(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0004103
(43) 공개일자 2021년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0051 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0079984
(22) 출원일자 2019년07월03일
심사청구일자 2019년07월03일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최정규
서울특별시 강남구 삼성로107길 11-12, 301호 (삼성동)
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호 (한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)
홍성원
서울특별시 강남구 삼성로 649, 6동 701호 (삼성동, 상아아파트)
(74) 대리인
이처영, 장제환

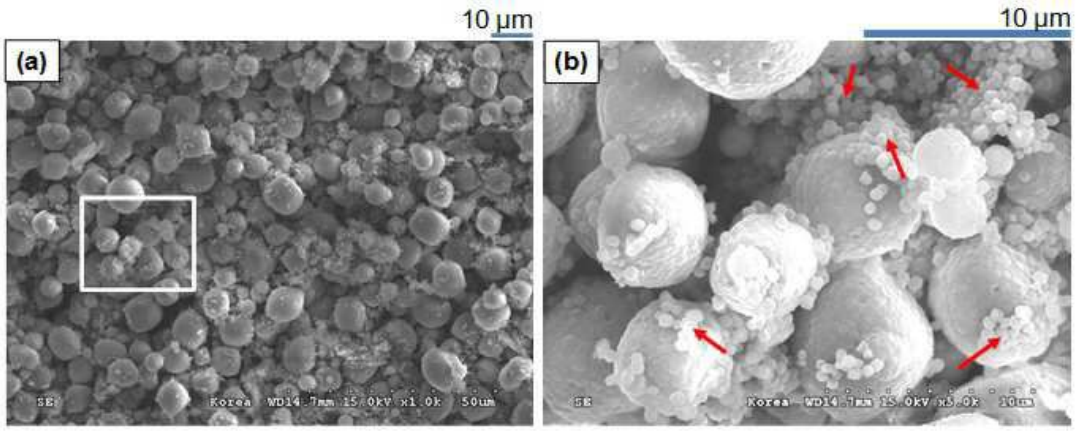
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **급속 열처리 공정을 포함한 소성조건 조절을 통한 이산화탄소 선택적인 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막**

(57) 요 약

본 발명은 급속 열처리 공정을 포함한 소성조건 조절을 통한 이산화탄소 선택적인 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막에 관한 것으로서, 제올라이트 분리막을 제조하는 데에 있어서, 급속 열처리 공정(Rapid Thermal Processing, RTP)을 적용하여 결함 크기를 줄임으로써 CO_2 투과-선택도를 증가시키고, 특히 주입가스에 수분이 존재할 경우에eh 높은 CO_2 투과-선택도 성능을 나타내는 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막 및 상기 분리막을 이용하여 이산화탄소를 포집 및 제거하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
B01D 71/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014M1A8A1049309
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 Korea CCS 2020
연구과제명 이산화탄소 선택적인 실리카 제오라이트 분리막 제조
기 여 율 50/100
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2019.02.01 ~ 2020.01.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016K1A3A1A48954031
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (국제)한-독2+2산학연공동연구사업 국가간협력기반조성
연구과제명 바이오 메탄 고질화를 위한 제올라이트 분리막 제작
기 여 율 20/100
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2018.08.01 ~ 2019.07.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016R1A5A1009592
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터지원사업 집단연구지원(R&D)
연구과제명 ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율 30/100
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 결함의 크기가 조절된 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법:

(a) 유기구조유도제와 Si 및 Al 원료를 포함하는 제올라이트 성장용 합성용액에 CHA 입자 시드층이 증착된 지지체를 첨가하고 수열합성하는 단계;

(b) 수열합성 후에 700~1200℃의 온도에서 10초~5분 동안 급속 소성하는 단계; 및

(c) 450~550℃의 온도에서 가열하는 저온소성하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 저속 소성단계는 12~40시간동안 0.2~0.5℃의 상승속도로 가열하는 저속 소성단계인 것을 특징으로 하는 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Si/Al의 몰 비율이 20 내지 1000인 것을 특징으로 하는 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 지지체는 알루미나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설폰, 폴리이미드, 실리카, 글래스 감마-알루미나, 멀라이트(mullite), 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸 및 카본으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기구조유도제는 TMAdaOH (N,N,N-trimethyl adamantylammonium hydroxide), TMAdaBr (N,N,N-trimethyl adamantylammonium bromide), TMAdaF (N,N,N-trimethyl adamantylammonium fluoride), TMAdaCl (N,N,N-trimethyl adamantylammonium chloride), TMAdaI(N,N,N-trimethyl adamantylammonium iodide), TEAOH (tetraethylammonium hydroxide), TEABr (tetraethylammonium bromide), TEAF (tetraethylammonium fluoride), TEACl (tetraethylammonium chloride), TEAI (tetraethylammonium iodide) 및 사이클로헥실아민(cyclohexylamine)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 성장용 합성용액은 TMAdaOH: SiO_2:H_2O:NaOH:$Al(OH)_3$의 몰비는 1~100: 100: 1000~20000: 1~100: 0~20의 몰비로 구성된 것을 특징으로 하는 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 결함의 크기가 조절된 CHA 제올라이트 분리막.

청구항 8

제7항의 CHA 제올라이트 분리막을 이용하여 CH_4, N_2, O_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 및 C_3H_8으로 구성된 군에서 선택되는 분자와 CO_2를 포함하는 혼합물로부터 CO_2를 분리하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 건조 조건에서는 30~200℃, 수분이 존재하는 조건에서는 30~200℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 CO_2를 분리하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 급속 열처리 공정을 포함한 소성조건 조절을 통한 이산화탄소 선택적인 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 급속 열처리 공정을 적용함으로써 분리막의 결함의 크기를 조절하여 CO_2 투과 선택도와 분리성능을 향상시키는 이산화탄소 선택적인 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 화력발전소로부터 나오는 플루가스(flue gas)에 대한 전-연소 탄소 포집은 주요한 성분인 N_2로부터 CO_2를 효과적으로 분리하는 것을 요구한다(J. A. Mason et al., Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3030-3040; J. D. Figueroa et al., J. Greenh. Gas Control 2 (2008) 9-20; P. Bollini et al., J. Mater. Chem. 21 (2011) 15100-15120). 이를 위하여, 기존의 에너지를 많이 소모하는 아민을 기초로 한 CO_2 포집(L. Zhao et al., J. Membr. Sci. 325 (2008) 284-294; T. C. Merkel et al., J. Membr. Sci. 359 (2010) 126-139; H. B. Zhai et al., Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 3006-3014)에 대한 대응책으로 분리막을 기본으로 한 CO_2 분리가 고려된다. 특히, 만약 적합하게 선택된다면, 제올라이트의 분자체 효과는 높은 CO_2/N_2 분리 성능을 보존하는데 유망하다(S. Himeno et al., Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 6989-6997; H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458-3464; E. Kim et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 5 (2017) 11246-11254). 더 나아가서, 추가적은 제습과정은 불가피하게 많은 에너지를 소모(M. T. Snider et al., Micropor. Mesopor. Mater. 192 (2014) 3-7)하는 것에 비하면, 주입 가스에 수증기가 존재하는 상황에서도 이러한 높은 성능을 유지한다는 것은 매우 바람직하다(K. Adil et al., A Benchmark Study for Evaluating Physical Adsorbents, Adv. Mater. 29 (2017) 10). 이러한 것들은 바이오가스나 천연가스의 품질 향상에 깊게 관련된 CH_4(N_2보다 큼)로부터 CO_2를 분리하는 것에 대하여서도 바로 적용이 가능하다(B. Yuan et al., Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 5474-5480; Q. Sun et al., Renew. Sust. Energ. Rev. 51 (2015) 521-532; S. R. Venna et al., J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 76; P. Nugent et al., Nature 495 (2013) 80-84).

[0004] 제올라이트 중 Chabazite (CHA)와 deca-dodecasil 3R (DDR) 유형의 제올라이트와 같은 8원자 고리(8 MR) 제올라이트(최대 기공크기는 0.43)(D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use, John Wiley & Sons, Inc., 1974)는 CO_2 (0.33 nm)와 N_2 (0.364 nm)의 매우 작은 크기차이를 분리해내는데 매우 바람직하다(N. Kosinov et al., J. Membr. Sci. 499 (2016) 65-79). 이러한 높은 유망함에도 불구하고, 제올라이트 분리막의 합성은 기본적으로 불가피하게 많은 연구자들의 상당한 노력을 요구하는 시행착오 접근 방법에

의존한다. 일반적으로 씨앗성장 및 수열합성을 통해 제올라이트 분리막이 합성된다. 다공성 지지체 위에 씨앗으로 작용하는 제올라이트 입자를 증착시킨 후, 제올라이트 합성 졸에서 수열 반응을 통하여 연속적인 분리막을 얻는다. 비록 이차 성장 방법은 신용할 수 있는 합성방법으로서 널리 쓰이지만(Y. S. Lin et al., Purif. Methods 31 (2002) 229-379; M. A. Snyder et al., Angew. Chem., Int. Ed. 46 (2007) 7560-7573), 이 결과 만들어진 제올라이트 분리막은 SEM 해상도의 외견상으로도 지속적으로 결함이 형성되고, 종종 이러한 결함에 의한 비선택적이고 약한 경로 때문에 좋지 않은 분리성능을 보인다(E. Kim et al., Angew. Chem., Int. Ed. 52 (2013) 5280-5284).

[0005] 사실, SSZ-13 (CHA 유형 제올라이트; 0.37X0.42 nm^2) 분리막은 높은 CO_2/N_2 분리성능을 보인다. 처음에는 Kalipcilar와 동료 연구자들이 ~30℃에서 최대 ~10의 CO_2/N_2 분리계수(SF)를 갖는 효과적인 CO_2/N_2 분리에 대한 SSZ-13 분리막의 가능성을 발표하였다(H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458-3464). 하지만 높은 CO_2/N_2 분리 성능을 얻기 위해서는 여러 번의 동시적인 합성이 필요한 것으로 드러났다. 이전 연구(N. Kosinov et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 2 (2014) 13083-13092)에서, α-Al_2O_3 모세관 튜브에 SSZ-13 분리막을 합성하여 뛰어난 CO_2/N_2 분리 성능을 보였다. 더 바람직하게, 물이 존재할 경우 CO_2 투과능 감소를 희생하면서 CO_2/N_2의 SF를 증가시키는 것을 유도하였다. CHA 제올라이트는 배가스에서 배출되는 CO_2/N_2 및 바이오가스 고질화(CO_2/CH_4)에 적용 가능한데, 배가스 또는 바이오가스에는 항상 10 vol%의 수분이 포함되어 있어 분리 공정 시 추가적인 수분 제거가 필요하다. 수분 제거시 분리 공정에 추가적인 에너지 및 비용이 요구되므로, 피드(feed) 내 수분을 제거하지 않고도 분리막의 분리 성능이 유지되는 분리막 개발이 필요하다. 최근에는, 불소 매질에서 이차 성장을 하는 것이 명백하게 제올라이트 구조에 존재하는 본질적인 결함을 줄임으로써 CHA 유형 제올라이트 분리막에서 높은 성능을 얻는데 효과적인 것을 보였다(K. Kida et al., Purif. Technol. 197 (2018) 116-121; L. Yu et. al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 6 (2018) 6847-6853). 특히, 상용적인 SDA인 N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide (TMAdaOH)에 불산(HF)을 조합하여 합성한 TMAdaF가 건조한 조건에서 CO_2 분자의 높은 투과량(~1X10^{-6} mol · sec^{-1} · m^{-2} · Pa^{-1})를 갖는 좋은 CO_2-투과-선택적인 CHA 분리막의 합성의 열쇠이다. CHA 분리막은 비록 소수성이라 가정하더라도, 건조조건에서의 주입 가스와 비교되게 수증기가 포함된 주입가스에 대해 보통 정도인 CO_2/CH_4 SF (~10-20)를 보인다(L. Yu et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 6 (2018) 6847-6853). 규토질의 SSZ-13 분리막은 H_2O 증기가 흡착하는 것이 밖과 안의 표면에 따라 확연하지 않기 때문에 여전히 가습조건에서의 주입 가스에 대해서 높은 CO_2/N_2 분리 성능을 유지하는데 바람직하다.

