

(21)申請案號：102135674

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 02 日

(51)Int. Cl.：

**B01D69/02 (2006.01)**

**B01D53/76 (2006.01)**

**B01D53/88 (2006.01)**

**B01D69/04 (2006.01)**

**C01B31/20 (2006.01)**

(30)優先權：2012/10/02

日本

2012-220250

(71)申請人：新生能源研究股份有限公司 (日本) RENAISSANCE ENERGY RESEARCH CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：岡田治 OKADA, OSAMU (JP)；花井伸彰 HANAI, NOBUAKI (JP)；顏鵬 GAN, HOU (CN)；宮田純弥 MIYATA, JUNYA (JP)；清原八里 KIYOHARA, YASATO (JP)；石井清夏 ISHII, SAYAKA (JP)；長野恵 NAGANO, MEGUMI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：9 共 54 頁

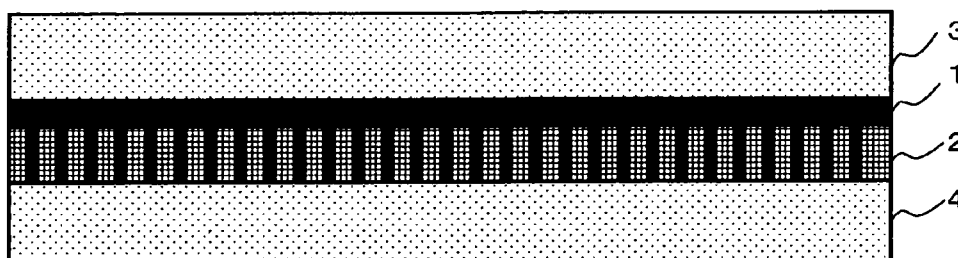
(54)名稱

CO<sub>2</sub> 促進輸送膜及其製造方法及 CO<sub>2</sub> 分離方法及裝置

(57)摘要

本發明提供一種 CO<sub>2</sub> 滲透性與 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性獲得改善之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜。CO<sub>2</sub> 促進輸送膜具備於親水性聚合物之凝膠膜中含 CO<sub>2</sub> 載體與 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒而構成之分離功能膜。更好，前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒至少在 100°C 以上之溫度下具有觸媒活性，或熔點為 200°C 以上，或為水溶性。

圖 1



1：分離功能膜

2：親水性多孔膜

3：疏水性多孔膜

4：疏水性多孔膜

(21)申請案號：102135674

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 02 日

(51)Int. Cl.：

**B01D69/02 (2006.01)**

**B01D53/76 (2006.01)**

**B01D53/88 (2006.01)**

**B01D69/04 (2006.01)**

**C01B31/20 (2006.01)**

(30)優先權：2012/10/02

日本

2012-220250

(71)申請人：新生能源研究股份有限公司 (日本) RENAISSANCE ENERGY RESEARCH CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：岡田治 OKADA, OSAMU (JP)；花井伸彰 HANAI, NOBUAKI (JP)；顏鵬 GAN, HOU (CN)；宮田純弥 MIYATA, JUNYA (JP)；清原八里 KIYOHARA, YASATO (JP)；石井清夏 ISHII, SAYAKA (JP)；長野恵 NAGANO, MEGUMI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：9 共 54 頁

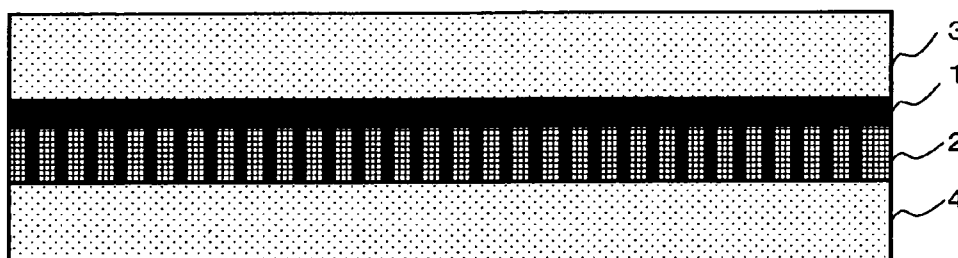
(54)名稱

CO<sub>2</sub> 促進輸送膜及其製造方法及 CO<sub>2</sub> 分離方法及裝置

(57)摘要

本發明提供一種 CO<sub>2</sub> 滲透性與 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性獲得改善之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜。CO<sub>2</sub> 促進輸送膜具備於親水性聚合物之凝膠膜中含 CO<sub>2</sub> 載體與 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒而構成之分離功能膜。更好，前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒至少在 100°C 以上之溫度下具有觸媒活性，或熔點為 200°C 以上，或為水溶性。

圖 1



1：分離功能膜

2：親水性多孔膜

3：疏水性多孔膜

4：疏水性多孔膜

## 發明摘要

※申請案號：102135674

※申請日：102 年 10 月 02 日

※IPC 分類：*B01D69/02(2006.01)*  
*B01D53/76(2006.01)*  
*B01D53/88(2006.01)*  
*B01D69/04(2006.01)*  
*C01B31/20(2006.01)*

【發明名稱】(中文/英文)

CO<sub>2</sub> 促進輸送膜及其製造方法及 CO<sub>2</sub> 分離方法及裝置

### 【中文】

本發明提供一種 CO<sub>2</sub> 滲透性與 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性獲得改善之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜。CO<sub>2</sub> 促進輸送膜具備於親水性聚合物之凝膠膜中含 CO<sub>2</sub> 載體與 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒而構成之分離功能膜。更好，前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒至少在 100℃ 以上之溫度下具有觸媒活性，或熔點為 200℃ 以上，或為水溶性。

### 【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：分離功能膜

2：親水性多孔膜

3、4：疏水性多孔膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

CO<sub>2</sub> 促進輸送膜及其製造方法及 CO<sub>2</sub> 分離方法及裝置

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 之分離所用之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜，尤其關於對氫以高的選擇比率分離氫製造製程中副生之二氧化碳之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜，進而關於該 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜之製造方法、使用該 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜之 CO<sub>2</sub> 分離方法及裝置。

## 【先前技術】

[0002] 氫製造製程中，有必要使氫製造過程中副生之 CO<sub>2</sub> 自氫氣中分離去除。

[0003] 既有之氫製造工廠或胺製造工廠等大規模工廠之脫碳酸製程中所用之化學吸收法對於 CO<sub>2</sub> 之分離需要巨大之 CO<sub>2</sub> 吸收塔及 CO<sub>2</sub> 吸收液之再生塔，CO<sub>2</sub> 吸收液之再生步驟中，爲了使已吸收 CO<sub>2</sub> 之液體以可再使用之方式加熱而自吸收液去除 CO<sub>2</sub>，而需要大量蒸汽，故而會消耗多餘能源。

[0004] 且近年來，作爲地球暖化對策，雖期待不產生 CO<sub>2</sub> 之自然能源之普及，但由於自然能源之成本方面問題較大，故將自火力發電廠或製鐵廠等之排氣中分離及回

收  $\text{CO}_2$ ，回埋到地中或海中之稱為 CCS (Carbon dioxide Capture and Storage，二氧化碳捕捉及儲存) 之方法備受矚目。於目前，即使是 CCS 亦係以應用化學吸收法為前提，該情況下，為了自火力發電廠分離及回收  $\text{CO}_2$ ，必須要有大規模之  $\text{CO}_2$  分離設備，且必須投入大量蒸汽。

[0005] 相對於此，使用膜分離法之  $\text{CO}_2$  分離回收製程係以分壓差作為驅動能藉由透過膜之氣體速度差進行分離者，可利用所分離之氣體帶有之壓力作為能量，且不會伴隨相變化，故被期待為省能源之製程。

[0006] 氣體分離膜依據膜材料之不同大致分為有機膜與無機膜。有機膜具有之優點為比無機膜便宜且成形性優異。氣體分離中所用之有機膜一般為利用相轉換法製作之高分子膜，分離機制係基於藉由氣體對膜材料之溶解性及氣體於膜內之擴散速度之差而使氣體分離之溶解・擴散機構。

[0007] 溶解・擴散機構認為是首先氣體溶解於高分子膜之膜表面，該溶解之分子擴散於高分子膜中之高分子鏈間隙。將氣體成分 A 之透過係數設為  $P_A$ ，溶解度係數設為  $S_A$ ，擴散係數設為  $D_A$  時， $P_A = S_A \times D_A$  之關係式成立。理想的分離係數  $\alpha_{A/B}$  由於係成分 A 與成分 B 之透過係數比，視為  $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$  而表示，故成為  $\alpha_{A/B} = (S_A/S_B) / (D_A/D_B)$ 。此處， $S_A/S_B$  稱為溶解度選擇性， $D_A/D_B$  稱為擴散選擇性。

[0008] 擴散係數係分子徑愈小則愈大，且一般在氣

體分離中對於擴散選擇性之助益大於對於溶解度選擇性之助益，故抑制來自分子徑不同之多成分氣體之分子徑小的氣體透過，使分子徑較大之氣體選擇性地透過有其困難。

[0009] 據此，尤其是極難製作具有對於氣體分子中分子徑最小之  $H_2$  之高選擇性而自含  $H_2$  與  $CO_2$  之混合氣體分離  $CO_2$  之  $CO_2$  選擇透過膜，且製作在氫製造工廠等之脫碳酸製程中實用化時所耐受之  $100^\circ C$  以上之高溫下能發揮功能之  $CO_2$  選擇透過膜更為困難。

[0010] 因此，已使用與  $CO_2$  選擇性且可逆反應之稱為「載體」之物質，針對除了溶解擴散機構以外又藉由促進輸送機構使氣體選擇性透過之稱為促進輸送膜之透過膜加以檢討（參照例如下述之專利文獻 1）。促進輸送機構係成為膜中含有與  $CO_2$  選擇性反應之載體之構造。該促進輸送膜中，除了使  $CO_2$  利用溶解・擴散機構而物理性透過以外，由於亦成為與載體之反應產物而透過故而促進透過速度。另一方面，由於僅藉由溶解・擴散機構而僅使不與載體反應之  $N_2$ 、 $H_2$  等氣體透過，故相對於該等氣體之  $CO_2$  之分離係數極大。且， $CO_2$  與載體反應時產生之能量係利用於用於使載體釋出  $CO_2$  之能量，故不須自外部供給能量，本質上為省能源之製程。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0011]

〔專利文獻 1〕國際公開第 2009/093666 號

## 【發明內容】

## 〔發明欲解決之課題〕

[0012] 上述專利文獻 1 中提案藉由使用碳酸銫或碳酸銣等特定之鹼金屬鹽作為載體，具備在 100℃ 以上之高溫條件下可實用 CO<sub>2</sub> 滲透性與 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜。

[0013] CO<sub>2</sub> 促進輸送膜與基於溶解・擴散機構之膜比較，CO<sub>2</sub> 透過速度較快，但 CO<sub>2</sub> 之分壓愈高，則愈接近與 CO<sub>2</sub> 分子反應之載體之分子數變不充分之狀態，故即使在該高 CO<sub>2</sub> 分壓下仍需要改善以適應於載體飽和。

[0014] 另外，在氫製造製程之脫碳酸步驟等中，期待實現在 100℃ 以上之高溫下可適應且 CO<sub>2</sub> 滲透性與 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性獲得改善之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜。

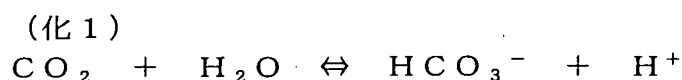
[0015] 本發明係鑑於上述問題而完成者，其目的係安定地供給 CO<sub>2</sub> 滲透性與 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性獲得改善之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜。

## 〔用以解決課題之手段〕

[0016] 為達成上述目的，本發明提供一種 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜，其特徵為具備藉由在親水性聚合物之凝膠膜中含 CO<sub>2</sub> 載體與 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒而構成之分離功能膜。但，CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒為增加下述之（化 1）所示之 CO<sub>2</sub> 水合反應的反應速度之觸媒。又，本說明書中所示之反應式中

