(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0033236
(43) 공개일자 2024년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *B01D 71/32* (2006.01)
B01D 71/44 (2006.01) *B01D 71/70* (2006.01)
B01D 71/82 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/12 (2022.08)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7003039
(22) 출원일자(국제) 2022년07월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/036284
(87) 국제공개번호 WO 2023/287628
국제공개일자 2023년01월19일
(30) 우선권주장
63/220,780 2021년07월12일 미국(US)

(71) 출원인
컴팩트 멤브레인 시스템즈, 인코포레이티드
미국, 델라웨어 19804, 뉴포트, 워터 스트리트 335
(72) 발명자
마줌다르, 수딥토
미국 델라웨어 19702 뉴어크 폴라리 서클 7
루젠버그, 로버트 디.
미국 델라웨어 19810 윌밍턴 앤슨 로드 2103
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **층들 간의 접착력이 향상된 박막 복합 멤브레인 및 이의 용도**

(57) 요 약

일 측면에서, 본원에서는 향상된 박막 복합 멤브레인 및 상기 복합 멤브레인을 이용한 가스 분리 방법이 제공된다. 상기 복합 멤브레인은 치환된 폴리아세틸렌, 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨, 또는 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨으로부터 선택된 폴리머 재료로부터의 거터층을 포함한다. 상기 거터층은 플루오르화 이오노머를 포함하는 가스 분리층과의 향상된 접착력을 제공한다.

(52) CPC특허분류
B01D 69/02 (2022.08)
B01D 71/32 (2013.01)
B01D 71/44 (2022.08)
B01D 71/70 (2022.08)
B01D 71/82 (2013.01)
B01D 2256/22 (2013.01)
B01D 2325/14 (2013.01)
B01D 2325/20 (2013.01)
(72) 발명자
로프레테, 케니스 이.
미국 뉴저지 08034 체리 힐 나이트 로드 902
상관, 닝
미국 뉴저지 08003 체리 힐 메이플라워 레인 1612
곤차로프스키, 아이린
미국 뉴저지 08002 체리 힐 그레이엄 애비뉴 1112
와고, 제이콥 에이.
미국 델라웨어 19801 윌밍턴 아파트 420 저스티슨 스트리트 331

명 세 서

청구범위

청구항 1

박막 복합 멤브레인(thin-film composite membrane)으로서, 상기 박막 복합 멤브레인은,

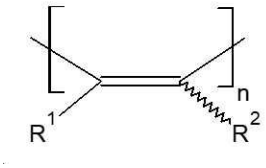
a) 다공성층 지지체;

b) 플루오르화 이오노머(fluorinated ionomer)를 포함하는 가스 분리층; 및

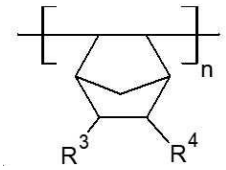
c) 100℃ 초과의 유리 전이 온도를 갖는 폴리머 재료를 포함하는 거터층(gutter layer);을 포함하고,

상기 폴리머 재료는 하기 반복 단위 구조 (I)을 포함하는 치환된 폴리아세틸렌, 하기 반복 단위 구조 (II)를 포함하는 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨, 또는 하기 반복 단위 구조 (III)를 포함하는 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨으로부터 선택되는 것인, 박막 복합 멤브레인:

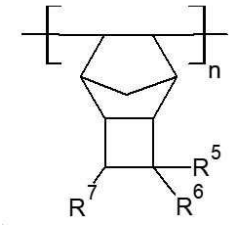
[화학식 I]



[화학식 II]



[화학식 III]



상기 화학식 I 내지 III에서, n은 중합도를 정의하는 숫자이고; R^1은 알킬 또는 방향족 기를 포함하고; R^2는 방향족 기 또는 실릴 기를 포함하고; R^3은 H이거나 알킬 기, 실릴 기, 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^4는 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^5는 H이거나 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^6은 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^7은 H이거나, R^5가 H인 경우, R^7은 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리머 재료는 이산화탄소에 대한 고유 투과율이 2800 Barrer(8.04×10^{-13} mol m/(m^2 s Pa))보다 큰 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 치환된 폴리아세틸렌은 실릴 치환된 폴리아세틸렌인 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨은 첨가 중합되고 실릴 치환된 폴리노르보르넨인 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨은 첨가 중합되고 실릴 치환된 폴리트리사이클로노넨인 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 실릴 치환된 폴리아세틸렌은 폴리(1-트리메틸실릴 프로핀)인 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 첨가 중합되고 실릴 치환된 폴리노르보르넨은 폴리(5-트리메틸실릴 노르보른-2-엔)인 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 첨가 중합되고 실릴 치환된 폴리트리사이클로노넨은 폴리(3,3-비스(트리메틸실릴)트리사이클로논-7-엔)인 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 플루오르화 이오노머는 은 설포네이트, 암모늄 설포네이트, 알킬 암모늄 설포네이트, 리튬 설포네이트, 또는 나트륨 설포네이트로부터 선택된 설폰산 또는 설포네이트 작용기를 포함하는 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 플루오르화 이오노머는 펜던트 설폰산 또는 설포네이트 작용기를 포함하는 퍼플루오로비닐 에테르 모노머와 테트라플루오로에틸렌의 중합 반복 단위를 포함하는 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 다공성층 지지체는 폴리비닐리딘 플루오라이드, 팽창된 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리설폰, 또는 폴리에테르설폰을 포함하는 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 거터층의 두께는 0.1㎛ 내지 1㎛인 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 가스 분리층의 두께는 0.02㎛ 내지 0.5㎛인 것인, 박막 복합 멤브레인.

청구항 14

제1항의 박막 복합 멤브레인을 포함하는 나선형으로 감긴 멤브레인 모듈.

청구항 15

제1 가스 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는 방법으로서, 상기 방법은,

a) 공급면(feed side) 및 투과면(permeate side)을 갖는, 제1항에 기재된 박막 복합 멤브레인을 제공하는 단계;

b) 흐르는 제1 가스 혼합물에 상기 공급면을 노출시키는 단계;

c) 상기 박막 복합 멤브레인을 가로질러 구동력을 제공하는 단계; 및

d) 상기 투과면에서, 상기 제1 가스 혼합물 내의 이산화탄소 농도보다 더 높은 이산화탄소 농도를 갖는 제2 가

스 혼합물을 생성하는 단계;를 포함하는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 제1 가스 혼합물은 질소 또는 알칸을 더 포함하는 것인, 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 제1 가스 혼합물은 수증기를 더 포함하는 것인, 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 구동력을 제공하는 단계는 상기 투과면에 진공을 가하는 것을 포함하는 것인, 방법.

청구항 19

제1 가스 혼합물로부터 알켄을 분리하는 방법으로서, 상기 방법은,

a) 제1항에 기재된 박막 복합 멤브레인을 제공하는 단계 - 상기 박막 복합 멤브레인은 은 설포네이트 작용기, 공급면, 및 투과면을 포함함 -;

b) 흐르는 제1 가스 혼합물에 상기 공급면을 노출시키는 단계;

c) 상기 박막 복합 멤브레인을 가로질러 구동력을 제공하는 단계; 및

d) 상기 투과면에서, 상기 제1 가스 혼합물 내의 알켄 농도보다 더 높은 알켄 농도를 갖는 제2 가스 혼합물을 생성하는 단계;를 포함하는, 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 제1 가스 혼합물은 질소 또는 알칸을 더 포함하는 것인, 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 제1 가스 혼합물은 수증기를 더 포함하는 것인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본 출원은 2021년 7월 12일에 출원된 미국 가특허출원 번호 제63/220,780호에 대한 우선권의 이익을 주장한다.

[0003] 정부 권리

[0004] 본 발명은 에너지부가 수여한 DE-SC0021881에 따른 정부 지원으로 만들어졌다. 정부는 본 발명에 대한 일정 권리를 갖는다.

