

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2019-0056114 (43) 공개일자 2019년05월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01D 71/02 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)	
(52) CPC특허분류 B01D 71/028 (2013.01) B01D 53/228 (2013.01)	(72) 발명자 최정규 서울특별시 성북구 보문사길 111, 109동 902호 (보문동6가, 보문파크뷰자이)	
(21) 출원번호 10-2017-0153218	이관영 서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호 (한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)	
(22) 출원일자 2017년11월16일 심사청구일자 2017년11월16일	장은희 서울특별시 성북구 안암로9가길 68, 인하우스 302호 (안암동5가)	
	(74) 대리인 이처영, 장제환	

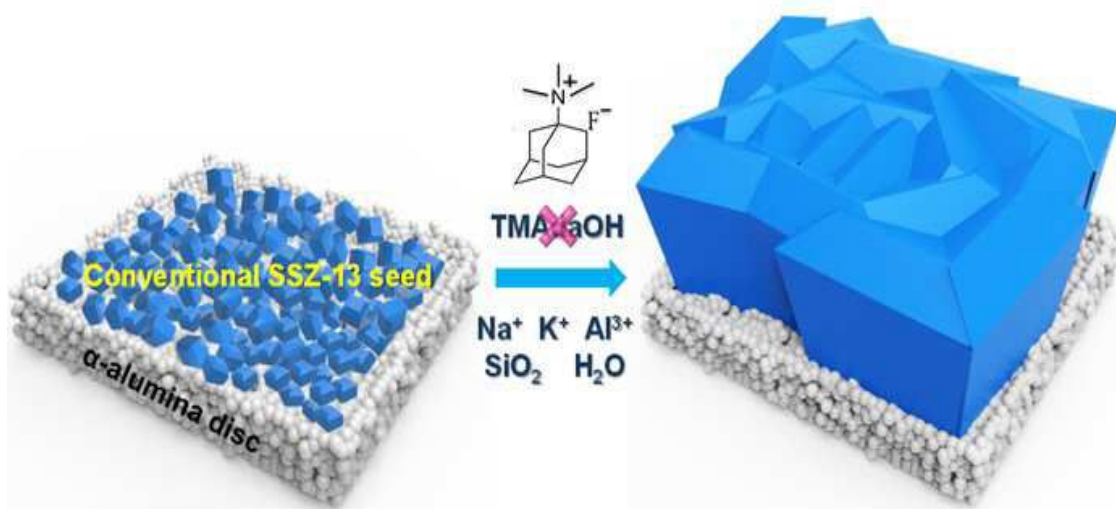
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막

(57) 요약

본 발명은 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막에 관한 것으로서, 유기구조유도체를 사용하지 않고 수산화알칼리금속을 이용하여 수열합성함으로써 종래의 분리막과 동등한 수준의 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 분리 성능을 나타내는 연속적인 CHA 제올라이트 분리막을 소성 과정 없이 경제적인 방법으로 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 분리막에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017028130
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 Korea CCS 2020
 연구과제명 이산화탄소 선택적인 실리카 제올라이트 분리막 제조
 기 여 율 5/10
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017000444
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 선도연구센터지원사업
 연구과제명 ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
 기 여 율 3/10
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016954031
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 선도연구센터지원사업(국제)한-독2+2산학연공동연구사업
 연구과제명 바이오 메탄 고질화를 위한 제올라이트 분리막 제작
 기 여 율 2/10
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2017.08.01 ~ 2018.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법:

- (a) 지지체 위에 CHA 구조를 갖는 입자를 증착시켜 씨앗층을 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 씨앗층이 형성된 지지체를 수산화알칼리금속(MOH, M은 알칼리금속)과 실리카를 포함하는 합성 전구체 용액에서 수열합성시켜 CHA 제올라이트 분리막을 제조하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 합성 전구체 용액에서 Si:Al의 몰비가 25~95인 것을 특징으로 하는 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 합성 전구체 용액은 $\text{SiO}_2:\text{NaAlO}_2:\text{NaOH}:\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}=100:0\sim5:10\sim500:1\sim100:1000\sim100000$ 의 몰비로 구성된 것을 특징으로 하는 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수산화알칼리금속에서 알칼리금속은 Li, Na, K 및 그 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 수열합성 후에 건조하는 단계를 추가로 포함하는 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 지지체는 알루미나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설푼, 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 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계는 100~250 °C의 온도에서 12~120 시간 동안 수행되는 것을 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되고, 유기구조유도체가 배제되어 있는 것을 특징으로 하는 CHA 제올라이트 분리막.

청구항 9

제8항의 CHA 제올라이트 분리막을 이용하여 CH_4 , N_2 , O_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 및 C_3H_8 으로 구성된 군에서 선택되는 소분자와 CO_2 를 포함하는 혼합물로부터 CO_2 를 분리하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 건조 조건에서는 30~200 °C, 수분 조건에서는 75~200 °C의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 CO_2 를 분리하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기구조유도체를 사용하지 않고 수산화알루미늄을 이용하여 수열합성함으로써 종래의 분리막과 동등한 수준의 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리 성능을 나타내는 연속적인 CHA 제올라이트 분리막을 소성 과정 없이 경제적인 방법으로 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 제올라이트 분리막은 고유의 분자 여과 능력 및/또는 우선 흡착 능력을 통해 분자 혼합물을 분리하는 성능을 가지고 있기에 널리 연구되어 왔다(J. Caro et al., Microporous Mesoporous Mater. 38 (2000) 3-24; Z.P. Lai et al., Science 300 (2003) 456-460). 또한, 높은 열 안정성 및 화학적 안정성을 통해 산업적으로 중요한 혼합물을 분리하기에 적합한 제올라이트 분리막을 제공할 수 있다(Z.P. Lai et al., Science 300 (2003) 456-460; H. Voß et al., J. Membr. Sci. 329 (2009) 11-17; W.G. Sun et al., J. Membr. Sci. 335 (2009) 83-88). 바람직하게는, 제올라이트 분리막은 종래의 열역학에 기초한 분리공정이 실행 가능한 옵션이 아닌, 비슷한 끓는점을 갖는 성분(예를 들어 크실렌 이성질체(Z.P. Lai et al., Science 300 (2003) 456-460; W. Yuan et al., J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4776-4777), 부텐 이성질체(H. Voß et al., J. Membr. Sci. 329 (2009) 11-17; US 3,723,561; B. Tjsebaert et al., Chem. Commun. (2008) 2480-2482; H. Richter et al., Sep. Purif. Technol. 72 (2010) 388-394) 및 아세트 산과 물의 혼합물(T. Sano et al., J. Membr. Sci. 123 (1997) 225-233; G. Li et al., Sep. Purif. Technol. 32 (2003) 199-206)의 혼합물을 분리할 수 있어야 한다.

[0005] 일반적인 제올라이트 분리막은 씨앗 성장 및 수열합성을 통하여 합성된다. 지지체 위에 씨앗으로 사용되는 제올라이트 입자를 증착시킨 후, 유기구조유도체가 포함된 용액과 함께 수열 반응을 통하여 연속적인 분리막을 얻는다. 다음 단계로 소성 과정을 거치는데, 이는 수열 반응에서 포함되었던 유기구조유도체를 제거함으로써 기공을 형성하는 과정이다.

[0006] 제올라이트 합성에 있어서, 유기구조유도체는 대부분 가격이 높기 때문에 제올라이트 분리막의 상업화를 저해하는 요소이다. 또한 마지막 합성 단계에서 유기구조유도체 제거를 위해 고온에서의 소성공정이 필요하기 때문에 에너지 소비적인 과정을 포함한다. 이런 단점을 극복하기 위하여 씨앗 성장을 하되, 유기구조유도체를 사용하지 않고 제올라이트를 합성하는 방법에 대해 많은 연구들이 진행되었다.

[0007] 이와 같이 최근에 신뢰할 수 있는 제올라이트 분리막 합성 방법으로 연구되는 2차 성장 방법(M.A. Snyder et al., Angew. Chem.-Int. Edit. 46 (2007) 7560-7573)은 씨앗 층의 배치식 열수 성장을 필요로 한다. 매우 빈번

하계, 유기구조유도체(Organic Structure Directing Agents, OSDAs; 예를 들어 DDR에 대한 1-아다만틸아민(J. Van den Bergh et al., J. Membr. Sci. 316 (2008) 35-45), CHA(Chabazite)에 대한 N,N,N-트리메틸-1-아다만틸아민 양이온(TMAda⁺)(US 4,544,538; K. Kida et al., J. Membr. Sci. 522 (2017) 363-370) 및 MFI 제올라이트에 대한 테트라프로필암모늄 양이온(G.T. Kokotailo et al., Nature 272 (1978) 437-438)은 이차 성장 중에 첨가되어 고품질 제올라이트 분리막의 재생 가능한 생산을 이뤄낸다(C.T.P. Tung et al., Science 334 (2011) 1533-1538; E. Kim et al., J. Mater. Chem. A 5 (2017) 11246-11254; T. Tomita et al., Micropor. Mesopor. Mater. 68 (2004) 71-75; H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458-3464). 이차 성장 방법에서, 성공적인 분리막 형성은 동반되는 시간 및 에너지 소비 열활성화 공정(즉, 소성) 후에 결함 형성을 최소화하는 것에 달려있다(J. Hedlund et al., J. Membr. Sci. 159 (1999) 263-273; S. Mintova et al., J. Mater. Chem. 7 (1997) 2341-2342). 적절한 소성 단계는 본질적인 분리 능력을 보장하기 위해, 상호 합성이 잘된 합성 제올라이트 분리막의 경우에도 필요하다. 실제로, 소성 단계는 종종 투과물에 대한 비 선택적 경로를 제공하여, 원치 않는 제올라이트 분리막의 고유한 분리 능력을 무효화시키는 제어 불가능한 결함을 야기한다(Y. Zhang et al., J. Membr. Sci. 363 (2010) 29-35; S. Li et al., J. Membr. Sci. 241 (2004) 121-135). 비록 다른 활성화 방법이 도입되었다곤 하지만, 소성 단계를 필요로 하지 않는 분리막 제조 방법은 제올라이트 분리막의 본질적인 분리 능력을 실현하는 데에 있어 매우 유용한 방법이다. 따라서, 유기 구조유도체(OSDAs)가 없는 고성능 제올라이트 분리막의 합성은 매우 가치가 있다.

[0008]

OSDAs 가 없는 열수 성장은 MFI (S. Gopalakrishnan et al., J. Membr. Sci. 274 (2006) 102-107; G. Li et al., Microporous Mesoporous Mater. 60 (2003) 225-235; R. Lai et al., Microporous Mesoporous Mater. 38 (2000) 239-245), CHA (Y. Hasegawa et al., J. Membr. Sci. 347 (2010) 193-196; H. Imai et al., Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 341-348; H. Shi et al., RSC Adv. 5 (2015) 38330-38333; B. Liu et al., Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 270-276; X. Li et al., Microporous Mesoporous Mater. 143 (2011) 270-276) 및 BEA (Y. Hasegawa et al., J. Membr. Sci. 347 (2010) 193-196; H. Imai et al., Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 341-348; H. Shi et al., RSC Adv. 5 (2015) 38330-38333; B. Liu et al., Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 270-276; X. Li et al., Microporous Mesoporous Mater. 143 (2011) 270-276)와 같은 다양한 종류의 제올라이트의 합성을 가능하게 한다. 주된 이점으로는, OSDA-프리(OSDA-free) 합성은 소성 단계가 필요하지 않고, OSDA를 사용하지 않고도 에너지 효율이 높기 때문에 비용 면에서 효율성이 있다(N. Rangnekar et al., Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7128-7154; K. Iyoki et al., Microporous Mesoporous Mater. 189 (2014) 22-30). 광범위한 문헌 조사에 따르면 MFI 형 제올라이트 분리막의 OSDA-프리 합성이 집중적으로 연구되어왔다(W. Yuan et al., J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4776-4777; J. Hedlund et al., J. Membr. Sci. 159 (1999) 263-273; S. Gopalakrishnan et al., J. Membr. Sci. 274 (2006) 102-107; G. Li et al., Microporous Mesoporous Mater. 60 (2003) 225-235; M. Kanezashi et al., J. Membr. Sci. 286 (2006) 213-222; M. Pan et al., Microporous Mesoporous Mater. 43 (2001) 319-327). 이러한 OSDA-프리 MFI 제올라이트 분리막의 일부는 혼합물(수소-탄화수소(C1-C4) (M. Pan et al., Microporous Mesoporous Mater. 43 (2001) 319-327) 및 n - i -C₄H₁₀ (S. Gopalakrishnan et al., J. Membr. Sci. 274 (2006) 102-107) 분리)에 대해 우수한 성능을 나타내었다. OSDA-프리 MFI 제올라이트 분리막의 분리 성능은 OSDA로 제조된 MFI 분리막에 비견될만하고, 가끔은 더 높은 것으로 나타났다(M. Pan et al., Microporous Mesoporous Mater. 43 (2001) 319-327). 그러나 OSDA가 없는 상태에서 MFI 분리막을 성공적으로 형성하는 것은 조성 및 열수 조건의 매우 좁은 영역으로 크게 국한된다(N.Y. Kang et al., Microporous Mesoporous Mater. 118 (2009) 361-372). MFI, CHA 및 BEA 제올라이트의 OSDA-프리 합성에서 높은 민감도 및/또는 낮은 재생능력을 다뤘었다(R. Lai et al., Microporous Mesoporous Mater. 38 (2000) 239-245; X. Li et al., Microporous Mesoporous Mater. 143 (2011) 270-276; Y. Tang et al., Chem. Commun. 50 (2014) 8834-8837). 해당 데이터는 OSDA-프리 분리막 제조에 대한 철저한 접근법의 중요성을 나타낸다. 이를 위해, 합성 전구체의 Si/Al 비율 및 양이온 종류, 사용된 종자의 양 및 열수 조건과 같은 주 요인이 종합적으로 밝혀져야 한다. 이러한 철저한 접근 방식을 기반으로, 안정적인 OSDA-프리 합성 프로토콜을 확보하고 분리막 제조에 채택할 수 있다. 고성능 OSDA-프리 제올라이트 분리막에 대한 최적 조건을 결정하기 위한 파라미터 연구가 수행되었고, 최종적으로 성공한 합성 경로가 대부분의 연구에 나타나 있다(W. Yuan et al., J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4776-4777; J. Hedlund et al., J. Membr. Sci. 159 (1999) 263-273; S. Gopalakrishnan et al., J. Membr. Sci. 274 (2006) 102-107; H. Shi et al., RSC Adv. 5 (2015) 38330-38333; M. Kanezashi et al., J. Membr. Sci. 286 (2006) 213-222; M. Pan et al., Microporous Mesoporous Mater. 43 (2001) 319-327). MFI 및 BEA 제올라이트와 비교하였을 때, CHA 및 DDR 와 같은 8원자 고리(MR) 작은 공극 제올라이트의 성공적인 OSDA-프리 합성은, 적절한 OSDAs가 없을 때 작은 공극

채널 및 큰 구멍을 형성하는 것이 어려워 보이기 때문에 아직 널리 연구되지 않았다(M. Moliner et al., Chem. Mater. 26 (2014) 246-258). 8-MR 제올라이트 중에서, $0.37 \times 0.42 \text{ nm}^2$ 의 공극 크기를 갖는 CHA 제올라이트는 $\text{N}_2(0.364\text{nm})$ 또는 $\text{CH}_4(0.38\text{nm})$ 와 같은 더 큰 분자에서 $\text{CO}_2(0.33\text{nm})$ 를 분리하는 데에 있어서 전망이 좋으며, CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리는 후기 연소 탄소 포집 및 바이오 가스/천연 가스 업그레이드에 각각 연관이 있다. CHA 제올라이트의 기공 크기는 이산화탄소와 비슷한 크기를 갖기 때문에 이산화탄소 분리에 효과적이다. 지금까지 대부분의 CHA 분리막은 OSDA TMAda^+ 존재 하에 합성되어 CO_2 분리에 효과적으로 나타났다(M. Moliner et al., Chem. Mater. 26 (2014) 246-258; N. Kosinov et al., J. Membr. Sci. 484 (2015) 140-145; N. Kosinov et al., J. Mater. Chem. A 2 (2014) 13083-13092). 그러나, 고품질의 CHA 분리막을 합성하기 위해 TMAdaOH 및/또는 co-SDA 테트라에틸암모늄 수산화물(TEAOH)과 같은 비싼 OSDAs를 사용하기 때문에, 실질적인 사용에 있어서 제한되는 점이 있다(X. Wang et al., Chem. Commun. 51 (2015) 16920-16923). 따라서 저렴한 OSDAs (예, N,N-디메틸테틸시클로헥실암모늄 브롬화물 (X. Wang et al., Chem. Commun. 51 (2015) 16920-16923), 심지어는 OSDAs를 사용하지 않는(Y. Hasegawa et al., J. Membr. Sci. 347 (2010) 193-196; H. Imai et al., Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 341-348; H. Shi et al., RSC Adv. 5 (2015) 38330-38333; B. Liu et al., Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 270-276; X. Li et al., Microporous Mesoporous Mater. 143 (2011) 270-276) 대안적인 합성 접근 방식이 도입되었다. 특히, 두 종류의 OSDA-프리 CHA 및 SAPO-34 분리막이 각각 H_2O /에탄올 혼합물(Y. Hasegawa et al., J. Membr. Sci. 347 (2010) 193-196) 및 CO_2/CH_4 (H. Shi et al., RSC Adv. 5 (2015) 38330-38333)의 분리에서 각각 좋은 성과를 보여주었다. 우리가 아는 한의 전망에도 불구하고, OSDA-프리 CHA 분리막의 합성에서 상기 영향 인자의 영향은 아직 포괄적인 방법으로 다루어지거나 논의되지 않았다. 작은 공극 제올라이트의 OSDA-프리 합성이 매우 도전적이기 때문에(M. Moliner et al., Chem. Mater. 26 (2014) 246-258), 다양한 합성 조건 하에서 OSDA-프리 CHA 제올라이트의 합성에 대한 철저한 분석은 바람직한 일이다. OSDA-프리 CHA 입자의 씨앗 성장과 분리막 형성 사이의 상관 관계에 대한 서술은 다른 제올라이트 분리막뿐만 아니라 CHA 분리막을 얻는 것에 있어서 매우 유익할 것이다.

