



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105120989 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201480017975.3

(22)申请日 2014.03.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105120989 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据

2013-072015 2013.03.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.09.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/001824 2014.03.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/156183 JA 2014.10.02

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 米山聪

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51)Int.Cl.

B01D 69/00(2006.01)

B01D 69/06(2006.01)

B01D 69/10(2006.01)

B01D 69/12(2006.01)

B01D 71/02(2006.01)

B01D 71/38(2006.01)

B01D 71/40(2006.01)

审查员 曾小青

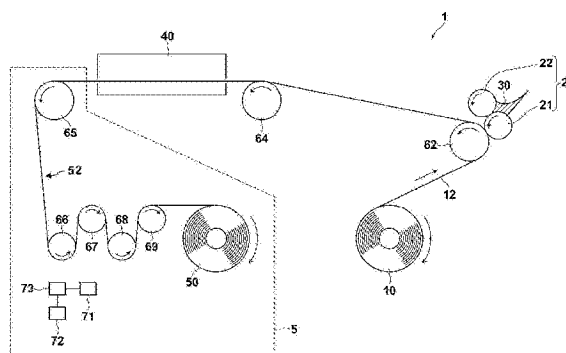
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

酸性气体分离用复合体的制造方法和制造装置

(57)摘要

以高生产率制造分离特性优异的酸性气体分离用复合体。一种制造方法，其以辊对辊方式制造酸性气体分离用复合体(52)，上述酸性气体分离用复合体(52)在多孔质支撑体(12)上具备酸性气体分离促进输送膜而成，该酸性气体分离促进输送膜具有分离原料气体中的酸性气体的功能，其中，该制造方法包括：制备工序，制备含有亲水性化合物、酸性气体载体和水的、酸性气体分离促进输送膜的形成用涂布液；涂布工序，以液膜厚度0.3mm至3.0mm将形成用涂布液涂布于支撑体上；和卷绕工序，利用干燥炉(40)干燥所涂布的液膜，形成酸性气体分离促进输送膜，将在支撑体(12)上形成酸性气体分离促进输送膜而成的酸性气体分离用复合体(52)卷绕至卷绕辊(50)，测量进行卷绕工序的卷绕工序部(5)的湿度，按照湿度为10%以上60%以下的方式进行管理，在被管理的湿度条件下，进行卷绕工序。



1. 一种酸性气体分离用复合体的制造方法,其是以辊对辊方式制造酸性气体分离用复合体的制造方法,所述酸性气体分离用复合体在多孔质支撑体上具备酸性气体分离促进输送膜而成,所述酸性气体分离促进输送膜具有分离原料气体中的酸性气体的功能,其中,该制造方法包括:

涂布液制备工序,制备所述酸性气体分离促进输送膜的形成用涂布液,其含有亲水性化合物、酸性气体载体和水;

涂布工序,以液膜厚度0.3mm至3.0mm将所述形成用涂布液涂布于所述多孔质支撑体上;

干燥工序,利用干燥炉干燥所述涂布的液膜,形成所述酸性气体分离促进输送膜,在所述干燥炉中,随着从该干燥炉入口侧向排出侧,按照温度在60℃以上120℃以下的范围中逐渐升高的方式进行调整;和

卷绕工序,将在所述多孔质支撑体上形成该酸性气体分离促进输送膜而成的酸性气体分离用复合体卷绕至卷绕辊上,

测量进行所述卷绕工序的卷绕工序部的湿度,按照湿度为10%以上60%以下的方式进行管理,

在该被管理的湿度条件下进行所述卷绕工序。

2. 如权利要求1所述的酸性气体分离用复合体的制造方法,其中,按照所述湿度为10%以上40%以下的方式进行管理。

3. 如权利要求1所述的酸性气体分离用复合体的制造方法,其中,使用疏水性多孔质膜和无纺织的层积膜作为所述多孔质支撑体,在该层积膜的所述疏水性多孔质膜上涂布所述涂布液。

4. 如权利要求1所述的酸性气体分离用复合体的制造方法,其中,所述亲水性化合物为聚乙烯醇-聚丙烯酸共聚物。

5. 如权利要求1所述的酸性气体分离用复合体的制造方法,其中,所述酸性气体载体含有下述化合物,该化合物包含选自碱金属碳酸盐中的至少一种。

6. 一种酸性气体分离用复合体的制造装置,其是以辊对辊方式制造酸性气体分离用复合体的制造装置,所述酸性气体分离用复合体在多孔质支撑体上具备酸性气体分离促进输送膜而成,所述酸性气体分离促进输送膜具有分离原料气体中的酸性气体的功能,其中,该制造装置具备:

涂布部,以液膜厚度0.3mm至3.0mm将含有亲水性化合物、酸性气体载体和水的所述酸性气体分离促进输送膜的形成用涂布液涂布于所述多孔质支撑体上;

干燥部,利用干燥炉将所述涂布的液膜干燥,形成所述酸性气体分离促进输送膜,在所述干燥炉中,随着从该干燥炉入口侧向排出侧,按照温度在60℃以上120℃以下的范围中逐渐升高的方式进行调整;和

卷绕工序部,将在所述多孔质支撑体上形成该酸性气体分离促进输送膜而成的酸性气体分离用复合体卷绕至卷绕辊上,

所述卷绕工序部具备:湿度检测器,其测量该卷绕工序部的湿度;湿度调整部,其按照所述湿度为10%以上60%以下的方式进行调整;控制部,其根据由所述湿度检测器测量的湿度来控制由所述湿度调整部进行的调整。

酸性气体分离用复合体的制造方法和制造装置

技术领域

[0001] 本发明涉及具有酸性气体分离功能的酸性气体分离用复合体的制造方法和制造装置。

背景技术

[0002] 近年来,选择性分离混合气体中的酸性气体的技术开发正在进行。特别是,选择性分离二氧化碳的技术的开发正在进行。例如,开发了如下的技术:作为全球变暖的对策,回收并浓缩废气中的二氧化碳的技术;根据水蒸气重整将烃重整为氢和一氧化碳(CO),进一步,使一氧化碳和水蒸气发生反应生成二氧化碳和氢,通过可选择性地使二氧化碳透过的膜将二氧化碳排除,从而得到以氢为主成分的燃料电池用等的气体的技术。

[0003] 另一方面,二氧化碳的分离通常广泛使用基于胺类的反复进行吸附和释放的胺吸收法。但是,该方法需要较大的设备设置面积,而且在吸附/释放时需要反复进行升压/降压和降温/升温,具有需要大量能量的缺点。此外,系统的能力在设计时被决定,一旦制作得到系统,该系统能力的缩放并非易事。与此相对,膜分离法中,利用以分离膜区分的2个区域的二氧化碳分压自然地进行分离,具有能量消耗少、且设置面积紧凑的优点。此外,系统能力的缩放也可以利用过滤器单元的增减来对应,因此其可以是伸缩性优异的系统,近年来,备受瞩目。

[0004] 膜分离法中所用的二氧化碳分离用复合体大致分为促进输送膜和溶解扩散膜,所谓促进输送膜,在支撑体上的二氧化碳分离层中含有二氧化碳载体,利用该载体将二氧化碳输送至膜的相反侧;所谓溶解扩散膜,利用二氧化碳分离层中二氧化碳和二氧化碳以外的分离对象气体(以下,简称为“分离对象物质”)之间的溶解性和在膜中的扩散性的差别来进行分离。

