



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월27일
 (11) 등록번호 10-1400356
 (24) 등록일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 71/02 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01)
 B01J 20/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0072339
 (22) 출원일자 2012년07월03일
 심사청구일자 2012년07월03일
 (65) 공개번호 10-2014-0011540
 (43) 공개일자 2014년01월29일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005218990 A
 JP2005306666 A
 JP2007203241 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 이혁희
 대전 서구 청사로 65, 117동 203호 (월평동, 황실
 타운)
 장태선
 대전 유성구 어은로 57, 122동 502호 (어은동, 한
 빛아파트)
 (74) 대리인
 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법

(57) 요약

본 발명은 무기물(Inorganic)로 이루어진 세라믹 기판 위에 중간물질(Intermediator)로서 비표면적이 큰 감마타입의 알루미나 또는 실리카를 코팅하는 제1단계 공정;

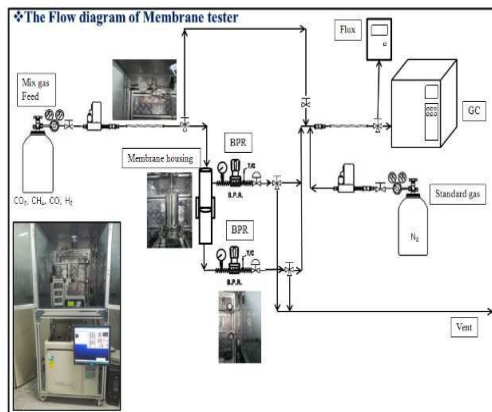
상기 제1단계 공정에서 코팅된 감마타입의 알루미나 또는 실리카 표면 위에 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 코팅시키는 제2단계 공정;

상기 제2단계 공정에서 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트에 나트륨보다 원자의 반경이 크거나 작은 금속(Metal)의 염(salts)으로 이온교환시켜, 기공(Pore) 크기를 다양하게 하는 제3단계 공정;

상기 제3단계 공정에서 이온교환된 금속 이외의 불순물을 제거하기 위하여 용매로 세척하는 제4단계 공정; 및

상기 제4단계 공정에서 사용된 용매를 제거하기 위하여 건조하는 제5단계 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



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) 무기물(Inorganic)로 이루어진 세라믹 기판 위에 중간물질(Intermediator)로서 비표면적이 큰 감마타입의 알루미늄이나 또는 실리카를 코팅하는 제1단계 공정;
- (b) 상기 제1단계 공정에서 코팅된 감마타입의 알루미늄이나 또는 실리카 표면 위에 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 코팅시키는 제2단계 공정;
- (c) 상기 제2단계 공정에서 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트에 나트륨보다 원자의 반경이 크거나 작은 금속(Metal)의 염(salts)으로 이온교환시켜, 제올라이트가 촉매의 기능을 갖게 하고, 제올라이트의 기공(Pore) 크기를 다양하게 하는 제3단계 공정;
- (d) 상기 제3단계 공정에서 이온교환된 금속 이외의 불순물을 제거하기 위하여 용매로 세척하는 제4단계 공정; 및
- (e) 상기 제4단계 공정에서 사용된 용매를 제거하기 위하여 건조하는 제5단계 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 세라믹 기판은 알루미늄(Alumina), 티타니아(Titania), 지르코니아(Zirconia), 이산화규소(Silica), 탄화규소(Silicon carbide), 질화규소(Silicon nitride), 탄화텅스텐(Tungstan carbide), 질화텅스텐(Tungstan 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(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(Tourmaine; 전기석), 흡실리카(Fume silica), 에어로겔(Aerogel), 플라이어시(Fly ash) 및 고로슬래그(Furnace slag)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2종 이상의 세라믹 성분으로 구성되는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1단계 공정은 알루미늄이나 또는 실리카 고형분의 함량이 0.10 중량% 내지 15.0 중량%인 알루미늄이나 또는 실리카 졸 용액을 세라믹 기판 위에 코팅한 후, 건조공정 및 하소(Calcination) 공정에 의해 세라믹 기판 위에 중간물질로서 비표면적이 큰 감마 결정구조의 알루미늄이나 코팅되는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제2단계 공정은 pH가 10 이상에서 화학양론적으로 2몰에 해당하는 이산화규소(SiO₂)와 1몰에 해당하는 산화알루미늄(Al₂O₃)과 5몰에 해당하는 산화나트륨(Na₂O)을 함께 섞어주는 혼합단계;

상기 혼합단계에서 생성된 비정질의 알루미늄산규산나트륨(Sodium aluminosilicate)의 슬러리(Slurry)상태의 용액을 비표면적이 큰 감마타입의 알루미늄이나 또는 실리카가 코팅된 세라믹 기판과 접촉시키는 접촉단계; 및

상기 비정질의 알루미늄산규산나트륨을 75 내지 130 °C의 온도 및 30 kg/cm² 이하의 가압 조건에서 가열하여 세라

믹 기관 위에 제공된 비정질의 알루미늄산규산나트륨의 입자를 성장시키기 위한 결정 성장단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제3단계 공정은 NaA 타입 제올라이트 구조에 구성되어 있는 나트륨의 몰 수보다 많은 몰 수의 금속의 염이 용해된 수용액을 세라믹 기관의 상위층에 코팅된 NaA 타입의 제올라이트와 이온교환시키고,

상기 금속의 염은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 비소(As), 셀레늄(Se), 스트론튬(Sr), 이티륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 바륨(Ba), 텅스텐(W), 백금(Pt), 금(Au), 납(Pb) 및 비스무스(Bi)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2종 이상의 금속의 황산염(Sulfate), 질산염(Nitrate), 염화염(Chloride), 불화염(Fluoride) 또는 카르복실염(Carboxylate)인 금속의 염(Metal salts)인 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제4단계 공정은 수증 조건에서 침적, 와류 또는 초음파에 의한 세척단계인 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 7

청구항 3에 있어서,

상기 건조공정은 15 ℃ 내지는 185 ℃의 온도범위에서 근적외선 가열방법, 적외선가열방법, 극초단파에 의한 가열방법, 오븐(Oven)에 의한 열풍 가열방법, 열판 직접가열방법, 상온 훈풍 가열방법 중 어느 하나의 가열방법에 의하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 8

청구항 3에 있어서,

상기 하소(Calcination)공정은 400 ℃ 내지 850 ℃의 온도에서 30 분 내지 12시간 가열하는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 9

청구항 3에 있어서,

상기 알루미늄의 비표면적이 80 내지 250 m²/g인 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 10

청구항 3에 있어서,

상기 알루미늄아 졸 용액은 스핀코팅(Spin coating), 침지코팅(Dip coating), 분사코팅(Spray coating), 롤 코팅(Roll coating) 중 선택되어지는 코팅방법에 의하여 세라믹 기관 위에 코팅되어지는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법.

청구항 11

청구항 1의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 세라믹으로 구성된 기판 위에 NaA zeolite를 코팅하여 기공의 크기가 4Å인 제올라이트를 제공한 후 나트륨(Na)의 원자반경보다 크거나 작은 금속(Metal)의 염(salts)으로 이온교환하면 이온교환된 금속에 의해 촉매의 기능을 제공할 수 있음은 물론 무기막(Inorganic membrane)의 기공 크기가 다양하게 구성되어 액체 및 기체 분자들의 운동학적 지름(Kinetic diameter)의 크기에 따라 선택적으로 분리할 수 있는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 1980년대 들어 이상기후로 인한 세계 각지의 자연재해가 늘어나면서 지구 온난화에 대한 논쟁이 치열해졌다. 지구 온난화의 주범으로 알려진 온실가스는 이산화탄소(CO2), 메탄(CH4), 아산화질소(N2O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화유황(SF6)으로 제3차 COP(Conference of the parties)에서 지정하였다. 이중 이산화탄소는 전체 온실가스 배출량 중 약 80 % 이상을 차지하고 있다. 대기 중의 이산화탄소의 잔류시간은 대략 50~200년으로 온실가스 농도가 현재 수준으로 유지된다고 하더라도 과거에 배출된 것으로 인해 기후 변화는 피할 수 없는 현상이다.

