(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0020594
(43) 공개일자 2015년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/62 (2006.01) *B01D 61/36* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7036055
(22) 출원일자(국제) 2013년04월24일
심사청구일자 2014년12월23일
(85) 번역문제출일자 2014년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/037901
(87) 국제공개번호 WO 2013/176818
국제공개일자 2013년11월28일
(30) 우선권주장
13/480,522 2012년05월25일 미국(US)

(71) 출원인
피비아이 퍼포먼스 프로덕츠 인코포레이티드
미합중국 노스캐롤라이나 28273 샬럿 서던 파인 부라바드 9800-디
(72) 발명자
왕, 얀
중국 238000 차오후 시, 안후이 성, 동탕 로드, 쉬지 신두, D 구
그룬더, 마이클
미국 노스캐롤라이나 28270 , 샬럿, 브랙켄베리 래인, 206 엔.
청, 타이-성
미국 미시건 48105 , 앤 아버, 파인 리지 코트 4323
(74) 대리인
특허법인다나

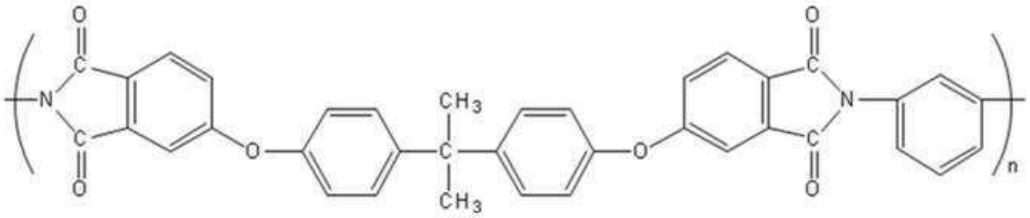
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **산 용매의 투과증발 탈수용 내산성 ＰＢＩ 막**

(57) 요 약

투과증발 막은 내산성 폴리벤지디마졸(PBI) 막일 수 있다. 내산성 PBI 막은 술폰화, 포스폰화, 가교-결합, N-치환, 및/또는 그것의 조합으로 구성된 군에서 선택된 하나의 과정에 의해 화학적으로 변형된 PBI 막일 수 있다. 상기 막은 열적으로 안정할 수 있다. 산 물질의 탈수 방법은, 산 수용액과 내산성 폴리벤지디마졸을 포함하는 막을 접촉시키는 단계; 물이 풍부한 투과 스트림을 제거하는 단계; 및 산 물질이 풍부한 농축 스트림을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 산 수용액은 아세트산일 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

내산성 폴리벤지디마졸(polybenzidimazole, PBI) 막을 포함하는 투과증발 막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 내산성 PBI 막은 술폰화(sulfonation), 포스폰화(phosphonation), 가교-결합, N-치환, 및/또는 그것의 조합으로 구성된 군에서 선택된 하나의 과정에 의해 화학적으로 변형된 PBI 막인 투과증발 막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 막은 편평막(flat membrane), 다층 편평막(multi-layer flat membrane), 중공사막, 또는 다층 중공사막인 투과증발 막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 다층 편평막은 내산성 PBI 막으로 된 한 층과, 미세기공성 지지층으로 된 다른 층을 갖는 것인 투과증발 막.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 다층 중공사막은 내산성 PBI 막으로 된 한 층과, 미세기공성 지지층으로 된 다른 층을 가지며, 상기 PBI 층은 내층이거나 외층인 투과증발 막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 막은 열적으로 안정한 것인 투과증발 막.

청구항 7

제1항의 막을 포함하는 막 접촉기(membrane contactor).

청구항 8

제1항의 막을 포함하는 탈수 시스템.

청구항 9

산 수용액과 내산성 폴리벤지디마졸을 포함하는 막을 접촉시키는 단계;

물이 풍부한 투과 스트림(permeate stream)를 제거하는 단계; 및

산 물질이 풍부한 농축 스트림(concentrate steam)를 제거하는 단계를 포함하는 산 물질의 탈수 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

막은 막 접촉기에 포함된 것인, 산 물질의 탈수 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

막은 술폰화, 포스폰화, 가교-결합, N-치환 및/또는 그것의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 과정에 의해 화학적으로 변형된 PBI 막으로 된 내산성 PBI 막인 산 물질의 탈수 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

산 수용액은 유기산을 포함하는 산 물질의 탈수 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

산 수용액은 아세트산을 포함하는 산 물질의 탈수 방법.

청구항 14

PBI 고분자 용액에서 PBI 필름을 형성하는 단계; 및

술폰화, 포스폰화, 가교-결합, N-치환, 및/또는 그것의 조합으로 구성된 군에서 선택된 하나의 과정에 의해 상기 PBI 필름을 화학적으로 변형하는 단계를 포함하는 내산성 폴리벤지미다졸 막의 제조 방법.