[0009] 그런데 현재 이산화탄소 분리에 적합한 CHA 구조를 갖는 제올라이트 입자 및 분리막을 유기구조유도체를 사용하지 않고 분리막을 합성하는 방법에 대한 연구가 미비하다.

[0011] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 유기구조유도체를 사용하지 않고 수산화알루미늄속을 이용하여 CHA 제올라이트 분리막을 제조함으로써 소성 과정 없이 경제적인 방법으로 연속적인 CHA 제올라이트 분리막을 제작할 수 있으며, 상기한 CHA 제올라이트 분리막은 수분이 존재하는 상황에서도 높은 CO_2/N_2 분리 능력을 나타내는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 유기구조유도체를 사용하지 않음으로써 경제적인 방법 방법으로 기존의 성능과 동등 수준의 제올라이트 분리막을 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 분리막을 제공하는데 있다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 상기 분리막을 이용하여 CO_2 의 분리방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 지지체 위에 CHA 구조를 갖는 입자를 증착시켜 씨앗층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 씨앗층이 형성된 지지체를 수산화알루미늄속(MOH, M은 알칼리금속)과 실리카를 포함하는 합성 전구체 용액에서 수열합성시켜 CHA 제올라이트 분리막을 제조하는 단계를 포함하는 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조되고, 유기구조유도체가 배제되어 있는 것을 특징으로 하는 CHA 제올라

이트 분리막을 제공한다.

[0018] 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_8 으로 구성된 군에서 선택되는 소분자와 CO_2 를 포함하는 혼합물로부터 CO_2 를 분리하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 이산화탄소 분리에 적합한 CHA 제올라이트의 입자 및 분리막을 합성할 때, 유기구조유도체 대신 값싼 수산화알칼리금속을 이용하여 소성 과정 없이 경제적인 방법으로 CHA 제올라이트 분리막을 제조할 수 있다.

[0021] 또한, 다양한 합성 조건 및 반응 시간에 따른 최적의 합성 조건에 따라 유기구조유도체 없이 CHA 제올라이트 분리막을 합성할 수 있다. 최적의 조건으로 합성된 유기구조유도체가 배제된 CHA 제올라이트 분리막은 종래의 CHA 분리막과 유사한 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 분리 성능을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 OSDA를 사용하지 않고 씨앗성장을 통해 CHA 제올라이트 분리막을 합성하는 방법을 도시한 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 씨앗성장에 의해 수득한 CHA 제올라이트 입자의 SEM 이미지 사진이다.

도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 씨앗성장에 의해 수득한 CHA 제올라이트 입자의 XRD 패턴 그래프이다.

도 4은 본 발명의 일 실시예에 따른 씨앗성장에 의해 수득한 CHA 제올라이트 입자의 N_2 흡착 등온선 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 형성에서 Si/Al 비율에 따른 효과를 나타낸 SEM 이미지 사진 및 XRD 패턴 그래프이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 CO_2/N_2 분리 성능을 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 형성에서 열수반응 시간에 효과를 나타낸 SEM 이미지 사진 및 XRD 패턴 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 CO_2/N_2 분리 성능을 도시한 그래프이다.

도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 FCOM 이미지 사진이다.

도 10는 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 CO_2/N_2 분리 성능을 도시한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 CO_2/N_2 분리 성능을 문헌 값과 비교하여 도시한 그래프이다.

도 12은 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 안정성을 나타낸 그래프이다.

도 13는 본 발명의 일 실시예에 따른 C-SSZ-13 씨앗입자와 씨앗층의 SEM 이미지 및 XRD 패턴이다.

도 14은 본 발명의 일 실시예에 따른 C-SSZ-13 씨앗입자와 OSDA-프리 입자의 XRD 패턴이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 C-SSZ-13 종자 입자의 XRD 패턴이다.

도 16는 본 발명의 일 실시예에 따른 OSDA-프리 입자(P_20_1d)의 XRD 패턴이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 OSDA-프리 입자(P_20_2d)의 XRD 패턴이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 OSDA-프리 입자(P_50_1d)의 XRD 패턴이다.

도 19은 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 횡단면 SEM 이미지 및 EDX 기반 Si 및 Al을 도시한 도면이다.

도 20는 본 발명의 일 실시예에 따른 연속 CHA 제올라이트 분리막의 SEM 및 FCOM 이미지 사진이다.

도 21는 본 발명의 연속 CHA 제올라이트 분리막의 성능을 기존의 분리막과 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0026] 본 발명에서는 비싼 유기구조유도체를 이용하고 소성 과정을 통하여 최종 제올라이트 분리막을 얻는 기존의 제올라이트 분리막의 합성방법이 값비싼 합성단가 및 복잡한 제작단계로 인하여 가격경쟁력 및 상업화를 저하시키는 문제점을 극복하기 위하여 유기구조유도체를 사용하지 않고 수산화알칼리금속을 이용하여 CHA 제올라이트 분리막을 제조할 경우에 소성 과정 없이 경제적인 방법으로 연속적인 CHA 제올라이트 분리막을 제작하였다.
- [0028] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 지지체 위에 CHA 구조를 갖는 입자를 증착시켜 씨앗층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 씨앗층이 형성된 지지체를 수산화알칼리금속(MOH, M은 알칼리금속)과 실리카를 포함하는 합성 전구체 용액에서 수열합성시켜 CHA 제올라이트 분리막을 제조하는 단계를 포함하는 유기구조유도체를 배제한 CHA 제올라이트 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0029] 도 1에 본 발명에 따라 OSDA를 사용하지 않고 수산화알칼리금속을 사용하여 씨앗입자 및 씨앗층의 수열성장을 통해 CHA 제올라이트 분리막을 합성하는 방법을 도시하였다.
- [0030] 미세공극 CHA 제올라이트는 이산화탄소 분자의 흡착에 적합한 분자 차원의 공극이 있어서 이산화탄소 포집에 매우 유리한 물질이다. CHA형 제올라이트 입자 및 분리막은 유기구조유도체(OSDA) 또는 템플릿의 부재 하에 씨앗 성장방법을 사용하여 제조할 수 있다. 종래의 OSDA, TMAOH 대신에 매우 저렴한 무기 시약(KOH, NaOH 및 NaAlO₂)를 SDAs로 사용하였기 때문에, 소성 단계를 생략할 수 있다. 연속적인 CHA형 제올라이트 분리막을 얻기 위한 적절하고 신뢰성 있는 조건을 찾기 위한 실시예로부터 분리막의 형성 공정 중에서 합성 전구체의 Si/Al 비율에 매우 민감하게 반응하는 것이 확인되었다. ~50의 적절한 Si/Al 비율을 사용할 때, OSDA-프리 CHA 형 제올라이트 분리막이 높은 재생력을 가지면서 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 합성 전구체 용액은 SiO₂:NaAlO₂:MOH:H₂O=100: 0~5:1~500:1000~100000의 몰비로 구성될 수 있다. 더욱 바람직하게는 SiO₂:NaAlO₂:MOH:H₂O=100:1~3:1~100:5000~15000일 수 있으며, 가장 바람직하게는 SiO₂:NaAlO₂:MOH:H₂O=100:2:88:10000일 수 있다.
- [0033] 여기서 NaOH와 KOH를 동시에 사용하는 경우, SiO₂:NaAlO₂:NaOH:KOH: H₂O=100:0~5:10~500:1~100:1000~100000일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 SiO₂:NaAlO₂:NaOH:KOH:H₂O=100:1~3:50~100:1~50:5000~15000일 수 있으며, 가장 바람직하게는 SiO₂:NaAlO₂:NaOH:KOH:H₂O=100:2:70:18:10000일 수 있다.
- [0034] 여기서 Si:Al의 몰비가 25~95일 수 있으며, 바람직하게는 40~60, 더욱 바람직하게는 45~55일 수 있고, 가장 바람직하게는 50일 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 합성 전구체 용액에 포함되는 실리카 전구체로는 모노머 실리카, 테트라알킬오르소실리케이트, 실리카 졸, 실리카 겔, 소듐 실리케이트, 흡드 실리카 또는 콜로이드 실리카 등이 있으며, 바람직하게는 흡드 실리카를 사용하나, 이에 특별히 한정되지 않고 본 분야에서 일반적으로 사용하는 모든 실리카 전구체를 사용할 수 있다.
- [0036] 또한 알루미늄 전구체로는 소듐 알루미늄네이트(NaAlO₂), 알루미늄 아이소프록사이드, 알루미늄 나이트레이트 수화물, 알루미늄 설페이트 수화물 또는 알루미늄 하이드록사이드 등이 있으며, 바람직하게는 소듐 알루미늄네이트를 사용하나, 이에 특별히 한정되지 않고 본 분야에서 일반적으로 사용하는 모든 알루미늄 전구체를 사용할 수 있다.

- [0037] 상기 수산화알칼리금속에서 알칼리금속은 Li, Na, K 및 그 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 Na 및/또는 K를 사용하며, 가장 바람직하게는 Na와 K를 동시에 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 수열합성 후에 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 지지체는 알루미늄, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리실폰, 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.
- [0040] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계는 100~250 °C의 온도에서 12~120시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 175 °C의 온도에서 24~36시간동안 수행될 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서 입자의 OSDA-프리 합성에서, ~50과 동일하거나 낮은 Si/Al 비율과 ~1d의 반응 시간은 고순도 CHA 제올라이트를 얻을 수 있다. 반면에, 낮은 Al 함량 및 연장된 열수반응 시간은 원치 않은 MOR형 제올라이트의 형성을 가져올 수 있다. 또한, OSDA-프리 CHA형 제올라이트 분리막을 얻기 위해, 입자 합성에 사용된 것과 유사한 합성 조건을 OSDA-프리 CHA형 제올라이트 분리막을 SSZ-13 씨앗층의 성장까지 직접적으로 확장시킬 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명은 유기구조유도체 없이 저렴한 합성 방법을 통해 종래의 성능을 갖는 CHA 제올라이트 분리막을 얻을 수 있음을 확인하였다.
- [0044] 제조된 OSDA-프리 CHA형 제올라이트 분리막은 $\sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 의 적당한 CO₂ 투과도를 가지면서 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 최대분리계수를 각각 $\sim 12.5 \pm 3.8$ 및 $\sim 28.8 \pm 6.9$ 로 나타내었다. 특히, 보다 습한 조건(즉, H₂O 증기의 존재)에서, 75 °C 이상의 온도에서의 분리 성능은 비록 H₂O 증기의 강한 흡착으로 인해 투과가 50 °C 이하로 저하되었지만 건조 조건에서 얻은 분리 성능과 유사한 것을 확인하였다.
- [0045] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조되고, 유기구조유도체가 배제되어 있고 연속적인 면을 가진 것을 특징으로 하는 CHA 제올라이트 분리막에 관한 것이다.
- [0046] 본 발명은 또 다른 관점에서 상기 CHA 제올라이트 분리막을 이용하여 CH₄, N₂, O₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ 및 C₃H₈으로 구성된 군에서 선택되는 소분자와 CO₂를 포함하는 혼합물로부터 CO₂를 분리하는 방법에 관한 것이다.
- [0047] 본 발명에 있어서, CO₂를 분리하는 방법은 건조 조건에서는 30~200 °C, 수분 조건에서는 75~200 °C의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0048] M₅₀-1d의 CO₂ 분리 능력은 OSDAs를 통해 제조된 종래의 CHA 분리막의 분리 능력과 비견할 만하다. 습한 조건에서 H₂O의 억제로 인해 ~50 °C 이하에서는 투과가 검출되지 않았지만, H₂O 증기의 강한 흡착이 적게 보인 ~75°C의 높은 온도에서는 높은 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 분리 능력이 달성되었다. 습한 조건에서 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 분리 성능은 ~125-150 °C까지 잘 유지되었다. 습한 조건의 100°C에서, CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 혼합물의 분리에 대한 장기간 안정성 시험은 눈에 띄는 감소를 나타내지 않았고, 이는 OSDA-프리 CHA형 제올라이트 분리막의 구조적 견고함을 뒷받침한다.
- [0049] 본 발명에 의한 OSDA-프리 CHA형 제올라이트 분리막은 후연소(Post-combustion)의 탄소포집(carbon capture)에 필요한 CO₂ (0.33 nm)/N₂ (0.364 nm) 분리에 적용할 수 있다. 특히, 연소 후 배가스 내에 수분이 존재하더라도 높은 이산화탄소/질소 분리능력을 지녀 연속적인 분리 공정에 적용할 수 있는 효과가 있다. 또한, 바이오 가스나 천연가스전에서 선택적으로 메탄을 얻기 위한 CO₂ (0.33 nm)/CH₄ (0.38 nm) 분리에 적용이 가능하다. 메탄의 직접 전환 반응에 의해 벤젠과 수소를 생성할때 수소를 선택적으로 분리할 수 있어 높은 메탄 전환율을 확보할 수 있다. 추가로 자동차 배기가스의 NOx를 감소시키는 데에도 적용 가능하여 대기 정화 기술에 매우 높은 가능성을 보일 것으로 기대된다.

- [0051] 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.
- [0053] [실시예]
- [0054] **제조예 1: 종래의 CHA형 제올라이트 입자(SSZ-13)의 합성**
- [0055] TMAdaOH(*N,N,N*-trimethyl-1-adamantammonium hydroxide)를 OSDA로 사용하는 기존 문헌의 방법에 따라 SSZ-13 씨앗 입자를 합성하였다(H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458-3464, US 4,544,538).
- [0056] 특히, 일정 양의 TMAdaOH (SACHEM Inc.), NaOH (Sigma-Aldrich), Al(OH)₃ (Sigma-Aldrich) 및 흙드 실리카 (Cab-O-Sil M5, Cabot)를 순서대로 탈이온수에 첨가하였다. 최종 몰조성은 20 NaOH: 5 Al(OH)₃: 100 SiO₂: 4400 H₂O: 20 TMAdaOH이었다. 상기 전구체를 교반기에서 밤새도록 완전히 혼합한 다음, 테플론 라이너(Teflon liner)에 전부 부은 후에 테플론 라이너를 스테인레스 스틸 오토 클레이브에 넣었다. 열수 반응은 강제순환 건조기(forced convention oven)에서 회전시키면서 160 °C에서 4일동안 수행되었다. 열수 반응을 완료한 후에, 생성된 고체 입자를 원심 분리, 디켄팅 및 깨끗한 탈이온수로 세척하여 회수하였다. 조성은 200 cc/분의 에어플로우(air flow) 및 1 °C/분의 램프속도(ramp rate)로 550 °C에서 수행되었다. 이러한 SSZ-13 입자는 OSDA-프리 CHA형 제올라이트 입자(OSDA-free CHA type zeolite particles) 및 분리막의 합성 시에 씨앗(seeds)로 사용되었다. 편의상, TMAdaOH를 OSDA로 사용하여 수득한 기존의 SSZ-13 입자를 대조군으로 사용하였으며 이하에서 C-SSZ-13 입자로 명명한다.
- [0058] **제조예 2: OSDA-프리 CHA형 제올라이트 입자의 합성**
- [0059] C-SSZ-13 입자와 함께, 씨앗성장방법을 통하여 OSDA-프리 CHA형 제올라이트 입자를 합성하였다. C-SSZ-13 입자가 핵의 역할을 하는 반면에, 알칼리 금속 양이온(Na⁺ 및 K⁺)은 무기 SDAs로 사용되어 씨앗 입자로부터 CHA형 제올라이트 입자를 성장시켰다. 구체적으로 C-SSZ-13 입자를 x NaAlO₂ (Sigma-Aldrich, Al (50-56 wt%): Na (40-45 wt%)): 70 NaOH (Sigma-Aldrich): 18 KOH (Sigma-Aldrich): 10000 H₂O. (x의 값은 0, 1, 2, 및 5로 다양하며, 8, 100, 50, 및 20의 공칭 Si/Al 비율에 각각 상응한다)의 몰 조성을 갖는 합성 전구체에 첨가하였다. 합성 전구체의 제조를 위해, 일정량의 NaOH(펠릿 형태), KOH(펠릿 형태), NaAlO₂ 및 흙드 실리카(Cab-O-Sil M5, Cabot)가 탈이온수에 첨가되었다. 균일한 전구체를 형성하기 위해, 혼합물을 2일 동안 교반기에서 추가적으로 혼합하였다. 혼합물이 균일하고 거의 반투명하게 된 후에, ~0.1 g의 C-SSZ-13 입자를 30 g의 합성 전구체에 첨가한 다음, 하루 동안 교반기에서 추가로 혼합하였다. 최종 혼합물을 테플론 라이너에 붓고, 테플론 라이너를 반응을 위해 스테인레스 강철 오토클레이브로 옮겼다. 수열 반응은 강제 대류 오븐에서 회전시키면서 175 °C에서 여러 시간(1일, 2일 및 3일)동안 수행되었다. 수돗물로 담금질하여 수열 반응을 완료한 후에, 반복적인 원심 분리, 경사분리 및 탈이온수로 세척하여 OSDAs의 부재 하에 합성된 고체 입자를 회수하였다. 편의상, 생성된 입자는 P_xy_d로 나타내며, 여기서 P는 OSDA-프리 입자를 나타내고, x 및 y는 공칭 Si/Al비율 및 열수 반응 시간(일수)을 각각 나타낸다.
- [0061] **제조예 3: OSDA-프리 CHA형 제올라이트 분리막의 합성**
- [0062] ~2 mm의 두께와 ~22 mm의 직경을 가진 다공성 알파-알루미나 디스크는 다른 연구에서 보고된 방법(Choi, S. Ghosh et al., Adsorption 12 (2006) 339-360)에 따라 준비되었으며, OSDA-프리 CHA형 제올라이트 분리막의 지지체로 사용되었다. 제조예 1에서 수득한 C-SSZ-13을 딥 코팅을 통해 알파-알루미나 디스크에 침전시켰다. 딥 코팅 전에, ~0.05 g의 C-SSZ-13입자를 ~40 ml의 에탄올에 첨가한 후에 ~20분 동안 초음파 처리하여 씨앗 현탁액을 제조하였다. 사포로 연마한 알파-알루미나 디스크의 한 면을 30초 동안 씨앗 현탁액과 접촉시키고, 디스크를 씨앗 현탁액에서 꺼내 주변 조건에서 30초 동안 건조시켰다. 해당 딥 코팅 절차를 디스크 표면을 덮기 위해 4회 반복하였다. SSZ-13 씨앗 층을 형성한 알파-알루미나 디스크에 침전된 C-SSZ-13 입자는 100 cc/분의 기류 하에서 1 °C/분의 램프속도(ramp rate)로 450 °C에서 4시간 동안 소성시켰다. 2차 성장을 위해, 제조예 2에서 OSDA-

프리 입자의 합성에 사용된 것과 동일한 과정을 사용하여 합성 전구체를 제조하였다. 따라서 합성 전구체는 몰당 100 silica: 70 NaOH: 18 KOH: x NaAlO₂ ($x = 0, 1, 2$, 및 5): 10000 H₂O를 포함한다. 씨앗된 면이 아래로 향하게 한 알파-알루미나 디스크를 테프론 라이너의 경사 위치에 놓은 다음 제조된 합성 전구체를 첨가한 후에, 테프론 라이너를 오토 클레이브에 장착시켰다. 이차 성장을 위한 열수 반응은 정적 조건 하에서 일정 시간 동안 175 °C에서 수행되었고, 오픈 온도는 상온에서 목표온도(175 °C)까지 ~5 °C/분의 비율로 증가되었다. 최종 반응 지속 시간에는 가열 램프 시간이 포함된다. 고정 수열 반응 시간 후, 오토 클레이브를 수돗물에 담금질하여 반응을 중단시켰다. 회수된 분리막 샘플을 탈이온수로 세척한 후에 탈이온수에 밤새 담가 두어 원하지 않는 불순물을 제거하였다. 이어서, 분리막 샘플을 실온에서 3일 동안 서서히 건조시키고, 가스 투과 실험을 수행하기 전에 오픈에서 100 °C로 추가로 건조시켰다. 편의상 제조된 분리막 샘플은 제조에 2의 입자 샘플에 적용된 명명법과 유사하게 M_x_yd로 표기한다.

