

---

	(19) 대한민국특허청(KR)	(11) 공개번호 10-2012-0100920
	(12) 공개특허공보(A)	(43) 공개일자 2012년09월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01D 71/06</i> (2006.01) <i>B01D 67/00</i> (2006.01) <i>B01D 71/76</i> (2006.01) <i>B01D 71/64</i> (2006.01)	(71) 출원인 유오피 엘엘씨 미국 60017 일리노이주 데스 플레이너스 이스트 앨콘퀸 로드 25	
(21) 출원번호 10-2012-7009835	(72) 발명자 리우 춘청 미국 60017-5017 일리노이주 데스 플레이너스 포스 트 오피스 박스 5017 이스트 앤콘퀸 로드 25 유오 피 엘엘씨	
(22) 출원일자(국제) 2010년08월19일 심사청구일자 없음	민코브 라이사 미국 60017-5017 일리노이주 데스 플레이너스 포스 트 오피스 박스 5017 이스트 앤콘퀸 로드 25 유오 피 엘엘씨 (뒷면에 계속)	
(85) 번역문제출일자 2012년04월17일	(74) 대리인 김진희, 김성기	
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/045964		
(87) 국제공개번호 WO 2011/037706 국제공개일자 2011년03월31일		
(30) 우선권주장 12/566,834 2009년09월25일 미국(US)		

---

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **폴리벤족사졸 막의 선택성을 개선하는 방법**

### **(57) 요 약**

본 발명은 가스, 증기 및 액체 분리를 위한 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조된 폴리벤족사졸(PBO) 막의 선택성을 개선하는 신규한 방법을 개시한다. 상기 PBO 막은 0.05?20 중량%의 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 방향족 폴리이미드 막을 열 처리함으로써 제조되었다. 이러한 폴리머는 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하지 않는 상응하는 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조된 PBO 막에 비해  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  및  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  분리에 대해 최대 95%의 선택도 개선을 나타내었다.

(72) 발명자

탕 만웡

미국 62806 캘리포니아주 애너하임 이스트 오렌지  
소프 애비뉴 2100 유오피

저우 류보

미국 60017-5017 일리노이주 데스 플레인스 포스트  
오피스 박스 5017 이스트 앤콘퀸 로드 25 유오피  
엘엘씨

---

브리커 제프리 씨

미국 60017-5017 일리노이주 데스 플레인스 포스트  
오피스 박스 5017 이스트 앤콘퀸 로드 25 유오피  
엘엘씨

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

먼저, 방향족 설폰산 기 함유 폴리머와 방향족 폴리이미드 폴리머 백본 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드 폴리머의 혼합물로부터 방향족 폴리이미드 막을 제조하는 단계; 및 그 후, 비활성 분위기 하에 열을 가함으로써 상기 방향족 폴리이미드 막을 폴리벤족사졸 막으로 전환시키는 단계를 포함하는, 가스, 증기 및 액체 분리에 대해 개선된 선택성을 갖는 고성능 폴리벤족사졸 막의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방향족 설폰산 기 함유 폴리머가 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머인 제조 방법.

### 청구항 3

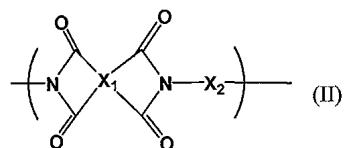
제1항에 있어서, 상기 방향족 설폰산 기 함유 폴리머가 폴리(스티렌 설폰산) 폴리미이고, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리미가 방향족 설폰산 기 함유 폴리머와 방향족 폴리이미드 폴리머 백본 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드 폴리머의 혼합물의 0.05~20 중량%를 차지하는 것인 제조 방법.

### 청구항 4

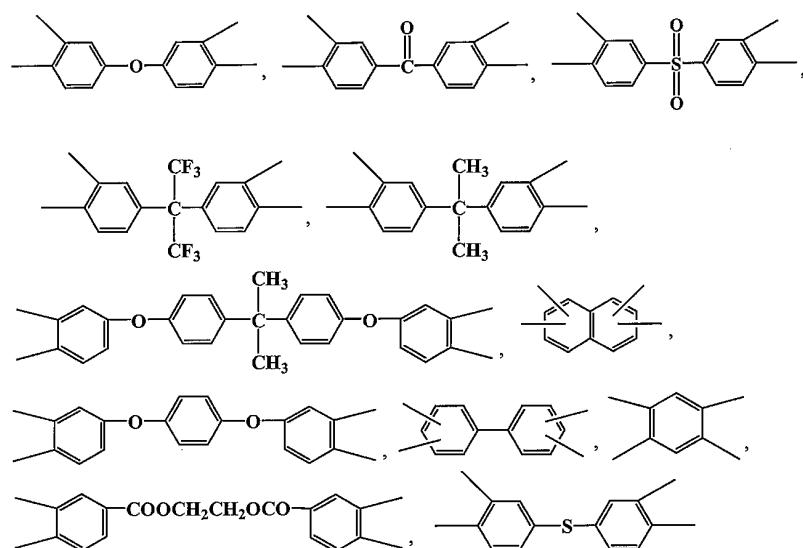
제1항에 있어서, 상기 열이 300~650°C인 제조 방법.

### 청구항 5

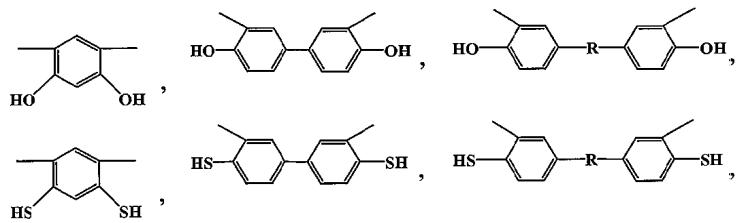
제1항에 있어서, 방향족 폴리이미드 폴리머 백그라운드 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드 폴리머가 복수개의 화학식 (II)의 제1 반복 단위를 포함하고, 화학식 (II)가 다음과 같은 것인 제조 방법:



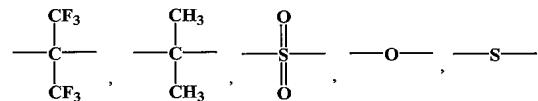
여기서, 화학식 (II)의  $-X_1-$ 은



및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 화학식 (II)의  $-X_2-$ 는



및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,  $-R-$ 은



및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 6

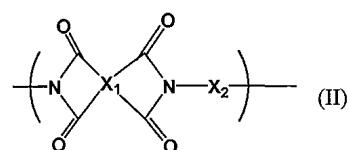
제1항에 있어서, 방향족 폴리이미드 폴리머 백그라운드 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드 폴리머가 폴리[2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(6FDA-APAF)), 폴리[3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(BTDA-APAF)), 폴리(3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐)(폴리(BTDA-HAB)), 폴리[4,4'-옥시디프탈산 안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(ODPA-APAF)), 폴리[3,3',4,4'-디페닐설폰 테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(DSDA-APAF)), 폴리(3,3',4,4'-디페닐설폰 테트라카복실산 디안하이드라이드-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐)(폴리(DSDA-HAB)), 폴리[2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드-3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(6FDA-BTDA-APAF)), 폴리[4,4'-옥시디프탈산 안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(ODPA-APAF-HAB)), 폴리[3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(BTDA-APAF-HAB)), 폴리[2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(6FDA-HAB)), 폴리(4,4'-비스페놀 A 디안하이드라이드-3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(BPADA-BTDA-APAF)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 7

