



등록특허 10-2339475



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월16일
(11) 등록번호 10-2339475
(24) 등록일자 2021년12월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) *B01D 69/14* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 71/021 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7032986
- (22) 출원일자(국제) 2017년04월25일
심사청구일자 2020년04월10일
- (85) 번역문제출일자 2018년11월14일
- (65) 공개번호 10-2019-0037196
- (43) 공개일자 2019년04월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/029325
- (87) 국제공개번호 WO 2017/189522
국제공개일자 2017년11월02일
- (30) 우선권주장
62/329,245 2016년04월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현
US07947114 B2*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 4 항

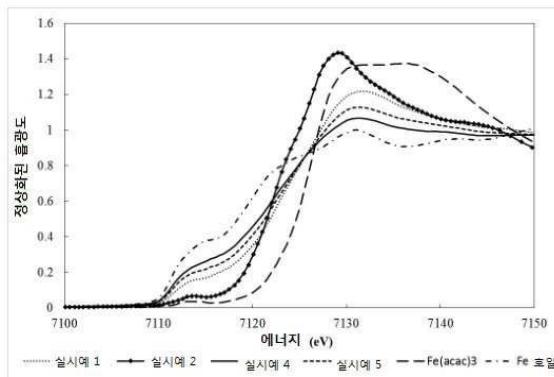
심사관 : 김훈석

- (54) 발명의 명칭 개선된 전이금속을 포함하는 탄소 분자체 막들 및 그들의 제조 방법

(57) 요 약

올레핀들을 그들의 해당 파라핀들로부터 분리하는 개선된 분리 특징들을 갖는 탄소 분자체 (CMS) 막은 많아야 미량들의 황 및 4 내지 10종 및 12족 전이금속 중 하나 이상인 전이금속과 함께 탄소를 포함한다. CMS 막은 전구 중합체 내에 도입된 전이금속을 가졌던, 황이 결여된 상기 전구 중합체를 열분해하여 제조될 수 있다. 상기 전구체 내에 도입된 전이금속을 갖는 상기 전구체의 열분해 단계는 비산화 대기에서 상기 금속이 제로 이상의 원자가 (예로, 결합된 금속이 아님) 내지 바람직하게 그의 최대 원자가와 다 근접한 원자가를 가지는 가열 속도 및 온도에서 수행된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0067 (2013.01)

B01D 69/02 (2013.01)

B01D 69/08 (2013.01)

B01D 69/142 (2013.01)

B01D 69/145 (2013.01)

B01D 2325/20 (2013.01)

Y02C 20/20 (2013.01)

(72) 발명자

수, 리렌

미국 77541 텍사스 프리포트 빌딩 비251 노스 브라

조스포트 블러버드 2301

브레이든, 마크 케이.

미국 70765 루이지애나 플라커민 루이지애나 하이

웨이 1

말티네즈, 마르코스 브이.

미국 77541 텍사스 프리포트 빌딩 비250 노스 브라

조스포트 블러버드 2301

(56) 선행기술조사문헌

US20150182921 A1*

JP2007196185 A

JP2009502724 A

KR1020130018322 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

황의 부재 하에 폴리이미드 중합체 및 전이금속을 포함하는 탄소 분자체 막 (CMS)으로서, 상기 전이금속은 4 내지 10족 및 12족 전이금속 중 하나 이상이고, 상기 전이금속은 CMS 막 내에, X-선 흡수 주위 구조 (XANES)로 측정될 때 0보다 크지만 최대 원자가 상태보다 적은 원자가 상태로 존재하고,

상기 전이금속은 Fe를 함유하고, 상기 Fe는 XANES로 측정될 때 0 내지 3 미만의 평균 원자가 상태에 있는, 탄소 분자체 막.

청구항 2

기체 분자 및 적어도 하나의 다른 기체 분자를 포함하는 피드 기체로부터 상기 기체 분자를 분리하는 방법으로서,

(i) 제 1 항의 탄소 분자체 막을 제공하는 단계; 및

(ii) 상기 기체 피드를 상기 탄소 분자체 막을 통해 그리고 이 위로 유동시켜서 증가된 농도의 상기 기체 분자를 가지는 첫 번째 투과물 흐름 및 감소된 농도의 상기 기체 분자를 가지는 두 번째 잔류물 흐름을 생산하는 단계;

를 포함하는, 방법.

청구항 3

(i) 황이 없는 전구 중합체를 제공하는 단계로서, 상기 전구 중합체는 3,5-디아미노벤조산 (DABA)을 포함하는 폴리이미드 공중합체인, 단계;

(ii) 상기 전구 중합체 내에 전이금속을 도입하여 전이금속을 보유하는 전구 중합체를 형성하는 단계;

(iii) 상기 전이금속을 보유하는 전구 중합체를 상기 전이금속을 포함하는 탄소 분자체 막을 형성하기에 충분한 최종 열분해 온도 및 비산화 대기로 가열하고, 상기 전이금속이 CMS 막 내에, X-선 흡수 주위 구조(XANES)로 측정될 때 0 보다 크지만 최대 원자가 상태보다 적은 원자가 상태로 존재하는 단계; 및

(iv) 상기 탄소 분자체 막을 실온으로 냉각시키는 단계:

를 포함하는, 탄소 분자체 막을 제조하는 방법으로서,

상기 전이금속은 Fe를 함유하고, 상기 Fe는 XANES로 측정될 때 0 내지 3 미만의 평균 원자가 상태에 있는, 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 전이금속의 도입 단계는 헥사플루오로이소프로필리덴 디프탈릭 안하이드라이드 (6FDA), 2,4,6-트리메틸-1,3-페닐렌디아민 (DAM) 및 디아미노벤조산 (DABA)의 공중합체 중 상기 디아미노벤조산 (DABA) 모이어티들과 전이금속의 이온 결합에 의한 것인, 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 기체 분리에 사용되는 탄소 분자체 (CMS) 막들에 관한 것이다. 상세하게, 본 발명은 개선된 선택능, 투과능 및 안정성을 갖는 CMS 막들을 생산하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

막들은 광범위하게, 예를 들면 천연 가스로부터 CO_2 및 H_2S 과 같은 산 기체들의 분리 및 공기로부터 O_2 의 제거를 포함하여, 기체들 및 액체들의 분리에 사용된다. 이러한 막들을 통한 기체 운반은 공통적으로 흡착-확산 기작에 의해 전형화된다. 중합체 막들은 잘 연구되어져 왔고, 용이한 공정-능력 및 낮은 비용으로 인해 광범위하게 기체 분리들에 사용가능하다. 그러나, CMS 막들이 중합체 기작들의 성질을 능가하는 주목할만한 분리 수행 성질들을 가지는 것으로 관찰되었다.

