

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0061873
(43) 공개일자 2011년06월10일

(51) Int. Cl.
C07D 235/00 (2006.01) C08F 12/00 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0118406
(22) 출원일자 2009년12월02일
심사청구일자 2009년12월02일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내
(72) 발명자
김훈식
서울특별시 성북구 상월곡동 동아아파트 110-604
정민석
서울특별시 노원구 상계2동 한일 유엔아이아파트 104-1001
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유수미

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 올레핀으로부터 아세틸렌류의 분리를 위한 촉진수송 분리막

(57) 요약

본 발명은 선택성 및 투과성이 우수하고 장시간 사용 후에도 초기 성능이 유지되는 특정 이미다졸륨계 이온성 액체를 함유하는 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물의 분리를 위한 촉진수송 분리막, 그의 제조방법 및 그를 사용하여 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

정스런

서울특별시 구로구 신도림동 동아아파트 305-1002

젤리아코 팔균아디

서울시 성북구 상월곡동 24-84 102호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체를 함유하는, 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물의 분리를 위한 촉진수송 분리막:

[화학식 1]



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 히드록시알킬기를 나타내고,

Y^- 는 알킬포스파이트이온 $[(\text{R}^3)\text{PHO}_2]^-$, 디알킬포스페이트이온 $[(\text{R}^4)_2\text{PO}_2]^-$ 또는 카복실레이트이온 $(\text{R}^5\text{CO}_2)^-$ 를 나타내며,

R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 하나 이상의 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 할로겐이 불소인 것을 특징으로 하는 촉진수송 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서, 올레핀이 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소프렌 또는 이들의 혼합물이고, 아세틸렌계 화합물이 아세틸렌, 프로파인(메틸아세틸렌), 1-부타인(에틸아세틸렌), 이소프로필아세틸렌 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉진수송 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서, 이온성 액체가 다공성 지지체에 코팅되어 있거나 이온성 액체로 형성된 막이 다공성 지지체에 적층되어 있는 형태인 것을 특징으로 하는 촉진수송 분리막.

청구항 5

제4항에 있어서, 다공성 지지체가 0.01 내지 0.2 μm 범위의 미세기공을 가지는 것을 특징으로 하는 촉진수송 분리막.

청구항 6

제4항에 있어서, 다공성 지지체가 폴리에스테르로 구성된 것을 특징으로 하는 촉진수송 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서, 주사슬에 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 함유하는 고분자를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 촉진수송 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서, 고분자가 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리(2-에틸-2-옥사졸린)(POZ), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 셀룰로스아세테이트(CA), 메틸셀룰로스(MC) 또는 폴리아크릴산인 것을 특징으로 하는 촉진수송 분리막.

청구항 9

제7항에 있어서, 고분자가 이온성 액체에 대하여 2 내지 60 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 촉진수송 분리

막.

청구항 10

하기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체를 다공성 지지체에 코팅하는 단계를 포함하는 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물의 분리를 위한 촉진수송 분리막의 제조방법.

[화학식 1]



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 히드록시알킬기를 나타내고,

Y^- 는 알킬포스파이트이온 $[(\text{R}^3\text{O})\text{PHO}_2]^-$, 디알킬포스페이트이온 $[(\text{R}^4\text{O})_2\text{PO}_2]^-$ 또는 카복실레이트이온 $(\text{R}^5\text{CO}_2)^-$ 를 나타내며,

R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 하나 이상의 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.

청구항 11

제10항에 있어서, 이온성 액체를 극성용매에 용해시킨 용액 상태로 다공성 지지체에 코팅하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 극성용매가 물, 탄소수 1 내지 4의 알코올, 아세토니트릴, N-메틸피롤리디논(NMP) 또는 N,N-디메틸포름아마이드(DMF)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 극성용매가 이온성 액체에 대하여 50 내지 900 중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 촉진수송 분리막을 사용하여 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물을 분리하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀으로부터 아세틸렌류의 분리를 위한 촉진수송 분리막, 그의 제조방법 및 그를 이용한 탄소수 2 내지 5의 올레핀으로부터 아세틸렌계 화합물을 분리하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 선택성 및 투과성이 우수하고 장시간 사용 후에도 초기 성능이 유지되는 특정 이미다졸륨계 이온성 액체를 함유하는 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물의 분리를 위한 촉진수송 분리막, 그의 제조방법 및 그를 사용하여 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화학산업의 기초 원료 중의 하나인 올레핀은 주로 나프타 또는 천연가스를 크래킹(cracking)하여 얻어지는데, 이 과정에서 비점이 유사한 파라핀계 탄화수소와 더불어 아세틸렌계 화합물이 함께 생성되기 때문에 순수한 올

