



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0079925
(43) 공개일자 2018년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0069 (2013.01)
B01D 67/0083 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0000680
(22) 출원일자 2017년01월03일
심사청구일자 2017년01월03일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최정규
서울특별시 성북구 종암로25길 30, 109동 1002호 (종암동, 종암삼성래미안아파트)
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호 (한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)
김은주
서울특별시 구로구 개봉로1길 188, 101동 603호 (개봉동, 영화아이닉스아파트)
(74) 대리인
이처영, 장제환

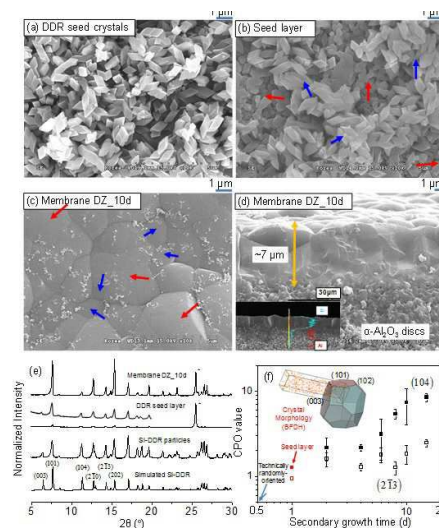
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 DDR 유형 제올라이트 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막

(57) 요약

본 발명은 DDR 유형 제올라이트 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막에 관한 것으로서, 시드층이 형성된 기판을 메틸트로피늄염을 포함하는 실리카 소스 합성 전구물에 첨가하고 수열합성함으로써 연속적인 면의 방향성을 지닌 소수성 DDR 유형 제올라이트 분리막을 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 분리막을 이용하여 이산화탄소 포집 및 제거에 사용하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 71/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M1A8A1049309

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 Korea CCS 2020

연구과제명 [이지바로][2-3차년도] 이산화탄소 선택적인 실리카 제오라이트 분리막 제조

기 여 율 5/10

주관기관 고려대학교

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A5A1009592

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 [이지바로]ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단

기 여 율 2/10

주관기관 고려대학교

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A1A1A05027663

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원-신진연구(후속)

연구과제명 [이지바로] (후속연구)이종 제오라이트 박막 제조기술 개발

기 여 율 3/10

주관기관 고려대학교

연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 DDR (Decadodecasil 3R) 유형 제올라이트 분리막의 제조방법:

- (a) 다공성 기판 상에 DDR 유형의 제올라이트 입자를 증착시켜 시드층을 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 시드층이 형성된 기판을 메틸트로피늄염을 포함하는 실리카 소스 합성 전구물에 첨가하고 수열합성하여 연속적인 면의 방향성을 지닌 소수성 분리막을 제작하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메틸트로피늄염은 메틸트로피늄 아이오다이드(methyltropinium iodide), 메틸트로피늄 플루오라이드(methyltropinium fluoride), 메틸트로피늄 클로라이드(methyltropinium chloride), 메틸트로피늄 브로마이드(methyltropinium bromide) 및 메틸트로피늄 하이드록사이드(methyltropinium hydroxide)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 DDR 유형 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 실리카 소스 합성 전구물은 SiO_2 : 메틸트로피늄염: NaOH: H_2O = 100: 1~1000: 0~1000: 10~100000의 몰비로 구성된 것을 특징으로 하는 DDR 유형 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계 이후에 (c) 300~900℃에서 1~240시간 동안 소성하여 활성화시키는 단계를 추가로 포함하는 DDR 유형 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다공성 기판은 알루미늄, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리실폰, 폴리이미드, 실리카, 글래스 감마-알루미나, 멀라이트(mullite), 알루미나, 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸 및 카본으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 DDR 유형 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계는 70~250℃에서 1~960시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 DDR 유형 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 DDR 유형의 제올라이트 입자는 비시드성장법을 이용하여 수득한 DDR 입자를 $\text{ADA}:\text{EDA}:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ = 1~100: 10~1000: 100: 100~100000을 함유한 합성 전구물을 첨가한 다음, 100~200℃에서 1~240시간 동안 수열합성하여 수득한 것을 특징으로 하는 DDR 유형의 제올라이트 분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되고, 연속적인 면의 방향성(out-of-plane)을 지닌 DDR 유형 제올라이트 분리막.

청구항 9

제8항의 DDR 유형 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.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 DDR 유형 제올라이트 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 시드층이 형성된 기판을 메틸트로피늄염을 포함하는 실리카 소스 합성 전구물에 첨가하고 수열합성함으로써 연속적인 면의 방향성을 지닌 소수성 DDR 유형 제올라이트 분리막을 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 분리막을 이용하여 이산화탄소 포집 및 제거에 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

DDR 제올라이트 내부의 기공 크기는 대략 $0.36 \times 0.44 \text{ nm}^2$ 로 0.33 nm 의 크기를 지닌 CO_2 는 통과할 수 있으나, 조금 더 큰 0.364 nm 크기를 지닌 N_2 은 통과하지 못하는 분자체 역할을 할 수 있다. 그런데 이러한 분자체를 기반으로 문헌에 보고된 기존 DDR 제올라이트 분리막들은 CO_2/N_2 혼합물에 대한 분리 능력이 높음에도 불구하고, 직접 DDR 제올라이트를 잘 알려진 구조 유도체인 1-adamantanamine(ADA)를 제작할 경우에 높은 성능을 확보하기가 어렵다. 주사전자현미경 분석을 통해 충분히 연속적인 분리막을 제작했다고 판단할 수 있으나, 실제 분리막의 CO_2/N_2 분리 능력은 현저히 낮다. 기존의 구조유도체인 ADA를 갖고 높은 성능을 지닌 DDR 제올라이트 분리막을 제작하는 것이 매우 도전적이라는 것을 실험을 통해 확인할 수 있다. 그러나 결함 없이 잘 만들어지는 경우, 다른 CO_2 분리 기술(흡수/흡착 등)에 비해 경쟁력 있는 분리 공정을 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

[0004]

DDR 제올라이트의 경우, Si 분율이 높은 형태로 제작할 수 있어 대부분의 성분이 SiO_2 가 되어 소수성을 띠게 된다. 일반적인 친수성의 제올라이트(예, SAPO-34 (chabazite 구조; CHA), NaY (faujasite 구조; FAU) 등))를 이용하여 분리막을 제작하게 되면 건조한 상황에서 높은 CO_2/N_2 분리 능력을 보인다. 높은 CO_2/N_2 분리 능력은 일반적으로 CO_2 와 친수성을 지닌 SAPO-34간의 친밀한 상호작용에 의거한다. 그러나 CO_2/N_2 에 더불어 수분이 존재하게 되면, CO_2/N_2 분리 능력이 떨어지는 경우가 있다. 추가적인 수분 제거 공정 없이 배가스 내에 수분(최대 10%)에 존재하더라도 높은 CO_2/N_2 분리 능력을 보이기 위한 기술력 확보가 에너지 절감을 위해 필수적이다.

[0005]

친수성 카바자이트(chabazite) 유형 제올라이트 분리막의 경우, Li, S.G. et al. 문헌에서 건조하거나 습한 조건에서의 CO_2/N_2 분리 능력과 수분 여부에 따른 분리 능력 변화를 확인할 수 있다(Li, S.G. & Fan, C.Q. High-Flux SAPO-34 Membrane for CO_2/N_2 Separation Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49(9), 4399-4404).

[0006]

또한, 친수성 faujasite (FAU) 분리막의 경우, Gu, X.H. et al. 문헌에서 건조하거나 습한 조건에서의 CO_2/N_2 분리 능력과 수분 여부에 따른 분리 능력 변화를 확인할 수 있다(Gu, X.H. et al., Synthesis of defect-free FAU-type zeolite membranes and separation for dry and moist CO_2/N_2 mixtures Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44(4), 937-944).

- [0007] 미국공개특허 제2013/0064747A1호는 DDR 제올라이트 분리막을 제작하는 방법에 있어 전통적인 유기 템플레이트인 1-아다만탄아민(1-adamantanamine, 1-ADA)을 사용하여 시드층(seed layer)을 수열합성하는 2차성장(secondary growth) 방법을 개시하고 있다. 그러나 ADA 유기 템플레이트는 효과적으로 연속적인 분리막을 제작하는 게 매우 어렵다는 문제점이 있다.
- [0008] Tomita et al.는 미국공개특허 제2013/0064747A1호와 마찬가지로 DDR 제올라이트 입자로 구성된 시드층을 ADA 유기 템플레이트를 이용하고 수열합성함으로써 DDR 제올라이트 분리막을 제작하는 방법을 개시하고 있다(Tomita et al., Microporous and Mesoporous Materials 68 (2004) 71-75).
- [0009] Hemeny et al.는 상기 문헌들과 같은 방식으로 DDR 제올라이트 입자로 구성된 시드층을 ADA 유기 템플레이트를 이용하여 수열합성함으로써 DDR 제올라이트 분리막을 제작하는 방법을 개시하고 있다(Himeny et al., Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007) 6989-6997).
- [0011] 한편, 지금까지 분리막을 이용한 연소후 탄소포집 공정은 전반적으로 CO₂에 대한 선택적인 흡착을 하는 친수성 제올라이트(예, NaY 제올라이트)를 분리막 재료로 사용하였다. 그러나 석탄화력발전소에서 나오는 배가스(flue gas) 내에 최대 10% 수증기가 포함되어 있어 건조한 조건에서 높은 선택성을 보인 친수성 제올라이트 분리막의 CO₂에 대한 선택성이 수분 조건에서는 매우 줄어들게 된다. 수증기는 CO₂(0.33nm)보다 더 작은 분자 크기(0.265nm)를 갖고 있어 분리막을 통해 CO₂만을 선택적으로 분리하지 못한다. 이럴 경우, 소수성의 분리막 재료를 이용하여 최대한 수증기가 분리막을 통해 투과하지 않도록 하는 것이 현명한 접근 방법이다.
- [0012] 또한, 지금까지 보고된 DDR 제올라이트 분리막의 경우, 그 기공 구조가 어떤 한 방향으로 배열된 게 아니고 면외(out-of-plane) 방향으로 무작위로 배열된 무작위 배향(random orientation)을 지니고 있다. 이럴 경우, 분리막을 통과하는 CO₂의 투과속도가 늦어지게 되어 같은 용량을 처리하게 될 경우 투과속도가 빠른 분리막에 비해 더 많은 분리막이 필요하다는 문제점이 있다.
- [0014] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 메틸트로피늄 양이온(methyltropinium cation) 함유 실리카 소스 합성 전구물을 이용하여 시드층이 형성된 기판을 수열합성함으로써 종래의 ADA 유기 템플레이트에 비해 재현성 높게 연속적인 면의 방향성을 지닌 소수성 DDR 제올라이트 내의 기공구조가 배열된 연속적인 분리막을 제작할 수 있으며, 상기한 소수성의 면외 방향성을 지닌 DDR 제올라이트 분리막은 수분이 존재하는 상황에서도 높은 CO₂/N₂ 분리 능력을 나타내는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적은 종래의 ADA 유기 템플레이트에 비해 재현성 높게 소수성 DDR 제올라이트 내의 기공구조가 배열되고 연속적인 면의 방향성을 지닌 분리막의 제조방법 및 이로부터 제조된 분리막을 제공하는데 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 분리막을 이용하여 CO₂의 분리방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 다공성 기판 상에 DDR 유형의 제올라이트 입자를 증착시켜 시드층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 시드층이 형성된 기판을 메틸트로피늄염을 포함하는 실리카 소스 합성 전구물에 첨가하고 수열합성하여 연속적인 면의 방향성을 지닌 소수성 분리막을 제작하는 단계를 포함하는 DDR(Decadodecasil 3R) 유형 제올라이트 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조되고, 연속적인 면의 방향성(out-of-plane)을 지닌 DDR 유형 제올라이트 분리막을 제공한다.

[0021] 본 발명은 또한, 상기 DDR 유형 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

[0023] 본 발명에 따르면, 재현성 높게 소수성을 지닌 DDR 제올라이트 분리막을 제작할 수 있으며, 특히, 특정면이 분리막과 평행하게 형성되어 이 특정면의 수직인 방향으로 기공 구조가 배열되는 면의 방향성을 지닌 DDR 제올라이트 분리막을 제작할 수 있다.

[0024] 또한, 면의 방향성을 띤 소수성의 DDR 제올라이트 분리막은 배가스의 온도 및 압력에 영향을 받지 않고 수분이 포함된 피드 조건에서도 높은 분리 능력을 보이는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 시드 성장에 의해 얻은 입자의 SEM 이미지 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 CO_2/N_2 투과도를 도시한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 FCOM 및 SEM 평면도 및 횡단면도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 건조 및 습식 조건에서의 48T 모델의 밀도함수이론(DFT) 계산결과를 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 CPO 값과 물방울의 접촉각에 대한 최대 CO_2/N_2 SFs(50:50 DRY 및 50:50 WET)를 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 DDR 제올라이트 결정 모델을 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예(채워진 기호) 및 시뮬레이션(열린 기호)으로 얻은 303K에서의 DDR 제올라이트의 (a) CO_2 (사각형) 및 N_2 (삼각형) 및 (b) H_2O 단일 구성 요소의 흡착 등온선이다.

도 8은 본 발명의 도 1에 도시된 입자의 크기 분포를 도시한 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 단면 SEM 이미지이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 단면 SEM 이미지 및 EDX 결과를 도시한 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 건조 및 다습한 조건에서의 온도의 함수로서 분리막을 통한 CO_2 및 N_2 투과도 및 이에 상응하는 CO_2/N_2 SFs를 도시한 도면이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 단면 FCOM 이미지이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 고배율의 FCOM 이미지(단면 및 평면)이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 단면 FCOM 이미지이다.