[0006] 비록 동시 성장보다 더 믿을 수 있지만, 이차 성장은 특히 씨앗층의 높은 피복률 혹은 씨앗 입자의 충분한 내부 성장을 위한 적절한 수열 성장에 의한 최적화가 필요하다. 중요하게도, 비록 합성 직후의 분리막은 내부 성장이 잘된 것 같지만, 소성과 같은 불가피한 열적 행동에 의해 자주 본래의 지속성을 보존하는데 실패한다(R. Bedard et al., Annual Reviews: Palo Alto, 2018; Vol. 48, pp 83-110). 그래서 이러한 것은 이차 성장을 기본으로 한 분리막 형성의 성공율을 낮춘다. 제올라이트 분리막의 분리 성능은 결함의 구조에 강하게 의존하고, 그러한 이유로 합성 직후의 제올라이트 분리막의 소성을 어떻게 하는 지와 관련된다는 것을 고려할 수 있다. 결함구조 최적화로서, 종래의 느리게 소성하는 것과 달리, 급속 열처리 공정(RTP)은 MFI 유형의 제올라이트 분리막에 있는 결함을 줄이는 것이 입증되어 있다(J. Choi et al., Science 325 (2009) 590-593; T. Lee et al., J. Membr. Sci. 436 (2013) 79-89). 이에 더하여, RTP를 통한 짧은 시간의 처리는 또 다른 장점이 있다(M. C. Schillo et al., J. Membr. Sci. 362 (2010) 127-133; D. K. Wang et al., J. Membr. Sci. 456 (2014) 192-201). 느린 소성을 하기 전(J. Choi et al., Science 325 (2009) 590-593)에나 느린 소성을 대신하여(W. C. Yoo et al., Angew. Chem., Int. Ed. 49 (2010) 8699-8703) 간단한 RTP를 하는 것은 다른 MFI 유형 제올라이트 분리막의 극소 결함 구조를 재현성 있게 제공한다. 실제로, 제올라이트 분리막에 있는 낮은 정도의 결함(대략 ~0.1-1%)은 원하는 분자의 최종 투과량에 상당한 기여를 할 수 있다(S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358; D. Korelskiy et al., Materials for Energy and Sustainability 5 (2017) 7295-7299; S. Karimi et al., J. Membr. Sci. 489 (2015) 270-274). 이는 최적 성능에 대한 결함의 양적인 영향을 이해하는 것의 중요성을 뒷받침하고, 결함 정도를 줄이고 조절하는데 고려할 만한 신용할 수 있는 방법이라는 것을 보장한다(M. Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 3946-3960). 비록 최근 연구에 따르면(M. Lee et al.,

ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 3946-3960), RTP 처리된 SAPO-34 분리막은 향상된 CO_2 투과-선택도를 보였지만, 수증기가 포함된 주입가스에 대한 높은 성능을 유지하기 위해서는 연구가 더 필요한 실정이다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 제올라이트 분리막을 제조하는 데에 있어서, 급속 열처리 공정(Rapid Thermal Processing, RTP)을 적용하여 결함 크기를 줄임으로써 CO_2 투과-선택도를 증가시키고, 특히 주입 가스에 수분이 존재할 경우에 높은 CO_2 투과-선택도 성능을 나타내는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 종래의 제올라이트 분리막에 비해 건조 및 수분 조건에서 높은 CO_2 투과-선택도를 가지는 분리막 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 분리막을 이용한 CO_2의 분리방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 유기구조유도제와 Si 및 Al 원료를 포함하는 제올라이트 성장용 합성용액에 CHA 입자 시드층이 증착된 지지체를 첨가하고 수열합성하는 단계; (b) 수열합성 후에 700~1200℃의 온도에서 10초~5분동안 급속 소성하는 단계; 및 (c) 450~550℃의 온도에서 가열하는 저온소성하는 단계를 포함하는 결함의 크기가 조절된 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 CHA 제올라이트 분리막을 제공한다.

[0015] 본 발명은 또한, 상기 CHA 제올라이트 분리막을 이용하여 CH_4, N_2, O_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 및 C_3H_8으로 구성된 군에서 선택되는 분자와 CO_2를 포함하는 혼합물로부터 CO_2를 분리하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 소수성 분리막의 결함크기를 효과적으로 감소시킴으로써 기존방법으로 소성된 분리막과 비교하여 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4 혼합물에 대해서 탁월한 CO_2 투과-선택도를 가질 수 있다.

[0018] 특히, 가습조건일 때 훨씬 향상된 최대 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 SF를 가짐으로써 비록 주입가스에 수증기가 존재한다고 하더라도 본 발명에 의한 분리막은 높은 CO_2 투과-선택도를 가짐으로써 수분 조건에서도 높은 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리성능을 가진 CHA 제올라이트 분리막을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1a은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 (a) 저배율과 (b) 고배율의 SSZ-13 입자에 대한 SEM 사진이고, 도 1b는 본 발명에 따른 RTP 장비에 대한 개략적인 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) SSZ-13 씨앗층의 SEM 사진을 위에서 측정한 사진, (b) RC_L을 위에서, (c) RC_L의 횡단면을 SEM 사진으로 측정한 사진이고, (d)는 SSZ-13 씨앗 입자, SSZ-13 씨앗층, RC_L의 XRD를 실리카 CHA 제올라이트의 XRD와 함께 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) C_H, (b) C_L, (c) RC_H, (d) RC_L에 대하여 위에서 촬영된 SEM 사진

이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 C_H, C_L, RC_H 및 RC_L의 XRD를 추정된 실리카 CHA 제올라이트의 XRD와 함께 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 (a) C_H, (b) C_L, (c) RC_H 및 (d) RC_L의 횡단면 SEM 사진을 노란색 선을 따라 Si과 Al에 대해 EDX 분석한 것을 함께 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 (a) C_H와 (b) RC_L에 대한 물방울의 접촉각을 시간에 따라 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 CO_2와 N_2에 대한 투과도와 이에 대응하는 CO_2/N_2 분리계수를 (a)-(c)에서는 건조조건에서 (50:50 DRY), (b)-(d)에서는 가습조건에서 (50:50 WET) C_H와 RC_L에 대하여 각각 온도에 대한 함수로 나타내고, (e)는 RC_L의 분리 성능에 대한 장기간의 안정성 시험을 50℃에 가습조건(50:50 WET)에서 ~3일간 하였으며, (f)는 CO_2와 N_2의 투과도와 이에 대응하는 CO_2/N_2 분리 계수를 RC_L을 통해 모사된 플루가스 조건(15:85 WET)에서 측정한 것을 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 CO_2와 N_2에 대한 투과도와 이에 대응하는 CO_2/N_2 분리계수를 (a)-(c)에서는 건조조건에서 (50:50 DRY), (b)-(d)에서는 가습조건에서 (50:50 WET) C_L과 RC_H에 대하여 각각 온도에 대한 함수로 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 CO_2와 CH_4에 대한 투과도와 이에 대응하는 CO_2/CH_4 분리계수를 (a)에서는 건조조건에서 (50:50 DRY), (b)에서는 가습조건에서 (50:50 WET) C_H와 RC_L에 대하여 각각 온도에 대한 함수로 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 RC_L에 대하여 가습조건에서 (a)-(b)는 CO_2/N_2, (c)-(d)는 CO_2/CH_4 이종혼합물에 대하여 각각 장기간 안정성 투과도 결과를 나타낸 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 C_H(위의 두 행)와 RC_L(아래의 두 행)을 횡단면과 위에서 측정한 SEM 사진(1st 열)과 FCOM 사진 (2nd-4th 열)을 나타낸 도면이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 C_H(왼쪽)와 RC_L(오른쪽)에 대해 FCOM 사진을 횡단면(1st 열)과 위(2nd-4th 열)에서 촬영한 사진이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 도 11 및 도 12에서 보여준 (a1)-(a2) C_H, (b1)-(b2) RC_L의 FCOM 사진을 이미지 처리하여 재생성한 도면이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 C_H와 RC_L을 후처리하여서 결함이 적은 SSZ-13 분리막을 참조로 하여(S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358) 제올라이트 기공이 아닌 것의 porosity과 제올라이트의 부분에 대한 전체 CO_2 및 N_2의 투과량을 보여준 도면이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 FCOM을 통해 얻은 정량적인 값과 1차원의 투과 모델링을 이용하여 (a) C_H와 (b) RC_L의 결함의 크기를 예상한 도면이며, (c)와 (d)는 각각 C_H와 RC_L의 결함의 porosity와 전체 CO_2 및 N_2 투과도에서 결함을 통과하는 투과도가 차지하는 비율을 예상하는 결함 크기에 따라 나타낸 도면이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라 (a)는 CO_2/N_2 분리 계수 대 CO_2 투과도를, (b)는 CO_2/CH_4 분리 계수 대 CO_2 투과도를 건조조건과 가습 조건에서 문헌의 다른 제올라이트 분리막(NaY [X. H. Gu et al., Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 937-944], DDR [E. Kim et al., Materials for Energy and Sustainability 5 (2017) 11246-11254], 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD)-처리한 CHA [E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836], SSZ-13 [N. Kosinov et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 2 (2014) 13083-13092; S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358])과 함께 RC_L을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서

사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0023] 제올라이트 분리막을 제조하는 데에 있어서, 급속 열처리 공정을 적용하여 분리막의 결함 크기를 줄일 경우, 종래의 제올라이트 분리막에 비하여 CO_2 투과-선택도를 증가시키고, 특히 주입 가스에 수분이 존재할 경우에 높은 CO_2 투과-선택도 성능을 나타내는 것을 확인하였다.

[0024] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 유기구조유도제와 Si 및 Al 원료를 포함하는 제올라이트 성장용 합성용액에 CHA 입자 시드층이 증착된 지지체를 첨가하고 수열합성하는 단계; (b) 수열합성 후에 700~1200℃의 온도에서 10초~5분 동안 급속 소성하는 단계; 및 (c) 450~550℃의 온도에서 가열하는 저온소성하는 단계를 포함하는 결함의 크기가 조절된 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[0025] 본 발명에 있어서, RTP를 기초로 한 소성 공정을 통하여 결함이 있는 소수성 SSZ-13 분리막의 극소 구조를 CO_2 분리에 효과적인 기제 분리를 위한 조정자로서 적용할 수 있다.

[0026] 실제로 RTP는 기존의 느린 소성과 대조적으로 SSZ-13 분리막에 있는 결함을 줄이는데 효과적이다. 그러므로, CO_2 RTP 처리한 SSZ-13 분리막의 투과-선택능은 느리게 소성된 SSZ-13 분리막과 비교해 보았을 때 향상될 수 있다. 이러한 향상은 주입가스에 수증기가 포함되었을 때 훨씬 더 확연하게 나타난다. 더 나아가서, 형광 공초점 광학현미경(Fluorescence confocal optical microscopy) 영상을 통한 영상 분석을 CO_2 분자의 실험적인 투과량의 정량 이해를 수행하기 위하여 투과 모델로서 보충하였다. 분명하게, RTP 처리한 SSZ-13 분리막과 이와 비슷한 정도의 결함을 갖는 느리게 소성된 SSZ-13 분리막의 조합을 통해서 결함의 크기를 줄이는 것이 높은 성능을 얻기 위한 핵심이라는 것을 확인하였다.

[0027] 본 발명에 의한 결함의 크기가 조절된 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법은 다음과 같은 단계로 구성되어 있으며, 도 1b에 도시한 본 발명에 따른 RTP 장비를 이용하여 수행될 수 있다.

[0028] (a) 유기구조유도제와 Si 및 Al 원료를 포함하는 제올라이트 성장용 합성용액에 CHA 입자 시드층이 증착된 지지체를 첨가하고 수열합성하는 단계;

[0029] (b) 수열합성 후에 700~1200℃의 온도에서 10초~5분 동안 급속 소성하는 단계;

[0030] (c) 450~550℃의 온도에서 가열하는 저온소성하는 단계

[0031] 즉, 수열합성-급속 소성-저속 소성 단계를 거친다. 본 발명에 있어서, 수열합성 후에 700~1200℃, 바람직하게는 1000~1200℃의 온도에서 10초~5분, 바람직하게는 30초~5분, 더욱 바람직하게는 1분~1분30초 동안 급속 소성을 수행하는데, 상기 온도 및 시간의 범위에서 수행할 때, 결함이 감소하고 크기가 작아지는 효과가 있다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 (c) 단계의 저온소성단계는 12~40시간동안 0.2~0.5℃/min의 상승속도로 가열하는 저속 소성단계일 수 있다.

[0033] 본 발명에 있어서, 상기 Si/Al의 몰 비율이 20 내지 1000, 바람직하게는 10 내지 500, 가장 바람직하게는 20 내지 200일 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어서, 상기 지지체는 알루미나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설폰, 폴리이미드, 실리카, 글래스 감마-알루미나, 멀라이트(mullite), 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸 및 카본으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0035] 본 발명에 있어서, 유기구조유도제는 TMAdaOH (N,N,N-trimethyl adamantylammonium hydroxide), TMAdaBr (N,N,N-trimethyl adamantylammonium bromide), TMAdaF (N,N,N-trimethyl adamantylammonium fluoride), TMAdaCl (N,N,N-trimethyl adamantylammonium chloride), TMAdaI(N,N,N-trimethyl adamantylammonium iodide), TEAOH (tetraethylammonium hydroxide), TEABr (tetraethylammonium bromide), TEAF (tetraethylammonium fluoride), TEACl (tetraethylammonium chloride) 및 TEAI (tetraethylammonium iodide) 및 사이클로헥실아민(cyclohexylamine)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 제올라이트 성장용 합성용액은 TMAdaOH: SiO_2: H_2O: NaOH: $Al(OH)_3$의 몰비는 1~100: 100: 1000~20000: 1~100: 0~20의 몰비로 구성될 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서, 소수성의 SSZ-13 분리막의 결함 구조가 RTP를 사용함으로써 조절된다는 것을 확인할 수 있다. 특히, 결함 크기가 효과적으로 감소하였는데, 기존방법으로 소성된 SSZ-13 분리막과 비교하였을 때, RTP 처리한 SSZ-13 분리막은 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4 혼합물에 대해서 뚜렷한 CO_2 투과-선택도를 가졌다. 30℃에서 최대 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4의 SF는 각각 4.8과 22.2이다. 더 바람직하게, 이러한 RTP 처리된 SSZ-13 분리막은 50℃(플루가스와 바이오 가스 배출 가스의 대표적인 온도), 가습조건일 때 훨씬 향상된 최대 CO_2/N_2 (10.1), CO_2/CH_4 (43.7) SF를 갖는다. 이는 결함구조를 적합하게 조절하여 결함에 의한 분리성능 저하에 영향을 준다면, 비록 주입가스에 수증기가 존재한다고 하더라도 해당하는 SSZ-13 분리막은 높은 CO_2 투과-선택도를 얻는데 적합하다는 것을 알 수 있다.

