



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0098374
(43) 공개일자 2021년08월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 171/02 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/08 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) C09D 153/00 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 171/02 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0012753
(22) 출원일자 2021년01월29일
심사청구일자 2021년01월29일
- (30) 우선권주장
1020200011812 2020년01월31일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
- (72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호(엘아이지 사천리가)
- 김지현
울산광역시 중구 함월22길 14(성안동)
- 임광섭
전라남도 여수시 무선2길 39, 201동 606호(화장동, 무선주공아파트)
- (74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 중공사막 코팅용 조성물, 이로부터 제조된 복합중공사막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이산화탄소 분리막

(57) 요약

본 발명은 중공사막 코팅용 조성물, 이로부터 제조된 복합중공사막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이산화탄소 분리막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(polyethyleneglycol-POSS, PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX)를 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 복합중공사막, 이의 제조방법 및 이산화탄소/산소에 대한 투과도 및 선택성이 우수한 이산화탄소 분리막으로 응용하는 기술에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B01D 67/0093 (2013.01)

B01D 69/08 (2013.01)

B01D 69/12 (2013.01)

C09D 153/00 (2013.01)

C09D 7/20 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017181072
과제번호	2017M1A8A1072022
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	KOREA CCS 2020 사업, 소형 파일럿 규모 CO ₂ 막분리 포집실증 기술 개발
연구과제명	배가스 산소 분리용 고분자 복합막 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상대학교 산학협력단
연구기간	2019.02.01 ~ 2020.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 중공사막 코팅용 조성물.

청구항 2

제2항에 있어서,

상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 전체 중량에 대하여 상기 폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS)은 85 내지 95 중량%인 것을 특징으로 하는 중공사막 코팅용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 중량비는 1 : 0.5 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 중공사막 코팅용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 중공사막 코팅용 조성물은 용매를 더 포함하고,

상기 용매는 이소프로판올인 것을 특징으로 하는 중공사막 코팅용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 혼합물 2 내지 4 중량%에 대하여 상기 용매 95 내지 97 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 중공사막 코팅용 조성물.

청구항 6

중공사막; 및

상기 중공사막 상에 형성된, 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 코팅층;을 포함하는 복합중공사막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 중공사막과 코팅층 사이에 폴리에틸렌글리콜(PEG) 층이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 복합중공사막.

청구항 8

제6항에 따른 복합중공사막을 포함하는 이산화탄소 분리막.

청구항 9

(A) 중공사막을 폴리에틸렌글리콜(PEG) 용액에 함침하는 단계;

(B) 상기 (A) 단계의 중공사막을 10 내지 50 °C 온도에서 건조시켜 전처리하는 단계; 및

(C) 상기 전처리된 중공사막 일면에 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 코팅하는 단계;를 포함하는 복합중공사막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 전체 중량에 대하여 상기 폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS)은 85 내지 95 중량%인 것을 특징으로 하는 복합중공사막의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 중량비는 1 : 0.5 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 복합중공사막의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 중공사막 코팅용 조성물은 용매를 더 포함하고,

상기 용매는 이소프로판올인 것을 특징으로 하는 복합중공사막의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 혼합물 2 내지 4 중량%에 대하여 상기 용매 95 내지 97 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 복합중공사막의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 (C) 단계는 코팅 온도가 50 내지 70 °C인 것을 특징으로 하는 복합중공사막의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 (C) 단계는 코팅 시간이 50 내지 100 초인 것을 특징으로 하는 복합중공사막의 제조방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 (C) 단계는 코팅 횟수가 1 내지 2회인 것을 특징으로 하는 복합중공사막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중공사막 코팅용 조성물, 이로부터 제조된 복합중공사막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이산화탄소 분리막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(polyethyleneglycol-POSS, PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX)를 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 복합중공사막, 이의 제조방법 및 이산화탄소/산소에 대한 투과도 및 선택성이 우수한 이산화탄소 분리막으로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지구 온난화로 인한 기후변화 발생에 따라, 전 세계적으로 온실 가스를 감축하는 방안을 확보함과 동시에 이를 기반으로 하여 신 성장 동력을 창출하고 세계 시장을 선점하려는 노력이 진행되고 있다. 일반적으로, 기후변화를 대응하는 기술적 방안으로서, (i) 에너지효율 향상, (ii) 원자력 및 재생에너지 같은 저탄소 연료로의 대체, 및 (iii) CO₂ 포집 저장 기술이 이용되어 왔다.
- [0003] 일반적으로, 이산화탄소 포집 및 저장(CCS; Carbon Dioxide Capture & Storage) 기술은 화석연료 사용으로 인해 발전소, 철강, 시멘트 공장 등 대량 배출원으로부터 배출되는 이산화탄소를 대기 중으로부터 격리시키는 기술이다. 이산화탄소를 포집하기 위한 많은 기술들 중에서 분리막을 이용한 기술은 디자인이 간단하고 낮은 에너지 소비량으로 운전비용이 절감되는 장점으로 인해 빠르게 성장하고 있는 기술이다.
- [0004] 이러한 기체분리막이 선택적으로 기체를 분리하고 농축하기 위해서는 일반적으로 분리막의 구조가 막 표면의 치밀한 선택분리층과 막 하부에 최소의 투과저항을 갖는 다공성 지지체로 이루어지는 비대칭 구조이어야 한다. 기체분리막의 특성인 기체의 선택적인 분리 능력은 분리층의 구조에 따라 결정되며, 선택적으로 분리된 기체의 투과량은 분리층의 두께 및 비대칭 막의 하부 구조인 다공성 지지체의 다공성 정도에 의해 좌우된다. 그리고 혼합 기체를 선택적으로 분리하기 위해서는 분리층의 표면에 결함이 없어야 하며, 기공 크기는 5Å 이하 이어야 한다. 아울러 높은 기체 투과도를 얻기 위하여 분리층은 가능한 그 두께가 얇아야 하는데, 이것은 기체 투과도가 유효막 두께에 반비례하기 때문이다. 또한, 분리층을 선택적으로 통과한 기체 흐름에 대한 저항성을 최소화하기 위해서는 비대칭 막의 하부 구조가 되도록 다공성 구조인 것이 유리하다.
- [0005] 따라서 전통적인 상분리법에 의하여 박막의 치밀한 선택분리층이 형성되고 그 하부는 다공성 구조를 갖는 비대칭 구조의 단일층 중공사막이 꾸준히 개발되면서 일부는 좋은 분리 성능을 나타내지만 분리막의 고분자 소재가 고가라는 문제점이 있다.
- [0006] 이러한, 선택분리층(코팅층)의 소재로서, 우수한 기계적, 열적 특성, 내화학성과 비교적 우수한 분리성능을 가지고 있는 폴리이미드가 연구되었으나, 낮은 투과도와 분리계수를 가지고 있어 대규모 장치 산업의 기체분리용으로 적합하지 않다.
- [0007] 한편 폴리에틸렌글리콜은 이산화탄소에 대한 높은 친화성으로 우수한 선택성을 가지고 있다고 가지고 있어, 우수한 물리적 특성을 가지는 폴리스폰, 폴리이미드, 폴리아마이드와 같은 고분자와 함께 블랜드, 공중합, 가교 등의 개질을 통하여 기계적 특성을 유지함과 동시에 우수한 이산화탄소 분리특성을 기대할 수 있는 것으로 연구되었으나, 랜덤한 구조로 인하여 오히려 투과도가 떨어지는 단점이 있었다.
- [0008] 또한, 플루오로폴리이미드/폴리에틸렌술폰을 병용한 코팅용액이 개발된 바 있으나, 이는 코팅층의 두께가 너무 두꺼워 산소투과도가 저하되는 단점이 있다.
- [0009] 따라서, 본 발명자는 중공사막과의 접착력이 우수하여, 중공사막의 수축 현상을 감소시키고, 이산화탄소에 대한 투과도 및 선택성을 향상시킬 수 있는 중공사막 코팅용 조성물을 제조할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 등록특허공보 제10-1752954호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 이산화탄소에 대한 투과도 및 선택성을 향상시킬 수 있는 중공사막 코팅용 조성물에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 이로부터 제조된 이산화탄소에 대한 투과도 및 선택성을 향상된 복합중공사막, 이의 제조방법과 이를 이용하여 우수한 이산화탄소 분리막으로 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 제공한다.
- [0014] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 전체 중량에 대하여 상기 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS)은 85 내지 95 중량%일 수 있다.
- [0015] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 중량비는 1 : 0.5 내지 1.5일 수 있다.
- [0016] 상기 중공사막 코팅용 조성물은 용매를 더 포함하고, 상기 용매는 이소프로판올일 수 있다.
- [0017] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 혼합물 1 내지 10 중량%에 대하여 상기 용매 80 내지 99 중량% 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은 중공사막; 및 상기 중공사막 상에 형성된, 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX)을 포함하는 코팅층;을 포함하는 복합중공사막을 제공한다.
- [0019] 상기 중공사막과 코팅층 사이에 폴리에틸렌 층이 더 포함될 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 복합중공사막을 포함하는 이산화탄소 분리막을 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 (A) 중공사막을 폴리에틸렌글리콜 용액에 함침하는 단계; (B) 상기 (A) 단계의 중공사막을 10 내지 50 °C 온도에서 건조시켜 전처리하는 단계; 및 (C) 상기 전처리된 중공사막 일면에 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 코팅하는 단계;를 포함하는 복합중공사막의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 전체 중량에 대하여 상기 폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS)은 85 내지 95 중량%일 수 있다.
- [0023] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 중량비는 1 : 0.5 내지 1.5일 수 있다.
- [0024] 상기 중공사막 코팅용 조성물은 용매를 더 포함하고, 상기 용매는 이소프로판올일 수 있다.
- [0025] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 혼합물 2 내지 4 중량%에 대하여 상기 용매 95 내지 97 중량% 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 (C) 단계는 코팅 온도가 50 내지 70 °C일 수 있다.
- [0027] 상기 (C) 단계는 코팅 시간이 50 내지 100 초일 수 있다.
- [0028] 상기 (C) 단계는 코팅 횟수가 1 내지 2회일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따르면, 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(polyethyleneglycol-POSS, PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX)를 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 이산화탄소에 대한 투과도 및 선택성이 우수한 복합중공사막을 제조할 수 있으며, 이는 이산화탄소 분리막으로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1a는 본 발명에 따른 복합중공사막을 제조하는 과정을 나타낸 이미지이다.
- 도 1b는 본 발명에 따른 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 실험실 규모의 복합중공사막 모듈(Lab scale module)이다.
- 도 1c는 본 발명에 따른 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 스케일업 복합중공사막 모듈(scale up

module)이다.