[0003]

CMS 막들은 전형적으로 중합체 전구체들의 고온 열분해를 통해 생산된다. 예를 들면, 무-결점 중공사 CMS 막들이 셀룰로우스 중공사들을 열분해하여 생산될 수 있는 것으로 알려져 있다 (J. E. Koresh and A. Soffer, Molecular sieve permselective membrane. Part I. Presentation of a new device for gas mixture separation. Separation Science and Technology, 18, 8 (1983)). 또한, 많은 다른 중합체들도 섬유 및 농축 필름 형태에서 CMS 막들을 생산하는 데 사용되어 왔고, 이를 중에 폴리이미드들이 선호되었다. 폴리이미드들은 높은 유리 전이 온도를 가지고, 가공하는 데 용이하며, 심지어 열분해 이전에도 기타 중합체 막들 중에서 최고의 분리 수행도를 가진다.

[0004]

폴리이미드 중공사들은 미국 특허 제 6,565,631호에 의해 기술된 바와 같이 진공 하에서 CMS 막들을 형성하도록 열분해되었다. 또한 미국 특허 제 6,565,631호는 전형적인 시판가능 중합체 막들보다 훨씬 더 높은 선택능인 대략 45의 선택능으로, 1,000 psia 및 50°C에서, 10% CO_2 를 포함하는 메탄 흐름으로부터 CO_2 를 분리하는 데 CMS 막들을 사용하는 방법도 개시한다. 탄소막들 (비대칭 중공성 "사상" 및 판상 시트들)을 생산하는 공정들 및 기체 분리를 위한 응용들을 기술하는 다른 특허들은, 예를 들면 미국 특허 제 5,288,304호 및 유럽 특허 제 EP 0459623호를 포함한다.

[0005]

폴리이미드들로부터 형성된 CMS 막들의 분리 성질들을 개선하기 위하여, 연구는 주로 사용된 특정한 폴리이미드 및 상기 특정한 폴리이미드를 탄화하는 데 사용되는 조건들에 중점을 두었다. 예를 들면, 스틸 및 코로스 (Steel and Koros)는 탄소막들의 수행도에 미치는 열분해 온도, 열적 흡수 (soak) 시간 및 중합체 조성의 효과의 자세한 연구를 수행하였다 (K. M. Steel and W. J. Koros, Investigation of Porosity of Carbon Materials and Related Effects on Gas Separation Properties, Carbon, 41, 253 (2003)). 막들은 공기 대기에서 0.05 mm Hg 압력으로 생산되었다. 결과들은 온도 및 열적 흡수 시간 둘 다에서 증가가 선택능을 증가시키지만 CO_2/CH_4 분리를 위한 투과율 (permeance)을 감소시키는 점을 보여주었다. 또한, 스틸 등은 긴밀하게 충전된 구조를 갖는 전구 중합체가 덜 압축된 전구 중합체들과 비교하여 더 높은 선택능을 가지는 CMS 막을 만드는 경향이 있는 점도 보여주었다.

[0006]

열분해 대기의 영향이 연구되었다. 수다 및 하라야 (Suda and Haraya)는 서로 다른 환경들 하에서 CMS 막들의

형성을 기재하였다 (H. Suda and K. Haraya, Gas Permeation Through Micropores of Carbon Molecular Sieve Membranes Derived From Kapton Polyimide, *J. Phys. Chem. B*, 101, 3988 (1997)). CMS 농축 필름들이 아르곤 및 진공 둘 중 하나 하에 1,000°C에서 폴리이미드 카톤® (Kapton®)으로부터 제조되었다. 그들의 기체 분리 성질들에 따라, O₂/N₂ 분리의 결과들은 서로 다른 대기들 하에 형성된 6가지 막들 간에 거의 동일하였다. 수다 및 하라야는 천연 가스로부터 CO₂ 분리에 미치는 대기의 효과들을 기재하지 않았고, 분리 성질들이 능력 및 낮은 비용과 함께 어떻게 변화하는지도 역시 기재하지 않았다. 유사하게, 가이슬러 및 코로스 (Geiszler and Koros)는 O₂/N₂ 및 H₂/N₂ 분리들 둘 다를 위해 헬륨 및 아르곤에서 불화된 폴리이미드의 열분해로부터 생산된 CMS 섬유들의 결과들을 기재하였다 (V. C. GEISZLER and W. J. Koros, "Effects of Polyimide Pyrolysis Conditions on Carbon Molecular Sieve Membrane Properties," American Chemical Society, 1996, v.35, no.9, pp.2999-3003). 해당 논문은 펴지된 열분해 공정보다 진공 열분해로의 약간 더 높은 선택능을 기재하였다. 가이슬러 및 코로스는 펴지 기체들의 유속이 수행도에 영향을 주는 점을 보여주었다. 미국 특허 제 8,486,179호에서는, 열분해 대기에 소량들의 산소를 가지는 대기의 사용 효과가 기술되었다.