도 16는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 단면 SEM 이미지 및 FCOM 이미지이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 건조 및 다습한 조건에서의 온도의 함수로서 분리막을 통한 CO_2 및 N_2 흡수량 및 이에 상응하는 CO_2/N_2 흡수 선택도를 도시한 도면이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 건조 및 습식 조건에서의 46T 모델의 밀도함수이론(DFT) 계산결과를 도시한 도면이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 슬랩 모델 상에서의 흡수 분자의 가장 안정한 배열(a), 상대 농도 프로파일(b) 및 (a)에 표시된 표면 부위의 확대 이미지(c)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 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.
- [0029] 본 발명에서는 메틸트로피늄 양이온(methyltropinium cation)을 포함하는 메틸트로피늄 아이오다이드(methyltropinium iodide, MTI)와 같은 유기 템플레이트를 이용한 수열합성 방법을 실시함으로써 종래의 ADA 유기 템플레이트에 비해 재현성 높게 DDR 제올라이트 내의 기공구조가 배열된 연속적인 DDR(Decadodecasil 3R) 제올라이트 분리막을 제작할 수 있으며, 이를 이용하여 CO₂/N₂, CO₂/CH₄, CO₂/hydrocarbon 혼합물을 효율적으로 분리할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0031] 본 발명은 DDR 분리막을 제작하는 시드성장 과정에서 MTI를 사용하게 되면, 합성액을 포함한 전구체로의 방향인 면의 방향으로 특정 DDR 제올라이트 결정면이 자라게 되어 면의 방향성을 띠게 된다. 또한, 재현성 높게 소수성을 지닌 DDR 제올라이트 분리막을 제작할 수 있으며, 특히, 특정면이 분리막과 평행하게 형성되어 이 특정면의 수직인 방향으로 기공 구조가 배열되는 면의 방향성을 지닌 DDR 제올라이트 분리막을 제작할 수 있다.
- [0032] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 다공성 기판 상에 DDR 유형의 제올라이트 입자를 증착시켜 시드층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 시드층이 형성된 기판을 메틸트로피늄염을 포함하는 실리카 소스 합성 전구물에 첨가하고 수열합성하여 연속적인 면의 방향성을 지닌 소수성 분리막을 제작하는 단계를 포함하는 DDR (Decadodecasil 3R) 유형 제올라이트 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0033] 제1항에 있어서, 상기 메틸트로피늄염은 메틸트로피늄 아이오다이드(methyltropinium iodide), 메틸트로피늄 플루오라이드(methyltropinium fluoride), 메틸트로피늄 클로라이드(methyltropinium chloride), 메틸트로피늄 브로마이드(methyltropinium bromide) 및 메틸트로피늄 하이드록사이드(methyltropinium hydroxide)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 메틸트로피늄 아이오다이드(methyltropinium iodide)를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 상기 실리카 소스 합성 전구물은 SiO₂: 메틸트로피늄염: NaOH: H₂O = 100: 1~1000: 0~1000: 10~100000의 몰비, 바람직하게는 100: 10~50: 10~60: 2000~8000의 몰비로 구성될 수 있다. 상기의 몰비일 때, 면외방향성을 지니는 연속적인 분리막을 제작할 수 있는 효과가 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계 이후에 (c) 300~900℃에서 1~240시간 동안 소성하여 활성화시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한, (b) 단계는 70~250℃에서 1~960시간 동안 수행될 수 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기판은 알루미늄, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설푼, 폴리이미드, 실리카, 글래스 감마-알루미늄, 멀라이트(mullite), 알루미늄, 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸 및 카본으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 알루미늄, 특히 알파 알루미늄 디스크를 사용하나, 이에 한정되는 것을 아니다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계의 DDR 유형의 제올라이트 입자는 비시드성장법을 이용하여 수득한 DDR 입자를 ADA:EDA:SiO₂:H₂O = 1~100: 10~1000: 100: 100~100000, 바람직하게는 1~10: 10~500: 100: 100~5000, 가장 바람직하게는 9:150:100:4000을 함유한 합성 전구물을 첨가한 다음, 100~200℃에서 1~240시간 동안 수열합성하여 수득할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명은 2차성장을 위한 수열합성하는 과정에 알루미늄 소스가 없어 다량의 실리카로 형성된 소수성의 DDR 분리막을 제작할 수 있으며 이와 같은 면외 방향성을 띤 소수성의 DDR 제올라이트 분리막은 배가스의 온도 및 압력에 영향을 받지 않고 수분이 포함된 피드(feed) 조건에서도 높은 CO₂ 분리 능력을 제공 및 유지할 수 있는 것을 확인하였다.

- [0040] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조되고, 연속적인 면의 방향성(out-of-plane)을 지닌 DDR 유형 제올라이트 분리막에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명은 또 다른 관점에서 상기 DDR 유형 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 방법에 관한 것이다.
- [0043] 본 발명의 면의 방향성을 지닌 소수성의 DDR 제올라이트 분리막의 수분이 없는 50% CO_2 : 50% N_2 에 대한 분리 계수가 30℃, 50℃, 75℃에서 약 13.2, 11.9, 10.4를 나타낸다. 그런데, 수분을 포함한 조건에서는 오히려 14.4, 15.9, 12.7로 모든 온도에서 증가하였다. 특히, 배가스의 온도가 50-75℃인 점을 감안하면, 수분 조건에서도 높은 분리 성능을 보인다는 것을 확인할 수 있다. 배가스의 전체 압력은 대략 1기압정도 되는 데, 이 때 CO_2 의 분압은 대략 10-14% 정도되고, 50% CO_2 : 50% N_2 외에도 15% CO_2 : 85% N_2 의 조건에서도 거의 비슷한 CO_2/N_2 분리 성능을 보이는 효과가 있다.
- [0045] 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.
- [0047] [실시예]
- [0048] 제조예 1: 시드성장을 이용하여 1 마이크로미터 이하의 균일한 크기를 지닌 DDR 제올라이트 입자의 합성
- [0049] 우선 전통적인 비시드성장법을 통해 불규칙적인 형태를 지닌 넓은 크기 분포를 지닌 DDR 제올라이트 입자를 합성하였다. 이렇게 얻은 DDR 제올라이트 입자를 시드로 사용하여 3 μm 의 균일한 크기를 지닌 DDR 제올라이트로 합성하였다.
- [0050] 아다만틸아민(adamantylamine (ADA), 97%, Sigma-Aldrich)을 에틸렌디아민(ethylenediamine (EDA), 98%, Sigma-Aldrich)에 넣은 후 교반기(shaker)를 사용하여 1시간 정도 혼합한 후에, 1시간 정도의 추가의 소니케이션(sonication)을 실시하였다. 이렇게 준비한 용액을 탈이온수에 넣고 실리카 소스로 사용하기 위한 CAB-O-SIL(cabot corporation, M5 grade)를 첨가하였다. 이렇게 준비한 합성 전구물은 95℃ 정도로 가열한 실리콘 오일 베스에 넣고 1시간 정도 휘저었다. 합성 전구물의 조성은 9 ADA: 150 EDA: 100 SiO_2 : 4,000 H_2O 이다. 이렇게 준비한 30g 정도의 합성 전구물에 비시드성장으로 얻은 DDR 입자를 0.1g 정도 추가하였다. 그런 후에, 160℃에서 4일 정도의 수열합성을 한 후에 진공 여과를 통해 합성한 DDR 제올라이트 입자를 합성하였다. 이렇게 얻은 3 μm 크기의 DDR 제올라이트 입자를 추가적으로 시드성장을 실시함으로써 820nm 크기의 DDR 제올라이트 입자를 합성하였다. 구체적으로는 우선 3 μm 크기의 DDR 입자를 300rpm 12시간 볼밀(ball milling)을 통해 그 크기를 줄였다. 이렇게 볼밀을 실시한 DDR 입자 1g 정도를 1L의 탈이온수에 넣어 현탁액(suspension)을 제조하였다. 이와 동시에 ADA, 실리카소스인 AS-30 (LUDOX® AS-30 colloidal silica; 30 wt% suspension in H_2O , Sigma-Aldrich), EDA와 물을 섞은 합성 전구물을 준비하였다. 이 때 물 조성비율은 6:100:50:10,000이다. 이렇게 준비한 20g 정도의 전구체에 10g 정도의 상기에서 준비한 현탁액(suspension)을 첨가하였다. 그 후에 160℃에서 4일간 수열합성을 통해 대략 820nm 정도의 DDR 제올라이트 입자를 합성하였다.
- [0052] 실시예 1: Methyltropinium cation을 이용한 면의 방향성을 지닌 소수성의 DDR 제올라이트 분리막 합성
- [0053] 제조예 1에서 얻은 DDR 제올라이트 입자를 다공성 알과 알루미늄 디스크 위에 증착시켰다. 증착시키기 위해 간단한 딥-코팅(dip-coating)을 이용하는데, 구체적으로는 소성한 DDR 제올라이트 입자 0.05g 정도를 40mL의 에탄올에 넣어 코팅을 위한 분산액(dispersion)을 제조하였다. 이렇게 준비한 코팅 분산액에 알과 알루미늄 디스크 중에 연마한 한 쪽을 30초 정도 접촉시키고 옆으로 미끄러지듯이 접촉을 제거하고 30초 정도 건조시켰다. 이러한 과정을 4번정도 반복하여 분산액에 있는 DDR 제올라이트 입자가 알루미늄 디스크 표면에 붙게 유도하였다. 이렇게 얻은 DDR 제올라이트 시드층이 형성된 알과 알루미늄 디스크를 메틸트로피늄 아이오다이드(methyltropinium iodide, MTI)가 포함된 합성 전구물에 넣고 수열합성을 진행함으로써 연속적인 면의 방향성을

지닌 소수성의 DDR 제올라이트 분리막을 합성한다. 구체적으로 실리카 소스역할을 하는 LUDOX HS-40 (40wt% suspension in H₂O, Sigma-Aldrich)와 메틸트로피늄 아이오다이드(methyltropinium iodide)를 같이 탈이온수에 첨가하였다. 이렇게 준비한 전구물을 교반기를 이용하여 1시간 정도 혼합하였다. 추가로 NaOH를 넣은 후에, 밤새 교반기를 이용하여 잘 섞어주었다. 이렇게 준비한 합성 전구물의 물조성은 100 SiO₂: 25MTI: 30 NaOH: 4000 H₂O이다. 이렇게 준비한 전구물에 시드층이 형성된 알과 알루미나 디스크를 넣은 후에 130℃에서 시간을 바꿔가면서(2, 4, 6, 8, 10 및 15일) 수열합성을 함으로써 연속적인 DDR 제올라이트 분리막을 제작하였다. 합성한 분리막은 550℃에서 12시간 정도의 소성을 통해 열적 활성화(activation)을 진행하였다.

[0054] 결과 생성물인 분리막은 DZ_xd로 언급한다(여기서, D: DDR 시드층; Z: 이차성장을 위해 접목시킨 ZSM-58의 합성, x는 d: 2, 4, 6, 8, 10 및 15시간 동안 시간을 달리하여 이루어진 수열반응을 의미). 비록 ZSM-58 입자 자체가 균일한 시드층을 구성하는 데에 적합하지 않으나, ZSM-58에 관한 합성 방법은 연속적인 Si-DDR 분리막 제조를 위해 Si-DDR 시드층 사이로 성장시켰다.

[0056] 분리막의 특성 분석

[0057] SEM (Scanning electron microscopy) 이미지는 Hitachi S-4300 장치를 이용하여 촬영하였다. 사진을 촬영하기 전에 모든 시료의 표면을 Pt로 스퍼터링시켰다. 추가로, XRD (X-ray diffraction) 패턴들은 CuK_α 방사선(λ = 0.154nm)의 Rigaku Model D/Max-2500V/PC 회절계(일본)를 이용하여 얻었다. 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association, IZA)에서 다운로드 받을 수 있는 결정학 정보자료(crystallographic information file, CIF)는 가공하여 모든 실리카 DDR 제올라이트 시뮬레이션 XRD 패턴을 얻었다. 가공을 위하여, 머큐리 소프트웨어(Cambridge Crystallographic Data Centre; CCDC에서 이용 가능)가 사용되었다. (101)면의 결정학 우선방향성(Crystallographic preferential orientation, CPO) 값은 다음 식을 이용하여 계산되었다:

$$CPO_{(101)/x} = \left[\frac{I_{(101)}}{I_x} \right]_M - \frac{I_{(101)}}{I_x} \bigg|_P \bigg/ \left(\frac{I_{(101)}}{I_x} \right)_P$$

[0059] 상기 식에서 P 와 M은 각각 DDR 분말과 분리막을 나타낸다.

[0060] DDR 분리막의 *h0h*-out-of 면 방향성의 정도를 정량화하기 위해 (플레이스홀더 x로 나타낸) 대조군인 $(2\bar{1}3)$ 및 (104)상과 (101)상의 XRD 강도를 비교하였다. 염료로 포화된 DDR 분리막의 형광공초점 광학현미경(Fluorescence confocal optical microscopy, FCOM) 이미지들은 고체상태 레이저(파장: 555nm)가 구비된 Carl Zeiss LSM 700 초점레이저를 사용해서 얻었다. DDR 분리막은 "삼투형" 모듈(T. Lee et al., *J. Membr. Sci.*, 2013, 436, 79-89)을 사용하여 형광 염료 분자를 침지시켰다.

[0061] 분리막 면(곧, α -Al₂O₃ 디스크 상부)은 1mM의 플루오레세인 소듐 용액(Sigma-Aldrich)과 접촉시킨 반면에, 반대쪽 면(곧, α -Al₂O₃ 디스크 하부)은 탈이온수와 접촉시켰다. ~4일 동안 염색시켰다. 플루오레세인 분자의 크기(~0.9nm)는 결정간 결합보다는 작지만, DDR 제올라이트 기공(~0.4nm)보다는 크기 때문에 결합의 선택적인 염색을 가능하게 한다.