레핀을 얻기 위해서는 복잡한 분리 정제 공정을 거쳐야 한다. 특히 아세틸렌계 화합물은 올레핀을 원료로 하는 폴리올레핀의 생산 공정에서 촉매 독(poison)으로 작용할 뿐 아니라 제품의 질을 저하시키고, 공정 중에 종종 고체 아세틸렌계 화합물로 변환되고 축적되어 유체의 흐름을 막거나 폭발을 일으키는 위험을 수반할 수도 있으므로 올레핀에 포함된 미량의 아세틸렌계 화합물의 제거는 필수적이다.

[0003] 실제 상용 공정에서는 주로 올레핀에 미량 포함되어 있는 아세틸렌계 화합물을 촉매하에서 수소화시켜 올레핀으로 전환시키는 방법을 채택하고 있다. 그러나 아세틸렌계 화합물의 수소화 반응과정에서 생성된 올레핀과 원료 올레핀 자체가 수첨반응을 일으켜 파라핀을 생성할 수 있기 때문에 올레핀 손실이 야기될 수 있다. 이러한 이유로 수첨반응에 의해 아세틸렌계 화합물을 제거하기 위해서는 아세틸렌류만을 선택적으로 수소화시킬 수 있는 촉매가 사용되어야만 한다. 현재 상업적으로는 α -알루미나에 팔라듐을 담지시킨 촉매가 가장 많이 이용되고 있으나, 높은 수소화 활성으로 인한 파라핀의 과다 생성 및 탄소침적에 의한 촉매의 피독 현상이 심하여, 미국 특허 제3,755,448호 및 제3,792,981호에서 제시한 바와 같이 촉매 재생 단계가 추가로 필요하다.

[0004] 여타 아세틸렌계 화합물의 제거 또는 분리방법으로서는 수소화 반응 외에도 저온증류법, 액체흡수법, 고체흡착법, 막분리법 등이 알려져 있다. 이중 저온증류법과 액체흡수법이 기체 혼합물로부터 일산화탄소 또는 올레핀과 같은 불포화 화합물을 분리하는데 흔히 쓰이고 있는 방법이지만, 저온증류법은 장치비 및 운전비용이 많이 들며 일반적인 액체흡수법은 올레핀에 대한 아세틸렌류 화합물의 선택성이 낮고 재생 시 용매의 손실이 커서 경제적인 측면에서 문제가 있다. 미국특허 제4,019,879호 및 제4,034,065호에서는 분자체(molecular sieve)를 이용하여 일산화탄소와 같은 불포화 화합물을 흡착 제거하는 방법을 제시하고 있으나, 흡착용량에 한계가 있을 뿐만 아니라 탈착 시 고진공이 필요한 문제가 있다. 미국특허 제4,717,398호에서는 포자자이트(faujasite)형 제올라이트에 Cu^+ 또는 Ag^+ 을 치환시킨 흡착제와 압력순환흡착법(pressure swing adsorption)을 사용하여 불포화 화합물을 제거하는 방법을 제시하고 있으나, 아세틸렌계 화합물이 Cu^+ 또는 Ag^+ 과 반응하여 불안정하고 폭발성이 있는 구리아세틸라이드 또는 은아세틸라이드를 생성하는 문제가 있어 이들의 생성을 방지할 수 있는 보다 개선된 흡착제의 개발이 필요한 실정이다.