[0003] 화석연료 사용에 의해 발생하는 이산화탄소 및 비료, 논, 쓰레기더미나 초식동물의 소화과정 중에 발생하는 메탄가스의 온실가스들은 태양으로부터 열에너지를 전달받은 지표면의 복사열을 우주로 빠져나가지 못하게 하여 대기의 온도를 상승시키는 결과를 가져오게 되며, 이로 인한 미래의 기후변화가 급속히 변화하여 인간사회 및 자연생태계에 최악으로 치달을 수 있는 지구의 기상 이변이 발생할 수 있다 할 수 있다.

[0004] 이와 같이 지구 온난화를 방지하기 위한 가장 근본적인 해결책은 이산화탄소의 발생이 없는 대체에너지 및 신에너지를 개발하는 것이 가장 바람직하다 할 수 있으며, 대기 중에 발생되고 있거나 이미 발생된 온실가스를 고정화 기술 및 개질반응에 의해 생성된 유용한 가스를 생성시키고, 이를 분리기술에 의해 분리된 고농축의 개별적 가스를 이용하여 열에너지 및 산업제품의 유용한 출발물질로 사용하는 것이 가장 바람직하다 할 수 있으며, 특히 개질반응에 의해 생성 및 분리된 수소의 필요성은 화학산업과 가정용 난방 및 자동차의 청정한 연료에 대한 수요로 인해 향후 몇 년 동안 수소에 대한 요구가 급속도로 증가할 추세에 있고, 오는 10년 동안 화석연료에 의해 만들어진 수소는 화학공정 중에 파생효과가 우수한 제품을 만들어 낼 뿐만 아니라 화석연료의 개질반응에 의해 만들어질 것으로 예상된다.

[0005] 분리막은 분리하고자 하는 대상 기체 혹은 액체를 선택적으로 분리할 수 있는 성질을 갖는 필름형태의 막을 통칭한다. 막은 모든 이동현상의 저항이 총집중되어 있는 상을 말하며, 그 저항은 물질에 따라 선택적으로 다르다. 그러므로 물질에 따라 막을 통한 이동속도가 다르며, 이로 인해 물질의 분리가 일어난다.

[0006] 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.

[0007] 막분리 공정은 기화 및 응축을 반복하는 증류공정과 달리 상변화를 필요로 하지 않는 물리, 기계적인 분리조작이므로 기준의 에너지 다소비 형인 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.

[0008] 이러한 막분리 기술은 첨단 막소재를 개발하는 고분자 합성 등의 소재 및 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 응용기술이 있다. 이와 같이 막분리 기술의 발달과 에너지 절약형 분리공정의 필요성 및 무방류 등의 청정 환경공정 기술에 대한 사회적 필요성의 증대로 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.

[0009] 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 총칭하

여 생체막이라 부른다. 그러나 생체막은 대량으로 확보하기 어렵고 모듈화하기 또한 쉽지 않기 때문에 공업적으로는 거의 대부분 합성막을 사용하고 있다.

- [0010] 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.
- [0011] 멤브레인(Membrane) 중 기체 분리막의 원리를 살펴보면 분리막을 이용한 기체분리는 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.
- [0012] 일반적인 상업화 분리막 소재로서 고분자소재인 폴리설피온(Polysulfon)이 사용되고 있으며, 폴리설피온의 고분자 소재는 기체에 대한 상대적인 투과속도에 따라 고분자 막을 이용하여 혼합된 가스를 분리할 수 있는 기본적인 이 유가 된다. 이 중 공기 중에서 대부분을 차지하고 있는 산소와 질소의 경우 산소의 투과속도가 질소보다 빠른 특성을 이용하여 질소를 분리, 농축시킬 수 있으며, 기체분리막의 제조에 있어서 가지는 특성인 선택도와 투과도의 성능을 이용하여 다양한 응용에 적용할 수 있는 기체분리용 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.
- [0013] 따라서 다양한 구조를 가지는 많은 다공성 세라믹 재료 중에서 나노 또는 그 이하의 세공 크기를 가지는 세라믹 박막은 원하는 분자를 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.
- [0014] 현재까지 본 발명과 관련하여 연구, 개발된 기체분리형 무기막의 선행기술을 살펴보면 다음과 같다.
- [0015] 한국공개특허 공개번호 2008-0099632에서는 벽면의 기공의 크기와 기공율이 제어된 고성능의 탄화규소질 마이크로 튜브를 제조하는 방법을 개시하고 있는 바, 인용발명에서는 폴리카보실란으로부터 유도된 섬유를 부분적으로 경화하여 경화되지 않은 부분을 용출하여 제거함으로써 중공성 섬유를 제조하고, 이를 열처리하여 벽면의 기공의 크기와 기공율이 제어된 중공성의 탄화규소질 마이크로 튜브를 제조하는 방법에 대해 제안하고 있는 반면, 본원에서는 지지체로 어떠한 무기막의 소재에 제한을 두지 않으면서 세라믹 지지체와 최종 무기분리막인 제올라이트의 사이에 비표면적인 큰 감마타입의 알루미늄 또는 실리카로 구성하는 공정과, 세라믹 기관의 소지표면에 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 코팅하는 공정과, 소지표면에 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 제공한 후 나트륨(Na)의 원자반경보다 크거나 작은 금속(Metal)의 염(salts)으로 이온 교환하면 촉매의 기능을 제공함은 물론 무기막의 기공 크기가 다양하게 구성되어 액체 및 기체 분자들의 운동학적 지름(Kinetic diameter)의 크기에 따라 선택적으로 분리할 수 있는 분리용 제올라이트의 무기막 제조방법과 의 기술 구성이 전혀 다름을 알 수 있다.
- [0016] 미국특허 등록번호 8030399호에서는 가교된 유-무기 하이브리드막과 이를 이용한 가스분리 방법을 개시하고 있는 바, 인용발명에서는 본원과 유사하게 가스의 분리를 위한 기술적 사상은 유사하나 폴리에틸렌옥사이드 및 셀룰로오스 아세테이트와 같은 유기물질로 구성되고, 산(acid) 촉매 하에 폴리에틸렌옥사이드와 유기실리카로 구성된 고분자와의 졸-겔반응에 의해 가교가 되는 반면, 본원에서는 유일하게 무기물로만 구성되어 있으며, 다양한 기공의 크기를 갖는 무기막의 제조방법과 전혀 다름을 알 수 있다.
- [0017] 미국특허 등록번호 7998247에서는 무기산화물이 코팅된 층과 가스의 선택성 물질로 구성된 가스분리 멤브레인을 개시하고 있는 바, 인용발명에서는 수소 투과성의 물질을 기관 상층부에 귀한금속으로 구성된 달걀껍질 모양의 촉매로 다공성 기관으로 구성된 가스분리용 멤브레인인 반면, 본원에서는 세라믹으로 구성된 기관 위에 NaA zeolite를 코팅하여 기공의 크기가 4Å인 제올라이트를 제공한 후 나트륨의 원자반경보다 크거나 작은 금속염으로 이온교환하면 이온교환된 금속에 의해 촉매의 역할을 제공함은 물론 다양한 기공 크기를 갖는 무기막이 구성되어 액체 및 기체 분자들의 운동학적 지름(Kinetic diameter)의 크기에 따라 선택적으로 분리할 수 있는 본원과 기술구성과 전혀 다름을 알 수 있다.
- [0018] 미국특허 등록번호 7938894에서는 하이브리드형 유-무기 가스분리막을 개시하고 있는 바, 인용발명에서는 화학적 기상증착법에 의해 다공성 알루미늄 기관에 유-무기막을 제공하고 있는 반면, 본원에서는 지지체로 어떠한 무기막의 소재에 제한을 두지 않으면서 세라믹 지지체와 최종 무기분리막인 제올라이트의 사이에 비표면적인 큰 감마타입의 알루미늄 또는 실리카로 구성하는 공정과, 세라믹 기관의 소지표면에 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 코팅하는 공정과, 소지표면에 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트에 나트륨

