



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0108642
 (43) 공개일자 2014년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
 B01D 69/02 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7016328
 (22) 출원일자(국제) 2012년12월17일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년06월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/070064
 (87) 국제공개번호 WO 2013/096183
 국제공개일자 2013년06월27일
 (30) 우선권주장
 61/577,479 2011년12월19일 미국(US)

(71) 출원인
헬 인터내셔널 리써취 마트사피지 비.브이.
 네델란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐
 반 바일란드틀란 30
 (72) 발명자
사우케티스, 존 찰스
 미국 77450 텍사스주 케이티 리턴 레인 2115
 (74) 대리인
양영준, 위혜숙

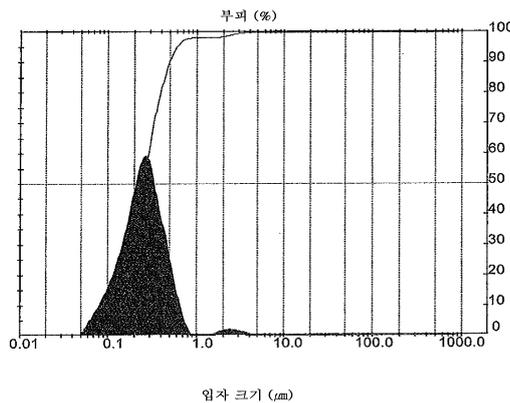
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 수소 분리 복합 막의 제조 방법

(57) 요약

기체 분리 시스템의 제조 방법을 기재한다. 본 방법은 (1) 초기 평균 기공 크기 및 초기 표면 거칠기를 가지는 다공성 지지체를 제공하고, (2) (a) 기능적으로 지지체의 평균 기공 크기를 줄이고 (b) 기능적으로 지지체의 측정 가능한 표면 거칠기를 줄이기 위해서 다공성 지지체의 표면에 미립자 물질을 적용하는 단계를 포함한다. 평균 기공 크기 및 지지체의 거칠기를 추가적으로 감소시키기 위해 크기가 감소한 미립자 물질의 추가 층이 적용된다. 지지체가 목적되는 수준의 매끄러움에 도달하게 되면 기체 선택성 물질의 얇은 막이 그 위에 부착된다. 이어서 막 및 지지체는 상업적 사용 중의 막의 균열을 방지 또는 실질적으로 감소시키는 조건 하에서 어닐링된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 서로 대향되게 배치됨에 따라 지지체 두께를 형성하는 제1 표면 및 제2 표면을 가지는 다공성 금속 지지체를 제공하며, 상기 지지체의 상기 제1 표면이 제1 평균 기공 크기를 가지는 것인 단계;
- (b) 상기 지지체의 제1 표면을 상기 제1 평균 기공 크기 미만의 제1 평균 입자 크기를 가지는 제1 미립자 물질과 접촉시켜, 코팅된 지지체 위에 제1 코팅된 표면을 형성하는 단계;
- (c) 상기 제1 코팅된 표면으로부터 과잉의 제1 미립자 물질을 제거하는 단계;
- (d) 상기 제1 코팅된 표면을 상기 제1 평균 입자 크기 미만의 제2 평균 입자 크기를 가지는 제2 미립자 물질과 접촉시켜, 상기 코팅된 지지체 위에 제2 코팅된 표면을 형성하는 단계;
- (e) 상기 제2 코팅된 표면으로부터 과잉의 제2 미립자 물질을 제거하는 단계;
- (f) 상기 지지체의 상기 제1 표면 상부에 놓이도록 하나 이상의 기체 선택성 물질 층을 부착시키는 단계; 및
- (g) 상기 코팅된 지지체 및 상기 하나 이상의 기체 선택성 물질 층을 어닐링하며, 이 때 어닐링을 기체 선택성 물질의 결정 성장을 고무시키는 온도에서 수행하는 단계를 포함하는 기체 분리 시스템의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지지체 두께를 가로지르는 보다 높은 압력과 보다 낮은 압력의 압력 차이를 적용하면서 하나 이상의 상기 접촉 단계가 수행되며, 상기 보다 높은 압력이 상기 제1 표면의 측면에 적용되는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 코팅된 표면과 상기 제2 평균 입자 크기 미만의 제3 평균 입자 크기를 가지는 제3 미립자 물질을 접촉시켜, 상기 코팅된 지지체 위에 제3 코팅된 표면을 형성하는 제3 접촉 단계를 추가로 포함하며, 이러한 제3 접촉 단계가 상기 부착 단계에 앞서 수행되는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 어닐링 온도가 300°C를 초과할 때까지 수소 없이 상기 어닐링이 수행되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 미립자 물질이 귀금속 껍질 촉매(noble metal eggshell catalyst), 내화 금속, 무기 산화물, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 상기 제2 미립자 물질이 귀금속 껍질 촉매, 내화 금속, 무기 산화물, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 각 접촉 단계에 사용된 미립자 물질이 동일하거나 상이할 수 있는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 코팅된 표면이 측정 가능한 제1 표면 거칠기를 가지고, 상기 제2 코팅된 표면이 측정 가능한 제2 표면 거칠기를 가지고, 상기 제2 표면 거칠기가 상기 제1 표면 거칠기 미만인 방법.

청구항 8

(a) 서로 대향되게 배치됨에 따라 지지체 두께를 형성하는 제1 표면 및 제2 표면을 가지는 다공성 금속 지지체를 제공하며, 상기 지지체의 상기 제1 표면이 측정 가능한 초기 표면 거칠기 및 초기 평균 기공 크기를 가지는

것인 단계;

(b) 상기 지지체의 상기 제1 표면을 상기 제1 평균 기공 크기 미만의 제1 평균 입자 크기를 가지는 제1 미립자 물질과 접촉시켜, 코팅된 지지체 위에 제1 코팅된 표면을 형성하고, 상기 제1 코팅된 표면은 측정된 제1 표면 거칠기를 가지는 것인 단계;

(c) 상기 제1 코팅된 표면으로부터 과잉의 제1 미립자 물질을 제거하는 단계;

(d) 상기 제1 코팅된 표면을 상기 제1 평균 입자 크기 미만의 제2 평균 입자 크기를 가지는 제2 미립자 물질과 접촉시켜, 상기 코팅된 지지체 위에 제2 코팅된 표면을 형성하고, 상기 제2 코팅된 표면은 측정된 제2 표면 거칠기를 가지는 것인 단계; 및

(e) 상기 제2 코팅된 표면으로부터 과잉의 제2 미립자 물질을 제거하는 단계; 및

(f) 상기 제2 코팅된 표면을 제2 평균 입자 크기 미만의 제3 평균 입자 크기를 가지는 제3 미립자 물질과 접촉시켜, 제3 측정된 표면 거칠기를 가지는 제3 코팅된 표면을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제3 코팅된 표면의 측정된 표면 거칠기는 상기 제1 코팅된 표면의 측정된 표면 거칠기 미만인, 기체 분리 시스템의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 지지체의 상기 제1 표면 상부에 놓이도록 하나 이상의 기체 선택성 물질 층을 부착하는 단계, 및 상기 지지체 및 하나 이상의 기체 선택성 물질 층을 어닐링하며, 이 때 어닐링을 어닐링 온도가 300°C 를 초과할 때까지 수소 없이 수행하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 과잉의 미립자 물질이 제거되기 전에 코팅된 표면을 건조하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 지지체가 안에서-바깥으로 가압되는 기술로 형성되는 것인 방법.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부착에 앞서 코팅된 지지체의 측정된 표면 거칠기가 0.1 μm 내지 3.5 μm 사이의 표면 거칠기 (Sa)로 특징지어지는 것인 방법.

청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 미립자 물질이 귀금속 껍질 촉매, 내화 금속, 무기 산화물, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 상기 제2 미립자 물질이 귀금속 껍질 촉매, 내화 금속, 무기 산화물, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 14

제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체 두께를 가로지르는 보다 높은 압력과 보다 낮은 압력의 압력 차이를 적용하면서 하나 이상의 상기 접촉 단계가 수행되며, 상기 보다 높은 압력이 상기 제1 표면의 측면에 적용되는 것인 방법.

명세서

배경 기술

[0001] 본 발명은 기체 분리 시스템의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 혼합된 기체의 스트림으로부터 수소 기체를 분리하기에 매우 적합한 기체 분리 시스템을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 많은 산업 응용에 있어서 정제된 기체의 비싸지 않은 공급원이 필요하다. 수소가 그러한 기체의 예이다. 정제된 수소의 비싸지 않은 공급원은 많은 산업용 화학 공정 및 연료 전지 전력 시스템의 에너지 생산에 요구되고 있다. 유사하게, 비싸지 않은 수소 정제 방법은 탄화수소 리포밍(reforming), 리포밍 반응기, 수성 가스 전환

반응(water gas shift reaction)의 적용 가능성을 상당히 확대시킬 수 있다. 비싸지 않은 정제된 수소의 필요성을 만족시키기 위해, 수소 및 다른 기체를 함유하고 있는 다양한 산업용 기체 스트림으로부터 수소를 선택적으로 회수하는데 사용될 수 있는 더 효율적인 수소 투과성 기체 분리 막 시스템을 발달시키기 위한 상당한 연구가 이루어져 왔다.

- [0003] 얇은 귀금속 막을 사용하는 기체 분리 시스템은 당업계에서 공지되어 있다. 특히, 팔라듐 막을 포함하는 시스템은 높은 수소 투과성 및 이론적으로 무한한 수소 선택성 때문에 널리 연구되어 왔다. 팔라듐 기체 분리 막은 몇몇 허여된 특허 및 공개 특허 출원의 대상이다.
- [0004] 팔라듐 막과 관련하여 겪게 되는 하나의 문제점은 팔라듐 막의 사용 및/또는 제조 동안의 막의 균열이다. 팔라듐 막에 생기는 균열은 원하지 않는 기체가 막을 통과하고 생성물 기체 스트림을 오염시킬 수 있게 한다. 막의 균열에 대한 여러가지 가능한 원인이 있을 수 있지만, 그들의 제조 동안의 어닐링(annealing) 조건이 균열에 기여하는 것으로 보인다.
- [0005] 기체 분리 시스템에 대한 공지된 제조 방법에서는 귀금속(예를 들어, 팔라듐)의 하나 이상의 얇은 층이 다공성 지지체에 부착되는데, 이때 어느 정도의 전처리를 거칠 수도, 거치지 않을 수도 있다. 그리고 나서 개별 성분들의 용합 및 담금질을 돕기 위해 복합 시스템(지지체 및 금속 막)이 어닐링된다(즉, 특정 조건 하에 승온에 됨). 이러한 한 어닐링 처리는 마(Ma) 등의 미국 특허 제7,727,596호에 논의되어 있으며, 최대 250 °C의 온도 및 최대 8 bar의 압력에서 수소 존재 하에 새롭게 형성된 팔라듐 함유 막을 어닐링하는 것을 포함한다. 이러한 조건에서 어닐링된 막은 사용 중에 균열이 관찰된다. 균열은, 일정 부분 이상, 막 내에 알파 및 베타 두 형태로 존재하는 팔라듐 수소화물 때문일 수 있다. 알파 및 베타 형태는 상이한 결정질 크기를 가진다.
- [0006] 비용은 항상 기체 분리 시스템, 특히 팔라듐에 기재한 시스템에 대한 연구의 추진 요인이 될 수 있는 또 다른 주제이다. 귀금속에 기재한 기체 분리 시스템은 제조하기에 비싸다. 따라서, 당업계에서 제조 효율을 향상시키는 임의의 개선은 매우 가치있을 수 있고, 시스템 제조업자는 그러한 개선점을 찾기 위해 상당한 자원을 할애하고 있다.
- [0007] 요약하면, 공지된 제조 방법으로 생산된 시스템에서 보여지는 일부 기능적 문제(예를 들어, 막 균열)들을 줄이거나 없애기 위한 기체 분리 시스템의 제조 방법이 필요하다. 게다가, 공지된 방법보다 더 경제적으로 효율적인 제조 방법이 필요하다(예를 들어, 더 적은 팔라듐 또는 더 적은 도금 단계를 요구하는 방법).
- [0008] 하지만, 기능을 희생시켜 제조 효율을 증가시킬 수는 없다. 많은 적용에서 기체 생성물의 순도는 다른 무엇보다 중요하며, 기체 분리 시스템의 제조에서 단계를 줄이는 것은 종종 시스템이 산업적 요구를 만족시키지 못하는 결과를 초래한다. 그러므로, 제조업자는 효율과 기능 사이의 적절한 균형을 찾아야 한다. 종종 이것은 공정 개선에 대한 전체적인 접근을 필요로 한다. 다시 말해서, 제조 방법의 한 측면의 변화가 효율의 증가를 초래할 수 있지만, 그 변화와 다른 후속의 변화가 결합한 것이 전체 제조 효율 및 생성물 성능에 승수로서 작용할 수도 있다. 본 발명의 기저를 이루는 연구는 이러한 전체적인 접근에 기초하였다.

