



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월16일
(11) 등록번호 10-2339473
(24) 등록일자 2021년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0002 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7028432
(22) 출원일자(국제) 2017년03월02일
심사청구일자 2020년02월17일
(85) 번역문제출일자 2018년10월02일
(65) 공개번호 10-2019-0033464
(43) 공개일자 2019년03월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/020432
(87) 국제공개번호 WO 2017/165098
국제공개일자 2017년09월28일
(30) 우선권주장
62/310,836 2016년03월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20140000454 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
조지아 테크 리서치 코포레이션
미국 30318 조지아, 애틀랜타, 델니 스트리트 엔
더블유 926
(72) 발명자
헤슬러, 존
미국 04605 메인 엘즈워스 로럴 스트리트 33
코로스, 윌리엄 제이.
미국 30327 조지아 애틀랜타 릿지 밸리 로드 엔더
블유 2939
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 탄소 분자체 막의 개선된 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소 분자체(CMS) 막의 개선된 제조 방법이며, 여기서 노에서, 상기 폴리이미드 전구체 중합체를 600 °C 내지 700°C의 최종 열분해 온도까지 3 내지 7°C/분의 열분해 가열 속도에서 400°C로부터 상기 최종 열분해 온도까지 가열함으로써 폴리이미드 전구체 중합체를 열분해시켜 탄소 분자체 막을 형성하며, 상기 최종 열분해 온도는 비산화 분위기에서 최대 60분의 열분해 시간 동안 유지된다. 특정 실시형태에서, 상기 열분해 온도로부터의 상기 냉각 속도는 열을 제거하기 위한 방법에 의해서 가속화된다. 상기 CMS 막은 선택성 및 투과도의 개선된 조합을 나타내었을 뿐만 아니라 기체 스트림 중에서 기체를, 예컨대, 천연 가스로부터 메탄을, 공기로부터 산소를 그리고 경질 탄화수소 스트림으로부터 에틸렌 또는 프로필렌을 분리하는 데 특히 적합하다.

(52) CPC특허분류

B01D 67/0067 (2013.01)
B01D 67/0081 (2013.01)
B01D 69/08 (2013.01)
B01D 71/021 (2013.01)
B01D 71/64 (2013.01)
B01D 2256/12 (2013.01)
B01D 2256/245 (2013.01)
B01D 2323/08 (2013.01)
Y02C 20/20 (2013.01)

(72) 발명자

수, 리렌

미국 77541 텍사스 프리포트 비251 빌딩 노쓰 브라
조스포트 블러버드 2301

브레이텐, 마크 케이.

미국 70765 루이지애나 플라커민 루이지애나 하이
웨이 1

말티네즈, 마르코스 브이.

미국 77541 텍사스 프리포트 비250 빌딩 노쓰 브라
조스포트 블러버드 2301

(56) 선행기술조사문헌

AIChE Journal. 2015.8.31., Vol. 62, No. 2,
491~499*

US20150290596 A1

KR1020140108695 A

KR1019990060685 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 분자체 막(carbon molecular sieve membrane)의 제조 방법으로서,

(i) 폴리이미드 전구체 중합체를 제공하는 단계;

(ii) 노(furnace)에서, 상기 폴리이미드 전구체 중합체를 600℃ 내지 700℃의 최종 열분해 온도까지 3 내지 7℃/분의 열분해 가열 속도에서 400℃로부터 상기 최종 열분해 온도까지 가열하는 단계로서, 상기 최종 열분해 온도는 비산화 분위기에서 최대 60분의 열분해 시간 동안 유지되는, 단계; 및

(iii) 상기 탄소 분자체 막을 실온까지 냉각시키는 단계

를 포함하고,

상기 최종 열분해 온도로부터 400℃까지의 냉각 속도가 2℃/분 초과가 되도록 상기 냉각이 열 제거 방법을 이용한 열 제거에 의해 가속화되는,

탄소 분자체 막의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 최종 열분해 온도로부터 400℃까지의 평균 냉각 속도는 4℃/분 초과인, 탄소 분자체 막의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 열분해 가열 속도는 하나의 가열 속도에서 유지되는, 탄소 분자체 막의 제조 방법.

청구항 5

하기 단계들을 포함하는, 기체 분자 및 적어도 하나의 다른 기체 분자를 포함하는 공급 기체로부터 기체 분자를 분리하는 공정:

(i) 제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 탄소 분자체 막을 제공하는 단계; 및

(ii) 상기 기체 공급물을 상기 탄소 분자체 막을 통해 유동시켜 증가된 기체 분자 농도를 갖는 제1 스트림 및 증가된 다른 기체 분자 농도를 갖는 제2 스트림을 생성시키는 단계.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 기체 분자 및 다른 기체 분자는 에틸렌 및 에탄; 프로필렌 및 프로판; 부틸렌 및 부탄; 산소 및 질소; 또는 이산화탄소 및 메탄인, 공급 기체로부터 기체 분자를 분리하는 공정.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 냉각은 열 제거 방법을 사용하여 열을 제거함으로써 가속화되는, 탄소 분자체 막의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 열 제거 방법은 하기 중 하나 이상을 포함하는, 탄소 분자체 막의 제조 방법: 상기 노로

