



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월18일

(11) 등록번호 10-1591207

(24) 등록일자 2016년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/38 (2006.01)

B01D 71/40 (2006.01) B01D 71/82 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7005349

(22) 출원일자(국제) 2012년07월26일

심사청구일자 2014년02월27일

(85) 번역문제출일자 2014년02월27일

(65) 공개번호 10-2014-0042922

(43) 공개일자 2014년04월07일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/069023

(87) 국제공개번호 WO 2013/018659

국제공개일자 2013년02월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-168458 2011년08월01일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP11509251 A*

JP2008036463 A*

JP2001519711 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

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

가미오 에이지

일본 교토후 교토시 미나미쿠 가미토바호코타테초
11반치노2 비-1 가부시키가이샤 르네상스 에너지
리서치 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 한승수

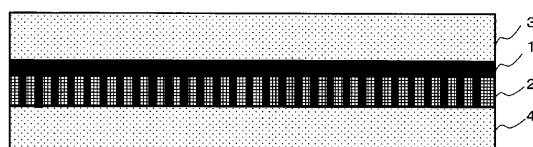
(54) 발명의 명칭 CO₂ 흡진 수송막 및 그 제조 방법

(57) 요약

(과제) CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 적용할 수 있는 이산화탄소 투과성과 CO₂/H₂ 선택성이 우수한 CO₂ 흡진 수송막을 안정적으로 제공한다.

(해결 수단) CO₂ 흡진 수송막은, 하이드로겔막으로 구성된 겔층 (1) 을 친수성 다공막 (2) 에 담지시켜 제공된다. 더욱 바람직하게는, 친수성 다공막 (2) 에 담지된 겔층 (1) 이 소수성 다공막 (3, 4) 에 의해 피복 지지되어 있다. 당해 겔막은, 글리신과 함께 알칼리 금속 원소를 함유하는 탈프로톤화제를 함유하고 있다. 당해 탈프로톤화제는, 바람직하게는 알칼리 금속 원소의 수산화물 또는 탄산염이고, 더욱 바람직하게는 당해 알칼리 금속 원소가 칼륨 혹은 세슘 혹은 루비듐 중 어느 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

테라모토 마사아키

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

하나이 노부아키

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

마츠야마 히데토

일본 효고켄 고베시 나다쿠 롯코다이쵸 1방 1고 고
쿠리츠다이가쿠호진 고베다이가쿠 다이가쿠잉고가
쿠켄큐카 오요가가쿠센코 나이

특허청구의 범위

청구항 1

100 ℃ 이상의 온도 조건하에서 CO₂/H₂ 선택 성능을 갖는 CO₂ 촉진 수송막으로서,

하이드로겔막에 글리신, 및 상기 글리신의 아미노기의 프로톤화를 방지하는 탈프로톤화제를 첨가한 겔층을 100 ℃ 이상의 내열성을 가진 다공막에 담지시켜 이루어지고,

상기 하이드로겔막이 폴리비닐알코올-폴리아크릴산염 공중합체 겔막 또는 폴리아크릴산염 중합체 겔막인 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탈프로톤화제가 알칼리 금속 원소의 수산화물 또는 탄산염을 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 탈프로톤화제에 함유되는 알칼리 금속 원소가 칼륨 혹은 세슘 혹은 루비듐 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 탈프로톤화제에 함유되는 알칼리 금속 원소가 세슘 혹은 루비듐 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탈프로톤화제가 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘 또는 탄산세슘 중 어느 하나를 함유하고,

110 ℃ 내지 140 ℃ 까지의 모든 온도 범위 내에서,

H₂의 퍼미언스에 대한 CO₂의 퍼미언스의 비로 나타내는 CO₂/H₂ 선택률이 300 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탈프로톤화제가 수산화나트륨을 함유하고,

110 ℃ 에 있어서 H₂의 퍼미언스에 대한 CO₂의 퍼미언스의 비로 나타내는 CO₂/H₂ 선택률이 300 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공막이 친수성 다공막인 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 친수성 다공막에 담지된 상기 겔층이 소수성의 제 2 다공막에 의해 피복 지지되어 있는 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법으로서,

폴리비닐알코올-폴리아크릴산염 공중합체, 알칼리 금속 원소를 함유하는 탈프로톤화제, 및 글리신을 함유하는 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을 제조하는 공정과,

상기 캐스트 용액을 다공막에 캐스트한 후에 건조시켜 겔층을 제조하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 다공막이 친수성의 다공막인 것을 특징으로 하는 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소의 분리에 사용되는 CO₂ 촉진 수송막 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 수소를 주성분으로 하는 연료 전지용 등의 개질 가스에 함유되는 이산화탄소를 수소에 대한 높은 선택성으로 분리할 수 있는 CO₂ 촉진 수송막, 및 배기 가스에 함유되는 이산화탄소를 질소에 대한 높은 선택성으로 분리할 수 있는 CO₂ 촉진 수송막에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 그 응용 범위가 넓은 점에서, 이산화탄소를 선택적으로 분리하는 방법이 여러 가지 검토되고 있다. 예를 들어, 연료 전지용 등의 개질 가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 분리함으로써, 수소의 순도를 향상시킬 수 있다. 또, 지구 온난화의 원인의 일단이 되고 있는 이산화탄소를 선택적으로 분리하여 지중에 저류시킴으로써 온난화의 진전을 둔화시킬 수 있는 것은 아닐지 기대되고 있다.

[0003] 수소 제조 프로세스를 보면, 현재 개발 중인 수소 스테이션용 개질 시스템에서는, 수증기 개질에 의해 탄화수소를 수소 및 일산화탄소(CO)로 개질하고, 또한, CO 변성 반응을 이용하여 일산화탄소를 수증기와 반응시킴으로써 수소를 제조하고 있다.

[0004] 종래의 CO 변성기에 있어서, 소형화나 기동 시간의 단축을 저해하는 원인으로서는, 이하의 (화학식 1)에 나타내는 CO 변성 반응의 화학 평형상의 제약으로부터, 다량의 CO 변성 촉매가 필요해진 것을 들 수 있다. 일례로서, 50 kW의 PAFC(인산형 연료 전지)용 개질 시스템에서는, 개질 촉매가 20 ℓ 필요한 데에 반해, CO 변성 촉매는 77 ℓ 와 약 4 배의 촉매가 필요하다. 이 점이 CO 변성기의 소형화나 기동 시간의 단축을 저해하는 큰 요인이 되고 있다. 또한, 기호 「 \rightleftharpoons 」는, 가역 반응인 것을 나타내고 있다.

[0005] (화학식 1)

[0006]
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

[0007] 그래서, CO 변성기에 이산화탄소를 선택적으로 투과시키는 CO₂ 촉진 수송막을 구비하여, 상기 (화학식 1)의 CO 변성 반응에 의해 생성된 우측의 이산화탄소를 효율적으로 CO 변성기 외부로 제거함으로써, 화학 평형을 수소 생성측(우측)으로 시프트시킬 수 있어, 동일 반응 온도에서 높은 전화율이 얻어지는 결과, 일산화탄소 및 이산화탄소를 평형의 제약에 의한 한계를 넘어 제거할 수 있게 된다. 도 15 및 도 16에 이 상태를 모식적으로

로 나타낸다. 도 16(A) 와 (B) 는, 각각 CO 변성기가 CO₂ 촉진 수송막을 구비하고 있는 경우와 구비하고 있지 않은 경우에 있어서의 무차원화된 촉매층 길이 (Z) 에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 각 농도 변화를 나타내고 있다.

[0008] 상기 CO₂ 촉진 수송막을 구비한 CO 변성기 (CO₂ 투과형 멤브레인 리액터) 에 의해, 일산화탄소 및 이산화탄소를 평형의 제약에 의한 한계를 넘어 제거할 수 있게 되기 때문에, 수소 스테이션의 PSA (Pressure Swing Adsorption) 의 부하 저감 및 개질 반응과 CO 변성의 저 S/C (스팀/카본비) 화가 도모되어, 수소 스테이션 전체의 비용 저감 및 고효율화가 도모된다. 또, CO₂ 촉진 수송막을 구비함으로써, CO 변성 반응의 고속화 (고 SV 화) 가 도모되기 때문에, 개질 시스템의 소형화 및 기동 시간의 단축이 도모된다.

[0009] 한편, 배기 가스 중의 CO₂ 분리·회수 기술을 보면, 현재, 시멘트 분야, 제철 분야, 화력 발전 분야, 석유·천연 가스의 상류 분야 등, 대량 CO₂ 발생원에 있어서의 CO₂ 의 분리 회수 기술로서 실용화되어 가장 일반적으로 사용되고 있는 것은 습식 화학 흡수법이며, 주로 수소 제조 플랜트나 암모니아 제조 플랜트 등의 대규모 화학 플랜트의 탈탄산 프로세스로서 폭 넓게 사용되고 있다. 기존의 화학 흡수법은, 열 탄산칼리 등의 알칼리 수용액 중으로의 CO₂ 의 흡수 공정과 생성된 알칼리 탄산염의 열분해에 의한 CO₂ 재생 공정으로 구성되어 있다.

흡수탑을 나온 알칼리 탄산염 수용액은 재생탑에 공급되고, 재생탑에 공급된 알칼리 탄산염 수용액은 스팀을 열원으로 하여 가열되어, 열분해에 의해 CO₂ 와 동반하여 물을 방출한다. CO₂ 를 방출한 열 알칼리 수용액은 순환 펌프에 의해 다시 흡수탑에 공급된다.

[0010] 이와 같이, 화학 흡수법에 의한 탈탄산 공정은, 프로세스가 복잡할 뿐만 아니라, 재생탑의 열원으로서 공급되는 스팀과 순환 펌프 동력에 의해 많은 에너지가 소비되고 있다.

[0011] 이 CO₂ 분리 회수에 있어서의 에너지 절약 기술로서 이전부터 멤브레인의 이용이 검토되어 왔지만, 종래 개발되어 온 CO₂/N₂ 분리용 멤브레인은, 고온에서 사용할 수 없기 때문에, 상온에서의 사용이 전제가 되어, 스팀을 스윙프 가스로서 이용할 수 없기 때문에 진공 펌프를 이용해야 하고, 그것을 위한 동력으로서 다량의 전력을 소비하기 때문에 에너지 절약 효과도 한정적으로 실용으로 이어지지 않고 있다.

[0012] 이러한 CO₂ 투과형 멤브레인 리액터의 선행예로는, 하기 특허문헌 1 (혹은 동일한 발명자에 의한 동일 내용의 특허문헌 2) 에 개시되어 있는 것이 있다.

