



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0054577
(43) 공개일자 2017년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/00 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
C01B 3/58 (2006.01) C01B 32/50 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/00 (2013.01)
B01D 53/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7012515(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년10월01일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2014-7036158
원출원일자(국제) 2013년10월01일
심사청구일자 2014년12월23일
(85) 번역문제출일자 2017년05월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/076665
(87) 국제공개번호 WO 2014/054619
국제공개일자 2014년04월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-220250 2012년10월02일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 르네상스 에너지 리서치
일본 교토후 교토시 후시미쿠 지부초 105반치 교
토시세이쵸산쿄소조센타 102고
(72) 발명자
오카다 오사무
일본 교토후 교토시 미나미쿠 가미토바호코타테초
11반치노2 비-1 가부시키가이샤 르네상스 에너지
리서치 나이
하나이 노부아키
일본 교토후 교토시 미나미쿠 가미토바호코타테초
11반치노2 비-1 가부시키가이샤 르네상스 에너지
리서치 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

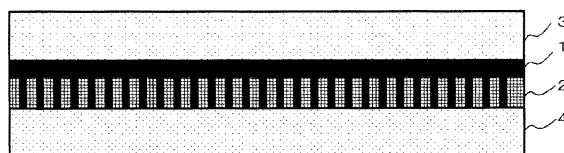
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 CO₂ 촉진 수송막 및 그 제조 방법 그리고 CO₂ 분리 방법 및 장치

(57) 요약

CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성이 개선된 CO₂ 촉진 수송막을 제공한다. CO₂ 촉진 수송막이 친수성 폴리머의 겔 막 중에 CO₂ 캐리어와 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하여 구성되는 분리 기능막을 구비한다. 더욱 바람직하게는 상기 CO₂ 수화 반응 촉매는 적어도 100 °C 이상의 온도 하에서 촉매 활성을 갖거나, 또는 융점이 200 °C 이상이거나, 또는 수용성이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/00 (2013.01)

B01D 71/02 (2013.01)

C01B 3/58 (2013.01)

C01B 31/20 (2013.01)

(72) 발명자

안 평

일본 교토후 교토시 미나미쿠 가미토바호코타테쵸
11반치노2 비-1 가부시키키가이샤 르네상스 에너지
리서치 나이

미야타 준야

일본 교토후 교토시 미나미쿠 가미토바호코타테쵸
11반치노2 비-1 가부시키키가이샤 르네상스 에너지
리서치 나이

기요하라 야사토

일본 교토후 교토시 미나미쿠 가미토바호코타테쵸
11반치노2 비-1 가부시키키가이샤 르네상스 에너지
리서치 나이

이시이 사야카

일본 교토후 교토시 미나미쿠 가미토바호코타테쵸
11반치노2 비-1 가부시키키가이샤 르네상스 에너지
리서치 나이

나가노 메구미

일본 교토후 교토시 미나미쿠 가미토바호코타테쵸
11반치노2 비-1 가부시키키가이샤 르네상스 에너지
리서치 나이

명세서

청구범위

청구항 1

친수성 폴리머의 겔막 중에 CO₂ 캐리어와 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하여 구성되는 분리 기능막을 구비하고,

상기 CO₂ 캐리어는, 상기 친수성 폴리머와 상기 CO₂ 캐리어의 합계 중량에 대해 20 ~ 90 중량%의 비율로, 상기 겔막 중에 존재하고,

상기 CO₂ 수화 반응 촉매가, 아텔루르산 화합물, 아셀렌산 화합물, 오르토규산 화합물, 및 물리브텐산 화합물 중의 적어도 어느 하나를 함유하여 구성되는 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 겔막이 하이드로겔인 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 겔막이 폴리비닐알코올-폴리아크릴산염 공중합체 겔막인 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 CO₂ 캐리어가 알칼리 금속의 탄산염, 알칼리 금속의 중탄산염 및 알칼리 금속의 수산화물 중의 적어도 어느 하나를 함유하여 구성되는 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 알칼리 금속이 세슘 또는 루비듐인 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 분리 기능막이 친수성의 다공막에 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법으로서,

상기 친수성 폴리머, 상기 CO₂ 캐리어 및 수용성의 상기 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하는 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을 제조하는 공정과,

상기 캐스트 용액을 친수성의 다공막에 캐스트한 후에 겔화하여 상기 분리 기능막을 제조하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 CO₂ 촉진 수송막으로서, 상기 CO₂ 수화 반응 촉매가 100 ℃ 이상의 온도 하에서 촉매 활성을 갖는 상기 CO₂ 촉진 수송막을 사용하고, CO₂ 와 H₂ 를 함유하는 100 ℃ 이상의 혼합 기체를, 상기 CO₂ 촉진 수송막의 공급측과 투과측 사이의 차압이 200 kPa 이상인 조건 하에서, 상기 CO₂ 촉진 수송막의 상기 공급측에 공급하여, 상기 혼합 기체로부터 상기 CO₂ 촉진 수송막을 투과한 상기 CO₂ 를 분리하는 것을 특징으로 하는 CO₂ 분리 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 CO₂ 촉진 수송막으로서, 상기 CO₂ 수화 반응 촉매가 100 ℃ 이상의 온도 하에서 촉매 활성을 갖는 상기 CO₂ 촉진 수송막을 구비하고, CO₂ 와 H₂ 를 함유하는 100 ℃ 이상의 혼합 기체를, 상기 CO₂ 촉진 수송막의 공급측과 투과측 사이의 차압이 200 kPa 이상인 조건 하에서, 상기 CO₂ 촉진 수송막의 상기 공급측에 공급하여, 상기 혼합 기체로부터 상기 CO₂ 촉진 수송막을 투과한 상기 CO₂ 를 분리하는 것을 특징으로 하는 CO₂ 분리 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 (CO₂) 의 분리에 사용되는 CO₂ 촉진 수송막에 관한 것으로서, 특히 수소 제조 프로세스 등에 있어서 부산 (副産) 되는 이산화탄소를 수소에 대한 높은 선택 비율로 분리하는 CO₂ 촉진 수송막에 관한 것이고, 또한 당해 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법, 당해 CO₂ 촉진 수송막을 사용한 CO₂ 분리 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 수소 제조 프로세스에서는 수소 제조 과정에서 부산되는 CO₂ 를 수소 가스 중에서 분리하여 제거할 필요가 있다.
- [0003] 기존의 수소 제조 플랜트나 암모니아 제조 플랜트 등의 대규모 플랜트의 탈탄산 프로세스에서 사용되는 화학 흡수법은 CO₂ 의 분리에 거대한 CO₂ 흡수탑 및 CO₂ 흡수액의 재생탑을 필요로 하고, CO₂ 흡수액의 재생 공정에 있어서는, CO₂ 를 흡수시킨 액을 재사용할 수 있도록 가열하여 흡수액으로부터 CO₂ 를 제거하기 위해서 대량의 스팀을 필요로 하기 때문에 불필요하게 에너지를 소비하였다.
- [0004] 또 최근, 지구 온난화 대책으로서 CO₂ 를 배출하지 않는 자연 에너지의 보급이 기대되고 있지만, 자연 에너지는 비용면의 문제가 크기 때문에, 화력 발전소나 제철소 등의 배기 가스로부터 CO₂ 를 분리 및 회수하여 땅속이나 바다속에 묻어 되돌리는 CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) 라고 하는 수법이 주목받고 있다. 현 시점에서는 CCS 에 대해서도 화학 흡수법의 적용이 전제로 되어 있고, 그 경우 화력 발전소로부터의 CO₂ 를 분리 및 회수하기 위해서 대규모의 CO₂ 분리 설비가 필요해질 뿐만 아니라 대량의 스팀을 투입할 필요가 있다.
- [0005] 이에 비해서, 막분리법을 이용한 CO₂ 분리 회수 프로세스는, 분압차를 구동 에너지로 하여 막을 투과하는 가스의 속도차에 의해서 분리시키는 것으로서, 분리된 가스가 갖는 압력을 에너지로 이용할 수 있고, 또 상변화를 수반하지 않는 점도 있어 에너지 절약 프로세스로서 기대되고 있다.
- [0006] 가스 분리막은 막 재료의 상이함에 의해서 유기막과 무기막으로 대별된다. 유기막은 무기막에 비해서 저렴하고 성형성이 우수하다는 이점이 있다. 가스 분리에 사용되는 유기막은 상전환법에 의해서 제조된 고분자막이 일반적이고, 분리 메커니즘은 가스의 막 재료에 대한 용해성 및 가스의 막 내에서의 확산 속도의 상이함에 의해서 가스를 분리하는 용해·확산 기구에 근거한다.
- [0007] 용해·확산 기구는, 가스가 먼저 고분자막의 막 표면에 용해되고, 이 용해된 분자가 고분자막 중의 고분자 사슬 간극을 확산시켜 간다는 사고이다. 가스 성분 A 의 투과 계수를 P_A, 용해도 계수를 S_A, 확산 계수를 D_A 로 하면, P_A = S_A × D_A 의 관계식이 성립된다. 이상적 분리 계수 α_{A/B} 는 성분 A 와 성분 B 의 투과 계수의

비를 취하고, $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ 로서 나타내어지기 때문에 $\alpha_{A/B} = (S_A/S_B)/(D_A/D_B)$ 가 된다. 여기서, S_A/S_B 는 용해도 선택성, D_A/D_B 는 확산 선택성이라고 한다.

[0008] 확산 계수는 분자 직경이 작을수록 크고, 또 일반적으로 가스 분리에 있어서는 확산 선택성의 기여가 용해도 선택성의 기여보다 크기 때문에, 분자 직경이 상이한 다성분의 가스로부터 분자 직경이 작은 기체의 투과를 억제하여, 분자 직경이 큰 가스를 선택적으로 투과시키는 것은 곤란하다.

[0009] 따라서, 특히 H_2 와 CO_2 를 함유하는 혼합 가스로부터, 기체 분자 중에서 가장 분자 직경이 작은 H_2 에 대해서 높은 선택성을 가져 CO_2 를 분리하는 CO_2 선택 투과막을 제조하는 것은 매우 곤란하고, 수소 제조 플랜트 등의 탈탄산 프로세스에서의 실용화에 건디는 100 °C 이상의 고온 하에서 기능하는 CO_2 선택 투과막을 제조하는 것은 더욱 곤란하였다.

[0010] 그래서, CO_2 와 선택적 그리고 가역적으로 반응하는 「캐리어」라고 하는 물질을 사용하여, 용해 확산 기구에 추가하여 촉진 수송 기구에 의해서 선택적으로 가스를 투과시키는, 촉진 수송막이라고 하는 투과막에 대해서 검토되고 있다 (예를 들어, 하기의 특허문헌 1 참조). 촉진 수송 기구에서는 막 중에 CO_2 와 선택적으로 반응하는 캐리어를 함유시킨 구조로 되어 있다. 이러한 촉진 수송막에서는, CO_2 는 용해·확산 기구에 의한 물리 투과에 추가하여, 캐리어와의 반응 생성물로서도 투과하기 때문에 투과 속도가 촉진된다. 한편, 캐리어와 반응하지 않는 N_2 , H_2 등의 가스는 용해·확산 기구만에 의해서만 투과되기 때문에, 이들 가스에 대한 CO_2 의 분리 계수는 매우 크다. 또, CO_2 와 캐리어의 반응시에 발생하는 에너지는 캐리어가 CO_2 방출하기 위한 에너지에 이용되기 때문에, 외부로부터 에너지를 공급할 필요가 없어 본질적으로 에너지 절약 프로세스이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 국제공개 제2009/093666호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상기 특허문헌 1 에서는, 캐리어로서 탄산세슘이나 탄산루비듐 등의 특정한 알칼리 금속염을 사용함으로써, 100 °C 이상의 고온 조건 하에서 실용 가능한 CO_2 퍼미언스와 CO_2/H_2 선택성을 구비한 CO_2 촉진 수송막이 제안되어 있다.

[0013] CO_2 촉진 수송막은 용해·확산 기구에 기초하는 막과 비교하여 CO_2 투과 속도가 빠르지만, CO_2 의 분압이 높을수록 CO_2 분자와 반응하는 캐리어 분자수가 충분하지 않게 되는 상태에 가까워지기 때문에, 이러한 고 CO_2 분압 하에서도 캐리어 포화에 적응하기 위한 개선이 필요하다.

