

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年8月10日(10.08.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/135230 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B01D 69/00* (2006.01)      *B01D 71/38* (2006.01)  
*B01D 53/22* (2006.01)      *B32B 5/18* (2006.01)  
*B01D 69/10* (2006.01)      *B32B 9/00* (2006.01)  
*B01D 69/12* (2006.01)      *B32B 27/30* (2006.01)  
*B01D 71/02* (2006.01)      *C01B 32/50* (2017.01)  
*B01D 71/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003341
- (22) 国際出願日: 2017年1月31日(31.01.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-019125 2016年2月3日(03.02.2016) JP
- (71) 出願人: 次世代型膜モジュール技術研究組合  
(MOLECULAR GATE MEMBRANE MODULE  
TECHNOLOGY RESEARCH ASSOCIATION)  
[JP/JP]; 〒6190225 京都府木津川市木津川台9丁  
目2番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 木村 直道 (KIMURA, Naomichi); 〒  
5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務  
所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒
- 5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13  
-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,  
IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC,  
LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG,  
PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー  
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー  
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CARBON DIOXIDE SEPARATION MEMBRANE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 二酸化炭素分離膜、及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a carbon dioxide separation membrane which provides excellent permeation speed and selective permeability for carbon dioxide; and a method for producing the same. The carbon dioxide separation membrane according to the present invention is characterized by having a separation function layer on a porous support layer, wherein the separation function layer includes a hydrophilic polymer layer and a carrier layer, the hydrophilic polymer layer includes at least a polyvinyl alcohol-based polymer, and the carrier layer includes: at least one carrier substance selected from the group consisting of alkali metal carbonates, alkali metal bicarbonates, alkali metal hydroxides, amino acids, and amine compounds; and at least one reaction promoting substance selected from the group consisting of acids and acid salts.

(57) 要約: 本発明は、二酸化炭素の透過速度及び選択透過性に優れる二酸化炭素分離膜、及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明の二酸化炭素分離膜は、多孔質支持層上に分離機能層を有しており、前記分離機能層は、親水性ポリマー層とキャリア層を含み、前記親水性ポリマー層は、少なくともポリビニルアルコール系ポリマーを含み、前記キャリア層は、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アミノ酸類及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種のキャリア物質と、酸及び酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の反応促進物質とを含むことを特徴とする。



WO 2017/135230 A1

## 明 細 書

発明の名称：二酸化炭素分離膜、及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素を含有する混合ガスから二酸化炭素を分離するための二酸化炭素分離膜、及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、混合ガス中の二酸化炭素を、分離膜を用いて選択的に分離する技術の開発が検討されている。当該技術は、油田のオフガス、ゴミ焼却又は火力発電の排ガス、天然ガス、あるいは石炭をガス化して得られる混合ガス等から二酸化炭素を分離回収する際に利用することができる。

[0003] 当該技術に用いられる分離膜としては、例えば、以下のものが開発されている。

[0004] 特許文献1には、ガス混合物から少なくとも1種の酸性ガスを分離するためのガス分離膜であって、

多孔質の第一層と、

アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属のアルコキシド、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属重炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩、有機アミン、イオン液体、及び金属錯体から選択される少なくとも1種の分子量が150,000以下の酸性ガスキャリアと、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン及びポリアリルアミンから選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有する親水性の架橋ポリマーとを含有する分離活性層である第二層と、

特定の架橋ポリマーを含有し、前記酸性ガス透過性が前記第二層よりも高い第三層と、をこの順に有することを特徴とするガス分離膜、が開示されて

いる。

[0005] また、特許文献2には、沸点又は分解温度が200℃以上である特定のジアミン化合物と、特定の繰り返し単位を有する架橋ポリマーと、を含む分離活性膜を有することを特徴とするガス分離膜、が開示されている。