[0013] 특허문헌 1, 2 에서 제안되어 있는 개질 시스템은, 탄화수소, 메탄올 등의 연료를 연료 전지 자동차용 수소에 자동차 상에서 개질할 때 발생하는 개질 가스의 정제 및 수성 가스 시프트 반응 (CO 변성 반응) 에 유용한 CO₂ 촉진 수송막 프로세스를 제공하는 것으로, 대표적인 4 종류의 프로세스가 동 문헌에 개시되어 있다. 탄화수소 (메탄을 포함한다) 를 원료로 하는 경우, 수성 가스 시프터 (CO 변성기) 에 CO₂ 촉진 수송막을 구비한 멤브레인 리액터를 사용하여 이산화탄소를 선택적으로 제거함으로써, 일산화탄소의 반응률을 높여 일산화탄소 농도를 저하시킴과 함께 생성 수소의 순도를 향상시키고 있다. 또, 생성 수소 중에 잔류하는 % 오더의 일산화탄소 및 이산화탄소는 메타네이터로 수소와 반응시켜 메탄으로 변환시켜 농도를 저하시켜, 연료 전지의 피독 등에 의한 효율 저하를 방지하고 있다.

[0014] 특허문헌 1, 2 에서는, CO₂ 촉진 수송막으로서, 주로 할로젠화 4 급 암모늄 염 ((R)₄N⁺X⁻) 을 이산화탄소 캐리어로서 함유하는 폴리비닐알코올 (PVA) 등의 친수성 폴리머막이 사용되고 있다. 또, 그 특허문헌 1, 2 의 실시예 6 에는, 이산화탄소 캐리어로서 테트라메틸암모늄플루오라이드염 50 중량% 를 함유하는 막 두께 49 μ m, 50 중량% 의 PVA 막과 그것을 지지하는 다공질 PTFE (사불화에틸렌 중합체) 막으로 이루어지는 복합막으로 형성된 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법이 개시되어 있고, 동 실시예 7 에는, 혼합 가스 (25 % CO₂, 75 % H₂) 를 전체압 3 기압, 23 °C 에서 처리했을 때의 당해 CO₂ 촉진 수송막의 막 성능이 개시되어 있다. 당해 막 성능으로서, CO₂ 퍼미언스 R_{CO2} 가 7.2 GPU (= 2.4 $\times 10^{-6}$ mol/(m² · s · kPa)), CO₂/H₂ 선택률이 19 로 되어 있다. 여기서, CO₂/H₂ 선택률은, CO₂ 퍼미언스 R_{CO2} 의 H₂ 퍼미언스 R_{H2} 에 대한 비로 나타낸다.

[0015] 또, 하기 특허문헌 3 에는, CO₂ 촉진 수송막으로서, 탄산세슘과 아미노산을 조합하여 구성된 CO₂ 흡수제가 개시되어 있다.

- [0016] 특허문헌 3 에 기재된 CO₂ 촉진 수송막의 제법은 이하와 같다. 먼저, 탄산세습의 수용액에 시판되는 아미노산을 소정의 농도가 되도록 첨가하고, 잘 교반하여 혼합 수용액을 제조한다. 그 후, 겔을 도포한 다공 PTFE 막 (47 Φ) 의 겔 도포면을, 제조한 혼합 용액에 30 분 이상 침지한 후, 천천히 막을 들어올린다. 소결 금속 상에 실리콘막을 올리고 (용액이 투과측으로 새는 것을 방지하기 위해) 그 위에 47 mmΦ 의 상기의 함수 겔막을 올리고, 그 위로부터 실리콘 패키징이 들어간 셀을 씌워 실링한다. 이와 같이 하여 제조된 CO₂ 촉진 수송막에 대해, 공급 가스를 50 cc/분의 속도로 흐르게 하고, 막의 하측을 진공화하여 압력을 40 torr 정도까지 낮춘다.
- [0017] 특허문헌 3 의 실시예 4 에서는, 탄산세습과, 2,3-디아미노프로피온산염을 각각 4 (mol/kg) 의 물 농도로 구성한 CO₂ 촉진 수송막의 25 °C 에 있어서의 CO₂ 투과 속도는 1.1 (10⁻⁴ cm³ (STP)/cm² · s · cmHg), CO₂/N₂ 분리 계수는 300 으로 되어 있다. 또한, CO₂ 퍼미언스 R_{CO2} 는, 압력차당의 투과 속도로 정의되기 때문에, 특허문헌 3 의 실시예 4 에 있어서의 CO₂ 퍼미언스 R_{CO2} 는, 110 GPU 로 산출되지만, 본 실시예에 있어서의 CO₂/H₂ 선택성에 관한 데이터는 개시되어 있지 않다.
- [0018] 또, 특허문헌 4 에서는, 폴리비닐알코올과 아미노산염의 수용액에 가교제를 첨가하고, 가열 건조시켜 형성한 비다공질막이 CO₂ 선택 투과성을 나타내는 것이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 4 의 실시예에는, 실온 (23 °C) 에 있어서의 CO₂ 투과성이 개시되어 있을 뿐, 100 °C 이상의 고온에 있어서의 막 특성은 시사되어 있지 않다.
- [0019] 한편, 특허문헌 5 에는, 폴리비닐알코올-폴리아크릴산염 (PVA/PAA) 공중합체 겔막에 2,3-디아미노프로피온산염 (DAPA) 을 첨가한 CO₂ 촉진 수송막이, 특허문헌 6 에는, PVA/PAA 공중합체 겔막에 탄산세습 혹은 탄산루비듐을 첨가한 CO₂ 촉진 수송막이 본원 발명자들에 의해 개시되어 있고, 각각 60 GPU 정도 이상의 높은 CO₂ 투과성, 및 CO₂ 퍼미언스 R_{CO2} 의 H₂ 퍼미언스 R_{H2} 에 대한 비가 100 정도 이상의 높은 CO₂/H₂ 선택률을 100 °C 이상의 고온에서 구비하는 것이 밝혀져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2001-511430호
(특허문헌 0002) 미국 특허 제6579331호 명세서
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2000-229219호
(특허문헌 0004) 일본 특허 제3697265호 명세서
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2008-36463호
(특허문헌 0006) 국제 공개 제2009/093666호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] CO₂ 촉진 수송막은, 기본 기능으로서 이산화탄소를 선택적으로 분리하는 점에서, 지구 온난화의 원인이 되고 있는 이산화탄소의 흡수 혹은 제거 등을 목적으로 한 개발도 이루어지고 있다. 그러나, CO₂ 촉진 수송막은, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 대한 응용을 고려한 경우, 사용 온도, CO₂ 퍼미언스, CO₂/H₂ 선택률 등에 대해 일정 이상의 성능이 요구된다. 요컨대, CO 변성 반응에 제공하는 CO 변성 촉매의 성능이 온도의 저하와 함께 저하되는 경향이 있기 때문에, 사용 온도는 최저라도 100 °C 가 필요할 것으로 생각된다. 상기 각 특허문헌 1 ~ 4 는, 모두 25 °C 정도의 온도 조건하에서 막 성능의 측정이 이루어지고 있어, 100 °C 이상의 온도 조건하에 있어서도 충분한 막 성능을 나타내는 CO₂ 촉진 수송막이 상기 각 특허문헌에 의해 개시되었다고는 할 수

없다.

[0022] 또, CO₂ 퍼미언스 (이산화탄소 투과성의 성능 지표의 하나) 는, CO 변성 반응의 화학 평형을 수소 생성측 (우측) 으로 시프트시켜, 이산화탄소 농도와 이산화탄소 농도를 평형의 제약에 의한 한계를 넘어 예를 들어 0.1 % 정도 이하로 저감시키고, 또한, CO 변성 반응의 고속화 (고 SV 화) 를 도모하기 위해서는, 일정 레벨 이상 (예를 들어, $2 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}) = 60 \text{ GPU}$ 정도 이상) 이 필요할 것으로 생각된다. 또한, CO 변성 반응에 의해 생성된 수소가 이산화탄소와 함께 CO₂ 촉진 수송막을 통과하여 외부로 폐기된 것에서는, 당해 폐기 가스로부터 수소를 분리 회수한다는 프로세스가 필요하다. 수소는 당연히 이산화탄소보다 분자 사이즈가 작기 때문에, 이산화탄소를 투과할 수 있는 막은 수소도 투과할 수 있게 되지만, 막 중의 이산화탄소 캐리어에 의해 이산화탄소만을 선택적으로 막의 공급측으로부터 투과측을 향하여 수송할 수 있는 촉진 수송막이 필요하고, 그 경우의 CO₂/H₂ 선택률로서 90 ~ 100 정도 이상이 필요할 것으로 생각된다.

[0023] 한편, CO₂ 촉진 수송막에 의한 막 분리 프로세스에 있어서도, 얇은 막을 통하여 CO₂ 의 흡수와 방출을 실시하게 하기 때문에, CO₂ 의 흡수시에 발생하는 에너지가 CO₂ 방출을 위한 에너지에 이용되어 본질적인 에너지 절약 프로세스가 되어, 탈탄산 공정에서의 에너지 소비를 대폭 삭감할 수 있게 된다. 그러나, 상기 서술한 바와 같이, 종래 개발되어 온 CO₂ 분리막은, 고온에서 사용할 수 없어, 상온에서의 사용이 전제가 되어, 에너지 절약 효과도 한정적이라는 문제가 있었다. 또 CO₂/N₂ 의 선택률 (CO₂ 퍼미언스 R_{CO2} 의 N₂ 퍼미언스 R_{N2} 에 대한 비) 도 수십 정도의 낮은 성능만 얻을 수 있었다.

[0024] 본 발명은 상기 서술한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 적용할 수 있는 CO₂ 촉진 수송막을 안정적으로 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0025] 본원 발명자들은, 예의 연구에 의해, 글리신 (NH₂-CH₂-COOH) 을 첨가한 겔막이, 상기 서술한 특허문헌 5 에 기재된 DAPA 첨가 CO₂ 촉진 수송막, 및 상기 서술한 특허문헌 6 에 기재된 탄산세슘 혹은 탄산루비듐을 첨가한 CO₂ 촉진 수송막보다 우수한 CO₂ 수송 특성을 나타내는 것을 알아내었다. 본 발명은 상기 지견에 기초하는 것이다.

[0026] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막은, 100 ℃ 이상의 온도 조건하에서 CO₂/H₂ 선택성을 갖는 CO₂ 촉진 수송막으로서, 글리신, 및 상기 글리신의 아미노기의 프로톤화를 방지하는 탈프로톤화제를 하이드로겔막에 함유하며 구성된 겔층을 100 ℃ 이상의 내열성을 가진 다공막에 담지시켜 이루어지는 것을 제 1 특징으로 한다.

[0027] 상기 제 1 특징의 CO₂ 촉진 수송막에서는, 겔막 중에 글리신이 함유되는 점에서, 당해 글리신이 겔층의 이산화탄소의 고농도측 계면에서 이산화탄소를 보충하여 저농도측 계면으로 수송하는 이산화탄소 캐리어로서 기능하고, 100 ℃ 이상의 고온에서 90 ~ 100 정도 이상의 대수소 선택률 (CO₂/H₂), 및 $2 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}) (=60 \text{ GPU})$ 정도 이상의 CO₂ 퍼미언스를 달성할 수 있게 된다.

[0028] 여기서, 글리신의 아미노기 (NH₂) 가 프로톤화되어, NH₃⁺ 형으로 존재하면 당해 글리신이 이산화탄소 캐리어로서 작용하지 않기 때문에, 본 발명에서는, 글리신과 함께 아미노기의 프로톤화를 방지하기 위한 탈프로톤화제를 함유하는 하이드로겔막을 사용하여 겔층을 형성한다. 당해 탈프로톤화제로는, 알칼리 금속 원소의 수산화물 또는 탄산염을 함유하여 이루어지는 것이 바람직하다. 특히, 탈프로톤화제에 함유되는 알칼리 금속 원소가 칼륨 혹은 세슘 혹은 루비듐 중 어느 것인 것이 보다 바람직하다.