청구항 15

제X항에 있어서,

변형된 PBI 필름을 열적으로 안정화하는 단계를 더 포함하는 내산성 폴리벤지미다졸 막의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 막-기반 투과증발에 의한 산 용매, 예컨대 아세트산의 탈수에 사용되는 내산성 PBI 막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 투과증발(Pervaporation)은 막을 통한 부분 증발에 의하여 액체 혼합물을 분리하는 과정이다. 분리 과정은 두 단계로 나뉜다: 첫째, 막을 통해 혼합물로부터 혼합물의 한 성분을 투과시킨다(누출 성분을 투과액(permeate)이라 하고, 남아있는 혼합물을 잔류액(retentate) 또는 농축액(concentrate)이라 한다); 둘째, 투과액을 막에서 증발시킨다(*Pervaporation*, Wikipedia (3/10/2010)).

[0003] 투과증발 막의 효능은 막의 선택도(분리 계수(separation factor)로 표현됨) 및 생산성(플럭스로 표현됨)에 의해 결정될 수 있다. 플럭스는 혼합물로부터 증발시키기 위한 투과액의 주입 또는 수송 속도를 말하며, 단위 시간당 제공된 표면의 단위 면적을 가로지르는 투과액의 함량으로 표시한다. 분리 계수는 혼합물의 다른 성분(들)보다는 하나 이상의 혼합 성분을 선택적으로 제거할 수 있는 막의 능력을 말한다. 생산성과 선택도는 막-의 존적이다(*Membrane technology*,ⓒ1998-2009 Lenntech Water Treatment & Purification Holding B.V., Delft, the Netherlands (www.lenntech.com).

[0004] 미국 공개특허 제2011/0266222호는 PBI 선택적투과 중공사막을 이용한 투과증발에 의해 유기 액체(예를 들어, 에틸렌 글리콜, EG)를 탈수하는 방법을 개시하고 있다. 중공사막의 PBI 선택적투과층은 내산성으로 만들기 위해 화학적으로 변형되어 있지는 않다.

[0005] 산 용매의 탈수는 중요한 상업적 운영 부문이다. 산 용매, 아세트산은 생산량에 근거한 상위 50개 화학물질 중 하나이다. 현재, 산 용매, 예를 들어, 아세트산의 탈수는 이원 증류(binary distillation)에 의해 수행되고 있다. 그러나 아세트산과 물이 매우 비슷한 휘발성을 가지고 있어 이 분리 방법은 쉽지 않다. 그 자체로는, 여러 단계를 거쳐 보다 많은 리플럭스와 보다 큰 증류 칼럼이 요구되므로 아세트산이 95 중량% 이상의 순도에 도달하기 위해서는 더 많은 에너지가 필요하다. 증류의 이러한 단점들로 인해, 연구에서 강조하는 점은 아세트산의 투과증발 탈수이다. 더 구체적으로, 바람직한 플럭스를 제공하고, 좋은 분리 계수를 갖는 막을 개발하는데 연구 초점이 모아졌다. 투과증발적 탈수에서, 상당수의 투과증발 탈수 막은 가교-결합된 폴리비닐 알코올(PVA), 키토산 및 셀룰로스 아세테이트로 제조된다.

[0006] 따라서, 새롭고 더 나은 투과증발 막, 특히, 탈수용 투과증발 막 및 아세트산 같은 산 용매의 탈수에 대한 요구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0007] 투과증발 막은 내산성 폴리벤지디마졸(PBI) 막일 수 있다. 내산성 PBI 막은 술폰화, 포스폰화, 가교-결합, N-치환, 및/또는 그것의 조합으로 구성된 군에서 선택된 하나의 과정에 의해 화학적으로 변형된 PBI 막일 수 있다. 상기 막은 열적으로 안정할 수 있다. 산 물질의 탈수 방법은 산 수용액과 내산성 폴리벤지디마졸 막을 접촉시키는 단계; 물이 풍부한 투과 스트림을 제거하는 단계; 및 산이 풍부한 농축 스트림을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 산 수용액은 아세트산일 수 있다.

[0008] 막 분리 과정에서, 유입 스트림(influent stream)은 투과액과 농축액(또는 잔류액)으로 알려진 2개의 유출 스트림(effluent stream)으로 분리된다. 상기 투과액은 반-투과성 막을 통과하는 유입 스트림의 일 부분이나, 농축 스트림은 막을 통과하지 못한 성분들을 포함한다. 이 분리는 유입 스트림이 막과 접촉하게 되는 막 접촉기에서 수행될 수 있고, 투과액과 농축액은 접촉기에서 제거된다. 막은 편평막, 다층 편평막(예를 들어, 이중층 막), 중공사막, 다층 중공사막(예를 들어, 이중층 막), 또는 관상막(tubular membrane)일 수 있다. 다층 중공사막 및 관상막에서, 한 층은 분리에 사용되는 막이고, 다른 막은 지지막(support membrane)일 수 있다.

[0009] 본 발명의 막 분리 과정에서, 산 용매를 탈수하기 위해 내산성 폴리벤지미다졸(PBI) 막이 사용될 수 있다. 산 용매(또는 극성 양자성 용매)는 메탄올, 에탄올, n-부탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 아세트산, 포름산, 불산 및 암모니아를 포함할 것이나, 이에 제한되지는 않는다. 일 구체예에서, 산 용매는 아세트산일 수 있다.

