(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월26일
(11) 등록번호 10-2115301
(24) 등록일자 2020년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/028 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0030645
(22) 출원일자 2019년03월18일
심사청구일자 2019년03월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160068552 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최정규
서울특별시 성북구 보문사길 111, 109동 902호 (보문동6가, 보문파크뷰자이)
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호 (한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)
정양환
전라북도 군산시 계산로 71, 102동 2503호 (지곡동, 지곡쌍용예가)
(74) 대리인
이처영, 장제환

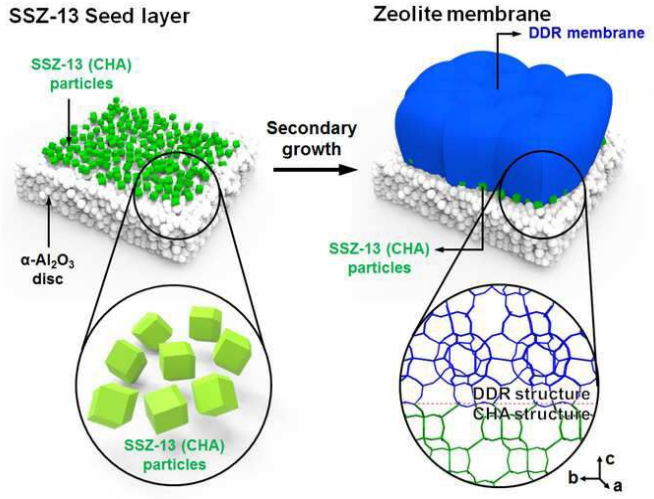
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김훈석

(54) 발명의 명칭 **이종 제올라이트 분리막의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이종 제올라이트 분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 씨앗 입자와 제올라이트 분리막의 결정구조를 다르게 성장시킴으로써 CHA와 DDR 제올라이트 결정구조를 동시에 가지는 이종 제올라이트 분리막을 제조함으로써 수분 조건에서도 높은 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리성능을 갖는 이종 제올라이트 분리막 및 그 제조방법 및 상기 분리막을 이용하여 이산화탄소를 포집 및 제거하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 67/0051 (2013.01)
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
Y02C 10/10 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020180079925 A
KR1020160062446 A
New Journal of Chemistry 2018
Catal. Sci. Technol., 2017, 7, 300-309

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014M1A8A1049309
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 Korea CCS 2020
연구과제명 이산화탄소 선택적인 실리카 제오라이트 분리막 제조
기 여 율 5/10
주관기관 고려대학교
연구기간 2019.02.01 ~ 2020.01.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016R1A5A1009592
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터지원사업 집단연구지원(R&D)
연구과제명 ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율 3/10
주관기관 고려대학교
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016K1A3A1A48954031
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 (국제)한-독2+2산학연공동연구사업 국가간협력기반조성
연구과제명 바이오 메탄 고질화를 위한 제올라이트 분리막 제작
기 여 율 2/10
주관기관 고려대학교
연구기간 2018.08.01 ~ 2019.07.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법:

(a) 지지체 위에 CHA 구조의 제올라이트 입자를 증착시켜 씨앗층을 형성하는 단계; 및

(b) 상기 씨앗층이 형성된 지지체를 DDR 전구체 용액에서 수열합성시켜 DDR@CHA 이종 제올라이트 분리막을 제조하는 단계.

청구항 2

다음 단계를 포함하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법:

(a) 지지체 위에 DDR 구조의 제올라이트 입자를 증착시켜 씨앗층을 형성하는 단계; 및

(b) 상기 씨앗층이 형성된 지지체를 CHA 전구체 용액에서 수열합성시켜 CHA@DDR 이종 제올라이트 분리막을 제조하는 단계.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 DDR 전구체 용액은 SiO_2: 메틸트로피늄염: NaOH: H_2O: $Al(OH)_3$ = 100: 1~1000: 0~1000: 10~100000: 0~20의 몰비로 구성된 것을 특징으로 하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 CHA 전구체 용액은 유기구조유도체:SiO_2: H_2O: NaOH: $Al(OH)_3$ = 1~100: 100: 1000~20000: 1~100: 0~20의 몰비로 구성되고, 상기 유기구조유도체는 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), 디프로필아민(dipropylamine) 및 사이클로헥실아민(cyclohexylamine)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체는 세라믹은 α-알루미나, γ-알루미나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설폰, 폴리이미드, 실리카, 글래스, 멀라이트(mullite), 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸, 카본, 칼슘 산화물 및 인 산화물로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (b) 단계는 100~200℃의 온도에서 12~300시간 동안 수행되는 것을 특징으로

하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (b) 단계의 수열합성 후에 건조하는 단계를 추가로 포함하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항의 방법에 의해 제조되고, 제올라이트 분리막 내부에 CHA와 DDR 제올라이트 구조가 공존하는 것을 특징으로 하는 이종 제올라이트 분리막.

청구항 9

제8항의 이종 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 10

제9항에 있어서, 건조 조건 또는 수분이 존재하는 조건에서 25~200℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 CO_2를 분리하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이종 제올라이트 분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 선택적인 이산화탄소 분리능력을 가지는 CHA(chabazite)와 DDR(deca-dodecasil 3 rhombohedral)의 두 제올라이트 구조를 동시에 가지는 분리막을 제조함으로써 수분 조건에서도 높은 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리성능을 갖는 이종 제올라이트 분리막, 그 제조방법 및 상기 분리막을 이용하여 이산화탄소를 포집 및 제거하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 제올라이트는 규칙적이고 단단한 미세 다공성 구조를 갖는 알루미노 실리케이트 결정성 물질이다. 기공 구조의 크기가 영구 기체의 크기에 가깝기 때문에 제올라이트를 적절하게 선택되면 건설 현장에서 사용되는 기존의 모래/돌/자갈 체와 유사하게 기능하는 분자체로 작용할 수 있다. 실제로, 제올라이트 분리막은 영구 기체의 모양과 크기 사이의 미세한 차이를 구별할 수 있는 잠재력이 높기 때문에 에너지 효율적인 기체 분리가 가능하다 (Jeon, M. Y. et al., *Nature* 2017, *543*, 690-691; Tung, C. T. P. et al., *Science* 2011, *334*, 1533-1538).

[0004] 제올라이트 분리막 중에서 DDR 결정구조를 가지는 제올라이트 분리막의 경우, DDR 씨앗 입자를 합성하는 것이 어렵고 재현성이 매우 낮을 뿐만 아니라, DDR 구조의 입자를 합성하더라도 씨앗 입자로 사용하기 위한 균일하고 적절한 크기를 가지는 DDR 씨앗 입자를 만드는 것이 제한적이라 분리막으로서 높은 잠재력에도 불구하고 실제 산업 및 공정에서 사용하기에 어려운 점이 있다. 이는 현재까지 높은 성능을 지닌 DDR 구조의 제올라이트 분리막을 재현성 있게 제작할 수 있는 확고한 방법론의 부재에 기인한다. 비록 씨앗성장(또는 이차성장) 방법론을 통해 합성한 제올라이트 분리막은 재현성 있는 분리성능을 가질 수 있는 가능성을 보여주고 있으나, 이러한 방법을 적용하더라도 DDR 구조의 제올라이트 결정을 이용하여 높은 분리능력을 보이는 분리막을 재현성 있게 제작하는 것은 매우 드문 상황이다.

[0005] 제올라이트 분리막은 보통 씨앗성장 방법을 이용하여 제작하게 되는데, 이 때 분리막을 구성하는 제올라이트와 동일한 제올라이트 결정구조를 가지는 씨앗 입자를 다공성 지지대 위에 균일하게 증착시킨 후(씨앗층 역할), 연

속적으로 분리막을 성장시킨다. 따라서 기존의 방법을 이용하여 CHA 또는 DDR 구조의 제올라이트 분리막을 제작하기 위해서는 씨앗 입자를 구성하는 제올라이트와 분리막을 구성하는 제올라이트의 결정구조가 동일해야 한다. 하지만, 기존에 보고된 DDR 제올라이트 입자를 합성하는 방법이 복잡하고 어려울 뿐만 아니라 재현성이 떨어지며, 추가적으로 적절한 입자 크기를 가지게 하는 것 또한 제한적이다. 이러한 DDR 구조를 가지는 씨앗 입자 합성의 단점으로 인해서 이를 이용한 씨앗성장 방법으로 연속적인 DDR 제올라이트 분리막을 제작하기 어렵다.

[0006] 기존에 보고된 DDR 구조의 제올라이트 입자를 합성하는 방법에 관한 문헌과 기존에 보고된 방법을 통해서 재현성 있는 DDR 구조의 제올라이트 입자를 합성하기 어렵다는 것을 알 수 있다(den Exter et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, 84, 1159-1166; Gucuyener et al., J. Mater. Chem., 2011, 21, 18386-18397; Kim et al., Chem. Commun., 2013, 49, 7418-7420). 그리고 추가적으로 기존의 방법을 통해서 DDR 구조의 씨앗 입자를 합성하더라도, 합성된 DDR 입자를 이용하여 씨앗성장을 통해 DDR 구조를 가지는 제올라이트 분리막을 제작하였을 때, 이산화탄소/질소 분리에서 매우 낮은 분리성능을 가진다는 것이 많은 문헌을 통하여 확인되었다.

[0007] 한국등록특허 제10-1927889호에서는 DDR 구조를 가지는 분리막을 개시하고 있다. 또한, 미국등록특허 제9,901,882호, 제6,953,493호 및 제7,282,082호는 씨앗 입자와 그 위에 형성한 분리막의 결정구조가 동일한 제올라이트를 사용하여 제작한 CHA 또는 DDR 제올라이트 분리막을 개시하고 있다. DDR 구조의 분리막을 제작하기 위해서, 기존의 씨앗성장 방법을 이용하여 분리막과 동일한 구조를 가지도록 합성하기가 어렵고 복잡한 DDR 제올라이트 씨앗 입자를 사용하였기 때문에 제올라이트 분리막의 제작 또한 어려운 실정이다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 대표적인 제올라이트 결정 중에 하나이며 재현성이 매우 높고 쉽게 합성이 가능한 CHA 구조를 가지는 제올라이트 입자를 씨앗 입자로 대체 사용하고 씨앗 입자와 제올라이트 분리막의 결정구조를 다르게 하여 성장시킴으로써 CHA와 DDR 제올라이트 결정구조를 동시에 가지는 이종 제올라이트 분리막을 제조할 경우 종래의 제올라이트 분리막에 비하여 이산화탄소 분리에 효과적이며, 특히 수분 조건에서도 높은 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리성능을 나타내는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 종래의 제올라이트 분리막에 비해 건조 및 수분 조건에서 높은 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리성능을 가지는 분리막 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 분리막을 이용한 CO_2의 분리방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 지지체 위에 CHA 구조의 제올라이트 입자를 증착시켜 씨앗층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 씨앗층이 형성된 지지체를 DDR 전구체 용액에서 수열합성시켜 DDR@CHA 이종 제올라이트 분리막을 제조하는 단계를 포함하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은 또한, (a) 지지체 위에 DDR 구조의 제올라이트 입자를 증착시켜 씨앗층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 씨앗층이 형성된 지지체를 CHA 전구체 용액에서 수열합성시켜 CHA@DDR 이종 제올라이트 분리막을 제조하는 단계를 포함하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조되고 제올라이트 분리막 내부에 CHA와 DDR 제올라이트 구조가 공존하는 것을 특징으로 하는 이종 제올라이트 분리막을 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한, 상기 이종 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

[0019] 본 발명에 따른 이종 제올라이트 분리막은 종래의 제올라이트 분리막과 비교하였을 때, 건조 그리고 수분조건 모두에서 높은 이산화탄소/질소 그리고 이산화탄소/메탄 분리성능을 가진다. 또한 이산화탄소 포집효과가 뛰어난 CHA와 DDR 제올라이트로 이루어져 있기 때문에 높은 이산화탄소 분리성능을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 DDR@CHA 이종 제올라이트 분리막을 제작하는 방법의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막에서 씨앗층과 연속적인 막으로 이종 적층 성장한 분리막의 SEM 이미지 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 적층 성장시킨 제올라이트 막에서 CHA 및 DDR 제올라이트를 식별한 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 적층 성장시킨 DDR@CHA 분리막의 이산화탄소 투과 선택도 및 안정성을 확인한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 적층 성장시킨 DDR@CHA 분리막 시리즈 내부 결함을 시각화하여 확인한 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 적층 성장시킨 DDR@CHA 분리막의 분리성능을 평가한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 씨앗층의 형성에 사용된 SSZ-13(CHA 유형 제올라이트)씨앗입자의 크기 분포를 도시한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 적층 성장된 제올라이트 막의 전자 회절 패턴 및 모의패턴을 나타낸 사진이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 DDR@CHA_4d에서 CHA 및 DDR 제올라이트를 식별한 사진이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 계면에서의 CHA 유형 제올라이트로부터 DDR 유형 제올라이트의 적층 성장이 가능한 개략적인 구조 모델을 도시한 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 DDR 씨앗층의 SEM 및 XRD 결과와 CHA 합성용액을 사용한 DDR 씨앗층의 이종 적층 성장한 사진이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 MFI 합성용액과 함께 SSZ-13 씨앗층으로부터 성장시킨 막의 SEM 및 XRD 결과를 나타낸 도면이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 DDR@CHA 분리막 시리즈의 표면 형태, 화학적 조성 및 소수성을 확인한 사진이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 DDR@CHA 분리막 시리즈의 소수성을 확인한 사진이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 적층 성장시킨 DDR@CHA 분리막 시리즈의 XRD 결과를 도시한 도면이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차성장 시간에 따른 DDR@CHA 분리막의 CPO값을 도시한 도면이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차성장 시간에 따른 CO_2/N_2 분리 성능을 나타낸 그래프이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 공급가스의 몰농도 조성에 따른 CO_2/N_2 분리성능을 나타낸 그래프이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 CO_2/N_2 분리 성능에 대한 공급 혼합물에서 CO_2/N_2 몰농도 조성의 효과를 나타낸 그래프이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 수분 조건에서의 DDR@CHA_10d의 장기 안정성 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 DDR@CHA 분리막 시리즈의 FCOM 특성을 분석한 사진이다.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 DDR@CHA 분리막 시리즈의 FCOM 특성을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 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]

[0024] 제올라이트 분리막을 제조하는 데에 있어서, DDR 구조의 씨앗 입자를 만드는 것이 용이하지 않아 높은 분리성능을 가진 재현성 있는 DDR 제올라이트 분리막을 제작하는 것이 어려운 문제점을 극복하고자 대표적인 제올라이트 결정 중에 하나이며 재현성이 매우 높고 쉽게 합성이 가능한 CHA 구조를 가지는 제올라이트 입자를 씨앗 입자로 대체 사용하고 씨앗 입자와 제올라이트 분리막의 결정구조를 다르게 하여 성장시킴으로써 CHA와 DDR 제올라이트 결정구조를 동시에 가지는 이종 제올라이트 분리막을 제작하고, 상기 이종 제올라이트 분리막이 종래의 제올라이트 분리막에 비하여 이산화탄소 분리에 효과적이며, 특히 수분 조건에서도 높은 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리성능을 나타내는 것을 확인하였다.