[0063] DDR 분리막의 CO₂/N₂ 분리 성능은 이전 연구에 기재되어 있는 맞춤형 삼투 시스템을 사용하여 측정하였다(E. Kim et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, 14828-14836). Wicke-Kallenbach 모드를 사용하였으며, 공급측(feed side) 및 투과측(permeate side) 모두 총 압력을 ~1atm로 유지시켰다. 건조한 상태에서 공급측의 CO₂ 및 N₂의 부분압은 각각 50.5kPa와 50.5kPa이고(50:50 DRY로 지칭함), 습윤 상태에서의 CO₂, N₂, and H₂O 부분압은 각각 49kPa, 49kPa 및 3kPa이었다(50:50 WET). 또한, 15.2kPa CO₂와 85.9kPa N₂(15:85 DRY로 지칭함) 및 14.7kPa CO₂, 83.3kPa N₂ 및 3kPa H₂O(15:85 WET로 지칭함)로 구성된 시뮬레이션한 배가스 혼합물이 피드(feed)로 사용되었다. 요약하면, ~100mL·min⁻¹의 총 유동물로 공급혼합물을 제공하였고, ~100 mL·min⁻¹의 헬륨 유동물은 스위핑(sweeping)을 위해 사용되었다. 온라인 분석을 위하여 투과면 상의 투과종(permeating species)을

충전탑(6ftX1/8" Propak T)과 열전도율 감지기(thermal conductivity detector, TCD)가 구비된 가스 크로마토그래프(gas chromatogrph, YL 6100 GC, YOUNG LIN, 한국)로 온라인 분석을 실시하였다. 신뢰성 있는 분석을 위해 CH_4 를 투과액에 첨가하여 내부 표준으로 사용하였다.

[0064] 방향성 및 소수성을 가진 DDR 분리막

[0065] 종래의 다이아몬드 유사 Si-DDR 입자와 유사한 다이아몬드 유사 입자의 종자성장을 도 1a에 나타내었다(E. Kim et al., *Chem. Commun.*, 2013, 49, 7418-7420; J. Gascon et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 115, 585-593). 이러한 결과물에서 주목할 만한 점은 $\sim 820 \pm 150 \text{nm}$ 의 크기를 지닌 높은 단분산도를 지닌다는 것이다(도 8). 도 8은 도 1(a)에 도시된 입자의 크기 분포를 도시한 도면이다. 입자 크기는 다이아몬드와 같은 기저면에서 가장 긴 방향을 따라 측정하였으며, 평균 크기 및 표준 편차가 제공된다.

[0066] 도 1(a) 및 도 1(b)는 시드 성장에 의해 얻어진 입자 및 (a)에 나타낸 입자로 구성된 시드층의 SEM 이미지이다. 또한 도 1(c) 및 도 1(d)는 EDX 결과와 함께 (b)에 도시된 시드층으로부터 내부 성장된 막(막 DZ_10d)의 평면도 및 단면 SEM 이미지이다. 도 1(e)는 Si-DDR 제올라이트의 모의 XRD 패턴과 함께 각각 (a) - (c)에 나타낸 입자, 시드 층 및 멤브레인 DZ_10d의 XRD 패턴을 나타내며, 별표(*)는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크의 피크를 나타낸다. 도 1(f)는 (101) 평면과 (104) (채워진) 평면 및 (열린) 평면의 비교에 기초한 막 DZ_xd($x = 2, 4, 6, 8, 10$ 및 15)의 CPO 값을 나타낸다. Bravais, Friedel, Donnay 및 Harker (BFDH) 방법을 사용하여 생성된 DDR 입자의 결정 형태가 삼도로 도시되어 있다.

[0067] 이 서브 마이크론 크기는 균일한 층을 구성하는 데에 적합한데, 이와 같은 층은 2차 성장을 위해 필수적인 요소이다(E. Kim et al., J. Choi, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 7418-7420). 이러한 다이아몬드 유사 입자들은 다공성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 표면에 증착된다. 이 입자들은 모여서 다층을 형성하는데(도 1b의 파란 화살표), 일정한 빈 공간이 공존한다(도 1b의 빨간 화살표). 10일 동안 성장시킨 후속 시드 성장은 연속사진(도 1c)에 나타내었으며, 그 두께는 $\sim 7 \mu\text{m}$ 이다(도 1d). 상기 다층과 빈 공간은 분리막 DZ_10d에서 각각 더 작거나(도 1c의 파란 화살표) 더 큰(도 1c의 빨간 화살표) 그레인과 연관될 수 있다. 보다 짧은 기간의 2차 성장 기간(2, 4, 6, 8일) 동안 성장된 막을 도 9에 나타내었다. 도 9(a)는 DZ_2d, 도 9(b)는 DZ_4d, 도 9(c)는 DZ_6d 및 도 9(d)는 DZ_8d의 단면 SEM 이미지이다. 모든 눈금 막대는 $2 \mu\text{m}$ 를 나타낸다. 2차 성장 기간이 길어짐에 따라, 불연속적인 막(분리막 DZ_2d)은 중기(분리막 DZ_4d)를 거쳐 점점 성장하여 연속적인 막으로 점차 전환되었다(분리막 DZ_6d 및 _8d).

[0068] 도 10(a1)- 도 10(a2)은 분리막 DZ_4d, 도 10(b1)-도 10(b2)은 분리막 DZ_6d, 도 10(c1)-도 10(c2)는 분리막 DZ_8d 및 도 10(d1)-도 10(d2)는 분리막 DZ_10d의 단면 SEM 이미지(상단) 및 EDX 결과(하단)를 도시한 도면이다.

[0069] 도 1d 삽도 및 도 10에 나타낸 바와 같이, 모든 막이 Si가 우월한(Si-dominant) 성향을 가졌으며 막과 디스크 사이의 계면 부근에서 제로 Si 로딩(zero Si loading)까지 급격히 감소하였다. 화학적 조성의 경향은 고 규산질 제올라이트 막의 전형적인 모습을 보여주었으며(J. Choi et al., *Science*, 2009, 325, 590-593), 친수성이 감소하는 경향을 나타내었다.

[0070] 도 1e의 XRD 분석으로부터 도 1a의 다이아몬드 유사 입자가 모두 실리카조성을 가진 순수한 DDR 상을 가진다는 것이 증명된다. 도 1b의 Si-DDR 시드층은 일정한 정도의 $h0h$ -면외($h0h$ -out-of-plane) 방향성을 달성하였지만, 결합된 다층이 관찰되기 때문에, 예상하기가 쉽지 않다. 본 발명에서 합성된 모든 분리막은 주로 DDR 상을 포함한다(도 11). 도 11은 분리막 DZ_xd($x = 2, 4, 6, 8, 10$ 및 15)의 XRD 패턴을 도시한 도면이다. 또한, Si-DDR 입자의 XRD 패턴을 기준으로 추가하고 별표(*)는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크의 XRD 피크를 나타낸다. 그 중에서 분리막 DZ_10d는 2차 성장(도 1e 및 도 11) 이후의 면외(out of plane) 방향성에서 우선적 성장으로 인해 명백한 $h0h$ -면외($h0h$ -out-of-plane) 방향성을 보여준다. 2차 성장 동안 면외 방향으로 우선적으로 성장한 것을 고려할 때(A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 2497-2504), 결정 형태(도 1f 삽도)로부터 예측 가능한

(101) 또는 $(10\bar{2})$ 면에 수직 방향으로 육각형 프리즘 형상의 ZSM-58에서 관찰된 가장 빠른 결정 성장이 특정 면외 방향성을 구현하는 데 성공하였다.

[0071] 시드층에서 $h0h$ -방향성이 (101)면 쪽으로 선택 성장을 촉진하여 $h0h$ -방향성을 가진 Si-DDR 막을 생성할 것이라고 예측하였으나, 이와 반대로, 2차 성장동안 ADA의 사용은 높은 $h0h$ -방향성을 가진 Si-DDR 층조차도 무작위

방향성을 가진 DDR 막을 생성하였다(E. Kim et al., *Chem. Commun.*, 2013, 49, 7418-7420). *h0h*-방향성을 가진 Si-DDR 막은 *a*- 또는 *b*-축을 따라 8-MR 채널에 대해 막을 가로 질러 ~1.2의 굴곡도를 갖는 막을 통해 높은 플럭

스를 확보하는 데에 적합하다. 면외 방향성의 정도를 정량화하기 위해, (104) 또는 $(2\bar{1}3)$

[0072] 면에 대한 (101)면의 XRD 강도 비율에 대한 DZ 막의 결정학적 우월한 방향성(crystallographic preferential orientation, CPO)이 측정되었다(도 1f). 2차 성장 시간이 증가함에 따라, *h0h*-면외 방향성의 정도 역시 증가했다. 화학적 조성과 면외 방향성을 조합할 때, MTI는 효과적인 SDA로 사용되어 결과적으로 *h0h* 방향성을 가진 규산질 DDR 막을 제조할 수 있다.

[0074] DDR 분리막의 CO₂/N₂ 분리 성능(CO₂/N₂ separation performance)

[0075] 2차 성장 시간이 증가함에 따라, 해당 CO₂/N₂ SFs는 건조 및 습한 조건에서 감소하지 않고 증가한다(도 12 및 도 2a-2b) CO₂/N₂ SF 내의 모든 분리막은 온도가 증가하는 건조한 조건에서 단순 감소를 보였고 이는 수축 기반 분리 프로토콜을 통해 허용될 수 있다.

[0076] 도 2(a)-(b) 및 (e)-(f)는 건조 조건((a) 50:50 DRY 및 (d) 15:85 DRY) 및 다습한 조건((b) 50:50 WET 및 (d) 15:85 WET) 하에서의 온도의 함수로서 막 DZ_{10d}를 통한 CO₂ 및 N₂ 및 대응하는 CO₂/N₂ SF의 투과도 그래프이다. 도 2(c)는 건조 조건(50:50 DRY) 하에서 30℃에서 막 DZ_{xd} (x = 2, 4, 6, 8, 10 및 15)를 통한 CO₂ 투과도 및 CO₂/N₂ SF를 도시한 것이고, 도 2(d)는 도 2(b)에서 확인된 막 DZ₁₀의 최대 CO₂/N₂ SF가 관찰된 50℃에서 측정된 시간에 따른 분리 능력을 도시하였고 또한, CO₂/N₂ SF의 투과율 ~10에 가까운 CO₂/N₂ SF를 얻기 위한 최고 온도를 도시한 것이다. 모든 그래프에서 파란색 점선은 노출된 α-Al₂O₃ 디스크를 통한 CO₂/N₂ SF를 나타내고 빨간색 점선은 흡착 및 확산 선택성의 곱으로부터 근사화 된 ~ 10의 CO₂/N₂ SF를 나타낸다.

[0077] 또한, 도 12는 건조(50:50 DRY) 및 습윤(50:50 WET) 조건에서 온도의 함수로서 분리막 DZ_{4d}(도 12(a1)-(a2)), DZ_{6d}(도 12(b1)-(b2)) 및 DZ_{8d}(도 12(c1)-(c2))를 통한 CO₂ 및 N₂ 및 이에 상응하는 CO₂/N₂ SF의 투과율(최대 온도: 200℃)을 도시한 도면이다. 베어(bare) α-Al₂O₃ 디스크를 통한 CO₂/N₂ SF(파란색 점선)와 도 12(c1)-도 12(c2)에서의 CO₂/N₂ SF인 10(빨간색 파선)과 비교하였다.

[0078] 그 중에는, *h0h*-면외 방향성을 가진 가장 높은 수준을 갖는 분리막 DZ_{10d}(도 1f)는 건조한 조건 및 30℃에서 최고 CO₂/N₂ SF인 ~13.2±1.8의 CO₂/N₂ 분리 성능을 보였다(도 2a). 최고 CO₂/N₂ SFs는 15일까지 2차 성장 시간의 함수로 나타내어 비교하였다(도 2c). Knudsen 확산에 의해 결정된 α-Al₂O₃ 디스크만의 CO₂/N₂ SF가 ~0.8인것을 고려하면, 분리막 DZ_{10d}를 통한 고유 CO₂/N₂ SF는 ~16.4 만큼 높을 것이며, 이는 분자 자극을 통해 추정되는 300K에서 ~20의 이상적인 투과선택성보다 약간 작다(R. Krishna et al., *J. Membr. Sci.*, 2010, 360, 323-333). 이 결과는 DDR 분리막의 CO₂/N₂ 분리 성능을 증가시키기 위한 공간이 아직도 있다는 것을 보여준다.