[0039] 본 발명에서 상기 방법에 의하여 제조된 CHA 제올라이트 분리막이 배가스의 온도 및 압력에 영향을 받지 않고, 도리어 수분이 포함된 피드(feed) 조건에서는 더 높은 CO_2 분리 능력을 제공 및 유지할 수 있는 것을 확인하였다.

[0040] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조되고 상기 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 조절된 CHA 제올라이트 분리막에 관한 것이다.

[0041] 본 발명에 의한 CHA 제올라이트 분리막에서 결함의 크기가 4 nm에서 2 nm까지 감소될 수 있다.

[0042] 본 발명은 또 다른 관점에서 상기 CHA 제올라이트 분리막을 이용하여 CH_4, N_2, O_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 및 C_3H_8으로 구성된 군에서 선택되는 분자와 CO_2를 포함하는 혼합물로부터 CO_2를 분리하는 방법에 관한 것이다.

[0043] 본 발명에 있어서, 건조 조건에서는 30~200℃, 수분이 존재하는 조건에서는 30~200℃의 온도에서 수행할 수 있다.

[0044] 본 발명에 있어서, 수분을 포함한 배가스의 CO_2/N_2의 분리계수가 10~30이고, 수분을 포함한 바이오가스의 고질화의 CO_2/CH_4의 분리계수가 10~80일 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 CHA 제올라이트 분리막을 이용하는 용도에 있어서, 이산화탄소의 분리에는 이산화탄소의 분리, 포집 또는 제거 등을 모두 포함한다.

[0047] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0049] [실시예]

[0050] 제조예 1: CHA 분리막의 제조

[0051] 씨앗 결정 합성

[0052] SSZ-13 제올라이트 입자는 다음에 보고된 과정에 따라 합성되었다(H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458-3464). 특별히, N,N,N-트리메틸-1-아다만탄암모늄 하이드록사이드(N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide, 25 wt% in water, TMAdaOH, SACHEM, Inc.)에 탈이온수에 첨가하였다. 그 후, 주어진 양만큼의 소듐하이드록사이드(sodium hydroxide), 알루미늄하이드록사이드(aluminium hydroxide), 흄드 실리카(fumed silica, CAB-O-Sil® M-5, Cabot Corporation)를 용매에 추가하였다. 최종 합성 졸의 분자 구성은 100 SiO_2: 20 TMAdaOH: 5 $Al(OH)_3$: 20 NaOH: 4,400 H_2O이다. 합성 졸은 상온에서 교반기(Lab Companion, SI-300R)을 사용하여 밤새도록 혼합하였다. 이후, 합성 졸은 오토클레이브 내의 테프론 라이너(Teflon liner)로 옮겼다. 수열 반응은 160℃에서 3일동안 행해졌고, 이후 흐르는 물에 담가 놓았다. SSZ-13 입자는 원심분리후 탈이온수로 세척하는 것을 5번 반복함으로써 수득하였다. 얻어낸 SSZ-13 입자들은 승온 시간은 1℃ · min^{-1}, 공기 주입은 200 mL · min^{-1}로 ~500℃에서 12시간동안 소성하였다. 유도결합 플라즈마(ICP) 분석을 통해 SSZ-13 입자

의 Si/Al은 ~17.5인 것으로 나타났다.

[0054] 씨앗 층 형성

[0055] SSZ-13 입자를 기공이 있는 α-Al_2O_3 디스크에 딥 코팅 방법을 사용하여 접착시켰다. 현탁액은 SSZ-13 입자(~0.05 g)를 에탄올(40 L)에 넣고 ~20분 동안 초음파 처리를 통해 준비하였다. SSZ-13 입자(도 1a)의 확연한 두 종류의 크기 분배(대략, ~1 ㎛보다 작거나 ~1 ㎛보다 큼) 때문에 큰 입자가 뭉쳐서 용기의 바닥에 가라앉게 하기 위하여 현탁액을 ~5 분 동안 가만히 두었다. 씨앗 입자 접착을 위해서 표면을 매끄럽게 한 α-Al_2O_3 디스크를 ~30초 동안 수평에서 수직위치로 미끄러져 없어지도록 현탁액에 접촉시킨 후, 수직으로 ~30초 동안 건조하였다. 이 과정을 4번 반복하였다. 씨앗이 깔린 α-Al_2O_3 디스크는 승온 시간은 1℃·min^{-1}, 공기 주입은 200 mL·min^{-1}으로 450℃에서 4시간 동안 소성되었다.

[0057] SSZ-13 막 성장

[0058] 소성된 씨앗 층은 최종 분자 구성이 100 SiO_2: 5 $Al(OH)_3$: 20 NaOH: 20 TMAdaOH: 8,800 H_2O인 이차 성장을 통해 내부 성장을 하였다. 이차 성장의 합성 졸은 상기에서 설명한 과정과 같은 방법으로 준비하였다. 먼저, 준비된 졸은 소성된 SSZ-13 씨앗이 깔린 α-Al_2O_3 디스크를 씨앗 면이 밑을 보도록 기울여서 위치시킨 테프론 라이너에 부었다. 그 다음, 수열 성장은 160℃에서 3일 동안 진행되었다. 이후, 오토클레이브를 오븐에서 꺼낸 뒤 흐르는 물에 담가 놓았다.

[0060] 합성 직후의 SSZ-13 막에 대한 급속 열처리 공정

[0061] 합성 직후의 막은 SSZ-13 내에 존재하는 기공을 열기 위하여 수열처리를 하였다. SSZ-13 분리막에 존재하는 극소 구조를 조절하기 위한 노력의 방편으로, 두 분리막 모두 RTP를 한 후 기존의 느린 소성과정에 노출되었다. RTP를 위해서, 합성 직후의 분리막은 진공상태의 퀴츠 튜브에 위치시킨 후, RTP를 하기 위해 미리 열을 주었던 퍼니스(일반적으로 ~1,000℃)를 빠르게 분리막이 위치한 곳으로 옮겼다. RTP 처리한 분리막은 식히기 위하여 상온에 두었다. RTP에 대한 도식은 도 1b에 나타내었다. RTP 처리한 SSZ-13 분리막은 이후 느린 소성을 공기 주입은 (1) 200 mL·min^{-1}으로 하면서 승온은 0.5℃·min^{-1}으로 상온에서 550 °C까지 올린 다음 해당 온도에서 12시간동안 유지하거나, (2) 승온은 0.2℃·min^{-1}으로 상온에서 450℃까지 올린 다음 해당 온도에서 40시간동안 유지하였다. 이 결과 생성된 분리막은 RC_H 또는 RC_L로 명명하였다. RC는 RTP와 기존의 느린 소성을 의미하며, H와 L은 각각 550 과 450℃에서 기존의 느린 소성한 것을 의미한다. 분석에서, C_H나 C_L의 C는 기존의 느린 소성을 의미한다.

[0063] 실시예 1: SSZ-13 분리막 특성 분석

[0064] X-선 산란 패턴(X-ray diffraction (XRD) patterns)는 theta/2 theta 구성으로 XRD 3003 (SEIFERT)을 사용하여 수득하였다. 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 사진은 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, Hitachi S-4300/S-4800)을 통하여 수득하였다. Pt 코팅은 이온 스퍼터(ion sputter, Hitachi E-1030)을 사용하였다. 에너지 분산 X-선(Energy dispersive X-ray, EDX, Hitachi S-4800) 분석은 분리막의 표면부터 α-Al_2O_3 지지체의 접점까지 분리막과 SSZ-13 분리막의 두께를 따른 원소의 양에 대한 정보를 얻기 위하여 수행되었다. SSZ-13 분리막의 결함 구조를 시각화하기 위하여, 고체 레이저(solid-state laser, 555 nm 파장)을 사용하여 형광 공초점 광학현미경(fluorescence confocal optical microscopy, FCOM, Zeiss LSM-700) 분석을 하였다. 이를 위하여, 분리막 표본은 삼투압-타입 염료 접촉기(osmosis-type dye contactor)를 사용하여 플루오레세인 나트륨염(fluorescein sodium salt, $C_2OH_{10}Na_2O_5$, Sigma-Aldrich (Product No.: F6377))으로 염색되었다. 삼투압 타입 모듈(Osmosis type module)에 대한 자세한 정보는 T. Lee et al., J. Membr. Sci. 436 (2013) 79-89에서 찾을 수 있다. 개념적으로, 염색 분자의 지름은 결함 크기(1 nm보다 크거나

같음)보다 작지만 제올라이트의 기공크기(1 nm 이하) 보다 큰 ~1 nm이기 때문에(J. Choi et al., Science 325 (2009) 590-593). 선택적으로 제올라이트에 있는 결함에만 투과할 수 있다. 본 발명에서는 결함구조에 대해 집중적으로 조사하기 위하여 분리막을 12, 24, 60 시간으로 다른 기간 동안 염색하였다. 결과로 나온 FCOM 사진은 SSZ-13 분리막에 존재하는 결함 구조의 정량적 성질을 얻기 위하여 사진 처리와 1-D 투과 모델링 분석에 사용되었다.

[0065] Wicke-Kallenbach 모드는 CO_2와 N_2(또는 CH_4)의 투과율을 측정하기 위하여 적용되었다. 주입 가스와 투과 측면의 전체 압력은 1 atm으로 유지하였다. 분리막에 대한 수증기의 영향을 측정하기 위하여, 주입가스에 가습을 하였다. 특히, $CO_2/N_2/H_2O$ (혹은 $CO_2/CH_4/H_2O$)의 부분압은 각각 48.5 kPa/48.5 kPa/3 kPa이다. 전체 유속이 약 100 $mLmin^{-1}$인 CO_2/N_2 나 CO_2/CH_4가 건조조건으로 분리막에 주입되었고, 이 혼합물들이 분리막 표본에 투과되도록 하였다. 투과물들은 휩쓸고 가는 He 기체를 통하여 충전된 칼럼(6 ft X 1/8" Porapak T for CO_2/N_2 and 30 m X 0.320 mm GS-GasPro for CO_2/CH_4)과 CO_2/N_2에는 열전도도검출기(thermal conductivity detector, TCD)을, CO_2/CH_4에는 PDD (pulsed discharge ionization detector)을 사용하도록 장착된 가스 크로마토그래프 시스템(gas chromatograph system, CO_2/N_2는 YL 6100 GC 시스템을, CO_2/CH_4는 YL 6500 GC 시스템을 사용, Young Lin Instruments, 한국)으로 전달되고 유선으로 분석 되었다. 신뢰할 수 있는 분석을 위하여 CO_2/N_2에는 ~5 $mLmin^{-1}$의 CH_4을, CO_2/CH_4에는 H_2를 휩쓸고 가는 투과 기체 흐름이 GC 시스템에 도달하기 전에 추가하였다. 편의를 위하여, 건조조건과 가습조건에서 분리하는 것에 대한 분자 구성과 관련된 정보를 (x:y DRY)와 (x:y WET)으로 각각 표기하였고, x와 y는 각각 건조조건일 때를 기본으로 CO_2와 N_2 (혹은 CH_4) 의 분자 구성을 의미한다. 이에 더해서, 편의를 위하여, 30℃에서 측정한 건조조건과 가습조건에서의 CO_2 분자의 투과도와 해당하는 CO_2/N_2의 SF는 각각 DRY 나 WET CO_2 투과도, DRY 나 WET CO_2/N_2 SF로 언급하였다. 더 나아가서, RC_L의 분리성능에서 수증기의 영향을 알아보기 위하여 상대습도를 0%, ~26%, ~60%, ~100%(각각 0, 3, 7,12 kPa)로 다르게 하여 50℃에서의 투과도 측정을 진행하였다. 더 나아가서, RC_L의 장기 안정성을 확인하기 위하여 온도를 다르게 하여 ((1) 50℃에서 3일, (2) 200℃에서 2일, (3) 50℃에서 3일) 증기압이 12 kPa일 때 투과도 실험을 진행하였다.