도 2는 본 발명의 비교예 1 내지 4의 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[EtOH/H₂O는 비교예 1이고, EtOH는 비교예 2이고, IPA는 비교예 3이고, BuOH는 비교예 4를 사용하여 제조된 복합중공사막이다].

도 3은 본 발명의 비교예 5 내지 8의 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[IPA는 비교예 5이고, IPA/BuOH는 비교예 6이고, BuOH는 비교예 7이고, EtOH는 비교예 8을 사용하여 제조된 복합중공사막이다].

도 4는 본 발명의 실시예 3 내지 6의 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[IPA는 실시예 3이고, IPA/BuOH는 실시예 4이고, BuOH는 실시예 5이고, EtOH는 실시예 6을 사용하여 제조된 복합중공사막이다]. 이때, IPA는 Isopropanol, Buthanol, IPA/BuOH는 Isopropanol-Butanol co-solvent, BuOH는 Butanol, EtOH는 Ethanol 및 EtOH/H₂O는 Ethanol-H₂O co-solvent를 의미한다.

도 5는 본 발명의 실시예 3, 비교예 1, 비교예 5의 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[POSS/2533은 비교예 5이고, POSS/3533은 실시예 3이고, POSS/1657은 비교예 1이다. POSS-PEG는 대조군으로, 제조예 3으로부터 제조된 POSS90wt를 사용하여 복합중공사막(용매:메탄올)을 제조한 것이다.]

도 6은 PEG 용액으로 전처리하지 않은 복합중공사막(3533, 1657, 2533)과 PEG 용액으로 전처리한 복합중공사막(3533*, 1657*, 2533*)로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 10 내지 14로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[20℃는 실시예 10, 40℃는 실시예 11, 60℃는 실시예 12, 80℃는 실시예 13, 100℃는 실시예 14이다].

도 8은 본 발명의 실시예 12, 15 내지 18로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[30은 실시예 15, 60은 실시예 12, 120은 실시예 16, 180은 실시예 17, 240은 실시예 18이다].

도 9는 본 발명의 실시예 12, 19 내지 21로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[0.5는 실시예 19, 1은 실시예 20, 3은 실시예 12, 5는 실시예 21이다].

도 10은 본 발명의 실시예 12, 22 내지 24로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[0은 실시예 22, 1은 실시예 12, 2는 실시예 23, 3은 실시예 24이다].

도 11은 실시예 12의 복합중공사막 모듈과 실시예 23의 복합중공사막 모듈의 단일 기체에 대한 기체 투과도와 기체 선택도를 분석하여 나타낸 결과 그래프이다.

도 12는 실시예 23의 복합중공사막 모듈의 혼합 기체에 대한 기체 투과도를 분석하여 나타낸 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0032] 본 발명은, 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 제공한다.

[0033] 종래 중공사막의 표면을 코팅함으로써, 이산화탄소 투과도 및 선택도를 향상시킬 수 있다. 특히 본 발명에 따른 중공사막 코팅용 조성물은 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산 또는 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체를 단독으로 사용할 경우에 비하여 1.3 내지 2배 이상 현저히 우수한 이산화탄소 투과도 및 선택도를 갖는다.

[0034] 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX)는 PEBAX 1657, PEBAX 2533 및 PEBAX 3533가 존재하고, 폴리에테

르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX)를 단독으로 중공사막 코팅용 조성물로 활용할 경우에는 이산화탄소 투과도가 PEBAX 2533이 가장 높으며, 이산화탄소 선택도는 PEBAX 1657이 가장 높은 것으로 확인되었다. 그러나 중공사막 코팅시, 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS)과 균일하게 혼합되어 균일한 두께의 코팅층을 형성할 수 있고, 중공사막의 이산화탄소/산소 선택도와 이산화탄소 투과도를 전체적으로 향상시킬 수 있는 것은 PEBAX 3533임을 확인한 바 있다.

- [0035] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산 전체 중량에 대하여 상기 폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산은 45 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 80 내지 95 중량%일 수 있고, 더더욱 바람직하게는 85 내지 95 중량%일 수 있다. 상기 폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산의 함량이 45 내지 99 중량%를 벗어날 경우에는 이산화탄소 선택도 또는 기체 투과도가 현저히 저하될 수 있다. 특히 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 전체 중량에 대하여 상기 폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS)은 85 중량% 미만일 경우에는 이산화탄소/산소 선택도가 1.3 배 이상 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 95 중량%를 초과하면 전체적인 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0036] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 중량비는 1 : 0.5 내지 1.5, 바람직하게는 1 : 0.7 내지 1.3, 더욱 바람직하게는 1 : 0.9 내지 1.1일 수 있다. 상기 중량비가 1 : 0.5 내지 1.5를 벗어날 경우에는, 중공사막과의 접착력이 충분히 확보되지 못해 중공사막의 수축 현상을 충분히 억제하지 못하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0037] 상기 중공사막 코팅용 조성물은 용매를 더 포함할 수 있고, 상기 용매는 이소프로판올, 부탄올, 에탄올 및 증류수로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있는데, 가장 바람직하게는 이소프로판올일 수 있다. 이는 실험에 2를 통해 확인할 수 있다.
- [0038] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 혼합물 2 내지 4 중량%에 대하여 상기 용매 95 내지 97 중량% 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 혼합물 3 중량%에 대하여 상기 용매 97 중량% 포함하는 것일 수 있다. 상기 범위일 경우, 중공사막의 산소에 대한 이산화탄소 선택도를 2배 이상 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명은 중공사막; 및 상기 중공사막 상에 형성된, 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 코팅층;을 포함하는 복합중공사막을 제공한다.
- [0040] 상기 중공사막과 코팅층 사이에 폴리에틸렌글리콜(PEG) 층을 더 포함할 수 있다. 상기 폴리에틸렌글리콜 층은 중공사막의 투명도를 향상시킬 수 있다. 나아가 중공사막에 표면에 코팅층을 형성할 때, 이산화탄소 투과도 및 산소에 대한 이산화탄소 선택도를 한층 더 향상되도록 할 수 있다. 다만, 상기 코팅층에서 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX)가 3533일 때만 향상효과를 가지고, 1657, 2533에 대해서는 산소에 대한 이산화탄소 선택도를 오히려 낮아진다.
- [0041] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 복합중공사막을 포함하는 이산화탄소 분리막을 제공한다.
- [0042] 또한, 본 발명은 (A) 중공사막을 폴리에틸렌글리콜(PEG) 용액에 함침하는 단계;
- [0043] (B) 상기 (A) 단계의 중공사막을 10 내지 50 °C 온도에서 건조시켜 전처리하는 단계; 및
- [0044] (C) 상기 전처리된 중공사막 일면에 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 코팅하는 단계;를 포함하는 복합중공사막의 제조방법을 제공한다.
- [0045] 우선, (A) 중공사막을 폴리에틸렌글리콜(PEG) 용액에 함침한다.
- [0046] 구체적으로 상기 (A) 단계에서 폴리에틸렌글리콜(PEG) 용액은 0.5 내지 10 중량% 농도인 것일 수 있다. 상기 폴리에틸렌글리콜은 평균분자량이 100 내지 400인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 폴리에틸렌글리콜(PEG) 용액의 농도가 고농도 또는 저농도일 경우에는 코팅의 균일성이 떨어져 막의 성능이 일정하게 나타나지 않으며, 평균 분자량이 400 이상일 경우에는 중공사막 표면에서의 작은 영역의 기공이 사라져 성능 저하를 일으킬 수 있다.
- [0047] 다음, (B) 단계는, 상기 (A) 단계 이후에 상기(A) 단계의 중공사막을 10 내지 50 °C 이상에서 건조하여 전처리한다. 이때 1 내지 10 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