之符號「 $\rightleftharpoons$ 」係表示可逆反應。

[0017]



[0018]  $\text{CO}_2$  與  $\text{CO}_2$  載體之反應以總括反應式表示係如下述之（化 2）所示。但，（化 2）中係假定  $\text{CO}_2$  載體為碳酸鹽之情況。該反應之基本反應之 1 的上述  $\text{CO}_2$  水合反應在無觸媒條件下係極緩慢地進行之反應，故藉由添加觸媒而促進該基本反應，促進了  $\text{CO}_2$  與  $\text{CO}_2$  載體之反應，結果，期待  $\text{CO}_2$  之透過速度之提高。

[0019]



[0020] 據此，依據上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，由於分離功能膜中含  $\text{CO}_2$  載體與  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒，故促進了  $\text{CO}_2$  與  $\text{CO}_2$  載體之反應，可提供  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性均獲得改善之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜。且即使在高  $\text{CO}_2$  分壓下  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒亦可有效發揮功能，故在高分壓下之  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性均獲得改善。另外，分離功能膜由於以並非液膜而是以凝膠膜構成，故即使在加壓下仍可發揮安定且高的對氫選擇透過性。

[0021] 另外，上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜中，前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒較好在  $100^\circ\text{C}$  以上之溫度下具有觸媒活性。據此，可提供即使在  $100^\circ\text{C}$  以上之溫度下，仍可促進

CO<sub>2</sub> 與 CO<sub>2</sub> 載體之反應，且 CO<sub>2</sub> 滲透性與 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性分別獲得改善之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜。

[0022] 另外，上述特徵之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜中，前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之熔點較好為 200℃ 以上，進而，前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒較好為水溶性。

[0023] 另外，上述特徵之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜中，前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒較好為以含有含氧酸化合物而構成，尤其，較好含有由 6 族元素、14 族元素、15 族元素及 16 族元素中選出之至少 1 種元素之含氧酸化合物而構成。

[0024] 另外，上述特徵之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜中，前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒較好為含有亞碲酸化合物、亞硒酸化合物、亞砷酸化合物、原矽酸化合物及鉬酸化合物內之至少任一種而構成。

[0025] 尤其，前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之熔點為 200℃ 以上時，由於觸媒可熱安定地存在於分離功能膜內，故可長期持續維持 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜之功能。且，若前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒為水溶性，則可容易且安定地進行含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之親水性聚合物之凝膠膜之製作。使用亞碲酸化合物、亞硒酸化合物、亞砷酸化合物、原矽酸化合物或鉬酸化合物作為前述 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒時，其均為水溶性且熔點為 200℃ 以上，而可期待安定之膜性能改善。

[0026] 另外，上述特徵之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜中，前述凝膠膜較好為水凝膠，進而，前凝膠膜較好為聚乙烯醇-聚丙烯酸（PVA/PAA）鹽共聚物凝膠膜。

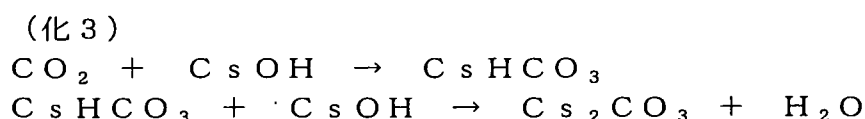
[0027] 又，水凝膠係藉由親水性聚合物交聯而形成之三次元網目構造物，且具有藉由吸收水而膨潤之性質。此處，本技藝中，聚乙烯醇-聚丙烯酸鹽共聚物亦稱為聚乙烯醇-聚丙烯酸共聚物。

[0028] 膜內水分較少時雖亦可促進二氧化碳輸送，但其透過速度一般較小，故為獲得高的透過速度必須於膜內保持較多水分。上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜中，藉由以保水性高的水凝膠構成成為分離功能膜之凝膠膜，即使處於使分離功能膜之水分變少之高溫下，仍可儘可能地保持膜內之水分，且可實現在  $100^\circ\text{C}$  以上高溫下之  $\text{CO}_2$  之高的對氫選擇透過性能。

[0029] 另外，上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜中，前述  $\text{CO}_2$  載體較好含有鹼金屬之碳酸鹽、鹼金屬之碳酸氫鹽及鹼金屬之氫氧化物內之至少任一種而構成，進而，前述鹼金屬較好為銫或鉀。藉此，可更確實地實現在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下  $\text{CO}_2$  之高的對氫選擇透過性能。

[0030] 此處， $\text{CO}_2$  載體為鹼金屬碳酸鹽時，雖產生上述（化 2）所示之反應，但  $\text{CO}_2$  載體為鹼金屬之氫氧化物時，則產生如下述之（化 3）所示之反應。又，（化 3）係顯示鹼金屬為銫之情況之一例。

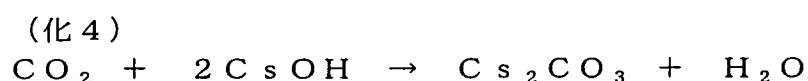
[0031]



[0032] 又，彙整上述（化 3）時，可以下述（化 4）

之方式表示。亦即，據此，表示將添加之氫氧化銫轉化成碳酸銫。再者，由上述（化 3）可知即使添加鹼金屬之碳酸氫鹽取代碳酸鹽作為 CO<sub>2</sub> 載體時仍可獲得相同效果。

[0033]



[0034] 另外，上述特徵之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜中，前述分離功能膜較好擔持於親水性多孔膜上。

[0035] 首先，藉由使分離功能膜支撐於多孔膜上，而提高 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜使用時之強度。該結果，將該 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜應用於 CO<sub>2</sub> 透過型薄膜反應器（具備 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜之 CO 變成器）時，即使 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜之兩側（反應器內外）之壓力差較大（例如 2 大氣壓以上）仍可確保充分之膜強度。

[0036] 另外，擔持凝膠膜的分離功能膜之多孔膜為親水性時，可安定地製作缺陷少之凝膠膜，且可維持高的對氫選擇透過性。一般，多孔膜為疏水性時，可防止在 100℃ 以下凝膠膜內之水分侵入到多孔膜內之細孔中使膜之性能下降，且，認為在 100℃ 以上之使凝膠膜內之水分變少之狀況仍可期待同樣之效果，故推薦使用疏水性之多孔膜，但上述特徵之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜可藉由使用親水性多孔膜，基於以下理由而可缺陷較少地維持高的對氫選擇透過性。

[0037] 於親水性之多孔膜上澆鑄由 PVA/PAA 鹽共聚

物等之親水性聚合物與  $\text{CO}_2$  載體之水溶液所成之澆鑄溶液時，多孔膜之細孔中被液體充滿，進而於多孔膜之表面塗佈澆鑄溶液。藉由使該澆鑄溶液凝膠化製作分離功能膜時，不僅多孔膜之表面，細孔內亦填充凝膠膜，故難以產生缺陷，凝膠膜之製膜成功率提高。

[0038]若考慮細孔部分之比例（多孔度）、及細孔對於膜表面並非真正直的垂直而係彎彎曲曲（彎曲率）時，細孔內之凝膠膜對於氣體透過成為較大阻力，故與多孔膜表面之凝膠膜比較透過性變低，氣體滲透性降低。另外，將澆鑄溶液澆注於疏水性多孔膜上時，多孔膜之細孔內未被液體充滿，僅於多孔膜之表面塗佈有澆注溶液之細孔被氣體充滿，故預測疏水性多孔膜上之凝膠層中之氣體滲透性與親水性多孔膜比較時  $\text{H}_2$  及  $\text{CO}_2$  二者均變高。

[0039] 然而，與細孔內之凝膠膜比較，膜表面之凝膠膜較容易產生微小缺陷，製膜成功率降低。由於  $\text{H}_2$  之分子尺寸相較於  $\text{CO}_2$  為非常小，故於微小缺陷部位  $\text{H}_2$  之滲透性顯著大於  $\text{CO}_2$ 。又，於缺陷部位以外，藉促進輸送機構透過之  $\text{CO}_2$  滲透性與藉物理性溶解、擴散機構透過之  $\text{H}_2$  滲透性相較格外大。

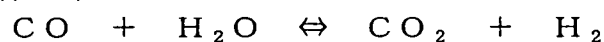
[0040] 結果，使用疏水性多孔膜時之對水選擇性（ $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ）與使用親水性多孔膜之情況比較係降低。據此，就實用化之觀點而言， $\text{CO}_2$  促進輸送膜之安全性、耐久性非常重要，使用對氫選擇性（ $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ）高的親水性多孔膜者較有利。

[0041] 另外，擔持於前述親水性多孔膜之前述分離功能膜較好以疏水性多孔膜被覆。據此，以疏水性多孔膜保護分離功能膜，進一步增加使用時之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之強度。且，由於分離功能膜以疏水性多孔膜被覆，故即使水蒸氣凝縮於疏水性多孔膜之膜表面，由於該多孔膜為疏水性故水被彈開而防止水進入到分離功能膜內。因此，藉由疏水性之多孔膜，分離功能膜中之  $\text{CO}_2$  載體被水稀釋，可防止稀釋之  $\text{CO}_2$  載體自分離功能膜流出。

[0042] 因此，以往之  $\text{CO}$  變成器中，阻礙小型化或啟動時間縮短之原因，基於以下之（化 5）所示之  $\text{CO}$  變成反應之化學平衡上之限制，列舉為需要大量的  $\text{CO}$  變成觸媒。作為一例，於 50kW 之 PAFC（磷酸型燃料電池）用改質系統中，改質觸媒必須為 20L，相對於此， $\text{CO}$  變成觸媒必須為 77L 之約 4 倍的觸媒。此將成為阻礙  $\text{CO}$  變成器之小型化或啟動時間縮短之較大要因。

[0043]

（化 5）



[0044] 因此，將上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜應用於  $\text{CO}_2$  透過型薄膜反應器時，藉由將上述（化 5）之  $\text{CO}$  變成反應中生成之右側之二氧化碳有效地排除至  $\text{CO}$  變成器外部，可使化學平衡朝氫生成側（右側）移動，在相同反應溫度下獲得高的轉化率，結果可超越因平衡限制所致之界限而去除一氧化碳及二氧化碳。以上結果，實現了  $\text{CO}$

變成器之小型化、啓動時間之縮短、及高速化（高 SV 化）。

[0045] 另外，本發明提供一種  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之製造方法，其爲上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之製造方法，其特徵爲具有下列步驟：製作由含有前述親水性聚合物、前述  $\text{CO}_2$  載體及水溶性之前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之水溶液所成之澆鑄溶液之步驟、及將前述澆鑄溶液澆鑄於親水性之多孔膜上後進行凝膠化，製作前述分離功能膜之步驟。

[0046] 依據上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之製造方法，由於預先準備已適當地調整  $\text{CO}_2$  載體及水溶性之  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒相對於親水性聚合物之調配分之澆鑄溶液，故可簡易地實現最終之凝膠膜內之  $\text{CO}_2$  載體及  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之調配比率之適當化，可實現膜性能之高性能化。

[0047] 再者，本發明提供一種  $\text{CO}_2$  分離方法，其特徵係使用上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜的前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒在  $100^\circ\text{C}$  以上之溫度下具有觸媒活性之前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，將含  $\text{CO}_2$  與  $\text{H}_2$  之  $100^\circ\text{C}$  以上之混合氣體供給於前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，透過前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜自前述混合氣體分離前述  $\text{CO}_2$ 。

[0048] 另外，本發明提供一種  $\text{CO}_2$  分離裝置，其特徵爲具備上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜的前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒在  $100^\circ\text{C}$  以上之溫度下具有觸媒活性之前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，而將含  $\text{CO}_2$  與  $\text{H}_2$  之  $100^\circ\text{C}$  以上之混合氣體供給於前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，透過前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜自前述

