

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6097151号
(P6097151)

(45) 発行日 平成29年3月15日(2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日(2017.2.24)

(51) Int.Cl.

F 1

B O 1 D 69/12 (2006.01)

B O 1 D 69/12

B O 1 D 71/38 (2006.01)

B O 1 D 71/38

B O 1 D 71/40 (2006.01)

B O 1 D 71/40

B O 1 D 69/06 (2006.01)

B O 1 D 69/06

C O 1 B 32/50 (2017.01)

C O 1 B 31/20

B

請求項の数 14 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-110701 (P2013-110701)
 (22) 出願日 平成25年5月27日(2013.5.27)
 (65) 公開番号 特開2014-226650 (P2014-226650A)
 (43) 公開日 平成26年12月8日(2014.12.8)
 審査請求日 平成28年3月3日(2016.3.3)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100111811
 弁理士 山田 茂樹
 (72) 発明者 杉山 隼人
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 小山 敦暢
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 太田 雄大
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス分離膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも二酸化炭素を選択透過するガス分離膜の製造方法であり、
 二酸化炭素と可逆的に反応する物質、親水性ポリマー及び媒質を含む塗工液を剥離用支持体の一側面に塗布する第1工程と、
 第1工程で得られた積層体の塗布層側に多孔膜を積層する第2工程と、
 第2工程で得られた積層体の塗布層を、塗布層に含まれる媒質を除去して該塗布層をポリマー層とする第3工程と、
 第3工程で得られた積層体から前記剥離用支持体を剥離する第4工程とを有し、
 J I S K - 6 8 5 4 - 2 にて規定された剥離速度 3 0 0 mm / m i n での剥離接着強
 さ試験方法で測定される次の剥離強度が下式の関係にあることを特徴とするガス分離膜の
 製造方法。

X : 第3工程で得られた積層体におけるポリマー層と多孔膜との180度剥離強度 [N / 2 5 mm]

Y : ポリマー層と剥離用支持体との180度剥離強度 [N / 2 5 mm]

X > Y、かつ、0.1 ≤ Y ≤ 50

【請求項2】

第3工程で得られる積層体を一旦ロール状に巻き取り、巻き取られた積層体を巻き出して第4工程に供することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

10

20

二酸化炭素と可逆的に反応する物質、親水性ポリマー及び媒質を含む塗工液を剥離用支持体の一側面に塗布する第1工程と、

第1工程で得られた積層体の塗布層側に多孔膜を積層する第2工程と、

第2工程で得られた積層体の塗布層を、塗布層に含まれる媒質を除去してポリマー層にする第3工程とを有し、

J I S K - 6 8 5 4 - 2 にて規定された剥離速度 300 mm/min での剥離接着強さ試験方法で測定される次の剥離強度が下式の関係にあることを特徴とするガス分離膜製造用積層体の製造方法。

X : 第3工程で得られた積層体におけるポリマー層と多孔膜との 180° 剥離強度 [N/25mm]

10

Y : ポリマー層と剥離用支持体との 180° 剥離強度 [N/25mm]

$X > Y$ 、かつ、 $0.1 \leq Y \leq 50$

【請求項4】

第2工程で得られた積層体における塗布層に含まれる媒質の含有率が、40重量%～99重量%の範囲内であることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の製造方法。

【請求項5】

前記親水性ポリマーが、ポリビニルアルコールポリアクリル酸共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】

前記剥離用支持体が、非多孔質フィルムであることを特徴とする請求項1～5のいずれか記載の製造方法。

20

【請求項7】

前記非多孔質フィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルムであることを特徴とする請求項1～6のいずれか記載の製造方法。

【請求項8】

前記媒質が、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールからなる群から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項1～7のいずれか記載の製造方法。

【請求項9】

第3工程で得られた積層体におけるポリマー層に含まれる媒質の含有率が、1重量%～34重量%の範囲であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

30

【請求項10】

前記媒質の除去は、温度 80°C ～ 200°C の範囲での媒質の蒸発によって行う請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】

第1工程、第2工程及び第3工程を連続的に実施することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】

第1工程が連続搬送により行われることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の製造方法。

40

【請求項13】

第2工程が連続搬送により行われることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の製造方法。

【請求項14】

第3工程が連続搬送により行われることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガス分離膜の製造方法に関し、より詳細には、多孔膜およびポリマー層を有す

