



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0140733
(43) 공개일자 2017년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 53/62 (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 10-2016-0073424
(22) 출원일자 2016년06월13일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
조철희
대전광역시 유성구 어은로 57, 107동 601호 (어은동, 한빛아파트)
(74) 대리인
김병주, 특허법인 신지

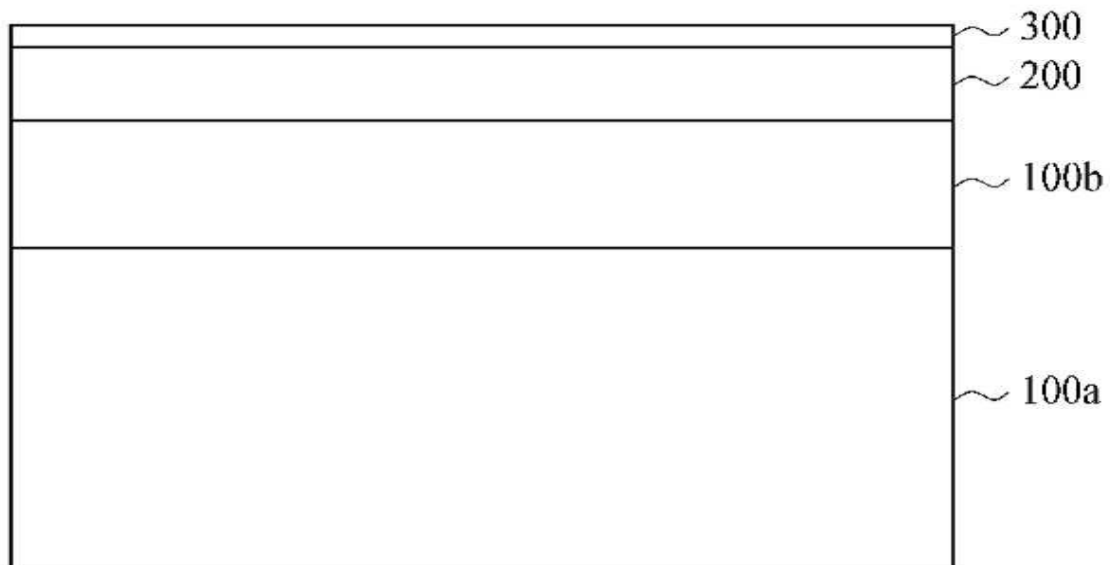
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 초박형 제올라이트 모세관 분리막 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 실시예에 따르면, 모세관 지지체, 상기 모세관 지지체 위에 형성된 중간층, 상기 중간층 위에 형성된 제올라이트 분리층, 및 상기 제올라이트 분리층 위에 형성된 보호층을 포함하는 초박형 제올라이트 모세관 분리막을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/229 (2013.01)

B01D 53/62 (2013.01)

B01D 69/10 (2013.01)

B01D 69/12 (2013.01)

B01D 2253/108 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

B01D 2325/20 (2013.01)

Y02C 10/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

모세관 지지체,
상기 모세관 지지체 위에 형성된 중간층,
상기 중간층 위에 형성된 제올라이트 분리층, 및
상기 제올라이트 분리층 위에 형성된 보호층을 포함하는 초박형 제올라이트 모세관 분리막.

청구항 2

모세관 지지체를 제조하는 단계,
상기 모세관 지지체 위에 중간층을 형성하는 단계,
상기 모세관 지지체 표면에 10~100nm의 평균 입경을 갖는 제올라이트 종 결정을 코팅하는 단계,
상기 제올라이트 종 결정이 코팅된 상기 모세관 지지체를 수열 용액에 넣고 수열 처리를 통해 상기 중간층 위에 제올라이트 분리층을 형성하는 단계, 및
상기 제올라이트 분리층 위에 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 초박형 제올라이트 모세관 분리막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초박형 제올라이트 모세관 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제올라이트(zeolite)는 SiO_2 와 AlO_2 의 사면체가 기하학적 형태로 결합하여 규칙적인 삼차원적 골격 구조를 갖는 알루미늄-실리카의 결정 분자체로서, 사면체들은 산소를 서로 공유하며 연결되며 골격은 홈(channel)과 공동(cavity)을 가진다. 이러한 제올라이트는 촉매, 흡착제, 분자체, 이온교환제 등 다양한 용도로 사용되고 있다.