- [0048] 최종적으로 (C) 상기 전처리된 중공사막 일면에 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 코팅한다.
- [0049] 상기 (C) 단계의 코팅은 브러쉬 코팅(brush coating), 딥 코팅(dip coating), 바코팅(bar coating), 스핀코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 슬롯다이 코팅(slot-die coating) 또는 롤투롤 코팅(roll-to-roll coating)일 수 있으며, 바람직하게는, 딥 코팅일 수 있다.
- [0050] 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX)는 PEBAX 1657, PEBAX 2533 및 PEBAX 3533가 존재하고, 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX)를 단독으로 중공사막 코팅용 조성물로 활용할 경우에는 이산화탄소 투과도가 PEBAX 2533이 가장 높으며, 이산화탄소 선택도는 PEBAX 1657이 가장 높은 것으로 확인되었다. 그러나 중공사막 코팅시, 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS)과 균일하게 혼합되어 균일한 두께의 코팅층을 형성할 수 있고, 중공사막의 이산화탄소/산소 선택도와 이산화탄소 투과도를 전체적으로 향상시킬 수 있는 것은 PEBAX 3533임을 확인한 바 있다.
- [0051] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산 전체 중량에 대하여 상기 폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산은 45 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 80 내지 95 중량%일 수 있고, 더더욱 바람직하게는 85 내지 95 중량%일 수 있다. 상기 폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산의 함량이 45 내지 99 중량%를 벗어날 경우에는 이산화탄소 선택도 또는 기체 투과도가 현저히 저하될 수 있다. 특히 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 전체 중량에 대하여 상기 폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS)은 85 중량% 미만일 경우에는 이산화탄소/산소 선택도가 1.3 배 이상 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 95 중량%를 초과하면 전체적인 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0052] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 중량비는 1 : 0.5 내지 1.5, 바람직하게는 1 : 0.7 내지 1.3, 더욱 바람직하게는 1 : 0.9 내지 1.1일 수 있다. 상기 중량비가 1 : 0.5 내지 1.5를 벗어날 경우에는, 중공사막과의 접착력이 충분히 확보되지 못해 중공사막의 수축 현상을 충분히 억제하지 못하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0053] 상기 중공사막 코팅용 조성물은 용매를 더 포함할 수 있고, 상기 용매는 이소프로판올, 부탄올, 에탄올 및 증류수로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있는데, 가장 바람직하게는 이소프로판올일 수 있다. 이는 실험예 2를 통해 확인할 수 있다.
- [0054] 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 혼합물 2 내지 4 중량%에 대하여 상기 용매 95 내지 97 중량% 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 혼합물 3 중량%에 대하여 상기 용매 97 중량% 포함하는 것일 수 있다. 상기 범위일 경우, 중공사막의 산소에 대한 이산화탄소 선택도를 2배 이상 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 용매에 PEG-POSS 및 PEBAX 3533을 투입한 후 80 ℃ 이상의 온도에서 가열시킴으로써 PEG-POSS 및 PEBAX 3533이 균일하게 용해된 중공사막 코팅용 조성물을 수득할 수 있다.
- [0056] 다음으로, 상기 중공사막 코팅용 조성물은 부산물을 제거하는 단계를 추가로 수행할 수 있고, 상기 부산물을 제거하는 단계는 필터링을 통해 수행되는 것일 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 수득한 중공사막 코팅용 조성물은 상온에서 겔(gel)의 형태를 띠고, 50 ℃ 이상에서 액체 상태이므로 액체 상태일 때 중공사막의 표면에 코팅할 수 있다. 바람직하게는 딥코팅을 통해 중공사막의 표면을 PEG-POSS 및 PEBAX 3533을 포함하는 코팅층으로 코팅할 수 있다.
- [0058] 상기 (C) 코팅 단계는 코팅 온도가 50 내지 70 ℃일 수 있다. 또한 상기 (C) 코팅 단계는 코팅 시간이 50 내지 100 초일 수 있다. 또한 상기 (C) 코팅 단계는 코팅 횟수가 1 내지 2회일 수 있다.
- [0059] 이는 후술하는 실험예에 기재된 바와 같이, (i) 코팅 온도가 50 내지 70 ℃이고, (ii) 상기 코팅 시간이 50 내지 100 초이며, (iii) 코팅 횟수가 1 내지 2회이며, (iv) 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산 전체 중량에 대한 폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산의 함량은 80 내지 90 중량%이며, (v) 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체의 중량비는 1 : 0.9 내지 1.1이며, (vi) 용매가 이소프로판올이며, (vii) 상기 폴리에틸렌글리콜-폴리히드럴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 혼합물 2 내지 4 중량%에 대하여 상기 용매 95 내지 97 중량%인 조건을 모두 만족하였을 때, 중공사막 코팅시 이산화탄소 투과도를 비롯하여 산소에 대한 이산화탄소 선택도가 현저히 향상되었다. 또한 중공사막의 수축 현상을 현저히 억제함과 동시에 중공사막과 코

팅층 사이의 접착 강도 약화로 인해 중공사막이 쉽게 분리되는 것을 방지할 수 있었다. 게다가, 복합중공사막을 이용한 모듈을 대형화하여 기체의 공급량을 늘려도, 투과도 또는 선택도가 급격히 저하되는 것을 억제할 수 있었다.

[0060] 나아가 본 발명에 따른 복합중공사막의 제조방법은, 중공사막 코팅용 조성물로 딥코팅하는 1회 공정만으로, 중공사막의 성능을 크게 향상시킬 수 있어 제조 공정이 단순화되어 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0061] 특히, 본 발명의 실험예에서와 같이, 코팅 조건(온도, 시간, 농도, 횟수)은 선택도와 투과도에 상당한 영향을 미치기 때문에, 종래 중공사막의 성능을 개선하기 위해서는 코팅온도, 코팅시간, 농도와 같은 조건들까지 모두 만족해야만 하는 것이고, 이들 중에서 어느 하나라도 상기 범위를 벗어난다면 중공사막의 이산화탄소 선택도와 투과도를 현저히 향상시킬 수 없고, 오히려 부정적인 효과만을 야기할 수 있다.

[0062] 코팅이 완료된 복합중공사막은, 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 건조는 바람직하게는 30초 이상 열풍건조하는 1 차 건조한 후, 50 ℃ 이상의 온도에서 2 차 건조함으로써 잔여용매를 제거하는 과정을 통해 수행될 수 있다.

[0063] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0064] 제조예 1 내지 3: PEG-POSS의 합성

[0065] PEG-POSS 전체 중량에 대하여 POSS의 함량이 50 중량%, 70 중량% 및 90 중량%가 되도록 PEG-POSS를 합성하여 POSS50wt, POSS70wt 및 POSS90wt로 명명하였으며, 각각 제조예 1 내지 3으로 하였다. PEG-POSS의 합성은 총 3 단계로 나누어 진행하였다.

[0066] 첫 번째 단계로 PEG 모노머에 Allyl기를 도입하여 Allyl-PEG를 합성하였다. 합성 과정은 질소 분위기화 시킨 폴리에틸렌글리콜 모노머에 테트라 하이드라퓨란 용매를 이용하여 NaH와 Allyl bromid를 첨가하고 12 시간 이상 반응시켜 합성하였다. 반응 종료 후에 톨루엔을 이용하여 수득한 product를 녹인 후 증류수를 이용하여 세척 과정을 거쳐 잔여 불순물을 제거하였다. 두 번째 단계로 POSS에 Allyl기를 도입한 Allyl-POSS를 합성하였다. 합성 과정은 POSS 고분자에 테트라하이드라퓨란 용매를 이용하여 Triethylamine과 Allyl trichlorosilane을 첨가하고 24 시간 이상 반응시켜 합성하였다. 반응 종료 후에 필터를 거쳐 잔여 용매를 제거한 뒤 벤젠에 용해시키고 아세토니트릴에 재침전 시킴으로써 불순물을 제거하였다. 세 번째 단계로 Poly(methylhydrosiloxane)에 톨루엔 용매를 사용하여 앞서 합성한 Allyl-PEG와 Allyl-POSS를 첨가하고 72시간 이상 반응시켜 최종적으로 PEG-POSS를 합성하였다. 반응 종료 후 메탄올에 침전하여 세척함으로써 불순물을 제거하였다.

[0067] 실시예 및 비교예: 중공사막 코팅용 조성물의 제조

[0068] 상기 제조예 1 내지 3으로부터 합성된 POSS50wt, POSS70wt 및 POSS90wt의 수분을 제거하기 위해 50 ℃ 이상의 오븐에서 24 시간 동안 건조하였다. 상기 건조한 POSS50wt, POSS70wt 및 POSS90wt를 각각 PEBAX 1657, 2533, 3533과 1 : 1 중량비로 혼합하고 이소프로판올에서 80 ℃ 이상으로 가열하여 용해시킨 후 철망을 이용하여 부산물을 걸러주어 중공사막 코팅용 조성물을 수득하였다. 상기 POSS와 PEBAX 3533 혼합물 이소프로판올 하기 표 1의 비로 혼합하여 중공사막 코팅용 조성물을 제조하였다(도 1 참조).

표 1

[0069]

구분	POSS-PEG (중량, g)	PEBAX (중량, g)			용매 (중량, g)				
		1657	2533	3533	IPA	IPA/BuOH	BuOH	EtOH	EtOH/H ₂ O
실시예 1	POSS50wt 1.5	-	-	1.5	97	-	-	-	-
실시예 2	POSS70wt 1.5	-	-	1.5	97	-	-	-	-
실시예 3	POSS90wt 1.5	-	-	1.5	97	-	-	-	-
실시예 4	POSS90wt 1.5	-	-	1.5	-	97	-	-	-
실시예 5	POSS90wt 1.5	-	-	1.5	-	-	97	-	-
실시예 6	POSS90wt 1.5	-	-	1.5	-	-	-	97	-

실시예 7	POSS90wt 0.25	-	-	0.25	99.5	-	-	-	-
실시예 8	POSS90wt 0.5	-	-	0.5	99	-	-	-	-
실시예 9	POSS90wt 2.5	-	-	2.5	95	-	-	-	-
비교예 1	POSS90wt 1.5	1.5	-	-	-	-	-	-	97
비교예 2	POSS90wt 1.5	1.5	-	-	-	-	-	97	-
비교예 3	POSS90wt 1.5	1.5	-	-	-	97	-	-	-
비교예 4	POSS90wt 1.5	1.5	-	-	-	-	97	-	-
비교예 5	POSS90wt 1.5	-	1.5	-	97	-	-	-	-
비교예 6	POSS90wt 1.5	-	1.5	-	-	97	-	-	-
비교예 7	POSS90wt 1.5	-	1.5	-	-	-	97	-	-
비교예 8	POSS90wt 1.5	-	1.5	-	-	-	-	97	-

[0070] 실시예 및 비교예: 복합중공사막의 제조

[0071] (1) 중공사막 제조

[0072] PAN함량 15 중량%, NMP 81 중량%, 글리세롤 4 중량%를 포함하는 도프용액을 사용하여, air gap 10 cm 방사조건으로 중공사막을 제조하였다.