50

るガス分離膜の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

例えば、水素製造や尿素製造等の大規模プラントで合成される合成ガスや、天然ガス、排ガスから二酸化炭素を分離する場合などに、省エネルギー化を実現するプロセスであるガス膜分離プロセスが用いられる。該ガス膜分離プロセスにかかるガス分離膜の基材には、機械的強度を高めるため多孔膜が用いられている。

【0003】

特許文献1記載の二酸化炭素分離膜は、多孔膜上に塗工液を塗布し、得られた塗布層を乾燥させることにより該塗布層に含まれる媒質を除去し、二酸化炭素の分離活性を有するポリマー層を多孔膜上に積層する方法により製造される。

10

【0004】

前記ガス分離膜の生産性向上のためには、例えば塗工液を塗布した後、ロールサポート方式の乾燥炉等により連続的に乾燥させ、分離膜を大量生産することが望まれる。しかし、張力により塑性変形しやすい多孔膜は塗工液塗布後の高温乾燥時に伸びてしまうため、低温で長時間乾燥させる必要があり、ガス分離膜の生産性を向上させることが容易ではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献1】特開2009-195900号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで本発明の目的は、多孔膜とポリマー層とを有するガス分離膜の製造方法において、乾燥時の多孔膜の伸びを抑制し、ガス分離膜の生産性を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記目的を達成する本発明に係るガス分離膜の製造方法は、少なくとも二酸化炭素を選択透過するガス分離膜の製造方法であり、二酸化炭素と可逆的に反応する物質、親水性ポリマー及び媒質を含む塗工液を剥離用支持体の一側面に塗布する第1工程と、第1工程で得られた積層体の塗布層側に多孔膜を積層する第2工程と、第2工程で得られた積層体の塗布層に含まれる媒質を除去して該塗布層をポリマー層とする第3工程と、第3工程で得られた積層体から前記剥離用支持体を剥離する第4工程とを有し、JIS K-6854-2にて規定された剥離速度300mm/minにおける剥離接着強さ試験方法にて測定される次の剥離強度(X、Y)が下式の関係にあることを特徴とする。

30

X：第3工程で得られた積層体におけるポリマー層と多孔膜との180度剥離強度 [N/25mm]

Y：ポリマー層と剥離用支持体との180度剥離強度 [N/25mm]

$X > Y$ 、かつ、 $0.1 \leq Y \leq 50$

40

【0008】

また本発明によれば、二酸化炭素と可逆的に反応する物質、親水性ポリマー及び媒質を含む塗工液を剥離用支持体の一側面に塗布する第1工程と、第1工程で得られた積層体の塗布層側に多孔膜を積層する第2工程と、第2工程で得られた積層体の塗布層を、塗布層に含まれる媒質を除去してポリマー層にする第3工程とを有し、JIS K-6854-2にて規定された剥離速度300mm/minでの剥離接着強さ試験方法で測定される次の剥離強度が下式の関係にあることを特徴とするガス分離膜製造用積層体の製造方法も提供される。

X：第3工程で得られた積層体におけるポリマー層と多孔膜との180度剥離強度 [N/25mm]

50

Y：ポリマー層と剥離用支持体との180度剥離強度 [N/25mm]

X>Y、かつ、 $0.1 \leq Y \leq 50$

【0009】

ここで、第2工程で得られた積層体における塗布層に含まれる媒質の含有率は、40重量%～99重量%の範囲であるのが好ましい。

【0010】

前記親水性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体が好ましい。

【0011】

前記剥離用支持体は、非多孔質フィルムであるのが好ましい。非多孔質フィルムとして

10

は、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0012】

前記媒質は、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールからなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0013】

第3工程で得られた積層体におけるポリマー層に含まれる媒質の含有率が、1重量%～34重量%の範囲であることが好ましい。

【0014】

また、前記媒質の除去は、温度80℃～200℃の範囲での媒質の蒸発によって行うのが好ましい。

20

【0015】

第1工程、第2工程及び第3工程は連続的に実施するのが好ましい。

【0016】

また、第3工程で得られる積層体を一旦ロール状に巻き取り、該ロール状の積層体を巻き出して第4工程に供するようにしてもよい。

【0017】

第1工程は連続搬送により行われるのが好ましく、第2工程も連続搬送により行われるのが好ましく、第3工程も連続搬送により行われるのが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