[0014] 또, 수소 제조 프로세스의 탈탄산 공정 등에 있어서 100 °C 이상의 고온 하에서 적응할 수 있어, CO_2 퍼미언스와 CO_2/H_2 선택성이 개선된 CO_2 촉진 수송막의 실현이 기대되고 있다.

[0015] 본 발명은 상기 서술한 문제점을 감안하여, CO_2 퍼미언스와 CO_2/H_2 선택성이 개선된 CO_2 촉진 수송막을 안정적으로 공급하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 친수성 폴리머의 겔막 중에 CO_2 캐리어와 CO_2 수화 반응 촉매를 함유하여 구성되는 분리 기능막을 구비하는 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막을 제공한다. 단, CO_2 수화 반응 촉매는 하기의 (화학식 1) 에 나타내는 CO_2 수화 반응의 반응 속도를 증가시키는 촉매이다. 또한, 본 명세

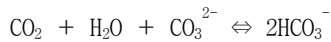
서에서 나타내는 반응식 중의 기호 「 $\rightleftharpoons$ 」은 가역 반응인 것을 나타낸다.

(화학식 1)



CO_2 와 CO_2 캐리어의 반응은, 총괄 반응식으로는 하기의 (화학식 2) 와 같이 나타내어진다. 단, (화학식 2)에서는 CO_2 캐리어가 탄산염인 경우를 상정하고 있다. 당해 반응의 소반응(素反應)의 하나인 상기 CO_2 수화 반응이 무촉매 조건 하에서는 매우 느린 반응이기 때문에, 촉매의 첨가에 의해서 당해 소반응이 촉진됨으로써 CO_2 와 CO_2 캐리어의 반응이 촉진되고, 결과적으로 CO_2 의 투과 속도 향상이 기대된다.

(화학식 2)



따라서, 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막에 의하면, 분리 기능막에 CO_2 캐리어와 CO_2 수화 반응 촉매가 함유되기 때문에 CO_2 와 CO_2 캐리어의 반응이 촉진되고, CO_2 퍼미언스와 CO_2/H_2 선택성이 각각 개선된 CO_2 촉진 수송막을 제공할 수 있다. 또, 고 CO_2 분압하에 있어서도 CO_2 수화 반응 촉매가 유효하게 기능하기 때문에, 고 CO_2 분압하에 있어서의 CO_2 퍼미언스와 CO_2/H_2 선택성이 각각 개선된다. 추가로, 분리 기능막이 액막 등이 아닌 겔막으로 구성되어 있기 때문에, 가압 하에서도 안정적이고 높은 대(對) 수소 선택 투과성을 발휘할 수 있다.

또한, 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막에 있어서, 상기 CO_2 수화 반응 촉매가 100 ℃ 이상의 온도 하에서 촉매 활성을 갖는 것이 바람직하다. 이로써, 100 ℃ 이상의 온도 하에서도 CO_2 와 CO_2 캐리어의 반응이 촉진되어 CO_2 퍼미언스와 CO_2/H_2 선택성이 각각 개선된 CO_2 촉진 수송막을 제공할 수 있다.

또한, 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막에 있어서, 상기 CO_2 수화 반응 촉매의 용점이 200 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 추가로 상기 CO_2 수화 반응 촉매가 수용성인 것이 바람직하다.

또한, 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막에 있어서, 상기 CO_2 수화 반응 촉매가 옥소산 화합물을 함유하여 구성되는 것이 바람직하고, 특히 6 족 원소, 14 족 원소, 15 족 원소 및 16 족 원소 중에서 선택되는 적어도 1 개 원소의 옥소산 화합물을 함유하여 구성되는 것이 바람직하다.

또한, 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막에 있어서, 상기 CO_2 수화 반응 촉매가 아텔루르산 화합물, 아셀렌산 화합물, 아비산 화합물, 오르토규산 화합물 및 몰리브덴산 화합물 중의 적어도 어느 하나를 함유하여 구성되는 것이 바람직하다.

특히, 상기 CO_2 수화 반응 촉매의 용점이 200 ℃ 이상이면, 촉매가 열적으로 안정되어 분리 기능막 내에 존재할 수 있기 때문에 CO_2 촉진 수송막의 성능을 장기에 걸쳐 유지할 수 있다. 또, 상기 CO_2 수화 반응 촉매가 수용성이면, CO_2 수화 반응 촉매를 함유하는 친수성 폴리머의 겔막을 용이하고 또한 안정적으로 제조할 수 있다.

상기 CO_2 수화 반응 촉매로서 아텔루르산 화합물, 아셀렌산 화합물, 아비산 화합물, 오르토규산 화합물 혹은 몰리브덴산 화합물을 사용한 경우, 모두 수용성이고 용점이 200 ℃ 이상이며, 안정적인 막 성능 개선을 기대할 수 있다.

또한, 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막에 있어서, 상기 겔막이 하이드로겔인 것이 바람직하고, 상기 겔막이 폴리비닐알코올-폴리아크릴산(PVA/PAA) 염 공중합체 겔막인 것이 더욱 바람직하다.

또, 하이드로겔은 친수성 폴리머가 가교됨으로써 형성된 삼차원 망목 구조물로서, 물을 흡수함으로써 팽윤하는 성질을 갖고 있다. 여기서, 당업자에 있어서, 폴리비닐알코올-폴리아크릴산염 공중합체는 폴리비닐알코올-폴리아크릴산 공중합체라고 하는 경우도 있다.

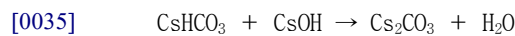
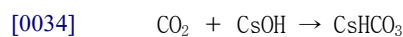
막 내에 수분이 적은 경우에도 이산화탄소는 촉진 수송되지만, 그 투과 속도는 일반적으로 작기 때문에 높은 투

과 속도를 얻기 위해서는 막 내에 많은 수분이 유지되어 있을 필요가 있다. 상기한 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막에 있어서, 분리 기능막이 되는 겔막을 보수성이 높은 하이드로겔로 구성함으로써, 분리 기능막 내의 수분이 적어지는 고온하에 있어서도, 가능한 한 막 내에 수분을 유지하는 것이 가능해져, 100 ℃ 이상의 고온하에서 CO₂ 가 높은 대수소 선택 투과 성능을 실현할 수 있다.

[0031] 또한, 상기한 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막에 있어서, 상기 CO₂ 캐리어가 알칼리 금속의 탄산염, 알칼리 금속의 중탄산염 및 알칼리 금속의 수산화물 중의 적어도 어느 하나를 함유하여 구성되는 것이 바람직하고, 또한 상기 알칼리 금속이 세슘 또는 루비듐인 것이 바람직하다. 이것들에 의해서, 100 ℃ 이상의 고온하에 있어서 CO₂ 가 높은 대수소 선택 투과 성능을 보다 확실하게 실현할 수 있다.

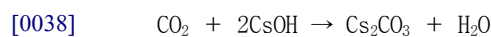
[0032] 여기서, CO₂ 캐리어가 알칼리 금속의 탄산염인 경우에는, 상기 (화학식 2) 에 나타내는 반응이 일어나지만, CO₂ 캐리어가 알칼리 금속의 수산화물인 경우에는 하기의 (화학식 3) 에 나타내는 반응이 일어난다. 또한, (화학식 3) 에서는 일례로서 알칼리 금속이 세슘인 경우를 나타낸다.

[0033] (화학식 3)



[0036] 또한, 상기 (화학식 3) 을 정리하면, 하기 (화학식 4) 와 같이 나타낼 수 있다. 즉, 이에 의해서, 첨가된 수산화세슘이 탄산세슘으로 전화되는 것을 볼 수 있다. 추가로, 상기 (화학식 3) 으로부터, CO₂ 캐리어로서 알칼리 금속의 탄산염 대신에 중탄산염을 첨가한 경우에 있어서도 동일한 효과를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

[0037] (화학식 4)



[0039] 또한, 상기한 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막에 있어서, 상기 분리 기능막이 친수성의 다공막에 담지되어 있는 것이 바람직하다.

[0040] 먼저, 분리 기능막이 다공막에 지지됨으로써, CO₂ 촉진 수송막의 사용시의 강도가 향상된다. 이 결과, 당해 CO₂ 촉진 수송막을 CO₂ 투과형 멤브레인 리액터 (CO₂ 촉진 수송막을 구비한 CO 변성기) 에 응용한 경우, CO₂ 촉진 수송막의 양측 (반응기 내외) 에서의 압력차가 커 (예를 들어, 2 기압 이상) 저도 충분한 막 강도를 확보할 수 있다.

[0041] 또한, 겔막인 분리 기능막을 담지하는 다공막이 친수성이면, 결합이 적은 겔막을 안정적으로 제조할 수 있어 높은 대수소 선택 투과성을 유지할 수 있다. 일반적으로 다공막이 소수성이면, 100 ℃ 이하에서 겔막 내의 수분이 다공막 내의 세공으로 침입하여 막 성능을 저하시키는 것을 방지할 수 있고, 또 100 ℃ 이상에서 겔막 내의 수분이 적어지는 상황에서도 동일한 효과를 기대할 수 있다고 생각할 수 있기 때문에 소수성의 다공막 사용이 추천되지만, 상기한 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막에서는 친수성 다공막을 사용함으로써, 아래의 이유에 의해서 결합이 적어 높은 대수소 선택 투과성을 유지할 수 있다.

[0042] 친수성의 다공막 상에, PVA/PAA 염 공중합체 등의 친수성 폴리머와 CO₂ 캐리어의 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을 캐스트하면 다공막의 세공 내가 액으로 채워지고, 또한 다공막의 표면에 캐스트 용액이 도포된다. 이 캐스트 용액을 겔화함으로써 분리 기능막을 제조하면, 다공막의 표면뿐만 아니라 세공 내에도 겔막이 충전되기 때문에, 결합이 잘 발생되 않아 겔막의 제막 (製膜) 성공률이 높아진다.

[0043] 세공 부분의 비율 (다공도), 및 세공이 막 표면에 수직으로 곧게 내려지지 않고 휘어 구부러져 있는 것 (굴곡률) 을 고려하면, 세공 내의 겔막은 가스 투과의 큰 저항이 되기 때문에 다공막 표면의 겔막과 비교하여 투과성은 낮아지고, 가스 퍼미언스는 저해된다. 한편, 소수성의 다공막 상에 캐스트 용액을 캐스트하면 다공막의 세공 내는 액으로 채워지지 않고, 다공막의 표면에만 캐스트 용액이 도포되고, 세공은 가스로 채워지기 때문에, 소수성 다공막 상의 겔층에 있어서의 가스 퍼미언스는 친수성 다공막과 비교하여 H₂ 및 CO₂ 의 양방에서

높아질 것으로 예상된다.

