



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092579
(43) 공개일자 2017년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/22 (2006.01) B01D 63/12 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/38 (2006.01) B01D 71/40 (2006.01)
C08F 16/06 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 53/228 (2013.01)
B01D 63/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7016063

(22) 출원일자(국제) 2015년11월17일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년06월12일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/082280

(87) 국제공개번호 WO 2016/080400

국제공개일자 2016년05월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2014-233186 2014년11월18일 일본(JP)

(71) 출원인

스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쥬메 27반 1고

가부시키키가이샤 르네상스 에너지 리서치

일본 교토후 교토시 후시미쿠 지부쵸 105반치 교
토시세이쵸산교소조센타 102고

(72) 발명자

오타 유다이

일본 558-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가
스가테나카 3-1-98 스미토모 가가꾸 가부시키키가이
샤 나이

오쿠보 요시히토

미국 15238 펜실베이니아주 피츠버그 윌리엄 핏 웨
이 1010 스미토모 케미칼 어드벤스드 테크놀로지
엘엘씨 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 김태홍

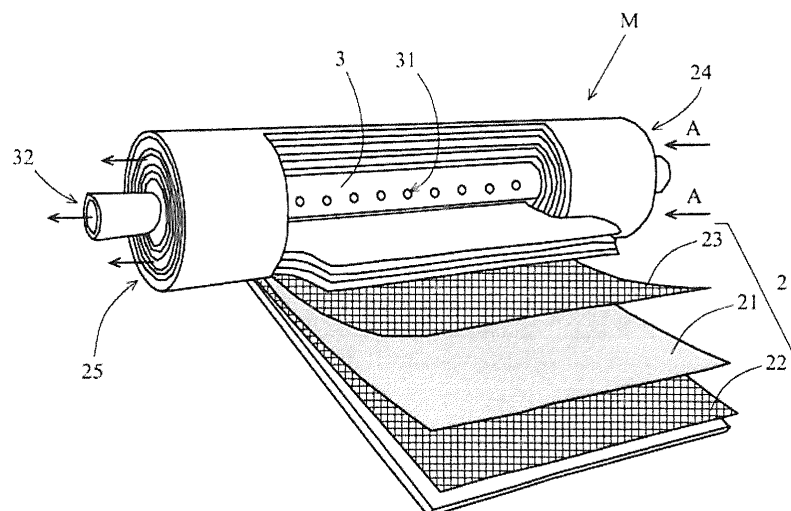
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 가스 분리막 및 그 제조 방법과, 이산화탄소 가스 분리막 모듈

(57) 요약

본 발명에서는, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물과 카르복실기를 갖는 중합체가 가교된 수지인 제1 수지를 포함하는 제1 층(A), 적어도 하나의 상기 알칼리 금속 화합물과 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 갖는 수지인 제2 수지를 포함하는 제2 층(B) 및 소수성 다공막(C)을 포함하는 CO₂ 가스 분리막 및 그 제조 방법과, 그것을 포함하는 이산화탄소 가스 분리막 모듈이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 69/10 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 71/38 (2013.01)
B01D 71/40 (2013.01)
C08F 16/06 (2013.01)
C08L 29/04 (2013.01)
Y02C 10/04 (2013.01)
Y02C 10/10 (2013.01)
Y02P 20/152 (2015.11)

(72) 발명자

오카다 오사무

일본 612-8374 교토후 교토시 후시미쿠 지부쵸 105
 교토시세이쵸산교소조센타 102 가부시키키가이샤 르
 네상스 에너지 리서치 나이

하나이 노부아키

일본 612-8374 교토후 교토시 후시미쿠 지부쵸 105
 교토시세이쵸산교소조센타 102 가부시키키가이샤 르
 네상스 에너지 리서치 나이

안 펑

일본 612-8374 교토후 교토시 후시미쿠 지부쵸 105
 교토시세이쵸산교소조센타 102 가부시키키가이샤 르
 네상스 에너지 리서치 나이

기요하라 야사토

일본 612-8374 교토후 교토시 후시미쿠 지부쵸 105
 교토시세이쵸산교소조센타 102 가부시키키가이샤 르
 네상스 에너지 리서치

명세서

청구범위

청구항 1

알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물과, 카르복실기를 갖는 중합체가 가교된 수지인 제1 수지를 포함하는 제1 층(A)과,

알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물과, 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 갖는 수지인 제2 수지를 포함하는 제2 층(B)과,

소수성 다공막(C)

을 포함하는 CO₂ 가스 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 수지가, 지방산의 비닐에스테르를 부분적으로 비누화하여 얻어지는 폴리비닐알코올 또는 비닐알코올과 아크릴산의 공중합체인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 층(A)의 한쪽의 면과 상기 제2 층(B)의 한쪽의 면이 접하고 있고, 상기 제1 층(A)의 다른쪽의 면 또는 상기 제2 층(B)의 다른쪽의 면 중 어느 하나와 상기 소수성 다공막(C)의 한쪽의 면이 접하고 있는 것인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 층(A) 및 상기 제2 층(B) 중, 상기 소수성 다공막(C)과 접하지 않는 층의 단위 중량이, 소수성 다공막(C)과 접하고 있는 층의 단위 중량보다 많은 것인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층(A), 상기 제2 층(B) 및 상기 소수성 다공막(C)이, 이 순서로 적층된 것인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 수지가, 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 유도체에 유래하는 구조 단위를 갖는 것인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층(A) 및 상기 제2 층(B)에 포함되는 모든 알칼리 금속 화합물의 합계 함유량이, 상기 제1 수지 및 상기 제2 수지의 합계량 1 질량부에 대하여 0.5 질량부~20 질량부인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층(A) 및 상기 제2 층(B)에 포함되는 상기 알칼리 금속 화합물이, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속의 탄산염 또는 수산화물인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층(A) 및 상기 제2 층(B)에 포함되는 상기 알칼리 금속 화합물이, 탄산세슘 또는 수산화세슘인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소수성 다공막(C)이, 세라믹, 함불소 수지, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르술폰 및 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 재료를 포함하는 것인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소수성 다공막(C)의 평균 구멍 직경이, 0.005 μm ~1.0 μm 의 범위인 CO₂ 가스 분리막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 CO₂ 가스 분리막의 제조 방법으로서,

상기 알칼리 금속 화합물과, 상기 제1 수지와, 매질을 포함하는 제1 코팅액, 또는 상기 알칼리 금속 화합물과, 상기 제2 수지와, 매질을 포함하는 제2 코팅액을, 상기 소수성 다공막(C)의 적어도 한쪽의 면에 도포하는 제1 공정과,

상기 제1 공정에서 얻어진 도포물로부터 상기 매질을 제거하여 상기 제1 층(A) 또는 상기 제2 층(B)을 얻는 제2 공정과,

상기 제2 공정에서 얻어진 제1 층(A) 또는 제2 층(B)의 면에, 상기 제1 코팅액 및 상기 제2 코팅액 중 상기 제1 공정에서 코팅한 코팅액과는 상이한 코팅액을 도포하는 제3 공정과,

상기 제3 공정에서 얻어진 도포물로부터 상기 매질을 제거하여 상기 제1 층(A) 또는 상기 제2 층(B)을 얻는 제4 공정

을 포함하는 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 제1 공정에 있어서, 상기 소수성 다공막(C)의 적어도 한쪽의 면에 상기 제2 코팅액을 도포하는 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 CO₂ 가스 분리막의 한쪽 면측에, 적어도 CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 공급하는 공정과,

상기 CO₂ 가스 분리막의 다른쪽 면측으로부터, 상기 혼합 기체로부터 분리된 CO₂를 회수하는 공정

을 포함하는 CO₂의 분리 방법.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 CO₂ 가스 분리막을 구비하는 CO₂ 가스 분리막 모듈.

청구항 16

제15항에 기재된 CO₂ 가스 분리막 모듈과,

적어도 CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 상기 CO₂ 가스 분리막 모듈에 공급하기 위한 기체 공급부

를 구비하는 CO₂ 가스 분리 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 가스로부터 CO₂를 분리하기 위한 가스 분리막 및 그 제조 방법과, 그 가스 분리막을 포함하는 가스 분리막 모듈 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소 제조 또는 요소 제조 등의 대규모 플랜트로 합성되는 합성 가스, 천연 가스, 배기 가스 등으로부터 CO₂를 분리하는 프로세스로서, 에너지 절약화를 실현할 수 있기 때문에, 가스막 분리 프로세스가 최근 주목받고 있다.

