



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0051177
(43) 공개일자 2015년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/02 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0150220

(22) 출원일자 2014년10월31일

심사청구일자 2014년10월31일

(30) 우선권주장

1020130131586 2013년10월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

조철희

대전광역시 유성구 어은로 57, 107동 601호 (어은동, 한빛아파트)

한문희

대전광역시 서구 둔산북로 175, 7동 606호 (둔산동, 햇님아파트)

김민지

충청북도 증평군 증평읍 내성리

(74) 대리인

특허법인다울

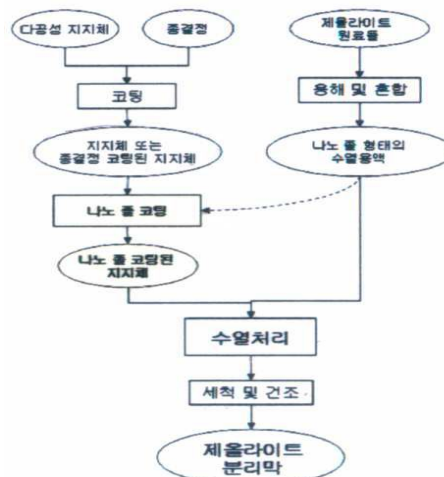
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 제올라이트 분리막 제조 방법 및 이에 의해 제조된 제올라이트 분리막

(57) 요약

본 발명은 제올라이트 분리막 제조 방법 및 이에 의해 제조된 제올라이트 제조 방법을 개시한다. 본 발명의 목적을 달성하기 위한 제올라이트 분리막 제조 방법은, 제올라이트의 원료를 혼합하여 졸 형태의 제올라이트 수열용액을 제조하는 제올라이트 수열용액 제조 단계; 제올라이트 종결정을 다공성 지지체의 표면에 부착하는 종결정 부착 단계; 제올라이트 졸 입자를 상기 제올라이트 종결정이 부착된 다공성 지지체의 표면에 코팅하는 졸 입자 코팅 단계; 및 상기 제올라이트 수열용액을 수열반응기에 넣고 상기 졸 입자가 코팅된 다공성 지지체를 담지하고 수열 처리하여 제올라이트층을 형성시키는 층 형성 단계;를 포함한다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2012-0008912

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학기술개발-기후변화대응기술개발

연구과제명 친수성 제어된 초박형 마이크로기공성 무기질 이산화탄소 분리막 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

제올라이트의 원료를 혼합하여 졸 형태의 제올라이트 수열용액을 제조하는 제올라이트 수열용액 제조 단계;
제올라이트 종결정을 다공성 지지체의 표면에 부착하는 종결정 부착 단계;
제올라이트 졸 입자를 상기 제올라이트 종결정이 부착된 다공성 지지체의 표면에 코팅하는 졸 입자 코팅 단계;
및
상기 제올라이트 수열용액이 채워진 수열반응기에 상기 졸 입자가 코팅된 다공성 지지체를 담지하고 수열 처리하여 제올라이트층을 형성시키는 층 형성 단계;를 포함하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 제올라이트 수열용액은 나노크기 졸 입자를 포함한 나노 졸 형태인 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 졸 입자 코팅 단계가 상기 제올라이트 수열용액의 일부를 발취하여 그에 포함된 졸 입자를 상기 제올라이트 종결정이 부착된 다공성 지지체의 표면에 코팅하여 수행되는 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 제올라이트 수열용액은 알루미늄나계 원료와 실리카계 원료의 혼합물 또는 상기 혼합물과 수산화나트륨의 혼합물을 물에 용해시킨 후 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
상기 알루미늄나계 원료는 알루미늄산나트륨, 수산화알루미늄, 황산알루미늄, 질산 알루미늄, 염화알루미늄, 콜리이달 알루미늄, 알루미늄 분말 및 알루미늄알콕사이드 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,
상기 실리카계 원료는 물유리, 규산나트륨, 실리카 분말, 규산, 콜로이달 실리카, 규소알콕사이드 및 실리콘알콕사이드 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 다공성 지지체는 세라믹, 유기 고분자 또는 금속인 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 졸 입자 코팅 단계는 가압코팅법 또는 침지인상법에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 층 형성 단계 후 제올라이트 층이 형성된 제올라이트 분리막을 세척하는 분리막 세척 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 분리막 세척 단계 후 세척된 제올라이트 분리막을 건조하는 분리막 건조 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막 제조 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 10중 어느 한 항의 방법으로 제조된 제올라이트 분리막.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 제올라이트 분리막은 제올라이트 층의 두께가 100nm에서 10 μ m인 것을 특징으로 하는 제올라이트 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 제올라이트 분리막 제조 방법 및 이에 의해 제조된 제올라이트 분리막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다공성 지지체의 표면 위에 제올라이트 종결정을 부착한 다음 제올라이트 수열용액의 졸 입자 코팅한 다공성 지지체를 수열 처리하여 제올라이트 분리막을 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 제올라이트 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