부터 단열을 제거하는 것; 기체를 상기 탄소 분자체 막 상에 직접 유동시키는 것; 기체를 상기 탄소 분자체 막을 통해서 유동시키는 것; 액체를 상기 노의 적어도 일부 상에 유동시키는 것 또는 기체를 상기 노의 적어도 일부 상에 유동시키는 것.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 기체 분리에서 사용하기 위한 탄소 분자체(carbon molecular sieve: CMS) 막에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 개선된 선택성, 투과성(permeability) 및 안정성을 갖는 CMS 막의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 막은 예를 들어, 천연 가스로부터의 산 가스, 예컨대, CO_2 및 H_2S 의 분리 및 공기로부터의 O_2 의 분리를 비롯한, 기체 및 액체의 분리를 위해서 널리 사용된다. 이러한 막을 통한 기체 수송은 일반적으로 흡수-확산 메커니즘에 의해서 모델링된다. 현재, 용이한 공정-능력 및 저비용으로 인해서 중합체 막이 기체 분리를 위해서 양호하게 연구되고, 널리 사용 가능하다. 그러나, CMS 막은 중합체 막의 것을 넘어서는 매력적인 분리 성능 특성을 갖는 것으로 나타났다.
- [0003] CMS 막은 전형적으로 중합체 전구체의 열적 열분해를 통해서 생산된다. 예를 들어, 무결함 중공 섬유 CMS 막은 셀룰로스 중공 섬유를 열분해시킴으로써 제조될 수 있다(J. E. Koresh and A. Soffer, Molecular sieve permselective membrane. Part I. Presentation of a new device for gas mixture separation. Separation Science and Technology, 18, 8 (1983)). 또한, 다수의 다른 중합체가 섬유 및 조밀한 필름 형태로 CMS 막을 제조하는 데 사용되어 왔고, 이들 중에서 폴리이미드가 선호되었다. 폴리이미드는 높은 유리 전이 온도를 갖고, 가공이 용이하고, 심지어는 열분해 전에도, 다른 중합체 막 중에서 최대 분리 성능 특성 중 하나를 갖는다.
- [0004] 폴리이미드는 예컨대, 미국 특허 제6,565,631호에 기술된 바와 같이 열분해되어 진공 하에서 CMS 막을 형성하였다. 미국 특허 제6,565,631호에는 또한 CMS 막을 사용하여 1000psia 및 50°C 에서 10% CO_2 를 함유하는 메탄 증기로부터 CO_2 를 분리하는 방법이 개시되어 있으며, 이 방법은 전형적인 상업적인 중합체 막보다 훨씬 더 높은 선택성인 대략 45의 선택성을 갖는다. 탄소 막(비대칭 중공 "필라멘트" 시트 및 평탄한 시트 둘 모두)의 제조 공정 및 기체 분리를 위한 응용을 기술하는 다른 특허는 미국 특허 제5,288,304호, 및 유럽 특허 제0459623호를 포함한다.
- [0005] 이전 연구는 CMS 막 분리 특성이 하기 인자에 의해서 주로 영향을 받는다는 것을 보여주었다: (1) 열분해 전구체, (2) 열분해 온도, (3) 열 침지 시간(thermal soak time), 및 (4) 열분해 분위기. 예를 들어, 스틸(Steel) 및 코로스(Koros)는 탄소 막의 성능에 대한 열분해 온도, 열 침지 시간 및 중합체 조성의 영향의 상세한 조사를 수행하였다(K. M. Steel and W. J. Koros, Investigation of Porosity of Carbon Materials and Related Effects on Gas Separation Properties, Carbon, 41, 253 (2003)). 막을 0.05mm Hg 압력에서 공기 분위기에서 제조하였다. 그 결과는 온도 및 열 침지 시간 둘 모두의 증가가 선택성을 증가시켰지만, CO_2/CH_4 분리에 대한 투과성을 감소시켰다는 것을 보여주었다. 또한, 스틸 등은 단단히 패킹된 구조를 갖는 전구체 중합체가 덜 컴팩트한 전구체 중합체와 비교할 때 더 높은 선택성을 갖는 CMS 막을 생성하는 경향이 있다는 것을 보여주었다.
- [0006] 열분해 분위기의 영향은 제한된 정도로만 연구되었다. 수다(Suda) 및 하라야(Haraya)는 상이한 환경 하에서 CMS 막의 형성을 개시하였다(H. Suda and K. Haraya, Gas Permeation Through Micropores of Carbon Molecular Sieve Membranes Derived From Kapton Polyimide, J. Phys. Chem. B, 101, 3988 (1997)). CMS 조밀 필름은 폴리이미드 캡톤(Kapton)(등록상표)으로부터 1000°C 에서 아르곤 또는 진공 하에서 제조되었다. 이의 기체 분리 특성에 따라서, O_2/N_2 분리 결과는 상이한 분위기 하에서 형성된 6개의 막들 사이에서 거의 동일하였다. 수다 및 하라야는 천연 가스로부터의 CO_2 분리에 대한 분위기의 효과도 개시하지 않았고, 능력 및 저비용으로 어떻게 분리 특성이 달라지는지도 개시하지 않는다. 유사하게, 가이즐러(Geiszler) 및 코로스(Koros)는 O_2/N_2 및 H_2/N_2 분리 둘 모두를 위해서 헬륨 및 아르곤 하에서 플루오린화된 폴리이미드의 열분해로부터 제조된 CMS 섬유의 결과를 개시하였다(V. C. GEISZLER and W. J. Koros, "Effects of Polyimide Pyrolysis Conditions on Carbon Molecular Sieve Membrane Properties," American Chemical Society, 1996, v.35, no.9, pp.2999-3003). 상기 문헌은 퍼징된 열분해 공정보다 진공 열분해에서 약간 더 높은 선택성을 개시하였다. 또한, 가이즐러 및 코로스는 퍼지 기체의 유량이 성능에 영향을 줄 수 있다는 것을 보여주었다. 미국 특허 제8,486,179호에서, 열분해 분위기 중에 소량의 산소를 갖는 분위기 사용의 효과가 기술되어 있다.