발명의 내용

- [0009] 제1 평균 기공 크기를 가지는 다공성 금속 지지체의 제공을 포함하는, 기체 분리 시스템을 제조하는 방법이 제공된다. 다공성 지지체는 각각 서로 대향되게 배치됨에 따라 지지체 두께를 형성하는 제1 표면 및 제2 표면을 가진다. 본원에서 사용된 용어인 "제1 표면"은 궁극적으로 기체 분리 물질의 얇은 막 및 제1 표면과 얇은 막 사이에 위치한 임의의 중간 확산 장벽을 지지할 다공성 지지체의 표면을 의미한다.
- [0010] 방법은 또한 지지체의 제1 표면을 제1 평균 입자 크기를 가지는 제1 미립자 물질과 접촉시켜, 코팅된 지지체 위에 제1 코팅된 표면을 형성하고, 이어서 제1 코팅된 표면으로부터 임의의 과잉의 제1 미립자 물질을 제거하는 것을 포함한다.
- [0011] 방법은 제1 표면을 제1 평균 입자 크기 미만의 제2 평균 입자 크기를 가지는 제2 미립자 물질과 접촉시켜, 코팅된 지지체 위에 제2 코팅된 표면을 형성하고, 이후 제2 코팅된 표면으로부터 과잉의 제2 미립자 물질을 제거하는 것을 추가적으로 포함한다.
- [0012] 방법은 또한 부착 단계 및 어닐링 단계를 포함한다. 부착 단계에서, 기체 선택성 물질의 하나 이상의 층이 코팅된 제1 표면과 그 사이에 위치한 임의의 미립자 물질 상부에 놓이도록 부착된다. 어닐링 단계에서는, 코팅된 지지체와 그 위에 부착된 기체 선택성 물질이 기체 선택성 물질의 결정 성장을 고무시키는 온도에서 어닐링된다.

- [0013] 제1 표면 및 제2 표면이 각각 서로 대향되게 배치됨에 따라 지지체 두께를 형성하는 다공성 금속 지지체를 제공하는 단계를 포함하는, 기체 분리 시스템을 제조하는 방법이 또한 제공된다. 지지체의 제1 표면은 측정 가능한 초기 표면 거칠기 및 초기 평균 기공 크기를 가진다. 이후, 지지체의 제1 표면을 초기 평균 기공 크기 미만의 제1 평균 입자 크기를 가지는 제1 미립자 물질과 접촉시켜, 코팅된 지지체 위에 제1 코팅된 표면을 형성한다. 과잉의 제1 미립자 물질은 제1 코팅된 표면에서 제거된다.
- [0014] 방법은 제1 코팅된 표면을 제1 평균 입자 크기 미만의 제2 평균 입자 크기를 가지는 제2 미립자 물질과 접촉시켜, 코팅된 지지체 위에 제2 코팅된 표면을 형성하는 단계를 추가적으로 포함한다. 이어서, 과잉의 제2 미립자 물질은 제2 코팅된 표면에서 제거된다.
- [0015] 방법은 상기 제2 코팅된 지지체를 제2 평균 입자 크기 미만의 제3 평균 입자 크기를 가지는 제3 미립자 물질과 접촉시켜, 제3 코팅된 표면을 형성하는 단계를 추가적으로 포함하는데, 여기서 제3 코팅된 표면의 측정된 표면 거칠기는 제1 코팅된 표면의 측정된 표면 거칠기 미만이다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 실시예에서 사용된 한 미립자 물질의 입자 크기 분포를 보여주는 그래프로서, X 축은 입자 크기를 나타내고, 왼쪽 Y 축은 특정 크기에서 계산된 입자의 수에 대한 일반적인 표현이며, 오른쪽 Y 축은 측정된 샘플의 총 부피를 나타낸다.
 도 2는 실시예에서 사용된 한 미립자 물질의 입자 크기 분포를 보여주는 그래프로서, X 축은 입자 크기를 나타내고, 왼쪽 Y 축은 특정 크기에서 계산된 입자의 수에 대한 일반적인 표현이며, 오른쪽 Y 축은 측정된 샘플의 총 부피를 나타낸다.
 도 3은 실시예에서 사용된 한 미립자 물질의 입자 크기 분포를 보여주는 그래프로서, X 축은 입자 크기를 나타내고, 왼쪽 Y 축은 특정 크기에서 계산된 입자의 수에 대한 일반적인 표현이며, 오른쪽 Y 축은 측정된 샘플의 총 부피를 나타낸다.
 도 4는 실시예에서 사용된 한 미립자 물질의 입자 크기 분포를 보여주는 그래프로서, X 축은 입자 크기를 나타내고, 왼쪽 Y 축은 특정 크기에서 계산된 입자의 수에 대한 일반적인 표현이며, 오른쪽 Y 축은 측정된 샘플의 총 부피를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이어지는 설명에서, 설명의 목적으로, 예시적인 농도 및 대체 단계 또는 절차와 같은 수많은 세부사항들이 본 발명의 하나 이상의 실시양태의 이해를 제공하기 위해 설정된다. 그러나, 이러한 구체적인 세부사항들이 본 발명을 실행하는데 요구되는 것은 아니라는 점이 당업자에게 명백할 것이다.
- [0018] 게다가, 이어지는 상세한 설명은 본 발명을 수행하는 최상의 것으로 현재 고려되는 방식의 것이다. 설명은 제한적인 의미로 의도되지 않으며, 오로지 본 발명의 일반적인 원리를 묘사하기 위한 목적으로만 행해진다. 본 발명의 다양한 특징 및 장점은 이어지는 상세한 설명을 참조할 때 더 용이하게 이해될 수 있다.
- [0019] 첫 사안으로서, 그리고 독자에게 주기 위한 도움으로서, 몇몇 용어가 정의되고 기체-분리 시스템의 매우 일반적인 설명이 제공된다.
- [0020] 일반적으로 말하자면, 기체 분리 시스템은 얇은 금속 필름 및/또는 다른 물질의 연속적인 층이 상부에 부착되어 액체 및 특정 기체에 불투과성인 복합 막을 형성하는 기체 투과성 다공성 지지체로 구성된다. 시스템의 성능 향상을 위해서 하나 이상의 중간 구조물, 예컨대, 중간 확산 장벽이 금속 필름 및 지지체의 사이에 존재할 수 있다.
- [0021] 본원에서 사용된 용어인 "상부에 놓이다(overlie)" 및 "하부에 놓이다(underlie)"는 장치 또는 시스템의 한 요소와 또 다른 것과의 상대적인 관계를 상술하는데 사용되는 용어이다. 두 용어는 장치 또는 시스템의 한 요소가 또 다른 한 요소와 인접해 있지만, 중간 요소에 의해 분리될 수 있음을 의미하도록 해석될 수 있다. 예를 들어, 막은 막과 제1 표면 사이에 중간 확산 장벽이 개재되어 있는 상태에서 다공성 지지체의 제1 표면 상부에 놓일 수 있다. 추가적으로, "거꾸로 뒤집혀(upside down)" 또는 "오른쪽이 위로 오게(right side up)" 지지체를 유지하는 것은 "상부에 놓이다" 및 "하부에 놓이다"의 의미를 변경시키지 않는다.
- [0022] 본원에서 사용되는 "액밀(liquid dense)"이라는 용어는 제조되는 동안 기체-분리 막 시스템에 적용되는 서술 용

어이다. "액밀"이라는 용어는 기체-분리 막이, 막과 그 위에 놓여지는 지지체의 두께를 가로지른 압력 차이의 적용시에, 기공을 통해서 액체(보통 물)가 더 이상 이동할 수 없는 밀도에 도달했음을 의미한다. 다양한 경우에서 만약 진공, 예를 들어 약 760 mm Hg 이하의 대기압 미만인 압력 차이를 적용했을 때 물이 막을 통과하지 않는다면 막은 "액밀"이라고 여겨진다.

