

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/020144 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/00 (2006.01) *C07C 211/63* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *C07C 229/08* (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070855
- (22) 国際出願日: 2014年8月7日(07.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-164391 2013年8月7日(07.08.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ (RENAISSANCE ENERGY RESEARCH CORPORATION) [JP/JP]; 〒6018116 京都府京都市南区上鳥羽鉾立町11-2 B-1 Kyoto (JP). 国立大学法人神戸大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 松山 秀人 (MATSUYAMA Hideto); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP). 笠原 奨平 (KASAHARA Shohei); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区

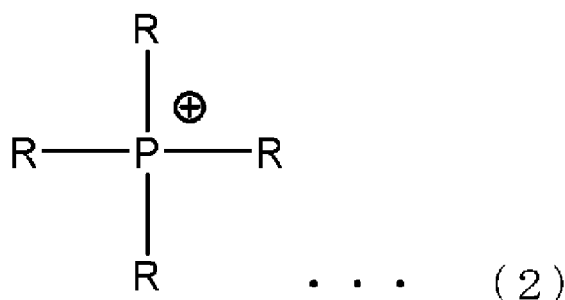
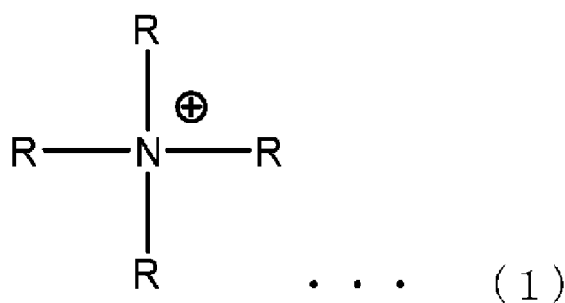
六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP). 神尾 英治 (KAMIO Eiji); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: CO₂ PERMSELECTIVE MEMBRANE AND METHOD FOR SEPARATING CO₂ FROM MIXED GAS

(54) 発明の名称: CO₂ 選択透過膜及びCO₂を混合ガスから分離する方法



(57) Abstract: Disclosed is a CO₂ permselective membrane comprising an ionic liquid that includes a cation and an anion, and a porous membrane that is impregnated with the ionic liquid, wherein the cation includes at least one type of cation selected from the group consisting of ammoniums represented by formula (1) and phosphoniums represented by formula (2). (The Rs in formulas (1) and (2) are as defined in the Description.)

(57) 要約: カチオン及びアニオンを含有するイオン液体と、該イオン液体が含浸している多孔質膜とを有するCO₂選択透過膜であって、前記カチオンが、下記式(1)で表されるアンモニウム及び下記式(2)で表されるホスホニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、CO₂選択透過膜が開示される。[式(1)及び(2)において、各Rは、明細書に定義されたとおりである。]



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

CO₂選択透過膜及びCO₂を混合ガスから分離する方法

技術分野

[0001] 本発明は、CO₂選択透過膜及びCO₂を混合ガスから分離する方法に関する。

背景技術

[0002] CO₂を選択的に透過し、混合ガスからCO₂を分離するために用いることのできるCO₂選択透過膜として、種々のポリマー膜が開発されてきた（例えば、非特許文献1）。しかし、ポリマー膜は、一般に溶解拡散機構に基づいてCO₂を物理的に透過させるため、CO₂透過速度、及びCO₂のN₂に対する選択性（CO₂/N₂選択性）の向上に限界があった。

[0003] そこで、CO₂と選択的に反応する「キャリア」と呼ばれる物質を用い、溶解拡散機構に加えて促進輸送機構により選択的にガスを透過する、促進輸送膜と呼ばれる透過膜について検討がなされている（例えば、非特許文献2、3）。促進輸送機構では、特定のガスとキャリアとの膜内での可逆的な化学反応に基づいて、特定のガスを選択的に透過させる。

[0004] さらに近年、イオン液体を用いた透過膜が促進輸送機構を志向した膜として提案されており（非特許文献4、5）、特に特許文献1には、アミノ酸アニオンと特定のカチオンとからなるイオン液体を含む炭酸ガス分離膜が開示されており、当該膜がCO₂透過係数及びCO₂/H₂透過係数比に優れるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-214324号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J. Membr. Sci., 2008, vol. 320, p.

390-400

非特許文献2: Ind. Eng. Chem. Res., 2000, vol. 39, p. 247

非特許文献3: J. Membr. Sci., 2007, vol. 291, p. 157

非特許文献4: J. Membr. Sci., 2008, vol. 314, p. 1

非特許文献5: J. Membr. Sci., 2008, vol. 322, p. 28

発明の概要

発明が解決しようとする課題

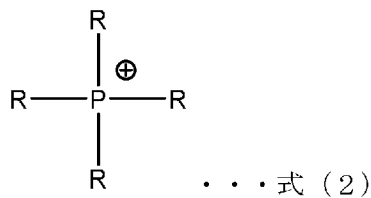
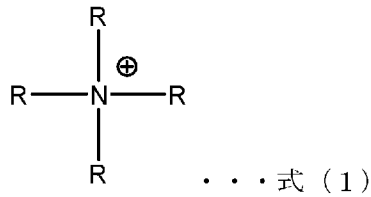
- [0007] しかし、従来の促進輸送膜は、温度や湿度の条件によっては CO_2 透過速度、 CO_2/N_2 選択性が必ずしも十分ではなく、改善の余地があった。
- [0008] そこで本発明は、従来の促進輸送膜に比して、より広範な温度条件、相対湿度条件においても、十分に高い CO_2 透過速度、及び／又は、 CO_2/N_2 選択性を達成することが可能な CO_2 選択透過膜を提供することを目的とする。
- [0009] 本発明はまた、上記の CO_2 選択透過膜を用いて、安定的且つ効果的に CO_2 を混合ガスから分離する方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、驚くべきことに、イオン液体に特に特定の構造を有するカチオンを用いることにより、従来技術に比して、より広範な温度条件、相対湿度条件においても、十分に高い CO_2 透過速度、及び／又は、 CO_2/N_2 選択性を具備する CO_2 選択透過膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] すなわち、本発明は、カチオン及びアニオンを含有するイオン液体と、該イオン液体が含浸している多孔質膜とを有する CO_2 選択透過膜であって、前記カチオンが、下記式(1)で表されるアンモニウム及び下記式(2)で表されるホスホニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、 CO_2 選

択透過膜を提供する。

[0012] [化1]



[式 (1) 及び (2) において、各 R は、それぞれ独立に、アミノ基、フッ素原子で置換されていてもよい C_1-C_3 アルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい C_2-C_3 アルケニル基、又はフッ素原子で置換されていてもよい C_2-C_3 アルキニル基を表し、前記アミノ基は、1 個又は 2 個の C_1-C_3 アルキル基、 C_2-C_3 アルケニル基、又は C_2-C_3 アルキニル基で置換されていてもよい。]

[0013] 上記の CO_2 選択透過膜は、従来の促進輸送膜に比して、より広範な温度条件、相対湿度条件においても、十分に高い CO_2 透過速度、及び／又は、 CO_2/N_2 選択性を達成することが可能である。

[0014] アニオンは、カルボキシレートアニオンを含んでもよい。アニオンとしてカルボキシレートアニオンを含むものを採用することにより、より優れた CO_2 透過速度、及び／又は、 CO_2/N_2 選択性を具備する CO_2 選択透過膜を提供することができる。