[0064] **실시예 1: OSDA-프리 CHA형 제올라이트 입자의 모폴로지 분석**

[0065] 주사형 전자 현미경(SEM) 이미지는 Hitachi S-4300 기기를 사용하여 획득하였고, 모든 입자 및 분리막 샘플의 표면은 15 mA에서 100초 동안 Pt 코팅 되었다. X선 회절 (XRD) 패턴은 Cu K α radiation ($\lambda = 0.154$ nm)을 갖는 Rigaku Model D/Max-2500V/PC 회절계(일본)를 사용하여 획득하였다. CHA 및 MOR 제올라이트의 시뮬레이션된 XRD 패턴은 International Zeolite Association (IZA) 에서 다운로드한 crystallographic information file (CIF)과 함께 Cambridge Crystallographic Data Centre; CCDC에서 사용가능한 Mercury software를 사용하여 획득하였다. 일부 입자 샘플의 N₂ 흡착 등온선은 ASAP 2020 (Micromeritics Inc.) 기기를 사용하여 77 K에서 획득하였다. 형광 공초점 광학 현미경(FCOM) 분석은, 출처인 488 nm 파장의 고체 상태 레이저 사용을 제외하고는 문헌에 기재된 방법에 따라 수행되었다(E. Kim et al., J. Mater. Chem. A 5 (2017) 11246-11254). CHA 제올라이트의 구조적 분석을 위해, X선 회절 데이터는 Cu K α radiation ($\lambda = 0.154$ nm) 을 갖는 Rigaku Model D/MAX Ultima III (일본) 기기를 사용하여 반사 모드에서 수집되었다. 가속 전압 및 전류는 각각 40 kV 및 40 mA 이었다. 샘플에 대한 데이터는 2-100° 의 2° 범위에 걸쳐 단계당 10초의 스캔 시간 동안 0.02° 의 단계 크기로 평판 모드에서 실온에서 획득하였다. 회절 패턴은 FullProf program suite에 구현된 *DIVOL06* 프로그램을 사용하여 색인하였다(A. Boulouf et al., J. Appl. Cryst. 37 (2004) 724-731; J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192 (1993) 55-69). 제올라이트 구조 데이터베이스(<http://www.iza-structure.org/databases/>)에서 얻은 CHA 제올라이트 골격의 초기 구조는 격자 파라미터를 결정하기 위해 Le Bail 정제에 이용되었다(A. Le Bail, Powder Diffraction. 20 (2005) 316-326). Le Bail 정제는 JANA2006 패키지의 Rietveld 방법을 사용하여 수행되었다(V. Petricek et al., Z. Kristallogr. 229 (2014) 345-352). 5° 이하의 낮은 각도의 XRD 회절 데이터는 큰 배경 구성 요소로 인해 Le Bail 정제에서 제외되었다. OSDA-프리 CHA형 제올라이트 분리막을 사용하여 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 혼합물의 분리는 Wicke-Kallenbach 모드의 가정용 투과 시스템을 사용하여 수행되었고, 공급 및 투과 양쪽의 총 압력은 ~1기압으로 유지되었다. 건조 공급 조건에서의 투과 시험에 사용된 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 혼합물에서의 CO₂ 및 N₂ (또는 CH₄)의 부분 압력은 각각 50.5 kPa 및 50.5 kPa(각각 건조 CO₂/N₂ 또는 건조 CO₂/CH₄로 지칭됨)인 반면에, 습한 공급 조건에서의 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 분리 시험에 사용된 CO₂, N₂ (또는 CH₄) 및 H₂O 의 부분 압력은 각각 49 kPa, 49 kPa 및 3 kPa 이었다 (각각 WET CO₂/N₂ 또는 WET CO₂/CH₄로 지칭됨). 공급 혼합물 및 He 스위프(sweep)의 유속은 ~100 mL · min⁻¹ 로 유지되었다. 신뢰할 수 있는 기체 크로마토그래피 분석을 위한 내부 기준으로, CO₂/N₂ 혼합물에 대한 ~5mL · min⁻¹ 의 CH₄ 및 CO₂/CH₄ 혼합물에 대한 ~5 mL · min⁻¹ 의 H₂가 He sweep 가스를 통해 가스 크로마토그래피(GC) 컬럼으로 운반된 투과물 스트림에 첨가되었다. 충전 컬럼(6 ft × 1/8" Porapak T)을 장비한 GC(YL 6100 GC 시스템, YOUNG LIN, 대한민국) 및 열전도도검출기(TCD)가 CO₂/N₂ 투과물의 온라인 검출을 위해 사용된 반면, 모세관 컬럼(30 m × 0.320 mm GS-GasPro)을 장착한 GC(YL기기, 6500 GC시스템) 및 펄스 방전 이온화 검출기(PDD)가 CO₂/CH₄ 투과물의 온라인 검출을 위해 사용되었다.

[0067] 도 2는 OSDA로 TMAdaOH의 부재 하에 씨앗성장방법을 사용하여 획득한 입자의 SEM 이미지를 나타내고, Si/Al 비율 및 반응 시간을 변화시켰다. 도 2에서 1일(첫 번째 단), 2일(두 번째 단) 및 3일(세 번째 단)의 다양한 합성

시간 동안 P_20(첫 번째 줄), P_50(두 번째 줄), P_100(세 번째 줄) 및 P_8(네 번째 줄)의 SEM 이미지를 나타낸다. 노란색 화살표는 다른 단계의 입자를 나타낸다. 파란색 점선은 (c2), (c3) 및 (d3)에 나타난, 획득한 입자의 상이한 형태를 지정하는 곳에 사용되었고, 모든 눈금은 5 μm 를 나타낸다.

[0068] 도 13는 (a) C-SSZ-13 씨앗입자와 (b) (a)에 표시된 입자에 딥 코팅 방법을 적용하여 얻은 씨앗 층의 SEM 이미지를 나타내었다. (a)에서 작은 입자($< 700 \text{ nm}$)는 부피가 큰 입자가 현탁액에서 침전될 수 있기 때문에 지지체에 선택적으로 침착되었다. 도 13의 (c)에는 all-silica CHA 제올라이트의 모의 XRD 패턴이 도시되어 있으며 별표(*)는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크의 피크를 나타낸다.

[0069] 모든 경우에서, 씨앗 성장에서 씨앗을 제공하기 위해 첨가된 OSDA-프리 입자의 형태 및 크기는 C-SSZ-13 입자의 형태 및 크기와 달랐다(도 13). 이 차이는 C-SSZ-13 씨앗 입자가 씨앗 성장 중에 분해를 일으킨다는 것을 의미한다. 씨앗 성장 1일차에 P_20_1d 가 주로 응집된 판 모양의 입자로 이루어져있는 반면(도 2의 (a1)), P_x_1d(x = 50, 100 및 8)는 작고 불규칙한 형태의 입자로 이루어져 있었다(도 2의 (b1)-(d1)). 2일차의 더 긴 기간 동안, P_20_2d 및 P_50_2d는 P_x_1d(x = 50, 100 및 8) 와 비슷하게 작고 불규칙한 형태의 입자를 갖고 있었다(도 2의 (a2)-(b2)). 반대로, P_100_2d는 종래(P. Sharma et al., J. Colloid Interf. Sci. 325 (2008) 547-557)에서 보고된 MOR 제올라이트의 형태와 유사하게 바늘 모양의 입자를 가진 날카로운 판 모양의 입자로 구성되는 반면에 (도 2의 (c2)), P_8_2d는 도 2의 (d2)에서 노란색 화살표로 표시된 것처럼 정의되지 않은 큰 입자가 관찰되었지만 작고 불규칙한 모양의 입자로 구성되었다 (P_8_1d 와 유사). 3일 더 긴 기간은, 생성된 입자의 형태에 현저한 변화를 가져왔다(도 2의 (b3)-(d3)). 특히, P_x_3d (x = 100 및 8)는 형태가 더 명확한 큰 입자로 성장할 것 같은 반면에 P_20_3d의 입자는 여전히 작고 불규칙한 형태를 갖고 있었고, P_50_3d는 더 큰 입자들을 약간 가지고 있었다(도 2의 (b3)에 노란 화살표로 표시). 모든 합성의 예상 수율은 표 1에 나타내었다. 공칭 Si/Al 비율이 100 및 8인 합성물의 수율은 1일 후에 씨앗 성장이 거의 없거나 아예 없는 반면, 더 긴 기간은 날카로운 모서리를 가진 더 큰 입자로 만들었다 (도 2의 (c1)-(c3) 및 (d1)-(d3) 참조). 입자 형태학에서 이러한 변화는 다른 제올라이트 상으로의 점진적인 변화로 볼 수 있다. 대조적으로, 낮은 공칭 Si/Al 비율(즉, 20 및 50)을 갖는 합성에서, 불규칙한 형태는 최대 3일 동안 보존되었고, 대응하는 수율은 단조적으로 증가하였다(도 2의 (a1)-(a3) 또는 (b1)-(b3) 참조). 이것은 도 2의 (b3)에서 노란색 화살표로 나타낸 것과 같이, 일부 불순물이 동시에 생성되었지만, 원래의 제올라이트 상을 보존하고 시간이 지남에 따라 강화된 합성을 한다는 것을 시사한다.

표 1

[0070] P_20_xd, P_50_xd, P_100_xd 및 P_8_xd (x = 1, 2 및 3)의 수율 및 제올라이트 구조 형태

	열수 반응 시간 (일)					
	1		2		3	
	수율 (%) ^a	상	수율 (%) ^a	상	수율 (%) ^a	상
P_20	15	CHA	19.1	CHA	33	CHA
P_50	2.1	CHA	7.4	CHA+MOR ^d	37	CHA+MOR ^d
P_100	N/A ^b	CHA ^c	4.9	MOR	30	MOR
P_8	N/A ^b	CHA ^c	N/A ^b	CHA ^c +MOR ^d	N/A ^b	MOR

[0072] ^a 수율: (건조-씨앗 이후의 무게 증가 량)/전구체의 실리카 함량

[0073] ^b 회수된 입자의 양은 전구체에서 주어진 씨앗 량(여기서는 0.1g)보다 적었다.

[0074] ^c CHA 상은 씨앗 성장 동안 C-SSZ-13 씨앗 입자가 용해된 결과로 보인다.

[0075] ^d 소량의 MOR 제올라이트가 MOR 및 CHA 제올라이트 입자의 혼합물에 존재하였다.

[0077] **실시예 2: OSDA-프리 입자의 상 평가**

[0078] 도 2의 (a) 1일, (b) 2일 및 (c) 3일의 다양한 합성 시간에 획득한, P₂₀, P₅₀, P₁₀₀ 및 P₈ 입자의 XRD 패턴 사진을 도 3에 나타내었다. 씨앗으로 사용된 C-SSZ-13 입자의 XRD 패턴은 (a)에 포함되어 있다. 모든 실리카 CHA 제올라이트의 시뮬레이션된 XRD 패턴은 (a)-(c)에 포함되어 있고, MOR 제올라이트를 시뮬레이션한 XRD 패턴은 (b)-(c)에서 비교하였다. 화살표는 P_{50_2d}, P_{50_3d} 및 P_{8_2d}에서 MOR 제올라이트의 최고점을 마이너(minor) 상으로 표시한다. 주요 상으로써 MOR 제올라이트를 포함한 샘플은 샘플 이름 옆의 괄호 안에 MOR로 표시하였다. CHA 제올라이트의 시뮬레이션된 XRD 패턴에서 (101) 및 ($3\bar{1}1$) 평면의 XRD 최고점을 나타내는 회색 점선을 포함시켰다.

[0079] 하루간의 씨앗 성장은 Si/AI 비율(즉, P_{x_1d}; x = 20, 50, 100 및 8)과 관계없이 순수 CHA 제올라이트를 증가시켰다(도 3(a)) P_{100_1d}의 XRD 패턴은 P_{20_1d} 및 P_{50_1d}의 패턴과 비교했을 때, 낮은 신호 대 잡음 비율을 나타내며, 이는 예전 제올라이트의 적합하지 않은 성장을 나타낸다. 또한, P_{8_1d}의 XRD 패턴은 CHA 제올라이트의 낮은 결정화 정도를 나타냈다. P_{100_1d} 및 P_{8_1d}의 경우, XRD 패턴은 매우 낮은 수율 뿐만 아니라 씨앗으로 사용될 것으로 예상되는 C-SSZ-13 입자가 결정 성장으로 진행되는 것 대신에 부분적으로 용해 및/또는 붕괴되는 것으로 나타났다. 따라서 도 2(d1)에 상응하는 SEM 이미지는 용해 및/또는 붕괴된 C-SSZ-13 씨앗 입자를 포함하는 형태를 나타낸다. 이틀간의 씨앗 성장에서 우리는 P_{20_2d}가 순수한 CHA 제올라이트를 갖는 반면에 P_{100_2d} 및 P_{x_2d} (x = 50 and 8)는 MOR 제올라이트를 주된 상으로 갖고, 매우 적은 양의 MOR 상을 각각 갖는 것을 확인했다. 3일 더 긴 반응 시간 후에 MOR 제올라이트 상이 P_{x_3d} (x = 100 및 8)에서 나타난 반면에, P_{x_3d} (x = 20 및 50)의 상은 여전히 P_{x_2d} (x = 20 및 50)의 상과 비슷했다. 도 2의 SEM 이미지에서, 상이한 형태를 갖는 일부 입자(도 2(b3) 및 (d2)에 노란색 화살표로 표시)가 MOR 제올라이트 입자와 관련이 있으며, 도 2의 (c2), (c3) 및 (d3)에 나타난, 보다 정의된 형태를 갖는 입자가 MOR 제올라이트 입자라는 것으로 결론 지을 수 있다. 다양한 합성 결과를 통해, 씨앗 성장의 지속 기간이 주어질 경우, 합성 전구체보다는 낮지만 한정된 AI 함량이 CHA 구조를 MOR(즉, P₁₀₀ 시리즈) 구조로 전환하는 양상을 보이며, 이는 OSDA-프리 합성 동안 CHA 제올라이트 합성에서 AI 원자가 중요한 역할을 나타내는 것으로 보인다. 또한 P₅₀, P₁₀₀ 및 P₈의 경우, CHE에서 MOR 제올라이트로의 상 변환이 더 길어졌지만, 그들 중 P₅₀이 가장 낮은 상 변환 정도를 나타내어 AI 함량의 중요성을 뒷받침한다. 해당 상 변환은 SEM이미지에서 관찰된, 앞서 언급한 뚜렷한 형태 변화와 관련이 있을 수 있다(도 2(c1)-(c3) 및 (d1)-(d3)). 해당 상 변환은 오랜 반응 시간이 원치 않는 MOR 형 제올라이트의 합성을 초래한다는 이전의 연구와 일치한다(H. Imai et al., Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 341-348). SEM 및 SRD 분석을 통해, ~50과 동일하거나 적은 공칭 Si/AI 비율을 갖는 OSDA-프리 합성은, 최대 3일의 반응 시간을 사용하여 CHA 제올라이트 입자를 주요 상으로 획득하는 데에 적절하였다.

[0081] **실시예 3: OSDA-프리 CHA 입자의 구조적 특성**

[0082] 합성된 입자 중에서, 세 개의 대표 OSDA-프리 CHA 입자(P_{20_1d}, P_{20_2d}, and P_{50_1d})를 선택하고, C-SSZ-13 씨앗 입자의 흡착 등온선을 참조로, 77 K에서 N₂ 흡착 등온선을 추가로 측정하였다(도 4). 도 4은 77 K에서 (a) C-SSZ-13 씨앗 분자, (b) P_{20_1d}, (c) P_{20_2d} 및 (d) P_{50_1d}의 N₂ 흡착 등온선을 각각 나타낸다. 채워진 기호와 비어있는 기호는 각각 흡착 및 탈착 지점을 나타낸다.