- [0023] 본원에서 사용된 용어인 "기체-선택성 물질"은 조밀하고 얇은 필름의 형태인 경우에 기체를 선택적으로 투과할 수 있는 물질이고, 따라서, 그러한 물질의 조밀하고 얇은 층은 다른 기체의 투과는 막으면서 선택된 기체의 투과는 선택적으로 허용하도록 기능할 것이다. 상기 용어는 기체-선택성인 금속, 특히 귀금속을 포함한다.
- [0024] 본원에서 사용된 "기체 밀봉(gas tight)" 또는 "기밀(gas dense)"이라는 용어는 제조되는 동안 기체-분리 막 시스템에 적용되는 서술 용어이다. 본원에 사용된 "기체 밀봉" 또는 "기밀"이라는 용어는 막을 특정한 기체가 통과하는 것은 허용하지만 다른 기체는 통과되더라도 거의 통과하지 못하게 하는 것을 의미한다. 그러므로, 막은 특정 기체에 대하여 높은 "선택성"을 가질 것이다. 많은 경우에서 특정 기체는 수소이다.
- [0025] 본원에서 사용된 "선택성"이라는 용어는 막을 통과하는 특정 기체의 플럭스(flux)를 막을 통과하는 질소 또는 헬륨과 같은 누출 검출 기체의 플럭스로 나눈 무단위 비에 의해 표현되는 막 또는 막 시스템의 측정된 속성이다. 본원에서 사용된 "플럭스"라는 용어는, 기체가 주어진 압력에서 막을 통해 흐를 수 있는 비율을 의미한다. 플럭스를 측정하기 위해 사용되는 단위는 사용된 측정 장치에 따라 다양할 수 있다. 전형적으로 플럭스는 $m^3/(m^2 \text{ hr bar})$ 로서 측정된다. 고순도 수소 제조에서, 이상적인 기체 선택성 막은 무한에 이르는 선택성을 가지지만, 실제로, 막의 질소에 대한 상대적인 선택성은 보통 100 내지 1000의 범위이다.
- [0026] 기체 선택성 막과 관련하여 사용되었을 때 "안정성"이라는 단어는 막이 심지어 상당히 가혹한 높은 온도 및 압력 조건에서도 긴 시간 동안 기체 혼합물로부터 특정 기체(예를 들어, 수소)를 분리하는데 이용될 수 있으며 누출이 발생하지 않음을 의미한다. 따라서, 매우 안정적인 막은 사용되는 동안 상당히 낮은 선택성 감소율을 가진다.
- [0027] 기체 분리 시스템의 제조에서 마주치게 되는 다양한 표면의 거칠기는, 특히 중간 확산 장벽이 적용된 다공성 지지체의 거칠기는, 본 발명의 방법의 중요한 측면이다. 본 발명자는 금속 부착 이전의 다공성 지지체의 측정 가능한 표면 거칠기의 감소가 제조 공정의 효율성과 결과적인 기체 분리 시스템의 성능 향상을 제공한다는 것을 발견하였다.
- [0028] 표면의 거칠기는 임의의 방법 또는 당업자에게 공지된 수단을 사용하여 측정 또는 결정될 수 있다. 거칠기를 정량화하기 위해 표면 프로파일(profile)을 측정하기 위한 장치 수단의 한 예가 조면계(profilometer)이다. 나노비아(Nanovea.RTM)에서 시판하는 ST400 광학 조면계로 확인된 광학 조면계와 같은 임의의 상업적으로 입수가 가능한 조면계가 사용될 수 있다. 이 장치는 특정 사용자가 형성한 표면의 형태(morphology) 및 표면 지형(topography)을 측정, 분석 및 정량화하기 위해 사용될 수 있다.
- [0029] 표면 거칠기를 규정하기 위해 사용될 수 있는 거칠기 파라미터는 평균 표면 거칠기 또는 산술 평균 높이(Sa), 근평균 제곱 높이 또는 RMS 표면 거칠기(Sq), 높이 분포의 비대칭도(Ssk), 높이 분포의 첨도(Sku), 최대 피크 높이(Sp), 최대 골(valley) 깊이라고도 불리는 최대 피트(pit) 높이(Sv), 및 최대 높이(Sv)와 같은 파라미터를 포함한다. 이들 거칠기 파라미터는 거칠기 및 표면의 다른 특성들을 측정 및 특징짓는 당업자에게 잘 공지되어 있다. 이들 특정 파라미터는 평균 선으로부터의 거칠기 프로파일의 수직 편차에 기초하여 표면을 특징짓는다.
- [0030] 본 발명에 따른 방법으로 돌아와서, 본 발명은 기체 분리 시스템을 제조하는 방법 및 이의 용도에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 하나 이상의 기체 선택성 물질의 예외적으로 얇은 막 층을 가지는 기체 분리 시스템을 제조하는 경제적으로 유리한 방법, 이러한 제조 방법에 의한 결과적인 기체 분리 막 시스템 및 그것의 용도에 관한 것이다.
- [0031] 매우 넓은 측면에서, 청구하는 본 발명은 (1) 표면 거칠기와 기능적인 평균 기공 크기를 줄이기 위해 미립자 물질로 다공성 금속 지지체를 순차적으로 처리하거나 또는 코팅하는 단계, (2) 코팅된 다공성 기판 위에 얇은 금속막을 부착하는 단계, (3) 상업적 사용 중 막의 균열을 감소 또는 제거하는 조건 하에 기판 및 막을 어닐링하는 단계를 포함하는 기체 분리 시스템의 제조 방법이다.
- [0032] 본 발명에 따른 방법은 다공성 지지체가 제공되면서 시작된다. 본 발명의 기체 분리 막 시스템의 제조에서 이용되는 다공성 지지체 또는 그의 임의의 요소들은 그 위에 부착될 기체 선택성 물질의 층(들)에 대한 지지체로 이용하기에 적절하고, 기체 투과 가능한(예를 들어, 수소 투과 가능한) 임의의 다공성 물질을 포함할 수 있다.

다공성 지지체는 금속간 확산 장벽 입자(하단에 상술)의 층 및 기체-선택성 물질의 층의 적용을 허용하는 표면을 가진다면 임의의 어떤 형상 또는 기하학적 구조일 수 있다. 이러한 형상은 평평하거나 곡선인 시트의 다공성 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게는 다공성 지지체는 서로 대향되게 배치되어 지지체 두께를 형성하는 제1 표면(예를 들어, 위쪽 표면) 및 제2 표면(예를 들어, 아래쪽 표면)을 가진다. 이와 별개로, 지지체의 형상은 예를 들어 지지체 두께를 함께 형성하는 제1 표면(예, 외부 표면) 및 제2 표면(예, 내부 표면)을 가지며 내부 표면이 관형 도관을 형성하는 관형 모양, 예를 들면, 직사각형, 정사각형 및 원통형 관형 형상과 같은 관형일 수 있다. 다공성 지지체, 특히 다공성 지지체의 제1 표면은 제1 평균 기공 크기를 가지는 것을 또한 특징으로 한다.

[0033] 다공성 지지체는 예를 들면, 스테인리스 강 301, 304, 305, 316, 317, 및 321 시리즈와 같은 스테인리스 강, 하스텔로이(HASTELLOY)[®] B-2, C-4, C-22, C-276, G-30, X 등과 같은 20종 이상의 하스텔로이[®] 합금, 및 인코넬(INCONEL)[®] 합금 600, 625, 690 및 718과 같은 인코넬[®] 합금을 비롯한, 그러나 이에 제한되지는 않는 당업자에게 공지된 임의의 물질로부터 선택된 적절한 임의의 다공성 금속 물질을 포함할 수 있다. 따라서, 다공성 지지체는 수소 투과 가능하고 크롬을 포함하고 바람직하게는 니켈을 추가로 포함하는 합금을 포함할 수 있다. 다공성 금속 물질은 철, 망간, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 구리, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 탄소 및 이들의 임의의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 추가적인 합금 금속을 추가로 포함할 수 있다.

[0034] 다공성 금속 물질로 이용하기에 적합한 하나의 특히 바람직한 합금은 합금의 총 중량의 약 70 중량 퍼센트 상한까지 범위의 양의 니켈 및 합금의 총 중량의 10 내지 30 중량 퍼센트 범위의 양의 크롬을 포함할 수 있다. 다공성 금속 물질로 이용하기에 적합한 또 다른 합금은, 합금의 총 중량을 기준으로 한 중량 퍼센트로서, 30 내지 70 중량 퍼센트 범위의 니켈, 12 내지 35 중량 퍼센트 범위의 크롬, 및 5 내지 30 중량 퍼센트 범위의 몰리브데넘을 포함한다. 인코넬 합금이 다른 합금보다 바람직하다.

[0035] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 실시에서 사용된 다공성 지지체는 원통형이다. 이러한 원통형 다공성 기판은 미국 코네티컷주 파밍턴 소재의 모트 코퍼레이션(Mott Corporation)과 같은 당업자에게 공지된 몇몇 공급처로부터 상업적으로 입수가능하다.

[0036] 당업자에게 공지된 바와 같이, 다공성 지지체는 금속성 입자의 압축을 포함한 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 원통형 다공성 지지체의 경우 다공성 지지체를 형성하는데에 도움이 되는 압축력은 "바깥에서-안으로(outside-in)" 또는 "안에서-바깥으로(inside-out)" 적용될 수 있다. 바깥에서-안으로의 압축에서는, 원통형 다공성 지지체에 적용되는 힘 벡터가 지지체의 바깥쪽 (또는 제1) 표면에 적용된다. 안에서-바깥으로의 압축에서는, 압축의 방향이 반대이다. 힘 벡터는 원통형 다공성 지지체의 안쪽 표면에 적용된다.

[0037] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 실시에서 사용된 원통형 다공성 지지체는 안에서-바깥으로의 압축을 사용하여 제작된다. 안에서-바깥으로의 압축은 전통적인 제조 기술 하에서 그러한 압축이 바깥에서-안으로의 압축보다 매끄러운 초기 바깥 (또는 제1) 표면 (금속 막이 상부에 부착된 표면)을 전형적으로 부여하기 때문에 바람직하다.

[0038] 바깥에서-안으로 압축된 지지체도 또한 사용될 수 있다. 그러나, 바깥에서-안으로 압축된 지지체가 사용되는 경우, 본 발명에 따른 방법을 개시하기 전에 "분쇄 및 재활성화"시키는 것이 바람직할 수 있다. 상기에서 언급한 바와 같이, 이러한 유형의 지지체는 안에서-바깥으로 압축된 지지체와 비교하여 다소 더 거친 표면을 가지는 경향이 있다. "분쇄 및 재활성화"는 당업자에게 공지된 기술이다. 일반적으로, 그것은 본질적으로 중간 확산 장벽의 부착에 앞서 수행하는 샌딩(sanding)/연마 단계들이다. 분쇄 및 재활성화는 바깥에서-안으로 압축된 지지체의 표면 거칠기를 안에서-바깥으로 압축된 지지체에서 일반적으로 나타나는 거칠기 범위에 보다 가까워지도록 만들기 위해 표면 거칠기를 줄이도록 고안되어 있다. 분쇄 및 재활성화 단계는 선택적이지만 추후 미립자 접촉 단계의 횡수를 줄일 수 있기 때문에 매우 거친 지지체에 대해서는 바람직하다. 본 발명에 따른 방법은 바깥에서-안으로 및 다른 유형의 지지체에 잘 적용되며, 이는 본 발명의 이점 중 하나로 강조된다. 그것은 꽤 융통성 있고, 상이한 초기 표면 거칠기를 가진 다양한 여러 지지체들에 대해 사용될 수 있다.

[0039] 본 발명의 실시에서 사용된 다공성 지지체의 초기 표면 거칠기는 그로부터 다공성 지지체가 제작되는 물질 및 제조업체에 부분적으로 의존하고 다양할 수 있다. 다공성 지지체의 초기 표면 거칠기는 다공성 지지체가 작은 평균 기공 크기를 가진다는 표시로 매우 매끄러워질 수 있다고 생각된다. 하기 논의된 것처럼, 그러한 다공성 지지체는 너무 작아서 상업적 환경에서의 실제적인 사용이 어렵고, 막 접촉에 문제를 제기할 수 있는 초기 기체 플럭스를 보유하기 쉽다. 따라서, 다공성 지지체의 제1 표면의 초기 표면 거칠기 (Sa), 즉 평균 표면 거칠기

또는 산술 평균 높이는 약 10 μm 미만, 일반적으로는 0.05 μm 내지 10 μm 사이의 범위가 바람직하다. 다공성 지지체의 제1 표면의 더 바람직한 초기 표면 거칠기 (Sa)는 8 μm 미만, 일반적으로는 0.1 μm 내지 8 μm 사이의 범위이다. 다공성 지지체의 제1 표면의 특히 바람직한 초기 표면 거칠기는 5 μm 미만, 일반적으로는 2 μm 내지 4 μm 사이의 범위이다.