[0067] 도 2a는 연속적인 씨앗층이 잘 형성된 것을 보여준다. 도 2d는 씨앗 층이 순수한 SSZ-13 입자에 의한 것을 확실하게 해준다. 비록 합성된 SSZ-13 입자가 확연한 두 종류의 크기 분배를 갖지만(도 1a), 연속적인 씨앗층을 이루면서 작은 입자만 선택적으로 α-Al_2O_3 다공성 디스크에 접착된 것을 확인할 수 있다. 특히, 씨앗층을 이루는 입자들의 크기는 약 0.40±0.13 ㎛(표 1)이다.

[0068] [표 1]

표본	씨앗 입자 크기 (μm)	생장된 크기 (μm)	DRY CO_2 투과도s × 10^7 (mol·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1})[d]	DRY CO_2/N_2 SF[d]	WET CO_2 투과도e × 10^7 (mol·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1})[d]	WET CO_2/N_2 SF[d]	참고문헌
SSZ-13_P	0.27[a] ± 0.11 0.59[b] ± 0.23	2.94 ± 0.28	1.86	2.3	0.82	1.2	[1]
SSZ-13_G	0.39 ± 0.16	N/A[c]	1.43	4.6	0.37	10	[2]
C_H	0.40 ± 0.13	4.89 ± 1.76	2.95	2.9	0.98	1.3	본 발명
RC_L		4.62 ± 1.15	1.65	4.8	0.53	8.3	본 발명

[0069]

[0070] 참고문헌 1. J. A. Mason et al., Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3030-3040.

[0071] 참고문헌 2. J. D. Figueroa et al., Int. J. Greenh. Gas Control 2 (2008) 9-20.

[0072] a. 가장 짧은 방향의 입자 크기로 측정.

[0073] b. 가장 긴 방향의 입자 크기로 측정.

[0074] c. 성장된 크기를 정확히 측정하기에는 성장 사진이 명확하지 않음.

[0075] d. 이 성능값은 30℃에서 동일한 양의 CO_2/N_2 이종 혼합물에 대해 구함.

[0077] 결과적으로, 씨앗층의 수열 성장은 연속적인 SSZ-13 분리막을 성공적으로 형성하게 한다(도 2b-d, 3-4). 네 종류의 다른 열처리가 같은 유형의 합성 직후의 SSZ-13 분리막에 적용되었지만, 상기의 SEM 사진들에 의하면 SEM의 해상도의 한계 때문에 각각의 표본에 대한 구분이 되지 않는다(도 2b-c and 3). 이러한 유사성은 각각의 XRD patterns (도 2d and 4)를 비교하였을 때도 또한 지지된다. 본 발명에서 고려한 분리막들 중, RC_L의 결과를 도 2b-d에 보여주었다. 도 2a에 보인 SSZ-13 씨앗층은 최종 두께가 ~3 ㎛이며 내부에 성장이 잘되었다. 해당하는 XRD 패턴인 도 2d는 다른 분리막과 유사하게 RC_L도 무작위한 배향(orientation)을 갖는 것을 지지한다(도 4). 이에 더하여, 4개의 분리막 표본에 대한 EDX 분석도 분리막 두께를 따라 비슷한 원자 구성을 갖는 것을 확인하였다(도 5). 특히, Al 원자의 함유량은 분리막의 표면에서부터 분리막과 α-Al_2O_3 디스크 사이의 경계면까지 단조롭게 증가하는 반면에 Si 원자의 함유량은 막의 두께를 따라 거의 일정하다. 이러한 추세는 Si/Al 비율이 ~20인 합성 전구체를 사용하여 제작한 SSZ-13 분리막의 화학적 개요와 일치한다(E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836). 이 SSZ-13 분리막과 본 발명자들의 이전 연구(E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836) 사이의 작은 차이점은 판 모양의 CHA 입자를 씨앗층으로써 사용하는지에 대한 여부이다.

[0078] 게다가, 위 표면에 물을 떨어뜨려서 접촉각(contact angle) 측정을 하여 C_H와 RC_L의 소수성을 조사하였다. 도 6는 비록 같은 합성 직후의 막이라고 하더라도 열 처리를 다르게 하면 별개의 분리막 특성을 갖는 것을 명확하게 밝힌다 (처음 접촉각: RC_L는 80°, C_H는 24°). 특히, RC_L은 소수성을 갖는다고 여겨질 수 있고, 본 발명자의 이전 연구(Q. Sun et al., Renew. Sust. Energ. Rev. 51 (2015) 521-532)에서 명목상 Si/Al 비율이 ~100인 합성 전구체로 합성한 SSZ-13 분리막과도 필적한다. 더 나아가서, C_H에 위에서 물방울을 떨어뜨리게 되면 2분 후에 모두 분리막에 흡수되고, 이는 C_H에 확연한 정도의 결함이 존재하는 것을 의미한다. 이와는 대조적으로, 비록 물방울이 조금씩 시간에 따라 표면에 퍼지긴 하지만, 5분이 지난 후에도 위에 존재하고 있다. 이것은 RC_L은 C_H보다 적은 양의 결함을 갖는 것을 강하게 지지한다.

[0080] 실시예 2: SSZ-13 분리막을 통한 투과특성 분석

[0081] 비슷한 분리막 성능을 갖는 4개의 분리막들에 대해 건조조건과 가습조건에서의 같은 분자수의 CO_2/N_2 이종혼합물의 분리 성능을 측정하기 위하여 실험을 진행하였다 (도 7a-d, 8). 먼저, 기존의 방법으로 소성된 두 개의 SSZ-13 분리막들(도 7a에서의 C_H, 도 8a에서의 C_L)은 최대 CO_2/N_2 SF가 30℃에서 각각 ~2.9와 ~4.4로 좋은 CO_2 투과-선택도를 보이지 않았다. 사실, 이전 연구(D. Korelskiy et alMaterials for Energy and Sustainability 3 (2015) 12500-12506)에서 Si/A; 비율이 20인 합성 전구체로 합성한 CHA 분리막의 경우 매우 나쁜 성능을 보였고, 이는 적합한 Si/Al 비율을 선택하는 것이 중요함을 나타낸다. 흥미롭게도, 두 분리막들은 가습된 주입 가스에 따른 어떠한 분리 성능 향상(C_H (도 7b)과 C_L (도 8b)의 최대 CO_2/N_2 SF는 각각 ~1.8, ~3.6)도 보이지 않았다. 이러한 최대 CO_2/N_2 SF는 C_H와 C_L 모두 ~75℃에서 확인되고, 명백하게 이는 복잡한 경로 안에서 CO_2의 흡착이나 확산을 방해하는 같이 주입되는 수증기가 30℃나 50℃와 다르게 CO_2의 투과도를 조금 감소시키기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 이러한 결과는 C_H와 C_L에 있는 결함과 같은 비-제올라이트 부분이 확연한 정도이고, 소성온도를 450℃나 550℃로 간단하게 바꾸는 것은 분리 성능에서 결함에 의한 바라지 않는 영향을 줄이는 것에 어떠한 영향도 주지 않는 것을 나타낸다. CO_2 분자의 투과도는 명백하게 흡착된 물의 방해에 의해 감소한다는 것은 알 수 있다. 이와 대조적으로, N_2 분자의 투과도는 그들이 SSZ-13 분리막에 약하게 흡착되어 추가적인 물 분자의 흡착이 N2 전달을 방해하지 않기 때문에 많이 감소하지 않는다(E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836).

[0082] 이와 반대로, RTP 처리한 SSZ-13 분리막들(도 7c의 RC_L, 도 8c의 RC_H)은 건조조건에서 어느 정도의 CO_2 투과-선택도 향상을 보인다. 특히, 30℃에서 해당하는 최대 CO_2/N_2 SF는 기존 소성방법으로 각각 같은 온도에서 소성한 대응 관계에 있는 표본들(C_L에서 ~4.4 ± 1.7, C_H에서 ~2.9 ± 0.4)보다 높은 RC_L에서 ~4.8 ± 0.8이고,

RC_H에서 ~4.4 ± 0.5이다. 이는 RTP 처리한 SSZ-13 분리막의 결함 구조를 바꾸는 RTP의 이점인 역할을 나타낸다. 게다가, RTP 처리한 두 분리막 모두 가습조건에서 훨씬 향상되어 최대 CO_2/N_2 SF가 RC_L에서는 ~10.1 ± 2.0이고, RC_H에서는 ~7.9 ± 1.9 (도 7d, 8d)인 반면에, 동일한 온도에서 C_L 과 C_H의 CO_2/N_2 SF는 각각 ~3.5, ~1.6 (도 8b, 7b)이다. 흥미롭게도, 최대 CO_2/N_2 SF는 SSZ-13 30℃가 아닌 50℃에서 확인되는데, 이는 제올라이트에 대한 물분자의 흡착이 강해서 CO_2 분자가 전달되는 것을 방해하므로 30℃에서는 CO2 투과도가 급격히 감소하게 되기 때문이다. 건조조건에서 가습조건이 될 때 최대 CO_2/N_2 SF가 나오는 온도의 변화는 본 발명자들의 이전 연구(E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836)에서 SSZ-13 분리막에 의한 것과 유사하다. 이러한 점에서, 처음으로, RTP가 SSZ-13 분리막에 분리 성능을 향상시키는 용도로 적용되었다고 말할 수 있다.

[0083] 무기물질인 제올라이트의 이점 중 하나는 비교적 장기간 적용에 요구되는 견고성이 높다는 것이다(N. Kosinov et al., J. Membr. Sci. 499 (2016) 65-79; B. Zhu et al., J. Membr. Sci. 453 (2014) 126-135; H. B. Wang et al., J. Membr. Sci. 450 (2014) 425-432). 이러한 관점에서, 도 7d에서 가습된 주입 가스에 대해 가장 좋은 성능을 보였던 RC_L에 대하여 장기적으로 사용하기에 적용가능한지 타당성을 확인하기 위해 50℃에서 3일 동안 추가적인 측정을 진행하였다(도 7e). 예상대로, RC_L은 실제 적용에 대한 안전함을 지지하는 일정한 CO_2 투과-선택도를 제공한다. 이에 더하여, RC_L의 성능은 화력발전소에서 뿜어져 나오는 플루가스와 더욱 비슷한 주입 가스 (15:85 WET)에 대해서도 측정하였다(도 7f). 실제로, 도 7f에 있는 성능은 50:50 WET(도 7d)에서의 주입 가스에 대한 것과 거의 동일하다. 이러한 CO_2 분자의 부분압 변화에 대한 선형적인 반응은 SSZ-13 제올라이트에 있는 CO_2 분자의 거의 선형적인 흡착 행동의 결과일수 있다(E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836). 이에 더하여, 높은 CO_2 투과선택도를 갖는 RTP 처리한 SSZ-13 분리막의 선형적인 결과는 천연가스로부터 나오는 flue 가스(~3-4 vol% CO_2)(R. W. Baker et al., Int. J. Greenh. Gas Control 66 (2017) 35-47; R. L. Siegelman et al., Energy Environ. Sci. (2019) Advance Article, 10.1039/C9EE00505F)나 철강 및 시멘트 공업에서 뿜어져 나오는 가스(~20-40 vol% CO_2)(R. W. Baker et al., Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 15963-15970; X. Z. He, Energy Sustain. Soc. 8 (2018) 14)와 같은 다양한 산업에서의 CO_2 분리에 적용하기 적합할 것으로 기대된다.

[0084] CO_2/N_2 혼합물에 덧붙여서, RC_L이 건조조건과 가습조건에서 CH_4로부터 CO_2를 분리할 수 있는지 추가적으로 측정을 진행하였다(도 9). RC_L은 건조조건(도 7c)에서 보통의 CO_2/N_2 분리 능력(최대 CO_2/N_2 SF는 4.8)을 보이기 때문에, CO_2/CH_4에서도 보통의 분리능력(30 ℃에서 최대 CO_2/CH_4 SF는 ~19.4 ± 4.6)을 보인다. 이에 더하여, 50℃ (대표적인 바이오가스 배출 가스의 온도)에서 바람직하게 발견되는 최대 CO_2/CH_4 SF는 가습조건에서 훨씬 향상 (건조조건에서의 CO^2/CH_4 SF는 ~19.4 ± 4.5이고, 가습조건에서는 ~43.7 ± 5.1)되었다. 명백히, 더 큰 분자인 CH_4 분자의 전달은 흡착된 물 분자에 의해 더욱 방해된다.

