



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월06일
 (11) 등록번호 10-1558027
 (24) 등록일자 2015년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
B01D 71/44 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7002062
 (22) 출원일자(국제) 2008년07월02일
 심사청구일자 2013년06월25일
 (85) 번역문제출일자 2011년01월26일
 (65) 공개번호 10-2011-0033252
 (43) 공개일자 2011년03월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2008/068981
 (87) 국제공개번호 WO 2010/002404
 국제공개일자 2010년01월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 W02005113121 A1*
 US7410525 B1
 W02005012397 A2
 W02003000774 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유오피 엘엘씨
 미국 60017 일리노이주 데스 플레이니스 이스트
 앨콘퀸 로드 25
 (72) 발명자
리우 춘칭
 미국 60017-5017 일리노이주 데스 플레이니스
 피.오.박스 5017 이스트 앨콘퀸 로드 25 유오피
 엘엘씨
월슨 스테phen 티
 미국 60017-5017 일리노이주 데스 플레이니스
 피.오.박스 5017 이스트 앨콘퀸 로드 25 유오피
 엘엘씨
 (74) 대리인
김태홍

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **필러로서 미세다공질 중합체를 포함하는 혼합 매트릭스 멤브레인**

(57) 요약

본 발명은 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인 및 기체 분리 분야에서 이러한 멤브레인의 용도에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 미세다공성 필러로서 고유 미세다공성의 가용성 중합체를 포함하는 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조를 포함한다. 고유 미세다공성의 이들 중합체 필러는 접근가능한 큰 표면적, 크기 2 nm 미만의 상호연결된 미세공극, 및 높은 화학적 및 열적 안정성을 비롯한 종래의 미세다공성 물질의 거동과 유사한 거동을 나타내지만, 양호한 가용성 및 용이한 가공성을 비롯한 종래의 중합체 특성도 또한 보유한다. 이들 혼합 매트릭스 멤브레인에 대한 기체 분리 실험은 천연 가스로부터 CO₂를 제거하는 데 있어 극적으로 개선된 기체 분리 성능을 나타낸다. 본 발명에 따라 제조된 혼합 매트릭스 멤브레인은 또한 이하의 기체쌍, 수소/메탄, 이산화탄소/질소, 메탄/질소 및 올레핀/파라핀, 예컨대 프로필렌/프로판의 분리에서 사용될 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

연속상 유기 중합체 및 상기 연속상 유기 중합체 내에 분산된 미세다공성 중합체 물질을 포함하는 혼합 매트릭스 멤브레인으로서,

상기 미세다공성 중합체 물질이, 강성 링커에 의하여 최대 2개의 다른 제1 평면 화학종에 연결되는 제1 평면 화학종을 포함하는 유기 거대 분자를 포함하고, 상기 강성 링커는, 링커에 의하여 연결된 인접하는 두 제1 평면 화학종이 동일 평면이 아닌 방향으로 유지되도록 하는 뒤틀림 포인트를 갖는 것인 혼합 매트릭스 멤브레인.

청구항 2

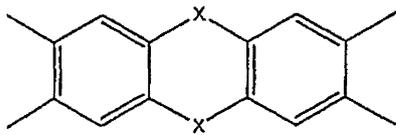
삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 미세다공성 중합체 물질의 뒤틀림 포인트는 치환 또는 비치환 스피로-인단, 비시클로-옥탄, 비페닐 또는 비나프틸 부분에 의하여 제공되는 것인 혼합 매트릭스 멤브레인.

청구항 4

제1항에 있어서, 각각의 제1 평면 화학종은 하기 화학식의 치환 또는 비치환 부분을 포함하는 것인 혼합 매트릭스 멤브레인:

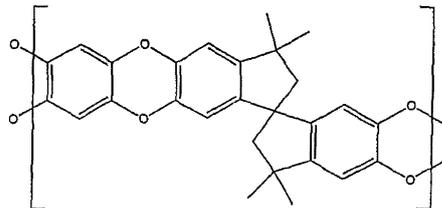


상기 식 중, X는 O, S 또는 NH이다.

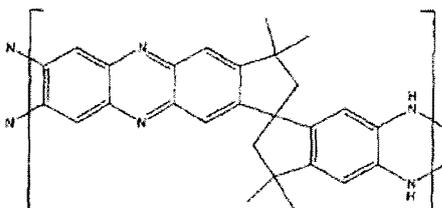
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 미세다공성 중합체 물질은 이하로 이루어지는 군에서 선택되는 화학식의 반복 단위를 포함하는 것인 혼합 매트릭스 멤브레인:

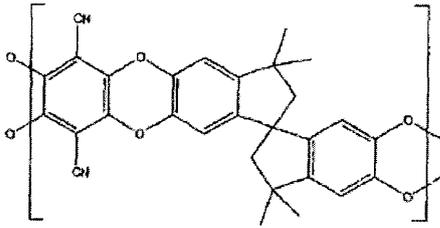
치환 또는 비치환될 수 있는



치환 또는 비치환될 수 있는



및



청구항 6

제1항에 있어서, 상기 연속상은 폴리술폰, 폴리(스티렌), 스티렌 함유 공중합체, 폴리카르보네이트, 셀룰로오즈계 중합체, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 아릴 폴리아미드, 아릴 폴리이미드, 아릴 폴리에테르이미드, 폴리에테르, 폴리(아릴렌 옥시드), 폴리(에스테르아미드-다이소시아네이트), 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리(에틸렌), 폴리(프로필렌), 폴리(부텐-1), 폴리(4-메틸 펜텐-1), 폴리비닐, 폴리알릴, 폴리(벤조벤즈이미다졸), 폴리히드라지드, 폴리옥사디아졸, 폴리트리아졸, 폴리(벤즈이미다졸), 폴리카르보디이미드, 폴리포스파진 및 상기 중합체에서 유래하는 반복 단위를 함유하는 블록 혼성중합체를 포함하는 혼성중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 중합체를 포함하는 것인 혼합 매트릭스 멤브레인.