[0029] 또, 막 내에 수분이 없는 경우에도 이산화탄소는 촉진 수송되지만, 그 투과 속도는 일반적으로 매우 작기 때문에, 높은 투과 속도를 얻으려면 막 내의 수분이 불가결해진다. 따라서, 겔막을 보수성이 높은 하이드로겔막으로 구성함으로써, 겔막 내의 수분이 적어지는 고온하에 있어서도, 가능한 한 막 내에 수분을 유지할 수 있게 되어, 100 ℃ 이상의 고온에서 높은 CO₂ 퍼미언스를 실현할 수 있다.

- [0030] 또한, 하이드로겔은, 친수성 폴리머가 가교됨으로써 형성된 삼차원 그물 구조물이며, 물을 흡수함으로써 팽윤되는 성질을 가지고 있다.
- [0031] 또, 하이드로겔막으로는, 폴리비닐알코올-폴리아크릴산염 공중합체 겔막을 채용하는 것이 바람직하다. 여기서, 당업자에 있어서, 폴리비닐알코올-폴리아크릴산염 공중합체는, 폴리비닐알코올-폴리아크릴산 공중합체라고 불리는 경우도 있다.
- [0032] 상기 제 1 특징의 CO₂ 촉진 수송막은, 또한, 110 ℃ 내지 140 ℃ 까지의 온도 범위 중 적어도 특정 온도 범위 내에 있어서, H₂ 의 퍼미언스에 대한 CO₂ 의 퍼미언스의 비로 나타내는 CO₂/H₂ 선택률이 300 이상을 갖는 것을 제 2 특징으로 한다.
- [0033] 상기 제 2 특징의 CO₂ 촉진 수송막에서는, 알칼리 금속 원소를 함유하는 탈프로톤화제를 함유한 하이드로겔막을 사용하여 겔층을 형성함으로써, 1000 GPU 정도 이상의 높은 CO₂ 퍼미언스, 및 선택률이 300 정도 이상인 높은 CO₂/H₂ 선택성을 100 ℃ 이상의 고온에서 실현할 수 있게 되었다.
- [0034] 또한, 상기 제 1 또는 제 2 특징의 CO₂ 촉진 수송막에 있어서, 상기 다공막이 친수성 다공막인 것이 바람직하다. 겔층을 담지하는 다공막이 친수성인 것에 의해, 결함이 적은 겔층을 안정적으로 제조할 수 있고, 높은 대수소 선택률을 유지할 수 있다.
- [0035] 일반적으로, 다공막이 소수성이면, 100 ℃ 이하에서 겔막 내의 수분이 다공막 내의 세공에 침입하여 막 성능을 저하시키는 것을 방지할 수 있고, 또, 100 ℃ 이상에 있어서 겔막 내의 수분이 적어지는 상황에서도 동일한 효과를 기대할 수 있을 것으로 생각되기 때문에, 소수성 다공막의 사용이 주장된다. 그러나, 본 실시형태의 CO₂ 촉진 수송막에서는, 이하의 이유로부터 친수성 다공막을 사용함으로써, 결함이 적고 높은 대수소 선택률을 유지할 수 있는 CO₂ 촉진 수송막을 안정적으로 제조할 수 있게 되었다.
- [0036] 친수성 다공막 상에, 겔막을 구성하는 폴리머와 글리신의 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을 캐스트하면 다공막의 세공 내가 액으로 채워지고, 또한 다공막의 표면에 캐스트 용액이 도포된다. 이 캐스트한 막을 건조시키면, 다공막의 표면뿐만 아니라 세공 내에도 겔층이 충전되기 때문에 결함이 잘 발생하지 않게 되어, 겔층의 성막 성공률이 높아진다.
- [0037] 세공 부분의 비율 (다공도), 및 세공이 막 표면에 수직으로 곧지 않고 구부러져 있는 것 (굴곡률) 을 고려하면, 세공 내의 겔층은 가스 투과가 큰 저항이 되기 때문에, 다공막 표면의 겔층과 비교하여 투과성은 낮아지고, 가스 퍼미언스는 저하된다. 한편, 소수성 다공막 상에 캐스트 용액을 캐스트하는 경우, 다공막의 세공 내는 액으로 채워지기 어려워, 주로 다공막의 표면에만 캐스트 용액이 도포되고 세공은 가스로 채워지기 때문에, 소수성 다공막 상의 겔층에 있어서의 가스 퍼미언스는, 친수성 다공막과 비교하여 수소 및 이산화탄소 양방에 있어서 높아진다.
- [0038] 그러나, 세공 내의 겔층과 비교하여 막 표면의 겔층은 결함이 발생하기 쉬워, 겔층의 성막 성공률은 저하된다. 수소는 이산화탄소보다 분자 사이즈가 작기 때문에, 미소한 결함 부분 혹은 국소적으로 가스 퍼미언스가 높은 곳에서는 이산화탄소보다 수소 쪽이 가스 퍼미언스가 높아질 가능성이 있지만, 겔층에 글리신을 첨가한 본 발명의 CO₂ 촉진 수송막의 경우, 촉진 수송 기구에 의해 투과하는 이산화탄소의 투과 속도는 물리적인 용해 확산 기구에 의해 투과하는 수소의 퍼미언스보다 현격히 크기 때문에, 이산화탄소 퍼미언스는 막의 국소적인 결함의 영향을 거의 받지 않는 데에 반해, 수소의 퍼미언스는 결함에 의해 현저히 증가한다.
- [0039] 결과적으로, 친수성 다공막을 사용함으로써, 소수성 다공막을 사용한 경우보다 우수한 대수소 선택률 (CO₂/H₂) 을 얻을 수 있다. 따라서, 실용화의 관점에서는, CO₂ 촉진 수송막의 안정성, 내구성이 매우 중요해져, 대수소 선택률 (CO₂/H₂) 이 높은 친수성 다공막을 사용하는 편이 유리해진다.
- [0040] 또한, 소수성 다공막과 친수성 다공막의 차이에 의한 가스 퍼미언스의 차는, 캐스트 용액 중에 미리 이산화탄소 캐리어인 글리신을 첨가하지 않고 겔화 후에 함 침시켜도, 세공 내의 겔층이 가스 투과가 큰 저항이 되는 점은 동일하여, 마찬가지로 발현될 것으로 추정된다.
- [0041] 상기 제 1 또는 제 2 중 어느 특징의 CO₂ 촉진 수송막은, 또한, 상기 친수성 다공막에 담지된 상기 겔층이 소수

성의 제 2 다공막에 의해 피복 지지되어 있는 것을 제 3 특징으로 한다.

[0042] 상기 제 3 특징의 CO₂ 촉진 수송막에 의하면, 친수성 다공막에서 담지된 겔층이 소수성 다공막에 의해 보호되어, 사용시에 있어서의 CO₂ 촉진 수송막의 강도가 증가한다. 이 결과, CO₂ 촉진 수송막을 CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 응용한 경우에, CO₂ 촉진 수송막의 양측 (반응기 내외) 에서의 압력차가 커져도 (예를 들어, 2 기압 이상) 충분한 막 강도를 확보할 수 있다. 또한, 겔층이 소수성 다공막에 의해 피복되기 때문에, 수증기가 소수성 다공막의 막 표면에 응축되어도 당해 다공막이 소수성 때문에 물이 튕겨져 겔층 내에 스며드는 것을 방지하고 있다. 따라서, 소수성 다공막에 의해, 겔층 중의 이산화탄소 캐리어가 물에 의해 흡여지고, 또, 흡여진 이산화탄소 캐리어가 겔층으로부터 유출되는 것을 방지할 수 있다.

[0043] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법은, 상기 제 1 특징의 CO₂ 촉진 수송막을 제조하는 방법으로서,

[0044] 폴리비닐알코올-폴리아크릴산염 공중합체, 알칼리 금속 원소를 함유하는 탈프로톤화제, 및 글리신을 함유하는 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을 제조하는 공정과, 상기 캐스트 용액을 다공막에 캐스트한 후에 건조시켜 겔층을 제조하는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0045] 상기 특징의 CO₂ 촉진 수송막의 제조 방법에 의하면, 막 재료 (PVA/PAA) 에 대한 이산화탄소 캐리어의 배분을 적절하게 조정한 캐스트 용액이 미리 준비되기 때문에, 최종적인 PVA/PAA 겔막 내의 이산화탄소 캐리어의 배합 비율의 적정화를 용이하게 실현할 수 있어, 막 성능의 고성능화를 실현할 수 있다.

발명의 효과

[0046] 따라서, 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막 및 그 제조 방법에 의하면, 100 ℃ 이상의 사용 온도, 2×10^{-5} mol / (m² · s · kPa) (=60 GPU) 정도 이상의 CO₂ 퍼미언스, 및 90 ~ 100 정도 이상의 CO₂/H₂ 선택률을 실현할 수 있고, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 응용 가능한 CO₂ 촉진 수송막을 제공할 수 있게 되어, CO 변성기의 소형화, 기동 시간의 단축, 및 고속화 (고 SV 화) 를 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 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 방법의 제 1 실시형태를 나타내는 공정도
 도 3 은 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 막 성능을 평가하기 위한 실험장치의 구성도
 도 4 는 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 글리신 첨가에 의한 CO₂ 퍼미언스의 촉진 효과를 나타내는 도면
 도 5 는 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 글리신 첨가에 의한 H₂ 퍼미언스의 변화를 나타내는 도면
 도 6 은 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 글리신 첨가에 의한 CO₂/H₂ 선택률의 개선 효과를 나타내는 도면
 도 7 은 본 발명에 관련된 글리신 첨가 CO₂ 촉진 수송막에 있어서, CO₂ 퍼미언스, H₂ 퍼미언스, 및 CO₂/H₂ 선택률의 폴리머 의존성을 나타내는 표
 도 8 은 본 발명에 관련된 글리신 첨가 CO₂ 촉진 수송막의 CO₂ 퍼미언스를 DAPA 첨가막의 막 성능과 비교한 도면
 도 9 는 본 발명에 관련된 글리신 첨가 CO₂ 촉진 수송막의 CO₂/H₂ 선택률을 DAPA 첨가막의 막 성능과 비교한 도면
 도 10 은 본 발명에 관련된 글리신 첨가 CO₂ 촉진 수송막의 CO₂ 퍼미언스를 탄산세습만 함유하는 막의 막 성능과 비교한 도면
 도 11 은 본 발명에 관련된 글리신 첨가 CO₂ 촉진 수송막의 CO₂/H₂ 선택률을 단선 세습만 함유하는 막의 막 성능과 비교한 도면

도 12 는 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 글리신 첨가에 의한 CO₂ 퍼미언스의 촉진 효과를 나타내는 도면

도 13 은 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 글리신 첨가에 의한 N₂ 퍼미언스의 변화를 나타내는 도면

도 14 는 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 글리신 첨가에 의한 CO₂/N₂ 선택률의 개선 효과를 나타내는 도면

도 15 는 CO₂ 촉진 수송막을 구비한 CO 변성기에 있어서의 각종 가스의 흐름을 나타내는 도면

도 16 은 CO₂ 촉진 수송막을 구비하고 있는 경우와 구비하고 있지 않은 경우에 있어서의 CO 변성기의 무차원화한 촉매층 길이에 대한 일산화탄소 및 이산화탄소의 각 농도 변화의 비교도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막 및 그 제조 방법 (이하, 적절히 「본 발명 막」 및 「본 발명 방법」이라고 한다) 의 실시형태에 대하여, 도면에 기초하여 설명한다.

