

고정화 액막(BMIBF₄/PVDF)에 의한 디플루오로-클로로메탄과 헥사플루오로프로필렌의 청정분리

최평호¹ · 김철웅¹ · 김범식¹ · 이정민¹ · 구기갑²

¹ (우)305-343 한국화학연구원 응용화학연구부, 대전시 유성구 장동 100

² (우)121-724 서강대학교 화학공학과, 서울시 마포구 신수동 1번지

(접수일자 : 2003. 10. 20 / 채택일자 : 2003. 11. 20)

Clean Separation of Difluoromonochloromethane(R22)/Hexafluoropropylene(HFP) by Using Liquid-Supported Membrane(BMIBF₄/PVDF)

Pyoung-Ho Choi¹, Chul-Ung Kim¹, Beom-Sik Kim¹, Jung-Min Lee¹, and Kee-Kahb Koo²

¹ Applied Chemical Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT), Taejon 305-345, Korea

² Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-724, Korea

요 약

온도(0 to 30°C)와 압력(4 bar까지)의 함수로서 이온성액체인 buthylmethylimidazolium tetrafluoride (BMIBF₄)에 관한 디플루오로클로로메탄(CHClF₂, R22)과 헥사플루오로프로필렌(C₃F₆, HFP) 가스의 용해도 실험을 실시하였는데, R22가스의 용해도는 온도가 낮거나, 압력이 증가할수록 거의 선형적으로 증가한 반면, HFP 가스는 거의 용해도를 나타내지 않았다. 이어서 이 이온성액체를 고분자지지체인 polyvinylidene-fluoride(PVDF)에 함침량을 달리하여 액막을 제조하였으며, 일정한 압력(3 atm)에서 가스분리막 장치를 사용하여 액막의 이온성액체 함침량 변화와 조업온도의 함수로 R22, HFP 및 N₂ 가스의 투과특성 실험을 실시하였다. 실험결과, R22의 투과도는 주로 이온성액체의 함침량에 의존하여 급격히 증가하였으며, HFP 및 N₂의 투과도는 거의 0에 가까운 매우 낮은 값을 나타내었다. 또한 R22의 확산계수 및 용해도계수는 조업온도가 낮거나 액막에서 이온성액체의 함침량에 비례하여 증가하였다. 결과적으로 R22에 관한 HFP가스의 선택도는 조업온도와 액막의 이온성액체 함침량에 의존하여 10-45배 정도까지 매우 높은 값을 나타내었다.

주제어 : 디플루오로클로로메탄, 헥사플루오로프로필렌, 이온성액체, 액막

ABSTRACT: In order to develop a clean technology by liquid-supported membrane of ionic liquid/PVDF, the solubility of R22 and HFP gases using BMIBF₄ as ionic liquid were measured at temperatures from 0 to 30°C, at total pressures up to 4 bars. The solubility of R22 in this ionic liquid was shown a

rapid increasing tendency with increases of pressure and decreases of temperature, respectively, whereas the solubility of HFP was showed only a little in the same conditions. Based on these results, liquid-supported membranes of ionic liquid/PVDF were prepared by variables of the deposition amount of ionic liquid in polymer matrix, PVDF and were applied to the separation of fluoro-gases(R22, HFP) including N₂ gas. The permeability of R22 was rapidly increased by depending on the deposition amounts of ionic liquid, whereas both of HFP and N₂ were just showed so little. Especially, the diffusivity coefficient and solubility parameter of R22 were increased by lower operating temperatures and increased deposition amount of ionic liquid in liquid membrane. In conclusion, the selectivity of R22 against HFP was changed to 10-45 times depending on both of operating temperatures and the deposition amount of ionic liquid in BMIBF₄/PVDF liquid membrane.

keywords : Difluoromonochloromethane, Hexafluoropropylene, Ionic liquid, Liquid-supported membrane

1. 서론

불소를 포함한 합불소가스는 불소자체의 독특한 특성으로 인하여 타 화합물에서 찾아보기 힘든 화학적 안정성, 용융에 적합한 물리적 및 전기적 특성을 보유하고 있어 화학 산업을 비롯하여 반도체산업, 전자산업, 자동차산업 등에서 그 수요가 계속적으로 증가하는 추세에 있다[1]. 이러한 합불소가스는 그 자체로 냉매 등에 사용되는 있지만, 열분해 및 촉매반응을 거쳐 불소계 폴리머를 합성하는 원료인 2중결합을 가진 모노머로 제조되어 사용하고 있다[2, 3]. 그러나 이러한 열분해와 촉매반응은 원하는 생성물을 비롯하여 다양한 부산물이 동반되며, 따라서 이를 각각의 성분으로 분리 정제해야 한다. 현재까지 일반적으로 알려진 분리방법은 각 성분의 비점 차에 의해 분리하는 증류방법과 용매를 사용하여 선택적으로 원하는 성분을 흡수하는 흡수법이 있는데, 전자의 증류방법은 통상 수십단의 증류단을 포함한 증류탑과 부속장치로 구성되어 장치비 및 설치비가 과다하고 운전시 에너지가 다소비한 공정으로 알려져 있으며, 후자의 흡수법은 용매의 사용 및 회수 재사용에 따른 대기로의 용매 노출 및 손실에 따른 환경오염을 피할 수 없다.