[0007] 관심있는 특정한 기체 분자들 (예로, 에틸렌 및 프로필렌)에 대해 친화도를 가질 수 있는 금속들의 도입과 같은 폴리이미드의 화학을 변화시키는 것에 관한 제한된 연구가 시행되었다. 은 입자들의 필러 입자들 (다발들)이 P84 3,3'-4,4'-벤조페논 테트라카복실 디안하이드라이드 (BTDA)-톨루엔 디이소시아네이트/메틸렌 디이소시아네이트 (BTDA-TDI/MDI) 공중폴리이미드로부터 형성된 탄소막들에서 혼합되어 He, CO₂, O₂ 및 N₂를 분리하였고, 바르세마 등에 의해 J. N. Barsema et al., *J. Mem. Sci.* 219 (2003) 47-57에 기술되었다. 알루미나 및 은의 필러 입자들은 M. Teixeira et al., *Chem Eng. Res. Des.* 90 (2012) 2338-2345에 의해 기술된 바와 같이 C₃H₆, C₃H₈, H, He, N₂, CO₂ 및 O₂를 분리하기 위해 탄화된 폐놀성 레진 내에 로딩되었다. 은 및 구리와 같은 특정한 금속들이 술폰화 폴리(폴리페닐 옥사이드)과 같은 술폰화 중합체들 내에 도입되었고, 여기에서는 금속들이 술폰화 중합체의 탄화 시 형성되어 H, He, N₂, CO₂ 및 O₂를 분리하였지만, 잔류 황이 M. Yoshimune et al., in *Desalination* 193 (2006) 66-72에 의해 기술된 바와 같이 잠재적으로 유독할 수 있다. 마찬가지로, 은이 He, N₂, CO₂ 및 O₂의 분리를 위해 P84 공중폴리이미드 및 술폰화 폴리(에테르 에테르 캐톤)의 탄화된 배합물들 내로 도입되었다.

[0008] 에틸렌으로부터 에탄 그리고 프로판으로부터 프로필렌과 같이 특정한 기체들의 분리 과정을 개선하도록 CMS 막들 및 CMS 막들을 제조하는 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 상세하게, 상기에 기술된 바와 같은 선행 기술의 하나 이상의 문제점들 (예로, 황 중독)을 회피하는 이러한 CMS 막을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 첫 번째 관점은 많아야 미량들의 황 및 전이금속과 함께 탄소를 포함하는 탄소 분자체 막으로서, 상기 전이금속이 4 내지 10족 및 12족 전이금속 중 하나 이상인, 탄소 분자체 막이다. 전이금속 군들의 족을 언급할 때, 언급된 족은 *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Ed., CRC Press Inc. (1985)에 따른 새로운 IUPAC 표기법 (주기율 표)이다.

[0010] 두 번째 관점은 기체 분자 및 적어도 하나의 다른 기체 분자를 포함하는 피드 기체로부터 상기 기체 분자를 분리하는 방법으로서,

[0011] (i) 첫 번째 관점의 탄소 분자체 막을 제공하는 단계; 및

[0012] (ii) 상기 피드 기체를 상기 탄소 분자체 막을 통하여 및 이를 넘어 유동시켜서 증가된 농도의 기체 분자를 가지는 첫 번째 투과물 흐름 및 감소된 농도의 기체 분자를 가지는 두 번째 잔류물 흐름을 생산하는 단계;

[0013] 를 포함하는, 방법이다.

[0014] 본 발명의 세 번째 관점은 탄소 분자체 막을 제조하는 방법으로서,

[0015] (i) 황이 없는 전구 중합체를 제공하는 단계;

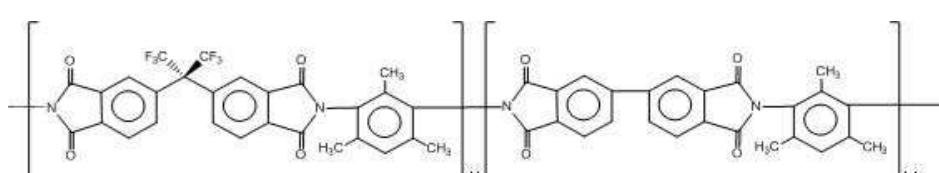
[0016] (ii) 전이금속을 전구 중합체 내에 도입하여 전이금속을 보유하는 전구 중합체를 형성하는 단계;

- [0017] (iii) 상기 전이금속을 보유하는 전구 중합체를 전이금속을 포함하는 탄소 분자체 막을 형성하기에 충분한 최종 열분해 온도 및 비산화 대기로 가열하는 단계; 및
- [0018] (iv) 상기 탄소 분자체 막을 실온으로 냉각시키는 단계;
- [0019] 를 포함하는, 방법이다.
- [0020] 본 발명의 네 번째 관점은 밀폐가능한 장치를 포함하는 탄소 분자체 모듈로서, 상기 밀폐가능한 장치 내에 포함된, 첫 번째 관점의 탄소 분자체 막 중 적어도 하나를 포함하는 다수의 탄소 분자체 막들; 적어도 둘의 서로 다른 기체 분자들을 포함하는 피드 기체를 도입하는 유입부; 투과물 기체 흐름의 배출을 허용하는 첫 번째 유출부; 및 잔류물 기체 흐름의 배출을 위한 두 번째 유출부:를 포함하는, 탄소 분자체 모듈이다.
- [0021] 기체 분리 방법은 상세하게 에탄/에틸렌 및 프로판/프로필렌과 같이 매우 유사한 분자 크기들을 갖는 기체 피드들에서 기체 분자들을 분리하는 데 유용하다. 이것은 대기 공기로부터 산소와 같은 기체들을 분리하거나, 천연 가스 피드들에서 기체들 (예로, 메탄)을 분리하는 데도 역시 사용될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0022] 폴리이미드 전구 중합체는 황을 포함하지 않고, 전이금속이 첨가될 수 있는 CMS 막들을 만드는 데 유용한 임의의 폴리이미드 중합체일 수 있다. 일 구현예에서, 폴리이미드는 이온적으로 폴리이미드 구조 내로 전이금속의 도입을 허용하는 모이어티들 (예로, 5-디아미노벤조산 (DABA) 및 5,5'-메틸렌-비스(안트라아닐산)(MBAA)과 같은 극성 모이어티들)을 포함한다. 폴리이미드는 통상적인 또는 불화된 폴리이미드일 수 있다. 바람직한 폴리이미드들은 전형적으로 2,4,6-트리메틸-1,3-페닐렌 디아민 (DAM), 옥시디아닐린 (ODA), 디메틸-3,7-디아미노디페닐-티오펜-5,5'-디옥사이드 (DDBT), 3,5-디아미노벤조산 (DABA), 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌 디아민 (듀렌), 메타-페닐렌디아민 (m-PDA), 2,4-디아미노톨루엔 (2,4-DAT), 데트라메틸메틸렌디아닐린 (TMMDA), 5,5'-[2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로-메틸)에틸리텐]-1,3-이소벤조풀라디온 (6FDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카복실 디안하이드라이드 (BPDA), 피로멜리틱 디안하이드라이드 (PMDA), 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카복실 디안하이드라이드 (NTDA) 및 벤조페논 테트라카복실 디안하이드라이드 (BTDA)로부터 선택된, 6FDA, BPDA 및 DAM 중 둘 이상이 바람직한 적어도 둘의 서로 다른 모이어티들을 포함한다.
- [0023] 6FDA/BPDA-DAM이라고 지칭되는 대표적인 폴리이미드가 열적 또는 화학적 공정들을 통해 세 개 단량체들의 조합으로부터 합성될 수 있다: DAM, 6FDA 및 BPDA, 각각은 예를 들면 시그마-알드리치사로부터 구입가능함. 하기 식 1은 X 및 Y 간의 비율을 조정하여 중합체 성질들을 맞추는 능력을 가진, 6FDA/BPDA-DAM의 대표적인 구조를 나타낸다. 하기 실시예들에서 사용된 바와 같이, 성분 X 및 성분 Y의 1 : 1 비율은 6FDA/BPDA(1:1)-DAM라고도 역시 약칭될 수 있다.