의 원자반경보다 크거나 작은 금속염에 의한 이온교환 공정을 통해 다양한 기공의 크기를 갖는 무기막 제조방법에 따라 인용발명과의 기술적 구성이 전혀 다를 수 있다.

[0019] 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 있는 바, 본 인용발명에서는 무기막용 기관위에 zeolite-A의 마이크로 결정을 접속이 가능하도록 연결하기 위하여 Aminopropyl 그룹이나 terephthaldicarboxaldehyde 또는 1,4-diisocyanatobutane로 처리하고, 가교결합에 의해 세라믹 기관과 제올라이트의 단층막의 결합력을 증가시켜 주고 있는 반면, 본원에서는 지지체로 어떠한 무기막의 소재에 제한을 두지 않으면서 세라믹 지지체와 최종 무기분리막인 제올라이트의 사이에 비표면적인 큰 감마타입의 알루미늄 또는 실리카로 구성하는 공정과, 세라믹 기관의 소지표면에 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 코팅하는 공정과, 소지표면에 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 나트륨의 원자반경보다 크거나 작은 금속염에 의한 이온교환 공정을 통해 촉매의 기능을 제공하면서 다양한 기공의 크기를 갖는 무기막의 제조방법을 제시하고 있는 바, 인용연구와의 기술적 구성이 전혀 다르다 할 수 있다.

[0020] 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 감지기과 안정적인 작동하에 가스분리를 달성할 수 있다는 이유로 반응/분리장치가 결합될 수 있는 잠재성 때문에 매우 적극적으로 연구되고 있으며, 제올라이트 멤브레인에 대한 구성요소 및 성능이 우수한 제올라이트의 멤브레인을 제공하기 위한 방법을 제시하고 있는 바, 인용 논문에서는 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 표면에 제올라이트가 코팅된 제올라이트 멤브레인이 형성된 반면, 본원에서는 지지체로 어떠한 무기막의 소재에 제한을 두지 않으면서 세라믹 지지체와 최종 무기분리막인 제올라이트의 사이에 비표면적인 큰 감마타입의 알루미늄 또는 실리카로 구성하는 공정과, 세라믹 기관의 소지표면에 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 코팅하는 공정과, 소지표면에 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 나트륨의 원자반경보다 크거나 작은 금속염에 의한 이온교환 공정을 통해 다양한 기공의 크기를 갖는 무기막을 제조하는 방법으로서, 인용 연구와의 기술적 구성이 전혀 다를 수 있다.

[0021] 상기에서 살펴본 바와 같이 지금까지 연구, 개발된 기체분리형 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/기체분리가 동시에 진행이 되면서 높은 온도가 필요로 하는 분야에는 유기물이 열원에 의해 매우 취약해진다는 특성에 따라 기체분리형의 멤브레인을 제공할 수 없음은 물론 촉매의 기능을 동시에 제공할 수 없기 때문에 화학반응의 수득율을 증가시키지 못한다는 문제점이 있으며, 특히 혼합된 가스나 액체들 중에는 각각의 물질에 대한 운동학적 지름(Kinetic diameter) 크기가 각각 다르고, 다양하기 때문에 혼합된 가스나 액체들 중에 유효성분을 효과적으로 분리하기 위해서는 혼합된 가스나 액체들 중에 혼합된 유효성분의 운동학적 지름의 크기보다 무기막의 기공 크기가 크면서 다양한 기공의 선택성을 제공해야 하나, 지금까지의 무기막인 경우 본원과 같이 간단한 방법에 의해 다양한 크기의 기공을 갖으면서 촉매의 기능을 동시게 제공하기 위한 무기막을 제공할 수 없기 때문에 분리효율이 매우 저조할 뿐만 아니라 수득률이 저조하다 할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0022] (특허문헌 0001) 한국공개특허 공개 제2008-0099632호
- (특허문헌 0002) 미국특허 등록 제8030399호
- (특허문헌 0003) 미국특허 등록 제7998247호
- (특허문헌 0004) 미국특허 등록 제7938894호

비특허문헌

[0023] (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

[0024] 상기에서 살펴본 바와 같이 지금까지 연구, 개발된 기체 및 액체 분리형의 무기막들은 세라믹 기판위에 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·무기물 복합체의 멤브레인인 경우 화학반응/기체분리가 동시에 진행이 되면서 높은 온도가 필요로 하는 분야에는 유기물이 열원에 의해 매우 취약해진다는 특성에 따라 기체 및 액상 분리형의 멤브레인을 제공할 수 없으며, 특히 종래의 기체 및 액체 분리형의 무기막들은 무기막을 구성하고 있는 기공의 크기에 맞는 기체 또는 액상의 이동상을 단순히 분리 기능을 제공하기 때문에 화학반응의 생산성 향상을 위한 촉매역활은 전혀 제공할 수 없다는 문제점이 있었다. 본 발명은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,