[0049] 본 발명 막은, 수분을 함유하는 겔막 내에 이산화탄소 캐리어를 함유한 CO₂ 촉진 수송막으로서, 100 ℃ 이상의 사용 온도, 높은 이산화탄소 투과성과 CO₂/H₂ 선택성을 갖는 CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 응용 가능한 CO₂ 촉진 수송막이다. 또한, 본 발명 막은, 높은 CO₂/H₂ 선택성을 안정적으로 실현하기 위해, 이산화탄소 캐리어를 함유한 겔막을 담지하는 지지막으로서, 친수성 다공막을 채용하고 있다.

[0050] 구체적으로는, 본 발명 막은, 막 재료로서, 폴리비닐알코올-폴리아크릴산 (PVA/PAA) 염 공중합체를 사용하고, 이산화탄소 캐리어로서, 가장 단순한 아미노산인 글리신을 사용한다. 그리고, 본 발명 막은, 도 1 에 모식적으로 나타내는 바와 같이, 이산화탄소 캐리어로서의 글리신을 함유하는 PVA/PAA 겔막 (1) 을 담지한 친수성 다공막 (2) 이, 2 장의 소수성 다공막 (3, 4) 에 협지되는 3 층 구조로 구성된다. 이하, 글리신을 함유하는 겔막 (1) 을, 이산화탄소 캐리어를 함유하지 않는 겔막과 구별하기 위해, 적절히 「캐리어 함유 겔막」이라고 약칭한다.

[0051] 이산화탄소 캐리어인 글리신 (NH₂-CH₂-COOH) 은, 물에 용해시키면 [NH₃⁺-CH₂-COO⁻] 와 같이 해리된다. 그러나, 이산화탄소는 NH₃⁺ 와 반응하지 않고, 프리인 NH₂ 와 반응한다. 이 때문에, 이산화탄소 캐리어로서 글리신을 사용하는 경우, 글리신을 용해시킨 후술하는 캐스트 용액에 등량 이상의 알칼리를 첨가하여, NH₃⁺ 를 NH₂ 로 변환시킬 필요가 있다. 당해 알칼리로는, 프로톤화한 NH₃⁺ 로부터 프로톤을 빼앗아, NH₂ 로 변환시킬 수 있을 만큼의 강염기성을 갖는 것이면 되고, 알칼리 금속 원소의 수산화물 또는 탄산염을 바람직하게 이용할 수 있다. 그러나, 알칼리 금속 원소의 차에 의해, 본 발명 막의 이산화탄소 투과성이나 CO₂/H₂ 선택률에 차가 발생하는 것이 이후의 실시예에서 개시된다.

[0052] 또한, 등량 이상으로 알칼리가 첨가된 경우, 잉여의 알칼리가 이산화탄소와 반응하여, 예를 들어 CsOH 의 경우 (화학식 2) 에 나타내는 바와 같이 탄산염이 생성된다. 이 때, 당해 탄산염은 이산화탄소 캐리어로서 기능하지만 (특허문헌 6 참조), 후술하는 바와 같이, 그 이산화탄소 투과성 및 CO₂/H₂ 선택성은, 글리신을 이산화탄소 캐리어로 하는 본 발명 막보다 뒤떨어진다.

[0053] (화학식 2)

[0054]
$$\text{CO}_2 + \text{CsOH} \rightarrow \text{CsHCO}_3$$

[0055]
$$\text{CsHCO}_3 + \text{CsOH} \rightarrow \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

[0056] 또, 상기 (화학식 2) 에 의해, 예를 들어 탈프로톤화제로서 수산화세슘 (CsOH) 을 사용해도, 탄산세슘 (Cs₂CO₃) 을 사용해도, 최종적인 pH 치가 동일하면, 동등물이 된다. 단, 탄산세슘 (Cs₂CO₃) 을 사용한 경우에는, 캐리어 함유 겔막 중에, 탄산 이온, 탄산수소 이온이 존재하게 되지만, 당해 이온에 의한 이산화탄소의 촉진 수송에 대한 기여는 작을 것으로 생각된다. 마찬가지로, 수산화리튬과 탄산리튬, 수산화나트륨과 탄산나트륨, 수산화칼륨과 탄산칼륨, 수산화루비듐과 탄산루비듐에 대해서도, 각각 동등물의 관계에 있다.

- [0057] 친수성 다공막 (2) 은, 친수성에 더하여 100 ℃ 이상의 내열성, 기계적 강도, 캐리어 함유 겔막과의 밀착성을 갖는 것이 바람직하고, 또한, 다공도 (공극률) 가 55 % 이상이고, 세공 직경은 0.1 ~ 1 μm 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 본 실시형태에서는, 이들 조건을 구비한 친수성 다공막으로서, 친수성화된 사불화에틸렌 중합체 (PTFE) 다공막을 사용한다.
- [0058] 소수성 다공막 (3, 4) 은, 소수성에 더하여 100 ℃ 이상의 내열성, 기계적 강도, 캐리어 함유 겔막과의 밀착성을 갖는 것이 바람직하고, 또한, 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 사불화에틸렌 중합체 (PTFE) 다공막을 사용한다.
- [0059] 다음으로, 본 발명 막의 제조 방법 (본 발명 방법) 의 일 실시형태에 대하여, 도 2 를 참조하여 설명한다.
- [0060] 먼저, PVA/PAA 염 공중합체와 글리신을 함유하는 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을 제조한다 (공정 1). 보다 상세하게는, 물 80 g 에 PVA/PAA 염 공중합체 (예를 들어, 스미토모 정화 제조의 SS 겔) 를 2 g 첨가하여 실온에서 3 일 이상 교반하고, 얻어진 용액 10 g 에, 추가로 글리신 0.366 g 과, 글리신과 등물의 각종 알칼리 금속 원소를 함유하는 탈프로톤제를 첨가하여 용해될 때까지 교반하여 캐스트 용액을 얻는다.
- [0061] 다음으로, 공정 1 에서 얻은 캐스트 용액 중의 기포를 제거하기 위해, 원심 분리 (회전수 5000 rpm 으로 30 분간) 를 실시한다 (공정 2).
- [0062] 다음으로, 공정 2 에서 얻은 캐스트 용액을, 친수성 PTFE 다공막 (예를 들어, 어드반텍 제조, H010A142C, 막 두께 35 μm , 세공 직경 0.1 μm , 공극률 70 %) 과 소수성 PTFE 다공막 (예를 들어, 스미토모 전공 파인 폴리머 제조, 플로로 포아 FP010, 막 두께 60 μm , 세공 직경 0.1 μm , 공극률 55 %) 을 2 장 중첩한 층상 다공막의 친수성 PTFE 다공막측의 면 상에 어플리케이터로 캐스트한다 (공정 3). 또한, 후술하는 실시예의 샘플에서의 캐스트 두께는 500 μm 이다. 여기서, 캐스트 용액은, 친수성 PTFE 다공막 중의 세공 내에 침투하지만, 소수성 PTFE 다공막의 경계면에서 침투가 정지하여, 층상 다공막의 반대면까지 캐스트 용액이 깊이 스며들지 않고, 층상 다공막의 소수성 PTFE 다공막측면에는 캐스트 용액이 존재하지 않아 취급이 용이해진다.
- [0063] 다음으로, 캐스트 후의 친수성 PTFE 다공막을 실온에서 약 반나절 자연 건조시켜, 캐스트 용액을 겔화시켜 겔층을 생성한다 (공정 4). 본 발명 방법에서는, 공정 3 에서 캐스트 용액을 층상 다공막의 친수성 PTFE 다공막측의 표면에 캐스트 하기 때문에, 공정 4 에서 겔층은 친수성 PTFE 다공막의 표면 (캐스트면) 에 형성될 뿐만 아니라 세공 내에도 충전되어 형성되기 때문에, 결함 (핀 홀 등의 미소 결함) 이 잘 발생하지 않게 되어, 겔층의 제막 성공률이 높아진다. 또한, 공정 4 에서, 자연 건조시킨 PTFE 다공막을 다시 120 ℃ 정도의 온도에서 2 시간 정도 열가교시키는 것이 바람직하다. 또한, 후술하는 실시예 및 비교예의 샘플에서는 모두 열가교를 실시하였다.
- [0064] 다음으로, 공정 4 에서 얻은 친수성 PTFE 다공막 표면의 겔층측에, 공정 3 에서 사용한 층상 다공막의 소수성 PTFE 다공막과 동일한 소수성 PTFE 다공막을 중첩하여, 도 1 에 모식적으로 나타내는 바와 같이, 소수성 PTFE 다공막/겔층 (친수성 PTFE 다공막에 담지된 캐리어 함유 겔막)/소수성 PTFE 다공막으로 이루어지는 3 층 구조의 본 발명 막을 얻는다 (공정 5). 또한, 도 1 에 있어서, 캐리어 함유 겔막 (1) 이 친수성 PTFE 다공막 (2) 의 세공 내에 충전되어 있는 모습을 모식적으로 직선상으로 표시하고 있다.
- [0065] 이상, 공정 1 ~ 공정 5 를 거쳐 제조된 본 발명 막은, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 응용 가능한 막 성능, 즉, 사용 온도 100 ℃, $2 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ (=60 GPU) 정도 이상의 CO₂ 퍼미언스, 및 100 정도 이상의 CO₂/H₂ 선택률을 실현할 수 있다.
- [0066] 또, 겔층을 소수성 PTFE 다공막 사이에 협지한 3 층 구조로 함으로써, 일방의 소수성 PTFE 다공막은, 공정 3 및 공정 4 에서 사용되어, 캐리어 함유 겔막을 담지하는 친수성 PTFE 다공막의 지지와 캐스트 용액의 침투 방지에 제공되고, 타방의 소수성 PTFE 다공막은, 캐리어 함유 겔막을 타방면측으로부터 보호하는 데에 사용된다.
- [0067] 또한, 수증기가 소수성 PTFE 다공막의 막 표면에 응축되어도 당해 PTFE 다공막이 소수성 때문에 물이 튕겨져 캐리어 함유 겔막에 스며드는 것을 방지하고 있다. 따라서, 타방의 PTFE 다공막에 의해, 캐리어 함유 겔막 중의 이산화탄소 캐리어가 물에 의해 얹어지고, 또, 얹어진 이산화탄소 캐리어가 캐리어 함유 겔막으로부터 유출되는 것을 방지할 수 있다.