[0015] 式 (1) 及び (2) において、各 R のうち少なくとも 1 つが上記アミノ基であってもよい。分子内にアミノ基を有するカチオンを採用することにより、 CO_2 飽和吸収量を増大させることができ、結果としてより優れた CO_2 透過速度、及び／又は CO_2/N_2 選択性を具備する CO_2 選択透過膜を提供することができる。

[0016] 本発明はまた、上述したような CO_2 選択透過膜に、 CO_2 を含む混合ガス

中の CO_2 を透過させることにより、 CO_2 を当該混合ガスから分離する工程を備える、 CO_2 を混合ガスから分離する方法を提供する。当該方法は、上述したような CO_2 選択透過膜を採用していることから、従来技術に比して、より広範な温度条件、相対湿度条件においても、安定的且つ効果的に CO_2 を混合ガスから分離することができる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、従来技術に比して、より広範な温度条件、相対湿度条件においても、十分に高い CO_2 透過速度、及び／又は CO_2/N_2 選択性を達成することが可能な CO_2 選択透過膜を提供することができる。

[0018] 本発明はまた、上記の CO_2 選択透過膜を用いることで、安定的且つ効果的に CO_2 を混合ガスから分離する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]膜分離装置の一実施形態を示す模式図である。

[図2] CO_2 選択透過膜の CO_2 パーミアビリティと温度との関係を示すグラフである。

[図3] CO_2 選択透過膜の N_2 パーミアビリティと温度との関係を示すグラフである。

[図4] CO_2 選択透過膜の CO_2/N_2 選択性と温度との関係を示すグラフである。

[図5] CO_2 選択透過膜の CO_2 パーミアビリティと温度との関係を示すグラフである。

[図6] CO_2 選択透過膜の N_2 パーミアビリティと温度との関係を示すグラフである。

[図7] CO_2 選択透過膜の CO_2/N_2 選択性と温度との関係を示すグラフである。

[図8] CO_2 選択透過膜の CO_2 パーミアビリティと相対湿度との関係を示すグラフである。

[図9] CO_2 選択透過膜の N_2 パーミアビリティと相対湿度との関係を示すグラ

フである。

[図10] CO_2 選択透過膜の CO_2/N_2 選択性と相対湿度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0021] 図1は、 CO_2 選択透過膜を有する膜分離装置の一実施形態を示す模式図である。図1に示す膜分離装置10は、 CO_2 選択透過膜1と、 CO_2 選択透過膜1を収容する透過セル3と、 CO_2 選択透過膜1を加熱する加熱部5とから主として構成される。

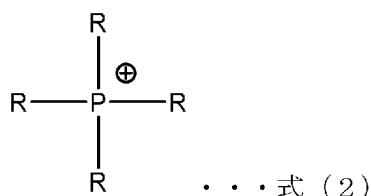
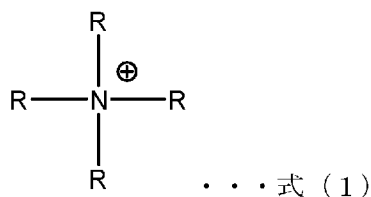
[0022] 透過セル3の内部には、 CO_2 選択透過膜1が装着される空間が設けられており、この空間が、 CO_2 選択透過膜1によりフィード側部分とスイープ側部分に分割されている。フィード側部分に CO_2 を含むフィードガス（混合ガス）F1が供給され、フィードガスF2として排出される。スイープ側部分には、通常スイープガスS1が供給される。スイープガスS1は、一般にヘリウムガス等の不活性ガスである。 CO_2 選択透過膜1を選択的に透過してスイープ側部分に移動した CO_2 ガスが、排出ガスS2としてスイープガスとともに排出される。その結果、フィードガスF1から CO_2 が分離される。

[0023] 本実施形態に係る CO_2 選択透過膜は、カチオン及びアニオンを含有するイオン液体と、該イオン液体が含浸している多孔質膜とを有する。

[0024] カチオンは、下記式（1）で表されるアンモニウム及び下記式（2）で表されるホスホニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。

[0025]

[化2]



[0026] 式(1)及び(2)において、各Rは、それぞれ独立に、アミノ基、フッ素原子で置換されていてもよい C_1-C_3 アルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい C_2-C_3 アルケニル基、又はフッ素原子で置換されていてもよい C_2-C_3 アルキニル基を表し、前記アミノ基は、1個又は2個の C_1-C_3 アルキル基、 C_2-C_3 アルケニル基、又は C_2-C_3 アルキニル基で置換されていてもよい。

[0027] 上記アニオンとカチオンとの組合せは、それぞれ、イオン液体を形成する組合せで任意に選択される。また、当該イオン液体は、少量の水分を含んでもよい。イオン液体の水分濃度は、例えば0～50質量%であってもよく、5～10質量%であってもよい。

[0028] アニオンは、特に制限されず、カウンターカチオンとイオン液体を形成することが可能な任意のものを適宜選択することができる。このようなアニオンは、例えばカルボキシレートアニオンを含んでもよい。また、本実施形態に係る CO_2 透過速度、 CO_2/N_2 選択性の観点から、当該アニオンは、第1級アミノ基($-\text{NH}_2$)、第2級アミノ基($-\text{NH}-$)、及び第3級アミノ基($-\text{N}=\text{}$)から選ばれる1種又は2種以上のアミノ基を有していてもよい。中でも、当該アニオンは、上記のアミノ基を有するカルボキシレートアニオンを含んでもよい。

[0029] このようなアニオンは、例えば、アルギニン、ヒスチジン、リシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、セリン、トレオニン、アスパラギン、グルタミ

ン、システイン、グリシン、プロリン、アラニン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、チロシン、及びバリンからなる群より選ばれる少なくとも1種のアミノ酸から形成されるアニオンが挙げられる。これらのアミノ酸のアミノ基が有する水素原子の一部又は全部が、アルキル基又はアリール基によって置換されていてもよい。例えば、当該アニオンは、第2級アミノ基を有するN-アルキルアミノ酸及びN-アリールアミノ酸、第3級アミノ基を有するN, N-ジアルキルアミノ酸及びN-アルキル-N-アリールアミノ酸が含まれ得る。特に、グリシン及びプロリンから選ばれる少なくとも1種のアミノ酸から形成されるアニオンであってもよい。

[0030] カチオンは、上記式(1)で表されるアンモニウム及び上記式(2)で表されるホスホニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0031] 式(1)中、各Rはそれぞれ独立に、アミノ基、フッ素原子で置換されていてもよい C_1-C_3 アルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい C_2-C_3 アルケニル基、又はフッ素原子で置換されていてもよい C_2-C_3 アルキニル基を表し、上記アミノ基は、1個又は2個の C_1-C_3 アルキル基、 C_2-C_3 アルケニル基、又は C_2-C_3 アルキニル基で置換されていてもよい。中でも、Rは C_1-C_3 アルキル基であってもよく、メチル基又はエチル基であってもよい。分子サイズを小さくし、自由体積を減少させることで、 N_2 透過速度が抑制され、結果として CO_2 選択透過性能を向上させることができる。アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。

[0032] 式(2)中、各Rはそれぞれ独立に、アミノ基、フッ素原子で置換されていてもよい C_1-C_3 アルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい C_2-C_3 アルケニル基、又はフッ素原子で置換されていてもよい C_2-C_3 アルキニル基を表し、上記アミノ基は、1個又は2個の C_1-C_3 アルキル基、 C_2-C_3 アルケニル基、又は C_2-C_3 アルキニル基で置換されていてもよい。中でも、Rは C_1-C_3 アルキル基であってもよく、メチル基又はエチル基であってもよい。分子サイズを小さくし、自由体積を減少させることで、 N_2 透過速度

