



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월01일
 (11) 등록번호 10-1380296
 (24) 등록일자 2014년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 71/02 (2006.01) B01D 53/00 (2006.01)
 B01D 69/02 (2006.01) B01J 20/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0043555
 (22) 출원일자 2012년04월26일
 심사청구일자 2012년04월26일
 (65) 공개번호 10-2013-0120565
 (43) 공개일자 2013년11월05일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP10167718 A*
 KR1020110058334 A*
 KR1020050112150 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 이혁희
 대전 유성구 대덕대로590번길 11-10, 502호 (도룡동, 더포엠1)
 장태선
 대전 유성구 어은로 57, 122동 502호 (어은동, 한빛아파트)
 (74) 대리인
 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

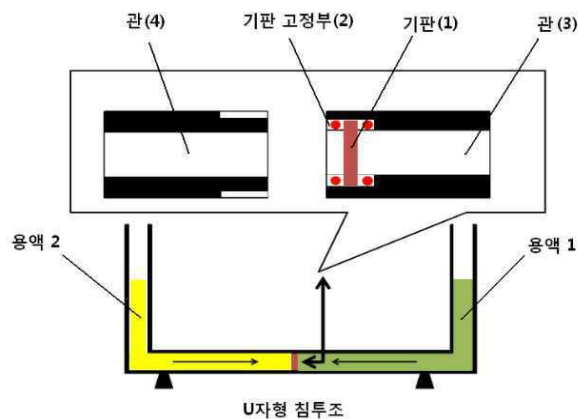
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 4A 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 규산나트륨(Sodium silicate, Na₂SiO₃)과 알루미늄산나트륨(Sodium aluminate, NaAlO₂)을 세라믹으로 구성된 기판의 양면에 각각 독립적으로 접착시키는 접착단계; (b) 상기 세라믹으로 구성된 기판의 양면에 접착된 규산나트륨과 알루미늄산나트륨이 기판의 표면으로부터 기판의 내부로 각각 침투해 들어가는 침투단계; (c) 상기 기판의 내부에 침투된 규산나트륨과 알루미늄산나트륨이 반응하여 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 형성하는 단계; (d) 상기 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 가열하여 성장시키는 가열단계; (e) 상기 기판의 내부의 비정질의 알루미늄산규산 나트륨 이외의 부산물 또는 잔류의 미반응 규산나트륨 및 알루미늄산나트륨을 제거하는 세척단계; 및 (f) 상기 기판 내부에 포함된 수분을 제거하는 건조단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 내부에 4A 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 KK-1201-C0
부처명 산업기술연구회
연구사업명 기관고유사업
연구과제명 온실가스 저감 및 활용기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 액상의 규산나트륨(Sodium silicate)과 액상의 알루미늄산나트륨(Sodium aluminate, NaAlO_2)을 세라믹으로 구성된 기관의 양면에 각각 독립적으로 접촉시키는 접촉단계;
- (b) 상기 세라믹으로 구성된 기관의 양면에 각각 접촉된 상기 액상의 규산나트륨과 액상의 알루미늄산나트륨이 기관의 표면으로부터 기관의 내부로 침투해 들어가는 침투단계;
- (c) 상기 기관의 내부에 침투된 규산나트륨과 알루미늄산나트륨이 반응하여 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 형성하는 단계;
- (d) 상기 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 가열하여 결정을 성장시키는 가열단계;
- (e) 상기 기관의 내부에 생성된 비정질의 알루미늄산규산 나트륨 이외의 부산물 또는 잔류의 미반응 규산나트륨 및 알루미늄산나트륨을 제거하는 세척단계; 및
- (f) 상기 기관 내부에 포함된 수분을 제거하는 건조단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 규산나트륨은 메타규산나트륨(Na_2SiO_3), 올쏘규산나트륨(Na_4SiO_4) 및 이규산나트륨($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 규산나트륨 혼합물인 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 액상은 용융상태이거나 분말을 물에 용해시킨 상태인 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 액상의 규산나트륨 및 액상의 알루미늄산나트륨 중 어느 하나 이상은 pH 10 이상의 알칼리성을 갖는 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 액상 규산나트륨 또는 액상 알루미늄산나트륨은 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 1-프로판올(1-Propanol), 2-프로판올(2-Propanol), 아세톤(Acetone), 2-부톡시에탄올(2-Butoxyethanol), 4-메틸-2-프로판온(4-Methyl-2-propanone) 및 2-부타논(2-Butanone)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 유기용매로 희석되는 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 액상 규산나트륨 또는 액상 알루미늄산나트륨을 100중량부로 할 때, 상기 유기용매를 25중량부 이하로 포함하는 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제올라이트 무기막은 화학 양론적으로 이산화규소(SiO₂):산화알루미늄(Al₂O₃):산화나트륨(Na₂O)=2:1:5의 몰 비를 갖는 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 세라믹으로 구성된 기관은 알루미나(Alumina), 티타니아(Titania), 지르코니아(Zirconia), 규소(Silica), 탄화규소(Silicon carbide), 질화규소(Silicon nitride), 탄화텅스텐(Tungsten carbide), 질화텅스텐(Tungsten nitride), 맥반석, 황토석, 감람석(Olivine), 고령토(Kaolin), 규조토(Diatomite), 규회석(Wollastonite), 납석(Pyrophyllite), 돌로마이트(Dolomite), 리튬광물(Lithium Minerals), 마그네사이트(Magnesite), 보크사이트(Bauxite), 벤토나이트(Bentonite), 부석(Pumice), 붕산염광물(Borate), 사문석(Serpentine), 산성백토(Acid clay), 산화철(Iron Oxide), 석류석(Garnet), 탄산광물(Carbonate Minerals), 애타풀자이트(Attapulgite), 세피올라이트(Sepiolite), 연옥(Nephrite), 인회석(Apatite), 일라이트-운모(Illite-Mica), 장석(Feldspar), 진주암(Perlite), 질석(Vermiculite), 중정석(Barite), 활석(Talc), 규조토(diatomaceous earth), 흑연(Graphite), 헥토라이트(Hectorite), 점토광물(Clay Minerals), 투어마린(Tourmaline; 전기석), 흙실리카(Fume silica), 에어로겔(Aerogel), 플라이애시(Fly ash) 및 고로슬래그(Furnace slag)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 세라믹 성분으로 구성되고,

0.1 내지 10 mm의 두께를 갖는 평판 또는 튜브 형태인 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 (d) 가열단계는 75 내지 130℃의 온도 및 30 kg/cm² 이하의 가압 조건에서 가열되는 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 (f) 건조단계는 근적외선, 적외선, 극초단파, 오븐(Oven), 열판(Hot plate) 중 선택되는 가열방법에 의해 건조되는 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법.

