



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0107021
(43) 공개일자 2024년07월08일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01D 53/00</i> (2006.01) <i>B01D 53/26</i> (2006.01)
 <i>B01D 69/08</i> (2006.01) <i>B01D 69/12</i> (2006.01)
 <i>B01D 71/02</i> (2006.01) <i>B01D 71/70</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01D 53/002</i> (2013.01)
 <i>B01D 53/265</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0194363
 (22) 출원일자 2023년12월28일
 심사청구일자 2023년12월28일</p> <p>(30) 우선권주장
 1020220188838 2022년12월29일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 충남대학교산학협력단
 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
 조철희
 대전광역시 유성구 상대로 17, 310동 1702호 (상대동, 도안신도시 한라비발디 아파트)</p> <p>김민지
 경기도 평택시 상서재로4길 13, 207동 1702호 (동삭동, 평택센트럴자이 2단지)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 천지</p> |
|---|---|

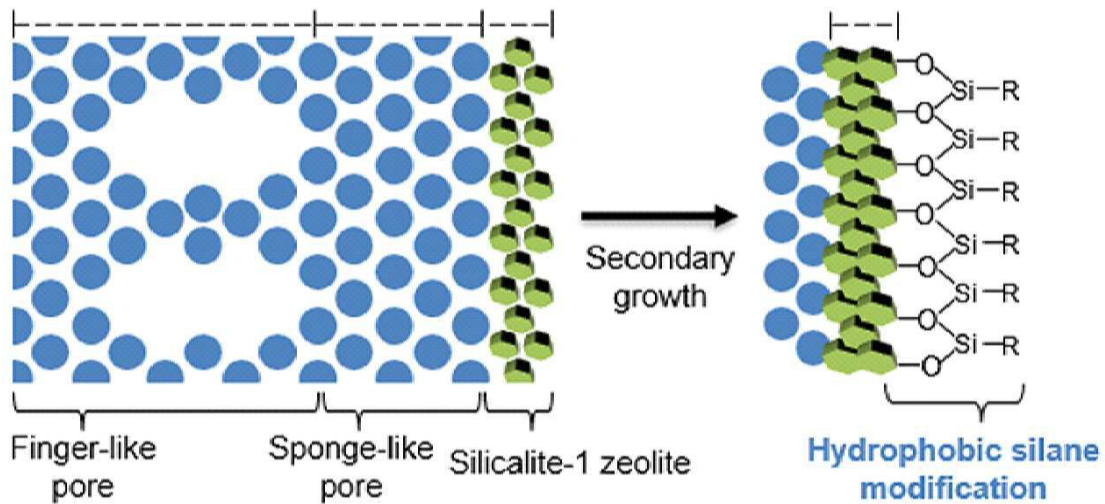
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **수분 응축용 분리막, 이의 제조방법 및 가스의 제습방법**

(57) 요약

가스에 포함된 수증기를 제거할 수 있는 분리막이 제공된다. 일 측면에 따르면 제1 영역 및 상기 제1 영역 상의 제2 영역을 포함하는 지지체; 및 상기 지지체 상의 코팅층; 을 포함하고, 상기 제1 영역은 지상 구조(Finger-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 제2 영역은 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 코팅층은, 실란계 화합물, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는, 수분 응축용 분리막이 제공된다.

대 표 도 - 도1b



(52) CPC특허분류

B01D 53/268 (2013.01)
B01D 69/087 (2022.08)
B01D 69/1213 (2022.08)
B01D 69/1214 (2022.08)
B01D 71/0281 (2022.08)
B01D 71/70 (2022.08)
B01D 2257/80 (2013.01)
B01D 2325/025 (2013.01)
B01D 2325/026 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485019398
과제번호	ARQ202103474003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	대기환경관리기술사업화연계기술개발
연구과제명	블루 수소 제조를 위한 분리막 기반 컴팩트 이산화탄소 포집 시스템 실증 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교산학협력단
연구기간	2021.05.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제1 영역 및 상기 제1 영역 상의 제2 영역을 포함하는 지지체; 및
상기 지지체 상의 코팅층; 을 포함하고,
상기 제1 영역은 지상 구조(Finger-like structure)의 기공을 포함하고,
상기 제2 영역은 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 포함하고,
상기 코팅층은,
실란계 화합물, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는,
수분 응축용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제2 영역은 상기 제1 영역 및 상기 코팅층 사이에 배치되는,
수분 응축용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 제1 영역에 포함된 기공의 평균직경은 장축 기준 150 내지 200 μm 이고 단축 기준 10 내지 30 μm 이고,
상기 제2 영역에 포함된 기공의 평균직경은 0.1 내지 1.5 μm 인,
수분 응축용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 지지체는, 세라믹 지지체를 포함하는,
수분 응축용 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 실란계 화합물은,
트리메톡시(프로필)실란, 헥사데실트리메톡시실란, 이소부틸(트리메톡시)실란, 트리메톡시(옥틸)실란, 트리메톡시(옥타데실)실란, [3-(다이에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (N,N-다이에틸아미노프로필)트리메톡시실란, 트리메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리메톡시(2-페닐에틸)실란, 트리메톡시[2-(7-옥사바이싸이클로[4,1,0]헵트-3-일)에틸]실란, n-프로필트리메톡시실란, 트리메톡시(이소부틸)실란, 트리에톡시펜틸실란, 헥실트

리에톡시실란, 트리에톡시(옥틸)실란, N-옥타데실트리에톡시실란, 싸이클로펜틸트리에톡시실란, 및 (트리에톡시실릴)싸이클로헥산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
수분 응축용 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 제올라이트는, Si/Al의 비율이 1,000 이상인 소수성 제올라이트를 포함하는
수분 응축용 분리막.

청구항 7

(S1) 고분자 용액, 바인더 및 알파-알루미나 및 감마-알루미나를 포함하는 도프 용액(Dope solution)을 준비하는 단계;
(S2) 상기 도프 용액을 방사하여 중공사를 제조하는 단계;
(S3) 상기 중공사를 비용매(Non-solvent)에 침지하여 고형화된 중공사를 제조하는 단계;
(S4) 상기 고형화된 중공사를 건조한 후 상기 건조된 중공사를 소결하여 지지체를 제조하는 단계; 및
(S5) 상기 지지체의 적어도 일면 상에 코팅층을 형성하는 단계; 를 포함하고,
상기 지지체는,
제1 영역 및 상기 제1 영역 상의 제2 영역을 포함하고,
상기 제1 영역은 지상 구조(Finger-like structure)의 기공을 포함하고,
상기 제2 영역은 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 포함하고,
상기 알파-알루미나의 함량 및 상기 감마-알루미나의 함량의 전체 합 100 중량%을 기준으로 상기 감마-알루미나의 함량은 1 내지 5 중량%이고,
상기 코팅층은,
실란계 화합물, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는,
수분 응축용 분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 수분 응축용 분리막을 이용한 가스의 제습방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수분 응축용 분리막에 관한 것으로, 보다 구체적으로 수분 응축용 분리막, 이의 제조방법 및 가스의 제습방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연소 배기가스, 자동차/건물 실내 공기, 실외 공기, 산업용 기체 흐름에 포함된 수분을 효과적으로 제거하는 것 뿐만 아니라, 연소 배기가스 등 산업 현장에서 발생하는 기체 흐름 속에서의 제습의 중요성이 증가하고 있다.

[0003] 일반적으로 열교환기 또는 흡수법을 이용하여 제습하고 있으나 이러한 방법들은 에너지 다소비 공정이란 단점을

갖고 있다. 따라서 최근에 분리막을 이용한 다양한 방법으로, DMC(Dense membrane condenser) 분리막, TMC(Transport membrane condenser) 분리막, 또는 MC(Membrane condenser) 분리막을 이용한 방법이 제시되고 있다.

[0004] DMC 분리막의 경우 치밀한 막으로 처리 속도가 낮고, TMC 분리막의 경우 친수성 분리막으로 분리막 기공이 물로 응축되어 투과도가 낮은 특성을 갖고 있다. MC 분리막의 기술에는 소수성 처리된 세라믹(알루미나), PVDF(Polyvinylidene Fluoride), ECTFE(Ethylene chlorotrifluoroethylene), ETFE(Ethylene tetrafluoroethylene) 등의 막이 사용되고 있으나 그 중 세라믹 분리막의 물 제거효율(Water rejection)이 가장 우수한 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 제습된 가스의 투과도를 높임과 동시에 수증기를 포함하는 가스에서 물의 제거효율을 높일 수 있는 수분 응축용 분리막을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 수분 응축용 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 수분 응축용 분리막을 이용한 가스의 제습방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 명세서에 기재된 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 측면에 따르면, 제1 영역 및 상기 제1 영역 상의 제2 영역을 포함하는 지지체; 및 상기 지지체 상의 코팅층; 을 포함하고, 상기 제1 영역은 지상 구조(Finger-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 제2 영역은 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 코팅층은, 실란계 화합물, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는, 수분 응축용 분리막이 제공된다. 여기서 "이들의 조합"은 제올라이트가 실란계 화합물과 물리적으로 혼합된 상태, 층(Layer)으로 서로 구분된 상태 또는 화학적으로 결합된 상태를 의미할 수 있다.

[0010] 본 발명의 제2 측면에 따르면 상기 제1 측면에 있어서 상기 제2 영역은 상기 제1 영역 및 상기 코팅층 사이에 배치되는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 상기 제1 또는 제2 측면에 있어서 상기 제1 영역에 포함된 기공의 평균직경은 장축 기준 150 내지 200 μm 이고 단축 기준 10 내지 30 μm 이고, 상기 제2 영역에 포함된 기공의 평균직경은 0.1 내지 1.5 μm 일 수 있다.

[0012] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 지지체는, 세라믹 지지체를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제4 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 실란계 화합물은, 트리메톡시(프로필)실란, 헥사데실트리메톡시실란, 이소부틸(트리메톡시)실란, 트리메톡시(옥틸)실란, 트리메톡시(옥타데실)실란, [3-(다이에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (N,N-다이메틸아미노프로필)트리메톡시실란, 트리메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리메톡시(2-페닐에틸)실란, 트리메톡시[2-(7-옥사바이사이클로[4,1,0]헵트-3-일)에틸]실란, n-프로필트리에톡시실란, 트리에톡시(이소부틸)실란, 트리에톡시펜틸실란, 헥실트리에톡시실란, 트리에톡시(옥틸)실란, N-옥타데실트리에톡시실란, 싸이클로펜틸트리에톡시실란, 및 (트리에톡시실릴)싸이클로헥산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 제6 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 제올라이트는, Si/Al의 비율이 1,000 이상인 소수성 제올라이트를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 제7 측면에 따르면, (S1) 고분자 용액, 바인더 및 알파-알루미나 및 감마-알루미나를 포함하는 도프 용액(Dope solution)을 준비하는 단계; (S2) 상기 도프 용액을 방사하여 중공사를 제조하는 단계; (S3) 상기 중공사를 비용매(Non-solvent)에 침지하여 고형화된 중공사를 제조하는 단계; (S4) 상기 고형화된 중공사를 건조

한 후 상기 건조된 중공사를 소결하여 지지체를 제조하는 단계; 및 (S5) 상기 지지체의 적어도 일면 상에 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 지지체는, 제1 영역 및 상기 제1 영역 상의 제2 영역을 포함하고, 상기 제1 영역은 지상 구조(Finger-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 제2 영역은 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 알파-알루미나의 함량 및 상기 감마 알루미나의 함량의 전체 합 100 중량%을 기준으로 상기 감마-알루미나의 함량은 1 내지 5 중량%이고, 상기 코팅층은 실란계 화합물, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는, 수분 응축용 분리막의 제조방법이 제공된다. 여기서 본 발명의 제7 측면은 상기 제1 내지 제6 측면 중 어느 하나 이상; 또는 본 명세서의 몇몇 실시형태를 특징으로 할 수 있다.