[0003] 상기 가스막 분리 프로세스에서 이용되는 가스 분리막으로서, 지금까지 여러 가지의 분리막이 제안되어 있다. 예컨대, 일본 특허 공개 평성07-112122호 공보(특허문헌 1)에서는, 이산화탄소 캐리어를 포함하는 수용액을 가교 구조를 갖는 비닐알코올-아크릴산염 공중합체에 흡수시켜 형성한 하이드로겔막으로 이루어지는 이산화탄소 분리 겔막이 제안되어 있다. 특허문헌 1에 기재된 발명은, 이산화탄소 캐리어를 포함하는 수용액을 흡수시켜, 하이드로겔화시키는 고분자 재료로서, 비닐알코올-아크릴산염 공중합체를 이용함으로써, 종래부터 알려져 있는 폴리아크릴산 등의 전해질 고분자가 갖는, 흡수 능력은 높지만 강도가 약하여, 막형으로 성형하는 것이 곤란하다고 하는 문제를 해결하여, 실용에 제공할 수 있는 이산화탄소 촉진 수송막 및 그 제조 방법을 제공한다.

[0004] 하이드로겔화시키는 고분자 재료에 폴리아크릴산을 이용한 가스 분리막으로서, 일본 특허 공개 평성08-193156호 공보(특허문헌 2)에서는, 폴리아크릴산과 소정 당량의 지방족 아민의 반응 혼합물로 구성되는 수지 조성물로 형성된 CO₂ 분리 필름이 제안되어 있다. 일본 특허 공개 제2013-049048호 공보(특허문헌 3)에서는, 글리신과 탈프로톤화제를 하이드로겔막에 포함하여 구성되는 겔층을, 내열성의 다공막에 담지시킨 CO₂ 촉진 수송막이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 평성07-112122호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 평성08-193156호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제2013-049048호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 지금까지 제안되어 있는 가스 분리막은, CO₂ 투과 성능(퍼미언스) 및 CO₂ 선택성이 아직 충분히는 만족할 수 있는 것이 아니었다.

[0007] 본 발명의 목적은, 우수한 CO₂ 선택 투과성을 구비한 가스 분리막 및 그 제조 방법과, 그 가스 분리막을 포함하는 가스 분리막 모듈 및 가스 분리 장치를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따르면, 이하에 나타내는 CO₂ 가스 분리막, CO₂ 가스 분리막의 제조 방법, CO₂의 분리 방법, CO₂ 가스 분리막 모듈 및 CO₂ 가스 분리 장치가 제공된다.

[0009] [1] 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물과, 카르복실기를 갖는 중합체가 가교된 수지인 제1 수지를 포함하는 제1 층(A)과,

[0010] 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하

나의 알칼리 금속 화합물과, 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 갖는 수지인 제2 수지를 포함하는 제2 층(B)과,

- [0011] 소수성 다공막(C)
- [0012] 을 포함하는 CO₂ 가스 분리막.
- [0013] [2] 상기 제2 수지가, 지방산의 비닐에스테르를 부분적으로 비누화하여 얻어지는 폴리비닐알코올 또는 비닐알코올과 아크릴산의 공중합체인, [1]에 기재된 CO₂ 가스 분리막.
- [0014] [3] 상기 제1 층(A)의 한쪽의 면과 상기 제2 층(B)의 한쪽의 면이 접하고 있고, 상기 제1 층(A)의 다른쪽의 면 또는 상기 제2 층(B)의 다른쪽의 면 중 어느 하나와 상기 소수성 다공막(C)의 한쪽의 면이 접하고 있는, [1] 또는 [2]에 기재된 CO₂ 가스 분리막.
- [0015] [4] 상기 제1 층(A) 및 상기 제2 층(B) 중, 상기 소수성 다공막(C)과 접하지 않는 층의 단위 중량이, 소수성 다공막(C)과 접하고 있는 층의 단위 중량보다 많은, [3]에 기재된 CO₂ 가스 분리막. 단위 중량이란, 상기 제1 층(A) 또는 상기 제2 층(B)의 단위 면적당의 고형분량이다.
- [0016] [5] 상기 제1 층(A), 상기 제2 층(B) 및 상기 소수성 다공막(C)이, 이 순서로 적층된, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막.
- [0017] [6] 상기 제1 수지가, 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 유도체에 유래하는 구조 단위를 갖는, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막.
- [0018] [7] 상기 제1 층(A) 및 상기 제2 층(B)에 포함되는 모든 알칼리 금속 화합물의 합계 함유량이, 상기 제1 수지 및 상기 제2 수지의 합계량 1 질량부에 대하여 0.5 질량부~20 질량부인, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막.
- [0019] [8] 상기 제1 층(A) 및 상기 제2 층(B)에 포함되는 상기 알칼리 금속 화합물이, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속의 탄산염 또는 수산화물인, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막.
- [0020] [9] 상기 제1 층(A) 및 상기 제2 층(B)에 포함되는 상기 알칼리 금속 화합물이, 탄산세슘 또는 수산화세슘인, [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막.
- [0021] [10] 상기 소수성 다공막(C)이, 세라믹, 함불소 수지, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리에테르술폰 및 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 재료로 이루어지는, [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막.
- [0022] [11] 상기 소수성 다공막(C)의 평균 구멍 직경이, 0.005 μm ~1.0 μm 의 범위인, [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막.
- [0023] [12] [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막의 제조 방법으로서,
- [0024] 상기 알칼리 금속 화합물과, 상기 제1 수지와, 매질을 포함하는 제1 코팅액, 또는 상기 알칼리 금속 화합물과, 상기 제2 수지와, 매질을 포함하는 제2 코팅액을, 상기 소수성 다공막(C)의 적어도 한쪽의 면에 도포하는 제1 공정과,
- [0025] 상기 제1 공정에서 얻어진 도포물로부터 상기 매질을 제거하여 상기 제1 층(A) 또는 상기 제2 층(B)을 얻는 제2 공정과,
- [0026] 상기 제2 공정에서 얻어진 제1 층(A) 또는 제2 층(B)의 면에, 상기 제1 코팅액 및 상기 제2 코팅액 중 상기 제1 공정에서 코팅한 코팅액과는 상이한 코팅액을 도포하는 제3 공정과,
- [0027] 상기 제3 공정에서 얻어진 도포물로부터 상기 매질을 제거하여 상기 제1 층(A) 또는 상기 제2 층(B)을 얻는 제4 공정
- [0028] 을 포함하는 제조 방법.
- [0029] [13] 상기 제1 공정에 있어서, 상기 소수성 다공막(C)의 적어도 한쪽의 면에 상기 제2 코팅액을 도포하는, [1

2]에 기재된 제조 방법.

- [0030] [14] [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막의 한쪽 면측에, 적어도 CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 공급하는 공정과,
- [0031] 상기 CO₂ 가스 분리막의 다른쪽 면측으로부터, 상기 혼합 기체로부터 분리된 CO₂를 회수하는 공정
- [0032] 을 포함하는 CO₂의 분리 방법.
- [0033] [15] [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 CO₂ 가스 분리막을 구비하는 CO₂ 가스 분리막 모듈.
- [0034] [16] [15]에 기재된 CO₂ 가스 분리막 모듈과,
- [0035] 적어도 CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 상기 CO₂ 가스 분리막 모듈에 공급하기 위한 기체 공급부
- [0036] 를 구비하는 CO₂ 가스 분리 장치.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따르면, 우수한 CO₂ 선택 투과성을 구비한 가스 분리막 및 그 제조 방법과, 그 가스 분리막을 포함하는 가스 분리막 모듈 및 가스 분리 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명에 따른 가스 분리막을 이용한 스파이럴형 CO₂ 가스 분리막 모듈의 구조를 나타내는, 일부 절결을 마련한 상세도이다.
- 도 2는 실시예에서 이용하는, CO₂ 가스 분리막 모듈을 구비한 CO₂ 가스 분리 장치의 상세도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] <CO₂ 가스 분리막 및 그 제조 방법>
- [0040] 본 발명의 CO₂ 가스 분리막은, 하기의 제1 층(A), 제2 층(B) 및 소수성 다공막(C)을 포함하는 CO₂ 가스 분리막이다.
- [0041] (A) 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물과, 카르복실기를 갖는 중합체가 가교된 수지(제1 수지)를 포함하는 제1 층,
- [0042] (B) 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물과, 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 갖는 수지(제2 수지)를 포함하는 제2 층, 및
- [0043] (C) 소수성 다공막.
- [0044] (제1 수지)
- [0045] 제1 층(A)에 포함되는 제1 수지는, 카르복실기를 갖는 중합체가 가교되어 있는 수지이다. 제1 수지는, 카르복실기를 갖는 중합체의 분자쇄끼리의 가교에 의한 메쉬 구조를 가지고 있다. 제1 수지는, CO₂ 가스 분리막의 보수성을 높이며, 내압 강도를 높이는 데 있어서 바람직하다. CO₂ 가스 분리막에는, 가스가 그 막을 투과하기 위한 추진력으로서 큰 압력차가 인가되기 때문에, 내압 강도가 요구된다. 제1 수지는, 1종만을 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- [0046] 카르복실기를 갖는 중합체로서는, 아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 메타크릴산 등의 카르복실기 함유 단량체를 1종 또는 2종 이상 포함하는 단량체 조성물을 중합하여 이루어지는 중합체를 들 수 있고, 구체적으로는, 폴리아크릴산, 폴리이타콘산, 폴리크로톤산, 폴리메타크릴산, 아크릴산-메타크릴산 공중합체, 아크릴산-메타크릴산메틸 공중합체, 메타크릴산-메타크릴산메틸 공중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 카르복실기를 갖는 중합체는, 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 유도체에 유래하는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다. 구체적으