[0006] また、特許文献3には、100℃以上の耐熱性を有した疎水性の多孔膜と、

該多孔膜の表面に形成され、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物からなる群より選択された少なくとも1種の二酸化炭素キャリアと水分を含み、且つ、下記(A)群より選ばれた単一の架橋可能基により形成された、下記(B)群より選ばれた耐加水分解性結合を含む架橋構造を有する高分子化合物層と、を有し、

100℃～250℃の温度条件下で二酸化炭素ガスと水素ガスとの混合物より二酸化炭素ガスを選択的に透過させる二酸化炭素分離部材、が開示されている。

(A)群：-OH、-NH<sub>2</sub>、-Cl、-CN、-COOH、エポキシ基

(B)群：エーテル結合、アセタール結合、-NH-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-、-O-M-O- (Mは、Ti又はZrを表す)、-NH-M-O- (Mは、Ti又はZrを表す)、ウレタン結合、-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-、アミド結合

[0007] また、特許文献4には、100℃以上の温度条件下でCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>選択性能を有するCO<sub>2</sub>促進輸送膜であって、

炭酸セシウム若しくは重炭酸セシウム若しくは水酸化セシウムからなる添加剤を水分を含むゲル膜内に含んで構成されたゲル層を、100℃以上の耐熱性を有した親水性の多孔膜に担持させてなることを特徴とするCO<sub>2</sub>促進輸送膜、が開示されている。

[0008] また、特許文献5には、高分子重合体をマトリクスとし、特定のアミン化合物を含む分離機能層と、前記分離機能層の両面に積層された疎水性層とを備え、

前記分離機能層がクラック抑制剤を含んでいる分離膜、が開示されている。

[0009] また、特許文献6には、アルカリ金属化合物（A）と、カチオン性基を含有するビニルアルコール系共重合体（B）とを含む樹脂組成物で構成されることを特徴とするガス分離膜、が開示されている。

[0010] また、特許文献7には、アルカリ金属化合物（A）と、スルホネート基および／又はスルホン酸基を有するビニルアルコール系共重合体（B）とを含む樹脂組成物で構成されることを特徴とするガス分離膜、が開示されている。

[0011] また、特許文献8には、ビニルアルコール系重合体（A）と、カチオンおよび／またはアニオンを含有するイオン性重合体（B）と、アルカリ金属化合物（C）とを含む樹脂組成物で構成されることを特徴とするガス分離膜、が開示されている。

[0012] 従来の分離膜は、二酸化炭素を含有する混合ガスから二酸化炭素を選択的に分離する機能を有するものであるが、二酸化炭素の透過速度及び選択透過性について満足できるものではなく、従来のものよりも高機能の二酸化炭素分離膜の開発が望まれていた。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0013] 特許文献1：特許第5526055号  
特許文献2：特許第5526067号  
特許文献3：特許第5689765号  
特許文献4：特許第4621295号  
特許文献5：特開2014-46305号公報  
特許文献6：特開2015-188865号公報  
特許文献7：特開2015-188866号公報  
特許文献8：特開2015-188867号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、二酸化炭素の透過速度及び選択透過性に優れる二酸化炭素分離膜、及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す二酸化炭素分離膜により上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明は、多孔質支持層上に分離機能層を有する二酸化炭素分離膜であって、

前記分離機能層は、親水性ポリマー層とキャリア層を含み、

前記親水性ポリマー層は、少なくともポリビニルアルコール系ポリマーを含み、

前記キャリア層は、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アミノ酸類及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種のキャリア物質と、酸及び酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の反応促進物質とを含むことを特徴とする二酸化炭素分離膜、に関する。

[0017] 本発明者は、本質的に二酸化炭素を分離する機能を有する層である分離機能層を、少なくとも親水性ポリマー層とキャリア層の2つの層に分けて、キャリア層中のキャリア物質の濃度を高めると共に、キャリア層中に二酸化炭素とキャリア物質との反応を促進させる反応促進物質を添加することにより、二酸化炭素の透過速度及び選択透過性に優れる二酸化炭素分離膜が得られることを見出した。