청구항 12

청구항 1의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 기관 내부에서 규산나트륨과 알루미늄산나트륨이 반응하여 형성된 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 성장시켜 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지구 온난화의 주범인 이산화탄소를 회수하는 분리 회수 및 저장(Carbon Capture and Sequestration, CCS)기술의 중요성은 날로 커지고 있는 실정이다. 이런 이유로 분리막 제조 및 공정기술은 고순도, 고기능성 물질의 제조와 지구 환경보호 등의 사회적 요구에 따라 간단한 실험실적 규모로부터 산업분야의 대규모 고정에 이르기 까지 광범위하게 응용되고 있다.
- [0003] 막분리 공정은 기화 및 응축을 반복하는 증류공정과 달리 상변화를 필요로 하지 않는 물리, 기계적인 분리조작이므로 기존의 에너지 다소비형 공정과 비교하여 약 70 내지 80 % 또는 그 이상까지도 에너지를 절약할 수 있다고 보고하고 있다. 또한 분리 원리 및 공정이 비교적 간단하므로 장치의 구성이나 설치가 간단하고 차지하는 공간 역시 작은 규모임에 따라 시설비 투자를 줄일 수 있는 장점이 있다.
- [0004] 이러한 막분리 기술은 첨단 막소재를 개발하는 고분자 합성 등의 소재, 제막기술, 각각의 분리막을 조립하여 손쉽게 취급할 수 있도록 만드는 막모듈 기술, 여과분리 특성상 막 근방에서 불가피하게 발생하는 막오염 저항을 최소화하기 위한 물리, 화학, 생물 및 유체역학 분야, 그리고 대규모 공정 시스템 설계 및 운전 등으로 구성되는 복합 응용기술이다. 이와 같이 막분리 기술의 발달과 에너지 절약형 분리공정의 필요성 및 무방류 등의 청정 환경공정 기술에 대한 사회적 필요성의 증대로 인하여, 막분리 공정은 석유화학, 폐기물 처리, 가정용 정수기로부터 대규모 정수장, 반도체, 열적으로 불안정한 식품, 의약품, 바이오 관련 혼합물의 회수 및 정제분야, 수소, 산소를 비롯한 가스분리 분야 등에 광범위하게 확대 적용되고 있다.
- [0005] 분리막의 재질은 매우 다양하지만 생체막과 합성막으로 크게 구분할 수 있다. 생체막은 생체에 존재하고 있는 막을 의미하며, 사람의 눈에 있는 각막 또는 방광막 등과 같이 생체 부위의 명칭이 붙어 있지만, 이들을 총칭하여 생체막이라 부른다. 그러나 생체막은 대량으로 확보하기 어렵고 모듈화하기 또한 쉽지 않기 때문에 공업적으로는 거의 대부분 합성막을 사용하고 있다.
- [0006] 합성막은 유기막과 무기막으로 구분될 수 있으며, 유기막(Organic membrane)은 대부분 고분자로 이루어져 있어 고분자막(Polymeric membrane)이라고도 하며, 무기막에는 세라믹, 유리, 금속 재질 등이 소재로 사용된다.
- [0007] 멤브레인(Membrane) 중 기체 분리막의 원리를 살펴보면 분리막을 이용한 기체 분리는 분리막에 대한 선택적인 가스투과원리에 의하여 진행되며, 기체혼합물이 막 표면에 접촉하였을 때 기체성분은 막 속으로 용해, 확산하게 되는데 이 때 각각의 기체성분의 용해도와 투과도는 분리막 소재에 따라서 서로 다르게 나타나게 된다.
- [0008] 일반적인 상업화 분리막 소재로서 고분자소재인 폴리설푼(Polysulfon)이 사용되고 있으며, 폴리설푼의 고분자소재는 기체에 대한 상대적인 투과속도에 따라 고분자 막을 이용하여 혼합된 가스를 분리할 수 있는 기본적인 이유가 된다. 이 중 공기 중에서 대부분을 차지하고 있는 산소와 질소의 경우 산소의 투과속도가 질소보다 빠른 특성을 이용하여 질소를 분리, 농축시킬 수 있으며, 기체 분리막의 제조에 있어서 고유의 선택도와 투과도의 성능을 이용하여 다양한 응용에 적용할 수 있는 기체 분리용 고분자 소재로 이용될 수 있으나 고분자소재의 분리막은 유기물로 구성됨에 따라 내구성, 내열성 및 화학적 안정성이 매우 미흡하여 한정적인 선택 투과분리에만 적용되고 있는 상황이라 할 수 있다.
- [0009] 따라서 다양한 구조를 가지는 많은 다공성 세라믹 재료 중에서 나노 또는 그 이하의 세공 크기를 가지는 세라믹 박막은 원하는 분자 크기에 따라 선택적으로 투과하는 기체 분리용 막(Membrane)으로 적용될 수 있을 뿐만 아니라 내열성, 화학적 안전성, 기계적 물성 등이 유기 고분자 막보다 월등히 우수하기 때문에 이를 위하여 고온, 고압의 부식성 분위기에서 선택적 투과를 위한 다양한 무기소재의 기체 분리막 개발이 필요하다고 할 수 있다.
- [0010] 현재까지 본 발명과 관련하여 연구, 개발된 기체 분리용 제올라이트 무기막의 선행기술을 살펴보면 다음과 같다.
- [0011] 한국공개특허 공개번호 2008-0099632에서는 벽면의 기공의 크기와 기공률이 제어된 고성능의 탄화규소질 마이크로 튜브를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 보다 구체적으로 상기 발명에서는 폴리카보실란으로부터 유도된 섬유를 부분적으로 경화하고, 경화되지 않은 부분을 용출하여 제거함으로써 중공성 섬유를 제조하고, 이를 열처리하여 벽면의 기공의 크기와 기공률이 제어된 중공성의 탄화규소질 마이크로 튜브를 제조하는 방법에 대해 제안하고 있다. 그러나 상기 발명은 무기막의 소재에 제한이 있다는 문제점이 있다.