로는, 카르복실기를 갖는 중합체는, 아크릴산의 중합체인 폴리아크릴산, 메타크릴산의 중합체인 폴리메타크릴산, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체인 아크릴산-메타크릴산 공중합체인 것이 바람직하고, 폴리아크릴산인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 제1 수지는, 카르복실기를 갖는 중합체를 가교제와 반응시켜 조제하여도 좋고, 카르복실기 또는 가수분해 반응에 의해 카르복실기가 되는 알킬에스테르기를 갖는 단량체와 가교성 단량체를 중합시켜 조제하여도 좋다. 제1 수지가 갖는 카르복실기는, 금속 이온에 의해 중화함으로써 이들의 전부 또는 일부가 카르복실레이트로 치환되어 있어도 좋다. 상기 금속 이온은, 알칼리 금속 양이온인 것이 바람직하다. 상기 중화 반응의 타이밍으로서는, 가교된 제1 수지를 조제한 후가 바람직하다. 제1 수지가 갖는 카르복실기의 전부 또는 일부가 카르복실레이트로 치환된 수지도 제1 수지에 속한다.

[0048] 상기 알킬에스테르기를 갖는 단량체로서는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산라우릴 등의 탄소수 1~16의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르; 이타콘산메틸, 이타콘산에틸, 이타콘산프로필, 이타콘산부틸, 이타콘산헥실, 이타콘산옥틸, 이타콘산라우릴 등의 탄소수 1~16의 알킬기를 갖는 이타콘산알킬에스테르; 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 크로톤산프로필, 크로톤산부틸, 크로톤산헥실, 크로톤산옥틸, 크로톤산라우릴 등의 탄소수 1~16의 알킬기를 갖는 크로톤산알킬에스테르; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산헥실, 메타크릴산옥틸, 메타크릴산라우릴 등의 탄소수 1~16의 알킬기를 갖는 메타크릴산알킬에스테르 등을 들 수 있다.

[0049] 상기 가교성 단량체 및 상기 가교제로서는, 특별히 한정은 없고, 종래 공지 것을 사용할 수 있다. 상기 가교성 단량체로서는, 예컨대, 디비닐벤젠, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸올프로판트리알릴에테르, 펜타에리스리톨테트라알릴에테르 등을 들 수 있다. 상기 가교제로서는, 예컨대, 에폭시 가교제, 다글리시딜에테르, 다가 알코올, 다가 이소시아네이트, 다가 아지리딘, 할로에폭시 화합물, 다가 알데히드, 다가 아민, 유기 금속계 가교제, 금속계 가교제 등을 들 수 있다. 상기 가교성 단량체 및 상기 가교제는, 내알칼리성을 갖는 것이 바람직하다. 가교 방법으로서, 열 가교, 자외선 가교, 전자선 가교, 방사선 가교, 광 가교 등이나, 일본 특허 공개 제2003-268009호 공보, 일본 특허 공개 평성7-88171호 공보에 기재되어 있는 방법 등, 종래 공지의 방법을 사용할 수 있다. 가교된 제1 수지를 조제하는 타이밍으로서는, 특별히 한정은 없지만, 후술하는 CO₂ 캐리어와 혼합하기 전에 실시하는 것이 바람직하다.

[0050] 제1 수지로서, 시판품을 사용할 수 있다. 폴리아크릴산이 가교된 수지로서는, 예컨대, 아쿠펙(AQUPEC)(등록 상표, 스미토모세이카사 제조), 산프레쉬(SANFRESH)(등록 상표, 산요카세이사 제조) 등을 들 수 있다.

[0051] (제2 수지)

[0052] 본 발명의 CO₂ 가스 분리막은, 제1 층(A), 제2 층(B) 및 소수성 다공막(C)을 포함한다. CO₂ 가스 분리막이 카르복실기를 갖는 중합체가 가교된 제1 수지를 포함하는 제1 층(A)과, 소수성 다공막(C)으로 구성되는 경우와 비교하여, 더욱 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 갖는 제2 수지를 포함하는 제2 층(B)을 적층함으로써, 막 제조성을 향상시킬 수 있다. 제2 수지는, 1종만을 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0053] 제2 수지는, 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 부분적으로 비누화함으로써 얻어지는 것일 수 있고, 이 경우, 비누화된 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위는 친수성을 나타내는 비닐알코올 단위가 된다. 따라서, 제2 수지의 구조에 소수성을 나타내는 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위가 잔존하고 있으면, 이 소수성을 나타내는 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위와 소수성 다공막(C)의 친화성에 의해 핀 홀 등의 막 결함이 억제되어, 막 제조성이 향상된다. 여기서, 비누화도란, 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위 내의 몇 %가 비누화(가수분해)되어 있는지를 나타낸다. 비누화도로서는, 50% 이상 100% 미만의 범위가 바람직하고, 60% 이상 100% 미만의 범위가 보다 바람직하다. 비누화도의 조정은, 일본 특허 공개 소화52-107096호 공보, 일본 특허 공개 소화52-27455호 공보, 일본 특허 제5598630호 공보 등에 기재되어 있는 종래 공지의 수지 제조법을 참고로 실시할 수 있다.

[0054] 제2 수지는, 초산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 카프로산비닐, 라우린산비닐, 팔미틴산비닐, 스테아린산비닐, 버사틱산비닐(vinyl versatate) 등의 탄소수 2~16의 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 가질 수 있다. 이러한 수지로서는, 상기 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 부분적으로 비누화하여 얻어진, 폴리비닐알코올, 비닐알코올-에틸렌 공중합체, 비닐알코올-아크릴산 공중합체, 비닐알코올-메타크릴산 공중합체, 비닐알코올-비닐숬론산 공중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 제2 수지는, 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 부분적으로 비누화하여 얻어진, 폴리비닐알코올 또는 비닐알코올-아크릴산 공중합체인

것이 바람직하다.

[0055] 제2 수지로서, 카르복실기를 갖는 중합체, 예컨대 비닐알코올-아크릴산 공중합체 등을 이용하는 경우, 상기 카르복실기는, 제1 수지와 마찬가지로, 금속 이온에 의해 중화함으로써, 이들의 전부 또는 일부가 카르복실레이트로 치환되어 있어도 좋다. 금속 이온은, 알칼리 금속 양이온인 것이 바람직하다. 제2 수지가 갖는 카르복실기의 전부 또는 일부가 카르복실레이트로 치환된 수지도 제2 수지에 속한다.

[0056] (CO_2 캐리어)

[0057] 본 발명의 CO_2 가스 분리막은, 가스 분자의 막에의 용해성과 막 중의 확산성의 차를 이용한 용해·확산 기구에 더하여, CO_2 와 가역적으로 반응하는 CO_2 캐리어라고 불리는 물질을 이용하여, CO_2 캐리어와의 반응 생성물로서 특정 가스의 투과를 촉진하는 촉진 수송 기구에 의해, 특정 가스의 높은 투과 선택성을 실현하고 있다. 하기 식 (1)은, CO_2 캐리어에 탄산세슘(Cs_2CO_3)을 사용한 경우에 있어서의, CO_2 와 CO_2 캐리어의 반응을 나타내고 있다. 하기 식 (1)로 나타내는 반응은, 가역 반응이다.