[0018] 前記酸は、反応促進効果及びポリビニルアルコール系ポリマーを架橋する機能に優れるという観点から、ホウ酸であることが好ましい。

[0019] 前記親水性ポリマー層のポリビニルアルコール系ポリマーは、少なくとも前記キャリア層との界面において、前記反応促進物質との反応によって架橋していることが好ましい。親水性ポリマー層とキャリア層との界面において

ポリビニルアルコール系ポリマーを架橋させることにより、親水性ポリマー層の機械的強度を向上させると共に、キャリア層の保持機能を向上させることができる。

[0020] 本発明の二酸化炭素分離膜は、前記分離機能層上に保護層を有することが好ましい。

[0021] また、本発明は、前記二酸化炭素分離膜を含む二酸化炭素分離膜モジュール、に関する。

[0022] さらに、本発明は、多孔質支持層上に、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アミノ酸類及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種のキャリア物質と、酸及び酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の反応促進物質とを含むキャリア層形成溶液を塗布し、硬化させてキャリア層を形成する工程、

形成したキャリア層上に、少なくともポリビニルアルコール系ポリマーを含む親水性ポリマー層形成溶液を塗布し、硬化させて親水性ポリマー層を形成する工程を含む、前記二酸化炭素分離膜の製造方法、に関する。

[0023] 多孔質支持層上にキャリア層を形成した後に、キャリア層上に親水性ポリマー層を形成することにより、厚みが均一で欠陥のない親水性ポリマー層を形成することができる。

### 発明の効果

[0024] 本発明の二酸化炭素分離膜は、従来の分離膜とは異なり、分離機能層が親水性ポリマー層とキャリア層とを含む多層構造であるため、従来の分離膜に比べて二酸化炭素の透過速度及び選択透過性に優れる。

### 発明を実施するための形態

[0025] <二酸化炭素分離膜>

本発明の二酸化炭素分離膜は、多孔質支持層上に分離機能層を有する二酸化炭素分離膜であって、

前記分離機能層は、親水性ポリマー層とキャリア層を含み、

前記親水性ポリマー層は、少なくともポリビニルアルコール系ポリマーを

含み、

前記キャリア層は、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アミノ酸類及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種のキャリア物質と、酸及び酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の反応促進物質とを含む。

[0026] <多孔質支持層>

多孔質支持層は、当該技術分野において公知のものを特に制限なく使用できる。多孔質支持層は、例えば、後述するポリマー等を用いて製造することができ、セラミックス又はポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等を用いることもできる。具体的には、ポリマーを用いて製造する場合、ポリマーを溶媒に溶解して、原料溶液を得たのち、該原料溶液と、凝固液（溶媒と非溶媒の混合溶液）とを接触させて、非溶媒濃度の上昇により相分離を誘起する方法（非溶媒誘起相分離法；NIPS法、特公平1-22003号公報参照）により、多孔質支持層を製造することができる。前記セラミックスとしては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ等が挙げられる。

[0027] 多孔質支持層の製造に用いるポリマーとしては、例えば、ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン、ポリアリールエーテルスルホン、ポリフェニレンスルホン、トリアセチルセルロース、酢酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、芳香族ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリエーテル、セロファン、芳香族ポリアミド、ポリエチレン、及びポリプロピレン等が挙げられる。これらのうち、化学的及び機械的に安定である観点から、ポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホン、及びエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

[0028] 前記溶媒は、凝固液に溶解するものであれば特に制限されず、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトン、及びジメチルホルムアミド等が挙げられる。前記非溶媒としては、例えば水、一価アルコール、多価アルコール、エチレングリコール、及びテトラエチレングリコール等が挙げられる。