[0016] 본 발명의 제8 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제6 측면 중 어느 하나에 따른 수분 응축용 분리막을 이용한 가스의 제습방법을 제공한다.

[0017] 상기 과제의 해결 수단은, 본 발명의 특징을 모두 열거한 것은 아니다. 본 발명의 다양한 특징과 그에 따른 장점과 효과는 아래의 구체적인 설명을 참조하여 보다 상세하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 일 측면(Aspect)에 따르면, 제습된 가스의 투과도를 높임과 동시에 수증기를 포함하는 가스에서 물의 제거효율을 높일 수 있는 수분 응축용 분리막을 구현할 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 수분 응축용 분리막을 이용하여 다양한 실생활 또는 산업계에 적용 가능한 제습방법을 구현할 수 있다.

[0020] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 설명하면서 함께 기술한다. 또한, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 명세서에 기재된 수단 및 그 조합에 의해 쉽게 구현될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1a는 본 발명의 일 실시형태의 수분 응축용 분리막의 모식도이다.

도 1b는 본 발명의 다른 실시형태의 수분 응축용 분리막의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시형태의 가스의 제습방법을 나타낸 모식도이다.

도 3은 제조준비에 1-1 내지 1-4에 따른 지지체의 굽힘강도와 제조준비에 1-2 및 1-4의 지지체의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다.

도 4는 실시예 1-1, 1-2, 2-1, 2-2, 3-1, 3-2, 4-1, 4-2, 및 5-1 내지 5-4에 따른 분리막의 표면에 대한 물방울의 접촉각 결과이다.

도 5는 비교예 1, 및 실시예 3-2에 따른 분리막의 수증기 응축시간에 따른 질소투과도에 관한 그래프이다.

도 6은 비교예 1, 및 실시예 3-2에 따른 분리막의 수증기 응축시간에 따른 수분제거율에 관한 그래프이다.

도 7a는 비교예 1, 실시예 3-1 및 실시예 8의 분리막의 피드 압력에 따른 수분제거율을 나타낸 그래프이다.

도 7b는 비교예 1, 실시예 3-1 및 실시예 8의 분리막의 피드 압력에 따른 질소투과도를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 7 및 9-1 내지 9-3에 따른 분리막의 피드 압력에 따른 질소투과도를 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 7 및 9-1 내지 9-3에 따른 분리막의 피드 압력에 따른 수분제거율을 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 7 및 9-1 내지 9-3에 따른 분리막의 SEM 사진 및 물방울에 대한 접촉각 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥 상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0023] 본 명세서에서 "포함한다(Comprise)" 및/또는 "포함하는(Comprising)"이라는 용어는 언급한 형상, 단계, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 단계, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

- [0024] 본 명세서에서 "a, b 및 c 중 적어도 어느 하나 이상(At least one of a, b and c)"이란 a, b 또는 c를 단독으로 포함하거나, a, b 및 c로 이루어진 군에서 선택된 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 명세서에 여러 실시형태가 기재되어 있을 경우, 특별히 반대되는 설명이 없는 한 각 실시형태는 조합이 가능할 수 있다. 이때, 본 발명의 효과는 각 실시형태에서 비롯된 효과 및 각 실시형태가 유기적으로 조합됨에 따라 발생하는 효과를 포함하는 것으로 정의될 수 있다. 예를 들어 본 명세서에서 실시형태 1 및 2가 각각 독립적으로 기술된다고 하더라도 문맥상 명백히 다르게 뜻하지 않는 한, 실시형태 1 및 2는 서로 유기적으로 조합될 수 있고, 본 발명의 효과는 실시형태 1 및 2가 조합됨으로써 발생하는 효과를 포함할 수 있다.
- [0026] 본 명세서에서 용어 '내지'를 사용하여 나타낸 수치 범위는, 상기 용어의 앞과 뒤에 기재된 값을 각각 하한 값과 상한 값으로 포함하는 수치의 범위를 나타낸다. 임의의 수치범위의 상한과 하한으로의 수치 값이 각각 복수 개로 개시된 경우, 본 명세서에서 개시하는 수치의 범위는 복수의 하한 값 중 임의의 하나의 값 및 복수의 상한 값 중 임의의 하나의 값을 각각 하한 값 및 상한 값으로 하는 임의의 수치의 범위로 이해될 수 있다. 예를 들어, a 내지 b, 또는 c 내지 d로 명세서에 기재되어 있을 경우, a 이상 b 이하, a 이상 d 이하, c 이상 d 이하, 또는 c 이상 b 이하가 기재된 것으로 이해될 수 있다.
- [0027] 본 명세서에서 "약(About)" 또는 "실질적으로"와 같은 용어는 최종 결과가 현저히 변화하지 않도록 변형된 용어의 합리적인 편차량을 의미한다. 이러한 용어는 편차가 단어의 의미를 변형시켜 무효화하지 않는 한도 내에서 적어도 $\pm 5\%$ 또는 적어도 $\pm 10\%$ 의 편차를 포함하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0028] 본 명세서에서 "층(Layer)" 또는 막은 해당 층 또는 막이 존재하는 영역을 관찰했을 때에, 해당 영역의 전체에 형성되어 있는 경우에 더하여, 해당 영역의 일부에만 형성되어 있는 경우도 포함할 수 있다. 예를 들어, 층 또는 막의 표면이 평평한 형태, 비평평한 형태 및 이들의 조합; 또는 연속적 형태, 비연속적인 형태 및 이들의 조합을 포함하는 것으로 정의될 수 있다. 예를 들어, 일 부재의 바로 위(Directly on)에 다른 부재가 층 또는 막으로 구성될 경우 상기 일 부재의 표면에 대한 다른 부재의 덮힘률(Coverage)은 1% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상, 95% 이상 또는 99% 이상으로 정의될 수 있다.
- [0029] 본 명세서에서 입자의 평균입경은, 레이저 회절 입도 분포 측정 장치에 의해 측정될 경우 체적 기준의 입도 분포곡선에서 누적 백분율이 50%가 될 때의 입경(D_{50})으로 정의될 수 있다. 예를 들어, 상기 입자의 평균입경은 측정대상입자를 분산매에 분산시킨 후, 이를 시판되는 레이저 회절 입도 측정장치(예: Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출할 수 있다.
- [0030] 본 명세서에서 "중량평균분자량" 또는 "수평균분자량"은 표준 폴리스티렌 환산 분자량으로서 GPC(Gel permeation chromatography) 장치를 통해 분석될 수 있다. 예를 들어, GPC 분석방법의 경우 전개용매는 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran, THF), 컬럼은 Polymer Laboratories社의 PL Olexis, 시료 농도는 5 mg/mL, 시료 주입량은 100 μ L, 유속은 1 mL/min, 검출기(Detector)는 Agilent High Temperature RI detector, 컬럼온도는 40 $^{\circ}$ C로 설정될 수 있다.
- [0031] 본 명세서에서 "비용매 유도 상분리(Nonsolvent-Induced Phase Separation, NIPS) 방법"은 균일하게 혼합된 균일 상의 용액이 비용매와의 접촉을 통하여 용매-비용매의 물질 교환이 일어나는 것을 의미할 수 있다. 이를 통해 상 분리가 일어남으로써, 고형화를 유도할 수 있다.
- [0032] 본 명세서에서 "지상 구조(Finger-like structure)"는 지지체 단면을 현미경으로 관찰했을 때, 손가락 형태의 기공이 형성된 형태를 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 지상 구조의 기공은 단축 및 장축 방향에 따라 서로 상이한 크기를 가질 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서 "망상 구조(Sponge-like structure)"는 지지체 단면을 현미경 사진으로 관찰했을 때, 구형 또는 구슬 형태의 기공이 조밀하게 형성된 기공 형태를 의미할 수 있다.
- [0034] 본 명세서에서 "제올라이트(Zeolite)"는 다공성 알루미늄실리케이트 복합 산화물로서, LTL, VFI, MAZ, MEI, FAU, EMT, OFF, BEA, MOR, MFI, MFS, MEL, MTW, EUO, MTT, HEU, FER, TON, CHA, ERI, KFI, LEV, 및 LTA 중 적어도 어느 하나 이상을 갖는 구조를 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 측면에 따르면, 제1 영역 및 상기 제1 영역 상의 제2 영역을 포함하는 지지체; 및 상기 지지체 상의 코팅층;을 포함하고, 상기 제1 영역은 지상 구조(Finger-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 제2 영역은 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 코팅층은, 실란계 화합물, 제올라이트 및 이

들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는, 수분 응축용 분리막이 제공된다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 지상 구조(Finger-like structure)의 기공 및 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 모두 갖고, 코팅층이 실란계 화합물, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함함으로써, 제습된 가스의 투과도를 높임과 동시에 물 제거효율을 높일 수 있는 효과를 구현할 수 있다. 구체적으로 상기 코팅층에 실란계 화합물, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 포함됨으로써, 수분 응축용 분리막의 표면에 대한 소수성이 더욱 높아져 수분 응축 효과가 더욱 우수하게 발현될 수 있다. 또한, 상기 지지체의 내부에 지상 구조(Finger-like structure)의 기공이 포함됨으로써, 제습된 가스 투과도를 더욱 높일 수 있고, 상기 지지체의 내부에 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공이 포함됨으로써, 제습된 가스 투과도를 크게 저하하지 않는 한도 내에서 지지체의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

이하에서는, 도면을 참고하여 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.

1. 수분 응축용 분리막

도 1a는 본 발명의 일 실시형태의 수분 응축용 분리막의 모식도이다.

도 1a를 참고하면, 본 발명에 따른 수분 응축용 분리막(100)은 지지체(10) 및 코팅층(20)을 포함한다.