30

本発明の製造方法では、二酸化炭素と可逆的に反応する物質と親水性ポリマー及び媒質を含む塗工液を剥離用支持体の一方面側に塗布した後、塗布層側に多孔膜を積層し、塗布層に含まれる媒質を除去し、該塗布層をポリマー層とした後、得られた積層体から前記剥離用支持体を剥離するので、乾燥時の多孔膜の伸びを抑制し、ガス分離膜の生産性を向上させることができる。また、ポリマー層の機械的強度が低い場合であっても、剥離時にポリマー層の破損が防止されるという効果が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】第1工程と第2工程と第3工程とを連続的に実施し、各工程がいずれも連続搬送で行い、第3工程で得られる積層体を一旦ロール状に巻き取る本発明に係る製造方法を実施する製造装置の一例を示す概略図である。

40

【図2】第3工程で巻き取られた積層体を巻き出して第4工程を連続搬送で行う本発明に係る製造方法を実施する製造装置の一例を示す概略図である。

【図3】実施例における二酸化炭素分離性能の測定に用いた二酸化炭素分離装置を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明に係る製造方法について詳述するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技

50

術的範囲に含まれる。

【0021】

本発明に係るガス分離膜の製造方法について各工程ごとに説明する。まず、第1工程として、二酸化炭素と可逆的に反応する物質、親水性ポリマー及び媒質を含む塗工液を剥離用支持体の一方面側に塗布し第1積層体を作製する。

【0022】

二酸化炭素と可逆的に反応する物質としては、例えば、炭酸セシウム、重炭酸セシウム、水酸化セシウム、炭酸ルビジウム、重炭酸ルビジウム、水酸化ルビジウム、アルカリ金属イオンなどが挙げられる。

【0023】

親水性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸（PAA）、ポリスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、PVA-PAA共重合体、メタクリル酸-ビニルベンゼン共重合体、スルホン酸-PAA共重合体等が挙げられる。これらの中でもPVA-PAA共重合体が好適に使用される。

【0024】

媒質としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒、および水などが挙げられ、これらを単独、または相溶する範囲で複数混合して媒質として用いることができる。これらの中でも、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコールおよび水からなる群から選択される少なくとも1つが含まれる媒質が好ましい。

【0025】

本発明で使用する剥離用支持体としては、特に限定はなく、耐熱性を有する従来公知のものが使用でき、例えば、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（PEN）等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、アラミド、ポリフェニレンサルファイド、ガラス、フッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セルロース系樹脂、シリコーン樹脂等からなる群から選択される少なくとも1つが含まれるフィルムが挙げられる。これらの中でも、表面処理性や剥離性や耐熱性などの観点からPETフィルムが好ましい。該剥離用支持体は必要に応じ離型処理、鏡面処理、エンボス処理、或いは艶消し処理等が施されていてもよい。

【0026】

剥離用支持体へのコロナ処理や離型剤のコーティング（以下、「離型処理」と記載することがある。）等の表面処理により、ポリマー層と剥離用支持体との180度剥離強度（Y）を調整することができる。コロナ処理の強度を上げれば、剥離強度Yが低下する傾向にある。

【0027】

二酸化炭素と可逆的に反応する物質と親水性ポリマーとの総重量に対する、二酸化炭素と可逆的に反応する物質の重量割合としては、20重量%～90重量%の範囲が好ましい。

【0028】

塗工液を剥離用支持体に塗布する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、インクジェット印刷などが挙げられる。塗工液の塗布膜厚は10μm～1000μmであることが好ましく、50μm～1000μmであることがより好ましく、更に好ましくは100μm～500μmである。

塗布膜厚の調整は、塗布膜の形成速度（例えば、剥離用支持体の搬送速度）や塗工液の濃度、塗工液の吐出量などで制御できる。

【0029】

また、塗工液は複数回塗布することが好ましい。目的塗布回数をNとした場合、剥離用支持体に塗工液をN-1回塗布乾燥して得られる積層膜を剥離用支持体として用いることで、第1工程と第2工程と第3工程とを行うことでポリマー層をN回積層することができる。例えば、1層の塗布層にピンホールがあった場合、複数回塗布することでピンホール同士が重なる確率は極めて低くなるため、ポリマー層のピンホールの発生を防止できる。