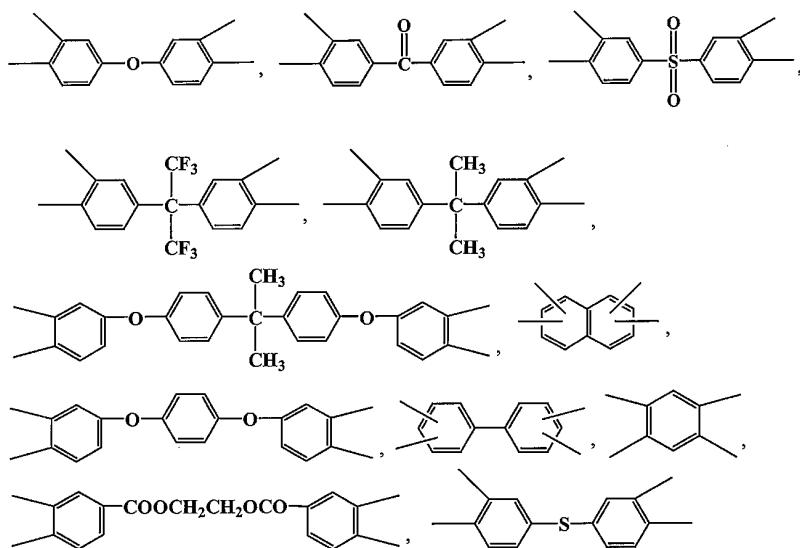
방향족 폴리이미드 폴리머와 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머의 혼합물을 포함하는 막.

#### 청구항 8

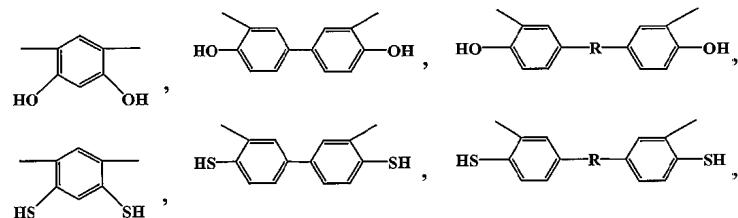
제7항에 있어서, 방향족 폴리이미드 폴리머 백그라운드 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드 폴리머가 복수개의 화학식 (II)의 제1 반복 단위를 포함하고, 화학식 (II)가 다음과 같은 것인 막:



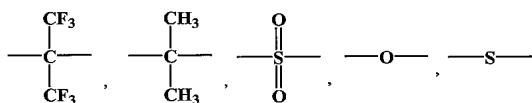
여기서, 화학식 (II)의  $-X_1-$ 은



및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 화학식 (II)의  $-X_2-$ 는



및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,  $-R-$ 은



및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 막.

## 청구항 9

제7항에 있어서, 방향족 폴리이미드 폴리머 백그라운드 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드 폴리머가 폴리[2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)-헥사플루오로프로판 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(6FDA-APAF)), 폴리[3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(BTDA-APAF)), 폴리(3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐)(폴리(BTDA-HAB)), 폴리[4,4'-옥시디프탈산 안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(ODPA-APAF)), 폴리[3,3',4,4'-디페닐설폰 테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(DSDA-APAF)), 폴리(3,3',4,4'-디페닐설폰 테트라카복실산 디안하이드라이드-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐)(폴리(DSDA-HAB)), 폴리[2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)-헥사플루오로프로판-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(6FDA-BTDA-APAF)), 폴리[4,4'-옥시디프탈산 안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(ODPA-APAF-HAB)), 폴리[3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(BTDA-APAF-HAB)), 폴리[2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)-헥사플루오로프로판 디안하이드라이드-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(6FDA-HAB)), 폴리(4,4'-비스페놀 A 디안하이드라이드-3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(BPADA-BTDA-APAF)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는

것인 막.

## 청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 막이 플랫 시트, 디스크, 튜브, 중공 섬유 및 박막 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 형태인 막.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리머 막의 선택성을 개선하는 방법 및 가스, 증기 및 액체 분리를 위한 그 용도에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은, 가스, 증기 및 액체 분리를 위한 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조된 폴리벤족사졸 막의 선택성을, 폴리벤족사졸 막의 제조에 있어서 폴리(스티렌 살포산) 폴리머를 첨가하는 것에 의해 개선하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

지난 30?35년 동안, 폴리머 막 기반의 가스 분리 방법의 기술 수준이 빠르게 진보하였다. 막 기반의 기술은 종래의 분리법에 비해 자본 비용이 적게 들면서도 에너지 효율이 높다는 장점을 갖고 있다. 막 가스 분리는 석유 생산업체 및 정제업체, 화학 회사 및 공업용 가스 공급업체에 있어서 특히 유익하다. 천연 가스 및 바이오가스로부터의 이산화탄소 제거 및 석유 회수 증진과, 암모니아 폐기 가스 스트림 중의 질소, 메탄 및 아르곤으로부터의 수소 제거를 비롯한 몇몇 적용 분야는 상업적 성공을 거두었다. 예를 들어, UOP의 Separax™ 셀룰로스 아세테이트 폴리머 막은 현재 천연 가스로부터의 이산화탄소의 제거를 위한 국제 시장의 주도 상품이다.

[0003]

상업적 가스 분리 용도에 가장 흔히 사용되는 막은 폴리미이고 비다공성이다. 분리는 용액 확산 메커니즘에 기초한다. 이 메커니즘은 투과 가스와 막 폴리머와의 분자 스케일의 상호작용을 포함한다. 이 메커니즘은, 2개의 반대 표면을 갖는 막에서 각각의 성분이 막의 한 표면에 의해 흡착되고 가스 농도 구배에 의해 이송되어 반대쪽 표면에서 탈착되는 것을 가정한다. 이러한 용액 확산 모델에 따르면, 소정의 가스쌍(예를 들어,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ )을 분리하는 데 있어서의 막 성능은 2개의 파라미터에 의해 결정된다: 투과 계수(permeability coefficient)(이하  $P_A$ 로 약기함) 및 선택도( $\alpha A/B$ ).  $P_A$ 는 가스 흐름(gas flux)과 막의 선택 스키충 두께의 곱을 막을 가로지르는 압력차로 나눈 것이다.  $\alpha A/B$ 는 2종의 가스의 투과 계수의 비(즉,  $\alpha A/B = P_A/P_B$ )이며, 여기서  $P_A$ 는 투과성이 더 큰 가스의 투과율이고,  $P_B$ 는 투과성이 더 작은 가스의 투과율이다. 가스는 큰 용해도 계수 또는 큰 확산 계수로 인해, 또는 두 계수가 모두 큼으로 인해 투과 계수가 크다. 일반적으로, 가스의 분자 크기가 증가함에 따라 확산 계수는 감소하는 반면 용해도 계수는 증가한다. 고성능 폴리머 막의 경우, 더 큰 투과율이 소정의 부피의 가스를 처리하는 데 필요한 막 면적의 크기를 감소시켜 막 유닛의 자본 비용을 감소시키고 더 높은 선택도가 더 높은 순도의 생성물 가스를 생성하기 때문에, 큰 투과율과 큰 선택도가 바람직하다.

[0004]

폴리머는 가스 분리에 중요한 저비용, 우수한 투과율, 기계적 안정성 및 가공 용이성을 비롯한 다양한 특성을 제공한다. 높은 유리 전이 온도( $T_g$ ), 높은 용점 및 높은 결정도를 갖는 폴리머 재료가 바람직하다. 유리질 폴리머(즉, 자신의  $T_g$ 보다 낮은 온도에서의 폴리머)는 더 강성의 폴리머 백본을 가지며, 이로 인해 수소 및 헬륨과 같은 더 작은 분자는 강성이 더 작은 백본을 갖는 폴리머에 비해 유리질 폴리머를 더 빠르게 통과할 수 있는 반면, 탄화수소와 같은 더 큰 분자는 더 천천히 유리질 폴리머를 통과한다. 그러나, 투과성이 더 큰 폴리머는 일반적으로 투과성이 더 작은 폴리머에 비해 선택성이 작다. 투과율과 선택도 간에는 항상 일반적인 상충관계(trade-off)가 존재하였다(소위 폴리머 상한계). 지난 30년 동안, 이러한 상한계에 의해 부과되는 한계를 극복하기 위해 많은 연구 노력이 집중되었다. 다양한 폴리머와 기술이 이용되었으나 큰 성공을 거두지 못했다. 게다가, 종래의 폴리머 막은 또한 열 안정성과 내오염성의 측면에서 한계를 가지고 있다.