배 경 기 술

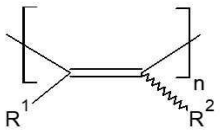
[0005] 멤브레인은 에너지 생산과 같은 산업 공정에서 생산되는 가스 혼합물을 분리하는 데 사용될 수 있다. 이러한 분리에는 탄화수소 정제 작업에서 프로판으로부터 프로필렌을 분리하는 것과 같은 알칸으로부터 알켄을 분리하는 것, 메탄과 같은 탄화수소(즉, 바이오가스)로부터 이산화탄소를 분리하는 것, 또는 탄화수소 연소로 인한 유출류(effluent stream)(즉, 연도 가스) 내의 질소로부터 이산화탄소를 분리하는 것이 포함될 수 있다.

[0006] 유용한 멤브레인에는 투과도(permeance)를 높이기 위해 고확산율 층(high-diffusion rate layer)(거터층(gutter layer))과 접촉하고 있는 얇은 가스 분리층과, 전반적인 강도와 내구성을 위한 다공성층 지지체를 갖는 복합 멤브레인이 포함될 수 있다. 그러나, 가스 분리층이 거터층에 강력하게 접착된 채로 유지되는 복합 멤브레인에 대한 요구는 충족되지 않았다. 예를 들어, 약하게 접착된 층은 상업적 용도를 위한 대면적 모듈(large-area module)을 만드는 제조 공정에서 박리 및 손상이 발생하기 쉬울 수 있다. 박리되거나 손상된 가스 분리층은 낮은 가스 분리 선택성(selectivity)으로 인해 성능이 저하될 수 있다.

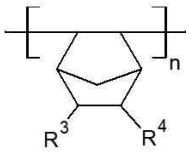
발명의 내용

[0007] 일 측면에서, 본 발명은 거터층과 가스 분리층 내의 플루오르화 이오노머(fluorinated ionomer) 사이의 접착력이 향상된 박막 복합 멤브레인(thin-film composite membrane)을 제공한다. 상기 멤브레인은 거터층이 없는 유사한 멤브레인에 비해 투과율이 더 높을 수 있다. 박막 복합 멤브레인은 다공성층 지지체; 플루오르화 이오노머를 포함하는 가스 분리층; 및 유리 전이 온도가 100℃를 초과하는 폴리머 재료를 포함하는 거터층;을 포함한다. 폴리머 재료는 다음과 같이, 반복 단위 구조 (I)을 포함하는 치환된 폴리아세틸렌, 반복 단위 구조 (II)를 포함하는 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨, 또는 반복 단위 구조 (III)를 포함하는 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨으로부터 선택된다:

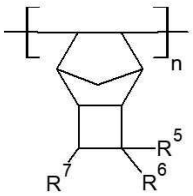
[0008] [화학식 I]

[0009] 

[0010] [화학식 II]

[0011] 

[0012] [화학식 III]

[0013] 

[0014] 상기 화학식 I 내지 III에서, n은 중합도를 정의하는 숫자이고; R^1은 알킬 또는 방향족 기를 포함하고; R^2는 방향족 기 또는 실릴 기를 포함하고; R^3은 H이거나 알킬 기, 실릴 기, 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^4는 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^5는 H이거나 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^6은 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^7은 H이거나, R^5가 H인 경우, R^7은 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함한다.

[0015] 일부 구현예에서, 치환된 폴리아세틸렌은 폴리(1-트리메틸실릴 프로핀)일 수 있고, 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨은 폴리(5-트리메틸실릴 노르보른-2-엔)일 수 있으며, 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨은 폴리(3,3-비스(트리메틸실릴)트리사이클로논-7-엔)일 수 있다. 폴리머 재료는 이산화탄소에 대한 고유 투과율이 2800 Barrer(8.04×10^{-13} mol m/(m^2 s Pa))보다 클 수 있으며, 거터층 두께는 0.1㎛ 내지 1㎛일 수 있다. 거터층을 위한 다공성층 지지체는 폴리비닐리딘 플루오라이드, 팽창된 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리설폰, 또는 폴리에테르설폰을 포함할 수 있다.

[0016] 일부 구현예에서, 플루오르화 이오노머는 펜던트 설폰산 또는 설포네이트 작용기를 포함하는 퍼플루오로비닐 에테르 모노머와 테트라플루오로에틸렌의 중합 반복 단위를 포함할 수 있다. 설포네이트 작용기는 은 설포네이트, 암모늄 설포네이트, 알킬 암모늄 설포네이트, 리튬 설포네이트, 또는 나트륨 설포네이트로부터 선택될 수 있다. 가스 분리층의 두께는 0.02㎛ 내지 0.5㎛일 수 있다.

[0017] 또 다른 측면에서, 본 발명은 본원에 기재된 바와 같은 박막 복합 멤브레인을 포함하는 나선형으로 감긴 멤브레인 모듈을 제공한다.

[0018] 또 다른 측면에서, 본 발명은 제1 가스 혼합물로부터 알켄을 분리하는 방법을 제공하며, 이 방법은 은 설포네이

트 작용기, 공급면(feed side) 및 투과면(permeate side)을 갖는 본원에 기재된 바와 같은 박막 복합 멤브레인을 제공하는 단계; 흐르는 제1 가스 혼합물에 공급면을 노출시키는 단계; 박막 복합 멤브레인을 가로질러 구동력을 제공하는 단계; 및 투과면에서, 제1 가스 혼합물 내의 알켄 농도보다 더 높은 알켄 농도를 갖는 제2 가스 혼합물을 생성하는 단계;를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 가스 혼합물은 프로필렌과 프로판을 포함하고, 수증기를 더 포함한다.

[0019] 또 다른 측면에서, 본 발명은 제1 가스 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는 방법을 제공하며, 이 방법은 공급면과 투과면을 갖는, 본원에 기재된 바와 같은 박막 복합 멤브레인을 제공하는 단계; 흐르는 제1 가스 혼합물에 공급면을 노출시키는 단계; 박막 복합 멤브레인을 가로질러 구동력을 제공하는 단계; 및 투과면에서, 제1 가스 혼합물 내의 이산화탄소 농도보다 더 높은 이산화탄소 농도를 갖는 제2 가스 혼합물을 생성하는 단계;를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 가스 혼합물은 질소, 메탄, 또는 수증기를 더 포함한다. 구동력을 제공하는 단계는 투과면에 진공을 가하는 것을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 요약은 본 발명의 구현예들 중 일부를 소개한 것으로, 제한하려는 의도는 아니다. 본 발명의 변형 및 대안적 구성을 포함하는 추가적인 구현예는 본 발명의 상세한 설명 및 예시에서 추가로 설명된다. 본 명세서에 기재된 본 발명의 특정한 예시적인 구현예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적일 뿐이고, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 해당 기술 분야의 숙련가는 본 발명의 다른 구현예, 및 기재된 구현예의 특정 수정, 조합 및 개선을 생각해 낼 수 있으며, 이러한 모든 대체 구현예, 조합, 수정, 및 개선은 본 발명의 범위 내에 있다.