청구항 7

기체 혼합물로부터 1 이상의 기체를 분리하는 방법으로서,

- a) 상기 1 이상의 기체에 대하여 투과성인 중합체를 포함하는 연속상 내에 분산된 미세다공성 중합체 물질을 포함하는 혼합 매트릭스 기체 분리 멤브레인을 제공하는 단계;
- b) 상기 혼합 매트릭스 기체 분리 멤브레인의 한면에 혼합물을 접촉시켜 상기 1 이상의 기체를 혼합 매트릭스 기체 분리 멤브레인에 투과시키는 단계; 및
- c) 상기 혼합 매트릭스 기체 분리 멤브레인의 반대면으로부터 상기 혼합 매트릭스 기체 분리 멤브레인을 투과한 상기 1 이상의 기체의 일부를 포함한 투과 기체 조성물을 제거하는 단계

를 포함하고,

상기 미세다공성 중합체 물질이, 강성 링커에 의하여 최대 2개의 다른 제1 평면 화학종에 연결되는 제1 평면 화학종을 포함하는 유기 거대 분자를 포함하고, 상기 강성 링커는, 링커에 의하여 연결된 인접하는 두 제1 평면 화학종이 동일 평면이 아닌 방향으로 유지되도록 하는 뒤틀림 포인트를 갖는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 기체 혼합물은 수소/메탄, 이산화탄소/질소, 메탄/질소 및 올레핀/파라핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 기체쌍을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

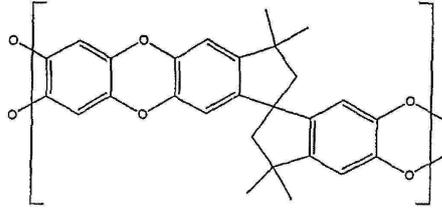
- 연속상 유기 중합체를 제공하는 단계;
- 작은 공극 미세다공성 중합체 분자체를 제공하는 단계;
- 미세다공성 중합체 분자체를 연속상 유기 중합체를 함유하는 용액에 분산시키는 단계; 및
- 연속상 유기 중합체를 분자체 주위에서 고화시켜 혼합 매트릭스 멤브레인을 생성하는 단계를 포함하는 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조 방법으로서,

상기 미세다공성 중합체 분자체가, 강성 링커에 의하여 최대 2개의 다른 제1 평면 화학종에 연결되는 제1 평면 화학종을 포함하는 유기 거대 분자를 포함하고, 상기 강성 링커는, 링커에 의하여 연결된 인접하는 두 제1 평면 화학종이 동일 평면이 아닌 방향으로 유지되도록 하는 뒤틀림 포인트를 갖는 것인 방법.

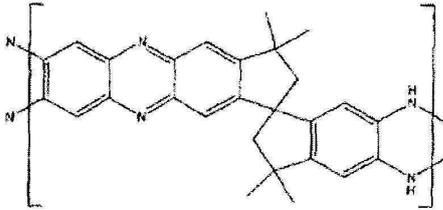
청구항 10

제9항에 있어서, 상기 미세다공성 중합체 분자체는 하기 화학식의 반복 단위를 포함하는 것인 방법:

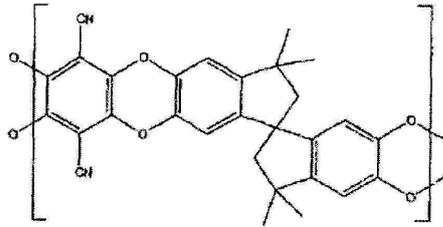
치환 또는 비치환될 수 있는



치환 또는 비치환될 수 있는



또는



발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 기체 분리 성능이 크게 개선된 혼합 매트릭스 멤브레인에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 고 표면적 미세다공성 중합체를 함유하는 개선된 혼합 매트릭스 멤브레인에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

과거 30-35년 동안, 중합체 멤브레인에 기초한 기체 분리 방법이 빠르게 발전되어 왔다. 멤브레인 기체 분리는 석유 생산자 및 정련자, 화학 회사 및 공업용 기체 공급자에게 특별한 관심의 대상이다. 일부 제품은 천연 가스 및 바이오가스로부터 CO₂ 제거 및 오일 회수 증대를 포함하는 상업적인 성공을 거두었다. 예컨대, UOP의 Separex® 멤브레인은 현재 천연 가스로부터의 CO₂ 제거용으로 국제 시장의 선두 주자이다.

[0003]

시판되는 기체 분리 제품에서 가장 보편적으로 사용되는 멤브레인은 중합체 및 비다공성 멤브레인이다. 분리는 용액-확산 메커니즘을 기초로 한다. 이 메커니즘은 침투 기체와 멤브레인 중합체의 분자 수준에서의 상호작용을 수반한다. 상기 메커니즘은 각 성분이 한 계면에서 멤브레인에 의하여 흡수되고, 중합체쇄 사이의 공극(자유 부피)을 통해 멤브레인에 걸쳐 확산에 의하여 운반되고, 반대 계면에서 탈리되는 것을 상정한다. 용액-확산 모델에 따르면, 주어진 기체쌍(예컨대, CO₂/CH₄, O₂/N₂, H₂/CH₄)을 분리하는 데 있어 멤브레인 성능은 투과 계수(P_A) 및 선택도(α_{A/B})와 같은 두 매개변수에 의하여 결정된다. P_A는 기체 플럭스 및 멤브레인 두께의 곱을 멤브레인에 걸친 압력차로 나눈 것이다. α_{A/B}는 두 기체의 투과 계수의 비(α_{A/B} = P_A / P_B)인데, 여기서 P_A는 더 투과성인 기체의 투과도이고 P_B는 덜 투과성인 기체의 투과도이다. 기체는 높은 용해도 계수, 높은 확산 계수 또는 양 계수 때문에 높은 투과 계수를 가질 수 있다. 일반적으로, 기체의 분자 크기가 증가함에 따라 확산 계수는 감소하는 반면 용해도 계수는 증가한다. 고성능 중합체 멤브레인의 경우, 높은 투과성은 소정 기체 부피를 처리하는 데 필요한 멤브레인 면적의 크기를 감소시켜 멤브레인 유닛의 자본 비용을 감소시키고 높은 선택성은 생성되는 기

체의 순도를 높이므로 투과성과 선택성이 모두 높은 것이 바람직하다.