が抑制され、結果として CO_2 選択透過性能を向上させることができる。ホスホニウムの具体例としては、テトラメチルホスホニウム等が挙げられる。

[0033] また、式(1)及び(2)中、各Rのうち少なくとも1つが上記アミノ基であってもよい。当該カチオンが、アミノ基を有することによって、分子内のアミノ基と CO_2 が反応し CO_2 が吸収されるため、結果として CO_2 透過速度、及び CO_2/N_2 選択性をより増大させることができる。このようなアンモニウム又はホスホニウムの具体例としては、1, 1, 1-トリメチルヒドラジニウム、アミノトリメチルホスホニウム等が挙げられる。

[0034] 多孔質膜は、選択透過膜の支持膜として通常使用されているものから適宜選択することができる。多孔質膜は親水性でも疎水性でもよいが、イオン液体が親水性である場合、親水性であってもよい。多孔質膜は、例えば、ポリテトラフルオロエチレンを含む。多孔質膜の厚さは、特に制限されないが、例えば、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。多孔質膜内の空隙はイオン液体により十分に充填されていてもよいし、部分的に未充填であってもよい。多孔質膜は、必要に応じて、イオン液体に加えて、イオン液体以外の材料により含浸されていてもよい。この追加的な材料の種類及び量は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で任意に選択され得る。

[0035] CO_2 選択透過膜は、多孔質膜にイオン液体を含浸させる工程を含む方法により、製造することができる。含浸は、当該技術分野において、通常用いられる方法で行うことができる。

[0036] 本実施形態に係る CO_2 選択透過膜及び膜分離装置10を用いてフィードガスF1から CO_2 を分離する際、膜分離装置10を通過するフィードガス(混合ガス)F1、及び CO_2 選択透過膜の温度は、当業者により適宜実験的に設定することができ、広範な温度条件においても、十分に高い CO_2 透過速度、及び/又は、 CO_2/N_2 選択性を達成することができる。温度条件の上限としては、 150°C 以下であってもよいし、 110°C 以下であってもよい。一方、温度条件の下限としては、 10°C 以上であってもよいし、 80°C 以上であってもよい。具体的な温度は、例えば、 $10 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、 $80 \sim 1$

10℃であってもよい。必要に応じて、CO₂選択透過膜1は加熱部5により加熱される。加熱部5としては、例えば、透過セル3を収容可能なオーブンが用いられる。

[0037] フィードガスF1は、CO₂の他にN₂を含むことが多い。本実施形態に係るCO₂選択透過膜によれば、CO₂分圧が低いときであっても高いCO₂透過速度、及び／又は、CO₂/N₂選択性が維持される。したがって、CO₂分圧がそれほど高くない混合ガスからCO₂を分離する場合、本実施形態に係るCO₂選択透過膜は特に有用である。一般に、フィードガスが下流側に流れていくのに従って、フィードガス中のCO₂分圧が減少していく傾向がある。そのため、実用的にも、多くの場合、低いCO₂分圧の混合ガスからCO₂を分離する工程が含まれることが想定される。具体的には、フィードガス（混合ガス）F1のCO₂分圧が15kPa以下であってもよい。

[0038] さらに、本実施形態に係るCO₂選択透過膜によれば、従来の促進輸送膜に比して、より広範な湿度条件においても、十分に高いCO₂透過速度、及び／又は、CO₂/N₂選択性を達成することが可能である。一般に、促進輸送膜においては、低湿度の混合ガスからCO₂ガスを分離する場合、混合ガスに水蒸気を加えることが必要となることが多いが、本実施形態によれば水蒸気を添加しなくとも、CO₂を効率的に分離することができる。水蒸気の供給のためには多大なエネルギーを要するため、水蒸気が不要であることは、環境面、経済面の意義が非常に大きい。具体的には、フィードガス（混合ガス）F1の相対湿度は、50%未満、30%以下、5%以下であってもよい。相対湿度の下限は、特に制限されないが、例えば0%以上であってもよい。また、フィードガス（混合ガス）F1の水蒸気濃度は、30モル%未満、5モル%以下であってもよい。水蒸気濃度の下限は、特に制限されないが、例えば0モル%以上であってもよい。

[0039] フィードガスF1の流量は、特に制限されないが、例えばCO₂選択透過膜の面積10cm²あたり、2～1000mL/分である。フィードガスの圧力は、特に制限されないが、大気圧であってもよいし、例えば100～100

00 kPa 又は 100 ~ 1000 kPa の範囲で調整してもよい。

[0040] スイープガス S1 の流量は、特に制限されないが、例えば CO₂ 選択透過膜の面積 10 cm² あたり、1 ~ 500 mL / 分である。スイープガスの圧力は、特に制限されないが、大気圧又は大気圧未満であってもよいし、例えば 30 ~ 5000 kPa 又は 30 ~ 1000 kPa の範囲に調整してもよい。フィードガス中の CO₂ 分圧が十分高い場合などには、スイープガスを必ずしも流す必要がないこともある。

[0041] 本発明は、以上説明した実施形態に限られるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変形が可能である。例えば、CO₂ 選択透過膜の片面又は両面に任意の層が積層されていてもよい。

実施例

[0042] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0043] (実施例 1)

イオン液体として、テトラメチルアンモニウムグリシン（以下、[N1111][Gly] という。）を準備した。

[0044] 該イオン液体は中和法により合成した。すなわち、テトラメチルアンモニウム水酸化物（以下、[N1111][OH] という。）を 40 質量% 含む水溶液を窒素雰囲気下で 8℃ に冷却しながら、それらのモル数よりも 5% 過剰な量のグリシンと純水 100 mL とを含むグリシン水溶液に滴下した。その後、24 時間以上攪拌することで、水酸化物イオンとグリシン由来の水素イオンの中和反応を行った。中和反応後、エバポレータによって 40℃ で水を除去した。水は、調製されるイオン液体が 90 質量% 水溶液（水分濃度 10 質量%）となるまで除去した。このようにして調製したイオン液体に、親水性のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）多孔質膜（厚さ 35.7 μm、平均孔径 0.2 μm）を浸し、その状態で 1800 秒間減圧することにより、多孔質膜にイオン液体を含浸させた。イオン液体が含浸した多孔質膜を取り出し、表面に付着した余剰なイオン液体を取り除いて、評価用の透過

膜を得た。

[0045] (比較例 1)

実施例 1 と同様の方法により、イオン液体として、テトラブチルアンモニウムグリシン（以下、[N 4 4 4 4] [G l y] という。）を準備し、これを P T F E 多孔質膜に含浸させて、比較用の透過膜を得た。

[0046] (比較例 2)

実施例 1 と同様の方法により、イオン液体として、テトラブチルホスホニウムグリシン（以下、[P 4 4 4 4] [G l y] という。）を準備し、これを P T F E 多孔質膜に含浸させて、比較用の透過膜を得た。

[0047] (比較例 3)

実施例 1 と同様の方法により、イオン液体として、テトラブチルホスホニウムプロリン（以下、[P 4 4 4 4] [P r o] という。）を準備し、これを P T F E 多孔質膜に含浸させて、比較用の透過膜を得た。

[0048] (試験例 1)