- [0044] 그러나, 세공 내의 겔막과 비교하여 막 표면의 겔막에서는 미소한 결함이 발생되기 쉬워 제막 성공률은 저하된다. H_2 는 CO_2 보다 분자 사이즈가 매우 작기 때문에, 미소한 결함 지점에서는 CO_2 보다 H_2 쪽이 퍼미언스가 현저하게 커진다. 또한, 결함 지점 이외에서는 촉진 수송 기구로 투과하는 CO_2 퍼미언스는, 물리적인 용해, 확산 기구로 투과하는 H_2 퍼미언스보다 현격하게 크다.
- [0045] 결과적으로, 소수성 다공막을 사용한 경우의 대수소 선택성 (CO_2/H_2) 은 친수성 다공막을 사용한 경우와 비교하여 저하되게 된다. 따라서, 실용화의 관점에서는 CO_2 촉진 수송막의 안정성, 내구성이 매우 중요해져 대수소 선택성 (CO_2/H_2) 이 높은 친수성 다공막을 사용하는 편이 유리해진다.
- [0046] 또한, 상기 친수성의 다공막에 담지되어 있는 상기 분리 기능막이 소수성의 다공막에 의해서 피복되어 있는 것이 바람직하다. 이로써, 분리 기능막이 소수성의 다공막에 의해서 보호되어, 사용시에 있어서의 CO_2 촉진 수송막의 강도가 더욱 증가된다. 또, 분리 기능막이 소수성의 다공막에 의해서 피복되기 때문에, 수증기가 소수성의 다공막의 막 표면에 응축되어도 당해 다공막이 소수성이기 때문에 물이 튕겨나가 분리 기능막 내로 스며드는 것을 방지한다. 따라서, 소수성의 다공막에 의해서 분리 기능막 중의 CO_2 캐리어가 물로 희석되고, 희석된 CO_2 캐리어가 분리 기능막으로부터 유출하는 것을 방지할 수 있다.
- [0047] 그런데, 종래의 CO 변성기에 있어서, 소형화나 기동 시간의 단축을 저해하는 원인으로서 이하의 (화학식 5) 에 나타내는 CO 변성 반응의 화학 평형상의 제약에서 다량의 CO 변성 촉매가 필요해지는 것을 들 수 있다. 일례로, 50 kW 의 PAFC (인산형 연료 전지) 용 개질 시스템에서는 개질 촉매가 20 ℓ 필요한 것에 비해서, CO 변성 촉매는 77 ℓ 로 약 4 배의 촉매가 필요하다. 이것이 CO 변성기의 소형화나 기동 시간의 단축을 저해하는 큰 요인으로 되어 있다.
- [0048] (화학식 5)
- [0049] $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
- [0050] 그래서, 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막을 CO_2 투과형 멤브레인 리액터 응용했을 경우, 상기 (화학식 5) 의 CO 변성 반응에서 생성된 우측의 이산화탄소를 효율적으로 CO 변성기 외부로 제거함으로써, 화학 평형을 수소 생성측 (우측) 으로 시프트시킬 수 있고, 동일 반응 온도에 있어서 높은 전환율이 얻어지는 결과, 일산화탄소 및 이산화탄소를 평형의 제약에 의한 한계를 극복하여 제거할 수 있게 된다. 이상의 결과, CO 변성기의 소형화, 기동 시간의 단축 및 고속화 (고 SV 화) 를 도모할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명은 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막의 제조 방법으로서, 상기 친수성 폴리머, 상기 CO_2 캐리어 및 수용성의 상기 CO_2 수화 반응 촉매를 함유하는 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을 제조하는 공정과, 상기 캐스트 용액을 친수성의 다공막에 캐스트한 후에 겔화하여 상기 분리 기능막을 제조하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막의 제조 방법을 제공한다.
- [0052] 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막의 제조 방법에 의하면, 친수성 폴리머에 대한 CO_2 캐리어 및 수용성의 CO_2 수화 반응 촉매의 배분을 적절하게 조정한 캐스트 용액이 미리 준비되기 때문에, 최종적인 겔막 내의 CO_2 캐리어 및 CO_2 수화 반응 촉매의 배합 비율의 적정화를 용이하게 실현할 수 있고, 막 성능의 고성능화를 실현할 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명은 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막으로서, 상기 CO_2 수화 반응 촉매가 100 ℃ 이상의 온도 하에서 촉매 활성을 갖는 상기 CO_2 촉진 수송막을 사용하고, CO_2 와 H_2 를 함유하는 100 ℃ 이상의 혼합 기체를 상기 CO_2 촉진 수송막에 공급하여, 상기 혼합 기체로부터 상기 CO_2 촉진 수송막을 투과한 상기 CO_2 를 분리하는 것을 특징으로 하는 CO_2 분리 방법을 제공한다.
- [0054] 또한, 본 발명은 상기한 것을 특징으로 하는 CO_2 촉진 수송막으로서, 상기 CO_2 수화 반응 촉매가 100 ℃ 이상의 온도 하에서 촉매 활성을 갖는 상기 CO_2 촉진 수송막을 구비하고, CO_2 와 H_2 를 함유하는 100 ℃ 이상의 혼합 기

체를 상기 CO₂ 촉진 수송막에 공급하여, 상기 혼합 기체로부터 상기 CO₂ 촉진 수송막을 투과한 상기 CO₂ 를 분리하는 것을 특징으로 하는 CO₂ 분리 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0055] 상기한 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막 및 그 제조 방법에 의하면, CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성이 개선된 CO₂ 촉진 수송막을 안정적으로 공급할 수 있다. 특히, CO₂ 수화 반응 촉매가 100 ℃ 이상의 온도 하에서 촉매 활성을 가짐으로써, 수소 제조 프로세스의 탈탄산 공정 등에 있어서, 100 ℃ 이상의 고온 하에서 적용할 수 있는 높은 대수소 선택 투과성을 실현할 수 있는 CO₂ 촉진 수송막을 안정적으로 공급할 수 있다.

[0056] 또한, 상기한 것을 특징으로 하는 CO₂ 분리 방법 및 장치에 의하면, 100 ℃ 이상의 고온 하에서 높은 대수소 선택 투과성을 갖는 CO₂ 촉진 수송막을 사용함으로써, CO₂ 와 H₂ 를 함유하는 100 ℃ 이상의 혼합 기체로부터 CO₂ 를 선택적으로 고효율로 분리할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1 은 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 일 실시형태에 있어서의 구조를 모식적으로 나타내는 단면도
 도 2 는 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법을 나타내는 공정도
 도 3 은 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 막 성능 평가 실험에 사용한 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 의 분리 기능막의 구성 조건과 막 성능을 일람 표시하는 도면
 도 4 는 도 3 에 나타내는 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 의 CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성을 그래프화하여 나타내는 도면
 도 5 는 도 3 에 나타내는 실시예 1, 6 및 비교예 1, 2 의 CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성을 그래프화하여 나타내는 도면
 도 6 은 도 3 에 나타내는 실시예 1, 7 및 비교예 1 의 CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성을 그래프화하여 나타내는 도면
 도 7 은 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 막 성능 평가 실험에 사용한 실시예 2, 8 ~ 10 및 비교예 1, 4, 5 의 분리 기능막의 구성 조건과 막 성능을 일람 표시하는 도면
 도 8 은 도 7 에 나타내는 실시예 2, 8 및 비교예 1, 4 의 CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성을 그래프화하여 나타내는 도면
 도 9 는 본 발명에 관련된 CO₂ 분리 장치의 일 실시형태에 있어서의 개략적 구성을 모식적으로 나타내는 구성도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 본원 발명자는 예의 연구에 의해서, CO₂ 촉진 수송막의 CO₂ 캐리어를 함유하는 상기 (화학식 2) 에 나타낸 CO₂ 와 CO₂ 캐리어의 반응이 일어나는 겔막 중에, 당해 반응의 소반응의 하나인 상기 (화학식 1) 에 나타낸 CO₂ 수화 반응의 촉매로서, 100 ℃ 이상의 고온 하에서 실행되지 않고 촉매 활성을 유지할 수 있는 촉매를 함유시킴으로써, 당해 고온 하에 있어도 H₂ 퍼미언스에 대해서 CO₂ 퍼미언스가 비약적으로 향상되어, CO₂/H₂ 선택성이 종래의 당해 촉매를 함유하지 않는 CO₂ 촉진 수송막과 비교하여 대폭 향상되는 것을 알아내었다. 그리고, 본원 발명자는 상기 새로운 지견에 기초하여, 아래에 기재하는 CO₂ 촉진 수송막 및 그 제조 방법, 그리고 CO₂ 분리 방법 및 장치의 발명에 이르렀다.

[0059] [제 1 실시형태]

[0060] 먼저, 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막 및 그 제조 방법 (이하, 적절히 「본 촉진 수송막」 및 「본 제조 방법」

이라고 한다.) 의 일 실시형태에 대해서 도면에 기초하여 설명한다.

- [0061] 본 촉진 수송막은 수분을 함유하는 친수성 폴리머의 겔막 내에 CO₂ 캐리어와 100 ℃ 이상의 온도 하에서 촉매 활성을 갖는 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유한 분리 기능막을 구비한 CO₂ 촉진 수송막으로서, 100 ℃ 이상의 사용 온도, 높은 CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성을 갖는 CO₂ 촉진 수송막이고, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터 등에 응용할 수 있는 CO₂ 촉진 수송막이다. 또한, 본 촉진 수송막은 높은 CO₂/H₂ 선택성을 안정적으로 실현하기 위해서, CO₂ 캐리어 및 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유한 겔막을 담지하는 지지막으로서 친수성의 다공막을 채용하고 있다.
- [0062] 구체적으로는, 본 촉진 수송막은 분리 기능막의 막 재료로서 폴리비닐알코올-폴리아크릴산 (PVA/PAA) 염 공중합체를 사용하고, CO₂ 캐리어로서 탄산세슘 (Cs₂CO₃), 탄산루비듐 (Rb₂CO₃) 등의 알칼리 금속의 탄산염을 사용하고, CO₂ 수화 반응 촉매로서 옥소산 화합물을 사용한다. CO₂ 수화 반응 촉매는, 보다 구체적으로는 6 족 원소, 14 족 원소, 15 족 원소 및 16 족 원소 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 옥소산 화합물을 사용하고, 특히 바람직하게는 아텔루르산 화합물, 아셀렌산 화합물, 아비산 화합물, 오르토규산 화합물 혹은 폴리브덴산 화합물을 사용한다. 본 실시형태에서 사용하는 CO₂ 수화 반응 촉매는 모두가 수용성이고, 용점이 400 ℃ 이상인 열적으로 매우 안정적이며, 100 ℃ 이상의 고온 하에서 촉매 활성을 갖는다. 또한, CO₂ 수화 반응 촉매의 용점은, 후술하는 본 촉진 수송막의 제조 방법 공정 중의 온도 변화의 상한 (예를 들어, 건조 공정 중의 온도, 혹은 열 가교 온도 등) 보다 높으면 되고, 예를 들어 200 ℃ 정도 이상이면 CO₂ 수화 반응 촉매가 제조 공정 도중에 승화되어, 분리 기능막 중의 CO₂ 수화 반응 촉매의 농도가 저하되는 것은 회피된다.
- [0063] 또, 본 촉진 수송막은 일례로서 도 1 에 모식적에 나타내는 바와 같이, 분리 기능막 (1) 을 담지한 친수성 다공막 (2) 이 2 장의 소수성 다공막 (3, 4) 사이에 끼인 3 층 구조로 구성된다. 또한, 겔막인 분리 기능막 (1) 은 친수성 다공막 (2) 에 의해서 지지되어 있고, 일정한 기계적 강도를 갖고 있기 때문에 반드시 2 장의 소수성 다공막 (3, 4) 사이에 끼어 있는 구조일 필요는 없다. 예를 들어, 친수성 다공막 (2) 을 원통상으로 형성함으로써도 기계적 강도는 증강시킬 수 있다. 따라서, 본 촉진 수송막은 반드시 평판상인 것에 한정되지 않는다.
- [0064] 또, 분리 기능막 중의 PVA/PAA 염 공중합체와 CO₂ 캐리어의 전체 중량을 기준으로 하여, 분리 기능막 중에 있어서 PVA/PAA 염 공중합체는 약 10 ~ 80 중량% 의 범위에서 존재하고, CO₂ 캐리어는 약 20 ~ 90 중량% 의 범위에서 존재한다.
- [0065] 또한, 분리 기능막 중에 있어서, CO₂ 캐리어에 대해서 예를 들어 0.01 배 이상, 바람직하게는 0.02 배 이상, 더욱 바람직하게는 0.025 배 이상의 몰수의 CO₂ 수화 반응 촉매가 존재한다.
- [0066] 친수성 다공막은 친수성에 더하여 100 ℃ 이상의 내열성, 기계적 강도, 분리 기능막 (겔막) 과의 밀착성을 갖는 것이 바람직하고, 추가로 다공도 (공극률) 가 55 % 이상이고, 세공 직경은 0.1 ~ 1 μm 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 본 실시형태에서는, 이들 조건을 구비한 친수성 다공막으로서, 친수성화된 사불화 에틸렌 중합체 (PTFE) 다공막을 사용한다.
- [0067] 소수성 다공막은 소수성에 더하여 100 ℃ 이상의 내열성, 기계적 강도, 분리 기능막 (겔막) 과의 밀착성을 갖는 것이 바람직하고, 추가로 다공도 (공극률) 가 55 % 이상이고, 세공 직경은 0.1 ~ 1 μm 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 본 실시형태에서는, 이들 조건을 구비한 소수성 다공막으로서, 친수성화되지 않은 사불화 에틸렌 중합체 (PTFE) 다공막을 사용한다.
- [0068] 다음으로, 본 촉진 수송막의 제조 방법 (본 제조 방법) 의 일 실시형태에 대해서 도 2 를 참조하여 설명한다. 이하의 설명에서는, 친수성 폴리머로서 PVA/PAA 염 공중합체, CO₂ 캐리어로서 탄산세슘 (Cs₂CO₃), CO₂ 수화 반응 촉매로서 아텔루르산염 (예를 들어, 아텔루르산 칼륨 (K₂TeO₃)) 의 사용을 상정한다. 또한, 친수성 폴리머, CO₂ 캐리어 및 CO₂ 수화 반응 촉매의 각 분량은 일례이고, 하기 실시예의 샘플 제조에서 사용하는 분량을 예시하고 있다.
- [0069] 먼저, PVA/PAA 염 공중합체와 CO₂ 캐리어와 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하는 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을 제조한다 (공정 1). 보다 상세하게는, PVA/PAA 염 공중합체 (예를 들어, 스미토모 정화 제조의 가칭 SS

겔)를 2 g, 탄산세슘을 4.67 g, 탄산세슘에 대해서 0.025 배의 물수의 아텔루르산염을 물 80 g 에 첨가하고, 용해될 때까지 교반하여 캐스트 용액을 얻는다.

