

기체분리막 성능 측정 및 분석

Performance Measurement and Analysis for Gas Separation Membranes

김기중¹ · 안성진¹ · 유소미¹ · 지원석^{1,2} | Ki Jung Kim¹ · Seong Jin An¹ · Somi Yu¹, Won Seok Chi^{1,2}

¹Department of Polymer Engineering, Graduate School, Chonnam National University,

²School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University,

77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

E-mail: wschi@jnu.ac.kr

1. 서론

전세계적으로 에너지가 매우 중요한 사회에 직면하면서 에너지를 효율적으로 사용/저장/생산할 수 있는 소재 및 공정 개발과 관련한 많은 기술들이 연구되어 왔다. 에너지 소비적인 관점에서 살펴보면 전체 에너지 소비 중에서 산업 분야가 약 30% 정도를 차지하고 있다.¹⁻³ 특히, 산업 분야 중에서 화학 및 고분자공학과 관련된 공정이 많은 에너지 소비를 보여주며 그 중에서도 분리 공정이 전체 산업 분야 중에서 약 50% 정도 되는 에너지 소비량을 차지하고 있다.¹⁻³ 이러한 에너지 소비 경향에 비추면 분리 공정에서 많은 에너지를 효율적으로 사용하였을 때 전체 에너지 소비량에서 큰 절감 효과를 가져올 수 있다.¹⁻³ 예를 들어, 전통적으로 사용되는 증류 및 흡착과 같은 공정은 많은 열에너지가 필수적이기 때문에 에너지를 효율적으로 사용하는데 한계를 보인다. 이를 해결하기 위하여, 분리 공정 중에서 고분자분리막을 사용하는 막분리공정에 관한 연구가 진행되어 왔으며 최근 많은 산업분야에서 이에 대한 관심이 증가하는 추세이다.

일반적으로 기체분리막의 분리 매커니즘에는 두 가지 모델이 적용될 수 있다. 첫번째는 pore-flow model 이다. Pore-flow model은 막 소재 내에 기공을 통하여 내부 압력 차이에 의해 기체 분자가 이동하게 되는 것이다. 두번째는 solution-diffusion model이다. Solution-diffusion model은 밀집된 막을 통하여 기체 분자가 이동하게 되는데, 이때 pore-flow model과 다르게 기공이 없기 때문에 chemical species가 분리막을 투과할 때 각각의 solubility와 diffusivity에 의해서 분리가 된다. 이때 그림 1과 같이 높은 압력 부분의 막소재에 기체 분자가 녹아서 chemical potential(또는 농도) 구배에 낮은 압력을 보이는 부분으로 이동하게 된다. Solution-diffusion model을

Author



김기중

2022
2022-현재

전남대학교 고분자융합소재공학부
전남대학교 고분자공학과
(석사과정)



유소미

2022
2022-현재

전남대학교 고분자융합소재공학부
전남대학교 고분자공학과
(석사과정)



안성진

2022
2022-현재

전남대학교 고분자융합소재공학부
전남대학교 고분자공학과
(석사과정)



지원석

2010
2015
2017

연세대학교 화학공학과(학사)
연세대학교 화학생명공학과 (박사)
University of California, Berkeley
Chemical and Biomolecular
Engineering (Post-Doc.)

2019
2019-현재

Massachusetts Institute of
Technology, Chemical
Engineering (Post-Doc.)
전남대학교 고분자융합소재공학부
조교수

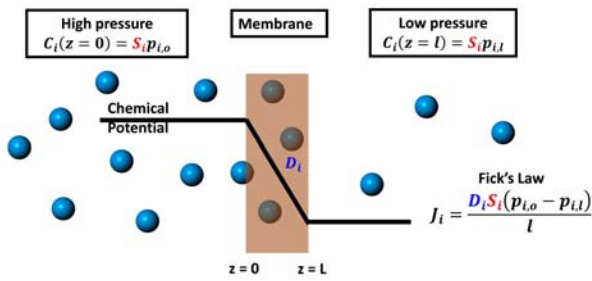


그림 1. 기체분리막을 통하여 기체가 투과되는 매커니즘.