[0083] SSZ-13 입자($740 \pm 3.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)의 BET 표면은 보고된 값($611-775 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)(L. Sommer et al., J. Phys. Chem. C 115 (2011) 6521-6530; A. Shishkin et al., Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 3917-3926; L. Sommer et al., Microporous Mesoporous Mater. 132 (2010) 384-394; I. Lezcano-Gonzalez et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 1639-1650)과 비슷하였다. 그러나 P_{20_1d}, P_{20_2d} 및 P_{50_1d}의 BET 표면은 각각 557 ± 2.0 , 491 ± 1.7 및 $397 \pm 2.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 더 낮게 나타났다. OSDA-프리 합성은 생성된 입자의 유효 공극 크기를 감소시켰으며, 이는 낮은 Si/AI 비율로 인해 CHA 제올라이트 틀에 존재하는 양이온(R. Zhou et al., Microporous Mesoporous Mater. 179 (2013) 128-135)에 점차 기인할 수 있었다. 실제로 CHA, RHO 및 KFI와 같은 작은 공극 제올라이트의 OSDA-프리 입자는 낮은 Si/AI 비율을 갖는 경향이 있는 것으로 보고되었으며(보통 $\text{Si/AI} \leq \sim 10$)(M. Moliner et al., Chem. Mater. 26 (2014) 246-258; Y. Ji et al., Microporous Mesoporous Mater. 232 (2016) 126-137; Y. Ji et al., ACS Catal. 5 (2015) 4456-4465), 따라서 많은 양의 양이온을 함유하고 있다. 또한, OSDA-프리 입자의 N₂ 흡착량은 유기 템플레이트로 합성된 CHA 형 제올라이트 및 zeotype(SAPO-34)의 입자보다 적다

(H. Imai et al., Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 341-348; H. Shi et al., RSC Adv. 5 (2015) 38330-38333). 유사하게, 본 발명에서 합성된 3개의 OSDA-프리 CHA형 제올라이트 입자는, 그들의 20 및 50의 공칭 Si/Al 비율과 비교했을 때 각각 ~4.1-4.2 및 ~5.5 (표 2)의 낮은 Si/Al 비율을 갖고 있으며, 틀 내에서 Al³⁺의 전하균형(charge balance)을 보완한 양이온이 틀 내부에 존재한다는 것을 고려하는 것이 적절하다.

표 2

[0084] Le Bail 정제 및 EDX 데이터를 통해 추정된 C-SSZ-13 입자, P_20_1d, P_20_2d 및 P_50_1d의 구조적 파라미터

	BET 표면 (m ² /g)	구조적 파라미터			EDX 분석 (원자 %)			
		a /	c /	V / ³	Na/Al	K/Al	Si/Al	(Na+K)/ (Si+Al)
C-SSZ-13 입자	740 ± 3.8	13.5920(10)	14.7532(15)	2360.4(3)	0.45	-	23	0.02
P_20_1d	557 ± 2.0	13.776(2)	14.894(4)	2447.9(9)	0.35	0.81	4.1	0.23
P_20_2d	491 ± 1.7	13.7580(15)	14.859(2)	2435.8(5)	0.27	0.81	4.2	0.21
P_50_1d	397 ± 2.2	13.7670(9)	14.8597(12)	2439.1(3)	0.49	0.90	5.5	0.21

[0086] C-SSZ-13 씨앗 분자, P_20_1d, P_20_2d 및 P_50_1d에 대한 Le Bail 정제에서 R_p (profile factor)의 값은 각각 4.31, 4.84, 5.45 및 4.83인 반면에, 동일한 순서의 GOF(적합도) 값은 각각 7.18, 6.44, 7.33 및 5.91이었다.

[0088] 또한 3개의 OSDA-프리 CHA 입자의 셀 파라미터의 변화는 낮은 BET 표면을 상세하게 후술한다. OSDA-프리 입자의 최고점은 일반적으로 셀 매개 변수의 확장을 나타내는 낮은 2θ 값으로 이동되었다(도 3(a)-(b) 및 도 14).

[0089] 도 14은 C-SSZ-13 종자 입자 및 3종의 OSDA-프리 입자(즉, P_20_1d, P_20_2d 및 P_50_1d)의 XRD 패턴을 도시한 것이다. C-SSZ-13 입자의 XRD 피크의 위치는 시뮬레이션된 XRD 패턴(빨간색 파선으로 표시)의 위치와 거의 동일하지만 OSDA가 없는 3개의 입자의 위치는 낮은 2θ 값으로 이동되었다(파선으로 표시).

[0090] 종래의 연구(H. Imai et al., Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 341-348)에서도 무템플릿 CHA 입자의 XRD 최고점의 왼쪽 이동(left shift)이 보고되었지만, 그러한 현상을 다루거나 논의하지는 않았다. 본 발명에서는 Le bail 정제를 이용하여 P_20_1d, P_20_2d 및 P_50_1d의 셀 파라미터를 추정하였다. 해당 정제는 3개의 입자 모두 C-SSZ-13 입자의 파라미터보다 a (또는 b) 축과 c축으로 약간 더 길은 격자 파라미터를 가졌음을 밝혀냈다. 해당 증가는 아마도 공극 구조 내에서 알칼리 양이온 간의 정전기적 반발력에서 유래한 프레임워크 팽창으로 인한 것일 것이며, C-SSZ-13 입자 및 무템플릿 CHA 입자(P_20_1d, P_20_2d 및 P_50_1d)에 대한 Le bail 정제 데이터는 도 15 내지 도 18의 각각의 XRD 패턴과 비교하였다. 격자 확장은 공극 구조 내부에 존재하는 양이온의 양 및/또는 크기에 달려있다(J. Scherzer et al., J. Phys. Chem. 79 (1975) 1194-1199; M. Martis et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 11766-11774). OSDA-프리 입자가 낮은 BET표면을 가지고 있다는 것을 감안할 때, 아마도 CHA 제올라이트에서 과잉 존재(표 2)하는 알칼리 양이온(여기서는 Na⁺ and K⁺)은 미세 공극을 막아, 공극으로의 N₂ 확산을 억제한다(R. Zhou et al., Microporous Mesoporous Mater. 179 (2013) 128-135).

[0091] 일반적으로 에너지 분산 X선 (EDX) 분석으로 밝혀진 OSDA-프리입자의 실제 Si/Al 비율은 해당 합성 전구체의 공칭 Si/Al 비율과 비교할 수 없다는 것을 확인하였다. 대신, OSDA-프리 입자는 더 높은 Al 함량으로 형성되었다(Si/Al 비율은 C-SSZ-13 입자의 합성에 사용된 것보다 약 5배 낮았다). 따라서 세가지 OSDA-프리 입자의 양이온 농도는 C-SSZ-13 입자보다 10배 이상 높았으며, 유효 공극 크기가 작아져서 BET 표면이 낮아졌다(표 2). 또한 과도한 양의 양이온을 CHA 제올라이트의 다공성 구조에 삽입하는 것은 증가된 격자 파라미터를 통해 반영되었다(표 2). 이것은 기존의 SSZ-13 제올라이트의 고유한 특성을 유지하면서 OSDA-프리 입자의 합성하는 것은 매우 어렵다는 것을 의미한다.

[0093] **실시예 4: OSDA-프리 CHA 형 제올라이트 분리막의 형성에서 Si/A1 비율의 효과**

[0094] 알파-알루미나 지지체에서 ~700 nm의 크기를 갖는 SSZ-13 입자(도 13(a))의 선택적 침착은 균일한 SSZ-13 씨앗 층(도 13(b))의 형성을 가져왔으며, 이것은 연속 분리막을 달성하기 위한 상호 성장의 선결조건이다. OSDA-프리 입자의 합성에 사용된 네 개의 공칭 Si/A1 비율들 (20, 50, 100, and 8) 중에서 (도 2 및 도 3) 연속 분리막의 형성을 위한 2차 성장은 Si/A1 비율이 50 일 때만 나타났고, 이는 씨앗 (또는 2차) 성장 중에 Si/A1 비율이 중요한 역할을 하는 것을 강하게 뒷받침한다(도 5). 도 5는 (a1)-(a2) M₂₀_1d, (b1)-(b2) M₅₀_1d, (c1)-(c2) M₁₀₀_1d 및 (d1)-(d2) M₈_1d의 SEM 이미지로 상면도(왼쪽) 및 횡단면도(가운데) 및 (a3)-(d3) XRD 패턴(오른쪽)을 나타낸다. 노란색 화살표는 노출된 알루미나 영역을 나타내며, 씨앗 입자는 2차 성장 중에 상호 성장하지 않았다. 검정색 막대는 20 μ m을 나타내며, 별표(*)는 α -Al₂O₃ 디스크의 XRD 피크를 나타낸다. 명세서 전체에서, 씨앗 성장 및 이차 성장이란 단어는 서로 바뀌어서 사용된다. M₂₀_1d의 경우, 응집된 OSDA-프리 입자가 표면 전체에 걸쳐서 형성되었지만(도 5(a1)), 비연속적인 방향으로 형성되었다 (도 5(a2)). 이는 아마도 낮은 Si/A1 비율의 환경에서 C-SSZ-13 씨앗 입자의 용해에서 생성된 것으로 보이는, 핵의 과도한 생성 때문일 수 있다. M₅₀_1d의 경우, SEM 이미지의 상면도(도 5(b1)에서 빨간 화살표로 표시)에서 일부 균열이 관찰되긴 하지만, 주어진 SEM 해상도에서, 이들 균열은 횡단면도 SEM 이미지를 통해 입증된 바와 같이 필름과 지지체 사이의 접점으로 전파되는 것으로 보이진 않는다(도 5(b2)). M₁₀₀_1d의 경우, 긴 타원형의 입자가 비 연속적으로 형성되었다(도 5(c1)-(c2)). 따라서, 황색의 화살표로 나타난 바와 같이, 노출된 알파-알루미나 지지체가 관찰되었다. 마찬가지로, 황색 화살표로 표시된 것처럼 노출된 알파-알루미나 지지체가 상당히 드러나있는 고립된 두꺼운 디스크 모양의 입자가 M₈_1d에서 관찰되었다(도 5(d1)). 합성 전구체의 A1 함량이 불충분해 보이는 경우인 나머지 두 조건(즉, Si/A1 비율이 100 및 8)에서, 2차 성장 후 연속적인 OSDA-프리 분리막이 제조될 수 없었다. 사실, 이러한 경향은 OSDA-프리 입자의 합성 중에 낮은 A1 비율을 사용하면 CHA 제올라이트 입자의 형성을 방해한다는 사실과 일치한다(도 2 및 도 3). M₈_1d를 제외한 OSDA-프리 분리막의 XRD 패턴들은 CHA 제올라이트 구조를 확인 시켜준다(도 5(a3)-(c3)). 이와 대조하여, M₈_1d는 MOR 제올라이트 구조라는 다른 상을 포함하므로(도 5(d3)), 두꺼운 디스크 형태의 입자는 MOR 제올라이트 입자로 간주될 수 있다. 또한 이러한 결과는 C-SSZ-13 씨앗 입자에서 원치 않은 MOR 제올라이트 구조의 변형 및/또는 성장을 촉진시키는 A1의 양이 적다는 것을 나타낸다. 따라서, A1 양이온의 양, 즉 적절한 Si/A1 비율은 이차 성장 방법론에서 지속적인 OSDA-프리 CHA 제올라이트 분리막을 달성하기 위한 중요한 요인이다. 다양한 Si/A1 비율을 사용한 합성에서(도 5), 최적이면서 좁은 범위의 조건이 잘 상호 성장된 OSDA-프리 CHA 형 제올라이트 필름의 합성에 필요하며, 특히 M₅₀_1d에서 사용된 조건이 지속적인 필름의 형성에 최적화된 조건이라는 것이 나타났다.

[0096] **실시예 5: OSDA-프리 CHA 분리막의 CO₂/N₂ 분리 성능**

[0097] 도 5에 나타난 분리막 샘플의 CO₂/N₂ 분리 성능은 ~200 °C까지의 건조 조건 에서의 함수로 분석하였다(도 6). 도 6는 200°C까지의 건조 조건 하에서 함수로 나타낸 M_x_1d(x = (a) 20, (b) 50, (c) 100 및 (d) 8)의 CO₂/N₂ 분리 성능을 도시하였다. 모든 그래프에서 회색 점선은 Knudsen 확산으로 확인된 ~0.8의 CO₂/N₂ SF를 나타낸다. 또한, 10의 CO₂/N₂ SF(투과 선택도 및 확산 선택도의 곱셈에서 결정된 이상적인 선택도)를 나타내는 빨간색 점선을 포함시켜 비교할 수 있도록 하였다. M₂₀_1d(도 6(a))는 ~1의 최대 CO₂/N₂ 분리계수(SF)를 보였으며, Knudsen 확산에 기초한 노출된 알파-알루미나 지지체에 대한 CO₂/N₂ SF가 ~0.8인 것을 고려하면, 해당 성능은 극히 열악한 것으로 간주된다. 반면에, M₅₀_1d의 최대 CO₂/N₂ SF는 75 °C에서 12.5±3.8만큼 높았다(도 6(b)). 분자 시뮬레이션에서 최대 CO₂/N₂ SF는 ~20로 추정되었기 때문에(S. Li et al., Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 3904-3911), M₅₀_1d의 분리 성능은 무템플릿 CHA 분리막의 실현 가능성을 나타낸다. M₅₀_1d를 통한 CO₂ 및 N₂ 분자의 투과 작용은 다른 CHA형 제올라이트 분리막을 통한 투과 작용에 비해 꽤나 독특하다는 것을 알 수 있다. 일반적으로, CHA 제올라이트 분리막은 흡착에 기초한 분리가 우세하기 때문에, 건조 조건 하에서 온도가 증가함에 따라 CO₂ 투과 및 상응하는 CO₂/N₂ SF가 단조 감소하는 것을 나타낸다(N. Kosinov et al., J. Mater. Chem. A 2 (2014) 13083-13092; X. Gu et al., Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 937-944; S. Li et al., Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 4399-4404). 이와 대조하여, M₅₀_1d의 최대 CO₂/N₂ SF는 75 °C에서 관찰된 반면에 CO₂ 투과는 30 °C에서 100 °C까지 단조롭게 증가하였다. 이것은 아마 OSDA-프리 CHA 제올라이트의 효과적인 공극 크

기가 C-SSZ-13 입자의 공극 크기보다 작기 때문일 것이다(도 4). 공칭 Si/Al 비율의 추가적인 증가는 M_{100_1d} 및 M_{8_1d} 경우에서 연속적인 분리막이 형성되지 않았으며(도 5(c1)-(d1)), 따라서 두 분리막 모두 CO₂/N₂ 혼합물에 대한 어떠한 분리 능력도 나타내지 않았다(도 6(c)-(d)). CO₂ 분자보다 가벼운 N₂ 분자(N₂ 분자의 무게는 28, CO₂ 분자의 무게는 44)는 우세한 Knudsen 확산을 보이는, ~0.8에 상응하는 CO₂/N₂ SF로 더 빠르게 분리막에 투과할 수 있었다.

[0099] 실시예 6: 연속 분리막의 형성에서 열수반응 시간의 효과

[0100] 50의 공칭 Si/Al 비율을 사용하여, M_{50_1d}이 뛰어난 CO₂/N₂ 분리 성능을 보였기 때문에, 열수반응의 시간에 따른 효과를 확인하였다(0.5 d, 1.5 d 및 2 d, 도 6(b)). 도 6에서 M_{50_xd} (x = (a) 0.5, (b) 1, (c) 1.5 및 (d) 2)의 SEM 이미지 및 (e) 그들의 XRD 패턴뿐 아니라 모든 실리카 CHA 제올라이트의 시뮬레이션된 XRD 패턴을 나타내었다. 빨간색 화살표는 관찰된 일부 균열들을 나타낸다. 검은색 눈금 막대는 10 μ m을 나타내며, 별표(*)는 α -Al₂O₃ 디스크에서 XRD 최고점을 나타낸다. 공정한 비교를 위해, α -Al₂O₃ 디스크에 해당하는 XRD 최고점의 강도를 사용하여 세포막 샘플의 XRD 패턴을 표준화시켰다.

[0101] 1.5 d 및 2 d의 더 긴 지속시간은 M_{50_1d}와 동일한 표면 형태를 가진 연속 분리막이 합성된다(도 7(b)-(d)). 그러나 씨앗 입자의 상호 성장을 완성시키는데 0.5d는 충분하지 않았고, 끈 모양과 판 모양의 입자가 윗면에 공존하게 되었다(도 7(a)). 대다수의 끈 모양의 입자와 함께 판 모양의 입자들은 초기에 형성되었고 (도면 6(a)), 추가 상호 성장으로 연속 분리막이 형성된다 (도 7(b)-(d)). 흥미롭게도, 끈 모양의 입자는 2차 성장 시간에 관계 없이 관찰되었다(도 7(a)-(d)). 또한, 도 7(c)-(d) 에서 빨간색 화살표로 표시된 일부 균열이 M_{50_xd}(x=1.5 및 2)에서도 발견되었다. 도 7(e)에 나타난 대응 XRD 패턴은 이전의 무 OSDA 입자의 XRD 패턴에서 관찰된 바와 같이, 1-2d의 2차 성장 후 획득한 모든 분리막이, XRD 최고점이 약간 왼쪽으로 이동한 순수한 CHA 제올라이트 구조를 갖는다는 것을 확인시켜준다(도 3 및 표 2).