混合氣體分離前述  $\text{CO}_2$ 。

〔發明效果〕

[0049] 依據上述特徵之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜及其製造方法，可安定地供給  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性獲得改善之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜。尤其，藉由  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒在  $100^\circ\text{C}$  以上之溫度下具有觸媒活性，在氫製造製程之脫碳酸步驟等中，可安定地供給可實現在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下可適應之高的對氫選擇透過性之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜。

[0050] 另外，依據上述特徵之  $\text{CO}_2$  分離方法及裝置，藉由使用在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下具有高的對氫選擇透過性之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，可自含  $\text{CO}_2$  與  $\text{H}_2$  之  $100^\circ\text{C}$  以上之混合氣體選擇性高效率地分離  $\text{CO}_2$ 。

【圖式簡單說明】

[0051]

圖 1 係模式性顯示本發明之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之一實施形態之構造的剖面圖。

圖 2 係顯示本發明之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之製造方法的步驟圖。

圖 3 係顯示本發明之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之膜性能評價實驗中使用之實施例 1~7 及比較例 1、2 之分離功能膜之構成條件與膜性能之一覽表圖。

圖 4 係圖表化顯示圖 3 所示之實施例 1~5 及比較例 1

之  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性之圖。

圖 5 係圖表化顯示圖 3 所示之實施例 1、6 及比較例 1、2 之  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性之圖。

圖 6 係圖表化顯示圖 3 所示之實施例 1、7 及比較例 1 之  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性之圖。

圖 7 係彙總地表示本發明之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之膜性能評價實驗中使用之實施例 2、8~10 及比較例 1、4、5 之分離功能膜之構成條件與膜性能之圖。

圖 8 係圖表化顯示圖 7 所示之實施例 2、8 及比較例 1、4 之  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性之圖。

圖 9 係模式性顯示本發明之  $\text{CO}_2$  分離裝置之一實施形態之概略構成之構成圖。

### 【實施方式】

[0052] 本發明人藉由積極研究，發現  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之含  $\text{CO}_2$  載體之上述（化 2）所示之  $\text{CO}_2$  與  $\text{CO}_2$  載體反應產生之凝膠膜中，藉由含有該反應之基本反應之一的上述（化 1）所示之  $\text{CO}_2$  水合反應之觸媒且在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下不失活可維持觸媒活性之觸媒，即使在該高溫下， $\text{CO}_2$  滲透性相對於  $\text{H}_2$  滲透性仍可急遽提高， $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性相較於以往未含該觸媒之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜大幅提高。因此，本發明人基於上述新的見解，因而完成以下所示之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜及其製造方法、以及  $\text{CO}_2$  分離方法及裝置之發明。

[0053]

〔第 1 實施形態〕

首先，針對本發明之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜及其製造方法（以下亦適當稱為「本促進輸送膜」及「本製造方法」）之一實施形態，基於圖式加以說明。

[0054] 本促進輸送膜係具備於含水分之親水性聚合物之凝膠膜內含有  $\text{CO}_2$  載體與在  $100^\circ\text{C}$  以上之溫度下具有觸媒活性之  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之分離功能膜之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，係在  $100^\circ\text{C}$  以上之使用溫度具有高的  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，可應用於  $\text{CO}_2$  透過型薄膜反應器等之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜。另外，本促進輸送膜爲了安定地實現高的  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性，故採用親水性多孔膜作爲擔持含有  $\text{CO}_2$  載體及  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之凝膠膜之支撐膜。

[0055] 具體而言，本促進輸送膜係使用聚乙烯醇-聚丙烯酸（PVA/PAA）鹽共聚物作爲分離功能膜之膜材料，使用碳酸銫（ $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ）、碳酸銣（ $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ）等鹼金屬之碳酸鹽作爲  $\text{CO}_2$  載體，使用含氧酸化合物作爲  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒。 $\text{CO}_2$  水合反應觸媒更具體而言係使用由 6 族元素、14 族元素、15 族元素及 16 族元素中選出之至少 1 種元素之含氧酸化合物，最好使用亞碲酸化合物、亞硒酸化合物、亞砷酸化合物、原矽酸化合物或鉬酸化合物。本實施形態中使用之  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒均爲水溶性、熔點爲  $400^\circ\text{C}$  以上之對熱極安定、在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下具有觸媒

活性。又  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之熔點只要比後述本促進輸送膜之製造方法之步驟中之溫度變化上限（例如，乾燥步驟中之溫度或熱交聯溫度等）高即可，例如，若為  $200^\circ\text{C}$  左右以上，則可避免  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒在製造步驟之過程中昇華使分離功能膜中之  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之濃度下降。

[0056] 另外，本促進輸送膜之一例係如圖 1 模式性顯示，係以擔持分離功能膜 1 之親水性多孔膜 2 被夾持於 2 片疏水性多孔膜 3、4 而成之 3 層構造所構成。又，凝膠膜的分離功能膜 1 由於以親水性多孔膜 2 支撐而具有一定機械強度，故未必須為夾持在 2 片疏水性多孔膜 3、4 中之構造。例如，即使親水性多孔膜 2 形成為圓筒狀，仍可增強機械強度。據此，本促進輸送膜並不限於一定為平板狀者。

[0057] 此外，以分離功能膜中之 PVA/PAA 鹽共聚物與  $\text{CO}_2$  載體之總重量為基準，分離功能膜中，PVA/PAA 鹽共聚物係以約 10~80 重量%之範圍存在， $\text{CO}_2$  載體以約 20~90 重量%之範圍存在。

[0058] 另外，分離功能膜中，相對於  $\text{CO}_2$  載體，存在例如 0.01 倍以上，較好 0.02 倍以上，更好 0.025 倍以上莫耳數的  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒。

[0059] 親水性多孔膜除了親水性以外，較好具有  $100^\circ\text{C}$  以上之耐熱性、機械強度、與分離功能膜（凝膠膜）之密著性，進而較好多孔度（空隙率）為 55% 以上，細孔徑於  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  之範圍。本實施形態中，作為具備該等

條件之親水性多孔膜，係使用經親水性化之四氟化乙烯聚合物（PTFE）多孔膜。

[0060] 疏水性多孔膜除疏水性以外，較好亦具有 100℃ 以上之耐熱性、機械強度、與分離功能膜（凝膠膜）之密著性，進而較好多孔度（空隙率）為 55% 以上，細孔徑於 0.1~1 $\mu$ m 之範圍。本實施形態中，作為具備該等條件之疏水性多孔膜，係使用未經親水性化之四氟化乙烯聚合物（PTFE）多孔膜。

[0061] 接著，針對本促進輸送膜之製造方法（本製造方法）之一實施形態參照圖 2 加以說明。以下之說明中，係假定使用 PVA/PAA 鹽共聚物作為親水性聚合物，使用碳酸銫（ $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ）作為  $\text{CO}_2$  載體，使用亞碲酸鹽（例如亞碲酸鉀（ $\text{K}_2\text{TeO}_3$ ））作為  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒。又，親水性聚合物、 $\text{CO}_2$  載體及  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之各分量係以一例例示下述實施例之樣品製作中使用之分量。

[0062] 首先，製作由含 PVA/PAA 鹽共聚物與  $\text{CO}_2$  載體與  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之水溶液所成之澆鑄溶液（步驟 1）。更詳言之，於水 80g 中添加 2g 之 PVA/PAA 鹽共聚物（例如，住友精化製之暫稱 SS 凝膠）、4.67g 之碳酸銫、相對於碳酸銫為 0.025 倍莫耳數之亞碲酸鹽，攪拌至溶解獲得澆鑄溶液。

[0063] 接著，於將親水性 PTFE 多孔膜（例如，住友電工精密聚合物製之 WPW-020-80，膜厚 80 $\mu$ m，細孔徑 0.2 $\mu$ m，空隙率約 75%）與疏水性 PTFE 多孔膜（例如，

住友電工精密聚合物製之 FLUOROPORE FP010，膜厚  $60\mu\text{m}$ ，細孔徑  $0.1\mu\text{m}$ ，空隙率約 55%) 2 片重疊而成之層狀多孔膜的親水性 PTFE 多孔膜側之面上，以塗佈器澆鑄步驟 1 所得之澆鑄溶液（步驟 2）。又，後述之實施例及比較例之樣品中之澆鑄厚度為  $500\mu\text{m}$ 。此處，澆鑄溶液浸透於親水性 PTFE 多孔膜中之細孔內，但在疏水性 PTFE 多孔膜之邊界面處停止浸透，且澆鑄溶液不進入到層狀多孔膜之相反面，層狀多孔膜之疏水性 PTFE 多孔膜側面上不存在澆鑄溶液故處理變得容易。

[0064] 接著，使澆鑄後之親水性 PTFE 多孔膜在室溫下自然乾燥後，使澆鑄溶液凝膠化生成分離功能膜（步驟 3）。此處，所謂凝膠化意指使聚合物之分散液的澆鑄溶液乾燥成為固體狀，所謂凝膠膜為藉由該凝膠化而生成之固體狀之膜，與液膜有明確區別。

[0065] 本製造方法由於在步驟 2 中，將澆鑄溶液澆鑄於層狀多孔膜之親水性 PTFE 多孔膜側之表面上，故步驟 3 中，分離功能膜不僅形成於親水性 PTFE 多孔膜之表面（澆鑄面），且亦填充於細孔內而形成，故難以產生缺陷（針孔等微小缺陷），提高了分離功能膜之製膜成功率。又，步驟 3 中，經自然乾燥之 PTFE 多孔膜更好在  $120^{\circ}\text{C}$  左右之溫度下經 2 小時左右之熱交聯。且，後述之實施例及比較例之樣品均進行熱交聯。

[0066] 接著，將與步驟 2 中使用之層狀多孔膜之疏水性 PTFE 多孔膜相同之疏水性 PTFE 多孔膜重疊於步驟

3 獲得之親水性 PTFE 多孔膜表面之凝膠層側上，如圖 1 之模式性顯示，獲得由擔持於疏水性 PTFE 多孔膜/親水性 PTFE 多孔膜上之分離功能膜/疏水性 PTFE 多孔膜所成之 3 層構造之本促進輸送膜（步驟 4）。又，圖 1 中，模式性直線狀地表示分離功能膜 1 填充於親水性 PTFE 多孔膜 2 之細孔內之樣態。

[0067] 本製造方法由於在生成澆鑄溶液之步驟 1 中，進行 CO<sub>2</sub> 載體及 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之調配比率之調整，故形成不含有 CO<sub>2</sub> 載體與 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之至少任一者之凝膠膜後，與將 CO<sub>2</sub> 載體與 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之至少任一者添加於該凝膠膜內之情況比較，可正確且容易地進行上述調配比率之適當化，有助於膜性能之高性能化。

[0068] 以上，經過步驟 1~步驟 4 製作之本促進輸送膜即使在 100℃ 以上之高溫下，仍可實現極高的對氫選擇透過性，作為一例係  $3 \times 10^{-5} \text{ mol / ( m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa )}$  (=90GPU) 左右以上之 CO<sub>2</sub> 滲透性，及 100 左右以上之 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性。

[0069] 以下，針對本促進輸送膜之具體膜性能，對比於分離功能膜中含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之實施例 1~7、與分離功能膜中不含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之比較例 1 及 2 之各膜性能加以評價。

[0070] 以下之實施例 1~7 及比較例 1、2 之各樣品係根據上述之本製造方法製作。又，步驟 1 中製作之澆鑄溶液中之溶劑（水）、親水性聚合物及 CO<sub>2</sub> 載體之各重量在

實施例 1~7 及比較例 1 及 2 均相同。親水性聚合物係使用 PVA/PAA 鹽共聚物。CO<sub>2</sub> 載體除了實施例 6 以外係使用碳酸銫 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)，碳酸銫相對於 PVA/PAA 鹽共聚物與碳酸銫之總重量的重量比率 (載體濃度) 均為 70 重量 %。且，實施例 6 中使用碳酸銣 (Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 作為 CO<sub>2</sub> 載體，且與實施例 1 相同，碳酸銣相對於 PVA/PAA 鹽共聚物 (2g) 與碳酸銣 (4.67g) 之總重量的重量比率 (載體濃度) 為 70 重量 %。

