

## Poly- $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamate 膜의 氣體分離特性

金啓用\* · 都圭煥\* · 鄭雨昌\*\*

\*漢陽大學校 工科大学 工業化學科

\*\*漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(1980년 11월 4일 접수)

## The Gas Permeation Characteristics of Poly- $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamate Membrane

Kea-Yong Kim, \* Kyu-Hwan Toh, \* and Woo-Chang Chung\*\*

\*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University,  
Seoul 133, Korea

\*\*Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University.

(Received November 4, 1980)

요약:  $\alpha$ -helix 構造를 가진 poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate (PBLG) 膜의  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  및 이들의 혼합가스에 대한 透過係數와 擴散係數 및 溶解度係數를 測定하였다.

$\gamma$ -benzyl-L-glutamate N-carboxy anhydride ( $\gamma$ BLG NCA)를 디옥산 중에서 트리에틸아민을 개시제로 均一系重合하여 PBLG 를 合成하였다. 分離膜은 디옥산溶媒에 녹인 폴리머溶液을 유리판에 流延하여 만들었다.

PBLG 膜의 투과계수는  $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{cm}^3, \text{stp} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 로 상당히 큰 값을 가지고 있다. 이 값은 실리콘 고무막의 투과계수와 비슷한데 폴리에틸렌 등 올레핀계 高分子膜보다  $10^2$ 배, Nylon 6 나 Saran 등 보다는  $10^4$ 배 정도 크다.

$N_2$ - $O_2$  및  $CO_2$ - $O_2$  등 혼합가스의 分離係數는 2 및 5 정도이며 理論分離係數比의 70~80%에 해당한다.

**Abstract:** Permeabilities of  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  and their mixture through  $\alpha$ -helical poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate (PBLG) membrane were measured as functions of temperature and pressure.  $\gamma$ -Benzyl-L-glutamate N-carboxy anhydride ( $\gamma$ BLG NCA) was polymerized homogeneously at  $30^\circ\text{C}$  in dioxane using triethylamine as an initiator. The PBLG membranes used in this study were obtained by dissolving polymer in dioxane and casting onto a glass plate. The permeability coefficients of PBLG membrane were large, of the order of  $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{cm}^3, \text{stp} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ , and these values were almost same as permeabilities of silicone rubber membrane, and increased markedly with increasing temperature. The separation coefficients of gas mixtures consisting of  $N_2$ - $O_2$  and  $CO_2$ - $O_2$  were 70~80% of theoretical values calculated from permeability coefficients of single gas.

## 1. 序 論

1830年代初 J. V. Mitchell 이 고무막을 사용하여 氣體의 透過現象을 발견한 以來, 高分子膜을 利用한 氣體透過研究가 활발히 進行되었다. 1866년에 氣體의 透過機構가 Graham 에 의해 推定되었고 1940年代에는 polymer film 이 많이 개발되어 그에 대한 氣體 및 水蒸氣의 透過研究가 소개되었다. 合成高分子膜을 통한 混合氣體의 分離에 관한 연구는 1950년에 Weller 와 Steiner<sup>1</sup>에 의해 처음으로 發表되었고 Brubaker 와 Kammermeyer<sup>2</sup>는 폴리에틸렌膜과 폴리트리플루오로클로로에틸렌膜을 이용하여 이산화탄소, 수소, 산소 및 질소 등의 混合氣體分離를 연구하였다. 또 Stern 등(1965)<sup>3</sup>은 16種의 合成高分子를 이용하여 헬륨, 질소 및 메탄의 混合系인 天然가스로부터 헬륨의 分離實驗을 한 結果, 페플론膜이 가장 適合함을 발견하여 이를 實際工業에 이용하고 있다.

高分子膜을 이용한 混合氣體分離에서 實用性 있는 工業分野를 보면 매우 다양하다. 공기정화를 위한 연소폐가스로부터의 아황산가스 제거<sup>4</sup>, 공기중에서 질소 또는 산소의 분리<sup>5</sup>, 원자로 폐가스로부터 방사성 크립톤과 크세논의 분리<sup>6</sup>, 수소 이용 공업에서의 수소회수 및 합성가스로부터의 유효가스 분리<sup>7</sup> 등에 應用되고 있다.

작은 壓力만을 가하여 氣體를 分離할 수 있어 비용이 적게 드는 등 여러가지 有益性 때문에 최근에도 이 分野에 많은 연구가 계속되고 있다. 실리콘膜은 특히 산소와 이산화탄소의 투과계수가 큰 長點이 있어서 人工肺 등에 이용하려는 研究<sup>8</sup>가 進行되고 있으며 여러 因子를 變化시켜 膜을 改質하여 分離特性을 改良하고 選擇性を 부여하는 등의 研究도 傾注되고 있다.

한편, 아미노산으로 이루어진 高分子로서 일종의 生體高分子인 폴리펩티드는 人體와의 適合성이 우수하므로 이 分野에 대한 연구가 크게 기대되고 있다. Takizawa 등<sup>9~10</sup>은 數種의 폴리펩티드膜을 이용하여 크세논과 이산화탄소의 수축에 대한 축쇄구조의 영향, poly(n-alkyl-L-glutamate)의 수증기와 이산화탄소의 透過特性

등을 檢討하였고 Nomura 등<sup>11</sup>은 poly-L-methionine 膜의 酸素透過特性 등을 檢討하였다. 그러나 폴리펩티드膜을 이용한 混合氣體의 分離에 관한 研究는 그다지 많지 않다.