準備した各透過膜をステンレススチール製の透過セルに装着した。この透過セルをサーモスタットが取り付けられたオーブン内に収容して、図 1 に示す装置と同様の構成を有する評価装置を準備した。サーモスタットにより、オーブンを所定の温度に調整した。

[0049] フィードガス F 1 として、C O₂ ガス及び N₂ ガスを含み、水分を実質的に含まない乾燥した混合ガス（C O₂ 分圧：1. 0 k P a）を用いた。フィードガス F 1 は、流量 2 0 0 m L / 分、温度 2 5 °C に調整した。フィード側の圧力は大気圧に維持した。スイープガス S 1 として、ヘリウムガスを用いた。スイープガス S 1 は、流量 4 0 m L / 分、温度 2 5 °C に調整した。スイープ側の圧力は大気圧に維持した。出口側のスイープガス（排出ガス）S 2 を、ガスクロマトグラフィー（G C）で分析した。G C の分析結果から、C O₂ 及び N₂ の透過速度と、C O₂ / N₂ 選択性を算出した。

[0050] 実施例 1 及び比較例 1 ～ 3 で得た透過膜について、オーブンの湿度を 5 0 R H % に設定し、設定温度を 3 0 ～ 1 0 0 °C まで変化させたときの C O₂ 透過

速度及び N_2 透過速度をそれぞれ図2及び3に、 CO_2/N_2 選択性を図4にそれぞれ示す。

[0051] 図2及び3において、透過速度をそれぞれ「パーミアビリティ」として示した。パーミアビリティは、所定の温度において単位圧力低下を与えた際、単位表面積及び単位厚さを有する膜を通過したガスの量で表される。パーミアビリティの単位は「バーラー」として表され、1バーラーは $10^{-10} [cm^3 \cdot cm / cm^2 \cdot cmHg \cdot s]$ である。なお、透過速度の算出において、膜厚は多孔質膜の厚さ(35.7 μm)を用いた。図5、6、8、9も同様である。

[0052] 図3に示されるように、 N_2 透過速度について実施例1の透過膜の方が、比較例1～3の透過膜よりも小さいという結果となった。これは、イオン液体の構成分子として、可能な限り分子サイズの小さいカチオンを選択することにより、イオン液体自体の自由体積が減少し、それによってイオン液体への N_2 溶解量が低下したためと考えられる。この傾向は、特に高温領域において顕著にみられた。

[0053] 結果として図4に示されるように、実施例1の透過膜は、比較例1～3の透過膜と比較して、優れた CO_2/N_2 選択性を有することが分かった。

[0054] (実施例2)

イオン液体として、1-アミノトリメチルアンモニウムグリシン(以下、[a N 1 1 1] [G l y]という。)を準備した。

[0055] 該イオン液体は中和法により合成した。すなわち、市販の1, 1, 1-トリメチルヒドラジニウムヨウ化物(以下、[a N 1 1 1] [I]という。) 16.1630gを、200mLの純水に溶解させ、[I]重量の12倍量となるようにOH⁻型イオン交換樹脂を添加し、10分間攪拌してアニオン交換反応を進行させた。反応後の溶液中の[I]濃度は50mg/Lであった。その後、濾過により反応液からイオン交換樹脂を除去し、この反応液を溶液中の[a N 1 1 1] [I]濃度よりも5%過剰な量のグリシンと純水100mLとを含むグリシン水溶液に滴下した。冷却下(7℃)で24時間中和

反応を進行させた後、エバポレータによって60℃で水を除去した。その後、エタノールを50mL加えて未反応のグリシンを析出させ、濾過により当該グリシンを除去し、エバポレータによって60℃で溶媒を除去した。

[0056] このようにして得られた [a N 1 1 1] [G l y] を、実施例1と同様の方法によりPTFE多孔質膜に含浸させて、評価用の透過膜を得た。

[0057] (試験例2)

実施例2で得た透過膜について、試験例1と同様の試験を行った結果を図5～7にそれぞれ示す。なお、図5～7には、比較例1の結果も併せて示した。

[0058] 図5及び図6に示されるように、実施例2の透過膜は、比較例1の透過膜と比較して、N₂透過速度が小さいという結果に加え、CO₂透過速度が大きいという結果となった。これは、イオン液体の構成分子としてアミノ基を有するカチオンを選択することにより、CO₂飽和吸収量が増加したためと考えられる。

[0059] 結果として図7に示されるように、実施例2の透過膜は、比較例1の透過膜と比較して、きわめて優れたCO₂/N₂選択性を有することが分かった。

[0060] (試験例3)

試験例1と同様の方法で評価装置を準備した。

[0061] 実施例1、2及び比較例1で得た透過膜について、オーブンの温度を100℃に設定し、設定湿度を0～90RH%まで変化させたときのCO₂透過速度、N₂透過速度、及びCO₂/N₂選択性を図8～10にそれぞれ示す。

[0062] 図9に示されるように、N₂透過速度について実施例1、2の透過膜の方が、比較例1の透過膜よりも小さいという、試験例1及び2と同様の結果となった。この傾向は、特に低湿度領域において顕著にみられた。

[0063] 結果として図10に示すように、特に低湿度領域において、実施例1、2の透過膜は、比較例1の透過膜と比較して、優れたCO₂/N₂選択性を有することが分かった。

[0064] 他方、図8に示されるように、CO₂透過速度について実施例2の透過膜は

、比較例 1 の透過膜よりも大きいという、試験例 2 と同様の結果となった。

この傾向は、特に 50% 以上の高湿度領域において顕著にみられた。

[0065] 結果として図 10 に示されるように、特に 50% 以上の高湿度領域において、実施例 2 の透過膜は、比較例 1 の透過膜と比較して、きわめて優れた CO_2/N_2 選択性を有することが分かった。

[0066] 以上、試験例 1 ～ 3 の結果から、イオン液体の構成分子として、可能な限り分子サイズの小さいカチオンを選択することにより、透過膜の N_2 透過速度が小さくなり、結果として、優れた CO_2/N_2 選択性を有する CO_2 選択透過膜を提供することができる。また、当該透過膜は、広範な温度条件、相対湿度条件下でも、その効果を具備していることが見て取れる。

[0067] さらに、イオン液体の構成分子として、アミノ基を有するカチオンを選択することにより、透過膜の CO_2 透過速度が顕著に向上し、結果として、きわめて優れた CO_2/N_2 選択性を有する CO_2 選択透過膜を提供することができる。また、当該透過膜は、広範な温度条件、相対湿度条件下（特に、低湿度条件下）でも、その効果を十分に具備していることが見て取れる。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明によれば、従来技術に比して、より広範な温度条件、相対湿度条件においても、十分に高い CO_2 透過速度、及び／又は CO_2/N_2 選択性を達成することが可能な CO_2 選択透過膜を提供することができる。

[0069] 本発明はまた、上記の CO_2 選択透過膜を用いることで、安定的且つ効果的に CO_2 を混合ガスから分離する方法を提供することができる。

符号の説明

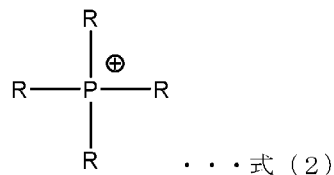
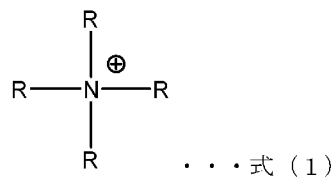
[0070] 1 … CO_2 選択透過膜、3 … 透過セル、5 … 加熱部、10 … 膜分離装置、F1, F2 … フィードガス（混合ガス）、S1, S2 … スweepガス（排出ガス）。