- [0012] 미국특허 등록번호 8030399호에서는 가교된 유-무기 하이브리드 막과 이를 이용한 가스분리 방법을 개시하고 있다. 보다 구체적으로 상기 발명에서는 폴리에틸렌옥사이드 및 셀룰로오스 아세테이트와 같은 유기물질로 구성되고, 산(acid) 촉매 하에 폴리에틸렌옥사이드와 유기실리카로 구성된 고분자와의 졸-겔반응에 의해 가교가 되는 기술을 기재하고 있다. 그러나 상기 발명은 무기물로만 구성된 막에 대한 기술이 아니라는 문제점이 있다.
- [0013]
- [0014] 미국특허 등록번호 7998247에서는 무기산화물이 코팅된 층과 가스의 선택성 물질로 구성된 가스분리 멤브레인을 개시하고 있다. 보다 구체적으로 상기 발명에서는 수소 투과성의 물질을 기관 상층부에 귀한금속으로 구성된 달걀껍질 모양의 촉매로 다공성 기관으로 구성된 가스분리용 멤브레인을 기재하고 있다. 그러나 상기 발명은 무기물로만 구성된 막에 대한 기술이 아니라는 문제점이 있다.
- [0015] 미국특허 등록번호 7938894에서는 하이브리드형 유-무기 가스분리막을 개시하여, 화학적 기상증착법에 의해 다공성 알루미늄 기관에 유-무기막을 제공하고 있으나, 무기물로만 구성된 막에 대한 기술이 아니라는 문제점이 있다.
- [0016] Jin Seon Park, Yun Jo Lee and Kyung Byung Yoon, JACS communications, Published on Web 01/29/2004.에서는 기관과 이웃하는 미세결정들 사이에 측면 분자들이 교차결합에 의해 제올라이트의 미세결정들이 공유결합으로 부착된 단층막과의 결합력을 증가시켜주기 위한 연구결과를 개시하고 있다. 보다 구체적으로 상기 발명에서는 무기막용 기관위에 zeolite-A의 마이크로 결정을 접착이 가능하도록 연결하기 위하여 Aminopropyl 그룹이나 terephthalaldehyde 또는 1,4-diisocyanatobutane로 처리하고, 가교결합에 의해 세라믹 기관과 제올라이트의 단층막의 결합력을 증가시켜 주는 기술을 기재하고 있다. 그러나 4A 제올라이트를 제조할 수 있는 출발 물질들이 기관에 양면으로 각각 침투해 들어가면서 기관의 중앙부위에서 각각의 침투된 출발물질들이 혼합되면서 비정질의 제올라이트를 형성하고, 이를 결정을 성장시키기 위한 가열단계에 의하는 본원 기술과는 상이하다.
- [0017] XIAOBO CHEN, WEISHEN YANG, JIE LIU, XIAOCHUN XU, AISHENG HUANG, LIWU LIN, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS 21, 2002, 1023~1025에서는 제올라이트 멤브레인이 멤브레인 반응기, 화학적 감지기와 안정적인 작동하에 가스분리를 달성할 수 있다는 이유로 반응/분리장치가 결합될 수 있는 잠재성이 있다는 점이 연구되고 있다. 보다 구체적으로 상기 발명에서는 제올라이트 멤브레인에 대한 구성요소 및 성능이 우수한 제올라이트의 멤브레인을 제공하기 위한 방법을 제시하고 있다. 또한, 직경 30 mm, 두께 3 mm, 0.3~0.5 μm의 기공반경의 알파타입의 알루미늄 기관을 이용하여 기관의 표면개질, NaA의 제올라이트 결정핵 성장을 위한 시드(Seed)단계 및 제올라이트의 합성을 위한 입자 성장단계에 의해 알파알루미늄 표면에서 제올라이트가 코팅된 제올라이트 멤브레인을 형성한다. 그러나, 세라믹 기관 내부에 기공을 갖는 제올라이트인 본원 기술과는 상이하다.
- [0018] 상기에서 살펴본 바와 같이 지금까지 연구, 개발된 기체 분리용 제올라이트 무기막들은 세라믹 기관위에 단독의 무기산화물 내지는 유-무기물로 구성된 하이브리드형의 무기막으로 구성됨에 따라 미세기공의 무기막을 균일하게 제공하면서 결합력이 우수한 무기막(inorganic thin film)으로 구성된 멤브레인을 제공하는데 많은 어려움이 있을 뿐만 아니라 유-무기물로 구성된 하이브리드형의 무기막인 경우 화학반응/기체 분리가 동시에 진행이 되면서 높은 온도가 필요로 하는 분야에는 유기물이 열원에 의해 매우 취약해진다는 특성에 따라 유용한 기체 분리용의 멤브레인을 제공할 수 없다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 한국공개특허 공개 2008-0099632
 (특허문헌 0002) 미국특허 등록 8030399
 (특허문헌 0003) 미국특허 등록 7998247

(특허문헌 0004) 미국특허 등록 7938894

비특허문헌

- [0020] (비특허문헌 0001) Jin Seon Park, Yun Jo Lee and Kyung Byung Yoon, JACS communications, Published on Web 01/29/2004.
- (비특허문헌 0002) XIAOBO CHEN, WEISHEN YANG, JIE LIU, XIAOCHUN XU, AISHENG HUANG, LIWU LIN, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS 21, 2002, 1023-1025