[0025] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 지지체 위에 CHA 구조의 제올라이트 입자를 증착시켜 씨앗층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 씨앗층이 형성된 지지체를 DDR 전구체 용액에서 수열합성시켜 DDR@CHA 이종 제올라이트 분리막을 제조하는 단계를 포함하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[0026] 또한, 본 발명은 다른 관점에서, (a) 지지체 위에 DDR 구조의 제올라이트 입자를 증착시켜 씨앗층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 씨앗층이 형성된 지지체를 CHA 전구체 용액에서 수열합성시켜 CHA@DDR 이종 제올라이트 분리막을 제조하는 단계를 포함하는 이종 제올라이트 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[0028] 본 발명의 명세서에 걸쳐서 이종 제올라이트 분리막을 기재할 때는 "@"라는 기호를 이용하여 "분리막구조@씨앗입자구조"와 같이 표시한다. 예를 들면, CHA 구조의 씨앗 입자를 이용하여 DDR 구조의 분리막을 가지는 이종 제올라이트 분리막의 경우 "DDR@CHA"으로 나타낼 수 있다.

[0029] 본 발명에 의한 CHA 구조의 씨앗 입자를 이용하여 이산화탄소 분리에 효과적인 DDR 구조의 분리막을 가지는 DDR@CHA 이종 제올라이트 분리막을 제작하는 방법의 모식도를 도 1에 나타내었다.

[0030] 제올라이트 분리막을 형성하기 위한 이차성장 방법은 제올라이트 씨앗입자를 다공성 지지대의 표면에 증착시키고, 이를 수열처리를 통해 씨앗입자 사이의 틈을 메우는 전 과정을 의미한다. 그러나 씨앗층과 동종의 결정으로 적층(epitaxial) 성장을 해야 하는 엄격한 조건은 높은 수준의 제올라이트 분리막의 종류를 제한한다. 이러한 관점에서 처음으로 SSZ-13(CHA 유형 제올라이트) 씨앗층에서 높은 실리카를 함유한 ZSM-58(DDR 유형 제올라이트) 막을 제작하여 이종 결정 간의 적층 성장을 시도하였다. 이는 CHA와 DDR 제올라이트의 구조적 유사성에 기인한다. 결과적으로 생성된 분리막은 우수한 CO_2 투과 선택도를 보여준다. 뿐만 아니라 이종 제올라이트 분리막은 주로 높은 실리카를 함유한 DDR 제올라이트로 구성되어 있으며, 이로 인해 수증기가 존재할 때에도 높은 CO_2 투과 선택도를 잘 유지한다.

[0031] 본 발명은 기존의 방법으로 씨앗성장을 통해 DDR 제올라이트 분리막을 만들 때, 분리막의 결정구조와 동일한 DDR 구조를 가지는 씨앗 입자를 통해서 제작하는 것과는 다르게 상대적으로 합성이 쉽고 간편한 CHA 구조를 가지고 있는 SSZ-13 입자를 씨앗으로 사용하여 높은 분리성능을 가지는 DDR@CHA 이종 제올라이트 분리막을 재현성 있게 합성할 수 있는 기술이다.

[0032] 또한, 반대 방향으로 DDR 구조를 지닌 씨앗 입자를 이용하여 구성된 씨앗층으로부터 CHA 구조를 유도하여 연속적인 CHA@DDR 이종 제올라이트 분리막을 재현성 있게 합성할 수 있는 기술이다. 즉, 하나의 제올라이트 분리막 내부에 CHA와 DDR 제올라이트 구조가 공존하는 이종 제올라이트 분리막을 제작할 수 있다.

[0033] 이종 제올라이트 분리막에서 CHA구조의 씨앗 입자를 사용했을 때 대표적인 장점을 아래와 같다.

[0034] (1) DDR 씨앗 입자의 수열합성 시간(25일)에 비해서 SSZ-13 씨앗 입자의 수열합성 시간(7일)이 짧다. 이는 고온에서 반응하는 수열합성 특성상 경제적인 장점을 가진다.

[0035] (2) DDR 씨앗 입자 합성을 위한 용액의 경우 두 가지의 유기구조유도체가 포함되기 때문에 한 가지 유기구조유도체가 필요한 SSZ-13 씨앗 입자에 비해 경제적이지 못하다.

[0036] (3) 씨앗 입자를 합성할 때, 유기구조유도체가 필요하기 때문에 재현성이 떨어지는 DDR 씨앗 입자는 유기구조유도체가 낭비됨을 의미하므로 경제성이 낮다.

[0037] (4) DDR 씨앗 입자 제작을 위한 합성용액의 경우 고온인 95 ℃에서 제작하는 과정이 존재하지만 SSZ-13 씨앗 입자의 합성용액은 전체 제작과정이 상온에서 가능하다.

[0038] (5) 분리막 제작을 위한 씨앗 입자는 크기가 작고 균일해야 한다. DDR 씨앗 입자는 입자 크기 조절이 어려운 반면 SSZ-13 씨앗 입자는 쉽게 입자 크기 조절이 가능하다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에서 CHA 구조의 SSZ-13 제올라이트 구조를 가지는 씨앗 입자 또는 형성하고자 하는 분리막을 합성하기 위해 Si/Al 비율이 20에서 ∞ 사이인 합성용액을 사용하였으며, 이를 이용하여 CHA와 DDR 구조를 동시에 가지고 있는 최적의 이종 제올라이트 분리막을 제작할 수 있다.

[0041] 본 발명에 있어서, 상기 DDR 전구체 용액은 SiO_2: 메틸트로피늄염: NaOH: H_2O: $Al(OH)_3$ = 100: 1~1000: 0~1000: 10~100000: 0~20의 몰비로 구성될 수 있다.

[0042] 본 발명에 있어서, CHA 전구체 용액은 유기구조유도체: SiO_2: H_2O: NaOH: $Al(OH)_3$ = 1~100: 100: 1000~20000: 1~100: 0~20의 몰비로 구성되고, 상기 유기구조유도체는 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), 디프로필아민(dipropylamine) 및 사이클로헥실아민(cyclohexylamine)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0043] 본 발명에 있어서, 상기 지지체는 세라믹은 α-알루미나, γ-알루미나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설폰, 폴리이미드, 실리카, 글래스, 멀라이트(mullite), 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸, 카본, 칼슘 산화물 및 인 산화물로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0044] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계는 100~200℃의 온도에서 12~300시간 동안 수열 합성할 수 있다.

[0045] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 수열합성 후에 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명에서 상기 방법에 의하여 제조된 이종 제올라이트 분리막이 씨앗 입자와 분리막의 결정구조를 다르게 함으로써 연소 후 배가스에서 이산화탄소/질소 분리와 메탄 고질화의 이산화탄소/메탄 분리에서 이산화탄소만을 효과적으로 분리할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0048] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조되고 제올라이트 분리막 내부에 CHA와 DDR 제올라이트 구조가 공존하는 것을 특징으로 하는 이종 제올라이트 분리막에 관한 것이다.

[0049] 본 발명은 또 다른 관점에서 상기 이종 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.

[0050] 본 발명에 따른 이종 제올라이트 분리막을 이용하는 용도에 있어서, 이산화탄소의 분리에는 이산화탄소의 분리, 포집 또는 제거 등을 모두 포함한다.

[0052] 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.

[0054] [실시예]

[0055] **제조예 1: DDR@CHA 이종 제올라이트 분리막의 제조**

[0056] **SSZ-13 (CHA) 입자 합성**

[0057] SSZ-13 씨앗입자는 이전에 보고된 방법을 수정하여 합성하였다(H. Kalipcilar et al., *Chem. Mater.* 14, 3458-3464 (2002); H. Robson, *Microporous Mesoporous Mater.* 22, 551-551 (1998)). 기존의 SSZ-13 입자(~0.7 μm 그리고 ~5 μm)는 씨앗입자로 사용하기에 크기가 더 클 뿐만 아니라 두 가지 입자 크기 분포를 가지며, 균일한 씨앗층을 형성하기 위해서는 작고 균일한 크기의 씨앗입자를 사용해야 한다. 증류수의 몰농도의 조성이 줄인 수정된 합성방법은 작고(약 230 nm) 균일한 크기를 가지는 SSZ-13 입자의 합성을 유도하였다.

[0058] 구체적으로, *N*, *N*, *N*-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxide(TMAdaOH, 25%, SACHEM)를 먼저 증류수가 포함되어 있는 폴리프로필렌 병 안에 첨가하였다. 그리고 나서, sodium hydroxide를 위에서 언급한 용액에 첨가하였

다(=98% pellets, Sigma-Aldrich). 합성된 혼합물은 혼합기계를 사용하여 20분 동안 균일하게 만들어 주었다(JeioTech, Si-300R). 그 후, 실리카 원료인 LUDOX® HS-40 콜로이드성 실리카(H_2O 안의 40 wt% 현탁액, Sigma-Aldrich)를 교반하고 있는 균질화 된 혼합물에 한 방울씩 천천히 넣어주었다. 마지막으로, 수산화알루미늄(aluminum hydroxide, reagent grade, Sigma-Aldrich)을 혼합물에 용해시켰다. 합성된 혼합물은 상온에서 2일 동안 더 교반하였다. 합성 용액의 최종 몰농도 비율은 100 SiO_2: 20 NaOH: 5 $Al(OH)_3$: 20 TMAdaOH: 1600 H_2O이며, 기존 문헌에서 증류수의 원래 함량은 4400이었다(H. Kalipcilar et al., *Chem. Mater.* 14, 3458-3464 (2002)). 이어서, 제조된 합성 전구체를 테플론 라이너(Teflon liner, 45 mL)에 옮기고 라이너를 스테인레스-스틸 오토클레이브(stainless-steel autoclave)에 끼워 넣었다. 오토클레이브는 160 ℃로 예열되어 있는 오븐(Pluskolab, PL_HV_250)에 옮기고 ~45 rpm으로 회전시켜주었다. 7일 뒤, 오토클레이브를 수도물에 담궈 식혀주면서 합성을 종료하였다. 그리고 나서, 딱딱한 생성물을(1) 원심분리(원심분리기; Hanil Science Industrial, Combi-514R), (2) 증류수 따르기 그리고 (3) 새로운 증류수에 분산시키기의 차례를 5번 반복하여 회수하였다. 회수된 입자들은 70 ℃의 건조 오븐(Pluskolab, HB-502M) 에서 건조시키고 소성로(Pluskolab, CRF-M20-UP)에서 공기를 흘려(200 mL · min^{-1})주면서 1 ℃ · min^{-1}의 승온속도로 550 ℃에서 12시간 동안 소성하였다.

[0060] **SSZ-13 (CHA) 씨앗층 형성**

[0061] 소성된 SSZ-13 씨앗 입자 약 0.03 g을 에탄올 40 mL에 첨가하여 종자 현탁액을 제조하였다. 이 현탁액을 20분 동안 초음파 처리(JeioTech, UC-10)하여 원뿔형 원심 분리 튜브(50 mL 용량; Falcon)에 균일하게 분산 된 용액을 얻었다; 이것을 페트리(petri) 접시에 부었다. 이어서, α-Al_2O_3 디스크의 연마된 면을 30초 동안 씨앗입자가 분산된 현탁액과 접촉시켰다. 다음에, 현탁액 표면을 닦아내듯이 α-Al_2O_3 디스크를 천천히 들어 올린 후 디스크를 30초 동안 건조시켰다. 이 딥-코팅(dip-coating) 공정을 4회 반복하여 표면을 완전히 덮었다. 씨앗 입자가 코팅 된 α-Al_2O_3 디스크를 소성로에서 1 ℃ · min^{-1}의 승온 속도로 올린 후 450 ℃에서 4 시간 동안 소성하였다.

[0063] **DDR@CHA 분리막 제작을 위한 유기 구조 유도체(structure directing agent; SDA)의 합성**

[0064] Methyltropinium iodide (MTI)는 ZSM-58(DDR 유형 제올라이트)의 합성을 위한 유기 구조 유도체로 알려져 있다(J. Kuhn et al., *Microporous Mesoporous Mater.* 120, 12-18 (2009)). MTI는 아이오도메탄(Iodomethane, 99%, Sigma-Aldrich)으로 트로핀(tropine, 98%, Alfa Aesar)의 메틸화에 의해 제조되었다. 이 반응을 위해, 환류 액화 장치에 연결된 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 에탄올 200 mL를 먼저 부었다. 다음에, 50 g의 트로핀을 마그네틱 바(magnetic bar)로 교반하면서 에탄올에 용해시켰다. 반응 전에, 플라스크를 알루미늄 포일로 감싸서 어두운 환경을 만들고 불활성 환경을 확보하기 아르곤을 플라스크에 공급했다. 그 다음, 51 g의 아이오드 메탄을 마그네틱 바로 교반하면서 플라스크에 한 방울씩 넣어주었다. 첨가를 완료 한 후, 반응을 실온에서 3일 동안 수행하였다. 반응 동안, 용액은 마그네틱 바를 사용하여 연속적으로 교반하였고, 플라스크는 불활성 조건을 보존하기 위해 테프론 테이프로 밀봉하였다. 생성물은 하얀 분말로 형성되고 진공 여과에 의해 여과한 후 고순도의 생성물을 얻기 위해 다량의 에탄올로 세척하였다. 회수된 고체 분말을 사용하기 전에 70 ℃의 오븐에서 약 1일 동안 더 건조시켰다.