本研究에서는  $\alpha$ -helix 構造를 가진 poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate 膜의 산소, 질소 및 이산화탄소 등의 單一氣體에 대한 투과계수 확산계수 및 용해도계수와 이들 혼합기체에 대한 分離係數를 구하여 이 膜의 氣體分離特性을 研究하고 生體材料 등에의 應用性 여부를 檢討하고자 한다.

## 2. 實驗方法

### 2-1. 試藥 및 精製

L-Glutamic acid: 日本理化學藥品株式會社製 品(特級試藥)을 微粉碎하여 赤外線燈照射下에서 6時間 정도 浸漬건조후 사용하였다.

디옥산: 日本關東化學株式會社製 品(1級試藥)을 질소기류하에서 10여 시간 환류하고 수산화칼륨 및 금속나트륨으로 탈수 건조한 다음 常壓蒸溜하여 사용하였다.

테트라히드로푸란(THF): 日本關東化學株式會社製 品(1級試藥), 에틸아세테이트(工業用), n-헥산(工業用) 등은 一般法으로 완전 탈수하여 사용하였다.

벤질알코올(特級試藥)은 다시 蒸溜하여 사용하였으며 이외의 試藥은 1級試藥을 그대로 사용하였다.

### 2-2. NCA 合成

$\gamma$ -benzyl-L-glutamate ( $\gamma$ BLG)는 L-glutamic acid 와 벤질알코올을 진한황산 촉매하에서 에스테르화하여 만들었다<sup>12</sup>. L-glutamic acid 88.2g, 벤질알코올 69ml, 물 39ml, 진한황산 31.6ml를 70°C 이하에서 교반하면서 에스테르화한 다음 NaHCO<sub>3</sub> 수용액으로 中和하였다. 침전물을 여과한 다음 뜨거운 물로 數回 정제하여 순수한  $\gamma$ BLG 를 얻었다.

$\gamma$ BLG N-carboxy anhydride( $\gamma$ BLG NCA)는 포스겐法으로 合成하였다. THF 350ml 에 포스겐 이량체인 trichloromethylchloroformate(TCF)

를 아미노산의 當量보다 약간 과잉으로 넣고 45°C에서 1시간 정도 TCF를 分解시킨 다음 微細하게 분쇄 건조한  $\gamma$ BLG를 投入하여 30分間 反應시켜 酸無水물을 合成하였다.

反應器內的 과잉의 포스젠은 질소가스로 제거하고 감압하에서 脫溶媒하여 얻은 crude NCA를 n-헥산으로 침전시켜, -20°C의 cooler에서 하루밤 방치하여 NCA를 結晶化시켰다. n-헥산을 경사법으로 버리고 이 結晶을 에틸아세테이트와 n-헥산의 混合溶媒로 수차례 再結晶하여 순수한  $\gamma$ BLG NCA를 合成하였다.

### 2-3. 重合體 合成

$\gamma$ BLG NCA를 均一系溶媒인 디옥산 중에서 트리에틸아민[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N]을 개시제로 사용하여 30°C에서 3日間 均一系重合시켰다. 重合한 폴리펩티드를 에틸알코올 중에 침전시키고 여과한 다음 에틸에테르로 數回 씻은 후 건조하였다.

Doty의 粘度式<sup>13</sup>으로 구한 poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate(PBLG)의 平均分子量은 74,000이었다. 粘度測定에 사용한 溶媒는 dichloroacetic acid(DCA)이다.

$$[\eta] = 2.78 \times 10^{-5} Mn^{0.87} (\text{cm}^3/\text{g}) \quad [\text{DCA}, 25^\circ\text{C}]$$

### 2-4. 製 膜

정제한 PBLG를 3% 디옥산 용액으로 만들고 45°C로 24시간 숙성시킨 후 유리판 위에서 流延하여 필름을 만들었다. 유연한 PBLG를 25°C로 유지하면서 건조한 다음 물속에 침지하여 유리판으로 부터 分離하였다. 分離膜을 75~80°C에서 5시간 동안 熱處理하고 에탄올로 씻은 다음 50°C로 1일간 감압건조하였다. 膜의 두께는 약 10 $\mu$ m이었다.

### 2-5. 형태의 확인

PBLG의 콘포메이션은 Beckmann Infrared Spectrophotometer Model 18을 사용하여 필름 상태로 測定하였다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 1660cm<sup>-1</sup>에 水素結合을 한 C=O 이중결합의 stretching vibration에 歸屬하는 amide I band, 1545cm<sup>-1</sup>에 NH bending vibration에 歸屬하는

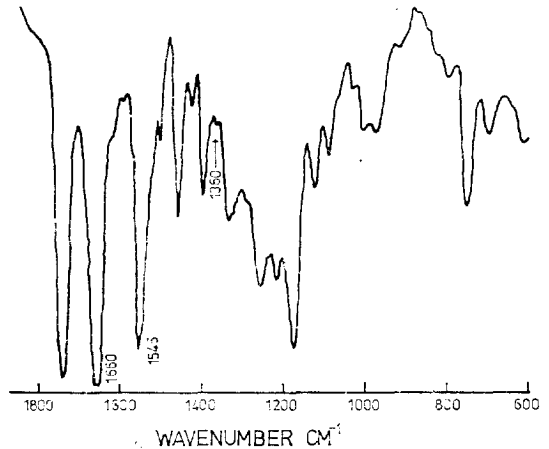


Figure 1. IR Spectrum of PBLG obtained by the polymerization of  $\gamma$ BLG NCA by triethylamine as an initiator in dioxane at 30°C.