[0085] 이에 더하여, 우리는 수증기 양을 달리하였을 때 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4의 분리에 대해 RC_L이 어떻게 반응하는지 평가하였다(도 10a, 10c). 이를 위하여, 50℃ (플루가스와 바이오 가스의 대표 온도)의 주입 가스에 존재하는 수증기압을 3 kPa에서 7 kPa을 거쳐서 12 kPa로 증가시켰다. 비록 CO_2 투과도는 두 경우 모두 수증기압이 증가함에 따라서 감소하더라도, 느리게 투과하는 요소인 N_2 나 CH_4 일 때 투과도의 감소 정도가 확연히 커서 CO_2의 투과-선택도는 수증기압이 증가함에 따라 단조롭게 증가하는 결과를 보였다. 흥미롭게도, 비록 이전 연구(M. Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 3946-3960)에서는 해당하는 N_2 투과도가 같은 정도로 감소하여서 CO_2/N_2 SF가 수증기압에 따라 변하지 않았지만, CO_2 투과도가 감소하는 경향은 소수성이 덜한 이전 연구에서의 CHA 분리막(처음 물 접촉각이 25°)과 비슷하였다. 더 나아가서, RC_L의 높은 분리 성능은 50℃에서 수증기압이 12 kPa로 포화되었을 때에도 잘 유지된다(도 10b, 10d). RC_L이 훨씬 높은 온도인 200℃에 2일 동안 노출된 후에도 기존의 CO_2 투과-선택도가 50℃에 3일을 추가하여도 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4에서 모두 유지가 된다(도 10b, 10d). 이는 무기 제올라이트 분리막이 높은 화학적 열정 안정성을 잘 보장하기 때문에 탄소 포집 처리를 위한 CHA 분리막의 견고한 적용성을 강하게 내포한다(D. Korelskiy et al., Materials for Energy and

Sustainability 3 (2015) 12500-12506).

[0087] 실시예 3: FCOM 기술을 통한 결함구조 조사

[0088] 4개의 모든 분리막 표본의 CO_2 투과-선택도와 함께, CO_2에 맞는 분리 성능의 확연한 자리에 대해 이해하기 위하여 이 표본들의 비-제올라이트의 결함구조에 대하여 추가적으로 조사하였다. 이를 위해서, 4개의 표본 중 가습조건의 CO_2/N_2 분리에서 가장 성능이 좋지 않은 C_H (도 7b)와 가장 성능이 좋은 RC_L (도 7d)에 존재하는 결함에 대해 탐구하기로 결정하였다. 도 11에서 C_H와 RC_L의 염색 기간을 12, 24, 60시간으로 달리하여서 얻은 FCOM 사진을 보여줬다. 비교를 위해, 횡단면과 위에서 측정한 SEM 사진도 함께 보였다. 먼저, 최대 CO_2/N_2 SF 가 2.9(도 7a)로 매우 좋지 않은 CO_2 투과-선택도를 보이는 C_H의 경우 도 11a2-a4에 노란색 화살표로 표시된 것과 같이 12 시간을 염색한 후 내부로 연결된 균열들이 있고, 이러한 균열들이 이미 SSZ-13 분리막과 α-Al_2O_3의 접촉면에 퍼져(도 11a2-b2)있다. 12시간을 염색한 후 발견되는 균열들은 60시간까지도 잘 유지된다. 특히, 노란색 화살표로 표시한 것처럼, 접촉면까지 퍼져 있는 균열들은 쉽게 발견된다. FCOM 사진에 추가적으로, 염색 과정에 대한 사진은 도 11에서 FCOM을 횡단면으로 측정한 사진의 내부에 있고, 이는 또한 결함에 대한 증거를 제공한다. 60시간이 될 때까지 C_H의 균열의 특징이 비슷함에도 불구하고, 염색 분자는 결함에 대해 더 접촉할 수 있고, 심지어 24시간이 지나고부터는 결함을 투과하는 것을 사진을 통해 알 수 있다.

[0089] 이와 대조적으로, RC_L은 비록 얇은 균열이 희미하게 보이긴 하지만 염색을 한지 12 시간이 지난 후에도 균열에 대한 뚜렷한 특징을 보이지 않는다(도 11c2-d2). 추가적으로 24시간까지 염색을 진행하였을 경우 균열에 대한 뚜렷한 특징을 볼 수 있다. 이 균열들은, 비록 확연하진 않지만, 도 11c3에 노란색 화살표로 표시한 것과 같이 접촉면까지 완전히 퍼져 나갈 수 있다. 결국, 60 시간 동안 염색을 할 경우 도 11a4-b4의 C_H에서 확인되는 것에 상응하는 정도로 도 11c4-d4와 같이 균열의 특징이 드러나게 된다. 그럼에도, Fig 11c4의 내부에 있는 사진을 보면 바닥에 있는 투과되는 면이 깨끗한 것을 통해 염색분자가 RC_L에 있는 결함을 투과하지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 RC_L에 존재하는 결함의 정도가 C_H 보다 상당히 적다는 것을 의미한다.

[0090] FCOM 기술은 C_H와 RC_L에 존재하는 결함 구조의 뚜렷한 차이를 구별해 낼 수 있다(도 11). 특히. 염색 기간을 달리한 역학적인 FCOM 측정은 RC_L과 C_H이 비슷한 수의 결함을 갖고 있지만, 결함의 크기는 C_H에서 RC_L보다 훨씬 큰 것을 시사한다. 여기서, RTP가 결정립 사이에 강한 결합을 형성하는데 도움을 주기 때문에 이후에 진행되는 느린 소성이 결함을 넓히지 못한다고 추측하였다. RTP 처리의 원리는 아직 완벽하게 이해되지 않았기 때문에, 여러 종류의 제올라이트에 대한 RTP처리를 적용한 예시들은 RTP 처리의 원리를 알아내는데 도움이 될 것이다. 이러한 이유로, RC_L은 최대 CO_2/N_2 SF가 4.8 (도 7c)로 C_H는 2.9(도 7a)인 것에 비해 높은 CO_2/N_2 분리 성능을 가질 수 있다. 이러한 결함 구조에 대한 차이는 가습조건에서 주입 가스에 대한 C_H와 RC_L의 CO_2/N_2 분리 성능의 상당한 차이를 나타낸다(도 7b, 7d). RC_L에 존재하는 결함은 물 분자에 의해 물리흡착에 의한 것이므로, 본질적인 SSZ-13 분리막의 역할은 복구되는 것으로 밝혀졌다[21, 31]. 사실, 물의 접촉각이 80 ℃인 RC_L의 소수성은 물 분자의 흡착에 의한 효과적인 결함 저지 때문으로 생각되는 높은 CO_2 투과-선택도를 보장하는데 바람직하다. 이와 대조적으로, C_H의 결함 크기는 CO_2 친화적인 분리 성능을 얻기 위한 방법으로는 물리흡착된 물분자를 수용하기에 너무 크다.

[0092] 실시예 4: CO_2/N_2 분리 성능에 대한 결함의 영향에 대한 정량적 이해

[0093] 도 11와 12에 나타낸 C_H와 RC_L의 FCOM 사진을 사진 처리 과정을 통해 결함의 정도를 더욱 정량화 하였다. 이는 도 7a와 7c에 보인 것과 같이 제올라이트와 결함 부분의 CO_2 분자의 최종 투과율에 대한 기여를 분리해내는데 굉장히 바람직하다. 특히, 두 유형의 분리막에 존재하는 결함 구조에 대한 정량적 특성을 추출해 내는 것을 분리막을 통한 분자 전달을 모델링 함으로써 완성하였다 S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358). 결함 구조와 관련한 특성은 표 2에 요약하였고, 결함 구조에 대한 도면은 FCOM 사진에 대한 사진 처리 과정으로부터 재구축 하였다(도 13). 이에 더하여, 도 14에 제올라이트와 결함부분의 porosity과 이들의 CO_2 분자의 최종 투과율에 대한 기여를 요약하였다. 본 발명에서는, SSZ-13의 결함 크기를 측정하는 방법을 향상시켰다. 분리막의 고유한 투과량을 예측하기 위한 노력의 일환으로 염색처리한 SSZ-13 분리막(참고문헌에서 결함이 없다고

가정된 (S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358))의 CO_2나 N_2의 투과량을 일정하게 증가시켰으며, 그리고 각각의 상황에 대해, C_H나 RC_L의 고유한 투과량과 측정한 투과량의 차이를 분석함으로써 결함의 크기를 예측하였다. 그 때에, 결함을 통한 CO_2와 N_2 둘 다의 투과도는 Knudsen 확산이라고 가정하였다. 결과적으로, C_H와 RC_L의 결함 크기에 대한 커브는 앞에서 언급한(도 15a-b) 염색 처리한 SSZ-13 분리막에 대해 증가된 CO_2나 N_2의 투과량에 대한 함수로 얻어졌다. C_H와 RC_L에 대하여, 각각의 결함 크기에 해당하는 결함의 porosity와 결함을 통과하는 CO_2나 N_2의 투과도를 계산할 수 있다(도 15c-d). C_H와 RC_L에 대한 최종적인 결함 크기는 두 개의 커브의 교차점(도 15a-b에서 검은색 박스로 표시됨)에서 정해졌고, 해당하는 결함의 기공도(porosity)와 결함을 통한 CO_2와 N_2의 투과도는 도 14에서 나타내었다. C_H와 RC_L(도 14)의 결함 구조에 대한 자세한 정보는 표 2에 요약하였다. C_H와 RC_L의 결함의 porosity과 정도는 비슷함에도, 결함 크기 (C_H는 ~3.9 nm, RC_L은 ~2.2 nm)의 차이가 최종 CO_2 투과도에 대한 다른 기여를 설명한다. 실제로, 도 7a에 의하면 매우 좋지 않은 성능을 갖는, C_H의 큰 결함 크기가 RC_L에서 바람직하지 않는 경로가 ~8%인 것과는 대조적으로 16% 정도로 많이 제공하는 것에 대한 열쇠이다(도 14). 이후에, 본 발명에서 결함 크기를 예측하기 위한 접근 방식은 결함구조를 특징화하기 위하여 사용된 permporometry 방법과 비교하고 보충할 것이다(D. Korelskiy., J. Mater. Chem. A 5 (2017) 7295-7299; S. Karimi et al., J. Membr. Sci. 489 (2015) 270-274).

[0094] 제올라이트 분리막의 구조와 성질은 합성 용액의 성분과 그들의 몰 비율(e.g., Si/Al 비율)이 결합된 함수이다. 따라서, 고성능의 제올라이트 분리막을 제작하기 위해서는 최적의 합성 조건을 찾기 위한 상당한 노력이 요구된다. RTP 방법이 성능이 좋지 않은 모든 종류의 제올라이트 분리막을 향상시키지는 못하지만, 이 방법은 결함 구조를 바꾸고, 분리막의 성능을 향상시킬 수 있는 신뢰할 수 있는 접근법 중 하나로 여겨질 수 있다.

[0095] [표 2]

FCOM 결과를 이미지 처리하여 얻은 C_H와 RC_L의 결함 구조에 관련된 상세한 정보.

[0096]

분리막 표본	합성용액의 Si/Al 비율	만곡성 (z-direction)	Area fraction[a]	염료 처리한 SSZ-13 분리막의 CO_2 및 N_2 투과량을 이용한 결함 분석						참고문헌
				결함 크기(nm)	Porosity (%)[c]	제올라이트 기공을 통한 CO_2 투과량 (mmol·m^{-2}·s^{-1})[d]	결함을 통한 CO_2 투과량 (mmol·m^{-2}·s^{-1})[d]	제올라이트 기공을 통한 N_2 투과량 (mmol·m^{-2}·s^{-1})[d]	결함을 통한 N_2 투과량 (mmol·m^{-2}·s^{-1})[d]	
SSZ-13_P	20	1.35	0.054	2.8	0.19	6.7	2.5	0.58	3.5	[1]
SSZ-13_G	100	1.10	0.069	1.8	0.15	5.9	0.8	0.48	1.1	[2]
C_H	20	1.12	0.030	3.9	0.14	12.4	2.4	1.1	4.1	본 발명
RC_L	20	1.38	0.033	2.2	0.09	7.9	0.7	0.66	1.0	본 발명

[0097] 참고문헌 1. M. Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 3946-3960.

[0098] 참고문헌 2. S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358.

[0099] a 결함의 구역부분은 FCOM사진에 있는 전체 픽셀의 수를 결함 픽셀로 나누어서 구하였다.

[0100] b 결함이 없다고 가정한 염료 처리된 SSZ-13 분리막의 CO_2와 N_2의 투과량을 같은 결함 크기가 나올 때까지 계속 증가시켰다(자세한 정보는 도 15에 언급되어있다.).

[0101] c 결함의 porosity은 결함의 크기, 구역부분, 그리고 조정계수를 곱하여서 구하였다. 조정계수는 픽셀 해상도의 역수이며, 이 연구에서는 1/80 nm^{-1} 이다.

[0102] d 제올라이트 기공과 결함을 통한 투과량은 건조 조건에서의 동일한 양의 CO_2/N_2 이종혼합물을 30℃에서 분리막 측정을 기반으로 하였다. 이는 도 7a (C_H) 와 7c (RC_L)에 주어져 있다.