지지체(10)

본 발명에 따른 지지체(10)는 그 내부에 기공을 갖는 다공성 구조를 포함함으로써 가스의 투과도를 높임과 동시에 코팅층이 형성되는 기재 역할을 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 지지체(10)는 멤브레인(Membrane) 형태의 지지체로서 내부가 비어 있는 중공사 섬유를 복수로 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 제1 영역(10a)은 지상 구조(Finger-like structure)의 기공을 포함함으로써, 제습된 가스의 투과도를 높일 수 있다.

본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제1 영역(10a)의 두께는 150 내지 300 μm , 160 내지 290 μm , 170 내지 280 μm , 180 내지 270 μm , 190 내지 260 μm , 190 내지 210 μm , 195 내지 205 μm 가장 바람직하게는 200 내지 202 μm 일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제1 영역의 두께가 상기 수치 범위 미만일 경우 제습된 가스의 투과도가 충분히 높아지지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우 제습된 가스의 투과도가 높아질 수 있지만 지지체의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제1 영역(10a)의 기공도는 60 내지 80%, 65 내지 75%, 67 내지 73%, 68 내지 72%, 69 내지 71%, 가장 바람직하게는 70 내지 71%일 수 있다. 구체적으로 상기 제1 영역(10a)의 기공도는 제1 영역의 전체 부피 대비 기공이 차지하는 부피에 대한 비율을 의미할 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제1 영역의 기공도가 상기 수치 범위 미만일 경우 제습된 가스의 투과도가 충분히 높아지지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우 지지체의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

한편, 제1 영역(10)에 포함된 기공은 지상 구조를 갖기 때문에, 장축과 단축에 따라 직경이 상이할 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제1 영역(10a)에 포함된 기공의 평균직경은 장축 기준 150 내지 200 μm , 160 내지 190 μm , 170 내지 180 μm 가장 바람직하게는 170 내지 175 μm 일 수 있고, 단축 기준 10 내지 30 μm , 15 내지 25 μm , 가장 바람직하게는 18 내지 22 μm 일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제1 영역(10a)에 포함된 기공의 평균직경이 상기 수치 범위 미만일 경우 제습된 가스의 투과도가 충분히 높아지지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우 지지체의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

본 발명에 따른 제2 영역(10b)은 지지체(10)의 내부에서 조밀한 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 포함함으로써, 지지체의 기계적 물성을 보다 개선할 수 있다. 만약 제2 영역에 망상 구조의 기공을 포함하지 않을 경우, 제습된 가스의 투과도는 높아질 수 있지만, 지지체의 기계적 물성이 현저히 저하되는 문제가 발생하여 코팅층의 기재 역할을 수행하지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 즉, 상기 지지체의 내부에 지상 구조(Finger-like structure)의 기공이 포함됨으로써, 제습된 가스 투과도를 더욱 높일 수 있고, 상기 지지체의 내부에 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공이 포함됨으로써, 제습된 가스 투과도를 크게 저하하지 않는 한도 내에서 지지체의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제2 영역(10b)은 상기 제1 영역(10a) 및 상기 코팅층(20) 사이에 배치될 수 있고, 더욱 구체적으로 상기 제1 영역(10a)의 바로 위(Directly on)에 배치될 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제2 영역(10b)이 상기 제1 영역(10a) 및 상기 코팅층(20) 사이에 배치됨으로써, 코팅층의 무

계를 지탱할 수 있는 기계적 물성을 갖는 기재 역할을 수행할 수 있다.

- [0048] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제2 영역(10b)의 두께는 150 내지 300 μm , 160 내지 290 μm , 170 내지 280 μm , 180 내지 270 μm , 190 내지 260 μm , 190 내지 210 μm , 195 내지 205 μm 가장 바람직하게는 200 내지 202 μm 일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제2 영역의 두께가 상기 수치 범위 미만일 경우 지지체의 기계적 물성이 충분히 향상되지 못하여 분리막의 내구성이 저하되는 문제가 발생할 수 있고 상기 수치 범위를 초과할 경우 제습된 가스의 투과도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제2 영역(10b)의 기공도는 35 내지 55%, 36 내지 54%, 37 내지 53%, 38 내지 52%, 39 내지 50%, 40 내지 45%, 또는 40 내지 43%, 가장 바람직하게는 40 내지 41%일 수 있다. 구체적으로 상기 제2 영역(10b)의 기공도는 제2 영역의 전체 부피 대비 기공이 차지하는 부피에 대한 비율을 의미할 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제2 영역의 기공도가 상기 수치 범위 미만일 경우 제습된 가스의 투과도가 충분히 높아지지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우 제습된 가스의 투과도가 높아질 수 있지만 지지체의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제2 영역(10b)에 포함된 기공의 평균직경은 0.1 내지 1.5 μm , 0.2 내지 1.4 μm , 0.3 내지 1.3 μm , 0.4 내지 1.2 μm , 0.4 내지 1.0 μm , 0.4 내지 0.8 μm , 0.4 내지 0.6 μm 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.5 μm 일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 망상 구조를 갖는 기공의 평균크기가 상기 수치 범위 미만일 경우 제습된 가스의 투과도가 충분히 높아지지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우 제습된 가스의 투과도가 높아질 수 있지만 지지체의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제1 영역(10a)과 상기 제2 영역(10b)의 두께 비율(제1 영역: 제2 영역)은 1:0.7 내지 1:1.3, 1:0.8 내지 1:1.2, 1:0.9 내지 1:1.1 가장 바람직하게는 1:1일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역의 두께 비율이 상기 수치 범위를 벗어날 경우 지지체의 기계적 물성 및 제습된 가스의 투과도 중 적어도 어느 하나의 성능에서 문제가 발생할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 지지체(10)는 세라믹 지지체를 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 세라믹 지지체는 알파-알루미나, 감마-알루미나, TiO_2 , ZrO_2 , SiC , 및 실리카-알루미나 복합체로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있고, 구체적으로 알파-알루미나 및 감마-알루미나를 포함할 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 지지체가 알파-알루미나 및 감마-알루미나를 포함함으로써, 화학적 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 수증기를 함유하는 가스에 대한 물 응축 효율을 더욱 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 지지체는 튜브형 알파-알루미나 재질의 모세관일 수 있다.
- [0053] 몇몇 예시에서 3점 굽힘시험기(H25KS, Hounsfield, England)를 이용하여 측정된 상기 지지체(10)의 굽힘강도는 80 내지 120 MPa, 또는 97 내지 115 MPa일 수 있다.
- [0054] 몇몇 예시에서 상기 지지체(10)의 기공도는 48 내지 52%, 또는 48 내지 50%일 수 있다.
- [0055] 몇몇 예시에서 상기 지지체(10)의 벌크밀도는 1.0 내지 3.0 g/cm^3 , 1.0 내지 2.0 g/cm^3 또는 1.7 내지 1.9 g/cm^3 일 수 있다.
- [0056] 주입온도는 90 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도는 80 내지 100%, 주입기체는 100 ccm, 주입압력은 1.5 bar인 조건 하에서 몇몇 예시에서 상기 지지체(10)의 물 투과도는 900 내지 2900 $\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 일 수 있다.
- [0057] 몇몇 예시에서 질소(N_2) 기체를 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1,000mL/min 유속으로 1시간 흘려 주었을 때, 상기 지지체(10)의 질소투과도는 85,000 내지 130,000 GPU일 수 있다.
- [0058] 몇몇 예시에서 질소(N_2) 기체를 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1,000mL/min 유속으로 1시간 흘려 주었을 때, 상기 지지체(10)의 질소투과속도는 2.97E-05 내지 4.27E-05일 수 있다.
- [0059] 코팅층(20)
- [0060] 본 발명에 따른 코팅층(20)은 수분 응축용 분리막의 표면에 소수성 특성을 부여하여 수증기를 함유하는 가스에서 수증기를 선택적으로 응축시킬 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 코팅층(20)은 수분 응축용 분리막의 표면에 소수성을 부여하기 위해 실란계 화합물, 제올라이트

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하고 구체적으로 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 실란계 화합물 및 제올라이트의 조합이 상기 코팅층에 포함됨으로써, 분리막의 표면에 대한 초소수성 특성이 보다 강화되어 수분제거율이 높아질 수 있다. 이때, 제습된 가스의 투과도는 크게 저하되지 않는 한도 내에서 이루어질 수 있다.

[0062] 구체적으로 상기 실란계 화합물은 실리콘원자(Si)에 결합된 4개의 작용기 중 적어도 어느 하나 이상에 탄소 수 1 이상의 유기기를 갖는 화합물을 의미할 수 있다.

[0063] 몇몇 예시에서 상기 실란계 화합물은 수분 응축용 분리막의 표면에 소수성을 부여할 수 있는 물질이면 특별히 제한되지 않을 수 있고, 구체적으로 트리메톡시(프로필)실란, 헥사데실트리메톡시실란, 이소부틸(트리메톡시)실란, 트리메톡시(옥틸)실란, 트리메톡시(옥타데실)실란, [3-(다이에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (N,N-다이메틸아미노프로필)트리메톡시실란, 트리메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리메톡시(2-페닐에틸)실란, 트리메톡시[2-(7-옥사바이싸이클로[4,1,0]헵트-3-일)에틸]실란, n-프로필트리에톡시실란, 트리에톡시(이소부틸)실란, 트리에톡시펜틸실란, 헥실트리에톡시실란, 트리에톡시(옥틸)실란, N-옥타데실트리에톡시실란, 싸이클로펜틸트리에톡시실란, 및 (트리에톡시실릴)싸이클로헥산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 구체적으로 트리메톡시(프로필)실란, 또는 헥사데실트리메톡시실란을 포함할 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 실란계 화합물에 트리메톡시(프로필)실란, 또는 헥사데실트리메톡시실란이 포함됨으로써, 제습된 가스의 흐름을 저해하지 않음과 동시에 수증기를 응축시키는 효과가 더욱 잘 구현될 수 있다.

[0064] 몇몇 예시에서 상기 제올라이트는 다공성 알루미늄실리케이트 복합 산화물로서, LTL, VFI, MAZ, MEI, FAU, EMT, OFF, BEA, MOR, MFI, MFS, MEL, MTW, EUO, MTT, HEU, FER, TON, CHA, ERI, KFI, LEV, 및 LTA 중 적어도 어느 하나 이상의 구조를 포함할 수 있다.

[0065] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제올라이트는 소수성 제올라이트를 포함할 수 있고, 더욱 구체적으로 실리카라이트계 화합물을 포함할 수 있다. 여기서 소수성 제올라이트는 Si/Al의 비율이 1,000 이상, 바람직하게는 무한대일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 소수성 제올라이트가 상기 코팅층에 포함됨으로써, 제습된 가스의 흐름을 저해하지 않음과 동시에 수증기를 응축시키는 효과가 더욱 잘 구현될 수 있다.

[0066] 도 1b는 본 발명의 다른 실시형태의 수분 응축용 분리막의 모식도이다.