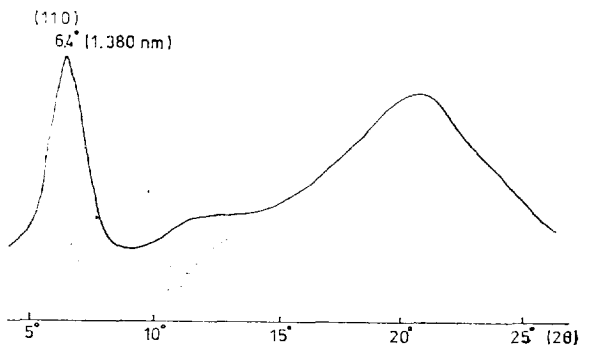


Figure 2. X-Ray diffraction curves of PBLG formed during polymerization of  $\gamma$ BLG NCA by triethylamine as an initiator in dioxane at 30°C.

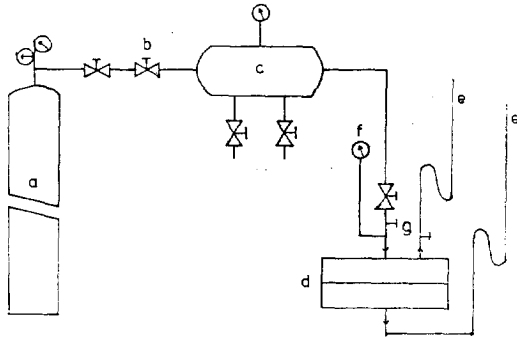
amide II band의 흡수<sup>13</sup>로부터 合成한 PBLG는  $\alpha$ -helical conformation임을 알 수 있다.

또한 構造를 확인하기 위하여 Shimadzu社의 X-ray diffractometer Type VD-1으로 PBLG분말을 試料로 사용하여 X線回折實驗을 하였다. Fig. 2의  $2\theta = 6.4^\circ$ 는 그 면간격의 길이가 1.38nm인 六方結晶系로 이는 (110)面을 나타내는 band<sup>14</sup>로서 合成한 PBLG가  $\alpha$ -helix임을 反映하고 있다.

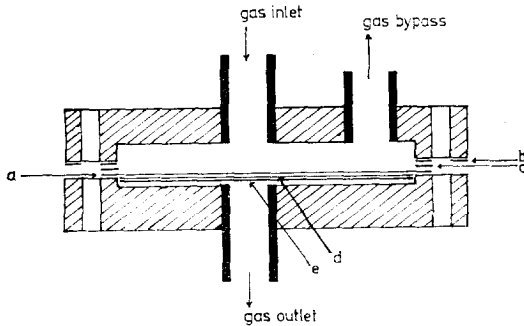
### 2-6. 裝置 및 分離實驗

氣體의 透過와 分離實驗에 사용한 實驗裝置는

Fig. 3의 A, B와 같다. Fig. 3(A)는 氣體透過裝置의 전체개략도이며 Fig. 3(B)는 透過裝置中の cell 部分만을 자세하게 그린 것이다.



**Figure 3A.** Diagram of permeability apparatus.  
 a : gas bomb b : pressure regulator valve  
 c : storage tank of high pressure gas  
 d : gas permeation cell e : soap film flow meter  
 f : pressure gage g : valve



**Figure 3B.** Details of permeation cell.  
 a : membrane b : PTFE gasket c : PE O-ring  
 d : filter paper e : porous s. s. disk

이 實驗裝置는 製作하여 사용하였는데 材質을 stainless steel 로 하였다. 가스저장탱크의 부피는 10l이며 有效膜面積은 12.6cm<sup>2</sup>이다. Fig. 3(A)에서 보는 바와 같이 가스저장탱크(c)에 가스분배(a)로부터 가스를 注入하여 一定壓力의 가스를 저장한 다음, 가스저장탱크와 투과셀(d) 間의 壓力調節밸브를 열어 일정 壓力의 供給가스를 分離膜에 연속적으로 가하도록 하였다. 또한 Fig. 3(B)의 투과셀 內部를 보면 50 mesh의 stainless steel porous plate 지지체를 裝置의 最下部에 놓고 여과지를 놓은 다음 그위에 膜을 얹는다. 양쪽셀 틈에서부터의 가스누출을 防止하

기 위하여 폴리에틸렌 O-ring(c)을 插入하고 테플론(PTFE) 가스켓트(b)를 부착하였다. 투과셀은 항온중탕 중에 넣어 원하는 溫度를 유지하였다. 裝置內의 氣體가 平衡狀態에 도달하도록 數分間 透過氣體를 通過시킨 다음 測定을 시작하였다. 투과셀에는 투과된 쪽과 by-pass된 쪽에 Shimadzu 社의 soap film flow meter를 고무관으로 부착하여 연결한 다음 氣體의 流速을 測定하였다. 투과된 기체의 샘플링은 연결 고무관에 가스샘플용 주사기를 注入하여 취하였다.

混合氣體의 分析은 Shimadzu 社의 Gas Chromatograph GC-1C로 행하였으며 測定條件은 다음과 같다.

- Column : 10ft×1/8 in. stainless steel 에 Molecular Sieve 5A 30/60 mesh를 충전시킨 것.
- Column temp. : 25°C(N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> : 25°C와 200°C)
- Detector temp. : 135°C
- Carrier gas flow rate : 25ml/min.
- Detector current : 200MA
- Carrier gas : He

### 3. 結果 및 考察

#### 3-1. 氣體透過係數

氣體透過壓力에 대한 20°C에서의 투과계수  $\bar{P}$ 를 Fig. 4에 나타내었는데 壓力변화는 2기압으로부터 20기압의 범위에서 하였다.