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 미세기공의 무기막을 균일하게 제공하면서 결합력이 우수한 무기막(inorganic thin film)으로 구성된 멤브레인을 제공하고, 화학반응/기체 분리가 동시에 진행이 되면서 높은 온도가 필요로 하는 경우에도 열원에 의해 매우 취약해지지 않는 기판 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0022] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0023] 본 발명은 (a) 액상의 규산나트륨(Sodium silicate)과 액상의 알루미늄산나트륨(Sodium aluminate, NaAlO₂)을 세라믹으로 구성된 기판의 양면에 각각 독립적으로 접촉시키는 접촉단계; (b) 상기 세라믹으로 구성된 기판의 양면에 각각 접촉된 상기 액상의 규산나트륨과 액상의 알루미늄산나트륨이 기판의 표면으로부터 기판의 내부로 침투해 들어가는 침투단계; (c) 상기 기판의 내부에 침투된 규산나트륨과 알루미늄산나트륨이 반응하여 알루미늄산규산나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 형성하는 단계; (d) 상기 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 가열하여 결정을 성장시키는 가열단계; (e) 상기 기판의 내부의에 생성된 비정질의 알루미늄산규산 나트륨 이외의 부산물 또는 잔류의 미반응 규산나트륨 및 알루미늄산나트륨을 제거하는 세척단계; 및 (f) 상기 기판 내부에 포함된 수분을 제거하는 건조단계를 포함하는 기판 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 기판 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막을 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법에 의하여 제조된 기체 분리용 제올라이트 무기막은 세라믹 기판 내부의 결정입자에 4Å의 기공을 갖도록 4A-제올라이트가 포함되므로 화학반응/기체 분리가 동시에 진행이 되면서 높은 온도가 필요로 하는 분야에 이용될 수 있으며, 열원에 매우 취약한 종래의 고분자 멤브레인의 문제점을 완전히 극복할 수 있을 뿐만 아니라 4Å의 기공크기를 갖는 제올라이트가 세라믹 기판 내부에 제공됨에 따라 취급상 부주의에 의한 막의 손상이나 파손 등의 큰 문제가 발생치 않으면서 장기적으로 기체의 선택적 분리효율을 극대화할 수 있는 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 적용예로 세라믹 기판의 양면에 액상의 규산나트륨과 알루미늄산나트륨을 독립적으로 침투시켜 비정질의 알루미늄산규산나트륨(Sodium aluminosilicate)을 생성시키기 위한 U자형 침투조를 나타낸 그림이다.
- 도 2는 본 발명의 일 적용예를 위하여 규산나트륨과 알루미늄산나트륨을 독립적으로 침투시키기 위한 U자형 침투조의 사진이다.
- 도 3은 pH의 차이에 따른 알루미늄산규산 나트륨의 비정질 결정의 차이를 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 본 발명에 따른 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명에 따른 기관 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막의 제조방법은 (a) 액상의 규산나트륨(Sodium silicate)과 액상의 알루미늄산나트륨(Sodium aluminate, NaAlO_2)을 세라믹으로 구성된 기관의 양면에 각각 독립적으로 접촉시키는 접촉단계; (b) 상기 세라믹으로 구성된 기관의 양면에 각각 접촉된 상기 액상의 규산나트륨과 액상의 알루미늄산나트륨이 기관의 표면으로부터 기관의 내부로 침투해 들어가는 침투단계; (c) 상기 기관의 내부에 침투된 규산나트륨과 알루미늄산나트륨이 반응하여 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 형성하는 단계; (d) 상기 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 가열하여 결정을 성장시키는 가열단계; (e) 상기 기관의 내부에 생성된 비정질의 알루미늄산규산 나트륨 이외의 부산물 또는 잔류의 미반응 규산나트륨 및 알루미늄산나트륨을 제거하는 세척단계; 및 (f) 상기 기관 내부에 포함된 수분을 제거하는 건조단계를 포함한다.
- [0029] 상기 세라믹으로 구성된 기관 중앙부위에 4Å의 기공을 갖는 기체 분리용의 제올라이트 무기막을 제조하기 위해서,
- [0030] 먼저 (a) 접촉단계를 통하여, 액상의 규산나트륨(Sodium silicate)과 액상의 알루미늄산나트륨(Sodium aluminate, NaAlO_2)을 세라믹으로 구성된 기관의 양면에 각각 독립적으로 접촉하도록 한다.
- [0031] 상기 규산나트륨은 메타규산나트륨(Na_2SiO_3), 올쏘규산나트륨(Na_4SiO_4) 및 이규산나트륨($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물인 나트륨계열의 규산염을 사용할 수 있다. 또한, 더욱 바람직하게는 상기 규산나트륨은 한국산업규격 KSM 1415의 액상 규산 나트륨 1~4 중 중에서 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서 세라믹 기관에 규산나트륨의 성분이 침투해 들어가서 액상/액상반응에 의한 균일한 성분의 4A-제올라이트를 형성하기 위해서 상기 액상의 규산나트륨은 용융상태이거나 분말을 물에 용해시킨 상태로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 알루미늄산나트륨(NaAlO_2)은 특별한 제한이 없으나, 위에서 언급한 바와 같이 세라믹 기관에 알루미늄산나트륨의 성분이 침투해 들어가기 위해서는 알루미늄산나트륨은 용융상태이거나 분말을 물에 용해시킨 상태로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 액상의 규산나트륨 또는 액상의 알루미늄산나트륨은 pH 10 이상의 알칼리성 용매하에서 반응할 때 반응성이 더욱 향상되기 때문에, 상기 액상의 규산나트륨 및 액상의 알루미늄산나트륨 중 어느 하나 이상은 pH 10 이상의 알칼리성을 갖는 것이 바람직하다. 상기 액상의 규산나트륨 또는 액상의 알루미늄산나트륨이 pH 10 미만인 경우에는, 아래에서 살펴 볼 (c) 비정질 결정 형성단계에서 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)을 형성할 때 일정한 형태의 결정이 만들어지지 않고 뒤죽박죽한 형태의 결정(도 3 (a) 참조)이 만들어지는 반면, pH 10 이상의 강알칼리 조건인 경우 일정한 방향의 결정(도 3 (b) 참조)이 성장한다.
- [0034] 이후, (b) 침투단계를 통하여, 상기 세라믹으로 구성된 기관의 양면에 각각 접촉된 규산나트륨과 알루미늄산나트륨이 기관의 표면으로부터 기관의 내부로 침투해 들어가도록 한다.
- [0035] 이 때 상기 규산나트륨 또는 상기 알루미늄산나트륨의 농도가 높거나, 세라믹 기관의 조직이 치밀할 경우 규산나트륨과 알루미늄산나트륨의 점도 상승과 치밀한 세라믹 기관에 의해 결정립계의 공극이 작아져 규산나트륨과 알루미늄산나트륨의 성분이 세라믹 기관의 중앙부위까지 침투해 들어갈 확률이 낮아질 수 있다.
- [0036] 이러한 문제점을 극복하기 위해서 표면장력이 낮고, 액상의 규산나트륨 또는 액상의 알루미늄산나트륨에 혼합하여도 어떠한 문제가 발생하지 않는 유기용매를 추가로 사용할 수 있다. 이 때 사용하는 유기용매로는 바람직하게는 친수성 유기용매를 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 1-프로판올(1-Propanol), 2-프로판올(2-Propanol), 아세톤(Acetone), 2-부톡시에탄올(2-Butoxyethanol), 4-메틸-2-프로판올(4-Methyl-2-propanone), 2-부타논(2-Butanone)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 유기