[0059] 본 발명의 CO_2 가스 분리막이 구비하는 제1 층(A) 및 제2 층(B)은, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물(이하, 「 CO_2 캐리어」라고 기재하는 경우가 있음)을 포함한다. 이 CO_2 캐리어는, 상기 식 (1)로 나타내는 바와 같이, 제1 층(A) 및 제2 층(B)에 있어서 물에 용해한 CO_2 와 가역적으로 반응함으로써 CO_2 를 선택 투과하는 역할을 달성하고 있다. 제1 층(A) 및 제2 층(B)은 각각, CO_2 캐리어를 1종만 포함하고 있어도 좋고, 2종 이상 포함하고 있어도 좋다.

[0060] 제1 층(A) 및 제2 층(B)에 포함되는 상기 알칼리 금속 화합물(「 CO_2 캐리어」)은, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속의 탄산염, 중탄산염 또는 수산화물인 것이 바람직하고, 탄산염 또는 수산화물인 것이 보다 바람직하다. 알칼리 금속 탄산염으로서는, 예컨대, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 중탄산염으로서는, 예컨대, 중탄산나트륨, 중탄산칼륨, 중탄산루비듐 및 중탄산세슘 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 수산화물로서는, 예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐 및 수산화세슘 등을 들 수 있다.

[0061] 제1 층(A) 및 제2 층(B)에 포함되는 상기 알칼리 금속 화합물(「 CO_2 캐리어」)은, 조해성을 나타내는 알칼리 금속 탄산염 또는 알칼리 금속 수산화물인 것이 더욱 바람직하고, 물에의 용해도가 높은 탄산세슘 또는 수산화세슘인 것이 특히 바람직하다.

[0062] CO_2 퍼미언스를 더욱 향상시키는 관점에서는, 첨가하는 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염 또는 알칼리 금속 수산화물을 CO_2 캐리어로서 기능시키기 위해, 제1 수지 및 제2 수지가 갖는 카르복실기는, CO_2 캐리어를 구성하는 알칼리 금속의 양이온에 의해 중화되어 있는 것이 바람직하다.

[0063] 본 발명의 CO_2 가스 분리막이 구비하는 제1 층(A) 및 제2 층(B)에는, CO_2 캐리어에 유래하는 알칼리 금속 화합물 외에, 제1 수지 및 제2 수지가 갖는 카르복실기의 중화 반응에 이용된 알칼리 금속 화합물 등, 여러 가지의 알칼리 금속 화합물이 포함될 수 있다. CO_2 가스 분리막의 제1 층(A) 및 제2 층(B)에 포함되는 이들 모든 알칼리 금속 화합물의 합계 함유량은, 제1 수지 및 제2 수지의 합계량 1 질량부에 대하여 0.5 질량부~20 질량부인 것이 바람직하다. 알칼리 금속 화합물의 합계 함유량이, 제1 수지 및 제2 수지의 합계량 1 질량부에 대하여 0.5 질량부 미만이면, 소기의 CO_2 선택 투과성을 얻을 수 없을 우려가 있다. 한편, 알칼리 금속 화합물의 함유량이, 제1 수지 및 제2 수지의 합계량 1 질량부에 대하여 20 질량부를 넘으면, 막 제조성이 나빠질 우려가 있다. 알칼리 금속 화합물의 합계 함유량은, 보다 바람직하게는, 제1 수지 및 제2 수지의 합계량 1 질량부에 대하여 1 질량부~15 질량부이다.

[0064] 제1 층(A) 및 제2 층(B) 각각에 포함되는 알칼리 금속 화합물은, 동종이어도 이종이어도 좋다. 또한, 제1 층(A) 및 제2 층(B)은 각각, 알칼리 금속 화합물을 1종만 포함하고 있어도 좋고, 2종 이상 포함하고 있어도 좋다.

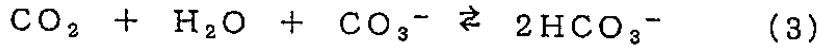
[0065] (소수성 다공막)

- [0066] 본 발명의 CO₂ 가스 분리막은, 소수성 다공막(C)으로서, 막 투과한 가스 성분의 확산 저항이 되지 않는 가스 투과성이 높은 소수성 다공막을 구비한다. 제1 층(A) 또는 제2 층(B)을 다공막의 한쪽면에 접하여 적층하는 경우에는, 다공막으로서 소수성 다공막(C)을 사용함으로써, 제1 층(A) 내 또는 제2 층(B) 내의 수분이 다공막의 세공에 침입하는 것이 억제되기 때문에, CO₂ 퍼미언스의 저하를 억제할 수 있다. 소수성 다공막(C)의 한쪽면에 접하여 적층하는 층은, 제2 층(B)인 것이 바람직하다. 이 경우, 제1 층(A)은, 소수성 다공막(C)과 접하지 않는 제2 층(B)의 면(표면)에 접하여 적층된다.
- [0067] 본 발명의 CO₂ 가스 분리막의 적용이 상정되는 수소 제조, 요소 제조 등의 프로세스로서는, 가스 분리막의 사용 온도가 100℃ 이상이 되기 때문에, 소수성 다공막(C) 등의 가스 분리막을 구성하는 부재의 내열성은, 100℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0068] 「소수성」이란 25℃에 있어서의 물의 접촉각이 90° 이상인 것을 의미한다. 「100℃ 이상의 내열성」이란, 다공막 등의 부재를 100℃ 이상의 온도 조건 하에 2시간 보존한 후도 보존 전의 형태가 유지되어, 열 수축 또는 열 용융에 의한 육안으로 확인할 수 있는 켄이 생기지 않는 것을 의미한다.
- [0069] 소수성 다공막(C)을 구성하는 재료로서는, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐, 폴리불화비닐리덴 등의 함불소 수지; 폴리페닐렌술폰; 폴리에테르술폰; 폴리아미드; 고분자량 폴리에스테르; 내열성 폴리아미드; 아라미드; 폴리카보네이트 등의 수지 재료; 금속, 유리, 세라믹 등의 무기 재료 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 발수성과 내열성의 면에서, PTFE, 폴리불화비닐, 폴리불화비닐리덴 등의 함불소 수지, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 세라믹이 바람직하고, 더욱, PTFE가, 미소 구멍 직경을 얻기 쉬운 것, 기공률을 높게 할 수 있기 때문에 분리의 에너지 효율이 좋은 것 등의 이유에서 보다 바람직하다.
- [0070] 소수성 다공막(C)의 두께에 특별히 한정은 없지만, 기계적 강도의 관점에서는, 통상, 10 μm~3000 μm의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 μm~500 μm의 범위이며, 더욱 바람직하게는 15 μm~150 μm의 범위이다.
- [0071] 소수성 다공막(C)의 세공의 평균 구멍 직경(평균 세공 직경)에 특별히 한정은 없지만, 가스 투과성의 관점에서, 10 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005 μm~1.0 μm의 범위이다. 소수성 다공막(C)의 공공률은, 분리의 에너지 효율의 관점에서, 5%~99%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30%~90%의 범위이다.
- [0072] 본 발명의 CO₂ 가스 분리막에 있어서, 제1 수지를 포함하는 제1 층(A)과 제2 수지를 포함하는 제2 층(B)의 적층 순서에 한정은 없다. 예컨대, 제1 수지를 포함하는 제1 층(A)의 한쪽의 면과 제2 수지를 포함하는 제2 층(B)의 한쪽의 면이 접하고, 제1 층(A)의 다른쪽의 면 또는 제2 층(B)의 다른쪽의 면 중 어느 하나와 소수성 다공막(C)의 한쪽의 면이 접하여, 제1 층(A), 제2 층(B) 및 소수성 다공막(C)이 적층된다. 이 경우, CO₂의 투과 성능(퍼미언스)의 관점에서, 제1 층(A) 및 제2 층(B) 중, 소수성 다공막(C)과 접하지 않는 층의 단위 중량(단위 면적당의 고형분량)은, 소수성 다공막(C)과 접하고 있는 층의 단위 중량보다 많은 것이 바람직하다. 또한, CO₂의 투과 성능(퍼미언스)의 관점에서, 제2 수지보다 보수성이 높은 제1 수지를 포함하는 제1 층(A), 제2 수지를 포함하는 제2 층(B), 소수성 다공막(C)의 순서로 적층되어 있는 것이 바람직하다.
- [0073] (첨가제)
- [0074] 제1 층(A) 및 제2 층(B)에는, 상기 CO₂ 캐리어 외에, CO₂ 수화 반응 촉매가 함유되어 있어도 좋다.
- [0075] 상기 CO₂ 수화 반응 촉매는, 하기 식 (2)에 나타내는 CO₂ 수화 반응의 반응 속도를 증가시키는 촉매이다. 또한, 하기 식 (2)로 나타내는 반응은, 가역 반응이다.