[0005] 독일특허 제2,059,794호에서는 1가의 구리화합물과 모노에탄올아민과 같은 알칸올아민을 주성분으로 한 액체흡수제를 사용하여 아세틸렌류를 포함한 불포화 화합물을 제거하는 방법을 제시하고 있으나, 알칸올아민에 의한 최종 생성물의 오염으로 인하여 추가적인 정제 장치가 필요하다. 참고문헌[Ind. Eng. Chem. Res. 2571(1998)]에서도 올레핀 및 아세틸렌과 가역적인 반응을 하는 은염이나 구리 화합물 용액을 사용하여 불포화 화합물과 파라핀을 분리하는 방법이 제시되어 있으나, 용액 재생과정이 복잡하고 용이하지 않은 단점이 있다.

[0006] 미국특허 제3,758,603호에는 미세기공을 지닌 분리막에 은염을 담지시켜 만든 액막을 사용하여 불포화 화합물과 포화 화합물을 분리하는 방법이 개시되어 있다. 이러한 액막법에서는 도입되는 기체에 의해서 촉진수송 염이 유실되고 용매가 쉽게 휘발되어 분리효율을 장시간 유지하기 어렵다는 단점이 있다. 미국특허 제4,318,714호에 개시된 것과 같이 은이온이 유실되는 것을 방지하기 위하여 양이온을 은이온(Ag^+)으로 치환한 이온교환수지막을 사용하더라도, 고정된 액막을 사용하는 경우와 마찬가지로 수분이 있는 상태에서만 촉진수송이 일어나기 때문에 분리막 내의 수분을 일정한 수준으로 유지시켜야 하고 분리 후에는 다시 수분을 제거해야 하는 단점이 있다.

[0007] 미국특허 제5,670,051호에는 고분자 내에 은염이 포함된 촉진수송 고분자 분리막이 개시되어 있다. 즉, 촉진수송 운반체인 은염이 고분자 내에 단순히 섞여 있거나 확산되어 있는 것이 아니라 고분자의 작용기와 화학적으로 결합하여 해리된 이온 상태로 존재하는 것이다. 이에 의하면 올레핀과 파라핀의 분리가 수분이 없는 조건에서 이루어지기 때문에 도입 기체에 의한 은염의 손실이 발생하지 않고, 분리막의 두께를 수 μm 이하로 얇게 제작할 수 있어 기체 투과성을 현저히 높일 수 있다. 또한, 이제까지 보고된 다른 분리막보다도 훨씬 높은 농도의 은염을 사용할 수 있어 올레핀의 분리 효율을 획기적으로 높일 수 있다. 그러나, 상기 은염을 함유한 고분자 분리막은 기체 투과가 진행됨에 따라 은이온이 빛 또는 불순물에 의해 쉽게 환원되는 경향이 있어 장시간 사용 시 분리능이 급격히 떨어지는 단점이 있어 실용화에 어려움이 있다.

[0008] 한국특허 제10-0845627호에는 디알킬이미다졸륨 알킬설페이트계 이온성 액체를 함유한 촉진수송 분리막을 사용하여 올레핀과 파라핀 혼합물로부터 올레핀을 분리하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 상기 촉진수송 분리막은 올레핀과 파라핀 혼합물의 분리에는 효과적이거나, 올레핀과 아세틸렌류 혼합물의 분리에는 선택성이 현저히 떨어지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0009] 본 발명자들은 상기한 종래 기술의 문제점을 극복하고자 예의 연구 검토한 결과, 아세틸렌계 화합물과 선택적으로 상호작용할 수 있는 특성의 이온성 액체를 포함한 분리막을 이용하면, 올레핀 혼합물로부터 아세틸렌계 화합물을 효율적으로 분리할 수 있을 뿐만 아니라 분리막의 내구성이 현저히 증가되어 초기 성능이 장시간 지속되는 것을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 투과성 및 선택성이 우수하고 내구성이 현저히 증가된 특성의 이온성 액체를 함유하는 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물의 분리를 위한 촉진수송 분리막을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 촉진수송 분리막을 간단하고 용이하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 촉진수송 분리막 사용하여 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌류를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0013] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체를 함유하는, 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물의 분리를 위한 촉진수송 분리막에 관한 것이다.