[0005] 溶解扩散膜基于二氧化碳和分离对象物质之间在该膜中的溶解性和该膜中的扩散性的差别来进行分离,因此若决定膜的材质和物性,则其分离程度唯一确定,且膜厚越薄,混合气体的透过速度越大。因此,溶解扩散膜通常使用层分离法、界面聚合法等制造方法制造成膜厚为1 μ m以下的薄膜。

[0006] 与此相对,促进输送膜利用膜中的二氧化碳载体使二氧化碳的溶解度大幅度增大,以高浓度进行膜中的二氧化碳的输送,所以通常与溶解扩散膜相比,具有二氧化碳相对于分离对象物质的分离程度高,且二氧化碳的透过速度快的优点。此外,从膜中的二氧化碳浓度为高浓度的方面出发,膜中的二氧化碳的扩散速度受限是罕见的,从提高与分离对象物质的分离程度的意义出发,促进输送膜优选设为10 μ m以上的厚膜。

[0007] 例如,专利文献1记载了一种二氧化碳分离用复合体的制造方法,其中,将未交联的乙烯醇-丙烯酸盐共聚物水溶液在二氧化碳透过性支撑体上涂布成膜状,在该支撑体上形成未交联的乙烯醇-丙烯酸盐共聚物水溶液的液膜后,加热该液膜使其发生交联,由此制成不溶于水的膜,使该不溶于水的膜中吸收含有二氧化碳载体(与二氧化碳具有亲和性的物质)的水溶液制成水凝胶膜。

[0008] 专利文献2记载了一种二氧化碳分离用复合体的制造方法,其中,在含有聚乙烯醇-聚丙烯酸共聚物和碱金属碳酸盐的涂布液中添加琼脂等凝胶剂,将在50℃以上制备的涂布液涂布于支撑体上后,冷却液膜使其固化。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特公平7-102310号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2012-143711号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 在专利文献1中记载的二氧化碳分离用复合体的制造方法中,至少需要下述三个工序:在二氧化碳透过性支撑体上涂布不含有二氧化碳载体的乙烯醇-丙烯酸盐共聚物水溶液的工序、进行加热交联而形成不溶于水的膜的工序和使该不溶于水的膜中吸收含有二氧化碳载体的水溶液的工序。因此,存在下述课题:生产效率差,生产成本低,且各工序的偏差重叠,作为二氧化碳分离用复合体的性能的变动不可避免变大。

[0015] 此外,在专利文献2中记载的具有CO₂促进输送膜的二氧化碳分离用复合体的制造方法中,在含有聚乙烯醇-聚丙烯酸共聚物等亲水性化合物和碱金属碳酸盐等载体的水溶液中添加凝胶剂,因此需要凝胶剂的导入工序、涂膜的冷却工序。因此,制造工序往往变长,工序的简化、效率化成为课题。

[0016] 进一步,亲水性聚合物等亲水性化合物和碱金属碳酸盐等二氧化碳载体是促进输送膜的构成材料,它们均是吸水量非常大的材料,因此,即使将上述组合物施涂于支撑体上进行干燥得到干膜,在湿度大的环境下也会产生制造上的各种问题。例如,以辊对辊制造上述二氧化碳分离膜的情况下,干燥炉出口至卷绕工序之间,吸水的凝胶膜粘附于接触凝胶膜的传送辊表面,引起膜剥离、工序污染(凝胶膜附着、碱性水溶液润湿辊、涂抹而导致的擦拭作业、由夹压效果导致的膜变形)。此外,在卷绕部,吸水的凝胶膜与施涂面相反面的支撑体(支撑体背面)接触,因此产生凝胶膜与支撑体背面的粘附,剥离时膜面产生刮伤,或是膜面产生凹凸,由此无法得到作为促进输送膜所期望的性能,这些可由本发明人的研究明确得知。

[0017] 以上的问题不限于具有二氧化碳分离功能的二氧化碳分离用复合体的制造中,在其他酸性气体的分离功能的酸性气体分离用复合体的制造中也是共通的问题。

[0018] 本发明是鉴于上述课题而完成的,目的在于提供一种酸性气体分离用复合体的制造方法及其制造装置,其能够以较少工序数且高效率地制造具有酸性气体分离促进层的酸性气体分离用复合体,所述酸性气体分离促进层的膜缺陷得到抑制,且特定的酸性气体的分离程度高。

[0019] 解决课题的手段

[0020] 本发明的酸性气体分离用复合体的制造方法是以辊对辊方式制造酸性气体分离用复合体的制造方法,所述酸性气体分离用复合体在多孔质支撑体上具备酸性气体分离促进输送膜而成,所述酸性气体分离促进输送膜具有分离原料气体中的酸性气体的功能,其中,

[0021] 该制造方法包括：

[0022] 涂布液制备工序，制备酸性气体分离促进输送膜的形成用涂布液，其含有亲水性化合物、酸性气体载体和水；

[0023] 涂布工序，以液膜厚度0.3mm至3.0mm将形成用涂布液涂布于多孔质支撑体上；

[0024] 干燥工序，利用干燥炉干燥之前涂布的液膜，形成酸性气体分离促进输送膜；和

[0025] 卷绕工序，将在多孔质支撑体上形成酸性气体分离促进输送膜而成的酸性气体分离用复合体卷绕于卷绕辊上，

[0026] 测量进行卷绕工序的卷绕工序部的湿度，按照湿度为10%以上60%以下的方式进行管理，在被管理的湿度条件下进行卷绕工序。

[0027] 更优选的是，在卷绕工序中，按照湿度为10%以上40%以下的方式进行管理。在本说明书中，所谓湿度为相对湿度。

[0028] 优选的是，使用疏水性多孔质膜与无纺布的层积膜作为多孔质支撑体，在该层积膜的疏水性多孔质膜上涂布形成用涂布液。

[0029] 亲水性化合物优选为亲水性聚合物。此外，作为亲水性聚合物，优选聚乙烯醇-聚丙烯酸共聚物。

[0030] 酸性气体载体优选含有下述化合物，该化合物包含选自碱金属碳酸盐中的至少一种。

[0031] 优选的是，在干燥炉中，随着干燥炉入口侧向排出侧，按照温度在60℃以上120℃以下的范围中逐渐升高的方式进行调整，从而使液膜干燥。

[0032] 本发明的制造酸性气体分离用复合体的制造装置是以辊对辊方式制造酸性气体分离用复合体的制造装置，所述酸性气体分离用复合体在多孔质支撑体上具备酸性气体分离促进输送膜而成，所述酸性气体分离促进输送膜具有分离原料气体中的酸性气体的功能，其中，

[0033] 该制造装置具备：

[0034] 涂布部，以液膜厚度0.3mm至3.0mm将含有亲水性化合物、酸性气体载体和水的、酸性气体分离促进输送膜的形成用涂布液涂布于多孔质支撑体上；

[0035] 干燥部，利用干燥炉干燥所涂布的液膜，形成酸性气体分离促进输送膜；

[0036] 卷绕工序部，将在多孔质支撑体上形成酸性气体分离促进输送膜而成的酸性气体分离用复合体卷绕于卷绕辊上，

[0037] 卷绕工序部具备：湿度检测器，其测量卷绕工序部的湿度；湿度调整部，其按照湿度为10%以上60%以下的方式进行调整；控制部，其根据利用湿度检测器测量的湿度来控制由湿度调整部进行的调整。