[0076]

[0077] CO₂와 CO₂ 캐리어의 반응은, 총괄 반응식으로서, 하기 식 (3)과 같이 나타낸다. 단, 식 (3)에서는 CO₂ 캐리어가 탄산염인 경우를 상정하고 있다. 하기 식 (3)으로 나타내는 반응은, 가역 반응이다. 상기 반응의 소반응의 하나인 상기 CO₂ 수화 반응이 무촉매 조건 하에서는 느린 반응이기 때문에, 촉매의 첨가에 의해 상기 소반응을 촉진시킴으로써, CO₂와 CO₂ 캐리어의 반응을 촉진시킬 수 있고, 결과로서, CO₂의 투과 속도의 향상이 기대된다.



[0078]

[0079]

따라서, 제1 층(A) 및 제2 층(B)에 CO₂ 캐리어와 CO₂ 수화 반응 촉매가 포함되면, CO₂와 CO₂ 캐리어의 반응이 촉진되어, CO₂ 퍼미언스 및 CO₂ 선택 투과성이 대폭 향상된다. 고CO₂ 분압 하에 있어서도 CO₂ 수화 반응 촉매가 유효하게 기능하기 때문에, 고CO₂ 분압 하에 있어서의 CO₂ 퍼미언스 및 CO₂ 선택 투과성도 대폭 향상된다.

[0080]

CO₂ 수화 반응 촉매는, 옥소산 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 특히, 14족 원소, 15족 원소 및 16족 원소 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소의 옥소산 화합물을 포함하여 구성되는 것이 바람직하며, 더욱 아텔루르산 화합물, 아셀렌산 화합물, 아비소산 화합물 및 오르토규산 화합물 중 적어도 하나를 포함하여 구성되는 것이 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는, 아텔루르산칼륨(K₂TeO₃, 융점: 465℃), 아텔루르산나트륨(Na₂TeO₃, 융점: 710℃), 아텔루르산리튬(Li₂O₃Te, 융점: 약 750℃), 아셀렌산칼륨(K₂O₃Se, 융점: 875℃), 아비소산나트륨(NaO₃As, 융점: 615℃), 오르토규산나트륨(Na₄O₄Si, 융점: 1018℃) 등이 적합하게 사용된다. 이들 중에서도, 보다 바람직하게는 아텔루르산 화합물이고, 더욱 바람직하게는 아텔루르산칼륨 또는 아텔루르산나트륨이다. 제1 층(A) 및 제2 층(B)은 각각, CO₂ 수화 반응 촉매를 1종만 포함하고 있어도 좋고, 2종 이상 포함하고 있어도 좋다.

[0081]

CO₂ 수화 반응 촉매의 융점이 200℃ 이상이면, 그 촉매가 열적으로 안정되어 친수성 수지로 이루어지는 층 내에 존재할 수 있기 때문에, CO₂ 가스 분리막의 성능을 장기간에 걸쳐 유지할 수 있다. CO₂ 수화 반응 촉매가 수용성이면, CO₂ 수화 반응 촉매를 포함하는 분리 기능층의 제작을 용이 또한 안정적으로 행할 수 있다. CO₂ 수화 반응 촉매로서, 아텔루르산 화합물, 아비소산 화합물, 또는, 아셀렌산 화합물을 사용한 경우, 모두 수용성이며 융점이 200℃ 이상으로서, 안정된 막 성능 개선을 기대할 수 있다.

[0082]

(CO₂ 가스 분리막의 제조 방법)

[0083]

본 발명에 따른 CO₂ 가스 분리막의 제조 방법에 대해서 설명한다. 제1 공정으로서, 상기 알칼리 금속 화합물과, 카르복실기를 갖는 중합체가 가교된 수지인 제1 수지와, 매질을 포함하는 제1 코팅액, 또는, 상기 알칼리 금속 화합물과, 지방산의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 갖는 수지인 제2 수지와, 매질을 포함하는 제2 코팅액을, 소수성 다공막(C)의 적어도 한쪽의 면에 도포한다.

[0084]

제1 코팅액(1)과 제2 코팅액을 조제하기 위해 사용하는 매질로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 등의 알코올 등의 프로톤성 극성 매질; 톨루엔, 크실렌, 헥산 등의 무극성 매질; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 비프로톤성 극성 매질 등을 들 수 있다. 이들을 단독, 또는 상용하는 범위에서 복수 혼합하여 매질로서 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 등의 알코올로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나가 포함되는 매질이 바람직하고, 보다 바람직하게는 물이 포함되는 매질이다.

[0085]

코팅액을 소수성 다공막(C)에 도포할 때의 온도는, 조성이나 농도에 따라 적절하게 결정하면 좋지만, 온도가 너무 높으면 코팅액으로부터 매질이 다량으로 증발하여 조성 농도가 변화하거나, 도포물(도포층)에 증발 흔적이 남거나 할 우려가 있기 때문에, 실온 이상이며, 또한, 사용 매질의 비점의 5℃ 이하의 온도 범위인 것이 바람직하다. 예컨대, 매질로서 물을 이용한 경우에는, 15℃~95℃의 온도 범위에서 코팅액을 소수성 다공막(C)에 도포하는 것이 바람직하다.

[0086]

코팅액을 소수성 다공막(C)에 도포하는 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 예컨대 스핀 코팅법, 바 도포, 다이 코트 도포, 블레이드 도포, 에어 나이프 도포, 그라비아 코트, 롤 코팅 도포, 스프레이 도포, 딥 도포, 콤팩트 롤법, 키스 코팅법, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄 등을 들 수 있다. 코팅액의 도포량은, 코팅액에 포함되는 수지의 종류에 따라 조정하는 것이 바람직하다. 제1 수지를 포함하는 코팅액을 도포하는 경우의 단위 중량(단위 면적당의 고형분량)으로서, 0.1 g/m²~1000 g/m²를 들 수 있고, 0.1 g/m²~500 g/m²인 것이 바람직하며, 0.5 g/m²~300 g/m²인 것이 보다 바람직하고, 1 g/m²~100 g/m²인 것이 더욱 바람직하다. 제2 수지를 포함하는 코팅액을 도포하는 경우의 단위 중량으로서, 1 g/m²~1000 g/m²를 들 수 있고, 2 g/m²~750 g/m²인 것이 바람직하며, 4 g/m²~500 g/m²인 것이 보다 바람직하고, 5 g/m²~100 g/m²인 것이 더욱 바람직하다. 단위 중량의 조정은, 도포 물의 형성 속도[예컨대, 코팅액이 도포되는 소수성 다공막(C)의 반송 속도]나 코팅액의 농도, 코팅액의 토출량

등으로 제어할 수 있다.