제올라이트(zeolite)는 SiO₄ 와 AlO₄의 사면체가 기하학적 형태로 결합하여 규칙적인 삼차원적 골격 구조를 갖는 알루미늄-실리카의 결정분자체로, 상기 사면체들은 산소를 서로 공유하여 연결되며 골격은 홈(channel)을 갖고 또한 서로 연결된 공동(cavity)을 갖는 특징이 있다. 다른 알루미늄규산염(aluminosilicate)의 결정에 비하여

공동이 크고, 이온교환성이 우수하기 때문에 촉매, 흡착제, 분자체, 이온교환제 등 다양한 용도로 사용되고 있다.

[0003] 최근에는 판형 또는 관형 다공성 α - Al_2O_3 또는 스테인레스 스틸(stainless steel) 지지체 표면에 제올라이트 분리층을 코팅하여 제올라이트 분리막을 제조하고 있으며, 이러한 제올라이트 분리막은 에너지, 환경, 화학, 생명 의학 분야 등에서 유효물질 분리 공정에 사용되거나 촉매와 혼성화하여 유효물질 합성을 증진시키는 막반응 공정에 널리 이용 기대되고 있으며, 그 중요성이 점점 증가되고 있는 추세이다.

[0004] 도 1에서 보는바와 같이, 종래의 제올라이트 분리막은 다공성 지지체의 표면에 제올라이트 종결정을 부착하고, 종결정이 부착된 다공성 지지체를 제올라이트 수열용액에 담지하고 수열 처리하여 제조되는 것이 일반적이었다.

[0005] 한편, 종래의 제올라이트 분리막 제조 방법에 의해 제조된 제올라이트 분리막은 수열 처리 하는 동안 제올라이트 층으로 형성되는 제올라이트 종결정의 성장을 제어하기가 어려워서 제올라이트 분리막의 두께와 균일도를 제어하기가 어려울 뿐만 아니라 이에 따라 대면적으로 제조하기 어렵다는 단점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0665579

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 다공성 지지체의 표면 위에 제올라이트 종결정을 부착한 다음 제올라이트 수열용액의 졸 입자 코팅한 다공성 지지체를 수열 처리함으로써 균일한 형태 및 대면적으로 제조 가능한 제올라이트 분리막 제조 방법을 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 제올라이트 분리막 제조 방법에 의해 제조된 제올라이트 분리막을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제올라이트 분리막 제조 방법은, 제올라이트의 원료를 혼합하여 졸 형태의 제올라이트 수열용액을 제조하는 제올라이트 수열용액 제조 단계; 제올라이트 종결정을 다공성 지지체의 표면에 부착하는 종결정 부착 단계; 제올라이트 졸 입자를 상기 제올라이트 종결정이 부착된 다공성 지지체의 표면에 코팅하는 졸 입자 코팅 단계; 및 상기 제올라이트 수열용액을 수열반응기에 넣고 상기 졸 입자가 코팅된 다공성 지지체를 담지하고 수열 처리하여 제올라이트 층을 형성시키는 층 형성 단계;를 포함한다.

[0010] 상기 제올라이트 수열용액은 나노크기 졸 입자를 포함한 나노 졸 형태인 것이 바람직하며, 상기 제올라이트 수열용액의 일부를 발취하여 그에 포함된 나노 크기의 졸 입자를 상기 제올라이트 종결정이 부착된 다공성 지지체의 표면에 코팅할 수 있다.

[0011] 상기 제올라이트 수열용액은 알루미늄나계 원료와 실리카계 원료의 혼합물 또는 상기 혼합물과 수산화나트륨의 혼합물을 물에 용해시킨 후 혼합하여 제조될 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않고 제올라이트 분리막 제조 분야에서 공지된 제올라이트 수열용액이라면 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하 '통상의 기술자')가 적절하게 선택할 수 있다.