- [0040] 다공성 지지체의 두께(예를 들어, 상기 상술한 바와 같은 벽 두께 또는 시트 두께), 공극률 및 다공성 지지체 기공의 기공 크기 분포는, 목적된 성능 특성과 그 외 다른 목적된 성질을 가지는 기체 분리 막 시스템을 제공하기 위해 선택된 다공성 지지체의 특성이다. 관통하는 높은 기체 플럭스를 제공하기 위하여 상당히 얇은 두께를 가지는 다공성 지지체를 이용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0041] 하기에 고려되는 전형적인 적용을 위한 다공성 지지체의 두께는 약 0.05 mm 내지 약 25 mm의 범위일 수 있으나, 그러나, 바람직하게는, 두께는 0.1 mm 내지 12.5 mm, 더 바람직하게는 0.2 mm 내지 5 mm의 범위이다.
- [0042] 본원에서 언급되는 용어 공극률은 다공성 지지체 물질의 총 부피(즉, 비-충실 및 충실)에 대한 비-충실 부피의 비율로서 정의된다. 다공성 지지체의 공극률은 0.01 내지 1.0의 범위일 수 있다. 더 전형적인 공극률은 0.05 내지 0.8 및 심지어 0.1 내지 0.6의 범위이다.
- [0043] 다공성 지지체의 기공의 기공 크기 분포는 평균 기공 직경이 전형적으로 약 0.1 μm 내지 약 50 μm 의 범위로 다양할 수 있다. 보다 전형적으로는, 평균 기공 직경은 0.1 μm 내지 25 μm 범위이고, 가장 전형적으로는 0.1 μm 내지 15 μm 의 범위이며, 0.3 μm 내지 5 μm 이 바람직한 범위이다.
- [0044] 본 발명의 방법의 실시는 다공성 지지체의 평균 기공 크기의 감소 및 다공성 지지체의 제1 표면의 측정 가능한 표면 거칠기의 감소를 포함한다. 이것은, 적어도 일정 부분, 기체 선택성 금속 이온의 부착에 앞서 다공성 지지체의 제1 표면에 금속간 확산 장벽 입자를 순차적으로 적용함으로써 달성된다. 다공성 지지체 위에 금속간 확산 장벽을 생성하는 것은 당업계에 공지되어 있다. 그러나, 다공성 지지체의 측정 가능한 표면 거칠기를 분명히 변화시키기 위해 금속간 확산 장벽의 생성 공정을 사용하는 것은 기체 분리 시스템의 생산에 있어서 발전을 나타낸다.
- [0045] 배경기술로서, 금속간 확산 장벽의 본래의 목적은 다공성 지지체에서의 금속 원자가 다공성 지지체에 부착된 얇은 귀금속 막으로 확산되는 것을 방지하거나 실질적으로 제거하는 것이다. 이러한 확산은 막의 선택성을 손상시킬 수 있다. 기체 분리 막의 부착에 앞서 상대적으로 불활성인 미립자 물질의 얇은 막을 다공성 지지체에 적용하는 것이 원하지 않은 확산 방지에 도움이 된다는 것을 발견하였다. 본 발명에 따른 방법은 이 기본 목적의 발전이다.
- [0046] 본 발명에 따른 방법에서, 금속간 확산 장벽은 다공성 지지체의 제1 표면에 2개 이상의 다른 크기의 미립자 물질을 순차적으로 접촉시킴으로써 형성된다. 그렇게 함으로써, 다공성 지지체의 평균 기공 크기가 감소하고, 다공성 지지체의 측정 가능한 표면 거칠기가 감소한다.
- [0047] 본 발명의 실시에서 사용된 미립자 물질은 금속간 확산 장벽의 형성에 보통 사용되는 것이다. 그러한 물질은 무기 산화물, 내화 금속, 귀금속 껍질 촉매(noble metal eggshell catalyst) 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 이러한 입자들의 크기는 이들 입자가 또는 이들 입자의 적어도 일부가 다공성 지지체의 특정 기공 내에 적어도 부분적으로 맞을 수 있는 정도이어야 한다. 따라서, 입자는 일반적으로 약 50 μm 미만의 최대 평균 입자 크기를 가져야 한다.
- [0048] 본 발명의 실시에서 사용된 미립자 물질은 비-균일 형태일 수 있다는 것을 인지하여야 한다. 어떤 것은 구형일 수 있다. 어떤 것은 원통형일 수 있다. 어떤 것은 불규칙 형태일 수 있다. 따라서, 임의의 한 미립자 물질의 "평균 입자 크기"를 결정하는 것은 측정하는 치수 및/또는 입자 크기 분포 곡선을 결정하기 위한 정확한 프로토콜(protocol)에 의존한다. 크기 분포 곡선을 얻기 위한 프로토콜은 입자 크기를 측정하기 위해 사용된 장치에 따라 다양할 수 있다. 이의 상세한 설명을 위해, 입자 크기의 측정 및 분포는 마스터사이저(Mastersizer) 레이저 산란 분석기(모델 MAM 5005, 영국 월체스터 소재의 맬번 인스트루먼트사(Malvern Instruments Ltd.))를 사용하여 결정하였다.
- [0049] 입자 크기를 결정하기 위해, 적은 양의 미립자 물질을 물에 분산하고, 마스터사이저 장치를 사용해 측정하였다. 입자 크기 분포는 5번 연속적으로 판독하는 동안 관찰하였다. 그리고 나서 미립자 물질의 평균 입자 크기를 동일 부피의 구의 평균 직경인 평균 체적 크기 D4,3 (브루케르(De Brouckere) 평균 직경)로서 나타내었다. 이것은 입자 크기를 특징짓기 위한 공지된 기술이다. 따라서, 본원에서 사용되는 용어 "평균 입자 크기"는, 입자의 실제 형태가 다소 고르지 않을 수 있다는 점을 명심한 상태에서, 해당 미립자 물질의 평균 직경으로 간주될 수

있다.

- [0050] 금속간 확산 장벽 입자의 층을 형성하는 데 이용될 수 있는 무기 산화물의 예는 그중에서도 특히, 알루미늄, 실리콘, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 규소, 탄화물, 산화크로뮴, 세라믹 물질, 및 제올라이트를 포함한다. 내화 금속은 그중에도 특히, 텅스텐, 탄탈륨, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 니오븀, 루테튬, 하프늄, 지르코늄, 바나듐, 크로뮴 및 몰리브데넘을 포함할 수 있다. 금속간 확산 장벽 입자의 층을 형성하는 데 이용될 수 있는 귀금속 껍질 촉매와 관련하여, 이러한 귀금속 껍질 촉매는 본원과 공동 명의의 미국 특허 제7,744,675호 및 제7,998,247호에서 보다 자세히 기술되고 정의되어 있으며, 상기 특허 문헌 전체는 본원에 참고 문헌으로 인용된다.
- [0051] 상기에 언급된 바와 같이, 금속간 확산 장벽은 다공성 지지체의 제1 표면에 입자를 순차적으로 적용함으로써 형성된다. 대체로, 지지체는 제1 미립자 물질과 접촉되고, 그리고 나서 제2 미립자 물질, 그리고 나서 제3 미립자 물질 등등과 접촉된다. 제1 미립자 물질은 다공성 지지체의 평균 기공 크기 미만의 평균 입자 크기(제1 평균 입자 크기)를 갖는다. 유사하게, 제2 미립자 물질의 평균 입자 크기(제2 평균 입자 크기)는 제1 평균 입자 크기 미만이고, 제3 미립자 물질의 평균 입자 크기(제3 평균 입자 크기)는 제2 평균 입자 크기 미만이며, 이하 유사하다.
- [0052] 순차적으로 더 작은 입자로 다공성 지지체의 표면을 코팅하는 것은 완전히 막히지 않게 하면서 서서히 지지체의 기공을 채우고, 보다 매끄러운 지지체 표면을 생성한다. 이런 방식으로 중간 확산 장벽이 생성된다.
- [0053] 이제 본 발명에 따른 방법의 세부 사항으로 돌아와서, 방법은 코팅된 지지체 위에 제1 코팅 표면을 형성하고, 다공성 지지체의 제1 표면을 다공성 지지체의 제1 평균 기공 크기 미만의 제1 평균 입자 크기를 가지는 제1 미립자 물질과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0054] 본 발명의 기체 분리 장치의 제조에서, 미립자 물질의 층은 미립자 물질 (예를 들어, 분말)을 다공성 표면에 적용하기 위한 당업자에게 공지된 임의의 적합한 방법으로 다공성 기관의 제1 표면과 접촉하게 된다. 예를 들어, 미립자 물질은 기체를 사용한 운송에 의해, 또는 미립자 물질의 페이스트, 슬러리, 현탁액의 적용에 의해, 또는 다공성 기관의 표면 위에 미립자 물질의 분말을 가압 또는 문지름으로써 다공성 기관의 표면에 적용될 수 있다.
- [0055] 바람직한 실시양태에서는, 보다 높은 압력이 지지체의 제1 표면 측에 적용된 상태로, 지지체 두께를 가로지르는 보다 높은 압력과 보다 낮은 압력의 압력 차이를 적용하면서 하나 이상의 접촉 단계가 수행된다. 압력 차이의 적용은 부압 (즉, 지지체의 제2 표면에 적용되는 진공), 또는 정압 (즉, 지지체의 제1 표면에 적용되는 압력), 또는 두 조합의 사용을 통해 달성될 수 있다. 바람직한 실시양태에서 미립자 물질은 다공성 지지체의 제2 표면에 진공이 적용된 상태에서 슬러리로써 부착된다.
- [0056] 다공성 지지체의 제1 표면에 적용된 미립자 물질의 양 및 크기는 다소 미립자 물질의 부착에 사용된 방법에 따라 다양할 수 있다. 미립자 물질 적용의 주요 목표는 부착된 기체 분리 막을 궁극적으로 지지할 다공성 지지체의 표면을 완전히 덮는 것이다.
- [0057] 제1 코팅된 표면을 형성하기 위해서 미립자 물질을 다공성 지지체의 제1 표면과 접촉하게 위치시킨 후, 지지체 위에 존재하는 임의의 과잉의 제1 미립자 물질이 제거된다. 제거 방법은 적용의 방법에 따라 다양할 수 있지만, 대부분의 경우 과잉분은 마찰(예를 들어, 기계적 또는 수동 문지름)에 의해 제거될 것이라고 구상된다. 바람직하게는, 과잉의 미립자 물질을 제거하는 단계는 지지체의 제2 표면 (적용된 미립자 물질 반대쪽 표면)에 진공이 적용되면서 수행된다. 미립자 물질이 습식 공정 (예를 들어, 슬러리 또는 현탁액)으로 부착되는 경우, 다공성 지지체의 기공으로부터 미립자 물질을 당길 수 있는 습윤 미립자 케이크의 슬래브(slab)를 제거하는 것을 피하기 위해 코팅된 지지체는 미립자 물질 제거에 앞서 건조되어야 한다.
- [0058] 미립자 물질의 적용은 그 결과에 따른 코팅된 다공성 지지체의 평균 기공 크기를 줄이고 다공성 지지체의 표면 거칠기를 줄이기 위해 수행되어야 한다. 이 목적을 달성하는 것은 미립자 물질의 선택에서 몇몇 변수들을 다루는 것과 관련이 있다(예를 들어, 미립자 물질의 선택, 적용 방법, 입자 크기 등).
- [0059] 앞서 언급한 것에 비추어 볼 때, 제1 미립자 물질의 제1 평균 입자 크기의 선택은 다루어 져야 할 중요한 변수이다. 너무 작은 평균 입자 크기를 가지는 제1 미립자 물질을 사용하는 것은 다공성 기관의 기공을 막히게 하는 결과를 초래할 수 있으며, 이는 지지체의 초기 평균 기공 크기를 감소시킬 것이지만 또한 다공성 기관의 기체 플럭스를 상업적으로 적합하지 않은 수준까지 감소시킬 수 있다. 따라서, 다공성 지지체의 제1 표면에 적용된 제1 미립자 물질의 제1 평균 입자 크기는 일반적으로 지지체의 초기 평균 기공 크기 이하여야 하지만 지지체

를 통과하는 기체 플럭스를 수용할 수 없는 수준까지 감소시킬 정도로 너무 작아서는 안된다.