[0073] (2) 중공사막 코팅

[0074] 상기 중공사막을 폴리에틸렌(PEG 200)(P0840, (주)세진시아이)을 용해한 용액에 투입한 후 24시간 동안 함침시켰다. 다음으로, 상기 PEG가 함침된 중공사막에 실시예 3(코팅 조성물 농도 3 중량%), 실시예 7(코팅 조성물 농도 0.5 중량%), 실시예 8(코팅 조성물 농도 1 중량%), 실시예 9(코팅 조성물 농도 5 중량%)로부터 제조된 중공사막 코팅용 조성물을 각각 딥코팅하였다. 이때, 코팅 온도, 시간, 횟수와 같은 코팅 조건을 하기 표 2와 같이 제조하였고, 각 조건으로 제조된 복합중공사막을 실시예 10 내지 실시예 24로 구분하였다.

[0075] 최종적으로, 상기 중공사막 코팅용 조성물이 코팅된 중공사막을 1차 heating gun으로 1분 동안 1차 열풍 건조하고, 60 °C 이상의 오븐에서 24 시간 이상 2차 건조시킴으로써, 중공성막 상에 PEG-POSS 및 PEBAX 3533 층이 형성되었다.

[0076] 기체 투과도 측정을 위해, 상기 각각의 복합중공사막을 10 가닥을 이용하여 각각 복합중공사막 모듈을 체결하여 사용하였으며, 이때 상기 모듈의 길이는 15 cm, 폭은 1/4 inch이다.

표 2

[0077]

구분	코팅 조성물 농도	코팅온도 ℃	코팅시간 초(s)	코팅횟수
실시예 10	3 중량%	20	60	1
실시예 11	3 중량%	40	60	1
실시예 12	3 중량%	60	60	1
실시예 13	3 중량%	80	60	1
실시예 14	3 중량%	100	60	1
실시예 15	3 중량%	60	30	1
실시예 16	3 중량%	60	120	1
실시예 17	3 중량%	60	180	1
실시예 18	3 중량%	60	240	1

실시예 19	0.5 중량%	60	60	1
실시예 20	1 중량%	60	60	1
실시예 21	5 중량%	60	60	1
실시예 22	3 중량%	60	60	0
실시예 23	3 중량%	60	60	2
실시예 24	3 중량%	60	60	3

[0078] 상기 PEG로의 전처리 단계는, 기체분리용 중공사막의 결함을 방지하고 투명도를 향상시키고자 주 성능을 나타내는 소재를 코팅하기 전 단계에 부수적으로 수행되는 것으로, 이를 통해 중공사막 표면에 중간층이 형성될 수 있다.

[0079] 이후, 주 성능을 나타내는 중공사막 코팅용 조성물로 코팅함으로써, 중공사막의 표면에는 selectivity layer(선택층)이 형성될 수 있으며, 보다 넓은 범위로 '코팅층'이라고도 한다. 이는 주 성능을 나타내는 중공사막 코팅용 조성물을 코팅함으로써 형성된 기체 분리용 복합중공사막의 성능에 큰 영향을 끼치는 코팅층을 의미한다. 여기서 코팅층의 두께가 두꺼워질수록 낮은 선택도를 야기하기 때문에 얇고 균일하게 코팅하는 것이 가장 중요하다.

[0080] 실험예 1: PEBAX 종류에 따른 기체 투과도 분석

[0081] POSS-PEG 고분자와 PEBAX 3종(2533, 3533, 1657)의 혼합에 따른 기체투과도를 비교하고자 하였다.

[0082] 비교예 1, 5 및 실시예 3으로부터 제조된 중공사막 코팅용 조성물을 테프론재질의 페트리디쉬에 도포하여 용매를 휘발시켜 100 μ m의 막을 제조하고, 이들에 대한 기체 투과도를 평가하였다.

[0083] 기체 투과도 및 선택도를 확인하기 위해 various pressure/constant volume 법의 time-lag 장치를 사용하였고, 기체투과특성은 순도 99% N₂, O₂, CO₂ 가스에 대하여 모두 동일하게 2000 torr의 압력으로 측정하였다.

[0084] 구체적으로 상온(25 $^{\circ}$ C)에서 기체 분리막 셀(면적 14cm²)에 상기 비교예 1, 5 및 실시예 3의 중공사막 코팅용 조성물에서 제조된 기체 분리막 평막 또는 기체분리막 모듈을 체결한 후, 상기 셀의 상부에 압력조절기(Pressure Regulator)를 이용하여 일정 압력(2000 torr)의 기체(순도 99% N₂, O₂, CO₂ 가스)를 주입하여 막 상부와 하부의 압력차로 인한 기체 투과를 유도하였다. 진공으로 잡혀있는 투과 하부의 압력은 일정시간이 경과하면 일정하게 증가되는데, 이때의 기울기 값을 측정하여 기체 분리막의 각 기체 투과도를 평가하였고, 이를 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

[0085]

구분	Gas Permeability (Barrer*)			Selectivity	
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂
비교예 5	11	36	368	33.4	10.2
실시예 3	4.8	11	182	37.9	16.5
비교예 1	2.3	6.1	134	58.2	21.9

* Barrer=10⁻¹⁰ cm³ (STP)/cm² · cmHg · s

[0086] 표 3에 나타난 바와 같이, 중공사막 코팅용 조성물 단일막의 성능을 비교할 경우, 비교예 5로 제조된 막이 이산화탄소 투과도가 가장 우수하였고, 비교예 1로 제조된 막이 이산화탄소/산소 선택도가 가장 우수한 것으로 확인되었다.

[0087] 실험예 2: 용매에 따른 기체 투과도 분석

[0088] 실시예 3 내지 6 및 비교예 1 내지 8로부터 제조된 중공사막 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 17과 모두 동일하게 하여 복합중공사막을 제조하였다. 상기 제조된 각각의 복합중공사막에 대한 기체 투과도를 측정하였고, 이는 실험예 1과 동일하게 수행하였다.

[0089] 도 2는 본 발명의 비교예 1 내지 4의 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다(EtOH/H₂O는 비교예 1이

고, EtOH는 비교예 2이고, IPA는 비교예 3이고, BuOH는 비교예 4를 사용하여 제조된 복합중공사막이다].

[0090] 도 3은 본 발명의 비교예 5 내지 8의 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 복합중공사막의 기체 투과도 (질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[IPA는 비교예 5이고, IPA/BuOH는 비교예 6이고, BuOH는 비교예 7이고, EtOH는 비교예 8을 사용하여 제조된 복합중공사막이다].

[0091] 도 4는 본 발명의 실시예 3 내지 6의 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 복합중공사막의 기체 투과도 (질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[IPA는 실시예 3이고, IPA/BuOH는 실시예 4이고, BuOH는 실시예 5이고, EtOH는 실시예 6을 사용하여 제조된 복합중공사막이다]. 이때, IPA는 Isopropanol, Buthanol, IPA/BuOH는 Isopropanol-Butanol co-solvent, BuOH는 Butanol, EtOH는 Ethanol 및 EtOH/H₂O는 Ethanol-H₂O co-solvent를 의미한다.

[0092] 도 2 내지 4를 참조하면, 비교예 1 내지 4의 중공사막 코팅용 조성물로 제조된 복합중공사막의 경우, 비교예 1, 2를 제외한 용매에서는 전혀 용해되지 않아 코팅이 어렵고, 1중량% 미만으로 농도를 낮출 경우 코팅은 가능하였으나 선택도와 투과도가 모두 측정이 불가능할 정도로 저하되는 문제점이 발견되었다. 비교예 1, 2로 제조된 복합중공사막은 4.9 선택도, 25.5 GPU 투과도를 갖는 것으로 측정되었으나, 코팅 과정 중 친수성 표면을 갖는 중공사막에 제대로 함침되지 못해, 균일한 코팅층을 형성하지 못하는 문제가 발생하였으며, 완전히 건조되지 않는 등 다루기 어려워 대량생산을 요하는 공정에 적용이 어려울 것으로 여겨진다.

[0093] 비교예 5 내지 8의 중공사막 코팅용 조성물로 제조된 복합중공사막의 경우, 용매에 따라 선택도가 높으면 투과도 20 GPU 미만으로 현저히 떨어지고, 투과도가 높으면 선택도가 1 이하로 현저히 떨어지는 것을 확인하였다.

[0094] 이에 반해, 본 발명에 따른 실시예 3 내지 6의 중공사막 코팅용 조성물로 제조된 복합중공사막의 경우, 비교예 5 내지 8에 비해 선택도와 투과도가 전체적으로 균형있게 향상되었음을 확인하였다. 구체적으로 실시예 3의 중공사막 코팅용 조성물로 제조된 복합중공사막은 7.1의 선택도와 52.4의 투과도로 높은 선택도와 높은 투과도를 나타내었고, 실시예 5의 중공사막 코팅용 조성물로 제조된 복합중공사막 역시 2.2 선택도와 98.3 GPU의 높은 투과도를 나타내었다.

[0095] 즉, 중공사막과의 결합관계를 고려하지 않고, 단순 중공사막 코팅용 조성물로 형성된 코팅층의 성능만을 비교한 다면, PEBAX 3종 중에서 1657 또는 2533이 가장 바람직함을 실험에 1을 통해 확인하였다. 그러나 중공사막의 코팅층으로써는 PEBAX 3533가 가장 균일한 코팅층과 가장 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다. 이는 다음 실험을 통해 보다 분명하게 확인할 수 있다.