본 연구는 디플루오로클로로메탄(CH₂ClCF₂, R22)을 사용하여 불소계 수지를 합성하는 주 모노머인 테트라플루오로에틸렌(CF₂CF₂, TFE)과 헥사플루오로에틸렌(C₃F₆, HFP)를 얻기 위한 연구의 일환으로 수행되었으며, 기 수행한 R22열분해 공정에 따르면 R22의 전환율은 합성조건에 의존하여 50-80%정도로 원하는

생성물인 TFE 및 HFP의 선택도는 각각 80-95%, 3-10% 정도를 나타내었으며, C₄F₈을 비롯한 다양한 부산물이 생성되었다[2-5]. 따라서 열분해 반응 후 원하는 TFE 및 HFP를 고순도로 얻기 위해 연속적인 증류공정을 거쳐 각 생성물을 분리해야하는데, 이러한 분리단계에는 R22로부터 HFP의 분리하는 단계가 반드시 동반되게 된다. 그러나 R22/HFP의 혼합 조성비가 약 83% : 17%에서 통상의 증류방법으로는 분리가 어려운 공비혼합물을 형성하기 때문에 증류공정에 이어 메탄올 등의 극성이 강한 용매를 사용하여 R22를 선택적으로 흡수시켜 R22와 HFP를 분리하는 흡수방법을 추가로 적용하고 있다. 그러나 이러한 용매는 휘발성이 매우 강해 취급이 어렵고 분리 과정에서 대기로의 노출에 의한 환경 오염을 야기하는 문제점을 갖고 있다.

최근 들어 환경에 대한 관심이 높아지면서 이러한 문제점을 해결하기 위한 하나의 방안으로 분리하고자 하는 가스에 투과특성과 선택성이 우수하며, 비점이 높은 비활성의 용매를 사용하여 고분자 지지체내에 고정화시킨 형태인 액막을 제조한 후가스분리에 적용하는 연구가 이루어지고 있는데, 아직까지 특정기체의 분리에 적합한 액막을 제조하기가 어려우며, 분리성능이 너무 낮거나. 조업 조건에서 장시간 사용시 막의 안정성이 저하되는 등 여러 문제점을 야기하고 있다[6]. 특히, 본 연구에서 분리하고자 하는 대상 물질인 R22와 HFP 같은 불소가스는 지체체로 사용할 고분자와의 상용성이 적으며, 분리에 적합한 우수한 투과특성과 선택성을 갖는 고비점의 불활성인 액체는 거의 알려져 있지 않고 있다.

본 연구에서는 불소기를 함유한 액체로 비점이 높으며 고온에서도 열안정성이 우수한 것으로 알려진 이온성액체(ionic liquid)를 함유한 액막을 고려하였는데, 이러한 이온성액체는 기존의 휘발성 유기용매들을 대체할 수 있는 환경친화적인 새로운 개념의 용매로 알려져 액체/액체 추출을 비롯하여 각종 정제 및 분리공정, 유기합성 반응 등에 적용이 이루어지고 있으며, 최근들어 많은 관심을 갖고 연구가 이루어지고 있다[7]. 본 연구에서 사용한 이온성액체는 고체상태인 4가 암모늄 염(quaternary ammonium salt)을 양이온으로 하고, 여기에 BF₄⁻를 음이온으로 결합시킨 이미다졸리움계 이온성액체로서, 상온에서 액체상태로 존재하는 구조를 가지고 있다. 특히, 이러한 이온성액체는 불소기를 함유하고 있으며, 300℃정도의 고온에서도 액상으로 존재하기 때문에 불소계 폴리머인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)의 고분자 지지체와도 상용성이 우수해 함유한 형태로 안정한 액막을 제조할 수 특징을 가지고 있다[8].

따라서 본 연구는 환경친화적으로 R22/HFP 혼합물을 분리하기 위해 이온성액체로 BMIBF₄를 사용하여 온도와 압력에 따른 R22 및 HFP의 용해도 실험을 실시하였으며, 이러한 실험결과를 기초로 불소계 폴리머인 PVDF의 지지체에 이 이온성액체를 균일하게 함유한 형태의 액막을 제조하여 막 투과실험을 실시하였다.

2. 실험

2.1. 재료

실험에 사용한 이온성액체인 BMIBF₄ (buthylmethylimidazolium tetrafluoride)는 국내 씨트리사의 제품을 사용하였으며, 지지체 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, 미국 Elf Atochem사의 Kynar 500 제품)를 사용하였다. 또한 막제조시 사용한 용매는 n-methyl-2-pyrrolidione(NMP, Junsei Chemical사, 99%)였다.