[0021] 본 명세서에 사용된 용어 "포함한다(comprises)", "포함하는(comprising)", "포함한다(includes)", "포함하는(including)", "갖다(has)", "갖는(having)" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 포괄하는 것으로 의도된다. 예를 들어, 요소 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 장치는 반드시 해당 요소에만 제한되지 않으며, 명시적으로 나열되지 않거나 이러한 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 내재하는 다른 요소를 포함할 수 있다. 또한, "a" 또는 "an"의 사용은 본 명세서에 기재된 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 사용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범위에 대한 일반적인 이해를 돕기 위한 것이다. 이 설명은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 판독되어야 하며, 단수형은 다른 의미임이 명백하지 않는 한 복수형도 포함한다. 특정 추가 용어도 사용되며, 이들 중 일부는 본 발명의 다음의 상세한 설명 내에서 추가로 정의된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

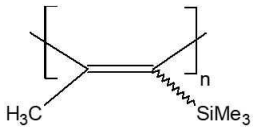
[0022] 복합 멤브레인을 위한 가스 분리층은 미국 특허 일련 번호 제5,191,151호 및 미국 특허 일련 번호 제10,639,591호에 개시된 바와 같이 설포네이트 또는 설폰산 작용기를 포함하는 플루오르화 이오노머로부터 제조될 수 있다. 멤브레인 기술 분야에서 거터층으로도 알려진 고확산율 층은 전반적으로 더 높은 투과율을 제공할 수 있으며, 전반적으로 강도와 내구성을 높이기 위해 가스 분리층과 다공성층 지지체 사이에 위치될(겹쳐질) 수 있다. 미국 특허 일련 번호 제10,399,044호 및 미국 특허 공보 제2021/0016231호에는 플루오르화 이오노머로부터의 가스 분리층과 거터층을 갖는 복합 멤브레인이 기재되어 있다. 상기 문헌에서는, 플루오르화 용매에 미리 용해된 플루오르화 폴리머 재료, 예컨대 Teflon® AF 2400을 다공성층 지지체 상에 용액 캐스팅(solution casting)하여 거터층을 제조하였다. 이후, 거터층의 상부에 플루오르화되지 않은 용매로부터의 플루오르화 이오노머를 코팅(즉, 용액 캐스팅)함으로써 가스 분리층을 제조하였다.

[0023] 플루오르화 이오노머는 친수성이며, 액체 물을 흡수하고 투과시킬 수 있는 반면, Teflon® AF 2400과 같은 거터층도 역시 플루오르화된 것이지만, 소수성이고, 액체 물을 밀어내나 수증기를 투과시킬 수 있다. 두 재료 모두 플루오르화될 수 있지만, 이러한 유사한(like vs like) 특성은 습한 환경에서 양호한 층 접착력과 작동 수명을 유지하기에는 충분하지 않을 수 있다. 은 설포네이트 작용기를 갖는 플루오르화 이오노머로부터의 약하게 접착되는 가스 분리층은 예컨대 접착 테이프로 잡아당김으로써 거터층에서 분리될 수 있으며, 상업적 용도를 위한 대면적 모듈 제조 공정에서 박리 및 손상이 발생하기 쉬울 수 있다. 박리되거나 손상된 가스 분리층은 낮은 가스 분리 선택성으로 인해 성능이 저하될 수 있다. 따라서, 거터층이 없는 유사한 복합 멤브레인에 비해 복합 멤브레인에 대한 전반적으로 더 큰 투과성을 가지며, 거터층과 가스 분리층 내 플루오르화 이오노머 사이의 접착력이 향상된 박막 복합 멤브레인이 바람직하다.

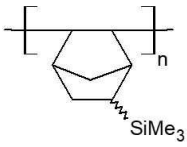
[0024] 이와는 대조적으로, 본원에서는, 가스 분리층 내의 플루오르화 이오노머와, 화학적으로 유사하지 않고, 플루오르화되지 않고 소수성인 폴리머 재료를 포함하는 거터층 사이의 접착력이 놀랍도록 향상된 박막 복합 멤브레인이 제공된다. 가스 분리층은 다공성층 지지체에 적층된 거터층에 적층된다. 경우에 따라, 가스 분리층과 거터층은 Teflon® AF 2400으로 만든 거터층을 갖는 복합 멤브레인과 달리 페인터 마스킹 테이프(painter's masking

tape)를 사용하여 분리되지(즉, 벗겨지지) 않는다. 여기서, 거터층에 포함되는 폴리머 재료는 치환된 폴리아세틸렌, 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨, 또는 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨으로부터 선택된다.

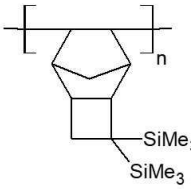
[0025] 치환된 폴리아세틸렌은 폴리(1-트리메틸실릴 프로핀)(PTMSP)을 포함할 수 있거나, 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨은 폴리(5-트리메틸실릴 노르보른-2-엔)(PTMSN)을 포함할 수 있거나, 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨은 폴리(3,3-비스(트리메틸실릴)-트리사이클로논-7-엔)(PTCNSi2g)을 포함할 수 있다. 이러한 특정 폴리머 재료의 구조는 각각 아래 식 (1), (2), (3)에 나와 있다. 가스 분리층과 거터층 사이의 향상된 접착력은 박막 복합 멤브레인을 결함이 적은 대면적 모듈로 제조할 수 있도록 한다. 일부 구현예에서, 박막 복합 멤브레인은 알칸으로부터 알켄을 분리하거나 질소와 같은 다른 가스로부터 알켄을 분리하는 데 유용하다. 일부 구현예에서, 박막 복합 멤브레인은 질소, 알칸, 또는 알켄과 같은 가스로부터 이산화탄소를 분리하는 데 사용될 수 있다.



폴리(트리메틸실릴 프로핀)
(PTMSP) (1)



폴리(5-트리메틸실릴 노르보른-2-엔)
(PTMSN) (2)



폴리(3,3-비스(트리메틸실릴)트리사이클로논-7-엔)
(PTCNSi2g) (3)

[0026]

[0027] 치환된 폴리아세틸렌, 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨, 또는 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨은 고유 가스 투과율이 높을 수 있으나 가스 분리 선택성은 낮거나 중간 정도일 수 있다. 여기서, 플루오르화 이오노머를 포함하는 가스 분리층과 결합된 폴리머 재료를 포함하는 거터층은, 박막 복합 멤브레인에 대해 질소 대비 이산화탄소 가스 분리 선택성이 다공성층 지지체 바로 위에 플루오르화 이오노머를 포함하는 가스 분리층을 갖는 복합 멤브레인과 동등할 수 있다. 알칸으로부터 알켄을 분리하는 경우, 박막 복합 멤브레인의 가스 분리 선택성은 적어도 50% 높아질 수 있다. 멤브레인 기술 분야에서는 일반적으로, 가스 분리 선택성이 추가되지 않았고, 거터층이 전체 투과도를 높일 수 있지만 가스 분리 선택성이 감소할 가능성이 있다고 이해되기 때문에 가스 분리 선택성이 동일하거나 증가하는 것은 예상치 못한 결과이다. Teflon® AF 2400과 달리, PTMSP, PTMSN, PTCNSi2g는 각각 톨루엔과 같은 유기 용매에 용해된다. 이러한 용해성은 플루오르화 용매의 사용을 피하여, 제조를 단순화하고, 용매 회수에 대한 훨씬 더 엄격한 요구사항을 피하며, 강력한 온실 가스가 될 수 있는 플루오르화 용매 증기의 방출 가능성을 제거할 수 있다.

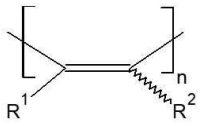
[0028] 폴리머 재료는 반복 단위 구조에 작용기를 포함한다는 점에서 치환된 것이다. 예를 들어, PTMSP, PTMSN, 또는 PTCNSi2g는 반복 단위 구조 내에 트리메틸실릴 기를 포함하는 실릴 치환된 폴리머 재료이다. 실릴 치환은 가스 분리층 내 플루오르화 이오노머에 대한 접착을 도울 수 있다. PTMSP, PTMSN, 및 PTCNSi2g는 또한 유리 전이 온도가 섭씨 300도를 초과하는 유리질 폴리머 재료이다. 박막 복합 멤브레인의 예상 최대 작동 온도인 섭씨 100도보다 높은 유리 전이 온도는 가스 분리층과 거터층 사이의 계면을 안정화시키는 데 도움이 되고, 다공성층 지지

체 바로 위에 가스 분리층이 있는 유사한 멤브레인에 비해 가스 분리 선택성을 유지하거나 가능하게는 향상시키는 데 도움이 될 수 있다.