[0067] 도 1b를 참고하면, 본 발명에 따른 코팅층은 제1 층 및 상기 제1 층 상의 제2 층을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 제1 층은 상기 제2 영역 및 상기 제2 층 사이에 배치될 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제1 층은 제올라이트를 포함할 수 있고, 상기 제2 층은 실란계 화합물을 포함할 수 있다. 여기서 상기 제올라이트 및 상기 실란계 화합물은 화학적으로 결합되어 서로 공유결합을 형성할 수도 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제1 층에 제올라이트가 포함되고 상기 제2 층에 실란계 화합물이 포함됨으로써, 제습된 가스의 흐름을 저해하지 않음과 동시에 수증기를 응축시키는 효과가 더욱 잘 구현될 수 있다.

[0068] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 실란계 화합물은 상기 제올라이트의 표면 상에 코팅될 수 있다. 예를 들어, 상기 실란계 화합물은 상기 복수의 제올라이트 중 적어도 어느 하나 이상의 입자의 표면 상에 코팅되거나, 제올라이트의 표면 중 일부 또는 전부에 코팅될 수도 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 실란계 화합물이 상기 제올라이트의 표면 상에 코팅됨으로써, 분리막의 소수성이 더욱 강화되어 수증기를 응축시키는 효과가 더욱 잘 구현될 수 있다.

[0069] 2. 수분 응축용 분리막의 제조방법

[0070] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (S1) 고분자 용액, 바인더 및 알파-알루미나 및 감마-알루미나를 포함하는 도프 용액(Dope solution)을 준비하는 단계; (S2) 상기 도프 용액을 방사하여 중공사를 제조하는 단계; (S3) 상기 중공사를 비용매(Non-solvent)에 침지하여 고정화된 중공사를 제조하는 단계; (S4) 상기 고정화된 중공사를 건조한 후 상기 건조된 중공사를 소결하여 지지체를 제조하는 단계; 및 (S5) 상기 지지체의 적어도 일면 상에 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 지지체는, 제1 영역 및 상기 제1 영역 상의 제2 영역을 포함하고, 상기 제1 영역은 지상 구조(Finger-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 제2 영역은 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 포함하고, 상기 알파-알루미나의 함량 및 상기 감마 알루미나의 함량의 전체 합 100 중량%을 기준으로 상기 감마-알루미나의 함량은 1 내지 5 중량%이고, 상기 코팅층은, 실란계 화합물, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는, 수분 응축용 분리막의 제조방법이 제공된다.

[0071] (S1) 고분자 용액, 바인더 및 알파-알루미나 및 감마-알루미나를 포함하는 도프 용액(Dope solution)을 준비하

는 단계;

- [0072] 본 발명에 따른 고분자 용액은 베이스 수지 역할의 고분자 수지 및 상기 고분자 수지를 용해시키는 용매를 포함할 수 있다. 몇몇 예시에서 상기 고분자 수지는 특별히 제한되지 않고 구체적으로 폴리설펀, 폴리에테르설펀, 폴리비닐리덴플로라이드, 셀룰로오스, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리에테르이미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 몇몇 예시에서 상기 용매는 상기 고분자 수지를 용해시킬 수 있는 용매로서 상기 고분자 수지의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 수지가 폴리설펀일 경우 상기 용매는 디메틸아세트아마이드일 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 바인더는 점도를 높이거나, 도프 용액에 포함된 고형분 간의 결합력을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더는 글리콜계 화합물, 및 글리세롤 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 구체적으로 폴리에틸렌글리콜을 포함할 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 알파-알루미나는 화학적으로 안정성이 우수한 특징을 갖고 있으며, 지지체의 주된 소재일 수 있다.
- [0075] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 알파-알루미나의 평균입경(D_{50})은 400 내지 600 nm, 450 내지 550 nm, 또는 480 내지 520 nm일 수 있고, 구체적으로 500 내지 520 nm일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 알파-알루미나의 평균입경이 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 지지체의 기계적 물성이 저하되지 않는 한도 내에서 가스 투과도가 높은 기공도를 구현할 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따른 감마-알루미나는 지지체의 가스투과도를 크게 저하하지 않는 한도 내에서 지지체의 기계적 물성을 보장할 수 있다. 구체적으로 상기 감마-알루미나는 소결 시 알파-알루미나 입자 사이의 틈을 채워 지지체의 굽힘강도를 높일 수 있다.
- [0077] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 감마-알루미나의 평균입경(D_{50})은 10 내지 30 nm, 12 내지 25 nm, 또는 15 내지 20nm일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 감마-알루미나의 평균입경이 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 도프 용액의 점도가 적정 수준 유지되어 방사 및 토출 과정이 용이하게 이루어질 수 있다.
- [0078] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 알파-알루미나의 함량 및 상기 감마-알루미나의 함량의 전체 합 100 중량%을 기준으로 상기 감마-알루미나의 함량이 1 내지 5 중량%, 1 내지 3 중량% 또는 3 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 4 내지 5 중량% 또는 5 중량%일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 감마-알루미나의 함량이 상기 수치 범위 미만일 경우 지지체의 굽힘강도 등 기계적 물성이 충분히 개선되지 못할 뿐만 아니라, 물 응축 비율이 낮아지는 문제가 발생할 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우 도프 용액의 점도가 지나치게 높아져 방사가 어려워짐으로써, 중공사 제조가 어려워지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0079] (S2) 상기 도프 용액을 방사하여 중공사를 제조하는 단계;
- [0080] 본 발명에 따른 도프 용액은 방사 대상이 되는 용액으로서 온도가 20 내지 30 °C의 온도로 조절될 수 있다.
- [0081] 구체적으로 상기 도프 용액을 방사하기 위한 장비로 특별히 제한되지 않고 해당 기술분야에서 상용되는 3중관형 방사노즐 또는 2중관형 방사 노즐이 이용될 수 있다.
- [0082] 몇몇 예시에서 상기 방사 온도는 50 내지 60°C, 방사 압력은 10 내지 30bar, 에어 갭 거리는 5 내지 15cm로 조절될 수 있다. 상기 방사 과정을 통해 속이 비어있는 중공 형태의 섬유가 방사될 수 있다.
- [0083] (S3) 상기 중공사를 비용매(Non-solvent)에 침지하여 고형화된 중공사를 제조하는 단계;
- [0084] 본 발명에 따른 중공사는 응고조 또는 수조에서 용매와 비용매의 물질교환에 의한 상전이 반응으로 고형화될 수 있다. 이러한 고형화 반응은 비용매 유도 상분리(Nonsolvent-Induced Phase Separation, NIPS) 방법으로서, 균일하게 혼합된 균일 상의 용액이 비용매와의 접촉을 통하여 용매-비용매의 물질 교환이 일어나는 방법을 의미할 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따른 비용매는 도프 용액에 포함된 고형분을 용해시키지 않는 용매로서 중공사의 고형화를 유도할 수 있다. 몇몇 예시에서 상기 비용매는 도프 용액의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있고, 구체적으로 상온의 물을 포함할 수 있다.
- [0086] (S4) 상기 고형화된 중공사를 건조한 후 상기 건조된 중공사를 소결하여 지지체를 제조하는 단계;
- [0087] 본 발명에 따른 수분 응축용 분리막의 제조방법은 고형화된 중공사에 포함된 수분을 제거하기 위해 건조하는 단

계를 포함할 수 있다. 몇몇 예시에서 상기 건조 단계는 상온에서 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0088] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 건조된 중공사를 소결하는 단계는, 산소 분위기 하에서 5 내지 7℃의 승온속도로 750 내지 850℃까지 승온시킨 다음 4 내지 6시간 동안 유지하는 제1 단계; 5 내지 7℃/min의 승온속도로 1500 내지 1600℃까지 승온시킨 다음 7 내지 9시간 동안 유지하는 제2 단계; 및 5 내지 7℃/min의 냉각속도로 상온까지 냉각하는 제3 단계를 포함할 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제1 내지 제3 단계의 소결온도 승온속도, 냉각속도, 및 소결시간을 모두 만족할 때 지상 구조(Finger-like structure)의 기공 및 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 모두 가지며, 적정 수준의 제습된 가스의 투과도 및 기계적 물성을 갖는 지지체가 구현될 수 있다. 만약 상기 제1 내지 제3 단계 중 적어도 어느 하나 이상의 조건을 만족하지 못할 경우, 적정 수준의 제습된 가스의 투과도 및 기계적 물성을 갖는 지지체가 구현되지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[0089] (S5) 상기 지지체의 적어도 일면 상에 코팅층을 형성하는 단계;

[0090] 본 발명에 따른 수분 응축용 분리막의 제조방법은 상기 지지체의 표면에 소수성을 부여하여 가스에 대한 수증기 응축 효율을 더욱 높이기 위해 코팅층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0091] 몇몇 예시에서 상기 실란계 화합물을 포함하는 코팅층을 형성하기 위한 방법으로 상기 지지체를 실란계 화합물이 용매에 용해된 실란계 용액에 침지하는 방법; 또는 초음파 교반기를 이용하여 지지체와 실란계 용액을 교반하는 방법이 이용될 수 있고, 바람직하게는 초음파 교반기를 이용하여 지지체와 실란계 용액을 교반하는 방법이 이용될 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 초음파 교반기를 이용하여 지지체와 실란계 용액을 교반하는 방법이 침지 방법 대비 분리막의 표면에 소수성을 부여하는 효과가 더욱 우수하게 발현될 수 있다. 이때, 실란계 화합물을 용해시키는 용매는 실란계 화합물의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0092] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 초음파 교반기를 이용한 교반 방법은 1 내지 3시간 동안 교반하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 초음파 교반기를 이용한 교반 방법이 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 분리막의 표면에 소수성을 부여하는 효과가 더욱 우수하게 발현되어 가스에서 수분을 응축시키는 효율이 더욱 높아질 수 있다.

[0093] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 실란계 화합물이 트리메톡시실란일 경우 코팅 방법으로 2시간 이상 초음파 교반기를 이용하는 교반하는 방법이 이용되고, 용매로 헥세인이 선택됨으로써, 분리막 표면의 소수성이 더욱 증가하여 수증기 응축률이 더욱 높아질 수 있다.

[0094] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 실란계 화합물이 헥사데실트리메톡시실란일 경우, 코팅방법으로 5시간 이상 침지하는 방법이 이용되고, 용매로 헥세인이 선택됨으로써, 분리막의 표면에 대한 소수성이 더욱 증가하여 수증기 응축률이 더욱 높아질 수 있다.