기체의 透過量(gas flux)  $q$ 는 式(1)로 表現이 되는데 이는 Fick의 氣體法則에서 유도되었다.

$$q = \frac{\bar{P} \cdot (p_1 - p_2)}{l} \cdot A \cdot \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \dots \dots \dots (1)$$

$q$ 의 單位는 cm<sup>3</sup>(stp)이고  $A$ 는 膜의 透過面積(cm<sup>2</sup>),  $l$ 은 막두께(cm)를 나타낸다.  $(p_1 - p_2)$ 는 기체의 供給側과 透過側의 膜兩側壓力差인  $\Delta p$ 와 같은데 單位는 cmHg 이고  $t$ 는 기체가 膜에 접촉한 時間(sec),  $D$ 는 擴散係數(cm<sup>2</sup>/sec)이다. 기체투과계수  $\bar{P}$ 는 cm<sup>3</sup>, stp·cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg의 單位이다.  $l^2/6D$ 는 지연시간인데 기체가 膜에 접촉하여 비교적 오랜시간이 경과된 후에 測定한다면 이 項은 무시되어 기체의 투과량

은 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$q = \frac{\bar{P} \cdot \Delta p}{l} \cdot A \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

그러므로 기체의 투과계수  $\bar{P}$ 에 관하여 나타내면 식(3)과 같게 된다.

$$\bar{P} = \frac{q \cdot l}{t \cdot A \cdot \Delta p} \dots\dots\dots (3)$$

PBLG 膜은 벤젠고리 사이에 stacking이 存在함을 Fig. 1의 IR 흡수스펙트럼에 나타난 1360  $\text{cm}^{-1}$ 로 알 수 있는데<sup>15</sup>, 여기에서 기체의 투과가 진행된다.

진체압력 범위 내에서  $\bar{P}$ 가 거의 일정한 값을 나타내고 있는 Fig. 4에서 PBLG 膜은 壓力依存性이 없음을 알 수 있다. 폴리에틸렌 등과 같은 非多孔質性均質膜은 壓력의존성이 없다<sup>16</sup>.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  등과 같이 무극성 기체가 아닌 디클로로에틸렌 등과 같이 폴리머와 親和性이 있는 기체는 供給壓力이 증가하면 비례적으로 투과계수도 증가하게 되고<sup>16</sup>, 非多孔質膜에서도 기체와 고분자막 간의 相溶性 有無에 따라 壓력의존성이 달라지는 것도 있다. Fig. 4에서  $\text{O}_2$ 가  $\text{N}_2$ 보다 투과계수가 큰 것은 다른 非多孔質性 고분자막에서와 類似한데 이는 擴散과 연관이 있는 것으로 생각된다(Fig. 9). 20°C의 투과온도에서  $\bar{P}$ 는  $\text{N}_2$ 가  $2.1 \times 10^{-8}$ ,  $\text{O}_2$ 가  $4.1 \times 10^{-8}$  및  $\text{CO}_2$ 가  $15.0 \times 10^{-8} \text{cm}^3, \text{stp} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 인데  $\text{O}_2$ 의 투과계수는 일반적인 올레핀계 고분자필름의 투과계수보다 10<sup>2</sup>배 정도 크며 Saran, Nylon 6, Mylar의  $5.3 \times 10^{-13}$ ,  $3.8 \times 10^{-12}$ ,  $2.2 \times 10^{-12} \text{cm}^3, \text{stp} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 보다 10<sup>4</sup>배 정도 큰 값을 보이고 있다<sup>17</sup>. 이 투과계수 값은 透過性이 가장 우수한 실리콘 均質膜의  $6.0 \times 10^{-8} \text{cm}^3, \text{stp} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 의 값과 비슷하다<sup>18</sup>.  $\text{O}_2$ 와  $\text{N}_2$ 의 透過係數比는 1.95로서 일반적인 균질막의 3~5보다 작은데 이 값도 실리콘막과 비슷한 값이다. 나일론 6은 PBLG와 같이 아미드結合을 가지고 있으면서도 투과계수가 PBLG보다 작은 것은 構造의 차이에 기인되는 것으로 간주되는데 나일론 6은  $\beta$ 구조인데 반해 PBLG는  $\alpha$ 구조이다. 포장재료로서는 투과계수가 작은 것이 요구되지

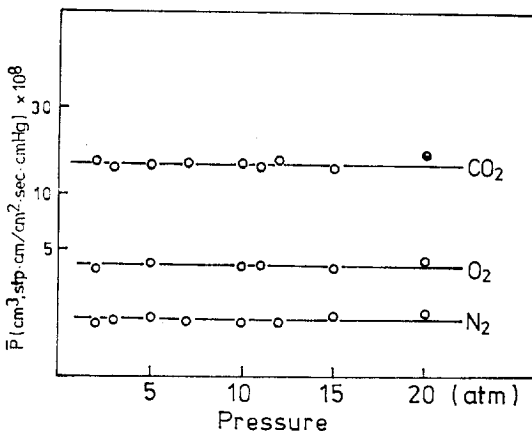


Figure 4. Gas permeability coefficients  $\bar{P}$  of PBLG membrane vs. applied pressure. Condition of measurement: 20°C

만 分離膜으로는 이 값이 크고 분리계수가 큰 것이 요구된다. 실리콘 고무막은 산소나 이산화탄소의 투과계수가 큰 점을 이용하여 代用人工肺, 海水中에 산소를 주입하여  $\text{CO}_2$ 를 제거하는 目的 등에 이용하려는 연구를 하고 있다<sup>19</sup>.