[0066] **SSZ-13 씨앗층 위에 ZSM-58 제올라이트의 이차성장**

[0067] SSZ-13 씨앗층의 이차성장은 all-silica ZSM-58 제올라이트의 합성을 유도하는 합성 용액과 함께 수행되었다. 첫째로, MTI는 증류수에 용해되었다. 균질화를 위해, 폴리프로필렌 병을 20분 동안 초음파 처리하였다. 이어서, 실리카 원료(여기서, LUDOX® HS-40 콜로이드성 실리카, H_2O 중 40 wt% 현탁액, Sigma-Aldrich)가 물에 용해된 MTI 용액에 신속하게 첨가하였다. 용액을 ~12시간 동안 혼합기계에 넣어서 잘 섞어주었다. 편의상 이 용액을 용액 A라고 한다. 동시에 일정량의 수산화나트륨(sodium hydroxide, =98% pellet, Sigma-Aldrich)을 증류수에 용해시키고 혼합기계로 약 12시간 동안 더 혼합하였다. 이 용액을 용액 B라고 한다. 준비된 용액 A 및 B를 혼합한 다음, 혼합 직후에 관찰되는 불투명한 혼합물이 투명한 용액이 될 때까지 혼합기계 안에 추가로 ~12시간 동안 두었다. 합성 용액의 최종 몰농도 조성은 70 SiO_2: 23 NaOH: 17.5 MTI: 2800 H_2O이었다. ZSM-58의 합성 용액에 대한 증류수의 몰비율은 1 용액 A: 4 용액 B이다. 준비된 합성용액 약 30 mL를 씨앗입자가 코팅된 α-Al_2O_3 디스크가 들어있는 테프론 라이너(45 mL)에 부었다. α-Al_2O_3 디스크의 씨앗이 코팅된 면을 테플론 고정대의 도움으로 기울어 진 각도로 아래쪽을 향하게 놓았다. 디스크를 포함한 테플론 라이너를 스테인레스-스틸 오토클레이브에 넣고 오토클레이브를 130 ℃로 예열된 오븐으로 옮겼다. 반응은 정적 조건으로 수행되었다. 수열 이차성장

과정은 각각 서로 다른 기간(4, 6, 8, 10 그리고 12일)동안 수행되었다. 반응이 끝나면 오토클레이브를 꺼내 수돗물로 빠르게 냉각시켰다. 디스크 샘플을 꺼낸 후, 합성된 분리막을 충분한 증류수로 세척하고 100 ℃ 오븐에서(HYSC, DO-42)에서 추가로 건조시켰다. 마지막으로, 건조된 분리막 샘플을 공기 유량 200 mL·min^{-1}의 조건으로 소성로에서 12시간 동안 550 ℃에서 소성하여 열적으로 활성화시켰다. 소성을 위해 0.2 ℃·min^{-1}의 승온속도로 천천히 소성하는 프로그램을 사용하였는데, 이는 분리막 샘플의 결함 형성을 최소화하기 위해 선택하였다. 편의상, 소성된 제올라이트 막은 DDR@CHA_*x*d로 언급된다. 여기서 CHA는 SSZ-13 씨앗층을 나타내고, DDR은 이차성장 후 ZSM-58 부분을 나타내며, *x*는 수열 이차성장 시간(일)을 나타낸다.

[0069] **CHA 제올라이트 합성용액을 이용한 DDR 씨앗층의 이차성장**

[0070] 도 11의 A 그리고 B에서 주사전자현미경 이미지는 DDR 씨앗층이 균일하게 형성되었음을 보여준다. 이전에 보고된 방법에 따라 820±150 nm 크기의 다이아몬드 모양의 all-silica DDR 입자를 합성하고 α-Al_2O_3 디스크에 증착하였다(E. Kim et al., *J. Mater. Chem. A* 5, 11246-11254 (2017)). 도 11(E)의 DDR 씨앗층에 해당하는 XRD 패턴은 형성된 씨앗층이 순수한 DDR 제올라이트 상을 갖는 것을 확인하였다. 또한, SSZ-13 합성용액으로 6일 동안 이차성장시킨 후 DDR 씨앗층의 SEM 이미지와 XRD 패턴을 도 11의 C와 E에 나타내었다. DDR 씨앗층의 이차성장에 사용된 SSZ-13 (Si/Al=20) 합성용액의 최종 몰농도 조성은 20 NaOH: 5 $Al(OH)_3$: 100 SiO_2: 20 TMAdaOH: 8800 H_2O이며, 160 ℃에서 6일 동안 수열 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후 분리막 샘플을 공기 유량이 200 mL·min^{-1}인 소성로에서 0.2 ℃·min^{-1}의 승온속도로 12시간 동안 550 ℃에서 소성하였다. 주사전자현미경 이미지는 SSZ-13 막이 DDR 씨앗층의 상부에 연속적인 층을 형성했다는 것을 보여준다(도 11(C) 및 (D)). 또한, CHA 제올라이트에 상응하는 XRD 피크는 XRD 패턴에서 6일 수열반응 후에 명확하게 나타난다(도 11(E)). CHA@DDR 분리막의 XRD 패턴은 여전히 5° 에서 8.5° 까지의 2 è범위에서 확대된 XRD 패턴에서 DDR 씨앗층 (DDR 유형 제올라이트)의 XRD 패턴의 (101)피크를 포함하고 있다.

[0072] **실시예 1: 이종 제올라이트 분리막의 특성 확인**

[0073] 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM) 이미지는 field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4300)를 사용하여 Pt 코팅을 한 샘플으로부터 얻었다. Pt 코팅을 위해, 샘플은 Hitachi E-1045 ion sputter을 이용하여 30초 동안 30 mA에서 생성되는 Pt로 코팅해주었다. 또한, 에너지분산형 분광분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX) 결과는 Hitachi S-4800 FE-SEM를 사용하여 얻었다. 단면 분리막 샘플은 먼저 TESCAN LYRA3 XMH SEM의 집속이온빔(dual beam-focused ion beam; DB-FIB)을 통해 제작하였으며, 집속이온빔을 하기 전에, 샘플은 빔에 의한 손상을 방지하기 위해 탄소 및 Pt층으로 코팅되었다. 그리고 나서, Ga 이온을 사용한 집속이온빔은 단면 샘플의 두께를 ~100 nm로 얇게 하여 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM) 분석에 적합하게 만들었다. 그 다음, 준비된 단면 샘플을 사용하여 주사투과전자현미경 마이크로프로브(microprobe) 모드에서 단면 투과전자현미경 이미지 및 주사투과전자현미경이미지 그리고 CHA 및 DDR 유형 제올라이트 부분의 회절패턴을 얻었다. 이 목적을 위해서, FEI XFEG-Titan themis^3 Double Cs & Mono. TEM을 사용하였다. 명확하게 하기 위해, 정대축(zone axis) 그리고 밀러지수(Miller index)에 두 자릿수가 포함되어 있으면, 숫자들 사이의 빈 공간을 포함시켰다. X-ray 회절(X-ray diffraction; XRD)패턴은 Cu K_α radiation (ë = 0.154 nm)을 이용한 Rigaku Model D/Max-2500V/PC diffractometer를 통해 얻었다. X-ray 회절패턴 결과를 비교하기 위해, all-silica CHA 및 DDR 제올라이트의 모의 X-ray 회절패턴은 Mercury소프트웨어(Cambridge Crystallographic Data Centre; CCDC)를 통해 결정정보파일(CIFs)를 통해 얻었다. All-silica CHA 및 DDR 제올라이트의 결정정보파일은 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association; IZA) 웹 사이트(http://www.iza-online.org)에서 다운로드 하였다. 결정 선호 방향(Crystallographic preferential orientation; CPO)값은 이전에 설명한 방법(E. Kim et al., *Angew. Chem. Int. Edit.* 52, 5280-5284 (2013))에 따라 분말 및 분리막 샘플의 X-ray 회절패턴을 분석하여 얻은 것이다. 또한, 분리막 샘플의 소수성을 평가하기 위해 SEO Phoenix-300 접촉각 분석기를 사용하여 분리막 표면의 물방울의 접촉각을 측정하였다.

[0074] DDR@CHA 분리막의 분리성능 실험은 공급과 투과하는 쪽의 전체압력을 1 atm으로 유지하면서 측정하는 Wicke-Kallenbach모드로 진행되었다. 공급 쪽에서, CO_2:N_2 또는 CO_2:CH_4 의 두 가지 혼합물의 부분압력은 건조 조건에서 50.5 kPa:50.5 kPa(Dry CO_2:N_2=50:50 또는 Dry CO_2:CH_4=50:50으로 언급)이다. 또한, 수분 조건에서 3 kPa의 수

증기가 추가되어 CO_2:N_2 또는 CO_2:CH_4 의 두가지 혼합물의 부분압력은 각 49 kPa(Wet CO_2:N_2=50:50 또는 Wet CO_2:CH_4=50:50으로 언급)이다. 더욱이, 화석 연료를 연소하는 발전소의 모사 배가스(T. C. Merkel et al., *J. Membr. Sci.* 359, 126-139 (2010); D. Singh et al., *Energy Convers. Manag.* 44, 3073-3091 (2003); D. M. D'Alessandro et al., *Angew. Chem. Int. Edit.* 49, 6058-6082 (2010))는 건조조건에서 15.2 kPa CO_2: 85.8 kPa N_2(Dry CO_2:N_2=15:85로 언급) 그리고 수분조건에서 14.7 kPa CO_2: 83.3 kPa N_2: 3 kPa H_2O vapor(Wet CO_2:N_2=15:85로 언급)의 부분압력을 가지게 하여 사용하였다. 마지막으로 공급가스 혼합물 중 건조조건의 5 kPa CO_2: 96 kPa N_2(Dry CO_2:N_2=5:95로 언급) 그리고 수분조건의 4.9 kPa CO_2: 93.1 kPa N_2: 3 kPa H_2O vapor(Wet CO_2:N_2=5:95로 언급)을 사용하였는데 이는 가스를 연소하는 발전소의 배가스의 조성을 모사하기 위해 사용되었다(M. Mofarahi et al., *Energy* 33, 1311-1319 (2008); X. C. Xu et al., *Fuel Process. Technol.* 86, 1457-1472 (2005); M. Halmann et al., *Energy* 31, 3171-3185 (2006); O. Bolland et al., *Energy Convers. Manag.* 33, 467-475 (1992)). 공급쪽과 스윕(sweep)가스 둘의 전체 유량은 100 mL·min^{-1}으로 하였다. 투과쪽의 투과된 가스는 계속해서 스윕가스가 쓸어서 CO_2/N_2의 경우 열전도도 검출기(thermal conductivity detector; TCD) 그리고 CO_2/CH_4의 경우 pulsed discharge ionization detector (PDD)가 장착된 가스 크로마토그래프(gas chromatograph; GC, CO_2/N_2 분석은 Young Lin(YL) 6100 GC 시스템 그리고 CO_2/CH_4 분석은 YL 6500 GC 시스템)로 보내졌다. 특히, 메탄 그리고 수소(~5 mL·min^{-1})는 투과가스의 스윕 흐름에 추가하였다. 이는 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 혼합물의 투과 속도를 신뢰할 수 있게 계산하기 위한 내부 표준으로 사용하였다.

[0075] DDR@CHA_*x*d의 형광 공초점 형광 현미경(Fluorescent confocal optical microscopy; FCOM)(G. Bonilla et al., *J. Membr. Sci.* 182, 103-109 (2001)) 분석은 solid-state laser (555 nm wavelength)를 사용한 ZEISS LSM 700 공초점 현미경을 사용하여 분리막 내부에 숨겨진 결함 구조를 연구하는데 사용되었다. Fluorescein sodium salt(Sigma-Aldrich)은 염색 분자로 사용되었고 분자 크기는 약 1 nm이다(J. Choi et al., *Science* 325, 590-593 (2009)). 이 때문에 DDR 유형 제올라이트의 기공 크기(0.36 X 0.43 nm^2)가 결함의 크기보다는 작거나 비슷하다. 분석 준비를 위해 분리막 샘플을 1 mM 플루오레세인 소듐염(fluorescein sodium salt) 용액과 접촉시킨 채로 두어 염색을 하였다. 특히 분리막의 표면이 삼투 유형 모듈(osmosis type module)을 사용하여 4일 동안 염색용액에 접촉해 있을 수 있도록 하였다(T. Lee et al., *J. Membr. Sci.* 436, 79-89 (2013)). 염색 과정이 완료된 후에, 염색된 DDR@CHA_*x*d 샘플의 FCOM 이미지는 막 표면으로부터 막과 α-Al_2O_3 지지대 사이의 계면까지 막 두께를 따라 얻었다.

[0077] 도 2(A)는 입자의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 보여주며, 이 입자는 Si/Al 비율이 ~20이 되도록 합성되었다. 이 입자의 평균 크기는 230±70 nm이고(도 7), 이는 다공성 지지대 위에 씨앗입자로 사용되기에 매우 적절하다. 도 2(C)에 나타난 X-ray 회절(XRD) 패턴으로 합성된 입자들이 standard oil synthetic zeolite-13(SSZ-13)으로 알려져 있는 CHA 제올라이트 상으로 구성되어 있음을 확인하였다. 도 2(B)는 SSZ-13 입자들이 다공성 α-Al_2O_3 디스크 표면에서 밀집돼 있고 잘 분산되어 균일한 SSZ-13 씨앗층을 형성하였음을 보여준다. 도 2(C)에서 SSZ-13 씨앗층에 해당하는 XRD 패턴은 α-Al_2O_3 디스크 위에 높은 순도의 결정성을 가지는 SSZ-13 입자로 균일한 층을 형성하였음을 보여준다. 편의상 이종 적층 성장으로 성장시킨 분리막은 DDR@CHA_*x*d로 언급하며, 여기서 CHA는 SSZ-13 씨앗층을 그리고 DDR은 이차성장 후의 ZSM-58 부분을 나타낸다. 마지막으로 *x*는 수열반응을 진행한 이차성장 시간을 의미한다. 도 2(D) 및 (E)는 ZSM-58(DDR 유형 제올라이트)의 합성을 가능하게 하는 합성용액과 함께 도 2(B)에서 보여준 씨앗층에서 6일 동안 수열성장(즉, DDR@CHA_6d)을 진행하였고 결과적으로 DDR 타입 제올라이트와 구조적 유사성으로 인해 SSZ-13 씨앗층을 효과적으로 덮었음을 보여준다. 도 2(E)에 나타낸 바와 같이, 수 마이크로 미터 두께의 막(~4.3 ㎛)의 아래쪽에 SSZ-13 씨앗층과 위쪽에 DDR 구조의 부분이 공존하는 것을 도 2(E)의 XRD 패턴에 의해 확인할 수 있다. 이는 ZSM-58(DDR 유형 제올라이트) 합성용액을 사용하여 SSZ-13(CHA 유형 제올라이트)층을 이차성장시킨 후에 이종 제올라이트 분리막을 형성하였음을 알 수 있다. 더욱이 도 2(G) 및 (H)는 수열성장 시간을 10일로 증가시킨 후에 전체 두께가 ~7 ㎛(도 2(H))로 증가한 연속적인 막이 형성되었고 이를 통해 DDR@CHA_10d의 DDR 구조 부분이 증가했음을 보여준다. 주요 부분이 DDR 성분 또는 결정립(grain)이기 때문에 DDR@CHA_10d의 SSZ-13 층에 해당하는 XRD 피크는 거의 없는 것처럼 보이며(도 2(I)), 이는 분리막 내부에 SSZ-13 층이 잘 포함되어 있고 감지하기 어려움을 나타낸다.