[0095] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 수분 응축용 분리막의 제조방법은 제올라이트 분산액에 상기 지지체를 침지한 후 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0096] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제올라이트 분산액에 침지 및 건조된 지지체를 숙성된 수열용액에 침지하여 2차 성장을 유도하여 예비 분리막을 제조하는 단계; 및 상기 실란 용액에 상기 예비 분리막을 침지한 후 건조하여 수분 응축용 분리막을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0097] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 수열용액의 숙성 시간은 상온에서 1시간 이상, 10시간 이상, 바람직하게는 24시간 이상일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 수열용액의 숙성 시간이 상기 수치 범위를 만족할 때, 질소투과도가 현저하게 높아지는 효과를 구현할 수 있다.

[0098] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 제올라이트 분산액의 전체 중량을 기준으로 제올라이트의 농도는 1 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하, 바람직하게는 0.04 내지 0.05 중량%일 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 따르면, 상기 제올라이트의 농도가 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 질소투과도가 현저하게 높아지는 효과를 구현할 수 있다.

[0099] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 상기 수열용액에 침지하는 시간은 5분 이하, 4분 이하, 3분 이하, 2분 이하, 가장 바람직하게는 1분 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 수열용액에 침지하는 시간은 종결정 코팅 시간일 수 있다. 바람직하게는 상기 수열용액에 침지하는 방법은 2회씩 수행될 수 있다.

[0100] 3. 가스의 제습방법

- [0101] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 몇몇 실시형태의 수분 응축용 분리막을 이용한 가스의 제습방법을 제공한다.
- [0102] 도 2는 본 발명의 일 실시형태의 가스의 제습방법을 나타낸 모식도이다.
- [0103] 도 2를 참고하면, 본 발명에 따른 가스의 제습방법(200)은 수분공급부(110)를 통해 다양한 공급원에서 나오는 가스의 습도를 높이는 단계; 상기 습도가 높아진 가스를 분리막 모듈(130)에 공급하는 단계; 및 상기 분리막 모듈(130)에 포함된 몇몇 실시형태의 수분 응축용 분리막(100)을 통해 상기 습도가 높아진 가스에서 응축된 액상의 물(131)을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0104] 몇몇 예시에서 상기 가스의 제습방법은 특별히 제한되지 않고 자동차, 건물, 공장 등의 공기의 제습뿐만 아니라 연소 배기가스 등 산업 현장에서 발생하는 기체 흐름 속에 적용될 수 있다.
- [0105] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.
- [0106] **[제조준비에 1: 비용매 유도 상분리 공정을 이용한 지지체의 제조]**
- [0107] **<제조준비에 1-1: 감마-알루미나가 포함되지 않은 도프용액으로 제조된 지지체>**
- [0108] 도프용액의 준비 단계:
- [0109] 폴리설펜($M_n=22,000\text{g/mol}$, 100g)을 디메틸아세트아마이드(400g)에 용해시켜 20 중량%의 고분자 용액을 준비하였다. 알파-알루미나($D_{50}=500\text{ nm}$, 700g), 상기 고분자 용액(500g) 및 폴리에틸렌글리콜 400(바인더, 70g)을 혼합한 혼합물을 50℃에서 볼밀로 분쇄하여 도프용액(Dope solution)을 제조하였다.
- [0110] 상기 도프용액을 방사하는 단계:
- [0111] 상기 도프용액(50℃)을 3중관형 방사 노즐로 하기 표 1에 기재된 방사 조건으로 방사하여 중공사를 제조하였다.
- [0112] 상기 중공사를 비용매 유도 상전이 분리법을 이용하여 고형화하는 단계:
- [0113] 상기 중공사를 수조에 함유된 상온의 비용매(물)에 24시간 동안 침지하여 고형화된 중공사를 제조하였다.
- [0114] 상기 고형화된 중공사를 건조한 후 소결하는 단계:
- [0115] 상기 고형화된 중공사를 상온에서 마를 때까지 건조하였다. 상기 건조된 중공사를 가열로를 이용하여 산소분위기(1L/min) 하에서 5℃/min의 속도로 800℃까지 승온시킨 상태에서 5시간 유지한 후, 5℃/min의 속도로 1530℃까지 승온시켜 8시간 동안 소결하였다. 그 다음 5℃/min의 속도로 상온까지 냉각함으로써, 튜브형 알파-알루미나 중공사 지지체를 제조하였다.

표 1

구분	도프용액의 방사조건
방사온도(Spinning temperature)	50℃
방사압력(bar)	10~30 bar
에어 갭 거리(Air gap distance)	10cm

- [0117] **<제조준비에 1-2: 감마-알루미나의 함량이 1 중량%인 도프 용액으로 제조된 지지체의 제조>**
- [0118] 상기 제조준비에 1-1의 도프 용액을 준비하는 단계에서, 감마-알루미나의 함량 및 알파-알루미나의 함량의 전체 합 100 중량%(700g)를 기준으로, 감마-알루미나의 함량이 1 중량%가 되도록 알파-알루미나의 함량을 693g으로 조절하고, 감마-알루미나(7g, $D_{50}=15\text{ nm}$)를 추가로 첨가한 것을 제외하고는, 제조준비에 1-1과 동일한 방법으로 지지체를 제조하였다.
- [0119] **<제조준비에 1-3: 감마-알루미나의 함량이 3 중량%인 도프 용액으로 제조된 지지체의 제조>**
- [0120] 제조준비에 1-2와 동일한 방법으로 지지체를 제조하되, 감마-알루미나의 함량 및 알파-알루미나의 함량의 전체 합 100 중량% 기준(700g)으로, 감마-알루미나의 함량이 3 중량%(21g)가 되도록 조절하였다.
- [0121] **<제조준비에 1-4: 감마-알루미나의 함량이 5 중량%인 도프 용액으로 제조된 지지체의 제조>**

[0122] 제조준비에 1-2와 동일한 방법으로 지지체를 제조하되, 감마-알루미나의 함량 및 알파-알루미나의 함량의 전체 합 100 중량% 기준(700g)으로, 감마-알루미나의 함량이 5 중량%(35g)가 되도록 조절하였다.

[0123] **[실험예 1: 지지체의 물성 평가]**

[0124] 굽힘강도

[0125] 3점 굽힘시험기(H25KS, Hounsfield, England)를 이용하여 상기 제조준비에 1-1 내지 1-4에 따른 지지체의 각각의 굽힘강도를 측정하였다. 이때, 지지체 샘플의 전체 두께는 400 μ m이다.

[0126] 기공도, 평균기공지름 및 벌크밀도

[0127] 상기 제조준비에 1-1 내지 1-4에 따른 지지체의 기공도 및 평균기공지름을 수은기공분석기(Pascal 440, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 측정하였다.

[0128] 또한, 상기 제조준비에 1-1 내지 1-4에 따른 지지체 각각의 벌크밀도는 상기 수은기공분석기로 측정된 각 지지체의 부피에 대한 무게로 산출되었다.

[0129] 물 투과도

[0130] 하기 식 2에 준거하여 물 투과도를 산출하였다. 구체적으로 상기 제조준비에 1-1 내지 1-4에 따른 지지체의 물 투과도의 측정조건으로 주입온도는 90℃, 상대습도는 80 내지 100%, 주입기체는 100 ccm, 주입압력은 1.5 bar로 설정되었다.

[0131] [식 2]

[0132]
$$\text{물 투과도}(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}) = \{[\text{응축된 물의 부피}(\text{L})]/[\text{지지체의 면적}(\text{m}^2)/\text{작동시간}(\text{h})]\}$$

[0133] 질소투과속도 및 질소투과도

[0134] 상기 제조준비에 1-1 내지 1-4에 따른 지지체 각각에 대하여, 질소(N₂) 기체를 25℃에서 1,000mL/min 유속으로 1시간 흘려 주었을 때의 질소투과속도 및 질소투과도를 유량 조절기로 측정하였다. 이때, 질소기체의 유량은 100 ccm, 압력은 1.5 bar로 통제되었다.

표 2

[0135]

구분	감마-알루미나(wt%) ^a	굽힘강도(MPa)	기공도(%)	평균기공지름(nm) ^b	벌크밀도(g/cm ³)	물 투과도(L/m ² h)	질소투과속도[mol/(m ² ·s·Pa)]	N ₂ 투과도(GPU)
제조준비예1-1(N0)	0	78.56	51.73	416.05	1.7628	2866	4.27E-05	127642
제조준비예1-2(N1)	1	97.43	49.42	404.86	1.8453	1949	3.45E-05	103177
제조준비예1-3(N3)	3	101.61	48.69	390.80	1.8626	1757	3.23E-05	94851
제조준비예1-4(N5)	5	114.72	48.57	351.67	1.8804	955	2.97E-05	88969

a) 감마-알루미나의 함량은 알파-알루미나의 함량 및 감마-알루미나의 함량의 전체 합 100 중량%를 기준으로 설정된 중량%이다.

b) 평균기공지름은 지지체 전체에 분포된 기공에 대한 평균이다.

[0136] 상기 표 2를 참고하면, 감마-알루미나의 함량이 높아질수록, 질소투과도가 크게 저하되지 않는 한도 내에서 굽힘강도가 높아지는 것을 확인하였다. 다만 감마-알루미나의 함량이 7 중량%인 제조준비예 1-5를 추가적으로 시도하였지만, 도프 용액의 점도가 지나치게 높아져 방사가 불가능함을 확인하였다. 이를 통해 방사를 위한 도프 용액의 적정 점도를 만족하고 지지체의 질소투과도가 크게 저하되지 않는 범위 내에서 지지체의 굽힘강도를 개

선할 수 있는 감마-알루미늄의 함량은 알파-알루미늄의 함량 및 감마-알루미늄의 함량의 전체 합 100 중량% 기준으로 1 내지 5 중량%, 3 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 5 중량%인 것을 확인하였다.

[0137] 도 3은 제조준비에 1-1 내지 1-4에 따른 지지체의 굽힘강도와 제조준비에 1-2 및 1-4의 지지체의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다.

[0138] 도 3을 참고하면, 감마-알루미늄의 함량이 높을수록, 제조준비에 1-1 내지 1-4에 따른 지지체의 굽힘강도가 높아지는 것을 확인하였다.

[0139] 또한, 제조준비에 1-2 및 1-4의 지지체는 지상 구조(Finger-like structure) 및 망상 구조(Sponge-like structure)의 기공을 포함하는 것을 확인하였다.

[0140] **[제조예 1: 분리막의 제조]**

[0141] **<비교예 1: 제조준비에 1-4에 따른 지지체>**

[0142] 상기 제조준비에 1-4에 따른 지지체를 준비하였다.

[0143] **<실시예 1: TMS 용액에 침지하는 방법으로 제조된 실란 코팅층을 포함하는 분리막>**

[0144] 트리메톡시실란을 헥세인에 용해시켜, 트리메톡시실란의 농도가 0.01M인 제1 트리메톡시실란 용액을 제조하였다.