[0070] 다음으로, 공정 1 에서 얻은 캐스트 용액을, 친수성 PTFE 다공막 (예를 들어, 스미토모 전공 파인 폴리머 제조, WPW-020-80, 막 두께 80 μm , 세공 직경 0.2 μm , 공극률 약 75 %) 과 소수성 PTFE 다공막 (예를 들어, 스미토모 전공 파인 폴리머 제조, 플로로포아 FP010, 막 두께 60 μm , 세공 직경 0.1 μm , 공극률 55 %) 을 2 장 중첩시킨 층상 다공막의 친수성 PTFE 다공막측의 면 상에 어플리케이터로 캐스트한다 (공정 2). 또한, 후술하는 실시예 및 비교예의 샘플에서의 캐스트 두께는 500 μm 이다. 여기서, 캐스트 용액은 친수성 PTFE 다공막 중의 세공 내에 침투하지만, 소수성의 PTFE 다공막의 경계면에서 침투가 정지되어 층상 다공막의 반대 면까지 캐스트 용액이 깊이 스며들지 않고, 층상 다공막의 소수성 PTFE 다공막측 면에는 캐스트 용액이 존재하지 않아 취급이 용이해진다.

[0071] 다음으로, 캐스트 두께의 친수성 PTFE 다공막을 실온에서 자연 건조시킨 후, 캐스트 용액을 겔화시켜 분리 기능막을 생성한다 (공정 3). 여기서, 겔화란 폴리머의 분산액인 캐스트 용액을 건조시켜 고체상으로 하는 것의 의미하고, 겔막이란 당해 겔화에 의해서 생성된 고체상의 막으로서, 액막과는 명확하게 구별된다.

[0072] 본 제조 방법에서는, 공정 2 에 있어서, 캐스트 용액을 층상 다공막의 친수성 PTFE 다공막측의 표면에 캐스트하기 위해서, 공정 3 에 있어서, 분리 기능막은 친수성 PTFE 다공막의 표면 (캐스트면) 에 형성될 뿐만 아니라 세공 내에도 충전되어 형성되기 때문에, 결함 (핀홀 등의 미소 결함) 이 잘 발생되지 않아 분리 기능막의 제막 성공률이 높아진다. 또한, 공정 3 에 있어서, 자연 건조시킨 PTFE 다공막을 추가로 120 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도에서 2 시간 정도 열 가교하는 것이 바람직하다. 또한, 후술하는 실시예 및 비교예의 샘플에서는 모두 열 가교를 실시하고 있다.

[0073] 다음으로, 공정 3 에서 얻은 친수성 PTFE 다공막 표면의 겔층측에, 공정 2 에서 사용한 층상 다공막의 소수성 PTFE 다공막과 동일한 소수성 PTFE 다공막을 중첩시키고, 도 1 에 모식적으로 나타내는 바와 같이, 소수성 PTFE 다공막/친수성 PTFE 다공막에 담지된 분리 기능막/소수성 PTFE 다공막으로 이루어지는 3 층 구조의 본 축진 수송막을 얻는다 (공정 4). 또한, 도 1 에 있어서, 분리 기능막 (1) 이 친수성 PTFE 다공막 (2) 의 세공 내에 충전되어 있는 모습을 모식적으로 직선상으로 표시하고 있다.

[0074] 본 제조 방법에서는, 캐스트 용액을 생성하는 공정 1 에 있어서, CO_2 캐리어 및 CO_2 수화 반응 촉매의 배합 비율을 조정할 수 있기 때문에, CO_2 캐리어와 CO_2 수화 반응 촉매의 적어도 어느 일방이 함유되지 않은 겔막이 형성된 후, CO_2 캐리어와 CO_2 수화 반응 촉매의 적어도 어느 일방을 당해 겔막 내에 첨가하는 경우와 비교하여, 상기 배합 비율의 적정화를 정확하고 또한 용이하게 행할 수 있어 막 성능의 고성능화에 기여한다.

[0075] 이상으로, 공정 1 ~ 공정 4 를 거쳐 제조된 본 축진 수송막은, 100 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온하에서도 매우 높은 대수소 선택 투과성, 일례로서 $3 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ (= 90 GPU) 정도 이상의 CO_2 퍼미언스 및 100 정도 이상의 CO_2/H_2 선택성을 실현할 수 있다.

[0076] 이하, 본 축진 수송막의 구체적인 막 성능에 대해서, 분리 기능막 중에 CO_2 수화 반응 촉매를 함유하는 실시예 1 ~ 7 과, 분리 기능막 중에 CO_2 수화 반응 촉매를 함유하지 않는 비교예 1 및 2 의 각 막 성능을 대비해서 평가한다.

[0077] 이하의 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 의 각 샘플은 상기 서술한 본 제조 방법에 따라서 제조하였다. 또한, 공정 1 에서 제조되는 캐스트 용액 중의 용매 (수), 친수성 폴리머 및 CO_2 캐리어의 각 중량은 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 및 2 를 통해서 공통된다. 친수성 폴리머는 PVA/PAA 염 공중합체를 사용하였다. CO_2 캐리어는 실시예 6 을 제외하고, 탄산세슘 (Cs_2CO_3) 을 사용하고, PVA/PAA 염 공중합체와 탄산세슘의 전체 중량에 대한 탄산세슘의 중량 비율 (캐리어 농도) 은 모두 70 중량% 이다. 또, 실시예 6 에서는 CO_2 캐리어로서 탄산루비듐 (Rb_2CO_3) 을 사용하고, 실시예 1 과 동일한 PVA/PAA 염 공중합체 (2 g) 와 탄산루비듐 (4.67 g) 의 전체 중량에 대한 탄산루비듐의 중량 비율 (캐리어 농도) 은 70 중량% 이다.

[0078] 실시예 1, 6 및 7 에서는 CO_2 수화 반응 촉매로서 아텔루르산 칼륨 (융점 : 465 $^{\circ}\text{C}$) 을 사용하였다. 실시예 2 ~ 5 에서는 CO_2 수화 반응 촉매로서, 각각 순서대로 아텔루르산리튬 ($\text{Li}_2\text{O}_3\text{Te}$, 융점 : 약 750 $^{\circ}\text{C}$), 아셀렌산

칼륨 (K_2O_3Se , 융점 : $875\text{ }^{\circ}C$), 아비산나트륨 (NaO_2As , 융점 : $615\text{ }^{\circ}C$), 오르토규산나트륨 (Na_4O_4Si , 융점 : $1018\text{ }^{\circ}C$) 을 사용하였다. CO_2 수화 반응 촉매의 CO_2 캐리어에 대한 몰비율은 실시예 1 ~ 5 에서는 0.025 배이고, 실시예 6 에서는 0.05 배, 실시예 7 에서는 0.2 배이다.

[0079] 비교예 1 의 샘플은, 상기 서술한 제조 방법의 공정 1 에서 제조되는 캐스트 용액 중에 CO_2 수화 반응 촉매가 함유되어 있지 않은 점 이외에는 실시예 1 과 동일하게 제조하였다. 또, 비교예 2 의 샘플은, 상기 서술한 제조 방법의 공정 1 에 있어서 제조되는 캐스트 용액 중에 CO_2 수화 반응 촉매가 함유되어 있지 않은 점 이외에는 실시예 6 과 동일하게 제조하였다.

[0080] 다음으로, 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 의 각 샘플의 막 성능을 평가하기 위한 실험 방법에 대해서 설명한다.

[0081] 각 샘플은 스테인리스제의 유통식 가스 투과 셀의 공급측실과 투과측실 사이에 불소 고무제 개스킷을 시일체로 하여 이용하여 고정시켜 사용하였다. 실험 조건은 각 샘플에 대해서 공통되고, 당해 셀 내의 온도는 $130\text{ }^{\circ}C$ 로 고정되어 있다.

[0082] 공급측실에 공급되는 공급측 가스는 CO_2 , H_2 , H_2O (스팀) 으로 이루어지는 혼합 가스로서, 그 배분비 (몰%) 는 $CO_2 : H_2 : H_2O = 23.6 : 35.4 : 41.0$ 이다. 공급측 가스 유량은 $3.47 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ 이고, 공급측 압력은 600 kPa(A) 이다. 또한 (A) 는 절대압을 의미한다. 이로써, 공급측에서의 CO_2 분압은 142 kPa(A) 가 된다. 공급측실의 압력은 배기 가스의 배출로 도중의 냉각 트랩의 하류측에 배압 조정기를 형성하여 조정된다.

[0083] 한편, 투과측실의 압력은 대기압이고, 투과측실에 흐르게 하는 스위프 가스로서 H_2O (스팀) 를 사용하며, 그 유량은 $7.77 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ 이다. 투과측실로부터 배출되는 스위프 가스를 하류측의 가스 크로마토그래피에 송출하기 위해서 Ar 가스를 유입시키고, Ar 가스가 혼합된 가스 중의 수증기를 냉각 트랩에서 제거하고, 냉각 트랩을 통과한 후의 가스 조성을 가스 크로마토그래피로 정량하고, 이것과 당해 가스 중의 Ar 의 유량으로부터 CO_2 및 H_2 의 퍼미언스 [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$] 를 계산하고, 그 비로부터 CO_2/H_2 선택성을 산출한다.

[0084] 또한, 상기 평가 실험에서는, 각 샘플의 본 측진 수송막의 사용 온도, 및 공급측 가스와 스위프 가스의 온도를 일정 온도로 유지하기 위해서, 실험 장치는 상기 가스를 가열하는 예열기를 갖고, 샘플막을 고정시킨 유통식 가스 투과 셀은 항온조 내에 설치하고 있다.

[0085] 다음으로, 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 의 실험 결과에서 얻어진 막 성능을 대비한다. 도 3 에 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 의 각 샘플의 분리 기능막의 구성 조건 (CO_2 캐리어, CO_2 수화 반응 촉매, CO_2 캐리어와 CO_2 수화 반응 촉매의 몰비율, 친수성 폴리머) 과, 막 성능 (CO_2 퍼미언스, H_2 퍼미언스, CO_2/H_2 선택성) 을 일람 표시한다.

[0086] 먼저, 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 의 막 성능을 대비한다. 여기서는, CO_2 수화 반응 촉매의 유무와 종류에 의한 막 성능이 대비된다. 도 4 에 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 의 CO_2 퍼미언스와 CO_2/H_2 선택성을 그래프화 하여 나타낸다. 도 3 및 도 4 로부터, 분리 기능막 내에 CO_2 수화 반응 촉매가 함유되어 있음으로써, CO_2 퍼미언스가 1.14 ~ 1.76 배로 되고, 한편 H_2 퍼미언스는 0.72 ~ 1.29 배가 되어, H_2 퍼미언스보다 CO_2 퍼미언스가 증가율이 크기 때문에 CO_2/H_2 선택성은 비교예 1 의 79.2 에 비해서 104 ~ 135 의 범위에서 개선된 것을 알 수 있다.