[0012] 상기 알루미늄나계 원료는 알루미늄산나트륨(sodium aluminate), 수산화알루미늄(aluminium hydroxide), 황산알루미늄, 질산 알루미늄, 염화알루미늄, 콜리이달 알루미늄, 알루미늄나(alumina) 분말 및 알루미늄알콕사이드(aluminum alkoxide) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 실리카계 원료는 물유리(water glass), 규산나트륨(sodium silicate), 실리카(silica) 분말, 규산, 콜로이달 실리카, 규소알콕사이드 및 실리콘알콕사이드(silicon alkoxide) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 제올라이트 수열용액은 테트라프로필암모늄브로마이드 및 테트라부틸암모늄브로마이드 등의 결정화 촉진제

를 함유할 수 있다.

- [0015] 상기 다공성 지지체는 세라믹, 유기 고분자 또는 다공성 금속일 수 있다. 상기 세라믹은 멀라이트, 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아 또는 실리콘카바이드 등과 같은 재료일 수 있으며, 금속으로는 스테인리스 스틸, 소결된 니켈 또는 소결된 니켈과 철의 혼합물일 수 있다.
- [0016] 상기 다공성 지지체의 평균 세공 지름은 0.1 내지 20 μ m일 수 있다. 평균 세공 지름이 0.1 μ m 미만이면 제올라이트 종결정이 다공성 지지체의 세공 내에 도입되기 어려워 다공성 지지체에 형성되는 제올라이트 층이 박리되기 쉬워지며, 평균 세공 지름이 20 μ m 초과이면 제올라이트 층이 두꺼울 뿐만 아니라 다공성 지지체에 형성되는 제올라이트 층에 핀 홀 등의 결함이 생기는 문제가 발생할 수 있다.
- [0017] 상기 다공성 지지체의 기공률은 30 내지 50%일 수 있다. 기공률이 30% 미만이면 가스 및 액체 투과 속도가 작아져 투과 유속이 낮아지며, 기공률이 50% 초과이면 다공성 지지체의 기계적 강도가 낮아진다.
- [0018] 상기 다공성 지지체의 형상은 관 모양, 통 모양, 중공사 모양, 모세관 모양, 판 모양, 허니콤 모양 또는 펠릿 모양일 수 있으며, 상기 다공성 지지체의 형상은 통상의 기술자가 제올라이트 분리막의 용도를 고려하여 적절하게 선택할 수 있다.
- [0019] 상기 제올라이트 종결정은 평균 입경이 50nm 내지 1 μ m일 수 있다. 평균 입경이 50nm 미만이면 제올라이트 종결정 합성이 어려울 뿐만 아니라 제올라이트 종결정이 압력을 가하는 종결정 부착 단계에서 다공성 지지체를 대부분 통과하게 되어 다공성 지지체 표면 및 내부에 부착되는 양이 적어 균일하고 목적인 두께의 제올라이트 층을 확보하는 것이 어려우며, 평균 입경이 1 μ m 초과되면 제올라이트 종결정이 다공성 지지체 표면에 과도하게 부착되거나 불균일하게 코팅되어 제올라이트 층이 박리되거나 불균일하게 되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0020] 상기 제올라이트 종결정은 목적하는 제올라이트 분리막과 동종 또는 결정 구조가 유사한 이종일 수 있다.
- [0021] 상기 제올라이트 종결정을 다공성 지지체에 부착하는 방법으로는, 다공성 지지체를 제올라이트 종결정 슬러리에 침지시키는 딥 코팅법, 제올라이트 종결정 슬러리를 다공성 지지체에 스프레이 분무하는 스프레이 코팅법, 제올라이트 종결정 슬러리를 다공성 지지체에 통과시키는 여과법 또는 제올라이트 종결정 슬러리를 다공성 지지체에 진공을 걸어 통과시키는 진공여과법일 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니며 통상의 기술자가 제올라이트 분리막 제조 분야에서 공지된 제올라이트 종결정을 지지체에 부착하는 방법이라면 적절하게 선택할 수 있다.
- [0022] 상기 제올라이트 종결정을 다공성 지지체에 부착한 후, 상기 제올라이트 종결정이 부착된 다공성 지지체를 건조시킬 수 있으며, 이를 통해 종결정의 부착상태를 보다 강고히 할 수 있다.
- [0023] 상기 졸 입자 또는 나노크기 졸 입자를 상기 제올라이트 종결정이 부착된 다공성 지지체의 표면에 코팅하는 단계는 가압코팅(pressurized coating)법 또는 봉입침지(sealed dip-coating)법에 의해 이루어질 수 있으나, 가압코팅법에 의해 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0024] 종래의 제올라이트 분리막 제조 방법은 제올라이트 종결정을 지지체에 부착한 다음 곧바로 수열용액에 담지하고 수열 처리하여 제올라이트 분리막을 제조하였으나, 본 발명은 제올라이트 종결정을 다공성 지지체에 부착한 다음 다공성 지지체에 부착된 제올라이트 종결정 위에 제올라이트 수열용액내의 졸 입자, 특히 나노 졸 형태의 제올라이트 수열용액 내의 나노크기 졸 입자를 코팅하는 단계를 더 거친 후 수열 처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 이에 따라 후술할 수열처리에 의해 제올라이트 층을 형성함에 있어 제올라이트 층의 두께를 상기 코팅층의 두께로 조절할 수 있어 얇은 두께의 층을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 균일한 형태의 제올라이트 분리막을 형성할 수 있다. 또한 졸 입자 코팅을 통해 대면적의 제올라이트 분리막을 형성할 수 있다.
- [0026] 상기 수열 처리는 60 내지 200 $^{\circ}$ C의 온도에서 12 내지 48시간 동안 이루어질 수 있다. 제올라이트 수열용액의 온도를 60 $^{\circ}$ C 미만 및 유지시간이 12시간 미만인 경우에는 충분한 제올라이트층이 형성되지 않아 제올라이트 분리막의 분리능이 저하될 수 있다.
- [0027] 그리고 제올라이트 수열용액의 온도를 200 $^{\circ}$ C 초과 및 유지시간이 48시간 초과인 경우에는 제올라이트 분리막 표면에 목적하지 않는 제올라이트 상이 형성되거나 분리막의 두께가 두꺼워져 제올라이트 분리막의 분리능이 저하될 수 있다. 다만, 수열처리는 예시한 조건에 한정되는 것은 아니며, 원하는 제올라이트 종류(type)에 따라서 제올라이트 분리막 제조 환경을 고려하여 통상의 기술자가 적절하게 선택할 수 있다.
- [0028] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 제올라이트 분리막은 상기 본 발명의 제올라이트 분리막 제조 방법으로 제조된다.