- [0014] [화학식 1]



- [0015]
- [0016] 상기 식에서,
- [0017] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 히드록시알킬기를 나타내고,
- [0018] Y^- 는 알킬포스파이트이온 $[(\text{R}^3\text{O})\text{PHO}_2]^-$, 디알킬포스페이트이온 $[(\text{R}^4\text{O})_2\text{PO}_2]^-$ 또는 카복실레이트이온 $(\text{R}^5\text{CO}_2)^-$ 를 나타내며,
- [0019] R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 하나 이상의 할로젠, 바람직하게는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.
- [0020] 본 발명의 촉진수송 분리막은 탄소수 2 내지 5의 올레핀과 아세틸렌계 화합물의 혼합물로부터 아세틸렌계 화합물을 효과적으로 분리할 수 있다. 탄소수 2 내지 5의 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소프렌 또는 이들의 혼합물 등일 수 있으며, 탄소수 2 내지 5의 아세틸렌계 화합물은 아세틸렌, 프로파인(메틸아세틸렌), 1-부타인(에틸아세틸렌), 이소프로필아세틸렌 또는 이들의 혼합물 등일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 촉진수송 분리막은 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체가 다공성 지지체에 코팅되어 있거나 상기 이온성 액체로 형성된 막이 다공성 지지체에 적층되어 있는 형태일 수 있다.
- [0022] 상기 다공성 지지체는 마이크로미터(μm) 단위의 미세기공, 구체적으로 0.01 내지 0.2 μm 범위의 미세기공을 가지는 것을 사용하여 분리막의 투과성을 우수하게 유지하는 것이 바람직하다. 상기 다공성 지지체는 당해 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 폴리에스테르 등으로 구성된 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 촉진수송 분리막은 막의 강도를 향상시키기 위해 상기 이온성 액체와 함께 주사슬에 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 함유하는 고분자를 포함할 수 있다. 상기 고분자로는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리(2-에틸-2-옥사졸린)(POZ), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 셀룰로스아세테이트(CA), 메틸셀룰로스(MC), 폴리아크릴산 등이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 고분자는 상기 이온성 액체에 대하여 2 내지 60 중량% 사용하는 것이 바람직하며, 상기 사용량이 2 중량% 미만이면 강도 증가 효과가 미미하고, 60 중량%를 초과하는 경우에는 분리막 성능이 크게 저하되는 문제가 발생한다.

- [0024] 다른 한편으로, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체

를 다공성 지지체에 코팅하여 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물의 분리를 위한 촉진수송 분리막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0025] 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물은 공지된 방법을 이용하여 용이하게 제조할 수 있다. 예를 들어, 참고문헌[Green Chem., 2008, 10, 44-46, Green Chem., 2003, 5, 143-152, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 5192-5200]에 개시된 바와 같이, 디알킬이미다졸륨 알킬포스파이트 및 디알킬이미다졸륨 디알킬포스페이트는 각각 1-알킬이미다졸과 디알킬포스파이트[(R³O)₂PH(=O)] 또는 트리알킬포스페이트[(R⁴O)₃P=O]를 반응시켜 제조할 수 있으며, 디알킬이미다졸륨 카복실레이트는 1-알킬이미다졸과 할로젠 화합물을 반응시켜 얻어지는 디알킬이미다졸륨 할라이드를 소듐카복실레이트 또는 포타슘카복실레이트와 반응시켜 제조할 수 있다.