[0025] 세라믹 상위층에 NaA 타입의 제올라이트를 형성시킨 후 제올라이트의 기공 크기를 다양하게 제공하도록 나트륨보다 원자의 반경이 크거나 작은 금속으로 이온교환됨에 따라 무기막(Inorganic membrane)의 기공 크기가 다양하게 구성되어 액체 및 기체 분자들의 운동학적 지름(Kinetic diameter)의 크기에 따라 선택적으로 분리할 수 있음은 물론 촉매의 기능이 제공되어 분리 및 촉매반응을 동시에 제공할 수 있을 뿐만 아니라 장기적으로 기체 및 액체의 선택적 분리효율과 생산성 향상을 극대화할 수 있는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0026] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0027] 본 발명은 무기물(Inorganic)로 이루어진 세라믹 기판 위에 중간물질(Intermediator)로서 비표면적이 큰 감마타입의 알루미늄 또는 실리카를 코팅하는 제1단계 공정; 상기 제1단계 공정에서 코팅된 감마타입의 알루미늄 또는 실리카 표면 위에 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 코팅시키는 제2단계 공정; 상기 제2단계 공정에서 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트에 나트륨보다 원자의 반경이 크거나 작은 금속(Metal)의 염(salts)으로 이온교환시켜, 제올라이트가 촉매의 기능을 갖게하고, 제올라이트의 기공(Pore) 크기를 다양하게 하는 제3단계 공정; 상기 제3단계 공정에서 이온교환된 금속 이외의 불순물을 제거하기 위하여 용매로 세척하는 제4단계 공정; 및 상기 제4단계 공정에서 사용된 용매를 제거하기 위하여 건조하는 제5단계 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법을 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막을 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막은 내열성이 우수한 세라믹 기판 상위층에 NaA 타입의 제올라이트를 코팅한 후 나트륨의 원자반경보다 크거나 작은 금속을 이온교환하여, 촉매 기능을 제공하면서 액체 및 기체를 선택적으로 분리할 수 있는 무기막이 제공할 수 있다. 따라서 액상 및 기상반응시에 높은 수득률을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 이온교환에 의한 선택적 기공을 갖는 기체 및 액상의 분리형 무기막을 통해 화학반응/기체분리가 동시에 진행이 되면서 높은 온도가 필요로 하는 분리분야에 이용될 수 있기 때문에, 열원에 매우 취약한 종래의 고분자 멤브레인의 문제점을 완전히 극복할 수 있다. 또한, 기공의 크기가 다양하면서 내열성의 무기막을 구성시킬 수 있어 장기적으로 높은 온도가 요구되는 분야에 다방면으로 이용될 수 있음은 물론 선택적으로 분리효율을 극대화할 수 있도록 기공의 크기가 다양하게 구성되며, 촉매의 기능을 동시에 제공할 수 있다는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 처리되지 않은 알루미늄 기판의 전자현미경 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 세라믹 기판 위에 코팅된 중간물(Intermediator)의 전자현미경 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 세라믹 기판 위의 상위층(Top layer)에 제올라이트가 코팅된 전자현미경 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 일 본 실시예에 따른 흐름도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 본 발명에 따른 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명에 따른 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막 제조방법은 (a) 무기물(Inorganic)로 이루어진 세라믹 기판 위에 중간물질(Intermediator)로서 비표면적이 큰 감마타입의 알루미늄 또는 실리카를 코팅하는 제1단계 공정; (b) 상기 제1단계 공정에서 코팅된 감마타입의 알루미늄 또는 실리카 표면 위에 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 코팅시키는 제2단계 공정; (c) 상기 제2단계 공정에서 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트에 나트륨보다 원자의 반경이 크거나 작은 금속(Metal)의 염(salts)으로 이온교환시켜, 제올라이트가 촉매의 기능을 갖게하고, 제올라이트의 기공(Pore) 크기를 다양하게 하는 제3단계 공정; (d) 상기 제3단계 공정에서 이온교환된 금속 이외의 불순물을 제거하기 위하여 용매로 세척하는 제4단계 공정; 및 (e) 상기 제4단계 공정에서 사용된 용매를 제거하기 위하여 건조하는 제5단계 공정을 포함한다.
- [0033] 상기 이온 교환방법에 의한 액체 및 기체의 선택적 분리용 무기막을 제조하기 위해서,
- [0034] (a) 먼저 무기물(Inorganic)로 이루어진 세라믹 기판 위에 중간물질(Intermediator)로서 비표면적이 큰 감마타입의 알루미늄 또는 실리카를 코팅하는 제1단계 공정을 통하여, 세라믹 기판 위에 알루미늄 또는 실리카를 코팅하도록 한다.
- [0035] 본 발명을 위해 구성된 세라믹 기판들은 대부분이 조대한 입자로 구성됨에 따라 기공이 매우 크고, 표면의 평활도가 부족함에 따라 기판 상층에 불량의 NaA 타입의 제올라이트 형성되는 문제점이 있는데, 이러한 문제점을 방지하기 위하여, 세라믹 기판 상에 중간물질을 구성시키며, 상기 중간물질은 비표면적이 큰 감마 결정구조의 알루미늄 또는 실리카가 코팅되어 이루어진다. 상기 세라믹 기판을 이루는 무기물로는 당업계에서 세라믹 기판으로 사용가능한 것이라면 특별한 제한은 없다.
- [0036] 상기 세라믹 기판 위의 중간물질로서 감마 결정구조의 알루미늄(γ -Al₂O₃) 또는 실리카(γ -SiO₂)를 코팅시키기 위해서는, 알루미늄의 졸(Alumina sol) 또는 실리카 졸(silica sol) 제조방법에 의해 만들어진, 알루미늄 또는 실리카의 고형분의 함량이 0.25 내지는 15 중량%인 알루미늄 졸 또는 실리카 졸 용액을 스프인코팅(Spin coating), 침지코팅(Dip coating), 분사코팅(Spray coating), 롤코팅(Roll coating) 중 선택되는 코팅방법으로 세라믹 기판 위에 코팅을 하며, 이 후 건조공정 및 하소(Calcination) 공정의 가열에 의해 세라믹 기판 위에 비표면적이 큰 감마 결정구조의 알루미늄 또는 실리카의 중간물질이 코팅된다.
- [0037] 상기 건조공정은 15 °C 내지는 185 °C의 온도범위에서 근적외선 가열방법, 적외선가열방법, 극초단파에 의한 가열방법, 오븐(Oven)에 의한 열풍 가열방법, 열판 직접가열방법, 상온 훈풍 가열방법 중 어느 하나의 가열방법에 의하여 이루어질 수 있다.
- [0038] 상기 하소(Calcination)공정은 세라믹 기판 위에 코팅 및 가열, 건조된 알루미늄 또는 실리카 코팅부분에 존재하고 있는 유기물 내지는 유기부산물을 제거하면서 세라믹 기판과의 결합력을 제공하기 위한 공정으로서, 400 °C 내지 850 °C의 온도에서 30 분 내지 12시간 가열함으로써, 세라믹 기판 위에 중간물질로서 비표면적이 큰 감마 결정구조의 알루미늄 또는 실리카가 코팅되어 지며, 이 때 상기 알루미늄 또는 실리카의 비표면적은 80~250 m²/g의 크기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 감마 결정구조의 알루미늄 또는 실리카 졸 용액으로는 알루미늄(Al₂O₃) 또는 실리카(SiO₂) 고형분의 함량이

0.10 중량% 내지는 15.0 중량%의 졸용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 0.50 중량% 내지는 10.0 중량% 농도의 졸용액을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2.5 중량% 내지는 7.5 중량%의 졸용액을 사용할 수 있으며, 가장 바람직하게는 3.5 중량% 내지는 6.0 중량%의 알루미늄 또는 실리카 졸 용액을 사용할 수 있다. 상기 알루미늄 또는 실리카의 함량이 0.10 중량% 이하인 경우에는 고형분의 함량이 낮기 때문에 세라믹 기판 위에 알루미늄 또는 실리카가 분포될 확률이 미흡하여 여러 차례의 코팅과정 및 건조, 하소(Calcine)과정을 거쳐야 하기 때문에 작업성이 크게 떨어진다는 단점이 있으며, 15.0 중량 % 이상의 고형분이 포함된 졸용액을 사용할 경우에는 너무 농도가 높아서 화학적으로 불안정하여 겔화(Gelation)가 될 확률이 높기 때문에 이에 대한 안정한 상태의 알루미늄 또는 실리카 졸 상태를 유지 및 관리하는데 매우 어려움이 있다.

[0040] 본 발명에 있어서, 상기 세라믹 기판은 알루미늄(Alumina), 티타니아(Titania), 지르코니아(Zirconia), 이산화규소(Silica), 탄화규소(Silicon carbide), 질화규소(Silicon nitride), 탄화텅스텐(Tungstan carbide), 질화텅스텐(Tungstan 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), 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(Tourmaine; 전기석), 흡실리카(Fume silica), 에어로겔(Aerogel), 플라이애시(Fly ash) 및 고로슬래그(Furnace slag)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2종 이상의 세라믹 성분으로 구성될 수 있다.