[0079] 분리막 DZ₁₀는 또한 습한 조건에서도 우수한 CO₂/N₂ 분리 성능을 보여주었다(도 2b). 건조한 조건에서 온도의 함수로 CO₂/N₂ SF의 단순 감소를 나타낸 것과는 다르게 분리막 DZ_{10d}는 50℃에서 ~15.9 ± 1.1의 최고 CO₂/N₂ SF를 나타내었다. 더 중요한 것은, 분리막 DZ_{10d}가 30℃에서 100℃의 온도범위에서 10보다 높은 CO₂/N₂ SFs를 나타낸다. 습한 조건에서 분리막 DZ_{10d}를 통한 30-75℃에서 CO₂ 투과(분리막을 기점으로 생기는 압력 차이로 나눠서 표준화한 몰랄 플럭스)가 건조한 조건에서보다 작았으며, 이 차이는 CO₂ 투과가 흡착된 H₂O로 인해 방해받기 때문이다. 다른 한편으로는, 약간 더 큰 N₂ 분자의 투과가 습한 조건에서 더 크게 감소하기 때문에, 건조한 조건에서 30, 50 및 75℃에서 13.2, 11.9 및 10.4의 CO₂/N₂ SF; CO₂/N₂ SFs가 습한 조건에서는 14.4, 15.9 및 12.7로 각각 증가하였다. 특히, 분리막 DZ_{10d}의 CO₂/N₂ 분리 성능은 온도에 상당히 둔감하여(도 2b) 30℃에서 125℃까지의 넓은 범위의 온도에서 실용적인 용도로 사용될 수 있다. 또한, 습한 조건에서 분리막 DZ_{10d}의 투과 실험이 장기간 적용가능성을 뒷받침해 준다(도 2d). 50% CO₂/50% N₂ 조성에 추가하여(H. Kalipcilar et al.,

Chem. Mater., 2002, 14, 3458-3464; K. Kusakabe et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 649-655; 제올라이트 분리막 평가에 흔히 적용됨), 분리막 DZ_10d의 분리 성능을 평가하기 위해 시물레이션 배가스(15% CO₂/85% N₂; T.M. McDonald et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 7056-7065; M. Mavroudi et al., *Fuel*, 2003, 82, 2153-2159: 85 DRY 및 15:85 WET)를 사용하였다. 건조 및 습한 조건에서 CO₂/N₂ 분리 성능 결과(각각 도 2e-f)는 Si-DDR 제올라이트에서 CO₂ and N₂의 거의 선형 흡착 거동으로부터 예상된 것과 같이 도 2a 및 도 2b에서 각각 나타낸 것과 거의 동일하였다(E. Kim et al., *Chem. Eng. J.*, 2016, 306, 876-888). 이것은 다양한 피드 압력에 대한 몰랄 플럭스의 분리막 DZ_10d의 선형 반응을 의미한다. 이와 같은 온도 및 압력에 무관한 CO₂/N₂ 분리 성능은 분리막 DZ_10d가 탄소 포집에 매우 효율적이라는 것을 반증한다. 또한, 선형 반응은 모든 레벨의 단계 절단에서 유사한 투과 성능을 유지하는 데에 도움이 될 것이다. 또한, 도 12(a2)-(c2)는 습한 조건에서 분리막 DZ_6d 및 DZ_8d에 대하여 CO₂/N₂ SF가 증가하는 추세를 보여주고 있으나, 많은 수의 결함을 가진 분리막 DZ_4에서는 CO₂/N₂ SF의 향상을 보이지 않았다.

[0081] DDR 분리막 결함의 특징

[0082] 비교적 우수한 분리막 DZ_10d의 CO₂/N₂ 분리 성능을 인식하면서 어떻게 높은 분리 성능을 발생하는지를 보기 위하여 결함이 있는 구조를 분석하였다. 특히, 우리는 FCOM 특성을 사용하여 분리막 두께를 따라 결함이 있는 구조를 시각화하였다(G. Bonilla et al., *J. Membr. Sci.*, 2001, 182, 103-109). 도 3은 분리막 DZ_4d(불량한 분리 성능 때문에 참고자료로 채택; 도 12) 및 DDR 시드층의 SEM 이미지에 따른 DZ_10d의 FCOM 및 SEM 평면도 및 횡단면도이다. 도 3(a1)~도 3(b1) 및 도 3(a2)~도 3(b2)는 각각 분리막 DZ_4d 및 DZ_10d의 표면 부근의 SEM 이미지(단면도) 및 FCOM 이미지이며, 도 3(a3)~도 3(b3)는 보다 낮은 배율의 도 1(b)에 도시된 DDR 시드층의 SEM 이미지이다. 멤브레인 DZ_4d 및 DZ_10d 각각의 단면 SEM 이미지와 FCOM 이미지를 각각 도 3(a4)~도 3(b4) 및 도 3(a5)~도 3(b5)에 도시하였다. 여기서 청색과 적색 점선으로 각각 멤브레인 표면과 계면을 나타내었으며, 노란색 파선은 공동이 존재하는 위치 아래에서 표시하였다. 도 3(a4)와 도 3(b4)에서 관찰된 공동은 빨간색 원으로 표시하였다. 노란색과 빨간색 화살표는 크랙(경계까지 아래로 전파)과 공동(주로 노란색 점선 아래에 있음)을 가리킨다.

[0083] 평면도 및 횡단면도 이미지 모두 분리막 DZ_4d에 존재하는 염색 분자에 의해 쉽게 접근할 수 있는 우월한 결함을 나타내는 밝은 점의 존재를 보여준다(도 8(a2), 도 13 및 도 14).

[0084] 도 13은 분리막 DZ_4d(1번째 열), DZ_6d(2번째 열), DZ_8d(3번째 열) 및 DZ_10d(4번째 열)에서 얻은 단면 FCOM 이미지를 도시한 도면이고, 도 14는 도 13과 비교하여, 더 높은 배율에서 분리막 DZ_4d(왼쪽)와 DZ_10d(오른쪽)의 단면 및 평면 FCOM 이미지이고, 평면 FCOM 이미지(2 ~4번째 행)의 경우 FCOM 이미지를 얻은 위치가 해당 단면 FCOM 이미지(1번째 행)에 지정된다.

[0085] 시드층의 SEM 이미지와 비교하면, 도 3(a2)의 밝은 점은 시드층에서 서로 번갈아 가면서 불충분하게 성장하여 드문드문 증착된 부분으로부터 생긴 빈 공간과 연관될 수 있다(도 1b의 빨간 화살표). 한편, 분리막 DZ_10d에서 밝은 점은 계면 부근에서 주로 발견되며(도 3(b2), 도 3(b5), 도 13 및 도 14), 이는 더 두꺼운 분리막이 빈 공간이 형성된 부분 위에 덜 결함이 있는 구조를 보호하는 데에 유리하다는 것을 보여준다(도 3(b5) 노란 선). 빈 공간과는 구별되는(도 15) 크랙 네트워크의 발생은 불가피하여 이론적으로 예측된 분리 성능에 도달하기 위해 최소화할 필요가 있다. 도 15의 분리막 DZ_10d의 횡단면 FCOM 이미지(상단)는 다른 슬라이스와 함께 평면 FCOM 이미지(하단)의 중간 반투명 흰색 선을 따라 도시하였다. 분리막 DZ_10d(하단)의 평면 FCOM 이미지는 단면 FCOM 이미지(상단)에서 반투명 노란색 라인에 의해 지정된 위치에서 얻어졌다. 단면 FCOM 이미지의 노란색 점선은 크랙(왼쪽)과 공동(오른쪽)을 나타내며 단면 FCOM 이미지의 결함 특징과 관련 있다(상단). 계면으로 전파되지 않는 공동(도 3(a5)-(b5))이 분리 성능에 악영향을 끼치지 않으므로, 분리막 DZ_10d에 크랙 네트워크의 낮은 밀도(도 3(a2)-(b2), 도 3(a5)-(b5) 및 도 16)는 우수한 CO₂/N₂ 분리 성능을 설명한다. 공동 상의 막 두께 및 분리막 DZ_6d 및 _8d의 공동의 개수는 분리막 DZ_4d와 DZ_10d의 값 사이에 있다(도 13). 2차 성장 시간이 4일에서 10일로 증가함에 따라, 우선 면외 방향성이 강해지고(도 1f), 낮아진 크랙의 정도를 반영하듯이 부수적으로 2차 성장 이후 시드 분자 사이에서 번갈아 성장하는 정도가 증가되었다(도 16, 노란 화살표). 따라서, CO₂/N₂ SFs 결과 합성 시간에 따라서 단순 증가하였다(도 2c). 공동은 또한 SEM 이미지 횡단면도에서도 발견되지만, FCOM 이미지에 비하면 상당히 크기가 작으며, 이는 FCOM의 제한된 공간 해상도를 나타낸다. 그럼에도 불구하고, FCOM

특성은 분리막 DZ_10d에서의 결함(여기서는 크랙)을 최소화하는 것이 방향성을 가진 규산질 DDR 분리막의 고유 특성을 구현하여 높은 CO₂/N₂ 분리 성능을 확보하는 데 중요하다는 것을 제시한다.

[0087] DDR 분리막을 통한 분자 이동

[0088] 49kPa, 49kPa 및 3kPa(50:50 WET 피드 조건과 동등함)의 부분 압력에서 DDR 제올라이트 케이지(cage, 직경 ~0.8 nm, R. Krishna, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 39-59; S.E. Jee et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 7896-7904)당 흡착된 CO₂, N₂, 및 H₂O의 개수는 0.9, 0.07, 1.0으로 측정되었다. 각각의 케이지가 10개 초과 CO₂ 분자를 포함할 수 있는 가정하면, 모든 흡착된 분자들은 부분적으로 케이지를 차지할 수 있어서 CO₂와 H₂O 분자들의 상호작용은 두드러지지 않을 것이다. 특히, DDR 분리막을 가로질러 생기는 부분압 및 그에 따른 흡착된 CO₂ 분자의 양이 줄어든다는 걸 고려하면, 분리막 표면 근처에서 보다 빠르게 투과하는 CO₂의 확산 및/또는 흡착이 피드에서 H₂O의 존재량에서 전체 투과율을 결정하는 데 중요할 것이다. 확실히, DDR 제올라이트 모델(도 6)에서 GCMC 결과는 CO₂와 H₂O 사이의 상호작용 정도가 케이지 내부에서 서로 만날 가능성이 분명히 낮기 때문에 무시해도 될 정도이다(도 17). 도 6(a)는 DDR 제올라이트의 2×4×1 수퍼 셀의 주기적인 결정 모델을 도시한 것으로, 회색 구체로 표시된 OH 그룹은 실라 놀 네스트 결함(silanol nest defects)을 나타낸다. 도 6(b)는 DDR 제올라이트의 (101) 평면에 수직인 z-축을 갖는 슬랩 모델을 도시한 것이고, 정면 및 측면도의 방향이 상단면을 기준으로 표시된다. 도 6에서 아래 두 개의 도면은 각 모델의 전면(왼쪽)과 측면(오른쪽)을 나타낸다.

[0089] FCOM 특성에 의하여 뒷받침된 것과 같이, 분리막 DZ_10d에서 충분히 번갈아 성장하고(도 3) H₂O의 존재 하에 CO₂와 N₂에 영향을 주는 표면 저항(또는 장벽)의 존재를 추측할 수 있다. CO₂의 흡착은 밀도함수이론(DFT) 계산을 근거로 한 열역학의 관점에서 제올라이트 표면 상의 H₂O 분자에 의해 덜 선호되었다(도 4). 특히, N₂와 CO₂가 DDR 케이지의 기공 윈도우(pore window)(또는 마우스(mouth)) 및 표면 근처에 각각 위치하고 그리고, 물이 있을 때와 없을 때 반대로 위치하는 48T 모델에서 모든 4가지 경우를 조사하였다. 건조한 상황에서 -1.224kcal·mol⁻¹에 의해서 기공 윈도우의 CO₂ 배열이 N₂ 배열보다 더 안정하였다(도 4a-b). 같은 배열에서 H₂O 분자는 -1.224에서 -2.221kcal·mol⁻¹까지 에너지 안정화가 증가하였다. 이 결과는 표면 위의 H₂O와의 상호작용을 통해, CO₂와 N₂가 각각 기공 윈도우에 가까워지고 약간 멀어진다는 것을 증명한다(도 4c-d). 또한 H₂O 분자가 기공 윈도우에 약간 더 가까울수록 이 안정 효과가 더 확연하였다(도 18). 더욱이, 슬랩 모델(slab model, 도 6(b))의 GCMC 결과로 H₂O 분자가 DDR 제올라이트 표면에 충분히 존재한다는 것을 알 수 있다(도 19). 그러므로, 표면 위의 H₂O와 CO₂/N₂ 혼합물간의 상호작용은 DDR 제올라이트 기공 마우스로 들어가는 것과 관련된 표면 저항을 결정하는데 중요하다. DFT(도 4)와 GCMC(도 19) 결과는 N₂의 이동이 분리막 표면 상에 흡착된 H₂O에 의해서 더 방해되고, 따라서 규산 DDR 분리막을 통한 CO₂/N₂ SF가 습한 조건에서 증가할 수 있다는 것을 나타낸다. 제올라이트 분말 내부로 흡착되는 손님 분자(guest molecules)의 흡착에 대한 증거로서(J.C. Saint Remi et al., *Nat. Mater.*, 2016, 15, 401-406; L. Zhang et al., *Chem. Commun.*, 2009, 6424-6426)는 이미 보고가 되었지만, 이러한 분리막을 통한 투과 과정에서의 표면저항은 본 발명에서 분리막의 분리 성능(여기서는 CO₂에 유리)을 증가시키는 효과가 있음을 알 수 있다.

[0091] 분리 성능과 분리막 특성 간의 연관성

[0092] 결함이 있는 구조에 따라 DDR 분리막의 분리 성능을 그 조성 및 구조적 특성과 관련 지을 수 있다. 모든 DDR 분리막의 CPO 값과 물방울의 접촉각에 대한 최대 CO₂/N₂ SFs(50:50 DRY 및 50:50 WET)로 그래프를 도시하였다(도 5a). 매우 낮은 ~1.0의 CO₂/N₂ SF를 나타낸 분리막 DZ_4d를 제외하고는(도 2c 및 도 12(a1)-(a2)) 두 값에 대한 선형 연관성은 다른 분리막에서도 유지되었다(분리막 DZ_6d, _8d, 및 _10d). 이는 DDR 분리막의 소수성 및 우선 면외방향성의 증가 모두 H₂O의 존재하에 높은 CO₂/N₂ 분리 성능을 달성하는 것에 다가간 것을 의미한다. 물

방울 접촉각이 ~ 60 to 70° 인 공지의 제올라이트 이미다졸 골격체-8(ZIF-8)의 소수성과 비교하면, 분리막 DZ_10d는 $\sim 87^\circ$ 의 접촉각을 가지고 있으며(도 5a), 매우 소수성을 갖고 있다고 할 수 있다.