[0026] 상기 촉진수송 분리막은 상기 이온성 액체 단독 또는 2종 이상의 혼합물을 그대로 또는 극성용매에 용해시킨 용액 상태로 상기 다공성 지지체에 코팅하여 제조할 수 있다. 상기 이온성 액체가 점성이 크거나 분리막의 두께를 보다 얇게 조절할 필요가 있을 때에는 상기 이온성 액체를 극성용매에 용해시킨 용액 상태로 코팅하는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 극성용매는 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것으로 상기 이온성 액체를 용해시킬 수 있고 건조 단계에서 완벽하게 제거 가능한 것이면 어느 것이나 선택하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 물, 탄소수 1 내지 4의 알코올, 아세토니트릴, N-메틸피롤리디논(NMP), N,N-디메틸포름아마이드(DMF) 등이 사용될 수 있다. 상기 극성용매는 상기 이온성 액체에 대하여 50 내지 900 중량% 사용하는 것이 바람직하다. 상기 사용량이 50 중량% 미만이면 막의 두께가 두꺼워져 투과도가 떨어지는 문제가 있고, 900 중량%를 초과하는 경우에는 아세틸렌계 화합물에 대한 선택도가 낮아지는 문제가 발생한다.

[0028] 상기 이온성 액체와 함께 주사슬에 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 함유하는 고분자를 추가로 포함하는 촉진수송 분리막을 제조하는 경우에는, 상기 이온성 액체에 상기 고분자를 용해시키거나 극성용매에 상기 이온성 액체와 상기 고분자를 함께 용해시켜 사용할 수 있다.

[0029] 상기 코팅은 상기 다공성 지지체에 직접 코팅하거나 유리판에 코팅한 후 박리하여 다공성 지지체에 적층하는 방식으로 수행할 수 있으며, 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 방법 및 조건으로 용이하게 수행할 수 있다.

[0030] 또 다른 한편으로, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 이미다졸륨 화합물로부터 선택된 1종 이상의 이온성 액체를 함유하는 촉진수송 분리막을 사용하여 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

[0031] 상기 분리 공정에서 처리 온도는 바람직하게는 10 내지 60 °C 범위, 보다 바람직하게는 20 내지 50 °C 범위이다. 공정에 적용되는 온도를 너무 높거나 낮게 유지하는 것은 불필요한 에너지 소모로 생산비가 상승되는 원인이 될 수 있다.

효 과

[0032] 본 발명의 이미다졸륨계 이온성 액체를 함유하는 촉진수송 분리막은 종래 은 또는 구리염을 촉진수송 매체로 사용한 분리막의 문제점인 은 이온의 환원 또는 구리 이온의 산화에 의한 분리막의 성능 저하를 염려할 필요가 없고, 본 발명에서 사용하는 이미다졸륨계 이온성 액체는 자체 증기압이 없고 안정성이 높아 장시간 사용 후에도 유실 및 분해될 염려가 없어 장시간 운전 후에도 초기 성능이 유지된다. 또한, 본 발명에 따른 촉진수송 분리막은 올레핀에 대한 아세틸렌계 화합물의 선택성이 매우 우수하고 제조가 용이하여 탄소수 2 내지 5의 올레핀에 포함된 아세틸렌계 화합물을 상업적으로 분리하는데 효과적으로 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0034] 실시예 1:

[0035] 물 1.0 g에 1,3-디메틸이미다졸리움 메틸포스파이트 이온성 액체 0.2 g 및 메틸셀룰로스(MC) 0.02 g이 용해된

이온성 액체 용액을 폴리에스테르 다공성 지지체(Whatman 사, 기공 0.1 μm , 직경 47 mm)위에 코팅하고 상온에서 질소로 12시간 동안 건조시킨 후, 40 $^{\circ}\text{C}$, 진공 상태에서 24시간 동안 다시 건조시켜 촉진수송 분리막을 제조하였다.

상기에서 제조된 촉진수송 분리막을 투과 실험장치에 장착하고, 1 : 1로 혼합된 에틸렌과 아세틸렌의 혼합기체의 압력을 2 기압으로 유지한 상태에서 100 시간 동안 투과 실험을 실시하였다. 이때, 기체의 투과도는 비누거품 유량계로 측정되었으며, 투과된 기체의 선택도 즉, 투과된 에틸렌에 대한 아세틸렌의 양(아세틸렌/에틸렌)은 FID(Flame Ionization Detector) 및 HP 플롯(Plot) Al_2O_3 S 컬럼이 장착된 애질런트(Agilent) 6890 N 가스크로마토그래피로 분석하였다.