- [0087] 제2 공정으로서, 제1 공정에서 형성한 도포물(도포층)로부터 매질을 제거하여 제1 층(A) 또는 제2 층(B)을 얻는다. 매질의 제거 방법에 특별히 한정은 없고, 종래 공지의 방법을 이용할 수 있지만, 가열된 공기 등을 통풍시킴으로써 도포물을 건조시켜 매질을 증발 제거하는 방법이 바람직하다. 예컨대, 소정 온도 및 소정 습도로 조정된 통풍 건조로에 도포물을 반입하여, 도포물로부터 매질을 증발 제거한다. 이에 의해 제1 층(A) 또는 제2 층(B)이 형성된다.
- [0088] 건조 온도는, 코팅액의 매질 및 소수성 다공막(C)의 종류에 따라 적절하게 결정하면 좋다. 통상, 매질의 응고점보다 높고 또한 소수성 다공막(C)의 용점보다 낮은 온도로 하는 것이 바람직하며, 일반적으로, 80℃~200℃의 범위가 적합하다.
- [0089] 매질 제거 조작은, 도포물에 포함되는 매질이 소정 농도 이하가 될 때까지 행한다. 구체적으로는, 제2 공정에서 얻어진 제1 층(A) 또는 제2 층(B)에 포함되는 매질의 함유율이, 1 중량%~34 중량%의 범위에 달할 때까지 행하는 것이 바람직하다.
- [0090] 제3 공정으로서, 제2 공정에서 얻어진 제1 층(A) 또는 제2 층(B)의 면(표면)에, 제1 코팅액 및 제2 코팅액 중 제1 공정에서 도포한 코팅액과는 상이한 코팅액을 도포한다. 코팅액을 도포하는 방법은, 제1 공정에서 코팅액을 도포한 방법과 상이하여도 좋지만, 동일한 방법인 것이 바람직하다. 제3 공정에 있어서 코팅액을 도포할 때의 온도는, 제1 공정에 있어서 코팅액을 도포할 때와 마찬가지로, 도포하는 코팅액의 조성이나 농도에 따라 적절하게 결정하면 좋다. 코팅액의 도포량은, 제1 공정과 마찬가지로, 코팅액에 포함되는 수지의 종류에 따라 조정하는 것이 바람직하다.
- [0091] 제4 공정으로서, 제3 공정에서 얻어진 도포물(도포층)로부터 매질을 제거하여 제1 층(A) 또는 제2 층(B)을 얻는다. 매질의 제거 방법은, 제2 공정에 적용한 방법과 상이하여도 좋지만, 제2 공정과 동일한 것이 바람직하다. 건조 온도는, 제2 공정과 마찬가지로, 코팅액의 매질 및 소수성 다공막(C)의 종류에 따라 적절하게 결정하면 좋다.
- [0092] 제1 공정에 있어서, 소수성 다공막(C)의 적어도 한쪽의 면에 제2 코팅액을 도포하고, 제2 공정에 있어서 제2 층(B)을 얻고, 제3 공정에 있어서, 제2 층(B)의 면에 제1 코팅액을 도포하고, 제4 공정에 있어서 제1 층(A)을 얻는 CO₂ 가스 분리막의 제조 방법이 바람직하다. 이 경우, CO₂ 선택 투과성의 관점에서, 제1 수지를 포함하는 제1 층(A)의 단위 중량이 2 g/m²~500 g/m²이고 제2 수지를 포함하는 제2 층(B)의 단위 중량이 1 g/m²~20 g/m²인 것이 바람직하고, 제1 수지를 포함하는 제1 층(A)의 단위 중량이 10 g/m²~300 g/m²이며 제2 수지를 포함하는 제2 층(B)의 단위 중량이 2 g/m²~15 g/m²인 것이 보다 바람직하다. 또한, CO₂ 선택 투과성의 관점에서, 제1 층(A)의 단위 중량이 제2 층(B)의 단위 중량보다 많은 것이 바람직하고, 제1 층(A)의 단위 중량에 대한 제2 층(B)의 단위 중량의 비(이하, 단순히 「단위 중량비」라고 하는 경우가 있음), 즉, 제2 층(B)의 단위 중량을 제1 층(A)의 단위 중량으로 나눈 값은, 0.04~0.5의 범위 내인 것이 바람직하며, 0.05~0.2의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.
- [0093] <CO₂ 가스 분리막 모듈 및 CO₂ 가스 분리 장치>
- [0094] 본 발명에 따른 CO₂ 가스 분리막 모듈은, 상기 본 발명의 CO₂ 가스 분리막을 구비하는 것이며, 스파이럴형, 원통형, 중공사형, 플리즈형(pleated type), 플레이트 & 프레임형 등 어느 것이어도 좋다. 도 1에, 본 발명에 따른 CO₂ 가스 분리막을 이용한 스파이럴형 CO₂ 가스 분리막 모듈의 구조를, 일부 절결을 마련하여 상세한 도면으로 나타낸다.
- [0095] 도 1에 나타내는 스파이럴형 CO₂ 가스 분리막 모듈(M)은, CO₂ 가스 분리막(21)과 공급측 유로재(22)와 투과측 유로재(23)가 적층된 적층체(2)가, 복수의 구멍(31)이 형성된 중공의 집가스관(gas-collecting pipe)(3)의 외주에 복수회 권취된 구조를 갖는다. 공급측 유로재(22)와 투과측 유로재(23)는, 공급되는 CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 기체 및 CO₂ 가스 분리막(21)을 투과한 투과 가스의 난류(막면의 표면 갱신)를 촉진하여 공급 유체 중의 CO₂의 막 투과 속도를 증가시키는 기능과, 공급측의 압력 손실을 될 수 있는 한 작게 하는 기능이 갖추어져 있는 것이 바람직하다. 공급측 유로재(22) 및 투과측 유로재(23)로서는, 스펀지로서의 기능과, 혼합 기체에 난류를 생기게 하는 기능을 구비하는 것이 바람직하기 때문에, 메쉬형의 것이 적합하게 이용된다. 메쉬의 단위 격자의 형상은, 메쉬의 형상에 따라 혼합 기체의 유로가 변하기 때문에, 목적에 따라, 예컨대, 능형, 평행 사변형 등의

형상에서 선택하여 이용된다. 공급측 유로재(22) 및 투과측 유로재(23)를 구성하는 재료는, 특별히 한정은 없지만, 본 발명의 가스 분리막이 100℃ 이상의 온도 조건 하에서 사용되기 때문에, 내열성을 갖는 재료인 것이 바람직하고, 전술한 소수성 다공막(C)의 재료로서 든 재료가 여기서도 마찬가지로 바람직하게 이용된다.

[0096] 본 발명에 따른 CO₂ 가스 분리 장치는, 상기 본 발명의 CO₂ 가스 분리막 모듈과, 적어도 CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 공급하기 위한 기체 공급부를 구비한다. 기체 공급부는, CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 CO₂ 가스 분리막의 한쪽 면측에 공급하기 위한 공급구를 포함하고 있으며, 상기 CO₂ 가스 분리막 모듈의 공급구 자체여도 좋고, 상기 CO₂ 가스 분리막 모듈이 수용되며, 수용된 CO₂ 가스 분리막 모듈의 공급구와 연통하는 공급측 공간이 그 내부에 형성되는 용기 형상의 가스 공급용 부재여도 좋다. 상기 공급구는, CO₂ 가스 분리막 또는 이것을 포함하는 적층체의 한쪽면이어도 좋고, CO₂ 가스 분리막 또는 이것을 포함하는 적층체의 단부면이어도 좋다. 예컨대, 도 1에 나타내는 스파이럴형 CO₂ 가스 분리막 모듈(M)에 있어서, 공급구(24)는, CO₂ 가스 분리막(21) 또는 이것을 포함하는 적층체(2)의 한쪽 또는 양쪽의 단부면이어도 좋다.

[0097] <CO₂의 분리 방법>

[0098] 본 발명에 따른 CO₂의 분리 방법은, 상기 본 발명에 따른 CO₂ 가스 분리막의 한쪽 면측에, 적어도 CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 기체를 공급하는 공정과, CO₂ 가스 분리막의 다른쪽 면측으로부터, 상기 혼합 기체로부터 분리된 CO₂를 회수하는 공정을 포함한다. 상기와 같은 구성의 스파이럴형 CO₂ 가스 분리막 모듈(M)에 있어서는, CO₂와 수증기를 포함하는 혼합 기체는, CO₂ 가스 분리막 모듈(M)의 공급구(24)로부터 화살표(A)로 나타내는 방향으로 공급되며, 공급측 유로재(22)를 흐르는 동안에, 혼합 기체 중의 CO₂가 CO₂ 가스 분리막(21)을 투과하고, 분리된 CO₂는 투과측 유로재(23)를 흘러 집가스관(3)에 집적되어, 집가스관(3)의 배출구(32)로부터 회수된다. 공급측 유로재(22)의 공극을 통과한, CO₂가 분리된 잔여의 혼합 기체는, CO₂ 가스 분리막 모듈(M)의 배출구(25)로부터 배출된다. 집가스관(3)에는 불활성 가스 등에서 선택되는 스위프 가스(sweep gas)가 공급되어도 좋다.

[0099] 실시예

[0100] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 자세히 설명하지만 본 발명은 이들 예에 조금도 한정되는 것이 아니다.

[0101] (실시예 1)

[0102] 물 80 g과, 가교 폴리아크릴산(스미토모세이카사 제조 「아쿠팩 HV-501」) 2 g을, 교반으로 혼합하였다. 그 혼합물에, 탄산세슘 9.3 g, 아텔루르산칼륨 0.7 g을 부가하고, 더욱 교반으로써 혼합하여, 코팅액 I-1을 얻었다.