[0005]

셀룰로스 아세테이트(CA) 유리질 폴리머 막이 가스 분리에 널리 사용되고 있다. 현재, 이러한 CA 막은 이산화탄소의 제거를 비롯한 천연 가스 고품위화를 위해 상업적으로 이용되고 있다. CA 막이 많은 장점을 가지고 있긴 하지만, 이 막은 선택도, 투과율 및 화학적, 열적 및 기계적 안정성을 비롯한 다수의 특성을 있어서 한계가 있다. 폴리머 막 성능은 빠르게 열화할 수 있는 것으로 확인되었다. 막 성능 손실의 주된 원인은 막 표면에서의 액체 응결이다. 응결은 막 생성물 가스의 계산된 이슬점에 기초하여 작업을 위한 충분한 이슬점의 여유분을 제

공함으로써 방지할 수 있다. 천연 가스 스트림으로부터 물과 중질 탄화수소를 제거함으로써 스트림의 이슬점을 낮추기 위해, 분자체를 사용하는 재생 가능한 흡착제 시스템인 UOP의 MemGuard™ 시스템이 개발되었다. 전처리 시스템에 의한 중질 탄화수의 선택적 제거는 막의 성능을 크게 개선시킬 수 있다. 이러한 전처리 시스템이 이 기능을 효과적으로 수행할 수 있지만, 비용이 매우 많이 듈다. 몇몇 프로젝트에서는, 전처리 시스템의 비용이 공급물 조성에 따라 총 비용(전처리 시스템 및 막 시스템)의 10?40%만큼 높았다. 전처리 시스템의 크기를 축소하는 것 또는 심지어 전처리 시스템을 완전히 생략하는 것은 천연 가스 고품위화를 위한 막 시스템 비용을 크게 줄일 수 있을 것이다. 또 다른 요인은 최근 몇년 동안 대형 해양 천연 가스 고품위화 프로젝트에서 점점 더 많은 막 시스템이 설치되고 있다는 것이다. 풋프린트(footprint)는 해양 프로젝트의 큰 제약이다. 전처리 시스템의 풋프린트는 전체 막 시스템의 풋프린트의 10?50% 이상으로 매우 높다. 막 시스템으로부터의 전처리 시스템의 생략은, 특히 해양 프로젝트에, 경제적으로 큰 영향을 미친다.

[0006]

폴리이미드(PI), 폴리(트리메틸실릴프로판)(PTMSP) 및 폴리트리아졸과 같은 고성능 폴리머가 막 선택도, 투과율 및 열 안정성을 개선하기 위해 개발되었다. 이러한 폴리머 막 재료는  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  및 프로필렌/프로판( $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ )과 같은 가스쌍의 분리를 위한 전도유망한 특성을 나타내었다. 그러나, 현재의 폴리머 막 재료는 그 생산성과 선택도의 상충관계에 있어서 한계에 도달하였다. 게다가, 유리질 용액 확산 막의 사용에 기초한 가스 분리 공정은 종종  $\text{CO}_2$  또는  $\text{C}_3\text{H}_6$ 과 같은 흡착된 침투 분자에 의해 폴리머 매트릭스가 가소화된다는 문제를 겪는다. 공급물 가스 혼합물이 응결 가능한 가스를 포함할 경우, 가소화 압력보다 높은 압력에서, 막 구조 팽창에 의해 나타나는 것과 같은 폴리머의 가소화 및 공급물 중의 모든 성분들의 투과율에 있어서의 유의적인 증가가 발생한다.

[0007]

방향족 폴리벤족사졸(PBO), 폴리벤조티아졸(PBT) 및 폴리벤즈이미다졸(PBI)은 평평하고, 강성이고, 경질인 막대형 페닐렌-복소환 고리 단위를 갖는 열 안정성이 큰 사다리형의 유리질 폴리머이다. 이러한 폴리머 내의 강성의 경질 고리 단위는 효율적으로 팩킹되어, 투과물이 접근 가능한 자유 부피 요소를 매우 작게 하여, 높은 투과율과 높은 선택도를 겸비한 폴리머 막을 제공하는 데 바람직하다. 그러나, 이러한 방향족 PBO, PBT 및 PBI 폴리머는 통상의 유기 용매에서 난용성이어서, 가장 실용적인 용매 캐스팅법에 의해 폴리머 막을 제조하는 데 이들을 이용할 수가 없다.

[0008]

폴리머 백본 내의 복소환 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 작용기를 포함하는 가용성 방향족 폴리이미드를 방향족 폴리벤족사졸(PBO) 또는 폴리벤조티아졸(PBT)로 열 전환시키는 것은 용매 캐스팅법에 의해 PBO 또는 PBT 폴리머로부터 직접 얻기가 어렵거나 불가능한 PBO 또는 PBT 폴리머 막을 제조하기 위한 대안의 방법을 제공하는 것으로 확인되었다[Tullos et al, MAC MOLECULES, 32, 3598 (1999)]. 저널[SCIENCE]의 최근 간행물은 가스 분리를 위한 고투과성 폴리벤족사졸 폴리머 막을 보고하였다[Ho Bum Park et al, SCIENCE 318, 254 (2007)]. 이러한 폴리벤족사졸 막은 복소환 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 갖는 하이드록시 함유 폴리이미드 폴리머 막의 고온의 열적 재배열 반응으로부터 제조된다. 이러한 폴리벤족사졸 폴리머 막은 종래의 폴리머 막보다 10?100배 더 우수한 매우 높은  $\text{CO}_2$  투과성을 나타내었다. 그러나, 이러한 폴리벤족사졸 폴리머 막의  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  선택도는 종래의 폴리머 막과 유사하였다. 이러한 신규 폴리벤족사졸 폴리머 막의 선택성을 개선시키는 것은 현재의 상업적 폴리머 막보다 분리 효율이 더 높은 상업적으로 유용한 새로운 막을 제조하기 위해 여전히 필요하다. 저널[SCIENCE]의 이 간행물의 저자는 작은 산 분자(예를 들어,  $\text{HCl}$  및  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )를 첨가함으로써 이러한 폴리벤족사졸 폴리머 막의 선택도를 증가시키고자 하였다. 그러나, 이러한 폴리벤족사졸 폴리머 막에서의 작은 산 분자의 안정성이 상업적 이용을 위한 중요한 문제인 것으로 확인되었다.

[0009]

본 발명은 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머와 같은 방향족 설폰산 기를 포함하는 폴리머의 도입에 의해 폴리벤족사졸 막의 선택성을 개선하는 방법을 제공한다.

### 발명의 내용

[0010]

본 발명은 가스, 증기 및 액체 분리를 위한 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조된 폴리벤족사졸(PBO) 막의 선택성을 개선하기 위한 신규한 방법에 관한 것이다.

[0011]

본 발명의 PBO 막은 비활성 분위기 하에 300?650°C의 온도 범위에서 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머 함유 방향족 폴리이미드 막의 열적 고리화 반응에 의해 제조되었다. 방향족 폴리이미드 막은 폴리머 백본 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드 폴리머와 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머의 혼합물로부터 제조되었다.

[0012] 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 방향족 폴리이미드 막을 열 처리하여 제조된 PBO 막은 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하지 않는 상응하는 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조된 PBO 막에 비해  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  및  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  분리에 대해 최대 95%의 선택도 개선을 보였다.