[0038] 发明效果

[0039] 根据本发明的酸性气体分离用复合体的制造方法，在基于辊对辊方式的制造中，管理利用卷绕辊来卷绕酸性气体分离用复合体的卷绕工序部的湿度，在被管理的湿度环境下进行卷绕工序，因此能够控制使吸水性大的酸性气体分离促进输送膜不会过度吸水，能够抑制酸性气体分离促进输送膜粘附于传送辊表面，引起膜剥离、工序污染（凝胶膜附着、碱水溶液润湿辊、涂抹而导致的擦拭作业、由夹压效果导致的膜变形）的情况，此外，卷绕至卷绕辊时，能够抑制酸性气体分离促进输送膜与支撑体背面发生粘附。因为抑制了工序污

染,所以能够高效率进行制造,能够抑制促进输送面的膜面缺陷的产生,因此能够制造高分离性能的酸性气体分离用复合体。

[0040] 此外,在本发明的制造方法中,不需要琼脂那样的凝胶剂,因此不需要专利文献2中所需的凝胶剂的添加、形成用涂布液涂布后的冷却工序,工序简化,可进一步高效地制造。

附图说明

[0041] 图1是示出本发明中的酸性气体分离用复合体的制造方法中所用的制造装置的构成例的示意图。

[0042] 图2是示出应用本发明的制造方法中制作的酸性气体分离用复合体的酸性气体分离用组件的一个实施方式的局部截面示意性构成图。

具体实施方式

[0043] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。

[0044] <酸性气体分离用复合体的制造方法>

[0045] 本发明的酸性气体分离用复合体的制造方法是以辊对辊方式制造酸性气体分离用复合体的制造方法,所述酸性气体分离用复合体在多孔质支撑体上具备酸性气体分离促进输送膜而成,所述酸性气体分离促进输送膜具有分离原料气体中的酸性气体的功能,其中,该制造方法包括:

[0046] 涂布液制备工序,制备含有亲水性化合物、酸性气体载体和水的酸性气体分离促进输送膜的形成用涂布液;

[0047] 涂布工序,以液膜厚度0.3mm至3.0mm将该形成用涂布液涂布于多孔质支撑体上;

[0048] 干燥工序,利用干燥炉干燥所涂布的液膜,形成酸性气体分离促进输送膜;

[0049] 卷绕工序,将在支撑体上形成酸性气体分离促进输送膜而成的酸性气体分离用复合体卷绕至卷绕辊上,

[0050] 测量进行卷绕工序的卷绕工序部的湿度,按照湿度为10%以上60%以下的方式进行管理,在被管理的湿度条件下进行卷绕工序。

[0051] 在本发明中的涂布液制备工序中,制备含有亲水性聚合物等亲水性化合物、酸性气体载体和水的酸性气体分离层形成用涂布液。

[0052] 从涂布后的表面性、高速度观点出发,作为涂布液的粘度,优选0.5~5Pa·s(500~5000cp),更优选1~2Pa·s(1000~2000cp)。此时的粘度是指在B型粘度计中60rpm且液温度25℃条件下的值。若粘度为0.5Pa·s以上,则能够抑制涂布后的膜的流动,从而形成均匀的膜厚。此外,若粘度超过5Pa·s,难以除去涂布液的气泡,膜厚的均匀化变得困难。

[0053] 在涂布工序中,以液膜厚度0.3mm至3.0mm将制备的酸性气体分离促进输送膜的形成用涂布液涂布于多孔质支撑体上。若液膜为0.3mm以上,则在形成的酸性气体分离促进输送膜中能够获得充分的酸性气体分离功能。此外,若液膜为3.0mm以下,则能够抑制由施涂时的气泡、异物导致的缺陷的产生。液膜的厚度进一步优选1.0mm以上2.5mm以下的范围,特别优选1.0mm以上2.0mm以下的范围。

[0054] 作为支撑体,特别优选使用疏水性的多孔质膜与作为辅助支撑膜的无纺布的层积

膜。通过具备辅助支撑膜能够提高力学强度,因此在辊对辊的涂布装置中,具有即使操作在支撑膜上也不会有褶皱等效果,也能够提高生产率。

[0055] 作为涂布方法,只要为能够按照上述厚度将上述粘度的涂布液涂布的方法,则对其没有特别限定。因为粘度高、厚度厚,所以最适合为下述的辊涂法、刮涂法等后续计量方式:在即将涂布之前将大量的涂布液转印于支撑体上后,以后续的机工调整至所期望的厚度。作为其他的涂布方法,可以采用挤出涂布法、浸渍涂布法、棒式涂布法、幕涂法等。此外,可以组合两种以上的涂布方法。从生产设备上便宜的方面出发,优选辊涂法和刮涂法。

[0056] 在干燥工序中,利用干燥炉干燥所涂布的液膜,形成酸性气体分离促进输送膜。此处,所谓“干燥”是指,对于在涂布工序中形成于支撑体上的酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液的液膜,除去其所含的水的至少一部分。

[0057] 干燥炉的温度优选在60~120℃的范围内适当设定。若干燥炉的温度为60℃以上,则能够将干燥时间抑制为实用时间。另一方面,高温侧可以主要根据支撑体的耐热性而适当设定,此处设为120℃左右。

[0058] 需要说明的是,从膜面的稳定性出发,干燥炉的温度优选60~90℃,更优选70~80℃。干燥方法可以应用基于暖风的干燥方法、基于红外线加热器的干燥方法等各种干燥方法。需要说明的是,干燥炉内若为60~120℃,则可以是不均匀的温度。此外,更优选从干燥炉入口侧向干燥炉出口(排出口)侧以逐渐升温的方式进行设定。例如,将干燥炉入口邻近处设定为70℃、将干燥炉中央附近设定为80℃、将干燥炉出口附近设定为90℃等。

[0059] 卷绕工序是将在支撑体上形成酸性气体分离促进输送膜而成的酸性气体分离用复合体卷绕至卷绕辊上的工序。在本发明中,管理进行卷绕工序的卷绕工序部的湿度,所述卷绕工序部包括从干燥炉出口后至卷绕辊,在湿度为10%以上60%以下的环境下进行卷绕工序。更优选按照卷绕工序中的环境湿度为10%以上40%以下的方式进行管理。

[0060] 若湿度为10%以上,则能够抑制干燥后生成的酸性气体分离促进输送膜的膜破损的产生。此外,若湿度为60%以下,则能够将酸性气体分离促进输送膜中的含水率抑制在20%以下,因此能够抑制涂布面粘附于搬送辊表面等问题,能够抑制膜缺陷的产生。此处,含水率是将露点-20℃环境下的10cm见方的促进输送膜的质量设为A,将25℃、相对湿度20%环境中的10cm见方的促进输送膜的质量设为B时,根据以下计算式计算出的值。