[0041] 본 발명의 상기 세라믹으로 구성된 기판은 바람직하게는 0.1 내지 10mm의 두께를 갖는다. 상기 기판의 두께가 0.1mm 미만인 경우에는 세라믹의 두께가 얇기 때문에 혼합가스들이 무기막을 통과할 때 큰 장애를 크게 받지 않고 침투되어 다량의 가스를 분리할 수 있다는 장점을 가질 수 있으나, 세라믹 자체가 취성이 매우 크기 때문에 가스분리를 위한 세라믹 기판을 가공하거나 설치할 때 많은 가공비가 소요되거나 가스의 분리공정에 막이 파손될 수 있다는 문제점이 있으며, 상기 기판의 두께가 10 mm를 초과하는 경우 세라믹의 두께가 두꺼워 많은 가스의 압력이 필요할 뿐만 아니라 분리되는 가스의 양이 적어 생산성이 낮다는 단점을 갖는다.

[0042] (b) 다음으로, 상기 제1단계 공정에서 코팅된 감마타입의 알루미늄 또는 실리카 표면 위에 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트를 코팅시킨다.

[0043] 상기 제2단계 공정은 pH가 10 이상의 수용액 조건에서 화학양론적으로 2몰에 해당하는 이산화규소(SiO₂)와 1몰에 해당하는 산화알루미늄(Al₂O₃)과 5몰에 해당하는 산화나트륨(Na₂O)을 함께 섞어주는 혼합단계; 상기 혼합단계에서 생성된 비정질의 알루미늄산규산나트륨(Sodium aluminosilicate)의 슬러리(Slurry)상태의 용액을 비표면적이 큰 감마타입의 알루미늄 또는 실리카가 코팅된 세라믹 기판과 접촉시키는 접촉단계; 및 상기 비정질의 알루미늄산규산나트륨을 75 내지 130 °C의 온도 및 30 kg/cm² 이하의 가압 조건에서 가열하여 세라믹 기판 위에 제공된 비정질의 알루미늄산규산나트륨의 입자를 성장시키기 위한 결정 성장단계로 이루어진다.

[0044] 상기 혼합단계에서는 pH가 10 이상의 수용액 조건에서 화학양론적으로 2몰에 해당하는 이산화규소(SiO₂)와 1몰에 해당하는 산화알루미늄(Al₂O₃)과 5몰에 해당하는 산화나트륨(Na₂O)을 혼합하여 비정질의 알루미늄산규산나트륨의 슬러리(Slurry)를 생성한다.

[0045] 이후 상기 접촉단계에서 생성된 비정질의 알루미늄산규산나트륨(Sodium aluminosilicate) 슬러리 상태의 용액을 감마결정의 알루미늄 또는 실리카가 코팅된 세라믹 기판과 접촉시킨다.

[0046] 그리고 결정 성장단계에서 비정질의 알루미늄산규산나트륨을 가열하여 입자를 성장시켜, 4NaA 타입의 제올라이트를 생성시킨다. 상기 결정 성장단계는 세라믹 기판위에 코팅된 비표면적이 큰 감마구조의 알루미늄 또는 실리카 표면 위에 접촉하고 있는 비정질의 알루미늄산규산나트륨을 결정화시켜 세라믹 기판의 결정입계에 4Å의 기공을 갖으면서 나트륨(Na) 이외의 다른 원소가 이온교환되도록 제공되는 기체 및 액체의 분리형 무기막을 제조하기 위한 것이다. 본 발명의 세라믹 기판 상위에 접촉하고 있는 비정질의 알루미늄산규산나트륨의 양이나 성장시켜야 입자의 크기에 따라 반응시간, 반응온도 및 반응조건이 달라질 수 있으며, 바람직하게는 75 내지 130 °C의 온도 및 30 kg/cm² 이하의 가압 조건에서 가열하여 세라믹 기판 위에 제공된 비정질의 알루미늄산규산나트륨의 입

자를 성장시킬 수 있다. 상기와 같은 결정 성단단계를 통하여 기공의 크기가 4Å인 결정성 제올라이트가 만들어 지고, 이를 기공의 크기에 적합한 액체나 가스를 분리하는데 사용할 수 있으며, 다른 금속원소를 이온교환시켜 형성된 기공에 따라 액체나 가스의 분리는 물론 촉매의 역할을 동시에 제공할 수 있는 무기막으로 사용될 수 있다.

[0047] 상기 비정질의 알루미늄규산나트륨을 제조하기 위한 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 나트륨 계열의 규산염을 사용할 수 있다. 또한, 더욱 바람직하게는 상기 규산나트륨은 한국산업규격 KSM 1415의 액상 규산 나트륨 1~4 종 중에서 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0048] 상기 액상의 규산나트륨은 용융상태이거나 분말을 물에 용해시킨 상태로 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 알루미늄산나트륨(NaAlO_2)은 특별한 제한이 없으나, 알루미늄산나트륨은 용융상태이거나 분말을 물에 용해시킨 상태로 사용하는 것이 바람직하다.

[0050] (c) 그리고, 상기 제2단계 공정에서 코팅된 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트에 나트륨보다 원자의 반경이 크거나 작은 금속(Metal)의 염(salts)으로 이온교환시켜, 제올라이트가 촉매의 기능을 갖게하고, 제올라이트의 기공(Pore) 크기를 다양하게 만든다.

[0051] 상기 액체 및 기체를 선택적으로 분리할 수 있도록 제올라이트의 기공(Pore) 크기를 다양하게 제공하도록 나트륨보다 원자의 반경이 크거나 작은 금속(Metal)의 염(salts)을 이온교환시킴으로서, 세라믹 기관 상위층에 형성되어 기공의 크기가 4Å인 NaA 타입의 제올라이트에 나트륨(원자반경: 186 피코미터)보다 원자의 반경이 크거나 작은 금속(Metal)의 염(salts)을 접촉시켜 이온교환되면 제올라이트 결정구조에 위치하고 있는 나트륨 대신에 다른 금속이 이온교환되어 촉매의 기능을 제공하면서 제올라이트의 기공이 4Å의 크기보다 커지거나 달라져 가스 및 액상의 운동학적 지름(Kinetic diameter)에 의해 선택적으로 분리할 수 있다.

[0052] 상기 이온교환은 NaA 타입 제올라이트 구조에 구성되어 있는 나트륨의 몰 수보다 많은 몰 수의 금속의 염이 용해된 수용액을 세라믹 기관의 상위층에 코팅된 NaA 타입의 제올라이트와 이온교환시키고,