[0013] 이러한 PBO 막은 가공 용이성, 높은 기계적 안정성, 높은 선택성 및 높은 투과성을 제공한다. 본 발명에 기재된 PBO 막은 다공성 지지체 층의 상부에 지지된 얇은 선택층을 갖는 비대칭 구조 또는 비다공성 대칭 구조를 가질 수 있다. 이러한 막은 플랫 시트(또는 나권형), 디스크, 튜브, 중공 섬유 또는 박막 복합체와 같은 임의의 편리한 기하학적 구조로 제조될 수 있다.

[0014] 본 발명은 또한 이러한 PBO 막을 이용하여 가스 또는 액체의 혼합물로부터 1종 이상의 가스 또는 액체를 분리하는 방법을 제공한다. 이 방법은 1종 이상의 가스 또는 액체에 투과성인 PBO 막을 제공하는 단계; 개선된 선택성을 갖는 PBO 막의 한 면 상에 가스 또는 액체의 혼합물을 접촉시켜, 1종 이상의 가스 또는 액체가 개선된 선택성을 갖는 PBO 막을 투과하도록 하는 단계; 및 막의 반대쪽 면으로부터 막을 투과한 1종 이상의 가스 또는 액체의 일부인 투과 가스 또는 액체 조성물을 제거하는 단계를 포함한다.

[0015] 이러한 PBO 막은 역삼투에 의한 물의 탈염, 가솔린 및 디젤 연료의 심도 탈황과 같은 비수성 액체 분리, 에탄올/물 분리, 수성/유기 혼합물의 투석증발 탈수,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ , 올레핀/파라핀, 이소/노말 파라핀 분리, 및 다른 경질 가스 혼합물 분리 등의 다양한 액체, 가스 및 증기 분리에 적합할 뿐만 아니라 촉매 반응 및 연료 전지 분야와 같은 다른 용도에도 사용될 수 있다.

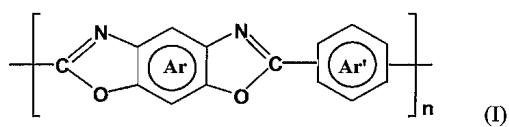
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명에서는 열적 고리화 반응에 의해 폴리벤족사졸 막을 제조하는 데 사용되는 방향족 폴리이미드 막에 0.05~20 중량%의 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 도입함으로써 폴리벤족사졸 막의 선택성을 현저히 개선할 수 있음을 발견하였다. 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머 함유 방향족 폴리이미드 막을 열 처리함으로써 제조한 PBO 막은 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하지 않는 상응하는 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조된 PBO 막에 비해  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  분리에 대해 최대 95%의 선택성 개선을 나타내며,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  분리에 대해 최대 130%의 선택성 개선을 나타내었다.

[0017] 본 발명에 기재된 PBO 막은 가공 용이성, 높은 기계적 안정성, 높은 선택성 및 높은 투과성을 나타낸다.

[0018] 본 발명은, 먼저, 폴리머 백본 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드 폴리머와 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머의 혼합물로부터 방향족 폴리이미드 막을 제조하는 단계, 및 그 후, 방향족 폴리이미드 막을 아르곤, 질소 또는 진공과 같은 비활성 분위기 하에 300~650°C에서 가열함으로써 이 막을 폴리벤족사졸 막으로 전환시키는 단계를 포함하는, 가스, 증기 및 액체 분리를 위한 개선된 선택성을 갖는 고성능 폴리벤족사졸 막의 제조 방법을 제공한다. 어떤 경우에는, 폴리벤족사졸 막의 선택층 표면을 폴리실록산, 불소 폴리머, 열 경화성 실리콘 고무 또는 UV 방사선 경화성 에폭시 실리콘과 같은 고투과성 재료의 박층으로 코팅하는 막의 후처리 단계를 폴리벤족사졸 막의 형성 후에 추가할 수 있다.

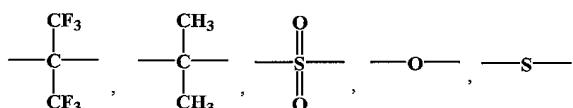
[0019] 폴리벤족사졸 막의 제조에 사용되는 방향족 폴리이미드 막은 용액 캐스팅법 또는 용액 스피닝법 또는 당업자에게 공지된 다른 방법에 의해 폴리머 백본 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드 폴리머와 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머의 혼합물로부터 제조된다. 바람직하게는, 폴리(스티렌 설폰산)은 혼합물의 0.02~20 중량%이고, 더 바람직하게는, 폴리(스티렌 설폰산)은 혼합물의 1~10 중량%이다. 방향족 폴리이미드 폴리머의 열적 고리화 반응에 의하면 폴리벤족사졸이 형성되고, 이것에 이산화탄소 순실이 수반되며, 다른 휘발성 부산물은 생성되지 않는다. 폴리벤족사졸 막의 폴리벤족사졸 폴리머는 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하고, 화학식 (I)은 다음과 같다:



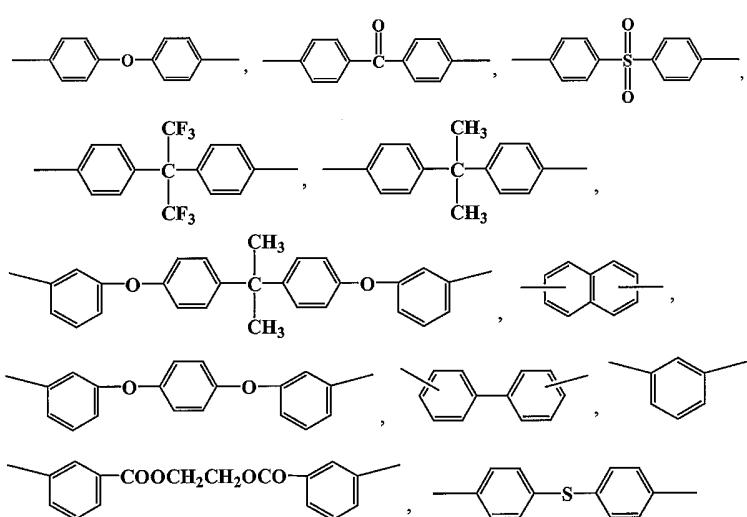
[0020]

The image shows three chemical structures separated by commas. From left to right: 1) Bisphenol A (4,4'-methylenebisphenol), consisting of two phenol rings connected by a methylene group (-CH<sub>2</sub>-). Each ring has two methyl groups (-CH<sub>3</sub>) at the 4 and 4' positions. 2) Bisphenol F (4,4'-methanebisphenol), consisting of two phenol rings connected by a methane group (-CH<sub>3</sub>-). Each ring has two methyl groups (-CH<sub>3</sub>) at the 4 and 4' positions. 3) Bisphenol S (4,4'-sulfonylbisphenol), consisting of two phenol rings connected by a sulfonyl group (-SO<sub>2</sub>-). Each ring has two methyl groups (-CH<sub>3</sub>) at the 4 and 4' positions.