[0087] 도 4 로부터, 어느 CO_2 수화 반응 촉매에서나 CO_2 퍼미언스와 CO_2/H_2 선택성의 양방이 개선된 것을 확인할 수 있는데, CO_2 퍼미언스의 개선은 아텔루르산염에서 현저하게 나타난다.

[0088] 또한, CO_2 수화 반응 촉매는 상기 (화학식 1) 에 나타내는 CO_2 수화 반응의 반응 속도를 증가시키는 촉매이기 때문에, 분리 기능막 내에 CO_2 수화 반응 촉매가 함유되어 있음으로써, 당해 CO_2 수화 반응을 소반응의 하나로 하는 상기 (화학식 2) 에 나타내는 CO_2 와 CO_2 캐리어의 반응이 촉진되어, 촉진 수송 기구에 의한 CO_2 퍼미언스가 증가하는 것으로 생각할 수 있고, 도 3 에 나타내는 실험 결과와 부합된다. 그러나 상기 서술한 바와 같이,

H₂ 는 CO₂ 캐리어와는 반응하지 않기 때문에, H₂ 의 투과 메커니즘은 촉진 수송 기구가 아니라 용해·확산 기구로 생각할 수 있고, H₂ 퍼미언스는 CO₂ 수화 반응 촉매의 유무, 배합 비율 및 종류 등의 영향을 직접 받지 않는 것으로 생각할 수 있다. 또한, 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 의 각 샘플은 분리 기능막의 구성 조건이 상이하기 때문에 각각 개별적으로 제조된다. 따라서, 각 샘플의 H₂ 퍼미언스의 측정치의 차는 주로 친수성 폴리머의 겔막의 막질의 개체차(편차)에 의한 것으로 생각할 수 있다. 단, H₂ 퍼미언스는 상기 막질의 개체차 이외에도, CO₂ 캐리어 및 CO₂ 수화 반응 촉매의 분량이나 종류 등의 상이함이 친수성 폴리머의 겔막의 막질에 주는 영향을 간접적으로 받을 가능성은 있다.

[0089] 다음으로, 실시예 1, 6 및 비교예 1, 2 의 막 성능을 대비한다. 여기서는, CO₂ 수화 반응 촉매의 유무와 CO₂ 캐리어의 종류에 의한 막 성능이 대비된다. 도 5 에 실시예 1, 6 및 비교예 1, 2 의 CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성을 그래프화하여 나타낸다. 도 5 로부터, CO₂ 캐리어가 탄산세슘과 탄산루비듐의 어느 경우이든 분리 기능막 내에 CO₂ 수화 반응 촉매가 함유되어 있지 않은 경우에는, CO₂ 퍼미언스가 $2.83 \sim 2.84 \times 10^{-5}$ (mol/(m²·s·kPa)), H₂ 퍼미언스가 $3.05 \sim 3.58 \times 10^{-7}$ (mol/(m²·s·kPa)), CO₂/H₂ 선택성이 79.2 ~ 93.1 로 CO₂ 캐리어의 상이함에 의한 차는 그다지 보이지 않는다. CO₂ 캐리어가 탄산세슘인 경우, 분리 기능막 내에 CO₂ 수화 반응 촉매가 함유되어 있음으로써, CO₂ 퍼미언스가 1.53 배, H₂ 퍼미언스가 1.02 배, CO₂/H₂ 선택성이 1.50 배로 크게 개선되어 있다. 또, CO₂ 캐리어가 탄산루비듐인 경우, CO₂ 퍼미언스가 1.68 배, H₂ 퍼미언스가 0.83 배, CO₂/H₂ 선택성이 2.04 배로 CO₂ 캐리어가 탄산세슘의 경우와 마찬가지로 크게 개선되어 있다. 또한, 실시예 6 에 있어서, 비교예 2 와 비교하여 H₂ 퍼미언스가 0.83 배로 저하된 것은 친수성 폴리머의 겔막의 막질의 개체차에 의한 것으로 생각할 수 있다.

[0090] 다음으로, 실시예 1, 7 및 비교예 1 의 막 성능을 대비한다. 여기서는 CO₂ 수화 반응 촉매의 유무 및 배합 비율(탄산세슘에 대한 몰비율)에 의한 막 성능이 대비된다. 도 6 에 실시예 1, 7 및 비교예 1 의 CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성을 그래프화하여 나타낸다.

[0091] 비교예 1, 실시예 1 및 7 을 대비하면, CO₂ 수화 반응 촉매(아텔루르산 칼륨)의 배합 비율이 높아짐에 따라서, CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성의 양방이 개선되어 있는 것을 알 수 있다.

[0092] 또한, 상기 실시예 1 및 7 과는 달리, 친수성 폴리머가 PVA/PAA 염 공중합체, CO₂ 캐리어가 탄산세슘, CO₂ 수화 반응 촉매가 아텔루르산 칼륨인 경우에 있어서, CO₂ 수화 반응 촉매의 CO₂ 캐리어에 대한 몰비율을 0.01 배로 낮춘 별도의 샘플로 CO₂ 퍼미언스를 측정한 결과, 3.74×10^{-5} (mol/(m²·s·kPa)) 로 비교예 1 의 CO₂ 퍼미언스보다 1.32 배로 개선되어 있는 것을 확인하였다.

[0093] 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 의 분리 기능막은 어느 것이나 겔막이지만, 추가적인 비교예로서 분리 기능막이 액막(수용액)인 비교예 3 을 제조하였다. 비교예 3 의 분리 기능막의 수용액에는 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 에서 사용한 PVA/PAA 염 공중합체는 함유되어 있지 않다. 또, 비교예 3 에서는, 실시예 1 과 동일하게 CO₂ 캐리어로서 탄산세슘을 사용하고, CO₂ 수화 반응 촉매로서 아텔루르산 칼륨을 사용하였다. 이하, 비교예 3 의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0094] 몰 농도 2 mol/l 의 탄산세슘 수용액에, 탄산세슘에 대해서 0.025 배의 몰수의 아텔루르산 칼륨을 첨가하고, 용해될 때까지 교반하여 분리 기능막(액막)용의 수용액을 얻었다. 그 후, 본 제조 방법의 공정 2 의 어플리케이터를 사용한 캐스트법이 아니라, 분리 기능막(액막)용의 수용액에 친수성 PTFE 다공막을 30 분간 침지시키고, 그 후, 소수성 PTFE 막에 상기 수용액을 침지시킨 친수성 PTFE 막을 얹어 실온에서 만나질 이상 건조시켰다. 막 성능의 평가 실험시에 친수성 PTFE 막 상에도 소수성 PTFE 막을 얹고, 친수성 PTFE 다공막 및 분리 기능막(액막)을 소수성 PTFE 막 사이에 끼우는 3 층 구조로 하는 점은 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 와 동일하다.

[0095] 그러나, 비교예 3 의 액막 샘플은 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 와 동일한 실험 조건의 공급측 압력 600

kh(A) 로 설정할 수 없어 막 성능을 평가할 수 없었다. 요컨대, 분리 기능막 (액막) 의 공급측과 투과측 사이에 이러한 압력차에 견디지 못하고, 필요한 차압을 유지할 수 없는 것이 분명해졌다.

[0096] 이상, 분리 기능막 중에 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하는 실시예 1 ~ 7 과, 분리 기능막 중에 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하지 않은 비교예 1 및 2 의 각 막 성능을 대비하여, 본 촉진 수송막이 분리 기능막 중에 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유함으로써 CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성이 대폭 향상되는 효과를 확인할 수 있었다. 여기서, CO₂ 촉진 수송막은 일정한 막 두께 범위에서는 막 두께 의존성이 낮아, 막 두께가 커져도 CO₂ 의 투과 속도가 잘 저하되지 않는다는 특징을 갖는다. 한편, H₂ 는 상기 서술한 바와 같이, 용해·확산 기구에 의해서 분리 기능막 내를 투과하기 때문에, 그 투과 속도는 막 두께에 반비례하는 경향을 나타낸다. 이 때문에, 분리 기능막의 막 두께를 크게 하면, 분리 기능막 중에 CO₂ 수화 반응 촉매가 함유됨에 따른 CO₂ 퍼미언스의 향상 효과가 막 두께에 의존하지 않고 발현되는 점과, 막 두께를 크게 함으로써 H₂ 퍼미언스가 저감되는 점의 상승 효과에 의해서 추가적인 CO₂/H₂ 선택성의 개선이 기대된다.

[0097] 다음으로, 실시예 1 ~ 7, 비교예 1 및 2 의 약 2 배의 막 두께로 제조된 분리 기능막 중에 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하는 실시예 8 및 9 와, 분리 기능막 중에 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하지 않은 비교예 4 의 각 막 성능을 평가한 결과를 나타낸다.

[0098] 실시예 8, 9 및 비교예 4 의 각 샘플은 상기 서술한 본 제조 방법에 따라서 제조하였다. 단, 분리 기능막의 막 두께를 크게 하기 위해서, 공정 2 와 공정 3 의 일련의 공정을 2 회 반복하였다. 공정 1 에서 제조되는 캐스트 용액 중의 용매 (물), 친수성 폴리머 및 CO₂ 캐리어의 각 중량은 실시예 8, 9 및 비교예 4 를 통해서 공통되고, 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 및 2 와 동일하다. 실시예 8, 9 및 비교예 4 에서는, CO₂ 캐리어는 탄산세슘 (Cs₂CO₃) 을 사용하고, PVA/PAA 염 공중합체와 탄산세슘의 전체 중량에 대한 탄산세슘의 중량 비율 (캐리어 농도) 은 모두 70 중량% 이다.

[0099] 실시예 8 및 9 에서는, CO₂ 수화 반응 촉매로서 각각 순서대로 아텔루르산리튬, 몰리브덴산칼륨 (K₂O₄Mo, 융점 : 약 919 ℃) 을 사용하였다. CO₂ 수화 반응 촉매의 CO₂ 캐리어에 대한 몰비율은, 실시예 8 에서는 0.025 배이고, 실시예 9 에서는 0.1 배이다. 비교예 4 의 샘플은 상기 서술한 제조 방법의 공정 1 에서 제조되는 캐스트 용액 중에 CO₂ 수화 반응 촉매가 함유되어 있지 않은 점 이외에는, 실시예 8 과 동일하게 제조하였다.

[0100] 실시예 8, 9 및 비교예 4 의 각 샘플의 막 성능을 평가하기 위한 실험 방법은 공급측 가스의 가스 조성 및 배분비, 가스 유량, 압력, 사용 온도 등도 포함하여 상기 서술한 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 의 각 샘플의 막 성능을 평가하기 위한 실험 방법과 동일하다.

[0101] 도 7 에, 실시예 2, 8, 9 및 비교예 1, 4 의 각 샘플의 분리 기능막의 구성 조건 (CO₂ 캐리어, CO₂ 수화 반응 촉매, CO₂ 캐리어와 CO₂ 수화 반응 촉매의 몰비율, 친수성 폴리머) 과, 막 성능 (CO₂ 퍼미언스, H₂ 퍼미언스, CO₂/H₂ 선택성) 을 일람 표시한다. 또, 도 8 에, 실시예 2, 8 및 비교예 1, 4 의 CO₂ 퍼미언스와 CO₂/H₂ 선택성을 그래프화하여 나타낸다.

[0102] 먼저, 비교예 4 와 비교예 1 의 막 성능을 대비하면, 비교예 4 의 막 두께가 비교예 1 의 약 2 배이지만, 분리 기능막의 그 밖의 구성 조건이 동일하기 때문에, CO₂ 퍼미언스는 막 두께의 영향을 그다지 받지 않고 대략 동일한 것에 비하여, H₂ 퍼미언스는 막 두께가 약 2 배 다른 결과, 비교예 4 가 비교예 1 보다 대폭 저하되어 있다.