2.2. 가스의 용해도 측정

가스의 용해도 측정은 용매의 비점이 상대적으

로 높은 경우에 적용하는 압력강하(pressure-drop)방법에 의해 실시하였는데[9], 사용한 용액인 이온성액체에 흡수되는 가스량은 일정한 온도와 압력하에서 연속적으로 기록할 수 있는 가스조절기(buchi pressflow gas controller, 스위스 Buchi사, bpc 6010 모델)를 컴퓨터와 연결하여 측정하였다. 측정방법은 교반기와 재킷이 설치된 250 ml 용량의 용해도 측정 장치(고압 압력 cell)에 100 ml의 이온성액체를 채우고, 계속하여 500 rpm 정도로 강력한 교반을 유지하면서 고 진공을 걸어 측정 셀 및 용매 내에 포함된 공기 및 용존산소 등을 모두 제거한 후, 이어서 측정하고 자 하는 일정한 온도로 유지하고, 교반을 멈추고 측정 가스를 셀 내의 용매위의 일정한 압력으로 채운 후, 다시 강력한 교반을 시작하면서 시간에 따른 용매내로 흡수되는 가스의 양을 측정하였다. 통상 흡수가 일어나는 가스는 시간에 따라 흡수되다가 더 이상 흡수가 일어나지 않을 때, 즉 평형상태에 도달하게 되는데 이때까지의 주입된 양을 평형흡수량으로 정하였다.

2.3. 막의 제조

지지형 액막은 합침시킬 액체로 이온성액체인 BMIBF₄, 지지고분자로 불소계 고분자인 PVDF 및 이를 용해시킬 용매로 NMP를 사용하여 상분리법에 의해 제조하였다. 즉, 상온에서 일정크기의 유리버이커에 폴리머 지지체인 PVDF를 용매인 NMP에 10 wt%가 되도록 주입하고 자석교반을 사용하여 일정하게 교반을 유지하면서 용해시킨 후, 이온성액체를 폴리머 지지체의 무게 기준으로 일정 중량비인 0.5:1, 1:1, 1.5:1에 해당하는 양을 첨가하고 균일하게 혼합시켰다. 이어서 균일한 용액이 제조됨을 확인 한 후 제막을 위해 이를 항온 및 항습으로 유지되는 항온조 내에서 유리판위에 일정량을 부은 뒤 가드너를 사용하여 200 μ m 정도로 천천히 도포시켰다. 마지막으로 건조에 의한 상분리를 위해 25℃의 온도조건과 50% 정도의 습도를 유지시킨 조건에서 24시간 동안 유지시켜 1차 상분리를 시킨 후, 80℃로 올려 2시간 더 유지시켰다. 계속해서 남아있는 잔여 용매를 완전히 제거시키기 위해 60℃, 1 torr로 유지시킨 진공

오븐에서 넣은 후 최종 건조를 시켰다. 얻어진 막의 두께는 액막에서 이온성액체의 함침양에 따라 20~40 μm 정도를 나타내었다.

2.4. 기체투과 실험

Fig. 1에는 기체투과 실험을 위한 가스분리막 장치를 나타내었는데, 기체 공급 시스템, 분리막 셀, 투과특성 측정시스템의 3부분으로 구성되어 있다. 또한 Fig. 2에는 분리막의 셀 부분을 좀 더 상세히 나타내었는데, 이때 액막은 다공성 스테인리스 스틸판과 여과지에 의해 지지되었으며, 실제 실험에서는 이 부분은 항온 오븐 내에 장착시켜 원하는 온도로 일정하게 조절하였다. 기체투과 실험은 각 가스에 대해 일정한 압력인 3 atm에서 조업온도를 30, 40, 50, 60 °C로 변화시켜 실시하였다.

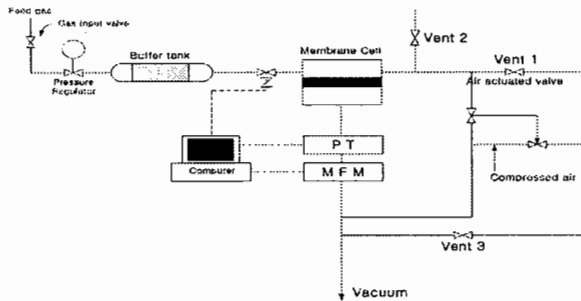


Fig. 1. Experimental apparatus for gas permeation.

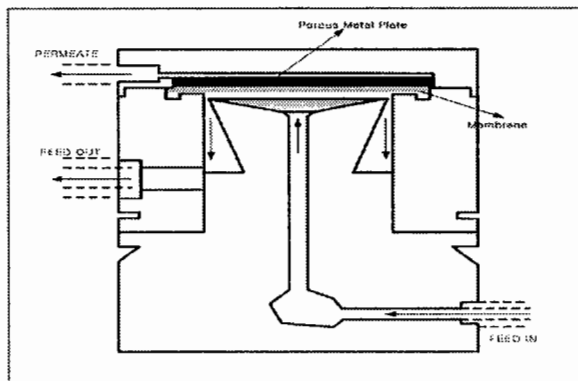


Fig. 2. Cross-sectional view of membrane cell.

또한 가스의 투과 실험방법 및 투과특성 값은 본

연구팀이 기 개발한 투과특성의 on-line 측정방법을 적용하였는데, 측정하고자 하는 가스는 공급부를 통해 투과셀로 주입하면서 유량측정계(MFM, mass flow meter)와 압력센서(PT, pressure transducer)를 컴퓨터와 연결하여 시간에 따른 투과속도 곡선 및 압력변화 곡선을 얻고, 이로부터 투과속도(J , J_s) 및 응답시간(t_{slope})으로부터 계산하는 방법이다[10, 11]. 즉, 기체를 고분자막에 투과시켰을 때 얻어진 투과 transient 곡선은 아래와 같은 식(1)과 같이 표현되는데,

$$J = \frac{dQ_t}{dt} = J_s \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D^2 t}{\lambda^2} \right) \right) \tag{1}$$

여기서 J , J_s 는 transient 상태 및 정상상태에서 각각의 투과속도이며, ℓ 은 막두께, D 는 확산계수, t 는 투과시간이다.