[0071] 實施例 1、6 及 7 中係使用亞碲酸鉀 (熔點：465℃) 作為 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒。實施例 2~5 中作為 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒，係依序分別使用亞碲酸鋰 (Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Te，熔點：約 750℃)、亞硒酸鉀 (K<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Se，熔點：875℃)、亞砷酸鈉 (NaO<sub>2</sub>As，熔點：615℃)、原矽酸鈉 (Na<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si，熔點：1018℃)。CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒相對於 CO<sub>2</sub> 載體之莫耳比率在實施例 1~5 中為 0.025 倍，在實施例 6 中為 0.05 倍，在實施例 7 中為 0.2 倍。

[0072] 比較例 1 之樣品除了上述製造方法之步驟 1 中製作之澆鑄溶液中不含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之方面以外，餘與實施例 1 同樣製作。且，比較例 2 之樣品除了上述製造方法之步驟 1 中製作之澆鑄溶液中不含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之方面以外，餘與實施例 6 同樣製作。

[0073] 接著，針對用以評價實施例 1~7 及比較例 1、2 之各樣品之膜性能的實驗方法加以說明。

[0074] 各樣品係使用氟橡膠製墊片作為密封材固定

於不銹鋼製之流通式氣體透過單元之供給側室與透過側室之間而使用。實驗條件對於各樣品均相同，該單元內之溫度係固定在 130℃。

[0075] 供給於供給側室之供給側氣體為由  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ （水蒸氣）所成之混合氣體，且其調配比（莫耳%）為  $\text{CO}_2 : \text{H}_2 : \text{H}_2\text{O} = 23.6 : 35.4 : 41.0$ 。供給側氣體流量為  $3.47 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ ，供給側壓力為 600kPa（A）。又，（A）意指絕對壓力。藉此，供給側的  $\text{CO}_2$  分壓成為 142kPa（A）。供給側室之壓力係將背壓調整器設置在排氣氣體之排出路徑中途之冷卻滾筒之下游側而調整。

[0076] 另一方面，透過側室之壓力為大氣壓，使用  $\text{H}_2\text{O}$ （蒸氣）作為流到透過側室之吹拂氣體（sweep gas），其流量為  $7.77 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ 。為了將自透過側室排出之吹拂氣體送出到下游側之氣體層析儀中，故而流入 Ar 氣體，以冷卻滾筒去除混入 Ar 氣體之氣體中的水蒸氣，以氣體層析儀定量通過冷卻滾筒後之氣體組成，由其與該氣體中之 Ar 流量算  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2$  之滲透性  $[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})]$ ，自該比算出  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性。

[0077] 又，上述評價實驗中，為了將各樣品之本促進輸送膜之使用溫度、以及供給側氣體與吹拂氣體之溫度維持在一定溫度，實驗裝置具有加熱上述氣體之預熱器，且於恆溫槽內設置固定有樣品膜之流通式氣體透過單元。

[0078] 接著，進行實施例 1~7 及比較例 1、2 之實驗結果所得之膜性能之比對。圖 3 顯示實施例 1~7 及比較例

1、2 之各樣品的分離功能膜之構成條件（ $\text{CO}_2$  載體、 $\text{CO}_2$  水合反應觸媒、 $\text{CO}_2$  載體與  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之莫耳比率、親水性聚合物）與膜性能（ $\text{CO}_2$  滲透性、 $\text{H}_2$  滲透性、 $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性）之一覽表。

[0079] 首先，進行實施例 1~5 及比較例 1 之膜性能之比對。此處，比對因  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒有無與種類所致之膜性能。圖 4 係圖表化顯示實施例 1~5 及比較例 1 之  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性。由圖 3 及圖 4 可知，藉由於分離功能膜內含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒， $\text{CO}_2$  滲透性成為 1.14~1.76 倍，另一方面， $\text{H}_2$  滲透性成為 0.72~1.29 倍，由於  $\text{CO}_2$  滲透性比  $\text{H}_2$  滲透性之增加率更大，故  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性相對於比較例 1 之 79.2，在 104~135 之範圍內獲得改善。

[0080] 由圖 4 雖確認任何  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒均改善了  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性二者，但  $\text{CO}_2$  滲透性之改善於亞碲酸鹽更顯著顯現。

[0081] 又，由於  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒係增加上述（化 1）所示之  $\text{CO}_2$  水合反應之反應速度的觸媒，故認為藉由於分離功能膜內含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒，促進了以該  $\text{CO}_2$  水合反應為基本反應之 1 的上述（化 2）所示之  $\text{CO}_2$  與  $\text{CO}_2$  載體之反應，且藉由促進輸送機構而增加  $\text{CO}_2$  滲透性，與圖 3 所示之實驗結果相符。然而，如上述，由於  $\text{H}_2$  未與  $\text{CO}_2$  載體反應，故認為  $\text{H}_2$  之透過機制並非促進輸送機構而是溶解・擴散機構，亦認為  $\text{H}_2$  滲透性未直接受到  $\text{CO}_2$

水合反應觸媒之有無、調配比率及種類等之影響。另外，實施例 1~7 及比較例 1、2 之各樣品由於分離功能膜之構成條件不同，故分別個別製作。據此，各樣品之  $\text{H}_2$  滲透性之測定值之差主要認為是親水性聚合物之凝膠膜之膜質個體之差（偏差）所致者。但， $\text{H}_2$  滲透性除上述膜質之個體差以外，亦有  $\text{CO}_2$  載體及  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之分量或種類等之差間接受到親水性聚合物之凝膠膜之膜質帶來之影響的可能性。

[0082] 接著，進行實施例 1、6 及比較例 1、2 之膜性能之比對。此處，係對因  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之有無與  $\text{CO}_2$  載體種類所致之膜性能進行比對。圖 5 係圖表化顯示實施例 1、6 及比較例 1、2 之  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性。由圖 5 可知， $\text{CO}_2$  載體為碳酸鉀與碳酸鈉之任一情況，且分離功能膜內未含有  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之情況， $\text{CO}_2$  滲透性均為  $2.83\sim 2.84\times 10^{-5}$  ( $\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa})$ )， $\text{H}_2$  滲透性均為  $3.05\sim 3.58\times 10^{-7}$  ( $\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa})$ )， $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性均為 79.2~93.1，不太能看出因  $\text{CO}_2$  載體之不同造成之差。 $\text{CO}_2$  載體為碳酸鉀時，藉由於分離功能膜內含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒，可大幅改善至  $\text{CO}_2$  滲透性為 1.53 倍， $\text{H}_2$  滲透性為 1.02 倍， $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性為 1.50 倍。且， $\text{CO}_2$  載體為碳酸鈉時，與  $\text{CO}_2$  載體為碳酸鉀之情況同樣，可大幅改善至  $\text{CO}_2$  滲透性為 1.68 倍， $\text{H}_2$  滲透性為 0.83 倍， $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性為 2.04 倍。又，實施例 6 中，與比較例 2 相比， $\text{H}_2$  滲透性降低為 0.83 倍，認為是因親水

性聚合物之凝膠膜膜質之個別差所致者。

[0083] 接著，進行實施例 1、7 及比較例 1 之膜性能之比對。此處，係對因  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒有無及調配比率（相對於碳酸鉀之莫耳比率）以及 PVA/PAA 鹽共聚物之種類所致之膜性能進行比對。圖 6 係圖表化地顯示實施例 1、7 及比較例 1 之  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性。

[0084] 將比較例 1、實施例 1 及 7 進行比對時，可知隨著  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒（亞碲酸鉀）之調配比率變高， $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性二者獲得改善。

[0085] 又，與上述實施例 1 及 7 不同，親水性聚合物為 PVA/PAA 鹽共聚物、 $\text{CO}_2$  載體為碳酸鉀、 $\text{CO}_2$  水合反應觸媒為亞碲酸鉀時， $\text{CO}_2$  水合反應觸媒相對於  $\text{CO}_2$  載體之莫耳比率降低至 0.01 倍之另一樣品，測定  $\text{CO}_2$  滲透性之結果，確認為  $3.74 \times 10^{-5} \text{ (mol / (m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa))}$ ，與比較例 1 之  $\text{CO}_2$  滲透性相比被改善至 1.32 倍。

[0086] 實施例 1~7 及比較例 1、2 之分離功能膜雖均為凝膠膜，但作為進一步之比較例，而製作分離功能膜為液膜（水溶液）之比較例 3。比較例 3 之分離功能膜之水溶液中不含實施例 1~7 及比較例 1 中使用之 PVA/PAA 鹽共聚物。且，比較例 3 與實施例 1 同樣，係使用碳酸鉀作為  $\text{CO}_2$  載體，且使用亞碲酸鉀作為  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒。以下，針對比較例 3 之製作方法加以說明。

[0087] 於莫耳濃度 2mol/L 之碳酸鉀水溶液中，添加相對於碳酸鉀為 0.025 倍莫耳數之亞碲酸鉀，攪拌至溶

解，獲得分離功能膜（液膜）用之水溶液。隨後，不藉由本製造方法之步驟 2 之使用塗佈器之澆鑄法，而是將親水性 PTFE 多孔膜浸漬於分離功能膜（液膜）用水溶液中 30 分鐘，隨後，將浸漬有上述水溶液中之親水性 PTFE 膜載置於疏水性 PTFE 膜上，在室溫下乾燥半天以上。膜性能之評價實驗時亦將疏水性 PTFE 膜載置於親水性 PTFE 膜上，成為以疏水性 PTFE 膜夾持親水性 PTFE 多孔膜及分離功能膜（液膜）之 3 層構造之方面與上述實施例 1~7 及比較例 1、2 相同。

[0088] 然而，比較例 3 之液膜樣品無法設定成與上述實施例 1~7 及比較例 1、2 相同實驗條件的供給側壓力 600kPa（A），無法進行膜性能之評價。亦即，分離功能膜（液膜）之供給側與透過側之間無法耐受該壓力差，可知無法維持必要之壓差。

[0089] 以上係對分離功能膜中含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之實施例 1~7 與分離功能膜中不含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之比較例 1 及 2 之各膜性能進行比對，可確認本促進輸送膜藉由於分離功能膜中含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒，而大幅提高  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性之效果。此處， $\text{CO}_2$  促進輸送膜在一定膜厚之範圍內具有膜厚之依存性低，即使膜厚變大亦難以使  $\text{CO}_2$  之透過速度降低之特徵。另一方面， $\text{H}_2$  係如上述，由於係藉由溶解・擴散機構而透過分離功能膜中，故其透過速度顯示與膜厚成反比例之傾向。因此，藉由分離功能膜之膜厚變大時，展現藉由於分離功能膜中含

CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒所致之 CO<sub>2</sub> 滲透性提高效果與膜厚無依存性之方面、與藉由增大膜厚而減低 H<sub>2</sub> 滲透性之方面之相乘效果，可期待進一步改善 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性。

[0090] 接著，顯示對於以實施例 1~7、比較例 1 及 2 之約 2 倍膜厚製作之分離功能膜中含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之實施例 8 及 9 與分離功能膜中不含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之比較例 4 之各膜性能評價之結果。

[0091] 實施例 8、9 及比較例 4 之各樣品係根據上述之本製造方法製作。但，為增大分離功能膜之膜厚，故重複 2 次步驟 2 與步驟 3 之一連串步驟。步驟 1 中製作之澆鑄溶液中之溶劑（水）、親水性聚合物及 CO<sub>2</sub> 載體之各重量在實施例 8、9 及比較例 4 均相同，且與實施例 1~7 及比較例 1 及 2 相同。實施例 8、9 及比較例 4 中 CO<sub>2</sub> 載體係使用碳酸銫（Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>），碳酸銫相對於 PVA/PAA 鹽共聚物與碳酸銫之總重量的重量比率（載體濃度）均為 70 重量%。