[0029] 상기 제올라이트 분리막은 제올라이트 층의 두께가 100nm에서 10 μ m일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명은 종래의 제올라이트 분리막 제조방법과 달리, 제올라이트 종결정 이 부착된 다공성 지지체 표면에 졸 형태의 제올라이트 수열용액으로부터 분리한 졸 입자, 특히 나노크기 졸 입자를 코팅한 후 수열 처리하여 제올라이트 층을 형성함으로써 균일한 형태의 제올라이트 층을 가진 제올라이트 분리막 및 대면적의 제올라이트 분리막을 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0031] 또한 졸 입자의 코팅층의 두께에 따라 제올라이트 층의 두께를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 나노크기 졸 입자를 코팅하여 제올라이트 층의 두께가 얇은 제올라이트 분리막을 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 종래의 제올라이트 분리막 제조 방법을 개략적으로 나타낸 그림이다.

도 2는 본 발명에 따른 제올라이트 분리막 제조 방법을 개략적으로 나타낸 그림이다.

도 3은 본 실시예에서 사용된 NaA 종결정의 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 본 실시예에서 사용된 NaA 제올라이트 종결정의 입자크기 분포 자료이다.

도 5는 본 실시예에서 사용된 종결정 코팅을 위한 진공여과장치 사진이다.

도 6은 본 실시예에 따라 종결정이 코팅된 α -알루미나 지지체 표면의 주사전자현미경 사진이다.

도 7은 본 실시예에서 사용된 나노 크기 졸 입자 코팅에 사용된 가압코팅장치 사진이다.

도 8은 실시예 1로 얻어진 NaA 제올라이트 분리막의 파면에 대한 주사전자현미경 이미지이다.

도 9는 실시예 2로 얻어진 NaA 제올라이트 분리막의 파면에 대한 주사전자현미경 이미지이다.

도 10은 비교예 1로 얻어진 NaA 제올라이트 분리막의 파면에 대한 주사전자현미경 이미지이다.

도 11은 실시예 1과 실시예 2 및 비교예 1에 의해 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 X-선 회절무늬를 나타낸 그래프이다.