[0145] 상기 제1 트리메톡시실란 용액에 상기 제조준비에 1-4에 따른 지지체를 2시간(실시예 1-1), 5시간(실시예 1-2) 동안 각각 침지하였다. 침지된 결과물을 꺼낸 다음, 50℃에서 60분 동안 오븐(Oven)에서 건조하여 분리막을 제조하였다.

[0146] **<실시예 2: 실시예 1과 달리 용매가 상이한 경우>**

[0147] 트리메톡시실란을 에탄올에 용해시켜, 트리메톡시실란의 농도가 0.01M인 제2 트리메톡시실란 용액을 제조하였다.

[0148] 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하되, 상기 제1 트리메톡시실란 용액 대신 상기 제2 트리메톡시실란 용액을 사용하였다. 상기 제2 트리메톡시실란 용액에 상기 지지체를 2시간(실시예 2-1), 5시간(실시예 2-2) 동안 각각 침지하였다.

[0149] **<실시예 3: HD-TMS 용액에 침지하는 방법으로 제조된 실란 코팅층을 포함하는 분리막>**

[0150] 헥사데실트리메톡시실란을 헥세인에 용해시켜, 헥사데실트리메톡시실란의 농도가 0.01M인 제1 헥사데실트리메톡시실란 용액을 제조하였다.

[0151] 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하되, 상기 제1 트리메톡시실란 용액 대신 상기 제1 헥사데실트리메톡시실란 용액에 상기 지지체를 2시간(실시예 3-1), 5시간(실시예 3-2) 동안 각각 침지하였다.

[0152] **<실시예 4: 실시예 3과 달리 용매가 상이한 경우>**

[0153] 헥사데실트리메톡시실란을 에탄올에 용해시켜, 헥사데실트리메톡시실란의 농도가 0.01M인 제2 헥사데실트리메톡시실란 용액을 제조하였다.

[0154] 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하되, 상기 제1 트리메톡시실란 용액 대신 상기 제2 헥사데실트리메톡시실란 용액에 상기 지지체를 2시간(실시예 4-1), 5시간(실시예 4-2) 동안 각각 침지하였다.

[0155] **<실시예 5: 초음파 교반 방법으로 제조된 실란 코팅층을 포함하는 분리막>**

[0156] 초음파분산기(Sonicator)를 이용하여 상기 제조준비에 1-4에 따른 지지체와 각각의 상기 제1 및 제2 트리메톡시실란 용액과 제1 및 제2 헥사데실트리메톡시실란 용액을 2시간 동안 교반한 다음, 50℃에서 60분 동안 건조하여 실시예 5-1 및 5-2(제1 및 제2 트리메톡시실란 용액) 실시예 5-3 및 5-4(제1 및 제2 헥사데실트리메톡시실란 용액)의 분리막을 각각 제조하였다.

[0157] **[실험예 2: 분리막의 표면에 대한 물의 접촉각 측정]**

[0158] 상기 실시예 1-1, 1-2, 2-1, 2-2, 3-1, 3-2, 4-1, 4-2, 및 5-1 내지 5-4에 따른 분리막의 표면에 대한 소수성을 평가하기 위해, 1 μ l의 물방울을 상기 분리막의 표면에 떨어트린 후, 상온 및 50% R.H에서 접촉각측정기를 이용하여 물방울의 접촉각을 측정하였다. 상기 물방울의 접촉각이 높을수록 분리막의 표면이 소수성으로 개질이

잘 된 것을 의미할 수 있다.

[0159] 도 4는 실시예 1-1, 1-2, 2-1, 2-2, 3-1, 3-2, 4-1, 4-2, 및 5-1 내지 5-4에 따른 분리막의 표면에 대한 물방울의 접촉각 결과이다.

[0160] 도 4를 참고하면, 실란을 용해시키는 용매와 코팅조건에 따라 분리막의 표면에 대한 접촉각이 크게 달라지는 것을 확인하였다.

[0161] 침지시간에 따른 분리막의 표면에 대한 소수성 관점에 따르면, 용매와 무관하게 침지 시간이 늘어날수록 분리막의 표면에 대한 소수성이 더욱 높아지는 것을 유추할 수 있다.

[0162] 코팅방법에 따른 분리막의 표면에 대한 소수성 관점에 따르면, 용매와 무관하게 초음파 분산기로 분리막의 표면을 소수성으로 개질하는 방법이 침지 방법 대비 분리막의 표면에 대한 소수성을 더욱 부여하는 것을 유추할 수 있다.

[0163] 용매의 종류에 따른 분리막의 표면에 대한 소수성 관점에 따르면, 실란의 종류에 따라 분리막의 표면에 소수성을 부여할 수 있는 용매가 각각 결정될 수 있음을 확인하였다. 예를 들어, 헥사데실트리메톡시실란의 경우, 용매로 헥세인을 사용하고 코팅방법으로 침지 방법을 사용하고, 침지 시간을 5시간으로 조절한 실시예 3-2의 분리막의 경우, 분리막의 표면에 대한 물방울의 접촉각이 가장 높아짐으로써, 분리막의 표면에 대한 소수성이 더욱 강하게 부여되는 것을 확인하였다.

[0164] **[실험예 3: 분리막의 질소투과도 평가]**

[0165] 도 5는 비교예 1, 및 실시예 3-2에 따른 분리막의 수증기 응축시간에 따른 질소투과도에 관한 그래프이다. 구체적으로 70℃ 및 상대습도 100%에서 질소기체를 유량 500 ccm, 2 bar의 주입압력으로 1시간 동안 흘려 주었을 때의 상기 각각의 분리막의 질소투과도를 측정하였다.

[0166] 도 5를 참고하면, 실시예 3-2의 분리막은 수증기의 응축 시간이 경과하여도 비교예 1의 분리막 대비 더욱 높은 질소투과도를 나타냄과 동시에 큰 변화가 없는 질소투과도를 나타냈다. 이를 통해, 실시예 3-2의 분리막의 표면에 실란 코팅층이 배치됨으로써, 수분이 분리막의 기공에 침투되는 것을 효과적으로 방지하여 질소투과도가 높아진 것으로 유추할 수 있다.

[0167] 반면에, 비교예 1의 분리막의 경우, 분리막에 포함된 기공이 수분으로 대부분 막혀 질소투과도가 현저히 낮은 값을 나타냈음을 확인하였다.

[0168] **[실험예 4: 분리막의 수분제거율 평가]**

[0169] 도 6은 비교예 1, 및 실시예 3-2에 따른 분리막의 수증기 응축시간에 따른 수분제거율에 관한 그래프이다. 구체적으로 주입온도 70 ℃ 및 상대습도 100%에서 수증기를 포함하는 주입기체를 유량 100 ccm, 1 bar의 주입압력으로 1 시간 동안 흘려 주었을 때의 상기 각각의 분리막의 수분제거율을 산출하였다. 여기서 분리막의 수분제거율은 하기 식 3에 준거하여 산출되었다.

[0170] [식 3]

$$R = \left(1 - \frac{M_p}{M_f}\right) \times 100$$

[0171] 상기 식 3에서 M_f 는 피드 가스(Feed gas)에 포함된 수증기의 질량(g)이고, M_p 는 투과되는 가스에 포함된 수증기의 질량(g)이다.

[0172] 도 6을 참고하면, 실시예 3-2의 분리막은 비교예 1의 분리막 대비 물 응축시간이 증가하더라도 높은 수분제거율을 나타냄을 확인하였다.

[0174] **[제조준비예 2: 실리카라이트-1 입자의 합성]**

[0175] TEOS(Tetraethyl orthosilicate) 25 mol (SiO_2 , AS-30), TPABr(Tetrapropylammonium bromide) 9mol, NaOH 0.16 mol 및 H_2O 495 mol이 혼합된 혼합물을 수열반응기에 넣은 후 180℃에서 48시간 동안 합성반응을 진행하였다. 합성 후 수열반응기 아래에 침전된 고체 입자를 증류수를 이용하여 pH가 7이 될 때까지 세척한 다음 50℃에서 24시간 이상 건조하였다. 상기 건조된 결과물 내에 함유된 TPABr을 제거하기 위해 550℃에서 20시간 동안 열처

리하여 최종적으로 평균입경(D_{50})이 100nm인 실리카라이트-1 입자를 합성하였다.

[0176] **[제조예 2: 제올라이트 코팅층을 포함하는 분리막의 제조]**

[0177] **<실시에 6: 실리카라이트-1 코팅층을 포함하는 분리막의 제조>**

[0178] 상기 제조준비에 2의 실리카라이트-1 분산액을 준비하는 단계:

[0179] 상기 제조준비에 2의 실리카라이트-1 입자를 에탄올 수용액(99%(v/v))에 분산시켜 실리카라이트-1 입자의 농도가 약 0.05 중량%인 실리카라이트-1 분산액을 준비하였다.

[0180] 상기 실리카라이트-1 분산액에 상기 제조준비에 1-4의 지지체를 침지하는 단계:

[0181] 상기 실리카라이트-1 분산액에 양쪽 말단부의 구멍을 폐쇄한 상기 제조준비에 1-4의 지지체를 2분 동안 1차 침지, 2분 동안 2차 침지, 2분 동안 3차 침지하였다. 상기 3차 침지된 지지체를 꺼내어 50℃에서 24 시간 동안 건조하여 실시예 6의 분리막을 제조하였다.

[0182] **<실시에 7: 실리카라이트-1 및 실란 코팅층을 포함하는 분리막의 제조>**

[0183] 수열 용액의 숙성 단계:

[0184] 콜로이드 실리카(SiO_2 , AS-30), TPABr(Tetrapropylammonium bromide), NaOH 및 H_2O 를 1:0.005:0.05:100의 몰비로 혼합된 혼합물(수열 용액)을 24시간 동안 상온에서 숙성하였다.

[0185] 2차 성장 단계:

[0186] 상기 실시예 6의 분리막을 상기 숙성된 혼합물(숙성된 수열 용액)에 0.5분씩 2회 전체 시간 1분 동안 침지한 후, 160℃로 승온된 수열반응기(승온속도: 1℃/min)에서 60분 동안 실리카라이트-1의 2차 성장을 유도하여 2차 성장된 분리막을 제조하였다.

[0187] 실란 용액에 침지하는 단계:

[0188] 상기 2차 성장된 분리막을 헥사데실트리메톡시실란 및 n-부탄올이 혼합된 실란 용액(실란의 농도=0.1 M)에 5시간 동안 침지한 후, 꺼내어 50℃에서 24 시간 동안 건조하여 실시예 7의 분리막을 제조하였다.

[0189] **<실시에 8: 실시예 7과 달리 수열 용액의 숙성 단계 시간 및 실리카라이트-1입자의 농도가 상이한 경우>**

[0190] 실시예 7과 동일한 방법으로 분리막을 제조하되, 상기 수열 용액의 숙성 단계 시간을 24시간에서 1시간으로 변경하고, 실리카라이트-1 입자의 농도를 0.05 중량%에서 0.1 중량%로 변경하였다.