[0102] 또한, 상이한 2차 성장 시간(M_{50_xd}; x = 0.5, 1.5 및 2)에서 획득한 일련 샘플의 CO₂/N₂ 분리 성능을 건조 조건 하에서 평가하였다(도 8). 도 8은 건조 조건하에서 M_{50_xd} (x = (a) 0.5 (b) 1, (c) 1.5 및 (d) 2)의 CO₂/N₂ 분리 성능을 나타내었다. 모든 그래프에서 회색 점선은 Knudsen 확산으로 확인된 ~0.8의 CO₂/N₂ SF를 나타낸다. 또한, 10의 CO₂/N₂ SF(투과 선택도 및 확산 선택도의 곱셈에서 결정된 이상적인 선택도)를 나타내는 빨간색 점선을 포함시켜 비교하였다.

[0103] SEM 이미지 상면도에서 형태학의 유사성에서 예상한 바와 같이(도 7(b)-(d)), M_{50_1.5d} 및 M_{50_2d}의 CO₂/N₂ 분리 성능은 M_{50_1d}의 성능과 유사했고, 미미한 차이는 세포막을 통과하는 CO₂와 N₂ 분자의 투과성이 감소했기 때문이다. 도 8(b)-(d)에서 관찰된 투과도의 감소는 증가된 합성시간에서 획득한 더 두꺼운 막과 관련이 있을 수 있다(도 19). 도 19는 M_{50_xd} (x = (a1) - (a2) 0.5, (b1) - (b2) 1, (c1) - (c2) 1.5, 및 (d1) - (d2))의 횡단면 SEM 이미지 및 EDX 기반 Si 및 Al을 도시한 도면이다. 도 19의 (a1)-(d1)으로부터 막 두께가 추측되고, (a2)-(d2)에서 황색 선과 함께 Si와 Al 프로파일이 얻어진다.

[0104] SEM 분석과 함께(도 7(a)), 200 °C까지 평가된 온도 범위에서 M-50_0.5d에 대한 ~0.8의 일정한 CO₂/N₂ SF는 시드 층의 불완전한 상호 성장을 뒷받침한다(도 8(a)). 이러한 여러 시도로부터, ~1 d 의 지속 기간 동안 합성 전구체(공칭 Si/Al 비율이 ~50)를 가진 SSZ-13 시드층의 2차 성장은 재생가능한 방식으로 고품질의 무 OSDA CHA 세포막 제조에 최적화된 방법이라고 결론 지을 수 있다. 특히, 무OSDA CHA 세포막의 합성은 TMAdaOH를 OSDA로 사용하는 종래의 SSZ-13 세포막을 얻기 위해 ~2 d의 시간과 비슷한 ~1-1.5 d의 지속 시간을 필요로 한다(Y. Zheng et al., J. Membr. Sci. 475 (2015) 303-310). 무템플릿 또는 OSDA-프리 제올라이트 세포막의 보다 작은 유효 공극 크기가 투과성을 감소시킨다는 단점에도 불구하고(M. Pan et al., Microporous Mesoporous Mater. 43 (2001) 319-327). 무템플릿 이차 성장에 기초한 이러한 간단한 공정은 대규모 제올라이트 세포막 제조의 실현에 상당한 이점이 된다.

[0106] 실시예 7: 비 제올라이트 결합 구조의 설명

[0107] FCOM 분석을 사용하여 고성능 OSDA-프리 또는 무템플릿 분리막(여기서는 M_{50_1d})에서 균열 및 입자 경계 결합

과 같은 결합 구조에 대하여 분석하였다.

[0108] 도 9은 M_50_1d의 (a)-(e) FCOM 횡단면도 및 (f)-(g) FCOM 상면도 이미지이다. 도 9의 (f) 및 (g)의 FCOM 상면도 이미지는 (a)-(e)의 노란색 선으로 표시된 부분에서 획득하였다. (a)-(e)의 FCOM 횡단면도 이미지는 (f)-(g)의 다섯 개의 연두색 선으로 표시된 위치에서 획득하였다.

[0109] 소성 단계가 없음에도 불구하고, 도 9에 나타난 바와 같이 M_50_1d는 분리막 전체에 걸쳐서 주로 균열인 결합을 분명히 가지고 있고, 이는 결합의 형성은 피할 수 없다는 것을 의미한다. 이것은 열수 이차 성장 동안 다결정 입자 사이의 불충분한 상호 성장 때문일 것으로 추정된다(Z. Chen et al., J. Membr. Sci. 369 (2011) 506-513). FCOM 횡단면도는 두 가지 형태의 결합이 존재한다는 것을 보여준다: (1) M_50_1d 와 알파-알루미나 지지체 사이의 접점으로 완전히 전파된 유형의 결합, (2) 도 9의 노란색 및 빨간색 화살표로 각각 표시된 바와 같이, 표면 근처에 존재하는 유형의 결합. 접점으로 완전히 전파된 결합이 분리막 분리 성능을 저하시키더라도, 이러한 결합의 밀도는 표면 근처에 존재하는 결합의 밀도보다 현저히 낮았고(도 9에서 작은 숫자의 노란색 화살표로 표시), 높은 CO₂ 펌 선택 DDR 분리막의 결합 밀도와 거의 유사했다(E. Kim et al., J. Mater. Chem. A 5 (2017) 11246-11254). 추가 분석 결과, 결합이 없는 부분의 다수는 도 20(a)-(b)에서 추정된 바와 같이 ~10-40의 결정으로 구성되어 있는 것으로 보인다. M_50_1d의 개별 입자 주위에서는, 낮은 분자 여과 능력을 보이는 ~10-30 μm 두께의 MRI형 제올라이트 분리막과 비교할 때, 결정 경계 결합이 거의 발견되지 않는 것이 바람직하다(G. Bonilla et al., J. Membr. Sci. 182 (2001) 103-109; M.A. Snyder et al., Microporous Mesoporous Mater. 76 (2004) 29-33). 또한 OSDA-프리 합성 프로토콜은 성장된 분리막 구성 요소의 형성을 가능하게 한다(도 30(c)-(d)). 이러한 사항들을 조합하여, OSDA-프리 2차 성장을 이용한 접근법이 분리막 두께에 따라 비 선택적 경로로 작용하는 결합의 상당한 발생을 피하는 데에 효과적이라는 것을 보여준다. 따라서 우수한 성능을 지닌 연속 CHA 분리막(여기서는 M_50_1d)은 OSDA-프리 2차 성장 방법(도 5(b1)-(b3))을 통해 얻어지는데, 이는 주로 우세한 제올라이트 부분을 통해 좋은 품질의 분자 여과(도 6(b))를 제공해야 한다.

[0111] 실시예 8: CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄ 분리 능력

[0112] 높은 CO₂/N₂ 분리 성능에 힘입어, 화석 연료 연소 발전에서 생성된 연도 가스 흐름에서 H₂O 증기가 3번째로 큰 구성 요소이기 때문에, 습한 조건 하(도 10(b))에서 M_50_1d의 CO₂/N₂ 분리 성능을 분석하였다(T.C. Merkel et al., J. Membr. Sci. 359 (2010) 126-139; D.M. D'Alessandro et al., Angew. Chem.-Int. Edit. 49 (2010) 6058-6082). 도 10는 최대 200 °C의 온도에서 건조한 조건(왼쪽) 및 습한 조건(오른쪽)하에서, M_50_1d의 (a)-(b) CO₂/N₂ (상단) 및 (c)-(d) CO₂/CH₄ (하단) 분리 성능을 도시한 것이다. (a)-(b)에서 10의 CO₂/N₂ SF를 나타내고 (c)-(d)에서 17의 CO₂/N₂ SF(흡착 선택도와 확산 선택도의 곱셈에서 결정되는 이상적인 투과 선택도)를 나타내는 빨간색 점선을 포함시켜 비교하였다. 습한 조건하에서, (b) 및 (d)에서 50 °C와 같거나 더 낮은 온도(파란색 점선의 왼쪽부분)에서 CO₂, N₂ 및 CH₄ 입자의 어떠한 투과도 발견할 수 없었다(어두운 핑크색 점선 밑은 검출 한계).

[0113] 분리막 기반 분리 전에 H₂O 증기의 제거가 에너지 집약적이라는 것을 고려하여(M.T. Snider et al., Microporous Mesoporous Mater. 192 (2014) 3-7), 제올라이트 분리막의 강력한 CO₂ 선택 분리 능력은, 특히 ~50-75 °C의 온도에서 매우 탁월하였다. 30-50 °C의 적당한 온도에서, TCD 검출기의 제한(~1×10⁻⁹ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹ 정도로 낮을 것으로 추정)에서 M_50_1d를 통한 어떠한 투과도 관찰되지 않았고, 이는 H₂O 증기에 의한 강한 억제 때문이었다. 도 19(b2)의 EDX 데이터를 통해 뒷받침되는 M_50_1d의 눈에 띄는 친수성 부분으로 인해, 습한 조건에서 NaY 분리막의 투과 작용과 비슷하게 H₂O 증기가 우선적으로 CHA 제올라이트 내부로 흡수되었고 유효 공극 크기를 감소시켰다(X. Gu et al., Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 937-944). ~50 °C까지, 75 °C 이상에서의 무시해도 될 정도의 투과에도 불구하고, H₂O 흡착에 대한 친화력이 약해짐에 따라 WET CO₂/N₂의 CO₂/N₂ 혼합물을 분리하는 능력이 회복되었다. 특히, M_50_1d의 최대 CO₂/N₂ SF는 125 °C에서 10.0±1.0만큼 높았으며, 이에 상응하는 CO₂ 투과는 7.5×10⁻⁸ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹였다. OSDA-프리 분리막은 연도 가스 온도와 같은 낮은 온도에서 유용하지는 않지만, 해당 분리막은 여전히 고온 및 습한 공급 조건 하에서 CO₂ 분리에 적용될 수 있다

(R. Bredesen et al., Chem. Eng. Process. 43 (2004) 1129-1158; M. Ostwal et al., J. Membr. Sci. 369 (2011) 139-147). 사실, 연도 가스 흐름에 대한 ~50-75 °C의 대표적인 온도 범위는, 일반적으로 냉각을 위해 많은 양의 물을 필요로 하는 탈황 공정에서 비롯되었다(H. Zhai et al., Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 2479-2485). 따라서, 탈황 공정 이전에 고온(도 10(b)에서 보여진 150 °C까지)에서 CO₂ 펌 선택 분리막(M_50_1d)을 CO₂/N₂ 분리에 잠재적으로 적용시킬 수 있다.

[0114] 좋은 CO₂/N₂ 분리 능력에 더하여, M_50_1d는 DRY CO₂/CH₄ 하의 30 °C에서 28.8 ± 6.9 만큼 높은 최대 CO₂/CH₄ SF를 보였다(도 10(c)). 이 값은 최대 CO₂/N₂ SF(12.5)보다 더 크며, 이는 분명히 N₂(0.364 nm)에 비해 CH₄(0.38 nm)의 분자가 더 크기 때문이다. CO₂의 투과는 더 큰 CH₄를 통해 더 강하게 억제될 것이지만, CO₂/N₂ 혼합물(도 10(a)) 및 CO₂/CH₄ 혼합물(도 10(c))에서 분리막을 통한 CO₂의 투과는 비슷하다는 것을 발견하였으며, 이는 CO₂와 CH₄ 간의 약한 상호 작용을 나타낸다. 하지만 WET CO₂/CH₄ 하의 CO₂ 투과가 WET CO₂/N₂하의 CO₂ 투과보다 낮은 것을 확인했고, 이는 도 10(c)-(d)에서 증명된 바와 같이 CO₂ 분자가 H₂O의 존재 하에서 더 큰 CH₄ 분자를 통해 더 강하게 억제된다는 것을 명백히 의미한다. WET CO₂/N₂ 투과 실험에서 관찰된 바와 같이, 습한 조건에서 50 °C 이하의 습한 조건에서 어떠한 CO₂ 및 CH₄ 분자의 투과도 검출되지 않았다(대응 검출 한계는 대략 $2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). 그럼에도 불구하고 75 °C 이상에서 두 분자 모두 분리막을 투과하였다(도 10(d)). WET CO₂/CH₄에서, 75 °C에서 최대 CO₂/CH₄ SF 및 CO₂ 투과는 각각 11.3 ± 2.4 및 $6.2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 이었다. 바이오 가스 흐름에서 ~40-70 °C 대표 온도와 3-6 vol%의 물 함량을 고려할 때(M. Turco et al., Treatment of biogas for feeding high temperature fuel cells: Removal of harmful compounds by adsorption processes, Springer, 2016; E. Favre et al., J. Membr. Sci. 328 (2009) 11-14), 습한 조건에서 표시된 CO₂/CH₄ SF(8.8)로, 적당한 CO₂ 투과(125 °C에서 $6.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)를 확보하기 위해서는 공급 온도(예를 들어 100-125 °C)로 약간 올리는 것이 필요하다.

[0115] 문헌 데이터와 분리 성능의 비교

[0116] 도 11은 100-110°C의 건조 및 습한 조건하에서 (a) M_50_1d의 CO₂/N₂ 분리계수 또는 선택도 vs. CO₂ 투과를, 다른 제올라이트 세포막(SAPO-34, NaY, CVD 처리 CHA 및 SSZ-13)의 CO₂/N₂ 분리계수 또는 선택도 vs. CO₂ 투과와 함께 도시하였다. (b) M_50_1d의 CO₂/CH₄ SF vs. CO₂ 투과를 다른 제올라이트 세포막(SAPO-34, SSZ-13, DDR)의 CO₂/CH₄ SF vs. CO₂ 투과와 함께 도시하였고, 투과 실험은 건조 및 습한 조건 하에서 20-30 °C 및 100 °C에서 수행하였다. (a)에서 10의 CO₂/N₂ SF를 나타내는 빨간 점선을 포함시켜 비교하였고, (b)에서의 빨간 점선은 10 및 20의 CO₂/CH₄ SFs를 나타낸다. (a)에서, 실선 화살표는 건조 조건하에서 습한 조건으로의 분리 성능 변화를 나타낸다. (b)에서, 점선 화살표는 분리 성능 측정 동안의 낮은(20-30 °C) 온도에서 높은 온도(100 °C)로의 변화를 나타낸다.

[0117] 도 11(a)는 건조한 상태와 습한 상태 모두에서 M_50_1d의 CO₂/N₂ 분리 성능과 기록된 제올라이트 분리막의 CO₂/N₂ 분리 성능을 비교한 것이다. 석탄 화력 발전소에서의 운용은, 석탄 연소 보일러 온도(~1100-1600 °C)에서 연도 기체 온도(~50-75 °C)까지 넓은 범위의 온도에 걸쳐있다(R. Quinn et al., Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 9320-9327). 분리막 성능은 연도 가스 탈황 공정 이전에 상응하는 100-110°C의 온도 범위에서 평가되었다. 상기 언급했듯이, M_50_1d는 선택된 온도에서 WET CO₂/N₂ 하에 뛰어난 CO₂ 펌 선택도를 보여주었다. 해당 온도 범위에서, FAU [64] 및 CVD [66] 처리된 CHA 제올라이트 분리막은 건조 조건과 습한 조건 하의 분리 성능 간의 균형을 가지고 있었으며, 건조한 조건에서는 높은 CO₂ 투과 및 낮은 CO₂/N₂ SF를 나타낸 반면에 습한 조건에서는 낮은 CO₂ 투과 및 높은 CO₂/N₂ SF를 나타냈다. 이는 ~100 °C의 높은 온도에서 H₂O 분자는 여전히 분리막 내부에 흡착되어 CO₂의 투과를 방해할 수 있다는 것을 의미한다. 더 중요한 것은, 더 큰 N₂ 분자의 투과는 더 감소했으며, 이는 H₂O 분자에 의한 억제가 주된 원인이다. 이러한 흡착된 H₂O 분자에 의한 억제 정도의 차이는 습한 조건 하에서 CO₂/N₂ SF의 증가를 이끌었다. 대조적으로 M_50_1d에 더하여 SAPO-34(S. Li et al., Ind. Eng. Chem. Res.

49 (2010) 4399-4404) 및 SSZ-13(N. Kosinov et al., J. Mater. Chem. A 2 (2014) 13083-13092) 분리막은 다른 투과 양상을 나타냈다. 건조한 조건과 습한 조건 모두에서 CO₂/N₂ SFs가 비슷한 반면, 습한 조건하에서 CO₂ 및 N₂ 투과는 건조한 조건 하에 대응하는 투과와 비슷한 정도로 감소했다. 건조한 조건 하에 ~100 °C에서 M_50_1d의 CO₂/N₂ SF(~8.8)가 FAU 및 CVD 처리된 CHA 제올라이트 분리막의 CO₂/N₂ SF보다 2배 가량 더 크다는 사실은 비 제올라이트 결합의 정도가 낮다는 것을 암시한다. 특히, M_50_1d의 CO₂/N₂ 분리 성능은 TEAOH와 디프로필아민을 OSDAs로 사용하여 얻은 SAPO-34 분리막의 성능과 비교할 만하며(S. Li et al., Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 4399-4404), 이는 열악한 환경에서도 실용화가 될 수 있다는 것을 보여준다.

[0118] 또한 M_50_1d의 CO₂/CH₄ 분리 성능을 다른 분리막(SSZ-13(H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458-3464; N. Kosinov et al., J. Mater. Chem. A 2 (2014) 13083-13092), DDR(S. Himeno et al., Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 6989-6997) 및 SAPO-34 분리막(S. Li et al., J. Membr. Sci. 241 (2004) 121-135)의 분리성능과 비교하였다(도 11b). 도 11(b)에서, 20-30 및 100 °C에서의 CO₂/CH₄ 분리 성능을 고려하였다. 건조한 조건에서 M_50_1d 및 다른 CHA와 DDR 분리막은 모두 좋은 CO₂/CH₄ 분리 성능을 보여주는 것을 확인했다. 공급 온도가 20-30 °C에서 100 °C로 증가할 때, SSZ-13, SAPO-34 및 DDR 분리막의 CO₂/CH₄ SF 및 CO₂ 투과가 부수적으로 감소하였으며, 특히 CO₂/CH₄ SFs는 반 가까이 감소하였다. 대조적으로, M_50_1d는 CO₂/CH₄ SF의 눈에 띄는 감소 없이 CO₂ 투과가 증가하는, 차이가 나는 양상을 보였다.