기반으로 하는 분리막 매커니즘에는 두 가지 가정이 적용된다. 첫번째로 막 양쪽에 있는 유체는 막 경계면에서 물질과 평형을 이루게 되며 이때 확산이 속도 제한 단계이다. 두번째는 농도 및 압력 차이가 막내에 용존 투과물의 농도구배로만 표기된다. 이러한 가정을 통하여 이동하는 기체 분자에 Fick's law를 적용하여 막을 투과하는 기체의 flux를 결정할 수 있다.

기체분리막에서 solution-diffusion model을 적용하여 기체 분리 공정에서 중요한 요소인 permeability(투과도; 분리 공정에서 생산량을 나타내는 개념)와 selectivity(선택도; 분리 공정에서 분리 효율을 나타내는 개념)를 결정하고 분석할 수 있는 기술에는 다양한 방법이 있다. 일반적으로 constant volume/variable pressure 또는 constant pressure/variable volume 두 가지로 분류할 수 있는데 본 분석 총설에서는 constant volume/variable pressure를 사용하여 기체 투과 성능을 측정하는 방법에 대해서 살펴볼 예정이다. 또한, permeability에 solution-diffusion model을 적용하여 diffusion coefficient와 solubility coefficient의 효과를 나눠서 분석할 수 있는 time-lag 방법과 pressure decay 시스템에 대해서 살펴볼 것이다.

2. 본론

2.1 기체 투과 성능 측정 방법

Time-lag 기반의 기체 투과 성능 측정 방법은 실험적인 데이터로부터 복잡한 계산없이 쉽게 물질 전달 성능을 평가할 수 있기 때문에 매우 효과적인 평가 방법으로 증명되어 오랫동안 사용되어 왔다. Time-lag 기술은 1920년에 Daynes에 의해서 처음 제안되었다.⁴ Rubber 막을 사용하여 diffusion coefficient의 함수에 따른 time-lag에 대한 값을 계산할 수 있었다.⁴ 이후 Barrer와 Frisch에 의해서 time-lag 평가 기술이 더 발전되어 다공성의 고체, 고분자 또는 금속과 같은 다양한 응용 분야에 적용될 수 있게 되었다.^{5,6} 이러한 time-lag 방법은 transient-state(diffusion coefficient)와 steady-state(permeability) 모두에서 시스템 특성을 측정할 수 있기 때문에 막 또는 다공성 매체의 물질 전달에 관한 분석이 주로 이루어지는 기체분리막

분야에서 많이 사용되고 있다. 특히, time-lag 방법은 물리적인 프로세스에 대해서 간단한 수학적 해석으로 나타낼 수 있는 장점을 보여준다.

일반적인 time-lag 방법은 그림 2와 같은 constant volume/variable pressure 시스템을 사용하여 적용할 수 있다. Constant volume/variable pressure 시스템에서는 처음에 upstream과 downstream을 모두 진공상태로 만들어주어야 한다. (P1과 P2는 각각 upstream과 downstream의 압력을 나타낸다.) 이후에 upstream에 특정 압력을 가지는 기체를 주입하여 가운데 permeation cell에 있는 기체분리막을 압력 차이에 의해 투과하여 steady-state를 유지하는 형태를 만들어주게 된다. 이때, 시스템의 온도는 물(또는 공기) 온도의 제어를 통하여 유지가 가능하도록 해줄 수 있다.