- [0060] 이와 유사하게, 제1 미립자 물질의 평균 입자 크기는 그것의 적용 (및 과잉분의 제거) 후에 다공성 지지체의 제1 코팅된 표면의 측정 가능한 표면 거칠기가 다공성 지지체의 제1 표면의 초기 표면 거칠기 미만이 되도록 선택되어야 한다.
- [0061] 요약하자면, 본 발명에 따른 방법의 초기 단계는 (1) 초기 평균 기공 크기 및 초기 표면 거칠기를 가지는 다공성 지지체를 제공하고, (2) (a) 기능적으로 지지체의 평균 기공 크기를 감소시키고, (b) 기능적으로 지지체의 측정 가능한 표면 거칠기를 감소시키기 위해 다공성 지지체의 제1 표면에 제1 미립자 물질을 적용하는 것을 포함한다.
- [0062] 본 발명에 따른 방법은 한번 이상의 추가적인 반복을 위해 상기 논의된 단계의 순차적 반복을 포함한다. 그러므로, 본 발명의 바람직한 실시양태는 코팅된 지지체 위에 제2 코팅된 표면을 형성하고, 코팅된 지지체의 제1 코팅된 표면을 제1 미립자 물질의 제1 평균 입자 크기 미만의 제2 평균 입자 크기를 가지는 제2 미립자 물질과 접촉시키는 단계를 포함한다. 그 후, 과잉의 제2 미립자 물질은 이전과 같은 방식 또는 유사한 방식으로 제거된다.
- [0063] 상기 제2 접촉 단계는 제1 접촉 단계 이후에 남아있는 작은 틈 및 기공에 제2 미립자 물질을 위치시키며, 제1 미립자 물질의 입자 크기 선택에 지배적이었던 고려 사항들이 제2 미립자 물질에도 똑같이 적용된다. 제2 미립자 물질의 평균 입자 크기는 남아있는 작은 기공 안에 맞지만 그것을 완전히 막지는 않도록 선택되어야 한다. 이것은 제1 코팅된 표면의 평균 기공 크기 미만의 평균 기공 크기 및 미리 측정된 제1 표면 거칠기 미만의 측정 가능한 제2 표면 거칠기를 가지며 수용할만한 기체 플럭스를 가지는 제2 코팅된 표면을 초래한다.
- [0064] 특히 바람직한 실시양태에서 본 발명에 따른 방법은 추가적으로 제3 접촉 단계의 수행을 포함한다. 제3 접촉 단계는 제2 코팅된 지지체와 제3 미립자 물질의 접촉을 포함한다. 제3 미립자 물질은 제2 평균 입자 크기 미만이지만 기체 플럭스를 수용 불가능한 수준까지 감소시킬 만큼 작지는 않은 제3 평균 입자 크기를 가진다. 제3 접촉 단계는 코팅된 지지체 위에 바람직하게는 제2 표면의 거칠기 미만이 측정 가능한 제3 표면 거칠기를 가지는 제3 코팅된 표면을 형성한다.
- [0065] 상기 접촉 단계는 다중-코팅된 다공성 지지체가 목적하는 측정된 표면 거칠기 및/또는 목적하는 기체 플럭스를 얻는 시점에서 마지막 접촉 단계가 수행될 때까지 연속적으로 더 작은 미립자 크기를 사용하여 반복될 수 있다.
- [0066] 접촉의 마지막 단계는 최종 코팅된 표면을 형성한다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 미립자 물질의 마지막 적용에는 과잉분을 닦아내는 것이 뒤따르지 않는다. 마지막 접촉 단계 이후에 과잉분을 남겨두는 것은, 그 후에 부착되는 임의의 얇은 막으로 확산될 수 있는 임의의 기저 금속의 노출을 방지하는데 도움이 된다. 이어서, 코팅된 지지체는 미립자 확립 단계 및 부착 단계를 포함할 수 있는 공정의 나머지를 통과해 나간다.
- [0067] 미립자 물질의 유형 및 크기와 미립자 물질의 접촉 방법은 임의의 주어진 접촉 단계에서 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0068] 당업자는 상기 상술된 단계에서, 특히 임의의 주어진 단계에 대한 미립자 물질의 유형 및 크기의 선택에서 상당한 변화 여지가 있다는 것을 쉽게 인지할 것이다.
- [0069] 일반적으로, 확산 장벽 입자의 크기(즉, 입자의 최대 치수)는 기체 분리 시스템의 제조에 사용된 다공성 지지체의 기공의 기공 크기 분포에 비추어 선택된다. 따라서, 적절한 입자 크기는 다양할 수 있고, 필요 또는 요구된다면 50 μm 를 초과할 수 있다. 전형적으로, 무기 산화물, 내화 금속 또는 귀금속 껍질 촉매의 평균 입자 크기는 0.05 μm 내지 60 μm 의 범위, 또는 필요하다면 그보다 클 것이다. 이 범위는 지지체에 적용될 수 있는 모든 입자를 포괄한다.
- [0070] 방법이 점점 더 작아지는 크기의 입자의 순차적인 적용을 포함하기 때문에, 적용되는 미립자 물질의 각 후속 층에 사용되는 입자 크기는 이전에 적용된 입자보다 더 작아야 한다. 되도록이면 제1 미립자 물질의 평균 크기는 8 μm 내지 60 μm , 바람직하게는 10 μm 내지 50 μm , 더 바람직하게는 12 μm 내지 40 μm 이어야 한다.
- [0071] 미립자 물질의 제2 적용을 위한 바람직한 평균 입자 크기는 1 μm 내지 12 μm , 바람직하게는 2 μm 내지 10 μm , 더 바람직하게는 3 μm 내지 8 μm 의 범위일 수 있다.
- [0072] 입자의 제3 적용을 위해서, 평균 입자 크기는 되도록 0.5 μm 내지 30 μm 의 범위이지만, 제3 적용의 입자의 평균

입자 크기의 바람직한 범위는 1 μm 내지 10 μm , 더 바람직하게는 2 μm 내지 8 μm 이다.

- [0073] 입자의 제4 적용을 위해, 평균 입자 크기는 0.05 μm 내지 1 μm , 바람직하게는 0.08 μm 내지 0.9 μm , 가장 바람직하게는 0.1 μm 내지 0.8 μm 의 범위이다. 평균 입자 크기가 1 μm 미만인 입자의 적용은 주로 다공성 지지체의 표면 특성의 미세 조정을 위한 것이며, 따라서, 제4 적용은 항상 필수적인 단계는 아닐 수 있다. 제4 적용의 필요성은 이전의 적용된 입자에 후속하여 생성된 코팅된 표면의 표면 거칠기에 의존한다.
- [0074] 본 발명의 방법의 임의의 주어진 적용을 위한 입자 크기의 최적 및 가장 경제적으로 효율적인 조합을 결정하는 것은 당업자에 의해 결정될 수 있다. 순차적 적용을 위한 입자의 예시적인 분포는 실시예에 나타나 있다. 실시예에 나타나 있는 입자 크기 분포 및 적용 순서는 가능한 많은 조합 중 단지 3개만을 나타내고 있다는 것에 주목해야 한다.
- [0075] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 확립 단계는 최종 미립자 물질 접촉 단계 이후에 수행된다. 이 확립 단계는 다공성 지지체에 이전의 부착된 미립자 물질을 확립하기 위해 작동하는 임의의 공정 단계를 포함할 수 있다. 이 단계는 사용된 미립자 물질의 유형에 의존하여 몇몇 형태를 취할 수 있다.
- [0076] 바람직한 실시양태에서 확립 단계는 짧은 무전해 도금 반응을 포함한다. 무전해 도금 반응은 아래에서 상세히 논의되었다. 이 단계는 기체 선택성 금속 이온을 함유한 도금액에 코팅된 지지체를 위치시키는 것과 다공성 지지체에의 미립자 물질의 부착을 확립하기에 충분히 길게 반응을 수행하는 것을 포함한다. 전형적으로 확립 단계의 반응 시간은 1분 미만이다. 확립 단계는 무전해 도금을 다루는 섹션에서 논의된 바와 같이 매우 약한 진공 하에 수행될 수 있지만, 너무 많은 기체 선택성 금속 물질이 다공성 지지체로 끌어당기지 않도록 주의가 기울여야 한다. 이 확립 단계는 코팅된 지지체 위에 연속적인 기체 선택성 물질 층을 생성할 필요는 없고, 따라서 더 완전한 부착 또는 도금 단계와는 구별된다.
- [0077] 접촉 단계 및 확립 단계의 최종 결과물은 가장 큰 입자의 다수가 다공성 지지체의 제1 표면에 근접하고/거나 게재되어 있고, 가장 작은 입자의 다수가 더 큰 입자와 비교했을 때 일반적으로 제1 표면으로부터 더 멀리 떨어져 있는 일정 범위의 입자 크기를 갖는 분급 중간 확산 장벽이다. 바람직한 실시양태에서, 미립자 물질의 크기 및 양은 두께가 약 0.01 μm 보다 큰, 일반적으로는 0.01 μm 내지 25 μm 의 범위인, 하지만 바람직하게는 0.1 μm 내지 20 μm , 가장 바람직하게는 1 μm 내지 5 μm 인 중간 확산 장벽을 야기한다.
- [0078] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 방법의 또 다른 이점은 최종 측정 가능한 표면 거칠기가 초기 표면 거칠기 미만인 다공성 지지체를 야기한다는 것이다. 기체 분리 시스템의 제조에서 표면 거칠기를 아는 것은 중요한 데이터 포인트이다. 만약 기체의 지지체 표면이 매우 거칠다면, 더 비싼 기체 선택성 물질이 "골"을 채우기 위해 필요하며, 이는 비용을 상승시킨다. 만약 기체의 표면이 너무 매끄러우면, 부착된 기체 선택성 물질이 지지체에 잘 부착될 수 없고, 이는 막의 균열 및 박리를 초래할 수 있다. 다소 미진한 유추는 특정 양의 지지체 표면 거칠기가 부착된 기체 분리 물질에 벨크로(velcro)로서 작용하기 위해 필요하다는 것이다.
- [0079] 추가로, 약 0.7 μm 미만의 표면 거칠기는 코팅된 지지체의 투과성이 너무 낮다는 것의 표시이다(즉, 결과적인 기체 플럭스가 너무 낮아질 것이다 - 전형적으로 25 $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \text{ hr bar})$ 미만). 바람직한 실시양태에서 하나 이상의 기체 선택성 물질 층의 부착에 앞선 지지체의 측정된 표면 거칠기는 0.1 μm 내지 3.5 μm 의 사이이고, 바람직하게는 1 μm 내지 2.5 μm 의 사이, 가장 바람직하게는 1.8 μm 내지 2 μm 사이이다.
- [0080] 이제 기체 분리 막의 형성으로 돌아와서, 하나 이상의 기체-선택성 물질 층은 다공성 기관의 제1 표면 상부에 놓이도록 적용된다.
- [0081] 본원에서 사용되는 용어인 기체-선택성 물질은 기체에 선택적으로 투과성인 물질이고, 이에 따라 그러한 물질의 상부 층은 선택된 기체가 그것을 통해 선택적으로 통과하게 하는 반면 다른 기체의 통과는 방지하는 기능을 할 것이다. 가능한 기체-선택성 금속은 귀금속, 바람직하게는 팔라듐, 백금, 금, 은, 로듐, 레늄, 루테튬, 이리듐, 니오븀, 및 그들의 2개 이상의 합금을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 기체-선택성 물질은 수소-선택성 금속, 예컨대 합금을 비롯한 백금, 팔라듐, 금, 은 및 그의 조합이다. 수소 적용을 위한 가장 바람직한 기체-선택성 물질은 팔라듐, 은 및 팔라듐과 은의 합금이다.
- [0082] 기체-선택성 물질은 당업자에게 공지된 임의의 적합한 수단 또는 방법에 의해 표면-처리된 다공성 기관 위에 부착된다. 가능한 부착 방법은 무전해 도금, 열 부착, 화학 증착, 전기도금, 분무 부착, 스퍼터(sputter) 코팅, 전자-빔 증발, 이온 빔 증발 및 분무 열분해를 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "무전해 도금" 또는 "도금"은 기체 선택성 물질을 부착하기 위해 사용되는 다양한 기술 중 특정 하위세트로 고려될 수 있다.