[0003] 한편, 최근 이산화탄소 포집 기술과 관련하여서는 선택적 흡착 성능이 우수한 액체 기반의 흡착제 기술이 주류를 이루고 있다.

[0004] 하지만 이러한 액체 기반의 흡착제는 높은 에너지와 고비용이 수반되기 때문에 이산화탄소 포집 기술로서는 한계가 있어 최근 제올라이트 분리막 기반의 흡착제 기술이 주목을 받고 있으나, 제올라이트 분리막의 두께와 균일도를 제어하기가 어려울 뿐만 아니라, 이에 따라 대면적으로 제조하기 어려운 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 초박형의 모세관 지지체 및 분리층을 적용하여 이산화탄소의 투과도 및 선택적 투과도가 우수한 초박형 제올라이트 모세관 분리막 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 이러한 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 모세관 지지체, 상기 모세관 지지체 위에 형성된 중간층, 상기 중간층 위에 형성된 제올라이트 분리층, 및 상기 제올라이트 분리층 위에 형성된 보호층을 포

합하는 초박형 제올라이트 모세관 분리막을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 모세관 지지체를 제조하는 단계, 상기 모세관 지지체 위에 중간층을 형성하는 단계, 상기 모세관 지지체 표면에 10~100nm의 평균 입경을 갖는 제올라이트 종 결정을 코팅하는 단계, 상기 제올라이트 종 결정이 코팅된 상기 모세관 지지체를 수열 용액에 넣고 수열 처리를 통해 상기 중간층 위에 제올라이트 분리층을 형성하는 단계, 및 상기 제올라이트 분리층 위에 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 초박형 제올라이트 모세관 분리막의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 이상과 같이 본 발명의 실시예에 따른 초박형 제올라이트 모세관 분리막 및 그 제조 방법에 따르면, 초박형의 제올라이트 모세관 분리막을 제조할 수 있으며, 초박형의 제올라이트 모세관 분리막을 통해 높은 증진율의 분리막을 구현할 수 있어, 이산화탄소의 투과도 및 선택적 투과도가 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 제조 공정을 순서대로 나타낸 개략도이다.
 도 3a는 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막 중 모세관 지지체 단면의 SEM 촬영 사진이다.
 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 제올라이트 분리층 단면의 SEM 촬영 사진이다.
 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막 모듈을 촬영한 사진이다.
 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막 및 비교예에 따른 분리막을 이용한 이산화탄소 투과도 및 선택적 투과도를 실험한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0011] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다. 또한 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.

[0012] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막에 대해서 상세하게 설명한다.

[0013] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 단면도이다.

[0014] 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 분리막은 모세관 지지체(100a), 모세관 지지체(100a) 위에 위치하는 중간층(100b), 중간층(100b) 위에 위치하는 제올라이트 분리층(200) 및 제올라이트 분리층(200) 위에 위치하는 보호층(300)을 포함한다.

[0015] 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막은 10,000GPU의 이산화탄소 투과도를 가질 수 있고, CO₂/N₂ 분리 계수(separation factor)가 10~20일 수 있다.

[0016] 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)은 모두 평균 공극 지름 1~10,000nm의 공극을 포함하는 다공성일 수 있고, 공극률은 30~50%일 수 있고, 총 50~200 μ m의 두께로 형성될 수 있다.

[0017] 이는 위와 같은 공극 지름과 두께에서 제올라이트 모세관 분리막의 기계적 물성 및 기체 투과성을 함께 확보할 수 있기 때문이다.

[0018] 또한, 공극률이 30% 미만이면 가스의 투과 속도가 낮아지며, 공극률이 50% 초과인 경우 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)의 기계적 강도가 낮아질 수 있기 때문이다.

[0019] 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)의 형상은 관 형태, 통 형태, 중공사 형태, 모세관 형태, 판 형태, 허니콤

형태 또는 펠릿 형태일 수 있으나, 이에 한정되지 않고 필요에 따라 다양하게 변형될 수 있다.