- [0068] 다음으로, 후술하는 실시예, 및 비교예의 각 샘플의 막 성능을 평가하기 위한 실험 장치의 구성 및 실험 방법에 대하여, 도 3 을 참조하여 설명한다.
- [0069] 도 3 에 나타내는 바와 같이, CO₂ 촉진 수송막 (본 발명 막) 이, 스테인리스 제의 유통식 가스 투과 셀 (11) (막 면적 : 2.88 cm²) 의 원료 가스 측실 (12) 과 투과 측실 (13) 사이에, 2 장의 불소 고무제 개스킷을 시일재로서 사용하여 고정되어 있다. 원료 가스 (CO₂, H₂, H₂O 로 이루어지는 혼합 가스) (FG) 를 2.24×10^{-2} mol/min 의 유량으로 원료 측실 (12) 에 공급하고, 스위프 가스 (Ar 가스) ((SG)) 를 8.18×10^{-4} mol/min 의 유량으로 투과 측실 (13) 에 공급한다. 원료 가스 측실 (12) 의 압력은, 배기 가스의 배출로 도중의 냉각 트랩 (14) 의 하류측에 형성된 배압 조정기 (15) 에 의해 조정된다. 투과 측실 (13) 의 압력은 대기압이다. 투과 측실 (13) 로부터 배출되는 스위프 가스 (SG') 중의 수증기를 냉각 트랩 (16) 에 의해 제거한 후의 가스 조성을 가스 크로마토그래프 (17) 로 정량하고, 이것과 스위프 가스 (SG) 중의 Ar 의 유량으로부터 CO₂ 및 H₂ 의 퍼미언스 [mol/(m² · s · kPa)] 를 계산하여, 그 비로부터 CO₂/H₂ 선택률을 산출한다. 또한, 냉각 트랩 (16) 과 가스 크로마토그래프 (17) 사이에도 배압 조정기 (19) 가 형성되어 있고, 이로 인해 투과 측실 (13) 의 압력이 조정된다.
- [0070] 원료 가스 (FG) 는, CO 변성기 내에 있어서의 원료 가스를 모의하기 위해, CO₂, H₂, H₂O 로 이루어지는 혼합 가스를 CO₂ : 3.65 %, H₂ : 32.85 %, H₂O : 63.5 % 의 혼합 비율 (몰%) 로 조정하였다. 구체적으로는, 10 % CO₂ 와 90 % H₂ (몰%) 로 이루어지는 혼합 가스류 (25 °C, 1 atm 에서의 유량 : 200 cm³/min, 8.18×10^{-3} mol/min) 에 물을 정량 송액 펌프 (18) 에 의해 송입하고 (유량 : 0.256 cm³/min, 1.42×10^{-2} mol/min), 100 °C 이상으로 가열하여 수분을 증발시켜, 상기 혼합 비율의 혼합 가스를 조제하고, 이것을 원료 가스 측실 (12) 에 공급하였다.
- [0071] 스위프 가스 (SG) 는, 본 발명 막을 투과하는 피측정 가스 (CO₂, H₂) 의 투과 측실의 분압을 낮게 하여, 투과 추진력을 유지하기 위해 공급되고, 피측정 가스와 상이한 가스 중 (Ar 가스) 을 사용한다. 구체적으로는, Ar 가스 (25 °C 에서의 유량 : 20 cm³/min, 8.18×10^{-4} mol/min) 를 투과 측실 (13) 에 공급하였다.
- [0072] 또한, 도시하지 않지만, 샘플막의 사용 온도, 및 원료 가스 (FG) 와 스위프 가스 (SG) 의 온도를 일정 온도로 유지하기 위해, 실험 장치는, 상기 가스를 가열하는 예열기를 가지며, 샘플막을 고정시킨 유통식 가스 투과 셀은, 항온조 내에 설치되어 있다.
- [0073] 이하에, 구체적인 실시예, 및 비교예의 막 성능에 대하여 설명한다.
- [0074] <성능 비교 결과 1>
- [0075] 먼저, 도 4 ~ 도 6 에 있어서, 캐리어 함유 겔막을 담지하는 다공막으로서, 친수성 PTFE 다공막을 사용하고, 공정 1 에서 알칼리 금속 원소의 수산화물을 첨가하여 제조된 각 샘플의 CO₂ 퍼미언스 R_{CO2}, H₂ 퍼미언스 R_{H2}, 및 CO₂/H₂ 선택률을 110 °C ~ 140 °C 의 온도 범위 내에서 측정한 결과를 나타낸다. 또한, 원료 가스 측실 (12) 내의 원료 가스 (FG) 의 가압 상태는 200 kPa 이다.
- [0076] 또한, 당해 각 샘플은, 상기 서술한 제조 방법에 의해, 수산화물을 구성하는 알칼리 금속 원소를 변경한 것을 복수 준비하였다. 측정을 실시한 각 샘플의 PVA/PAA, 글리신, 알칼리 수산화물의 배합 비율은 이하와 같다.
- [0077] (실시예 1)
- [0078] 먼저, 캐스트 용액을 제조하는 공정 1 에서, PVA/PAA 염 공중합체 수용액 10 g 에 대해, 글리신을 0.366 g, LiOH · H₂O 를 0.204 g 첨가하여 캐스트 용액을 얻었다. 이후, 이로써 제조된 LiOH 를 함유하는 본 발명 막을 실시예 1 의 본 발명 막이라고 칭한다.
- [0079] (실시예 2)
- [0080] 마찬가지로, 캐스트 용액을 제조하는 공정 1 에서, PVA/PAA 염 공중합체 수용액 10 g 에 대해, 글리신을 0.366 g, NaOH 를 0.195 g 첨가하여 캐스트 용액을 얻었다. 이후, 이로써 제조된 NaOH 를 함유하는 본 발명 막을

실시에 2 의 본 발명 막이라고 칭한다.

[0081] (실시에 3)

[0082] 마찬가지로, 캐스트 용액을 제조하는 공정 1 에서, PVA/PAA 염 공중합체 수용액 10 g 에 대해, 글리신을 0.366 g, KOH 를 0.273 g 첨가하여 캐스트 용액을 얻었다. 이후, 이로써 제조된 KOH 를 함유하는 본 발명 막을 실시예 3 의 본 발명 막이라고 칭한다.

[0083] (실시에 4)

[0084] 마찬가지로, 캐스트 용액을 제조하는 공정 1 에서, PVA/PAA 염 공중합체 수용액 10 g 에 대해, 글리신을 0.366 g, RbOH 를 0.499 g 첨가하여 캐스트 용액을 얻었다. 이후, 이로써 제조된 RbOH 를 함유하는 본 발명 막을 실시예 4 의 본 발명 막이라고 칭한다.

[0085] (실시에 5)

[0086] 마찬가지로, 캐스트 용액을 제조하는 공정 1 에서, PVA/PAA 염 공중합체 수용액 10 g 에 대해, 글리신을 0.366 g, CsOH 를 0.731 g 첨가하여 캐스트 용액을 얻었다. 이후, 이로써 제조된 CsOH 를 함유하는 본 발명 막을 실시예 5 의 본 발명 막이라고 칭한다.

[0087] 도 4 로부터, CO₂ 퍼미언스는, 온도 상승과 함께 감소하는 경향이 있지만, KOH, RbOH, CsOH 를 함유하는 본 발명 막 (실시에 3 ~ 5) 의 CO₂ 퍼미언스는 온도 의존성이 적고, 그 결과, 110 °C ~ 140 °C 의 모든 온도 범위에서, $3.33 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 이상, 즉 1000 GPU 정도 이상의 큰 CO₂ 퍼미언스가 실현되어 있는 것을 알 수 있다. 한편, LiOH, NaOH 를 함유하는 본 발명 막 (실시에 1, 2) 에서는, 온도 상승에 수반하여 CO₂ 퍼미언스가 크게 감소하여 가지만, 그런데도 110 °C ~ 130 °C 의 온도 범위에 걸쳐, $2 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ (=60 GPU) 정도 이상의 CO₂ 퍼미언스가 실현되어 있다.

[0088] 도 5 로부터, KOH, RbOH, CsOH 를 함유하는 본 발명 막 (실시에 3 ~ 5) 의 H₂ 퍼미언스는, 온도 상승과 함께 약간 감소하는 경향이 있다. 이 때문에, CO₂/H₂ 선택률은, KOH, RbOH, CsOH 를 함유하는 본 발명 막에서는, 도 6 에 나타내는 바와 같이, 110 °C ~ 140 °C 의 모든 온도 범위에 걸쳐, 300 정도 이상의 매우 높은 CO₂/H₂ 선택률이 실현되어 있다.

[0089] 한편, 도 5 로부터, LiOH, NaOH 를 함유하는 본 발명 막 (실시에 1, 2) 의 H₂ 퍼미언스는 온도 상승과 함께 크게 상승한다. 이 결과, 도 6 에 나타내는 CO₂/H₂ 선택률은, LiOH, NaOH 를 함유하는 막에서는, 온도 상승과 함께 크게 감소한다. 그런데도, 110 °C 근방의 온도 범위에서, 100 정도 이상의 높은 CO₂/H₂ 선택률이 실현되어 있다.

[0090] <성능 비교 결과 2>

[0091] 다음으로, 막 재료로서, 폴리비닐알코올-폴리아크릴산 (PVA/PAA) 염 공중합체 이외에, 폴리아크릴산 (PAA) 염 중합체, 및 폴리비닐알코올 (PVA) 을 사용한 막의 막 성능에 대하여 설명한다. 그 중 PVA/PAA 막에 대해서는, 상기 서술한 CsOH 를 함유하는 실시예 5 의 본 발명 막과 동일한 구성이다.

[0092] (실시에 6)

[0093] PAA 염 중합체 막의 제조 방법은 이하와 같다. 먼저, 물 80 g 에 PAA 염 중합체 (예를 들어, 썬 다이아 폴리머사 제조의 썬프레스 ST-500MPA) 를 2 g 첨가하여 실온에서 3 일 이상 교반하고, 얻어진 용액 10 g 에, 추가로 글리신 0.366 g 과, 글리신과 등몰 (0.731 g) 의 CsOH 를 첨가하고, 용해될 때까지 교반하여 캐스트 용액을 얻었다. 그 후의 공정은, 상기 서술한 본 발명 막의 제조 방법의 공정 2 ~ 5 와 동일하다. 이후, 이 방법에 의해 제조된 막을 실시예 6 의 본 발명 막이라고 칭한다.

[0094] 또한, 본 실시형태에서는, 막 재료로서 폴리비닐알코올 (PVA) 을 사용한 막을 제조하여, 본 발명 막과의 성능 비교를 실시하였다. 또한, 본 실시형태에서는, 캐스트 용액 중의 물과 PVA 의 비가 상이한 2 종류의 PVA 막을 제조하여, 본 발명 막과의 성능 비교를 실시하였다. 비교예로서의 PVA 막의 제조 방법은 이하와 같다.