및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고,  $-R$ -은

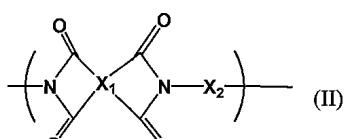


및 이들의 혼합물로 이루어진 고에서 선택되며  은

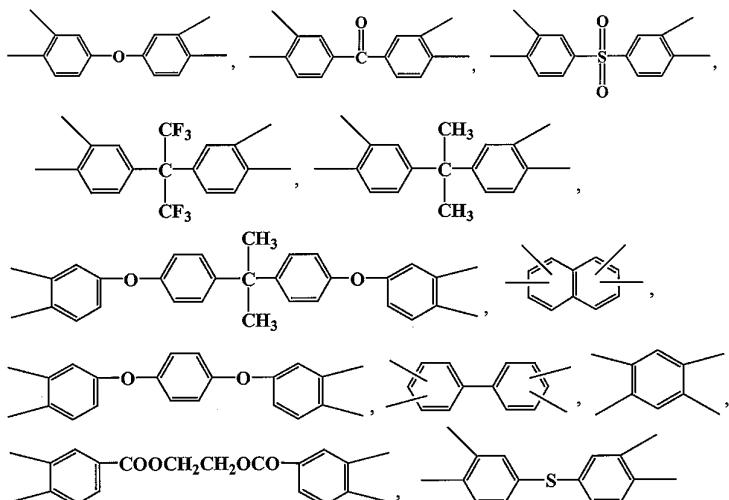
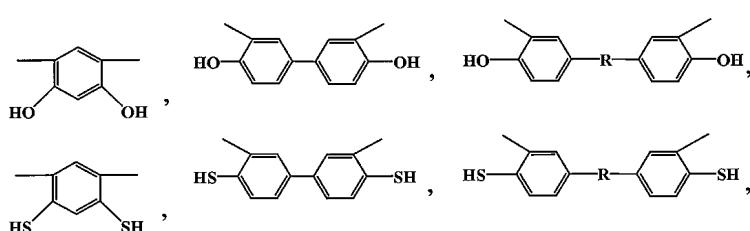
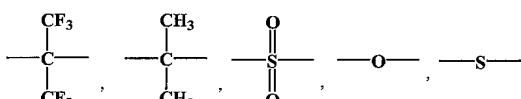


및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

폴리벤족사졸 막의 제조에 사용되는 폴리머 백본 내의 복소환 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 방향족 폴리이미드는 복수의 화학식 (II)의 제1 반복 단위를 포함하고, 화학식 (II)는 다음과 같다:



[00291]

[0030] 여기서, 화학식 (II)의  $-X_1-$ 은[0031] 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 화학식 (II)의  $-X_2-$ 는[0034] 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,  $-R-$ 은

[0036] 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

본 발명에서 개선된 선택성을 갖는 고성능 폴리벤족사졸 막의 제조에 사용되는, 폴리머 백분 내의 이미드 질소에 대해 오르토 위치에 펜던트 하이드록실 기를 포함하는 바람직한 방향족 폴리이미드 폴리머로는 폴리[2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(6FDA-APAF)), 폴리[3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(BTDA-APAF)), 폴리(3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐)(폴리(BTDA-HAB)), 폴리[4,4'-옥시디프탈산 안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(ODPA-APAF)), 폴리[3,3',4,4'-디페닐셀론 테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(DSDA-APAF)), 폴리(3,3',4,4'-디페닐셀론 테트라카복실산 디안하이드라이드-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐)(폴리(DSDA-HAB)), 폴리[2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드-3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판](폴리(6FDA-BTDA-APAF)), 폴리[4,4'-옥시디프탈산 안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(ODPA-APAF-HAB)), 폴리[3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(BTDA-APAF-HAB)), 폴리[2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드-3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐](폴리(6FDA-HAB)), 폴리(4,4'-비스페놀 A 디안하이드라이드-3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판(폴리(BPADA-BTDA-APAF)) 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[0038] 방향족 폴리이미드 막을, 폴리(스티렌 셀론산) 폴리머와 방향족 폴리이미드 폴리머의 균질 용액을 깨끗한 유리

판 위에 캐스팅하고 실온에서 12시간 이상 동안 플라스틱 커버 내에서 천천히 용매를 증발시킴으로써 폴리(스티렌 설폰산)폴리머와 방향족 폴리이미드 폴리머의 혼합물로부터 비다공성의 대칭 박막 기하학적 구조를 갖는 막으로 제조할 수 있다. 그 후, 유리판으로부터 막을 분리하여 실온에서 24시간 동안 건조시키고, 그 후 진공 하에 200°C에서 48시간 이상 동안 건조시킨다.

[0039] 폴리(스티렌 설폰산) 및 방향족 폴리이미드 폴리머를 용해시키기 위해 사용되는 용매는 막 형성 단계에서 폴리머를 완전히 용해시킬 수 있는 능력 및 용매 제거 용이성에 대해 주로 선택된다. 용매의 선택에 있어서의 다른 고려사항은 저독성, 저부식 활성, 낮은 잠재적 환경 유해 물질, 입수 가능성 및 비용을 포함한다. 본 발명에 사용하기 위한 대표적인 용매는 N-메틸파롤리돈(NMP) 및 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAC), 메틸렌 클로라이드, 테트라하이드로푸란(THF), 아세톤, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 설포시드(DMSO), 톨루엔, 디옥산, 1,3-디옥솔란, 이들의 혼합물, 당업자에게 공지된 다른 것들 및 이들의 혼합물과 같은 대부분의 아미드 용매를 포함한다.

[0040] 방향족 폴리이미드 막은 또한 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머 및 방향족 폴리이미드 폴리머를 용매 중에 용해시켜 용액을 형성하는 단계; 다공성 막 지지체(예를 들어, 무기 세라믹 재료로부터 제조된 지지체)를 상기 용액과 접촉시키는 단계; 및 그 후 용매를 증발시켜 지지층 상에 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머 및 방향족 폴리이미드 폴리머 재료를 포함하는 얇은 선택층을 제공하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0041] 방향족 폴리이미드 막은 상 전환을 수행한 후 탄화수소 또는 에테르와 같은 소수성 유기 화합물인 1종 이상의 건조제를 사용함으로써 직접 공기 건조를 수행함으로써 플랫 시트 또는 중공 섬유의 기하학적 구조를 갖는 비대칭 막으로서 제조될 수 있고(US 4,855,048 참조), 또한, 상 전환을 수행한 후 용매 교환에 의해 플랫 시트 또는 중공 섬유의 기하학적 구조를 갖는 비대칭 막으로서 제조될 수 있다(US 3,133,132 참조).

[0042] 그 후, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머 함유 방향족 폴리이미드 막을 아르곤, 질소 또는 진공과 같은 비활성 분위기 하에 300?650°C, 바람직하게는 350?500°C, 가장 바람직하게는 350?450°C로 가열함으로써 폴리벤족사졸 폴리머 막으로 전환시킨다. 이 가열 단계를 위한 가열 시간은 30초?22시간이다. 더 바람직한 가열 시간은 30초?1시간이다.

[0043] 어떤 경우에는, 폴리실록산, 불소 폴리머, 열 경화성 실리콘 고무 또는 UV 방사선 경화성 애폐시 실리콘과 같은 고투과성 재료의 박층을 코팅하는 막의 후처리 단계를 폴리벤족사졸 폴리머 막의 형성 후에 추가할 수 있다. 코팅은 표면 세공 및 공극을 포함하는 다른 결함을 충전한다(US 4,230,463; US 4,877,528; 및 US 6,368,382 참조).

[0044] 본 발명의 개선된 선택성을 갖는 고성능 폴리벤족사졸 폴리머 막은 다공성 지지체 층의 상부에 지지된 얇은 비다공성 치밀 선택층을 갖는 비대칭 구조 또는 비다공성 대칭 구조를 가질 수 있다. 다공성 지지체는 동일한 폴리벤족사졸 폴리머 재료 또는 높은 열 안정성을 갖는 상이한 유형의 유기 또는 무기 재료로부터 제조될 수 있다. 본 발명의 개선된 선택성을 갖는 폴리벤족사졸 폴리머 막은 플랫 시트(또는 나권형), 디스크, 튜브, 중공 섬유 또는 박막 복합체와 같은 임의의 편리한 기하학적 구조로 제조될 수 있다.