Fig. 5에는 溶媒蒸發溫度에 따른 투과계수의 변화를 나타내었다. 20°C와 5 atm 하에서 측정하였는데 용매증발온도를 25°C에서 60°C로 높임에 따라  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ 의 투과계수도 각각 약 1.8배, 1.5배 정도 증가하였다. 이는 높은 온도에서의 용매증발에서 측세의 무질서가 증가<sup>20</sup>하여 일반적으로 투과가 일어나는 무정형 영역이 증가하는데 따르는 것으로 생각된다.

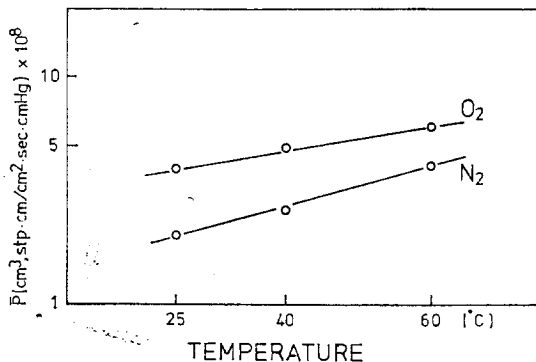


Figure 5. Effect of solvent evaporation temperature on membrane characteristics. Condition of measurement: 20°C, 5 atm

투과온도에 대한 투과계수의 변화를 Fig. 6에 표시하였다. 투과압력을 5 atm으로 고정시키고 측정온도는 20°C에서 140°C까지 변화시켰을 때 온도의 상승에 따라 투과속도도 증가하는傾向을 나타내고 있다. 균질막의 투과機構는 膜에 pore가 존재하지 않으므로 氣體分子는 처음에 膜表面에 吸着 또는 溶解한 다음 擴散過程을 거쳐 脫着하게 된다. 非均質膜인 多孔性膜에서는 pore가 존재하므로 이 pore의 크기 및 수에 따라 투과속도, 分離性 등이 달라지며 균질막보다 투과속도는 크지만 분리성은 작아지는 것이 보편적인傾向이다. 일반적으로 투과온도가 증가하면 多孔性膜에서는 투과속도가 오히려 감소하지만 균질막에서는 증가하는 경향을 나타낸다. 非多孔性 균질막에서는 pore의 지름과 분자의 平均自由行路 등에 관계되지 않고 오직 膜과 기체분자와의 상용성 등에만 영향을 받게 된다. Fig. 6에서 특히 130~135°C의 온도범위에서는 투과속도의 급속한 증가를 볼 수 있는데, 이는 전이온도 근처에서 stacking의 파괴에 기인하는

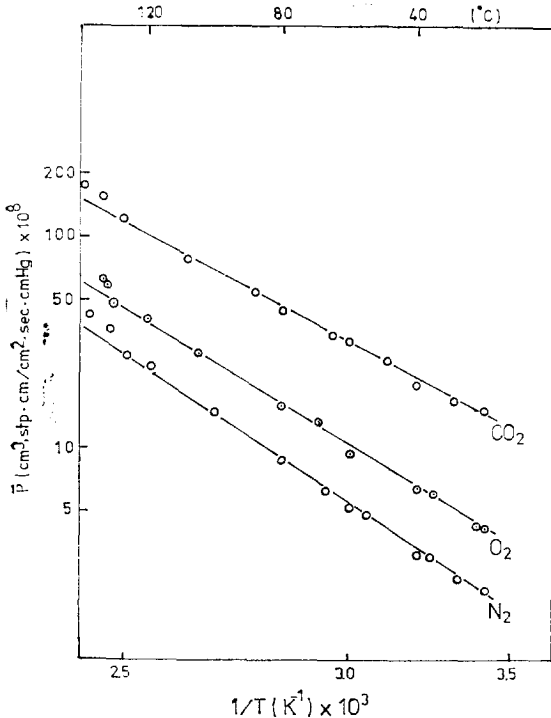


Figure 6. Gas permeability coefficients  $\bar{P}$  vs. applied temperature. Condition of measurement: 5 atm

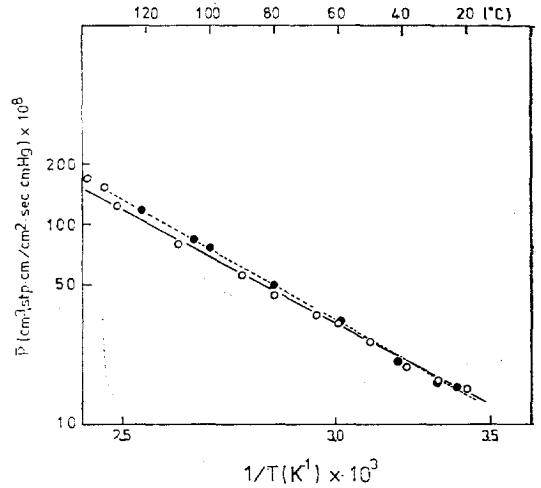


Figure 7. Effect of heat treatment of  $\text{CO}_2$  gas permeability coefficients  $\bar{P}$  vs. applied temperature. Condition of measurement: 5 atm