[0092] 實施例 8 及 9 中，作為 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒，係分別依序使用亞碲酸鋰、鉬酸鉀（K<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Mo，熔點：約 919℃）。CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒相對於 CO<sub>2</sub> 載體之莫耳比率在實施例 8 中為 0.025 倍，在實施例 9 及 10 中為 0.1 倍。比較例 4 之樣品除了上述製造方法之步驟 1 中製作之澆鑄溶液中不含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒以外，餘與實施例 8 同樣製作。

[0093] 用於評價實施例 8、9 及比較例 4 之各樣品之

膜性能的實驗方法，包含供給側氣體之氣體組成及配分比、氣體流量、壓力、使用溫度等亦與用於評價上述實施例 1~7 及比較例 1、2 之各樣品之膜性能之實驗方法相同。

[0094] 圖 7 顯示實施例 2、8、9 及比較例 1、4 之各樣品之分離功能膜之構成條件（ $\text{CO}_2$  載體、 $\text{CO}_2$  水合反應觸媒、 $\text{CO}_2$  載體與  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之莫耳比率、親水性聚合物）、與膜性能（ $\text{CO}_2$  滲透性、 $\text{H}_2$  滲透性、 $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性）之一覽表。且，圖 8 中圖表化顯示實施例 2、8 及比較例 1、4 之  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性。

[0095] 首先，對比較例 4 及比較例 1 之膜性能進行比對時，比較例 4 之膜厚約為比較例 1 之 2 倍，但分離功能膜之其他構成條件均相同，故  $\text{CO}_2$  滲透性完全不受膜厚之影響而幾乎相同，相對於此，在膜厚約 2 倍差之結果，比較例 4 之  $\text{H}_2$  滲透性相較於比較例 1 大幅下降。其結果，比較例 4 之  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性大於比較例 1。同樣地，進行實施例 8 與實施例 2 之膜性能之比對時，實施例 8 之膜厚約為實施例 2 之 2 倍，但分離功能膜之其他構成條件相同，故  $\text{CO}_2$  滲透性完全不受膜厚之影響而幾乎相同，且同樣地展現因  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒所致之  $\text{CO}_2$  滲透性提高效果，相對於此，因膜厚差約 2 倍之結果，實施例 8 之  $\text{H}_2$  滲透性比實施例 2 大幅降低。其結果，實施例 8 之  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性比實施例 2 大。再者，進行實施例 8 與比較例 4 之膜性能比對時，可知實施例 2 與比較例 1 間  $\text{CO}_2$

滲透性及  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性同樣大幅改善，即使分離功能膜之膜厚增大， $\text{CO}_2$  滲透性及  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性亦大幅獲得改善。亦即，可了解於分離功能膜中含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒所致之  $\text{CO}_2$  滲透性提高效果在一定之膜厚範圍內展現與分離功能膜之膜厚無依存性。

[0096] 接著，進行實施例 9 與比較例 4 之膜性能比對時，於  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒為鉬酸鉀之情況，即使為實施例 1~7 之約 2 倍膜厚下，亦可確認到藉由於分離功能膜中含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒所致之  $\text{CO}_2$  滲透性及  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性之提高效果。

[0097] 此處，上述實施例 1~3、6~8 及後述之實施例 10 之各  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒均為 16 族元素之含氧酸化合物，上述實施例 4 之  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒為 15 族元素之含氧酸化合物，上述實施例 5 之  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒為 14 族元素之含氧酸化合物，上述實施例 9 之  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒為 6 族元素之含氧酸化合物。因此，由該等膜性之評價結果至少可了解，6 族元素、14 族元素、15 族元素及 16 族元素之含氧酸化合物係水溶性、熔點為  $200^\circ\text{C}$  以上之對熱極安定、且在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下具有觸媒活性之  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒而可較佳地含有。然而，此並非意指 6 族元素、14 族元素、15 族元素及 16 族元素之含氧酸化合物全部均具有作為  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之觸媒活性者，再者，亦未否定有可含有 6 族元素、14 族元素、15 族元素或 16 族元素以外之含氧酸化合物中具有作為  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之

觸媒活性而可利用於本促進輸送膜中者之可能性。

[0098] 另外，至於具有作為  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之觸媒活性的物質，亦存在多種酵素等之含氧酸化合物以外之物質。因此， $\text{CO}_2$  水合反應觸媒若可較好地利用於本促進輸送膜，則不限於上述實施例 1~9 中利用之含氧酸化合物。此處，作為適於作為  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之本促進輸送膜之條件列舉其一例為水溶性、熔點為  $200^\circ\text{C}$  以上之對熱極安定、在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下具有觸媒活性之方面。

[0099] 以上，上述實施形態中，作為本促進輸送膜之較佳構成例，係例示使用親水性聚合物的 PVA/PAA 鹽共聚物之水凝膠作為分離功能膜之膜材料，且使用親水性多孔膜作為擔持該分離功能膜之多孔膜之構成。然而，藉由於親水性聚合物之凝膠膜內含有  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒，而改善  $\text{CO}_2$  滲透性與  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  選擇性之效果雖有程度上之差異，但即使使用 PVA/PAA 鹽共聚物以外之親水性聚合物，例如聚乙烯醇（PVA）、聚丙烯酸（PAA）鹽等時，或者使用疏水性多孔膜作為擔持該分離功能膜之多孔膜時仍可發揮該效果。

[0100] 接著，顯示對使用聚乙烯醇（PVA）作為親水性聚合物，於分離功能膜中含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之實施例 10、與分離功能膜中不含  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之比較例 5 之各膜性能進行評價之結果。

[0101] 實施例 10 及比較例 5 之各樣品係根據上述本製造方法製作。但，與實施例 8、9 及比較例 4 同樣，為

增大分離功能膜之膜厚，故重複 2 次步驟 2 與步驟 3 之一連串步驟。步驟 1 中製作之澆鑄溶液中之溶劑（水）、親水性聚合物及 CO<sub>2</sub> 載體之各重量在實施例 10 及比較例 5 均相同。實施例 10 及比較例 5 中 CO<sub>2</sub> 載體係使用碳酸銨（Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>），碳酸銨相對於 PVA 與碳酸銨之總重量的重量比率（載體濃度）均為 46 重量%。且，使用之聚乙烯醇之聚合度約為 2000，擔持分離功能膜之多孔膜為細孔徑 0.1μm、膜厚 50μm 之 PTFE 多孔膜。

[0102] 實施例 10 中使用亞碲酸鉀作為 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒，且 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒相對於 CO<sub>2</sub> 載體之莫耳比率為 0.2 倍。比較例 5 之樣品除上述製造方法之步驟 1 中製作之澆鑄溶液中不含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒以外，餘與實施例 10 同樣製作。

[0103] 用於評價實施例 10 及比較例 5 之各樣品之膜性能的實驗方法與上述用於評價實施例 1~9 及比較例 1、2、4 之各樣品之膜性能的實驗方法，除了供給側氣體之氣體組成之調配比、供給側氣體流量、供給側壓力、使用溫度等以外餘均相同。供給於供給側室之供給側氣體之 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O（水蒸氣）之調配比（莫耳%）為 CO<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>O=5.0：48.7：46.3。且，供給側氣體流量為  $6.14 \times 10^{-2}$  mol/min，供給側壓力為 300kPa（A），流通式氣體透過單元內之溫度固定在 120℃。

[0104] 圖 7 係顯示實施例 10 及比較例 5 之各樣品之分離功能膜之構成條件（CO<sub>2</sub> 載體、CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒、

CO<sub>2</sub> 載體與 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之莫耳比率、親水性聚合物)、與膜性能(CO<sub>2</sub> 滲透性、H<sub>2</sub> 滲透性、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性)之一覽表。

[0105] 進行實施例 10 及比較例 5 之膜性能之比對時,可知 CO<sub>2</sub> 滲透性及 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選擇性大幅獲得改善。由該結果可知,於分離功能膜中含 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒所致之 CO<sub>2</sub> 滲透性提高效果,於使用聚乙炔醇作為親水性聚合物之情況亦會展現。據此,可充分推測該 CO<sub>2</sub> 滲透性之提高效果係與親水性聚合物之組成無關地展現。據此,構成本促進輸送膜之分離功能膜之親水性聚合物並不限於上述實施形態中例示之 PVA/PAA 鹽共聚物、聚乙炔醇(PVA)等。

[0106]

[第 2 實施形態]

接著,針對應用第 1 實施形態中說明之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜之 CO<sub>2</sub> 分離裝置及 CO<sub>2</sub> 分離方法,參照圖 9 加以說明。

[0107] 圖 9 係模式性顯示本實施形態之 CO<sub>2</sub> 分離裝置 10 之概略構造之剖面圖。本實施形態中,作為一例,並非使用上述第 1 實施形態中說明之平板型構造之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜,而是使用變形成圓筒型構造之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜。圖 9(a)顯示與圓筒型構造之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜(本促進輸送膜) 11 之軸心垂直之剖面的剖面構造,圖 9(b)顯示通過本促進輸送膜 11 之軸心之剖面的剖面構造。

[0108] 圖 9 所示之本促進輸送膜 11 係使分離功能膜 1 擔持在圓筒形狀之親水性陶瓷製多孔膜 2 之外周面上之構造。又，分離功能膜 1 與上述第 1 實施形態相同，係使用聚乙烯醇-聚丙烯酸（PVA/PAA）鹽共聚物作為分離功能膜之膜材料，且使用碳酸銫（ $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ）、碳酸銣（ $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ）等鹼金屬之碳酸鹽作為  $\text{CO}_2$  載體，使用亞碲酸化合物、亞硒酸化合物、亞砷酸化合物及原矽酸化合物作為  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒。與第 1 實施形態之膜構造不同之點為分離功能膜 1 及親水性陶瓷製多孔膜 2 未以 2 片疏水性多孔膜夾持。本實施形態之分離功能膜 1 之製造方法及膜性能除上述差異點以外，基本上與上述第 1 實施形態相同，故省略重複說明。

[0109] 如圖 9 所示，圓筒型之本促進輸送膜 11 係收容在有底圓筒型容器 12 中，且形成由容器 12 之內壁與分離功能膜 1 所包圍之供給側空間 13 與由陶瓷製多孔膜 2 之內壁所包圍之透過側空間 14。容器 12 之兩側之底部 12a、12b 之一側上設置將原料氣體 FG 送入到供給側空間 13 之第 1 送入口 15、與將吹拂氣體 SG 送入到透過側空間 14 之第 2 送入口 16，容器 12 兩側之底部 12a、12b 之另一側設置將  $\text{CO}_2$  分離後之原料氣體 EG 自供給側空間 13 排出之第 1 排出口 17、與使透過本促進輸送膜 11 之含  $\text{CO}_2$  之透過氣體 PG 與吹拂氣體 SG 之混合排出氣體 SG' 自透過側空間 14 排出之第 2 排出口 18。容器 12 係例如不銹鋼製，雖未圖示但在本促進輸送膜 11 之兩端與容器 12

之兩側之底部 12a、12b 之內壁之間，作為一例，係與第 1 實施形態中說明之實驗裝置相同，介裝有氟橡膠製墊片作為密封材，將本促進輸送膜 11 固定於容器 12 內。又，本促進輸送膜 11 之固定方法及密封方法並不限於上述方法。

[0110] 又，圖 9 (b) 中，第 1 送入口 15 與第 1 排出口 17 係於圖 9 (b) 中分離為左右之圖示的供給側空間 13 中分別各設有 1 個，但供給側空間 13 係如圖 9 (a) 所示為環狀連通，故第 1 送入口 15 與第 1 排出口 17 設置在左右任一者之供給側空間 13 亦無妨。再者，圖 9 (b) 中，雖例示於底部 12a、12b 之一側上設置第 1 送入口 15 與第 2 送入口 16，於底部 12a、12b 之另一側上設置第 1 排出口 17 與第 2 排出口 18 之構成，但亦可為於底部 12a、12b 之一側上設置第 1 送入口 15 與第 2 排出口 18，於底部 12a、12b 之另一側設置第 1 排出口 17 與第 2 送入口 16 之構成。亦即，即使原料氣體 FG 及 EG 之流動方向與吹拂氣體 SG 及排出氣體 SG' 之流動方向相反亦無妨。