용매가 선택되어진다. 상기 희석된 규산나트륨 또는 알루미늄산나트륨 용액을 100중량부로 할 때, 상기 유기용매를 25 중량부 이하로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 유기용매를 25 중량부 이하로 포함하는 경우 유기용매의 기본적인 특성상 표면장력이 낮기 때문에 규산나트륨 및 알루미늄산나트륨 성분이 유기용매와 함께 세라믹 기관 내부까지 쉽게 침투될 수 있다는 장점을 갖는다. 이에 반하여, 유기용매가 25 중량부 이상으로 포함되는 경우에는 친수성 유기용매가 다량으로 포함되어 수용액에 용해된 규산나트륨과 알루미늄산나트륨의 무기물들이 석출되는 문제점이 있을 뿐만 아니라, 유기용매는 물보다 증발온도가 낮기 때문에 기화된 유기용매가 작업자는 물론 대기 환경의 위해를 가하는 문제점이 있다.

[0037] 또한, 본 발명의 상기 세라믹으로 구성된 기관은 무기막을 지지하기 위한 지지체의 역할로서 제공하며, 알루미나(Alumina), 티타니아(Titania), 지르코니아(Zirconia), 규소(Silica), 탄화규소(Silicon carbide), 질화규소(Silicon nitride), 탄화텅스텐(Tungsten carbide), 질화텅스텐(Tungsten nitride), 맥반석, 황토석, 감람석(Olivine), 고령토(Kaolin), 규조토(Diatomite), 규회석(Wollastonite), 납석(Pyrophyllite), 돌로마이트(Dolomite), 리튬광물(Lithium Minerals), 마그네사이트(Magnesite), 보크사이트(Bauxite), 벤토나이트(Bentonite), 부석(Pumice), 붕산염광물(Borate), 사문석(Serpentine), 산성백토(Acid clay), 산화철(iron Oxide), 석류석(Garnet), 탄산광물(Carbonate Minerals), 에타폴자이트(Attapulgit), 세피오라이트(Sepiolite), 연옥(Nephrite), 인회석(Apatite), 일라이트-운모(Illite-Mica), 장석(Feldspar), 진주암(Perlite), 질석(Vermiculite), 중정석(Barite), 활석(Talc), 규조토(diatomaceous earth), 흑연(Graphite), 헥토라이트(Hectorite), 점토광물(Clay Minerals), 투어마린(Tourmaline; 전기석), 흡실리카(Fume silica), 에어로겔(Aerogel), 플라이애시(Fly ash), 고로슬래그(Furnace slag) 중 선택되어지는 1종 이상의 세라믹 성분으로 구성되고, 기체의 분리조건, 형태 및 화학반응/기체 분리가 동시에 진행되는 온도 조건에 따라 평판 또는 튜브 형태로 구성될 수 있다.

[0038] 본 발명의 상기 세라믹으로 구성된 기관은 바람직하게는 0.1 내지 10mm의 두께를 갖는다. 상기 기관의 두께가 0.1mm 미만인 경우에는 세라믹의 두께가 얇기 때문에 혼합가스들이 무기막을 통과할 때 큰 장애를 크게 받지 않고 다량의 가스를 분리할 수 있다는 장점을 가질 수 있으나, 세라믹 자체가 취성이 매우 크기 때문에 가스분리를 위한 세라믹 기관을 가공하거나 설치할 때 많은 가공비가 소요되거나 가스의 분리공정에 막이 파손될 수 있다는 문제점이 있으며, 상기 기관의 두께가 10 mm를 초과하는 경우 액상의 규산나트륨과 액상의 알루미늄산나트륨이 세라믹 성형체 내부까지 침투해 들어갈 확률이 매우 낮거나 장기간의 시간이 필요하며, 혼합된 가스를 본 발명의 세라믹 무기막으로 분리하기 위해서는 세라믹의 두께가 두꺼워 많은 가스의 압력이 필요할 뿐만 아니라 분리되는 가스의 양이 적어 생산성이 낮다는 단점을 갖는다.