- [0020] 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)은 적층된 두 층으로 형성될 수 있다.
- [0021] 모세관 지지체(100a)는 매크로포러스(macroporous) 지지체일 수 있으며, 평균 공극 지름이 1~10 μ m의 공극을 포함할 수 있고, 공극률은 30~50%일 수 있고, 50~150 μ m의 두께로 형성될 수 있다.
- [0022] 이러한 모세관 지지체(100a)는 100,000~300,000GPU의 이산화탄소 투과도를 가질 수 있다.
- [0023] 중간층(100b)은 메소포러스(mesoporous) 지지체일 수 있으며, 평균 공극 지름이 10~50nm의 공극을 포함할 수 있고, 공극률은 30~50%일 수 있고, 5~10 μ m의 두께로 형성될 수 있다.
- [0024] 이러한 중간층(100b)은 50,000~150,000GPU의 이산화탄소 투과도를 가질 수 있다.
- [0025] 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)은 금속 및 서멧(cermet) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 여기서, 서멧은 세라믹과 금속의 조합으로 구성된 재료를 의미한다.
- [0026] 금속으로는 철, 강 등을 포함할 수 있으며, 세라믹으로는 유리, Al₂O₃, 지르코니아, TiO₂, 제올라이트 등을 포함할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0027] 중간층(100b) 위에는 제올라이트 분리층(200)을 포함할 수 있다.
- [0028] 중간층(100b) 위에 형성된 제올라이트 분리층(200)은 제올라이트를 포함할 수 있으며, 1~5 μ m의 두께로 형성될 수 있다.
- [0029] 제올라이트 분리층(200)은 10,000~20,000GPU의 이산화탄소 투과도를 가질 수 있다.
- [0030] 제올라이트 분리층(200)을 이루는 제올라이트의 종 결정은 평균 입경이 10~100nm일 수 있다. 이는 종 결정의 평균 입경이 10nm 미만인 경우 제올라이트 종 결정 합성이 어려울 뿐만 아니라 압력을 가하는 종 결정 부착 단계에서 제올라이트 종 결정이 다공성인 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)을 대부분 통과하게 되어 중간층(100b) 표면 및 내부에 부착되는 양이 적어 균일한 제올라이트 분리층(200)의 확보가 어려울 수 있고, 평균 입경이 100nm를 초과하게 되면 종 결정이 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b) 표면에 과도하게 부착되거나 불균일하게 코팅될 수 있기 때문이다.
- [0031] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 경우 평균 입경이 10~100nm인 제올라이트 종 결정을 사용하여 제올라이트 분리층(200)을 형성하기 때문에, 1~5 μ m의 두께로 형성된 초박형의 제올라이트 분리층(200)을 형성할 수 있다.
- [0032] 제올라이트 분리층(200) 위에는 보호층(300)을 포함할 수 있다.
- [0033] 보호층(300)은 제올라이트 분리층(200)을 보호하는 동시에 이산화탄소 선택적 투과도를 향상시킬 수 있으며, 5~15nm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0034] 다음으로, 도 2를 도 1과 함께 참고하여 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0035] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 제조 공정을 순서대로 나타낸 개략도이다.
- [0036] 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 제조 공정은 모세관 지지체, 중간층 및 수열 용액(hydrothermal solution)을 제조하는 단계(S10), 중간층 표면에 10~100nm의 평균 입경을 갖는 제올라이트 종 결정을 부착하는 단계(S20), 수열 처리를 통해 중간층 표면에 제올라이트 분리층을 형성하는 단계(S30) 및 제올라이트 분리층 위에 보호층을 형성하는 단계(S40)를 포함한다.
- [0037] 이하, 각 단계 별로 상세하게 설명한다.
- [0038] 먼저, 모세관 지지체(100a), 중간층(100b) 및 수열 용액을 제조하는 단계(S10)를 수행한다.
- [0039] 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)은 금속 및 서멧(cermet) 중 적어도 어느 하나로 형성할 수 있다.
- [0040] 금속으로는 철, 강 등을 포함할 수 있으며, 세라믹으로는 유리, Al₂O₃, 지르코니아, TiO₂, 제올라이트 등을 포함할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0041] 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)은 평균 공극 지름 1~10,000nm의 공극을 포함하는 다공성이고, 공극률은

30~50%이며, 총 50~200 μ m의 두께로 형성할 수 있다.