[0079] 연속적인 복합 막을 형성하기 위해 ZSM-58 제올라이트가 SSZ-13 씨앗층과 어떻게 구조적으로 잘 결합되어 있는

지 확인하였다. 특히, TEM을 기반으로 ZSM-58 결정립과 SSZ-13 씨앗층 사이의 계면과 그 주변 영역의 시각화를 통해 호환성을 조사하는 데 중점을 두었다. 도 3(A)에 나타낸 고배율 SEM 이미지의 단면 DDR@CHA_6d를 사용하여 도 2(C) 및 (D)에 STEM 이미지 그리고 도 3(B)에 TEM 이미지를 얻었다. 도 3(B) 및 (C)에서 분리막의 하단에 주황색 화살표로 가리키는 상이한 대비를 가지는 점(220±60 nm, 도 3(C)에서 21개의 어두운 점들로 계산함)들이 단면 이미지 전체에서 쉽게 관찰된다. α-Al_2O_3 디스크에 가까운 위치는 이러한 점들이 230 nm 크기의 SSZ-13 씨앗입자와 관련이 있음을 나타낸다. 또한, 이들 상이한 대비를 가지는 점들의 불규칙하지만 구형인 형상은 도 2(A) 및 (B)에서 보여준 바와 같이 씨앗입자와 동일하다는 것을 뒷받침한다. 이어서 DDR@CHA_6d에서 CHA 및 DDR 제올라이트 영역을 구별하기 위해서 도 3(D)에서 하나의 어두운 점(SSZ-13 씨앗입자와 관련이 있는 것으로 사료됨) 내에서 "E"로 그리고 어두운 점들 사이의 영역(이종으로 성장된 DDR 결정립과 관련이 있는 것으로 사료됨)을 "F"로 표시된 영역에서 회절 패턴(diffraction pattern)을 얻었다. 결과적으로 얻은 회절 패턴은 상응하는 모의 패턴(빨간 점)과 함께 도 3(E) 및 (F)에 나타내었다. 도 3(E)의 회절 패턴이 $[4\ 1\ \bar{1}4]$ 정대축(zone axis)을 가지는 CHA 제올라이트를 따르는 모의 회절 패턴과 매우 잘 일치함을 확인하였다. 마찬가지로, 도 3(F)의 회절 패턴은 [871] 정대축을 가지는 DDR 제올라이트에 해당하는 모의 회절 패턴과 잘 일치한다. 더 설명하자면, CHA 제올라이트의 $[4\ 1\ \bar{1}4]$ 정대축에 대한 모의 회절 패턴과 DDR 제올라이트의 [871] 정대축은 도 9의 실험적을 통해 얻은 회절 패턴 옆에 나타내었다. 이러한 TEM 기반의 분석은 DDR@CHA 분리막이 두 가지 이종 결정(주요 부분의 DDR과 씨앗층의 CHA) 구조로 이루어져 있고 따라서 DDR@CHA 분리막이 DDR 상과 함께 SSZ-13 입자들 사이에서 상호 성장에 의해 형성되었음을 나타낸다. 마찬가지로 짧은 성장 시간 때문에 현저하게 성장하지 못한 DDR@CHA_4d(도 9(A)의 단면 SEM 이미지 참조)의 STEM 이미지에도 앞에서 언급한 어두운 점이 포함되어있다(도 4(B)). 또한 전자 회절 패턴의 구조 분석은 DDR@CHA_4d 내부에도 CHA와 DDR 제올라이트 상이 공존하는 것을 뒷받침하였다(도 9(C) 및 (D)).

[0081] 도 10에서 이종 적층 성장을 전제로 하여 CHA와 DDR 유형 제올라이트 사이의 계면에서의 이종 적층 성장을 설명할 수 있는 타당한 구조 모델을 제안하였다. 자세하게 말하자면 CHA 와 DDR 유형의 제올라이트 모두 육방방정계 결정 그룹(hexagonal crystal family)의 삼방정계 결정(trigonal crystal)을 가지며 R3m의 공간군을 갖는다($a = b \neq c$ 와 함께 α = 90°, β = 90°, γ = 120°). 게다가, 단위격자(unit cell)들의 a 및 b 방향으로 길이가 매우 유사하다는 것을 주목해야 한다(CHA제올라이트, a: 13.6750Å, b: 13.6750Å, c: 14.7670Å 그리고 DDR 제올라이트, a: 13.7950Å, b: 13.7950Å c: 40.7500Å). c축을 따르는 상호 성장의 경우 CHA 와 DDR 제올라이트의 구조적 유사성이 이종 적층 성장을 통해 SSZ-13 씨앗층으로부터 DDR 제올라이트 및 연속적인 복합막을 형성하기 위한 핵심으로 보여진다. 예상과 같이 다른 합성 방향(즉, DDR 씨앗층으로부터 주요 부분이 CHA 제올라이트인 이종 적층 성장)으로의 합성도 잘 진행되었다(도 11). 도 12에 MFI 합성용액과 함께 SSZ-13 씨앗층으로부터 성장시킨 막의 SEM 및 XRD 결과를 도시하였다. 도 12의 A 및 B는 다른 MFI 합성용액으로 이차성장 방법을 진행한 후에 SSZ-13(CHA 유형 제올라이트) 씨앗 입자가 코팅된 α-Al_2O_3 디스크의 주사전자현미경 이미지를 도시하였으며, 최종 몰농도의 조성과 수열 이차성장 조건은 (A) C4 MFI@CHA의 경우 40 SiO_2: 9 TPAOH: 9500 H_2O: 160 EtOH에 대해 175 ℃에서 1일(A. Gouzinis et al., *Chem. Mater.* 10, 2497-2504 (1998))이고, (B) C6 MFI@CHA의 경우 60 SiO_2: 9 TPAOH: 9500 H_2O: 240 EtOH 에 대해 175 ℃에서 2일(J. Choi et al., *Angew. Chem. Int. Edit.* 45, 1154-1158 (2006))이었다. 또한, C4 MFI@CHA 및 C6 MFI@CHA 막의 XRD 패턴은 all-silica CHA 및 MFI 제올라이트의 모의 XRD 패턴과 함께 (C)에 나타내었다. 별표(*)는 α-Al_2O_3 디스크의 XRD 피크를 나타낸다. 그러나 MFI 제올라이트의 합성용액을 이용하여 SSZ-13 씨앗층에서 수열 성장은 두 제올라이트 사이에 구조적 유사성을 갖지 않기 때문에 연속적인 막의 형성이 이루어지지 않는다(도 12).

[0083] DDR@CHA 분리막 시리즈(DDR@CHA_xd; x= 4, 6, 10, 12)의 특성을 확인하였다(표 1, 도 13 내지 도 16). 이차성장 시간이 증가함에 따라 막의 표면은 점차 크기가 큰 결정립으로 빽빽하게 되었다. 추가적으로 두께, 소수성(hydrophobicity) 및 면외방향성(out-of-plane orientation)의 모든 분리막 특성들이 이차성장 시간이 증가할수록 점진적으로 증가하였다.

[0085] **실시예 2: DDR@CHA 분리막의 CO_2 투과 선택도 확인**

[0086] 도 17의 A에서 E까지 건조한 조건에서 같은 비율의 CO_2/N_2 혼합물을 공급해줬을 때, DDR@CHA_xd(x = 4, 6, 8, 10 그리고 12)의 CO_2 및 N_2분자의 투과도(permeance)와 상응하는 분리계수(separation factor)를 온도에 따라

보여줬다. 더 나은 비교를 위해, 최고 CO_2/N_2 분리계수가 관찰되는 30 ℃에서 측정한 DDR@CHA 분리막 시리즈의 분리성능을 도 17(F)에 나타냈다. DDR@CHA_4d는 최대 CO_2/N_2 분리계수가 ~1.1 정도로 낮으며, DDR@CHA 분리막 시리즈 중에서 가장 낮은 분리성능을 보인다. 이는 충분히 상호 성장되지 않았음을 의미한다. 하지만, 분리막의 추가적인 성장은 CO_2/N_2 분리계수의 단조로운 증가를 보여주며, ~10일 후에는 최고 분리계수에 도달하였다. 명백하게 막의 성장은 ~10일 후에 거의 포화되었다(표 1에 열거된 두께 경향과 잘 일치함).

[0087] 동일한 농도의 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 이성분계 혼합물에 대해 온도에 따라 DDR@CHA_10d의 분리성능을 도 4(A) 내지 도 4(D)의 그래프에 나타내었다. 특히, 바이오가스(CO_2/CH_4 분리와 관련됨) 및 화력발전소에서 생성되는 배가스(CO_2/N_2 분리와 관련됨) 내에 세 번째로 많은 수증기가 분리성능에 미치는 영향을 확인하기 위해서 건조(도 4(A) 및 (C)) 및 수분(도 4(B) 및 (D)) 조건을 모두 고려하였다. 우선, 건조 조건에서 CO_2 투과도는 온도가 증가함에 따라 단조롭게 감소한 반면, 다른 투과 성분(N_2 또는 CH_4)들은 온도에 따라 변하지 않았다. 온도에 따른 따른 CO_2 투과도의 거동은 CO_2/N_2와 CO_2/CH_4 혼합물에서 매우 유사하여 CO_2의 선호 흡착이 확연히 기여하는 것으로 나타났다(E. Kim et al., *Chem. Eng. J.* 306, 876-888 (2016)). 종래의 동종 결정구조의 ZSM-58 분리막과 유사한 이 분리경향은 DDR@CHA 복합막에서 DDR 제올라이트가 주요 부분이라는 것을 나타낸다. CO_2/N_2와 CO_2/CH_4 분리의 가장 높은 분리계수는 가장 낮은 온도인 30 ℃에서 확인되었으며, 특히, 최대 분리계수는 CO_2/N_2의 경우 15.2±0.4, CO_2/CH_4의 경우 279±38이다. N_2(0.364 nm)와 CH_4(0.38nm)분자 사이의 크기 차이가 매우 작음에도 불구하고, 각각에 해당하는 분리계수가 큰 차이를 나타내는 것은 분자체 능력이 투과되는 분자의 크기에 대해 매우 민감한 것으로 나타났다.

[0089] 건조 조건과 비교할 때, 우리는 수분 조건에서 CO_2와 느리게 투과하는 성분(N_2 또는 CH_4)의 고유한 투과 거동을 관찰했다(도 4(B) 및 (D)). 특히, ~30-100 ℃의 낮은 온도 구간에서 모든 투과 성분(CO_2, N_2, 및 CH_4)의 투과도는 수분 조건에서 분리막 표면에 흡착된 물 분자들의 억제로 인해서 감소한 것으로 보인다(M. P. Bernal et al., *AIChE J.* 50, 127-135 (2004)). 30 ℃에서 75 ℃로 온도가 상승함에 따라 수증기의 흡착이 약해지고 CO_2 및 기타 성분의 투과도와 해당하는 분리계수가 점차적으로 증가하였다. 이는 건조 조건에서 관찰된 값과 동일하게 회복된다(도 4(A) 및 (C)). 실제로, 수분조건의 100 ℃ 이상에서는 투과도와 분리계수가 건조 조건에서 얻어진 투과도와 분리계수와 같도록 완전히 회복되었다. 흥미롭게도, 수증기로 인한 CO_2 투과도가 감소하는 정도는 매우 천천히 침투하는 다른 성분들의 투과도보다 컸으며, 결과적으로 수분 조건에서 ~30~75 ℃ 온도구간의 해당 분리계수의 감소를 가져왔다. 그럼에도 불구하고, 수증기가 존재하더라도 DDR@CHA_10d의 CO_2 투과 선택도는 상당히 높다. 50 ℃에서 CO_2/N_2 분리계수 9.1±3.6 그리고 CO_2/CH_4 분리계수 78±9. 석탄 화력 발전소의 배가스 및 바이오가스가 약 50~60 ℃의 온도 범위에서 ~12 kPa까지의 수증기를 포함하고 있음을 고려하면(D. Singh et al., *Energy Convers. Manag.* 44, 3073-3091 (2003); T. C. Merkel et al., *J. Membr. Sci.* 359, 126-139 (2010); E. Ryckebosch et al., *Biomass Bioenergy* 35, 1633-1645 (2011); P. Weiland et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 849-860 (2010)). 소수성을 가지는 DDR@CHA_10d는 신뢰할 수 있는 CO_2 투과 선택도를 보여주기 때문에 이러한 분야에 적용을 기대할 수 있다. 또한, 좀 더 현실적인 연소 후 배가스 조건에서의 DDR@CHA_10d의 분리성능은 도 4(A) 및 (B)에서 보여준 값과 거의 동일하다. DDR@CHA_10d는 CO_2 분자의 선형 흡착 거동으로 인해 혼합가스에서 이산화탄소 분압 변화에 거의 선형 반응을 보인다(도 18 및 도 19). 이는 CO_2 분자의 다양한 또는 변동하는 몰농도의 조성에 대해 DDR@CHA_10d의 신뢰성 있고 유연한 사용 가능성을 뒷받침한다.

표 1

DDR@CHA 분리막 시리즈의 두께와 물방울 접촉각

Sample	Thickness (μm)	Contact angle of water droplet (°)
DDR@CHA_4d	2.8 ± 0.3	19
DDR@CHA_6d	4.3 ± 0.4	48
DDR@CHA_8d	6.0 ± 0.4	73
DDR@CHA_10d	7.0 ± 0.3	83
DDR@CHA_12d	7.8 ± 0.4	100

[0090]

[0091] 제올라이트 분리막의 사용에서의 주요 이점 중 하나는 견고성이며 장기적이고 실용적인 응용에 적합하다. 견고성 실험에서 DDR@CHA_10d를 수분 조건의 대표적인 배가스 온도인 50 ℃와 75 ℃에서 동일한 농도의 CO_2/N_2에 노출시켰다(도 20(A)). 각각의 온도에서 DDR@CHA_10d의 3일 동안 불활성화 되거나 성능의 저하가 없었으며 이는 분리막의 견고함을 나타낸다. 또한, 상대 습도가 DDR@CHA_10d의 성능에 미치는 영향을 조사 하였다(도 20(B)). 구체적으로, $CO_2:N_2$=15:85 모사 배가스 조성으로 건조 조건(즉, 상대습도 0%)의 50 ℃에서 6시간 측정 한 후, 우리는 분리성능을 상대습도(~26%, ~60%, ~100%)에 따라 50 ℃에서 각각 12시간 동안 측정하였다(도 20(B)). 각각의 상대습도에서, DDR@CHA_10d를 통한 CO_2 투과도와 CO_2/N_2 분리계수는 잘 유지되어 소수성 제올라이트 분리막의 바람직한 특성을 뒷받침한다. 또한, 우리는 50 ℃에서 수증기압이 ~12 kPa(상대습도 100 %)인 석탄 화력 발전소의 실제와 유사한 수분조건의 배가스에 대해 DDR@CHA_10d의 CO_2 투과 선택도를 확인하였다(도 4(E)). 최대 2일 동안의 초기 실험은 신뢰할 수 있는 CO_2 투과 선택도를 보여 주며 해당 CO_2/N_2 분리계수는 ~17이다. 추가적으로, 온도를 증가시켜 200 ℃에서 2일 동안 실험함으로써 비활성화가 가속화되도록 시도하였다. 그럼에도 불구하고, DDR@CHA_10d의 CO_2 투과 선택도는 추가적인 2일 동안 잘 보존되었고(도 4(E)), 높은 장기 안정성을 강력하게 뒷받침한다. 같은 방식으로, 우리는 ~12 kPa의 수증기압을 가지는 수분 조건에서 같은 농도의 CO_2/CH_4 혼합물에 대해 50 ℃에서 DDR@CHA_10d의 투과 선택도를 측정하였다(도 4(F)). 이러한 장기 안정성 실험은 실제 분리 공정에서 신뢰성 있게 사용하는데 필수적인 DDR@CHA_10d의 견고성을 분명하게 보여준다.