도 12는 실시예 1과 비교예 1에 의해 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 알코올 투과증발 공정에서의 유속의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 13은 실시예 1과 비교예 1에 의해 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 알코올 투과증발 공정에서의 분리계수의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하에 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명할 것이다. 다음에서 설명되는 실시예들은 여러 가지 다양한 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 기술적 사상을 명확히 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0034] **실시예 1: NaA 제올라이트 분리막 A 제조**

[0035] 도 2는 본 발명의 제올라이트 분리막을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 그림이다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 제올라이트 분리막을 제조하기 위한 제올라이트 수열용액은 알루미늄산나트륨, 물유리, 수산화나트륨 및 증류수를 원료로 하여 $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O} \cdot 600\text{H}_2\text{O}$ 몰비로 혼합하고, 상온에서 24시간 혼합하면서 숙성시킴으로써, 나노 졸 형태의 제올라이트 수열용액을 제조하였다.

[0037] 다음으로 실험실에서 합성된 직경 100nm 이하의 NaA 제올라이트 종결정을 평균기공경 0.1 μ m, 평균 기공율 35%의 다공성 α -알루미나 지지체 표면에 진공여과(vacuum-assisted filtration) 방법을 사용하여 부착하였다. 도 3은 본 실시예에서 사용된 NaA 제올라이트 종결정의 주사전자현미경 사진이고, 도 4는 이미지 분석기를 이용한

종결정의 입도 분포를 나타내는 사진이다. 또한, 도 5는 본 실시예에서 종결정 코팅에 사용한 진공여과 장치 사진이고, 도 6은 종결정이 코팅된 α -알루미나 지지체 표면에 대한 주사전자현미경 사진이다. 진공여과에 의한 종결정 부착 공정은 지지체 내부에 진공도 약 1torr 이하를 유지하면서 1시간 동안 여과시켜 진행하였다.

[0038] 이후에, 수열용액 속의 나노 크기 졸 입자를 가압코팅(pressurized coating) 방법으로 종결정이 부착된 지지체 표면에 코팅하였다.

[0039] 먼저, 제올라이트 수열용액 일부를 발취하여 수열용액이 2%가 되도록 물에 희석하였다. 희석된 수열용액 속의 나노 크기 졸 입자를 3bar의 압력으로 2시간동안 종결정이 부착된 지지체 표면에 가압코팅 하였다. 도 7은 본 실시예에서 사용된 가압코팅 장치의 사진이며, 가스 압력조절기가 장착된 고압 질소 탱크를 이용하여 가압하였다.

[0040] 제올라이트 종결정이 부착된 다공성 지지체 표면을 나노 졸 입자로 코팅한 다음, 제올라이트 수열용액이 채워진 수열반응기에 나노 졸 입자로 코팅된 다공성 지지체를 담지하고 100℃에서 24시간 동안 수열 처리하여 제올라이트 층을 형성하였다.

[0041] 이렇게 제조된 제올라이트 분리막을 제올라이트 분리막 A로 명명하였다.

[0042] 실시예 2: NaA 제올라이트 분리막 B 제조

[0043] 상기 실시예 1의 나노 크기 졸 코팅 단계에서 물로 희석없이 수열용액 100%로 코팅하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제올라이트 분리막을 제조하였다.

[0044] 이렇게 제조된 제올라이트 분리막을 제올라이트 분리막 B로 명명하였다.

[0045] 비교예 1: 종래 방법에 의한 NaA 제올라이트 분리막 C 제조

[0046] 도 1에 나타난 종래의 제올라이트 분리막 제조 방법에 의해 제올라이트 분리막을 제조하였으며, 더욱 구체적으로는 상기 실시예 1과 2의 제올라이트 수열용액 내의 나노 크기 졸 입자를 제올라이트 종결정이 부착된 다공성 지지체 표면에 코팅 단계를 제외하고는, 동일한 방법 및 조건으로 제올라이트 분리막을 제조하였다.

[0047] 이렇게 제조된 제올라이트 분리막을 제올라이트 분리막 C로 명명하였다.