[0042] 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)은 적층된 구조의 두 층으로 형성할 수 있다.

[0043] 모세관 지지체(100a)는 매크로포러스(macroporous) 지지체로 형성할 수 있으며, 평균 공극 지름이 1~10 μ m의 공극을 포함하고, 공극률은 30~50%이며, 50~150 μ m의 두께로 형성할 수 있다.

[0044] 중간층(100b)은 메소포러스(mesoporous) 지지체로 형성할 수 있으며, 평균 공극 지름이 10~50nm의 공극을 포함하고, 공극률은 30~50%이며, 5~10 μ m의 두께로 형성될 수 있다.

[0045] 수열 용액은 실리카계 원료, 알루미늄계 원료 및 수산화나트륨을 물에 녹여 수용액을 제조한 후 혼합 및 숙성 공정을 수행하여 제조할 수 있다.

[0046] 여기서, 실리카계 원료는 물유리(water glass), 규산나트륨(Sodium Silicate), 실리카(Silica) 분말, 콜로이달 실리카, 실리콘알콕사이드 등을 사용할 수 있으며, 알루미늄계 원료는 알루미늄산나트륨(Sodium Aluminate), 수산화알루미늄(Aluminium Hydroxide), 콜로이달 알루미늄, 알루미늄 분말, 알루미늄알콕사이드 등을 사용할 수 있다.

[0047] 다음으로, 중간층(100b) 표면에 10~100nm의 평균 입경을 갖는 제올라이트 중 결정을 부착하는 단계(S20)를 수행할 수 있다.

[0048] 제올라이트 중 결정을 중간층(100b) 표면에 부착하는 단계는 딥 코트법, 스프레이 코트법, 여과법, 진공여과법 등을 사용하여 수행할 수 있다.

[0049] 그 후, 수열 처리를 통해 중간층(100b) 표면에 제올라이트 분리층(200)을 형성하는 단계(S30)를 수행할 수 있다.

[0050] 수열 처리는 앞서 제조한 수열 용액이 담지된 수열합성기 내에 제올라이트 중 결정이 부착된 모세관 지지체(100a) 및 중간층(100b)을 넣고 수열 처리를 통해 중간층(100b) 표면에 제올라이트 분리층(200)이 형성되도록 한다.

[0051] 마지막으로 중간층(100b) 상에 형성된 제올라이트 분리층(200)의 표면에 보호층(300)을 형성하여 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막을 완성할 수 있다.

[0052] 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 제올라이트 분리층(200)은 10~100nm의 평균 입경을 갖는 제올라이트 중 결정을 씨드(seed)로 사용하여 제올라이트 분리층(200)의 두께가 1~5 μ m인 초박형 제올라이트 모세관 분리막을 제조할 수 있다.

[0053] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 실시예

[0055] 외경 800 μ m, 평균 공극 지름 4 μ m, 공극률 40%, 두께 100 μ m인 이산화탄소 투과도 200,000GPU의 모세관 지지체 및 평균 공극 지름 50nm, 두께 5 μ m인 이산화탄소 투과도 100,000GPU의 중간층을 모세관 지지체 위에 적층하여 지지체를 형성하였다.

[0056] 그 후, 지지체 위에 80nm의 평균 입경을 갖는 제올라이트 중 결정을 이용하여 1.5 μ m의 두께이며, 10,000~20,000GPU의 이산화탄소 투과도를 갖는 제올라이트 분리층을 형성하고, 제올라이트 분리층 위에 10nm 두께의 보호층을 형성하였다.

[0057] 제올라이트 모세관 분리막의 SEM 촬영 사진을 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.

[0058] 도 3a에 나타난 바와 같이 다공성의 모세관 지지체가 형성된 것을 확인할 수 있고, 도 3b에 나타난 바와 같이 제올라이트 분리층이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0059] 그 후, 도 4에 나타난 것과 같이, 금속 입자가 첨가된 내열성 레진을 이용하여 충진율 1000m²/m³의 제올라이트 모세관 분리막 모듈을 제조하였다.