請求の範囲

[請求項1] カチオン及びアニオンを含有するイオン液体と、該イオン液体が含浸している多孔質膜とを有するCO₂選択透過膜であって、

前記カチオンが、下記式（１）で表されるアンモニウム及び下記式（２）で表されるホスホニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種を含む、CO₂選択透過膜。

[化1]



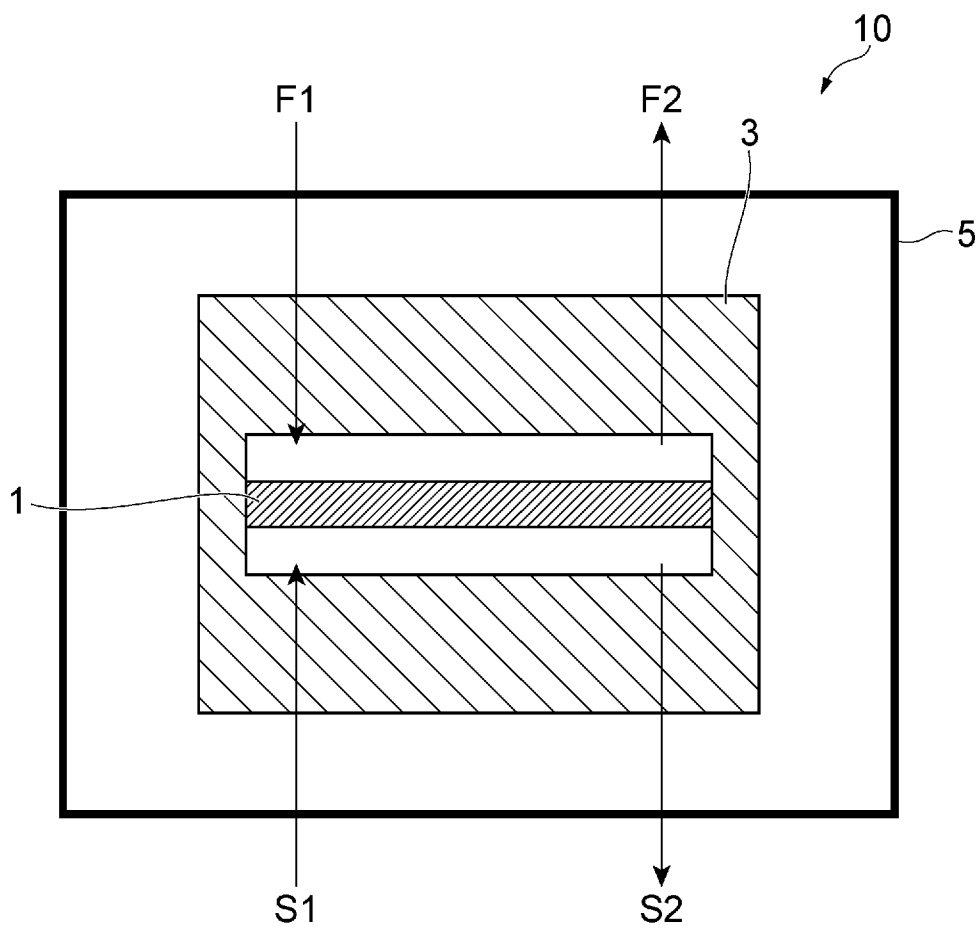
[式（１）及び（２）において、各Rは、それぞれ独立に、アミノ基、フッ素原子で置換されていてもよいC₁－C₃アルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいC₂－C₃アルケニル基、又はフッ素原子で置換されていてもよいC₂－C₃アルキニル基を表し、前記アミノ基は、１個又は２個のC₁－C₃アルキル基、C₂－C₃アルケニル基、又はC₂－C₃アルキニル基で置換されていてもよい。]

[請求項2] 前記アニオンが、カルボキシレートアニオンを含む、請求項１に記載のCO₂選択透過膜。

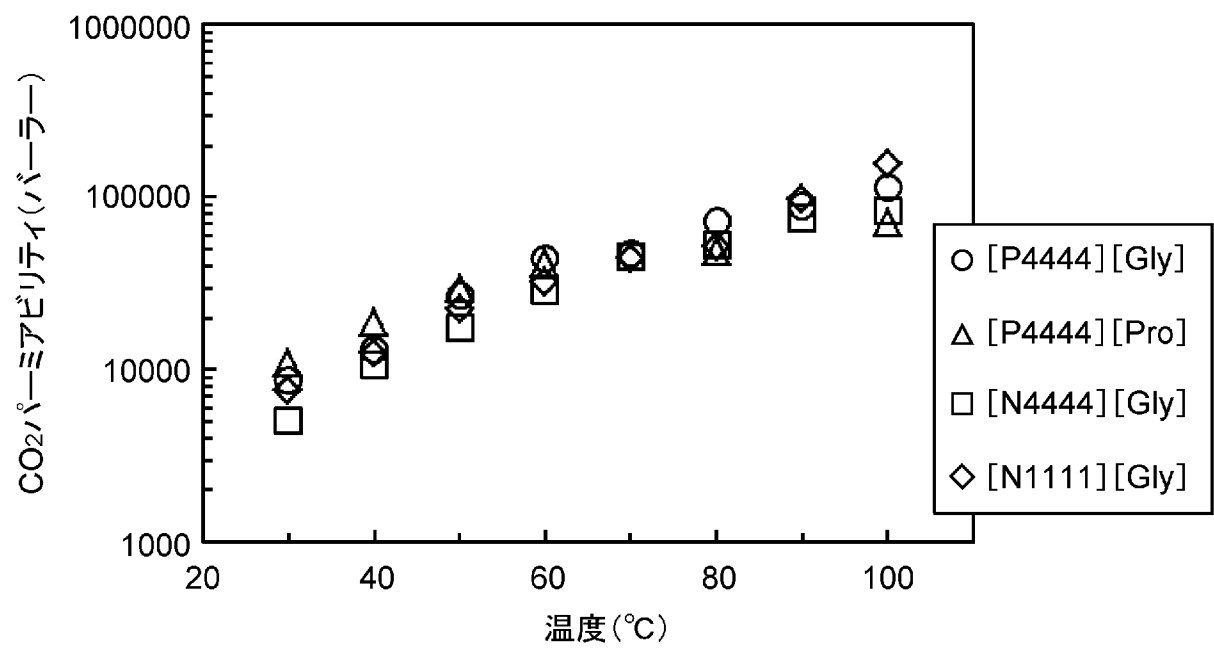
[請求項3] 前記式（１）及び（２）において、各Rのうち少なくとも１つが前記アミノ基である、請求項１又は２に記載のCO₂選択透過膜。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか一項に記載のCO₂選択透過膜に、CO₂を含む混合ガス中のCO₂を透過させることにより、CO₂を前記混合ガスから分離する工程を備える、CO₂を混合ガスから分離する方法。