[0048] 실험예 1: 실시예와 비교예의 재료적 특성 비교

[0049] 도 8과 도 9는 실시예 1과 실시예 2에서 합성된 제올라이트 분리막 A와 B의 주사전자현미경 사진이고, 도 10은 비교예 1에서 합성된 제올라이트 분리막 C의 주사전자현미경 사진이다. 수열용액 내의 졸 입자를 코팅한 분리막 A와 B는 종래 기술에 의해 합성된 분리막 C에 비하여 분리층이 두껍고 두께가 균일하였으며 지지체와 분리층이 서로 맞물린 구조를 갖는 중간층(intermediate layer)이 잘 발달하였으며, 또한 어떠한 균열도 발견할 수가 없었다. 그러나 종래 기술로 합성된 분리막 C의 경우 분리층이 얇고 불균일하며 중간층이 거의 발달하지 않았고 분리층에 일부 균열들이 발생함을 알 수 있다.

[0050] 도 11은 실시예 1과 실시예 2 및 비교예 1에 의하여 합성된 제올라이트 분리막 A, B, C에 대한 X-선 회절무늬이다. 주사전자현미경 사진에서도 알 수 있듯이 실시예 1과 실시예 2에 따라서 합성된 분리막 A, B의 경우 제올라이트 상의 회절피크가 명확히 나타난 반면, 비교예 1에 의해 합성된 분리막 C의 경우 제올라이트 상의 피크가 약하게 나타났다.

[0051] 실험예 2: 투과증발 공정에 의한 에탄올 탈수 거동

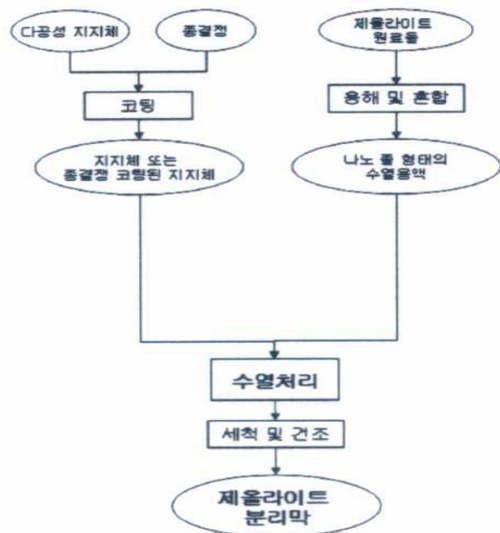
[0052] 실시예 1과 비교예 1에 의해서 합성된 제올라이트 분리막 A와 C의 90% EtOH 10% H₂O 혼합용매에 대한 에탄올 탈수거동을 70℃에서 투과증발(pervaporation)법으로 고찰하였다. 도 12는 투과증발 시간에 따른 총 투과유속을 나타낸 그래프이며, 도 13은 투과증발 시간에 따른 H₂O/EtOH 분리계수 변화를 나타낸 그래프이다. 투과 유속은 비슷하였으나 분리막 C가 분리막 A에 비하여 우수한 탈수 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0053]

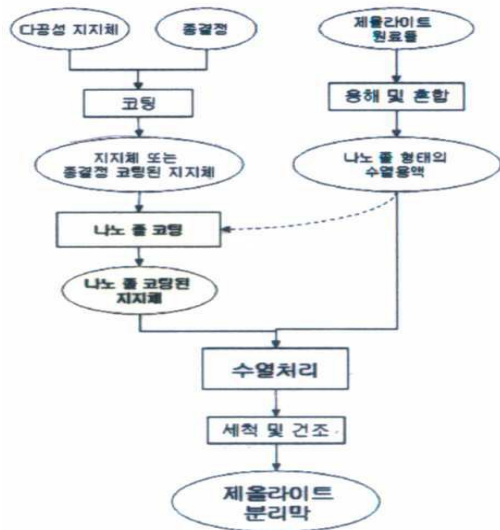
실험예 1과 2로부터 본 발명에서 개시한 제올라이트 분리막 합성 방법이 종래의 제올라이트 분리막 합성 방법에 비하여 분리층이 균일하고 분리성능이 우수한 제올라이트 분리막 합성에 유리함을 확인할 수 있다.