[0103] 물 80 g과, 일본 특허 제5598630호 공보에 기재된 제조 방법에 따라 얻어진 비닐알코올과 아크릴산의 공중합체(아크릴산 부위의 카르복실기가 Cs염을 형성, 비누화도: 82%) 4.2 g을, 교반으로 혼합하였다. 그 혼합물에, 탄산세슘 9.9 g, 아텔루르산칼륨 1.5 g을 부가하고, 더욱 교반으로써 혼합하여 코팅액 I-2를 얻었다.

[0104] 다음에, 얻어진 코팅액 I-2를, 소수성 PTFE 다공막(스미토모덴코파인폴리머사 제조 「포어플론(POREFLON) HP-010-50」, 막 두께 50 μm, 평균 세공 직경 0.1 μm)의 면 상에 도포한 후, 도포 후의 소수성 PTFE 다공막을 온도 120℃ 정도에서 5분간 이상 건조시켜 수지층 I-2를 얻었다. 그 후, 수지층 I-2의 면 상에 코팅액 I-1을 도포한 후, 재차, 온도 120℃ 정도에서 5분간 이상 건조시킴으로써 수지층 I-1을 적층하여, 소수성 PTFE 다공막 상에 CO₂의 분리 기능층을 구비하는 시트형의 가스 분리막 I를 얻었다. 수지층 I-1[제1 층(A)에 상당]의 단위 중량은 66 g/m²이며, 수지층 I-2[제2 층(B)에 상당]의 단위 중량은 5 g/m²이고, 상기 단위 중량비는 0.076이다.

[0105] (실시예 2)

[0106] 실시예 1의 코팅액 I-1의 조제 공정에 있어서, 부가하는 탄산세슘을 11.6 g으로 증량하여 코팅액 II-1을 얻은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 가스 분리막 II를 얻었다. 수지층 II-1[제1 층(A)에 상당]의 단위 중량은 68 g/m²이며, 수지층 II-2[제2 층(B)에 상당]의 단위 중량은 7.6 g/m²이고, 상기 단위 중량비는 0.11이다.

[0107] (실시예 3)

[0108] 실시예 1의 코팅액 I-1의 조제 공정에 있어서, 부가하는 탄산세슘을 14.0 g으로 증량하여 코팅액 III-1을 얻은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 가스 분리막 III를 얻었다. 수지층 III-1[제1 층(A)에 상당]의 단위 중

량은 79 g/m²이며, 수지층 III-2[제2 층(B)에 상당]의 단위 중량은 7.6 g/m²이고, 상기 단위 중량비는 0.096이다.

[0109] (실시예 4)

[0110] 물 80 g과, 가교 폴리아크릴산(스미또모세이카사 제조 「아쿠팩 HV-501」) 2 g을, 교반으로 혼합하였다. 그 혼합물에, 탄산세슘 9.3 g, 아텔루르산칼륨 0.7 g을 부가하고, 더욱 교반으로 혼합하여, 코팅액 IV-1을 얻었다.

[0111] 물 80 g과, 일본 특허 제5598630호 공보에 기재된 제조 방법에 따라 얻어진 비닐알코올과 아크릴산의 공중합체(아크릴산 부위의 카르복실기가 Cs염을 형성, 비누화도: 82%) 4.2 g을, 교반으로 혼합하였다. 그 혼합물에, 탄산세슘 9.9 g, 아텔루르산칼륨 1.5 g을 부가하고, 더욱 교반으로 혼합하여 코팅액 IV-2를 얻었다.

[0112] 다음에, 얻어진 코팅액 IV-1을, 소수성 PTFE 다공막(스미또모덴코파인폴리머사 제조 「포어플론 HP-010-50」, 막 두께 50 μ m, 평균 세공 직경 0.1 μ m)의 면 상에 도포한 후, 도포 후의 소수성 PTFE 다공막을 온도 120℃ 정도에서 5분간 이상 건조시켜 수지층 IV-1을 얻었다. 그 후, 수지층 IV-1의 면 상에 코팅액 IV-2를 도포한 후, 재차, 온도 120℃ 정도에서 5분간 이상 건조시킴으로써 수지층 IV-2를 적층하여, 소수성 PTFE 다공막 상에 CO₂의 분리 기능층을 구비하는 시트형의 가스 분리막 IV를 얻었다. 수지층 IV-1[제1 층(A)에 상당]의 단위 중량은 33 g/m²이며, 수지층 IV-2[제2 층(B)에 상당]의 단위 중량은 60 g/m²이고, 상기 단위 중량비는 1.8이다. 실시예 4에서는, 실시예 1~3과는 다르게, 제1 층(A)이 제2 층(B)보다 먼저 형성되어 있고, 제1 층(A)의 단위 중량이 제2 층(B)의 단위 중량보다 적다.

[0113] (비교예 1)

[0114] 물 80 g, 지방족의 비닐에스테르에 유래하는 구조 단위를 갖는 친수성 수지로서 일본 특허 제5598630호 공보에 기재된 제조 방법에 따라 얻어진 비닐알코올과 아크릴산의 공중합체(아크릴산 부위의 카르복실기가 Cs염을 형성, 비누화도: 82%) 3 g, 탄산세슘 7.0 g, 아텔루르산칼륨 1.1 g을 부가하여 교반으로써 혼합하여, 코팅액 V-2를 얻었다.

[0115] 다음에, 얻어진 코팅액 V-2를, 소수성 PTFE 다공막(스미또모덴코파인폴리머사 제조 「포어플론 HP-010-50」, 막 두께 50 μ m, 평균 세공 직경 0.1 μ m)의 면 상에 도포한 후, 도포 후의 소수성 PTFE 다공막을 온도 120℃ 정도에서 5분간 이상 건조시켜, 소수성 PTFE 다공막 상에 CO₂의 분리 기능층을 구비하는 가스 분리막을 제작하였다. 더욱, 코팅액의 도포와 건조를 복수회 반복하여, 시트형의 가스 분리막 V를 얻었다. 가스 분리막 V[제2 층(B)에 상당]의 단위 중량은 100 g/m²이다.

[0116] (비교예 2)

[0117] 물 188 g, 카르복실기를 갖는 중합체가 가교된 친수성 수지로서 가교 폴리아크릴산(스미또모세이카사 제조 「아쿠팩 HV-501」) 4 g, 수산화세슘-수화물 9.3 g을, 교반으로 혼합함으로써 중화 반응을 행하였다. 중화 반응 종료 후, 탄산세슘 9.0 g, 아텔루르산칼륨 1.5 g, 계면활성제(AGC 세이미케미컬사 제조 「서프론 S-242」) 1.2 g을 부가하여 혼합하여, 코팅액 VI-1을 얻었다.

[0118] 다음에, 얻어진 코팅액 VI-1을, 소수성 PTFE 다공막(스미또모덴코파인폴리머사 제조 「포어플론 HP-010-50」, 막 두께 50 μ m, 평균 세공 직경 0.1 μ m)의 면 상에 도포한 후, 도포 후의 소수성 PTFE 다공막을 온도 120℃ 정도에서 5분간 이상 건조시켜, 소수성 PTFE 다공막 상에 CO₂의 분리 기능층을 구비하는 가스 분리막을 제작하였다. 더욱, 코팅액의 도포와 건조를 복수회 반복하여, 시트형의 가스 분리막 VI를 얻었다. 가스 분리막 VI[제1 층(A)에 상당]의 단위 중량은 100 g/m²이다.

[0119] (막 제조성의 평가)

[0120] 도 2에 나타내는, CO₂ 가스 분리막 모듈(51)을 구비한 CO₂ 가스 분리 장치를 이용하여 N₂ 가스 투과 성능 평가를 행하였다. 구체적으로는, 실시예 1, 실시예 4 및 비교예 2에서 제작한 가스 분리막 I, IV 및 VI을 적절한 크기로 컷트하여 평막 형상으로 하고, 이들을 각각 스테인레스제의 CO₂ 분리막 모듈(51)의 공급측(52)(전술한 기체 공급부에 상당)과 투과측(53) 사이에 고정하였다.