[0045] 본 발명은 (a) 1종 이상의 가스 또는 액체에 투과성인 본 발명에 기재된 폴리벤족사졸 막을 제공하는 단계; (b) 폴리벤족사졸 막의 한 면에 혼합물을 접촉시켜 1종 이상의 가스 또는 액체가 폴리벤족사졸 막을 투과하게 하는 단계; 및 (c) 그 후 막의 반대쪽 면으로부터 막을 투과한 1종 이상의 가스 또는 액체의 일부를 포함하는 투과 가스 또는 액체 조성물을 제거하는 단계를 포함하는, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 포함하는 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조된 개선된 선택성을 갖는 폴리벤족사졸 폴리머 막을 사용하여 가스 또는 액체 혼합물로부터 1종 이상의 가스 또는 액체를 분리하는 방법을 제공한다.

[0046] 이러한 폴리벤족사졸 막은 액상 또는 기상 내의 특정 종의 정제, 분리 또는 흡착에 특히 유용하다. 가스쌍의 분리 이외에도, 이러한 폴리벤족사졸 막은 역삼투에 의한 물의 탈염에 또는 예를 들어 제약 산업 및 생물공학 산업에서 단백질 또는 다른 열 불안정성 화합물의 분리에 사용될 수 있다. 폴리벤족사졸 막은 또한 반응 용기로 가스를 수송하고 세포 배양 배지를 용기 밖으로 이송하기 위해 발효기 및 생물반응기에서 사용될 수 있다. 또한, 폴리벤족사졸 막은 공기류 또는 수류로부터의 미생물의 제거, 정수, 연속 발효/막 투석증발 시스템에서의 에탄올 생산, 및 공기류 또는 수류 중의 미량 화합물 또는 금속 염의 검출 또는 제거에 사용될 수 있다.

[0047] 본 발명의 폴리벤족사졸 막은 공기 정제, 석유화학, 리파이너리(refinery) 및 천연 가스 산업에서 가스 분리 공정에 특히 유용하다. 그러한 분리의 예로는 질소 또는 산소와 같은 대기 가스로부터의 휘발성 유기 화합물(예컨대, 톨루엔, 크실렌 및 아세톤)의 분리 및 공기로부터의 질소 회수를 포함한다. 이러한 분리의 추가적인 예로는

천연 가스로부터의  $\text{CO}_2$  또는  $\text{H}_2\text{S}$ 의 분리, 암모니아 퍼지 가스 스트림 중의  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  및  $\text{Ar}$ 으로부터의  $\text{H}_2$ 의 분리, 리파이너리에서의  $\text{H}_2$  회수, 프로필렌/프로판 분리와 같은 올레핀/파라핀 분리, 및 이소/노말 파라핀 분리를 들 수 있다. 분자 크기가 다른 임의의 특정 쌍 또는 그룹의 가스, 예를 들어 질소와 산소, 이산화탄소와 메탄, 수소와 메탄 또는 일산화탄소, 헬륨과 메탄을 본원에 기재된 폴리벤족사졸 막을 이용하여 분리할 수 있다. 제3 가스로부터 2종보다 많은 가스를 제거할 수 있다. 예를 들어, 본원에 기재된 막을 이용하여 미정제 천연 가스로부터 선택적으로 제거할 수 있는 가스 성분의 일부는 이산화탄소, 산소, 질소, 물, 증기, 황화수소, 헬륨 및 다른 미량 가스를 포함한다. 선택적으로 보유될 수 있는 가스 성분의 일부는 탄화수소 가스를 포함한다. 투과성 성분이 이산화탄소, 황화수소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 산 성분이고 천연 가스와 같은 탄화수소 혼합물로부터 제거될 경우, 1개의 모듈 또는 병렬로 작동되는 2개 이상의 모듈, 또는 일련의 모듈이 산 성분을 제거하는 데 이용될 수 있다. 예를 들어, 1개의 모듈이 이용될 경우, 공급물 가스의 압력은 275 kPa?2.6 MPa(25?4,000 psi)에서 다양할 수 있다. 막을 가로 지르는 압력차는 사용되는 특정 막, 유입구 스트림의 유량 및 압축이 필요할 경우 투과 스트림을 압축하기 위한 압축기의 이용도 등의 다수의 인자에 따라 0.7 bar(10 psi)만큼 작거나 145 bar(2,100 psi)만큼 클 수 있다. 145 bar(2,100 psi)보다 큰 압력차는 막을 파열시킬 수 있다. 압력차가 작을수록 더 많은 모듈, 더 긴 시간 및 중간 생성물 스트림의 압축이 요구되기 때문에 7 bar(100 psi) 이상의 압력차가 바람직하다. 공정의 작동 온도는 공급물 스트림의 온도 및 주위 온도 조건에 따라 달라질 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 막의 유효 작동 온도는  $-50^\circ\text{C}$ ? $150^\circ\text{C}$ 이다. 더 바람직하게는, 막의 유효 작동 온도는  $-20^\circ\text{C}$ ? $100^\circ\text{C}$ 의 범위이고, 가장 바람직하게는, 유효 작동 온도는  $25^\circ\text{C}$ ? $100^\circ\text{C}$ 의 범위이다.

[0048]

폴리벤족사졸 막은, 화학 산업, 석유화학 산업, 제약 산업 및 관련 산업에 있어서의 가스/증기 분리 공정에서 가스 스트림으로부터 유기물 증기를 제거하기 위해, 예를 들어, 청정 공기 규제를 충족하기 위해 휘발성 유기화합물의 회수를 위한 오프 가스 처리에, 또는 가치있는 화합물(예를 들어, 비닐클로라이드 모노머, 프로필렌)을 회수하기 위해 생산 플랜트에서의 공정 스트림 내에서 특히 유용하다. 개선된 선택성을 갖는 이러한 폴리벤족사졸 막이 사용될 수 있는 가스/증기 분리 공정의 추가적인 예로는 오일 및 가스 리파이너리에서 수소로부터 탄화수소 증기를 분리하기 위해, 천연 가스의 탄화수소 이슬점 조절을 위해(즉, 액체 탄화수소가 관 내에서 분리되지 않도록 하기 위해 탄화수소 이슬점을 가능한 한 최저 수송관 온도 이하로 낮추기 위해), 가스 엔진 및 가스 터빈을 위한 연료 가스에서 메탄가를 조절하기 위해, 가솔린 회수를 위해 사용하는 것이다. 폴리벤족사졸 막은 특정 가스에 강하게 흡착하는 종을 도입함으로써(예를 들어,  $\text{O}_2$ 의 경우 코발트 포피린 또는 프탈로시아닌, 또는 에탄의 경우 은(I)) 막을 통한 그 수송을 촉진할 수 있다.

[0049]

폴리벤족사졸 막은 천연 가스 고품위화(예를 들어, 천연 가스로부터의  $\text{CO}_2$  제거)를 위한 충분한 이슬점 여유분을 제공하도록 높은 온도에서 작동될 수 있다. 폴리벤족사졸 막은 천연 가스 고품위화를 위해 1 단계 막에서 또는 2 단계 막 시스템에서 제1 및/또는 제2 단계 막으로서 사용될 수 있다. 폴리벤족사졸 막은 비용이 많이 드는 전처리 시스템 없이도 작동될 수 있다. 따라서, 폴리벤족사졸 막 시스템을 포함하는 신규한 공정에는 흡착제 시스템과 같은 비용이 많이 드는 막 전처리 시스템이 필요하지 않게 된다. 전처리 시스템의 생략과 막 면적의 큰 감축으로 인해, 이 신규한 공정은 상당한 자본 비용 절감을 달성할 수 있고 기존의 막 풋프린트를 줄일 수 있다.