[0119] 습한 조건에서 M_50_1d의 CO₂/CH₄ 분리 성능은, 흡착 H₂O 분자로 인한 위에서 언급한 큰 장애를 주된 원인으로, ~100 °C에서 다른 SSZ-13 분리막의 성능보다 떨어졌다. WET CO₂/CH₄에서의 분리막 성능 저하 정도는 M_50_1d에서 훨씬 더 높았는데 Si/Al 비율이 다른 분리막의 저하보다 낮은 것으로 추정된다. 그럼에도 불구하고, H₂O 분자의 흡착이 약화된 100 °C의 고온에서, 분리막은 100 °C에서 ~10 만큼의 높은 CO₂/CH₄ SF를 갖는 WET CO₂/CH₄ 하에서, 좋은 성능을 나타냈다. 대규모로 사용되려면, 높은 플럭스, 비대칭 지지체를 도입하여 WET CO₂/CH₄ 하에서 M_50_1d의 감소된 CO₂ 투과가 증가될 수 있어야 한다(J. Hedlund et al., Microporous Mesoporous Mater. 52 (2002) 179-189; K.V. Agrawal et al., Adv. Mater. 27 (2015) 3243-3249).

[0120] 또한, 도 21의 로브슨 상계(Robeson upper bound)를 이용하여 기존의 분리막과 성능을 비교하였다. 본 발명에 의한 분리막은 CO₂/N₂ 수분 함유에서도 높은 투과도와 분리계수를 나타내며, CO₂/CH₄에서도 로브슨 상계 이상의 높은 분리성능을 나타내었다.

[0122] 실시예 9: OSDA-프리 CHA 분리막의 장기간 안정성

[0123] M_50_1d의 장기간 안정성은 CO₂/N₂ 분리의 확실한 사용을 보장하기 위해 실험실 환경(도 12a)에서 충분히 긴 기간(3일)동안 습한 조건, 100 °C에서 평가하였다. 도 12은 습한 조건하 100 °C에서 72시간 동안 (a) CO₂/N₂ 및 (b) CO₂/CH₄ 이원혼합물의 분리에 대한 M_50_1d의 장기간 안정성 평가를 도시하였다.

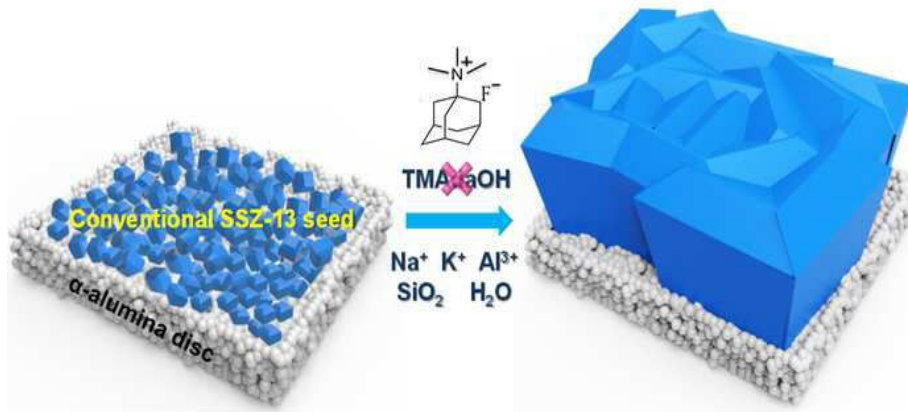
[0124] 지속적인 측정 동안 CO₂/N₂분리 성능은 뚜렷한 감소 없이 잘 유지되었고, 이는 H₂O의 존재 하에서 CHA 제올라이트의 구조적 완전성을 보존하고 있다는 것을 의미한다. 구체적으로 100 °C에서 평균 CO₂/N₂ SF는 10.9±0.3였으며, 평균 CO₂ 투과는 6.3×10⁻⁸ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹였다. 또한, 습한 상태에서 100 °C에서 CO₂/CH₄ 분리 능력의 신뢰성을 평가하기 위해 수행된 M_50_1d의 최대 3d간의 장기 안정성 시험은 특별한 감소를 나타내지 않았고, 이는 M_50_1d의 높은 구조적 확실함을 뒷받침한다(도 12(b)). 이러한 점에서, 물/에탄올(Y. Hasegawa et al., J. Membr. Sci. 347 (2010) 193-196; R. Zhou et al., Microporous Mesoporous Mater. 179 (2013) 128-135) 및 CO₂/CH₄ 분리(H. Shi et al., RSC Adv. 5 (2015) 38330-38333)에 대해 안정성을 보인 다른 분리막에서 관찰되는 무템플릿 또는 OSDA-프리 이차 성장을 기반으로 하는 접근법의 유효성을, M_50_1d의 높은 장기간 안정성이 뒷받침한다는 것을 강조한다.

[0126]

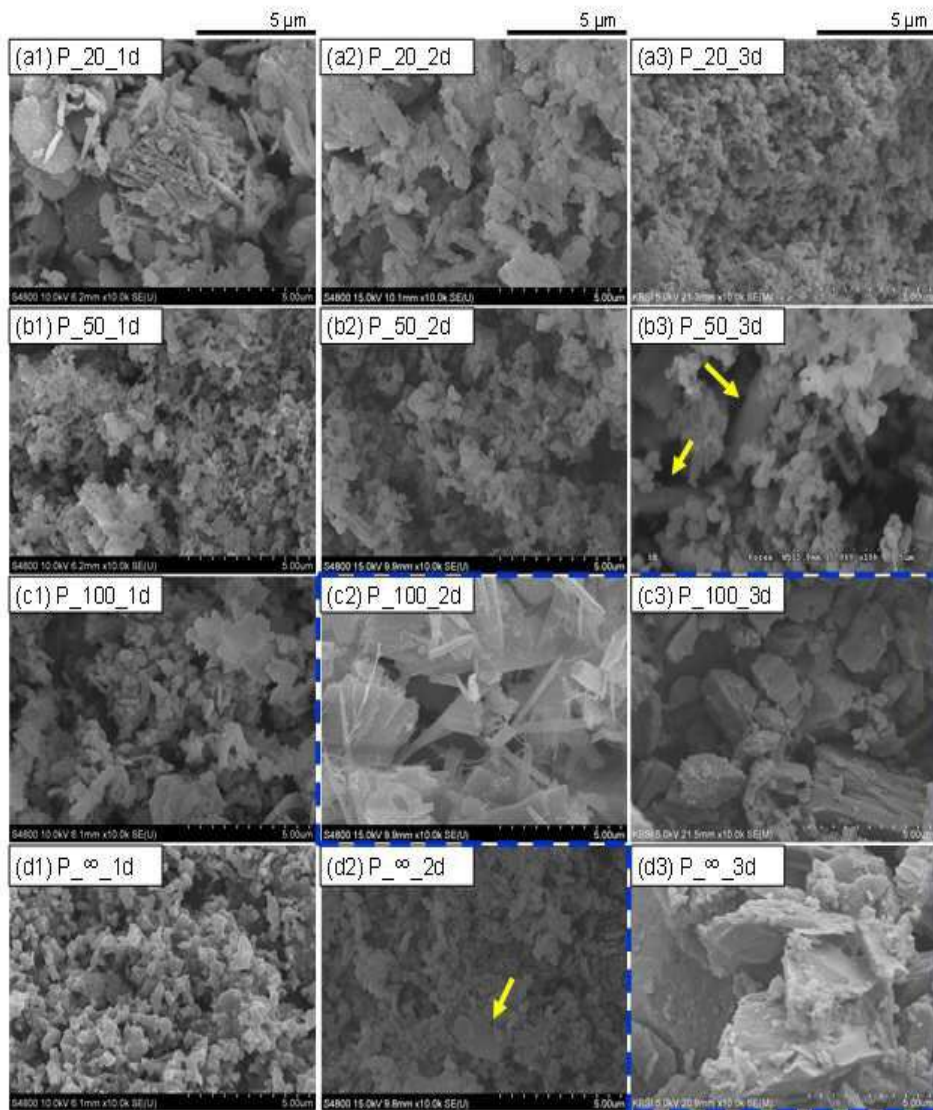
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