이러한 constant volume/variable pressure 시스템을 통하여 시간에 따른 압력을 기반으로 permeability와 diffusion coefficient를 계산할 수 있다. 그림 3은 downstream의 압력을 시간에 따른

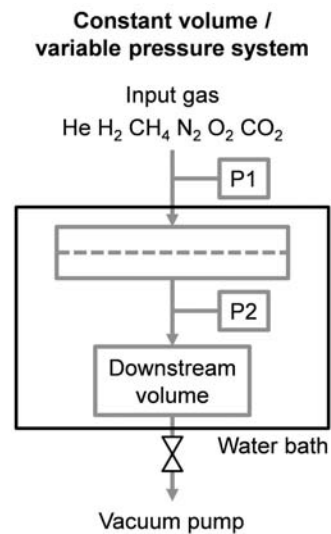


그림 2. Pure gas의 permeability와 diffusion coefficient를 평가할 수 있는 time-lag 기반 constant volume/variable pressure 시스템.

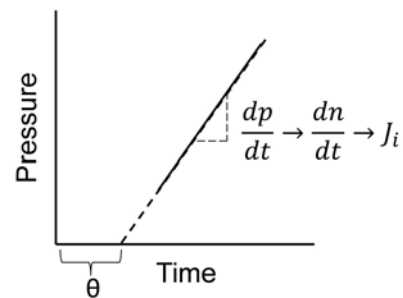


그림 3. Constant volume/variable pressure 시스템으로부터 얻어지는 시간에 따른 downstream 압력 그래프 및 그에 해당하는 flux와 time-lag를 계산하는 방법. 기체의 압력은 기체 몰수로 변환될 수 있으며 시간 변화에 따른 몰수 변화는 flux로 계산될 수 있음. p 는 압력, n 은 몰수, t 는 시간, J_i 는 i 의 flux를 의미함.

함수로 그린 그래프로 steady-state에 해당하는 구간에서 기율기를 통하여 flux를 계산할 수 있고 x절편(시간축)을 통하여 time-lag(θ)을 계산할 수 있다. 기율기를 통하여 얻은 flux를 기반으로 permeability를 얻을 수 있으며, x절편을 통하여 얻은 time-lag를 기반으로 diffusion coefficient를 얻을 수 있다.

우선, 고분자분리막의 permeability는 식 1에 의해서 flux 값으로부터 압력 차이(Δp)와 막 두께(l)를 적용하여 구할 수 있다.

$$P_1 = \frac{J_1 l}{\Delta p} = D_1 S_1 \quad (\text{식 1})$$

또한, 고분자막은 solution-diffusion model에 따라서 permeability가 diffusion coefficient와 solubility coefficient 두가지로 나뉘질 수 있다. Permeability는 그림 3과 같은 그래프의 기율기를 통해서 식1을 기반으로 구하고 diffusion coefficient는 식 2를 통하여 time-lag 및 막 두께(l) 기반으로 구할 수 있다.

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (\text{식 2})$$

그 결과, permeability와 diffusion coefficient를 constant volume/variable pressure 시스템 및 time-lag 방법을 통하여 구하고 solution-diffusion model(식 1)을 추가적으로 적용하면 solubility coefficient를 구할 수 있게 된다.

이를 통하여 얻은 permeability는 기체투과도에 해당하며 고분자막 고유의 투과 성능을 보여주는 요소로 막 두께와 무관하다. Constant volume/variable pressure 시스템에서 다양한 pure gas에 대한 permeability를 구한 후 분리하고 싶은 각 기체 pair에 대해서 permeability로 나뉘주면 ideal selectivity를 계산할 수 있다. 여기서 고분자막을 통하여 기체가 투과하는데 영향을 미치는 요소들은 diffusion coefficient와 solubility coefficient이며 각각 운동학적인(kinetic) 그리고 열역학적인(thermodynamic) 특징을 지니고 있다. 따라서 고분자 소재의 구조를 변형시킬 때 어떤 요소를 고려하는지에 따라 diffusion coefficient와 solubility coefficient에 영향을 줄 수 있으며 최종적으로 permeability 값을 결정할 수 있다.