[0029] 치환된 폴리노르보르넨 또는 치환된 폴리트리사이클로노넨은 첨가 중합된 것이다. 개환 복분해 또는 라디칼 중합과 같은 다른 가능한 중합 기술과 달리, 상기 첨가 중합된 폴리머 재료에 모노머 중합에 의해 융합된 고리 구조는 그대로 유지되고 재배열되지 않는다. 따라서 융합된 고리 구조는 첨가 중합으로 인해 더 부피가 커져 가스 투과율이 높아진다. 예를 들어, 보고된 PTMSN 및 PTCNSi2g의 이산화탄소에 대한 고유 투과율은 각각 약 5,300 및 19,900 Barrer이다. PTMSP는 초기 이산화탄소 투과율이 34,000 Barrer이며, 이의 합성도 첨가 중합으로 볼 수 있다. 그러나, PTMSP는 융합된 고리 구조를 포함하지 않으며, 이의 높은 투과율은 견고한(부피가 큰 것과 대조적으로) 백본 구조의 비효율적인 사슬 패킹으로 인한 높은 자유 부피로 인해 발생한다. PTMSN, PTCNSi2g 및 PTMSP는 투과율이 Teflon® AF 2400에 대해 보고된 2800 Barrer(8.04×10^{-13} mol m/(m^2 s Pa))보다 큰 바람직한 폴리머 재료이다.

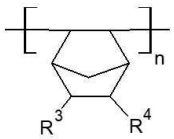
[0030] 기타 치환된 폴리아세틸렌, 기타 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨, 및 기타 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨은 유리 전이 온도가 적어도 섭씨 100도이고, 이산화탄소에 대한 고유 투과율이 2800 Barrer보다 클 수 있으며, 거터층에 포함되기에 적합할 수 있다. 알킬 기 외에 실릴 치환, 알콕시-실릴 치환, 또는 방향족 치환을 갖는 폴리머 재료의 일반적인 구조는 아래와 같다. 치환된 폴리아세틸렌은 반복 단위 구조 (I)을 포함하고, 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨은 반복 단위 구조 (II)를 포함하며, 첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨은 반복 단위 구조 (III)를 포함한다. 폴리머 재료는 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있으며, 이때 n은 중합도를 정의하는 숫자이고; R^1은 알킬 또는 방향족 기를 포함하고; R^2는 방향족 기 또는 실릴 기를 포함하고; R^3은 H이거나 알킬 기, 실릴 기, 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^4는 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^5는 H이거나 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^6은 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함하고; R^7은 H이거나, R^5가 H인 경우, R^7은 실릴 기 또는 알콕시-실릴 기를 포함한다.

[0031] [화학식 I]



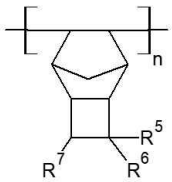
[0032] **치환된 폴리아세틸렌**

[0033] [화학식 II]



[0034] **첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨**

[0035] [화학식 III]



[0036] **첨가 중합되고 치환된 폴리트리사이클로노넨**

[0037] 다른 치환된 폴리아세틸렌으로는 문헌(참조: Hu *et al.* in "Synthesis and Properties of Indan-Based

Polyacetylenes That Feature the Highest Gas Permeability among All the Existing Polymers" *Macromolecules* 2008, *41*, 8525-8532)에 개시된 특정 인단 함유 폴리(디페닐아세틸렌) 유도체가 포함될 수 있다. 다른 첨가 중합되고 치환된 폴리노르보르넨으로는 문헌(참조: Maroon *et al.* in "Addition-type alkoxysilyl-substituted polynorbornenes for post-combustion carbon dioxide separations" *Journal of Membrane Science*, 595, February 2020, 117532)에 개시된 것과 같은 알콕시실릴 치환된 폴리노르보르넨이 포함될 수 있다.

[0038] PTMSP는 Gelest(Morrisville, PA)에서 시판되며, 톨루엔, 사이클로헥산, 헵탄, 및 클로로포름을 포함하는 유기 용매에 용해된다. PTMSN은 문헌(참조: Finkelshtein *et al.* in "Addition-Type Polynorbornenes with $Si(CH_3)_3$ Side Groups: Synthesis, Gas Permeability, and Free Volume" *Macromolecules* 2006, *39*, 7022-7029)에 개시된 것과 같이 5-트리메틸실릴-2-노르보르넨의 첨가 중합에 의해 합성될 수 있다. PTMSN은 톨루엔과 클로로포름을 포함한 유기 용매에 용해된다. PTCNSi2g는 문헌(참조: Gringolts et al. in *Russian Patent 2,410,397* 또는 Chapala *et al.* in "A Novel, Highly Gas-Permeable Polymer Representing a New Class of Silicon-Containing Polynorbornenes as Efficient Membrane Materials" *Macromolecules* 2015, *48*, 8055-8061)에 개시된 것과 같이 3,3-비스(트리메틸실릴)트리사이클로논-7-엔의 첨가 중합에 의해 합성될 수 있다. PTCNSi2g는 톨루엔과 클로로포름을 포함한 유기 용매에 용해된다.

[0039] 나중에 거터층이 될 지지막은 다공성층 지지체의 표면에 폴리머 재료의 희석 용액을 코팅(즉, 용액 캐스팅)함으로써 제조될 수 있다. 다공성층 지지체는 편평한 시트, 중공 섬유, 또는 기타 튜브형 및 다공성 구조의 형태일 수 있다. 중공 섬유 또는 기타 튜브형 및 다공성 구조의 경우, 폴리머 재료의 희석 용액이 외부 표면(쉘) 또는 내부 표면(루멘)에 캐스팅될 수 있다. PTMSP, PTMSN, 또는 PTCNSi2g의 희석 용액은 유기 용매에서 2% 미만, 또는 0.1% 내지 1%의 농도로 제조될 수 있다. 허용되는 코팅 방법에는 링 캐스팅, 딥 코팅, 스핀 코팅, 슬롯 다이 코팅, 롤 코팅, 메이어 로드 코팅(Mayer rod coating), 및 사출 코팅(injection coating)이 포함되지만 이에 제한되지는 않는다. 유기 용매를 증발시켜 폴리머 재료로 이루어진 지지막을 형성할 수 있으며, 이는 나중에 거터층이 될 것이다. 지지막에 남아 있는 잔류 또는 미량 유기 용매는 후속 제조 단계를 방해해서는 안 된다.

[0040] 나중에 거터층이 될 지지막은 얇으며, 0.05㎛ 내지 5㎛, 또는 0.1㎛ 내지 1㎛일 수 있다. 압력 정규화 플럭스(pressure normalized flux)인 투과도는 통상적으로 GPU $\times 10^{6} \times cm^{3}(STP)/(cm^{2}\ s\ cmHg)$ 단위를 갖는 가스 투과 단위(gas permeance unit, GPU) 계수로 보고되어 있다. 투과율은 투과도를 두께에 대해 정규화한 것으로, 통상적으로 Barrer로 보고되며, 이때 Barrer 투과 계수는 $p_{Barrer} \times 10^{10} \times cm^{3}(STP)/(cm\ s\ cmHg)$ 단위를 갖는다. 지지막과 다공성층 지지체는 함께 25℃에서 측정 시 적어도 5000 GPU, 또는 10,000 GPU 초과의 헬륨 또는 이산화탄소 투과도를 가질 수 있다.