- [0004] 중합체는 기체 분리에 중요한 저비용, 높은 투과성, 양호한 기계적 안정성 및 가공 용이성을 포함한 다양한 특성을 제공한다. 높은 유리 전이 온도(Tg), 높은 용점 및 높은 결정도를 갖는 중합체 물질이 바람직하다. 유리질 중합체(즉, Tg 미만의 온도에서의 중합체)는 더 강성인 중합체 주쇄를 가지므로 덜 강성인 주쇄를 갖는 중합체보다 수소 및 헬륨과 같은 작은 분자는 더 빠르게 통과하는 반면, 탄화수소와 같은 큰 분자는 더 느리게 통과한다. 그러나, 투과성이 더 높은 중합체는 투과성이 더 낮은 중합체보다 일반적으로 선택성이 더 낮다. 일반적으로 투과성 및 선택성 간의 조정이 항상 있어 왔다(소위 중합체 결함 상한). 과거 30년에 걸쳐, 이러한 상한에 의하여 부가된 한계를 극복하기 위하여 상당한 연구 노력을 기울여 왔다. 다양한 중합체 및 기술을 사용하여 왔으나 그다지 성공적이지 못하였다.
- [0005] 기체 분리에서는 셀룰로오스 아세테이트(CA) 유리질 중합체 멤브레인이 광범위하게 사용된다. 현재, 이러한 CA 멤브레인은 이산화탄소의 제거를 포함하여 천연 가스 업그레이드에 사용된다. CA 멤브레인은 많은 장점을 가지나, 선택성, 투과성, 화학적 안정성, 열적 안정성 및 기계적 안정성을 비롯한 다수의 특성에서 제한된다. CA 중합체 멤브레인에서 해결되어야 할 시급한 문제 중 하나는 동등하거나 더 큰 투과성에서 선택성을 높이는 것이다.
- [0006] 멤브레인 선택성 및 투과성을 증대시키기 위하여, 새로운 유형의 멤브레인, 혼합 매트릭스 멤브레인(MMM)이 최근에 개발되었다. 문헌에 지금까지 보고된 거의 모든 MMM은 중합체 매트릭스 내에 포매된 분자체 또는 탄소 분자체와 같은 불용성 고체 영역을 포함하는 하이브리드 블렌드 멤브레인이다. 이들은 중합체상의 용이한 가공성 및 낮은 가격과 분자체상의 우수한 기체 분리 특성을 겸비한다. 이들 멤브레인은 그 장점들을 유지하면서 기존 중합체 멤브레인에 비하여 동일하거나 더 큰 투과성을 갖고 더 높은 선택성을 달성할 수 있는 가능성이 있다. 멤브레인을 종래의 중합체에 대한 많은 연구와는 달리, 제올라이트 및 고무질 또는 유리질 중합체의 혼합 매트릭스 멤브레인을 사용하여 기체 분리 멤브레인 성능을 증대시키려는 시도는 단지 적게 보고되어 왔다.
- [0007] 가장 최근에는, McKeown 등이 본래 미세다공성이고 미세다공성 물질 및 중합체 물질 간의 공극을 가교결합시키는 것으로 개시된 신규한 중합체의 합성을 보고하였다. 이들 중합체는 종래의 미세다공성 물질과 유사한 거동을 나타낼 수 있으나, 또한, 멤브레인으로서 사용되기에 편리한 형태로 용이하게 가공될 수 있다. 순수한 중합체 멤브레인은 고유 미세다공성을 갖는 이들 중합체 중 일부로부터 직접 제조되었으며 N₂에 대한 O₂ 기체 분리 성능이 평가되었다. WO 2005/012397 A2호 참조. 그러나, 본래 미세다공성인 이들 중합체는 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조를 위한 가용성 미세다공성 필러로서 연구된 적이 없었다.

발명의 내용

[0008] **발명의 개요**

[0009] 본 발명은 신규한 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인 및 기체 투과 분야에서의 이러한 멤브레인의 용도를 개시한다. 더 구체적으로, 본 발명은 미세다공성 필러로서 고유 미세다공성의 가용성 중합체를 포함하는 중합체/중합체 MMM의 제조를 포함한다. 본 발명에서는, 필러로서 고유 미세다공성의 중합체를 함유하는 신규한 유형의 중합체/중합체 MMM을 제조하였다. 이들 중합체/중합체 MMM에서는, 고유 미세다공성을 갖는 가용성 중합체 필러가 연속 중합체 매트릭스에 혼입된다. 중합체 필러는 고유 미세다공성을 나타낼 수 있게 하는 강성 막대형의 임의로 뒤틀린 구조를 나타낸다. 고유 미세다공성의 이들 중합체 필러는 접근가능한 큰 표면적, 2 nm 미만의 상호 연결된 미세공극 및 높은 화학적 및 열적 안정성을 비롯하여 종래의 미세다공성 물질과 유사한 거동을 나타내지만, 양호한 가용성 및 용이한 가공성을 비롯한 종래 중합체의 특성도 또한 가진다. 또한, 폴리에테르 중합체쇄를 갖는 이들 중합체 필러는 쇠내 에테르 및 이산화탄소 사이에 바람직한 상호작용을 가진다. 이들 중합체 필러는 폴리이미드 멤브레인의 탄화수소 파울링 문제를 감소시키는 것으로 밝혀졌다. 미세다공성 중합체 필러의 가용성은 MMM의 제조에서 종래의 불용성 미세다공성 물질에 비하여 상당한 이점을 제공한다. 중합체 매트릭스는 폴리이미드(예컨대, Matrimid®, 폴리에테르이미드(예컨대, Ultem®, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리술폰 및 폴리에테르술폰과 같은 모든 종류의 유리질 중합체로부터 선택될 수 있다. 이들 중합체/중합체 MMM은 연속 중합체 매트릭스 및 분산된 중합체 필러 둘다의 특성을 겸비한다. 이들 MMM에서의 기체 분리 실험은 천연 가스로부터 CO₂를 제거하는 데 있어 극적으로 개선된 기체 분리 성능을 나타낸다. 본 발명에 따라 제조된 혼합 매트릭스 멤브레인은 또한 이하의 기체쌍의 분리에 사용될 수 있다: 수소/메탄, 이산화탄소/질소, 메탄/질소 및 올레핀/파라핀, 예컨대 프로필렌/프로판.