- [0007] 선행 기술의 문제점, 예컨대, 상기에 기술된 것 중 하나 이상을 해결한 방법에 의해서 제조된 CMS 막 및 CMS 막의 개선된 제조 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 예를 들어, 특정 투과 기체 분자(permeate gas molecule)/보유 기체 분자(retentate gas molecule)에 대한 선택성 및 투과도(permeance)(또는 투과성)의 개선된 조합을 갖는 CMS 막을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명의 제1 양상은 탄소 분자체 막의 제조 방법이며, 이 방법은
- [0009] (i) 폴리이미드 전구체 중합체를 제공하는 단계;
- [0010] (ii) 노(furnace)에서, 상기 폴리이미드 전구체 중합체를 600℃ 내지 700℃의 최종 열분해 온도까지 3 내지 7℃/분의 열분해 가열 속도에서 400℃로부터 최종 열분해 온도까지 가열하는 단계로서, 상기 최종 열분해 온도는 비산화 분위기에서 최대 60분의 열분해 시간 동안 유지되는, 단계;
- [0011] (iii) 탄소 분자체 막을 실온까지 냉각시키는 단계.
- [0012] 본 발명의 방법은 선택성 및 투과도의 개선된 조합을 갖는 CMS를 실현시킬 수 있다. 예시적으로, 방법은 표적 투과 기체 분자(예를 들어, 에틸렌 또는 프로필렌)의 더 높은 투과도를 여전히 가지면서, 유사한 크기의 기체 분자(예를 들어, 에틸렌/에탄 및 프로필렌/프로판)에 대해서 양호한 선택성을 갖는 CMS 막을 허용한다.
- [0013] 본 발명의 제2 양상은 제1 양상의 공정에 의해서 제조된 탄소 분자체이다.
- [0014] 본 발명의 제3 양상은 기체 분자 및 적어도 하나의 다른 기체 분자로 구성된 공급 기체로부터 기체 분자를 분리하는 공정이고, 이 공정은
- [0015] (i) 제1 양상의 탄소 분자체 막을 제공하는 단계; 및
- [0016] (ii) 기체 공급물을 상기 탄소 분자체 막을 통해서 유동시켜 증가된 기체 분자 농도를 갖는 제1 스트림 및 증가된 다른 기체 분자 농도를 갖는 제2 스트림을 생성시키는 단계를 포함한다.
- [0017] 본 발명의 제4 양상은 밀봉 가능한 인클로저(sealable enclosure) 내에 함유된, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 적어도 하나의 탄소 분자체 막을 포함하는 복수의 탄소 분자체 막; 적어도 2종의 상이한 기체 분자로 구성된 기체 공급물을 도입하기 위한 입구; 투과 기체 스트림의 유출을 허용하기 위한 제1 출구; 및 보유 기체 스트림의 유출을 위한 제2 출구로 구성된 밀봉 가능한 인클로저를 포함하는 탄소 분자체 모듈이다.
- [0018] 본 발명의 제5 양상은 탄소 분자체 막의 제조 방법이며, 이 방법은
- [0019] (i) 폴리이미드 전구체 중합체를 제공하는 단계;
- [0020] (ii) 노에서, 상기 폴리이미드 전구체 중합체를 500℃ 내지 1500℃의 최종 열분해 온도까지 0.01 내지 200℃/분의 열분해 가열 속도에서 최종 열분해 온도까지 가열하는 단계로서, 상기 최종 열분해 온도는 비산화 분위기에서 수 초 내지 수 일의 열분해 시간 동안 유지되는, 단계;
- [0021] (iii) 탄소 분자체 막을 가속화 냉각 속도에서 실온까지 냉각시키는 단계.
- [0022] 개선된 투과도/선택성이 매우 다양한 열분해 조건에서도 실현될 수 있음을 놀랍게도 발견하였다.
- [0023] 기체 분리 방법은 매우 유사한 분자 크기를 갖는 기체 공급물 중의 기체 분자, 예컨대, 에탄/에틸렌 및 프로판/프로필렌의 분리에 특히 유용하다. 그것은 또한 대기 공기로부터 기체, 예컨대, 산소를 분리하거나 또는 천연 가스 공급물 중에서 기체(예를 들어, 메탄)를 분리하는 데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 예시적인 가속화 냉각 및 수동적 냉각(passive cooling)의 그래프의 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 폴리이미드 전구체 중합체는 CMS 막을 제조하기 위한 임의의 유용한 폴리이미드 중합체일 수 있다. 폴리이미드는 중래의 또는 플루오린화된 폴리이미드일 수 있다. 바람직한 폴리이미드는 전형적으로 2,4,6-트라이메틸-1,3-페닐렌 다이아민(DAM), 옥시다이아닐린(ODA), 다이메틸-3,7-다이아미노다이페닐-싸이오펜-5,5'-다이옥사이드(DDBT), 3,5-다이아미노벤조산(DABA), 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌 다이아민(듀렌), 메타-페닐렌다이아민(m-PDA), 2,4-다이아미노톨루엔(2,4-DAT), 테트라메틸메틸렌다이아닐린(TMMDA), 4,4'-다이아미노 2,2'-바이페닐 다이설폰산(BDSA); 5,5'-[2,2,2-트라이플루오로-1-(트라이플루오로메틸)에틸리덴]-1,3-아이소벤조퓨란다이온(6FDA), 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카복실산 이무수물(BPDA), 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카복실산 이무수물(NTDA) 및 벤조페논 테트라카복실산 이무수물(BTDA)로부터 선택된 적어도 2개의 상이한 잔기를 함유하고, 6FDA, BPDA 및 DAM 중 2종 이상이 바람직하다.