[0060] 실험예

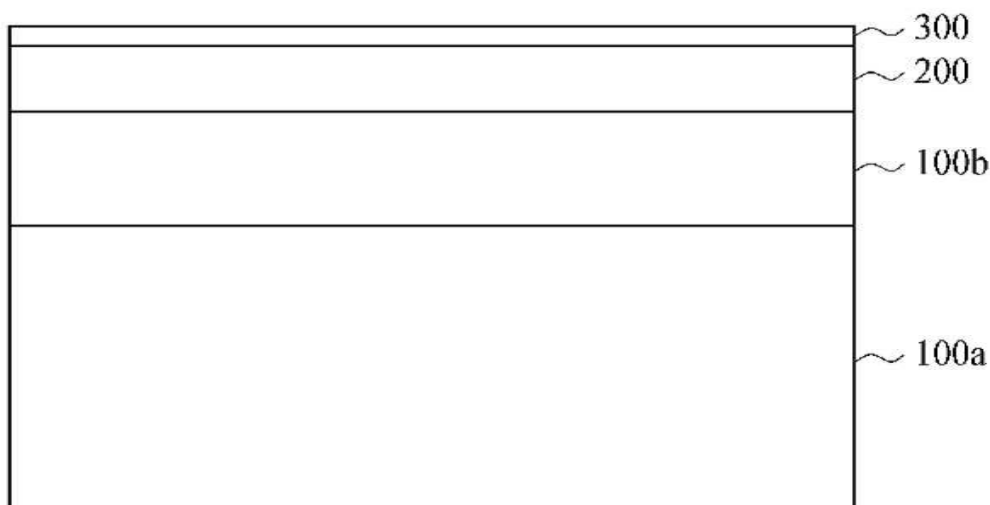
- [0061] 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막의 이산화탄소 선택적 투과도를 측정하기 위해 상기 실시예에 따라 제조된 제올라이트 모세관 분리막을, 비교예로서 폴리술폰 불화수소 분리막(polysulfone HF membrane)과 폴리디메틸실록산 분리막(PDMS membrane)을 각각 사용하였으며, 30℃의 온도 조건에서 80%의 질소(N₂), 14%의 이산화탄소(CO₂) 및 6%의 산소(O₂)가 혼합된 기체에서 이산화탄소 투과도 및 이산화탄소 선택적 투과도를 측정하였다.
- [0062] 이산화탄소 선택적 투과도로서 CO₂/ N₂의 분리 계수(separation factor)를 측정하였으며, 결과는 도 5에 나타내었다.
- [0063] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막 및 비교예에 따른 분리막을 이용한 이산화탄소 투과도 및 선택적 투과도를 실험한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0064] 도 5에서 가로축은 이산화탄소의 투과도(GPU)를 나타내고, 세로축은 이산화탄소의 선택적 투과도로서 CO₂/ N₂의 분리 계수를 나타낸다.
- [0065] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 제올라이트 모세관 분리막은 이산화탄소 투과도가 10,000GPU~100,000GPU이고, CO₂/ N₂의 분리 계수가 평균 10 정도로서 이산화탄소 투과도 및 선택적 투과도가 비교예에 따른 분리막보다 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0066] 이상과 같이 본 발명의 실시예에 따른 초박형 제올라이트 모세관 분리막 및 그 제조 방법에 따르면, 초박형의 제올라이트 모세관 분리막을 제조할 수 있으며, 초박형의 제올라이트 모세관 분리막을 통해 높은 증진율의 분리막을 구현할 수 있어, 이산화탄소의 투과도 및 선택적 투과도가 우수하다.
- [0067] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

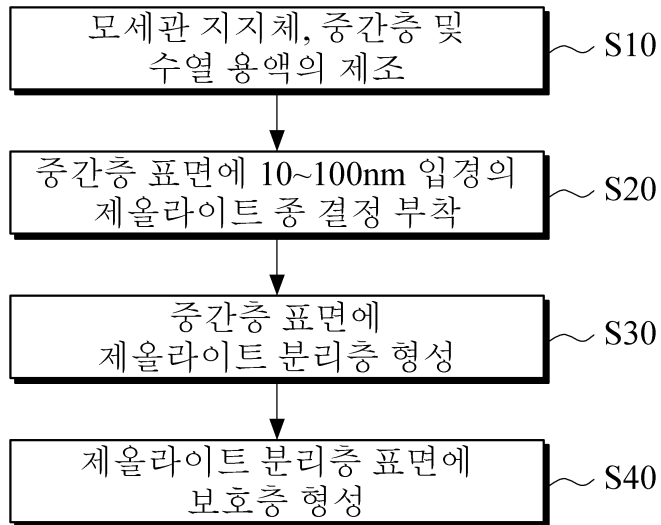
- [0068] 100: 지지체 200: 제올라이트 분리층
300: 보호층