[0010] 폴리벤지미다졸은 임의의 PBI일 수 있다. 또한, PBI는 PBI와 다른 고분자의 블렌드, PBI의 공중합체 및 그것의 조합을 말한다. 일 구체예에서, PBI 성분이 주 성분(즉, 적어도 50 중량%)이다. PBI 분자의 대표적인(비제한적인) 예시는 도 1에 기재되어 있다. 또한, PBI는 예를 들어, 4급 아민(tetraamine)(예를 들어, 방향족 및 헤테로 방향족 테트라-아미노 화합물) 및 유리 디카르복실산, 디카르복실산의 알킬 및/또는 방향족 에스테르, 방향족

또는 헤테로사이클릭 디카르복실산의 알킬 및/또는 방향족 에스테르, 및/또는 방향족 또는 헤테로사이클릭 디카르복실산의 알킬 및/또는 방향족 무수물로 구성된 군에서 선택되는 제2 단량체(second monomer)의 용융 중합(melt polymerization) 산물을 말한다. 더 구체적인 사항은 미국 특허 제26065호, 제4506068호, 제4814530호와 미국 공개특허 제2007/0151926호에서 볼 수 있고, 각각은 참조로 본 명세서에 포함되어 있다. PBI는 노스캐롤라이나 샬롯(Charlotte, NC)에 위치한 PBI Performance Products, Inc.사에서 상업적으로 이용가능하다.

[0011] 본 발명에 따른 방향족 및 헤테로방향족 테트라-아미노 화합물은 바람직하게는, 3,3',4,4'-테트라-아미노바이페닐[3,3',4,4'-tetra-aminobiphenyl], 2,3,5,6-테트라-아미노피리딘[2,3,5,6-tetra-aminopyridine], 1,2,4,5-테트라-아미노벤젠[1,2,4,5-tetra-aminobenzene], 3,3',4,4'-테트라-아미노디페닐설폰[3,3',4,4'-tetra-aminodiphenylsulfone], 3,3',4,4'-테트라-아미노디페닐 에테르[3,3',4,4'-tetra-aminodiphenyl ether], 3,3',4,4'-테트라-아미노벤조페논[3,3',4,4'-tetra-aminobenzophenone], 3,3',4,4'-테트라-아미노디페닐 메탄[3,3',4,4'-tetra-aminodiphenyl methane], 및 3,3',4,4'-테트라-아미노디페닐디메틸메탄[3,3',4,4'-tetra-aminodiphenyldimethylmethane], 및 그것의 염, 특히, 그들의 모노-, 디-, 트리- 및 테트라 하이드로클로라이드 유도체이다.

[0012] 본 발명에 따른 방향족 카르복실산은 디카르복실산 또는 그것의 에스테르, 또는 그것의 무수물 또는 그것의 산 염화물이다. 용어 "방향족 카르복실산"은 마찬가지로 또한 헤테로방향족 카르복실산을 포함한다. 바람직하게는, 방향족 디카르복실산은 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 5-하이드록시이소프탈산, 4-하이드록시이소프탈산, 2-하이드록시테레프탈산, 5-아미노이소프탈산, 5-N,N-디메틸아미노이소프탈산, 5-N,N-디에틸아미노이소프탈산, 2,5-디하이드록시테레프탈산, 2,6-디하이드록시이소프탈산, 4,6-디하이드록시이소프탈산, 2,3-디하이드록시프탈산, 2,4-디하이드록시프탈산, 3,4-디하이드록시프탈산, 3-플루오로프탈산, 5-플루오로이소프탈산, 3-플루오로테레프탈산, 테트라플루오로프탈산, 테트라플루오로이소프탈산, 테트라플루오로테레프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 디펜산[diphenic acid], 1,8-디하이드록시나프탈렌-3,6-디카르복실산[1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-dicarboyxlic acid], 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산[diphenyl ether-4,4'-dicarboxylic acid], 벤조페논-4,4'-디카르복실산[benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid], 디페닐설폰-4,4'-디카르복실산[diphenylsulfone-4,4'-dicarboyxlic acid], 바이페닐-4,4'-디카르복실산[biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid], 4-트리플루오로메틸프탈산, 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판[2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane], 4,4'-스틸벤디카르복실산, 4-카르복시신남산, 또는 그들의 C_1-C_{20}-알킬 에스테르 또는 C_5-C_{12}-아릴 에스테르, 또는 그들의 산 무수물 또는 그들의 산 염화물이다.

[0013] 본 발명에 따른 헤테로방향족 카르복실산은 헤테로방향족 디카르복실산 또는 그들의 에스테르 또는 그들의 무수물이다. "헤테로방향족 디카르복실산"은 질소, 산소, 황, 또는 인 원자를 고리 내에 적어도 하나 포함하는 방향족 계를 포함한다. 바람직하게는, 피리딘-2,5-디카르복실산, 피리딘-3,5-디카르복실산, 피리딘-2,6-ㄷ디카르복실산, 피리딘-2,4-디카르복실산, 4-페닐-2,5-피리딘 디카르복실산, 3,5-ㅍ피라졸 디카르복실산, 2,6-피리미딘 디카르복실산, 2,5-피라진 디카르복실산, 2,4,6-피리딘 트리카르복실산, 및 벤지미다졸-5,6-디카르복실산, 뿐만 아니라 그들의 C_1-C_{20}-알킬 에스테르 또는 C_5-C_{12}-아릴 에스테르, 또는 그들의 산 무수물 또는 그들의 산 염화물이다.