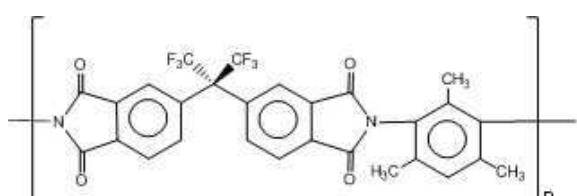
식 1. 6FDA/BPDA-DAM의 화학 구조



[0025]

[0026] 6FDA-DAM이라고 지칭되는 또 다른 대표적인 폴리이미드는 BPDA가 결여되어 상기 식 1에서 Y가 제로가 된다. 하기 식 2은 이러한 폴리이미드의 대표적인 구조를 나타낸다.

식 2. 6FDA-DAM의 화학 구조

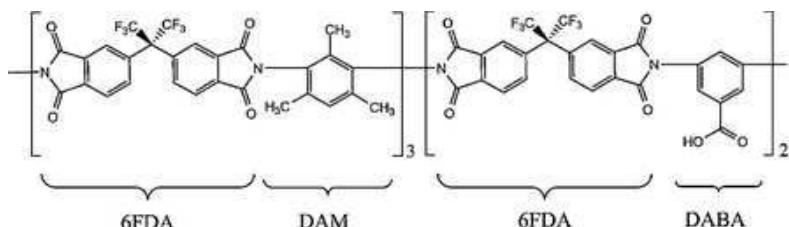


[0028]

[0029] 상세하게 이온적으로 전이금속을 도입하는 데 유용한 폴리이미드는 하기에 식 3으로 나타낸 바와 같이 4,4' -헥

사플루오로이소프로필리텐 디프탈릭 안하이드라이드 (6FDA), 2,4,6-트리메틸-1,3-페닐렌디아민 (DAM) 및 3,5-디아미노벤조산 (DABA)이고, 이는 6FDA:DAM:DABA (3:2)라고 약칭될 수 있다.

[0030] 식 3. 6FDA-DAM:DABA (3:2)의 화학 구조



[0031]

[0032] 본 발명의 CMS 막을 실현하도록, 전이금속이 전구 중합체 내에 도입되어 전이금속을 보유하는 전구 중합체를 형성한다. 도입은 전이금속이 폴리이미드 내에 도입될 수 있는 임의의 유용한 방법일 수 있다. 전이금속이 폴리이미드에 미세한 규모로 도입되는 것이 바람직하다. 전이금속은 물리적 혼합 또는 배합에 의해 도입될 수 있다. 예를 들면, 중합체 및 전이금속 염이 용매에 용해되고, 혼합되며, 용매가 제거될 수 있다. 상세한 구현 예에서, 전이금속 염 및 극성 모이어티들을 갖는 폴리이미드 전구체가 용매에 용해되고, 추가 가열의 존재 또는 부재 하에 용매의 제거 동안 염이 분해되고, 전이금속은 극성 모이어티들을 통하여 폴리이미드 중합체를 이온적으로 교차-결합시킨다. 이러한 도입의 예는 다음과 같이 도시된다:



[0033]

[0034] 전이금속들은 또한 폴리이미드 합성 공정 동안 도입될 수 있다. 예를 들면, 전이금속 염이 극성 모이어티들을 갖는 폴리암산 (polyamic acid)의 용액에 첨가되고, 혼합물이 필름 내에 캐스팅된다. 필름이 고온에서 열적으로 중합되면서, 폴리암산은 폴리이미드로 전환되고, 금속 이온들은 극성 모이어티들과 반응하여 아이오노머 (ionomer)를 형성한다.

[0035] 전이금속을 도입하는 것은 주입에 의해 역시 달성될 수 있다. 예를 들면, 금속은 용매 (예로, 물, 에탄올, 메탄올, 헥산, HCF_3 및 초임계 CO_2)에 용해된 금속 화합물을 주입하여 고체 전구 중합체 내에 도입될 수 있다. 폴리이미드의 합성 동안 주입하거나 도입하는 데 유용한, 이전에 언급된 것들이 아닌 금속 화합물의 예는 폐로센과 같은 메탈로센이다.

[0036] 전이금속 염은 폴리이미드 내에 도입하는 데 유용한 임의의 염일 수 있지만, 전형적으로 전이금속 아세틸아세토네이트, 금속 아세테이트 또는 염화금속과 같은 유기염이다. 서로 다른 염들뿐만 아니라 서로 다른 전이금속들의 혼합물들이 사용될 수 있다.

[0037] 전이금속은 "족"의 의미가 상기에 정의된 4 내지 10족 및 12족 전이금속이다. 바람직하게, 전이금속은 4 내지 10족 전이금속이다. 바람직하게, 전이금속은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Pt, Au 또는 그의 조합이다. 상세한 구현 예에서, 전이금속은 Mn, Fe, Co, Ni 또는 그의 조합이다. 더욱 바람직하게, 전이금속은 Fe, Co, Ni 또는 그의 조합이다. 상세한 구현 예에서, 전이금속은 X-선 흡수 주위 구조 (XANES)에 의해 결정된 바 0 (예로, 금속 형태가 아님) 이상이지만, 최대 원자 상태 이하인 원자가 상태에서 CMS 막에 존재 한다. 구체적으로, Fe의 평균 원자가 상태는 XANES에 의해 결정된 바 0 이상이고 3 이하이다.