- [0095] (비교예 1)
- [0096] 먼저, 물 9 g 에 PVA 1 g 을 첨가하여 90 ℃ 에서 용해될 때까지 교반하여 용액 1 을 얻었다. 아울러, 물 10 g 에 글리신 1.5 g 과 CsOH 2.995 g 을 첨가하여 용해될 때까지 교반하여 용액 2 를 얻었다. 그리고, 용액 1 과 용액 2 를 혼합하여 균일해질 때까지 교반하여 캐스트 용액을 얻었다. 당해 캐스트 용액을 사용하여, 상기 서술한 본 발명 막의 제조 방법의 공정 2 ~ 5 와 동일한 방법에 의해 PVA 막을 제조하였다. 이후, 이 방법에 의해 제조된 막을 비교예 1 의 막이라고 칭한다.
- [0097] (비교예 2)
- [0098] 마찬가지로, 물 9 g 에 PVA 1 g 을 첨가하여 90 ℃ 에서 용해될 때까지 교반하여 용액 3 을 얻었다. 또한, 물 15.5 g 에 글리신 0.75 g 과 CsOH 1.498 g 을 첨가하여 용해될 때까지 교반한 용액 4 를 준비하고, 용액 3 을 5 g 채취하여, 용액 4 와 혼합하여 균일해질 때까지 교반하여 캐스트 용액을 얻었다. 당해 캐스트 용액을 사용하여, 상기 서술한 본 발명 막의 제조 방법의 공정 2 ~ 5 와 동일한 방법에 의해 PVA 막을 제조하였다. 이후, 이 방법에 의해 제조된 막을 비교예 2 의 막이라고 칭한다. 캐스트 용액 중의 물과 PVA 의 중량비는, 비교예 1 의 경우 H₂O : PVA 가 19 : 1 이고, 비교예 2 의 경우 H₂O : PVA 가 40 : 1 로 되어 있다.
- [0099] 상기의 PAA 염 중합체 막 (실시예 6), 및 2 종류의 PVA 막 (비교예 1, 2) 모두 캐스트 용액 중에 함유되는 폴리머와 글리신과 CsOH 의 중량비는 18 : 27 : 55 이고, 실시예 5 의 PVA/PAA 염 공중합체막과 동일하게 되어 있다. 따라서, 막 구성 물질의 중량비가 동일한 것에 의해, 폴리머의 차이가 CO₂ 분리 성능에 미치는 영향을 볼 수 있다. 그중 PVA/PAA 염 공중합체막 (실시예 5) 및 PAA 염 중합체 막 (실시예 6) 은 하이드로겔막이다.
- [0100] 도 7 에 각종 폴리머를 사용하여 제조한 실시예 5, 6 의 본 발명 막, 및 비교예 1, 2 의 막의 110 ℃ 에 있어서의 가스 투과 성능을 나타낸다. 원료 가스 (FG) 나 스위프 가스 (SG) 의 유량 등, 그 막의 측정 조건은 도 4 ~ 도 6 과 동일하다. 도 7 로부터, 하이드로겔을 사용한 막 (실시예 5, 6) 쪽이 PVA 막 (비교예 1, 2) 에 대해, CO₂ 퍼미언스, H₂ 배리어성 모두 우수한 것을 알 수 있다. 그리고, 비교예 1, 2 의 막에서는, CO₂/H₂ 선택률이 100 미만인 데에 반해, 하이드로겔막을 사용하는 본 발명의 구성으로 함으로써, 100 이상의 CO₂/H₂ 선택률을 실현할 수 있어, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 대한 응용이 가능해지는 것을 알 수 있다.
- [0101] <성능 비교 결과 3>
- [0102] 다음으로, 이산화탄소 캐리어로서 특허문헌 5 에 기재된 DAPA 를 함유하는 막을 제조하여, 본 발명 막과의 성능 비교를 실시한 결과를 나타낸다.
- [0103] (비교예 3)
- [0104] 비교예로서의 DAPA 막의 제조 방법은 이하와 같다. 먼저, 물 80 g 에 PVA/PAA 염 공중합체 (예를 들어, 스피토모 정화제의 SS 겔) 를 2 g 첨가하여 실온에서 3 일 이상 교반하고, 얻어진 용액 10 g 에, 추가로 DAPA 0.655 g 과, DAPA 의 2 배의 몰수의 CsOH 를 첨가하여, 용해될 때까지 교반하여 캐스트 용액을 얻었다. 그 후의 공정은, 상기 서술한 본 발명 막의 제조 방법의 공정 2 ~ 5 와 동일하다. 또한, DAPA 의 첨가량은 실시예 5 의 본 발명 막에 있어서의 글리신의 첨가 몰수와 동일하게 되어 있다. 또, 글리신은 아미노기를 1 개 갖는 데에 반해, DAPA 는 아미노기를 2 개 가지고 있다. 이 때문에, DAPA 에 대해 2 배의 몰수의 CsOH 를 첨가하고 있다. 이후, 이 방법에 의해 제조된 막을 비교예 3 의 막이라고 칭한다.
- [0105] 도 8 과 도 9 에, DAPA 를 첨가한 비교예 3 의 막, 및 글리신을 첨가한 실시예 5 의 본 발명 막의 CO₂ 퍼미언스 R_{CO2}, H₂ 퍼미언스, 및 CO₂/H₂ 선택률을 110 ℃ ~ 140 ℃ 의 온도 범위 내에서 측정한 결과를 나타낸다. 또한, 원료 측실 (12) 내의 원료 가스 (FG) 의 가압 상태는 200 kPa 이다. DAPA 를 첨가한 비교예 3 의 막과 비교하여, 실시예 5 의 본 발명 막 쪽이 CO₂ 퍼미언스, 대수소 선택성 모두 현저하게 높은 값을 나타내고 있다.
- [0106] 글리신은 DAPA 와 비교하여 저렴하기 때문에, 글리신을 이산화탄소 캐리어로서 사용함으로써, 저비용이고, 우수한 CO₂ 수송 특성을 갖는 CO₂ 촉진 수송막을 실현할 수 있고, 또한, 고성능의 CO₂ 투과형 멤브레인 리액터를 실현할 수 있게 된다.

- [0107] <성능 비교 결과 4>
- [0108] 다음으로, 이산화탄소 캐리어로서 특허문헌 6 에 기재된 탄산세습만 함유하고, 글리신을 함유하지 않는 막, 및 글리신과 탄산세습 또는 수산화세습을 함유하는 막을 제조하여, 성능 비교를 실시한 결과를 나타낸다.
- [0109] (실시예 7)
- [0110] 글리신과 탄산세습을 함유하는 본 발명 막의 제조 방법은 이하와 같다. 먼저, 물 80 g 에 PVA/PAA 염 공중합체 (예를 들어, 스미토모 정화제의 SS 겔) 를 2 g 첨가하여 실온에서 3 일 이상 교반하고, 얻어진 용액 10 g 에, 글리신 0.366 g 과, 글리신의 1/2 의 몰수 (0.794 g) 의 Cs_2CO_3 을 첨가하여 용해될 때까지 교반하여 캐스트 용액을 얻었다. 그 후의 공정은, 상기 서술한 본 발명 막의 제조 방법의 공정 2 ~ 5 와 동일하다. 또한, Cs_2CO_3 의 첨가량을 글리신과 등몰이 아니라 1/2 몰로 한 것은, Cs 의 몰수를 글리신의 몰수와 동일하게 하기 위함이다. 이후, 이 방법에 의해 제조된 막을 실시예 7 의 본 발명 막이라고 칭한다.
- [0111] (비교예 4)
- [0112] 또, 탄산세습만 함유하는 막의 제조 방법은 이하와 같다. 먼저, 물 80 g 에 PVA/PAA 염 공중합체 (예를 들어, 스미토모 정화 제조의 SS 겔) 를 2 g 첨가하여 실온에서 3 일 이상 교반하고, 얻어진 용액 10 g 에, Cs_2CO_3 을 1.16 g 첨가하여 용해될 때까지 교반하여 캐스트 용액을 얻었다. 그 후의 공정은, 상기 서술한 본 발명 막의 제조 방법의 공정 2 ~ 5 와 동일하다. 또한, Cs_2CO_3 의 첨가량은, 글리신의 첨가에 의한 영향을 조사하기 위해, 실시예 7 의 본 발명 막에 있어서의 글리신과 Cs_2CO_3 의 첨가량의 합계와 동일 중량으로 하고 있다. 이후, 이 방법에 의해 제조된 막을 비교예 4 의 막이라고 칭한다.
- [0113] 도 10 과 도 11 에, 글리신과 수산화세습을 함유하는 실시예 5 의 본 발명 막, 글리신과 탄산세습을 함유하는 실시예 7 의 본 발명 막, 및 탄산세습만 함유하는 비교예 4 의 막에 대하여, CO_2 퍼미언스 R_{CO_2} , H_2 퍼미언스, 및 CO_2/H_2 선택률을 110 °C ~ 140 °C 의 온도 범위 내에서 측정할 결과를 나타낸다. 또한, 원료 측실 (12) 내의 원료 가스 (FG) 의 가압 상태는 200 kPa 이다.
- [0114] 도 10 과 도 11 로부터, 글리신과 수산화세습을 함유하는 실시예 5 의 본 발명 막과, 글리신과 탄산세습을 함유하는 실시예 7 의 본 발명 막에서는, 거의 동등한 성능을 갖고 있는 것을 알 수 있다.
- [0115] 다음으로, 탄산세습만 함유하는 비교예 4 의 막과 탄산세습과 함께 글리신을 함유하는 실시예 7 의 본 발명 막을 비교하면, 글리신을 막 내에 함유하는 막 쪽이 CO_2 퍼미언스, 대수소 선택성 모두 현저하게 높은 값을 나타내고 있다.
- [0116] 그리고, 글리신과 수산화세습을 함유하는 본 발명 막과 글리신과 탄산세습을 함유하는 본 발명 막은, 어느 쪽도 110 °C ~ 140 °C 의 모든 온도 범위에 걸쳐, 1000 GPU ($3.33 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$) 를 초과하는 큰 CO_2 퍼미언스가 실현되어, 300 정도 이상의 매우 높은 CO_2/H_2 선택률이 실현되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0117] <성능 비교 결과 5>
- [0118] 다음으로, 본 발명 막의 대질소 선택성에 대하여, 도 12 ~ 도 14 에, 수산화세습을 함유하는 실시예 5 의 본 발명 막과 동일한 방법으로 제조한 막 (이후, 적절히 「실시예 8 의 본 발명 막」이라고 칭한다) 에 대하여, CO_2 퍼미언스 R_{CO_2} , N_2 퍼미언스 R_{N_2} , 및 CO_2/N_2 선택률을 110 °C ~ 140 °C 의 온도 범위 내에서 측정할 결과를 나타낸다. 또한, 원료 측실 (12) 내의 원료 가스 (FG) 의 가압 상태는 200 kPa 이다.
- [0119] 도 12 ~ 도 14 로부터, 실시예 8 의 본 발명 막은, 높은 대수소 선택성을 가짐과 함께, 대질소 선택성에 있어서도 고성능을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 질소 분자는 수소 분자보다 분자 직경이 크기 때문에, 대수소 선택성이 우수한 막은, 대질소 선택성도 우수할 것이 당연하게 예상되지만, 본 실험 결과에 의해 그것을 확인할 수 있었다.
- [0120] 이상으로부터, 이산화탄소 캐리어로서의 글리신을 첨가함으로써, 100 °C 이상의 사용 온도에서, 종래의 DAPA 첨가막이나 탄산세습 함유막과 비교해도 현저하게 높은 이산화탄소 투과성과 CO_2/H_2 선택률을 갖고, CO_2 투과형 멤브레인 리액터에 응용할 수 있는 CO_2 축진 수송막이 실현된다.