[0094] DDR 분리막의 CO_2/N_2 분리 성능에 대한 평가

[0095] 분리막 DZ가 친수성 제올라이트 분리막의 CO_2/N_2 분리 성능이 상당히 불량한 습도의 온도 범위 내에서, 높은 CO_2/N_2 SF를 제공할 수 있다(X.H. Gu, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 937-944). 예를 들어, 친수성 포자사이트(faujasite, FAU) 제올라이트(NaX, Si/Al 비율 ~ 1 -1.5)는 건조한 조건에서 이산화탄소를 잘 흡수하지만, 소량의 물은 이산화탄소 흡수력을 저해시킨다(Y. Wang et al., *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54, 2839-2844; Y. Wang et al., *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 3189-3195). 그러므로 FAU 제올라이트 분리막은 오직 건조한 조건 하에서만 제대로 된 이산화탄소 분리 과정에 적합하고(K. Kusakabe, T. Kuroda, S. Morooka, *J. Membr. Sci.*, 1998, 148, 13-23) 연소 반응 이후의 탄소 흡수에는 적합하지 않다. 실제로, NaY 제올라이트(FAU 타입, 규소/알루미늄 비율 ~ 1.5 -3)은 NaX에 비하여 낮은 친수성을 지님에도 불구하고, 건조한 조건하에서 이산화탄소 분리를 위한 분리막 구성을 위하여 사용되었다(K. Kusakabe et al., *AIChE J.*, 1999, 45, 1220-1226). 그러나 다습한 조건에서는 분리 능력이 현저히 감소되는 것을 알 수 있다(X.H. Gu et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 937-944).

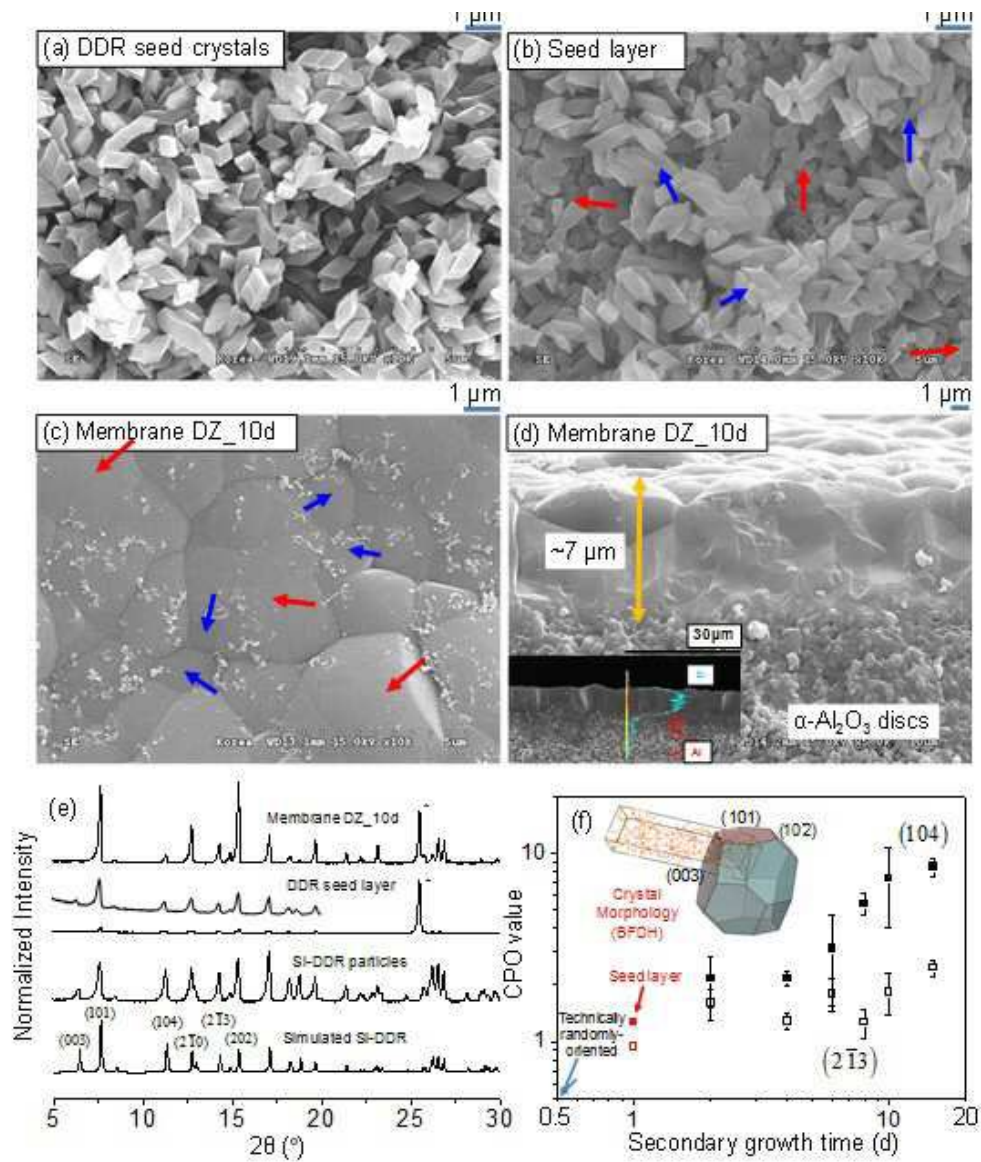
[0096] FAU 제올라이트 이외에도, DDR 제올라이트보다 약간 큰 $0.37 \times 0.42 \text{ nm}^2$ 의 기공 채널(pore channel) 크기를 가진 8-MR 실리카 일체의 카바자이트(all-silica chabazite, CHA) 제올라이트는 CO_2/N_2 분리에 우수한 성능을 보여준다(H. Kalipcilar et al., *Chem. Mater.*, 2002, 14, 3458-3464). 고 규산질(highly siliceous) CHA 분리막은 건조한 조건에서는 양호한 수준의 CO_2/N_2 SFs(~ 10)을 보여주지만, 6bar의 총 피드 압력과 다습한 조건에서는 CO_2/N_2 SFs(~ 18)의 증가량을 보였으며, 이는 분리막 DZ_10d가 보여주는 것과 비슷한 경향을 보였다(11.9 ± 0.6 under 50:50 DRY vs. 15.9 ± 1.1 under 50:50 WET) (도. 2a-b)(N. Kosinov et al., *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 13083-13092). 그럼에도 불구하고, CHA 분리막은 $\sim 20^\circ\text{C}$ 의 다습한 조건에서 가장 높은 CO_2/N_2 SF이 보고되고, 온도가 증가함에 따라 CO_2/N_2 SFs가 계속 감소된다는 것을 관찰되었다; DZ_10d 분리막은 ~ 50 - 75°C 의 바람직한 온도 범위에서 12.7-18.2의 CO_2/N_2 SFs 값을 나타낸 것을 참고할 수 있다(도 2b 및 2f)(T.C. Merkel et al., *J. Membr. Sci.*, 2010, 359, 126-139). 이러한 바람직하지 못한 온도에 따른 단조 감소 경향은 화학적 기상 증착법으로 후처리된 다른 CHA 분리막에서도 보고된 바 있다(E. Kim et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, 14828-14836). 그럼에도 불구하고, CHA 분리막의 소수적 특징은 다습한 조건 하에서 높은 CO_2/N_2 SF를 유지하는 데에 효과적임이 입증되었다. 반면에 SAPO-34 제올라이트는 동일한 CHA 구조를 지녔지만, ~ 50 - 75°C 에서의 수증기에 의해 악영향을 받는 것 같으나, $\sim 100^\circ\text{C}$ 의 건조 및 다습한 조건에서의 CO_2/N_2 SF만이 보고되어 이를 비교하였다(S.G. Li et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 4399-4404).

[0097] 도 5b에서 (배가스 스트림과 직접 연관된) 건조 및 다습한 조건에서 DZ_10d 분리막, 상기 언급된 NaY 및 후처리된 CHA 제올라이트 분리막의 분리성능 그리고 고분자 분리막의 분리성능을 함께 비교하였다. 분리막 DZ_10d는 50°C 및 100°C 의 다습한 조건에서 상당히 큰 CO_2/N_2 SF를 보여주었다. 온도에 크게 영향 받지 않는 점에서 미루어볼 때, DZ_10d 분리막의 분리성능은 그 자체의 소수성에서 기인하며 (도 4에 나타낸 표면 저항에 관련하여) 연소 후 탄소 포집에 적합하다고 할 수 있다. 분리막 DZ_10d의 CO_2/N_2 분리성능은 Robeson의 상한선(Robeson's upper bound) 보다 여전히 낮은 경향을 보인다. 그러나 본 발명에 의한 CO_2/N_2 선택도는 $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ 혼합물을 대상으로 실시되어, CO_2 와 N_2 의 단일 가스 투과율을 측정하지는 않았기에 상당한 경쟁력을 갖추고 있다. 다습한 조건 내에서 높은 CO_2/N_2 SF를 확보하는데 기반한 모든 에너지 절약은 공정 시뮬레이션에 의해 추가로 평가되어야 하지만(T.C. Merkel et al., *J. Membr. Sci.*, 2010, 359, 126-139; H.B. Zhai et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 3006-3014), 건조한 공급의 보장을 위해 피드에서 H_2O 를 완전히 제거해야 하므로, 이로 인한 추가비용 발생을 감안할 때 바람직하지 않다(M.T. Snider et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, 192, 3-7). 상기의 이유로 평가할 때, *h0h*-방향성을 가진 소수성 DDR 제올라이트 분리막 제조방식이 바람직하다는 결론이 도출된다.

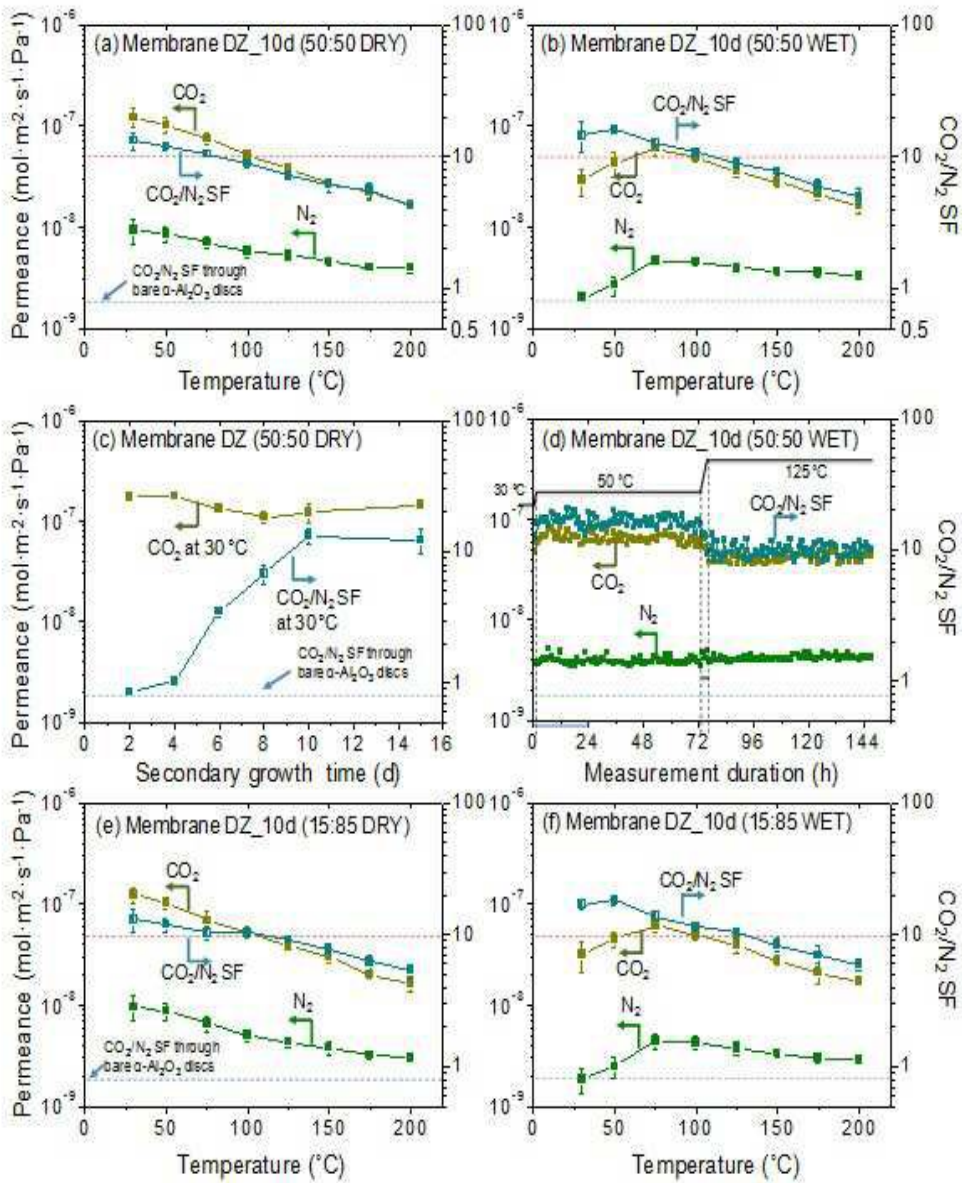
- [0098] 저비용 및 고가공성이라는 두 가지 이점을 가지는 고분자막과 궁극적으로 경쟁하기 위해서는, DZ_10d의 몰랄 플럭스의 실용화 가능성을 위하여 적어도 현재 수준의 10배 이상으로의 증가가 요구된다(T.C. Merkel et al., *J. Membr. Sci.*, 2010, 359, 126-139; H.B. Zhai et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 3006-3014). CO₂/N₂ SF가 분리막 DZ_4d의 ~1.0에서 DZ_10D의 ~13.2으로 증가했으나(도 2c), 상응하는 CO₂ 투과도는 그다지 감소하지 않았다. 이 결과는 베어 지지체(bare supports)를 통한 수송저항(transport resistance)이 겉보기 투과도를 속도를 현저히 제한한다는 것을 나타내며, 따라서 높은 플럭스 비대칭 지지체의 사용은 낮은 플럭스 문제를 해결하는 데에 효과적이다(J. Hedlund et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2002, 52, 179-189; K.V. Agrawal et al., *Adv. Mater.*, 2015, 27, 3243-3249).
- [0100] 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