[0014] 본 발명에 따른 방향족 및 헤테로방향족 디아미노카르복실산은 바람직하게는 디아미노벤조산 및 그것의 모노- 및 디- 하이드로클로라이드 유도체이다.

[0015] 바람직하게는, 적어도 2개의 다른 방향족 카르복실산의 혼합물이 사용된다. 이 혼합물은 특히, N-헤테로방향족 디카르복실산 및 방향족 디카르복실산 또는 그들의 에스테르의 혼합물이다. 비-제한적인 예시로, 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 2,5-디하이드록시테레프탈산, 2,6-디하이드록시이소프탈산, 4,6-디하이드록시이소프탈산, 2,3-디하이드록시프탈산, 2,4-디하이드록시프탈산, 3,4-디하이드록시프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 디펜산, 1,8-디하이드록시나프탈렌-3,6-디카르복실산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산, 벤조페논-4,4'-디카르복실산, 디페닐설폰-4,4'-디카르복실산, 바이페닐-4,4'-디카르복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 피리딘-2,5-디카르복실산, 피리딘-3,5-디카르복실산, 피리딘-2,6-디카르복실산, 피리딘-2,4-디카르복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카르복실산, 3,5-피라졸디카르복실산, 2,6-피리미딘 디카르복실산, 및 2,5-피라진 디카르복실산이다. 바람직하게는, 디페닐 이소프탈레이트[diphenyl isophthalate(DPIP)] 및 그것의 에스테르이다.

[0016] 상술한대로 본 발명의 과정에 따라 제조될 수 있는 폴리벤지미다졸의 예시는 다음을 포함한다:

[0017] 폴리-2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤지미다졸[poly-2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole];

[0018] 폴리-2,2'-(바이페닐렌-2"2'")-5,5'-바이벤지미다졸[poly-2,2'-(biphenylene-2"2'")-5,5'-bibenzimidazole];

[0019] 폴리-2,2'-(바이페닐렌-4"4"')-5,5'-바이벤지미다졸[poly-2,2'-(biphenylene-4"4"')-5,5'-bibenzimidazole];

[0020] 폴리-2,2'-(1",1",3"트리메틸린다닐렌)-3"5"-p-페닐렌-5,5'-바이벤지미다졸[poly-2,2'-(1",1",3"trimethylindanylene)-3"5"-p-phenylene-5,5'-bibenzimidazole];

[0021] 2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤지미다졸/2,2-(1",1",3"-트리메틸린다닐렌)- 5",3"-(p-페닐렌)-5,5'-바이벤지미다졸 공중합체[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole/2,2-(1",1",3"-trimethylindanylene)- 5",3"-(p-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole copolymer];

[0022] 2,2'-(m-페닐렌)-5,5-바이벤지미다졸-2,2'-바이페닐렌-2",2"'-5,5'-바이벤지미다졸 공중합체[2,2'-(m-phenylene)-5,5-bibenzimidazole-2,2'-biphenylene-2",2"'-5,5'-bibenzimidazole copolymer];

[0023] 폴리-2,2'-(푸릴렌-2",5")-5,5'-바이벤지미다졸[poly-2,2'-(furylene-2",5")-5,5'-bibenzimidazole];

[0024] 폴리-2,2'-(나프탈렌-1",6")-5,5'-바이벤지미다졸[poly-2,2'-(naphthalene-1",6")-5,5'-bibenzimidazole];

[0025] 폴리-2,2'-(나프탈렌-2",6")-5,5'-바이벤지미다졸[(poly-2,2'-(naphthalene-2",6")-5,5'-bibenzimidazole];

[0026] 폴리-2,2'-아밀렌-5,5'-바이벤지미다졸[poly-2,2'-amylene-5,5'-bibenzimidazole];

[0027] 폴리-2,2'-옥타메틸렌-5,5'-바이벤지미다졸[poly-2,2'-octamethylene-5,5'-bibenzimidazole];

[0028] 폴리-2,2'-(m-페닐렌)-디이미다조벤젠[poly-2,2'-(m-phenylene)-diimidazobenzene];

[0029] 폴리-2,2'-시클로헥세닐-5,5'-바이벤지미다졸[poly-2,2'-cyclohexenyl-5,5'-bibenzimidazole];

[0030] 폴리-2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-디(벤지미다졸)에테르[poly-2,2'-(m-phenylene)-5,5'-di(benzimidazole)ether];

[0031] 폴리-2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-디(벤지미다졸)설파이드[poly-2,2'-(m-phenylene)-5,5'-di(benzimidazole)sulfide];

[0032] 폴리-2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-디(벤지미다졸)설폰[poly-2,2'-(m-phenylene)-5,5'-di(benzimidazole)sulfone];

[0033] 폴리-2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-디(벤지미다졸)메탄[poly-2,2'-(m-phenylene)-5,5'-di(benzimidazole)methane];

[0034] 폴리-2,2"-(m-페닐렌)-5,5"-디(벤지미다졸)프로판-2,2[poly-2,2"-(m-phenylene)-5,5"-di(benzimidazole)propane-2,2]; 및

[0035] 에틸렌기의 이중결합이 최종 고분자에서 온전하게 존재하는 폴리-에틸렌-1,2-2,2"-(m-페닐렌)-5,5"-디(벤지미다졸)에틸렌-1,2[poly-ethylene-1,2-2,2"-(m-phenylene)-5,5"-di(benzimidazole)ethylene-1,2].