[0039] 상기 기관의 표면으로부터 기관의 내부로 침투한 규산나트륨과 알루미늄산나트륨은 (c) 비정질 결정 형성단계를 통하여, 상기 기관의 내부에 침투된 규산나트륨과 알루미늄산나트륨이 반응하여 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 형성한다.

[0040] 상기 기관 내부에 4Å의 기공을 갖는 기체 분리용의 제올라이트 무기막을 제조하기 위한 화학양론적인 양은 2몰에 해당하는 이산화규소(SiO₂)와 1몰에 해당하는 산화알루미늄(Al₂O₃)과 5몰에 해당하는 산화나트륨(Na₂O)에 의해 만들어진다. 다만, 이산화규소(SiO₂)와 산화알루미늄(Al₂O₃)에 해당하는 규산나트륨 및 알루미늄산나트륨이 액상이나 분말상이나에 따라 측량범위가 달라지고, 특히 액상 규산나트륨염인 경우 메타규산나트륨(Na₂SiO₃), 올쏘 규산나트륨(Na₄SiO₄), 이규산나트륨(Na₂Si₂O₅) 중 어느 것을 선택하는 지에 따라 산화나트륨(Na₂O)과 이산화규소(SiO₂)의 몰 비가 다르기 때문에 상기 몰 비에 맞추어 규산나트륨과 알루미늄산나트륨의 양을 적절히 조절하는 것이 바람직하다.

[0041] 이후, (d) 가열단계를 통하여, 상기 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)의 비정질 결정을 가열하여 결정을 성장시킨다.

[0042] 상기 결정성장을 위한 가열단계는 세라믹 기관 양면으로부터 침투, 유입된 규산나트륨과 알루미늄산나트륨의 성분이 세라믹 기관의 중앙부까지 유입되어 혼합되고, 이에 따라 생성된 비정질의 알루미늄산규산 나트륨(Sodium aluminosilicate)을 결정화시키기 위한 것이다. 결정성장을 위한 가열단계는 본 발명의 세라믹 기관 내부에 형

성된 비정질 알루미늄규산나트륨의 양이나 성장시켜야 하는 입자의 크기에 따라서, 가열단계를 위한 반응시간, 반응온도 및 반응조건이 달라질 수 있으며, 바람직하게는 75 내지 130℃의 온도 및 30 kg/cm² 이하의 가압 조건에서 가열 할 수 있다.

[0043] 그리고 (e) 세척단계를 통하여, 상기 기관의 내부의 비정질의 알루미늄규산 나트륨 이외의 부산물 또는 잔류의 미반응 규산나트륨 및 알루미늄나트륨을 제거한다.

[0044] 상기 세척단계는 특별한 제한이 없으며, 본 발명에 의해 제공되는 4Å의 기공을 갖는 기체 분리용의 제올라이트 무기막이 분리하고자 하는 가스들과의 반응성에 영향이 없도록 세라믹 기관에 구성되는 구성 물질 이외의 다른 불순물을 제거하기 위한 것이다. 이를 위해서 가능한 증류수를 이용하여 수차례 세척하는 것이 바람직하며, 세척과정 중 작업성을 높여주기 위하여 와류 내지는 초음파의 수중 조건에서 세척하는 것이 더욱 바람직하다.

[0045] 마지막으로, (f) 건조단계를 통하여, 상기 기관 내부에 포함된 수분을 제거한다.

[0046] 상기 건조단계는 특별한 제한이 없으며, 본 발명에 의해 제조된 기체 분리용의 세라믹 기관 내부에 포함된 수분 내지는 친수성 유기용매를 제거하면 가능하다 할 수 있다. 이를 위해 본원의 제조공정에서 건조단계는 근적외선 가열방법, 적외선가열방법, 극초단파에 의한 가열방법, 오븐(Oven)에 의한 열풍 가열방법, 열판 직접 가열방법을 이용할 수 있으며, 근적외선 가열방법, 적외선가열방법, 상온건조방법, 오븐(Oven)에 의한 열풍 가열방법, 열판 직접 가열방법을 이용할 경우 대체적으로 두께가 2~3 mm 이하로 비교적 얇은 세라믹 기관을 건조시키는데 적합하다. 특히 극초단파에 의한 가열방법은 2,450 MHz의 극초단파를 가하면 극성이 있는 물 분자가 극초단파만큼의 진동열에 의해 온도가 상승하는 것으로 매우 빠른 속도로 물체 내부에 포함된 수분을 빠른 속도로 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문에 비교적 두께가 두껍고 크기가 큰 무기막을 건조시킬 경우 극초단파(일명 전자레인지)에 의한 가열방법을 이용하는 것이 유리하다.

[0047] 이와 같이 세라믹으로 구성된 기관의 양면에 규산나트륨(Sodium silicate, Na₂SiO₃)과 알루미늄나트륨(Sodium aluminate, NaAlO₂)을 독립적으로 각각 접촉시키고, 침투시킨 후, 가열을 통해 수득한 4Å의 기공을 갖는 기체 분리용의 제올라이트 무기막은 화학반응/기체 분리가 동시에 진행이 되면서 높은 온도가 필요로 하는 분야에 이용될 수 있어 열원에 매우 취약한 종래의 고분자 멤브레인의 문제점을 완전히 극복할 수 있으며, 4Å의 기공크기를 갖는 제올라이트가 세라믹 기관 내부에 제공되어 취급상 큰 문제가 발생치 않으면서 장기적으로 기체의 선택적 분리효율을 극대화할 수 있다.

[0048] 이하에서, 본원의 기술사상을 구현하기 위한 발명의 실시예를 기재하고자 하는바, 하기의 실시내용은 본원 기술사상이 구현되기 위한 하나의 적용예를 예시한 것으로, 반듯이 이에 한정되어 해석되어서는 아니 될 것이며, 본원의 보호범위는 본원발명의 기술사상에 부합하는 의미와 개념으로 균등론적으로 해석되어야만 할 것이며, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 할 것이다.