도면

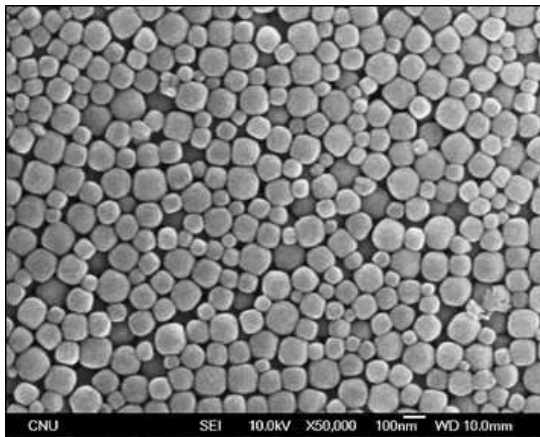
도면1



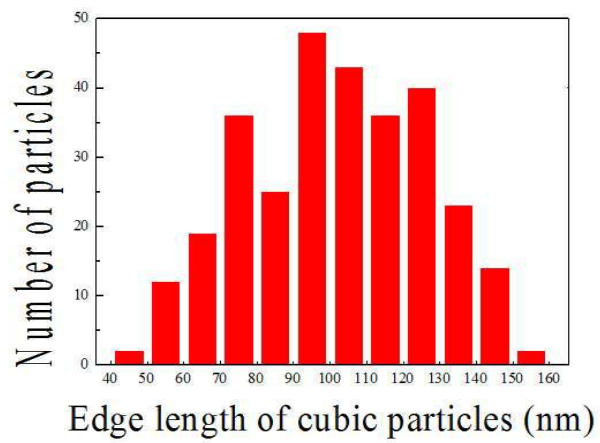
도면2



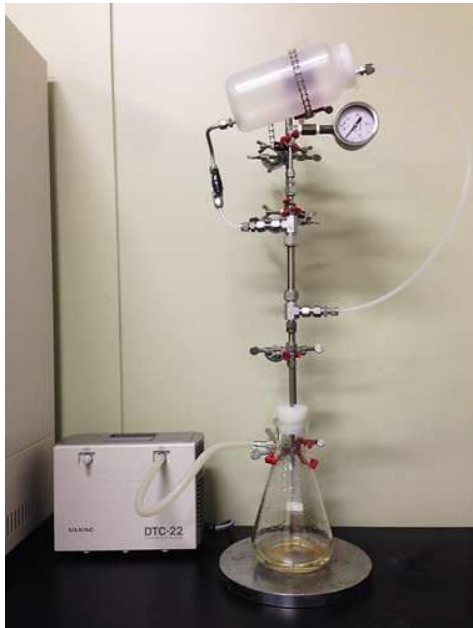
도면3



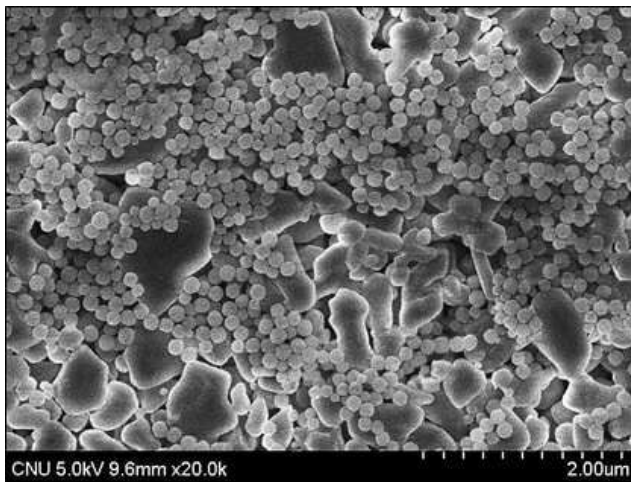
도면4



도면5



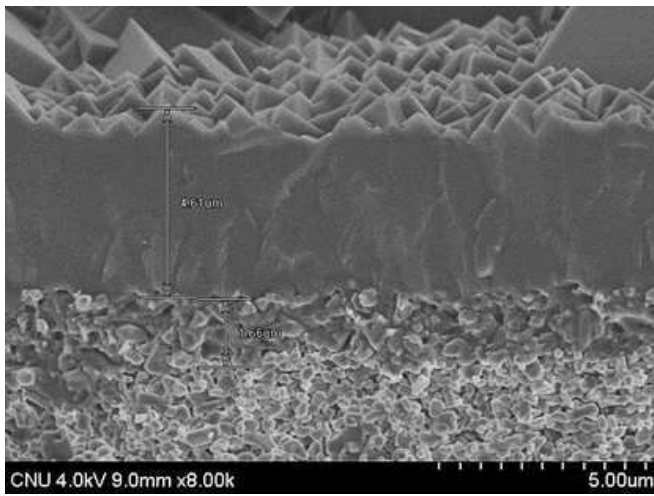