[0061] $(B-A) \div B \times 100$

[0062] 从干燥炉出口至卷绕辊的卷绕工序部的湿度可以是不均匀的,涂布膜通过、存在的位置的湿度均需要在10%以上60%以下的环境下,进行卷绕工序。

[0063] 需要说明的是,环境温度为15~35℃,优选为20~30℃。

[0064] 需要说明的是,在酸性气体分离促进输送膜的形成用涂布液中,吸水性聚合物和酸性气体载体的质量比优选设为1:9以上2:3以下。

[0065] 在酸性气体分离层形成用涂布液中,亲水性聚合物和酸性气体载体的质量比为1:9以上2:3以下时,可进行如下的涂布工序,其中,以粘度测定值为0.5Pa·s以上10Pa·s以下的粘度将该涂布液涂布于支撑体上,在支撑体上形成酸性气体分离层形成用涂布液的液膜,该粘度测定值为在15℃以上35℃以下的温度条件下在B型粘度测定中60rpm的转速下的值。亲水性聚合物和酸性气体载体的质量比小于1:9时,难以得到示出粘度测定值为0.5Pa·s以上的粘度的涂布液,该粘度测定值是在15℃以上35℃以下的温度范围在B型粘

度测定中60rpm的转速下的值。另一方面,亲水性聚合物和酸性气体载体的质量比大于2:3时,涂布液(水溶液)所含的固体成分未均匀混合而出现白浊,根据情况,适于涂布的流动性不足。进一步,在15℃以上35℃以下的温度条件下,在B型粘度测定中转速60rpm下的粘度测定值低于0.5Pa·s,以该粘度将涂布液进行涂布时,难以形成所期望厚度的酸性气体分离促进输送膜,最终无法得到分离效率优异的酸性气体分离促进输送膜,而且在涂布工序中,容易产生涂布液泄漏,或是难以形成具有所期望厚度的分离层这些问题。此外,在15℃以上35℃以下的温度,在B型粘度测定中转速60rpm下的粘度测定值高于10Pa·s,以该粘度将涂布液进行涂布时,在涂布工序中,难以形成膜厚均匀的酸性气体分离促进输送膜,难以得到酸性气体的分离效率高且酸性气体的透过速度快、具有优异性能的酸性气体分离促进输送膜。

[0066] 进一步,亲水性聚合物和酸性气体载体的质量比为1:9以上2:3以下,由此可得到酸性气体相对于分离对象物质的分离程度高且酸性气体的透过速度快、具有优异性能的酸性气体分离促进输送膜。

[0067] 在本发明的优选方式中,涂布工序是在15℃以上35℃以下的范围且B型粘度测定中,转速60rpm下的粘度测定值为0.7Pa·s以上9Pa·s以下,以该粘度将酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液涂布于支撑体上;在特别优选的方式中,在15℃以上35℃以下的范围且在B型粘度测定中,转速60rpm下的粘度测定值为1Pa·s以上5Pa·s以下,以该粘度将酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液涂布于支撑体上。由此进一步容易且稳定地得到没有气泡的混入等缺陷、具有均匀膜厚的酸性气体分离促进输送膜。通过设为这样的范围,即使涂布工序中的涂布液的温度在上下5℃的范围变动,对在B型粘度测定中转速为60rpm条件下的粘度测定值为0.5Pa·s以上10Pa·s以下的粘度的涂布液进行涂布也是容易的。

[0068] 根据本发明的酸性气体分离用复合体的制造方法,利用使用带状(网状)的支撑体的辊对辊(Roll-to-Roll)方式的制造装置,能够以高生产效率且低生产成本的方法制造膜缺陷少、高性能的酸性气体分离用复合体。

[0069] 此外,在基于辊对辊方式的制造中,管理利用卷绕辊来卷绕酸性气体分离用复合体的卷绕工序部的湿度,在被管理的湿度环境下进行卷绕工序,因此能够控制吸水性大的酸性气体分离促进输送膜不会过度吸水。由于酸性气体分离促进输送膜的吸水,会引起促进膜的表面粘附于传送辊表面或卷绕时粘附于支撑体背面等,对于上述问题,酸性气体分离促进输送膜的厚度越厚越严峻,因此本发明的效果更显著。

[0070] 如本发明,通过控制卷绕工序时的湿度,能够提高辊对辊中的操作性,稳定且有效地制造缺陷少的酸性气体分离用复合体。

[0071] <酸性气体分离用复合体的制造装置>

[0072] 对于用于实施本发明的酸性气体分离用复合体的制造方法的本发明的实施方式中的制造装置的一个实施方式,使用图1进行说明。

[0073] 图1示意性示出本发明中的酸性气体分离用复合体的制造工序中所用的装置构成的一例。该装置1具备涂布部、干燥部和卷绕工序部5,所述涂布部具备将带状的支撑体12送出的送出辊10和将酸性气体分离层形成用涂布液30涂布于支撑体12上的涂布机20(在图1中,由按图中箭头方向进行旋转的施涂辊21、计量辊22和兼具带状的支撑体12的搬送的支承辊62构成的3辊涂机),所述干燥部具备使形成于支撑体12上的涂布液30的液膜(未图示)

干燥的干燥炉40,所述卷绕工序部5具备对得到的酸性气体分离用复合体52进行卷绕的卷绕辊50。此外,各部20、40、50处配置有用于搬送支撑体12的搬送辊62(在图1中,也作为辊涂机的支承辊发挥功能)、64~69。

[0074] 通过使用具有这样构成的装置1,能够以辊对辊(Roll-to-Roll),即能够由送出辊10送出支撑体12,搬送该支撑体12的同时,依次进行涂布工序和干燥工序,将得到的酸性气体分离用复合体52卷绕至卷绕辊50上,能够连续且高效率地制造酸性气体分离用复合体52。

[0075] 进一步,为了进行从干燥炉40的排出口至卷绕辊50的卷绕工序部5的湿度管理,在本制造装置1中具备检测卷绕工序部5的湿度的湿度检测器71、用于调整卷绕工序部5的湿度的湿度调整装置72和在湿度检测器71所检测的湿度为10%以上60%以下时,控制湿度调整装置72进行除湿或加湿使工序部5内的湿度为10%以上60%以下,优选为10%以上40%以下的控制部73。需要说明的是,可以仅有卷绕工序部5配置于可以控制湿度的封装内,也可以制造装置1整体配置于可以控制湿度的封装内。

[0076] 在图1中,卷绕工序部5中具备1个湿度检测器71,但卷绕工序部5中可以具备两个以上的湿度检测器71。若卷绕工序部5中为几乎均一的湿度,则可以是1个湿度检测器71,但在卷绕工序部5内,根据场所不同而湿度不同的情况下,优选例如,在干燥炉40的排出口附近和卷绕辊50的附近这两处或进一步在包括搬送路的辊附近等在内的两个以上的位置配置湿度检测器71。

[0077] 在卷绕工序部5内,湿度环境可以是不均一的,湿度只要在10%以上60%以下的范围即可。在图1中,用虚线围起来的卷绕工序部5可以配置在与涂布、干燥工序不同的能够控制湿度的筐体内,只要能够将卷绕工序部5的湿度控制在10%以上60%以下的范围,则其也可以在屋内设施中露出配置。

[0078] 在本实施方式中,湿度调整装置72具有除湿功能和加湿功能,但也可以根据实施制造的地域的自然环境,仅具备除湿机或仅具备加湿器。

[0079] 控制部73可以与对制造装置1本身进行控制的电脑联动,卷绕工序部5的湿度为10%以上60%以下时,可以中止酸性气体分离用复合体52的制造。

[0080] 如此,通过管理酸性气体分离用复合体52从干燥炉出口到卷绕至卷绕辊上的工序部5的湿度,能够抑制由于作为吸水性非常高的凝胶膜的酸性气体分离促进输送膜吸收环境气氛中的水而产生的问题,能够抑制与涂布面接触的搬送辊上的膜的粘附。由此,能够抑制工序路径的污染,因此可以在有效地进行生产的同时,也能够得到缺陷少的酸性气体分离促进输送膜。