[0053] 이를 위해 이온교환하고자 하는 상기 금속염은 리튬(Li, 원자반경: 152 피코미터), 마그네슘(Mg, 원자반경: 160 피코미터), 알루미늄(Al, 원자반경: 143 피코미터), 칼륨(K, 원자반경: 227 피코미터), 칼슘(Ca, 원자반경: 197 피코미터), 스칸듐(Sc, 원자반경: 162 피코미터), 티타늄(Ti, 원자반경: 147 피코미터), 바나듐(V, 원자반경: 134 피코미터), 크롬(Cr, 원자반경: 128 피코미터), 망간(Mn, 원자반경: 127 피코미터), 철(Fe, 원자반경: 126 피코미터), 코발트(Co, 원자반경: 125 피코미터), 니켈(Ni, 원자반경: 124 피코미터), 구리(Cu, 원자반경: 128 피코미터), 아연(Zn, 원자반경: 134 피코미터), 갈륨(Ga, 원자반경: 135 피코미터), 게르마늄(Ge, 원자반경: 132 피코미터), 비소(As, 원자반경: 119 피코미터), 셀레늄(Se, 원자반경: 120 피코미터), 스트론튬(Sr, 원자반경: 215 피코미터), 이트륨(Y, 원자반경: 180 피코미터), 지르코늄(Zr, 원자반경: 160 피코미터), 니오븀(Nb, 원자반경: 146 피코미터), 몰리브덴(Mo, 원자반경: 139 피코미터), 테크네튬(Tc, 원자반경: 136 피코미터), 팔라듐(Pd, 원자반경: 137 피코미터), 은(Ag, 원자반경: 144 피코미터), 카드뮴(Cd, 원자반경: 151 피코미터), 인듐(In, 원자반경: 167 피코미터), 주석(Sn, 원자반경: 140 피코미터), 안티몬(Sb, 원자반경: 140 피코미터), 바륨(Ba, 원자반경: 222 피코미터), 텅스텐(W, 원자반경: 139 피코미터), 백금(Pt, 원자반경: 139 피코미터), 금(Au, 원자반경: 144 피코미터), 납(Pb, 원자반경: 175 피코미터), 비스무스(Bi, 원자반경: 156 피코미터)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2종 이상의 금속의 황산염(Sulfate), 질산염(Nitrate), 염화염(Chloride), 불화염(Fluoride) 또는 카르복실염(Carboxylate)인 금속염(Metal salts)으로부터 선택된다.

[0054] (d) 상기 제3단계 공정에서 이온교환된 금속 이외의 불순물을 제거하기 위하여 용매로 세척하는 제4단계 공정에 있어서, 상기 제4단계 공정은 특별한 제한이 없으나, 본 발명의 이온교환된 성분에 의해 촉매의 역할을 제공하면서, 선택적 기공을 갖는 기체 및 액체의 분리형 무기막을 제공하도록 세라믹 기관에 구성되는 구성물질 이외의 다른 불순물을 제거하는 것이 바람직하다. 이를 위해서 가능한 증류수를 이용하여 수차례 침적 내지는 와류 상태의 수(水)세척하는 것이 바람직하며, 세척과정 중 작업성을 높여주기 위하여 초음파의 수중 조건에서 세척하는 것이 바람직하다 할 수 있다.

[0055] (e) 상기 제4단계 공정에서 사용된 용매를 제거하기 위하여 건조하는 제5단계 공정에 있어서, 상기 제5단계 공정은 세라믹 기판에 구성되는 구성물질 이외의 다른 불순물을 제거하기 위하여 사용된 용매를 가열방법에 의해 제거하기 위한 것으로서, 15 °C 내지는 185 °C의 온도범위에서 근적외선 가열방법, 적외선가열방법, 극초단파에 의한 가열방법, 오븐(Oven)에 의한 열풍 가열방법, 열판 직접가열방법, 상온 훈풍 가열방법 중 선택되는 어느 하나의 가열방법에 의해 세라믹 기판 위에 존재하는 용매를 제거한다.

[0056] 특히 극초단파에 의한 가열방법은 2,450 MHz의 극초단파를 가하면 극성이 있는 물 분자가 극초단파만큼의 진동 열에 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.

[0057] 이하에서, 본원의 기술사상을 구현하기 위한 발명의 실시예를 기재하고자 하는바, 하기의 실시내용은 본원 기술사상이 구현되기 위한 하나의 적용예를 예시한 것으로, 반드시 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.

[0058] 실시예

[0059] 실시예 1

[0060] (주)세라믹 퍼스트에서 가공한 알파타입의 알루미늄 기판(두께: 0.5 mm, φ 47 mm)을 구입한 후 고형분의 2.5 중량%인 알루미늄 졸 용액을 스핀코팅 방법에 의해 코팅한 후 100 °C의 오븐에서 완전 건조한 다음 550 °C의 온도에서 2시간 동안 하소(Calcination)하여 중간체(Intermediater)를 제조하였다. 상기 중간체가 코팅된 알루미늄 기판의 표면을 도 2에 나타내었다. 이후, 알루미늄 기판 위에 코팅된 감마알루미늄 중간체 표면 위에 NaA 타입의 제올라이트를 코팅하기 위하여, 액상규산나트륨(물유리 3호, (주)에스캠텍) 32.9g을 물 100 ml로 희석된 규산나트륨 용액과 알루미늄산나트륨(NaAlO₂, JUNSEI(주))을 16.4 g과 수산화나트륨 24.5 g이 물 100 ml로 희석된 알칼리성 알루미늄산나트륨 용액을 적가하면서 혼합하여, 생성된 비정질의 알루미늄산규산나트륨의 슬러리 상태의 용액에 상기 중간체가 코팅된 알루미늄 기판을 침적을 시키고, 상압의 95 °C 온도에서 24시간 열처리하여 세라믹 기판위에 NaA 타입의 제올라이트를 코팅하였다. 상기 알루미늄 기판 상에 제올라이트가 코팅된 표면을 도 3에 나타내었다.

[0061] 실시예 2

[0062] 실시 예 1의 NaA 타입의 제올라이트가 코팅된 기판의 제올라이트 코팅 상에 2.5 중량%로 용해된 질산구리(Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) 용액에 침적시키고, 65 °C의 수용액의 조건에서 1시간 동안 이온교환한 다음 세척 및 가열단계를 수행하여 알루미늄 기판 위에 코팅된 NaA 제올라이트를 구리(Cu)로 이온교환하였다.

[0063] 실시예 3

[0064] 실시 예 1의 NaA 타입의 제올라이트가 코팅된 기판의 제올라이트 코팅 상에 2.5 중량%로 용해된 염화아연(ZnCl₂ · 2H₂O)질산구리(Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) 용액에 침적시키고, 65 °C의 수용액의 조건에서 1시간 동안 이온교환한 다음 세척 및 가열단계를 수행하여 알루미늄 기판 위에 코팅된 NaA 제올라이트를 아연(Zn)으로 이온교환하였다.

[0065] 실시예 4

[0066] 실시 예 1의 NaA 타입의 제올라이트가 코팅된 기판의 제올라이트 코팅 상에 2.5 중량%로 용해된 염화주석(SnCl₂ · 2H₂O) 용액에 침적시키고, 65 °C의 수용액의 조건에서 1시간 동안 이온교환한 다음 세척 및 가열단계를 수행하여 알루미늄 기판 위에 코팅된 NaA 제올라이트를 주석(Sn)으로 이온교환하였다.