[0093] 등몰 농도의 이산화탄소/질소 조성 외에도, 석탄 연소 및 천연가스 연소를 통한 발전소에서 배출되는 배가스의 조성과 유사한 다른 CO_2/N_2 혼합 비율($CO_2:N_2$=15:85 그리고 $CO_2:N_2$=5:95)에 대해 DDR@CHA_10d의 투과 실험을 각각 수행하였다(도 18). 주목할 것은, 건조 및 습윤 조건 모두에서 CO_2 및 N_2 분자의 투과 거동은 도 4(A) 및 (B)에서 관찰된 것과 유사하며, 이는 CO_2 및 N_2 분자의 분압 변화에 대해 DDR@CHA_10d의 선형 반응을 의미한다. 특히, 건조 조건의 30 ℃에서 가장 높은 CO_2/N_2 분리계수는 $CO_2:N_2$=50:50 조성의 15.2±0.4(도 4(A))와 비교해보면 $CO_2:N_2$=15:85 조성일 때는 17.0±1.0(도 18(A))이고, $CO_2:N_2$=5:95 조성일 때는 20.0±1.3(도 18(C))이다. CO_2 분자의 분압이 감소함에 따라 결과적으로 CO_2 투과도가 약간 증가하여 점진적으로 최고 CO_2/N_2 분리계수가 증가한다는 것을 확인하였다. 이는 CO_2 분압이 낮을 때 흡착 등온선의 경사가 커짐에 따라 CO_2를 선호하는 높은 흡착 능력 때문으로 설명할 수 있다(E. Kim et al., *Chem. Eng. J.* 306, 876-888 (2016); S. Himeno et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 6989-6997 (2007)). 비슷하게, 대표적인 배가스 조건인 수분 조건의 50 ℃에서 CO_2/N_2 분리계수는 $CO_2:N_2$=15:85일 때 13.9±1.3(eh 18(B))이며, $CO_2:N_2$=5:95일 때 16.5±3.1(도 18(D))이다.

[0094] 도 19에서 30 ℃에서 공급 혼합물 내의 CO_2 분자의 몰 비율 조성에 따라 CO_2 및 N_2 분자의 몰농도의 유동(molar

flux) 및 투과도(permeance)를 해당 CO_2/N_2 분리계수와 함께 나타내었다. 공급 혼합물 내 이산화탄소 분압은 증가하였으나 이산화탄소 몰농도의 유동은 그다지 증가하지 않았다. 따라서, 해당하는 CO_2 투과도는 건조 조건에서 단조롭게 감소하였다(도 19(A) 및 (C)). 대조적으로, N_2 분자의 몰농도의 유동은 분압이 증가함에 따라 증가하여, 건조 조건에서 N_2 분자는 거의 일정한 투과도를 가진다(도 19(A) 및 (C)). 이것은 상기에서 언급한 낮은 압력에서의 CO_2의 높은 흡착 거동에서 기인할 수 있으며, 반면에 N_2의 흡착 등온선은 헨리의 법칙(Henry's law)에 따라 항상 1 bar까지 선형을 따른다(E. Kim et al., *Chem. Eng. J.* 306, 876-888 (2016)). 수분 조건에서 CO_2 분자의 몰농도의 유동은 건조 조건에서보다 낮지만, 분압이 증가함에 따라 선형적으로 증가하여 이산화탄소 분자는 일정한 투과도를 지닌다 (도 19(B) 및 (D)). 대조적으로, N_2 분자의 몰농도의 유동은 거의 일정하며, 따라서 CO_2 분자가 낮은 조성에서의 투과도가 감소되고, 동시에 CO_2/N_2 분리계수를 증가시킨다(도 19(B) 및 (D)). 다양한 이산화탄소 분자의 농도에서 다양한 CO_2/N_2 분리계수를 가짐에도 불구하고, 소수성 DDR@CHA 분리막을 사용함으로써 30 ℃의 포화 수증기압에서 높은 CO_2/N_2 분리계수(10에 가깝거나 더 큼)를 달성할 수 있었다.

[0096] **실시예 3: DDR@CHA 분리막의 결함구조 확인**

[0097] 도 5는 DDR@CHA_6d와 DDR@CHA_10d의 단면과 상부의 SEM과 FCOM 이미지를 보여주고 있다. 특히, DDR@CHA_6d와 DDR@CHA_10d는 건조 조건에서 이산화탄소 투과 선택도에서 현저한 차이를 보였으므로 FCOM 분석을 위해 이 두 분리막을 선택했다(도 17(B) 및 (D)). 약 1 nm의 크기를 가지는 염색 분자(fluorescein sodium salt)들은(J. Choi et al., *Science* 325, 590-593 (2009); S. Hong et al., *Chem. Mater.* 30, 3346-3358 (2018)). 제올라이트 기공(약 1 nm보다 작음)으로는 침투할 수 없지만, 제올라이트 분리막의 결함 안으로는 온전한 접근이 가능하다(E. Kim et al., *J. Mater. Chem. A* 5, 11246-11254 (2017); S. Hong et al., *Chem. Mater.* 30, 3346-3358 (2018); G. Bonilla et al., *J. Membr. Sci.* 182, 103-109 (2001)). 명백하게 DDR@CHA_6d와 DDR@CHA_10d 모두 DDR@CHA 분리막과 α-Al_2O_3 디스크 사이의 계면까지 이어지는 결함이 존재한다. 이러한 결함의 모습은 DDR@CHA_6d가 밀도와 빈도 면에서 뚜렷하며, DDR@CHA_10d보다 더 결함이 있음을 의미한다. 이러한 경향은 도 5의 DDR@CHA_6d와 DDR@CHA_10d의 상면 FCOM 이미지에서 더 분명하다. 사실, 결함의 밀도는 도 4 및 도 17에서 보여지는 CO_2 선택적인 분리성능과 직접적으로 연관이 있다. DDR@CHA_10d는 DDR@CHA_6d보다 결함이 적으므로 건조한 조건에서 훨씬 높은 CO_2/N_2 SF를 보여준다(DDR@CHA_10d: ~15.2 vs. DDR@CHA_6d: ~6.0). 비교를 위해, 도 21 및 도 22까지 다른 분리막의 FCOM 결과(DDR@CHA_8d 및 DDR@CHA_12d)들을 DDR@CHA_6d 및 DDR@CHA_10d의 결과와 함께 보여주었다. 이차성장 시간이 6일에서 12일로 증가함에 따라 막 두께는 단조롭게 증가하고 10일 이후에는 포화 상태에 이르렀지만 결함의 정도는 반대로 단조롭게 감소하는 경향을 보였고 최대 10일까지 꾸준히 감소하다가 결과적으로 변동이 없게 되었다. 이것은 DDR@CHA 복합구조에서 DDR 결정립의 추가적인 상호성장으로 인해 더 크게 형성된 두께가 소성 공정 후에 균열 형성을 피하는 데 바람직하다는 것을 나타낸다.

[0099] **실시예 4: DDR@CHA_10 d의 분리성능 평가**

[0100] 약 50-60 ℃에서 DDR@CHA_10d의 측정한 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리성능은 문헌에 보고된 다른 제올라이트 분리막과 함께 나타내었다(도 6(A) 및 (B)). 특히, 도 6에 건조(닫힌 기호) 및 수분(열린 기호) 조건 모두에서 측정한 제올라이트 분리막의 성능을 모아서 보여주었다. 이종 적층 성장으로 제작한 DDR@CHA_10d는 건조와 수분 조건 모두에서 뛰어난 분리성능을 보여준다. 그리고 단일 결정으로 성장한 CHA 유형(CHA: S. Hong et al., *Chem. Mater.* 30, 3346-3358 (2018); S. Hong et al., *Chem. Mater.* 30, 3346-3358 (2018); SSZ-13: N. Kosinov et al., *J. Mater. Chem.* A 2, 13083-13092 (2014); SAPO-34: Y. Chen et al., *J. CO_2 Util.* 18, 30-40 (2017); DDR: L. Wang et al., *J. Membr. Sci.* 539, 152-160 (2017); 및 ZSM-58: E. Kim et al., *J. Mater. Chem.* A 5, 11246-11254 (2017); 그리고 FAU 유형: X. H. Gu et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 937-944 (2005))의 제올라이트 분리막의 분리성능과 비슷하거나 우수하다. 이것은 본 발명에 사용된 복합막 형성 방법론의 신뢰성을 나타낸다. 건조한 조건에서 DDR@CHA_10d는 CHA 및 DDR 제올라이트 유형 분리막의 분리성능과 유사하거나 더 우수한 분리 성능을 나타냈다(도 6(A)). 대조적으로, 높은 친수성 특징을 가지는 FAU 유형 제올라이트(NaY) 분리막은 건조한 조건에서 약간 더 높은 CO_2/N_2 분리계수를 나타내지만, 이는 수분 조건에서 현저하게 악화되었다. 이는 분명히 CO_2 분자보다 수증기의 흡착이 더 선호되기 때문이다. 비록 분리막 성분으로서 높은 친수성인 FAU 제올라이트의 사용이 건조 조건에 대한 바람직한 접근이지만, 이러한 분리막은 수분 조건에서 높은 CO_2 투과 선

택도를 보장하는 데는 적합하지 않다. 더 바람직하게는, 효과적으로 이종 적층 성장된 소수성 DDR@CHA_10d는 실제 배가스 조성에서도 높은 성능을 보였다(50 ℃에서 CO_2:N_2=15:85조성으로 수증기압 ~12 kPa를 포함함.)(도 6(A)).

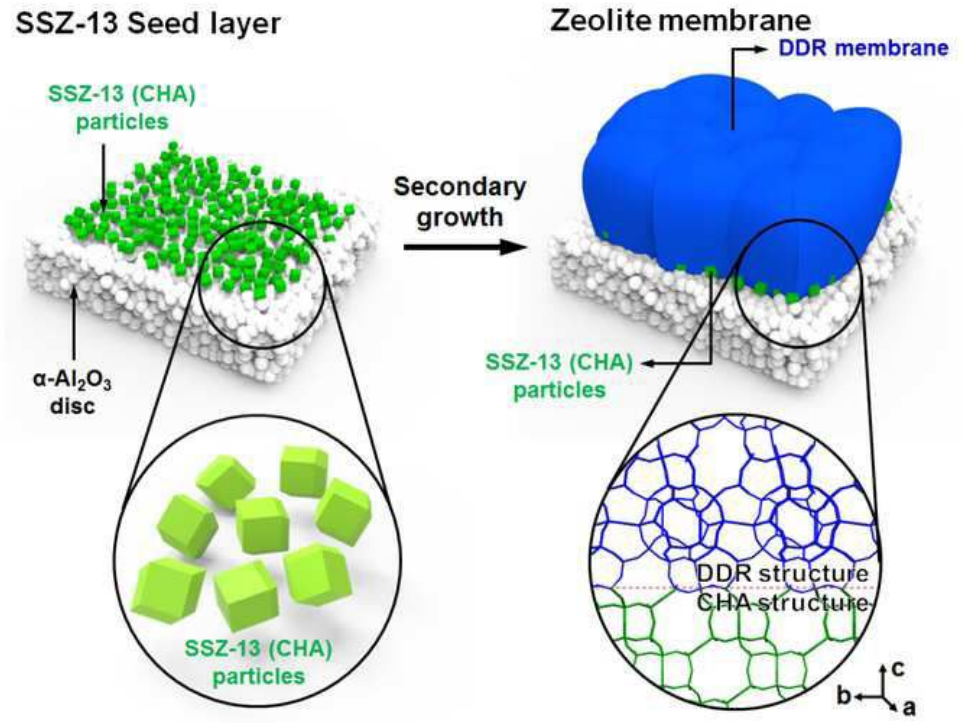
[0102] 또한, DDR@CHA_10d는 ~50-60 ℃의 실제 바이오가스 온도에서 다른 제올라이트 분리막에 비해 건조한 조건에서 매우 높은 CO_2/CH_4 분리계수(50 ℃에서 ~238)를 보였다(도 6(B)). 이것은 복합 DDR@CHA 분리막이 신뢰성 있게 형성됐음을 강력하게 나타낸다. CO_2/N_2 분리에서 관찰된 바와 같이, DDR@CHA_10d는 50 ℃의 수분 조건에서 높은 CO_2/CH_4 분리계수를 유지했다(~3 kPa의 수증기압에서 ~78 그리고 ~12 kPa의 수증기압에서 ~145로 더 높은 값을 가짐)(도 6(B)). 도 6(B)는 DDR@CHA_10d가 다른 제올라이트 분리막과 비교할 때, 우수한 CO_2/CH_4 분리성능을 나타냄을 분명하게 보여주며, 분리막의 합성에서 소수성 확보에 대한 본 발명의 접근법이 신뢰성이 있음을 뒷받침한다. 또한, DDR@CHA_10d는 ~50 ℃의 포화 수증기압(~12 kPa)에서 최고의 CO_2/CH_4 분리성능을 보여준다. 그럼에도 불구하고, 분리막 모듈의 크기와 관련이 있는 수분 조건에서의 DDR@CHA_10d를 통한 현재의 CO_2 투과도는 실제 적용을 위해서는 적어도 한 자릿수 더 큰 수준의 증가가 있어야 한다. 도 17(F)에서 DDR@CHA_*x*d(*x* = 6, 8, 10, 12) 사이의 CO_2 투과도의 사소한 변화에서 추론한 것처럼 DDR@CHA 분리막 시리즈의 최종 투과도가 지지대 저항에 의해 크게 영향을 받고 제한된다. 따라서, 실용화를 향한 다음 단계는 높은 투과도를 가지는 지지대 위에 DDR@CHA 복합 분리막을 제조하는 것이다.

[0104] 종합하건대, 이종 적층 성장의 개념은 높은 성능을 가지는 연속적인 제올라이트 분리막의 제작에 효과적임이 입증되었다. 특히, 처음으로 CO_2 투과 선택적인 DDR@CHA 복합 분리막을 얻기 위한 대체가 가능하며 신뢰할 수 있는 방법이라 할 수 있다. 기존의 접근 방법과는 다르게, DDR 유형의 제올라이트의 합성을 유도하는 합성용액과 함께 SSZ-13(CHA 유형 제올라이트) 씨앗층의 이종 적층 성장은 재현성 높은 방법으로 주요 부분이 DDR 상으로 구성된 복합 분리막 형성을 가능하게 한다. 특히, CHA와 DDR 유형의 제올라이트 사이의 구조적 유사성은 이종 적층 성장 막의 성장에 핵심이다. 바람직하게는, 본 발명에서 제작된 복합막은 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 이성분 혼합물에 대해 우수한 CO_2 투과 선택도를 보여주었다. 분리막의 표면이 큰 소수성(hydrophobic)을 가지므로 수분 조건에서도 높은 CO_2 투과 선택도를 유지하였다. 상기 성능은 종래의 제올라이트 분리막의 분리성능 중에서 가장 높으며, 특히, 실제 분리공정에서 수분 조건의 혼합가스 분리와 관련하여 매우 높은 성능을 나타낸다.