[0050]

또한, 이러한 폴리벤족사졸 막은, 수성 유출액 또는 공정액과 같은 물로부터 유기 화합물(예를 들어, 알코올, 페놀, 염소화 탄화수소, 퍼리딘, 케톤)을 제거하는 데 사용되는 것과 같이, 투석증발에 의해 액체 혼합물을 분리하는 데 사용될 수 있다. 발효 공정에 의해 얻은 비교적 묽은 에탄올 용액(5?10% 에탄올)에서 에탄올 농도를 증가시키기 위해 에탄올 선택성의 폴리벤족사졸 막이 사용될 수 있다. 이러한 폴리벤족사졸 막을 사용하는 액상 분리의 또 다른 예는 본원에서 그 전체를 참고로 인용하는 US 7,048,846에 기재된 공정과 유사한 투석증발 막 공정에 의해 가솔린 및 디젤 연료를 심도 탈황하는 것이다. 황 함유 분자에 선택성이 폴리벤족사졸 막은 유동 접촉 분해(FCC) 및 다른 나프타 탄화수소 스트림으로부터 황 함유 분자를 선택적으로 제거하기 위해 사용될 수 있다. 추가적인 액상의 예는, 예를 들어 유기 화합물의 이성체를 분리하기 위해, 한 유기 성분을 다른 유기 성분으로부터 분리하는 것을 포함한다. 개선된 선택성을 갖는 폴리벤족사졸 막을 사용하여 분리할 수 있는 유기 화합물의 혼합물은 에틸아세테이트-에탄올, 디에틸에테르-에탄올, 아세트산-에탄올, 벤젠-에탄올, 클로로포름-에탄올, 클로로포름-메탄올, 아세톤-이소프로필에테르, 알릴알코올-알릴에테르, 알릴알코올-사이클로헥산, 부탄올-부틸아세테이트, 부탄올-1-부틸에테르, 에탄올-에틸부틸에테르, 프로필아세테이트-프로판올, 이소프로필에테르-이소프로판올, 메탄올-에탄올-이소프로판올 및 에틸아세테이트-에탄올-아세트산을 포함한다.

[0051]

폴리벤족사졸 막은 물로부터 유기 분자를 제거하기 위해(예를 들어, 투석증발에 의해 물로부터 에탄올 및/또는 페놀을 분리하기 위해), 물로부터 금속 및 다른 유기 화합물을 제거하기 위해 사용될 수 있다.

- [0052] 폴리벤족사졸 막은 천연 가스로부터의 이산화탄소 분리를 비롯한 기체 혼합물의 분리에 바로 이용될 수 있다. 막은 이산화탄소를 천연 가스 중의 메탄보다 더 빠른 속도로 확산시킨다. 이산화탄소는 더 높은 용해도, 더 높은 확산성, 또는 이를 둘 다로 인해 메탄보다 더 높은 투과 속도를 갖는다. 따라서, 이산화탄소는 막의 투과측에서 농축되고 메탄은 막의 공급측(또는 거부측)에서 농축된다.
- [0053] 폴리벤족사졸 막은 또한 올레핀 분해 용도를 위한 파라핀/올레핀 스트림 중의 올레핀의 농축에 있어서의 용도를 갖는다. 예를 들어, 폴리벤족사졸 막은 프로판으로부터 프로필렌을, 이소부탄으로부터 이소부틸렌을 제조하기 위한 접촉 탈수소화 반응에 있어서 유출물의 농도를 증가시키기 위해 프로필렌/프로판 분리에 사용될 수 있다. 따라서, 폴리머 등급 프로필렌을 얻기 위해 필요한 프로필렌/프로판 스플리터의 단의 수를 줄일 수 있다. 폴리벤족사졸 막의 또 다른 용도는 경질 파라핀 이성체화 및 MaxEne™, 즉 나프타 크랙커 공급물 중의 노말 파라핀(n-파라핀)(이것은 후에 에틸렌으로 전환될 수 있다)의 농도를 증가시키기 위한 UOP LLC 공정에서 이소파라핀과 노말 파라핀을 분리하는 것이다.
- [0054] 폴리벤족사졸 막의 또 다른 용도는 특정 물질의 선택적 제거에 의해 평형 제한 반응의 수율을 향상시키기 위해 화학 반응기에서 분리막으로서 사용하는 것이다.
- [0055] 요약하면, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머 함유 방향족 폴리이미드 막으로부터 제조된 본 발명의 폴리벤족사졸 막은 역삼투에 의한 물의 탈염, 가솔린 및 디젤 연료의 섬도 탈황과 같은 비수성 액체 분리, 에탄올/물 분리, 수성/유기 혼합물의 투석증발 탈수,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ , 올레핀/파라핀, 이소/노말 파라핀 분리, 및 다른 경질 가스 혼합물 분리 등의 다양한 액체, 가스 및 증기 분리에 적합하다.
- [0056] 실시예
- [0057] 하기 실시예는 본 발명의 하나 이상의 바람직한 실시형태를 예시하기 위해 제공된 것이나 본 발명이 그 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 하기 실시예에 본 발명의 범위 내에 속하는 다수의 변경이 이루어질 수 있다.
- [0058] 실시예 1
- [0059] 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머 막의 제조
- [0060] 1:1의 중량비의 폴리(6FDA-HAB) 및 폴리(BTDA-APAF-HAB) 폴리머로부터 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머 막을 제조하였다. 폴리(6FDA-HAB) 폴리머는 2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드 및 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐로부터 중축합 반응에 의해 합성되었다. 폴리(BTDA-APAF-HAB) 폴리머는 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판 및 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐로부터 중축합 반응에 의해 합성되었다. 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 디안하이드라이드, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판 및 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-비페닐의 몰비는 3:2:1이다. 2.5 g의 폴리(6FDA-HAB) 및 2.5 g의 폴리(BTDA-APAF-HAB)를 16.0 g의 NMP와 9.0 g의 1,3-디옥솔란의 용매 혼합물에 용해시켰다. 이 혼합물을 균질한 캐스팅 도프가 형성되도록 2시간 동안 기계적으로 교반하였다. 형성된 균질한 캐스팅 도프를 밤새 탈기시켰다. 기포가 없는 캐스팅 도프로부터 20 mil의 캡을 갖는 독터 나이프를 사용하여 깨끗한 유리판 위에 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머 막을 제조하였다. 그 후, 막과 유리판을 함께 진공 오븐에 넣었다. 진공과 진공 오븐의 온도를 서서히 증가시켜 용매를 제거하였다. 마지막으로, 진공 하에 200°C에서 48시간 이상 동안 막을 건조시켜 잔류 용매를 완전히 제거하여 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머 막(PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)로 약기함)를 형성하였다.
- [0061] 실시예 2
- [0062] 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머의 제조
- [0063] 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머 막을 다음과 같이 제조하였다: 1.25 g의 폴리(6FDA-HAB) 및 1.25 g의 폴리(BTDA-APAF-HAB)를 8.0 g의 NMP와 4.5 g의 1,3-디옥솔란의 용매 혼합물 중에 용해시켰다. 이 혼합물을 균질한 캐스팅 도프가 형성되도록 2시간 동안 기계적으로 교반하였다. 그 후, 캐스팅 도프에 교반하면서 0.2 g의 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 첨가하였다. 캐스팅 도프를 1시간 동안 더 교반하였다. 형성된 균질한 캐스팅 도프를 밤새 탈기시켰다. 기포가 없는 캐스팅 도프로부터 20 mil의 캡을 갖는 독터 나이프를 사용하여 깨끗한 유리판 위에 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머 막을 제조하였다. 그 후, 막과 유리판을 함께 진공 오븐에 넣었다. 진공과 진공 오븐의 온도를 서서히 증가시켜 용매를 제거하였다. 마지막으로, 진공 하에 200°C에서 48시간

이상 동안 막을 건조시켜 잔류 용매를 완전히 제거하여 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머(PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA로 약기함)를 형성하였다.