- [0067] 실시예 5
- [0068] 세라믹 기판으로 탄화규소를 사용한 것을 제외하고, 실시 예 1과 같이 수행하여 탄화규소 기판 위에 NaA 타입의 제올라이트를 코팅한 후, NaA 타입의 제올라이트가 코팅된 기판의 제올라이트 코팅 상에 2.5 중량%로 용해된 질산납($Pb(NO_3)_2$) 용액에 침적시키고, 65 °C의 수용액의 조건에서 1시간 동안 이온교환한 다음 세척 및 가열단계를 수행하여 탄화규소 기판 위에 코팅된 NaA 제올라이트를 납(Pb)으로 이온교환하였다.
- [0069] 실시예 6
- [0070] 세라믹 기판으로 탄화규소를 사용한 것을 제외하고, 실시 예 1과 같이 수행하여 탄화규소 기판 위에 NaA 타입의 제올라이트를 코팅한 후, NaA 타입의 제올라이트가 코팅된 기판의 제올라이트 코팅 상에 2.5 중량%로 용해된 질산이티륨($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 용액에 침적시키고, 65 °C의 수용액의 조건에서 1시간 동안 이온교환한 다음 세척 및 가열단계를 수행하여 탄화규소 기판 위에 코팅된 NaA 제올라이트를 이티륨(Y)으로 이온교환하였다.
- [0071] 실시예 7
- [0072] 세라믹 기판으로 지르코니아를 사용한 것을 제외하고, 실시 예 1과 같이 수행하여 지르코니아 기판 위에 NaA 타입의 제올라이트를 코팅한 후, NaA 타입의 제올라이트가 코팅된 기판의 제올라이트 코팅 상에 2.5 중량%로 용해된 질산칼륨(KNO_3) 용액에 침적시키고, 65 °C의 수용액의 조건에서 1시간 동안 이온교환한 다음 세척 및 가열단계를 수행하여 지르코니아 기판 위에 코팅된 NaA 제올라이트를 칼륨(K)으로 이온교환하였다.
- [0073] 실시예 8
- [0074] 실시 예 1의 NaA 타입의 제올라이트가 코팅된 기판의 제올라이트 코팅 상에 2.5 중량%로 용해된 질산코발트($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 질산칼륨(KNO_3))의 혼합용액에 침적시키고, 65 °C의 수용액의 조건에서 1시간 동안 이온교환한 다음 세척 및 가열단계를 수행하여 알루미나 기판 위에 코팅된 NaA 제올라이트를 칼륨(이온반경: 227 pm)과 코발트(이온반경: 125 pm)로 이온교환하였다.
- [0075] 실시예 9
- [0076] 질산코발트($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 질산칼륨(KNO_3))의 혼합용액 대신에 질산루테튬($Ru(NO) \cdot (NO_3)_3$ 와 질산칼륨(KNO_3))의 혼합용액을 사용한 것을 제외하고, 실시예 8과 동일하게 수행하였다.
- [0077] 비교예 1
- [0078] (주)세라믹 퍼스트에서 구입한 알루미나 기판(두께: 0.5 mm, ϕ 47 mm)을 어떠한 처리를 하지 않고 사용하였다. 상기 비교예 1의 알루미나 기판의 표면을 도 1에 나타내었다.
- [0079] 비교예 2
- [0080] (주)세라믹 퍼스트에서 구입한 탄화규소 기판(두께: 0.5 mm, ϕ 47 mm)을 어떠한 처리를 하지 않고 사용하였다.
- [0081] 비교예 3
- [0082] (주)세라믹 퍼스트에서 구입한 지르코니아 기판(두께: 0.5 mm, ϕ 47 mm)을 어떠한 처리를 하지 않고 사용하였다.
- [0083] 비교예 4
- [0084] (주)세라믹 퍼스트에서 가공한 알파타입의 알루미나 기판(t : 0.5 mm, ϕ 47 mm)을 구입한 후 고품분의 2.5 중량%인 알루미나 졸 용액을 스핀코팅 방법에 의해 코팅한 후 100 °C의 오븐에서 완전 건조한 다음 550 °C의 온도에서 2시간 동안 하소(Calcination)하여 순수한 감마타입의 알루미나 졸을 코팅하였다.
- [0085] 실험예 1: 가스분리에 대한 선택성 확인

[0086] 상기 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 7에서 준비한 세라믹 기판을 온도 조절이 가능한 스테인레스 가스분리 실험 장치에 주입하고, 실험 장치를 450℃의 온도로 가열하면서 가스분리에 대한 선택성을 확인하였다. 가스분리에 대한 선택성을 확인하기 위하여 본 실험은 도 4에서와 같은 멤브레인 테스터기를 사용하였으며, 50 %의 헬륨(He), 25 %의 수소(H₂) 및 25 %의 이산화탄소(CO₂) 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 내지 식 3의 방법에 의해 가스분리에 대한 수소, 이산화탄소와 프로펜의 가스의 분리 선택도를 확인하였으며, 이에 대한 결과를 표 1에 나타내었다.

[0087] [식 1]

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

[0088]

[0089] [식 2]

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

[0090]

[0091] [식 3]

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

[0092]

표 1

[0093]

	가스의 분리 선택도(%)		
	H ₂	CO ₂	Propene
실시예 1	44.5	42.9	12.6
실시예 2	34.8	32.8	32.4
실시예 3	35.0	33.2	31.8
실시예 4	35.2	33.4	31.4
실시예 5	35.6	34.8	29.6
실시예 6	38.2	37.4	24.4
실시예 7	94.2	4.26	1.54
비교예 1	33.3	33.2	33.5
비교예 2	33.3	33.3	33.4
비교예 3	33.4	33.2	33.4

[0094]

표 1에 나타낸 바와 같이 알루미늄, 탄화규소 및 지르코니아의 소재로 이루어지 세라믹 자체의 기판인 비교 예 1~3의 경우, 스테인레스로 구성된 가스분리 실험장치에 장착 후 수소, 이산화탄소, 프로펜 가스의 비율이 1:1:1로 혼합된 가스의 조성으로 통과시켰을 때, 어떠한 처리를 하지 않은 세라믹 기판 자체에는 가스의 분리기능이 전무하기 때문에, 실험 전의 농도와 매우 유사한 비율로 이루어졌다.

[0095] 이에 반하여, 실시 예 1~7에서와 같이 세라믹으로 구성된 기관의 소재에 관계없이 세라믹 기관 상에 무기막을 형성시킨 경우에는 분리에 의한 선택도가 높게 나타났다.

[0096] 구체적으로 실시예 1에서는, NaA 타입의 제올라이트는 결정입계 사이에 4Å의 기공이 형성됨에 따라 본 발명의 세라믹 기관 형상체 내부에 형성된 4Å의 기공도를 갖는 제올라이트보다 동적직경(Kinetic diameter)이 큰 프로펜 가스(동적직경이 0.46 nm(4.6Å))의 경우 대부분 여과되어 가스의 분리에 의한 선택도가 매우 낮게 나타났으며, 동적직경이 상대적으로 작은 수소(0.28 nm(0.28Å))와 이산화탄소(0.36 nm(3.6Å))의 경우 세라믹 기관에 형성된 4Å의 기공을 갖는 4A-제올라이트보다 기공의 크기가 작아 분리에 의한 선택도가 매우 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

[0097] 또한 실시예 2 내지 6에서와 같이, 나트륨보다 대체적으로 원자의 반경이 작은 금속들이 이온교환될 경우 4Å의 기공을 갖는 NaA 타입의 제올라이트보다 더 큰 기공도를 제공할 수 있어 분리하고자 하는 성분의 동적직경에 따라 선택적으로 분리할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0098] 실험예 2: 촉매의 역할과 분리 가능성 확인

[0099] 이온교환된 기관이 촉매의 역할과 분리의 가능성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 8(코발트와 칼륨으로 이온교환), 실시예 9(루테튬과 칼륨으로 이온교환) 및 비교예 4의 기관을 스테인레스로 구성된 반응기에 장착하고, 반응기의 온도를 700 °C로 승온시킨 상태에서 1몰의 이산화탄소와 메탄가스가 혼합된 가스를 이온교환된 기관으로 보내어진다. 이 때 코발트(실시예 8)와 루테튬(실시예 9) 성분에 의해 고부가가치의 탄화수소 화합물을 생성하는 중간체의 역할을 하는 수소 및 일산화탄소를 함유하는 합성가스가 생성되고, 이를 분리막을 통과시키면 분리막에 의해 분리되며, 이 때 분리된 가스의 함량을 가스크로마토 그래피(GC, DONAM INSTRUMENTS INC, Model DS 6200)에 의해 정량분석을 하였다.