【0030】

次に、第2工程として、第1積層体の塗布液側に多孔膜を積層し第2積層体を作製する。本発明の製造方法では、塗布層から媒質を除去する前に多孔膜を積層し、塗布層から媒質を除去した後、剥離用支持体を剥離するため、剥離時にポリマー層の破損が防止される。

10

【0031】

本発明で使用する多孔膜としては、高分子多孔膜が好ましく、その材質としては、従来公知の高分子、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等、ポリスチレン、酢酸セルロース、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアラミド等の各種樹脂を挙げられ、好ましくはPTFE、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル、酢酸セルロース、ポリイミドなどが好ましく使用される。これらの中でも、PTFEは、微小孔径を得やすいこと、気孔率を高くできるために分離のエネルギー効率が良いこと等の理由からより好ましい。

20

【0032】

多孔膜の厚さに特に限定はないが、機械的強度の観点からは、通常、10 μ m～3000 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは10 μ m～500 μ mの範囲であり、更に好ましくは15 μ m～150 μ mの範囲である。

【0033】

多孔膜の細孔の平均孔径に特に限定はないが、10 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.1 μ m以下である。また多孔膜の空孔率は5%～99%の範囲が好ましく、より好ましくは30%～90%の範囲である。

30

【0034】

多孔膜へのコロナ処理等の表面処理や多孔膜の孔径を選択することにより、第3工程で得られた積層体におけるポリマー層と多孔膜との180度剥離強度（X）を調整することができる。コロナ処理の強度を上げれば、剥離強度Xが低下する傾向にある。また、孔径が小さい多孔膜を選択すれば、剥離強度Xが向上する傾向にある。

【0035】

次いで、第3工程として、塗工液の塗布層から媒質を除去し、第3積層体を作製する。媒質の除去方法に特に限定はなく、従来公知の方法を用いることができるが、加熱された空気等を通風させることにより塗膜を乾燥させて媒質を蒸発除去する方法が好ましい。例えば、所定温度及び所定湿度に調整された通風乾燥炉に積層体を搬入して、塗布層から媒質を蒸発除去する。本発明において、塗布層から媒質が除去された層をポリマー層という。

40

【0036】

乾燥温度は、塗工液の媒質と多孔膜及び剥離用支持体の種類とにより適宜決定すればよい。通常、媒質の凝固点よりも高く且つ多孔膜及び剥離用支持体の融点よりも低い温度とするのが好ましく、一般に、80℃～200℃の範囲が好適である。

【0037】

媒質除去操作は、塗布層に含まれる媒質が所定濃度以下になるまで行う。具体的には、第3工程で得られた積層体における塗布層に含まれる媒質の含有率が、1重量%～34重

50

量%の範囲に達するまで行うのが好ましい。

【0038】

第3工程で積層体におけるポリマー層と多孔膜との180度剥離強度[N/25mm]をX、ポリマー層と剥離用支持体との180度剥離強度[N/25mm]をYとしたとき、XとYとは下式の関係にある。

$$X > Y、かつ、0.1 \leq Y \leq 50$$

【0039】

次に、第4工程として、第3積層体から剥離用支持体を剥離して、多孔膜とポリマー層とが積層されたガス分離膜を得る。

【0040】

第3積層体から剥離用支持体を剥離する方法に特に限定はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、剥離ローラ対を用いて、剥離ローラ対のニップ部を通過後に、多孔膜とポリマー層とが積層されたガス分離膜と、剥離用支持体とをそれぞれ異なる方向に搬送することによって第3積層体から剥離用支持体を剥離する。

【0041】

第3積層体から剥離用支持体を剥離する際、ガス分離膜に剥離痕や皺などが生じないようにする観点からは、ガス分離膜と剥離用支持体とのそれぞれに張力をかけるのが好ましい。また、剥離ローラ対のニップ部を通過した後の、ガス分離膜の搬送方向と剥離用支持体の搬送方向とのなす角度 θ （図1に図示）は、30°～180°であることが好ましく、90°～180°であることがより好ましく、更に好ましくは120°～180°である。

【0042】

なお、1本の剥離ローラを用いてガス分離膜と剥離用支持体との搬送方向を変え、ガス分離膜から剥離用支持体を剥離させるようにしてももちろん構わない。

【0043】

本発明の製造方法で製造されたガス分離膜は、ガス分離膜から剥離用支持体を剥離させた後、別の支持体と積層して使用してももちろん構わない。

【0044】

本発明の製造方法で製造されたガス分離膜は、様々な分野での利用が期待され、例えば、水素製造や尿素製造等の大規模プラントで合成される合成ガスや、天然ガス、排ガスから二酸化炭素を分離する場合などに好適に用いられる。