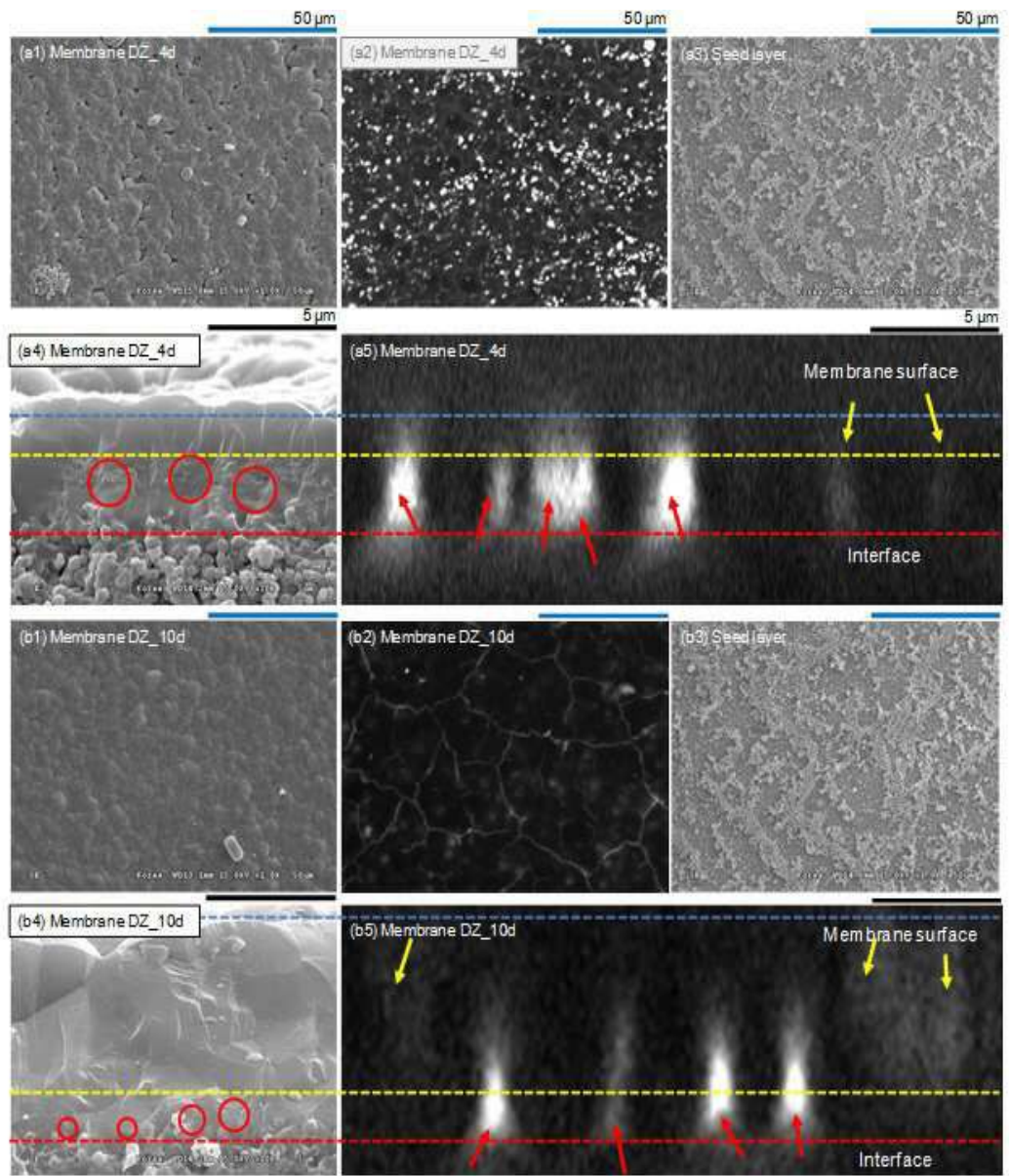
도면1



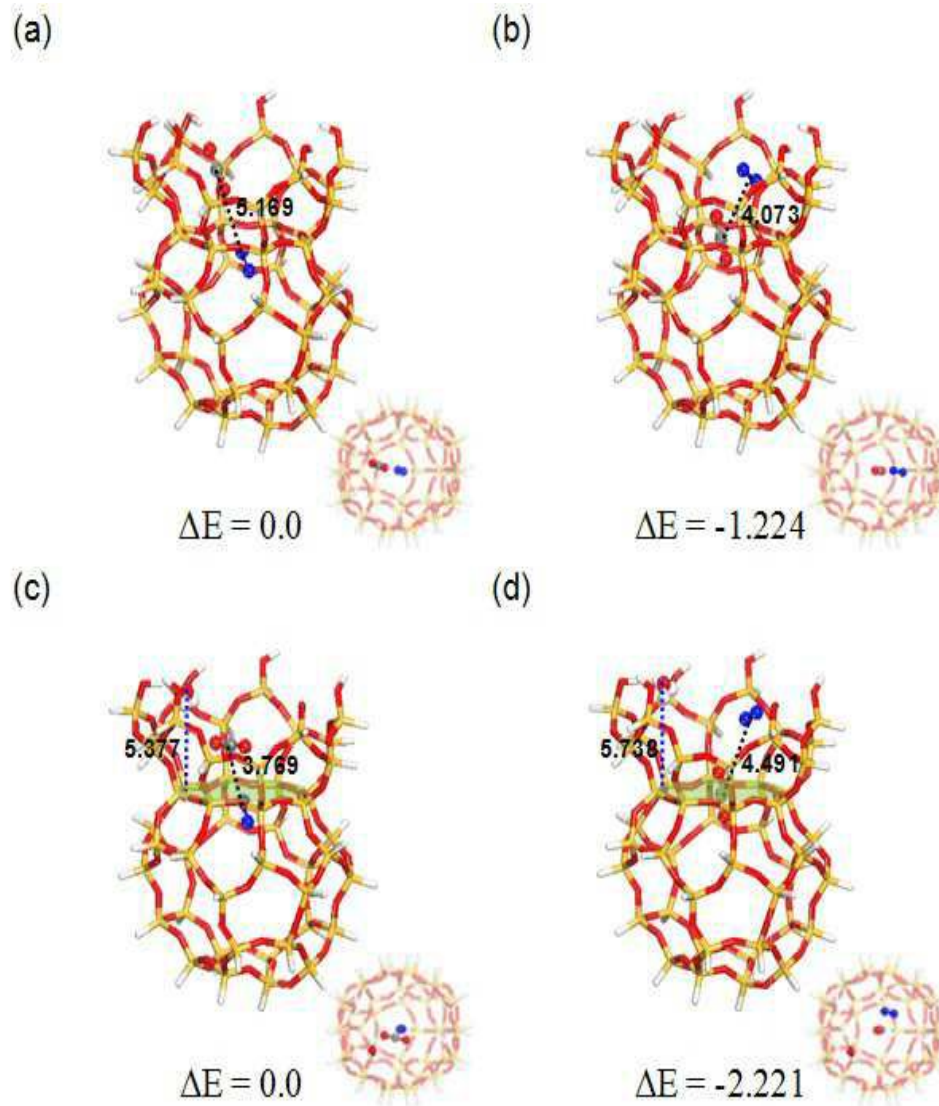
도면2



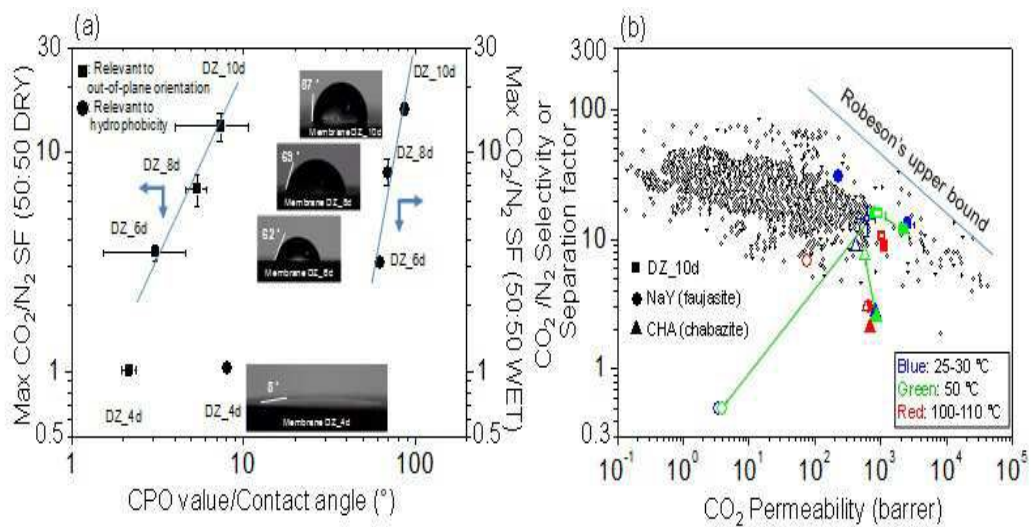
도면3



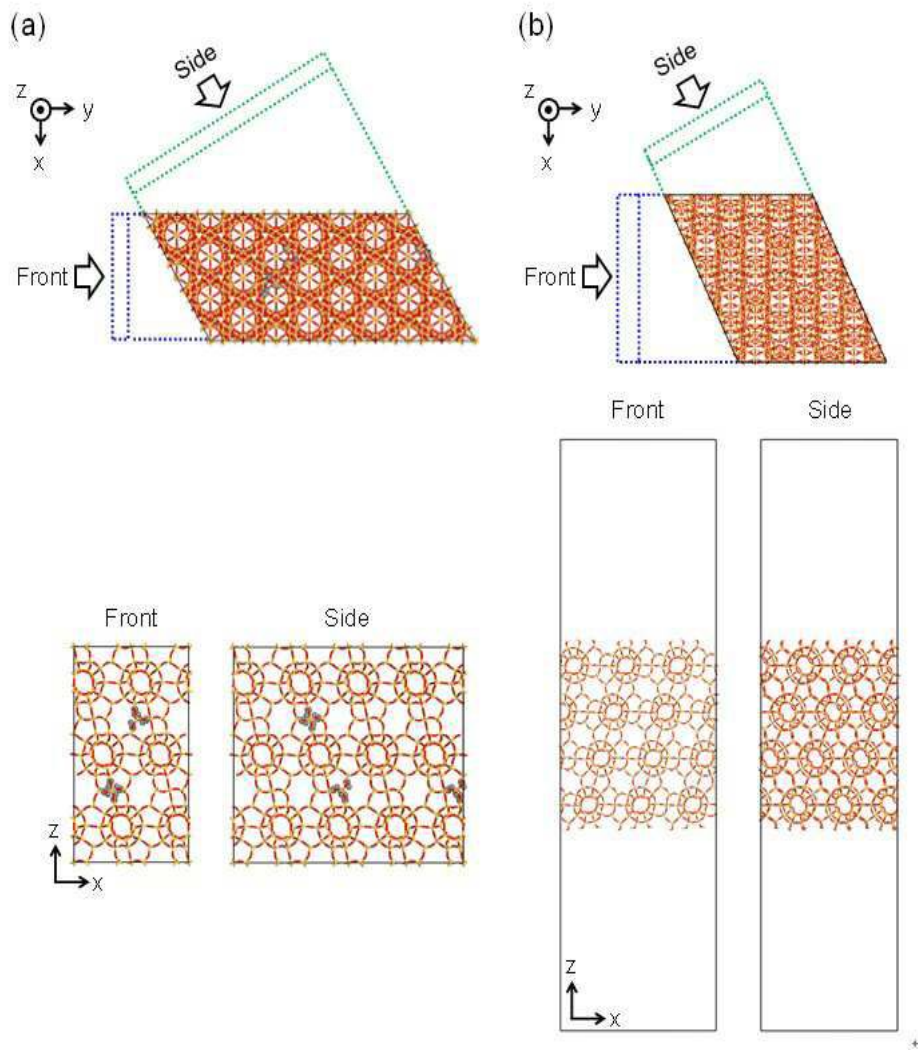
도면4



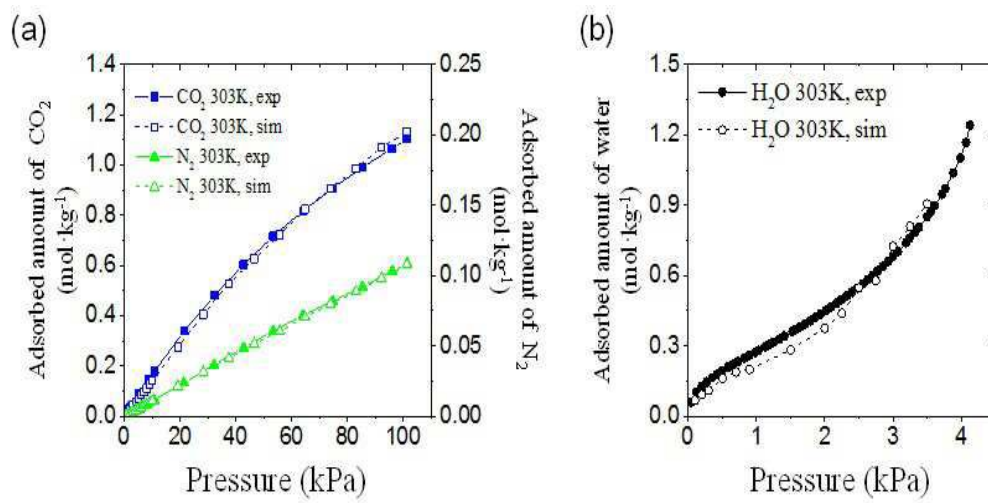
도면5



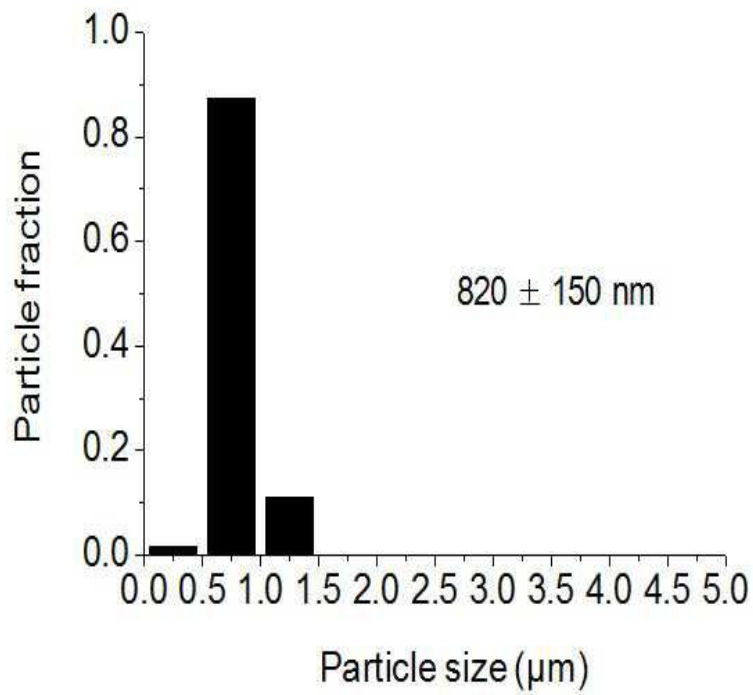