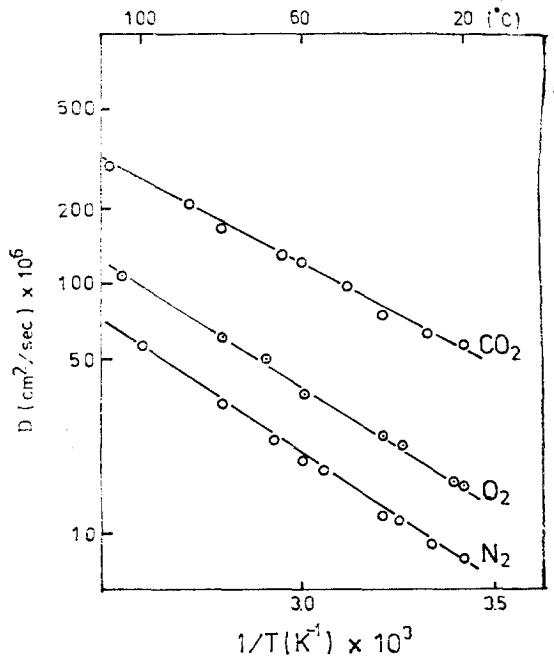


Figure 8. Diffusion coefficients  $D$  vs. applied temperature. Condition of measurement: 5 atm

것이다. 또한 낮은 온도에서의 투과속도 低下는 측쇄분산 때문인 것으로 생각된다.

PBLG 膜의 이산화탄소에 대한 열처리 효과를

Fig. 7에 나타내었다. 120~130°C에서 3시간 동안 열처리하여 온도변화에 따른 투과계수를 측정하였는데 열처리를 하지 않은 막과 거의 같은 값을 나타내었다.

擴散係數와 溫度變化와의 관계를 Fig. 8에 圖示하였다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 溫度增加에 따른 확산계수의 증가는 Fig. 7의 투과계수 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 9에는 압력증가에 따른 확산계수를 표시하였고 Fig. 10에는  $S = \bar{P}/D$ 로 부터 구한 溶解度係數를 압력변화에 따라 나타내었다. 확산계수는 압력이 高壓으로 增加할 수록 확산속도가 증가하면서 單曲線으로 그 정도가 감소하고 있고, 용해도계수는 그 정반대의 경향을 나타내고 있는데 이것은 모두 앞의 투과계수 결과와 잘 일치하고 있다.

氣體分離에는 앞서의 說明에서 알 수 있듯이 균질막이 有用한데, 지금까지 검토한 결과로부터 PBLG 膜은 투과성이 크지만 균질성을 가진 非多孔性膜임을 알 수 있다.

한편, 온도변화에 따른 투과계수의 직선 기울기로부터 구한 활성화에너지  $E_p$ 는 4~5kcal/

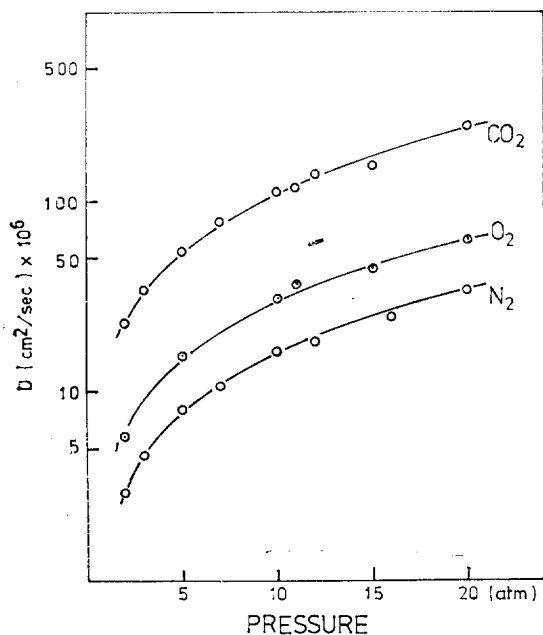


Figure 9. Diffusion coefficients D VS. applied pressure. Condition of measurement: 20°C.

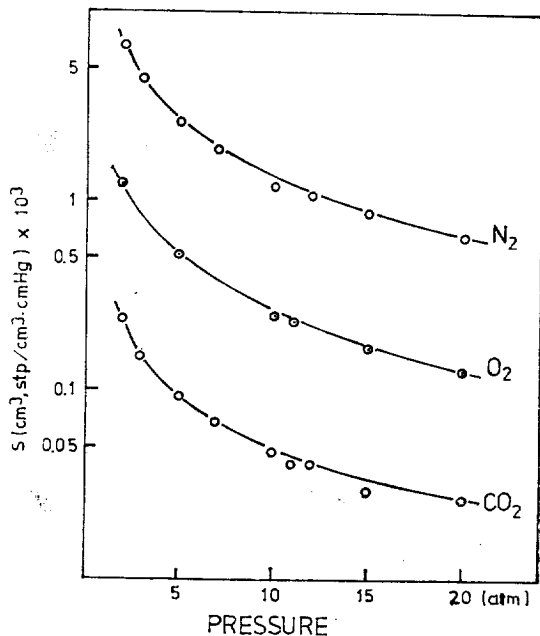


Figure 10. Solubility coefficients S VS. applied pressure. Condition of measurement: 20°C.

mol 정도였고 확산계수의 온도함수에서 얻은 활성화에너지  $E_D$ 도  $E_p$ 와 거의 같은 값을 나타내었다.

### 3-2. 氣體分離係數

混合氣體의 分離係數를 구하기 위하여 CO₂-N₂ 및 O₂-N₂ 혼합기체 分離實驗을 하였다.