[0096] 실험예 3: PEBAX에 따른 복합중공사막의 기체 투과도 분석

[0097] 실시예 3, 비교예 1, 비교예 5로부터 제조된 중공사막 코팅용 조성물을 사용하였다는 것을 제외하고, 실시예 17과 모두 동일하게 하여 복합중공사막을 제조하였다. 상기 제조된 각각의 복합중공사막에 대한 기체 투과도를 측정하였고, 이는 실험예 1과 동일하게 수행하였다.

[0098] 도 5는 본 발명의 실시예 3, 비교예 1, 비교예 5의 중공사막 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[POSS/2533은 비교예 5이고, POSS/3533은 실시예 3이고, POSS/1657은 비교예 1이다. POSS-PEG는 대조군으로, 제조예 3으로부터 제조된 POSS90wt를 사용하여 복합중공사막(용매:메탄올)을 제조한 것이다.]

[0099] 도 5에 나타난 바와 같이, POSS-PEG로만 제조된 복합중공사막은 이산화탄소/산소 선택도가 1.7이고, 이산화탄소 투과도는 1056 GPU이었다.

[0100] 비교예 1의 중공사막 코팅용 조성물로 제조된 복합중공사막은 polyimide기의 함량이 높아 친수성 고분자인 POSS-PEG와 균일하게 블렌딩되지 않아 선택도가 가장 낮은 것으로 확인된다.

[0101] 비교예 5의 중공사막 코팅용 조성물로 제조된 복합중공사막은 비교예 1보다 선택도가 상대적으로 높았으나 이산화탄소 투과도가 100 GPU 미만으로 현저히 낮음을 확인하였다.

[0102] 이에 반해 실시예 3의 중공사막 코팅용 조성물로 제조된 복합중공사막은 유효면적 18.84 cm²일 때 이산화탄소/산소 선택도가 5.8, 이산화탄소 투과도가 146.9 GPU인 것을 확인함과 동시에, POSS-PEG와의 균일한 혼합 및 코팅이 가능하므로 중공사막 코팅용으로써 가장 바람직함을 확인하였다.

[0103] 실험예 4: PEG 전처리 공정에 따른 기체 투과도 분석

- [0104] 중공사막의 경우, 평평한 필름 형태의 기체분리막과 비교하였을 때, 성능이 현저히 낮다. 따라서 이를 보완하기 위하여 PEG 함침을 통해 중공사막 표면에 PEG를 코팅하는 전처리를 수행하고자 하였다. 이러한 전처리 과정이 중공사막의 성능에 어떠한 영향을 미치는지 확인하고자 하였다.
- [0105] 실시예 3, 비교예 1, 5로부터 제조된 중공사막 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고 실시예 12와 동일하게 복합중공사막을 제조하였다. 이는 순차적으로 3533*, 1657*, 2533*로 명명하였다.
- [0106] 비교를 위해, 실시예 3, 비교예 1, 5로부터 제조된 중공사막 코팅용 조성물을 사용하되, PEG 함침과정없이 중공사막에 바로 코팅한 것을 제외하고, 실시예 12와 동일하게 복합중공사막을 제조하였다. 이는 순차적으로 3533, 1657, 2533으로 명명하였다.
- [0107] 다만, 비교예 1로부터 제조된 중공사막 코팅용 조성물의 경우에는, 용해가 잘 이뤄지지 않아 코팅이 어려웠기 때문에, 폴리에틸렌글리콜-폴리헤드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 1657의 혼합물 0.8 중량%, 에탄올(EtOH) 99.2 중량%로 혼합한 것을 비교예 1 대신 사용하였다. 그 결과는 도 6에 나타내었다.
- [0108] 도 6은 PEG 용액으로 전처리하지 않은 복합중공사막(3533, 1657, 2533)과 PEG 용액으로 전처리한 복합중공사막(3533*, 1657*, 2533*)로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다.
- [0109] 도 6에 따르면 3533, 1657, 2533의 복합중공사막과 달리, 3533*, 1657*, 2533*의 복합중공사막은 투명도가 향상되었음을 확인하였다. 또한 PEG 용액으로 전처리하지 않은 복합중공사막(3533, 1657, 2533)에 비하여, 3533*, 1657*, 2533*의 복합중공사막의 투과도가 2배 이상 향상되는 것을 확인하였다. 특히 3533의 경우에는 이산화탄소 투과도가 52 GPU에서 113 GPU로 크게 증가함과 동시에 산소에 대한 이산화탄소 선택도도 7.0에서 7.7으로 크게 증가함을 확인할 수 있다.
- [0110] 그러나, 1657, 2533의 경우에는 투과도는 증가하나, 선택도는 오히려 감소하였다.
- [0111] **실험예 5: 코팅조건에 따른 복합중공사막의 기체 투과도 분석**
- [0112] 실시예 10 내지 24로부터 제조된 복합중공사막에 대한 기체 투과도를 분석하였다. 이는 실험예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0113] 도 7은 본 발명의 실시예 10 내지 14로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[20℃는 실시예 10, 40℃는 실시예 11, 60℃는 실시예 12, 80℃는 실시예 13, 100℃는 실시예 14이다].
- [0114] 도 7을 참조하면, 30℃ 미만에서 코팅을 수행할 경우(실시예 10의 복합중공사막), 중공사막 코팅용 조성물의 겔화가 일어나, 코팅시 중공사막에 균일하게 코팅되지 못하고, 중공사막끼리 엉겨붙게되는 문제가 야기되었다. 이에 실시예 10의 복합중공사막은 코팅층이 전혀 형성되지 않거나 중공사막의 표면에 오히려 손상을 야기함을 확인하였다.
- [0115] 40℃에서 코팅을 수행할 경우(실시예 11), 매우 낮은 이산화탄소 투과도를 나타내었다. 또한 60℃ 이상으로 코팅이 수행될 경우(실시예 12, 13, 14), 중공사막 끼리 엉겨붙는 현상이 없어지고, 산소에 대한 이산화탄소 선택도(CO₂/O₂)가 5.1 내지 6.8로 유지되는 것을 확인하였다.
- [0116] 다만, 80℃ 이상으로 코팅이 수행될 경우(실시예 13, 14), 이산화탄소에 대한 투과도가 증가하면서, 이산화탄소/산소 선택도는 절반 미만으로 현저히 감소하였다. 성능뿐만 아니라, 고온 환경에 장시간 노출됨에 따라, 중공사막과의 접착력이 낮아져 전체적인 복합중공사막의 기계적 물성이 크게 저하됨을 확인하였다.
- [0117] 따라서 본 실험을 통해, 코팅온도는 50 내지 70℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 55 내지 65℃, 가장 바람직하게는 60℃임을 확인하였다.
- [0118] 도 8은 본 발명의 실시예 12, 15 내지 18로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[30은 실시예 15, 60은 실시예 12, 120은 실시예 16, 180은 실시예 17, 240은 실시예 18이다].
- [0119] 도 8을 참조하면, 실시예 15의 복합중공사막은 모든 기체에 대해 높은 투과도를 나타내는 반면, 선택도는 현저히 낮음을 확인하였다. 즉, 본 발명에 따른 중공사막 코팅용 조성물은 중공사막 표면에 코팅되기 위해 적어도

30초 이상의 시간이 필요함을 알 수 있다.