도면6



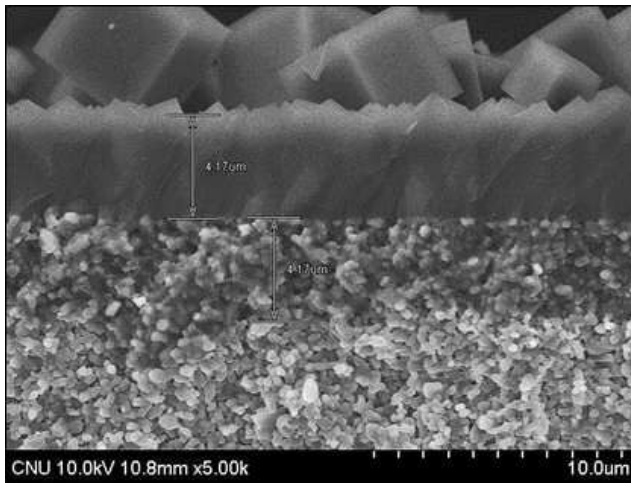
도면7



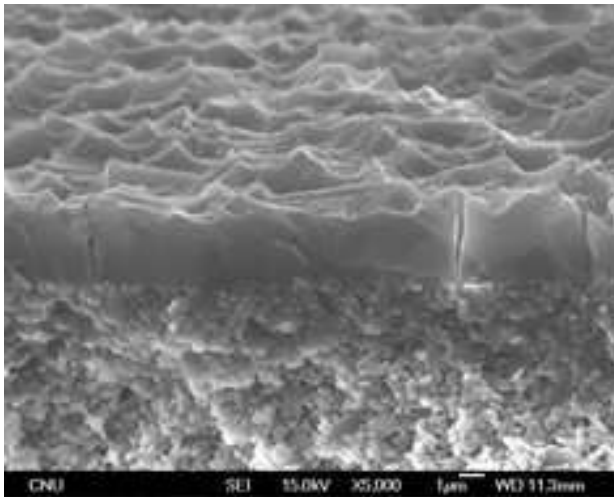
도면8



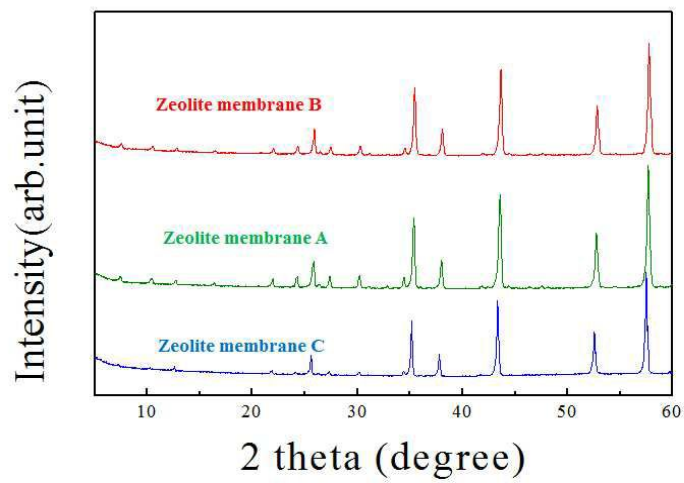
도면9



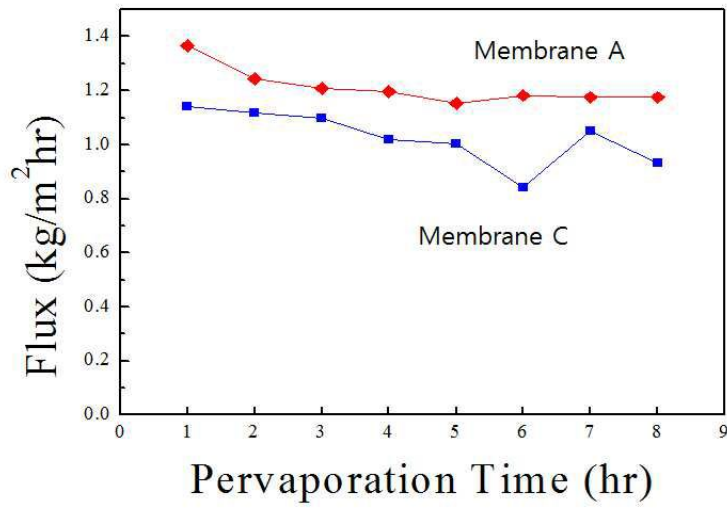
도면10



도면11



도면12



도면13