- 。
- [0029] 原料溶液の調製の際に、膨潤剤を添加して、凝固後の支持層内の貫通孔を増加させ、ガス透過性を向上させることが好ましい。前記膨潤剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、食塩、塩化リチウム、及び臭化マグネシウムなどが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら膨潤剤の中で、ポリエチレングリコールが好ましく、特に重量平均分子量400~800のポリエチレングリコールが好ましい。
- [0030] 原料溶液と凝固液との接触の方法は特に限定されないが、例えば、原料溶液を凝固液に浸漬する方法が挙げられる。凝固液中の溶媒濃度は特に限定されないが、原料溶液の凝固において、凝固液中の溶媒濃度を变化させることにより支持膜の構造が変化し、耐圧性を上げることができる。
- [0031] 多孔質支持層の細孔の孔径は、200nm以下が好ましく、より好ましくは100nm以下である。多孔質支持層の厚さは、多孔質支持層のガス透過性が分離機能層のガス透過性よりも大きければ特に限定されないが、通常25~125 $\mu$ m程度であり、好ましくは40~75 $\mu$ mである。
- [0032] 多孔質支持層としては、特に限外濾過膜(UF膜)を用いることが好ましい。
- [0033] 機械的強度を付与するために、多孔質支持層には織布又は不織布が積層されていてもよい。
- [0034] <分離機能層>  
分離機能層は、親水性ポリマー層とキャリア層を含む。
- [0035] キャリア層は、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アミノ酸類及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種のキャリア物質と、酸及び酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の反応促進物質とを含む。
- [0036] アルカリ金属炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、及び炭酸セシウムなどが挙げられる。アル

カリ金属重炭酸塩としては、例えば、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、及び炭酸水素セシウムなどが挙げられる。アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、及び水酸化セシウムなどが挙げられる。これらの中でも、二酸化炭素との親和性がよいという観点から、カリウム、ルビジウム、及びセシウムをアルカリ金属元素として含む化合物が好ましく、特にセシウムが好ましい。アミノ酸類としては、例えば、グリシン、アラニン、セリン、プロリン、ヒドロキシプロリン、アルギニン、ジメチルアミノグリシン、2, 3-ジアミノプロピオン酸、及びこれらの塩などが挙げられる。アミン化合物としては、例えば、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルモノエタノールアミン、*n*-ブチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、*n*-ブチルエタノールアミン、ジ-*n*-ブチルエタノールアミン、及びトリイソプロパノールアミンなど）；ポリアミドアミンデンドリマー類；ポリアリルアミン、ポリ-N-1, 2-ジメチルプロピルアリルアミン、ポリ-N-メチルアリルアミン、ポリ-N, N-ジメチルアリルアミン、ポリ-2-ビニルピペリジン、ポリ-4-ビニルピペリジン、ポリビニルアミン、及びポリエチレンイミンなどの構造単位を有するアミン系重合体などが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0037] 酸及び酸塩としては、例えば、ホウ酸、亜ヒ酸、亜テルル酸、亜セレン酸などのオキソ酸、及びこれらの塩などが挙げられる。これらのうち、反応促進効果及びポリビニルアルコール系ポリマーを架橋する機能に優れるという観点から、ホウ酸又はホウ酸塩を用いることが好ましい。

[0038] 反応促進物質は、キャリア物質1モルに対して0.005~0.2モル添加することが好ましく、より好ましくは0.01~0.1モルである。反応促進物質の添加量が0.005モル未満の場合には、二酸化炭素の透過速度及び選択透過性が向上し難くなったり、親水性ポリマー層中のポリビニルア

ルコール系ポリマーの架橋が不十分になる傾向にある。一方、0.2モルを超えると、架橋密度の増加により親水性ポリマー層の含水率が低下し、CO<sub>2</sub>透過速度が低下する傾向にある。

[0039] キャリア層の形成方法は特に制限されないが、例えば、多孔質支持層上に、キャリア物質と反応促進物質とを含むキャリア層形成溶液を塗布し、硬化させる方法が挙げられる。塗布方法は特に制限されないが、例えば、スピンコート法、バー塗布、ダイコート塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビアコート、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、コンマロール法、キスコート法、スクリーン印刷、及びインクジェット印刷などが挙げられる。溶媒は、キャリア物質及び反応促進物質を溶解できるものであれば特に制限されず、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、クロロホルム、塩化メチレン、アセトン、ジオキサン、酢酸メチル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、テトラクロロエチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、及びN-メチルピロリドンなどが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。キャリア層形成溶液の固形分濃度は、通常5～40重量%程度であり、好ましくは10～30重量%である。