[0081] 需要说明的是,通常如上述实施方式所述,用一个空调控制干燥至卷绕部,在成本上其是优选的。但是,除了卷绕工序部或制造装置整体的空调,也可以采用在例如卷绕辊50的附近设置移动式的简易除湿机,减少湿度高的位置(进行湿度调整)的方式。此外,可以为例如下述方式:事先在搬送辊68或卷绕辊50处设置简易的湿度计,观察湿度计的值并利用湿度调整装置、控制部调整整体空调。进一步,可以采用下述方式:利用卷绕工序部或制造装置整体空调控制为某一程度的湿度,以防万一,在搬送辊68和卷绕辊50处设置湿度计来进一步调整空调。

[0082] 以下,对于本发明中的酸性气体分离用复合体的制造工序,进行具体地说明。

[0083] -酸性气体分离用涂布液的制备工序-

[0084] 首先,制备含有亲水性化合物、酸性气体载体、水的酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液(以下,也简称为“涂布液”)。在酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液的制备工序中,在水中分别添加适量的亲水性化合物、酸性气体载体。

[0085] (亲水性化合物)

[0086] 作为涂布液中所含的亲水性化合物,可以举出亲水性聚合物。亲水性聚合物作为粘合剂发挥功能,作为酸性气体分离用复合体使用时,在酸性气体分离促进输送膜中保持水分并发挥基于酸性气体载体的酸性气体的分离功能。从酸性气体分离促进输送膜具有高吸水性(保持性)的观点出发,亲水性聚合物优选吸水性高的物质,优选其具有生理盐水的吸水量为0.5g/g以上的吸水性,进一步更优选其具有1g/g以上的吸水性,进一步优选其具有5g/g以上的吸水性,进一步特别优选其具有10g/g以上的吸水性,进一步最优选其具有20g/g以上的吸水性。

[0087] 作为涂布液中所含的亲水性聚合物,可以使用以往公知的亲水性高分子,从吸水性、成膜性、强度等观点出发,优选例如聚乙烯醇类、聚丙烯酸类、聚环氧乙烷类、水溶性纤维素类、淀粉类、海藻酸类、几丁质类、聚磺酸类、聚羟基甲基丙烯酸酯类、聚乙烯基吡咯烷酮类、聚-N-乙烯基乙酰胺类、聚丙烯酰胺类、聚乙烯亚胺类、聚烯丙基胺类、聚乙烯基胺类等,此外,也可以优选使用它们的共聚物。

[0088] 特别优选聚乙烯醇-聚丙烯酸盐共聚物。聚乙烯醇-聚丙烯酸盐共聚物的吸水能高,而且即使在高吸水时,水凝胶的强度也大。聚乙烯醇-聚丙烯酸盐共聚物中的聚丙烯酸盐的含有率,例如为1~95摩尔%,优选为2~70摩尔%,更优选为3~60摩尔%,特别优选为5~50摩尔%。作为聚丙烯酸盐,除钠盐、钾盐等碱金属盐之外,可以举出铵盐、有机铵盐等。

[0089] 作为市售的聚乙烯醇-聚丙烯酸盐共聚物(钠盐),可以举出例如Kurastomer AP20(商品名:Kuraray公司制造)。

[0090] 此外,亲水性聚合物可以混合2种以上使用。

[0091] 作为涂布液中的亲水性聚合物的含量,根据其种类而不同,从作为粘合剂形成膜,酸性气体分离促进输送膜能够充分保持水分的观点出发,优选涂布液中的亲水性聚合物的含量为0.5质量%以上50质量%以下,进一步优选为1质量%以上30质量%以下,进一步特别优选为2质量%以上15质量%以下。

[0092] (酸性气体载体)

[0093] 所谓酸性气体载体是指间接与酸性气体发生反应的物质,或者其本身直接与酸性气体发生反应的物质。作为酸性气体载体,可以使用示出碱性的各种水溶性的无机和有机物质。作为间接与酸性气体发生反应的物质,可以举出例如:与供给气体中所含的其他气体发生反应而示出碱性,该碱性化合物与酸性气体发生反应的物质等。更具体地说,是指碱金属化合物,该碱金属化合物通过与蒸汽发生反应释放出OH⁻,该OH⁻与CO₂发生反应,从而能够在膜中选择性地吸入CO₂。作为直接与酸性气体发生反应的物质,其本身为碱性,可以举出例如含氮化合物、硫氧化物。

[0094] 作为碱金属化合物,可以举出例如选自碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐或碱金属氢氧化物中的至少1种。此处,作为碱金属,优选使用选自铯、铷、钾、锂和钠中的碱金属元素。

[0095] 需要说明的是,在本说明书中,除碱金属本身以外,所谓碱金属化合物还包括碱金属盐及其离子的意思使用。

[0096] 作为碱金属碳酸盐,可以举出例如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸铯。

[0097] 作为碱金属碳酸氢盐,可以举出例如碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铷、碳酸氢铯。

[0098] 作为碱金属氢氧化物,可以举出例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯等。

[0099] 它们中,优选碱金属碳酸盐,优选含有相对于水的溶解度高的铷、铯、钾的化合物。此外,酸性气体载体可以混合2种以上使用。可以适当举出例如混合了碳酸铷和碳酸钾的物质。

[0100] 作为含氮化合物,可以使用例如甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸、脯氨酸、组氨酸、牛磺酸、二氨基丙酸等氨基酸类,吡啶、组氨酸、哌嗪、咪唑、三嗪等杂环化合物类,单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺等烷醇胺类,穴状配体[2.1]、穴状配体[2.2]等环状聚醚胺类,穴状配体[2.2.1]、穴状配体[2.2.2]等双环式聚醚胺类,卟啉、酞菁、乙二胺四乙酸等。

[0101] 作为硫化合物,可以使用例如胱氨酸、半胱氨酸等氨基酸类,聚噻吩、十二烷基硫醇等。

[0102] 作为涂布液中的酸性气体载体的含量,根据其种类而不同,为了防止涂布前的盐析的同时,使其确实发挥酸性气体的分离功能,涂布液中的酸性气体载体的含量优选为0.3~30质量%,进一步更优选为0.5~25质量%,进一步特别优选为1~20质量%。

[0103] 涂布液优选为以质量比1:9以上2:3以下含有亲水性聚合物和酸性气体载体。更优选1:4以上2:3以下,进一步优选3:7以上2:3以下的范围。

[0104] (增稠剂)

[0105] 为了调整酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液组合物在15℃以上35℃以下的温度范围内的粘度,可以在该涂布液组合物中进一步使用增稠剂,酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液组合物由亲水性聚合物、酸性气体载体、水构成,且以质量比为1:9以上2:3以下含有亲水性聚合物和酸性气体载体。

[0106] 作为增稠剂,只要是能够提高在15℃以上35℃以下的温度范围内的涂布液组合物的粘度的化合物,均可以使用,优选例如,琼脂、羧甲基纤维素、卡拉胶、黄原胶、瓜尔胶、果胶等增粘多糖类,从成膜性、获得容易性、成本的方面出发,优选羧甲基纤维素。