이 조업시간에 따른 투과 transient곡선은 Fig. 3과 같은 투과속도 곡선의 형태가 얻어지게 되는데 이 곡선으로부터 투과특성인 투과도(P), 확산계수(D) 및 용해도계수(S)를 신속정확하게 구할 수 있다. 즉, P 값은 Fig. 3의 곡선으로부터 평형상태에 도달했을 투과속도인 J_s 값과 상부와 하부간의 압력차인 Δp 와 막두께인 ℓ 과의 상관식에 의해 다음과 같이 계산된다.

$$P = \frac{J_s \ell}{\Delta p} \tag{2}$$

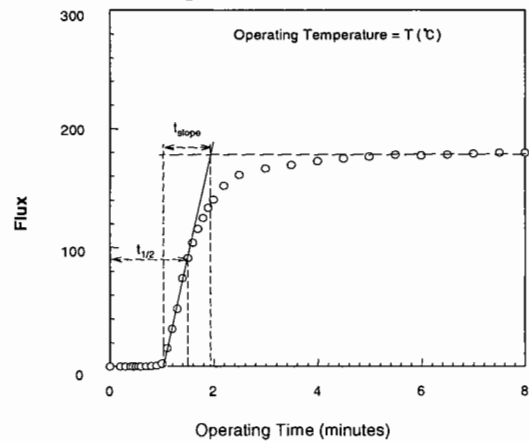


Fig. 3. Determination of response times from a gas flux transient through a polymeric membrane at a temperature.

또한 확산계수(D)는 $t_{1/2}$ 과 t_{slope} 값으로부터 식(3)과 같이 얻어지는데, 본 연구에서는 선행연구에서 알 수 있듯이[10], D_{slope} 값이 좀 더 정확하게 D값을 대표할 수 있기 때문에 이를 D값으로 사용하였으며, 결국 D와 P가 결정되면 식(4)로부터 용해도계수(S)가 얻어진다.

$$D_{1/2} = \frac{t^2}{7.2t_{1/2}} \quad D_{slope} = \frac{t^2}{5.91t_{slope}} \quad (3)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (4)$$

3. 결과 및 토론

3.1. 이온성액체를 사용한 함불소 가스의 용해도

Fig. 4와 5에는 이온성액체인 BMIBF₄를 사용하여 일정한 온도(0-30°C)와 압력(1-4 bar) 범위에서 R22와 HFP 가스에 대한 용해도 실험의 결과를 나타내었다. 일정한 온도에서 압력에 따른 R22와 HFP의 용해도 값은 거의 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, R22의 용해도(Fig. 4)와 HFP의 용해도(Fig. 5)를 비교해 보면, R22의 용해도는 매우 큰 값을 나타낸 반면, HFP용해도는 매우 낮은 값을 나타내었다. 또한 두 경우 모두 일정한 압력에서 온도가 낮아짐에 따라 용해도가 증가하는 경향을 나타내었다. Table 1에는 각 실험온도와 압력의 범위에서 Fig. 4와 5를 기준으로 R22/HFP의 상대 흡수능(각각의 흡수량의 상대비)을 제시하였는데, 일정한 온도에서 압력이 증가함에 따라 이 상대흡수능은 약간 증가하는 경향이었으며, 동일한 압력에서 온도가 감소함에 따라 더 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 특히 상으로 R22/HFP의 흡수분리를 위한 용매로는 주로 알코올계가 사용되고 있는데, 즉, 비점이 낮은 용매일수록 흡수능이 우수한 것으로 알려져 있으며, 통상 메탄올을 사용하는 경우 온도와 압력의 조건에 의존하여 5-10 정도의 상대 흡수능을 나타내고 있는 반면[12], 본 실험에서 사용한 비점이 매우 높은 용매인

이온성액체인 BMIBF₄의 경우에는 R22/HFP의 상대 흡수능이 20-70정도로 매우 큰 값을 나타내었다. 따라서 저비점 알코올을 사용 시 용매의 손실과 대기로의 오염을 피할 수 없는 반면, 이러한 이온성액체를 사용하는 경우, 불소계 지지체와의 상용성이 우수하여 합침된 형태의 액막을 제조가 가능한 장점이 있음을 알 수 있었다.

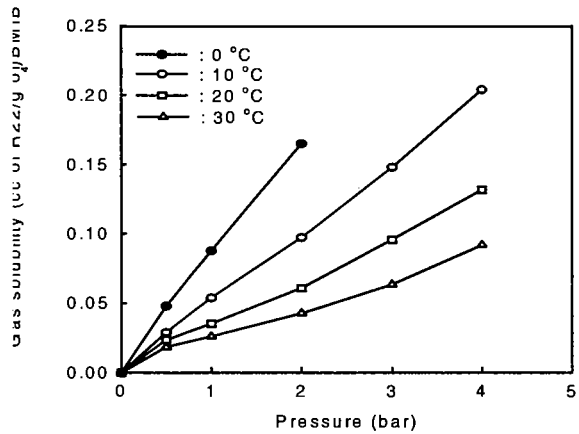


Fig. 4. Solubility of R22 in BMIBF₄ as a function of pressure at various temperatures, 0-30 °C.