- [0121] 이하에, 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막의 다른 실시형태에 대하여 설명한다.
- [0122] <1> 상기 실시형태에서는, 본 발명 막은, PVA/PAA 염 공중합체와 이산화탄소 캐리어로서의 글리신을 함유하는 수용액으로 이루어지는 캐스트 용액을 겔막 담지용의 친수성 PTFE 다공막에 캐스트한 후에 겔화하여 제조했지만, 본 발명 막은, 당해 제조 방법 이외의 제조 방법에 의해 제조해도 상관없다. 예를 들어, PVA/PAA 염 공중합체 겔막에, 글리신을 나중에 함침시켜 제조해도 상관없다.
- [0123] <2> 상기 실시형태에서는, 본 발명 막은, 소수성 PTFE 다공막/겔층 (친수성 PTFE 다공막에 담지된 캐리어 함유 겔막)/소수성 PTFE 다공막으로 이루어지는 3 층 구조로 했지만, 본 발명 막의 지지 구조는, 반드시 당해 3 층 구조에 한정되지 않는다. 예를 들어, 소수성 PTFE 다공막/겔층 (친수성 PTFE 다공막에 담지된 캐리어 함유 겔막) 으로 이루어지는 2 층 구조여도 상관없다. 또, 상기 실시형태에서는, 겔층이 친수성 PTFE 다공막에 담지된 캐리어 함유 겔막으로 이루어지는 경우를 설명했지만, 겔층이 소수성 다공막에 담지되어 있어도 상관없다.
- [0124] <3> 상기 실시형태에 있어서, 본 발명 막은, 이산화탄소 캐리어로서의 글리신에 추가하여, 이산화탄소 투과성을 촉진하기 위한 첨가제를 겔막 내에 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 당해 첨가제는, 겔막 중의 폴리머와 글리신과 첨가제의 전체 중량을 기준으로 하여 캐리어 함유 겔막 중에 있어서, 폴리머는 약 20 ~ 80 중량 % 의 범위에서 존재하고, 글리신은 약 20 ~ 80 중량 % 의 범위에서 존재하고, 첨가제는 약 0 ~ 30 중량 % 의 범위에서 존재한다.
- [0125] 당해 첨가제는, 이온성 유체나 올리고머 등의 저증기압의 액체로서, 친수성, 열안정성, 이산화탄소에 대한 친화성, 및 이산화탄소 캐리어인 글리신의 상용성이 필요하다. 이러한 특성을 구비한 이온성 유체로서, 하기의 카티온, 아니온의 조합으로 이루어지는 화합물에서 선택되는 화학 물질을 이용할 수 있다.
- [0126] 카티온 : 1,3 위치에 이하의 치환기를 갖는 이미다졸륨으로, 치환기로서 알킬기, 하이드록시알킬기, 에테르기, 알릴기, 아미노알킬기를 갖는 것, 또는 제 4 급 암모늄 카티온으로, 치환기로서 알킬기, 하이드록시알킬기, 에테르기, 알릴기, 아미노알킬기를 갖는 것.
- [0127] 아니온 : 염화물 이온, 브롬화물 이온, 사불화붕소 이온, 질산 이온, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 이온, 헥사플루오로인산 이온, 또는 트리플루오로메탄술포산 이온.
- [0128] 또, 당해 이온성 유체의 구체예로서, 1-알릴-3-에틸이미다졸륨브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨브로마이드, 1-(2-하이드록시에틸)-3-메틸이미다졸륨브로마이드, 1-(2-메톡시에틸)-3-메틸이미다졸륨브로마이드, 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스트리플루오로메탄술포산, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨디시아미드, 및 염화트리헥실테트라데실포스포늄 등을 이용할 수 있다.
- [0129] 그 밖의 예로서, 이온성 유체 이외에, 글리세린, 폴리글리세린, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌이민, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 및 폴리아크릴산 중에서 선택되는 화학 물질을 이용할 수 있다.
- [0130] 상기 첨가제를 겔막 내에 함유함으로써, 이산화탄소 투과성이 촉진되어, 100 ℃ 이상의 PVA/PAA 겔막 내의 수분이 적어지는 고온하에 있어서도, 높은 CO₂ 퍼미언스를 실현할 수 있다. CO₂ 촉진 수송막을 100 ℃ 이상의 고온 환경에서 사용하면, PVA/PAA 겔막의 가교가 더욱 진행되어, 이산화탄소 캐리어에 의한 이산화탄소의 촉진 수송이 저해되어 이산화탄소 투과성이 저하될 우려가 있는 바, 당해 첨가제가 함유됨으로써, 가교의 진행이 억제되는 결과, 고온하에서의 사용에 의한 이산화탄소 투과성의 저하가 억제되는 것이 고 CO₂ 퍼미언스의 이유로서 생각된다.
- [0131] 또, 친수성 첨가제를 사용함으로써, 가능한 한 막 내에 수분을 유지할 수 있게 되어, 이산화탄소 투과성이 촉진된다. 또, 이산화탄소 캐리어와의 상용성과 이산화탄소와의 친화성을 겸비한 첨가제를 사용함으로써, 이산화탄소 캐리어인 글리신에 의한 이산화탄소의 촉진 수송을 저해하지 않고, 첨가제가 글리신과 함께 막 내에 균질하게 분포될 수 있어, 이산화탄소 투과성이 촉진된다.
- [0132] <4> 상기 실시형태에서는, 본 발명 막이 CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 응용되는 경우를 상정했지만, 본 발명 막은, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터 이외에도, 이산화탄소를 선택적으로 분리할 목적으로 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명 막에 공급되는 원료 가스는, 상기 실시형태에 예시한 혼합 가스에 한정되는 것은 아니다.

[0133] <5> 상기 실시형태에서 예시한 본 발명 막의 조성에 있어서의 각 성분의 혼합 비율, 막의 각 부의 치수 등은, 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위한 예시로, 본 발명은 그들의 수치의 CO₂ 촉진 수송막에 한정되는 것은 아니다.

[0134] 산업상 이용가능성

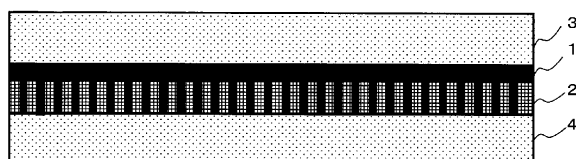
[0135] 본 발명에 관련된 CO₂ 촉진 수송막은, 이산화탄소의 분리에 이용 가능하고, 특히, 수소를 주성분으로 하는 연료 전지용 등의 개질 가스에 함유되는 이산화탄소를 수소에 대한 높은 선택비로 분리할 수 있는 CO₂ 촉진 수송막에 이용할 수 있고, 나아가서는, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터에 유용하다.

부호의 설명

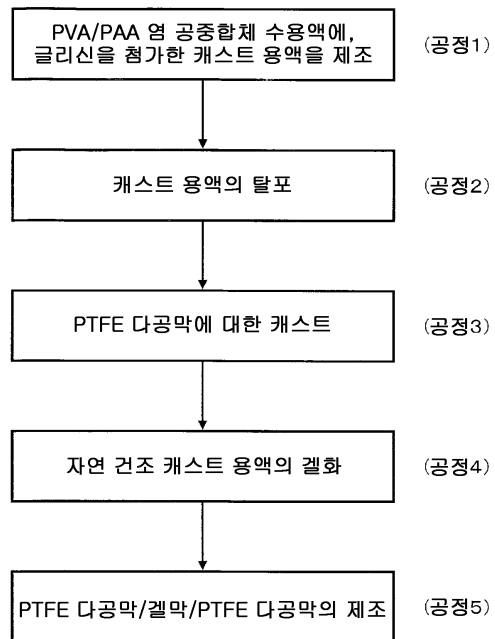
[0136] 1 : 이산화탄소 캐리어를 함유하는 겔막 (겔층)
 2 : 친수성 다공막
 3, 4 : 소수성 다공막
 10 : CO₂ 촉진 수송막 (본 발명 막)
 11 : 유통식 가스 투과 셀
 12 : 원료 가스 측실
 13 : 투과 측실
 14, 16 : 냉각 트랩
 15, 19 : 배압 조정기
 17 : 가스 크로마토그래프
 18 : 정량 송액 펌프
 FG : 원료 가스
 SG, SG' : 스위프 가스