- [0083] 바람직한 부착 방법은 무전해 도금이다. 코팅된 다공성 기판 위에 기체-선택성 물질을 부착하기 위한 적합한 무전해 도금 방법의 예는 미국 특허 공개 번호 2006/0016332에 개시되어 있고, 이 개시내용은 본원에 참조로 포함된다. 코팅된 다공성 기판 위에 기체-선택성 물질을 부착하기 위한 적합한 무전해 도금 방법의 또다른 예는 공동-계류중이며 본원과 공동 명의인 미국 특허 출원 일련번호 61/560,522에 개시되어 있는 것이며, 이 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.
- [0084] 기체-선택성 물질의 부착을 위한 적합한 무전해 도금 방법의 추가적인 예는 US 7,390,536 및 7,727,596에 개시되어 있으며, 상기 모두 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. Pd와 Ag 부착의 속도(kinetic)에 대한 온도, 도금액 성분 농도 및 다공성 지지체 회전의 영향을 보여주는 무전해 도금의 추가적인 예가 문헌[Ayturk et al., *Electroless Pd and Ag deposition kinetics of the composite Pd and Pd/Ag membranes synthesized from agitated plating baths*, Journal of Membrane Science, 330 (2009) 233-245("아이터크 문헌")]에 논의되어 있고, 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0085] 넓은 측면에서, 무전해 도금 공정은 전류의 통과 없이 금속을 대상에 부착하기 위해 산화환원 반응을 사용한다. 무전해 기술은 온화한 환원제를 사용하는 복합 금속의 환원을 수반한다. 예를 들어, 팔라듐 부착은 하기 반응에 따라 일어날 수 있다.
- [0086] $2 \text{Pd}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl} + \text{H}_2\text{NNH}_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2\text{Pd} + \text{N}_2 + 8\text{NH}_3 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$
- [0087] 일반적으로 말하자면, 공지된 무전해 도금 공정에서, 도금 용기는 알려진 양의 도금액으로 채워진다. 도금액은 알려진 농도의 기체 선택성 금속 이온(예를 들면, 팔라듐 또는 금) 및 다른 성분을 함유한다. 도금되어야 하는 물품(예를 들면, 다공성 지지체)은 그리고 나서 일정 시간 동안 도금액과 접촉되도록 도금 용기에 위치된다. 이 시간 동안 산화환원 반응이 일어나고 기체 선택성 금속의 얇은 층이 물품에 부착된다. 무전해 도금은 기체 분리 막을 만드는 바람직한 방법인데, 이는 도금되어야 하는 대상물의 모든 부분이 도금액에 담가지고 도금액이 모서리를 따라, 기공 내부에 그리고 전해 도금으로는 고르게 도금시키기 어려운 불규칙한 모양의 대상물 위에도 금속이 고르게 부착되게 하는 경향이 있기 때문이다.
- [0088] 독자에 도움을 주기 위해, 무전해 도금은 혼합 기체 스트림으로부터의 수소 기체의 분리를 위한 팔라듐 막의 형성의 면에서 논의될 것이다. 이러한 맥락상의 도움은 특허청구범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0089] 일단 원하는 다공성 지지체가 선택되고 상기 논의된 바와 같이 금속간 확산 층이 제조되면, 다공성 지지체가 일정 부피의 도금액을 함유하는 도금 용기에 위치되어 무전해 도금의 공정이 시작된다. 그러나, 본 발명에 따른 무전해 도금의 메카니즘에 대해 논하기 전에, 당업계에서 표준 관행이 된 다공성 지지체를 준비하기 위한 임의의 단계 - 다공성 지지체의 전처리 또는 "시딩(seeding)" (또한 지지체의 "활성화"라고도 알려짐) - 에 대해서 논할 필요가 있다.
- [0090] 다공성 지지체의 "시딩"은 다공성 지지체를 선택된 기체-선택성 물질의 입자로 전처리하여, 기체 선택성 물질의 후속 층을 부착하는 데 도움이 되는 핵 생성 부위를 제공하는 것을 포함한다. 이러한 전처리는 몇몇 형태를 취할 수 있는데, 이 중에 일부는 금속간 확산 장벽을 형성하는 공정과 겹칠 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 한 실시양태에서, 팔라듐 또는 금을 함유하는 이트리아 안정화 지르코니아와 같은 안정된 형태의 지르코니아 또는 알루미늄의 층으로 다공성 지지체를 코팅함에 의해 다공성 지지체는 전처리된다.
- [0091] 별법으로, 다공성 지지체는 다공성 지지체의 표면에 귀금속 껍질 촉매의 층을 위치시킴으로써 전처리될 수 있다. 그러한 껍질 촉매 층을 다공성 지지체에 적용하는 방법은 본원에 참고 문헌으로서 인용된 미국 특허 제 7,744,675호에 개시되어 있다.
- [0092] 유사하게, 전처리는 기체-선택성 금속 또는 금속 합금의 나노 입자 또는 나노 분말을 본원에 참고 문헌으로 인용된 미국 특허 제 7,959,711호에 기술된 바와 같이 다공성 지지체의 표면에 적용하는 형태를 취할 수도 있다.
- [0093] 전처리의 또 다른 방법은 액체 활성화 조성물로 다공성 지지체를 처리하는 것이다. 예를 들어, 다공성 지지체는 염화 제1 주석의 산성 수용액에 담가지고 이어서 표면에 팔라듐 핵을 시딩하기 위해 염화 팔라듐 산성 수용액 바스(bath)에 담가질 수 있다. 다공성 지지체의 팔라듐 염으로의 처리에 이은 히드라진으로의 처리는 다공성 지지체에 팔라듐 핵을 부착시키는 또 다른 방법이다.
- [0094] 전처리의 추가적인 또 다른 방법은 다공성 지지체의 표면을 소량의 기체-선택성 물질로 "시딩"하기 위한 짧은 도금 반응(하기 논의됨)을 수행하는 것이다. 본 발명에 따른 방법에서 이 전처리 방법은 상기 논의된 확립 단

계에 대응한다.