[0121] 실온의 N₂ 가스를 CO₂ 가스 분리막 모듈(51)의 공급측(52)에 공급하고, 공급측(52)의 압력을 900 kPa까지 증압하였다. 또한, 투과측(53)의 압력을 대기압으로 조정하였다. 공급측(52)의 압력의 시간 변화에 기초하여 N₂의 퍼

미언스를 산출하여, N_2 의 퍼미언스 [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$]가 $5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 이하이면 합격으로 하였다. 실시예 1, 실시예 4 및 비교예 2에서 제작한 가스 분리막 각 10개 샘플에 대해서 막 제조성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	합격률	
	% (합격수/시행수)	
실시예 1	100	(10/10)
실시예 4	100	(10/10)
비교예 2	70	(7/10)

[0122]

[0123] (CO_2 분리 성능의 평가)

[0124] 도 2에 나타내는, CO_2 가스 분리막 모듈(51)을 구비한 CO_2 가스 분리 장치를 이용하여 CO_2 분리를 행하였다. 구체적으로는, 실시예 1~4 및 비교예 1~2에서 제작한 가스 분리막 I~VI을 적절한 크기로 컷트하여 평막 형상으로 하고, 이들을 각각 스테인레스제의 CO_2 분리막 모듈(51)의 공급측(52)(전술한 기체 공급부에 상당)과 투과측(53) 사이에 고정하였다.

[0125] 원료 가스(CO_2 : 34.5%, N_2 : 52.8%, H_2O : 12.7%)를 $7.03 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ 의 유량으로 CO_2 가스 분리막 모듈(51)의 공급측(52)에 공급하고, 스위프 가스(H_2O : 100%)를 $1.05 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ 의 유량으로 CO_2 가스 분리막 모듈(51)의 투과측(53)에 공급하였다. 여기서, H_2O 는, 물을 정량 송액 펌프(58 및 60)로 각각 송입하고, 가열하여 증발시켜, 상기 혼합 비율 및 유량이 되도록 조정하였다. 공급측(52)의 압력은, 배기 가스의 배출로의 도중의 냉각 트랩(54)의 하류측에 마련된 배압 조정기(55)에 의해 900 kPa로 조정하였다. 또한, 냉각 트랩(56)과 가스 크로마토그래프(57) 사이에도 배압 조정기(59)가 마련되어 있고, 이에 의해 투과측(53)의 압력을 대기압으로 조정하였다. 투과측(53)으로부터 배출된 스위프 가스 중의 수증기를 냉각 트랩(56)으로 제거한 후의 가스 유량을 가스 크로마토그래프(57)의 분석 결과에 기초하여 정량함으로써, 투과 가스에 포함되는 CO_2 및 N_2 각각의 퍼미언스 [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$]를 산출하여, 그 비로부터 선택성(CO_2 의 선택 투과성)을 구하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0126] 도시하지 않지만, CO_2 가스 분리막 모듈(51), 원료 가스 및 스위프 가스의 온도를 일정하게 유지하기 위해, CO_2 가스 분리막 모듈(51)과, 원료 가스 및 스위프 가스를 CO_2 가스 분리막 모듈(51)에 공급하는 배관은, 소정의 온도로 설정한 항온조 내에 설치되어 있다. 본 평가는, CO_2 가스 분리막 모듈(51), 원료 가스 및 스위프 가스의 온도를 110℃로 하여 실시하였다.

II 2

제1 수지를 포함하는 종		제2 수지를 포함하는 종										CO ₂ 피마인스	CO ₂ /N ₂ 선택성		
		제1 수지		제2 수지		알칼리 금속 화합물		CO ₂ 수화 반응 촉매		CO ₂ 퍼미언스					
적용 순서	종류	종류	제1 수지의 중량분의 첨가량	제1 수지의 중량분의 첨가량	종류	제2 수지의 중량분의 첨가량	제2 수지의 중량분의 첨가량	종류	제1 수지의 중량분의 첨가량	제1 수지의 중량분의 첨가량	제2 수지의 중량분의 첨가량	제2 수지의 중량분의 첨가량	제2 수지의 중량분의 첨가량	제2 수지의 중량분의 첨가량	제2 수지의 중량분의 첨가량
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
제1 수지를 포함하는 종 제2 수지를 포함하는 종 소수염 다공막	기교 폴리마크릴산	Cs ₂ CO ₃	4.7	K ₂ FeO ₃	0.36	비닐알코올계(아크릴산의 공중합체)(CsSH)	82	Cs ₂ CO ₃	2.4	K ₂ FeO ₃	0.36	3.01 × 10 ⁻⁵	707		
제1 수지를 포함하는 종 제2 수지를 포함하는 종 소수염 다공막	기교 폴리마크릴산	Cs ₂ CO ₃	5.8	K ₂ FeO ₃	0.36	비닐알코올계(아크릴산의 공중합체)(CsSH)	82	Cs ₂ CO ₃	2.4	K ₂ FeO ₃	0.36	3.91 × 10 ⁻⁵	934		
제1 수지를 포함하는 종 제2 수지를 포함하는 종 소수염 다공막	기교 폴리마크릴산	Cs ₂ CO ₃	7.0	K ₂ FeO ₃	0.36	비닐알코올계(아크릴산의 공중합체)(CsSH)	82	Cs ₂ CO ₃	2.4	K ₂ FeO ₃	0.36	3.30 × 10 ⁻⁵	710		
제1 수지를 포함하는 종 제2 수지를 포함하는 종 소수염 다공막	기교 폴리마크릴산	Cs ₂ CO ₃	4.7	K ₂ FeO ₃	0.36	비닐알코올계(아크릴산의 공중합체)(CsSH)	82	Cs ₂ CO ₃	2.4	K ₂ FeO ₃	0.36	2.39 × 10 ⁻⁵	872		
제1 수지를 포함하는 종 제2 수지를 포함하는 종 소수염 다공막	—	—	—	—	—	비닐알코올계(아크릴산의 공중합체)(CsSH)	82	Cs ₂ CO ₃	2.3	K ₂ FeO ₃	0.36	2.59 × 10 ⁻⁵	294		
제1 수지를 포함하는 종 소수염 다공막	기교 폴리마크릴산	CsOH+K ₂ O Cs ₂ CO ₃	2.3 2.3	K ₂ FeO ₃	0.36	—	—	—	—	—	—	1.98 × 10 ⁻⁵	44		

[0127]

[0128] 산업상 이용가능성

[0129] 본 발명에 따른 가스 분리막은, 수소 제조, 요소 제조 등의 대규모 프로세스의 탈탄산 공정, CO₂ 투과형 멤브레인 리액터 등에 있어서, CO₂를 포함하는 혼합 기체로부터 높은 선택 투과율로 CO₂를 분리하기 위해 이용 가능하다.

부호의 설명

- [0130] 2: 적층체
 3: 집가스관

M: 스파이럴형 CO₂ 가스 분리막 모듈

21: CO₂ 가스 분리막

22: 공급측 유로재

23: 투과측 유로재

24: 공급구

25: 배출구

31: 구멍

32: 배출구

50: CO₂ 가스 분리막

51: CO₂ 가스 분리막 모듈

52: CO₂ 가스 분리막 모듈의 공급측

53: CO₂ 가스 분리막 모듈 투과측

54, 56: 냉각 트랩

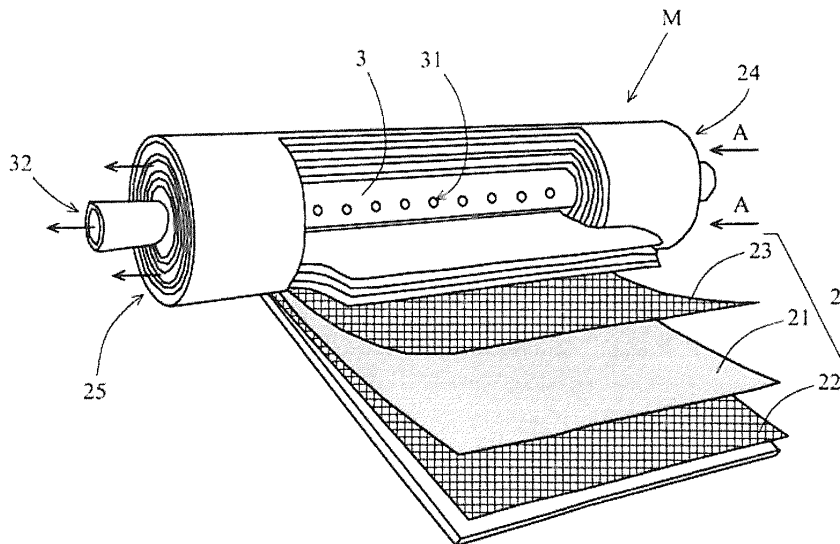
55, 59: 배압 조정기

57: 가스 크로마토그래프

58, 60: 송액 펌프

도면

도면1



도면2