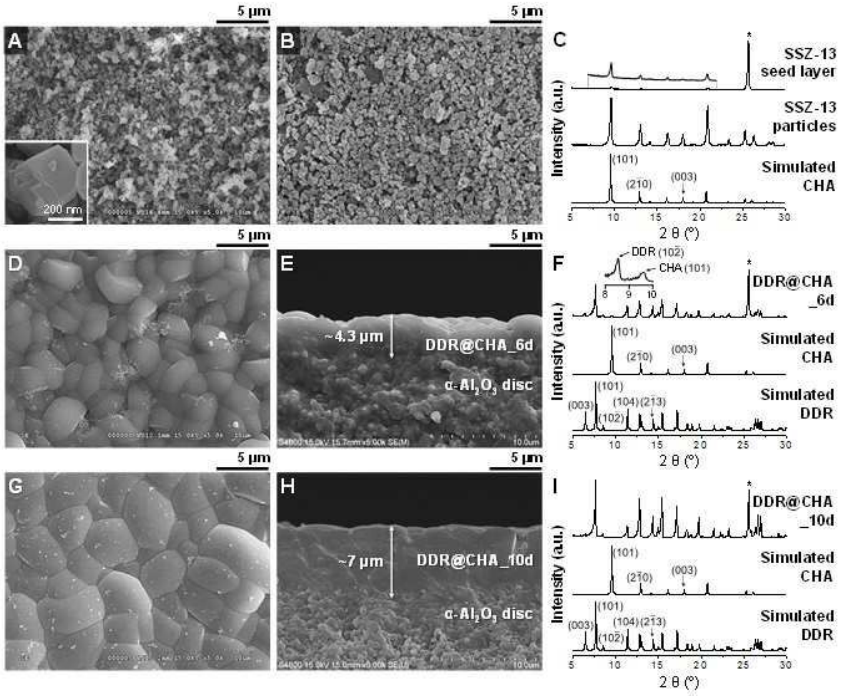
[0106] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

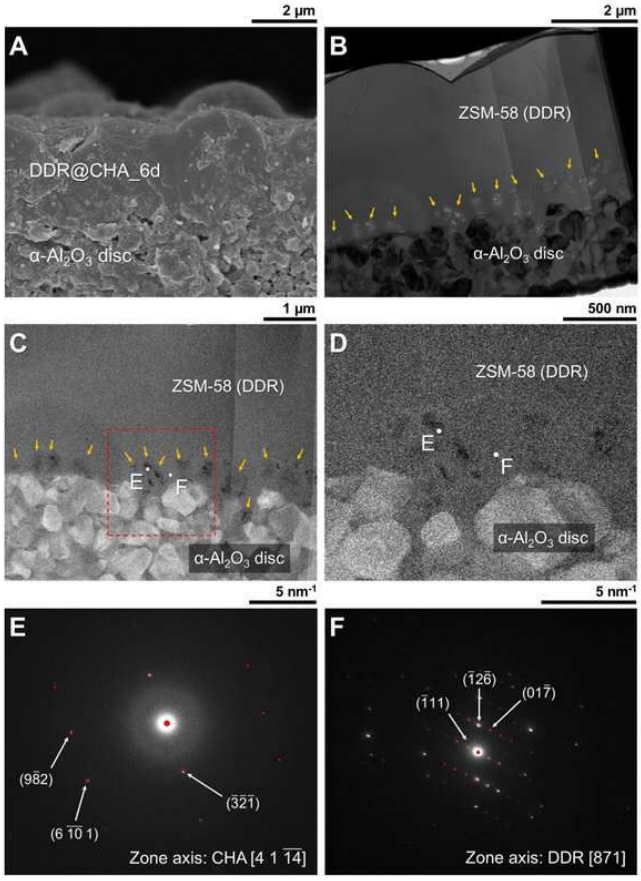
도면1


SSZ-13 Seed layer
Zeolite membrane
DDR membrane
SSZ-13 (CHA) particles
Secondary growth
α-Al2O3 disc
SSZ-13 (CHA) particles
SSZ-13 (CHA) particles
DDR structure
CHA structure
c
b
a

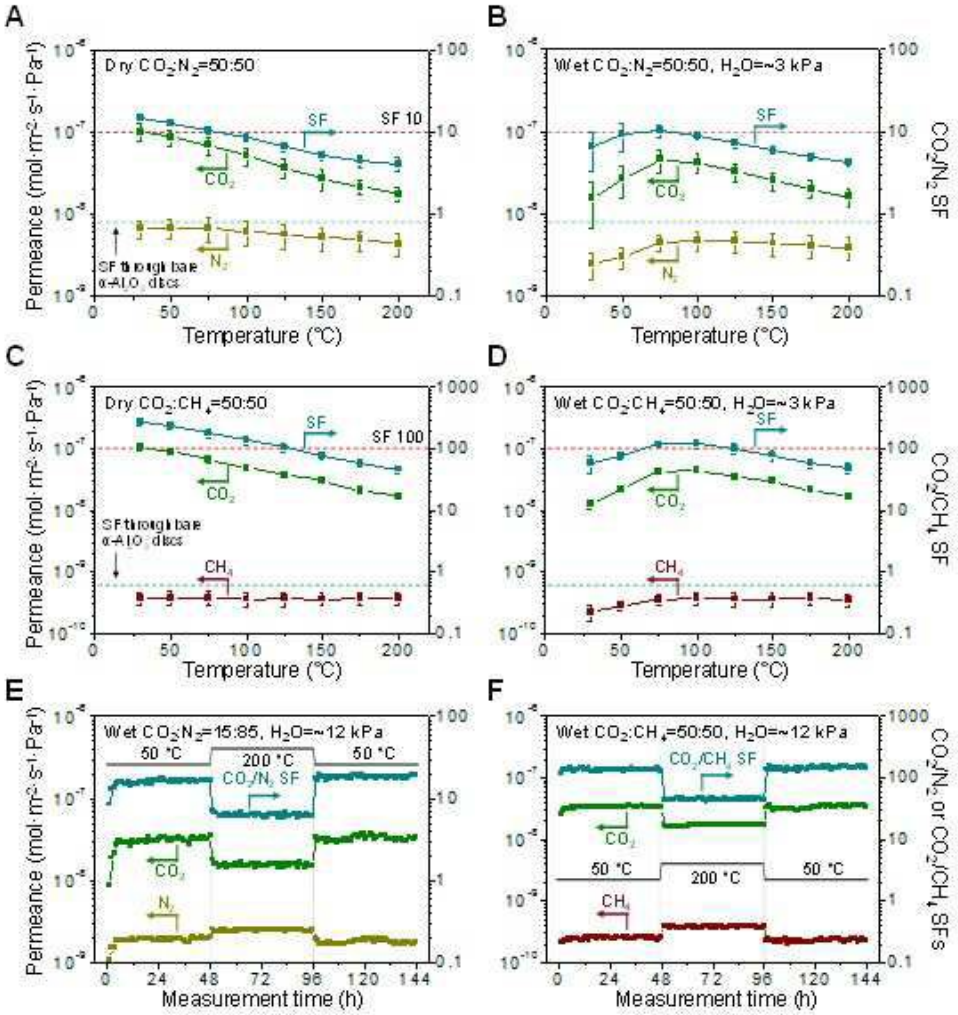
도면2


5 μm
A
200 nm
B
C
SSZ-13 seed layer
SSZ-13 particles
Simulated CHA
Intensity (a.u.)
2 θ (°)
D
E
~4.3 μm
DDR@CHA_6d
α-Al2O3 disc
F
DDR (10$\bar{2}$)
CHA (101)
DDR@CHA _6d
Simulated DDR
G
H
~7 μm
DDR@CHA_10d
I
DDR@CHA _10d

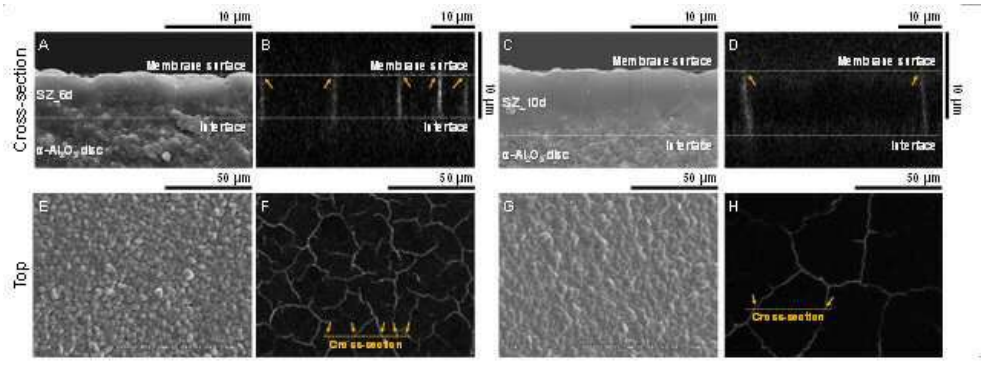
도면3


2 μm
A
DDR@CHA_6d
α-Al2O3 disc
2 μm
B
ZSM-58 (DDR)
α-Al2O3 disc
1 μm
C
ZSM-58 (DDR)
E
F
α-Al2O3 disc
500 nm
D
ZSM-58 (DDR)
E
F
α-Al2O3 disc
5 nm-1
E
(9 8 2)
(3 2 1)
(6 1 0 1)
Zone axis: CHA [4 1 14]
5 nm-1
F
(1 2 6)
(0 1 7)
(1 1 1)
Zone axis: DDR [871]

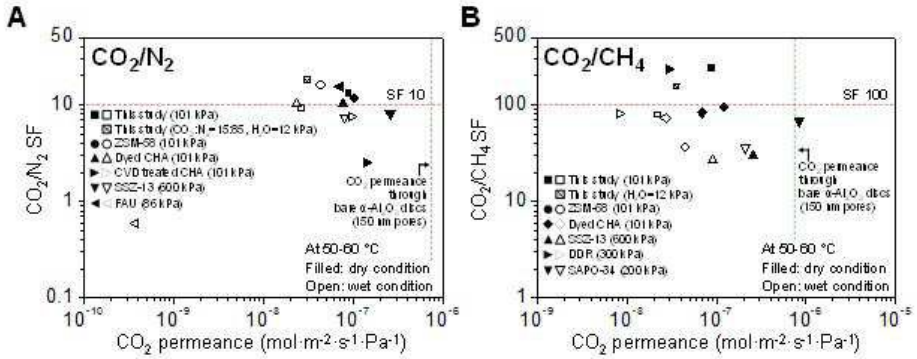
도면4


A
Dry CO2:N2=50:50
SF
SF 10
CO2
N2
SF through bare α-Al2O3 discs
Permeance (mol·m-2·s-1·Pa-1)
Temperature (℃)
B
Wet CO2:N2=50:50, H2O=~3 kPa
CO2/N2 SF
C
Dry CO2:CH4=50:50
SF 100
CH4
D
Wet CO2:CH4=50:50, H2O=~3 kPa
CO2/CH4 SF
E
Wet CO2:N2=15:85, H2O=~12 kPa
50 °C
200 °C
50 °C
CO2/N2 SF
Measurement time (h)
F
Wet CO2:CH4=50:50, H2O=~12 kPa
CO2/CH4 SF
CO2/N2 or CO2/CH4 SFs

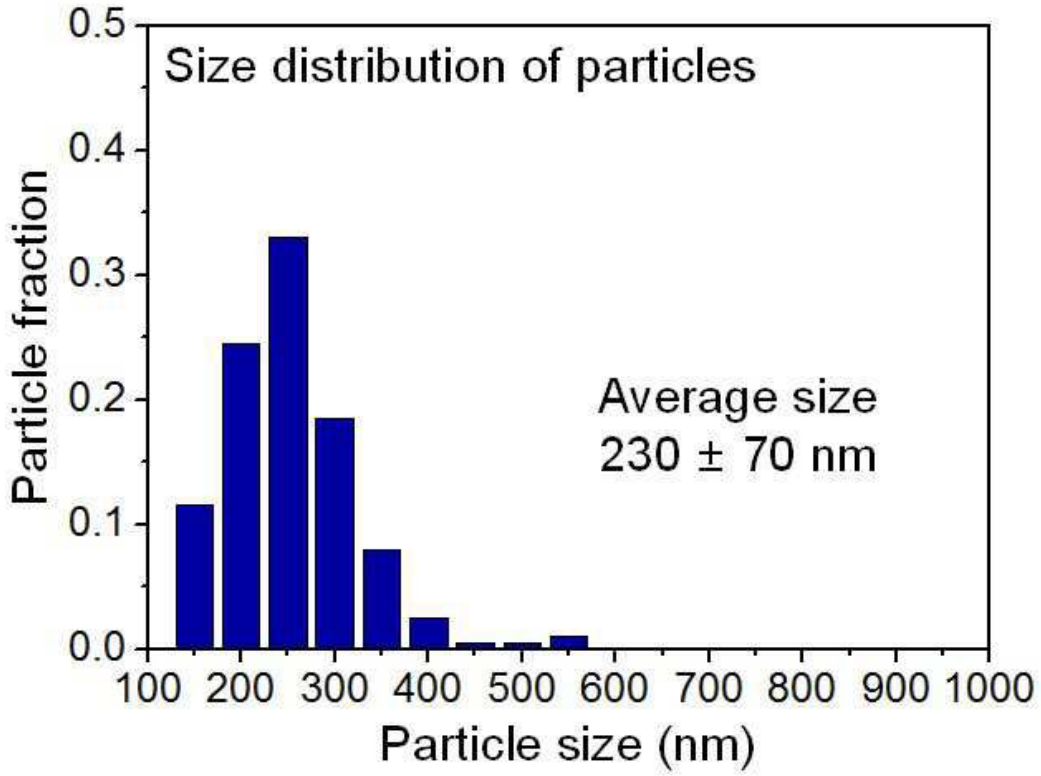
도면5


Cross-section
Top
A
B
C
D
E
F
G
H
Membrane surface
Interface
SZ_6d
SZ_10d
α-Al2O3 disc
10 μm
50 μm
Cross-section