【0045】

図1に、本発明に係る製造方法を実施する製造装置の一例を示す概説図を示す。図1に示す製造装置は、ロール状に巻き付けられた多孔膜11及び剥離用支持体12を連続してそれぞれ巻き出す第1供給部1及び第2供給部2と、ラミネート用ローラ対3と、塗布層を構成する塗工液41を塗布する塗布部4と、乾燥装置5と、第3積層体15をロール状に巻き取る巻取部6とを備える。

【0046】

このような構成の製造装置において、剥離用支持体12が第2供給部2から巻き出される。次いで、塗布部4において、剥離用支持体12上に、ポリマー層を構成する塗工液41が塗布され第1積層体13とされる。多孔膜11が第1供給部1から巻き出され、ラミネート用ローラ対3によって、多孔膜11と第1積層体13とは積層され第2積層体14とされる。そして、第2積層体14は乾燥装置5に搬送され乾燥される。これによって塗工液41の塗布層から媒質が蒸発除去されて、多孔膜11と剥離用支持体12の間にポリマー層（不図示）が積層形成されて第3積層体15とされる。その後、第3積層体15は巻取部6にロール状に巻き取られる。

【0047】

多孔膜11及び剥離用支持体12は、ラミネート用ローラ対3の回転及び巻取部6の巻芯の回転によって供給部から巻取部まで連続搬送される。この間、ガイドローラを回転駆動可能なものとし、多孔膜11及び剥離用支持体12の走行を補助するようにしてもよい

10

20

30

40

50

。

【0048】

また、図2に、本発明に係る製造方法を実施する製造装置における第3積層体から剥離用支持体を剥離する工程の一例を示す概説図を示す。図2に示す製造装置は、ロール状に巻き付けられた第3積層体15を連続して巻き出す供給部7と、剥離ローラ対8と、ガス分離膜16と剥離用支持体12とをそれぞれロール状に巻き取る第1巻取部9及び第2巻取部10とを備える。

【0049】

このような構成の製造装置において、第3積層体15が供給部7から巻き出される。そして、剥離ローラ対8によって、第3積層体15から剥離用支持体12が剥離され、ガス分離膜16と剥離用支持体12とは第1巻取部9と第2巻取部10とにそれぞれロール状に巻き取られる。また、図2に示す製造装置では、ニップ部Nを通過した後の、ガス分離膜16の搬送方向と剥離用支持体12の搬送方向とのなす角度 θ は固定されているが、角度 θ を可変としても構わない。

【実施例】

【0050】

実施例1

PVA-PAA共重合体（住友精化社製「SSゲル」）4.3重量部と、炭酸セシウム10.0重量部と水とを混合し塗工液を作製した。そして、PET剥離用支持体（リンテック社製「PET38T157」、厚み $38\mu\text{m}$ 、離型処理済み）に塗布した後、PTFE多孔膜（住友電工社製「WPW-045-80」、孔径 $0.45\mu\text{m}$ ）を積層して第2積層体を得た。温度 120°C で乾燥させて塗布層から媒質を蒸発除去し、第3積層体を得た。その後、第3積層体から剥離用支持体を剥離し、ガス分離膜を得た。

得られたガス分離膜における二酸化炭素分離性能を下記方法によって測定した。測定結果を表1に示す。

【0051】

（二酸化炭素分離性能の測定）

ガス分離膜50として実施例1で得られたガス分離膜を用い、これをステンレス製の二酸化炭素分離膜モジュール51の供給側52と透過側53との間に固定した。該二酸化炭素分離膜モジュール51を一つ含む二酸化炭素分離装置を図3に示す。かかる二酸化炭素分離装置を用いて、以下のようにして二酸化炭素分離を行った。