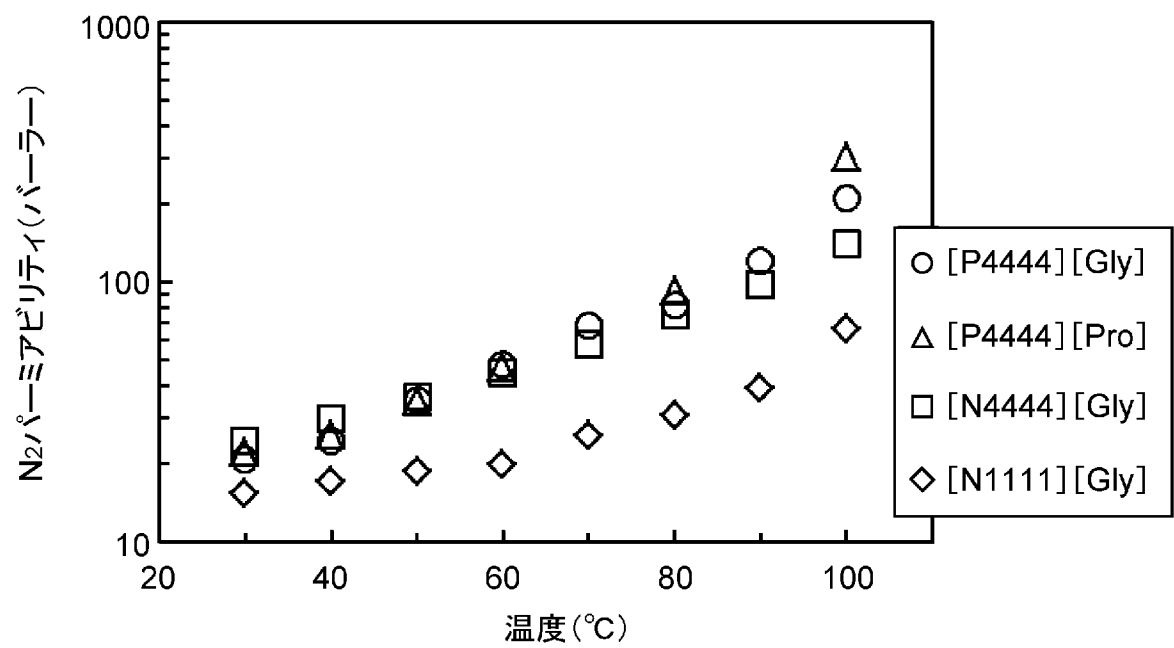
[図1]



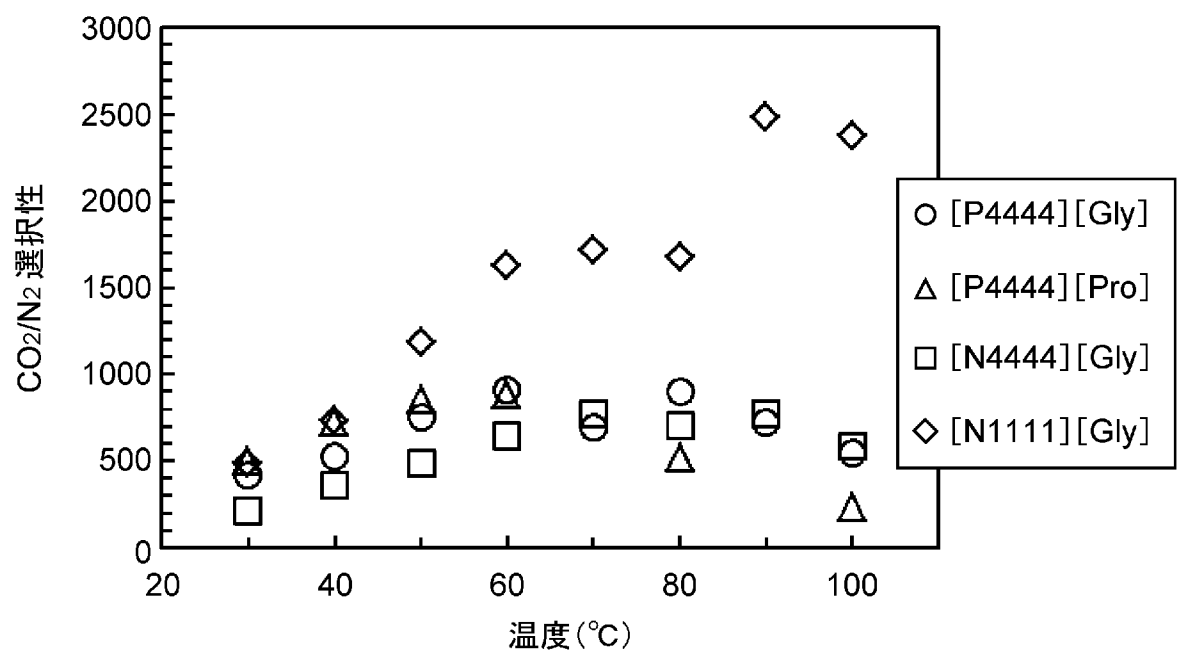
[図2]



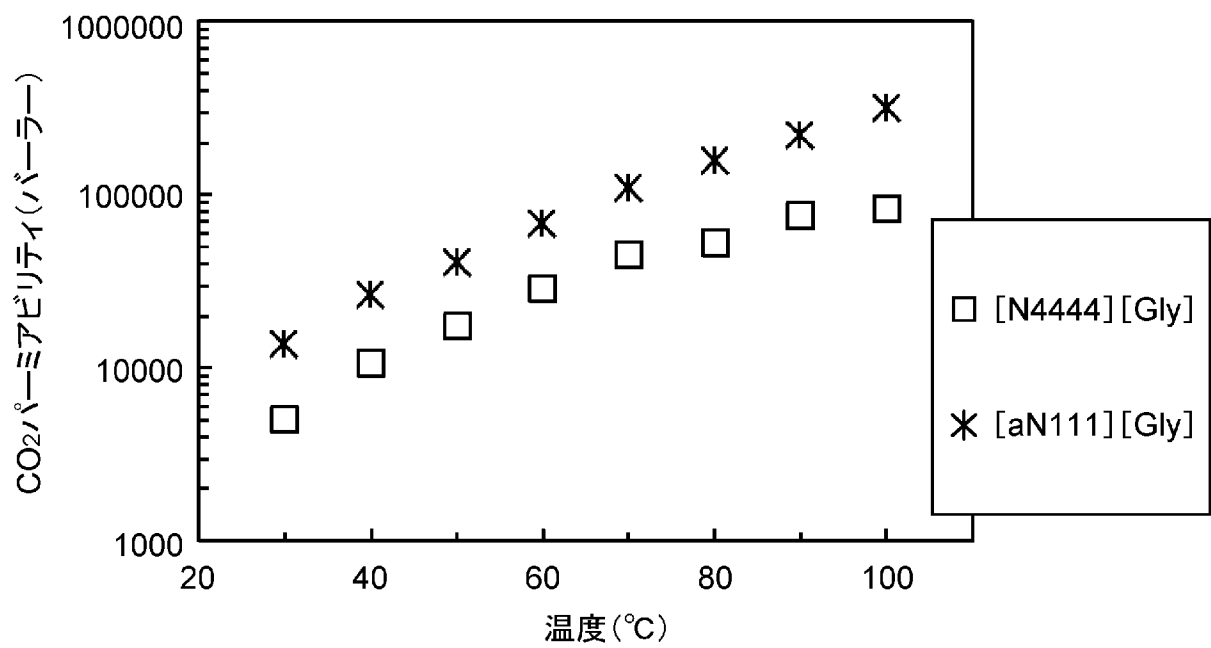
[図3]