- [0095] 이제 무전해 도금 공정으로 돌아가면, 일정 농도의 기체-선택성 금속 이온을 가지는 도금액이 공급된다. 본 발명의 실시예에 이용되는 도금액에 함유된 기체-선택성 금속 이온은 다공성 지지체의 표면에 층으로서 배치될 때 기체에 선택적으로 투과성인 특성을 가지는 임의의 금속 또는 금속 합금 또는 합금가능한 금속의 혼합물을 포함할 수 있다. 기체 선택성 금속으로는 수소 선택성인 것이 바람직하다.
- [0096] 그러한 용액을 형성하는 방법은 당업자에게 잘 알려져 있고 본원에서 자세히 기술될 필요는 없다. 샘플 도금액은 상기 아이터크 문헌, 미국 특허 제7,727,596호, 미국 특허 제7,390,536호, 미국 특허 제7,744,675호, 미국 특허 공개 번호 2009/0120293, 및 미국 특허 출원 일련번호 61/560,522에 기술된 조성을 갖는 것들을 포함한다. 전형적인 도금액은 금속 이온 공급원(예를 들면, PdCl₂, Pd(NH₃)₄Cl₂, Pd(NH₃)₄Br₂, Pd(NH₃)(NO₃)₂), 착화제(예를 들면, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), NH₄OH, 또는 에틸렌디아민(EDA)), 환원제(NH₂NH₂, NaH₂PO₂ · H₂O, 트리메틸아민보란), 안정화제 및 촉진제를 포함한다.
- [0097] 다공성 지지체를 도금 용기에 넣고 도금액과 접촉시킨다. 다공성 지지체는 도금액으로부터 기체-선택성 금속 이온이 다공성 지지체의 코팅된 표면(예를 들어, 외부 표면)에 무전해 부착되는 것을 촉진시키기에 충분한 조건 하에서 일정 시간 동안 도금액에 접촉된 상태로 유지된다.
- [0098] 온도 범위, 시간, 도금액 성분 등을 비롯한, 무전해 부착을 촉진시키기에 충분한 조건은 당업자에게 알려져 있으며 앞서 언급된 특허, 특허 출원 및 아이터크 문헌에 논의되어 있다. 이러한 조건은 공정 장비 및 제조자의 구체적인 목표에 따라 다양해질 수 있으나, 그러나 많은 경우에서 무전해 도금 단계가 20 °C 내지 80 °C, 보다 바람직하게는 30 °C 내지 70 °C, 가장 바람직하게는 40 °C 내지 60 °C의 온도 범위에서 수행될 것으로 생각된다. 유사하게, 도금 반응을 수행할 시간은 다른 도금 조건에 따라 광범위하게 다양할 수 있다. 바람직한 실시양태에서 도금 반응은 10 분 내지 3 시간 또는 그 이상의 범위의 시간 동안 일어난다. 바람직한 실시양태에서 반응은 30 분 내지 120 분 동안 지속된다. 45 분 내지 90 분 사이의 반응 시간이 특히 바람직하다.
- [0099] 하나 이상의 도금 단계 동안 지지체 두께를 가로지른 압력 차이의 적용은 기체 밀봉 막을 얻기 위해 요구되는 도금의 반복 횟수를 줄이는 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태는 하나 이상의 부착/도금 단계 동안 지지체 두께를 가로지른 압력 차이의 적용을 사용한다. 일반적인 관점에서, 압력 차이의 적용은 다공성 지지체의 한 면(기체-선택성 물질이 부착된 면)에 보다 높은 압력 및 반대쪽 면에 보다 낮은 압력을 생성시키는 것으로 구성된다.
- [0100] 그러한 압력 차이를 생성시키는 하나의 방법은 기체-선택성 금속이 부착된 면의 반대쪽 다공성 지지체 면(즉, 다공성 지지체의 제2 표면)에 진공을 적용함으로써 이루어진다. 진공은 더 많은 기체-선택성 금속들을 다공성 지지체의 기공으로 흡입시키는데, 이는 더 적은 단계로 기체 밀봉 막이 생성되는데 도움이 될 수 있다. 그러나, 너무 큰 진공이 공정에서 지나치게 일찍 적용되거나 보다 작은 진공이 지나치게 오래 적용되면, 과잉의 기체-선택성 금속이 기공 안으로 흡입될 수 있는데, 이는 기체 선택성 물질로 기공의 길이를 채우고, 보다 낮은 수소에의 투과성을 가지는 매우 두꺼운 막 형성을 이끌어낼 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 진공은 어닐링된 막 층이 액밀일 때까지 적용되지 않으며, 이는 지나치게 많은 기체-선택성 물질이 다공성 지지체로 흡입되는 것이 방지되는데 도움이 된다. 상기에 논의된 확립 단계 동안은 진공을 적용함에 있어 상기 제한 사항에 대한 가능한 한 예외가 될 수 있다. 이 경우에, 적은 양의 기체 선택성 물질이 지지체로 흡입되도록 약한 진공이 적용될 수 있다.
- [0101] 압력 차이를 생성하는 다른 가능한 방법은 다공성 지지체의 제1 표면에 정압을 적용하거나(즉, 지지체의 도금액 층에 압력을 적용하거나) 정압 및 진공을 조합하는 것을 포함한다. 무전해 도금 공정 동안의 압력 차이 생성은 본원과 공동 명의인 미국 특허 출원 일련번호 61/560,552에 상당히 자세하게 논의되어 있으며, 이는 본원에 참조로 포함된다.
- [0102] 복합 기체-선택성 막이 액밀, 기체 밀봉 및 기체 선택성 상태에 달성하는 시기를 결정하기 위하여, 어닐링된 막 층 또는 층들은 주기적으로, 바람직하게는 각 부착 단계 이후에 시험되나, 상업적으로 적용될 때는 더 확장된 간격이 사용될 것이다. 바람직한 실시양태에서 어닐링된 막 층은 액체에 대한 그의 밀도를 결정하기 위하여 주기적으로 시험된다.
- [0103] 어닐링된 막 층의 밀도를 시험하기 위한 전형적인 방법은 다공성 지지체가 보통 수용액인 액체에 노출되는 동안에 다공성 지지체의 한 표면, 전형적으로는 어닐링된 막 층에 대향된 표면에 규정된 수준의 진공을 적용시킴에

의한 것이다. 만약 물이 어닐링된 막 층을 통해 흡입되지 않으면, 그 시스템은 특정한 압력 차이에 대해 액밀인 것으로 간주된다.

- [0104] 도금 반응이 정해진 시간 동안 수행된 이후에 다공성 지지체 및 부착된 기체 선택성 금속 막은 도금액으로부터 제거된다. 그리고 나서 지지체와 막은 세척되고 건조되고 어닐링되어, 어닐링된 막 층을 가지는 어닐링된 지지막이 제공된다.
- [0105] 부착된 기체-선택성 물질, 바람직하게는 귀금속의 어닐링은 당업계에 공지되어 있다. 두 개의 예시적인 어닐링 공정은 미국 특허 제7,727,596호 및 본원과 공동 명의인 미국 공개 특허 출원 2009/0120293에 논의되어 있다.
- [0106] 미국 특허 제7,727,596호에서 사용된 어닐링 공정은 제조 또는 상업적 사용 중의 기체 선택성 막 균열의 하나의 가능한 원인으로 생각된다. 보다 구체적으로, 상기 '596 특허는 새롭게 부착된 기체 선택성 물질이 250 °C 이하의 온도에서 수소의 존재하에 어닐링되는 어닐링 단계를 교시한다. 상기 조건 하에서 어닐링된 막은 상업적 사용 중 또는 후속 어닐링 단계 중에 빈번하게 균열되어 이에 따라 상업적 사용에는 부적합해짐이 관찰되어 왔다. 이는 아마도 알파 및 베타 형태의 팔라듐 수소화물의 존재 때문이다. 알파 및 베타 형태는 다른 결정 크기를 가지고, 팔라듐 막 균열의 원인으로 알려져 있다.
- [0107] 본 발명에 따른 방법은 상이한 어닐링 단계를 사용한다. 본 발명에 따른 방법에서는, 다공성 기관에 기체-선택성 물질 층을 코팅 또는 도금할 때마다 코팅된 다공성 기관은 그 후에 보다 낮은 온도에서 불활성 기체상 분위기의 존재 또는 하에서 열-처리 또는 어닐링된다. 보다 구체적으로, 어닐링은 어닐링 온도가 250°C 이상, 바람직하게는 300°C 이상, 더 바람직하게는 350°C 이상이 될 때까지는 수소가 없이 수행된다. 어닐링 온도가 250°C, 바람직하게는 300°C, 더 바람직하게는 350°C에 도달하게 되면, 수소 및 산소가 어닐링 단계에 존재할 수 있다. 다르게 말하면, 바람직한 실시양태에서 어닐링 단계는 온도가 최소 300°C에 도달한 이후, 바람직하게는 350°C 이상, 더 바람직하게는 400°C 이상에 도달한 이후에만 수소 함유 분위기에서 수행된다. 어닐링 단계가 매우 고온(예를 들어, 600°C 이상)에서 수행될 수 있음에도 불구하고, 대부분의 경우 어닐링 단계는 350°C 내지 550°C, 가장 바람직하게는 400°C 내지 500°C에서 수행한다. 바람직한 실시양태에서 수소는 부착 단계 사이에서 막이 냉각될 때 시스템으로부터 제거된다. 전형적으로, 막이 냉각되기 시작할 때 불활성 기체로 시스템을 플루딩(flooding)함으로써 수소는 제거되어, 막이 300°C, 바람직하게는 400°C에 도달했을 때는 수소가 존재하지 않게 된다.
- [0108] 이러한 열 처리 단계에서 사용될 수 있는 가능한 불활성 기체는 질소, 헬륨, 아르곤, 네온 및 이산화탄소를 포함한다. 어닐링 단계에서 사용하기 위한 바람직한 불활성 기체는 질소, 아르곤, 네온 및 이산화탄소로 구성된 군에서 선택된 것이며, 열 처리에서 사용하기 위한 가장 바람직한 불활성 기체는 질소이다.
- [0109] 어닐링 단계가 수행되는 기체상 분위기는 어닐링 온도가 300°C 이상 (바람직하게는 그 이상)에 도달하면 그 안에 일부 수소를 가지고 있어야 한다. 도금된 다공성 기관의 어닐링 단계 동안 사용되는 기체상 분위기는 3 내지 100%의 수소 및 97 내지 0%의 불활성 기체의 혼합물을 포함해야 한다.
- [0110] 어닐링은 다공성 기관의 제1 표면 상부에 놓이는 기체-선택성 물질 (금속)의 얇은 막을 충분히 처리하는 온도에서 수행된다. 요구되는 어닐링 온도는 다공성 기관 위에 도금되는 특정 금속 또는 금속 합금 및 그 층 두께에 다소 의존하나, 일반적으로 열 처리 온도는 적어도 300°C 내지 800°C 범위이어야 한다. 바람직한 열 처리 온도는 325°C 내지 700°C이며, 가장 바람직한 열 처리 온도는 350°C 내지 550°C이다.
- [0111] 어닐링 단계는 기체-선택성 물질의 층에 필요한 처리를 제공하고 다음 도금, 연마 및 어닐링에 대해 상기 층을 준비하기에 충분한 시간 동안 수행된다. 따라서, 어닐링 시간은 상한이 48시간 이상일 수 있지만, 전형적인 어닐링 시간은 0.1시간 내지 12시간이다. 하지만, 본 발명의 이점을 달성하기 위해 요구되는 오직 기체-선택성 물질 층의 처리를 제공하기에 단지 필요한 시간으로 어닐링 시간을 최소화하는 것이 바람직하다. 그러한 시간은 0.2 내지 10 시간, 심지어는 0.3시간 내지 4시간으로 예상된다.
- [0112] 어닐링이 수행되는 압력은 0.5 대기압(절대) 내지 20 대기압일 수 있다. 보다 전형적으로, 열 처리 압력은 0.8 대기압 내지 10 대기압이다.
- [0113] 비록 상기 특허 '596의 어닐링 단계와 비교하여 본 발명에 따른 어닐링 단계에서 보여지는 이점을 추가적으로 규정하기 위한 연구가 계속 진행중이지만, 현 시점에서 부착된 금속의 결정 성장 파라미터가 막 안정성을 증가시키고 승온에서의 변화에 대해 저항하도록 도와주는 것으로 생각된다. 예를 들면, 상기 특허 '596에서는 수소의 존재 하에 저온에서 어닐링하는 것이 팔라듐의 결정 성장을 느리게 또는 방지하며, 이는 이론적으로 기관을 더 균일하게 덮이게 한다고 기재되어 있다. 사실, 그러한 조건은 팔라듐 수소화물의 알파 및 베타 형태의 공존

때문에 팔라듐 층의 균열을 야기하는 경향이 있다.