도면6



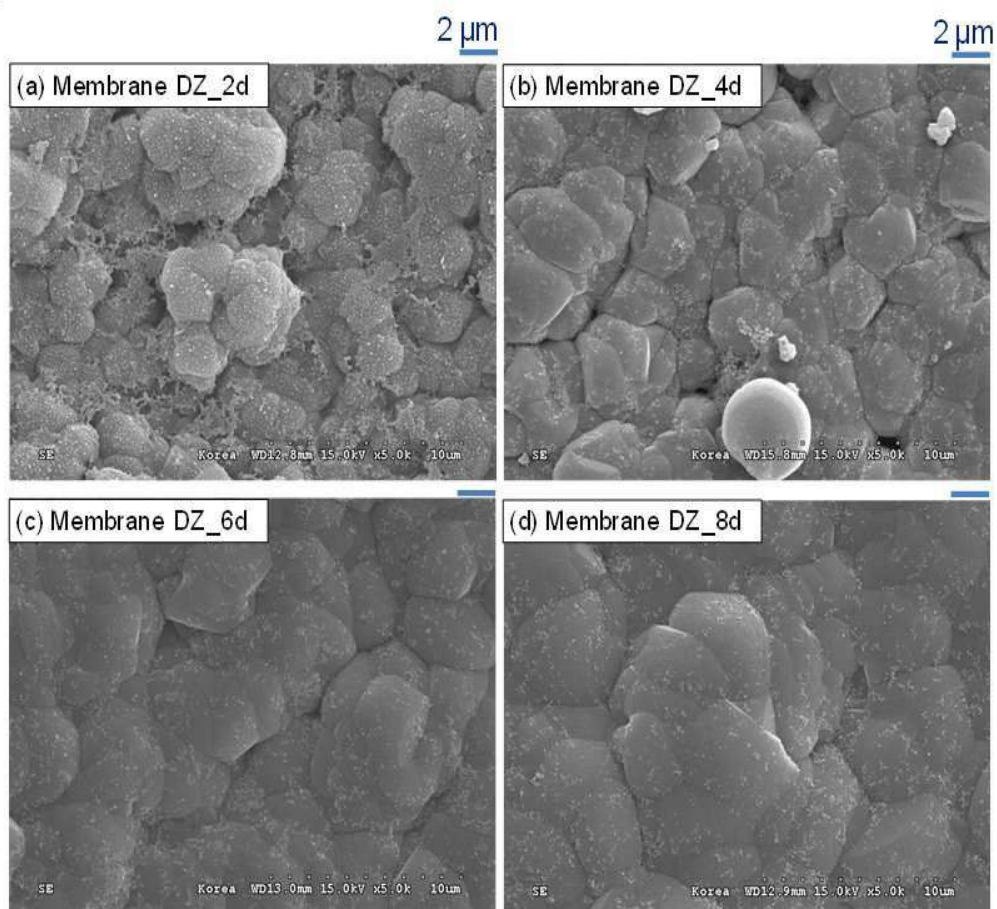
도면7



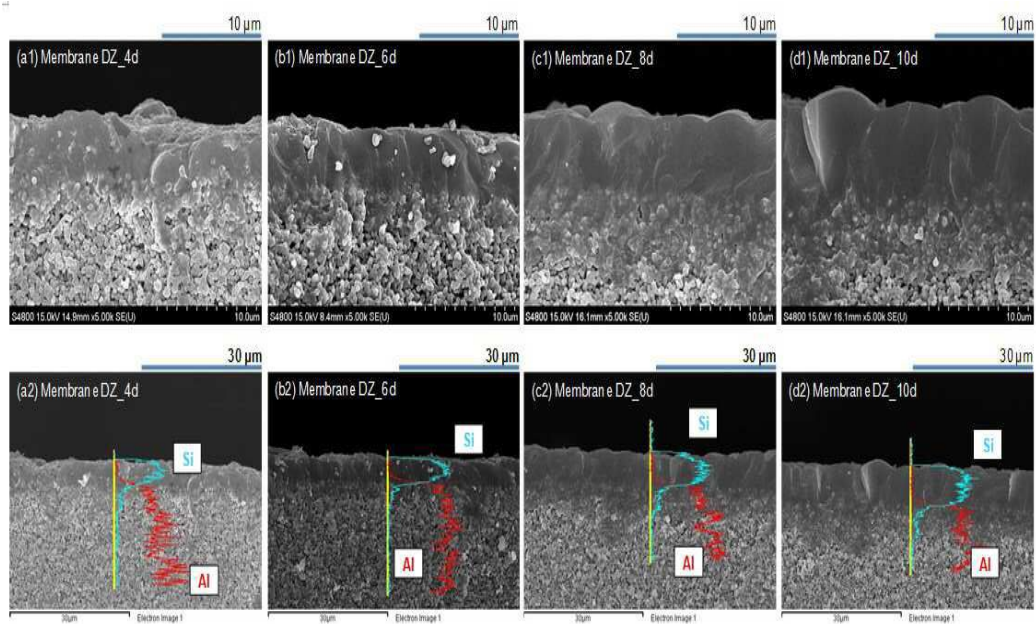
도면8



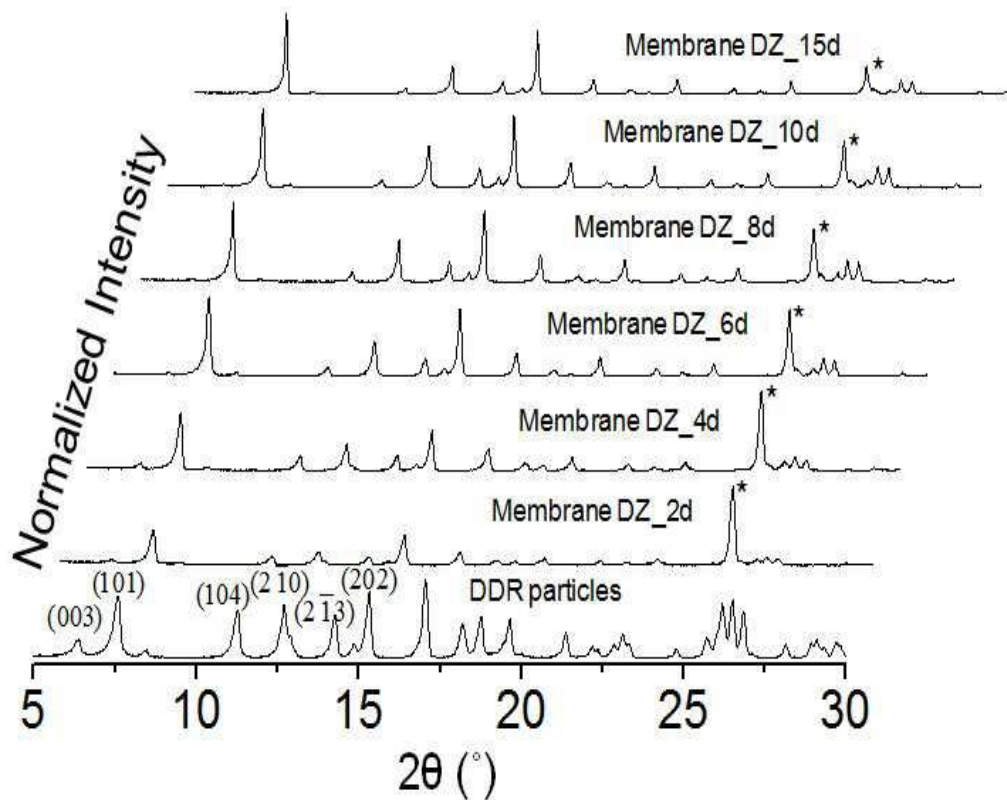
도면9



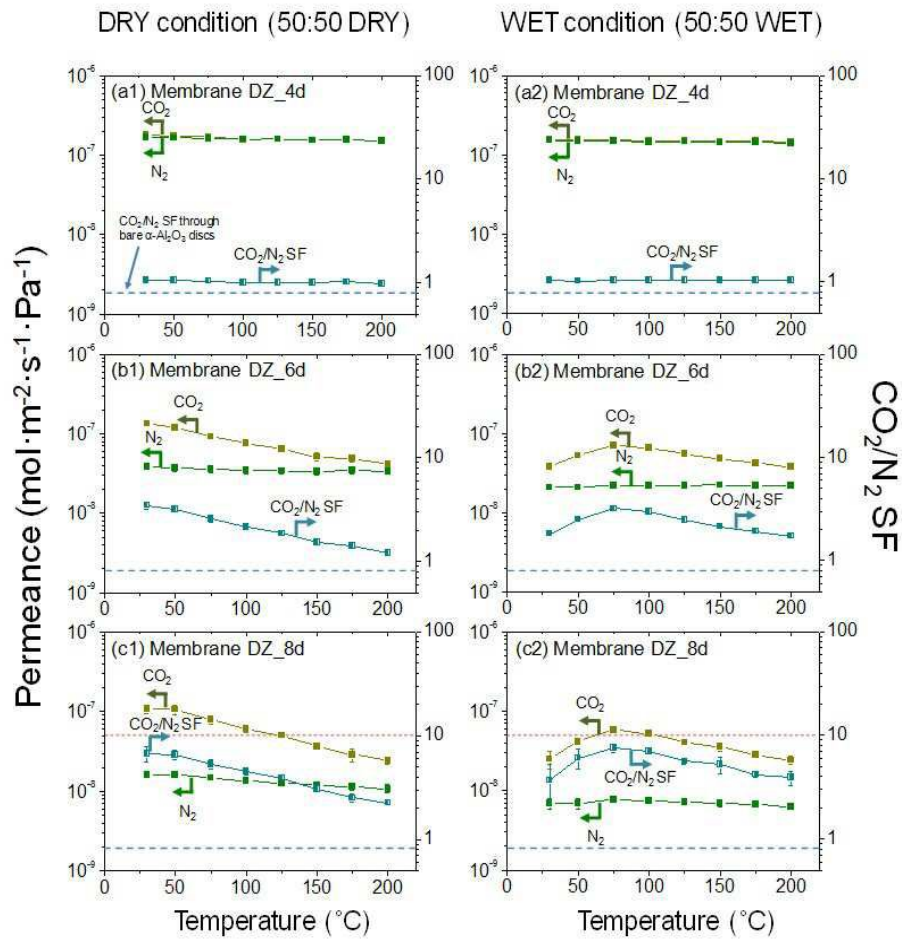
도면10



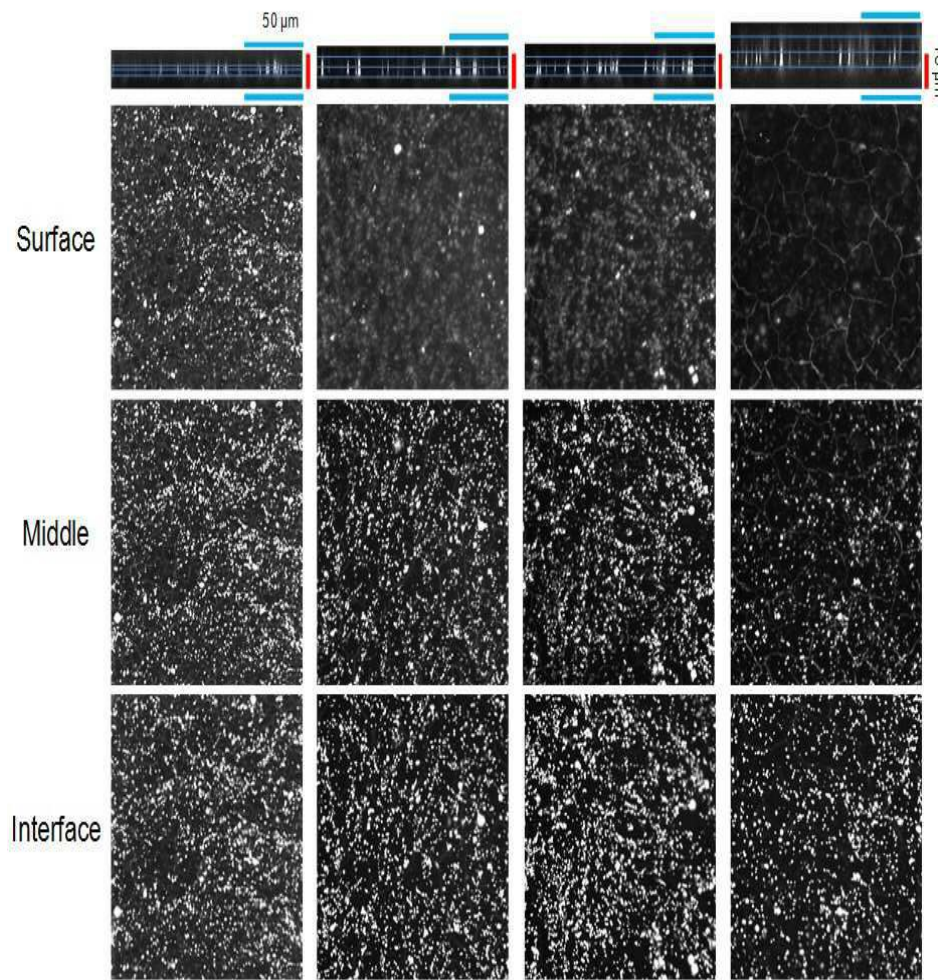
도면11