[0038] CMS 막에서 전이금속의 양은 분리될 원하는 기체 분자 (예로, 에틸렌 또는 프로필렌)의 투과율 및 선택능의 조합을 증진시키는 데 유용한 임의의 양일 수 있다. 일반적으로 전이금속의 양은 CMS 막의 무게로 0.01% 내지 15%이다. 바람직하게, 전이금속의 양은 CMS 막의 무게로 적어도 약 0.1%, 0.5%, 또는 1% 내지 12%, 10% 또는 8%이다.

[0039] CMS 막들을 형성할 때, 전이금속을 도입하는 폴리이미드들은 중공사 막들 또는 필름 막들 내에 형성된다. 이들 형성된 막들 (예로, 아직 열분해되지 않음)은 실질적으로 무-결점이다. "무-결점"은 중공사 막 또는 필름 막을 통한 기체상, 전형적으로 산소 (O_2) 및 질소 (N_2)의 선택能在 중합체 전구 중공사 막을 만드는 데 사용된 것과 동일한 조성으로부터 제조된 농축 필름을 통한 기체상의 적어도 90%의 선택能在 점을 의미한다. 설명으로서,

6FDA/BPDA(1:1)-DAM 중합체는 본질적인 O₂/N₂ 선택능 ("농축 필름 선택능"이라고도 역시 알려짐)을 가진다.

[0040] 통상적인 폴리이미드 중공사들 또는 필름들을 만드는 절차들이 사용될 수 있다. 예를 들면, (공기 캡이 방사돌기의 텁 및 응축 또는 냉각 수조 사이에 존재하는) 드라이-젯 습윤 방사 공정 또는 (공기-캡 거리가 제로인) 습윤 방사 공정과 같은 공동압출 절차들이 중공사들을 만드는 데 사용될 수 있고, 용액 캐스팅이 필름들을 만드는 데 사용될 수 있다.

[0041] 상세한 가열 속도들, 최종 열분해 온도들, 냉각 속도들 및 그들의 조합이 상세한 폴리이미드, 사용된 전이금속 및 바람직한 수행된 분리들에 약간 의존적이다. 그럼에도 불구하고, 일반적으로, 상세하게 올레핀들 (예로, 에틸렌 및 프로필렌)을 그들의 파라핀 유사체들로부터 분리하기 위해, 최대 열분해 온도로 가열하고 해당 온도에서 유지함으로써 전이금속이 *Handbook of Chemistry and Physics, 66th Ed.*, CRC Press Inc. (1985)에서 주기율 표로 주어진 바와 같이 XANES에 의해 결정된 바 그의 최대 원자가에 더 근접하는 평균 원자가 상태를 가지게 되는 것이 바람직한 점을 밝혔다. 일반적으로, 이것은 신속하게 가열하고 더 낮은 최대 열분해 온도들에서 단시간 동안 유지하는 것이 바람직한 점을 의미하는 경향이 있다.

[0042] 일반적으로, 전이금속을 포함하는 폴리이미드를 탄화하는 최대 또는 최종 열분해 온도는 임의의 400 내지 1,000 °C의 범위일 수 있지만, 바람직하게 약 500°C 내지 700°C 또는 600°C의 범위이다. 가열 속도는 1°C/분 내지 100°C/분과 같은 임의의 적합한 속도일 수 있지만, 바람직하게 약 5°C/분 또는 10°C/분 내지 25°C/분 또는 20°C/분이다. 최종 열분해 온도에서 시간의 길이는 바람직하게 가열 속도의 견지에서 실행가능한 단시간, 예로 수초 또는 1분 내지 약 60분의 범위이다. 일 구현예에서, 최종 열분해 온도에서 보유 시간은 15분 내지 60분의 범위이다. 더 장시간들은 필요하지 않은 경향이 있고, 바람직한 투과율 및 선택능의 조합에 부정적으로 영향을 줄 수 있다. 마찬가지로, 냉각 속도가 용광로를 단지 수동적으로 (전원을 내려서) 냉각시키는 것과 같은 임의의 적합한 방법일 수 있지만, 신속하게 냉각시키거나 열 제거 방법에 의해 냉각을 가속시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0043] 대표적인 열 제거 방법들은, 기체를 직접 용광로 내에서 탄소 분자체 막을 넘어 유동시키는 것; 기체를 용광로 내에서 탄소 분자체 막을 통해 유동시키는 것; 용광로 절연을 제거하는 것; 액체를 적어도 용광로의 일부를 넘어 유동시키거나 기체를 적어도 용광로의 일부를 넘어 유동시키는 것:을 포함한다. 열 제거 방법들의 임의의 하나 또는 조합이 사용될 수 있고, 적어도 최종 열분해 온도 내지 약 400°C 또는 실온의 범위에서 가능한 높은 냉각 속도를 가지는 것이 바람직하다. 일반적으로, 최종 열분해 온도 내지 약 400°C 범위의 평균 냉각 속도는 적어도 약 2, 4 또는 8°C/분이다. 평균 가열 속도는 최종 열분해 온도 및 약 400°C 사이 범위의 온도 차이이고, 전체 시간이 400°C에 도달하는 데 걸린다. 400°C 내지 실온 범위의 냉각 속도는 임의의 실행가능한 것일 수 있고, 단지 생산성을 위해서는 더 빠른 것이 바람직하다.

[0044] 모든 온도들, 가열 속도들 및 냉각 속도들이 용광로에서 측정되는 것들이고, 실제적 CMS 막들이 형성되지는 않는 것으로 이해된다. 형성되고 있는 CMS 막들의 실제 온도는 용광로, 사용된 특정한 용광로 등 내에 열적 매스로 인한 온도 자체로 인해 약간 변화할 수 있고, 당업자에 의해 바로 측정 가능하다.

[0045] CMS 막들을 유지하기 위한 임의의 적합한 지지 수단들이 두 개의 금속성 외어 메쉬들 간의 샌드위치 또는 스테인레스 와이어들과 조합으로 스테인레스 메쉬 플레이트의 사용을 포함하여, 참고문헌으로 통합되어 있는 미국 특허 제 8,709,133호의 6번째 컬럼 58줄 내지 7번째 컬럼 4줄에 기술된 바와 같이 열분해 동안 사용될 수 있다.