[0041] 박막 복합 멤브레인의 가스 분리층은 플루오르화 이오노머를 포함한다. 플루오르화 이오노머는 플루오르화 백본과, 설폰산, 설포네이트, 카복실산, 카복실레이트, 포스페이트, 또는 포스포늄과 같은 이온 작용기를 포함하는 공유 결합된 펜던트 기를 갖는 플루오르화 코폴리머이다. 설폰산 또는 설포네이트 작용기를 포함하는 플루오르화 이오노머가 더욱 바람직할 수 있다. 설포네이트 작용기에 대한 특정 반대 이온(양이온)은 플루오르화 이오노머에 높은 수분 투과성을 부여할 수 있다. 적합한 양이온에는 알킬 암모늄, 암모늄, 은, 리튬, 또는 나트륨 양이온이 포함된다. 양이온이 은인 설포네이트 작용기는 알칸으로부터 알켄을 실질적으로 분리하는 데 사용될 수 있다. 플루오르화 이오노머의 당량은 1몰의 설포네이트 또는 설폰산 작용기를 함유하는 플루오르화 이오노머의 중량이다. 당량(equivalent weight, EW)은 5000g/몰 미만, 2000g/몰 미만, 또는 500 내지 800g/몰일 수 있다. 적합한 플루오르화 이오노머에는, 예를 들어 Nafion®(Chemours, Wilmington DE) 및 Aquivion®(Solvay, Houston TX)과 같이, 펜던트 설포네이트 또는 설폰산 작용기를 갖는 퍼플루오로비닐 에테르 모노머와 테트라플루오로에틸렌으로부터의 중합 반복 단위를 포함하는 것이 포함될 수 있다. Aquivion®은 Nafion®보다 당량이 더 낮다.

[0042] 가스 분리층은 플루오르화 이오노머의 희석 용액을 코팅(즉, 용액 캐스팅)하여 제조될 수 있다. 상기 희석 용액은 5%(w/w) 미만, 2% 미만, 또는 0.1% 내지 2%의 농도로 제조될 수 있다. 상기 희석 용액은 플루오르화 이오노머의 미리 형성되고 농축된 시판 용액을, 혼화 가능하고 플루오르화되지 않은 용매와 혼합함으로써 제조될 수 있다. 상기 용매는 미리 형성된 용액 중의 용매와 동일하거나 상이할 수 있으며, 따라서 용매 혼합물을 형성할 수 있다. 허용되는 희석 용액 코팅 방법에는 링 캐스팅, 딥 코팅, 스핀 코팅, 슬롯 다이 코팅, 롤 코팅, 및 메이어 로드 코팅이 포함된다. 상기 희석 용액은 이미 다공성층 지지체 상에 있을 수 있는, 거터층이 될 막의 표

면 상에 코팅될 수 있다. 상기 용매 또는 용매 혼합물은 증발 등에 의해 제거될 수 있다. 상기 용매 또는 용매 혼합물은 증발하여 적시에 "건조" 가스 분리층을 형성할 수 있다. 가스 분리층의 두께는 박막 복합 멤브레인의 투과도에 큰 영향을 미치므로 두께가 0.01㎛ 내지 5㎛, 0.02㎛ 내지 0.5㎛ 정도로 얇다.

[0043] 다공성층 지지체는 얇은 가스 분리층과 거터층을 강화할 수 있으며, 복합재를 강화하는 데 도움을 주어 박막 복합 멤브레인을 나선형으로 감긴 또는 중공 섬유 멤브레인 모듈을 포함하는 복잡한 형상으로 제작할 수 있도록 한다. 다공성층 지지체는 편평한 시트, 중공 섬유, 또는 기타 튜브형 및 다공성 구조의 형태일 수 있다. 다공성층 지지체에 적합한 재료로는 폴리비닐리딘 플루오라이드, 팽창된 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리설폰, 및 폴리에테르설폰이 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 다공성층 지지체는 또한 부직포 폴리에스테르 또는 폴리프로필렌 시트와 같은 다공성이며 훨씬 더 강한 배킹 재료(backing material)를 포함할 수 있다. 다공성 실리카, 또는 알루미나 시트 또는 튜브와 같은 무기 기재도 다공성층 지지체에 적합한 재료일 수 있다. 다공성층 지지체는 거터층보다 더 높은, 예컨대 적어도 2배, 또는 적어도 5배 더 높은 헬륨 또는 이산화탄소 투과도를 가질 수 있다. 투과 가스는 적어도 40%의 다공도를 갖는 다공성층 지지체를 통해 상대적으로 방해받지 않고 흐를 수 있다. 평균 기공 크기는 각각 약 50,000 내지 200,000달톤의 분자량 컷오프에 상응하는 0.1㎛ 미만, 또는 0.01 내지 0.03㎛일 수 있다.

[0044] 박막 복합 멤브레인은 기계적 내구성과 장기적인 성능 안정성을 향상시키기 위해 열처리 단계를 거치고 "어닐링"될 수 있다. 가스 분리층의 플루오르화 이오노머는 플루오르화 이오노머의 유리 전이 온도 근처 또는 그 이상으로 박막 복합 멤브레인을 가열함으로써 어닐링될 수 있다. 정확한 유리 전이 온도는 플루오르화 이오노머의 조성에 따라 달라질 것이다. 일반적으로, 플루오르화 이오노머의 어닐링 온도는 50 내지 200℃이고, 경우에 따라 75 내지 150℃이다. 박막 복합 멤브레인은 0.1 내지 10분 동안, 또는 1 내지 5분 동안 가열할 수 있다. 적절한 어닐링 온도와 시간은 향상된 박막 복합 멤브레인의 다른 구성요소들을 열화시키지 않아야 한다.

[0045] 가스 분리층에서 은 설포네이트 작용기 이외의 설폰산 또는 설포네이트 작용기를 포함하는 플루오르화 이오노머는 초기에는 알칸으로부터 알켄을 분리하는 데 비활성이다. 즉, 박막 복합 멤브레인은 투과 선택성(perm-selective)이 현저하지 않고(선택성 ≤5), 알켄 투과도가 낮다(<25-GPU). 박막 복합 멤브레인은 가스 분리층에서 양성자 또는 다른 양이온(반대 이온)이 은으로 교환되어 활성화될 수 있다. 예를 들어, 교환은 가스 분리층의 노출된 표면을, 질산은과 같은 가용성 및 이온화 가능한 은 화합물과 물을 포함하는 용액과 접촉시킴으로써 수행될 수 있다. 주변(약 23℃) 온도에서 질산은 수용액과 접촉하고 1분 이내에 프로판보다 프로필렌에 대한 높은 투과도(>100-GPU)와 선택성(>25)에 의해 입증된 것처럼 얇은(2㎛ 이하) 가스 분리층에 대해 충분한 수준의 교환이 빠르게 발생할 수 있다.

[0046] 박막 복합 멤브레인은 Teflon® AF 2400으로부터의 거터층을 갖는 비교용 복합 멤브레인에 비해 가스 분리층의 플루오르화 이오노머와 거터층의 폴리머 재료 사이의 접착력이 개선되었다. 향상된 접착력은 밑에 있는 거터층으로부터 가스 분리층을 분리하기 위해 페인터 마스킹 테이프를 사용한 박리 테스트로부터 명백하며, 이때 플루오르화 이오노머는 은 설포네이트, 리튬 설포네이트, 또는 나트륨 설포네이트와 같은 설포네이트 작용기를 포함한다. 3M(St. Paul, MN)에서 제조한 것과 같은 페인터 마스킹 테이프를 박막 복합 멤브레인의 원형 샘플 표면에 한쪽 끝이 중심 근처에 있고 다른 쪽 끝이 가장자리를 지나 연장되도록 적용한다. 그런 다음 테이프를 샘플 가장자리에서 중앙으로 벗겨낸다. 가스 분리층은 폴리머 재료를 포함하는 거터층에 부착된 채로 남아있었다. 가스 분리층은 Teflon® AF 2400을 포함하는 거터층을 갖는 비교용 복합 멤브레인과의 비교 테스트에서 테이프에 접착된 채로 남아 있었고 벗겨졌다. 또한, 설폰산 작용기는 본질적으로 끈적거리고, 페인터 마스킹 테이프에 강하게 접착되어 있어 향상된 접착력을 보여주는 좋은 지표가 아니었다.