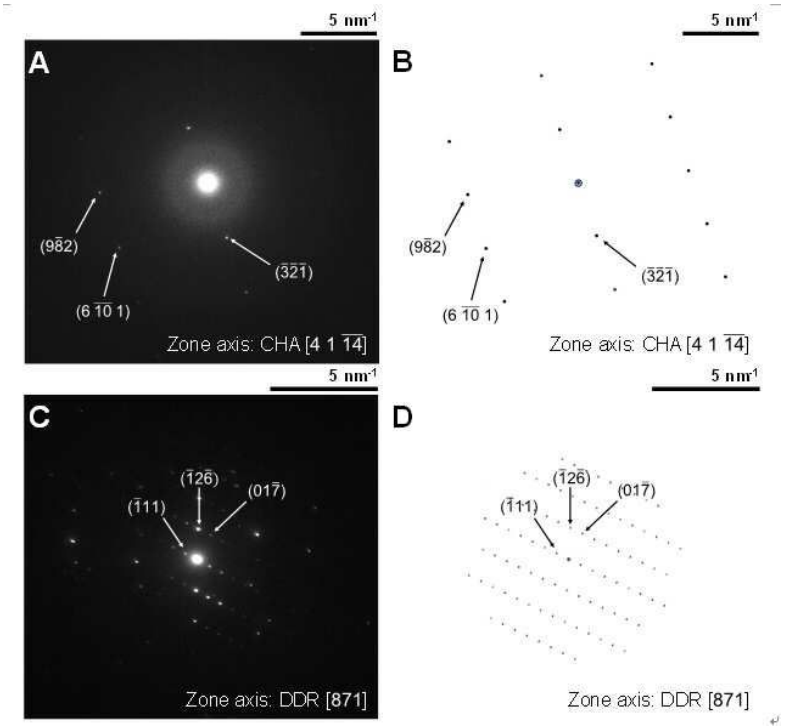
도면6


A
B
CO2/N2
CO2/CH4
SF 10
SF 100
CO2/N2 SF
CO2/CH4 SF
CO2 permeance (mol·m-2·s-1·Pa-1)
At 50-60 °C
Filled: dry condition
Open: wet condition

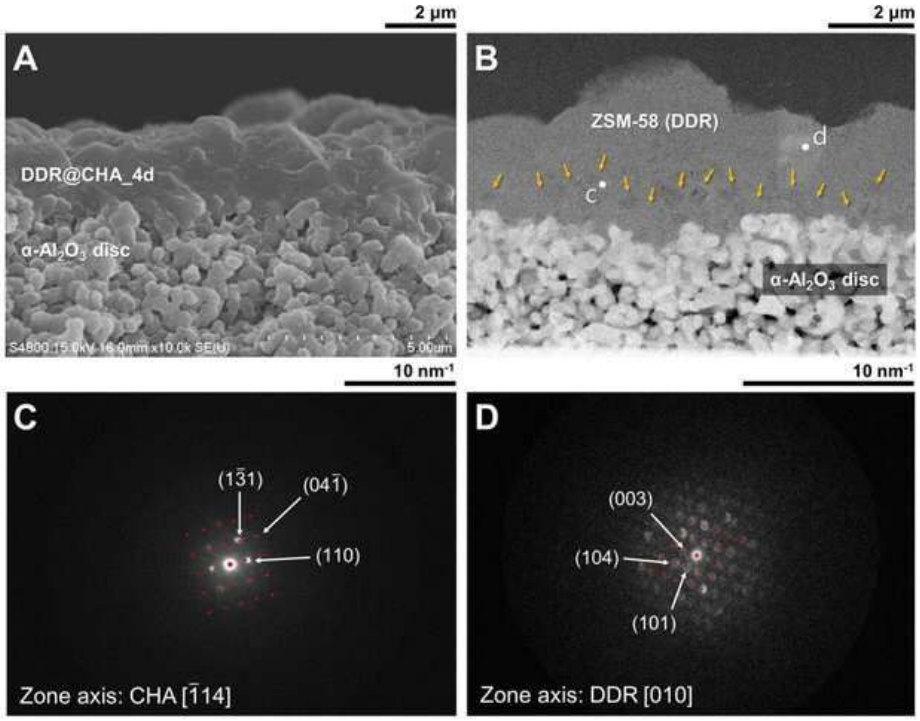
도면7


Size distribution of particles
Particle fraction
Particle size (nm)
Average size
230 ± 70 nm

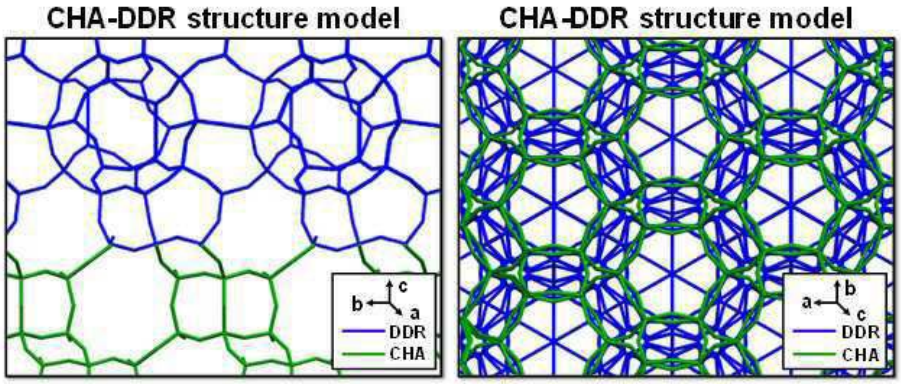
도면8


5 nm⁻¹
A
(9$\bar{8}$2)
(3$\bar{2}$$\bar{1}$)
(6 $\bar{1}$0 1)
Zone axis: CHA [4 1 $\bar{1}$4]
5 nm⁻¹
B
(9$\bar{8}$2)
(3$\bar{2}$$\bar{1}$)
(6 $\bar{1}$0 1)
Zone axis: CHA [4 1 $\bar{1}$4]
5 nm⁻¹
C
($\bar{1}$2$\bar{6}$)
(01$\bar{7}$)
($\bar{1}$11)
Zone axis: DDR [871]
5 nm⁻¹
D
($\bar{1}$2$\bar{6}$)
(01$\bar{7}$)
($\bar{1}$11)
Zone axis: DDR [871]

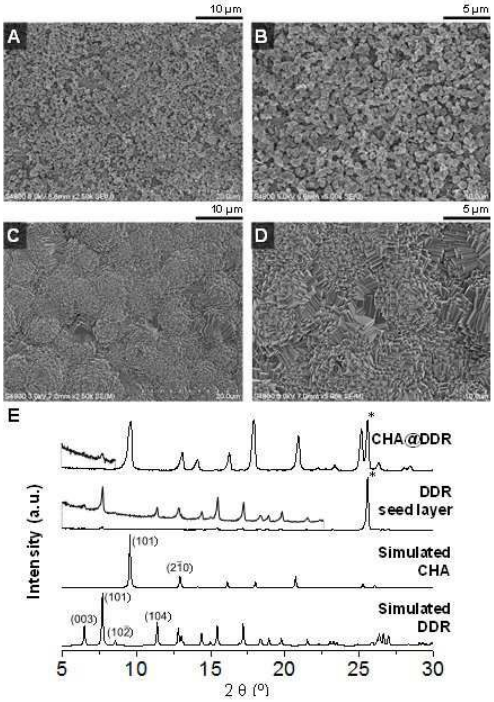
도면9


2 μm
A
DDR@CHA_4d
α-Al2O3 disc
2 μm
B
ZSM-58 (DDR)
d
c
α-Al2O3 disc
10 nm⁻¹
C
(1$\bar{3}$1)
(04$\bar{1}$)
(110)
Zone axis: CHA [$\bar{1}$14]
10 nm⁻¹
D
(003)
(104)
(101)
Zone axis: DDR [010]

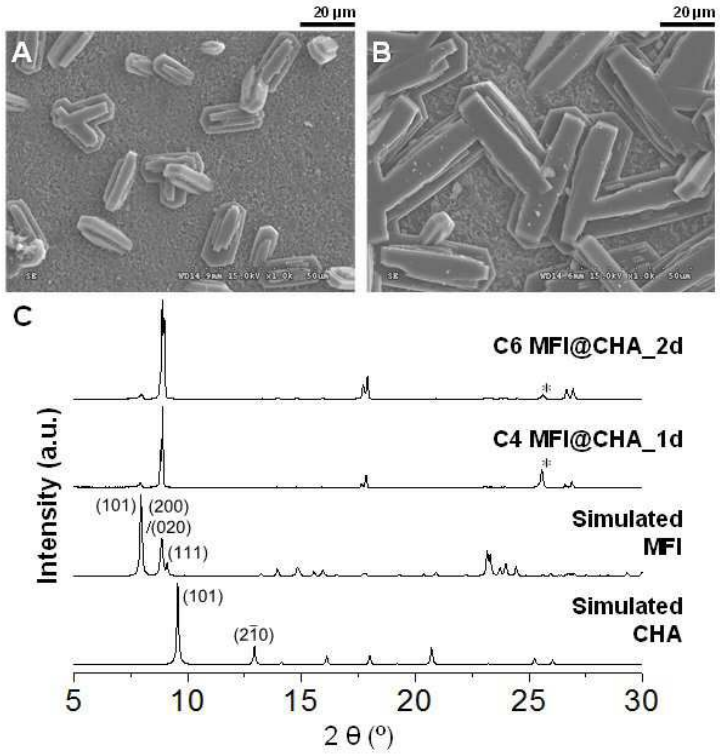
도면10


CHA-DDR structure model
CHA-DDR structure model
b
c
a
DDR
CHA
a
b
c
DDR
CHA

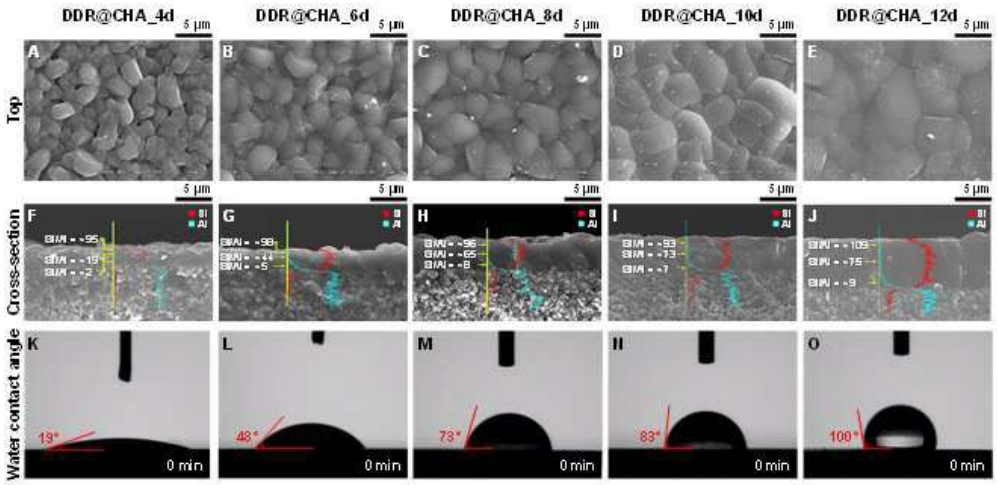
도면11


10 μm
5 μm
A
B
10 μm
5 μm
C
D
E
CHA@DDR
DDR
seed layer
Simulated
CHA
Simulated
DDR
(101)
(2$\bar{1}$0)
(003)
(101)
(102)
(104)
Intensity (a.u.)
5
10
15
20
25
30
2 θ (°)

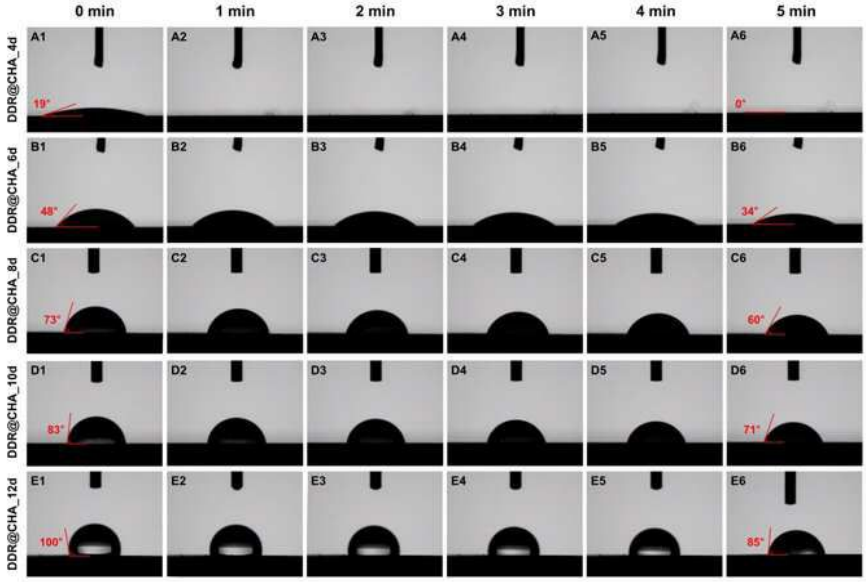
도면12


20 μm
20 μm
A
B
C
C6 MFI@CHA_2d
C4 MFI@CHA_1d
Simulated MFI
Simulated CHA
Intensity (a.u.)
(101)
(200)
/(020)
(111)
(101)
(2$\bar{1}$0)
5
10
15
20
25
30
2 θ (°)

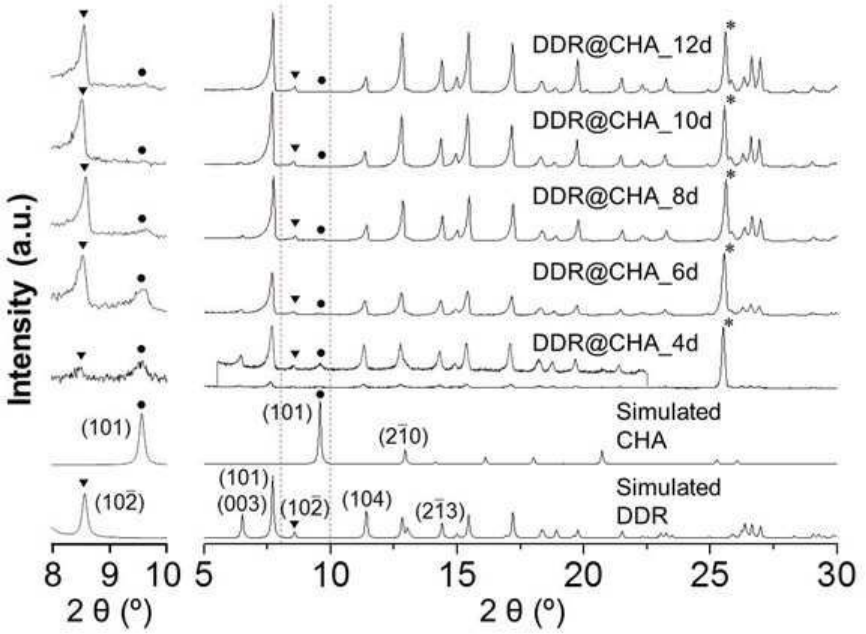
도면13


DDR@CHA_4d
DDR@CHA_6d
DDR@CHA_8d
DDR@CHA_10d
DDR@CHA_12d
5 μm
Top
Cross-section
Water contact angle
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
13°
48°
73°
83°
100°
0 min