[0026] 6FDA/BPDA-DAM이라 표기된, 특히 유용한 폴리이미드는 하기 3종의 단량체의 조합물로부터 열적 공정 또는 화학적 공정을 통해서 합성될 수 있고: DAM; 6FDA 및 BPDA, 각각은 예를 들어, 시그마-알드리치 코퍼레이션(Sigma-Aldrich Corporation)으로부터 상업적으로 입수 가능하다. 하기 화학식 1은 6FDA/BPDA-DAM에 대한 대표적인 구조를 나타내고, 중합체 특성을 조절하기 위해서 X와 Y 간의 비율을 조정하는 것이 가능하다. 하기 실시예에서 사용되는 바와 같이, 1:1비의 성분 X 및 성분 Y가 또한 6FDA/BPDA(1:1)-DAM이라 약칭될 수 있다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] 6FDA-DAM이라 표기된, 두 번째로 특히 유용한 폴리이미드는 Y가 상기 화학식 1에서 0이도록 BPDA가 없다. 하기 화학식 2는 이러한 폴리이미드의 대표적인 구조를 나타낸다.

[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] 세 번째로 유용한 폴리이미드는 3,3',4,4'-벤조-페논테트라카복실산 이수화물 및 5(6)-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트라이메틸인단(BTDA-DAP1)의 공중합체인 상업적으로 입수 가능한 폴리이미드인 매트리미드(MATRIMID)(상표명) 5218(헌츠만 어드밴스트 머티리얼즈(Huntsman Advanced Materials))이다.

[0033] 생성되지만, 열분해되지 않은 중공 섬유인 바람직한 폴리이미드 중합체 전구체 중공 섬유 막은 실질적으로 무결함이다. "무결함"은 중공 섬유 막을 통한 기체 쌍, 전형적으로 산소(O₂) 및 질소(N₂)의 선택성이 중합체 전구체 중공 섬유 막을 제조하는 데 사용된 것과 동일한 조성물로부터 제조된 조밀한 필름을 통한 동일한 기체 쌍에 대한 선택성의 적어도 90%인 것을 의미한다. 예시에 방식에 의해서, 6FDA/BPDA(1:1)-DAM 중합체는 4.1의 고유 O₂/N₂ 선택성("조밀한 필름 선택성"이라 공지됨)을 갖는다.

[0034] 전구체 폴리이미드 중합체는 전형적으로 중공 섬유 또는 필름으로 형성된다. 이들을 제조하기 위한 종래의 절차가 사용될 수 있다. 예를 들어, 예컨대, 건식-젖 습식 방사 공정(여기서 공기 갭이 방사구의 틈과 공응집 또는 켄치욕(quench bath) 사이에 존재함) 또는 습식 방사 공정(제로 공기-갭 거리를 가짐)를 비롯한 공압출 절차를 사용하여 중공 섬유를 제조할 수 있다.

[0035] 특정 가열 속도, 최종 열분해 온도, 냉각 속도 및 이들의 조합이 본 명세서에 기술된 바와 같은 분리 시에 관심 기체 분자의 투과도 및 선택성의 개선된 조합을 갖는 CMS 막을 생성할 수 있다는 것을 발견하였다. 폴리이미드 전구체가 탄소를 형성하기 시작하는 온도(약 400℃)로부터 최종 열분해 온도까지의 가열 속도가 가속화 냉각의 부재 하에서 특히 중요한 것을 발견하였다. 임의의 방식으로 제한하고자 함은 아니지만, 가열 속도가 너무 빠르면 중합체 쇄가 더 많이 파괴되고 너무 단단하게 패키징되어 투과도가 불충분해질 수 있고, 속도가 너무 느리면 파괴가 너무 적어서 선택성이 불충분할 수 있다고 여겨진다. 400℃로부터 최종 열분해 온도까지의 가열 속도는 3℃ 내지 7℃/분이다. 가열 속도는 또한 실온으로부터 동일한 속도일 수 있다. 400℃로부터 최종 열분해 온도까지의 가열 속도는 바람직하게는 하나의 가열 속도, 예컨대, 4℃/분에서 유지된다. 실온(약 20℃ 내지 30℃)으로부터 최종 열분해 온도까지 동일한 가열 속도를 유지시키는 것이 또한 바람직할 수 있다.