[0047] 플루오르화 이오노머에 대한 반대 이온이 은인 박막 복합 멤브레인은 알칸으로부터 알켄을 분리하는 데, 예컨대 프로판으로부터 프로필렌을 분리하거나, 질소로부터 알켄을 분리하는 데 유용할 수 있다. 일부 구현예에서, 박막 복합 멤브레인은 질소로부터 이산화탄소를 분리하거나 메탄과 같은 알칸으로부터 이산화탄소를 분리하는 데 유용할 수 있다. 반대 이온이 은이 아닌 구현예에서, 박막 복합 멤브레인은 에텐과 같은 알켄으로부터 이산화탄소를 분리하는 데 유용할 수 있다. 분리 공정에서, 박막 복합 멤브레인은 알켄 또는 이산화탄소를 포함하는 유동 가스 공급 혼합물에 노출된다. 박막 복합 멤브레인의 투과면보다 공급면의 알켄 또는 이산화탄소 분압이 더 높은 박막 복합 멤브레인을 가로질러 "구동력"이 제공된다. 구동력은 투과면에 진공을 가하는 것을 포함할 수 있으며, 낮은 에너지 소비로 인해, 화석 연료로 구동되는 발전 플랜트의 연도 가스에 있는 질소로부터 이산화탄소를 분리하는 데 바람직할 수 있다. 가스 공급 혼합물로부터 알켄 또는 이산화탄소의 가스 분리는, 멤브레인 투과면에서 공급 혼합물보다 더 높은 농도의 알켄 또는 이산화탄소를 갖는 투과 혼합물을 생성하는 멤브레인을 통해 발생한다. 박막 복합 멤브레인의 성능은 공급 혼합물에 수증기를 가짐으로써 향상될 수 있으며, 선택적으

로 투과면에 수증기를 포함하는 스윕 가스에서 향상될 수 있으며, 이는 알켄 또는 이산화탄소 농도를 낮춤으로써 구동력을 높이는 기능을 할 수도 있다.

[0048] 나선형으로 감긴 모듈은 대규모 멤브레인 분리에 매우 유용하며, 박막 복합 멤브레인의 대면적 편평한 시트를 컴팩트한 볼륨으로 조립하는 데 효율적인 수단이다. 나선형으로 감긴 모듈 설계 및 구성은 문헌에 잘 기록되어 있다. 일반적으로 설명된 바와 같이, 편평한 시트 멤브레인은 공급면이 바깥쪽을 향하도록 직사각형 모양의 약간 비대칭인 멤브레인 리프(leaf)로 접혀 있다. 상기 멤브레인은 투과 가스 흐름을 위해 내부에 플라스틱 메쉬 스페이서가 있는 포켓 모양으로 세 면을 따라 접착된다. 비대칭 포켓에 부분적으로 노출된 스페이서는 가장자리를 따라 구멍이 뚫린 코어 튜브에 밀봉(접착)된 다음, 공급 흐름을 위해 추가 인터리프된(interleafed) 메쉬 스페이서와 함께 리프 또는 다수의 리프들이 코어 튜브 주위에 감겨진다. 감긴 모듈의 외부를 접착 테이프로 감싸서 모듈 구성요소들을 제자리에 고정한다.

[0049] 나선형으로 감긴 모듈은 가스 분리를 위해 압력 용기 내에 배치될 수 있다. 가압된 공급 가스 흐름은 나선형으로 감긴 모듈의 장축에 평행한 공급 스페이서의 개방형 메쉬 채널을 통과하며 특정 구성요소들이 박막 복합 멤브레인을 투과한다. 투과된 구성요소들은 장축 및 공급 흐름에 수직인 나선형 리프 내의 투과 스페이서의 개방형 메쉬 채널을 통해 흐른다. 투과된 구성요소들은 투과 스페이서를 빠져나가 코어 튜브에 수집된다. 다른 나선형으로 감긴 모듈 설계도 유사한 방식으로 구성되어 코어 튜브 외에 멤브레인 리프의 투과면을 통해 스윕 가스 또는 유체가 순환할 수 있도록 할 수 있다. 이는 코어 튜브에 그리고 포켓 모양 리프의 투과 스페이서 내에 흐름 유도 요소들을 추가함으로써 달성할 수 있다.

[0050] 실시예

[0051] 실시예 1

[0052] *다공성층 지지체 위에 PTMSP 거터층 또는 Teflon® AF 2400 거터층의 제조.* 폴리(트리메틸실릴 프로핀)(PTMSP)을 헵탄에 0.5%(w/w)로 용해시키고, 1㎛ 유리 마이크로섬유(microfiber)를 통해 여과했다. Teflon® AF 2400을 Opteon® SF10에 0.5%(w/w)로 용해시키고, 1㎛ 유리 마이크로섬유를 통해 여과했다. 이어서, 용액을 수직 롤 코터를 사용하여, 부직 폴리에스테르 배킹(Synder, Filtration, Vacaville CA) 상에 100,000 달톤의 분자량 컷오프를 갖는 폴리비닐리딘 플루오라이드(PVDF) 한외여과 멤브레인을 포함하는 100cm x 200cm 다공성층 지지체 위에 개별적으로 캐스팅했다. 용매를 건조 질소 분위기 하의 주변 실온에서 증발시켜 거터층이 될 지지막을 형성했다. PTMSP 지지막의 겉보기 층상 두께(apparent laminar thickness)는 적용된 용액 질량, 농도, 다공성층 지지 면적, 및 PTMSP 밀도 0.77g/mL를 사용하여 중량 측정법에 의해 0.80㎛로 추정되었다. Teflon® AF 2400 지지막 대조군의 겉보기 층상 두께는 1.67g/mL의 Teflon® AF 2400 밀도를 사용하여 0.25㎛로 유사하게 추정되었다. 각 지지막으로부터의 직경 47mm 샘플을 스테인레스 스틸 직교류 셀에 개별적으로 배치했다. 상기 지지막에 대해 주변 실온(약 24℃), 5 내지 10psig 공급 압력, 200mL/분(STP) 및 게이지 투과 압력에서 헬륨 투과도를 테스트했다. 투과 가스 유량은 Agilent ADM 유량계, model G6691A를 사용하여 측정했다. PTMSP 지지막의 헬륨 투과도는 5 내지 10psig의 압력에서 대략 5800 GPU였다. Teflon® AF 2400 지지막의 헬륨 투과도는 대략 7900 GPU였다.

[0053] 실시예 2

[0054] *PTMSP 거터층 또는 Teflon® AF 2400 거터층 대조군 위에 가스 분리층의 제조.* 720g/몰 당량을 갖는, 수중 Aquivion® D72-25BS 분산액(25% w/w)(Solvay, Houston TX)을 이소프로판올로 1.5%로 희석한 후 1㎛ 유리 마이크로섬유를 통해 여과하여 플루오르화 이오노머 용액을 제조했다. 이어서, 플루오르화 이오노머 용액을 수직 롤 코터를 사용하여 실시예 1에서 제조된 PTMSP 막 또는 Teflon® AF 2400 막 위에 개별적으로 캐스팅했다. 이소프로판올과 물을 질소 분위기 하에 주변 실온에서 증발시켜 가스 분리층을 형성하였다. 이후, 각 박막 복합 멤브레인의 가스 분리층을 적외선 가열에 의해 120 내지 130℃에서 대략 1분 동안 어닐링했다. PTMSP 거터층 상의 가스 분리층의 겉보기 층상 두께는 적용된 용액 질량, 농도, 멤브레인 면적, 및 Solvay에서 보고한 Aquivion® 밀도 2.07g/mL를 사용하여 중량 측정법에 의해 0.62㎛로 추정되었다. Teflon® AF 2400 거터층 대조군 상의 가스 분리층의 겉보기 층상 두께는 유사하게 0.69㎛로 추정되었다.