[0040] キャリア層は、前記キャリア物質及び反応促進物質の他に、本発明の効果を損なわない範囲で公知のキャリア物質、ポリマー及び添加剤などを含んでいてもよい。

[0041] キャリア層の厚みは特に制限されないが、通常1～20μmであり、好ましくは3～10μmである。

[0042] 親水性ポリマー層は、少なくともポリビニルアルコール系ポリマーを含む。

[0043] ポリビニルアルコール系ポリマーとは、分子内にポリビニルアルコールの構造を含むポリマーであり、ホモポリマーであってもよく、コポリマーであってもよい。また、ポリビニルアルコール系ポリマーは、カルボキシ基、ア

ミノ基及びエポキシ基などにより変性されていてもよい。

[0044] ポリビニルアルコール系ポリマーの重量平均分子量は特に制限されないが、通常5千～100万程度であり、好ましくは4万～40万である。

[0045] ポリビニルアルコール系ポリマーのけん化度は90モル以上であることが好ましく、より好ましくは95モル以上である。

[0046] 親水性ポリマー層は、ポリビニルアルコール系ポリマーの他に、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリアミドエピクロロヒドリン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアミン、ポリオルニチン、及びポリリジンなどの親水性ポリマーを1種以上含んでいてもよい。

[0047] ポリビニルアルコール系ポリマーと前記親水性ポリマーを併用する場合、ポリビニルアルコール系ポリマーを20重量%以上用いることが好ましく、40重量%以上用いることがより好ましい。

[0048] 親水性ポリマー層の形成方法は特に制限されないが、例えば、キャリア層上に、少なくともポリビニルアルコール系ポリマーを含む親水性ポリマー層形成溶液を塗布し、硬化させる方法が挙げられる。塗布方法は特に制限されないが、例えば、スピンコート法、バー塗布、ダイコート塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビアコート、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、コンマロール法、キスコート法、スクリーン印刷、及びインクジェット印刷などが挙げられる。溶媒は、ポリビニルアルコール系ポリマーを溶解できるものであれば特に制限されず、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、クロロホルム、塩化メチレン、アセトン、ジオキサン、酢酸メチル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、テトラクロロエチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、及びN-メチルピロリドンなどが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以

上を併用してもよい。親水性ポリマー層形成溶液の固形分濃度は、通常1～10重量%程度であり、好ましくは2～6重量%である。

[0049] 親水性ポリマー層のポリビニルアルコール系ポリマーは、少なくとも前記キャリア層との界面において、前記キャリア層に添加した反応促進物質との反応によって架橋していることが好ましい。それにより、親水性ポリマー層の機械的強度を向上させると共に、キャリア層の保持機能を向上させることができる。ポリビニルアルコール系ポリマーは、層全体で架橋していてもよいが、架橋により二酸化炭素の透過性が低下するため、キャリア層との界面でのみ架橋していることが好ましい。

[0050] 親水性ポリマー層は、前記ポリマーの他に、本発明の効果を損なわない範囲で公知の架橋剤及び添加剤などを含んでいてもよい。

[0051] 親水性ポリマー層の厚みは特に制限されないが、通常0.5～10 $\mu$ mであり、好ましくは2～8 $\mu$ mである。

[0052] <保護層>

本発明の二酸化炭素分離膜は、前記分離機能層上に保護層を有することが好ましい。保護層は、分離膜に柔軟性及び機械的強度を付与したり、分離膜モジュールを作製する際の作業性（例えば、巻き付け性）を向上させるために設けられる。