[0036] 한 바람직한 고분자로, 3,3',4,4'-테트라아미노바이페닐과, 유일한 디카르복실 성분으로, 이소프탈산과 디페닐 이소프탈레이트 또는 디알킬 이소프탈레이트, 예컨대, 디메틸 이소프탈레이트의 혼합물; 디페닐 이소프탈레이트와 디알킬 이소프탈레이트, 예컨대, 디메틸 이소프탈레이트의 혼합물; 또는 적어도 하나의 디알킬 이소프탈레이트, 예컨대, 디메틸 이소프탈레이트의 반응에 의해 폴리-2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤지미다졸이 제조될 수 있다.

[0037] 내산성 PBI란 산에 내성이 있는 화학적으로 변형된 PBI를 말한다. 내산성 PBI는 같은 비-내산성 PBI 보다 탈수되는 산 용매를 흡수(또는 흡입)하는 내성이 더 크다. 다른 말로, PBI의 산에 대한 고유의 친화도가 감소하여 그것의 분리 효능이 증가된다. 내산성 PBI는 어느 변형 방법에 의해서도 얻을 수 있다. 그러한 변형 방법은 제한 없이, 가교-결합, N-치환, 술폰화, 포스폰화 및 그것의 조합을 포함할 수 있다. 이 변형은 표면(예를 들어, 만약 PBI가 시트, 섬유, 중공사, 또는 관의 형태일 경우)에 존재하거나, 형상화된 PBI(예를 들어, 만약 PBI가 형상화되기 전에 내산성으로 제조되는 경우) 전역에 걸쳐 있을 수 있다. 앞서 말한 각 변형에 대한 몇 가지 루트가 있을 수 있다. 예를 들어, 술폰화하기 위한 적어도 3가지 방식이 있다(즉, PBI 고분자 백본에 설페이트기를 부가하는 것). 그들은 제한 없이, i) PBI 구조의 직접적인 술폰화, ii) 설페이트기를 사용한 단량체의 화학적 그래프팅, 및 iii) 술폰화 이후 단량체 그룹의 방사선 그래프팅을 포함한다. 여기서, 본 발명은 PBI 필름의 표면이 직접적으로 술폰화되는 필름에 관하여 설명할 것이며, 본 발명이 이에 제한되지는 않는 것으로 이해되어

야 한다.

[0038] 일반적으로, PBI 필름은 어느 방식으로든 만들 수 있다. 일 구체예에서, PBI 필름은 기공 또는 미세기공이 없는 고체 필름이다. 예를 들어, 필름은 PBI 용액으로부터 주조될 수 있다. PBI 고분자를 위한 용매는, 제한 없이, DMAc, N-메틸 피롤리디논(NMP), N,N-디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸 설폭사이드(DMSO), 및 그것의 조합을 포함한다. 일 구체예에서, PBI 용액은 10-45 중량%의 PBI, 및 다른 구체예에서는 12-30 중량%의 PBI, 및 14-28 중량%의 PBI를 포함할 수 있다. 일 구체예에서, 캐스팅 용액은 가스가 제거되어 있고, 기판에 주조된 다음 캐스트 필름에서 용매를 제거하고, 용매가 제거된 캐스트 필름은 진공 건조 및 냉각된다.

[0039] 그리고 나서, 캐스트 PBI 필름은 내산성이 되도록 화학적으로 변형된다. 일 구체예에서, 필름은 술폰화될 수 있다. 필름은 일정 온도(예를 들어, 30-80℃, 40-70℃ 또는 45-55℃), 일정 시간(예를 들어, 1-4 시간, 또는 1.5-3.5 시간 또는 1.75-2.5 시간) 동안 황산(예를 들어, 20 중량%까지 또는 1-20 중량% 또는 2-15 중량%, 또는 2-10 중량% 또는 2-6 중량%의 농도)에 침지될 수 있다. 이후, 필름의 표면에서 과량의 산을 제거할 수 있다.

[0040] 선택적으로, 술폰화된 필름은 열적으로 안정화시킬 수 있다. 이 열적 안정화 동안, 술폰화된 필름은 일정 온도(예를 들어, 300-500℃, 또는 350-450℃, 또는 400-450℃)에서 일정 시간(5 분까지, 또는 0.3-4.5 분, 또는 0.5-1.5 분) 동안 가열된다.

[0041] 이후, 술폰화된 필름은 설포네이트기의 흔적을 제거할 수 있다. 이는 일정 시간(예를 들어, 1-5 시간, 또는 2-4 시간, 또는 2.5-3.5 시간) 동안 끓는 물에 술폰화된 필름을 침지시켜 달성될 수 있다. 그리고 나서, 진공 오븐에 필름을 정치시켜 임의의 흡착된 물 분자를 제거하기 위해 이 필름을 건조할 수 있다.