그림 4는 time-lag 방법을 통하여 얻은 permeability와 selectivity에 대한 그래프이다. 기체분리막 분야에서 자주 보여지는 그래프로 고분자막이 solution-diffusion model에 의해서 물질 전달 성능이 결정이 될 때 permeability와 selectivity가 trade-off 관계에 있다는 것을 보여준다. 이러한 trade-off 관계는 Robeson이 처음 데이터를 확보하여 고분자막의 permeability와 selectivity를 고려했을 때 한계선이

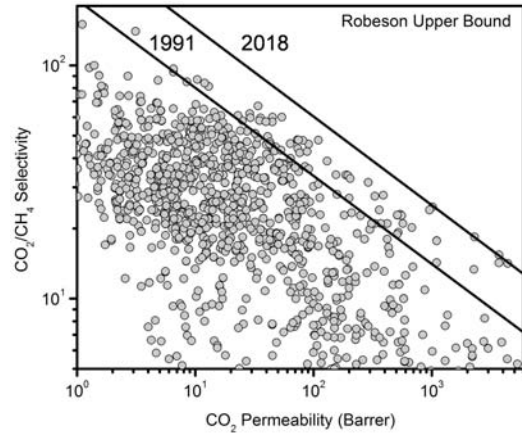


그림 4. 고분자막의 CO₂ permeability에 따른 CO₂/CH₄ selectivity와 그에 해당하는 Robeson upper bound limits (1991, 2008).

존재함을 보여주었다.^{7,8} 이러한 한계선은 1991년에 최초로 제시되었으며 이후 2008년에 다양한 고분자 소재 개발로 인하여 조금 더 상향되었다.^{7,8}

2.2 기체 흡착 성능 측정 방법

기체 투과 성능인 permeability로부터 diffusion coefficient와 solubility coefficient를 구하는 방법은 두 가지가 있다. 첫번째로 time-lag 방법을 사용하여 diffusion coefficient를 구한 다음 solubility coefficient를 구하는 것이고, 두번째로는 sorption isotherm을 이용하여 solubility coefficient를 구한 다음 이를 통하여 diffusion coefficient를 구하는 것이다. 기체 흡착 성능 평가를 통하여 sorption isotherm를 구하는 방법은 그림 5와

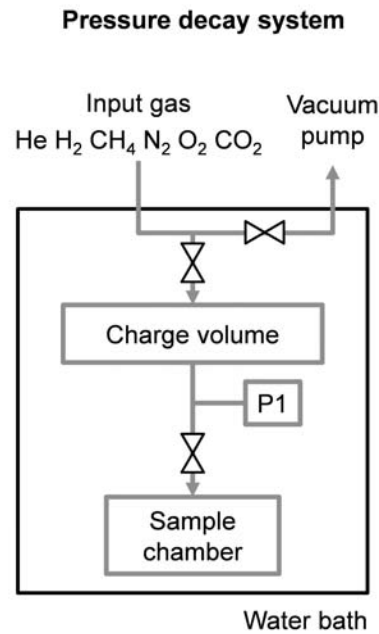


그림 5. 기체 흡착 성능을 측정하기 위한 pressure decay 시스템.

같은 pressure decay 시스템을 통하여 다양한 압력(특히, 높은 압력) 및 온도에서 분석이 가능하다.

그림 5의 sample chamber에 샘플을 넣어준 이후 pressure decay 시스템을 진공 상태로 유지하여 기체 투과 실험과 유사하게 전처리 과정을 진행한다. 이후 charge volume에 특정 압력의 기체를 넣어주고 sample chamber를 고립시켜 흡착된 기체의 몰수를 계산할 수 있는 평형상태에 도달할 때까지 압력을 관찰하여 기체 흡착 분석 실험을 진행할 수 있다. 최종적으로 sorption isotherm을 구하고 식 3을 이용하면 solubility coefficient를 계산할 수 있다. 식 3에서 C 는 고분자에 흡착된 기체의 농도($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$), p 는 equilibrium pressure(atm)을 나타낸다.

$$S_i = \frac{C}{p} \quad (\text{식 3})$$

기체분리막의 기체 흡착 성능을 이야기할 때 주로 식4의 dual-mode sorption isotherm을 나타낸다. Dual-mode sorption isotherm은 non-equilibrium한 glassy polymer에 대해서 주로 적용할 수 있다. 식4에서 k_D 는 Henry's constant($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$), C'_H 는 Langmuir sorption capacity($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$), b 는 Langmuir affinity constant($1/\text{atm}$)을 나타낸다.