- [0120] 실시예 12의 복합중공사막은 가장 높은 이산화탄소 투과도(290 GPU)와 이산화탄소/산소(CO_2/O_2) 선택도 5.1를 나타내는 것으로 확인되었다.
- [0121] 그러나, 실시예 17의 복합중공사막과 같이, 코팅시간이 2분을 초과하면 투과도가 2.5~3배 이상 급격히 감소하는 것을 확인하였다. 실시예 18의 복합중공사막과 같이 코팅시간이 4분을 초과하면 이산화탄소의 투과가 거의 이뤄지지 않는 것으로 확인되었다.
- [0122] 따라서 본 실험을 통해, 코팅시간은 50 내지 100 초인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 55 내지 65 초, 가장 바람직하게는 60초임을 확인하였다.
- [0123] 도 9는 본 발명의 실시예 12, 19 내지 21로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[0.5는 실시예 19, 1은 실시예 20, 3은 실시예 12, 5는 실시예 21이다]. 이때, 중공사막은 유효면적이 37.68 cm^2 인 모듈을 사용하여, 기체투과특성을 평가하였다.
- [0124] 도 9를 참고하면, 실시예 19, 20의 복합중공사막은 상대적으로 높은 이산화탄소 투과도(601 GPU)를 나타내었으나, 산소에 대한 이산화탄소 선택도(CO_2/O_2)는 2.7~3.8로 상대적으로 낮은 수치임을 확인하였다.
- [0125] 실시예 12의 복합중공사막의 경우, 투과도는 다소 감소하였으나, 여전히 500 GPU 이상의 수준을 유지하였고, 산소에 대한 이산화탄소 선택도(CO_2/O_2)는 5.8~6.4로 2배 이상 향상된 바, 가장 바람직한 조건임을 확인하였다. 다만, 실시예 21의 복합중공사막과 같이, 고농도의 중공사막 코팅용 조성물을 사용할 경우, 투과도가 2배 이상 급격히 감소하였다.
- [0126] 따라서 본 실험을 통해, 실시예 12와 같이 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533의 혼합물 2 내지 4 중량%와 용매 95 내지 97 중량%를 포함하는 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 혼합물 3 중량%와 용매 97 중량%임을 확인하였다.
- [0127] 도 10은 본 발명의 실시예 12, 22 내지 24로부터 제조된 복합중공사막의 기체 투과도(질소, 산소 및 이산화탄소) 및 산소에 대한 이산화탄소의 선택도를 나타낸 그래프이다[0은 실시예 22, 1은 실시예 12, 2는 실시예 23, 3은 실시예 24이다].
- [0128] 도 10을 참조하면 중공사막 코팅용 조성물로 코팅하지 않은 실시예 22의 복합중공사막은 이산화탄소에 대하여 34,000 GPU의 투과도를 나타내었다. 다만 실시예 22의 복합중공사막은 이산화탄소뿐만 아니라 질소, 산소에 대한 투과도도 30000 GPU 이상인 것으로 확인되었다.
- [0129] 실시예 22의 복합중공사막과 비교하여, 1회 코팅시(실시예 12) 산소에 대한 이산화탄소 선택도(CO_2/O_2)는 5배, 질소에 대한 이산화탄소 선택도(CO_2/N_2)는 12배 증가하였다.
- [0130] 실시예 22의 복합중공사막과 비교하여, 2회 코팅시(실시예 23)에는 산소에 대한 이산화탄소 선택도(CO_2/O_2)는 8배, 질소에 대한 이산화탄소 선택도(CO_2/N_2)는 15배 증가하였다. 그러나 코팅횟수가 3회 이상이 되면(실시예 24), 투과도가 1 GPU이하로 급격히 감소하였다. 즉, 코팅횟수는 바람직하게 1~2회 수행되는 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [0131] 본 실험에서 확인한 코팅의 횟수는 선택도에 좋은 영향을 미치지만 반대로 투과도에도 상당한 영향을 미치기 때문에, 종래 중공사막의 성능을 개선하기 위해서는 코팅온도, 코팅시간, 농도와 같은 조건들까지 모두 만족해야만 하는 것이고, 이들 중에서 어느 하나라도 상기 범위를 벗어난다면 중공사막의 이산화탄소 선택도와 투과도를 현저히 향상시킬 수 없고, 앞서 살펴본 바와 같이 오히려 부정적인 효과만을 야기할 수 있다.
- [0132] 그러므로, 본 발명에 따르면 폴리에틸렌글리콜-폴리헥드릴 올리고머릭 실세스퀴옥산(polyethyleneglycol-POSS, PEG-POSS) 및 폴리에테르 폴리아미드 블록 공중합체(PEBAX) 3533을 포함하는 중공사막 코팅용 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 이산화탄소에 대한 투과도 및 선택성이 우수한 이산화탄소 분리막으로 응용할 수 있다.
- [0133] **실험예 6: 스케일업 복합중공사막 모듈의 분석**
- [0134] 본 발명의 복합중공사막의 경우, 실험실 규모가 아닌 대규모 모듈로도 활용이 가능함을 확인하기 위하여, 코팅 횟수만 다른 실시예 12과 실시예 23의 복합중공사막을 이용하여 각각 스케일업 복합중공사막 모듈을 제조하고,

이에 대한 기체 투과도를 평가하였다.

- [0135] 실시예 12 또는 실시예 23의 복합중공사막 120 가닥을 이용하여 각각 복합중공사막 모듈을 체결하였다. 도 1c는 기존 실험실 규모의 복합중공사막 모듈(실시예 12)을 스케일업한 복합중공사막 모듈의 사진이다. 상기 스케일업 복합중공사막 모듈(실시예 12)의 길이는 15 cm, 폭은 3 cm이고, 유효 막 면적은 452 cm^2 이다.
- [0136] 상기 모듈의 상부에 압력조절기(Pressure Regulator)를 이용하여 일정 압력(4 bar)의 기체(순도 99% N_2 , O_2 , CO_2 가스)를 주입하여 모듈 상부와 하부의 압력차로 인한 기체 투과를 유도하였다.
- [0137] 이때 상기 모듈을 투과한 기체의 유량을 버블 플로우 미터(Bubble Flow Meter)를 이용하여 측정하고 안정화 시간(> 1hour)을 고려하여 기체 분리막의 각 기체 투과도를 평가하였고, 이를 하기 도 11에 나타내었다.
- [0138] 도 11은 실시예 12의 복합중공사막 모듈과 실시예 23의 복합중공사막 모듈의 단일 기체에 대한 기체 투과도와 기체 선택도를 분석하여 나타낸 결과 그래프이다.
- [0139] 도 11에 나타난 바와 같이, 실시예 12의 복합중공사막 모듈은 이산화탄소(CO_2)에 대해 상대적으로 높은 투과도(484 GPU)를 나타내었다. 다만 선택도 면에서는 CO_2/O_2 에 대한 선택도가 5 였고, CO_2/N_2 에 대한 선택도는 8인 것으로 확인되었다.
- [0140] 이에 반해, 실시예 23의 복합중공사막 모듈은 이산화탄소(CO_2)에 대해 상대적으로 낮은 투과도(254 GPU)를 나타내었으나, CO_2/O_2 에 대한 선택도는 15였고, CO_2/N_2 에 대한 선택도는 25로 현저히 높은 것으로 확인되었다.
- [0141] 즉, 본 발명에 따른 중공사막 코팅용 조성물로 1회 이상 코팅할 경우, 중공사막의 선택도와 투과도를 현저히 상승시킬 수 있으며, 가장 바람직하게는 2회 코팅시 중공사막의 기계적 특성을 향상시키면서도, 1회 코팅보다 3배 이상 이산화탄소 선택도와 투과도를 향상시킬 수 있다.
- [0142] 본원발명에 따른 중공사막 코팅용 조성물을 처리하지 않은 PAN 중공사(PAN함량 15 중량%, NMP 81 중량%, 글리세롤 4 중량%를 포함하는 도프용액을 사용하여, air gap 10 cm 방사조건으로 제조된 중공사막 지지체)을 준비하고, 상기 중공사 120가닥으로 모듈을 체결하였으며, 이에 대하여 상기 실험과 동일하게 기체 투과도와 선택도를 분석하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

구분	Gas Permeance (GPU)		
	N_2	O_2	CO_2
중공사막 코팅용 조성물을 처리하지 않은 PAN 중공사	38,192	41,420	34,286

- [0144] 표 4에 나타난 바와 같이, 중공사막 코팅용 조성물을 처리하지 않은 PAN 중공사의 경우 기체의 선택도와 투과도에 유의한 차이가 없음을 알 수 있습니다.

[0145] **실험예 7: 스케일업 복합중공사막 모듈의 혼합 기체에 대한 성능 분석**

- [0146] 본 발명의 복합중공사막의 경우, 실험실 규모가 아닌 대규모 모듈로 활용하였을 때, 실제 혼합 기체에 적용이 가능한지 확인하기 위하여, 실시예 23의 복합중공사막을 이용하여 각각 스케일업 복합중공사막 모듈을 제조하고, 이에 대한 기체 투과도를 평가하였다.
- [0147] 실시예 23의 복합중공사막 120 가닥을 이용하여 각각 복합중공사막 모듈을 체결하였다. 상기 모듈의 상부에 압력조절기(Pressure Regulator)를 이용하여 일정 압력(4 bar)의 혼합 기체(CO_2 14%, O_2 6%, N_2 balance)를 주입하여 모듈 상부와 하부의 압력차로 인한 기체 투과를 유도하였다.
- [0148] 상기 모듈을 투과한 혼합 기체의 유량을 버블 플로우 미터(Bubble Flow Meter)를 이용하여 측정하였다. 상기 모듈을 투과하기 전과 후, 혼합 기체의 농도는 Gas chromatograph를 이용하여 성분을 측정하고 안정화 시간(> 1hour)을 고려하여 혼합 기체에 대한 투과도를 평가하였고, 이를 하기 도 12에 나타내었다.
- [0149] Stage cut은 혼합성분의 회수율과 순도 사이의 균형을 나타내는 인자로서 회수율이 높아지면 순도가 낮아지는

경향을 보인다. 즉 Stage cut은 혼합 기체 분리 시 분리 성능을 결정하는 중요한 인자로서 투과되는 혼합 기체 유량과 공급되는 혼합 기체 유량의 비율로 나타낼 수 있다. 일반적으로 Stage cut이 증가할수록 공급압력과 투과압력의 비율이 증가하므로, 순도가 높아지고 회수율이 낮아지게 된다. 본 실험에서도 Stage cut이 0.02에서 0.12로 증가할수록 투과되는 CO₂기체의 농도(즉, 순도)가 높아졌다.

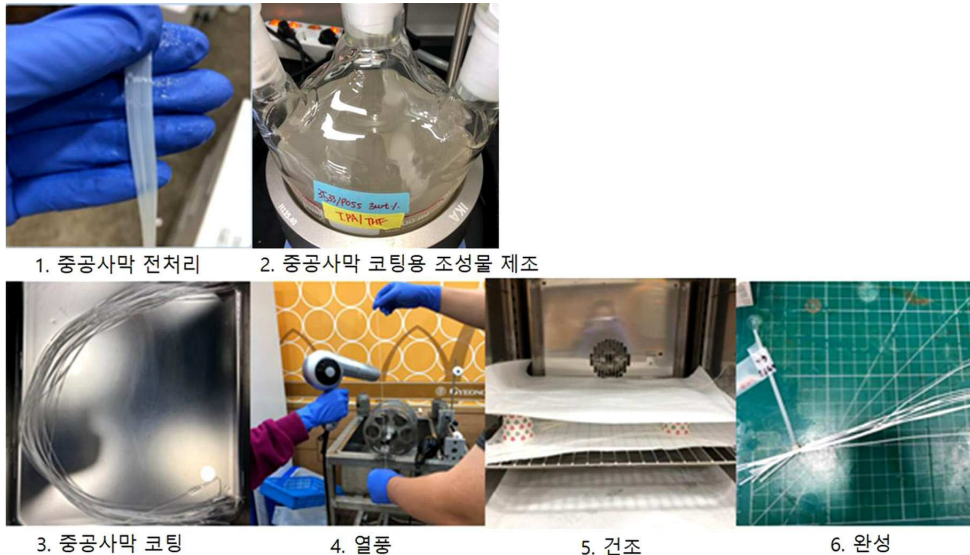
[0150] 도 12는 실시예 23의 복합중공사막 모듈의 혼합 기체에 대한 기체 투과도를 분석하여 나타낸 결과 그래프이다.