[0042] 접촉기는 상기 막을 수용하기 위해 사용될 수 있다. 접촉기들은 공지되어 있고, 평판형 모듈(plate-and-frame module), 관상 모듈, 중공사 모듈, 및 와건형 모듈(spiral wound module)을 포함할 수 있다. 하기 문헌에서 예시를 볼 수 있다: "Membrane technology," *Wikipedia, The Free Encyclopedia* (2012); Kesting, R. E., *Synthetic Polymeric Membranes, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, NYC, NY (1985), pages 10-14; Cheryan, M., *Ultrafiltration Handbook,* Technomic Publishing Co., Lancaster PA (1986), pages 127-168; 및 *Chemical Engineering Handbook, 5th Edition*, McGraw-Hill Book Company, NYC, NY (1973), 도 17-38, 미국 특허 제5264171호 및 제5352361호, 각각은 참조로 본 명세서에서 포함되어 있다.

[0043] 탈수 시스템은 수용성 산 용매를 탈수시키기 위해 사용된 상기 막을 포함하는 하나 이상의 상기 접촉기 또는 다른 장비를 포함할 수 있다. 예를 들어, 직렬로 또는 평행하게 또는 둘의 조합으로 배열되고, 장비(예를 들어, 펌프, 제어/측정 장비, 및 진공 펌프)와 결합된 다수의 접촉기들이 수용성 산 용매를 탈수할 목적으로 조립되어 있다.

[0044] 수용성 산 용매는 산 수용액과 내산성 폴리벤지디마졸을 포함하는 막을 접촉시키는 단계; 물이 풍부한 투과 스트림을 제거하는 단계; 및 산이 풍부한 농축 스트림을 제거하는 단계를 거쳐 탈수될 수 있다. 일 구체예에서, 투과 스트림은 진공장치에 연결되어 있다. 일 구체예에서, 산 수용액의 공급 농도(feed concentration)는 임의의 농도일 수 있다. 다른 구체예들에서, 공급 농도는 50-95 중량%, 또는 75-95 중량%, 또는 78-92 중량%일 수 있다. 일 구체예에서, 탈수 동안 작동 온도는 임의의 온도일 수 있다. 다른 구체예들에서, 온도는 20-85℃, 또는 25-75℃일 수 있다.

[0045] 도 2는 산 용매(예를 들어, 아세트산)에 대한 본 명세서에서 개시된 내산성 PBI 막과 다른 공지의 막 간의 온도별 분리 계수 및 플럭스의 비교를 보여준다.

[0046] 하기 실시예들은 산 용매, 아세트산의 투과증발 탈수를 제공하나, 본 발명이 여기에 제한되지는 않는다. 내산성 막은 다른 투과증발 과정 또는 탈수 과정에 사용될 수 있다.

[0047] 본 발명은 또한, 다음 비-제한적 예시들로 설명될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0048] 본 발명을 설명하고자 여기에 바람직한 형태를 도면으로 보여준다. 그러나, 본 발명은 제시된 이러한 정확한 장치 및 수단에 한정되지 않는 것으로 이해되어야 한다.

도 1은 대표적인 폴리벤지디마졸 분자의 도식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 아세트산을 탈수하기 위해 사용된 공지의 투과증발 막의 온도별 분리 계수 및 플럭스를 비교하는 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] <실시예>

[0050] (시약)

[0051] 폴리벤지미다졸(PBI)을 막 제조에 사용하였다. PBI 고분자 용액은 26.2 중량%의 PBI, 72.3 중량%의 디메틸아세타마이드(DMAc) 및 1.5 중량%의 리튬 클로라이드(LiCl)의 조성으로 PBI Performance Products, Inc.에서 제공받았다.

[0052] 머크사에서 구입한 분석 등급의 황산(H_2SO_4)을 탈이온화된 물과 혼합하여 다양한 농도의 술폰화 용액을 제조하였다.

[0053] (막 제조 과정)

[0054] 막 표면에 술폰화 변형을 거친 치밀 편평-시트 PBI 막을 준비하였다. 편평-시트 PBI 치밀 막은 DMAc에 녹인 15 중량%의 PBI 고분자 용액으로 주조하였다. 공급된 PBI 용액을 희석하여 DMAc/LiCl(15/84.1/0.9 중량%)의 고분자 도프(dope) 용액을 준비하였다. 희석 용액은 밤새도록 가스를 제거하고, 캐스팅 나이프를 사용하여 약 70-100 ㎛의 두께로 유리판에 캐스팅하였다. 그리고 나서, 75℃에서 15시간으로 미리 설정된 핫 플레이트에 캐스팅 막을 정치하여 용매가 서서 증발되도록 하였다. 이로부터 얻은 필름을 주의 깊게 유리판에서 떼어내고 나서, 2개의 철망 사이에 넣고, 진공 오븐에서 점차 250℃까지 승온하면서 0.6℃/분의 속도로 건조하고 24시간 동안 유지하여 남아있는 용매를 제거하고 자연스럽게 냉각시켰다. 철망은 유리판에 막이 달라붙는 것을 막고, 양쪽 면으로부터 막을 균일하게 건조하게 한다. 이 건조 단계로, 제조된 PBI 막에는 LiCl이 남아있다.