이 결과, CO₂/H₂ 선택성은 비교예 4 쪽이 비교예 1 보다 크게 되어 있다. 마찬가지로, 실시예 8 과 실시예 2 의 막 성능을 대비하면, 실시예 8 의 막 두께가 실시예 2 의 약 2 배이지만, 분리 기능막의 그 밖의 구성 조건이 동일하기 때문에, CO₂ 퍼미언스는 막 두께의 영향을 그다지 받지 않고 대략 동일하고, CO₂ 수화 반응 촉매에 의한 CO₂ 퍼미언스의 향상 효과도 동일하게 발현되어 있는 것에 비하여, H₂ 퍼미언스는 막 두께가 약 2 배 다른 결과, 실시예 8 쪽이 실시예 2 보다 대폭 저하되어 있다. 이 결과, CO₂/H₂ 선택성은 실시예 8 쪽이 실시예 2 보다 크게 되어 있다. 또한, 실시예 8 과 비교예 4 의 막 성능을 대비하면, 실시예 2 와 비교예 1 사이에서 CO₂ 퍼미언스 및 CO₂/H₂ 선택성이 대폭 개선되어 있는 것과 마찬가지로, 분리 기능막의 막 두께가

커도, CO_2 퍼미언스 및 CO_2/H_2 선택성이 대폭 개선되는 것을 알 수 있다. 요컨대, 분리 기능막 중에 CO_2 수화 반응 촉매가 함유됨에 따른 CO_2 퍼미언스의 향상 효과는, 일정한 막 두께의 범위 내에서는 분리 기능막의 막 두께에 의존하지 않고 발현되는 것이 분명해졌다.

[0103] 다음으로, 실시예 9 와 비교예 4 의 막 성능을 대비하면, CO_2 수화 반응 촉매가 물리브텐산칼륨인 경우에 있어서도, 실시예 1 ~ 7 의 약 2 배의 막 두께여도, 분리 기능막 중에 CO_2 수화 반응 촉매가 함유됨에 따른 CO_2 퍼미언스 및 CO_2/H_2 선택성의 향상 효과를 확인할 수 있다.

[0104] 여기서, 상기 실시예 1 ~ 3, 6 ~ 8 및 후술하는 실시예 10 의 각 CO_2 수화 반응 촉매는 모두 16 족 원소의 옥소산 화합물이고, 상기 실시예 4 의 CO_2 수화 반응 촉매는 15 족 원소의 옥소산 화합물이며, 상기 실시예 5 의 CO_2 수화 반응 촉매는 14 족 원소의 옥소산 화합물이고, 상기 실시예 9 의 CO_2 수화 반응 촉매는 6 족 원소의 옥소산 화합물이다. 따라서, 이것들의 막성 평가 결과로부터, 적어도 6 족 원소, 14 족 원소, 15 족 원소 및 16 족 원소의 옥소산 화합물에는 수용성이고, 융점이 200°C 이상인 열적으로 매우 안정적이며, 100°C 이상의 고온 하에서 촉매 활성을 갖는 CO_2 수화 반응 촉매가 바람직하게 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나, 이것은 6 족 원소, 14 족 원소, 15 족 원소 및 16 족 원소의 옥소산 화합물 모두가 CO_2 수화 반응 촉매로서의 촉매 활성을 갖는 것을 의미하는 것이 아니고, 또한 6 족 원소, 14 족 원소, 15 족 원소 혹은 16 족 원소 이외의 옥소산 화합물 중에 CO_2 수화 반응 촉매로서의 촉매 활성을 갖고, 본 촉진 수송막에 이용할 수 있는 것이 포함되어 있을 가능성을 부정하는 것도 아니다.

[0105] 또한, CO_2 수화 반응 촉매로서의 촉매 활성을 갖는 물질로서 효소 등의 옥소산 화합물 이외의 물질도 많이 존재한다. 따라서, CO_2 수화 반응 촉매는 본 촉진 수송막에 바람직하게 이용할 수 있으면 상기 실시예 1 ~ 9 에서 이용한 옥소산 화합물에 한정되는 것은 아니다. 여기서, CO_2 수화 반응 촉매로서의 본 촉진 수송막에 바람직한 조건으로는 일례로서, 수용성이고, 융점이 200°C 이상인 열적으로 매우 안정적이며, 100°C 이상의 고온 하에서 촉매 활성을 갖는 점을 들 수 있다.

[0106] 이상, 상기 실시형태에서는 본 촉진 수송막의 바람직한 구성예로서, 분리 기능막의 막 재료로서 친수성 폴리머인 PVA/PAA 염 공중합체의 하이드로 겔을 사용하고, 당해 분리 기능막을 담지하는 다공막으로서 친수성의 다공막을 사용하는 구성을 예시하였다. 그러나, 친수성 폴리머의 겔막 내에 CO_2 수화 반응 촉매를 함유함으로써 CO_2 퍼미언스와 CO_2/H_2 선택성이 개선되는 효과는, 정도의 차는 있지만, PVA/PAA 염 공중합체 이외의 친수성 폴리머, 예를 들어 폴리비닐알코올 (PVA), 폴리아크릴산 (PAA) 염 등을 사용한 경우, 혹은 당해 분리 기능막을 담지하는 다공막으로서 소수성의 다공막을 사용한 경우에도 얻을 수 있다.

[0107] 다음으로, 친수성 폴리머로서 폴리비닐알코올 (PVA) 을 사용한, 분리 기능막 중에 CO_2 수화 반응 촉매를 함유하는 실시예 10 과, 분리 기능막 중에 CO_2 수화 반응 촉매를 함유하지 않은 비교예 5 의 각 막 성능을 평가한 결과를 나타낸다.

[0108] 실시예 10 및 비교예 5 의 각 샘플은 상기 서술한 본 제조 방법에 따라서 제조하였다. 단, 실시예 8, 9 및 비교예 4 와 마찬가지로, 분리 기능막의 막 두께를 크게 하기 위해서 공정 2 와 공정 3 의 일련의 공정을 2 회 반복하였다. 공정 1 에서 제조되는 캐스트 용액 중의 용매 (물), 친수성 폴리머 및 CO_2 캐리어의 각 중량은 실시예 10 및 비교예 5 사이에서 공통된다. 실시예 10 및 비교예 5 에서는, CO_2 캐리어는 탄산세슘 (Cs_2CO_3) 을 사용하고, PVA 와 탄산세슘의 전체 중량에 대한 탄산세슘의 중량 비율 (캐리어 농도) 은 모두 46 중량% 이다. 또, 사용한 폴리비닐알코올의 중합도는 약 2000 이고, 분리 기능막을 담지하는 다공막은 세공 직경 $0.1\ \mu\text{m}$, 막 두께 $50\ \mu\text{m}$ 의 PTFE 다공막이다.

[0109] 실시예 10 에서는, CO_2 수화 반응 촉매로서 아텔루르산 칼륨을 사용하고, CO_2 수화 반응 촉매의 CO_2 캐리어에 대한 몰비율은 0.2 배이다. 비교예 5 의 샘플은 상기 서술한 제조 방법의 공정 1 에서 제조되는 캐스트 용액 중에 CO_2 수화 반응 촉매가 함유되어 있지 않은 점 이외에는 실시예 10 과 동일하게 제조하였다.

[0110] 실시예 10 및 비교예 5 의 각 샘플의 막 성능을 평가하기 위한 실험 방법은, 상기 서술한 실시예 1 ~ 9 및 비

교예 1, 2, 4 의 각 샘플의 막 성능을 평가하기 위한 실험 방법과, 공급측 가스의 가스 조성의 배분비, 공급측 가스 유량, 공급측 압력, 사용 온도를 제외하고 동일하다. 공급측실에 공급되는 공급측 가스인 CO₂, H₂, H₂O (스팀) 의 배분비 (몰%) 는 CO₂ : H₂ : H₂O = 5.0 : 48.7 : 46.3 이다. 또, 공급측 가스 유량은 6.14×10^{-2} mol/min 이고, 공급측 압력은 300 kPa(A) 이며, 유통식 가스 투과 셀 내의 온도는 120 °C 로 고정되어 있다.

[0111] 도 7 에, 실시예 10 및 비교예 5 의 각 샘플의 분리 기능막의 구성 조건 (CO₂ 캐리어, CO₂ 수화 반응 촉매, CO₂ 캐리어와 CO₂ 수화 반응 촉매의 몰비율, 친수성 폴리머) 과, 막 성능 (CO₂ 퍼미언스, H₂ 퍼미언스, CO₂/H₂ 선택성) 을 일람 표시한다.

[0112] 실시예 10 과 비교예 5 의 막 성능을 대비하면, CO₂ 퍼미언스 및 CO₂/H₂ 선택성이 대폭 개선되어 있는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터, 분리 기능막 중에 CO₂ 수화 반응 촉매가 함유됨에 따른 CO₂ 퍼미언스의 향상 효과는, 친수성 폴리머로서 폴리비닐알코올을 사용한 경우에서도 발휘되는 것이 분명해졌다. 이로부터, 당해 CO₂ 퍼미언스의 향상 효과는 친수성 폴리머의 조성에 관계없이 발휘되는 것을 충분히 추측할 수 있다. 따라서, 본 촉진 수송막의 분리 기능막을 구성하는 친수성 폴리머는 상기 실시형태에서 예시한 PVA/PAA 염 공중합체, 폴리비닐알코올 (PVA) 등에 한정되는 것은 아니다.

[0113] [제 2 실시형태]

[0114] 다음으로, 제 1 실시형태에서 설명한 CO₂ 촉진 수송막을 응용한 CO₂ 분리 장치 및 CO₂ 분리 방법에 대해서 도 9 를 참조하여 설명한다.

[0115] 도 9 는 본 실시형태의 CO₂ 분리 장치 (10) 의 개략적 구조를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 본 실시형태에서는 일례로서, 상기 제 1 실시형태에서 설명한 평판형 구조의 CO₂ 촉진 수송막이 아니고, 원통상 구조로 변형시킨 CO₂ 촉진 수송막을 사용한다. 도 9 의 (a) 는 원통상 구조의 CO₂ 촉진 수송막 (본 촉진 수송막) (11) 의 축심에 수직인 단면에 있어서의 단면 구조를 나타내고, 도 9 의 (b) 는 본 촉진 수송막 (11) 의 축심을 통과하는 단면에 있어서의 단면 구조를 나타낸다.

[0116] 도 9 에 나타내는 본 촉진 수송막 (11) 은, 원통 형상의 친수성의 세라믹스제 다공막 (2) 의 외주면 상에 분리 기능막 (1) 을 담지시킨 구조이다. 또한, 분리 기능막 (1) 은, 상기 제 1 실시형태와 동일하게 분리 기능막의 막 재료로서 폴리비닐알코올-폴리아크릴산 (PVA/PAA) 염 공중합체를 사용하고, CO₂ 캐리어로서 탄산세슘 (Cs₂CO₃), 탄산루비듐 (Rb₂CO₃) 등의 알칼리 금속의 탄산염을 사용하며, CO₂ 수화 반응 촉매로서 아텔루르산 화합물, 아셀렌산 화합물, 아비산 화합물 및 오르토규산 화합물을 사용한다. 제 1 실시형태의 막 구조와는, 분리 기능막 (1) 및 친수성의 세라믹스제 다공막 (2) 이 2 장의 소수성 다공막 사이에 끼여져 있지 않는 점에서 상이하다. 본 실시형태의 분리 기능막 (1) 의 제조 방법 및 막 성능은, 상기 상이점을 제외하고, 기본적으로는 상기 제 1 실시형태와 동일하기 때문에 중복되는 설명은 생략한다.