Table 1. Relative absorption ratio of R22/HFP in BMIBF₄ in the range of 10-30°C and 0.5-4bar.

	0°C	10°C	20°C	30°C
0.5 bar	55.81	30.74	27.51	24.81
1 bar	60.14	27.75	20.79	24.81
2 bar	72.37	34.51	24.18	17.37
3 bar		38.14	27.54	18.92
4 bar		40.60	28.79	20.55

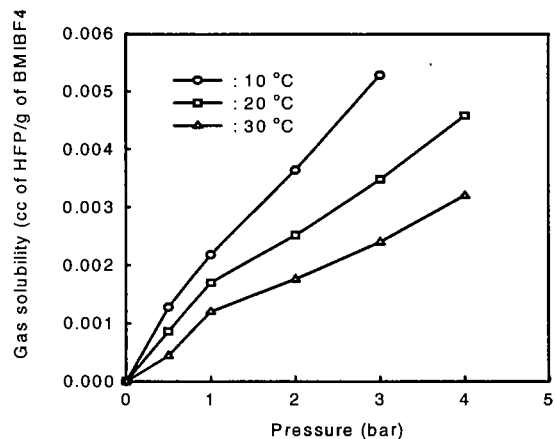


Fig. 5. Solubility of HFP in BMIBF₄ as a function of pressure at various temperatures, 10-30 °C.

3.2. 액막의 미세구조 형성 및 안정성

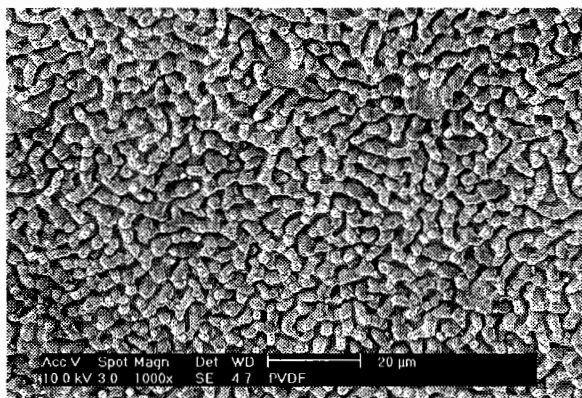
이온성액체인 BMIBF₄를 PVDF 고분자에 함침시킨 액막을 제조하기 위해, 두 물질과 동시에 잘 섞일 수 있는 공통 용매인 NMP를 사용하여 안정한 균일상의 용액을 제조한 후, 용매를 증발시키는 방법으로 이온성액체와 고분자간의 상분리를 야기시켜 이온성액체를 폴리머 지지체내에 일정하게 도메인으로 포함시킨 지지형 액막을 제조할 수 있었다. Fig. 6에는 대표적인 한 예로 BMIBF₄/PVDF=1/1(무게비)로 제조한 액막의 SEM사진을 나타내었다. 용매가 증발함에 따라 이온성액체와 지지체 고분자간의 물성차로 인해 이 혼합용액은 열역학적으로 불안정하게 되고 농도가 계속 낮아져서, 결국 이온성액체 상과 고분자 상으로 상분리가 일어났다. 막 제막특성에 직접적으로 영향을 미치는 상분리 조건, 즉 용매의 증발 속도 및 시간, 상대 습도를 제어함으로써 지지고분자인 PVDF에 이온성액체를 균일하게 잘 분산 시킨 형태의 액막을 제조할 수 있었는데, 이에 관한 상세한 내용은 별도의 문헌으로 발표할 예정이다.

3.3. BMIBF₄/PVDF 액막을 사용한 합불소 가스의 분리

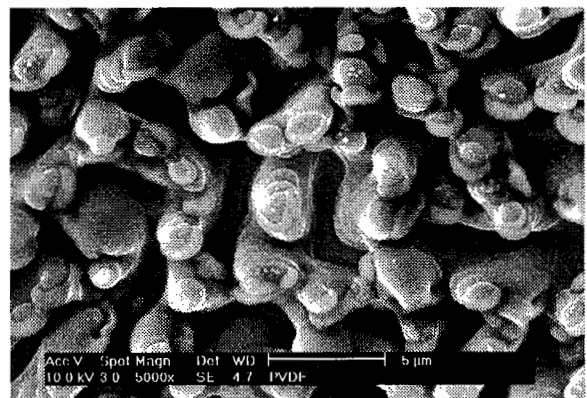
먼저 지지체의 가스투과도를 확인하기 위해, 지지체로 사용한 PVDF만의 사용하여 막을 제조한 후 합불소 가스에 대한 투과특성 실험을 실시하였다. 즉,

이온성액체를 함침하지 않고 용매인 NMP만을 사용하여 PVDF 단독으로 박막을 제조하여 질소, R22, HFP에 대한 투과실험을 실시하였다. 불활성가스인 질소뿐 만 아니라 R22, HFP 또한 투과특성을 전혀 나타내지 않았다. 이어서 앞서 막의 제조 부분에서 이미 설명한 방법에 따라 동일한 지지체인 PVDF에 대해 BMIBF₄를 무게비로 1/0.5, 1/1, 1/1.5로 변화시켜 3종류의 액막을 제조하였으며, 이에 대한 R22, HFP, N₂가스의 분리 특성을 비교 검토하였다.