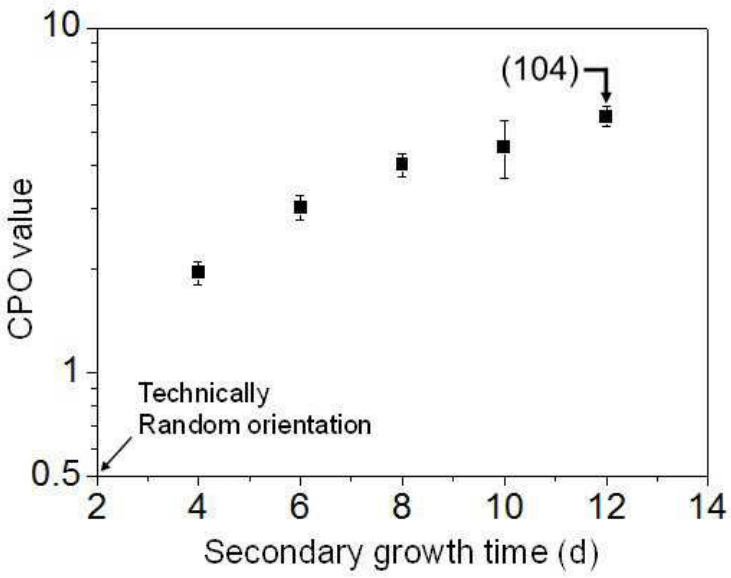
도면14


0 min
1 min
2 min
3 min
4 min
5 min
DDR@CHA_4d
DDR@CHA_6d
DDR@CHA_8d
DDR@CHA_10d
DDR@CHA_12d
A1
A2
A3
A4
A5
A6
B1
B2
B3
B4
B5
B6
C1
C2
C3
C4
C5
C6
D1
D2
D3
D4
D5
D6
E1
E2
E3
E4
E5
E6
19°
0°
48°
34°
73°
60°
83°
71°
100°
85°

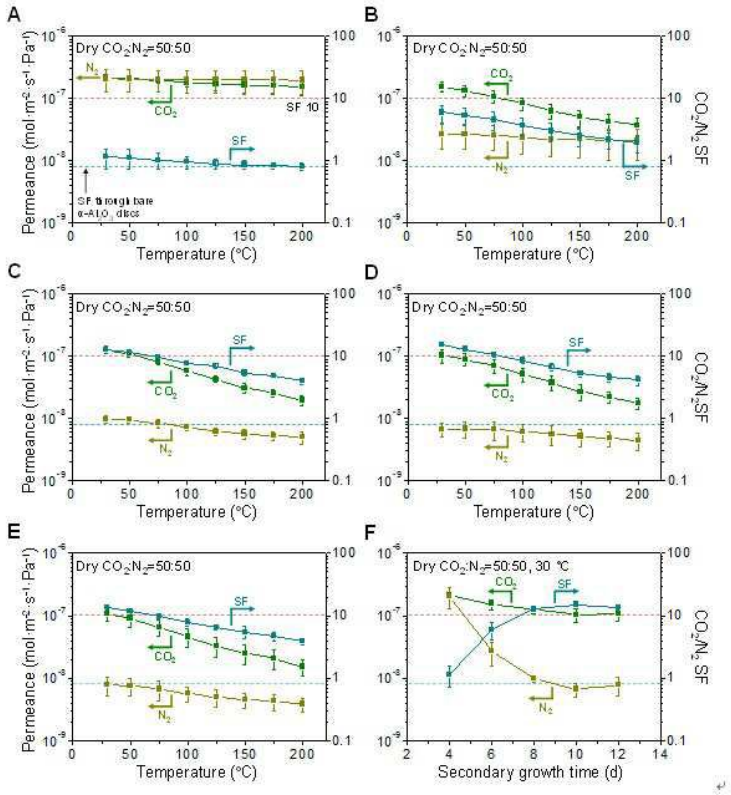
도면15


Intensity (a.u.)
DDR@CHA_12d
DDR@CHA_10d
DDR@CHA_8d
DDR@CHA_6d
DDR@CHA_4d
Simulated CHA
Simulated DDR
(101)
(2$\bar{1}$0)
(101)
(003)
(10$\bar{2}$)
(104)
(2$\bar{1}$3)
(10$\bar{2}$)
8 9 10
2 θ (°)
5 10 15 20 25 30
2 θ (°)

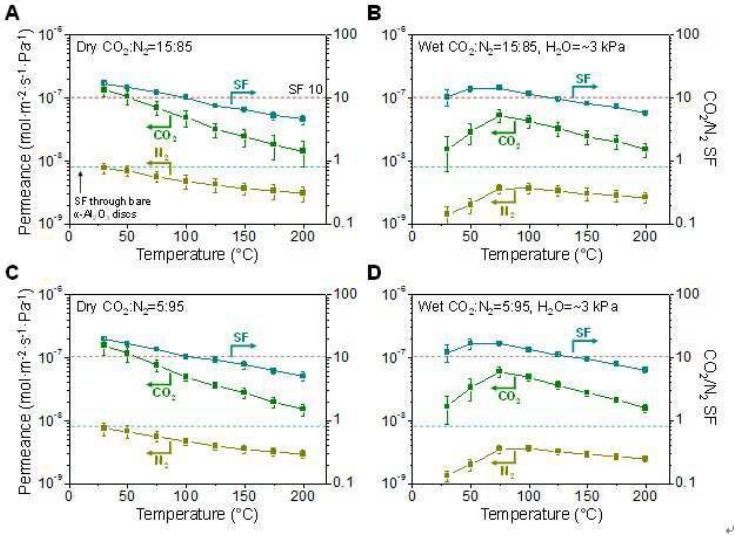
도면16


10
1
0.5
CPO value
(104)
Technically
Random orientation
2
4
6
8
10
12
14
Secondary growth time (d)

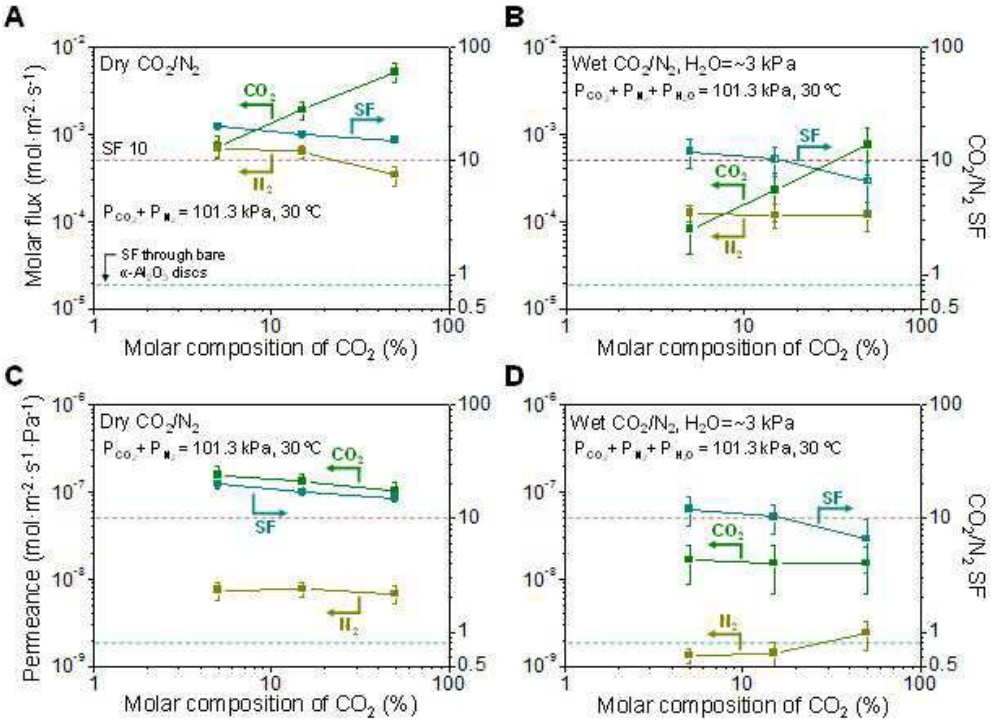
도면17


A
B
C
D
E
F
Dry CO2:N2=50:50
Dry CO2:N2=50:50, 30 ℃
Permeance (mol·m-2·s-1·Pa-1)
CO2/N2 SF
Temperature (°C)
Secondary growth time (d)
SF
CO2
N2

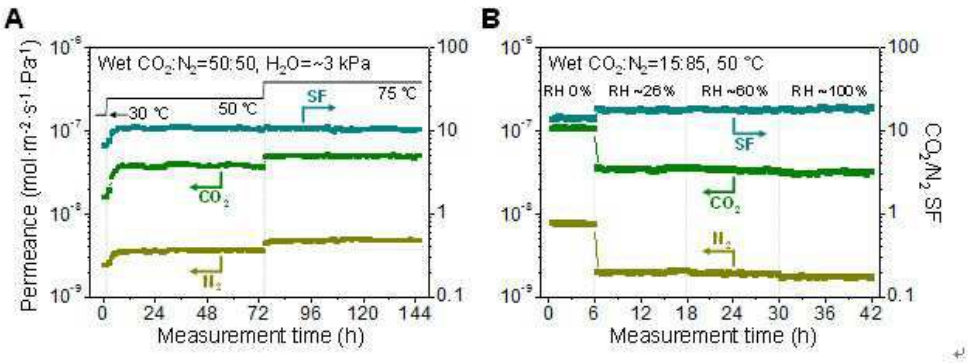
도면18


A
Dry CO2:N2=15:85
SF
SF 10
CO2
H2
SF through bare α-Al2O3 discs
Permeance (mol·m-2·s-1·Pa-1)
CO2/N2 SF
Temperature (°C)
B
Wet CO2:N2=15:85, H2O=~3 kPa
C
Dry CO2:N2=5:95
D
Wet CO2:N2=5:95, H2O=~3 kPa

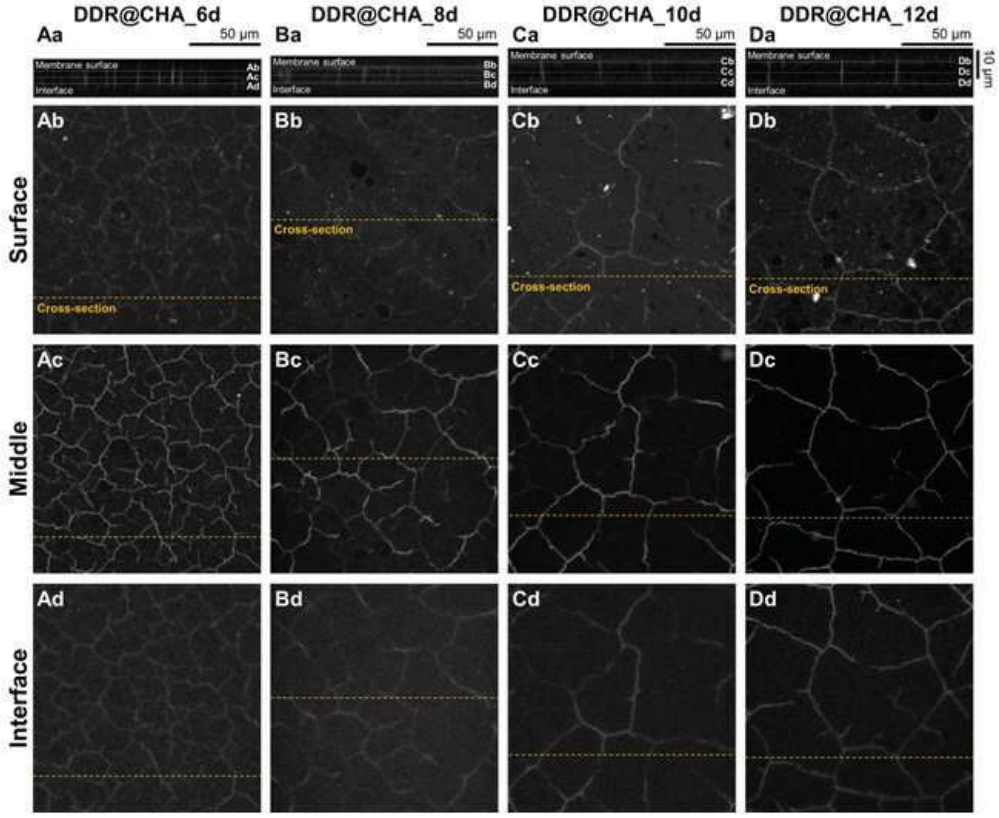
도면19


A
Dry CO2/N2
SF 10
PCO2 + PN2 = 101.3 kPa, 30 °C
SF through bare α-Al2O3 discs
Molar flux (mol·m-2·s-1)
Molar composition of CO2 (%)
CO2/N2 SF
B
Wet CO2/N2, H2O=~3 kPa
PCO2 + PN2 + PH2O = 101.3 kPa, 30 °C
C
Dry CO2/N2
PCO2 + PN2 = 101.3 kPa, 30 °C
Permeance (mol·m-2·s-1·Pa-1)
D
Wet CO2/N2, H2O=~3 kPa
PCO2 + PN2 + PH2O = 101.3 kPa, 30 °C

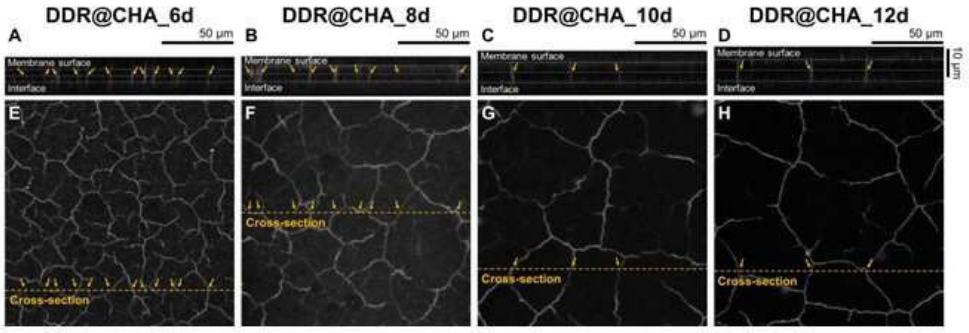
도면20


A
B
Wet CO2:N2=50:50, H2O=~3 kPa
30 ℃
50 ℃
75 ℃
SF
CO2
H2
Permeance (mol·m-2·s-1·Pa-1)
Measurement time (h)
Wet CO2:N2=15:85, 50 ℃
RH 0%
RH ~26%
RH ~60%
RH ~100%
CO2/N2 SF

도면21


DDR@CHA_6d
DDR@CHA_8d
DDR@CHA_10d
DDR@CHA_12d
Aa
Ba
Ca
Da
50 μm
10 μm
Membrane surface
Interface
Surface
Middle
Interface
Cross-section

도면22


DDR@CHA_6d
DDR@CHA_8d
DDR@CHA_10d
DDR@CHA_12d
A
B
C
D
50 μm
Membrane surface
Interface
10 μm
E
F
G
H
Cross-section