[0151] 도 12에 나타난 바와 같이, 실시예 23의 복합중공사막 모듈은 Stage cut이 증가함에 따라 CO₂와 O₂의 투과농도가 증가하였다. 투과된 혼합 기체에서의 각 농도는 CO₂ 19%, O₂ 10%, N₂ 71%인 것으로 확인되었다. 투과한 혼합 기체를 측정된 결과, 모듈을 통과시키기 전 혼합기체 조성보다 이산화탄소와 산소 기체의 투과도가 실질적으로 현저히 증가하였음을 확인하였다(CO₂ 5% 상승, O₂ 4% 상승).

[0152] 본 발명에 따른 중공사막 코팅용 조성물을 처리하지 않은 PAN 중공사(PAN함량 15 중량%, NMP 81 중량%, 글리세롤 4 중량%)를 포함하는 도프용액을 사용하여, air gap 10 cm 방사조건으로 제조된 중공사막 지지체)는 투과하기 전과 투과한 후의 혼합기체 조성에 변화가 없음을 확인하였다.

도면

도면1a



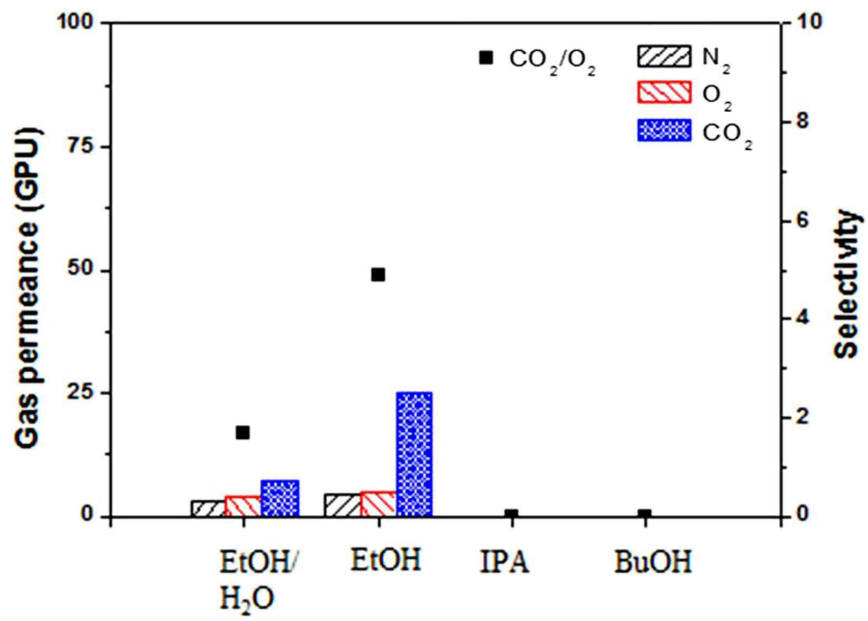