[0104] 실시예 5: 문헌과의 분리 성능 비교

[0105] 마지막으로, RC_L과 문헌에 보고된 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4의 분리 성능을 비교하였다. 정당한 비교를 위하여, 도 16에서 우리는 ~40-50℃에서 건조조건과 가습조건의 주입 가스에 대해서만 제올라이트 분리막을 통한 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4의 분리 성능만을 모아서 비교하려고 했다. 먼저, 친수성의 NaY 분리막은 명백하게 NaY 제올라이트에 의한 강한 물 분자 흡착 때문에 분리막을 통한 CO_2 분자의 전달이 방해 받게 되므로 가습조건에서 매우 좋지 않은 CO_2/N_2 분리 성능을 보였다(도 16a). 이와 대조적으로, 소수성의 RC_L은 건조조건에서는 4.8에서 가습조건에서는 10.1까지 훨씬 향상된 CO_2/N_2 SF를 보인다. 특히 가습조건 하에서 다른 제올라이트 분리막에 필적할만한 성능을 보이는 것에 주목할 만하다. 이는 결함의 크기를 줄이고, 분리 성능을 향상시키는 RTP 역할의 이점을 지지한다. 이와 다르게, 해당하는 분리 성능은 C_H(도 7a-b)와 C_L(도 16a-b)에서와 같이 매우 좋지 않다.

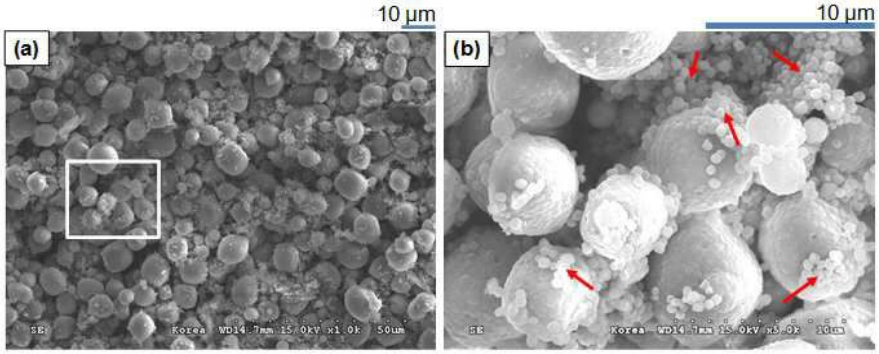
[0106] 이러한 경향은 CO_2/CH4 분리 성능에서도 또한 확인된다(도 16b). 비록 RC_L은 50℃ 건조조건에서 매우 높은 CO_2/CH_4 SF(~19.4)를 보이진 않지만, 주입가스에 물이 추가될 경우 CO_2/CH_4 SF(~43.7)는 증가하게 된다. 이는 또한 RTP의 결함크기를 줄이는 역할의 이점을 지지한다. 이러한 성능 결과들은 다른 제올라이트 분리막들과 꽤 비교할 만하다(도 16b). 이는 결함이 효과적으로 조절되거나 적어도 밀도나 크기를 줄인다면, 본 발명에서의 SSZ-13 분리막이 바람직한 소수성을 갖는 것을 나타낸다.

[0108] 소수성의 SSZ-13 분리막의 결함 구조가 RTP를 사용함으로써 조절된다는 것을 보였다. 특히, 결함 크기가 효과적으로 감소하였다. 기존방법으로 소성된 SSZ-13 분리막과 비교하였을 때, RTP 처리한 SSZ-13 분리막은 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4 혼합물에 대해서 뚜렷한 CO_2 투과-선택도를 가졌다. 30℃에서 최대 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4의 SF는 각각 4.8과 22.2이다. 더 바람직하게, 이러한 RTP 처리된 SSZ-13 분리막은 50℃(플루가스와 바이오 가스 배출 가스의 대표적인 온도), 가습조건일 때 훨씬 향상된 최대 CO_2/N_2 (10.1), CO_2/CH_4 (43.7) SF를 갖는다. 이는 결함구조를 적합하게 조절하여 결함에 의한 분리 성능 저하에 영향을 준다면, 비록 주입가스에 수증기가 존재한다고 하더라도 해당하는 SSZ-13 분리막은 높은 CO_2 투과-선택도를 얻는데 적합할 것이다.

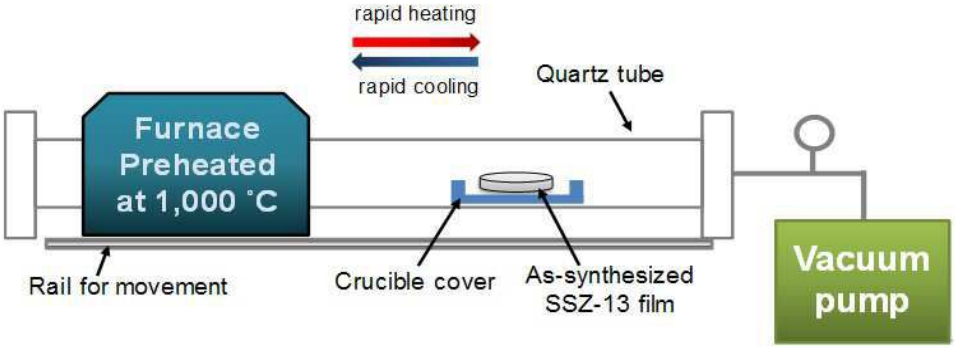
[0110] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

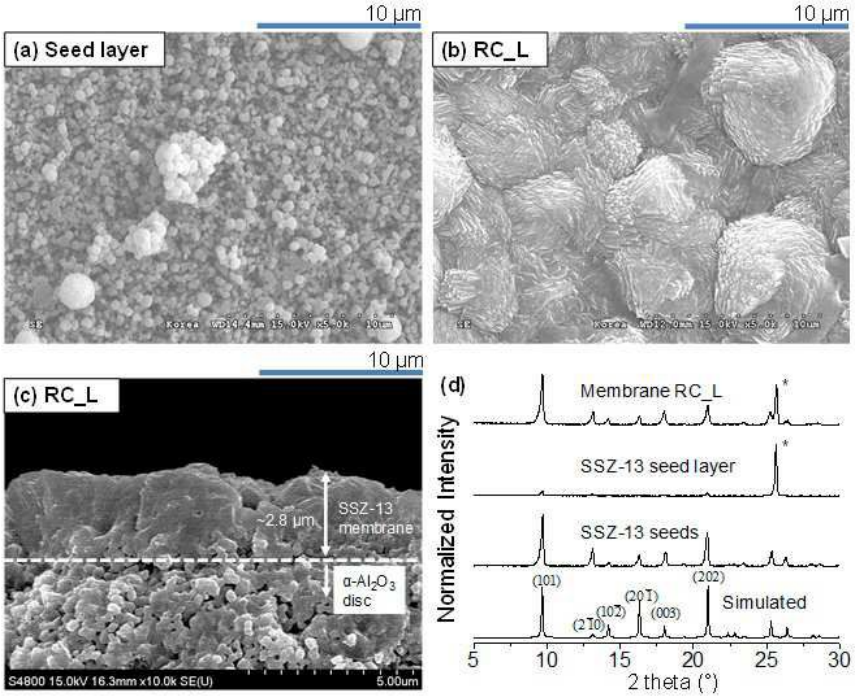
도면1a



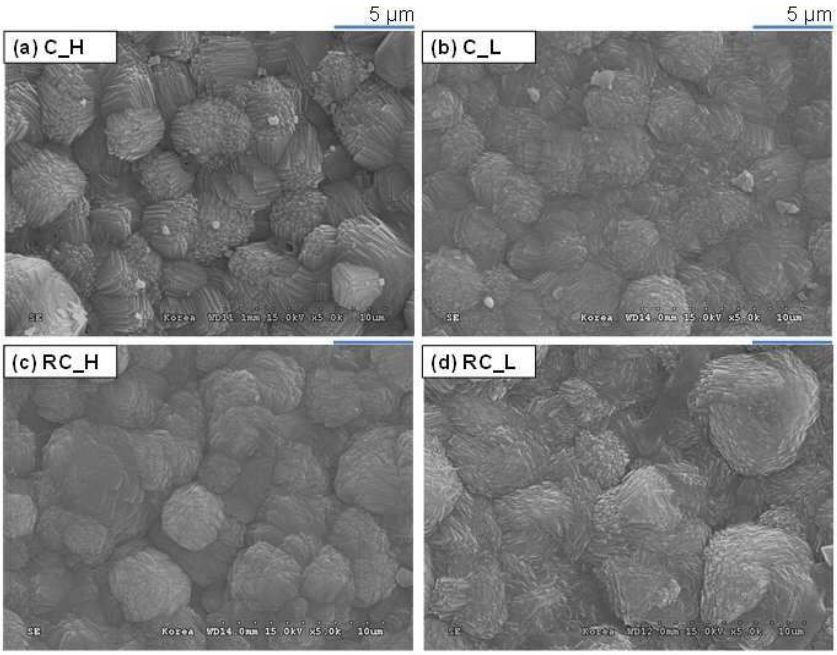
도면1b


rapid heating
rapid cooling
Quartz tube
Furnace
Preheated
at 1,000 ˚C
Rail for movement
Crucible cover
As-synthesized
SSZ-13 film
Vacuum
pump

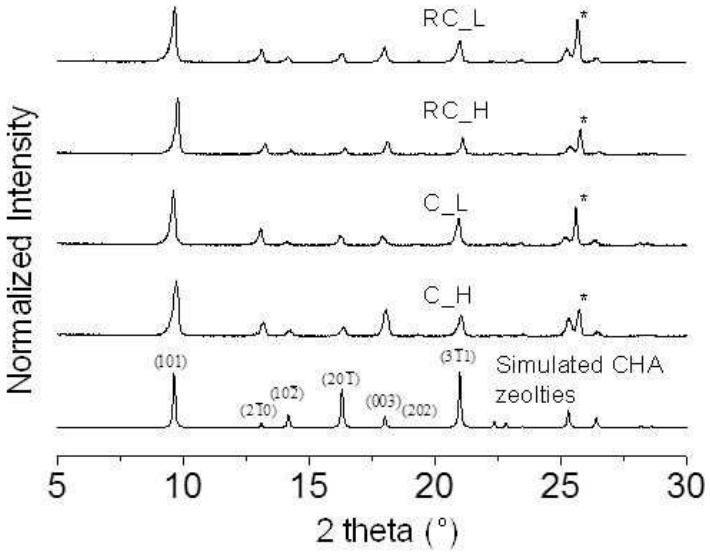
도면2


10 μm
(a) Seed layer
10 μm
(b) RC_L
10 μm
(c) RC_L
~2.8 μm
SSZ-13
membrane
α-Al2O3
disc
S4800 15.0kV 16.3mm x10.0k SE(U)
5.00um
(d)
Membrane RC_L
SSZ-13 seed layer
SSZ-13 seeds
Simulated
(101)
(210)
(102)
(201)
(003)
(202)
Normalized Intensity
5
10
15
20
25
30
2 theta (°)

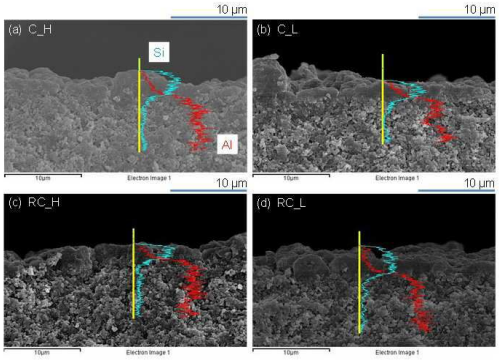
도면3


5 μm
5 μm
(a) C_H
(b) C_L
(c) RC_H
(d) RC_L

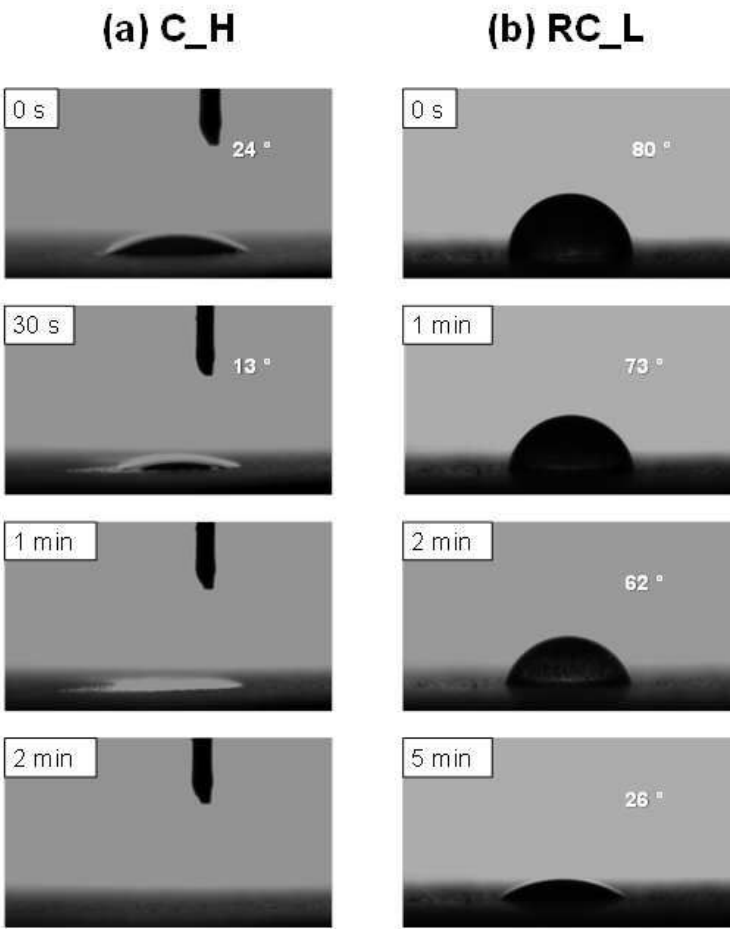
도면4


RC_L
RC_H
C_L
C_H
*
Normalized Intensity
(101)
(2$\bar{1}$0)
(10$\bar{2}$)
(20$\bar{1}$)
(003)
(202)
(3$\bar{1}$1)
Simulated CHA zeolties
5
10
15
20
25
30
2 theta (°)