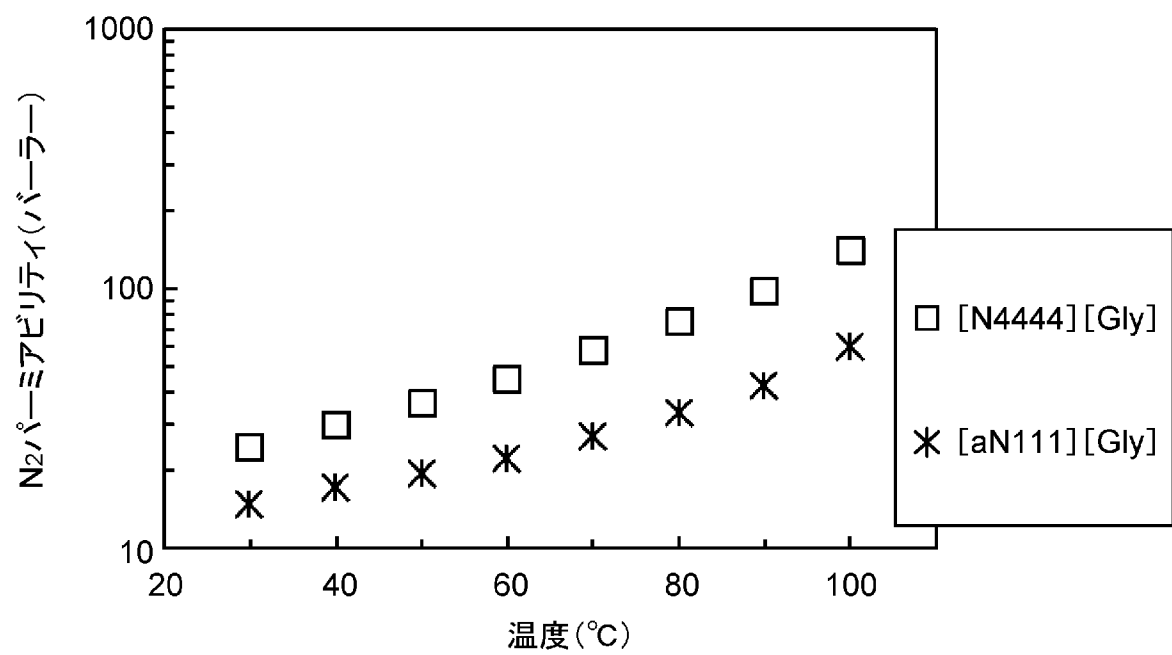
[図4]



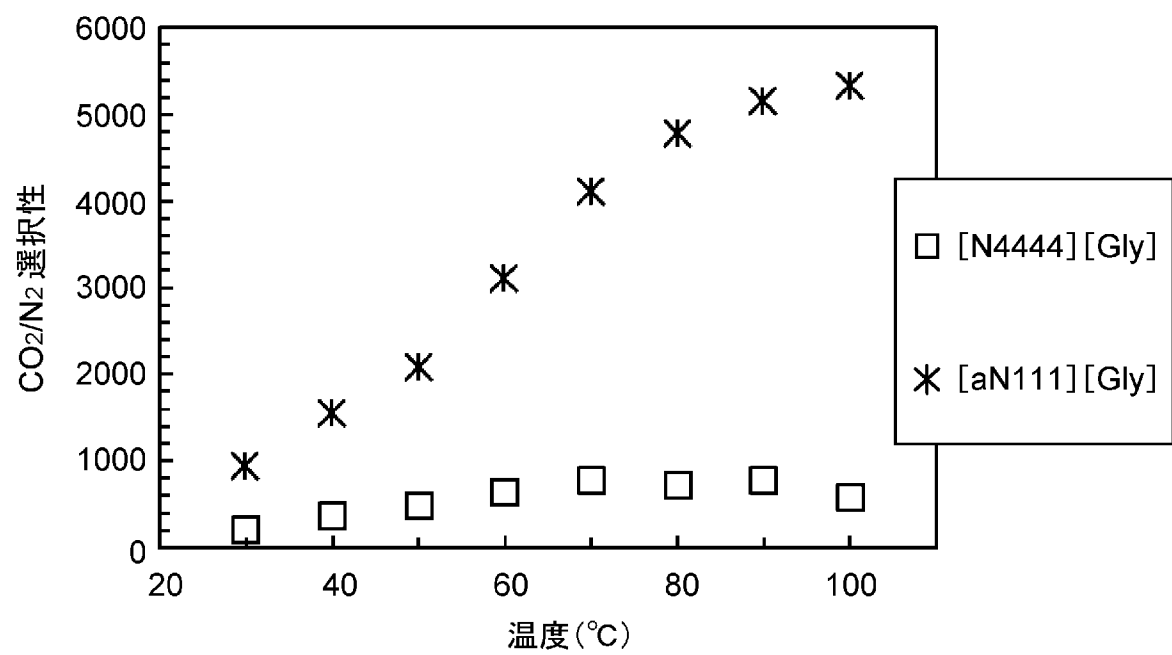
[図5]



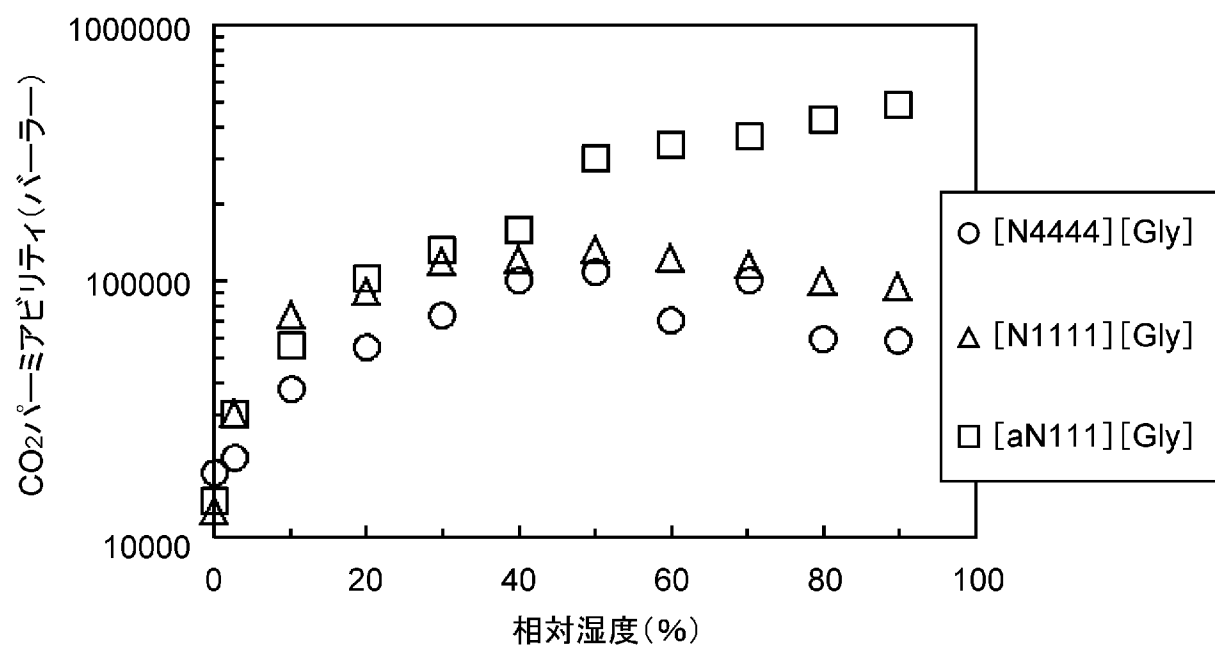
[図6]