[0055] 실시예 3

[0056] *다공성층 지지체 바로 위에 가스 분리층의 제조.* 실시예 2에서 제조된 플루오르화 이오노머 용액을 수직 롤 코터를 사용하여 실시예 1에 설명된 대로 100cm x 200cm PVDF 다공성층 지지체 바로 위에 캐스팅했다. 이소프로판올과 물을 질소 분위기 하에 주변 실온에서 증발시켜 가스 분리층을 형성하였다. 이후, 박막 복합 멤브레인 위

의 가스 분리층을 적외선 가열에 의해 120 내지 130℃에서 대략 1분 동안 어닐링했다. 가스 분리층의 겉보기 층상 두께는 적용된 용액 질량, 농도, 멤브레인 면적, 및 Solvay에서 보고한 Aquivion® 밀도 2.07g/mL를 사용하여 중량 측정법에 의해 0.67㎛로 추정되었다.

[0057] 실시예 4

[0058] *프로판에서 프로필렌의 혼합 가스 분리를 위한 가스 분리층 활성화, 헬륨(He) 투과도에 따른 박막 복합 멤브레인 두께, 및 수명 시작 성능(beginning of life performance).* 실시예 2 및 3에서 제조된 박막 복합 멤브레인 각각의 원형 샘플(직경 47mm)을 0.15M 질산은 수용액에 1분 동안 침지시켜 각기 활성화시켰다. 여분의 질산은 용액을 건조한 공기로 부드럽게 불어내고 원형 샘플을 스테인리스 스틸 직교류 셀에 개별적으로 배치했다. 원형 샘플은 먼저 주변 실온(약 24℃), 30 및 50psig 공급 압력, 200mL/분(STP) 및 대기압 투과의 건조 조건에서 헬륨 투과도에 대해 테스트했다. 투과액 유량(permeate flowrate)은 Agilent ADM 유량계, modelG6691A를 사용하여 측정했다. 헬륨(He) 투과도는 25 GPU 미만이었으며, 헬륨 투과도로부터 박막 복합 멤브레인의 추정 두께는, 가스 분리층에서 Aquivion®에 대한 헬륨 투과율 22 Barrer(Nafion®에 대한 헬륨 투과율 20 Barrer)를, 문헌(참조: Baschetti *et al.* in "Gas permeation in perfluorosulfonated membranes: Influence of temperature and relative humidity" *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 11973-11982)에 개시된 건조 투과율을 사용하여 측정된 헬륨 투과도로 나누어 계산했다.

[0059] 이후, 상기 샘플을 프로필렌과 프로판의 50/50 공급 혼합물 분리를 위한 수명 시작 성능에 대해 테스트했다. 200mL/분(STP)에서 50/50 공급 혼합물은 먼저 주변 실온에서 가습을 위해 워터 버블러(water bubbler)를 통과한 후 역시 주변 실온에서 직교류 셀에 도입되었다. 잔류액 배출구(retentate outlet)에 있는 역류 압력 조절기는 공급 압력을 60psig로 유지했다. 스테이지 컷(stage cut)은 5% 미만이었고, 투과액 유량(대기압에서)은 비누막 유량계(soap-film flowmeter)를 사용하여 측정되었다. 투과액 조성은 가스 크로마토그래피에 의해 측정되었다. 표 1은 헬륨 투과도와 수명 시작 분리 성능으로부터 계산된 박막 복합 멤브레인의 두께를 요약한 것이다. 각 박막 복합 멤브레인 샘플을 최소 3개 테스트했으며, 평균(Avg) 값과 표준편차(SDev)를 나타내었다. PTMSP 또는 Teflon® AF 2400 거터층을 갖는 멤브레인은 적어도 75% 더 높은 예상 투과도 증가에 더하여 프로판(C_3H_8) 대비 프로필렌(C_3H_6)의 평균 분리 선택성이 적어도 50% 더 높았다.

표 1

[0060]

거터층의 폴리머 재료	멤브레인 He 두께 (μm)	C_3H_6 투과도 (GPU)	Avg (SDev)	C_3H_6/C_3H_8 선택성	Avg (SDev)
PTMSP	1.7 1.5 1.4 1.6	125 137 114 126	126 (9)	46 49 37 39	43 (6)
Teflon® AF 2400 대조군	0.7 1.0 1.3	101 149 106	119 (26)	15 89 80	61 (40)
없음	1.5 1.4 1.4	66 62 65	64 (2)	27 26 28	27 (1)

[0061] 실시예 5

[0062] *다공성층 지지체 위에 PTMSN 또는 PTCNSi2g 거터층의 제조:* 톨루엔 중의 폴리(5-트리메틸실릴 노르보르넨)(PTMSN)의 5%(w/w) 용액을 헵탄으로 0.5%로 희석하고, 1㎛ 유리 마이크로섬유를 통해 여과한다. PTCNSi2g의 0.5%(w/w) 용액을 헵탄에서 제조하고, 1㎛ 유리 마이크로섬유를 통해 여과한다. 이어서, 용액을 수직 롤 코터를 사용하여, 부직 폴리에스테르 배킹(Synder, Filtration, Vacaville CA) 상에 100,000 달톤의 분자량 컷오프를 갖는 폴리비닐리딘 플루오라이드(PVDF) 한외여과 멤브레인을 포함하는 100cm x 200cm 다공성층 지지체 위에 개별적으로 캐스팅한다. 용매를 건조 질소 분위기 하의 주변 실온에서 증발시켜 거터층을 형성한다. PTMSN 및 PTCNSi2g 거터층의 겉보기 층상 두께는 적용된 용액 질량, 농도, 다공성층 지지 면적, 및 PTMSN 또는 PTCNSi2g 밀도 각각 0.88g/mL 및 0.85g/mL를 사용하여 중량 측정법에 의해 0.75㎛ 내지 0.85㎛로 추정된다. 각 지지막에서 직경 47mm의 원을 펀칭하고, 스테인리스 스틸 직교류 셀에 개별적으로 배치한다. 상기 지지막에 대해 주변 실온(약 24℃), 5psig 공급 압력, 200mL/분(STP), 및 게이지 투과 압력에서 헬륨 투과도를 테스트한다. 투과 가스 유량은 Agilent ADM 유량계, modelG6691A를 사용하여 측정된다. PTMSN 지지막의 헬륨 투과도는 적어도 7500

GPU이고, PTCNSi2g 지지막은 적어도 8300 GPU이다.

[0063] 실시예 6

[0064] *PTMSN 또는 PTCNSi2g 거터층 위에 가스 분리층의 제조 및 가스 분리층 활성화*: 720g/몰 당량을 갖는, 수중 Aquivion® D72-25BS 분산액(25% w/w)(Solvay, Houston TX)을 이소프로판올로 1.5%로 희석한 후 1μm 유리 마이크로섬유를 통해 여과하여 플루오르화 이오노머 용액을 제조했다. 플루오르화 이오노머 용액을 롤 코터를 사용하여 실시예 5에서 제조된 PTMSN 또는 PTCNSi2g 막 위에 개별적으로 캐스팅했다. 이소프로판올과 물을 질소 분위기 하에 주변 실온에서 증발시켜 가스 분리층을 형성한다. 이후, 박막 복합 멤브레인 위의 가스 분리층을 적외선 가열에 의해 120 내지 130℃에서 대략 1분 동안 어닐링한다. 가스 분리층의 겉보기 층상 두께는 적용된 용액 질량, 농도, PTMSN 또는 PTCNSi2g 지지막 면적, 및 Solvay에서 보고한 Aquivion® 밀도 2.07g/mL를 사용하여 중량 측정법에 의해 대략 0.6μm로 추정된다. PTMSN 또는 PTCNSi2g 거터층을 갖는 박막 복합 멤브레인 각각으로부터의 원형 47mm 직경 샘플을 0.15M 질산은 수용액에 1분 동안 침지시켜 각기 활성화시켰다. 여분의 질산은 용액은 건조한 공기로 부드럽게 불어냈다.