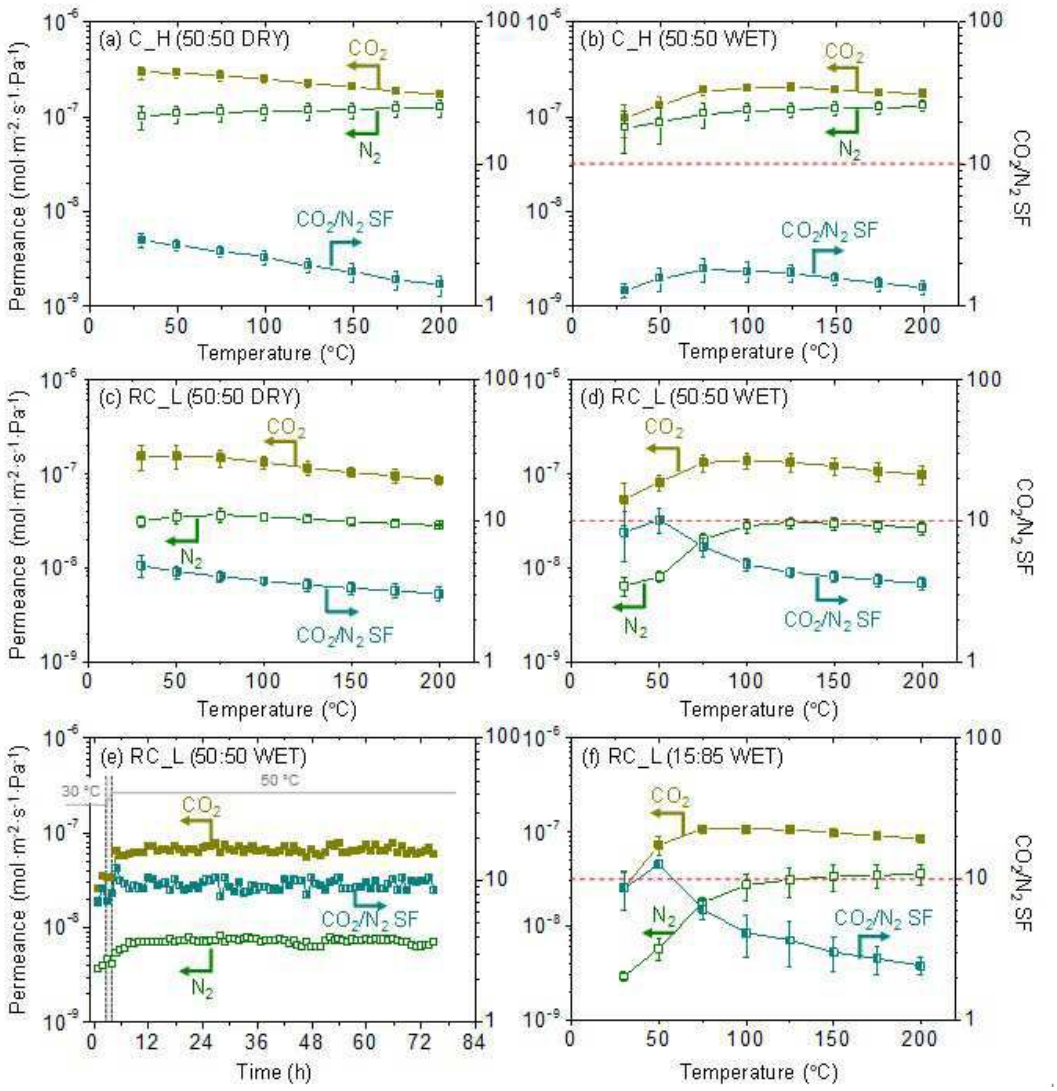
도면5


10 μm
(a) C_H
Si
Al
10 μm
(b) C_L
10 μm
(c) RC_H
10 μm
(d) RC_L

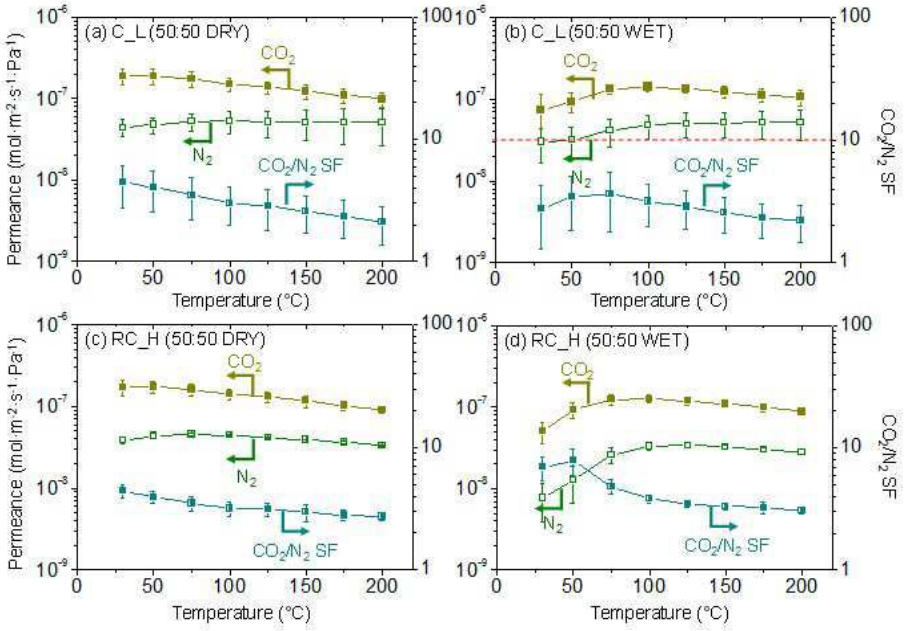
도면6


(a) C_H
(b) RC_L
0 s
24 °
0 s
80 °
30 s
13 °
1 min
73 °
1 min
2 min
62 °
2 min
5 min
26 °

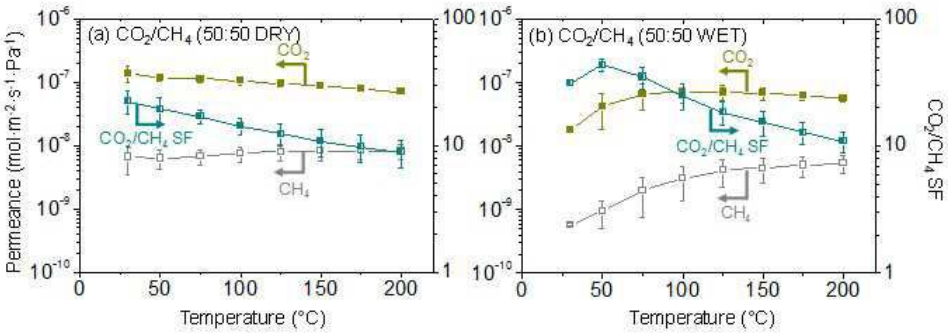
도면7


(a) C_H (50:50 DRY)
(b) C_H (50:50 WET)
(c) RC_L (50:50 DRY)
(d) RC_L (50:50 WET)
(e) RC_L (50:50 WET)
(f) RC_L (15:85 WET)
Permeance (mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹)
CO2/N2 SF
Temperature (°C)
Time (h)
CO2
N2
CO2/N2 SF
30 °C
50 °C

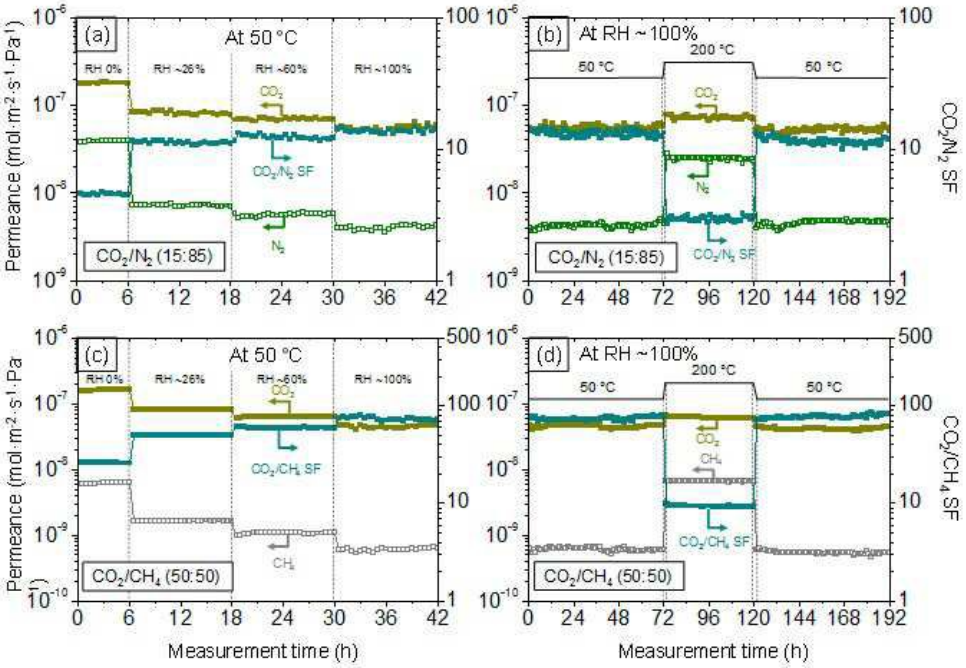
도면8


(a) C_L (50:50 DRY)
(b) C_L (50:50 WET)
(c) RC_H (50:50 DRY)
(d) RC_H (50:50 WET)
CO2
N2
CO2/N2 SF
Permeance (mol·m-2·s-1·Pa-1)
CO2/N2 SF
Temperature (°C)

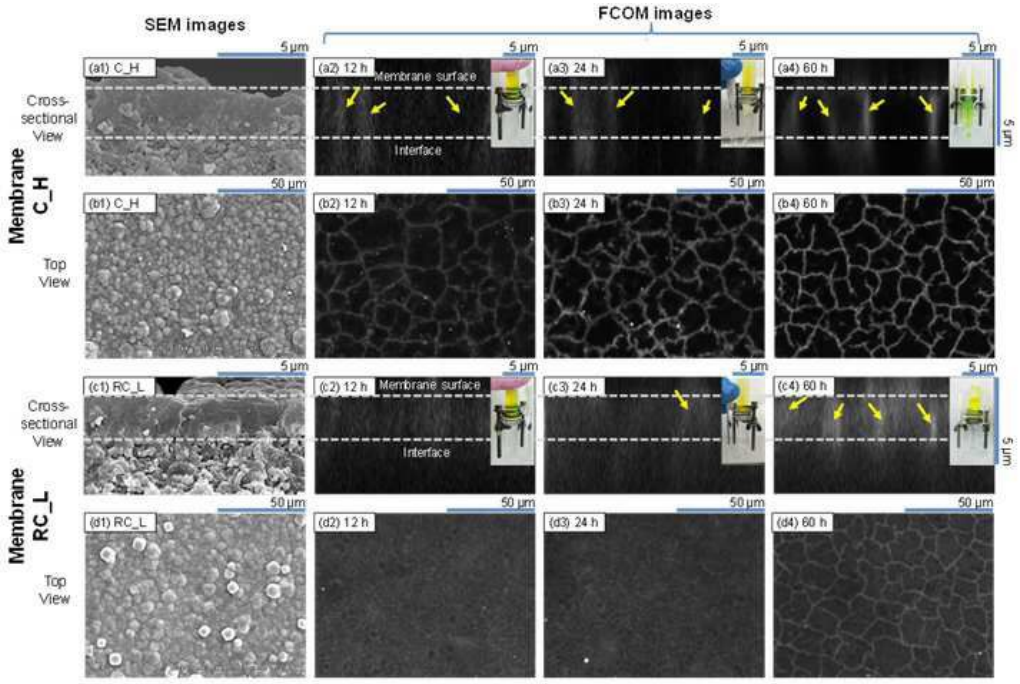
도면9


(a) CO2/CH4 (50:50 DRY)
(b) CO2/CH4 (50:50 WET)
CO2
CO2/CH4 SF
CH4
Permeance (mol·m-2·s-1·Pa-1)
CO2/CH4 SF
Temperature (°C)