[0117] 도 9 에 나타내는 바와 같이, 원통형의 본 촉진 수송막 (11) 은 바닥이 있는 원통형의 용기 (12) 에 수용되고, 용기 (12) 의 내벽과 분리 기능막 (1) 에 둘러싸인 공급측 공간 (13) 과, 세라믹스제 다공막 (2) 의 내벽에 둘러싸인 투과측 공간 (14) 이 형성되어 있다. 용기 (12) 양측의 바닥부 (12a, 12b) 의 일방측에, 원료 가스 FG 를 공급측 공간 (13) 에 송입하는 제 1 송입구 (15) 와, 스위프 가스 SG 를 투과측 공간 (14) 에 송입하는 제 2 송입구 (16) 가 형성되고, 용기 (12) 양측의 바닥부 (12a, 12b) 의 타방측에, CO₂ 가 분리된 후의 원료 가스 EG 를 공급측 공간 (13) 으로부터 배출하는 제 1 배출구 (17) 와, 본 촉진 수송막 (11) 을 투과한 CO₂ 를 함유하는 투과 가스 PG 와 스위프 가스 SG 가 혼합된 배출 가스 SG' 를 투과측 공간 (14) 으로부터 배출하는 제 2 배출구 (18) 가 형성되어 있다. 용기 (12) 는 예를 들어 스테인리스제이고, 도시하지 않지만, 본 촉진 수송막 (11) 의 양단과 용기 (12) 양측의 바닥부 (12a, 12b) 의 내벽 사이에, 일례로서 제 1 실시형태에서 설명한 실험 장치와 마찬가지로 볼소 고무제 개스킷을 시일재로서 개재하고 설치하여, 본 촉진 수송막 (11) 을 용기 (12) 내에 고정시키고 있다. 또한, 본 촉진 수송막 (11) 의 고정 방법 및 시일 방법은 상기 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0118] 또한, 도 9 의 (b) 에서는, 제 1 송입구 (15) 와 제 1 배출구 (17) 는 도 9 의 (b) 에서 좌우로 분리되어 도시되어 있는 공급측 공간 (13) 에 각각 1 개씩 형성되어 있지만, 공급측 공간 (13) 은 도 9 의 (a) 에 나타내는

바와 같이 환상으로 연통되어 있기 때문에, 제 1 송입구 (15) 와 제 1 배출구 (17) 는 좌우의 어느 일방의 공급측 공간 (13) 에 형성해도 된다. 또한, 도 9 의 (b) 에서는, 바닥부 (12a, 12b) 의 일방측에 제 1 송입구 (15) 와 제 2 송입구 (16) 를 형성하고, 바닥부 (12a, 12b) 의 타방측에 제 1 배출구 (17) 와 제 2 배출구 (18) 를 형성하는 구성을 예시했지만, 바닥부 (12a, 12b) 의 일방측에 제 1 송입구 (15) 와 제 2 배출구 (18) 를 형성하고, 바닥부 (12a, 12b) 의 타방측에 제 1 배출구 (17) 와 제 2 송입구 (16) 를 형성하는 구성으로 해도 된다. 요컨대, 원료 가스 FG 및 EG 가 흐르는 방향과, 스위프 가스 SG 및 배출 가스 SG' 가 흐르는 방향을 반대로 해도 된다.

[0119] 본 실시형태의 CO₂ 분리 방법에서는, CO₂ 와 H₂ 를 함유하는 100 ℃ 이상의 혼합 기체로 이루어지는 원료 가스 FG 를 공급측 공간 (13) 에 송입함으로써, 본 축진 수송막 (11) 의 공급측 면에 공급하고, 본 축진 수송막 (11) 의 분리 기능막 (1) 에 함유되는 CO₂ 캐리어와 원료 가스 FG 중의 CO₂ 를 반응시켜, 높은 대수소 선택비로 CO₂ 를 선택적으로 투과시키고, CO₂ 분리 후의 H₂ 농도가 증가된 원료 가스 EG 를 공급측 공간 (13) 으로부터 배출한다.

[0120] CO₂ 와 CO₂ 캐리어의 반응은 상기 (화학식 2) 의 반응식에 나타내는 바와 같이 수분 (H₂O) 의 공급이 필요하고, 분리 기능막 (1) 내에 함유되는 수분이 많을수록 화학 평형은 생성물측 (우측) 으로 시프트하여 CO₂ 의 투과가 촉진되는 것을 알 수 있다. 원료 가스 FG 의 온도가 100 ℃ 이상의 고온인 경우, 당해 원료 가스 FG 와 접촉하는 분리 기능막 (1) 도 100 ℃ 이상의 고온 하에 노출되기 때문에, 분리 기능막 (1) 내에 함유되는 수분은 증발되고, CO₂ 와 동일하게 투과측 공간 (14) 으로 투과하기 때문에, 공급측 공간 (13) 에 스팀 (H₂O) 을 공급할 필요가 있다. 당해 스팀은 원료 가스 FG 중에 함유되어 있어도 되고, 또, 원료 가스 FG 와는 별도로 공급측 공간 (13) 에 공급되어도 된다. 후자의 경우, 투과측 공간 (14) 으로 투과된 스팀 (H₂O) 을 배출 가스 SG' 으로부터 분리하여 공급측 공간 (13) 내에 순환시키도록 해도 된다.

[0121] 도 9 에 나타내는 CO₂ 분리 장치에서는, 원통상의 본 축진 수송막 (11) 의 외측에 공급측 공간 (13) 을 형성하고, 내측에 투과측 공간 (14) 를 형성하는 구성예를 설명했지만, 내측에 공급측 공간 (13) 을 형성하고, 외측에 투과측 공간 (14) 를 형성해도 된다. 또한, 본 축진 수송막 (11) 을 원통 형상의 친수성의 세라믹스제 다공막 (2) 의 내주면 상에 분리 기능막 (1) 을 담지시킨 구조로 해도 된다. 나아가, CO₂ 분리 장치에 사용하는 본 축진 수송막 (11) 은 원통형에 한정되는 것은 아니고, 원형 이외의 단면 형상이 통형이어도 되고, 나아가서는 도 1 에 나타내는 평판형 구조의 본 축진 수송막을 사용해도 된다.

[0122] 다음으로, 본 실시형태에서 설명한 CO₂ 분리 장치의 일 응용예로서, 본 축진 수송막을 구비한 CO 변성기 (CO₂ 투과형 멤브레인 리액터) 에 대해서 간단하게 설명한다.

[0123] 예를 들어, 도 9 에 나타내는 CO₂ 분리 장치 (10) 를 사용하여 CO₂ 투과형 멤브레인 리액터를 구성하는 경우, 공급측 공간 (13) 에 CO 변성 촉매를 충전하여 공급측 공간 (13) 을 CO 변성기로서 이용할 수 있다.

[0124] CO₂ 투과형 멤브레인 리액터는, 예를 들어 수증기 개질기에서 생성된 H₂ 를 주성분으로 하는 원료 가스 FG 를 CO 변성 촉매가 충전된 공급측 공간 (13) 에 수용하고, 원료 가스 FG 중에 함유되는 일산화탄소 (CO) 를 상기 (화학식 5) 에 나타내는 CO 변성 반응에 의해서 제거하는 장치이다. 그리고, 당해 CO 변성 반응에서 생성되는 CO₂ 를, 본 축진 수송막 (11) 에 의해서 선택적으로 투과측 공간 (14) 에 투과시켜 제거함으로써, CO 변성 반응의 화학 평형을 수소 생성측에 시프트시킬 수 있고, 동일 반응 온도에 있어서 높은 전환율로 CO 및 CO₂ 를 평형의 제약에 의한 한계를 극복하여 제거할 수 있게 된다. 그리고, CO 및 CO₂ 를 제거 후의 H₂ 를 주성분으로 하는 원료 가스 EG 가 공급측 공간 (13) 으로부터 나온다.

[0125] CO 변성 반응에 제공하는 CO 변성 촉매의 성능이 온도와 함께 저하되는 경향이 있기 때문에 사용 온도는 최저라고 해도 100 ℃ 로 생각할 수 있고, 본 축진 수송막 (11) 의 공급측 면에 공급되는 원료 가스 FG 의 공급 온도는 100 ℃ 이상으로 되어 있다. 따라서, 원료 가스 FG 는 CO 변성 촉매의 촉매 활성화에 적합한 온도로 조정된 후, CO 변성 촉매가 충전된 공급측 공간 (13) 으로 송입되고, 공급측 공간 (13) 내에서의 CO 변성 반응 (발열 반응) 을 거쳐 본 축진 수송막 (11) 에 공급된다.

[0126] 한편, 스위프 가스 SG 는 본 축진 수송막 (11) 을 투과한 CO₂ 를 함유하는 투과 가스 PG 의 분압을 낮추어 본

촉진 수송막 (11) 의 투과 추진력을 유지하고, 투과 가스 PG 를 외부에 배출하기 위해서 사용된다. 단, 원료 가스 FG 의 분압이 충분히 높은 경우에는, 스위프 가스 SG 를 흐르게 하지 않아도 투과 추진력이 되는 분압차가 얻어지기 때문에 스위프 가스 SG 를 흐르게 할 필요는 없다. 또, 스위프 가스 SG 에 사용하는 가스종으로서 상기 제 1 실시형태의 막 성능의 평가 실험과 동일하게 스팀 (H₂O) 을 사용할 수도 있고, 나아가서는 불활성 가스인 Ar 등도 사용할 수 있어 스위프 가스 SG 는 특정 가스종에 한정되는 것은 아니다.

[0127] [기타 실시형태]

[0128] 이하에 기타 실시형태에 대해서 설명한다.

[0129] <1> 상기 각 실시형태에서는, CO₂ 캐리어로서 세슘이나 루비듐 등의 알칼리 금속의 탄산염, 중탄산염 혹은 수산화물의 사용을 상정했지만, 본 발명은 분리 기능막을 구성하는 친수성 폴리머의 겔막에 CO₂ 캐리어와 100 ℃ 이상의 고온 하에서 촉매 활성을 갖는 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하는 것을 특징으로 하고, CO₂ 수화 반응 촉매에 의해서 CO₂ 와 CO₂ 캐리어의 반응이 촉진되고, 상기 제 1 실시형태에서 예시한 막 성능 (CO₂ 의 대수소 선택 투과 성능) 과 동등한 정도 또는 그 이상의 막 성능을 발현할 수 있는 CO₂ 캐리어이면 특정 CO₂ 캐리어에 한정되는 것은 아니다.

[0130] <2> 상기 각 실시형태에서는 CO₂ 수화 반응 촉매는 아텔루르산 화합물, 아셀렌산 화합물, 아비산 화합물, 오르토규산 화합물 및 몰리브덴산 화합물 중 적어도 어느 하나를 함유하여 구성되는 경우를 상정했지만, 100 ℃ 이상의 고온 하, 바람직하게는 130 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 160 ℃ 이상의 고온 하에서 상기 (화학식 1) 의 CO₂ 수화 반응에 대한 촉매 활성을 갖는 촉매로서, 사용하는 CO₂ 캐리어와의 조합에 있어서, 상기 제 1 실시형태에서 예시한 막 성능 (CO₂ 의 대수소 선택 투과 성능) 과 동등한 정도 또는 그 이상의 막 성능을 발현할 수 있는 CO₂ 수화 반응 촉매이면 특정 CO₂ 수화 반응 촉매에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 촉진 수송막의 분리 기능막에 사용하는 경우, 상기 서술한 화합물과 동일하게 용점이 200 ℃ 이상이고 수용성인 것이 바람직하다. 또한, CO₂ 수화 반응 촉매가 촉매 활성을 나타내는 온도 범위의 상한치는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 촉진 수송막이 사용되는 장치에서의 본 촉진 수송막의 사용 온도, 본 촉진 수송막의 공급측 면에 공급되는 원료 가스의 공급 온도 등의 온도 범위의 상한 온도보다 높으면 문제없다. 또한, 본 촉진 수송막을 구성하는 친수성 다공막 등에 대해서도 동일한 온도 범위에서의 내성이 요구되는 것은 말할 필요도 없다. 또한, 본 촉진 수송막이 100 ℃ 미만의 온도 하에서 사용되는 경우에는, CO₂ 수화 반응 촉매는 반드시 100 ℃ 이상의 고온 하에서 촉매 활성을 갖고 있을 필요는 없다.

[0131] <3> 상기 제 1 실시형태에서는, 본 촉진 수송막은 친수성 폴리머 (PVA/PAA 염 공중합체, 폴리비닐알코올 (PVA) 등) 와 CO₂ 캐리어와 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하는 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을, 친수성 PTFE 다공막에 캐스트한 후에 겔화하여 제조했지만, 당해 제조 방법 이외의 제조 방법으로 제조해도 된다. 예를 들어, CO₂ 캐리어 및 CO₂ 수화 반응 촉매를 함유하지 않은 친수성 폴리머의 겔막을 형성한 후, CO₂ 캐리어 및 CO₂ 수화 반응의 촉매를 함유하는 수용액을 함침시켜 제조해도 된다.