도면

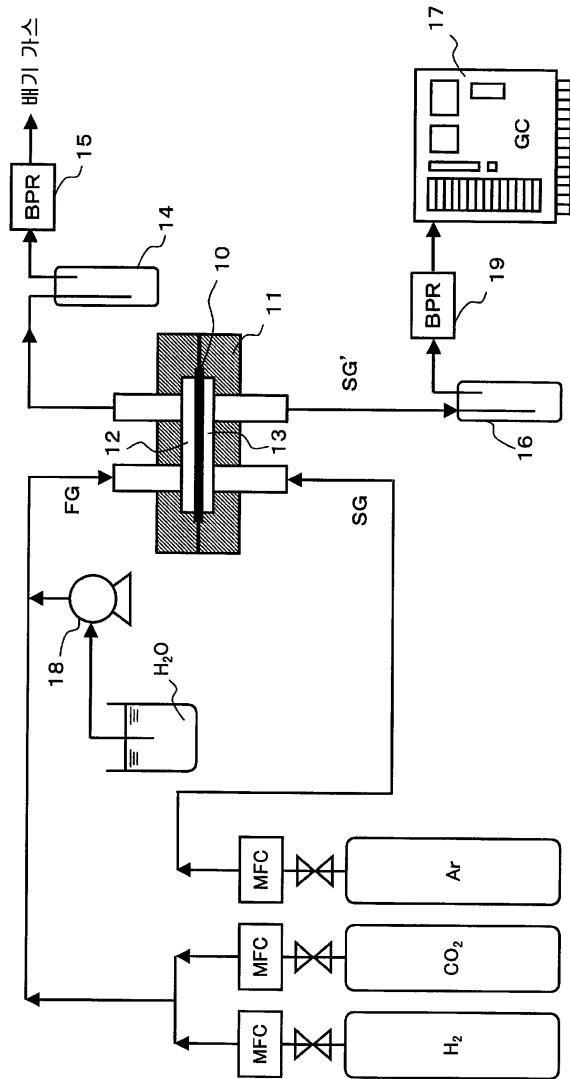
도면1



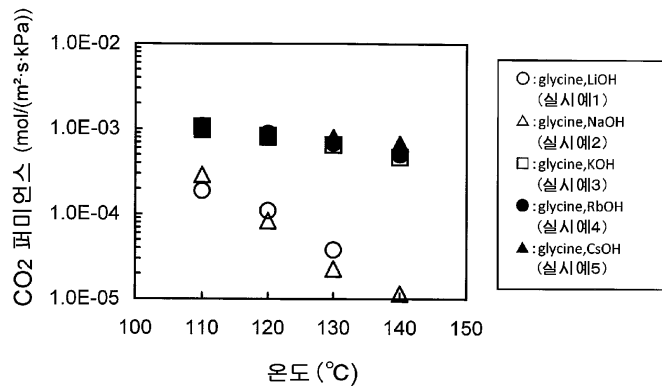
도면2



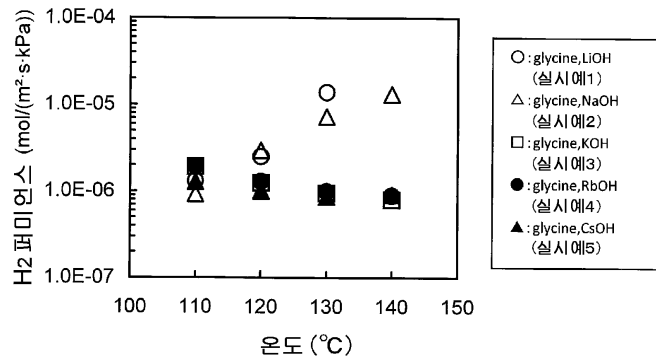
도면3



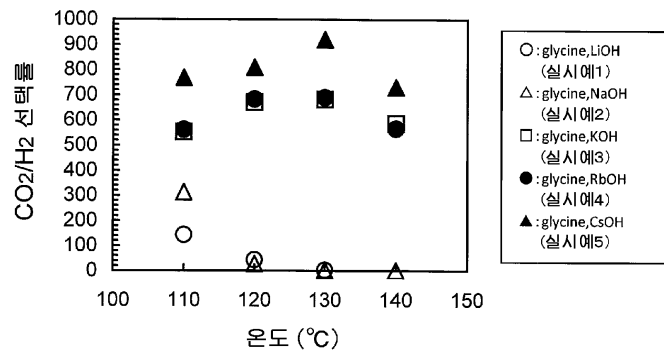
도면4



도면5



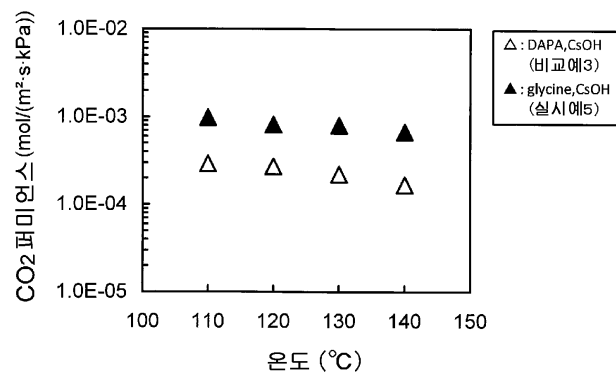
도면6



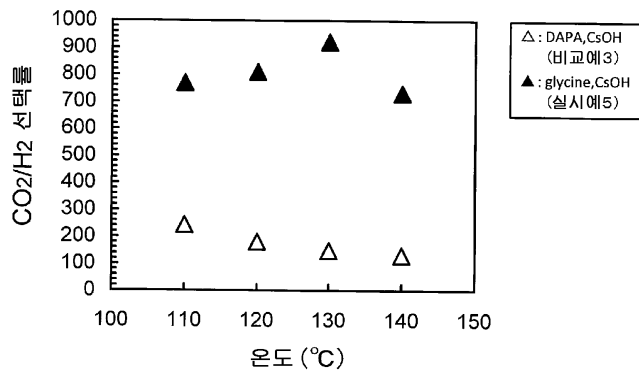
도면7

	CO ₂ 퍼미언스 (mol/(m ² ·s·kPa))	H ₂ 퍼미언스 (mol/(m ² ·s·kPa))	CO ₂ /H ₂ 선택률
PVA/PAA 공중합체막 (실시예 5)	9.9E-04	1.3E-06	7.7E+02
PAA 중합체막 (실시예 6)	8.9E-04	1.8E-06	4.9E+02
PVA 막 1 (비교예 1)	3.0E-04	9.7E-06	3.1E+01
PVA 막 2 (비교예 2)	3.1E-04	3.7E-06	8.4E+01

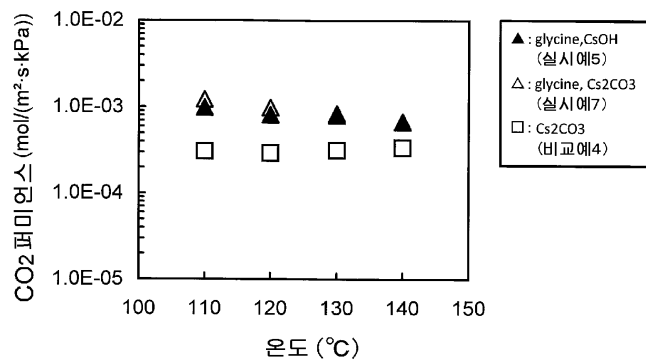
도면8



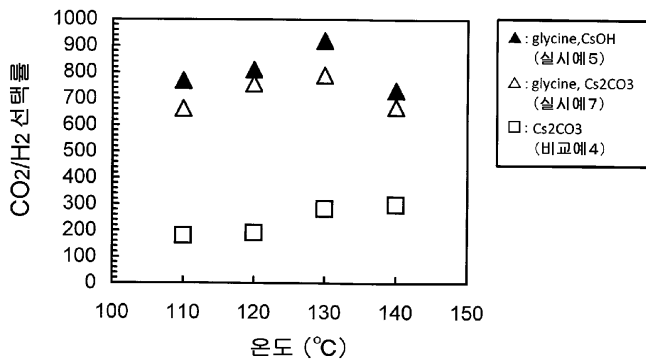
도면9



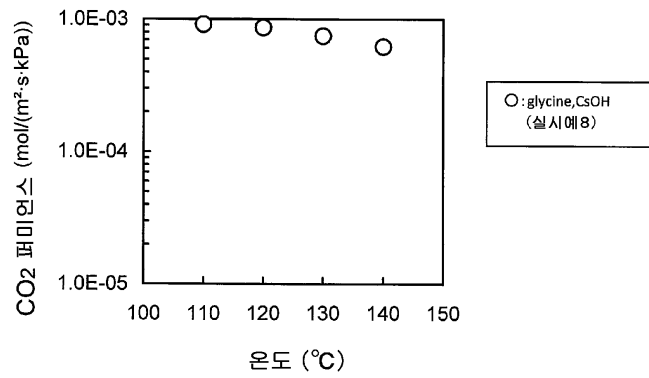
도면10



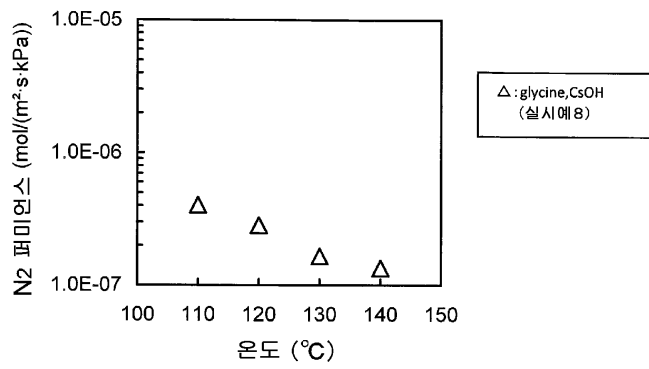
도면11



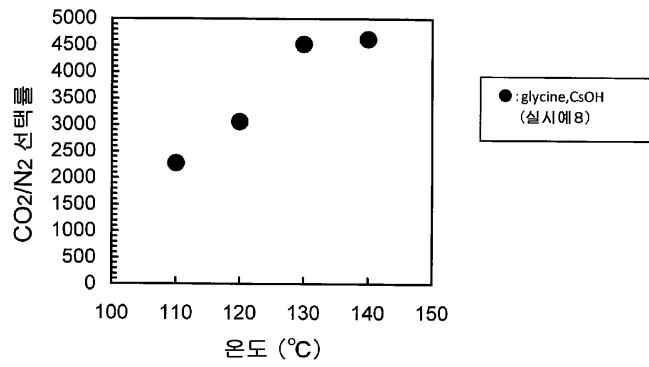
도면12



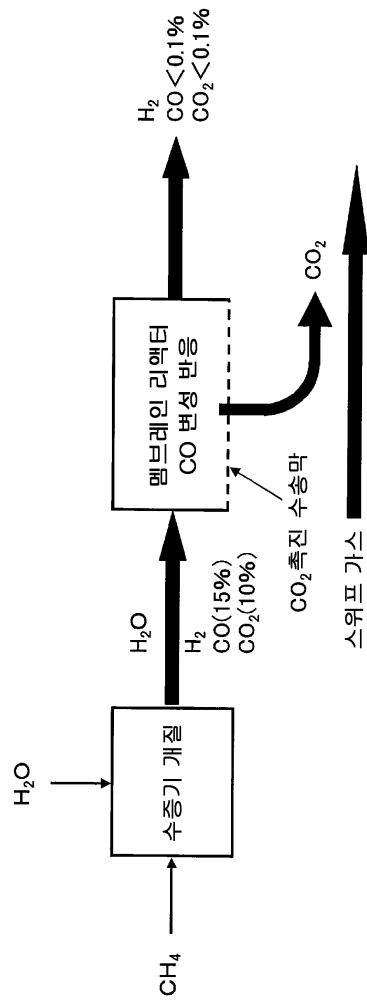
도면13



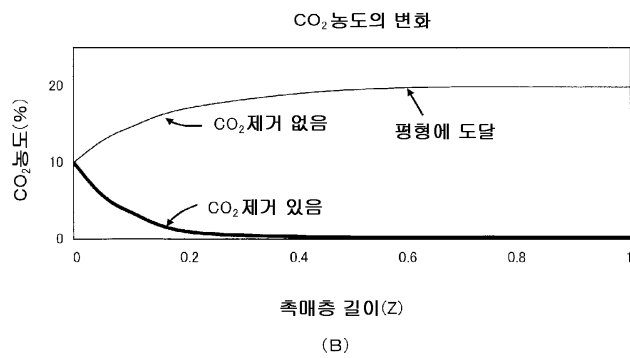
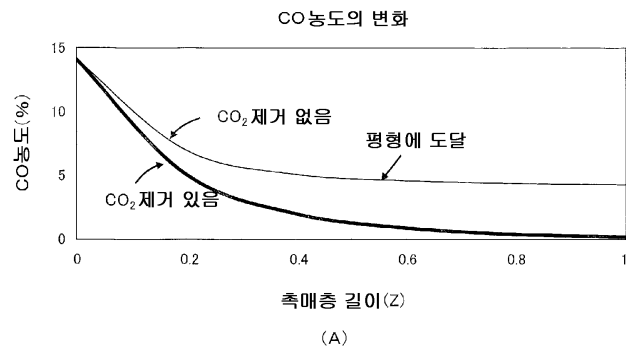
도면14



도면15



도면16



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

특징으로

【변경후】

특징으로 하는