[0111] 本實施形態之 CO<sub>2</sub> 分離方法中，藉由將由含 CO<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub> 之 100℃ 以上之混合氣體所成之原料氣體 FG 送入到供給側空間 13，而供給至本促進輸送膜 11 之供給側面，使本促進輸送膜 11 之分離功能膜 1 所含之 CO<sub>2</sub> 載體與原料氣體 FG 中之 CO<sub>2</sub> 反應，以高的對氫選擇比使 CO<sub>2</sub> 選擇性透過，自供給側空間 13 排出 CO<sub>2</sub> 分離後之 H<sub>2</sub> 濃度增加之原料氣體 EG。

[0112]  $\text{CO}_2$  與  $\text{CO}_2$  載體之反應係如上述（化 2）之反應式所示，必須供給水分（ $\text{H}_2\text{O}$ ），可知分離功能膜 1 內所含之水分愈多，化學平衡愈朝產物側（右側）移動，而促進了  $\text{CO}_2$  之透過。原料氣體 FG 之溫度為  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫時，與該原料氣體 FG 接觸之分離功能膜 1 亦暴露在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下，故分離功能膜 1 內所含之水分被蒸發，與  $\text{CO}_2$  同樣透過到透過側空間 14，故有必要將水蒸氣（ $\text{H}_2\text{O}$ ）供給於供給側空間 13。該水蒸氣可含於原料氣體 FG 中，且亦可與原料氣體 FG 另外供給至供給側空間 13。後者之情況，亦可使透過至透過側空間 14 之水蒸氣（ $\text{H}_2\text{O}$ ）自排出氣體 SG' 分離，而於供給側空間 13 內循環。

[0113] 圖 9 所示之  $\text{CO}_2$  分離裝置係說明在圓筒型之本促進輸送膜 11 之外側形成供給側空間 13，於內側形成透過側空間 14 之構成例，但亦可於內側形成供給側空間 13，於外側形成透過側空間 14。再者，亦可使本促進輸送膜 11 設成將分離功能膜 1 擔持於圓筒形狀之親水性陶瓷製多孔膜 2 之內周面上之構造。再者， $\text{CO}_2$  分離裝置中使用之本促進輸送膜 11 並不限於圓筒型者，可為圓形以外之剖面形狀的筒型，進而亦可使用如圖 1 所示之平板型構造之本促進輸送膜。

[0114] 接著，作為本實施形態中說明之  $\text{CO}_2$  分離裝置之一應用例，針對具備本促進輸送膜之  $\text{CO}$  變成器（ $\text{CO}_2$  透過型薄膜反應器）簡單加以說明。

[0115] 例如，使用圖 9 所示之  $\text{CO}_2$  分離裝置 10 構成  $\text{CO}_2$  透過型薄膜反應器之情況，可將  $\text{CO}$  變成觸媒填充於供給側空間 13 中，利用供給側空間 13 作為  $\text{CO}$  變成器。

[0116]  $\text{CO}_2$  透過型薄膜反應器係例如將以水蒸氣改質器所生成之  $\text{H}_2$  作為主成分之原料氣體 FG 接受至  $\text{CO}$  變成觸媒所填充之供給側空間 13 中，以上述（化 5）所示之  $\text{CO}$  變成反應去除原料氣體 FG 中所含之一氧化碳（ $\text{CO}$ ）之裝置。而且，藉由本促進輸送膜 11 使該  $\text{CO}$  變成反應所生成之  $\text{CO}_2$  選擇性透過至透過側空間 14 中而去除，藉此可使  $\text{CO}$  變成反應之化學平衡朝向氫生成側移動，而可在相同反應溫度下以高的轉化率，以超過因平衡限制之界限去除  $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$ 。接著，自供給側空間 13 取出去除  $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$  後之以  $\text{H}_2$  作為主成分之原料氣體 EG。

[0117] 供給於  $\text{CO}$  變成反應中之  $\text{CO}$  變成觸媒之性能會有隨溫度而降低之傾向，故認為使用溫度最低為  $100^\circ\text{C}$ ，且供給至本促進輸送膜 11 之供給側面之原料氣體 FG 之供給溫度設為  $100^\circ\text{C}$  以上。據此，原料氣體 FG 調整成適於  $\text{CO}$  變成觸媒之觸媒活性的溫度後，送入到  $\text{CO}$  變成觸媒所填充之供給側空間 13，經過供給側空間 13 內之  $\text{CO}$  變成反應（發熱反應），供給於本促進輸送膜 11 中。

[0118] 另一方面，吹拂氣體 SG 係為了降低透過本促進輸送膜 11 之含  $\text{CO}_2$  之透過氣體 PG 之分壓，維持本促進輸送膜 11 之透過推進力，而將透過氣體 PG 排出於外部而使用。但，原料氣體 FG 之分壓相當高時，由於不需

流入吹拂氣體 SG 即可獲得成爲透過推進力之分壓差，故無必要流入吹拂氣體 SG。且，吹拂氣體 SG 所用之氣體種類與上述第 1 實施形態之膜性能評價實驗同樣，亦可使用水蒸氣（ $\text{H}_2\text{O}$ ），再者，亦可使用惰性氣體之 Ar 等，吹拂氣體 SG 並不限於特定之氣體種類。

[0119]

〔其他實施形態〕

以下針對其他實施形態加以說明。

[0120] 〈1〉上述各實施形態係假定使用銻或鉍等鹼金屬之碳酸鹽、碳酸氫鹽或氫氧化物作爲  $\text{CO}_2$  載體，但只要本發明具有於構成分離功能膜之親水性聚合物之凝膠膜中含  $\text{CO}_2$  載體與在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下具有觸媒活性之  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之特徵，且藉由  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒而促進  $\text{CO}_2$  與  $\text{CO}_2$  載體之反應，而可展現與上述第 1 實施形態中例示之膜性能（ $\text{CO}_2$  之對氫選擇透過性能）相同程度或高於其上膜性能之  $\text{CO}_2$  載體，則不限於特定之  $\text{CO}_2$  載體。

[0121] 〈2〉上述各實施形態中，係假定  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒係以含亞碲酸化合物、亞硒酸化合物、亞砷酸化合物、原矽酸化合物及鉬酸化合物內之至少任一種而構成之情況，但只要在  $100^\circ\text{C}$  以上之高溫下，較好在  $130^\circ\text{C}$  以上，更好  $160^\circ\text{C}$  以上之高溫下，對於上述（化 1）之  $\text{CO}_2$  水合反應具有觸媒活性之觸媒，與所使用之  $\text{CO}_2$  載體之組合中，可展現與上述第 1 實施形態中例示之膜性能（ $\text{CO}_2$  之對氫選擇透過性能）相同程度或高於其上之膜性能之

CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒，則不限於特定之 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒。又，使用於本促進輸送膜之分離功能膜時，與上述化合物同樣，較好係熔點為 200℃ 以上且為水溶性者。又，CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒呈現觸媒活性之溫度範圍之上限值並無特別限制，但若為比使用本促進輸送膜之裝置中之本促進輸送膜之使用溫度、供給於本促進輸送膜之供給側面之原料氣體之供給溫度等之溫度範圍之上限溫度高即無問題。又，針對構成本促進輸送膜之親水性多孔膜等，不用說當然亦要求在同樣溫度範圍內之耐性。且，本促進輸送膜在未達 100℃ 之溫度下使用時，CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒並不一定需要在 100℃ 以上之高溫度下具有觸媒活性。

[0122] 〈3〉上述第 1 實施形態中，本促進輸送膜係將由含親水性聚合物（PVA/PAA 鹽共聚物、聚乙烯醇（PVA）等）與 CO<sub>2</sub> 載體及 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之水溶液所成之澆鑄溶液澆鑄於親水性 PTFE 多孔膜上後凝膠化而製作，但以該製作方法以外之製作方法製作亦可。例如，形成不含 CO<sub>2</sub> 載體及 CO<sub>2</sub> 水合反應觸媒之親水性聚合物之凝膠膜後，含浸含有 CO<sub>2</sub> 載體及 CO<sub>2</sub> 水合反應之觸媒之水溶液中而製作亦可。

[0123] 〈4〉上述第 1 實施形態中，本促進輸送膜係由擔持於疏水性 PTFE 多孔膜/親水性 PTFE 多孔膜上之分離功能膜/疏水性 PTFE 多孔膜所成之 3 層構造，但本促進輸送膜之支撐構造不一定限於該 3 層構造。例如，由擔持於疏水性 PTFE 多孔膜/親水性 PTFE 多孔膜之分離功能膜

所成之 2 層構造亦可。此外，上述第 1 實施形態中，說明分離功能膜擔持於親水性 PTFE 多孔膜上之情況，但將分離功能膜擔持於疏水性 PTFE 多孔膜上之構成亦可。

[0124] 〈5〉上述第 2 實施形態中，作為使用本促進輸送膜之 CO<sub>2</sub> 分離裝置之一應用例，係針對 CO<sub>2</sub> 透過型薄膜反應器加以說明，但使用本促進輸送膜之 CO<sub>2</sub> 分離裝置亦可利用於薄膜反應器以外之氫製造製程中之脫碳酸步驟，進而，亦可應用於氫製造製程以外，並不限於上述實施形態中例示之應用例。且，供給於本促進輸送膜之供給側氣體（原料氣體）並不限於上述各實施形態中例示之混合氣體。

[0125] 〈6〉上述各實施形態中例示之本促進輸送膜之組成中之各成分的混合比率、膜之各部之尺寸等係為了使本發明容易理解之例示，本發明並非限於該等數值之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜。

〔產業上之可利用性〕

[0126] 本發明之 CO<sub>2</sub> 促進輸送膜可利用於氫製造製程之脫碳酸步驟、CO<sub>2</sub> 透過型薄膜反應器等中，自含 CO<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub> 之混合氣體以高的對氫選擇比分離 CO<sub>2</sub>，特別是可用於 100℃ 以上之高溫下之 CO<sub>2</sub> 分離。

【符號說明】

[0127]

1：分離功能膜

2：親水性多孔膜

3、4：疏水性多孔膜

10：CO<sub>2</sub>分離裝置

11：CO<sub>2</sub>促進輸送膜

12：容器

12a、12b：容器之底部（上底部、下底部）

13：供給側空間

14：透過側空間

15：第1送入口

16：第2送入口

17：第1排出口

18：第2排出口

FG：原料氣體

EG：CO<sub>2</sub>分離後之原料氣體

PG：透過氣體

SG、SG'：吹拂氣體

## 申請專利範圍

1. 一種  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其特徵係於親水性聚合物之凝膠膜中具備含  $\text{CO}_2$  載體與  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒而構成之分離功能膜。

2. 如請求項 1 之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒在  $100^\circ\text{C}$  以上之溫度下具有觸媒活性。

3. 如請求項 1 或 2 之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之熔點為  $200^\circ\text{C}$  以上。

4. 如請求項 1~3 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒為水溶性。

5. 如請求項 1~4 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒係以含有含氧酸化合物而構成。

6. 如請求項 5 之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒係由 6 族元素、14 族元素、15 族元素及 16 族元素中選出之至少 1 種元素之含氧酸化合物。

7. 如請求項 1~6 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒係以含有亞碲酸化合物、亞硒酸化合物、亞砷酸化合物及原矽酸化合物內之至少任一種而構成。