[0053] 保護層の形成材料は特に制限されず、例えば、ポリアルキレングリコール、ポリシロキサン、ポリエステル、フッ素樹脂、及びポリオレフィンなどが挙げられる。特にポリシロキサンをを用いることが好ましい。

[0054] 保護層の形成方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができる。

[0055] 保護層の厚みは特に制限されないが、前記分離膜に前記機能を十分に付与するため及び前記分離膜のガス透過性の低下を抑制するために、0.5～20 $\mu$ mであることが好ましく、より好ましくは1～10 $\mu$ mである。

[0056] <二酸化炭素分離膜モジュール>

本発明の二酸化炭素分離膜モジュールは、前記分離膜を含むものである。

二酸化炭素分離膜モジュールのタイプは特に制限されず、例えば、平膜型、スパイラル型、プリーツ型、及び菅状型などが挙げられる。

[0057] 本発明の二酸化炭素分離膜及び二酸化炭素分離膜モジュールは、例えば、二酸化炭素及び水素を含有する混合ガスから二酸化炭素を選択的かつ効率的に分離することができる。

### 実施例

[0058] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

[0059] [測定方法]

<分離係数 $\alpha$ 、パーミアンス（透過率） $Q_{CO_2}$ 及び $Q_{He}$ の測定>

ガス透過測定装置（ジーエルサイエンス株式会社製）を用いた。作製した二酸化炭素分離膜の供給側に $CO_2$ ガス（80体積%）及びHeガス（20体積%）を含む混合ガスを大気圧又は全圧0.7MPaで供給し、透過側には大気圧である湿度90%の加湿Arガスを流通させた。透過側のArガスの一部を一定時間の間隔でガスクロマトグラフに導入し、時間経過に対する $CO_2$ ガス及びHeガスの濃度の増加量から $CO_2$ 及びHeのパーミアンスを求めた。なお、混合ガスはバブラーを用いて湿度90%に加湿した。混合ガスを供給して15時間後に測定を行った。ガス透過測定装置の設定条件、ガスクロマトグラフィーの分析条件、ガスのパーミアンスの算出方法は以下のとおりである。

[0060] （ガス透過測定装置の設定条件）

供給ガス量：250cc/min

供給ガス組成： $CO_2$ ガス（80体積%）、Heガス（20体積%）

透過側循環ガス：Arガス

透過側循環ガス量：10cc/min

透過面積：8.04cm<sup>2</sup>

測定温度：85℃

バブラー温度：72.5℃

湿度：60%

[0061] (ガスクロマトグラフィーの分析条件)

Arキャリアーガス量：約10cc/min

TCD温度：150℃

オープン温度：120℃

TCD電流：70mA

TCD極性：[-]LOW

TCD LOOP：1ml シリコステール管 1/16" × 1.0 × 650mm

[0062] (分離係数 $\alpha$ 、パーミアンス $Q_{CO_2}$ 及び $Q_{He}$ の算出方法)

ガスクロマトグラフィーで求めた透過側流量ガス中のガス濃度からガスの透過量 $N$ を算出して、下記式1及び2によりパーミアンス $Q_{CO_2}$  [ $m^3 / (m^2 \cdot Pa \cdot s)$ ] 及び $Q_{He}$  [ $m^3 / (m^2 \cdot Pa \cdot s)$ ] を計算した。また、下記式3により分離係数 $\alpha$  [-] を計算した。

[0063] [数1]

$$Q_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}}{A \times (P_f \times X_{CO_2} - P_p \times Y_{CO_2})} \dots 1$$

$$Q_{He} = \frac{N_{He}}{A \times (P_f \times X_{He} - P_p \times Y_{He})} \dots 2$$

$$\alpha = \frac{(Y_{CO_2} / Y_{He})}{(X_{CO_2} / X_{He})} \dots 3$$

(式中、 $N_{CO_2}$ 及び $N_{He}$ は $CO_2$ ガス及び $He$ ガスの透過量、 $P_f$ 及び $P_p$ は供給及び透過ガスの全圧、 $A$ は膜面積、 $X_{CO_2}$ 及び $X_{He}$ は供給ガス中の $CO_2$ ガス及び $He$ ガスのモル分率、 $Y_{CO_2}$ 及び $Y_{He}$ は透過ガス中の $CO_2$ ガス及び $He$ ガスのモル分率を表す。)