도면1b



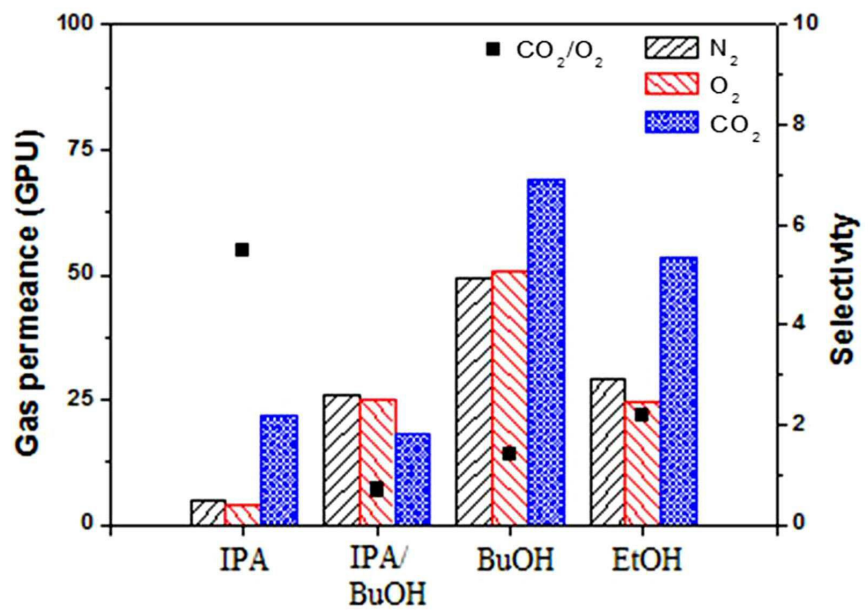
도면1c



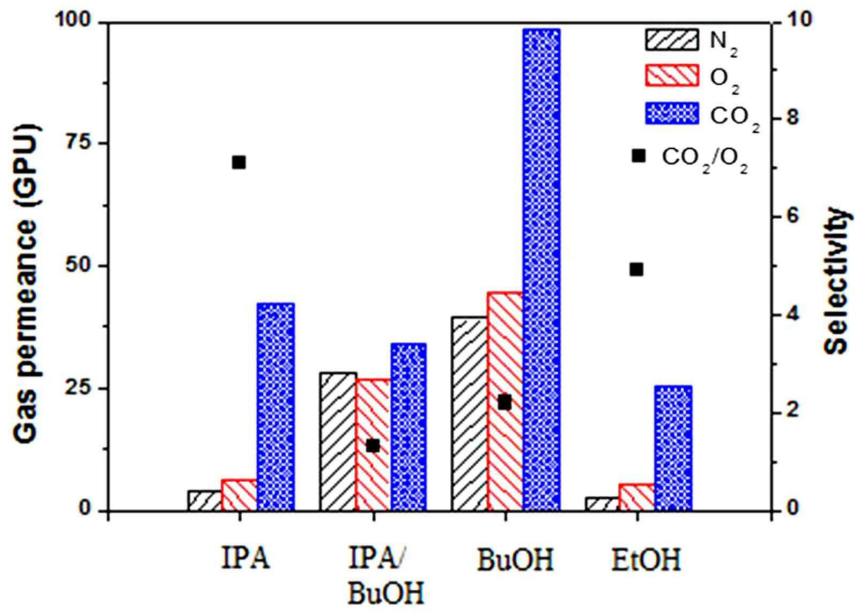
도면2



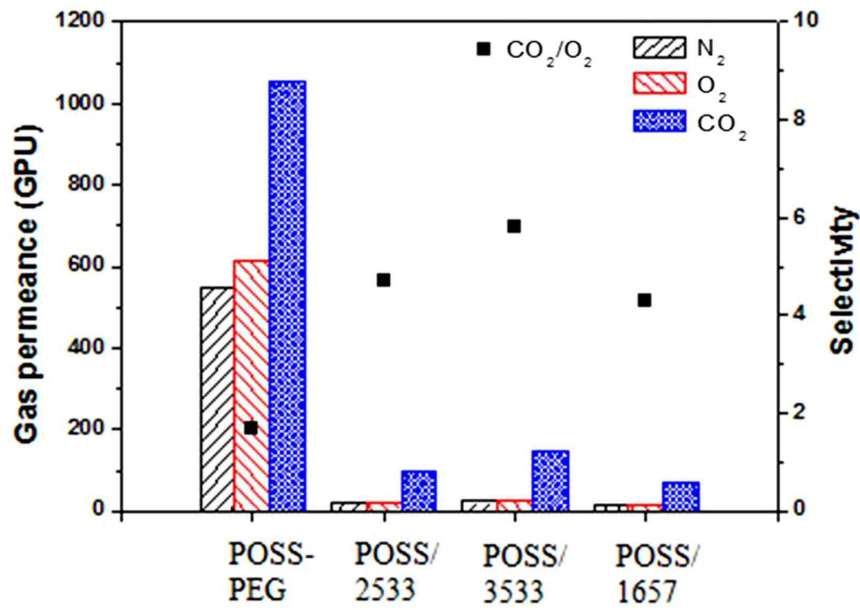
도면3



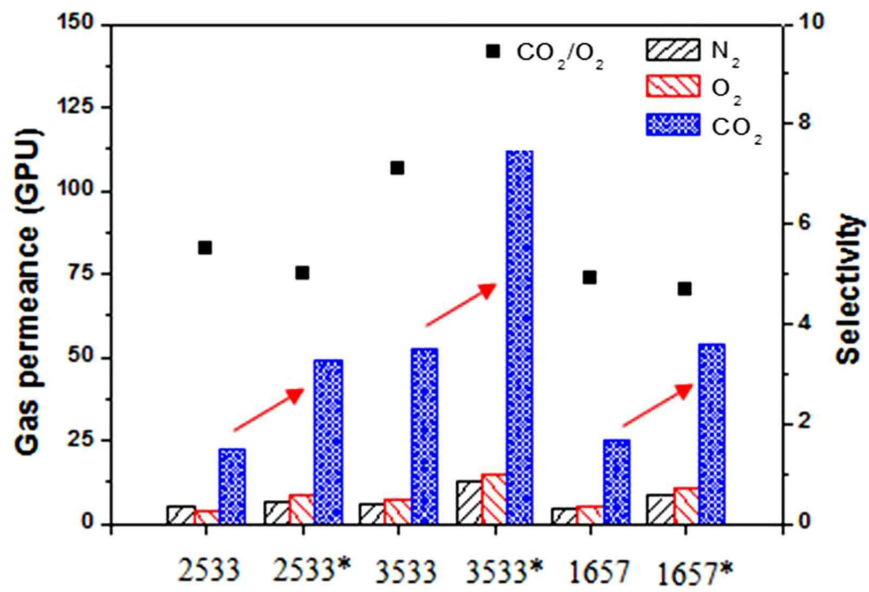
도면4



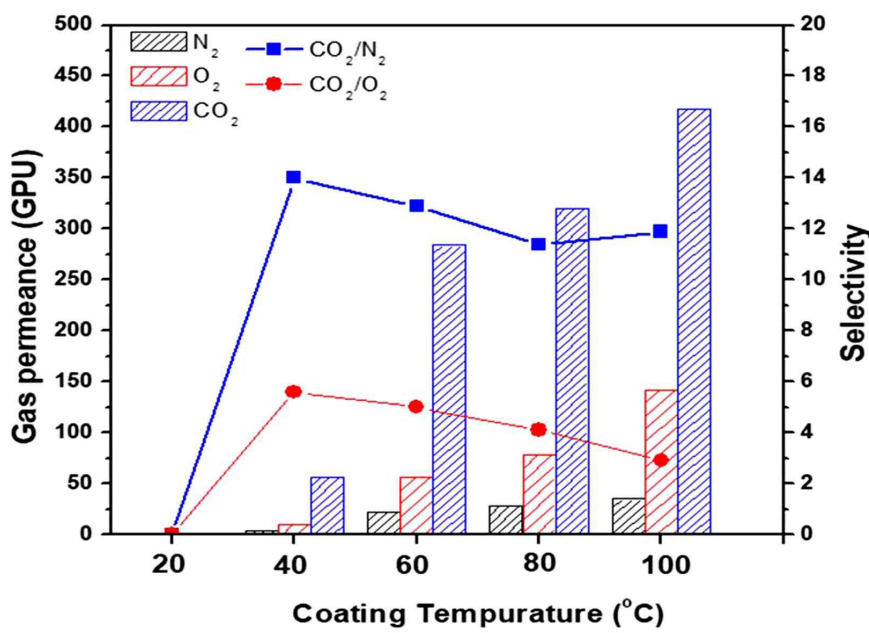
도면5



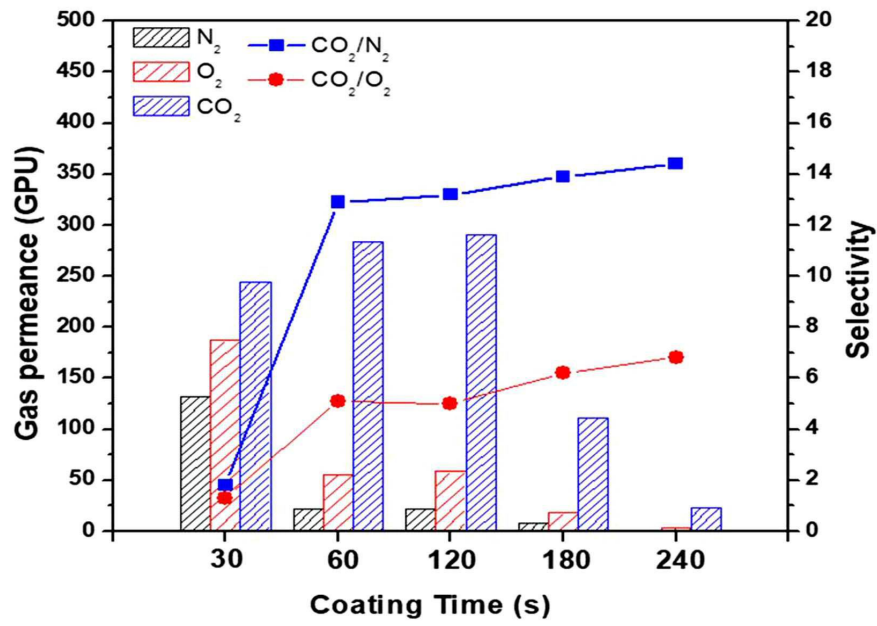
도면6



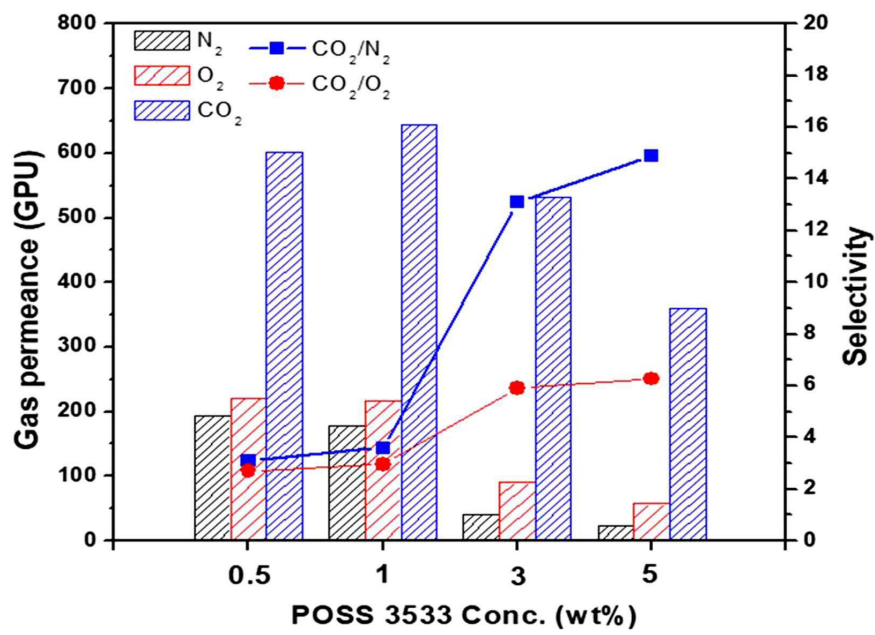
도면7



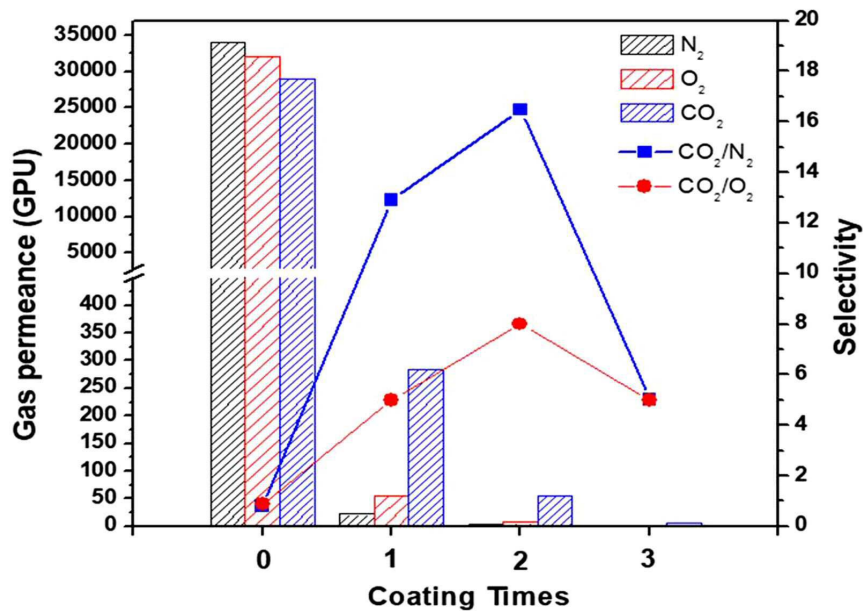
도면8



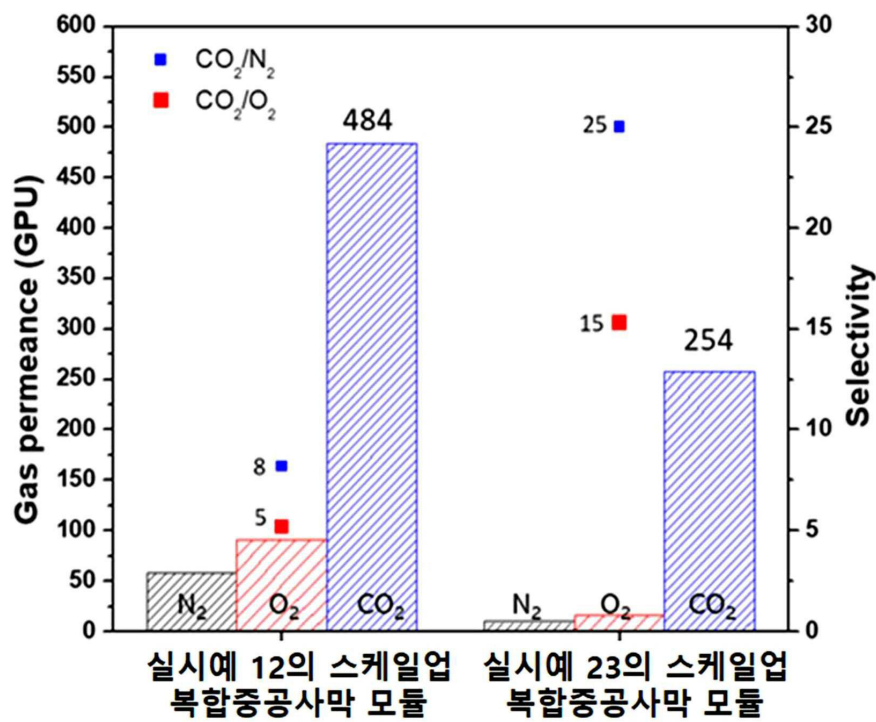
도면9



도면10



도면11



도면12