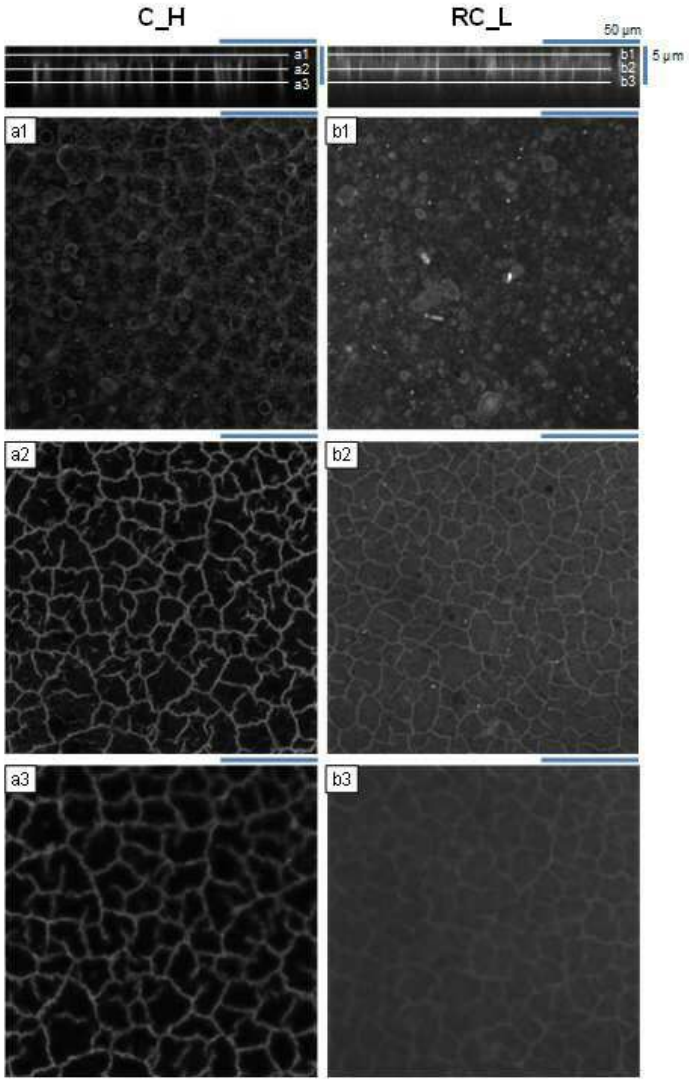
도면10


(a)
At 50 °C
RH 0%
RH ~26%
RH ~60%
RH ~100%
CO2
CO2/N2 SF
N2
CO2/N2 (15:85)
Permeance (mol·m-2·s-1·Pa-1)
CO2/N2 SF
(b)
At RH ~100%
50 °C
200 °C
50 °C
(c)
At 50 °C
CO2/CH4 SF
CH4
CO2/CH4 (50:50)
(d)
At RH ~100%
CO2/CH4 SF
Measurement time (h)

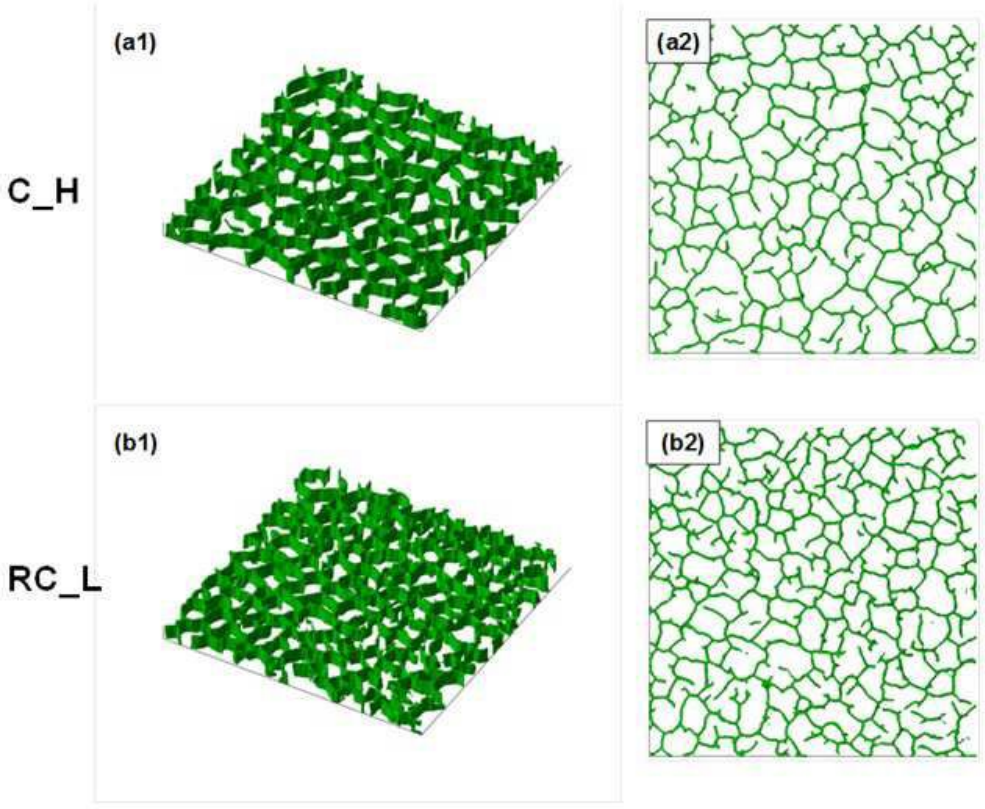
도면11


SEM images
FCOM images
Cross-sectional View
Top View
Membrane C_H
Membrane RC_L
(a1) C_H
(a2) 12 h
(a3) 24 h
(a4) 60 h
(b1) C_H
(b2) 12 h
(b3) 24 h
(b4) 60 h
(c1) RC_L
(c2) 12 h
(c3) 24 h
(c4) 60 h
(d1) RC_L
(d2) 12 h
(d3) 24 h
(d4) 60 h
Membrane surface
Interface
5 μm
50 μm

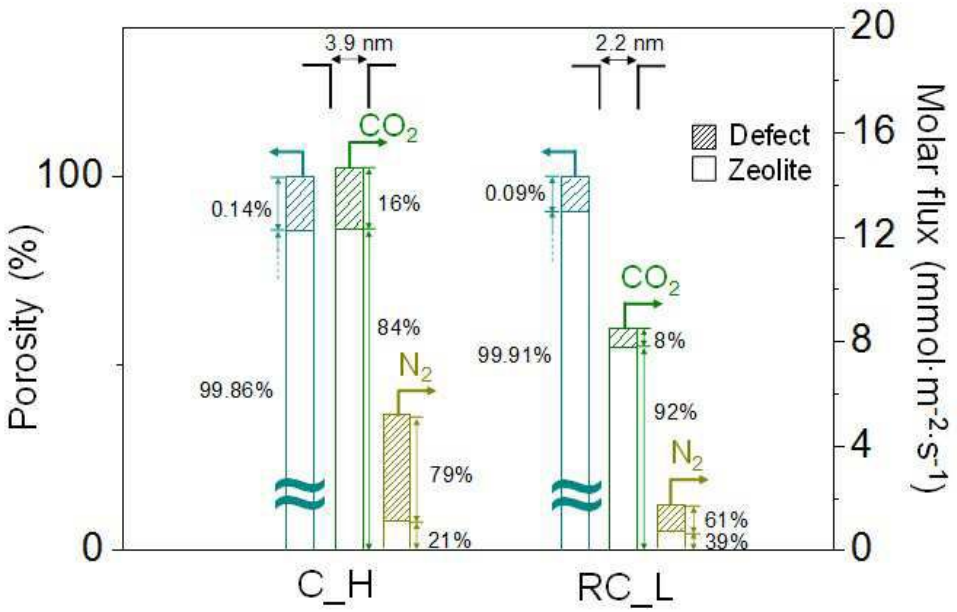
도면12



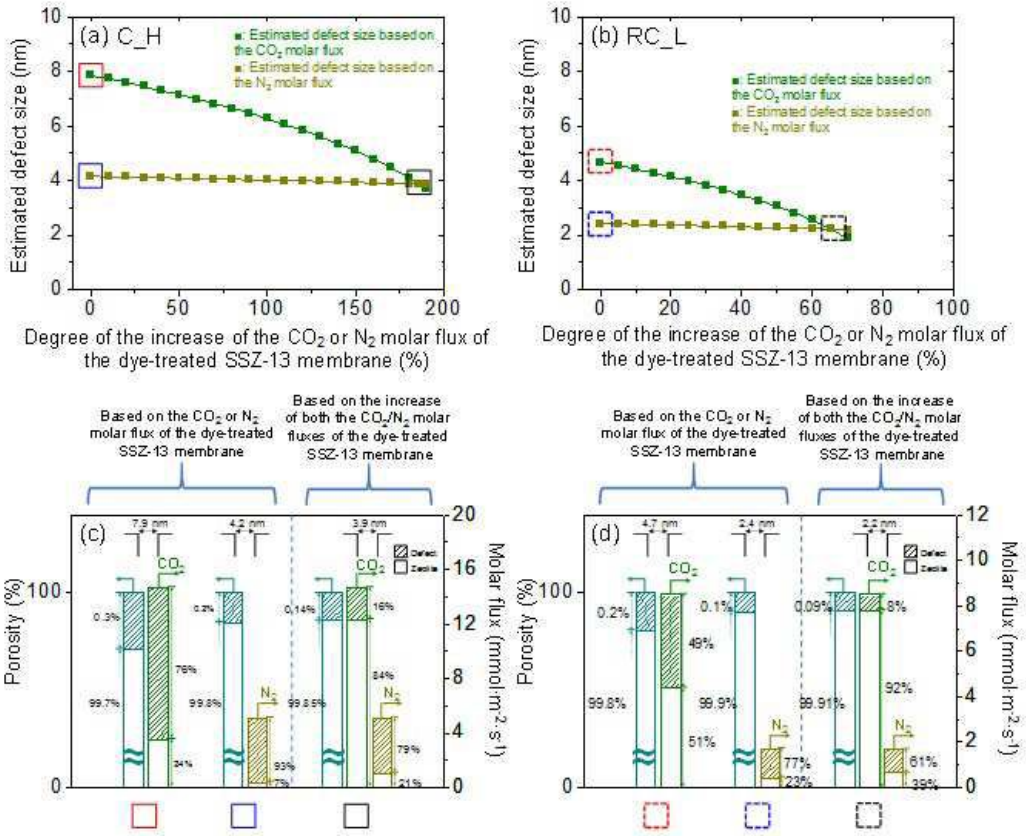
도면13


(a1)
(a2)
C_H
(b1)
(b2)
RC_L

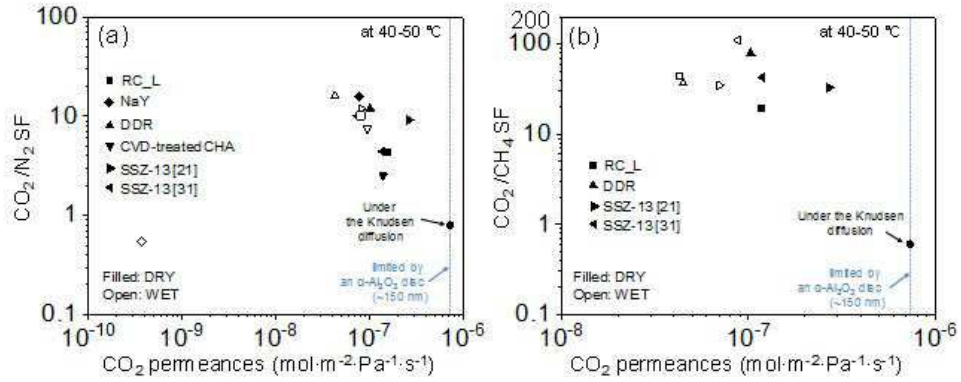
도면14


3.9 nm
2.2 nm
CO2
N2
Defect
Zeolite
100
0
20
16
12
8
4
0
Porosity (%)
Molar flux (mmol·m-2·s-1)
0.14%
16%
84%
99.86%
79%
21%
0.09%
99.91%
8%
92%
61%
39%
C_H
RC_L

도면15


(a) C_H
(b) RC_L
Estimated defect size based on the CO2 molar flux
Estimated defect size based on the N2 molar flux
Estimated defect size (nm)
Degree of the increase of the CO2 or N2 molar flux of the dye-treated SSZ-13 membrane (%)
Based on the CO2 or N2 molar flux of the dye-treated SSZ-13 membrane
Based on the increase of both the CO2/N2 molar fluxes of the dye-treated SSZ-13 membrane
(c)
(d)
Porosity (%)
Molar flux (mmol·m-2·s-1)
Defect
Zeolite

도면16


(a)
(b)
at 40-50 ℃
RC_L
NaY
DDR
CVD-treated CHA
SSZ-13 [21]
SSZ-13 [31]
Filled: DRY
Open: WET
Under the Knudsen diffusion
Limited by an α-Al2O3 disc (~150 nm)
CO2/N2 SF
CO2/CH4 SF
CO2 permeances (mol·m-2·Pa-1·s-1)