[0064] 실시예 3

[0065] 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350의 제조

실시예 1에서 제조된 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB) 폴리머 막을 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C에서 350°C로 열적으로 가열하여 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350을 제조하였다. 이 막을 350°C에서 1시간 동안 유지한 후 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C로 냉각시켰다.

[0067] 실시예 4

[0068] 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400의 제조

실시예 1에서 제조된 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB) 폴리머 막을 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C에서 400°C로 열적으로 가열하여 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400을 제조하였다. 이 막을 400°C에서 1시간 동안 유지한 후 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C로 냉각시켰다.

[0070] 실시예 5

[0071] 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350의 제조

실시예 2에서 제조된 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA 폴리머 막을 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C에서 350°C로 열적으로 가열하여 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350을 제조하였다. 이 막을 350°C에서 1시간 동안 유지한 후 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C로 냉각시켰다.

[0073] 실시예 6

[0074] 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400의 제조

실시예 2에서 제조된 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA 폴리머 막을 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C에서 400°C로 열적으로 가열하여 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400을 제조하였다. 이 막을 400°C에서 1시간 동안 유지한 후 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C로 냉각시켰다.

[0076] 실시예 7

[0077] 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSOH-400의 제조

폴리(o-하이드록시 스티렌)(PSOH)을 함유하는 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머 막을 다음과 같이 제조하였다: 1.25 g의 폴리(6FDA-HAB) 및 1.25 g의 폴리(BTDA-APAF-HAB)를 8.0 g의 NMP와 4.5 g의 1,3-디옥솔란의 용매 혼합물에 용해시켰다. 이 혼합물을 균질한 캐스팅 도프가 형성되도록 2시간 동안 기계적으로 교반하였다. 그 후, 0.2 g의 PSOH 폴리머를 교반하면서 캐스팅 도프에 첨가하였다. 이 캐스팅 도프를 1시간 동안 더 교반하였다. 형성된 균질한 캐스팅 도프를 밤새 탈기시켰다. 기포가 없는 캐스팅 도프로부터 20 mil의 캡을 갖는 독터 나이프를 사용하여 깨끗한 유리판 위에 PSOH 폴리머를 함유하는 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머 막을 제조하였다. 그 후, 막과 유리판을 함께 진공 오븐에 넣었다. 진공과 진공 오븐의 온도를 서서히 증가시켜 용매를 제거하였다. 마지막으로, 진공 하에 200°C에서 48시간 이상 동안 막을 건조시켜 잔류 용매를 완전히 제거하여 PSOH 폴리머를 함유하는 폴리(6FDA-HAB)/폴리(BTDA-APAF-HAB) 블렌드 폴리머(PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSOH로 약기함)를 형성하였다.

[0079] PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSOH 폴리머 막을 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C에서 400°C로 열적으로 가열함으로써 유사한 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSOH-400을 제조하였다. 이 막을 400°C에서 1시간 동안 유지한 후 N<sub>2</sub> 흐름 하에 3°C/min의 가열 속도로 50°C로 냉각시켰다.

[0080] 실시예 8

[0081] 유사한 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-TSA-400의 제조

막을 제조할 때 동량의 TSA 산을 POSH 대신에 사용한 것을 제외하고는 실시예 7에서 이용된 것과 동일한 절차를

이용하여 툴루엔 설폰산(TSA)을 함유하는 유사한 폴리벤족사졸 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB)/BTDA-APAF-HAB)-TSA-400 막을 제조하였다.

[0083] 실시예 9

PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSOH-400 및 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-TSA-400 폴리머 막의  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  분리 성능

PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSOH-400 및 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-TSA-400 폴리머 막을 각각 50°C 및 100°C의 테스트 온도에서  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  분리에 대해 테스트하였다(표 1). 표 1로부터, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA 막으로부터 제조된 PBO 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350은 350°C에서  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  선택도가 51.2로서, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하지 않는 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB) 막으로부터 제조된 PBO 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350보다 34% 더 크다는 것을 알 수 있다. 유사하게, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA 막으로부터 제조된 PBO 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400은 400°C에서  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  선택도가 38.3으로서, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하지 않는 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB) 막으로부터 제조된 PBO 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-300보다 95% 더 크다.

[0086] 비교 목적으로, 또 다른 폴리머, 즉 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머와 동일한 폴리머 사슬을 가지지만 설폰산 작용기를 갖지 않는 폴리(o-하이드록시 스티렌)(PSOH)을 실시예 7에서 언급한 PBO 폴리머 막에 첨가하였다. 실시예 7에서 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSOH-400 막을 제조하는 데 사용된 PSOH의 양은 실시예 6에서 제조된 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400 PBO 막 중의 폴리(스티렌 설폰산)의 양과 동일하다. 표 1에 기재된 결과로부터 폴리(o-하이드록시 스티렌)을 PBO 막에 첨가한 것이 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400 PBO 막에 대해 관찰되는 것과 같은 선택도 개선을 제공하지 못하였음을 알 수 있다. 이러한 결과들은 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머 상의 설폰산 기가 선택도 개선에 있어서 중요한 역할을 하였음을 시사한다. 또한, 소형 설폰산 화합물, 즉 툴루엔 설폰산(TSA)을 실시예 8에서 언급된 것과 동일한 양으로 PBO 폴리머 막에 첨가하였다. 그 결과는 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400 PBO 막에 비해  $\text{CO}_2$  투과율이 감소되었고 선택도 개선이 없었음을 보여 주었다(표 1 참조). 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머가 툴루엔 설폰산 소형 화합물에 비해 유익한 것의 가능한 이유는 툴루엔 설폰산이 폴리(스티렌 설폰산)보다 훨씬 더 낮은 온도에서 분해되었고 이것은 PBO 막의 제조를 위한 고온 열 처리 중에 유효하지 않았다는 것이다.

**표 1**

$\text{CO}_2/\text{CH}_4$  분리<sup>a</sup>에 대한 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSOH-400, 및 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-TSA-400 폴리머 막의 순수한 가스 투과 테스트 결과

막	$P_{\text{CO}_2}$ (Barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350	12.2	38.1
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350	10.0	51.2
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400	108.5	19.6
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400	80.1	38.3
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSOH-400	74.5	21.8
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-TSA-400	49.5	22.8

<sup>a</sup>  $P_{\text{CO}_2}$  및  $P_{\text{CH}_4}$ 는 50°C 및 690 kPa (100 psig)에서 테스트되었다;  
1 Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}/\text{cm}^2.\text{sec}.\text{cmHg}$ .

[0088] 실시예 10

PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400 및 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400 폴리머 막의  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  분리 성능

[0090]

PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400 및 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400 폴리머 막을 50°C의 테스트 온도에서 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 분리에 대해 테스트하였다(표 2). 표 2로부터, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA 막으로부터 제조된 PBO 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350은 350°C에서 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 선택도가 224로서, 이것은 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하지 않는 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB) 막으로부터 제조된 PBO 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350보다 58% 더 크다는 것을 알 수 있다. 유사하게, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하는 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA 막으로부터 제조된 PBO 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400은 400°C에서 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 선택도가 84.6으로서, 폴리(스티렌 설폰산) 폴리머를 함유하지 않는 PI(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB) 막으로부터 제조된 PBO 폴리머 막 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400보다 130% 더 크다.

## 표 2

H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 분리<sup>a</sup>에 대한 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350, PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400, 및 PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400 폴리머 막의 순수한 가스 투과 테스트 결과

막	P <sub>H2</sub> (Barrett)	$\alpha_{H2/CH4}$
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-350	45.5	141.9
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-350	43.7	224
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-400	203.9	36.8
PBO(6FDA-HAB/BTDA-APAF-HAB)-PSSA-400	176.8	84.6

<sup>a</sup> P<sub>H2</sub> 및 P<sub>CH4</sub>는 50°C 및 690 kPa (100 psig)에서 테스트되었다;

1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)·cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg.

[0091]