[0010]

발명의 상세한 설명

[0011]

필러로서 미세다공성 고체 물질을 함유하는 혼합 매트릭스 멤브레인(MMM)은 중합체 가공성을 보유하며 미세다공성 물질의 우수한 분자체 및 흡수 특성으로 인하여 기체 분리 선택성을 개선시킬 수 있다. 이들 MMM은 최근 20년 동안 전세계적으로 주목을 받아 왔다. 그러나, 대부분의 경우, 기체 분리 특성의 실질적인 개선을 얻기 위하여 높은 고체 로딩이 필요하다. 그러나, 높은 고체 로딩은 중합체 매트릭스 내 고체 입자의 응집 및 무기 고체 입자 및 유기 중합체 매트릭스 사이의 불량한 부착성으로 인하여 기계 특성 및 가공 특성을 불량하게 한다. 본 발명의 멤브레인은 액체상 또는 기체상 내 특정 화학종의 정제, 분리 또는 흡착에 특히 유용하다. 기체상의 분리 외에, 이들 멤브레인은 예컨대 제약 산업 및 바이오테크놀로지 산업에서 예컨대 단백질 또는 다른 열적으로 불안정한 화합물을 분리하는 데 사용될 수 있다. 멤브레인은 또한 기체를 반응 용기로 옮기고 세포 배양 배지를 용기 밖으로 옮기기 위하여 발효기 및 생물 반응기에서 사용될 수 있다. 또한, 멤브레인은 공기 또는 물 스트림으로부터 미생물의 제거, 정수, 연속 발효/멤브레인 투석증발 시스템에서 에탄올 제조 및 공기 또는 물 스트림 중의 미량의 화합물 또는 금속염의 검출 또는 제거에 사용될 수 있다.

[0012]

본 멤브레인은 화학, 석유화학, 제약 및 관련 산업에서 기체/증기 분리 공정에서 기체 스트림으로부터 유기 증기를 분리하는 데, 예컨대 청정 공기 규제에 부합하기 위하여 휘발성 유기 화합물의 회수를 위한 오프기체 처리에서 또는 주요 화합물(예컨대, 염화비닐 단량체, 프로필렌)이 회수될 수 있도록 제조 플랜트의 공정 스트림에서 특히 유용하다. 이들 멤브레인이 사용될 수 있는 기체/증기 분리 공정의 추가의 예는 천연 가스의 탄화수소 이슬점을 위하여(즉, 수송 파이프라인에서 액화 탄화수소가 분리되지 않도록 수송 파이프라인 최저 온도 미만까지 탄화수소 이슬점을 감소시키기 위하여), 기체 엔진 및 기체 터빈용 연료 기체내 메탄수 제거를 위하여 및 가솔린 회수를 위하여 오일 및 기체 정련기에서 수소로부터 탄화수소 증기를 분리하는 것이다. 멤브레인은 특정 기체[예컨대, O₂에 대하여 코발트 포르피린 또는 프탈로시아닌 또는 에탄에 대하여 은(I)]에 강하게 흡착하여 멤브레인을 통한 이들의 운반을 촉진하는 화학종을 포함할 수 있다.

[0013]

이들 멤브레인은 또한 수성 유출물 또는 공정 유체와 같은 물로부터의 유기 화합물(예컨대, 알콜, 페놀, 염화탄화수소, 피리딘, 케톤)의 제거에서와 같이 투석증발에 의한 액체 혼합물의 분리에서 사용될 수 있다. 에탄올-선택성 멤브레인은 발효 공정에 의하여 얻을 수 있는 비교적 희석된 에탄올 용액(5-10% 에탄올) 중의 에탄올 농도를 증가시키는 데 사용된다. 추가의 액체상 예는 예컨대 유기 화합물의 이성질체를 분리하기 위하여 하나의 유기 성분을 다른 유기 성분으로부터 분리하는 것을 포함한다. 본 발명 멤브레인을 사용하여 분리할 수 있는 유기 화합물의 혼합물은 에틸아세테이트-에탄올, 디에틸에테르-에탄올, 아세트산-에탄올, 벤젠-에탄올, 클로로포름-에탄올, 클로로포름-메탄올, 아세톤-이소프로필에테르, 알릴알콜-알릴에테르, 알릴알콜-시클로헥산, 부탄올-부틸아세테이트, 부탄올-1-부틸에테르, 에탄올-에틸부틸에테르, 프로필아세테이트-프로판올, 이소프로필에테르-이소프로판올, 메탄올-에탄올-이소프로판올 및 에틸아세테이트-에탄올-아세트산을 포함한다.

[0014]

본 멤브레인은 기체 분리를 위해 사용될 수 있다. 이러한 분리의 예는 질소 또는 산소와 같은 대기 중의 기체로부터 유기 기체를 분리하는 것을 포함한다. 이러한 분리의 다른 예는 유기 기체를 서로 분리하기 위한 것이다.

[0015]

본 멤브레인은 물로부터 유기 분자의 분리(예컨대, 투석증발에 의하여 물로부터 에탄올 및/또는 페놀) 및 물로부터 금속 및 다른 유기 화합물의 제거에 사용될 수 있다.

[0016]

본 멤브레인은 물 제거에 의하여 에스테르화 수율을 증대시키기 위하여 친핵 멤브레인을 사용하는 것과 유사한 방식으로 특정 생성물의 선택적 제거에 의하여 평형 제한 반응의 수율을 증대시키기 위하여 화학 반응기에서 또한 적용된다.