[0049] 실시예

[0050] 실시예 1

[0051] (주)세라믹퍼스트에서 가공 의뢰한 두께 0.5 mm , ϕ 47 mm의 알루미나 기관(1)을, 도 1과 같은 U자형 침투조의 기관 고정부(2)에 장착한 후 알루미나 기관(1)의 한 면에 침투조의 관(3)에 담긴 액상의 규산나트륨이 접촉할 수 있도록 액상규산나트륨(물유리 3호, (주)에스켄텍) 32.9 g을 물 100 ml로 희석한 규산나트륨 용액(용액 1)을 채워 놓고, 알루미나 기관의 다른 면에는 침투조의 관(4)에 담긴 알루미늄나트륨이 접촉할 수 있도록 알루미늄나트륨(NaAlO₂, JUNSEI(주)) 16.4 g과 수산화나트륨 24.5 g이 물 100 ml로 희석된 pH 10의 알칼리성 알루미늄나트륨 용액(용액 2)을 채워 놓은 후 1주일간 방치하여 알루미나 기관 내부에 비정질의 알루미늄규산 나트륨을 생성시켰다. 이를 내부 테프론으로 장착된 오토클레이브에 넣은 후 95℃의 10 kg/cm²의 가온, 가압 조건에서 4시

간 동안 가열한 다음 초음파 세척기를 이용하여 세척 후 건조하여 알루미늄 기판 내부에 4Å의 기공크기를 갖는 제올라이트 무기막을 제조하였다.

[0052] 실시예 2

[0053] 알루미늄 기판의 한 면에 규산나트륨이 접촉할 수 있도록 액상 규산나트륨(물유리 3호, (주)에스캡텍) 32.9 g에 에탄올 10 ml을 첨가한 후, 이를 물 100 ml로 희석시킨 에탄올이 10 V/V% 함유된 규산나트륨 용액을 채워 놓고, 알루미늄 기판의 다른 면에는 알루미늄산나트륨이 접촉할 수 있도록 알루미늄산나트륨(NaAlO_2 , JUNSEI(주)) 16.4 g과 수산화나트륨 24.5 g에 에탄올 10 ml를 첨가한 후, 이를 물 100 ml로 희석시킨 에탄올이 10 V/V% 함유된 pH 10의 알칼리성 알루미늄산나트륨 용액을 채워 놓은 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0054] 실시예 3

[0055] 세라믹 기판을 (주)세라믹 퍼스트에서 가공 의뢰한 알루미늄 대신에 지르코니아(ZrO_3)로 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0056] 실시예 4

[0057] 세라믹 기판을 (주)세라믹 퍼스트에서 가공 의뢰한 알루미늄 대신에 지르코니아(ZrO_3)로 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0058] 실시예 5

[0059] 세라믹 기판을 (주)세라믹 퍼스트에서 가공 의뢰한 알루미늄 대신에 실리콘카바이드(SiC)로 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0060] 실시예 6

[0061] 세라믹 기판을 (주)세라믹 퍼스트에서 가공 의뢰한 알루미늄 대신에 실리콘카바이드(SiC)로 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0062] 실시예 7

[0063] (주)세라믹퍼스트에서 가공 의뢰한 두께 0.5 mm, ϕ 47 mm의 알루미늄 기판을 구입하고, 도 1과 같은 U자형 침투조에 장착한 후 알루미늄 기판의 한 면에 규산나트륨이 접촉할 수 있도록 액상 규산나트륨(물유리 3호, (주)에스캡텍) 32.9 g을 물 100 ml로 희석한 규산나트륨 용액을 채워 놓고, 알루미늄 기판의 다른 면에는 알루미늄산나트륨이 접촉할 수 있도록 알루미늄산나트륨(NaAlO_2 , JUNSEI(주)) 16.4 g과 수산화나트륨 24.5 g이 100 ml로 희석된 pH 10의 알칼리성 알루미늄산나트륨 용액을 채워 놓은 후 1주일간 방치하여 알루미늄 기판 내부에 비정질의 알루미늄규산 나트륨을 생성시켰다. 이를 비커에 옮긴 다음 pH가 12가 되도록 수산화나트륨(NaOH)이 포함된 증류수를 공급하고, 비커 위에 시계접시(Watch glass)를 덮은 후 95°C의 상압조건에서 4시간 동안 가열한 다음 초음파 세척기를 이용하여 세척 후 건조하여 알루미늄 기판 내부에 4Å의 기공크기를 갖는 제올라이트 무기막을 제조하였다.

[0064] 비교예 1

[0065] (주)세라믹 퍼스트에서 구입한 알루미늄 기판을 어떠한 처리를 하지 않고 사용하였다.

[0066] 비교예 2

[0067] (주)세라믹 퍼스트에서 구입한 지르코니아 기판을 어떠한 처리를 하지 않고 사용하였다.

[0068] 비교예 3

[0069] (주)세라믹 퍼스트에서 구입한 실리콘카바이드 기판을 어떠한 처리를 하지 않고 사용하였다.

[0070] 실험예 1: 가스분리에 대한 선택성 확인

[0071] 상기 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 7에서 준비한 세라믹 기판을 온도 조절이 가능한 스테인레스 가스분리 실험 장치에 주입하고, 실험 장치를 450°C의 온도로 가열하면서 가스분리에 대한 선택성을 확인하였다. 가스분

리에 대한 선택성을 확인하기 위하여 본 실험은 50 %의 헬륨(He)과 25 %의 이산화탄소(CO₂) 및 25 %의 프로펜(Propene, C₃H₆)가스가 혼합된 혼합가스를 사용하였으며, 일정한 압력을 가지고 있는 혼합가스를 50 ml/min으로 가스분리 실험 장치로 보내고, 분리막에 의해 분리된 가스의 압력을 상압으로 맞추면서 가스크로마토 그래피(GC, DONAM INSTRUMENTS INC, Model DS 6200)에 흐르게 하여 가스에 대한 정량분석을 한 후 아래의 식 1 또는 식 2의 방법에 의해 가스분리에 대한 이산화탄소와 프로펜의 가스의 분리 선택도를 확인하였으며, 이에 대한 결과를 표 1에 나타내었다.