[0107] 可以适当使用的羧甲基纤维素的醚化度在0.6以上1.5以下的范围,在制成1质量%的水溶液时的B型粘度测定中,转速60rpm中的粘度测定值在1Pa·s以上10Pa·s以下的范围。使用这样的羧甲基纤维素时,以少量的含量,能够容易得到示出所期望粘度的酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液组合物,而且涂布液所含的溶剂以外的成分的至少一部分在涂布液中无法溶解而析出的可能也减少。

[0108] 这样的羧甲基纤维素可以从市售品获得,优选的物质可以举出Daicel FineChem株式会社制造的CMC2280。

[0109] 制备的酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液在15℃以上35℃以下的范围内的任一温度中,在B型粘度测定中,是否示出转速60rpm中的粘度测定值为0.5Pa·s以上

10Pa·s以下的范围内的任意粘度,可以如下进行确认。

[0110] 即,将制备的酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液投入不锈钢制的容器(例如,内径4cm、高12cm)内,使粘度计圆筒(转子)充分浸渍于涂布液中。将上述不锈钢容器浸渍于可以调整温度的水槽中,将投入的涂布液的温度在15℃至35℃的范围内调整的同时,启动B型粘度计(Tech-Jam公司制造,BL21~100,000mPa·s/KN3312481),读取转速60rpm中的每个温度的值,按照JIS Z8803,测定涂布液的粘度。

[0111] 只要是可以调整为在15℃以上35℃以下的范围内的任一温度中,在B型粘度测定中,示出转速60rpm中的粘度测定值为0.5Pa·s以上10Pa·s以下的范围内的任一粘度,则优选组合物(涂布液)中的增稠剂的含量尽可能少。作为通常的指标,优选10质量%以下,更优选0.1质量%以上5质量%以下,进一步最优选0.1质量%以上2质量%以下。

[0112] (交联剂)

[0113] 亲水性聚合物的交联可以利用热交联、紫外线交联、电子射线交联、放射线交联等以往公知的手法进行实施。本发明的组合物优选含有交联剂。特别优选含有具有2个以上的可以与聚乙烯醇-聚丙烯酸盐共聚物发生反应并进行热交联的官能基团的交联剂,可以举出多元缩水甘油醚、多元醇、多元异氰酸酯、多元氮杂环丙烷、卤代环氧化合物、多元醛、多元胺等。

[0114] 此处,作为上述多元缩水甘油醚,可以举出例如乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚、双甘油多缩水甘油醚、聚甘油多缩水甘油醚、山梨醇多缩水甘油醚、季戊四醇多缩水甘油醚、丙二醇多水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚等。

[0115] 此外,作为上述多元醇,可以举出例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇甘油、聚甘油、丙二醇、二乙醇胺、三乙醇胺、聚氧丙基(ポリオキシプロピル)、氧乙烯-氧丙烯嵌段共聚物、季戊四醇、山梨醇等。

[0116] 此外,作为上述多元异氰酸酯,可以举出例如2,4-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等。此外,作为上述多元氮杂环丙烷,可以举出例如2,2-双(羟甲基)丁醇-三[3-(1-氮杂环丙基)丙酸酯]、1,6-六亚甲基二亚乙基脲、二苯基甲烷-双-4,4'-N,N'-二亚乙基脲等。

[0117] 此外,作为上述卤代环氧化合物,可以举出例如表氯醇、 α -甲基氯乙醇等。

[0118] 此外,作为上述多元醛,可以举出例如戊二醛、乙二醛等。

[0119] 此外,作为上述多元胺,可以举出例如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、聚亚乙基亚胺等。

[0120] 上述交联剂中,作为聚乙烯醇-聚丙烯酸盐共聚物的热交联剂,特别优选戊二醛。

[0121] (其他成分)

[0122] 在不会对涂布性、气体分离特性造成不良影响的范围,涂布液可以含有亲水性聚合物、酸性气体载体和增稠剂以外的1种以上的其他成分(添加剂)。作为其他成分的例子,除所述的交联剂之外,可以举出例如表面活性剂、催化剂、保湿(吸水)剂、辅助溶剂、膜强度调整剂、缺陷检测剂。

[0123] 对于涂布液的制备,将所述亲水性聚合物和酸性气体载体、以及根据需要的含有增稠剂、交联剂的其他添加剂适量添加于水(常温水或加温水)中并进行充分地搅拌,根据需要,一边搅拌一边加热来促进溶解。需要说明的是,可以将亲水性聚合物和酸性气体载体

分别添加于水中,也可以添加预先混合后的物质。例如,含有增稠剂的情况下,将增稠剂加入水中并使其溶解后,将亲水性聚合物、酸性气体载体慢慢加入其中并进行搅拌,从而能够有效地防止亲水性聚合物、增稠剂的析出(盐析)。

[0124] -涂布工序-

[0125] 对于酸性气体分离促进输送膜形成用涂布液而言,由送出辊10送出带状的支撑体12,搬送至涂布部的涂布机20,上述涂布液以在15℃以上35℃以下的温度、并且在B型粘度测定中在60rpm转速下的粘度测定值为0.5Pa·s以上5Pa·s以下的粘度涂布在支撑体12上,在支撑体12上设置上述涂布液的液膜。涂布工序中的涂布液的温度和粘度的至少一方偏离上述范围时,存在如下可能:上述涂布液的液膜产生沉降,或是涂布装置的涂布机20的涂布液30流出,或吸水性聚合物析出(盐析),从而难以在支撑体上进行涂布,或膜厚偏差变大。

[0126] 支撑体12用于支撑酸性气体分离促进输送膜,具有酸性气体透过性,涂布酸性气体分离促进输送膜形成用组合物(涂布液)能够形成酸性气体分离促进输送膜,进一步只要能支撑该膜,则对其没有特别限定。

[0127] 作为支撑体12的材质,可以适当使用纸、无纤维纸、铜版纸、铸涂纸、合成纸、以及纤维素、聚酯、聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砒、芳纶、聚碳酸酯、金属、玻璃、陶瓷等。更具体地可以适当使用聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚砒、聚醚砒、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等树脂材料。从经时稳定性的观点出发,它们之中,可以特别优选使用聚烯烃及其氟化物。

[0128] 作为支撑体12的形态,可以采用织布、无纺布、多孔质膜等。通常可以适当使用本身支撑性高、空隙率高的支撑体。从空隙率高、酸性气体的扩散阻碍小、强度、制造适性等观点出发,优选聚砒、纤维素的薄膜过滤器膜;聚酰胺、聚酰亚胺的界面聚合薄膜;聚四氟乙烯、高分子量聚乙烯的拉伸多孔质膜。其中特别优选聚四氟乙烯(PTFE)的拉伸膜。

[0129] 可以单独使用这些支撑体,也可以适当使用其与加强用的支撑体一体化的复合膜。

[0130] 作为支撑体12,特别优选使用疏水性的多孔质膜与作为辅助支撑膜的无纺布的层积膜。通过具备辅助支撑膜,可以提高力学强度,因此在辊对辊的涂布装置中,具有即使操作,支撑膜也不会产生褶皱等效果,也能够提高生产率。此时特别优选使用由PTFE、聚丙烯(PP)构成的物质,其中,PTFE作为疏水性的多孔质膜,便宜且力学强度大的聚丙烯(PP)作为无纺布。

