I. Ortiz, “A perspective of solutions for membrane instabilities in olefin/paraffin separations: A review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**(31), 10071 (2018).
  5. B. Jiang, H. Dou, B. Wang, Y. Sun, Z. Huang, H. Bi, L. Zhang, and H. Yang, “Silver-based deep eutectic solvents as separation media: Supported liquid membranes for facilitated olefin transport”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**(8), 6873 (2017).
  6. K. Solvik, J. A. Weaver, A. M. Brockway, and J. Schrier, “Entropy-driven molecular separations in 2D-nanoporous materials, with application to high-performance paraffin/olefin membrane separations”, *J. Phys. Chem. C*, **117**(33), 17050 (2013).
  7. W. Qiu, L. Xu, Z. Liu, Y. Liu, P. Arab, M. Brayden, M. Martinez, J. Liu, A. Roy, and W. J. Koros, “Surprising olefin/paraffin separation performance recovery of highly aged carbon molecular sieve hollow fiber membranes by a super-hyperaging treatment”, *J. Membr. Sci.*, **620**, 118701 (2020).
  8. J. Hou, P. Liu, M. Jiang, L. Yu, L. Li, and Z. Tang, “Olefin/paraffin separation through membranes: From mechanisms to critical materials”, *J. Mater. Chem. A*, **7**(41), 23489 (2019).
  9. M. Sakai, Y. Sasaki, T. Tomono, M. Seshimo, and M. Matsukata, “Olefin selective Ag-exchanged X-type zeolite membrane for propylene/propane and ethylene/ethane separation”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**(4), 4145 (2019).
  10. D. J. Safarik and R. B. Eldridge, “Olefin/paraffin separations by reactive absorption: A review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(7), 2571 (1998).
  11. L. C. Tomé, D. Mecerreyes, C. S. Freire, L. P. N. Rebelo, and I. M. Marrucho, “Polymeric ionic liquid membranes containing IL-Ag for ethylene/ethane separation via olefin-facilitated transport”, *J. Mater. Chem. A*, **2**(16), 5631 (2014).
  12. S. J. Kim, J. P. Jung, C. H. Park, and J. H. Kim, “Olefin separation membranes based on PEO/PDMS-g-POEM blends containing AgBF<sub>4</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mixed salts”, *Membr. J.*, **25**(6), 496 (2015).
  13. R. Zarca, A. C. C. Campos, A. Ortiz, D. Gorri, and I. Ortiz, “Comprehensive study on PVDF-HFP/BMIImBF<sub>4</sub>/AgBF<sub>4</sub> membranes for propylene purification”, *J. Membr. Sci.*, **572**, 255 (2019).
  14. J. H. Ryu, H. Lee, Y. J. Kim, Y. S. Kang, and H. S. Kim, “Facilitated olefin transport by reversible olefin coordination to silver ions in a dry cellulose acetate membrane”, *Chem. Eur. J.*, **7**(7), 1525 (2001).
  15. S. Y. Kim, Y. Cho, and S. W. Kang, “Preparation and characterization of PEBAX-5513/AgBF<sub>4</sub>/BMI-MBF<sub>4</sub> membranes for olefin/paraffin separation”, *Polymers*, **12**(7), 1550 (2020).
  16. D. Song, Y. S. Kang, and S. W. Kang, “Highly permeable and stabilized olefin transport membranes based on a poly(ethylene oxide) matrix and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>”, *J. Membr. Sci.*, **474**, 273 (2015).
  17. I. S. Chae, S. W. Kang, and Y. S. Kang, “Olefin separation via charge transfer and dipole formation at the silver nanoparticle-tetracyanoquinoid interface”, *RSC Adv.*, **4**(57), 30156 (2014).
  18. 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).
  19. S. W. Kang, “Fabrication of poly (ethylene oxide)/Ag nanoparticles/p-benzoquinone composite membrane using AgNO<sub>3</sub> precursor for olefin/paraffin separation”, *Membr. J.*, **28**(4), 260 (2018).

20. S. Kim and S. W. Kang, "Preparation of PEBAX-5513/Ag nanoparticles/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane composites for olefin separation and analysis of anions", *Membr. J.*, **29**(5), 246 (2019).
21. Y. S. Park, Y. S. Kang, and S. W. Kang, "Cost-effective facilitated olefin transport membranes consisting of polymer/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> with long-term stability", *J. Membr. Sci.*, **495**, 61 (2015).
22. Y. S. Park and S. W. Kang, "Study on facilitated olefin transport phenomena of poly(vinyl alcohol)/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> electrolyte", *Membr. J.*, **26**(1), 32 (2016).