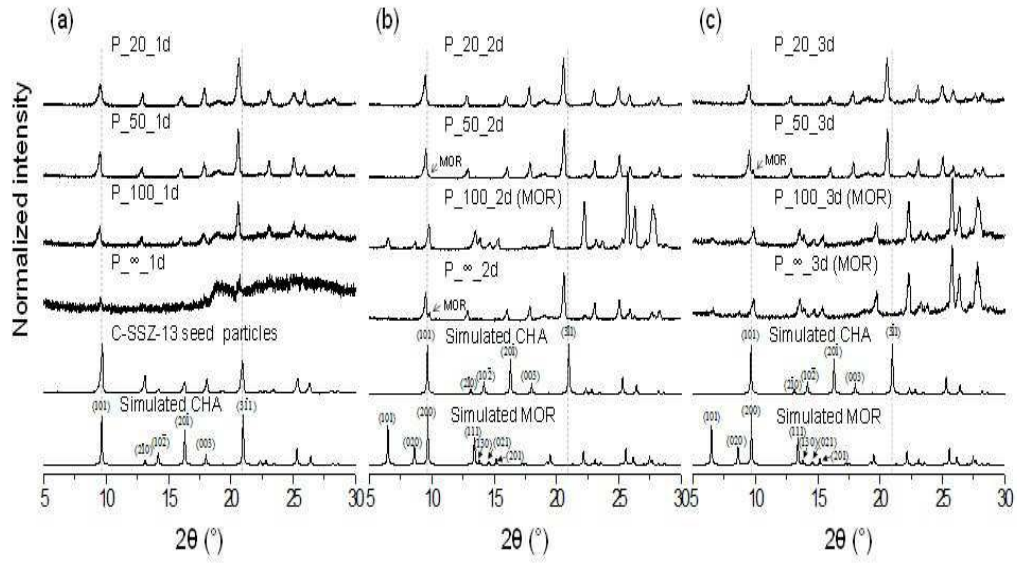
도면1



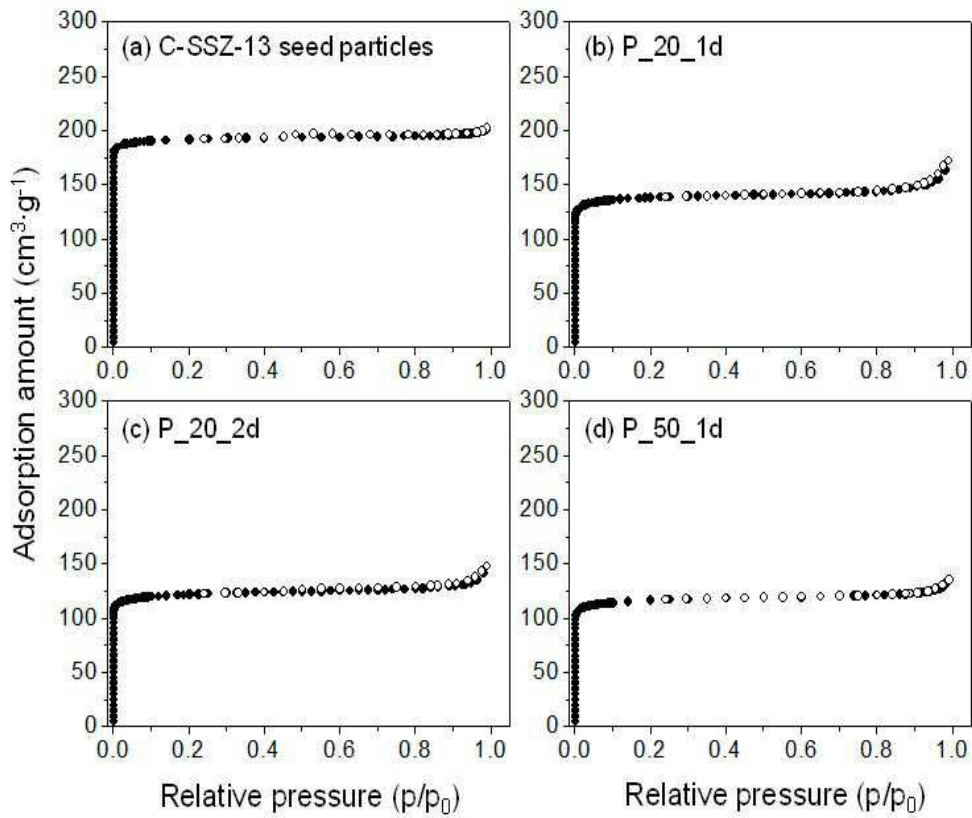
도면2



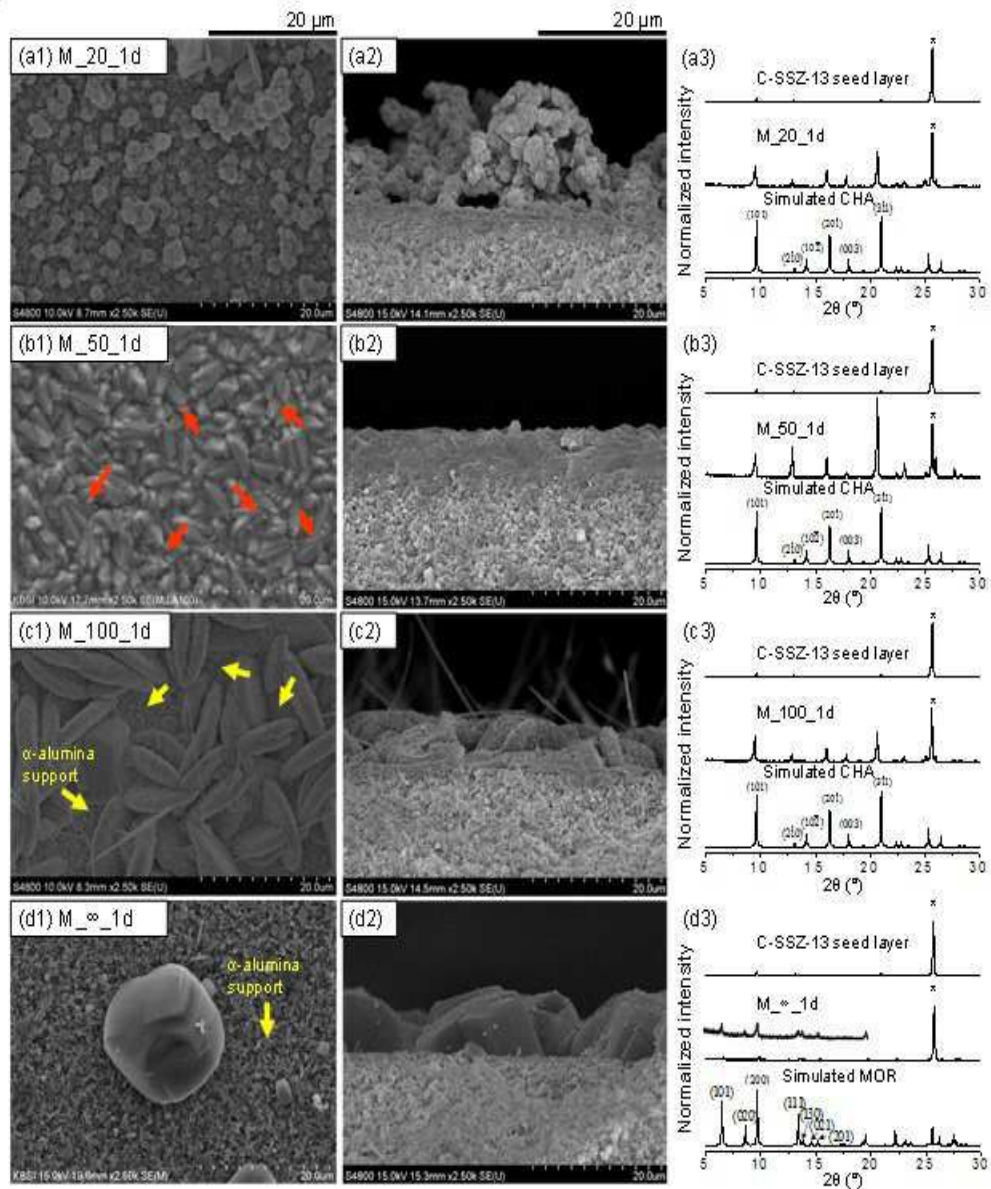
도면3



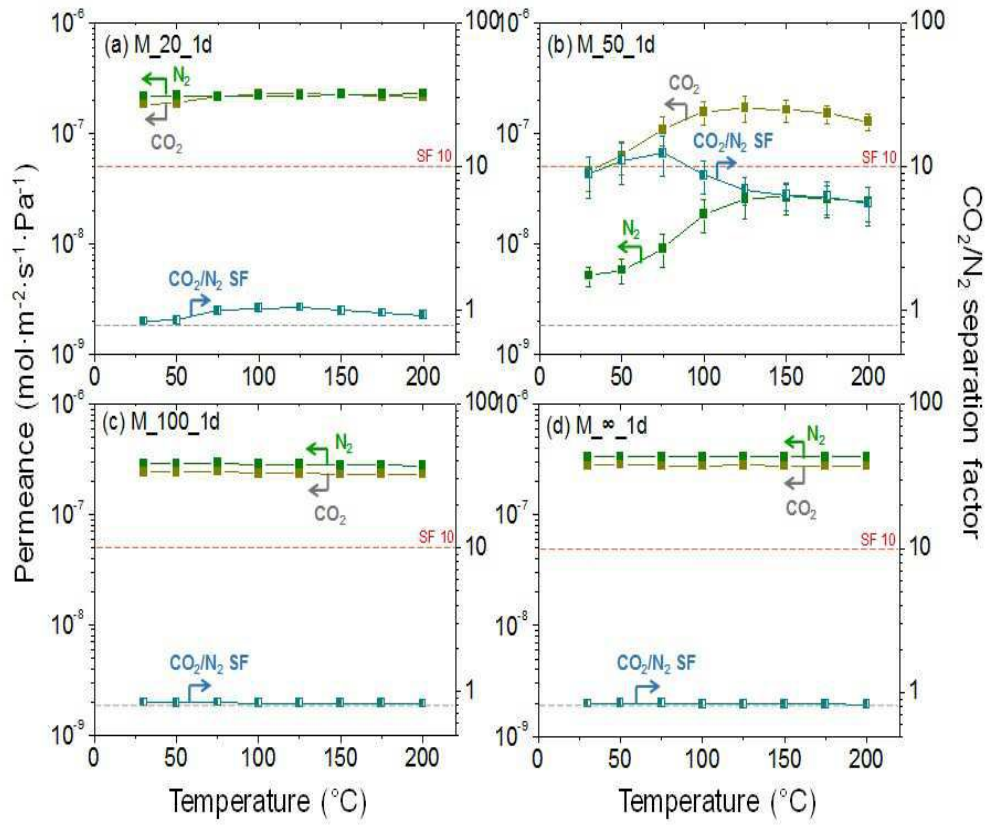
도면4



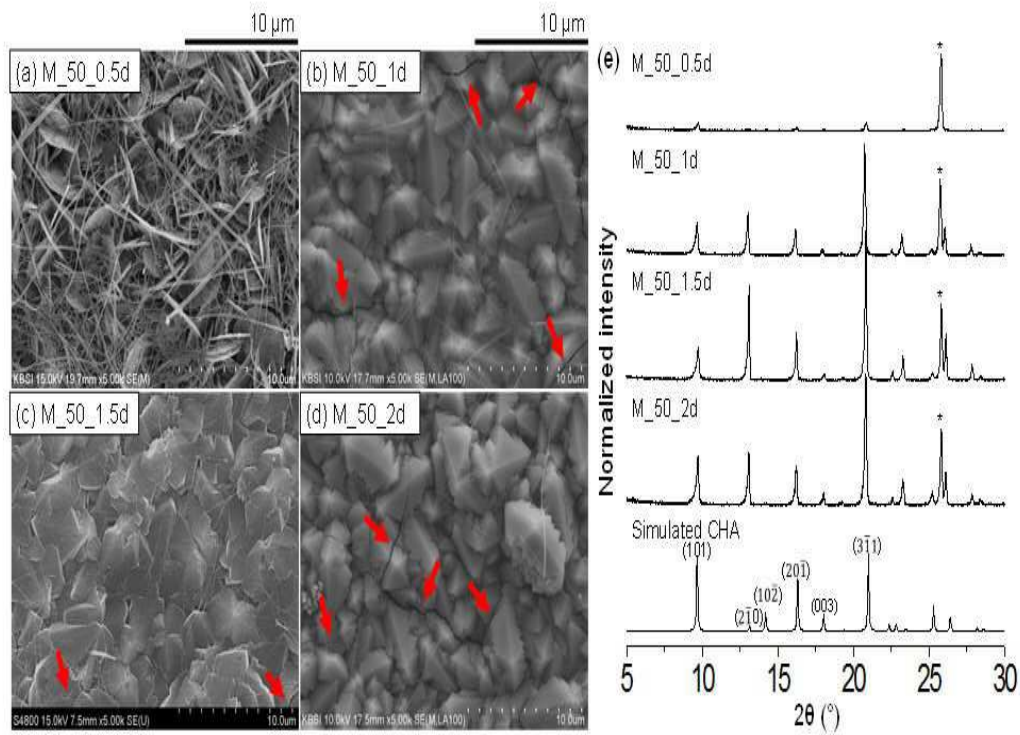
도면5



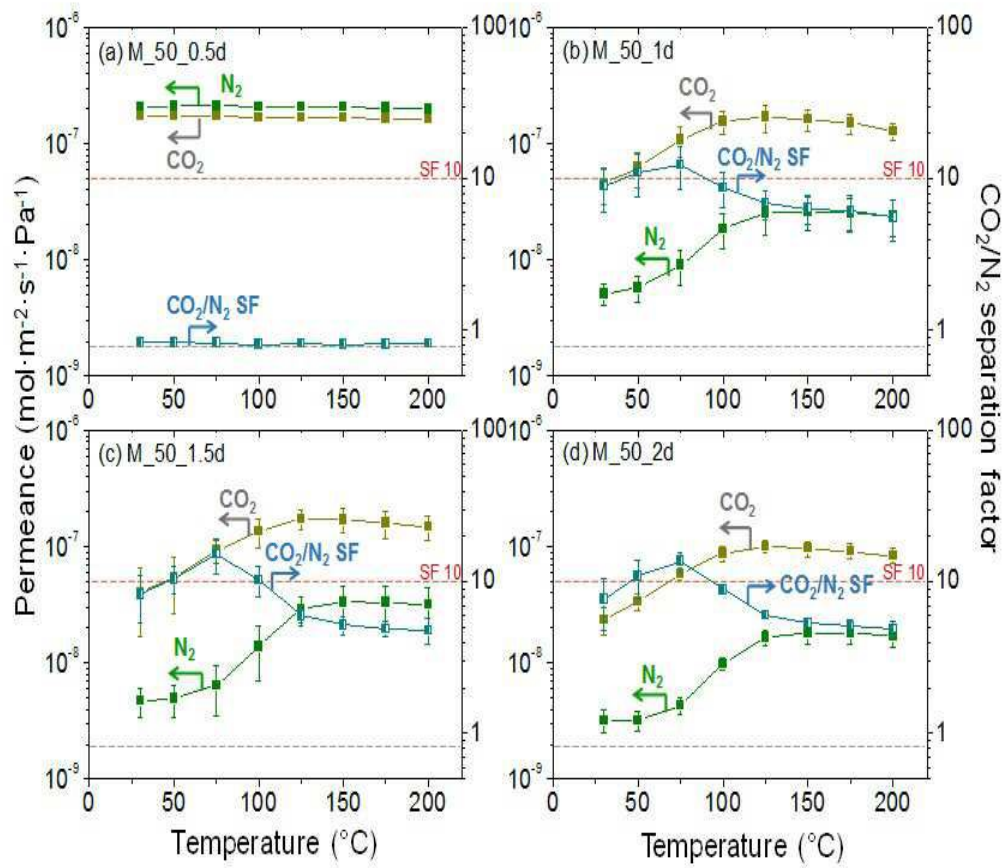
도면6



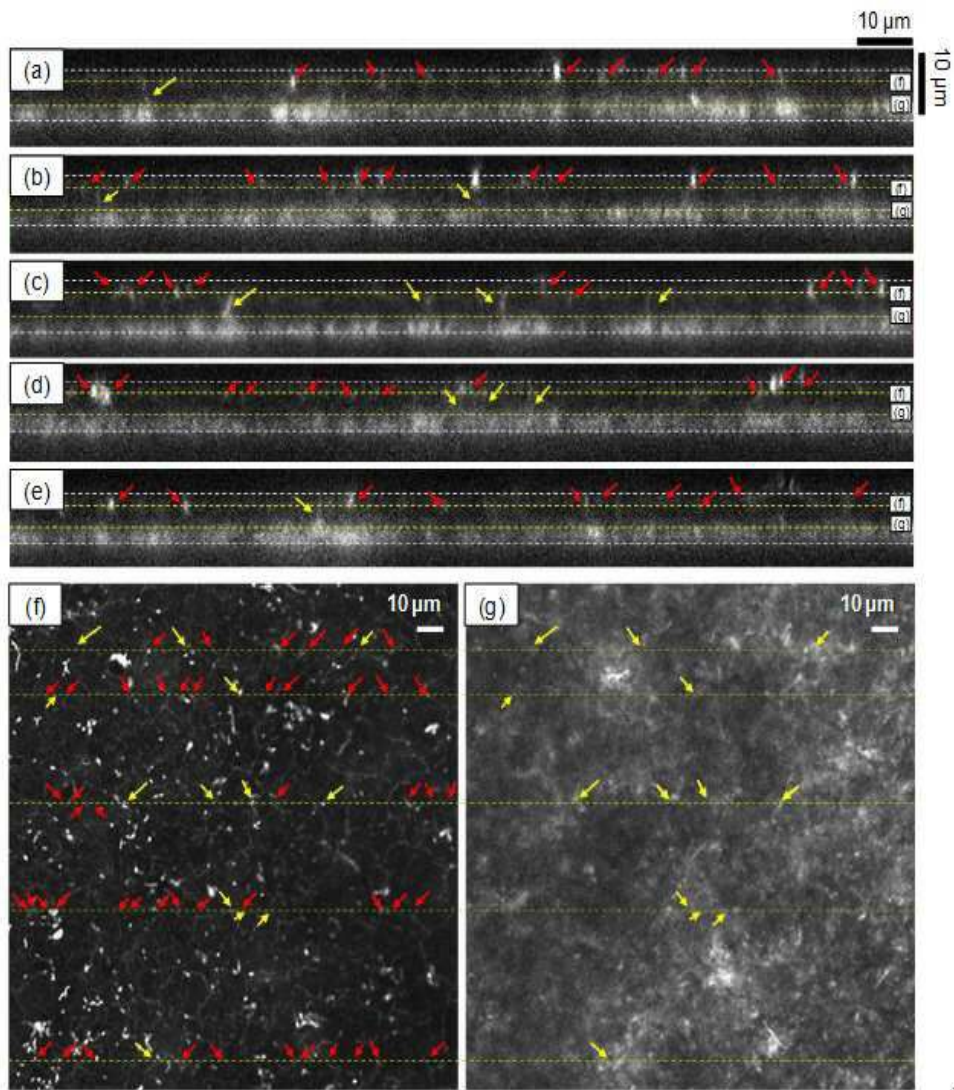
도면7



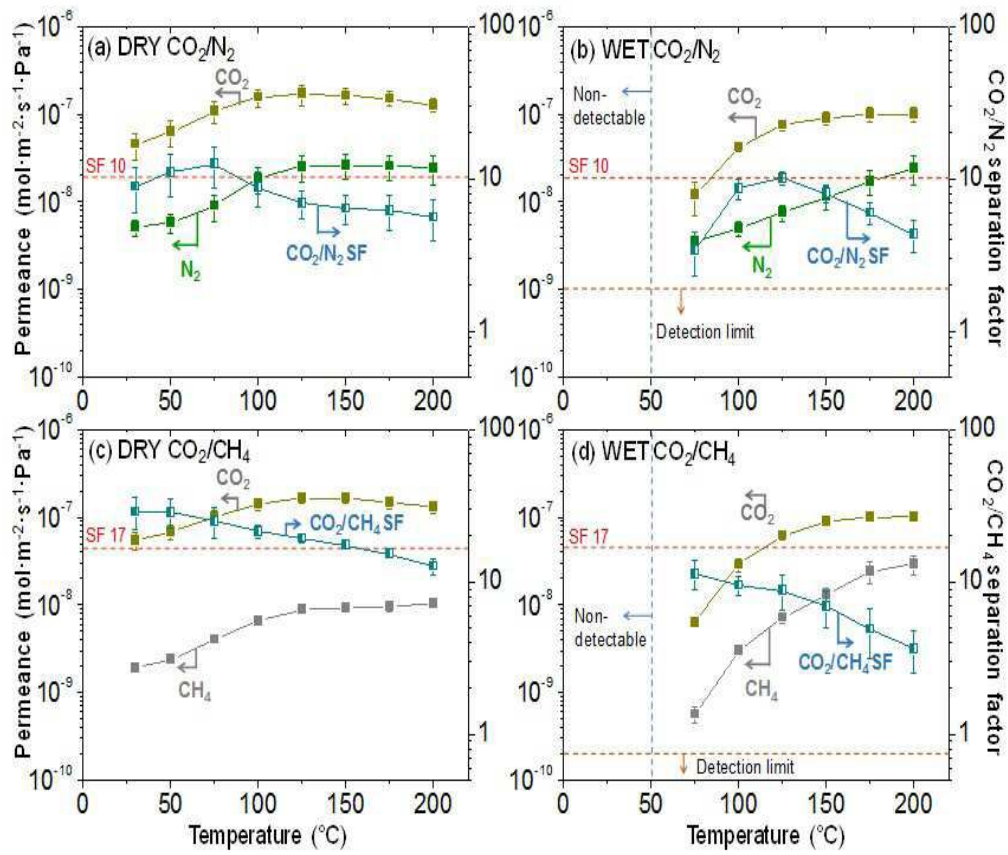
도면8



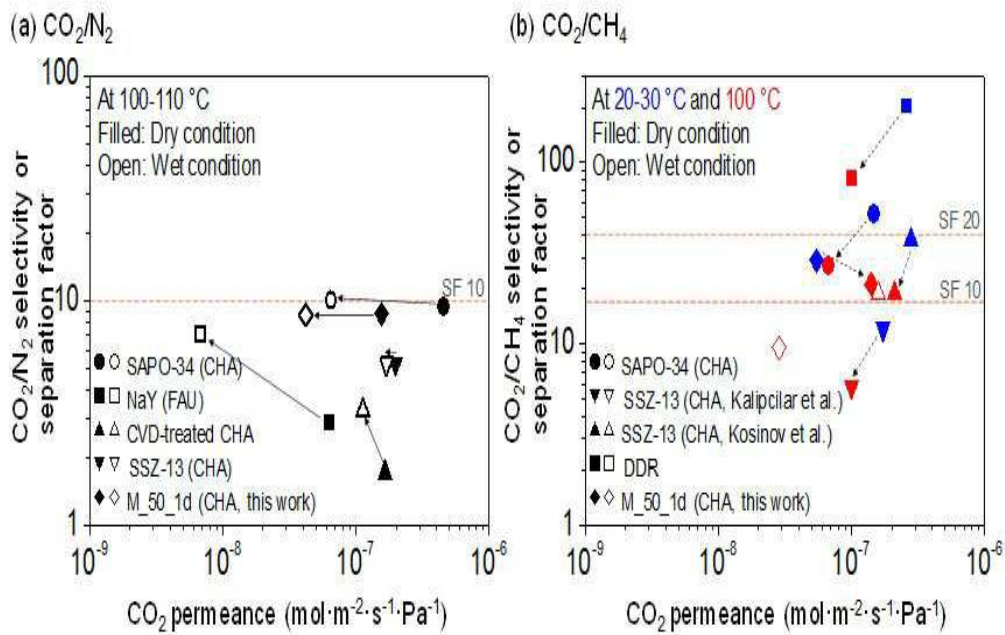
도면9