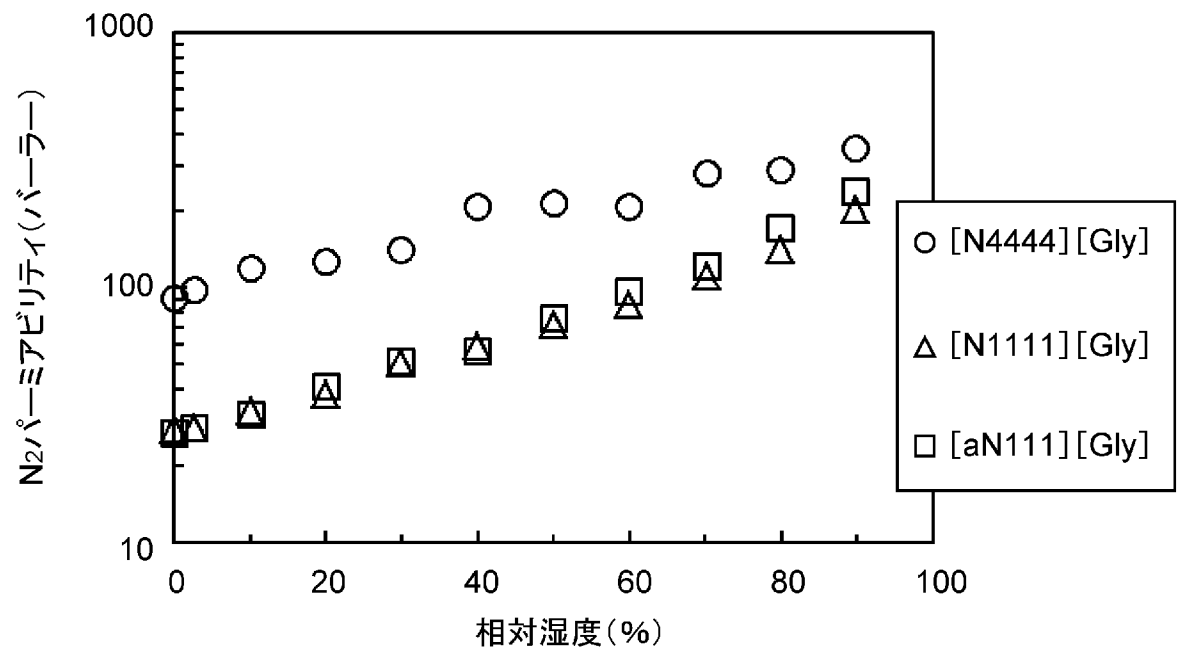
[図7]



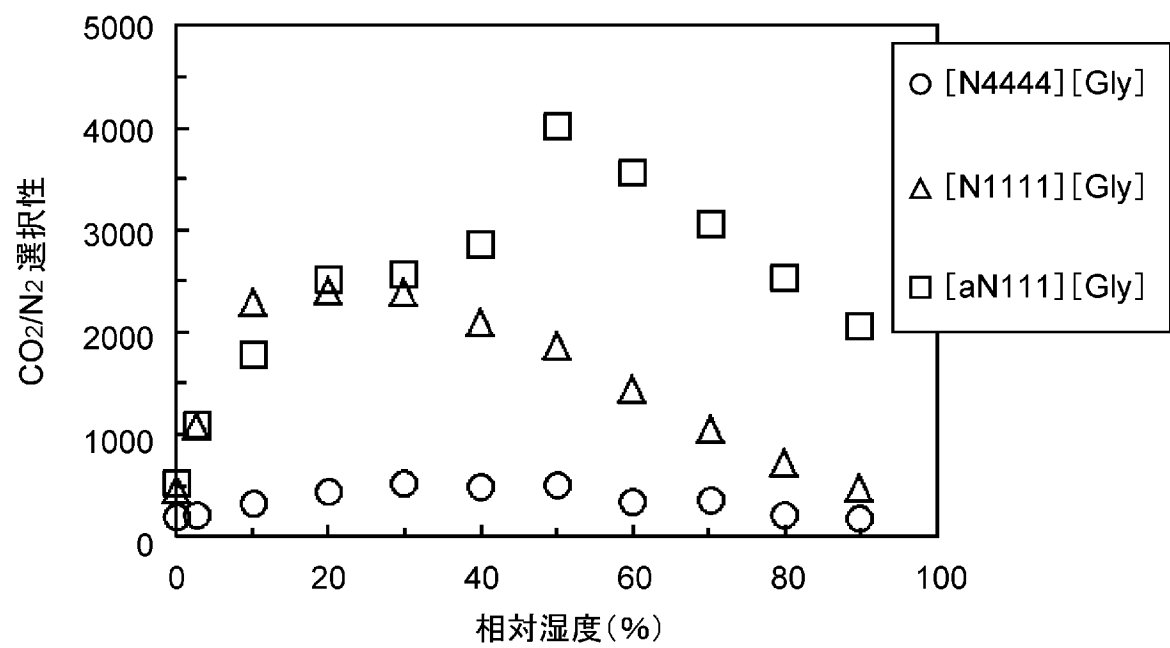
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/00(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)i, C07C211/63(2006.01)n, C07C229/08(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D69/00, B01D53/22, C01B31/20, C07C211/63, C07C229/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY(STN), Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-214324 A (Petroleum Energy Center), 30 September 2010 (30.09.2010), claim 1; paragraphs [0030], [0036] (Family: none)	1, 2, 4 3
X Y	JP 2012-210600 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 01 November 2012 (01.11.2012), paragraph [0043]; example 1 (Family: none)	1, 2, 4 3
X Y	WO 2010/149669 A1 (AE&E AUSTRIA GMBH & CO. KG), 29 December 2010 (29.12.2010), claims 1, 4, 10; page 1, line 19; page 13, lines 1 to 5 & US 2012/0121490 A1	1, 2, 4 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2014 (15.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-036950 A (Mitsubishi Materials Corp.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims 1, 5; paragraph [0007] (Family: none)	3
A	WO 2011/114168 A1 (THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; fig. 1 & US 2013/0058852 A1	1-4
A	JP 2005-521750 A (University of South Alabama), 21 July 2005 (21.07.2005), claims 62, 64; paragraph [0298] & WO 2003/086605 A2	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/00(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)i, C07C211/63(2006.01)n,
C07C229/08(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/00, B01D53/22, C01B31/20, C07C211/63, C07C229/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN), Thomson Innovation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-214324 A（財団法人石油産業活性化センター）2010.09.30, 請求項1、【0030】、【0036】（ファミリーなし）	1, 2, 4 3
X Y	JP 2012-210600 A（J X 日鉱日石エネルギー株式会社）2012.11.01, 【0043】、実施例1（ファミリーなし）	1, 2, 4 3
X Y	WO 2010/149669 A1（AE&E AUSTRIA GMBH & CO KG）2010.12.29, 請求項1, 4, 10、1頁19行、13頁1～5行 & US 2012/0121490 A1	1, 2, 4 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大島 彰公

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4 D

4 8 6 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-036950 A (三菱マテリアル株式会社) 2006.02.09, 請求項1, 5、【0007】 (ファミリーなし)	3
A	WO 2011/114168 A1 (THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST) 2011.09.22, 請求の範囲、図1 & US 2013/0058852 A1	1-4
A	JP 2005-521750 A (ユニバーシティ オブ サウス アラバマ) 2005.07.21, 請求項62, 64、【0298】 & WO 2003/086605 A2	1-4