[0064] 実施例1

炭酸セシウム (和光純薬工業製、試薬1級) 4g、ポリアクリル酸ナトリウム (和光純薬工業製、試薬特級) 0.1g、及び水溶液中の濃度が1wt%となる量の四ホウ酸ナトリウム七水和物 (和光純薬工業製、試薬特級) を純水に加えて、溶解させてキャリア層形成溶液を調製した。

また、PVA水溶液（クラレ製、COOH変性：30モル%、PVA濃度：7.4wt%）、ポリアリルアミン水溶液（クラレ製、ポリアリルアミン濃度：51.6wt%）、及びポリアミドエピクロロヒドリン水溶液（星光P MC製、ポリアミドエピクロロヒドリン濃度：25wt%）を混合して固形分濃度4.5wt%（固形分組成：PVA50wt%、ポリアリルアミン40wt%、ポリアミドエピクロロヒドリン10wt%）の親水性ポリマー層形成溶液を調製した。

そして、多孔質支持層（日東電工株式会社製、NTU-3175M（UF膜））上に、前記キャリア層形成溶液を塗布し、60℃で1時間乾燥させてキャリア層を形成した。その後、前記キャリア層上に、前記親水性ポリマー層形成溶液を塗布し、60℃で1時間乾燥させて親水性ポリマー層を形成して二酸化炭素分離膜を作製した。

[0065] 実施例2及び3

表1に記載の配合に変更した以外は実施例1と同様の方法で二酸化炭素分離膜を作製した。

[0066] 比較例1

炭酸セシウム（和光純薬工業製、試薬1級）4g、及びポリアクリル酸ナトリウム（和光純薬工業製、試薬特級）0.1gを純水に加えて、溶解させてキャリア層形成溶液を調製した。当該キャリア層形成溶液を用いた以外は実施例1と同様の方法で二酸化炭素分離膜を作製した。

[0067] 比較例2

PVA水溶液（クラレ製、COOH変性：30モル%、PVA濃度：5wt%）5g、炭酸セシウム（和光純薬工業製、試薬1級）1.2g、及び純水10gを混合し、均一になるまで攪拌して混合溶液を得た。得られた混合溶液に四ホウ酸ナトリウム七水和物（和光純薬工業製、試薬特級）0.04gを添加し、攪拌して分離機能層形成溶液を調製した。しかし、分離機能層形成溶液はゲル化した。そのため、多孔質支持層上に分離機能層形成溶液を塗布することができなかった。

## [0068] 比較例 3

比較例 2 において、四ホウ酸ナトリウム七水和物の添加量を 0.001 g に変更したが、比較例 2 と同様に分離機能層形成溶液がゲル化した。そのため、多孔質支持層上に分離機能層形成溶液を塗布することができなかった。

## [0069]

[表1]

	キヤリア層形成溶液		親水性ポリマー層形成溶液		キヤリア層		G <sub>CO2</sub> [m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·Pa·s)]	Q <sub>He</sub> [m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·Pa·s)]	α
	差布厚 (μm)	4ホウ酸ナトリウム 7水和物濃度 (wt%)	差布厚 (μm)	固形分濃度 (wt%)	炭酸セシウム濃度 (wt%)	4ホウ酸ナトリウム 7水和物濃度 (wt%)			
実施例1	330	1	80	4.5	95.2	4.8	2.20E-10	5.24E-12	42.0
実施例2	330	1.8	80	4.5	91.7	8.3	1.88E-10	2.76E-12	68.1
実施例3	330	3	80	4.5	87.0	13.0	1.26E-10	2.27E-12	55.5
比較例1	330	0	80	4.5	100	0	1.18E-10	2.86E-12	41.3