[0046] 전이금속을 포함하는 폴리이미드는 진공 열분해를 위해 다양한 불활성 기체 퍼지 또는 진공 조건들, 바람직하게 불활성 기체 조건들 하에서, 바람직하게 저압 (예로, 0.1 밀리바 이하)에서 탄화될 수 있다. 일 구현예에서, 열분해는 낮은 수준들의 산소가 불활성 기체에 존재하는, 열분해 동안 조절된 퍼지 기체 대기를 사용한다. 예로서, 아르곤과 같은 불활성 기체는 퍼지 기체 대기로서 사용된다. 다른 적합한 불활성 기체들은 이에 제한되는 것은 아니지만, 질소, 헬륨 또는 그들의 임의의 조합을 포함한다. 벨브와 같은 임의의 적합한 방법을 사용하여, 특이적 농도의 산소를 포함하는 불활성 기체가 열분해 대기 내로 도입될 수 있다. 예를 들면, 퍼지 대기에서 산소의 양은 약 50 ppm (백만분의 부분) O₂/Ar 이하일 수 있다. 대안적으로, 퍼지 대기에서 산소의 양은 40 ppm O₂/Ar 이하일 수 있다. 구현예들은 약 8 ppm, 7 ppm 또는 4 ppm O₂/Ar으로의 열분해 대기를 포함한다.

[0047] 막의 기체 투과 성질들은 기체 투과 실험들에 의해 결정될 수 있다. 두 가지 본질적 성질들은 막 물질의 분리 수행도를 평가하는 데 유용성을 가진다: 그의 "투과능", 막의 본질적 생산성의 척도; 및 그의 "선택능", 막의

분리 효율의 척도. 전형적으로 막의 상류 및 하류 간의 부분압 차이 (Δp_i)로 나누고, 막의 두께 (l)로 곱한 풀러스 (n_i)로서 계산되는, 바리 (Barrer; 1 바리 = $10^{-10} [\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}] / [\text{cm}^2 \text{ s cmHg}]$)로 "투과능"을 결정한다.

$$[0048] P_i = \frac{n_i l}{\Delta p_i}$$

[0049] 또 다른 용어 "투과율 (permeance)"은 본 명세서에서 비대칭 중공사 막들의 생산성으로서 정의되고, 전형적으로 투과능을 유효한 막 분리층 두께로 나누어 결정되는 기체 투과 유닛 (GPU) (1 GPU = $10^{-6} [\text{cm}^3 (\text{STP})] / [\text{cm}^2 \text{ s cmHg}]$)으로 측정된다.

$$[0050] \left(\frac{P_i}{l} \right) = \frac{n_i}{\Delta p_i}$$

[0051] 마지막으로, "선택능"은 본 명세서에서 막을 통한 일 기체의 투과능 또는 또 다른 기체의 동일한 성질과 대비한 투과율의 능력으로서 정의된다. 이것은 단위가 없는 비율로서 측정된다.

$$[0052] \alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{\left(\frac{P_i}{l} \right)}{\left(\frac{P_j}{l} \right)}$$

[0053] 상세한 구현예에서, 본 방법에 의해 생산된 CMS 막은 표적 기체 분자 (투과물)에 대해 적어도 5 GPU의 투과율 및 적어도 10의 선택능 그리고 상기 투과율 및 선택능이 잔류물 기체 분자 및 투과물 기체 분자를 포함하는 피드 기체를 10일 동안 계속하여 분리한 이후에 20% 이하로 변화하는 안정성을 가진 탄소 중공사 CMS 막을 가능하게 한다. 바람직하게, 투과율 및 선택능은 잔류물 및 투과물 기체 분자쌍을 포함하는 피드 기체를 10, 30 또는 60일 동안 계속하여 분리한 이후에 15%, 10% 또는 5% 이하로 변화한다. 상세한 구현예들에서 투과물/잔류물 기체 분자쌍들은 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판, 부틸렌/부탄, 메탄/이산화탄소, 메탄/물, 산소/질소 및 메탄/하이드로겐 설파이드일 수 있다. 구체적으로, 피드 기체는 일반적으로 적어도 50%의 투과물 기체 분자 (예로, 에틸렌 또는 프로필렌) 및 25%의 잔류물 기체 분자 (예로, 에탄 또는 프로판)를 포함한다.

[0054] 상세한 구현예에서, 생산된 CMS 막은 프로필렌 (투과물)에 대해 적어도 10 GPU의 투과율 및 선택능은 프로필렌/프로판에 대해 적어도 35의 선택능을 가진다. 바람직하게, 본 구현예에서 투과율은 프로필렌에 대해 적어도 12, 15 또는 심지어 18 GPU이다. 마찬가지로, 본 구현예에서 선택능은 프로필렌/프로판에 대해 적어도 40, 45 또는 심지어 50이다. 또 다른 상세한 구현예에서, 생산된 CMS 막은 에틸렌 (투과물)에 대해 적어도 10 GPU의 투과율 및 선택능은 에틸렌/에탄에 대해 적어도 6의 선택능을 가진다. 바람직하게, 본 구현예에서 투과율은 에틸렌에 대해 적어도 15, 18 또는 심지어 20 GPU이다. 마찬가지로, 본 구현예에서 선택능은 에틸렌/에탄에 대해 적어도 8, 10 또는 심지어 12이다. 추가 구현예에서, 생산된 CMS 막은 부틸렌 (투과물)에 대해 적어도 10 GPU의 투과율 및 선택능은 부틸렌/부탄에 대해 적어도 5의 선택능을 가진다. 바람직하게, 본 구현예에서 투과율은 부틸렌에 대해 적어도 20, 30 또는 심지어 40 GPU이다. 마찬가지로, 본 구현예에서 선택능은 부틸렌/부탄에 대해 적어도 10, 15 또는 심지어 30이다.