[0055] 술폰화 및 열 처리의 조합으로 PBI 막을 변형한다. 50℃에서 2시간 동안 고정 농도의 황산 수용액에서 PBI 막을 침지하였다. 이후 필터 페이터를 사용하여 건조시켜 그들의 표면에 있는 과량의 황산을 제거하였다. 그리고 나서 450℃에서 고정된 시간 동안 공기 중에서(진공 없이) 미리 설정된 퍼니스(furnace)에 PBI 막을 정치하여 열처리하였다. 이후, 샘플을 끓는 물에 3시간 동안 침지시켜 설페이트 기의 흔적을 제거하고, 2개의 철망 사이에 넣고, 바인더 프로그램어블 진공 오븐(Binder programmable vacuum oven)에서 100℃에서 건조하여 흡착된 물분자를 제거하였다. 그리고 나서, Mitutoyo micrometer를 사용하여 최종 막 두께를 측정하였고, 두께는 약 15-20㎛였다.

[0056] (투과증발 실험)

[0057] 실온에서 편평-시트 치밀 막의 성능을 시험하기 위해 정압 투과증발 셀(static pervaporation cell)을 사용하였다. 또한, 본 명세서에 포함된 Y. Wang, M. Gruender, T. S. Chung, Pervaporation dehydration of ethylene glycol through polybenzimidazole (PBI)-based membranes. 1. Membrane fabrication, *J. Membr. Sci. 363 (2010) 149-159* 를 참고할 수 있다. 유효 표면적이 15.2 cm^2인 스테인리스 스틸 투과 셀에 시험할 막을 정치하였다. 샘플 수집 전에 2시간 동안 시스템을 안정화 시켰다. 이후, 액체 질소에 침지된 콜드 트랩을 사용하여 투과 샘플을 수집하였다. 샘플의 무게를 측정하였다. HP-INNOWAX 컬럼(가교-결합된 폴리에틸렌 글리콜이 포함됨) 및 TCD 검출기가 구비된 Hewlett-Packard GC 7890 A로 3방향 주입(three parallel injections)을 통해 샘플 조성을 분석하였다. 마지막으로, 플럭스 및 조성 데이터를 평균하였다. 전체 실험 동안 공급 양을 0.5 중량% 미만으로 차이를 주어, 투과 샘플과 비교하여 공급 용액의 함량이 크기 때문에 실험 동안 일정한 것으로 간주될 수 있게 하였다. 공급 주입 속도(flow rate)는 1.38 l/min으로 유지하였다. 별도의 언급이 없는 한 작동 온도는 실온(22±2℃)으로 하였다. 투과 압력은 별도의 언급이 없는 한 진공 펌프에 의해 3 mbar 미만으로 유지되었다. 플럭스 및 분리 계수는 하기 식으로 계산하였다:

[0058] [식]

[0059] $$J=\frac{Q}{At} \quad (1)$$

[0060] $$\alpha 2/1=\frac{y2/y1}{x2/x1} \quad (2)$$

[0061] 여기서, J은 플럭스, Q는 시간 t(hour)별로 수송된 총량, A는 막의 면적(m^2), 아래첨자 1 및 2는 각각 아세트산과 물을 의미하며, y_w 및 x_w 는 각각 투과액과 공급 시 성분들의 중량분율(weight fraction)이며, HP-INNOWAX 컬럼(가교-결합된 폴리에틸렌 글리콜이 포함됨) 및 TCD 검출기가 구비된 Hewlett-Packard GC 7890 A에 의해 분석되었다.

[0062] (투과증발 실시예)

[0063] 투과증발 적용에서 본 실시예는 본 발명의 과정을 설명하는데 도움을 주고자 하는 것이다. 편평-시트 치밀 막을 통한 아세트산(AA) 탈수에 대한 모든 실시예에서 투과 플럭스는 막 두께에 의해 표준화된 g·㎛/m^2hr의 단위로 제공된다.

[0064] 실시예 1 내지 4는 AA/H_2O(50/50 중량%)의 공급 조성에 대해 황산 농도별로 술폰화된 PBI 치밀 막의 투과증발 성능을 입증하고 있다. 후속 열처리는 450℃에서 30초 동안 수행된다.

표 1

[0065] 실시예 1 내지 4

황산 농도(중량%)	투과액 (AA 중량%)	플럭스 (g/m^2hr)	분리 계수 (물/AA)
original	13.60	100	7
0	14.91	49	7
2.5	0.015	168	6631
5	0.014	138	7156
10	27.06	99	27

[0066] 니트(neat) 형태의 치밀 PBI 막의 투과증발 성능은 상당히 약한 것으로 나타났다. 분리 계수는 10 미만이고, 총 플럭스는 약 100 g/m^2hr 였다. PBI 막이 술폰화된 경우, 플럭스 및 분리 계수 둘 다 유의적으로 개선되었다.

[0067] 실시예 5 내지 10은 AA/H_2O (50/50 중량%)의 공급 조성으로 아세트산을 투과증발 탈수하는 경우, 술폰화 후 후속 열처리 시간별 효과로 투과증발 성능을 입증하고 있다. 모든 PBI 막은 열처리 전에 2.5 중량%의 황산 용액에서 2시간 동안 술폰화되었다. 술폰화 후 열처리는 술폰화된 구조를 안정화한다.