[0036] 최종 열분해 온도는 가속화 냉각의 부재 하에서 바람직하게는 600℃ 내지 700℃ 또는 675℃이다. 최종 열분해 온도에서의 시간의 양은 바람직하게는 가열 속도의 관점에서 실행 가능한 짧은 시간(예를 들어, 수 초 또는 수

분)에서 약 60분까지이다. 실시형태에서, 최종 열분해 온도에서의 유지 시간은 15분 내지 60분이다. 더 긴 시간은 필수적이지 않은 경향이 있고, 투과도 및 선택성의 바람직한 조합에 부정적으로 영향을 줄 수 있다.

[0037] 분리 성능이 매우 다양한 열분해 조건, 예컨대, 500℃ 내지 1500℃ 또는 적어도 550℃ 또는 600℃ 내지 최대 1000℃, 900℃ 또는 800℃의 최종 열분해 온도, 0.01℃/분 내지 200℃/분 또는 0.1℃/분 또는 1℃/분 내지 100℃/분, 50℃/분 또는 20℃/분의 가열 속도 및 수 초 내지 수 일, 24시간, 8시간, 2시간 또는 1시간의 유지 시간에 걸쳐서 개선될 수 있다는 것을 놀라운 것이다. 냉각 속도의 가속화는 본 명세서에서 냉각 속도가 단지 노의 내부 및 외부의 주변에 정적 분위기를 갖는 노에 전력을 차단함으로써 일어나는 가열 속도로부터 가속화된다는 것을 의미한다. 예시적인 열 제거 방법은 단열을 제거하는 것(예를 들어, 관 노에서 관 주변의 단열 상자를 제거하는 것); 기체를 노 내의 탄소 분자체 막 상에 직접 유동시키는 것; 기체를 노 내의 탄소 분자체 막을 통해서 유동시키는 것; 액체를 노의 적어도 일부 상에 유동시키는 것 또는 기체를 노의 적어도 일부 상에 유동시키는 것을 포함한다. 열 제거 방법 중 임의의 하나 또는 조합을 사용할 수 있고, 적어도 최종 열분해 온도로부터 약 400℃까지 또는 실온(약 20 내지 30℃)까지 가능한 큰 냉각 속도를 갖는 것이 바람직하다. 일반적으로, 최종 열분해 온도로부터 400℃까지의 평균 냉각 속도는 약 2, 4 또는 심지어는 6℃/분을 초과한다. 평균 가열 속도는 최종 열분해 온도와 400℃ 사이의 온도 차이 및 400℃에 도달하는 데 걸리는 시간이다. 400℃로부터 실온까지의 냉각 속도는 임의의 실시 가능할 수 있고, 더 빠른 것은 생산성 목적을 위해서만 바람직하다.

[0038] 모든 온도, 가열 속도 및 냉각 속도는 실제 CMS 막이 형성되는 것이 아닌 노 내에서 측정된 것이라는 것이 이해된다. CMS 막이 형성되는 실제 시간은 노, 특히 사용된 노 등 내의 열용량으로 인한 온도 지연으로 인해서 다소 달라질 수 있고, 관련 기술 분야의 통상의 기술자에 의해서 의해서 쉽게 결정될 수 있다.

[0039] 두 금속 와이어 메시 사이의 샌드위칭 또는 스테인리스강 와이어와 조합된 스테인리스강 메시 플레이트 및 참고로 포함된 미국 특허 제8,709,133호 칼럼 6, 라인 58 내지 칼럼 7, 라인 4에 기술된 것을 비롯한 CMS 막을 보유하기 위한 임의의 적합한 지지 수단을 열분해 동안 사용할 수 있다.

[0040] 전구체 폴리이미드 중합체는 바람직하게는 저압(예를 들어 0.1밀리바(millibar) 미만)에서, 진공 열분해를 위해서 다양한 불활성 기체 퍼지 또는 진공 조건 하에서, 바람직하게는 불활성 기체 퍼지 조건 하에서 탄화될 수 있다. 일 실시형태에서 열분해는 낮은 수준의 산소가 불활성 기체에 존재하는 열분해 동안 제어된 퍼지 기체 분위기를 활용한다. 예의 방식에 의해서, 불활성 기체, 예컨대, 아르곤이 퍼지 기체 분위기로 사용된다. 다른 적합한 불활성 기체는 질소, 헬륨 또는 이들의 임의의 조합물을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다. 임의의 적합한 방법, 예컨대, 밸브를 사용함으로써, 특정 농도의 산소를 함유하는 불활성 기체가 열분해 분위기에 도입될 수 있다. 예를 들어, 퍼지 분위기 내의 산소의 양은 약 50ppm(백만부당 부) 미만의 O₂/Ar일 수 있다. 대안적으로, 퍼지 분위기 내의 산소의 양은 40ppm 미만의 O₂/Ar일 수 있다. 실시형태는 약 8ppm, 7ppm 또는 4ppm의 O₂/Ar을 갖는 열분해 분위기를 포함한다.