혼합기체의 분리계수  $\alpha$ 는 式(4)에서 부터 구한다.

$$\alpha = \frac{Y_a/Y_b}{W_a/W_b} \dots\dots\dots(4)$$

$W_a$ 와  $W_b$ 는 供給側의 혼합기체인  $a$ 와  $b$ 의 몰비이며  $Y_a$ 와  $Y_b$ 는 透過側의 혼합기체인  $a$ 와  $b$ 의 몰비이다.  $\alpha$ 를 크게하기 위해서는 기체의 透過係數比( $\bar{P}_a/\bar{P}_b$ )가 커야 되는데 膜兩側의 壓力차를 고려할때 분리계수  $\alpha$ 는 式(5)와 같아진다는 理論式이 Stern 과 Walawender<sup>21</sup>에 의하여 유도되었다.

$$\alpha = \frac{\bar{P}_a}{\bar{P}_b} \cdot \frac{(1 - W_a)/(1 - Y_a)}{\left\{ (1 - W_a)/(1 - Y_a) + \left(\frac{1}{r}\right) \left[ \left(\frac{\bar{P}_a}{\bar{P}_b}\right) - 1 \right] \right\}} \quad (5)$$

여기서  $r$ 는 막의 양측의 압력비이다. 압력비가 커지면  $\alpha$ 는 氣體透過係數비에 가까와짐을 식(5)에서 알 수 있다. 즉, 기체투과압력이 클 때는 혼합기체의 분리계수는 순수가스의 투과계수비와 같아지게 되는데 이것은 理論透過係數비와 같아짐을 말한다. 일반적으로 높은 압력하에서 분리할 때는 식(4)를 이용하여 분리계수를 계산하는데 이 값은 순수기체의 투과계수비로부터 구한 이론값의 70~80% 밖에 되지 않는다. 이는 봄베내에 혼합기체가 잘 섞이지 않은 결과에서 기인되는지 分子間의 引力 또는 측정오차가 그 원인인지 아직 확실한 結論을 얻지 못하고 있다.

4기압과 7기압의 압력과 26, 45 및 75°C의 온도에서 얻은 분리계수를 Table에 나타내었다. 공급측의 혼합가스의 조성을 CO<sub>2</sub> 51%, N<sub>2</sub> 49%로 하였을 때의 결과를 Table I에 나타내었다.

**Table I.** Separation Efficiency of Gas Mixtures. Feed Gas: 51% CO<sub>2</sub>, 49% N<sub>2</sub>

$\Delta P$ (atm)	Temp. (°C)	Composition (%) CO <sub>2</sub>	Obsd. Separation Coefficient (a)	Ideal Separation Coefficient (b)	Percent Separation Coefficients (a)/(b) × 100
4	26	80.46	3.96	5.37	73.8
	45	80.16	3.92	5.45	71.9
	75	76.79	3.16	4.49	70.4
7	26	79.38	3.71	5.21	71.2
	45	79.13	3.68	5.25	70.1
	75	78.12	3.44	4.94	69.7

(a) : Calculated from equation (4)  
 (b) : Calculated from equation (5)

여기에서 보는 바와 같이 이론값과의 차이가 25~30% 정도인데 이 오차의 원인은 앞에서 설명한 바와 같다. 1단계 분리로 CO<sub>2</sub>의 농도가 51%에서 80.46%로 30% 정도 농축되었음을 볼 때 分離效率은 양호하며 이때의 분리계수는 약 4 정도였다. 本實驗에서 일정 압력하에서의 분리계수의 온도의존성은 그렇게 크지 않음을 알

수 있다. 온도가 상승함에 따라 투과속도는 증가하고 분리계수의 감소가 현저하지 않음으로서 分離效果를 향상시키기 위하여는 조작성을 높이는 것이 有利할 것이다.

Table II는 Table I의 조성을 가진 혼합기체에 일정량의 CO<sub>2</sub>를 추가하여 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 조성을 각각 66%와 34%로 만든 다음에 분리실험을 한 결과이다. 평균실측값은 평균이론값의 약 72%에 해당하는 分離效率을 보였다.

**Table II.** Separation Efficiency of Gas Mixtures. Feed Gas: 66% CO<sub>2</sub>, 34% N<sub>2</sub>

$\Delta P$ (atm)	Temp. (°C)	Composition (%) CO <sub>2</sub>	Obsd. Separation Coefficient (a)	Ideal Separation Coefficient (b)	Percent Separation Coefficients (a)/(b) × 100
4	26	87.67	3.66	4.933	74.2
	45	86.98	3.47	4.786	72.5
	75	86.53	3.24	4.557	71.1
7	26	87.64	3.65	5.119	71.3
	45	86.99	3.48	4.922	70.7
	75	86.79	3.34	4.751	70.3

(a) : Calculated from equation (4)  
 (b) : Calculated from equation (5)

Table III은 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 혼합기체로부터 O<sub>2</sub>를 농축하는 實驗데이터이다. O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 조성은 각각 20%와 80%이다. 조작압력 4 atm과 27°C의 온도에서 透過側의 농도는 23.15%이고 실측분리계수는 1,224였다. 이론분리계수가 1.6

**Table III.** Separation Efficiency of Gas Mixtures. Feed Gas: 20% O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>

$\Delta P$ (atm)	Temp. (°C)	Composition (%) CO <sub>2</sub>	Obsd. Separation Coefficient (a)	Ideal Separation Coefficient (b)	Percent Separation Coefficients (a)/(b) × 100
4	27	23.15	1.224	1.656	73.9
	50	23.10	1.216	1.651	73.7
	80	22.09	1.151	1.569	73.4
7	26	23.12	1.213	1.769	68.6
	50	23.05	1.205	1.778	68.4
	80	22.06	1.149	1.687	68.1

(a) : Calculated from equation (4)  
 (b) : Calculated from equation (5)



56이므로 분리효율은 74%가 된다. 이 혼합기체의 분리실험에서도 平均分離效率는 약 71% 정도로 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>의 분리계수비와 비슷한 값을 나타내고 있으며 분리계수의 온도 의존성도 크지 않다.