[식 1]

$$\text{CO}_2 \text{ selectivity for separation}(\%) = \frac{\text{CO}_2 \text{ out}}{\text{CO}_2 \text{ out} + \text{Propene out}} \times 100$$

[식 2]

$$\text{Propene selectivity for separation}(\%) = \frac{\text{Propene out}}{\text{CO}_2 \text{ out} + \text{Propene out}} \times 100$$

표 1

	가스의 분리 선택도(%)	
	CO ₂	Propene
실시예 1	96.4	3.60
실시예 2	97.2	2.80
실시예 3	95.8	4.20
실시예 4	96.6	3.40
실시예 5	95.2	4.80
실시예 6	95.9	4.10
실시예 7	94.4	5.60
비교예 1	51.2	48.8
비교예 2	50.4	49.6
비교예 3	50.6	49.4

표 1에 나타난 바와 같이 비교예 1 내지 3에서 알루미늄, 지르코니아 및 탄화규소로 이루어진 세라믹 자체의 기판인 경우, 이산화탄소와 프로펜 가스가 1:1의 비율로 혼합된 혼합가스를 기판이 스테인레스로 구성된 가스분리 실험 장치를 통과 시켰을 때 세라믹 기판의 자체의 가스 분리기능이 없기 때문에 실험 전의 농도와 매우 유사한 비율로 이루어진 반면, 실시예 1 내지 7에서와 같이 각각의 기판 내부에 4Å 크기의 기공을 갖는 기체 분리용 제올라이트 무기막을 형성시킨 경우, 가스의 분리기능을 수행하며, 가스가 프로펜 가스인 경우에는 동적직경이 0.46 nm(4.6Å)으로서 본 발명의 기판 내부에 형성된 4Å 크기의 기공보다 크기 때문에 프로펜 가스는 대부분 여과되어 가스의 분리에 의한 선택도가 매우 낮게 나타났으며, 상대적으로 이산화탄소인 경우 동적직경이 0.36 nm(3.6Å)임에 따라 본 발명의 기판 내부에 형성된 4Å 크기의 기공보다 가스의 동적직경이 작아 분리에 의한 선택도가 매우 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

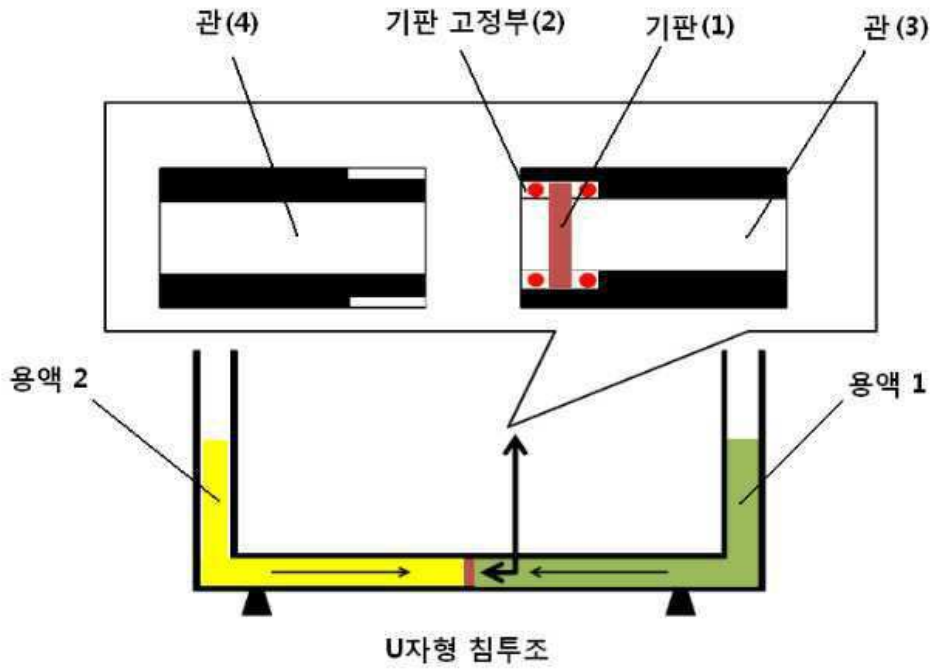
또한, 10%의 에탄올이 포함된 실시예 2, 4 및 6의 경우, 프로펜 가스의 분리에 의한 선택도가 더 낮고, 이산화탄소의 선택도가 더 높은 것으로 확인되었는데, 이는 표면장력이 낮은 에탄올이 함유되어 있어 세라믹 기판 내부에 침투력이 높아져 제올라이트의 생성률이 높아지고, 가압가열에 의한 제올라이트의 결정이 규칙적으로 성장하였기 때문으로 판단된다.

[0079]

또한 본원의 기술적 사상에 의해 각각의 세라믹 기판의 내부에 4Å의 기공을 갖는 4A-제올라이트를 형성시킬 수 있어 종래의 무기막의 문제점을 충분히 극복하면서 보다 간편한 방법에 의해 기체 분리용의 제올라이트 무기막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

도면

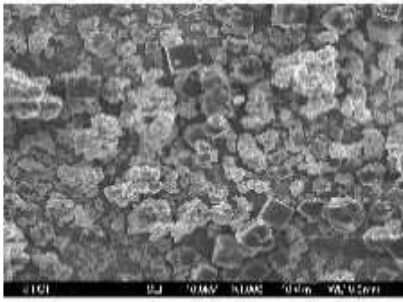
도면1



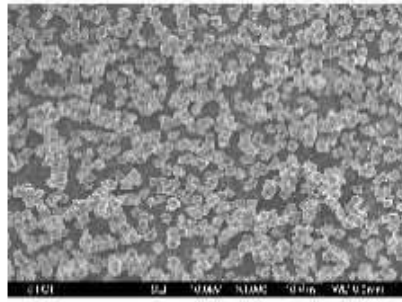
도면2



도면3



(a)



(b)