[0041] 막의 기체 투과 특성은 기체 투과 실험에 의해서 결정될 수 있다. 두 고유 특성은 막 재료의 분리 성능을 평가하는 데 있어서 활용성을 갖는다: 막의 고유 생산성의 척도인 이의 "투과성" 및 막의 분리 효율의 척도인 이의 선택성. 하나는 전형적으로 Barrer(1 Barrer=10⁻¹⁰[cm³(STP) cm]/[cm² s cmHg] 단위의 "투과성"을 결정하고, 이것은 플럭스(n_i)를 상류에서의 막과 하류 간의 분압 차이(Δp_i)로 나누고, 막의 두께(l)를 곱함으로써 계산된다.

$$P_i = \frac{n_i l}{\Delta p_i}$$

[0043] 또 다른 용어, "투과도"는 본 명세서에서 비대칭 중공 섬유 막의 생산성으로서 정의되고, 전형적으로 기체 투과 단위(GPU)(1GPU=10⁻⁶[cm³(STP)]/[cm² s cmHg])로 측정되고, 이것은 투과성을 유효 막 분리 층 두께로 나눔으로써 결정된다.

$$\left(\frac{P_i}{l}\right) = \frac{n_i}{\Delta p_i}$$

[0045] 마지막으로, "선택성"은 본 명세서에서 또 다른 기체의 동일한 특성에 대한 막을 통한 하나의 기체의 투과성의 능력 또는 투과도로서 정의된다. 그것은 무단위 비로서 측정된다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{\left(\frac{P_i}{l}\right)}{\left(\frac{P_j}{l}\right)}$$

[0046]

[0047]

특정 실시형태에서, 본 방법에 의해서 제조된 CMS 막은, 표적 기체 분자(투과)에 대해서 적어도 5GPU의 투과도 및 적어도 10의 선택성, 및 상기 투과도 및 선택성이 보유 기체 분자 및 투과 기체 분자로 구성된 공급 기체를 10일 동안 연속적으로 분리한 후 20% 미만으로 달라지도록 하는 안정성을 갖는 탄소 중공 섬유 CMS 막을 가능하게 한다. 바람직하게는, 투과도 및 선택성은 보유 기체 분자 및 투과 기체 분자 쌍으로 구성된 공급 기체를 10, 30 또는 60일 동안 연속적으로 분리한 후 15%, 10% 또는 5% 미만 달라진다. 특정 실시형태에서 투과/보유 기체 분자 쌍은 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판, 부틸렌/부탄, 메탄/이산화탄소, 메탄/물, 산소/질소 및 메탄/황화수소일 수 있다. 예시적으로, 공급 기체는 일반적으로 적어도 50%의 투과 기체 분자(예를 들어, 에틸렌 또는 프로필렌) 및 25%의 보유 기체 분자(예를 들어, 에탄 또는 프로판)로 구성된다.

[0048]

특정 실시형태에서 제조된 CMS 막은 프로필렌(투과)에 대해서 적어도 10GPU의 투과도 및 적어도 35의 프로필렌/프로판의 선택성을 갖는다. 바람직하게는, 이러한 실시형태에서 투과도는 프로필렌에 대해서 적어도 12, 15 또는 18GPU이다. 마찬가지로, 이러한 실시형태에서 선택성은 프로필렌/프로판에 대해서 적어도 40, 45 또는 심지어는 50이다. 또 다른 특정 실시형태에서, 제조된 CMS 막은 에틸렌(투과)에 대해서 적어도 10GPU의 투과도 및 적어도 6의 에틸렌/에탄의 선택성을 갖는다. 바람직하게는, 이러한 실시형태에서 투과도는 에틸렌에 대해서 적어도 15, 18 또는 심지어는 20GPU이다. 마찬가지로, 이러한 실시형태에서 선택성은 에틸렌/에탄에 대해서 적어도 8, 10 또는 심지어는 12이다. 추가 실시형태에서, 제조된 CMS 막은 부틸렌(투과)에 대해서 적어도 10GPU의 투과도 및 적어도 5의 부틸렌/부탄의 선택성을 갖는다. 바람직하게는, 이러한 실시형태에서 투과도는 부틸렌에 대해서 적어도 20, 30 또는 심지어는 40GPU이다. 마찬가지로, 이러한 실시형태에서 선택성은 부틸렌/부탄에 대해서 적어도 10, 15 또는 심지어는 30이다.

[0049]

CMS 막은 예컨대, 상기에 기술된 바와 같은 크기가 유사한 기체를 분리하기에 특히 적합하고, 목적하는 기체 분자 및 적어도 하나의 다른 기체 분자를 함유하는 기체 공급물을 CMS 막을 통해서 유동시키는 것을 포함한다. 유동은 증가된 목적하는 기체 분자의 농도를 갖는 제1 스트림 및 증가된 다른 기체 분자의 농도를 갖는 제2 스트림을 초래한다. 이러한 공정을 활용하여 상기에 언급된 기체 쌍 중 임의의 것을 분리할 수 있고, 이것은 특히 에틸렌 및 에탄 또는 프로필렌 및 프로판에 분리하는 데 적합하다. 마찬가지로, 이 공정은 동일한 안정성을 나타내는데, 그 이유는 그것이 상기에 기술된 바와 같이 시간에 따라서 투과도 및 선택성에 관련되기 때문이다. 공정을 실시하는 경우, CMS 막은 밀봉 가능한 인클로저 내에 함유된 본 발명의 방법에 의해서 제조된 적어도 하나의 탄소 분자체 막으로 구성된 복수의 탄소 분자체 막으로 구성된 밀봉 가능한 인클로저를 포함하는 모듈로 바람직하게 제조된다. 밀봉 가능한 인클로저는 적어도 2종의 상이한 기체 분자로 구성된 기체 공급물을 도입하기 위한 입구; 투과 기체 스트림의 유출을 허용하기 위한 제1 출구; 및 보유 기체 스트림의 유출을 위한 제2 출구를 갖는다.