原料ガス（ CO_2 ：25%、 N_2 ：37%、 H_2O ：39%）を $3.64 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ の流量で二酸化炭素分離膜モジュール51の供給側52に供給し、スweepガス（ H_2O 蒸気）を、 $1.39 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ の流量で二酸化炭素分離膜モジュール51の透過側53に供給した。ここで、 H_2O は、水を定量送液ポンプ58及び60でそれぞれ送し、加熱して蒸発させて、上記混合比率及び流量となるように調整した。供給側52の圧力は、排気ガスの排出路の途中の冷却トラップ54の下流側に設けられた背圧調整器55によって 600 kPa に調整した。また、冷却トラップ56とガスクロマトグラフ57の間にも背圧調整器59が設けられており、これによって透過側53の圧力を大気圧に調整した。透過側53から排出されたスweepガス中の水蒸気を冷却トラップ56で除去した後のガス流量をガスクロマトグラフ57の分析結果に基づいて定量することにより、透過ガスに含まれる CO_2 及び N_2 それぞれのパーミアンス（ $\text{mol/m}^2 \text{ s kPa}$ ）を算出し、その比より CO_2/N_2 選択性を求めた。結果を表1に示す。

【0052】

実施例2

PET剥離用支持体としてリンテック社製「PET38E」（厚み $38\mu\text{m}$ 、離型処理済み）を用いた以外は実施例1と同様にしてガス分離膜を得た。そして、得られたガス分離膜における二酸化炭素分離性能を実施例1と同じ方法によって測定した。測定結果を表1に示す。

【0053】

実施例3

PET剥離用支持体として三菱樹脂社製「T100-100」（厚み100 μ m）を用いた以外は実施例1と同様にしてガス分離膜を得た。そして、得られたガス分離膜における二酸化炭素分離性能を実施例1と同じ方法によって測定した。測定結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

	CO ₂ パーミアンス (mol/m ² s kPa)	CO ₂ /N ₂ 選択性 (-)
実施例1	8.9 × 10 ⁻⁵	142
実施例2	8.4 × 10 ⁻⁵	241
実施例3	8.9 × 10 ⁻⁵	137

10

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明の製造方法によれば、乾燥時の多孔膜の伸びを抑制し、多孔膜とポリマー層とを有するガス分離膜の生産性の向上が可能となり有用である。また、ポリマー層の機械的強度が低い場合であっても、剥離時にポリマー層の破損が防止されるという効果が期待できる。

20

【符号の説明】

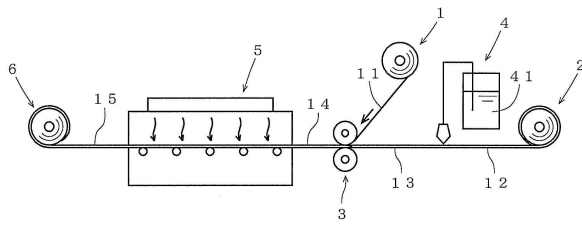
【0056】

- 1 第1供給部
- 2 第2供給部
- 3 ラミネート用ローラ対
- 4 塗布部
- 5 乾燥装置
- 6 剥離ローラ対
- 7 第1巻取部
- 8 第2巻取部
- 11 多孔膜
- 12 剥離用支持体
- 13 第1積層体
- 14 第2積層体
- 15 第3積層体
- 16 ガス分離膜
- 41 塗工液
- 50 ガス分離膜
- 51 二酸化炭素分離膜モジュール（52：供給側、53：透過側）
- 54, 56 冷却トラップ
- 55, 59 背圧調整器
- 57 ガスクロマトグラフ
- 58, 60 送液ポンプ

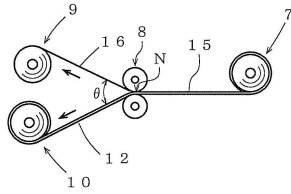
30

40

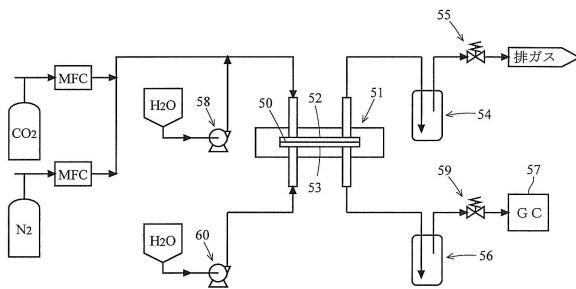
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 池田 周士郎

- (56)参考文献 特開2013-027850 (JP, A)
特開2012-143711 (JP, A)
特開平02-011153 (JP, A)
特開2014-039901 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 53/22
B01D 61/00-71/82
C01B 32/50