Table IV는 O<sub>2</sub> 34%와 N<sub>2</sub> 66%를 조성으로한 혼합기체의 분리계수를 나타낸 것인데 여기서도 Table III과 비슷한 경향의 결과를 보여주고 있다.

PBLG膜은 투과속도가 다른 非多孔性 고분자 막보다 10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup>배 정도 큰 반면에 산소와 질소의 이론분리계수비는 2 정도, 실측분리계수는 약 1.2 정도로 낮은 값을 보이고 있다. 그러나

Table IV. Separation Efficiency of Gas Mixtures. Feed Gas; 34% O<sub>2</sub>, 66% N<sub>2</sub>

$\Delta P$ (atm)	Temp. (°C)	Composition (%) CO <sub>2</sub>	Obsd. Separation Coefficient (a)	Ideal Separation Coefficient (b)	Percent Separation Coefficients (a)/(b) × 100
4	27	39.13	1.25	1.673	74.7
	50	39.09	1.24	1.672	74.1
	80	38.23	1.20	1.628	73.7
7	28	39.02	1.24	1.680	73.8
	50	38.91	1.23	1.711	71.9
	80	37.76	1.15	1.627	70.7

(a) : Calculated from equation (4)

(b) : Calculated from equation (5)

투과계수가 크고 일반적으로 均質膜의 투과는 어느 정도 選擇性이 있으므로 다단계 과정을 채택하면 실용성이 있는 分離膜이 될 것이다.

#### 4. 結 論

1. PBLG膜은 벤젠고리 사이에 존재하는 stacking으로 인해서 透過가 일어나는 非多孔性均質膜으로 氣體透過係數는 폴리에틸렌 등 올레핀계 막보다 10<sup>2</sup>배 정도 크며 Saran, Mylar 또는 Nylon 6 보다는 10<sup>4</sup>배 정도 크다.

2. CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 등의 투과계수는 10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup>cm<sup>3</sup>, stp·cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg의 범위였으며 擴散係數는 10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>/sec 정도였다.

3. 아미드結合을 가진 나일론膜 보다 투과계

수가 훨씬 큰 것으로 보아서 PBLG膜에서는 α-helix構造가 기체투과속도에 영향을 미치는 것으로 간주된다.

4. O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합기체의 分離係數는 약 2 및 5 정도로 일반적인 올레핀계 고분자 막의 경우보다 작으나 산소, 이산화탄소 등의 투과계수는 크다.

본 연구는 79년도 산학재단 연구조성비 기금으로 수행된 것이다.

#### 5. 引用文獻

1. S. Weller and W. A. Steiner, *J. Appl. Phys.*, **21**, 279 (1950).
2. D. W. Brubaker and K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 733 (1954).
3. S. A. Stern, T. F. Sinclair, P. J. Gareis, N. P. Vahldieck and P. H. Mohr, *ibid*, **57**, 49 (1965).
4. K. J. Liu, F. P. Chlanda and K. Nagasubramanian, *J. Membr. Sci.*, **3**, 57 (1978).
5. J. M. Thorman, H. Rhim and S. T. Hwang, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 751 (1975).
6. R. H. Rainey, W. L. Carter and S. Blumkin, [Evaluation of the Use of Perselective Membranes in the Nuclear Industry for Removing Radioactive Xenon and Krypton from Various off-gas Streams], Report ORNL-4522, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., April (1971).
7. F. P. McCandless, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **11**, 470 (1972).
8. 仲川 勤, 「産業公害防止技術(工業技術院編集, 日本)」 283 (1975).
9. Tsuguji Yoshida, Akira Takijawa and Yoshinaru Tsujita, *J. App. Polym. Sci.*, **22**, 279 (1978).
10. Akira Takijawa, Toshihiro Hamada, Hiroshi Okada, Syusaku Kadota and Hiroshi Nonoyama, *ibid*, **18**, 1443 (1974).
11. F. D. Fasman, [Poly-α-Amino Acid], ed. E. D. Fasman, Marcel Dekker, Inc., New Polymer (Korea) Vol. 5, No. 1 February 1981

- York, U. S. A., 1967.
12. J. P. Greenstein, 「Chemistry of the Amino Acid」, J. P. Greenstein Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, **2**, 943 (1961).
  13. T. Komoto, K. Y. Kim and T. Kawai, *Macromol. Chem.*, **179**, 373 (1978).
  14. C. H. Bamford, A. Elliott and W. E. Hanby, 「Synthetic Polypeptides」, Academic Press, New York, 1956, p. 267.
  15. Y. Oohachi, H. Hamano, T. Yoshida, Y. Tsujita and A. Takijawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1469 (1978).
  16. S. A. Stern, S. M. Fang and R. M. Jobbins, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B. 5**, [1], 41 (1971).
  17. J. Pinsky, *Plastics Technol.*, **1**, 159(1955).
  18. W. J. Ward, W. R. Browall and R. M. Salomme, *J. Membrane Sci.*, **1**, 99(1976).
  19. 仲川 勤, 「膜分離技術」, 原徹編, 化學工業, 東京, 180 (1976).
  20. R. E. Kesting, 「Synthetic Polymeric Membranes」, R. E. Kesting Ed., McGraw-Hill, Inc., U. S. A., 1971.
  21. S. A. Stern and W. P. Walawender, *Separ. Sci.*, **4**, 129 (1969).