도면

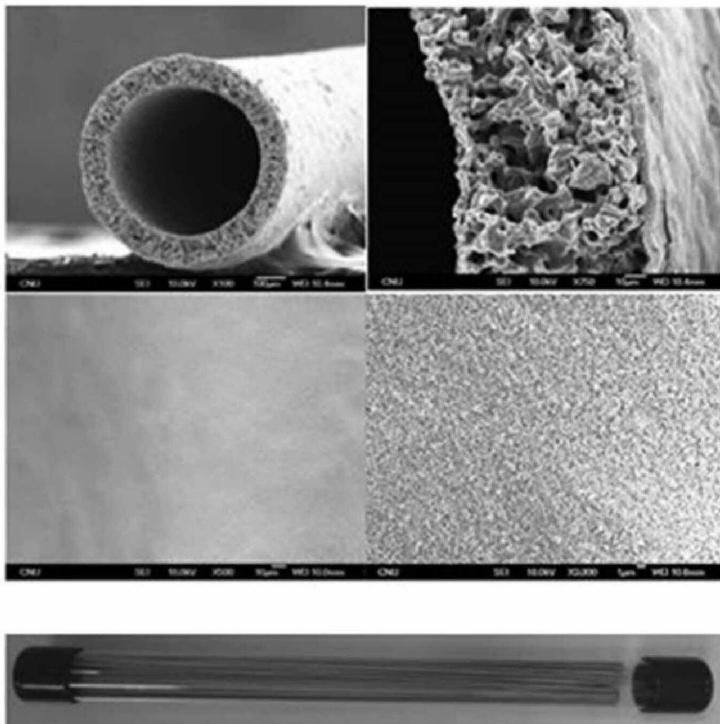
도면1



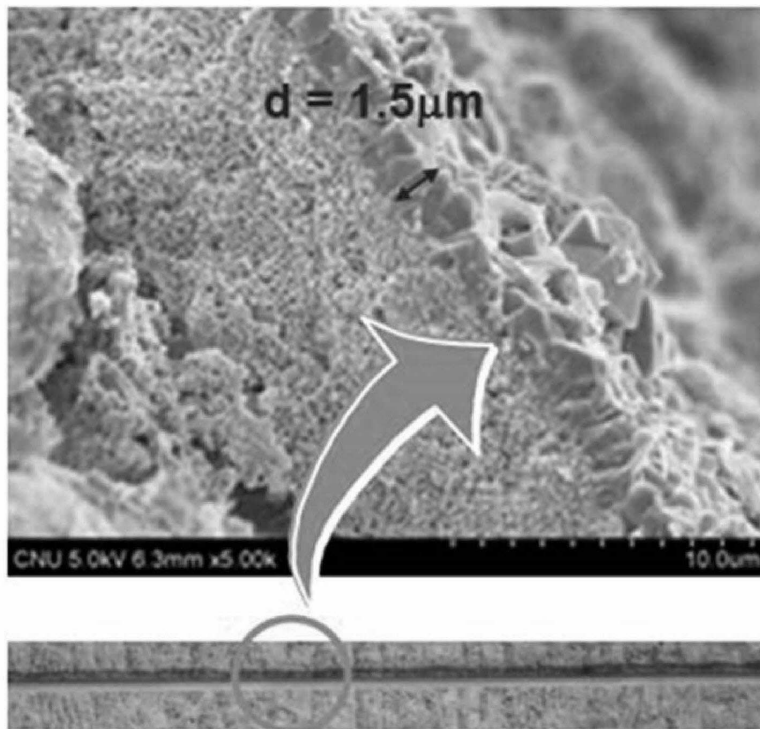
도면2



도면3a



도면3b



도면4



도면5