### 産業上の利用可能性

[0070] 本発明の二酸化炭素分離膜及び二酸化炭素分離膜モジュールは、油田のオフガス、ゴミ焼却又は火力発電の排ガス、天然ガス、あるいは石炭をガス化して得られる混合ガス等から二酸化炭素を分離回収する際に好適に利用することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 多孔質支持層上に分離機能層を有する二酸化炭素分離膜であって、前記分離機能層は、親水性ポリマー層とキャリア層を含み、前記親水性ポリマー層は、少なくともポリビニルアルコール系ポリマーを含み、前記キャリア層は、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アミノ酸類及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種のキャリア物質と、酸及び酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の反応促進物質とを含むことを特徴とする二酸化炭素分離膜。
- [請求項2] 前記酸がホウ酸である請求項1記載の二酸化炭素分離膜。
- [請求項3] 前記親水性ポリマー層のポリビニルアルコール系ポリマーは、少なくとも前記キャリア層との界面において、前記反応促進物質との反応によって架橋している請求項1又は2記載の二酸化炭素分離膜。
- [請求項4] 分離機能層上に保護層を有する請求項1～3のいずれかに記載の二酸化炭素分離膜。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の二酸化炭素分離膜を含む二酸化炭素分離膜モジュール。
- [請求項6] 多孔質支持層上に、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アミノ酸類及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種のキャリア物質と、酸及び酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の反応促進物質とを含むキャリア層形成溶液を塗布し、硬化させてキャリア層を形成する工程、形成したキャリア層上に、少なくともポリビニルアルコール系ポリマーを含む親水性ポリマー層形成溶液を塗布し、硬化させて親水性ポリマー層を形成する工程を含む、請求項1～3のいずれかに記載の二酸化炭素分離膜の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/003341

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01D69/00(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01D71/06(2006.01)i, B01D71/38(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i,*  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B01D69, B01D53, B01D71, B32B5, B32B9, B32B27, C01B32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5526055 B2 (Fujifilm Corp.), 18 June 2014 (18.06.2014), & JP 2011-183379 A & US 2012/0297976 A1 & WO 2011/099587 A1	1-6
A	JP 2015-24394 A (Fujifilm Corp.), 05 February 2015 (05.02.2015), (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 March 2017 (03.03.17)	Date of mailing of the international search report 21 March 2017 (21.03.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/003341

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

*C01B32/50(2017.01) i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01D69/00(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01D71/06(2006.01)i, B01D71/38(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C01B32/50(2017.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01D69, B01D53, B01D71, B32B5, B32B9, B32B27, C01B32</p>															
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017年														
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 5526055 B2 (富士フイルム株式会社) 2014.06.18, &amp; JP 2011-183379 A &amp; US 2012/0297976 A1 &amp; WO 2011/099587 A1</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 2015-24394 A (富士フイルム株式会社) 2015.02.05, (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 5526055 B2 (富士フイルム株式会社) 2014.06.18, & JP 2011-183379 A & US 2012/0297976 A1 & WO 2011/099587 A1	1-6	A	JP 2015-24394 A (富士フイルム株式会社) 2015.02.05, (ファミリーなし)	1-6			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	JP 5526055 B2 (富士フイルム株式会社) 2014.06.18, & JP 2011-183379 A & US 2012/0297976 A1 & WO 2011/099587 A1	1-6													
A	JP 2015-24394 A (富士フイルム株式会社) 2015.02.05, (ファミリーなし)	1-6													
<p>☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p>☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">03.03.2017</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">21.03.2017</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width:10%; text-align:center;">4D</td> <td style="width:10%; text-align:center;">9841</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align:center;">岩下 直人</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">電話番号 03-3581-1101</td> <td colspan="2">内線 3421</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)		4D	9841	岩下 直人				電話番号 03-3581-1101		内線 3421	
特許庁審査官 (権限のある職員)		4D	9841												
岩下 直人															
電話番号 03-3581-1101		内線 3421													