[0017]

본 발명은 필러로서 고유 미세다공성의 가용성 중합체를 함유하는 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인(MMM) (또는 중합체/중합체 혼합 매트릭스 필름)에 관한 것이다. 미세다공성 중합체 필러의 가용성은 MMM의 제조에서 종래의 불용성 미세다공성 물질을 사용하는 것에 비하여 상당한 이점을 제공한다. 이들 신규한 MMM은 천연 가스로부터 이산화탄소를 제거하는 것을 포함하는 기체 혼합물의 분리에 즉각적으로 적용된다. 혼합 매트릭스 멤브레인은 이산화탄소가 천연 가스 중의 메탄보다 더 빠른 속도로 확산될 수 있게 한다. 이산화탄소는 가용성, 확산성 또는 둘다가 더 높기 때문에 메탄보다 투과 속도가 더 높다. 따라서, 이산화탄소는 멤브레인의 투과측에 풍부하며 메탄은 멤브레인의 공급측 (또는 배출측)에 풍부하다.

[0018]

크기가 다른 임의의 소정 기체쌍, 예컨대 질소 및 산소, 이산화탄소 및 메탄, 수소 및 메탄 또는 일산화탄소, 헬륨 및 메탄은 본 명세서에 개시된 혼합 매트릭스 멤브레인을 사용하여 분리할 수 있다. 2 이상의 기체를 제3의 기체로부터 제거할 수 있다. 예컨대, 본 명세서에 개시된 멤브레인을 사용하여 원료 천연 가스로부터 선택적

으로 제거될 수 있는 일부 성분은 이산화탄소, 산소, 질소, 수증기, 황화수소, 헬륨 및 다른 미량의 기체를 포함한다. 선택적으로 보유될 수 있는 일부 성분은 탄화수소 기체를 포함한다.

[0019] 본 발명에서 개발된 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인은 연속 중합체상을 통해 균질하게 분포된 유기 미세다공성 중합체 필러를 포함하는 균질한 유기-유기 매트릭스이다. 중합체 매트릭스에 혼입되는 유기 미세다공성 중합체 필러가 고유의 미세다공성을 갖는 것이 바람직하다. 응집 및 불량한 부착 문제를 방지하기 위하여, 중합체 매트릭스에 혼입되는 유기 미세다공성 중합체 필러가 중합체 매트릭스를 용해시키기 위하여 사용되는 것과 동일한 용매에 가용성인 것이 더 바람직하다. 생성되는 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인의 정상 상태 투과성은 미세다공성 중합체 필러상의 분자체 기체 분리 메카니즘과 중합체 매트릭스상과 미세다공성 중합체 필러상 둘다의 용액-확산 기체 투과 메카니즘의 조합으로 인하여 순수한 중합체의 정상 상태 투과성과 상이하다.

[0020] 본 명세서에 개시된 미세다공성 유기 중합체 필러를 함유하는 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인의 설계는 엄격하게 미세다공성 유기 중합체 필러 및 연속 중합체 매트릭스의 적절한 선택에 기초한다. 미세다공성 유기 중합체 필러 및 연속 중합체 매트릭스의 물질 선택은 이들 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조를 위한 가장 중요한 측면이다. 중합체는 분리에 중요한 광범위한 특성을 제공하므로, 이들을 개질함으로써 멤브레인 선택성을 개선시킬 수 있다. 높은 유리 전이 온도(Tg), 높은 용집 및 높은 결정도를 갖는 물질이 대부분의 기체 분리에 바람직하다. 유리질 중합체(즉, 그 Tg 미만에서의 중합체)는 더 강성인 중합체 주쇄를 가지므로 수소 및 헬륨과 같은 작은 분자는 멤브레인을 더 빠르게 통과하는 반면, 탄화수소와 같은 큰 분자는 더 느리게 통과한다.

[0021] 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인 적용에서, 혼합 매트릭스 멤브레인에서 연속 중합체상으로서 사용될 수 있는 순수한 중합체로부터 제조된 멤브레인의 메탄에 대한 이산화탄소 또는 수소 선택도는 바람직하게는 15 이상, 더 바람직하게는 30 이상이다. 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인에서 연속 중합체 상으로서 사용되는 중합체는 바람직하게는 강성 유리질 중합체이다.

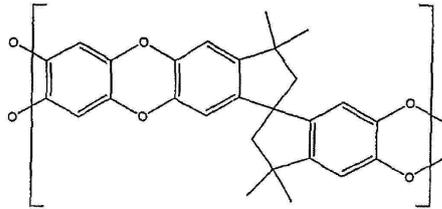
[0022] 연속 중합체상으로서 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인 제조에 적당한 일반적인 중합체는 폴리스플론; 아크릴로니트릴스티렌 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 스티렌-비닐벤질할라이드 공중합체와 같은 스티렌-함유 공중합체를 비롯한 폴리(스티렌); 폴리카르보네이트; 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트-부티레이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 에틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등과 같은 셀룰로오스 중합체; 아릴 폴리아미드, Matrimid[®] 5218과 같은 아릴 폴리아미드 및 Ultem[®] 1000과 같은 아릴 폴리에테리미드를 비롯한 폴리이미드, 폴리에테리미드 및 폴리아미드; 폴리에테르; 폴리(페닐렌 옥사이드) 및 폴리(크실렌 옥사이드)와 같은 폴리(아릴렌 옥사이드); 폴리(에스테르아미드-디이소시아네이트); 폴리우레탄; 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 폴리페닐렌 테레프탈레이트 등과 같은 폴리에스테르(폴리아릴레이트 포함); 폴리술폰; 폴리(에틸렌), 폴리(프로필렌), 폴리(부텐-1), 폴리(4-메틸펜텐-1), 폴리비닐, 예컨대 폴리(염화비닐), 폴리(불화비닐), 폴리(염화비닐리덴), 폴리(불화비닐리덴), 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 에스테르), 예컨대 폴리(비닐 아세테이트) 및 폴리(비닐 프로피오네이트), 폴리(비닐 피리딘), 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리비닐 에테르, 폴리(비닐 케톤), 폴리비닐 알데히드), 예컨대 폴리비닐 포르말 및 폴리(비닐 부티랄), 폴리(비닐 아미드), 폴리(비닐 아민), 폴리비닐 우레탄, 폴리(비닐 우레아), 폴리(비닐 포스페이트), 및 폴리(비닐 술폰); 폴리알릴; 폴리(벤조벤즈이미다졸); 폴리히드라지드; 폴리옥사디아졸; 폴리트리아졸; 폴리(벤즈이미다졸); 폴리카르보다이미드; 폴리포스파진 등과 같은 상기 언급된 것 이외의 알파-올레핀계 불포화를 포함하는 단량체로부터 얻어지는 중합체, 및 아크릴로니트릴-브롬화비닐-파라술폰페닐메트알릴 에테르의 나트륨염의 삼원중합체와 같은 상기로부터의 반복 단위를 함유하는 블록 혼성중합체를 포함하는 혼성중합체; 및 상기 중 임의의 것을 함유하는 그래프트 및 블렌드에서 선택될 수 있다. 치환된 중합체를 제공하는 일반적인 치환기는 불소, 염소 및 브롬과 같은 할로겐; 히드록실기; 저급 알킬기; 저급 알콕시기; 단환식 아릴; 저급 아실기 등을 포함한다.