[0191] **<실시에 9: 실시예 7과 달리 2차 성장의 종결정 코팅 조건이 상이한 경우>**

[0192] 실시예 7과 동일한 방법으로 분리막을 제조하되 상기 숙성된 혼합물에 침지하는 시간을 1분에서, 1분 동안 2회씩 침지한 전체 시간인 2분(실시예 9-1), 1.5분 동안 2회씩 침지한 전체 시간인 3분(실시예 9-2), 및 2분 동안 2회씩 침지한 전체 시간인 4분(실시예 9-3)으로 각각 변경하였다.

[0193] **[실험예 5: 피드 압력에 따른 분리막의 수분제거율 및 질소투과도 평가]**

[0194] 도 7a는 비교예 1, 실시예 3-1 및 실시예 8의 분리막의 피드 압력에 따른 수분제거율을 나타낸 그래프이다. 피드 압력을 조절된 것을 제외하고는 상기 분리막의 수분제거율을 평가하기 위해 상기 실험예 4와 동일한 방법으로 분석하였다.

[0195] 도 7a를 참고하면, 모든 피드 압력 구간에서 실시예 8의 분리막은 비교예 1 및 실시예 3-1의 분리막 대비 현저히 높은 수분제거율을 나타냈다. 이를 통해 코팅층에 실리카라이트-1 코팅층 및 실란 코팅층이 포함됨으로써 분리막의 표면에 초소수성 특성이 더욱 강하게 부여되어 분리막의 수분제거율이 현저히 높아졌음을 확인하였다.

[0196] 도 7b는 비교예 1, 실시예 3-1 및 실시예 8의 분리막의 피드 압력에 따른 질소투과도를 나타낸 그래프이다. 피드 압력을 조절된 것을 제외하고는 상기 분리막의 질소투과도를 평가하기 위해 상기 실험예 3과 동일한 방법으로 분석하였다.

[0197] 도 7b를 참고하면, 실시예 8의 분리막은 비교예 1 대비 0.3 bar 이상의 피드가스의 압력 조건 하에서 높은 질소투과도를 나타냈음을 확인하였다.

[0198] 상기 실험결과를 종합적으로 고려할 때, 실시예 8의 분리막은 실시예 3-1의 분리막(실란 코팅층) 대비 질소투과

도가 소폭 낮아졌지만 2차 성장으로 코팅된 실리카라이트 입자를 포함하는 코팅층의 도입으로 수분제거율이 현저하게 높아지는 효과를 나타냈다.

[실험예 6: 종결정 코팅 조건에 따른 질소투과도 및 수분제거율 평가]

도 8은 실시예 7 및 9-1 내지 9-3에 따른 분리막의 피드 압력에 따른 질소투과도를 나타낸 그래프이다. 상기 질소투과도는 피드 압력을 조절된 것을 제외하고는 상기 실험예 3과 동일한 방법으로 평가되었다.

도 8을 참고하면, 1분 동안 종결정 코팅된 분리막인 실시예 7은, 2분 이상 동안 종결정 코팅된 실시예 9-1 내지 9-3 대비 더욱 높은 질소투과도를 나타냈음을 확인하였다.

도 9는 실시예 7 및 9-1 내지 9-3에 따른 분리막의 피드 압력에 따른 수분제거율을 나타낸 그래프이다. 피드 압력을 조절된 것을 제외하고는 상기 분리막의 수분제거율을 평가하기 위해 상기 실험예 4와 동일한 방법으로 분석하였다.

도 9를 참고하면, 1분 동안 종결정 코팅된 분리막인 실시예 7은, 약 70% 수준의 수분제거율을 나타냈다.

[실험예 7: 수열용액의 숙성시간에 따른 질소투과도 및 수분제거율 평가]

상기 실험예 3 및 4에 기재된 방법과 동일한 방법으로 실시예 7 및 8에 따른 분리막의 질소투과도 및 수분제거율을 측정하였다. 이때, 피드 압력은 2 bar로 통제되었다.

표 3

구분	실리카라이트-1 입자 농도(중량%)	수열용액 숙성시간	N ₂ 투과도(GPU)	수분제거율(%)
실시예 7	0.05중량%	24시간	15,000GPU	70%
실시예 8	0.1중량%	1시간	200GPU	80%

상기 표 3을 참고하면, 수열용액의 숙성시간을 24시간 이상 조절하고, 실리카라이트-1 입자의 농도를 0.05 중량%로 조절한 실시예 7은 실시예 8 대비 수분제거율이 소폭 낮아졌지만, 질소투과도가 매우 높아지는 효과를 나타냈다. 이를 통해, 수열용액의 숙성시간이 1시간 초과, 더욱 바람직하게는 24시간 이상 숙성했을 때, 질소투과도가 현저하게 높아지는 것을 확인하였다.

[실험예 8: 2차 성장 조건에 따른 수분응축성능 평가]

도 10은 실시예 7 및 9-1 내지 9-3에 따른 분리막의 SEM 사진 및 물방울에 대한 접촉각 결과이다. 접촉각 평가 결과는 상기 실험예 2와 동일한 분석 조건 하에서 수행되었다.

도 10을 참고하면, 실시예 7은 실시예 9-1 내지 9-3 대비 0.5분 동안 2회씩 전체 1분 동안 침지 및 코팅됨으로써, 종결정 입자 간에 코팅 간격이 넓어져 합성된 분리막의 결정립의 간격이 넓게 조절됨을 확인하였다.

상술한 일 실시예에 기재된 특징은 그와 반대되는 설명이 명시적으로 기재되지 않는 한, 다른 실시예에 결합될 수 있다. 또한, 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