Fig. 7에는 이온성액체와 지지체인 PVDF의 비율을 BMIBF₄/PVDF =1/1(무게비)로 일정하게 함침한 액막을 제조하여 30 - 60°C 범위의 조업온도에서 각 가스(R22, HFP, N₂)에 대한 투과속도(Js)를 나타낸 결과이다. 여기서 막장치의 가스 feed압력은 3기압, permeate압력은 상압으로 유지하였다. HFP 및 N₂의 투과속도는 거의 0에 가까운 낮은 값을 나타내었으나, R22의 투과속도는 13-16 cc/min으로 매우 큰 값을 나타내었으며 조업온도를 증가시킴에 따라 곡선의 형태로 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, R22의 투과속도는 조업온도에 의존하여 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 8에는 BMIBF₄/PVDF = 0.5/1, 1/1, 1.5/1로 변화시켜 이온성액체의 액막내의 함침량을 변화시켜 액막을 제조한 후, 이온성액체의 함침량과 조업온도에 따른 R22의 투과도(P)를 나타낸 결과이다. 즉, 투과도(P)는 식(2)에서 알 수 있듯이 투과속도(Js)에 막두께를 곱한 후 이를 압력차로 나눈 형태로 계산하였는데, 각각의 막 두께는



(1) 확대 배율: x 1000



(2) 확대 배율: x 5000

Fig. 6. SEM pictures of the membrane of BMIBF₄/PVDF=1/1 with different enlargement ratio.

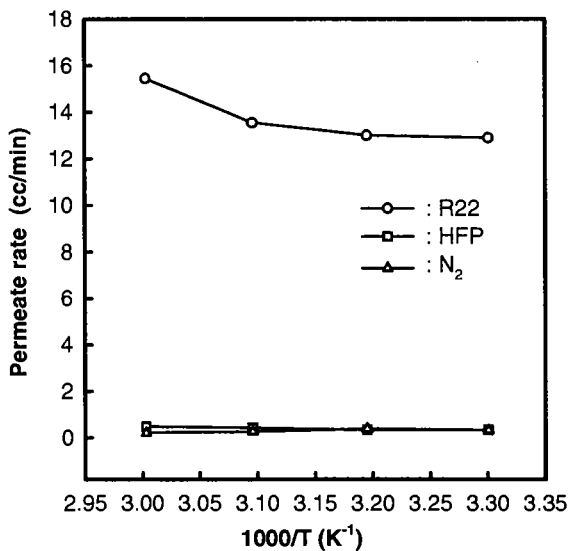


Fig. 7. Permeate rate of R22, HFP & N₂ gases against operating temperature through the membrane of BMIBF₄/PVDF=1/1.

BMIBF₄/PVDF=1.5/1, 1/1, 0.5/1로 동일한 지지체에 서 BMIBF₄양을 감소시켜 제조함에 따라 각각 46 μm, 53μm, 33μm를 나타내었다, 이 Fig. 8에서 알 수 있듯이 이온성액체인 BMIBF₄의 함침량이 증가할수록 투과속도는 거의 선형적으로 급격히 증가하는 경향을 나타내었으나, 실험한 조업온도 범위에서 온도 영향은 거의 나타나지 않았다. 즉, BMIBF₄/PVDF 액막의 경우 이온성액체를 PVDF 지지체에 얼마나 안정하게 많은 양을 함침시키느냐가 투과속도에 직접적인 주요 변수임을 알 수 있었다.

Fig. 9에는 조업온도 및 BMIBF₄/PVDF의 함침량에 따른 확산계수(D)의 영향을 나타내었다. 여기서 확산계수는 식(3)과 Fig. 3의 tslope값에 의해 계산하였는데, 이 Fig. 9에서 알 수 있듯이 확산계수는 동일한 액막에서 조업온도 및 이온성액체의 함침량을 증가시킬수록 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 이러한 경향은 일반적인 기체의 액체내로의 확산계수의 경향과 일치하는 경향인 조업온도가 증가할수록 확산계수는 증가하는 경향을 나타내었다[9]. 따라서 이온성액체를 PVDF 지지체에 함침한 액막의 경우, 확산계수는 이온성액체의 함침량 및 온도의 두 변수 모두 매우 중요한 변수임을 알 수 있었다. Fig. 10은

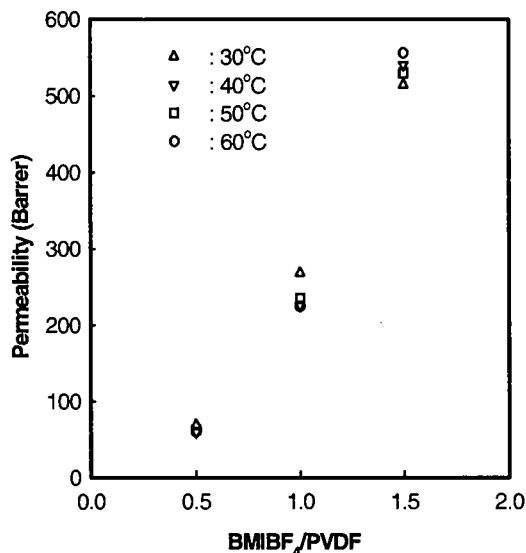


Fig. 8. Permeability of R22 gas through the membranes against ratios of BMIBF₄/PVDF with different temps.