[0023] 미세다공성 중합체 필러는 멤브레인 특성을 증대시키기 위하여 선택된다. 미세다공성 물질은 2 nm 미만 크기의 상호연결된 공극을 갖는 고체로서 정의되므로, 기체 흡착으로 측정할 때 일반적으로 300-1500 m² g⁻¹의 접근가능한 큰 표면적을 가진다. 뚜렷한 다공성은 촉매 및 흡수 매체로서 널리 적용되는 이들 멤브레인에 분자체 특성을 제공한다.

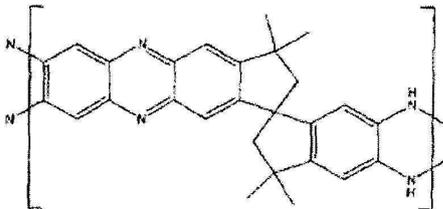
[0024] 본 명세서에 개시된 미세다공성 중합체 (또는 소위 "고유 미세다공성의 중합체")는 그 분자 구조에 고유한 미세다공성을 갖는 중합체 물질이다. 문헌[McKeown 등, CHEM. COMMUN., 2780 (2002); McKeown 등, CHEM. COMMUN., 2782 (2002); Budd 등, J. MATER. CHEM., 13:2721 (2003); Budd 등, CHEM. COMMUN., 230 (2004); Budd 등,

ADV. MATER., 16:456 (2004); McKeown 등, CHEM. EUR. J., 11:2610 (2005); 및 Budd 등, MATERIALS TODAY, April 2004, 40-46 페이지] 참조. 중합체 필러는 고유 미세다공성을 발생시키는 강성 막대형의 임의로 뒤틀린 구조를 가진다. 즉, 본 발명에서의 미세다공성 중합체 물질은 강성 링커에 의하여 주로 최대 2개의 다른 제1 평면 화학종에 연결되는 제1 평면 화학종을 포함하는 유기 거대 분자를 포함하고, 상기 강성 링커는, 링커에 의하여 연결된 인접하는 두 제1 평면 화학종이 동일 평면이 아닌 방향으로 유지되도록 하는 뒤틀림 포인트를 갖는 것이다. 이러한 미세다공성 중합체 물질의 뒤틀림 포인트는 치환 또는 비치환 스피로-인단, 비시클로-옥탄, 비페닐 또는 비나프틸 부분에 의하여 제공될 수 있다. 구체적으로, 본 발명에서의 미세다공성 중합체 물질은 이하로 이루어지는 군에서 선택되는 화학식의 반복 단위를 포함할 수 있다.