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (\text{식 4})$$

Glassy polymer에 적용되는 dual-mode sorption isotherm과 관련해서 두가지 형태가 존재하게 된다. 첫번째는 기체 분자가 bulk polymer matrix에 녹아져 있을 때 Henry's law를 적용할 수 있으며, 두번째는 기체 분자가 excess free volume void 표면에 흡착되어 있는 경우 Langmuir model를 적용할 수 있다. 결국, glassy polymer는 non-equilibrium 특징을 보이기 때문에 단순 하나의 흡착 형태가 아닌 dual-mode 흡착 그래프의 경향을 보이게 된다. 그 결과, 그림 6처럼 Henry's law를 따르는 직선 형태(점선)의 그래프와 Langmuir model를 따르는 곡선 형태(점선)의 그래프가 합쳐진 dual-mode 형태(실선)의 그래프를 나타내게 된다. 이러한 pressure decay 시스템에서 구한 dual-mode sorption isotherm을 통하여 계산된 solubility coefficient를 기반으로 기체 투과 실험에 따라 얻은 permeability를 적용하면 time-lag 방법과는 다르게 diffusion coefficient 값을 유추할 수 있다.

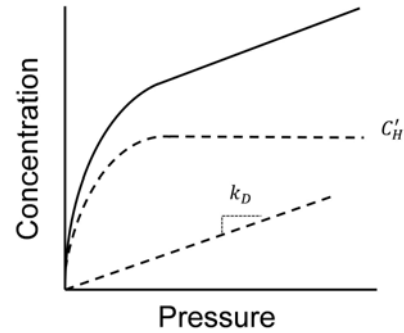


그림 6. Pressure decay 시스템에서 얻어지는 기체의 압력에 따른 농도의 그래프.

3. 결론

본 분석 총설을 통하여 기체분리막 성능에서 중요한 요소인 pure gas의 permeability와 ideal selectivity를 측정할 수 있는 방법에 대해서 전반적으로 살펴보았다. 특히, permeability를 구성하는 diffusion coefficient와 solubility coefficient를 결정할 수 있는 두 가지 분석 방법을 확인해보았다. 첫번째로는 기체 투과 실험을 통하여 time-lag 방법을 적용하면 permeability와 diffusion coefficient를 구할 수 있으며 이를 통하여 solubility coefficient를 예측할 수 있었다. 두번째로는 pressure decay 시스템으로 기체 흡착 분석을 진행하여 얻은 dual-mode sorption isotherm을 기반으로 solubility coefficient를 결정하고 기존에 얻은 permeability와 함께 diffusion coefficient를 유추할 수 있었다. 본 분석은 기체분리막 성능 평가와 관련한 기본적인 방법으로, 이를 통해 고분자막소재의 기체 투과 및 흡착 분야에 활용이 가능하다.

참고문헌

1. D. S. Sholl and R. P. Lively, *Nature*, **532**, 435 (2016).
2. Q. Qian, P. A. Asinger, M. J. Lee, G. Han, K. M. Rodriguez, S. Lin, F. M. Benedetti, A. X. Wu, W. S. Chi, and Z. P. Smith, *Chem. Rev.*, **120**, 8161 (2020).
3. M. Galizia, W. S. Chi, Z. P. Smith, T. C. Merkel, R. W. Baker, and B. D. Freeman, *Macromolecules*, **50**, 7809 (2017).
4. H. A. Daynes, *Proc. Roy. Soc.*, **A97**, 286 (1920).
5. R. Barrer and E. K. Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 628 (1939).
6. H. L. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **61**, 93 (1957).
7. L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
8. L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).