[0100] 상기 실시예 8, 9 및 비교예 4에 실험 결과는, 이산화탄소와 메탄의 혼합가스를 본 발명의 이온교환된 금속 성분에 의해 생성된 수소 및 일산화탄소의 함량을 표 2에 나타냈으며, 수소와 일산화탄소의 분리선택도는 표 3에 나타냈다.

표 2

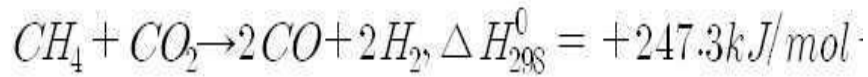
구분	생성된 가스의 전환율(%)	
	일산화탄소(CO)	수소(H ₂)
실시예 8	98.1	96.4
실시예 9	98.4	97.2
비교예 4	0	0

표 3

구분	가스의 분리 선택도(%)	
	일산화탄소(CO)	수소(H ₂)
실시예 8	5.70	94.3
실시예 9	5.90	94.1
비교예 4	-	-

[0103] 표 2에 나타낸 바와 같이 비교 예 4와 같이 알파타입의 알루미늄 기관 위에 감마타입의 알루미늄이 얹어 코팅된 기관인 경우 일산화탄소와 수소의 생성량이 전혀 나타나지 않은 반면, 실시예 8 및 9의 경우 동일한 1몰에 해당하는 이산화탄소와 메탄의 혼합가스를 본 발명의 무기막을 통과할 때 하기의 반응식 1과 같은 반응에 의해 일산화탄소와 수소의 생성율이 95 % 이상 나타남에 따라 촉매의 효과를 충분히 발휘할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0104] [반응식 1]



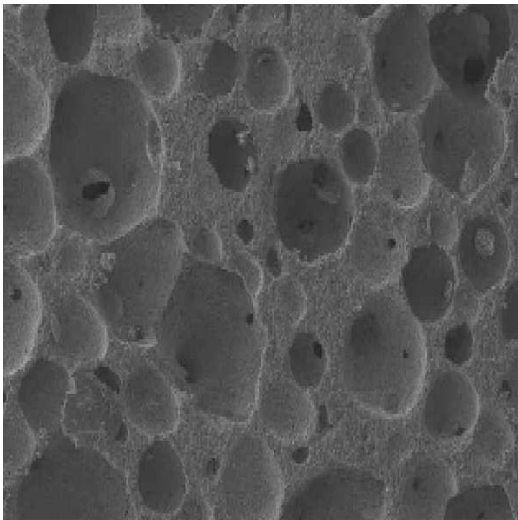
[0105]

[0106] 또한, 표 3에 나타낸 바와 같이 비교예 4에서는 세라믹 기판 위에 알루미나 졸이 코팅되었을 경우 촉매의 역할을 제공하지 못함에 따라 생성되는 일산화탄소와 수소가 존재하지 못함에 따라 이에 대한 가스의 분리선택도를 측정할 수 없었으며, 실시예 8 및 9에서는 매우 높은 수소의 가스분리 선택도를 나타냈다. 이러한 수소의 높은 수소의 가스분리 선택도는 4Å의 기공도를 갖는 NaA 타입의 제올라이트에 나트륨보다 이온반경이 큰 칼륨이 이온교환됨에 따라 제올라이트 격자에 제공되는 기공이 3Å의 무기막을 제공하여 가스의 동적반경이 3Å 이하인 수소와 3Å 이상의 일산화탄소와의 명확한 분리 때문이라 판단된다.

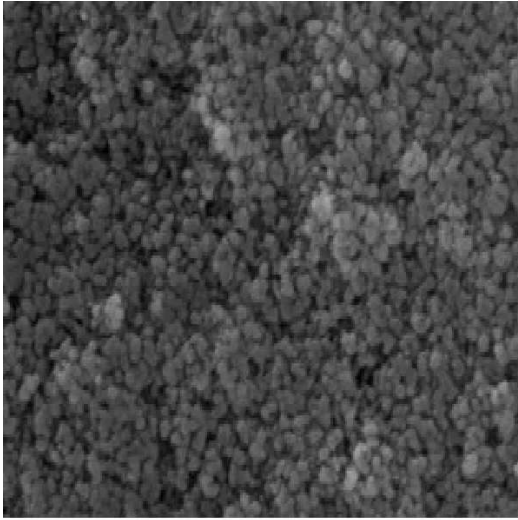
[0107] 따라서 실시예 8 및 9를 통하여 본 발명에 따른 무기막은 촉매의 역할을 제공함과 분리를 동시에 제공할 수 있음에 따라 가스와 역상의 전화기술과 분리기술이 동시에 수행할 수 분야에 크게 기여할 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

도면

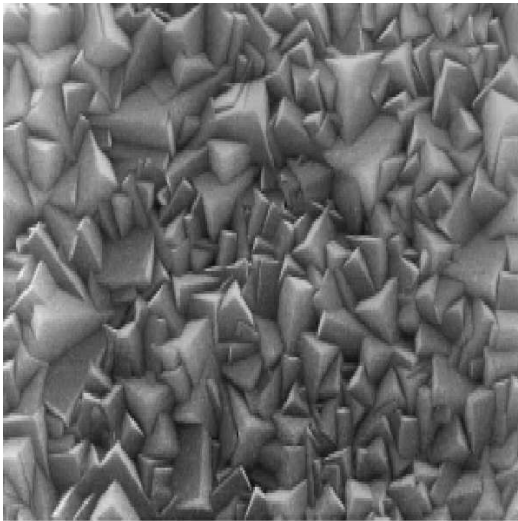
도면1



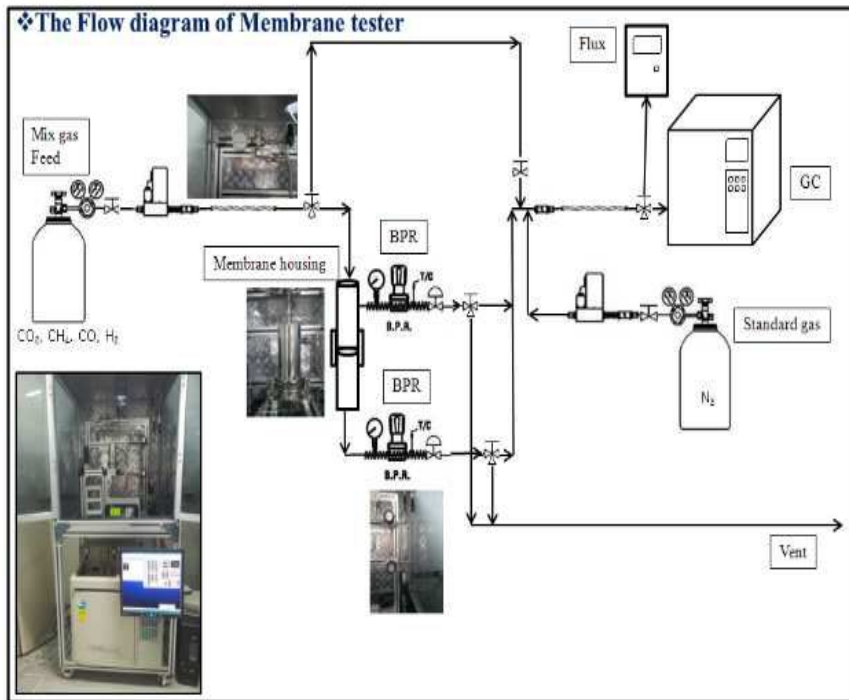
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

내지는

【변경후】

내지

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

금속염

【변경후】

금속의 염