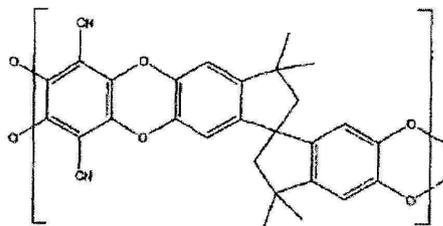
치환 또는 비치환될 수 있는



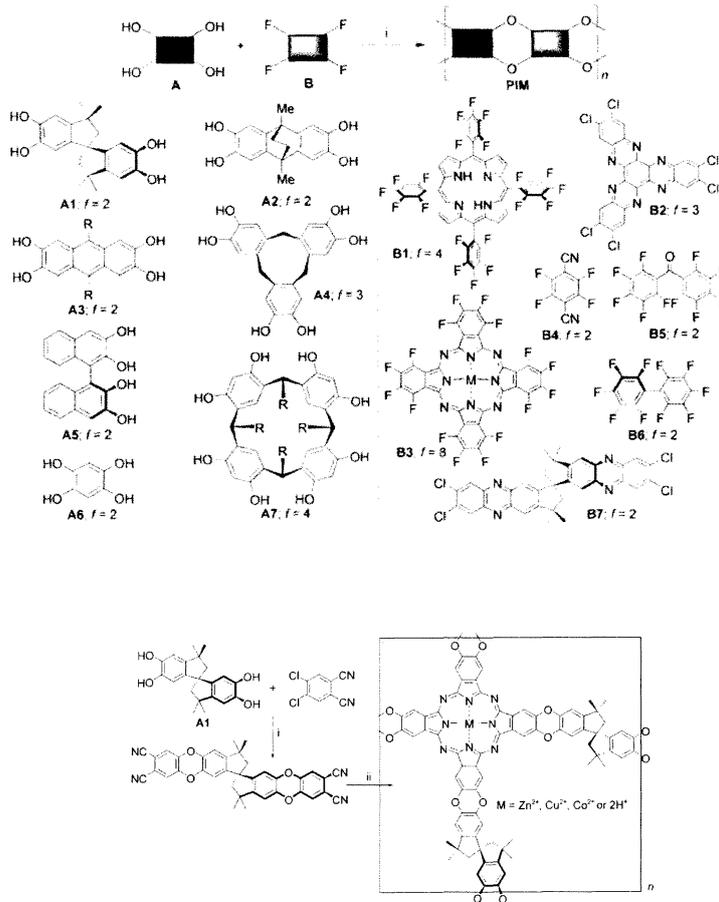
치환 또는 비치환될 수 있는



및



고유 미세다공성의 이들 중합체 필러는 접근가능한 큰 표면적, 2 nm 미만의 상호연결된 미세공극 및 높은 화학적 및 열적 안정성과 같은 종래 미세다공성 물질과 유사한 거동을 나타내지만, 양호한 가용성 및 용이한 가공성과 같은 종래 중합체의 특성도 가진다. 또한, 이들 중합체 필러는 에테르 및 이산화탄소 사이에 유리한 상호작용을 갖는 폴리에테르 중합체쇄를 보유한다. 이들 중합체 필러는 또한 폴리이미드 멤브레인의 탄화수소 파울링 문제를 감소시킬 수 있다. 미세다공성 중합체 필러의 가용성은 MMM의 제조에서 종래의 불용성 미세다공성 물질에 비하여 상당한 이점을 제공한다. 이들 미세다공성 중합체 물질은 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조에서 필러로서 선택된다. 필러로서 본 명세서에 개시된 미세다공성 중합체 물질의 대표적인 예는 (네트워크-PIM)이 후속되는 (PIM) 아래에 나타난다.



[0025]

[0026]

디옥산 형성(즉, 이중 방향족 친핵 치환)은 도 1에 도시된 바와 같이 적절한 히드록실화 방향족 단량체(예컨대, A1-A7) 및 불화 (또는 염화) 방향족 단량체(예컨대, B1-B7)로부터 PIM의 제조를 위한 일반적인 반응을 제공한다. 본 발명에서 필러로서 사용되기에 가장 바람직한 미세다공성 중합체 물질은 문헌 절차에 따라 제조될 수 있다. 미세다공성 중합체 물질의 합성은 문헌에 잘 정립되어 있다.

[0027]

예컨대, 단량체 A1 및 B4로부터 PIM1의 합성에서, 방향족 테트라올 단량체 A1과 적절한 불소-함유 화합물 B4 사이의 효율적인 디벤조디옥산-형성 반응(즉, 방향족 친핵 치환)은 가용성 PIM1(도 1)을 고수율로 제공하였다. PIM1은 염화메틸렌, THF, DMAc와 같은 유기 용매에 자유롭게 용해된다. PIM1은 THF 용액으로부터 메탄올로의 반복 침전에 의하여 정제되며 여과로 수집할 때 형광성 황색 자유 유동 분말을 제공한다.

[0028]

PIM1의 열적 안정성은 열분석으로 측정되었으며, 이것은 PIM1이 370°C까지 열적으로 안정함을 나타낸다. 미세다공성 중합체 필러의 표면적 및 공극 크기 분포는 PIM1이 785 m²g⁻¹의 고표면적을 갖는 미세다공성임을 입증하는 질소 흡착-탈착 측정을 특징으로 하였다. BJH법을 이용한 미세공극 분석은 상당한 비율의 미세공극이 1.5 nm 미만 범위의 치수를 가짐을 나타낸다. 또한, 일부 메소다공성의 증거도 있다. PIM1의 미세다공성은 그 높은 강성과 임의로 뒤틀린 형상의 조합에서 기인하므로 임의로 뒤틀린 형상의 다른 고강도 중합체들도 본 발명에 유용하다.

[0029]

미세다공성 중합체 필러를 함유하는 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인은 연속 중합체 매트릭스 내에 일정량의 미세다공성 중합체 필러를 혼합함으로써 제조하였다. 본 발명에서 사용되는 가장 바람직한 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인은 다음과 같이 제조되었다. 중합체/중합체 혼합 매트릭스 치밀 필름을 미세다공성 중합체 필러 및 연속 중합체 매트릭스 균질 용액의 용액 캐스팅으로 제조하였다. 미세다공성 중합체 필러 및 연속 중합체 매트릭스 둘다를 용해시키는 데 사용될 수 있는 용매는 염화메틸렌, THF, 아세톤, DMF, NMP, DMSO 및 당업자에게 공지된 다른 것들을 포함한다. 혼합 매트릭스 치밀 필름에서 미세다공성 중합체 필러의 로딩은 특정 연속 중합체 중 특정 미세다공성 중합체 필러의 분산성 및 추구하는 특성에 따라 1 내지 50 중량%로 달라질 수 있다.

[0030] 매트릭스로서 중합체 및 필러로서 미세다공성 중합체의 선택된 양을 유기 용매에 첨가하였다. 2 시간 동안 교반 후, 두 중합체 모두 용매에 완전히 용해되어 투명한 균질 용액을 형성하였다. 1, 10, 20, 30, 40 및 50 중량% (중합체 매트릭스의 중량을 기준으로 하여)의 미세다공성 중합체 필러 로딩을 갖는 중합체 용액을 깨끗한 유리 판 위의 유리 고리에 붓고 12 시간 이상 동안 플라스틱 커버 안에서 실온에서 건조시켜 최종 중합체/중합체 혼합 매트릭스 치밀 필름을 얻었다. 치밀 필름을 유리판으로부터 떼어내고 24 시간 동안 실온에서 건조시킨 다음 48 시간 이상 동안 110°C에서 진공 건조시켰다. 모든 치밀 필름은 투명하고 두께가 대략 1-3 mil이었다.