Fig. 8과 9와 동일한 조건에서 용해도 계수의 영향을 나타내었다. 용해도계수는 투과도(P)와 확산계수(D)의 비에 의해 계산하였는데, 일정한 액막에서 조업온도가 낮을수록 용해도계수는 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며, 일정한 온도에서는 이온성액체의 함침량이 증가함에 따라 비례하여 일정하게 증가하는 경향을 나타내었다. 이온성액체를 상대적으로 많은 양을 함침된 경우(BMIBF₄/PVDF=1.5/1과 1/1), 용해도계수는 조업온도가 감소함에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 상대적으로 적은 양을 함침한 경우(BMIBF₄/PVDF=0.5/1), 지지체인 폴리머에 의한 저항에 기인하여 온도의존성의 기울기가 상대적으로 낮아지는 경향을 나타내었다. 더욱이 용해도계수는 이온성액체의 PVDF에 대한 함침량의 영향은 이온성액체의 함침량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었는데, 이러한 경향은 이온성액체에 대한 R22의 용해도 특성값과 유사한 경향이였다.

Fig. 11은 R22/HFP의 선택도를 조업온도와 이온성액체의 함침량의 함수로 나타내었다. 각 액막에서 조업온도가 낮을수록 R22/HFP의 선택도는 증가하다가 어느 온도이하에서는 그 기울기의 증가폭이

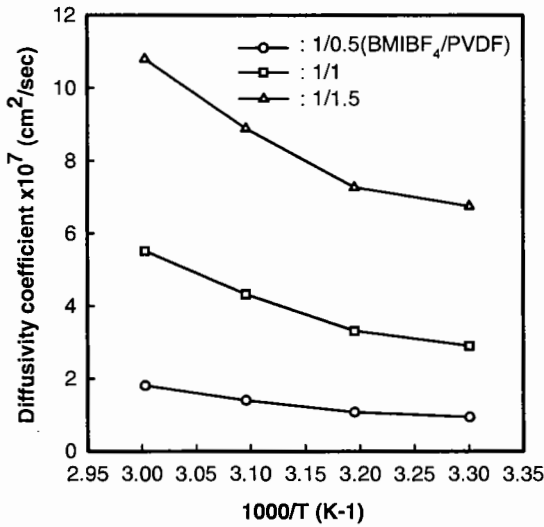


Fig. 9. Diffusivity coefficients of R22 gas against operating temperature through the membranes with different ratio of BMIBF₄/PVDF=0.5/1, 1/1, 1.5/1.

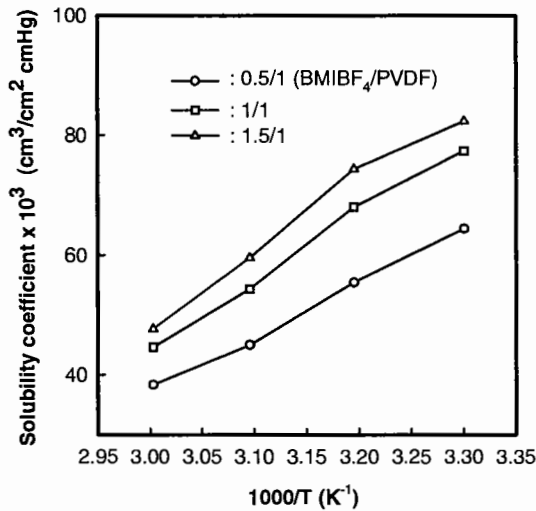


Fig. 10. Solubility coefficients of R22 gas against operating temperature through the membranes with different ratio of BMIBF₄/PVDF=0.5/1, 1/1, 1.5/1.

감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 R22/HFP의 선택도를 증가시키기 위해서 이온성액체의 함침량을 가능한 한 많은 양으로 증가시켜야 하며, 조업온도는 가능한 한 낮게 유지해야 유리함을 알 수 있었다. 이러한 BMIBF₄/PVDF 액막의 막분리 실험결과를 종합해 보면, R22의 투과속도와 투과도는 기체의 확산 속도의 의존성보다는 기체의 지지체 내에 함침된

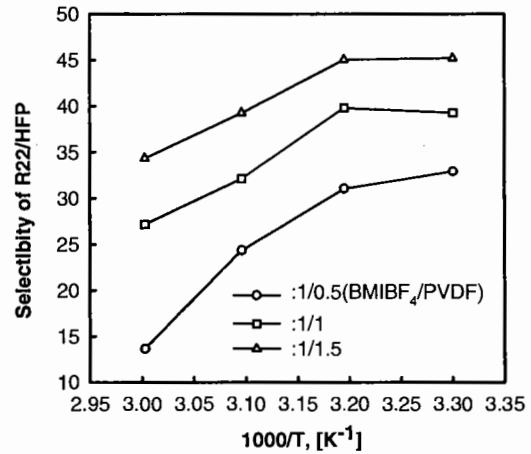


Fig. 11. Selectivity of R22/HFP against operating temperature through the membranes with different ratio of BMIBF₄/PVDF=0.5/1, 1/1, 1.5/1.