[0055] CMS 막들은 상세하게 상기에 기술된 것과 같은 크기들에서 유사한 기체들을 분리하는 데 적합하고, 원하는 기체 분자 및 적어도 하나의 다른 기체 분자를 포함하는 기체 피드를 CMS 막을 통해 유동시키는 것이 관여한다. 유동은 증가된 농도의 원하는 기체 분자를 가지는 첫 번째 흐름 및 감소된 농도의 다른 기체 분자를 가지는 두 번째 흐름의 결과를 가져온다. 공정은 전술된 임의의 기체 쌍들을 분리하는 데 사용될 수 있고, 상세하게는 에틸렌 및 에탄 또는 프로필렌 및 프로판을 분리하는 데 적합하다. 마찬가지로, 공정은 상기에 기술된 바와 같이 시간 경과 시 투과율 및 선택능과 관련한 동일한 안정성을 나타낸다. 공정을 실행할 때, CMS막은 바람직하게, 밀폐가능한 장치 내에 포함된, 본 발명의 방법에 의해 생산된 탄소 분자체 막 중 적어도 하나를 포함한 다수의 탄소 분자체 막들을 포함하는 밀폐가능한 장치를 포함하는 모듈 내에 제작될 수 있다. 밀폐가능한 장치는 적어도 둘의 서로 다른 기체 분자들을 포함하는 피드 기체를 도입하는 유입부; 투과물 기체 흐름의 배출을 허용하는 첫 번째 유출부; 및 잔류물 기체 흐름의 배출을 위한 두 번째 유출부:를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 본 발명의 실시예들 및 참조 물질들에 존재하는, 금속성 Fe-Fe 결합들 및 Fe^{+3} 원자가를 보여주는 Fe의 원자가 상태에 대한 X-선 흡수 주위 구조 (XANES) 결과들을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예들

[0058] 실시예 1 내지 5:

[0059] CMS 막들이 6FDA-DAM:DABA (3:2) 중합체를 사용하여 만들어졌다. 6FDA-DAM:DABA가 아크론 폴리머 시스템사 Akron, OH로부터 획득되었다. 중합체는 100°C에서 밤샘 동안 진공 하에 건조되어 수분을 제거하였다. 건조된 중합체가 40 mL 바이알 (바이알 A)에서 테트라하이드로퓨란 (THF)에 용해되어 2 내지 3 wt% 중합체를 형성하였다. 철 (II) 아세틸아세토네이트 (시그마-알드리치사, St. Louis, MO)가 20 mL 바이알 (바이알 B)에서 THF에 용해되어 Fe-포함 용액을 형성하였다. 두 가지 용액들이 0.20 마이크론 PTFE 필터들로 각각 여과되었고, 바이알 B에서 Fe-포함 용액이 바이알 A에 첨가되었고, 캐스팅을 위한 Fe-포함 중합체 도프를 형성하였다. 용액들의 조성들은 표 1에 나타낸다. 하기 표 1은 캐스팅 용액 제형을 나타낸다.

표 1

	용매	용질
바이알 A	20 ml THF	0.5 g 중합체
바이알 B	5 ml THF	0.05 g 철(II) 아세틸아세토네이트

[0060]

[0061] 농축 필름들이 느린 증발 속도를 허용하도록 글러브 백 내부의 테프론 캐스팅 디쉬 내에 혼합된 용액을 캐스팅하여 제조되었다. 적어도 3일 이후에, 유리화된 필름들이 백으로부터 제거되었고, 진공 오븐에서 24시간 동안 130°C에서 건조되어 잔류 용매를 제거하였다. 약 80 마이크론의 두께를 갖는 건조된 필름들이 다음으로 하기에 기술된 바와 같이 나중에 열분해되는 0.75 인치 반경 디스크들로 절단되었다.

[0062] 디스크들이 열분해되고, 디스크들을 스롯화된 수정 플레이트 상에 각각의 디스크 간에 공간을 두어 배치함으로써 CMS 막을 형성하였다. 디스크들 및 수정 플레이트의 조합이 투브 용광로의 수정 투브 내에 배치되었다. 필름들이 불활성 기체 (분당 200 표준 입방센티미터 (sccm)의 속도로 유동하는 아르곤) 하에서 열분해되었다. 열분해 이전에, 용광로는 불활성 기체로 퍼지되었고, 산소 수준을 1 ppm 이하로 감소시키도록 최소 10시간 동안 산소를 제거하였다. 필름들이 빠른 속도로 가열되었고, 표 2에 나타낸 바와 같이 최대 흡수 온도에서 유지되어 최종 CMS 막들을 형성하였다. 형성된 CMS 막들은 모두 수동으로 냉각되었다 (동일한 불활성 기체 유동으로 꺼진 용광로는 용광로가 약 실온으로 냉각될 때까지 ~ 4 내지 6시간 유지되었다).

[0063] 냉각 이후에, CMS 막들은 불투성 알루미늄 테이프 및 5분 에폭시 (3M™ Scotch-Weld™ 에폭시 접착제 DP110)를 사용하여 농축 투파 셀에서 차단되었다. 다음으로 투파 셀이 일정-부피 투파 시스템에 배치되었고, 시스템은 35°C에서 안정화되었다. 각각의 투파 테스트를 위해, 전체 시스템이 18시간 동안 진공화되었다. 진공화 이후에, 상류가 피드 기체로 제곱인치 당 약 50 파운드 절대압 (psia)에서 압력이 주어졌던 반면, 하류는 진공으로 유지되었다. 압력은 일정하게 상승하고, 기지의 하류 부피가 압력 변환기에 의해 모니터링되었으며, 시간 경과 시 안정 상태가 달성될 때까지 LabVIEW (내셔널인스트루먼트사, Austin, TX)에 의해 기록되었다.

[0064] 실시예들 1 내지 5는 다중-성분 올리핀들/파라핀들 혼합물 분리에 대해 평가되었다. 다중성분 피드는 54.60 mol% 에틸렌, 17.00 mol% 에탄, 15.10 mol% 프로필렌 및 13.30 mol% 프로판을 포함하였다. 다중성분 피드의 경우 실시예들 1 내지 5의 CMS 막들의 분리 특징들은 표 3에 나타낸다. 실시예 2 및 비교 실시예 1도 역시 순수 기체 투파를 위해 테스트되었고, 그들의 투파 특징들 및 선택능은 표 4에 나타낸다.