8. 如請求項 1~7 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒係以含有鉬酸化合物而構成。

9. 如請求項 1~8 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述凝膠膜為水凝膠。

10. 如請求項 1~9 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中

前述凝膠膜爲聚乙烯醇-聚丙烯酸鹽共聚物凝膠膜。

11. 如請求項 1~10 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述  $\text{CO}_2$  載體係以含有鹼金屬之碳酸鹽、鹼金屬之碳酸氫鹽及鹼金屬之氫氧化物內之至少任一種而構成。

12. 如請求項 11 之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述鹼金屬爲銣或鉀。

13. 如請求項 1~12 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，其中前述分離功能膜係擔持於親水性之多孔膜上。

14. 一種  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之製造方法，其係如請求項 1~13 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之製造方法，其特徵爲具有下列步驟：

製作由含有前述親水性聚合物、前述  $\text{CO}_2$  載體及水溶性之前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒之水溶液所成之澆鑄溶液之步驟、及

將前述澆鑄溶液澆鑄於親水性之多孔膜上後進行凝膠化，製作前述分離功能膜之步驟。

15. 一種  $\text{CO}_2$  分離方法，其特徵係使用如請求項 1~13 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸媒在  $100^\circ\text{C}$  以上之溫度下具有觸媒活性之前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，將含  $\text{CO}_2$  與  $\text{H}_2$  之  $100^\circ\text{C}$  以上之混合氣體供給於前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，自前述混合氣體分離透過前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之前述  $\text{CO}_2$ 。

16. 一種  $\text{CO}_2$  分離裝置，其特徵爲具備如請求項 1~13 中任一項之  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之前述  $\text{CO}_2$  水合反應觸

媒在  $100^{\circ}\text{C}$  以上之溫度下具有觸媒活性之前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，而將含  $\text{CO}_2$  與  $\text{H}_2$  之  $100^{\circ}\text{C}$  以上之混合氣體供給於前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜，自前述混合氣體分離透過前述  $\text{CO}_2$  促進輸送膜之前述  $\text{CO}_2$ 。

圖 式

圖 1

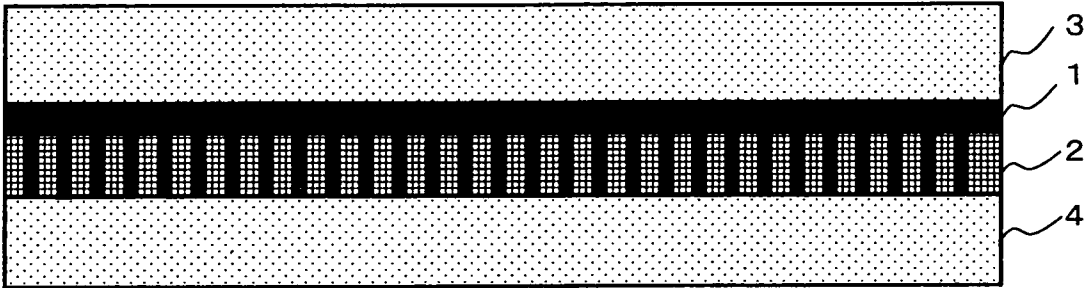


圖 2

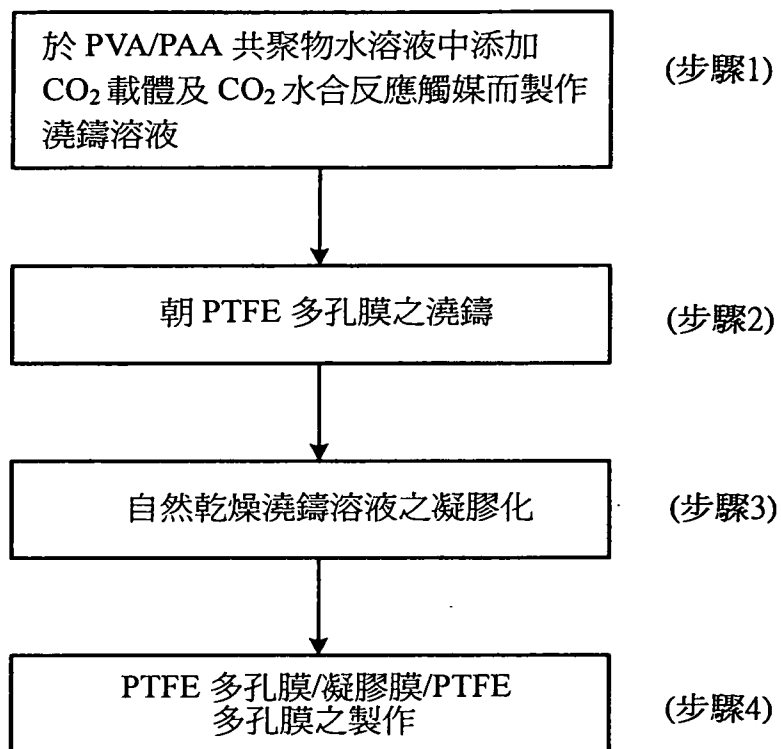


圖 3

| 樣品    | 分離功能膜之構成條件             |                    |                              |               | 膜性能                                                  |                                                     |                                     |
|-------|------------------------|--------------------|------------------------------|---------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|
|       | CO <sub>2</sub> 水合反應觸媒 | CO <sub>2</sub> 載體 | CO <sub>2</sub> 載體:觸媒<br>莫耳比 | 聚合物           | CO <sub>2</sub> 滲透性<br>(mol/(m <sup>2</sup> ·s·kPa)) | H <sub>2</sub> 滲透性<br>(mol/(m <sup>2</sup> ·s·kPa)) | CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 選擇性 |
| 實施例 1 | 亞碲酸鉀                   | 碳酸鈣                | 1 : 0.025                    | PVA/PAA 鹽共聚合物 | 4.33 × 10 <sup>-5</sup>                              | 3.64 × 10 <sup>-7</sup>                             | 119                                 |
| 實施例 2 | 亞碲酸鋰                   | 碳酸鈣                | 1 : 0.025                    | PVA/PAA 鹽共聚合物 | 4.98 × 10 <sup>-5</sup>                              | 4.61 × 10 <sup>-7</sup>                             | 108                                 |
| 實施例 3 | 亞碲酸鉀                   | 碳酸鈣                | 1 : 0.025                    | PVA/PAA 鹽共聚合物 | 3.52 × 10 <sup>-5</sup>                              | 2.61 × 10 <sup>-7</sup>                             | 135                                 |
| 實施例 4 | 亞碲酸鈉                   | 碳酸鈣                | 1 : 0.025                    | PVA/PAA 鹽共聚合物 | 4.09 × 10 <sup>-5</sup>                              | 3.94 × 10 <sup>-7</sup>                             | 104                                 |
| 實施例 5 | 原矽酸鈉                   | 碳酸鈣                | 1 : 0.025                    | PVA/PAA 鹽共聚合物 | 3.24 × 10 <sup>-5</sup>                              | 2.95 × 10 <sup>-7</sup>                             | 110                                 |
| 實施例 6 | 亞碲酸鉀                   | 碳酸鉀                | 1 : 0.05                     | PVA/PAA 鹽共聚合物 | 4.78 × 10 <sup>-5</sup>                              | 2.52 × 10 <sup>-7</sup>                             | 190                                 |
| 實施例 7 | 亞碲酸鉀                   | 碳酸鈣                | 1 : 0.2                      | PVA/PAA 鹽共聚合物 | 5.49 × 10 <sup>-5</sup>                              | 4.15 × 10 <sup>-7</sup>                             | 132                                 |
| 比較例 1 | 無                      | 碳酸鈣                | —                            | PVA/PAA 鹽共聚合物 | 2.83 × 10 <sup>-5</sup>                              | 3.58 × 10 <sup>-7</sup>                             | 79.2                                |
| 比較例 2 | 無                      | 碳酸鉀                | —                            | PVA/PAA 鹽共聚合物 | 2.84 × 10 <sup>-5</sup>                              | 3.05 × 10 <sup>-7</sup>                             | 93.1                                |