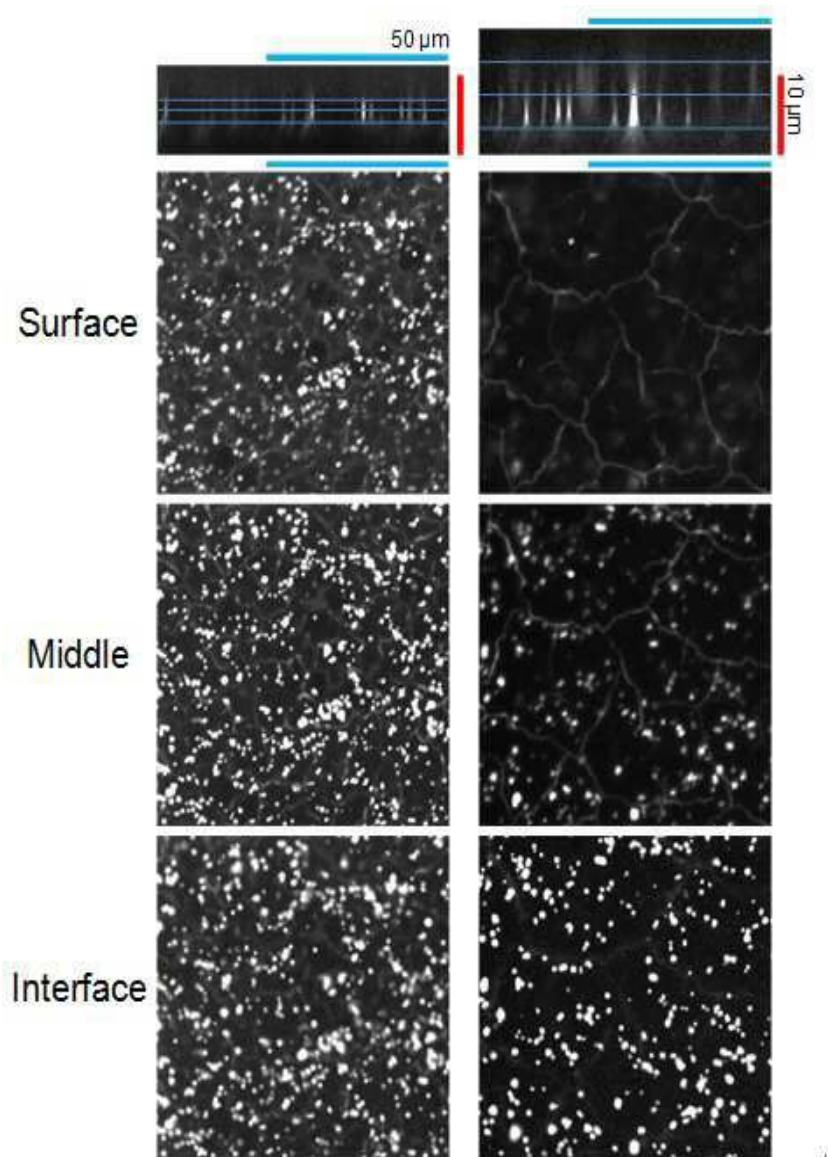
도면12



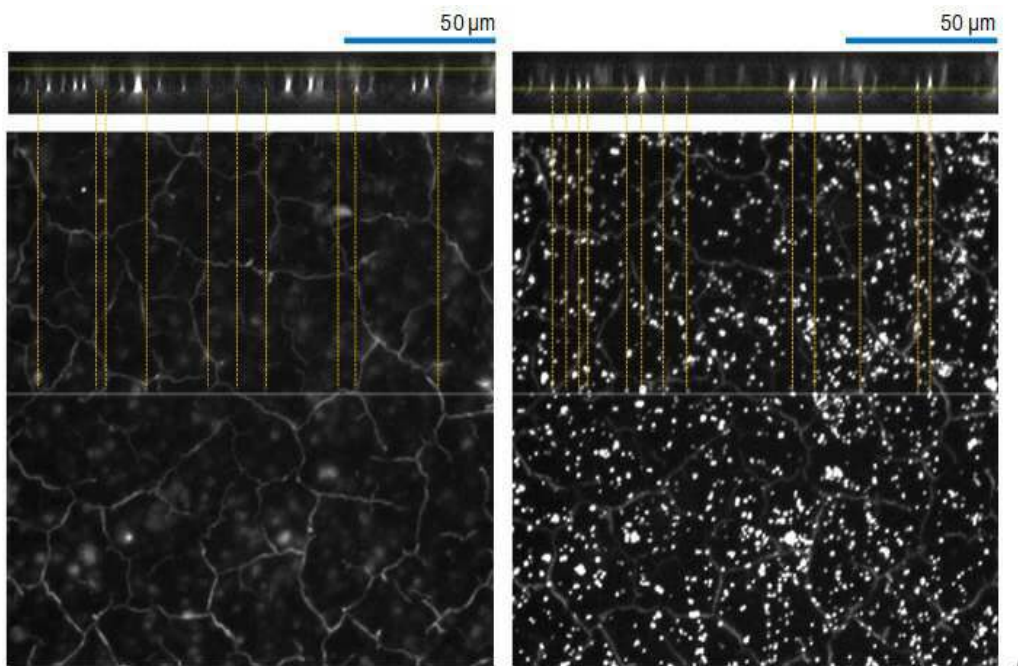
도면13



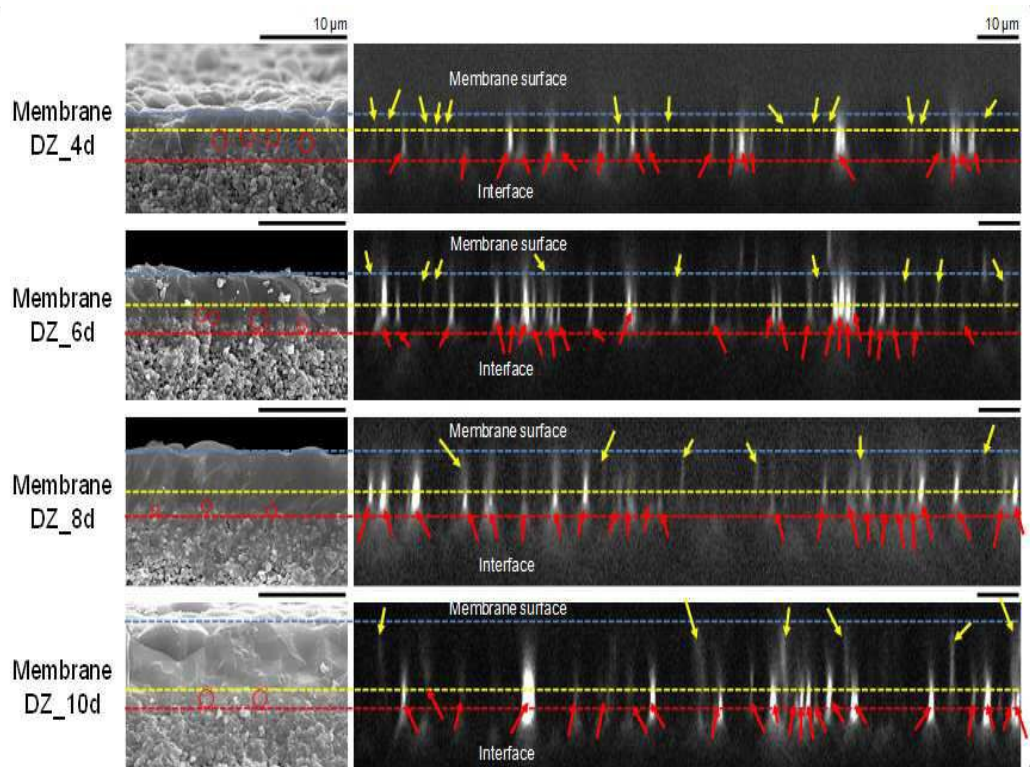
도면14



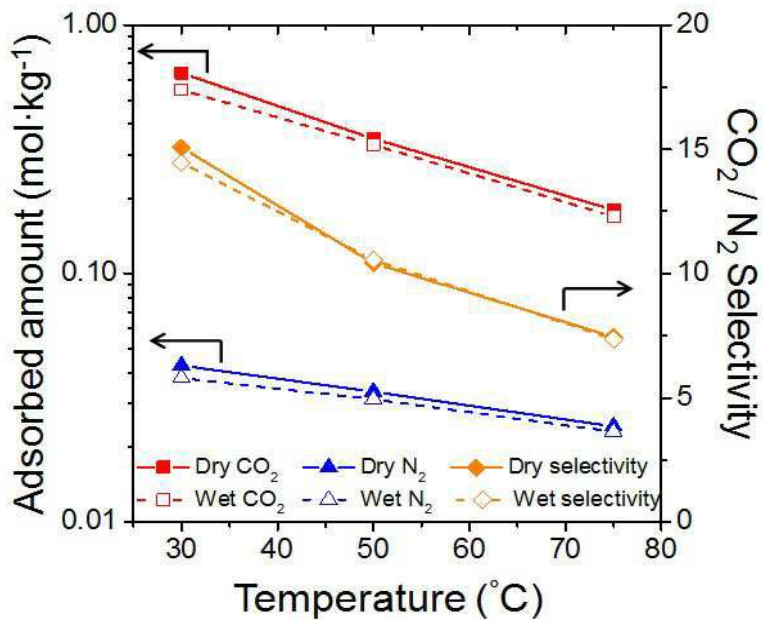
도면15



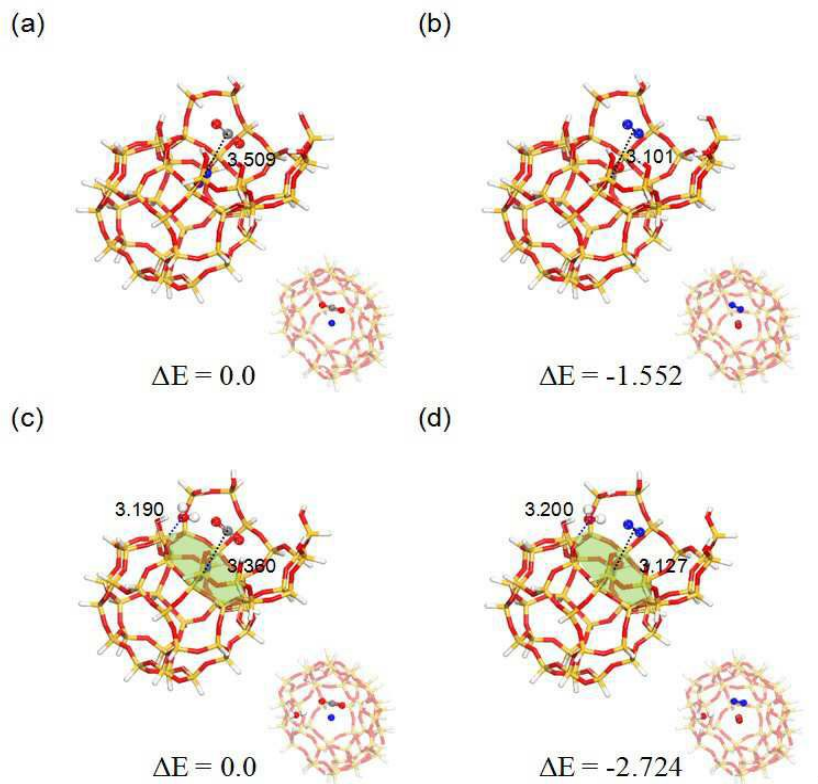
도면16



도면17



도면18



도면19