[0065]

압력 붕괴 흡착 시스템이 CMS 막들의 흡착 성질들을 측정하는 데 사용되었다. CMS 막들이 두 장의 무거운 종이 사이에 작은 조각들로 절단되고, 알루미늄 호일로 안전하게 포장되었다. 시료들이 시료 셀 체임버 내에 로딩되었고, 다음으로 흡착 셀이 오일 수조에 가열 순환기와 함께 배치되어 35°C에서 일정 온도를 유지하였다. 전체 시스템이 테스트 이전에 18시간 동안 진공화되었다. 각각의 압력 수준에서 측정을 위해, 저장조 셀 체임버가 피드 기체로 충전되었고, 20 내지 25분 동안 평형화되었다. 저장조 및 시료 셀 간의 밸브가 다음으로 조심스럽게 개방되어 기체를 시료 셀 내로 도입하였다. 저장조 및 시료 셀 둘 가에서 압력이 압력 변환기에 의해 모니터링되었으며, 시간 경과 시 압력이 일정하게 될 때까지 LabVIEW (내셔널인스트루먼트사, Austin, TX)에 의해 기록되었다. 흡착된 기체의 양은 몰 측정을 기초로 하여 계산되었다. 기체 흡수는 평형 압력에 대해 좌표화되었고, 데이터가 랑뮈르 모델을 사용하여 적정되어 흡착 등온선들을 얻었다. 에탄 및 에틸렌의 흡착 결과들은 표 2에 나타낸다.

[0066]

실시예들 1, 2, 4 및 5의 CMS 막들의 경우뿐만 아니라 철 호일 및 철 아세틸아세토네이트의 경우, X-선 흡수 주위 구조 (XANES)가 수행되어 Fe의 원자가 상태를 결정하였고, Fe 호일이 제로 또는 금속성 Fe-Fe 결합을 나타내고 철 아세틸아세토네이트가 Fe^{+3} 원자가를 나타내었다. Fe K-에지 XANES 스펙트럼들이 국립아르곤연구소, Lemont, IL에서 전달 모드로 실온에서 수집되었다. 결과들은 도 1에 나타내고, 여기에서 더 신속하고 더 낮은 온도 열분해 조건들이 Fe^{+3} 에 근접하는 Fe 결합 상태를 유도하는 것으로 관찰될 수 있다.

[0067]

비교 실시예들 1 및 2:

[0068]

비교 실시예 CMS 막들 1 및 2가 제조되었고, 캐스팅 용액이 철(II) 아세틸아세토네이트를 포함하지 않는 점을 제외하고 실시예들 1 내지 5과 동일한 방식으로 테스트되었다. 이들 CMS 막을 형성하는 상세한 가열 조건들은 표 2에 나타낸다. 다중성분 피드에 대한 이들 CMS 막들의 분리 특징들은 표 3에 나타낸다. 비교 실시예 2는 또한 순수 기체 투과에 대해서도 테스트되었고, 그의 분리 특징들은 표 4에 나타낸다.

[0069]

표 2에서 결과들은 더 낮은 온도로 더 빠른 가열 속도에서 열분해된 금속-포함 CMS 막들 (예로, 실시예들 2 및 3)이 더 높은 온도 및 더 늦은 가열 속도에서 열분해된 CMS 막들 (비교 실시예들 1, 4 및 5)과 대비하여 증진된 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 흡착 선택능을 보여주는 점을 나타낸다. 흡착 데이터는 또한 실시예들 2 및 3이 철이 없는 막들 (비교 실시예들 1 및 2)과 대비하여 개선된 흡착 선택능을 가지는 점을 보여준다.

[0070]

표 3에서 다중성분 피드에 대한 분리 특징들은 또한 실시예들 2, 3 및 5 각각이 비교 실시예들 1 및 2의 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 선택능보다 훨씬 더 높은 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 선택능을 가지는 점도 보여준다. 마찬가지로, 표 4에 나타낸 순수 기체 투과 특징들은 둘 다가 동일한 가열 속도 및 온도를 사용하여 제조된, 금속-포함 CMS 막 (실시예 2)이 비교 실시예 2의 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 선택능 2.9보다 훨씬 더 높은 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 선택능 9.4를 가지는 점을 보여준다. 도 1에 나타낸 XANES 결과들로부터, 실시예들의 금속-포함 CMS 막들에서 철은 필름들이 더 낮은 온도에서 더 빠른 가열 속도로 열분해될 때 더 높은 원자가 상태 (Fe^{2+} , Fe^{3+} 또는 Fe^{2+} 내지 Fe^{3+})를 가진다. 즉, 실시예들 2 및 3은 가장 바람직한 투과 및 분리 특징들을 가지고, 이는 실시예들 1, 4 및 5와 비교하여 더 높은 철 원자가 상태에 해당한다.

표 2

실시예	열분해 조건				흡착 선택성 (C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆) [*]
	온도 (°C)	대기 (sccm/Ar)	가열 속도 (C/분)	흡수 속도 (분)	
1	550	200	3.85	120	1.02
2	550	200	10	0	1.19
3	550	200	15	0	1.13
4	675	200	3.85	120	0.98
5	675	200	10	0	1.06
비교 1	550	200	10	0	1.00
비교 2	675	200	10	0	1.08

^{*} = @ 50psi

[0071]

표 3

실시예	C2"/ C2	C2"/ C3	C3"/ C2	C2"/ C3"	C2" (Barrer)	C2 (Barrer)	C3" (Barrer)	C3 (Barrer)
1	4.95	-	3.50	1.42	111.69	22.72	80.91	-
2	8.53 ±0.47	ND	1.88 ±0.18	4.61 ±0.68	95.15 ±30.56	11.64 ±4.17	22.45 ±9.06	ND
3	9.53	ND	1.86	5.12	45.04	4.76	9.02	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	7.40	ND	2.93	2.52	37.37	5.08	15.18	ND
비교 1	3.30 ±0.39	23.15 ±6.38	3.05 ±0.15	1.09 ±0.18	1159.30 ±100.71	354.65 ±11.08	1101.46 ±88.32	54.51 ±10.57
비교 2	4.75	143.9 0	2.98	1.60	297.84	63.06	191.01	2.26

C2" = 에틸렌; C2 = 에탄; C3" = 프로필렌; C3 = 프로판.

-: 기체 크로마토그래피 (GC)의 테스트 한계로 인해 미입수됨.

ND = 미결정됨.

[0072]

표 4

실시예	C2"/C2	C2" (Barrer)	C2 (Barrer)
2	9.35	63.17	6.76
비교 1	2.89	1244.5	431.06

C2" = 에틸렌; C2 = 에탄;

[0073]

도면

도면1