[0050]

실시예

[0051]

CMS 막 제조:

[0052]

CMS 막을 6FDA:BPDA-DAM 중합체를 사용하여 제조하였다. 6FDA:BPDA-DAM는 아크론 폴리머 시스템즈(Akron Polymer Systems)(미국 오하이오주 아크론 소재)로부터 획득하였다. 중합체를 진공 하에서 110℃에서 24시간 동안 건조시키고, 도프를 형성하였다. 6FDA:BPDA-DAM 중합체를 표 1에서의 용매 및 화합물과 혼합하고, 폴리테트라플루오로에틸렌(테플론(TEFLON)(상표명)) 캡으로 밀봉된 코팩(Qorpak)(상표명) 유리병에서 물 혼합하고, 5회 전/분(rpm)의 속도에서 약 3주의 기간 동안 롤링하여 균질한 도프를 형성함으로써 도프를 제조하였다.

표 1

도프 제형

도프 조성물		
성분	중량 %	질량 (gm)
6FDA:BPDA-DAM	20.0%	50.20
NMP	47.5%	119.23
THF	10.0%	25.10
에탄올	16.0%	40.16
LiNO ₃	6.5%	16.32

NMP = N-메틸-2-피롤리돈 ; THF = 테트라하이드로퓨란

[0053]

[0054] 균질한 도프를 500밀리리터(ml) 주사기 펌프에 적재하고, 펌프를 가열 테이프를 사용하여 50℃의 설정값 온도까지 가열함으로써 도프를 밤새 탈기시켰다.

[0055] 보어 유체(Bore fluid)(80wt% NMP 및 20 wt% 물, 총 보어 유체 중량 기준)를 별개의 100ml 주사기 펌프에 적재하고, 이어서 도프 및 보어 유체를 도프의 경우 180밀리리터/시간(ml/hr); 60ml/hr의 보어 유체의 유량에서 작동하는 방사구를 통해서 공급출하고, 보어 유체 및 도프를 40μm 금속 필터 및 2μm 금속 필터를 사용하여 전달 펌프와 방사구 사이의 라인에서 여과하였다. 온도를 열전쌍 및 방사구 상에 놓인 가열 테이프, 도프 필터 및 도프 펌프를 사용하여 70℃의 설정값 온도로 제어하였다.

[0056] 15센티미터(cm) 공기 캡을 통과시킨 후, 방사구에 의해서 형성된 신생 섬유를 수욕(50℃)에서 켄칭시키고, 섬유를 상 분리시켰다. 테플론 가이드 위를 통과하고, 42미터/분(M/분)의 테이크업 속도(take-up rate)에서 작동하는 0.32미터(M) 직경의 폴리에틸렌 드럼을 사용하여 섬유를 수집하였다.

[0057] 섬유를 드럼으로부터 절단하고, 별개의 수욕에서 48시간에 걸쳐서 적어도 4회 행구었다. 유리 용기 내의 행구어진 섬유를 메탄올로 20분 동안 3회, 그리고 이어서 헥산으로 20분 동안 용매 교환시키고, 그 후 섬유를 회수하고, 그것을 진공 하에서 110℃의 설정값 온도에서 1시간 동안 건조시켰다.

[0058] 섬유를 열분해시키기 전에, 상기 섬유("진구체 섬유"라고도 공지됨)의 샘플량을 스킨 온진성에 대해서 시험하였다. 하나 이상의 중공 진구체 섬유를 ¼인치(0.64cm)(외경, OD) 스테인리스강 튜빙에 넣었다. 각각의 튜빙 단부를 ¼인치(0.64cm)의 스테인리스강 티(tee)에 연결하고; 각각의 티를 ¼인치(0.64cm)의 암 및 수 NPT 튜브 어댑터에 연결하였고, 이것을 예폭시로 NPT 연결부에 밀봉하였다. 35℃에서 유지되는 정부피 시스템(constant-volume system)에서 순수한 기체 투과 시험을 수행하였다. 각각의 투과 시험을 위해서, 누출이 가장 느린 기체의 투과율의 1% 미만인 것을 보장하도록 전체 시스템 및 누출률을 결정하였다. 진공화 후, 하류 단부(공급물 공급부로부터 가장 먼 단부)를 진공 하에서 유지시키면서, 공급 기체(예를 들어, 순수한 산소 및 순수한 질소)로 튜브의 상류 단부(공급물 공급부에 가장 가까운 단부)를 가압시켰다. 정상 상태에 도달할 때까지, 랩뷰(LABVIEW) 소프트웨어(내셔널 인스트루먼트즈(National Instruments), 미국 텍사스주 오스틴 소재)를 사용하여 시간에 따른 하류 부피라 공지된 상수로 압력 증가를 기록하였다 압력 증가율, 막 면적 및 막을 통한 압력 차이에 의해서 막을 통한 각각의 기체의 투과도를 결정하였다. 개별 기체 투과도의 비로서 각각의 기체 쌍의 선택성을 계산하였다.