이온성액체의 양에 따른 용해도에 크게 의존하는 것을 알 수 있었으며, 결과적으로 최적화된 조건에서 R22/HFP의 선택도는 최대 45이상으로 매우 큰 결과를 얻을 수 있어 이러한 결과를 바탕으로 분리과정에서 용매의 손실이 전혀없는 청정분리가 가능함을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 R22의 열분해시 미반응물인 R22와 부산물로 생성되는 HFP를 환경친화적으로 분리하기 위해, 기초연구로 온도와 압력의 함수로서 이온성액체인 BMIBF₄에 대한 R22와 HFP의 용해도 실험을 실시하였으며, 온도(0 to 30°C)와 압력(4 bar까지)의 함수로서 이온성액체인 BMIBF₄에 관한 R22와 HFP 가스의 용해도 결과를 살펴보면, R22가스의 용해도는 온도가 낮거나, 압력이 증가할수록 거의 선형적으로 증가한 반면, HFP가스는 거의 용해도를 나타내지 않았다. 이어서 이 이온성액체를 고분자지지체인 PVDF에 함침량을 달리하여 액막을 제조하였으며, 일정한 압력(3 atm)에서 가스분리막 장치를 사용하여 액막의 이온성액체 함침량 변화와 조업온도의 함수로 R22, HFP 및 N₂ 가스의 투과특성 실험을 실시하였다. 실험결과, R22의 투과도(permeability)는 주로 이온성액체의 함침량에 의존하여 급격히 증가

하였으며, HFP 및 N₂의 투과도는 거의 0에 가까운 매우 낮은 값을 나타내었다. 또한 R22의 확산계수 및 용해도계수는 조업온도가 낮거나 액막에서 이온성액체의 함침량에 비례하여 증가하였다. 결과적으로 R22에 관한 HFP가스의 선택도는 조업온도와 액막의 이온성액체 함침량에 의존하여 10-45배 정도까지 변화하였다. 결과적으로 R22에 관한 HFP가스의 선택도는 조업온도와 액막 제조시 이온성액체의 함침량에 의존하여 10-45배 정도까지 매우 큰 값을 나타내어 기존 공정에서 문제가 되는 용매의 손실이 없는 청정분리가 가능함을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리기술 개발) 및 서강대 산업기술 연구소의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- [1] 박건유의, 불소화학공정연구회 보고서, "국내의 불소화학 연구분야 조사," 불소화학공정연구회 (2000)
- [2] Edwards, J. W. and small, P. A. : "Kinetics of pyrolysis of chlorodifluoromethane", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4(4), pp.396-40 (1965)
- [3] Butler, James N. : "The thermal decomposition of octafluorocyclobutane", J. Am. Chem. Soc., 84(8), pp. 1393-1398(1962)
- [4] Han, M. H., Kim, B. S., Kim, C. U. and Lee, J. M. : "Pyrolysis difluorochloromethane by steam diluents", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 10, pp. 190-193(1999)
- [5] Kim, S. C., Kim, C. U., Moon, S. J., So, W. W., Kim, S. J. and Lee, J. M. : "Pyrolysis of R22(difluorochloromethane) for TFE(tetrafluoroethylene) system ; Dry Process," J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 6(6), pp. 1134-1136(1995)
- [6] Ward, W. T., Robb, W. L., : "Carbon dioxide-oxygen separation: Facilitated transport of carbon dioxide across a liquid film", Science, 156, pp. 1481(1967)
- [7] Joan Fuller, Breda, Amy C., and Carlin, Richard T. : "Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids", J. of Electrochemical Chemistry, 459, pp. 29-34(1998)
- [8] 이정민, 김범식, 김철응, 서정권, 고재천, 이상학 : "기체분리용 이온액 고정화 액막의 제조방법", 대한민국 특허출원 2002-0061061 (2002)
- [9] Cho, I. H., Cho, D. H., Yasuda, H. K. and Marrero, T. R. : "Solubility of propylene in aqueous silver nitrate", J. Chem. Eng. Data, 40, pp. 102-106(1995)
- [10] 염충균, 김범식, 김철응, 김광주, 이정민 : "투과특성의 on-line 측정을 위한 투과장치," 멤브레인, 8(2), pp. 86-93(1998)
- [11] Yeom, C. K., Lee, J. M., Hong, Y. T. K., Choi Y. and Kim, S. C., : "Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measure by a new permeation apparatus", J. Membr. Sci., 166, pp. 71-73(2000)
- [12] 建元正様(다이킨공업주식회사:일본) : "Difluoromonochloromethane(R22)와 hexafluoropropylene(HFP)의 분리방법", 일본특허소 47-12330 (1970)