圖 4

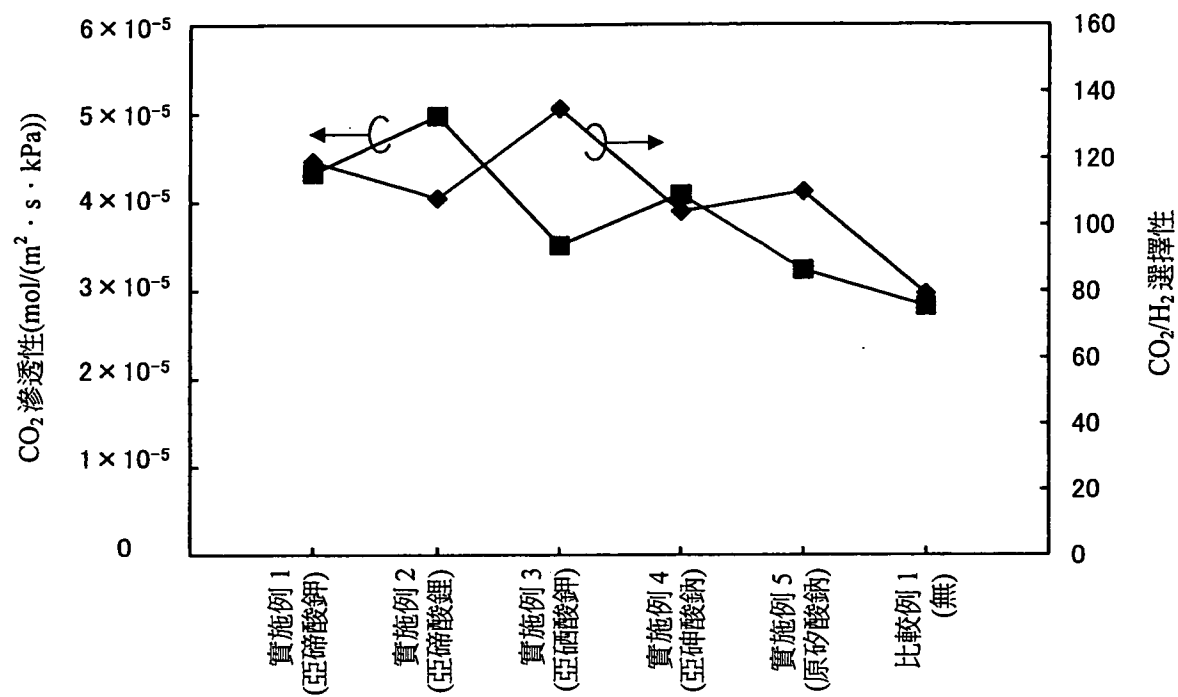


圖 5

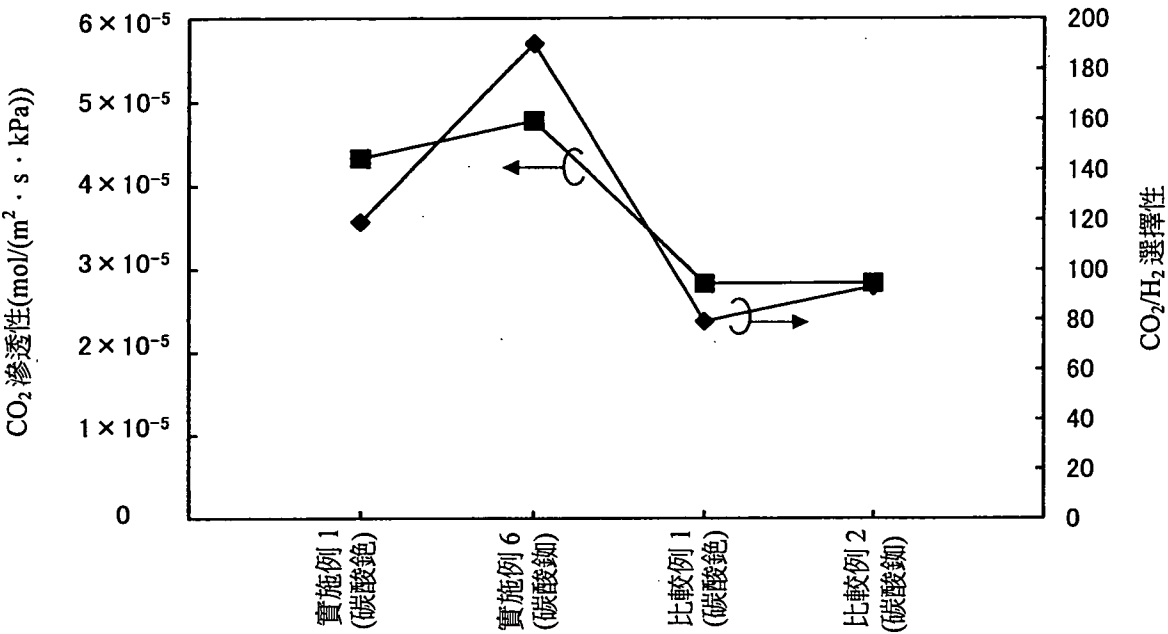


圖 6

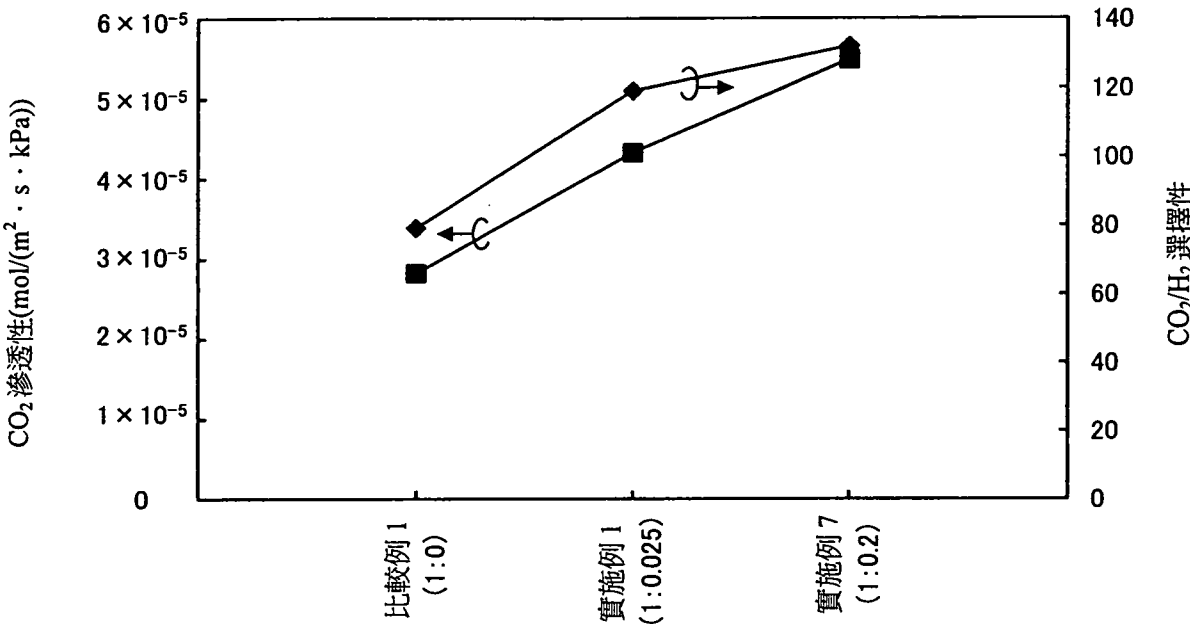


圖 7

| 樣品     | 分離功能膜之構成條件             |                    |                              |              | 製造條件 | 膜性能                                                  |                                                     |                                     |
|--------|------------------------|--------------------|------------------------------|--------------|------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|
|        | CO <sub>2</sub> 水合反應觸媒 | CO <sub>2</sub> 載體 | CO <sub>2</sub> 載體·觸媒<br>莫耳比 | 聚合物          |      | CO <sub>2</sub> 滲透性<br>(mol/(m <sup>2</sup> ·s·kPa)) | H <sub>2</sub> 滲透性<br>(mol/(m <sup>2</sup> ·s·kPa)) | CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 選擇性 |
| 實施例 2  | 亞碲酸鋰                   | 碳酸鈉                | 1 : 0.025                    | PVA/PAA 鹽共聚物 | 1 次  | 4.98 × 10 <sup>-5</sup>                              | 4.61 × 10 <sup>-7</sup>                             | 108                                 |
| 實施例 8  | 亞碲酸鋰                   | 碳酸鈉                | 1 : 0.025                    | PVA/PAA 鹽共聚物 | 2 次  | 4.72 × 10 <sup>-5</sup>                              | 2.04 × 10 <sup>-7</sup>                             | 231                                 |
| 實施例 9  | 鉬酸鉀                    | 碳酸鈉                | 1 : 0.1                      | PVA/PAA 鹽共聚物 | 2 次  | 3.28 × 10 <sup>-5</sup>                              | 2.56 × 10 <sup>-7</sup>                             | 128                                 |
| 實施例 10 | 亞碲酸鉀                   | 碳酸鈉                | 1 : 0.2                      | PVA          | 2 次  | 3.63 × 10 <sup>-5</sup>                              | 2.62 × 10 <sup>-7</sup>                             | 138                                 |
| 比較例 1  | 無                      | 碳酸鈉                | —                            | PVA/PAA 鹽共聚物 | 1 次  | 2.83 × 10 <sup>-5</sup>                              | 3.58 × 10 <sup>-7</sup>                             | 79.2                                |
| 比較例 4  | 無                      | 碳酸鈉                | —                            | PVA/PAA 鹽共聚物 | 2 次  | 2.77 × 10 <sup>-5</sup>                              | 2.31 × 10 <sup>-7</sup>                             | 120                                 |
| 比較例 5  | 無                      | 碳酸鈉                | —                            | PVA          | 2 次  | 2.84 × 10 <sup>-5</sup>                              | 3.05 × 10 <sup>-7</sup>                             | 93.1                                |

圖 8

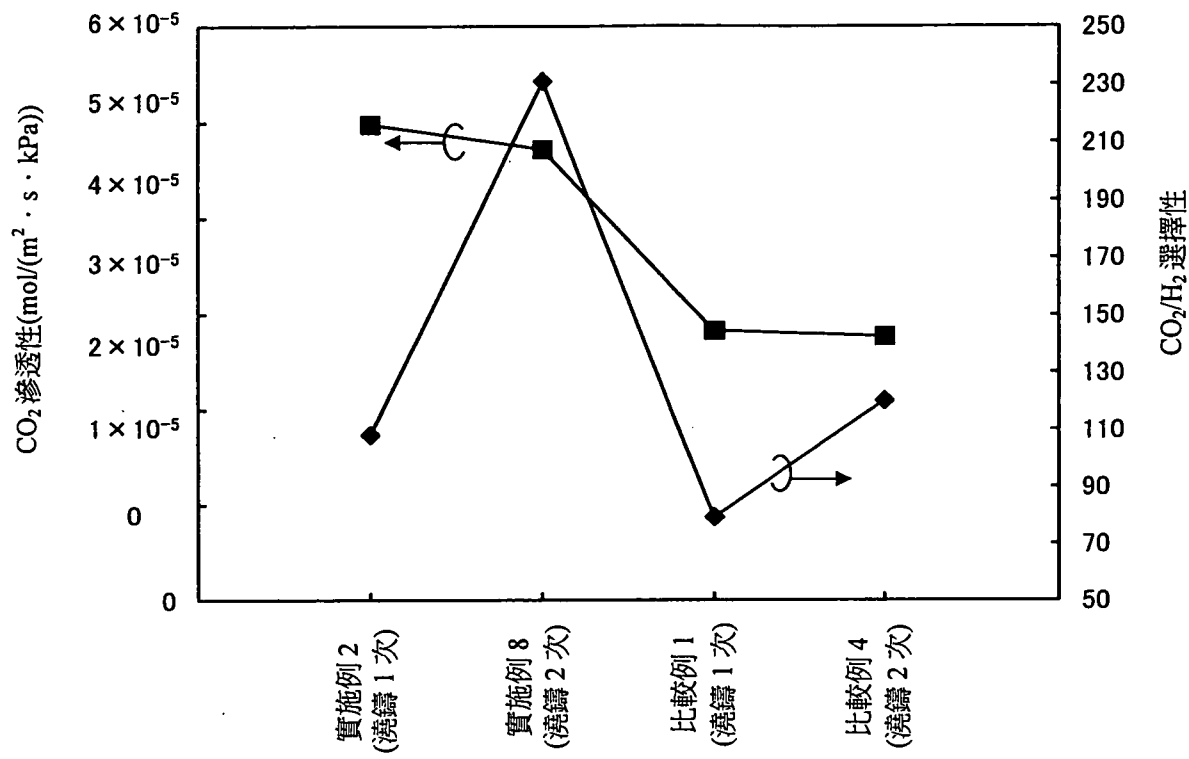
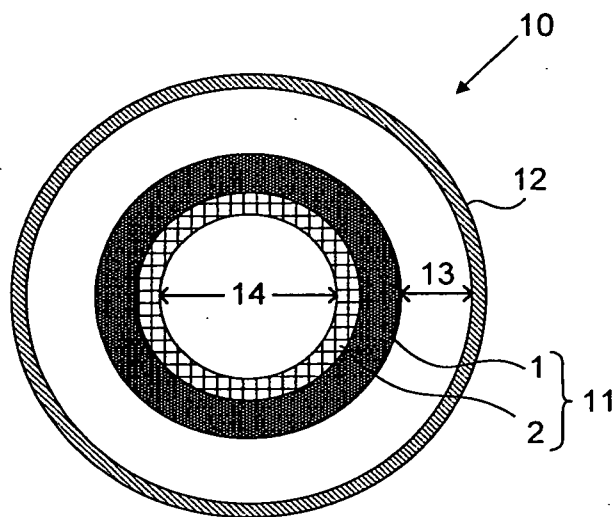
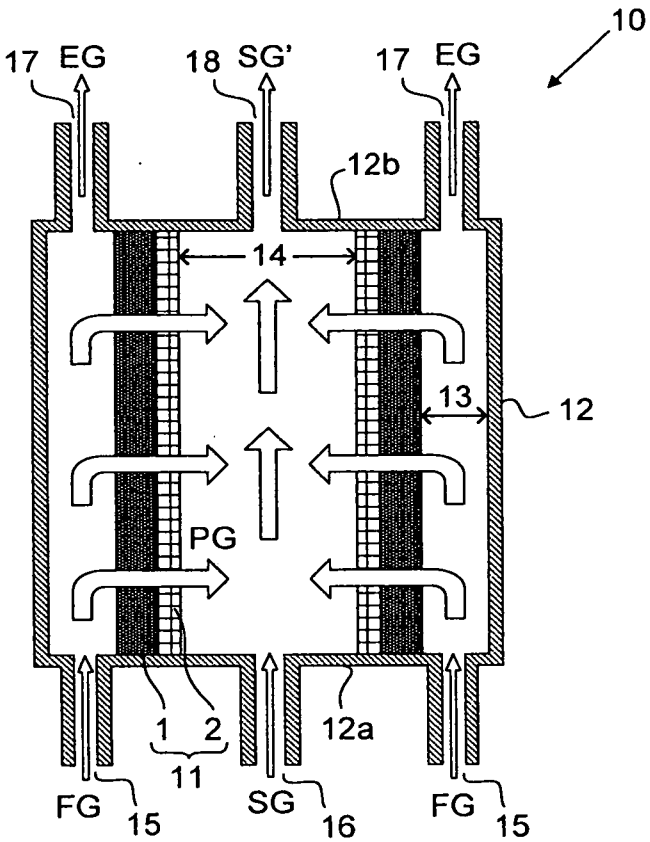


圖 9



(a)



(b)