[0065] 실시예 7

[0066] *테이프 접착력 테스트*. 폭이 3/4 인치인 페인터 마스킹 테이프(3M 제조)를 여기에 설명된 대로 질산은으로 활성화된 실시예 4 및 6의 박막 복합 멤브레인의 추가 원형 멤브레인 샘플 표면에 적용했다. 테이프의 한쪽 끝은 멤브레인 원의 중심 근처에 있었고, 다른 쪽 끝은 가장자리를 지나 연장되었다. 그런 다음 테이프를 가장자리에서 중앙으로 벗겨냈다. 가스 분리층은 PTMSP로부터의 거터층을 갖는 원형 멤브레인 샘플의 경우 거터층에 부착된 채로 남아있었고, PTMSN 및 PTCNSi2g로부터의 거터층을 갖는 원형 멤브레인 샘플의 경우 각각의 거터층에 부착된 채로 남아있었다. Teflon® AF 2400으로부터의 거터층을 갖는 실시예 4의 박막 복합 멤브레인에서 가스 분리층이 벗겨져 테이프에 부착되었다.

[0067] 실시예 8

[0068] *나선형으로 감긴 모듈 제조 및 분리 성능*. Teflon® AF 2400 또는 PTMSP의 거터층을 갖는 실시예 2의 박막 복합 멤브레인 30cm x 100cm 시트를 실시예 4에 설명한 대로 알켄 분리를 위해 질산은으로 활성화했다. 본 명세서에 일반적으로 설명된 바와 같이, 각 시트로부터, 단일 리프를 포함하는 나선형으로 감긴 모듈을 개별적으로 제조하였다. 나선형으로 감긴 모듈의 활성 면적(active area)은 1500cm^2였다. 나선형으로 감긴 모듈을 압력 용기에 각기 배치하고 투과도 및 누출 가능성에 대해 질소를 사용하여 테스트했다. PTMSP 거터층을 갖는 나선형으로 감긴 모듈은 질소 투과도가 1-GPU 미만이었다. Teflon® AF 2400으로부터의 거터층을 갖는 나선형으로 감긴 모듈은 질소 투과도가 대략 2-GPU였다. 나선형으로 감긴 모듈을 포함하는 압력 용기는 상업적 작동 조건에 가까운 조건에서 알켄/알칸 투과도 및 분리 선택성에 대해 대면적 모듈을 테스트하기 위해 설계된 장치에 각기 배치되었다. 나선형으로 감긴 모듈은 145psig 공급 압력에서 가습된 프로필렌과 프로판의 60/40 혼합물을 사용하여 테스트되었다. 스테이지 컷은 35%였으며 투과 압력은 2psig였다. Teflon® AF 2400으로부터의 거터층을 갖는 나선형으로 감긴 모듈은 프로필렌 투과도가 50 GPU이고, 프로판 대비 선택성이 5였다. PTMSP 거터층을 갖는 나선형으로 감긴 모듈은 프로필렌 투과도가 105 GPU이고, 프로판 대비 선택성이 12였다.

[0069] 실시예 9

[0070] *PTMSP 거터층 상에 Nafion® 이오노머가 포함된 가스 분리층을 갖는 박막 복합 멤브레인*. 1000g/몰 당량을 갖는, n-프로판올/물 중 Nafion® D2020 분산액(20% w/w)(Ion Power(New Castle, DE)에서 구입)을 이소프로판올로 1.5%로 희석한 후 1μm 유리 마이크로섬유를 통해 여과하여 플루오르화 이오노머 용액을 제조했다. 실시예 1의 PTMSP 지지막의 직경 3" 원을 직경 3"의 링 홀더에 놓고 플루오르화 이오노머 용액으로 덮었다. 링 홀더를 약간 기울여서 여분의 용액을 피펫으로 제거했다. 남은 습윤 막의 무게를 재빨리 칭량한 후 건조 질소 분위기 하에 주변 실온에서 수평 위치에서 건조시켜 가스 분리층을 형성했다. 이후, 링 홀더에 있는 동안 박막 복합 멤브레인을 강제 공기 오븐에서 120℃에서 대략 3분 동안 열처리했다. 가스 분리층의 층상 두께는 적용된 용액 질량, 농도, PTMSP 지지막 면적, 및 Chemours에서 보고한 Nafion® 밀도 1.97g/mL를 사용하여 중량 측정법에 의해 0.88μm로 추정되었다. 박막 복합 멤브레인을 0.15M 질산은으로 활성화한 다음, 실시예 4에 설명한 대로 프로판에서 프로필렌을 분리하기 위한 수명 시작 성능을 위해 스테인리스 스틸 직교류 셀에 배치했다. 헬륨 투과도에 따른 막 두께는 0.6μm였고, 프로필렌 투과도는 90 GPU, 프로판 대비 선택성은 49였다. 제2 박막 복합 멤브레인을 동일한 방식으로 제조하고 실시예 7에 설명한 대로 테이프 접착력에 대해 테스트했다. 가스 분리층은 청색 페인터 테이프로 제거할 수 없었고, 거터층에 부착된 채로 남아있었다.

[0071] 실시예 10

[0072] *이산화탄소(CO_2) 투과도 및 혼합 가스의 질소 대비 선택성.* 각각 PTMSP 거터층을 갖거나 거터층이 없는 실시예 2 및 3의 박막 복합 멤브레인의 원형 멤브레인 샘플(직경 47㎜)을 스테인레스 스틸 직교류 셀에 각기 배치하고, CO_2 투과도 및 질소 대비 선택성을 테스트했다. 별도의 가스 실린더와 질량 유량 조절기에서 CO_2와 질소를 공급한 후 혼합했다. 가스 혼합물은 2L/분(STP)에서 40% CO_2를 함유하고 있으며, 주변 실온에서 가습을 위해 워터 버블러를 통과한 후 역시 주변 실온에서 직교류 셀에 도입되었다. 잔류액 배출구에 있는 역류 압력 조절기는 공급 압력을 60psig로 유지했다. 스테이지 컷은 2% 미만이었고, 대기압에서의 투과액 유량은 Agilent 1100 유량계를 사용하여 측정되었다. 투과액 흐름 내 CO_2 농도는 Landtec 5000 바이오가스 분석기를 사용하여 측정되었다. PTMSP 거터층을 갖는 박막 복합 멤브레인의 계산된 CO_2 투과도는 500 GPU이고, 질소에 대비 선택성은 40이었다. 거터층이 없는 박막 복합 멤브레인의 계산된 CO_2 투과도는 220 GPU이고, 질소 대비 선택성은 35였다.

[0073] 실시예 11

[0074] *은 설포네이트 작용기를 갖는 플루오르화 이오노머로부터의 가스 분리층 제조.* 720g/몰 당량을 갖는, 수중 Aquivion® D72-25BS 분산액(25% w/w)(Solvay, Houston TX)을 이소프로판올로 2.5%로 희석하고, 설폰산 작용기에 대해 1 당량의 탄산은과 함께 밤새 교반하였다. 이후, 혼합물을 1㎛ 유리 마이크로섬유를 통해 여과하여 은 설포네이트 작용기를 갖는 플루오르화 이오노머의 용액으로부터 여분의 탄산은을 제거했다. 이후, 플루오르화 이오노머의 용액을 수직 롤 코터를 사용하여 실시예 1에 설명한 바와 같이 제조된 PTMSP 지지막 상에 캐스팅했다. 이소프로판올과 물을 질소 분위기 하에 주변 실온에서 증발시켜 가스 분리층을 형성했다. PTMSP 거터층 상의 가스 분리층의 겉보기 층상 두께는 적용된 용액 질량, 농도, PTMSP 거터층/다공성층 지지 면적, 및 Solvay에서 보고한 Aquivion® 밀도 2.07g/mL를 사용하여 중량 측정법에 의해 1.2㎛로 추정되었다. 실시예 7에 설명한 바와 같이 청색 페인터 테이프를 사용하여 거터층으로부터 가스 분리층을 제거할 수 없었다. 프로판에서 프로필렌의 수명 시작 분리를 위해 원형 멤브레인 샘플(직경 47㎜)을 50℃에서 실시예 4에 설명한 바와 같이 테스트했다. 프로필렌 투과도는 110-GPU이고, 프로판 대비 선택성은 41이었다.