- [0114] 한편, 본 발명자는 어닐링 온도를 증가시킴으로써 결정 성장을 고무시키는 것이 유익한 효과를 특히 기체 선택성 물질 층이 도금 단계 사이에서 연마될 때 나타내는 것을 발견했다. 연마 단계는 아래에서 더 상세하게 논의되었다. 결정을 연마하는 것은 결정이 개방 기공 안으로 효과적으로 도포되고, 균일한 금속 층을 형성하는 일부 긍정적 효과가 있다고 생각된다. 상기 방식으로 형성된 기체 분리 시스템은 상기 특허 '596의 방법으로 형성된 것과 비교했을 때 높은 작동 온도에서의 균열에 저항하는 것으로 관찰되었다.
- [0115] 어닐링 후에, 어닐링된 지지 막 층을 가진 다공성 지지체는 연마/마모된다. 연마는 표면 기형 및 변형을 최소화시킴으로써 그리고 얇은 막 층에 존재할 수 있는 균열, 핀홀 및 다른 불완전부와 같은 개구를 채움으로써 추가적 도금을 위한 도금된 층의 표면을 개선한다. 예시적인 마모 및 연마 방법은 미국 공개 특허 2009/0120287에 개시되어 있다.
- [0116] 도금, 세척, 어닐링, 및 마모의 상기 단계들은 액밀, 기체 밀봉 및 기체 선택성인 복합 기체-선택성 막이 생성될 때까지 반복된다.
- [0117] 복합 기체-선택성 막이 액밀, 기체 밀봉, 및 기체 선택성 상태에 도달되는 시점을 결정하기 위하여, 어닐링된 막 층 또는 층들은 주기적으로, 바람직하게는 각 부착 단계 이후에, 또는 상업적 적용에 적합한 일정에 따라 시험된다. 적절한 시험 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 본원에서 특별히 상술할 필요가 없다.
- [0118] 막 시스템이 가능한 한 높은 선택성을 가지는 것이 최상이지만, 전형적으로, 막 시스템에 대해 질소, 이산화탄소 또는 메탄에 대한 수소의 허용가능한 또는 목적되는 선택성은 약 100 이상이다. 더 전형적으로, 막 시스템의 목적되는 선택성은 500 이상이고, 가장 전형적으로 막 시스템의 목적되는 선택성은 1000을 초과해야 한다. 막 시스템의 선택성이 심지어 5,000 또는 10,000을 초과할 수 있으며, 이에 따라 막 시스템이 그러한 선택성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0119] 도금 작업은 기관 위 기체 선택성 금속 층의 목적되는 두께를 얻는 데 필요한만큼 여러 번 반복된다. 다공성 지지체 위에 지지되는 막 층의 전형적인 두께는 0.001 μm 내지 30 μm 의 범위일 수 있으나, 많은 기체 분리 적용에 있어서 상기 범위의 상한 막 두께는 목적된 기체 분리를 허용하는 합리적인 기체 플럭스를 제공하기에는 너무 두꺼울 수 있다. 일반적으로, 막 두께는 20 μm 미만이어야 하고, 바람직하게는 10 μm 미만이어야 한다. 상기기에 언급된 바와 같이, 청구하는 본 발명은 다른 알려진 공정에 비해 더 적은 단계로 상업적으로 허용되는 막을 얻을 수 있는 능력을 보여준다.
- [0120] 마지막으로, 본원에 기술된 본 발명의 방법에 의해 제조된 기체 분리 막 시스템 또는 이의 요소는 기체 혼합물로부터 선택된 기체를 선택적으로 분리하는데 이용될 수 있다. 기체 분리 막은, 특히 고온 적용에서, 수소-합유 기체 스트림으로부터의 수소의 분리에 특히 유용하다.
- [0121] 기체 분리 막 시스템이 이용될 수 있는 고온 적용의 한 예는, 메탄과 같은 탄화수소의 증기 리포밍에서, 일산화탄소 및 수소를 수득하기 위한 것이며, 이산화탄소 및 수소를 수득하기 위해 소위 물-기체 전환 반응에서 물과 수득된 일산화탄소의 반응이 이어진다. 이러한 촉매 반응은 평형 유형 반응이며 수소 수율에 유리하게 평형 조건을 증가시키기 위해 반응을 수행하면서 수득된 수소를 동시에 분리하는데 유용하다. 이러한 반응이 동시에 수행되는 반응 조건은 400 $^{\circ}\text{C}$ 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 반응 온도 및 1 내지 60 bar 범위의 반응 압력을 포함할 수 있다.
- [0122] 이어지는 실시예는 본 발명을 추가로 예시하기 위해 제공되었으나, 이들은 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0123] 실시예 1
- [0124] 본 실시예는 본 발명에 따른 방법으로 수득된 표면 거칠기의 감소를 증명한다. 본 실시예에서, 안에서-바깥으로 가압되어 310 스테인레스 강으로 만들어진 원통형 다공성 지지체는 상업적 공급업자로부터 얻었다. 지지체의 초기 표면 거칠기는 나노비아에서 시판하는 ST400 광학 조면계를 사용하여 측정하였다. 이어서 지지체를 상기한 슬러리 접촉 방법을 사용하여 도 2에 제시된 미립자 물질과 접촉시켰다. 과잉의 미립자 물질을 제거한 후에 도 1의 미립자 물질과의 제2 접촉 단계를 수행하였다. 표면 거칠기 결과를 하기 표 1에 제시하였다.

표 1

안에서-바깥으로 가압된 310 스테인리스 강 지지체

	Sa (μm)	미립자 물질
미처리된 지지체	2.550	해당 없음
제1 접촉 단계 이후	1.898	도 2
제2 접촉 단계 이후	1.240	도 1

[0125]

[0126]

미립자 물질 접촉 단계에 이어, 팔라듐의 얇은 막을 상기한 순차적인 무전해 도금 및 연마 단계를 사용하여 처리된 지지체 위에 부착하였다. 이어, 생성된 기체 분리 시스템을 15 psi에서 시험하였고, 누출의 발생 없이 26 m³/(m² hr bar)의 기체 투과성을 나타내는 것으로 관찰되었다. 게다가 막은 상당한 내구성을 보였고, 작동 온도 하에 균열이 발생하지 않았다.

[0127]

실시예 2

[0128]

본 실시예는 3개의 접촉 단계를 사용한 본 발명에 따른 방법으로 수득된 표면 거칠기의 감소를 증명한다. 본 실시예에서, 안에서-바깥으로 가압되어 310 스테인리스 강으로 만들어진 원통형 다공성 지지체는 상업적 공급업자로부터 얻었다. 지지체의 초기 표면 거칠기는 나노비아에서 시판하는 ST400 광학 조면계를 사용하여 측정하였다. 이어서, 지지체를 상기한 슬러리 접촉 방법을 사용하여 도 4에 제시된 미립자 물질과 접촉시켰다. 접촉 및 관련된 단계를 도 3 및 도 2에 제시된 물질을 사용하여 2회 더 반복하였다. 표면 거칠기 결과를 표 2에 제시하였다.

표 2

안에서-바깥으로 가압된 310 스테인리스 강 지지체

	Sa (μm)	미립자 물질
미처리된 지지체	5.145	해당 없음
제1 접촉 단계 이후	4.917	도 4
제2 접촉 단계 이후	3.368	도 3
제3 접촉 단계 이후	1.964	도 2

[0129]

[0130]

미립자 물질 접촉 단계에 이어, 팔라듐의 얇은 막을 상기한 순차적인 무전해 도금 및 연마 단계를 사용하여 처리된 지지체 위에 부착하였다. 막은 35.5 m³/(m² hr bar)의 투과성을 가졌고, 15 psi에서 1.0 cc/min 미만인 시험 초기 누출률에 비해 어떤 증가도 보이지 않았다. 게다가 막은 상당한 내구성을 보였고, 작동 온도 하에서 추가의 누출이 발생하지 않았다.

[0131]

실시예 3

[0132]

본 실시예는 상기 상술한 4개의 접촉 단계를 사용한 본 발명에 따른 방법으로 수득된 표면 거칠기의 감소를 증명한다. 본 실시예에서, 안에서-바깥으로 가압되어 310 스테인리스 강으로 만들어진 원통형 다공성 지지체는 상업적 공급업자로부터 얻었다. 지지체의 초기 표면 거칠기는 나노비아에서 시판하는 ST400 광학 조면계를 사용하여 측정하였다. 이어, 지지체를 상기한 슬러리 접촉 방법을 사용하여 도 4에 제시된 미립자 물질과 접촉시켰다. 접촉 및 관련된 단계를 도 3, 도 2 및 도 1에 제시된 물질을 사용하여 3회 더 반복하였다. 표면 거칠기 결과를 표 3에 제시하였다.

표 3

안에서-바깥으로 가압된 310 스테인리스 강 지지체

	Sa (μm)	미립자 물질
미처리된 지지체	5.074	해당 없음
제1 접촉 단계 이후	4.849	도 4
제2 접촉 단계 이후	2.768	도 3
제3 접촉 단계 이후	2.768	도 2
제4 접촉 단계 이후	1.727	도 1

[0133]

[0134]

미립자 물질 접촉 단계에 이어, 팔라듐의 얇은 막을 상기한 순차적인 무전해 도금 및 연마 단계를 사용하여 처

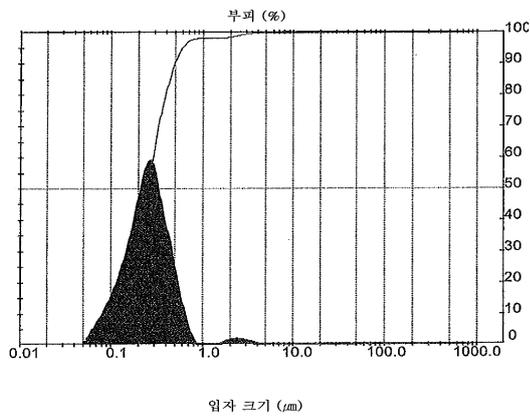
리된 지지체 위에 부착하였다. 막은 질소 하에 50 psi까지 압축되었을 때도 누출을 보이지 않았다.

[0135] 많은 가능한 실시양태가 발명의 범위에서 벗어나지 않고 본 발명에 의해 만들어질 수 있기 때문에, 본원에서 설명된 모든 것은 단지 예시로서 해석되어야 하고 제한의 의미가 아닌 것임을 이해하여야 한다.

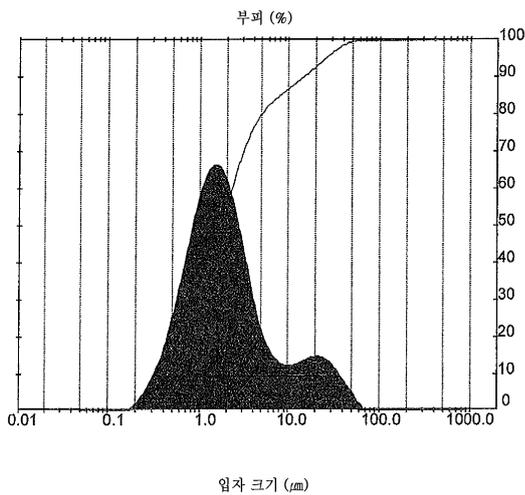
[0136] 본 발명은 이들의 다양한 실시양태에 관하여 기술되었지만, 세부적인 사항에 있어서의 다양한 변화가 발명의 정신, 범위 및 교시로부터 벗어나지 않고 만들어질 수 있음을 당업자는 이해할 것이다. 따라서, 본원에 개시된 발명은 다음의 특허청구범위에서 규정된 바로서만 한정되어야 한다.

도면

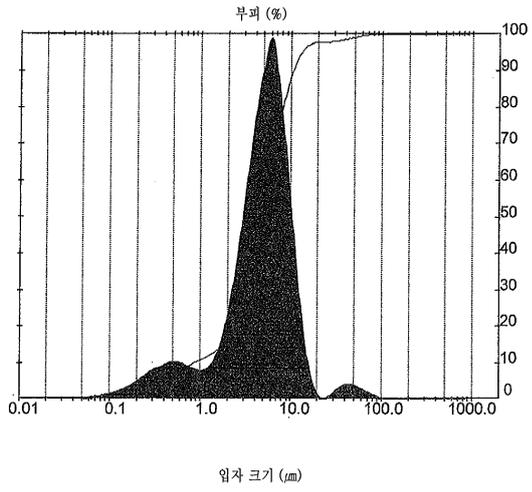
도면1



도면2



도면3



도면4