[0031] 미세다공성 중합체 필러 (또는 혼합 매트릭스 치밀 필름)을 갖는 중합체/중합체 혼합 매트릭스 멤브레인의 투과도(P) 및 선택도(α_{CO_2/CH_4})는 50°C 및 690 kPa(100 psig) 압력에서 순수 기체 측정에 의하여 측정하였다. 테스트된 모든 기체(N₂, H₂, He, CO₂ 및 CH₄)에 대하여, 미세다공성 중합체 필러를 함유하는 중합체/중합체 혼합 매트릭스 치밀 필름은 순수 중합체 매트릭스에 비하여 극적으로 증대된 P(개선 정도)를 제공한다. 이러한 결과는 미세다공성 중합체 필러 및 중합체 매트릭스 상의 고유 기체 운반 특성이 중합체/중합체 혼합 매트릭스 치밀 필름의 효과적인 매우 높은 P를 결정함을 나타낸다. 예컨대, 이하의 표에 나타낸 바와 같이, 30 중량%의 미세다공성 중합체 PIM1(35.9 barrer)(barrer = 10⁻¹⁰ (cm³(STP) · cm)/(cm² · sec · cmHg))을 갖는 30%-PIM1-Matrimid 혼합 매트릭스 치밀 필름의 P_{CO2}는 순수한 Matrimid 치밀 필름(10.0 barrer)에 비하여 259% 증가되었고, α_{CO_2/CH_4} (24.8)는 Matrimid 치밀 필름(28.2)에 비하여 약간만 감소되었다(<13% 감소). 이들 기체 분리는 동일하거나 다소 낮은 CH₄에 대한 CO₂ 선택성을 갖는 순수한 연속 Matrimid 중합체보다 2-3 정도의 투과성 증가, 셀룰로오스 아세테이트 중합체보다 3 정도 높은 투과성을 나타내는데, 이것은 천연 가스로부터 CO₂를 제거하는 것과 같은 기체 분리 용도를 시사한다.

[0032] 또한, 30 중량% 미세다공성 중합체 필러 로딩을 갖는 중합체/중합체 혼합 매트릭스 치밀 필름의 기계적 강도는 순수한 중합체 매트릭스와 거의 동일하다. 연속 중합체 매트릭스에 미세다공성 중합체 필러를 30 중량%까지 혼합하면 상분리가 관찰되지 않는다.

[0033] 연속 중합체에 고유 미세다공성의 가용성 중합체를 첨가한 이점을 나타내는 혼합 매트릭스 멤브레인을 제조하였다. 10-30 중량%의 미세다공성 필러를 Utem 폴리에테리미드 및 Matrimid 폴리이미드에 첨가하였다. 사용되는 순수한 중합체 및 혼합물의 투과도 및 선택도를 이하의 표에 나타낸다:

[0034] 중합체-중합체 MMM*의 기체 분리 결과

필름	투과성(P, barrer)			선택성 (α_{CO_2/CH_4})
	P _{CO2}	P _{CO2} 증가	P _{CH4}	
순수 Utem 1000	1.95	---	0.0644	30.3
10%-PIM1-Utem	2.89	48%	0.0915	31.6
20%-PIM1-Utem	5.69	192%	0.182	31.2
30%-PIM1-Utem	5.77	196%	0.191	30.2
순수 PIM1	4791.8	---	589.6	8.13
순수 Matrimid 5218	10.0	---	0.355	28.2
10%-PIM1-Matrimid	20.3	103%	0.749	27.1
20%-PIM1-Matrimid	22.8	128%	0.911	25.1
30%-PIM1-Matrimid	35.9	259%	1.45	24.8
6FDA-m-PDA	14.8	---	0.306	48.4
7.5%-PIM1-6FDA-m-PDA	22.3	51%	0.457	48.7

[0035] * 테스트 조건: 순수한 기체 투과, 50°C, 약 690 kPa (100 psig).

[0037] PIM 필러를 갖는 중합체-중합체 MMM의 투과도(P) 및 이상적 선택도(α_{CO_2/CH_4})는 50°C 및 약 690 kPa(100 psig) 압력에서 순수 기체 측정에 의하여 측정하였다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 필러로서 PIM1을 함유하는 PIM1-Utem MMM은 순수한 Utem 중합체 매트릭스에 비하여 α_{CO_2/CH_4} 의 손실 없이 극적으로 증대된 P_{CO2}(개선 정도)를 제공한다(도 1). 필러로서 PIM1을 함유하는 PIM1-Matrimid MMM에서, 순수 기체 투과 테스트는 순수한 Matrimid 중합체 매트릭스의 P_{CO2} 및 α_{CO_2/CH_4} 에 비하여 2배 또는 3배의 P_{CO2} 및 다소 감소된 α_{CO_2/CH_4} (<13% 감소)를 나타낸다.

[0038] 이러한 결과는 PIM 필러 및 중합체 매트릭스 상의 고유 기체 운반 특성이 중합체-중합체 MMM의 효과적인 매우

높은 P_{CO_2} 를 결정함을 나타낸다. 예컨대, 표 1에 나타낸 바와 같이, 20 중량%의 미세다공성 중합체 PIM1을 갖는 20%-PIM1-Ultem MMM의 P_{CO_2} 는 순수한 Ultem 치밀 필름에 비하여 190% 증가하였고, 그러면서 α_{CO_2/CH_4} 는 순수한 Ultem 치밀 필름 만큼 높게 유지되었다.

[0039]

Ultem계 또는 Matrimid계 중합체-중합체 MMM에 대한 순수한 투과 실험은 해당 순수 연속상 중합체 매트릭스에 비하여 2배 이상의 P_{CO_2} 를 나타내고 동일하거나 다소 감소된 α_{CO_2/CH_4} 를 갖는데, 이것은 천연 가스로부터 CO_2 를 제거하는 용도로 유망함을 시사한다.

[0040]

본 발명에 따라 제조된 혼합 매트릭스 멤브레인은 또한 이하의 기체쌍의 분리에 사용될 수 있다: 수소/메탄, 이산화탄소/질소, 메탄/질소 및 올레핀/파라핀, 예컨대 프로필렌/프로판.