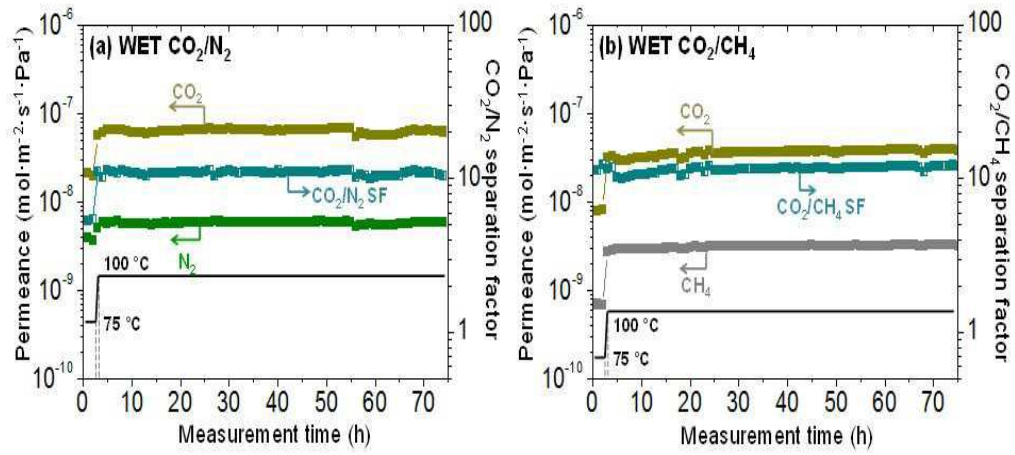
도면10



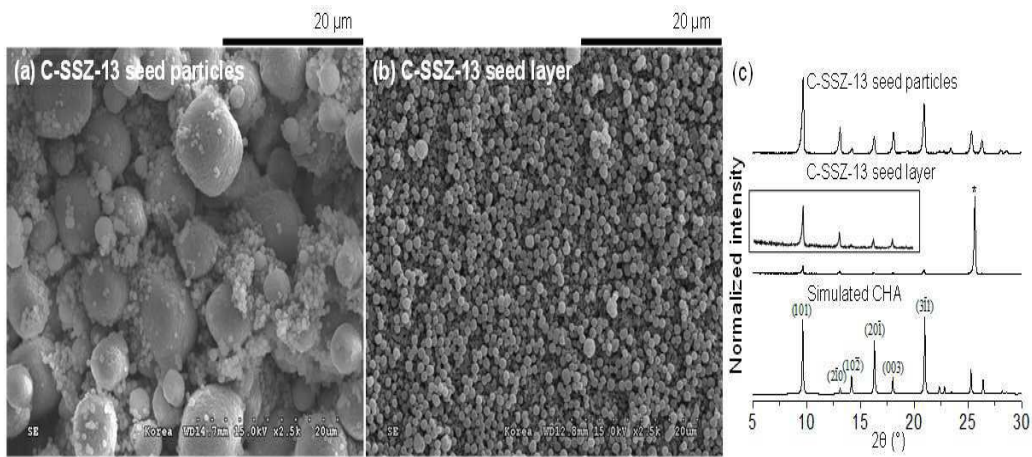
도면11



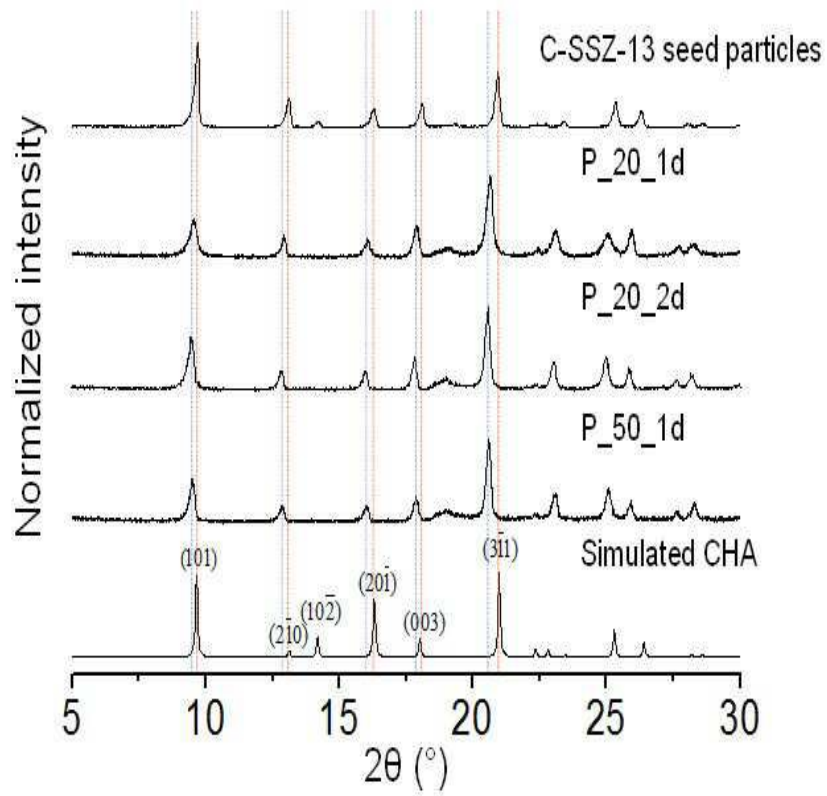
도면12



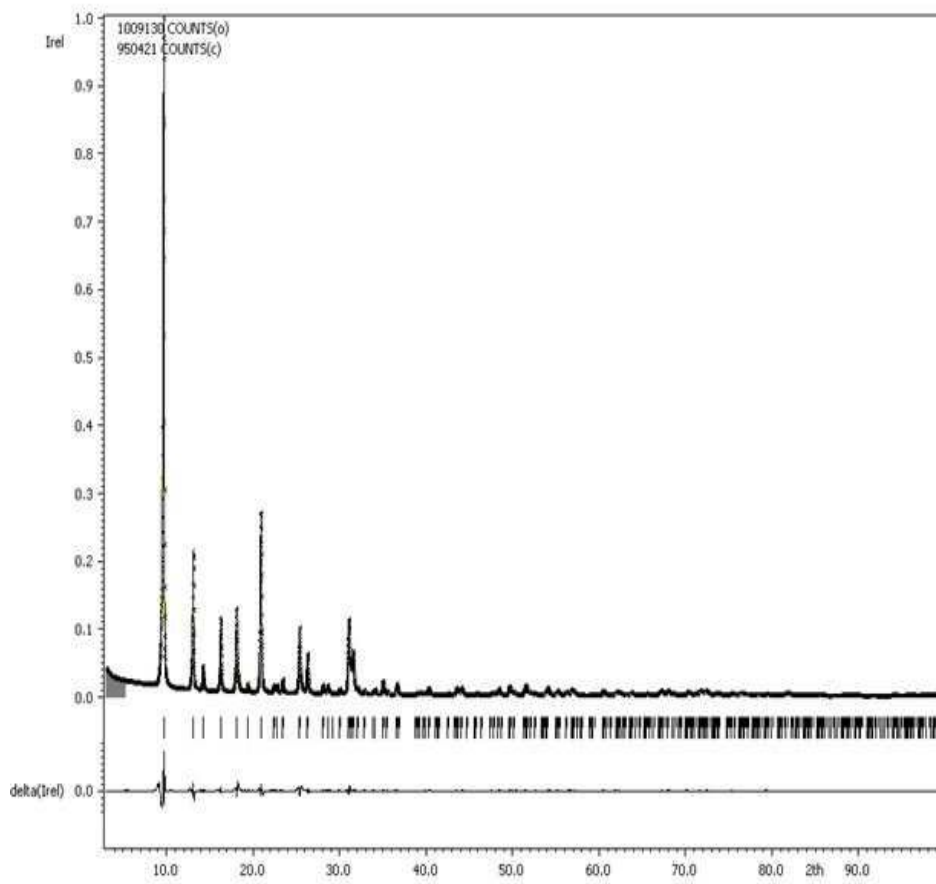
도면13



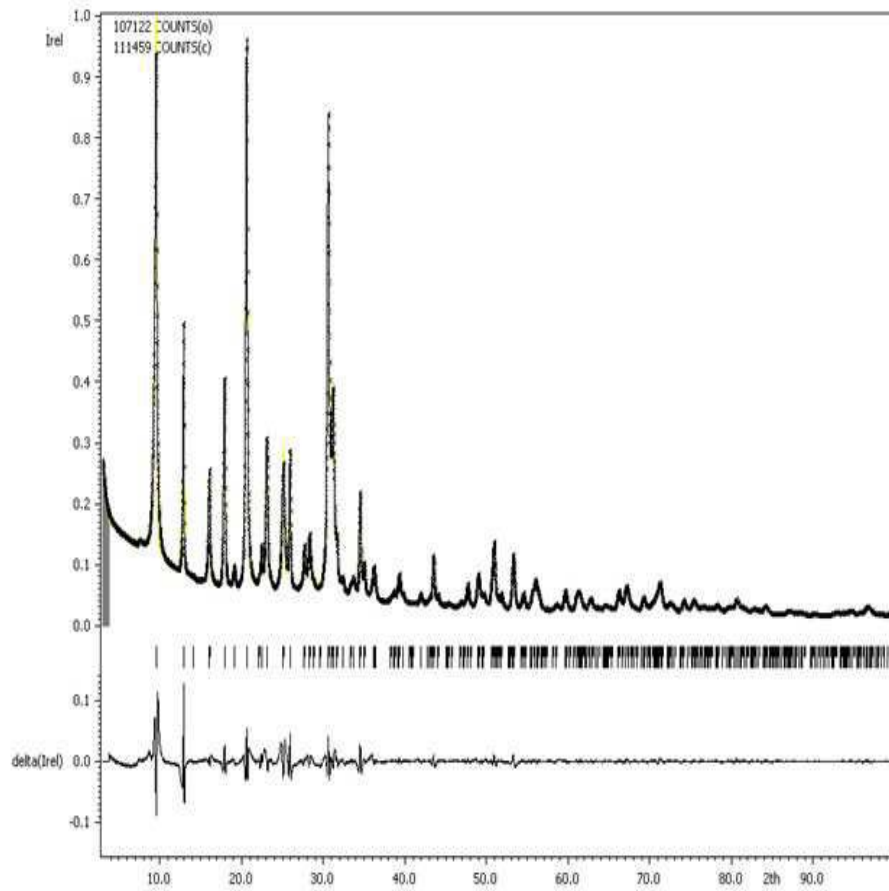
도면14



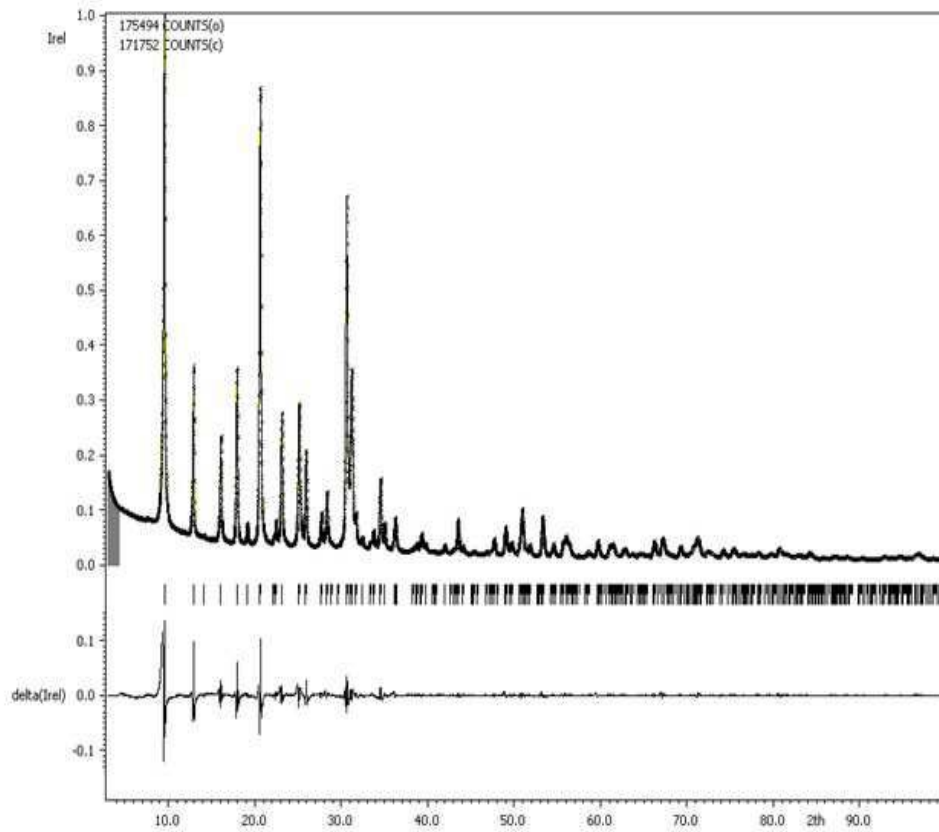
도면15



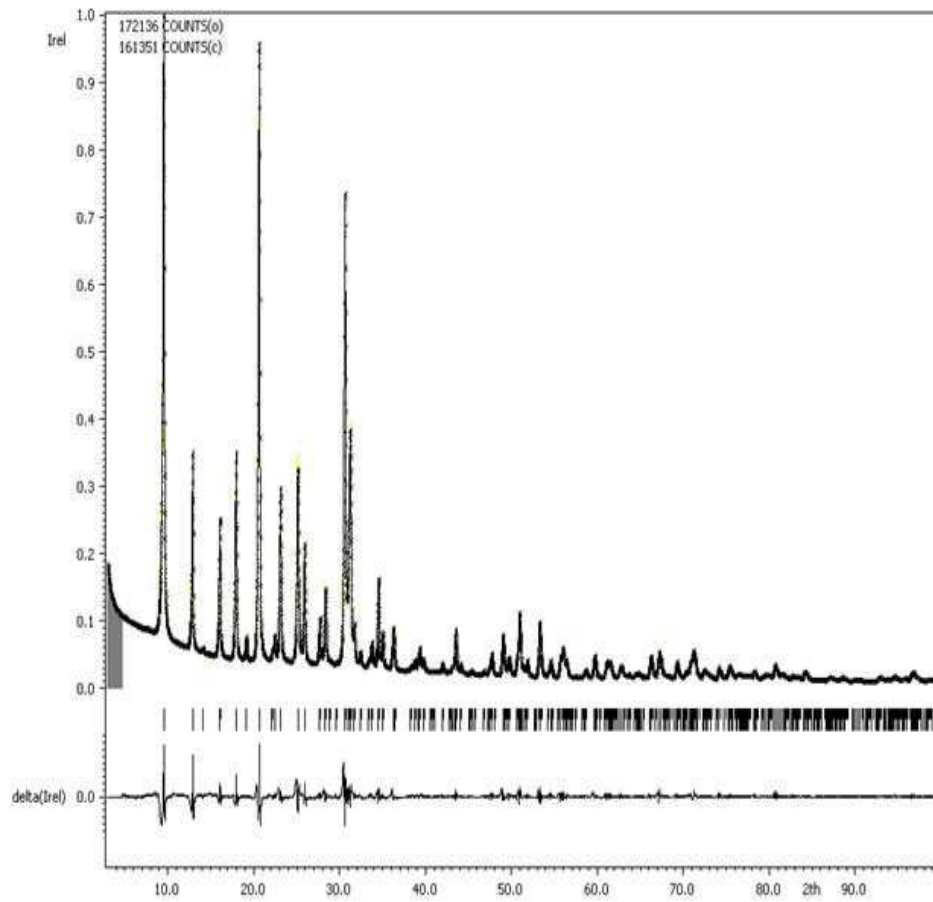
도면16



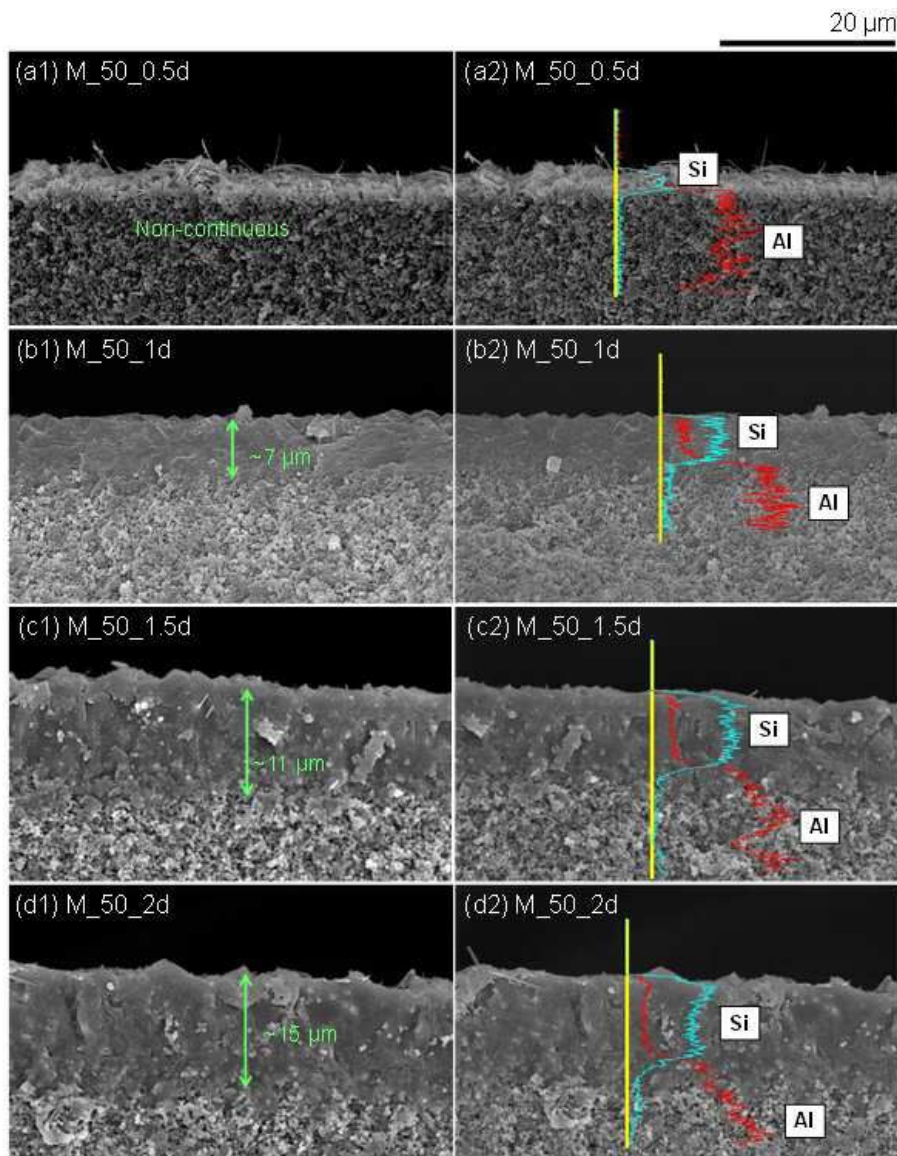
도면17



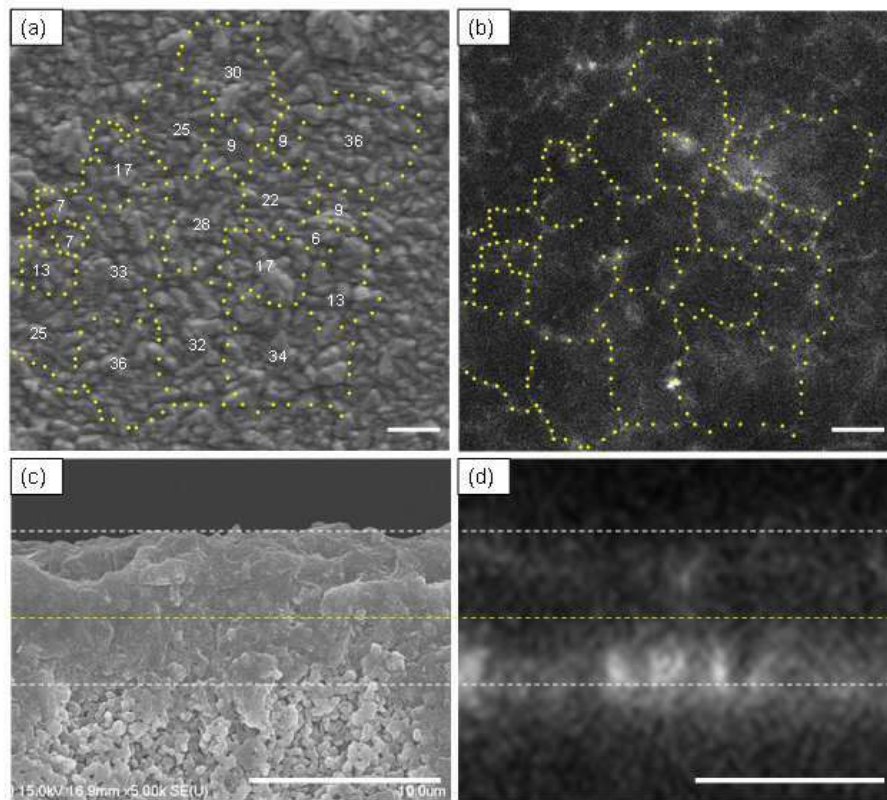
도면18



도면19



도면20



도면21