그 결과, 선택도와 투과도는 각각 투과 실험 시작 1시간 후일 때는 33 과 13 GPU [$10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{ScmHg}$], 50 시간 후일 때는 32 와 13 GPU [$10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{ScmHg}$]로 측정되었다.

실시예 2 내지 10:

이온성 액체의 종류를 하기 표 1과 같이 달리하여 촉진수송 분리막을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 50 시간 경과 후의 선택도 및 투과도를 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	이온성 액체의 종류			선택도 (아세틸렌/에틸렌)	투과도 (GPU)
	R^1	R^2	Y		
2	CH_3	C_2H_5	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PHO}_2$	30	14
3	C_2H_5	C_2H_5	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PHO}_2$	26	16
4	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PHO}_2$	18	23
5	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	CH_3	$(\text{CH}_3\text{O})\text{PHO}_2$	22	21
6	CH_3	CH_3	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2$	25	13
7	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	C_2H_5	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2$	17	19
8	C_2H_5	CH_3	CH_3CO_2	21	17
9	C_2H_5	CH_3	CF_3CO_2	18	18
10	HOCH_2CH_2	CH_3	CH_3CO_2	22	16

실시예 11 내지 13:

혼합기체의 종류를 하기 표 2와 같이 달리하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 50 시간 경과 후의 선택도 및 투과도를 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	혼합기체	선택도 (아세틸렌류/올레핀)	투과도 (GPU)
11	프로판인/프로필렌	25	16
12	1-부타인/1-부틸렌	21	18
13	이소프로필아세틸렌 /이소프렌	18	20

실시예 14 내지 19:

[0047] 이온성 액체의 농도를 하기 표 3과 같이 달리하여 촉진수송 분리막을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 50 시간 경과 후의 선택도 및 투과도를 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0048] [표 3]

실시예	이온성 액체에 대한 용매 양 (중량%)	선택도 (아세틸렌/에틸렌)	투과도 (GPU)
14	-	50	3
15	50	43	4
16	100	38	7
17	150	36	8
18	300	35	10
19	900	17	16

[0050] 실시예 20 내지 24:

[0051] 이온성 액체를 용해시키는 용매의 종류를 하기 표 4와 같이 달리하여 촉진수송 분리막을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 50 시간 경과 후의 선택도 및 투과도를 측정하여 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0052] [표 4]

실시예	용매의 종류	선택도 (아세틸렌/에틸렌)	투과도 (GPU)
20	메탄올	24	12
21	에탄올	27	12
22	NMP	35	14
23	DMF	33	14
24	아세토니트릴	29	13

[0054] 실시예 25 내지 28:

[0055] 고분자 및 이온성 액체를 용해시키는 용매의 종류를 하기 표 5와 같이 달리하여 촉진수송 분리막을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 50 시간 경과 후의 선택도 및 투과도를 측정하여 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[0056] [표 5]

실시예	고분자의 종류	용매의 종류	선택도 (아세틸렌/에틸렌)	투과도 (GPU)
25	POZ	물	29	14
26	PEO	물	31	15
27	PVP	물	32	12
28	CA	아세토니트릴	33	12

[0058] 실시예 29 내지 33:

[0059] 메틸셀룰로스(MC)의 사용량을 하기 표 6과 같이 달리하여 촉진수송 분리막을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 50 시간 경과 후의 선택도 및 투과도를 측정하여 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[0060] [표 6]

[0061]

실시예	MC/이온성액체 (중량비)	선택도 (아세틸렌/에틸렌)	투과도 (GPU)
29	2	35	14
30	5	33	15
31	20	23	11
32	50	16	10
33	80	7	10

[0062] 비교예 1 내지 2

[0063] 이온성 액체로 하기 표 7의 디알킬이미다졸륨 알킬설페이트를 사용하여 촉진수송 분리막을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 50 시간 경과 후의 선택도 및 투과도를 측정하여 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[0064] [표 7]

[0065]

비교예	이온성 액체의 종류			선택도 (아세틸렌/에틸렌)	투과도 (GPU)
	R ¹	R ²	Y		
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅ O)SO ₃	4	5
2	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅ O)SO ₃	3	7