[0131] 所谓疏水性的多孔质膜是指多孔质膜的与促进输送膜接触侧的表面为疏水性表面。表面为亲水性时,在使用环境下含有水分的促进输送膜容易浸入多孔部分,有可能引起膜厚分布、经时的性能劣化。此处,所谓疏水性是指室温(25℃)中的水的接触角为80°左右以上。

[0132] 支撑体12过厚时,气体透过性下降;过薄时,难以具有强度。因此,支撑体的厚度优选30~500μm,进一步更优选50~300μm,进一步特别优选50~200μm。此外,在Roll-to-Roll制造中,为了不产生支撑体的变形、断裂,优选例如支撑体的杨氏模量为0.4GPa以上。支撑体12为多孔质膜与无纺布的层积膜的情况下,优选多孔质的膜厚为5~100μm的程度、无纺布的膜厚为50~300μm的程度。

[0133] 支撑体12的搬送速度根据支撑体12的种类、组合物(涂布液)的粘度等而不同,支撑体的搬送速度过快时,涂布工序中的涂布膜的膜厚均匀性有可能下降,过慢时,除生产率下降之外,也有可能冷却工序前,组合物粘度上升,涂布膜的均匀性下降。考虑到上述方面,支撑体12的搬送速度可以根据支撑体12的种类、组合物的粘度等确定,优选1m/分钟以上。进一步更优选10m/分钟以上200m/分钟以下,进一步特别优选20m/分钟以上200m/分钟以下。

[0134] 作为将本发明中的涂布液涂布于支撑体的涂布机,特别优选辊涂机或刮涂机。

[0135] 辊涂机为如下的涂布机:为单辊或多辊组合,对配置于距支撑体最近的位置的辊(涂布辊)表面上保持的涂布液的量进行控制,将(涂布辊)上的涂布液的一定比例量转移至支撑体表面。

[0136] 适当的辊涂机包括直接凹版涂布机、胶印凹版涂布机、单辊吻合涂布机、三辊逆辊式涂布机、正转辊涂机等,优选三辊逆辊式涂布机,其适合在B型粘度测定中在60rpm的转速下的粘度测定值为 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的中粘度至高粘度的涂布液的涂布。

[0137] 刮涂机是在支撑体上涂布过量的涂布液后,用刮板刮落支撑体上剩余的涂布液的涂布机。

[0138] -干燥工序-

[0139] 在干燥工序中,在干燥炉40中除去水的至少一部分,所述水作为在涂布工序中形成于支撑体上的酸性气体分离层形成用涂布液的涂膜所含的溶剂。这样的干燥工序,加热保持涂膜的支撑体或是对涂膜吹出干燥风或是利用这两者进行。

[0140] 为了不产生支撑体的变形等、且能够使涂布液的液膜迅速干燥,干燥炉的温度优选设定为 60°C 以上 120°C 以下的范围。温度更优选 60°C 以上 90°C 以下,进一步优选设为 70°C 以上 80°C 以下。膜面温度优选 15°C 以上 80°C 以下的范围,进一步特别优选 30°C 以上 70°C 以下。

[0141] (交联工序)

[0142] 交联工序可以与干燥工序同时进行,也可以分别进行。此外,交联手法可以使用公知的交联手法。例如,可以在上述干燥工序后利用红外线加热器等加热单元来加热酸性气体分离促进输送膜并使其交联,也可以利用干燥工序的暖风进行干燥的同时使其交联。热交联可以通过加热至例如 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的程度进行。在涂布工序中,可以对形成于支撑体上的涂布液的液膜实施UV或电子射线交联,并使其干燥。需要说明的是,可以利用批量处理使其交联,所谓批量处理使其交联是指将由干燥工序得到的干燥膜卷绕至卷绕辊50后使其交联。

[0143] -卷绕工序-

[0144] 对于在涂布工序涂布于支撑体上的酸性气体分离用促进输送膜的形成用涂布液的液膜经干燥炉干燥而形成了酸性气体分离用促进输送膜的酸性气体分离用复合体52而言,利用卷绕辊对该酸性气体分离用复合体52进行卷绕。此时,利用湿度检测器71测量卷绕工序部5的湿度,控制部73根据该测量湿度来控制用于调整卷绕工序部5的湿度的湿度调整装置72,在湿度为10%以上60%以下的环境下,进行卷绕工序。

[0145] 经上述工序,得到本发明中的酸性气体分离用复合体。

[0146] 以下,对于应用了本发明的酸性气体分离用复合体的具体的酸性气体分离用组件

进行说明。

[0147] <螺旋型酸性气体分离用组件>

[0148] 图2为示出本发明的酸性气体分离用组件的第1实施方式的螺旋型的酸性气体分离用组件100的局部切面示意性构成图。

[0149] 如图2所示,酸性气体分离用组件100为下述构成:作为其基本结构,在透过气体集合管112的周围卷绕单个或两个以上的后述的层积体114,在该状态下用被覆层116覆盖层积体114的最外周,在这些单元的两端分别安装防伸缩板118。对于这样的构成的组件100,从其一端部100A侧向层积体114供给含有酸性气体的原料气体120时,利用层积体114的构成,将原料气体120分离为酸性气体122和残余气体124,从另一端部100B侧分别排出。

[0150] 透过气体集合管112是在其管壁上形成有两个以上的贯通孔112A的圆筒状的管。透过气体集合管112的管一端部侧(一端部100A侧)关闭,管另一端部侧(另一端部100B侧)开口形成排出口126,所述排出口126将透过层积体而从贯通孔112A集合的碳酸气体等酸性气体122排出。

[0151] 对于贯通孔112A的形状没有特别限定,优选开有 $1\sim 20\text{mm}\phi$ 的圆形孔。此外,贯通孔112A优选相对于透过气体集合管112表面均匀地配置。

[0152] 被覆层116是用可以屏蔽通过酸性气体分离用组件100内的原料气体120的屏蔽材料形成的。该屏蔽材料进一步优选具有耐热湿性。此处,所谓耐热湿性中的“耐热性”是指具有 80°C 以上的耐热性。具体地说,所谓 80°C 以上的耐热性是指,在 80°C 以上的温度条件下,保存2个小时后也能够维持保存前的形态,不产生由目视可以确认的由于热收缩或热熔融导致的卷曲。此外,所谓耐热湿性中的“耐湿性”是指,在 $40^{\circ}\text{C}80\%\text{RH}$ 的条件下,保存2个小时后也能够保持保存前的形态,不产生由目视可以确认的由于热收缩或热熔融导致的卷曲。

[0153] 防伸缩板118优选以耐热湿性的材料形成。

[0154] 层积体114层积透过气体流路用部件16、酸性气体分离用复合体110、供给气体流路用部件130、酸性气体分离用复合体110而成,在透过气体集合管112的周围卷绕单个或两个以上该层积体。利用这些膜的层积,含有酸性气体122的原料气体120由供给气体流路用部件130的端部进行供给,透过利用被覆层116区划的酸性气体分离用复合体110而分离的酸性气体122通过透过气体流路用部件16和贯通孔112A收集至透过气体集合管112,利用连接于该透过气体集合管112的排出口126进行回收。此外,利用酸性气体分离用复合体110的端部将通过供给气体流路用部件130的空隙等的分离了酸性气体122的残余气体124排出。