10: 지지체

10a: 제1 영역

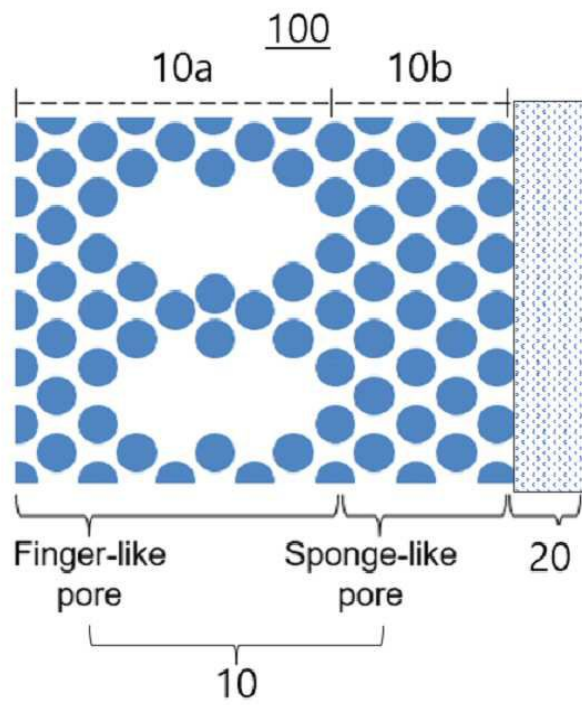
10b: 제2 영역

20: 코팅층

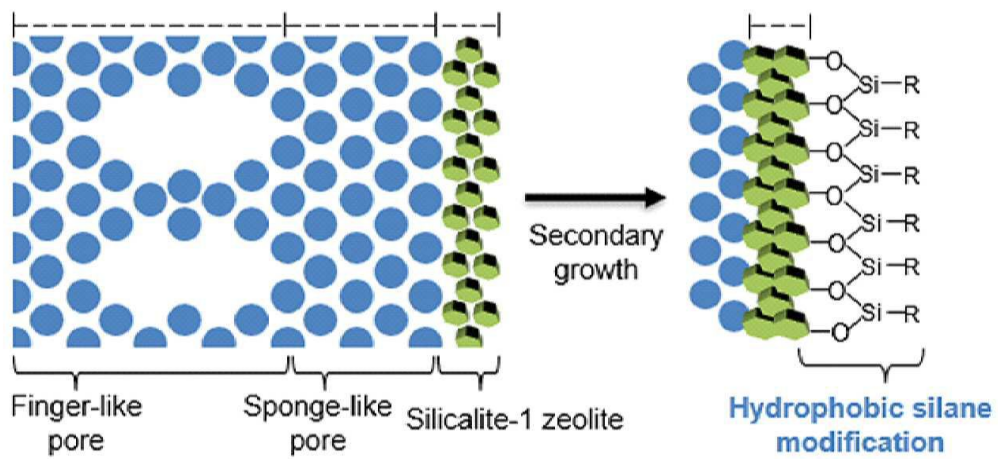
100: 수분 응축용 분리막

도면

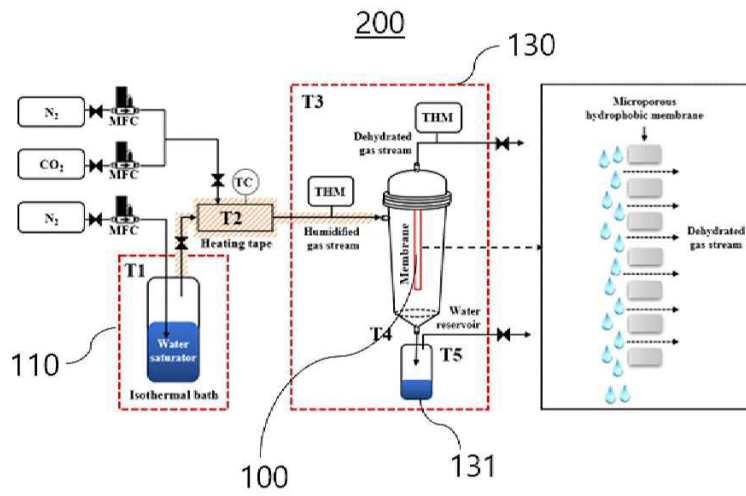
도면1a



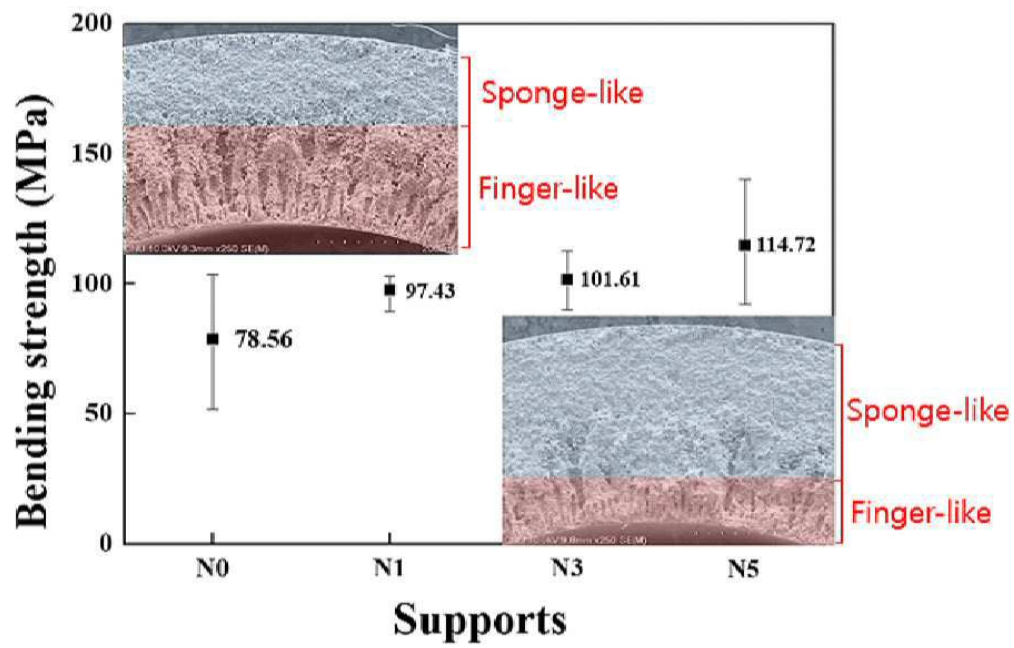
도면1b



도면2



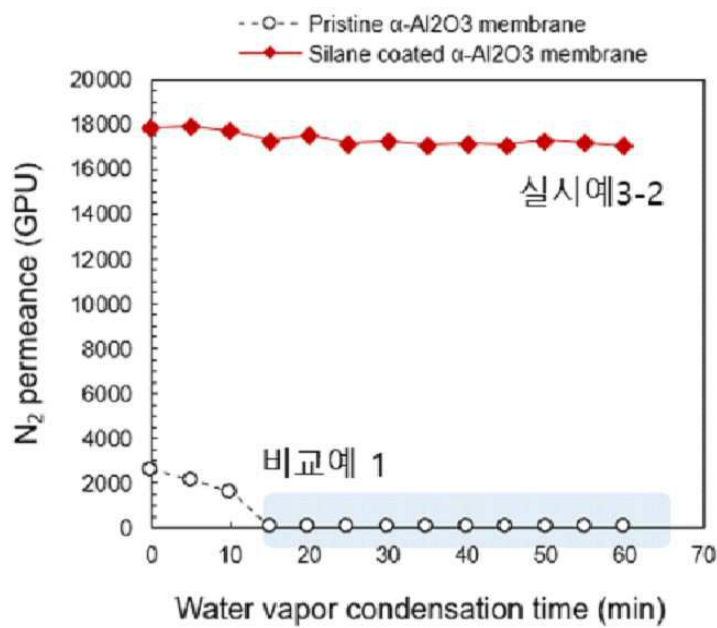
도면3



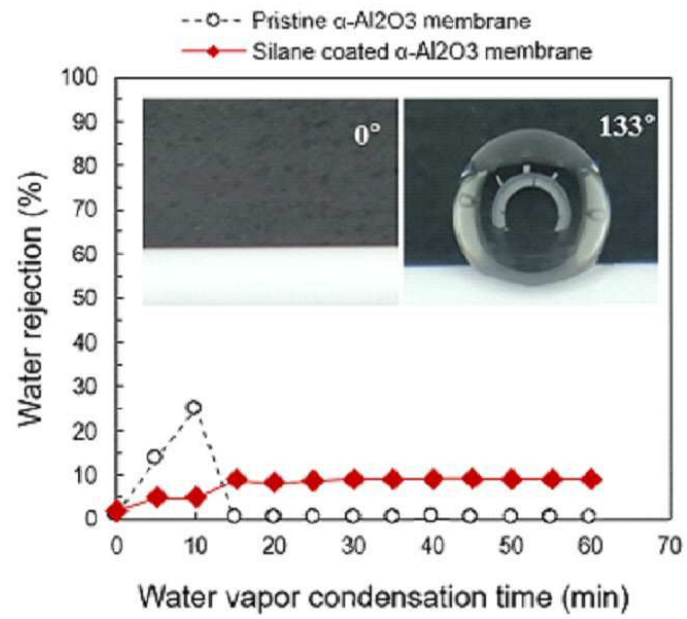
도면4

Solvent Coating conditions	Trimethoxysilane		Hexadecyltrimethoxysilane	
	Hexane	Ethanol	Hexane	Ethanol
Dip (2h)	91° 실시예1-1 	92° 실시예2-1 	119° 실시예3-1 	120° 실시예4-1
Dip (5h)	98° 실시예1-2 	123° 실시예2-2 	137° 실시예3-2 	130° 실시예4-2
Sonication (2h)	131° 실시예5-1 	95° 실시예5-2 	120° 실시예5-3 	134° 실시예5-4

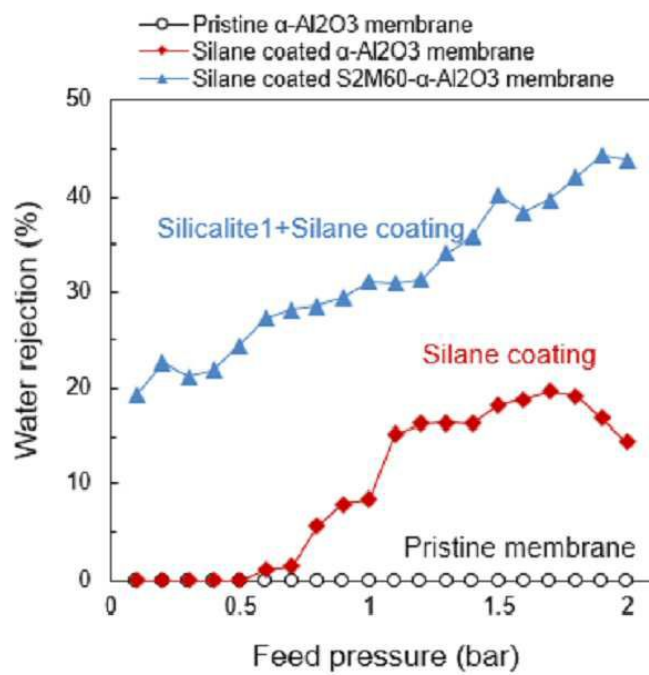
도면5



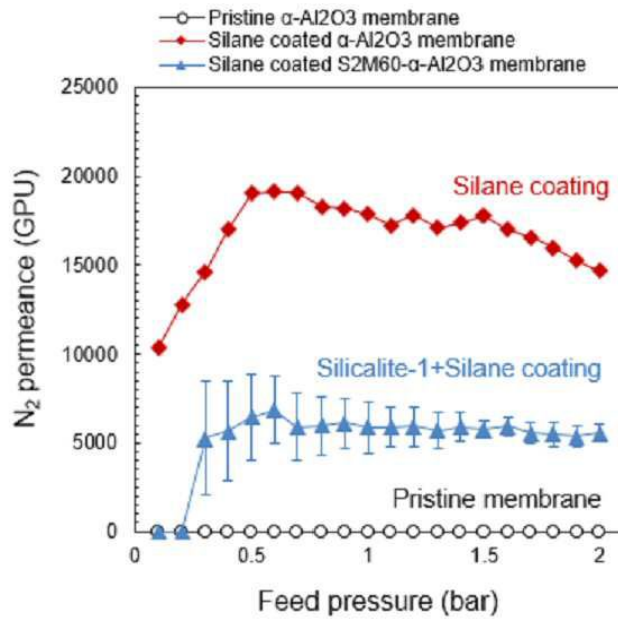
도면6



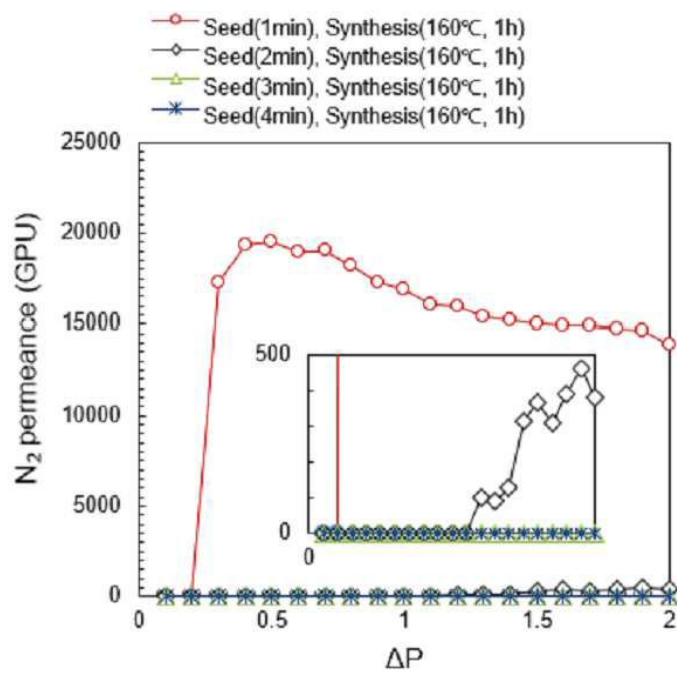
도면7a



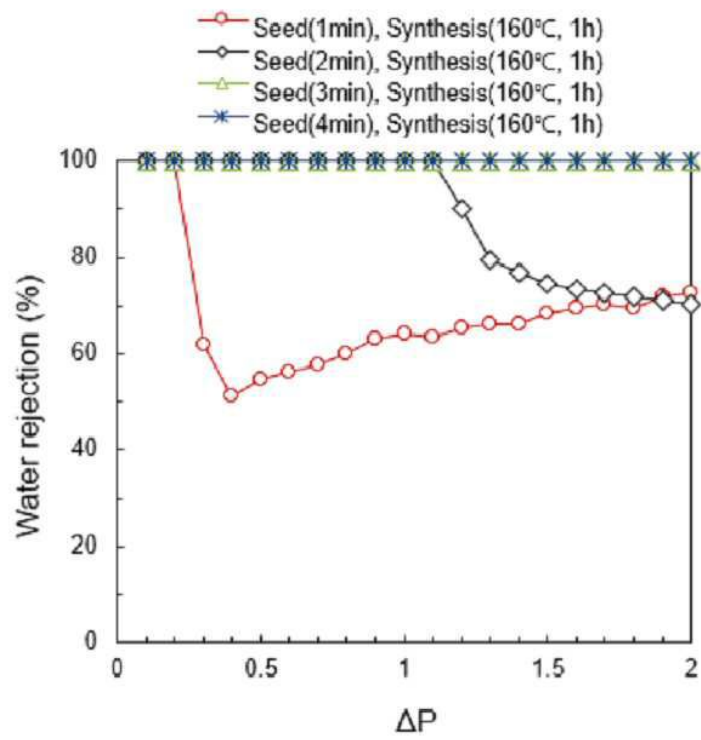
도면7b



도면8



도면9



도면10