[0059] 진구체 섬유를 스테인리스강 와이어 메시 플레이트 상에 놓음으로써(그것 각각은 스테인리스강 와이어를 사용하여 플레이트에 별개로 결합됨) 중공 섬유를 열분해시켜 CMS 막을 형성하였다. 중공 섬유와 메시 플레이트 조합물을 관 노에 위치된 석영관에 넣었다. 섬유를 불활성 기체(200표준 세제곱 센티미터/분(ccm)의 속도로 유동하는 아르곤) 하에서 열분해시켰다. 열분해 전, 관 노를 진공화하고, 이어서 최소 4시간 동안 퍼징하여 산소 수준을 1ppm 미만으로 낮춤으로써 노를 산소로 퍼징하였다. 섬유 모두를 램프율(ramp rate)로 가열하고, 표 1에 나타난 바와 같은 최대 침지 온도에서 유지시켰다. 섬유를 수동적으로 냉각시켰다(노가 대략 실온으로 냉각될 때까지 동일한 불활성 기체 유동을 유지시키면서 약 15시간 동안 노에 전원을 차단함).

[0060] 냉각 후, 섬유를 불활성 기체 스트림 하에서 24시간 동안 정치시켜 새로 형성된 CMS를 안정화시켰다. 그 후, 이것을 노로부터 제거하고, 상기에 기술된 바와 같은 모듈에 넣었다. 모듈을 2시간 동안 경화시키고 그 후 투과 시험 시스템에 적재하였다. 50psia 상류 및 하류 진공으로 35℃에서 상기에 기술된 정부피 시스템에서 프로필렌과 프로판의 50:50 혼합물을 사용하여 모든 투과 시험을 결정하였다.

표 2

실시예	열분해 조건					C3 ^{''} 투과도 {GPU}	C3 ^{''} /C3 선택성
	온도 {°C}	분위기 {sccm/At}	가열 속도 {C/분}	침지 시간 {분}	냉각 방법		
실시예 1	675	200	4	60	수동적	23.6	47.8
비교예 1	675	200	10*	0	수동적	23.0	28.0
비교예 2	600	200	10*	60	수동적	40.7	14.3
비교예 3	675	200	4	120	수동적	10.4	48.3
비교예 4	675	200	10	60	수동적	9.4	43.2

* 10℃/분으로 600℃까지, 이어서 4℃/분으로 675℃까지 가열함

[0061]

표 3

실시예	열분해 조건					C3 ^{''} 투과도 {GPU}	C3 ^{''} /C3 선택성
	온도 {°C}	분위기 {sccm/At}	침지 시간 {분}	냉각 방법			
실시예 2	675	200	60	신속		27.1±5.2	22.9±0.8
실시예 3	675	200	60	급속		31.4±4.5	15.5±0.2
비교예 5	675	200	60	수동적		18.5±4.5	31.5±1.7

[0062]

[0063] 비교예 1:

[0064] 진공을 신속하게 뽑아 내어 시스템으로부터 모든 주변 기체를 제거하고, 직후에 C3^{''}/C3 (프로필렌/프로판)의 50:50 혼합물을 표 2에 나타난 바와 같이 열분해된 섬유를 갖는 모듈에 공급하였다. 각각의 시험을 위해서, 다회의 투과율 측정을 수행하고, 기체 크로마토그래피를 사용하여 투과를 측정함으로써 정상 상태를 확인하고; 이 측정치가 2% 미만 변화될 때를 정상 상태라 하였다. 프로필렌 투과도 및 프로필렌/프로판 선택성을 표 2에 나타낸다.

[0065] 비교예 2

[0066] 비교예 2는, CMS 모듈에서 사용된 섬유를 표 2에 나타난 바와 같이 열분해시킨 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하였다. 프로필렌 투과도 및 프로필렌/프로판 선택성을 표 2에 나타낸다.

[0067] 비교예 3

[0068] 비교예 3은, CMS 모듈에서 사용된 표 2에 나타난 바와 같이 열분해시킨 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하였다. 프로필렌 투과도 및 프로필렌/프로판 선택성을 표 2에 나타낸다.

[0069] 비교예 4

[0070] 비교예 4는, CMS 모듈에서 사용된 표 2에 나타난 바와 같이 열분해시킨 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하였다. 프로필렌 투과도 및 프로필렌/프로판 선택성을 표 2에 나타낸다.

[0071] 실시예 1

[0072] 실시예 1은, CMS 모듈에서 사용된 섬유를 표 2에 나타난 바와 같이 열분해시킨 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하였다. 실시예 1의 투과도 및 선택성을 표 2에 나타낸다.

[0073] 비교예 5

[0074] 비교예 3은, CMS 모듈에서 사용된 섬유를 660℃까지 10℃/분에서 그 다음 4℃/분에서 675℃까지 가열함으로써 열분해시키고, 그 온도에서 60분 동안 침지시킨 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하였다. 섬유를 비교 1과 유사한 방식으로 수동적으로 냉각시켰다. 프로필렌 투과도 및 프로필렌/프로판 선택성을 표 3에 나타낸다.

[0075] 실시예 2

[0076] 실시예 2는, 관 노 단열 상자를 절반 방식으로 개방("신속 냉각(Quick Cooling)"함으로써 섬유를 신속하게 냉각시킨 것을 제외하고는 비교예 5와 동일하였다. 프로필렌 투과도 및 프로필렌/프로판 선택성을 표 3에 나타낸다.

[0077] 실시예 3

[0078] 실시예 3은, 관 노 단열 상자를 모든 방식으로 개방("급속 냉각(Super Cooling)"함으로써 섬유를 보다 더 신속하게 냉각시킨 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하였다. 프로필렌 투과도 및 프로필렌/프로판 선택성을 표 3에 나타낸다. 비교예 5 및 실시예 2 및 3에 대한 냉각 속도를 도 1에 나타낸다.

도면

도면1