[0132] <4> 상기 제 1 실시형태에서는, 본 촉진 수송막은 소수성 PTFE 다공막/친수성 PTFE 다공막에 담지된 분리 기능막/소수성 PTFE 다공막으로 이루어지는 3 층 구조로 했지만, 본 촉진 수송막의 지지 구조는 반드시 당해 3 층 구조에 한정되지 않는다. 예를 들어, 소수성 PTFE 다공막/친수성 PTFE 다공막에 담지된 분리 기능막으로 이루어지는 2 층 구조여도 된다. 또, 상기 제 1 실시형태에서는 분리 기능막이 친수성 PTFE 다공막에 담지되는 경우를 설명했지만, 분리 기능막이 소수성 PTFE 다공막에 담지되는 구성이어도 된다.

[0133] <5> 상기 제 2 실시형태에서는, 본 촉진 수송막을 사용한 CO₂ 분리 장치의 일 응용예로서 CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 대해서 설명했지만, 본 촉진 수송막을 사용한 CO₂ 분리 장치는 멤브레인 리액터 이외의 수소 제조 프로세스에 있어서의 탈탄산 공정에도 이용할 수 있고, 나아가서는 수소 제조 프로세스 이외에도 적용할 수 있어 상기 실시형태에서 예시한 응용예에 한정되는 것은 아니다. 또, 본 촉진 수송막에 공급되는 공급측 가스 (원료 가스) 는 상기 각 실시형태에서 예시한 혼합 가스에 한정되는 것은 아니다.

[0134] <6> 상기 각 실시형태에서 예시한, 본 촉진 수송막의 조성에 있어서의 각 성분의 혼합 비율, 막의 각 부의 치수 등은 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위한 예시로서, 본 발명은 이 수치들의 CO₂ 촉진 수송막에 한정되는 것은

아니다.

[0135] 산업상 이용가능성

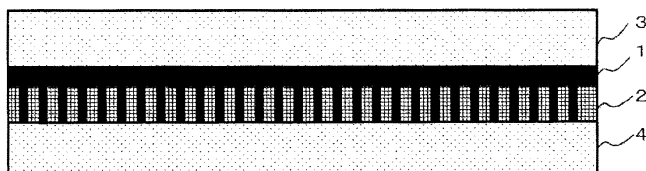
[0136] 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막은 수소 제조 프로세스의 탈탄산 공정, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터 등에 있어서, CO₂ 와 H₂ 를 함유하는 혼합 기체로부터 높은 대수소 선택비로 CO₂ 를 분리하는 데 이용할 수 있고, 특히 100 ℃ 이상의 고온 하에서의 CO₂ 분리에 유용하다.

부호의 설명

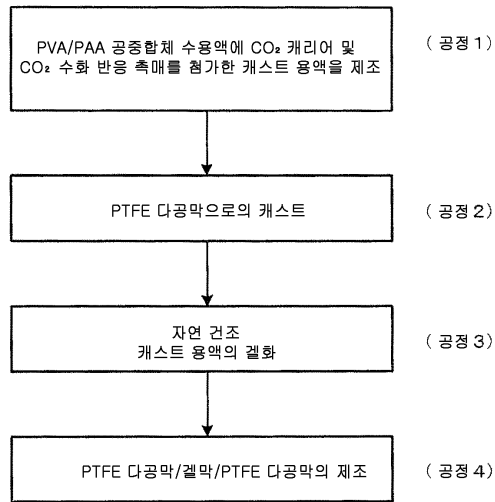
[0137] 1 : 분리 기능막
2 : 친수성 다공막
3, 4 : 소수성 다공막
10 : CO₂ 분리 장치
11 : CO₂ 촉진 수송막
12 : 용기
12a, 12b : 용기의 바닥부 (상 바닥부, 하 바닥부)
13 : 공급측 공간
14 : 투과측 공간
15 : 제 1 송입구
16 : 제 2 송입구
17 : 제 1 배출구
18 : 제 2 배출구
FG : 원료 가스
EG : CO₂ 분리 후의 원료 가스
PG : 투과 가스
SG, SG' : 스위프 가스

도면

도면1



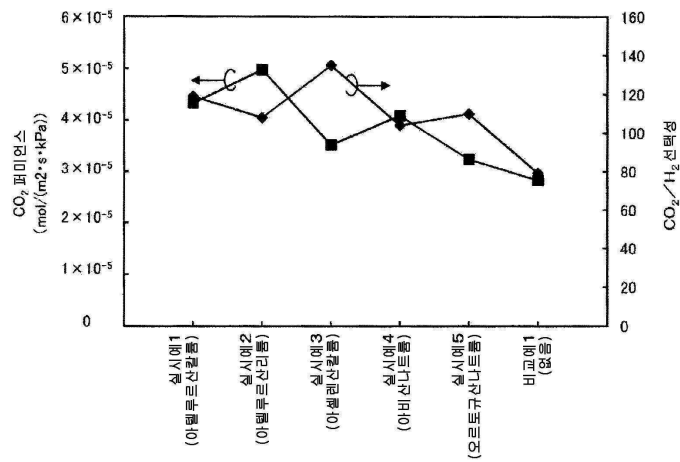
도면2



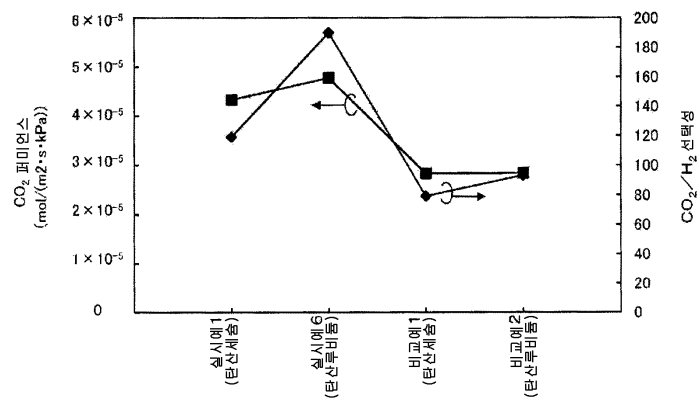
도면3

샘플	포리 기능단의 구성 조건				막 성능		
	CO ₂ 수화 반응 촉매	CO ₂ 캐리어	CO ₂ 캐리어 : 촉매 몰비	폴리머	CO ₂ 퍼미언스 (mol/(m ² ·s·kPa))	H ₂ 퍼미언스 (mol/(m ² ·s·kPa))	CO ₂ /H ₂ 선택성
실시예 1	아텔루트산칼륨	탄산세슘	1 : 0.025	PVA/PAA형 공중합체	4.33 × 10 ⁻⁵	3.64 × 10 ⁻⁷	119
실시예 2	아텔루트산리튬	탄산세슘	1 : 0.025	PVA/PAA형 공중합체	4.98 × 10 ⁻⁵	4.61 × 10 ⁻⁷	108
실시예 3	아셀렌산칼륨	탄산세슘	1 : 0.025	PVA/PAA형 공중합체	3.52 × 10 ⁻⁵	2.61 × 10 ⁻⁷	135
실시예 4	아비산나트륨	탄산세슘	1 : 0.025	PVA/PAA형 공중합체	4.09 × 10 ⁻⁵	3.94 × 10 ⁻⁷	104
실시예 5	오르토규산나트륨	탄산세슘	1 : 0.025	PVA/PAA형 공중합체	3.24 × 10 ⁻⁵	2.95 × 10 ⁻⁷	110
실시예 6	아텔루트산칼륨	탄산투비움	1 : 0.05	PVA/PAA형 공중합체	4.78 × 10 ⁻⁵	2.52 × 10 ⁻⁷	190
실시예 7	아텔루트산칼륨	탄산세슘	1 : 0.2	PVA/PAA형 공중합체	5.49 × 10 ⁻⁵	4.15 × 10 ⁻⁷	132
비교예 1	없음	탄산세슘	—	PVA/PAA형 공중합체	2.83 × 10 ⁻⁵	3.58 × 10 ⁻⁷	79.2
비교예 2	없음	탄산투비움	—	PVA/PAA형 공중합체	2.84 × 10 ⁻⁵	3.05 × 10 ⁻⁷	93.1

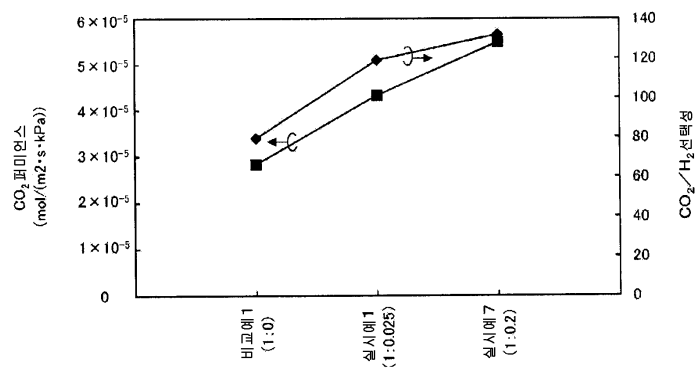
도면4



도면5



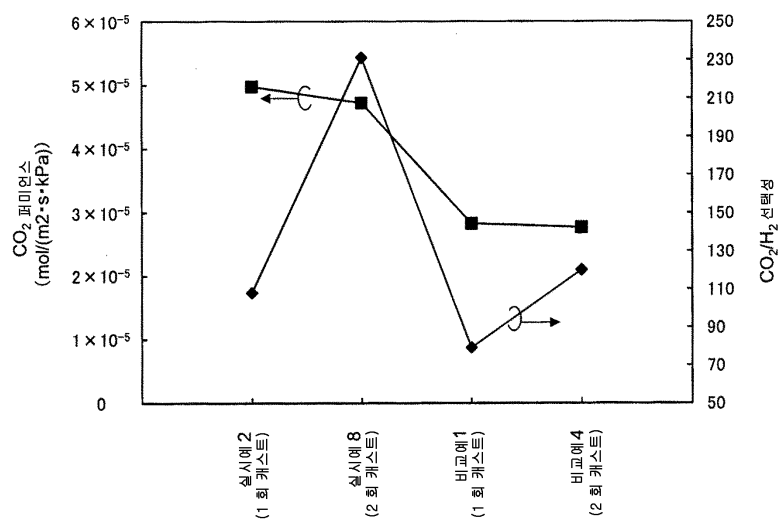
도면6



도면7

샘플	분리 기능막의 구성 조건				제조 조건	막 성능		
	CO ₂ 수화 반응 촉매	CO ₂ 캐리어	CO ₂ 캐리어 : 촉매 몰비	폴리머		CO ₂ 퍼미언스 (mol/(m ² ·s·kPa))	H ₂ 퍼미언스 (mol/(m ² ·s·kPa))	CO ₂ /H ₂ 선택성
실시에2	이탈루르산리튬	탄산세솔	1 : 0.025	PVA/PAA 염 공중합체	1 회	4.98 × 10 ⁻⁵	4.61 × 10 ⁻⁷	108
실시에8	이탈루르산리튬	탄산세솔	1 : 0.025	PVA/PAA 염 공중합체	2 회	4.72 × 10 ⁻⁵	2.04 × 10 ⁻⁷	231
실시에9	폴리브덴산리튬	탄산세솔	1 : 0.1	PVA/PAA 염 공중합체	2 회	3.28 × 10 ⁻⁵	2.56 × 10 ⁻⁷	128
실시에10	이탈루르산리튬	탄산세솔	1 : 0.2	PVA	2 회	3.63 × 10 ⁻⁵	2.62 × 10 ⁻⁷	138
비교예 1	없음	탄산세솔	—	PVA/PAA 염 공중합체	1 회	2.83 × 10 ⁻⁵	3.58 × 10 ⁻⁷	79.2
비교예 4	없음	탄산세솔	—	PVA/PAA 염 공중합체	2 회	2.77 × 10 ⁻⁵	2.31 × 10 ⁻⁷	120
비교예 5	없음	탄산세솔	—	PVA	2 회	2.84 × 10 ⁻⁵	3.05 × 10 ⁻⁷	93.1

도면8



도면9