표 2

[0068] 실시예 5 내지 10

열처리 시간 (초)	투과액 (AA 중량%)	플럭스 (g/m^2hr)	분리 계수 (물/AA)
0	3.247	96	30
10	6.309	110	46
20	0.016	124	6348
30	0.015	168	6631
60	0.019	201	5341
120	1.15	114	86

[0069] 실시예 11 내지 16에서, 술폰화된 PBI 막의 정규화된 총 플럭스 및 분리 계수에 대한 공급 조성의 효과는 실온에서 투과증발 작동으로 입증된다. 모든 PBI 막은 2.5 중량%의 황산 용액에서 2시간 동안 술폰화되고 450℃에서 30초 동안 열처리 되었다.

표 3

[0070] 실시예 11 내지 16

공급 조성 (AA 중량%)	투과액 (AA 중량%)	플럭스 (g/m^2hr)	분리 계수 (물/AA)
50	0.015	168	6631
60	0.022	151	6692
70	0.027	142	8825
80	0.030	121	13,000
90	0.036	98	24,000
95	0.040	86	39,000

[0071] 80 및 90 중량%의 아세트산을 공급한 경우 분리 계수는 투과액이 0.05 중량%미만의 아세트산을 포함할 때 10,000 이상의 임의의 값으로 배정하였다. 이 결과로부터, 90 중량% 까지 아세트산을 공급할 경우 아세트산 농도의 증가로 분리 계수는 일반적으로 증가하고 나서 약간 감소한다. 다른 말로, 50 내지 95 중량%의 아세트산을 포함하여 공급하는 경우 플럭스는 일반적으로 감소한다.

[0072] 실시예 17 내지 20에서, 술폰화된 PBI 막의 표준화된 총 플럭스 및 분리 계수에 대한 작동 온도의 효과는 AA/물(50/50 중량%)의 공급 조성을 사용하여 입증된다. 모든 PBI 막은 2.5 중량%의 황산 용액에서 2시간 동안 술폰화되고 450℃에서 30초 동안 열처리 되었다. 분리 계수는 작동 온도에 따라 감소하나 총 플럭스는 증가한다.

표 4

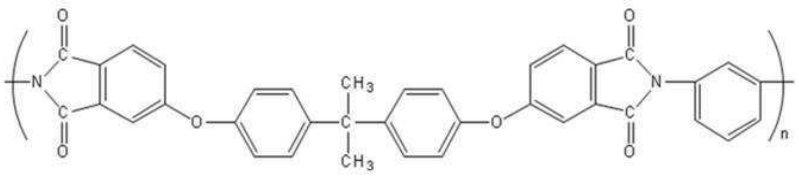
[0073] 실시예 17 내지 20

작동 온도(℃)	투과액 (AA 중량%)	플럭스 (g/m^2hr)	분리 계수 (물/AA)
25	0.0151	168	6631
40	0.0164	203	6215
60	0.0183	207	5461
80	0.0195	276	5110

[0074] 본 발명은 본 발명의 사상과 필수 특성에서 벗어나지 않는 다른 형태로 구체화될 수 있어 본 발명의 범위를 나타낼 때 앞서 말한 명세서 보다는 오히려 첨부된 청구항들을 참고하여야 한다.

도면

도면1



도면2

공급 (AA 중량%)	막	분리 계수 (물/AA)	플럭스 (g/m^2h)	T (℃)
50	SPEK-C/PVA 혼합 막	40	850	50
50	PEK-C 기판에 형성된 GA 가교-결합된 STA 충진된 SPEK-C/PVA 혼합 막	60	675	50
50	AN & HEMA이 그래프트된 PVA 막	4	550	30
50	내산성 PBI 막*	6631	168	22
50	내산성 PBI 막*	5461	207	60
70	SPEK-C 막	144	421	30
70	SPEK-C 막	56	590	50
70	AN & HEMA이 그래프트된 PVA 막	4	300	30
70	내산성 PBI 막*	8825	142	22
80	SPEK-C 막	69	310	50
80	PS 중공사막	63.5	511	70
80	다공성 PAN 지지층이 있는 PVC/PAN 복합막	182-274	560-740	80
80	치밀 PAN 지지층이 있는 PVC/PAN 이중층 막	5027	35	80
80	내산성 PBI 막*	13,000	121	22
90	4-비닐피리딘으로 변형된 폴리(4-메틸-1-펜텐) 막	807	68	25
90	AN이 그래프트된 PVA 막	14.6	90	30
90	졸-겔 방법을 사용하여 TEOS에 의해 가교-결합된 PVA-실리콘 하이브리드 막	1116	33.3	30
90	말산에 의해 가교-결합된 PVA	670	48	40
90	SPEK-C/PVA 혼합 막	59.3	492	50
90	PEK-C 기판 상에 형성된 GA 가교-결합된 STA가 충진된 SPEK-C/PVA 혼합 막	91.2	592	50
90	PAA에 의해 가교-결합된 PVA	795	5.6	30
90	m-페닐렌 디아민에 기초한 아믹산에 의해 가교-결합된 PVA 막	176	12	30
90	내산성 PBI 막*	24,000	98	22
95	내산성 PBI 막*	39,000	86	22

*: 본 발명의 막(예를 들어, 술폰화된 PBI, SPBI)