[0155] 酸性气体分离用复合体110利用本发明的制造方法制造得到,其由多孔质支撑体和酸性气体分离促进输送膜构成,所述多孔质支撑体层积多孔质膜和辅助支撑膜而成,所述酸性气体分离促进输送膜配置于多孔质支撑体的多孔质膜侧,至少含有亲水性聚合物以及与原料气体中的酸性气体发生反应的酸性气体载体。

[0156] 对于在透过气体集合管112卷绕层积体114的片数没有特别限定,可以为单片也可以为两片以上,通过增加片数(层积数),能够提高促进输送膜的膜面积。由此,能够提高用1个组件可以分离酸性气体122的量。此外,为了提高膜面积,可以进一步增长层积体114的长度。

[0157] (供给气体流路用部件)

[0158] 供给气体流路用部件130是从酸性气体分离用组件的一端部供给含有酸性气体的

原料气体的部件,具有作为间隔件的功能,且优选使原料气体产生紊流,因此优选使用网状的部件。从利用网的形状改变气体的流路的方面考虑,网的单元格子的形状可根据目的使用选自例如菱形、平行四边形等形状。此外,设想供给高温且含有水蒸气的原料气体时,优选供给气体流路用部件与后述的酸性气体分离层同样地具有耐湿热性。

[0159] 作为供给气体流路用部件130的材质,并没有任何限定,可以举出纸、无纤维纸、铜版纸、铸涂纸、合成纸、纤维素、聚酯、聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砒、芳纶、聚碳酸酯等树脂材料;金属、玻璃、陶瓷等无机材料;等等。对于树脂材料,作为适当的物质可以举出聚乙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚砒(PES)、聚苯硫醚(PPS)、聚砒(PSF)、聚丙烯(PP)、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮和聚偏二氟乙烯等。

[0160] 此外,作为从耐湿热性的观点出发优选的材质,可以举出陶瓷、玻璃、金属等无机材料;具有100℃以上的耐热性的有机树脂材料等,可以适当使用高分子量聚酯、聚烯烃、耐热性聚酰胺、聚酰亚胺、聚砒、芳纶、聚碳酸酯、金属、玻璃、陶瓷等。更具体地说,优选含有选自自由陶瓷、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚醚砒、聚苯硫醚、聚砒、聚酰亚胺、聚丙烯、聚醚酰亚胺和聚醚醚酮组成的组中的至少1种材料来构成。

[0161] 对于供给气体流路用部件的厚度没有特别限定,优选为100μm以上1000μm以下,更优选为150μm以上950μm以下,进一步优选为200μm以上900μm以下。

[0162] (透过气体流路用部件)

[0163] 透过气体流路用部件16是使与载体发生反应并透过酸性气体分离用复合体110的酸性气体向贯通孔流动的部件。透过气体流路用部件16具有作为间隔件的功能,此外,具有使透过的酸性气体流动至比透过气体流路用部件16更内侧的功能。可以举出例如特里科经编织(tricot)形状等。透过气体流路用部件的材质可以使用与供给气体流路用部件相同的物质。此外,设想流动高温且含有水蒸气的原料气体时,透过气体流路用部件优选与酸性气体分离层同样地具有耐湿热性。

[0164] 作为透过气体流路用部件使用的具体的材料,优选环氧含浸聚酯等聚酯系、聚丙烯等聚烯烃系、聚四氟乙烯等氟系。

[0165] 对于透过气体流路用部件的厚度没有特别限定,优选为100μm以上1000μm以下,更优选为150μm以上950μm以下,进一步优选为200μm以上900μm以下。

[0166] 对于酸性气体分离用组件,可以将利用本发明的制造方法制造的酸性气体分离用复合体以平膜的形式设置,也可以加工成作为反渗透膜模块已知的螺旋型、或例如具有日本特开2010-279885公报中记载的形状的打褶型等后利用。

[0167] 进一步,本发明的二氧化碳分离组件可以设置于二氧化碳分离装置来使用。

[0168] 实施例

[0169] 以下,举出实施例,对本发明进行进一步具体地说明。

[0170] {实施例1}

[0171] (制备工序)

[0172] 将含有5%的碳酸铯水溶液和2.5%的PVA-PAA共聚物(Kuraray;KurastomerAP)和0.3%的戊二醛(和光纯药公司制造)的水溶液加热搅拌,制成酸性气体分离用涂布液,制备二氧化碳分离用涂布液。

[0173] (涂布工序)

[0174] 利用施涂机将在上述制备工序制备的涂布液涂布于层积体(支撑PTFE)上,所述层积体是作为0.05 μ m孔径的多孔质的疏水性支撑体聚四氟乙烯(PTFE)和聚四氟乙烯(PTFE)的织物。

[0175] 涂布方式选择刮涂法,通过将刮板高度调整为0.3mm,以0.3mm的液膜厚度进行施涂。

[0176] (干燥工序)

[0177] 在涂布工序,利用干燥炉干燥液膜。干燥的方法中,连续通过7个基于暖风方式的3.0m的干燥空间,由此使来自液膜的水挥发,从而在支撑体上形成二氧化碳分离膜。需要说明的是,将干燥空间1-2设为60℃、将干燥空间3-4设为80℃、将干燥空间5-7设为90℃。

[0178] (卷绕工序)

[0179] 如上所述,利用卷绕辊对形成了二氧化碳分离膜的支撑体进行卷绕。

[0180] 在与图1所示的装置1同样的构成的制造装置中,在辊65和卷绕辊50的辊驱动部设置温湿度计(日本计量器工业株式会社制造Ondotori JC-M3200),管理各部位的温湿度。干燥出口至卷绕部(卷绕工序部)可以在共通的低湿度用封装中进行湿度调整。将封装中的设定为25℃35%,将调整了温湿度的空气从干燥出口供给至卷绕部。具体地说,在封装中调整了湿度的空气在图1中的辊65和辊66之间供给至支撑体上的涂布膜面。此时,基于上述湿度计的检测湿度在干燥出口部处为40%,在卷绕部处为38%。

[0181] (实施例2)

[0182] 通过将实施例1中的刮板高度调整为1.5mm,以1.5mm的液膜厚度进行施涂。将干燥空间1-2设为70℃、将干燥空间3-4设为90℃、将干燥空间5-7设为100℃。需要说明的是,干燥出口至卷绕部中的温湿度条件与实施例1同样。

[0183] (实施例3)

[0184] 通过将实施例1中的刮板高度调整为3.0mm,以3.0mm的液膜厚度进行施涂。将干燥空间1-2设为80℃、将干燥空间3-4设为100℃、将干燥空间5-7设为110℃。需要说明的是,干燥出口至卷绕部中的温湿度条件与实施例1同样。

[0185] (实施例4)

[0186] 通过将实施例1中的刮板高度调整为3.0mm,以3.0mm的液膜厚度进行施涂。将干燥空间1-2设为80℃、将干燥空间3-4设为100℃、将干燥空间5-7设为110℃。使干燥出口至卷绕部中的封装的设定值为25℃50%,将调整了温湿度空气从干燥出口供给至卷绕部。

[0187] (实施例5)

[0188] 使实施例1中的干燥出口至卷绕部中的封装的设定值为25℃10%,将调整了温湿度的空气从干燥出口供给至卷绕部。

[0189] (实施例6)

[0190] 使实施例4中的干燥出口至卷绕部中的封装的设定值为25℃59%,将调整了温湿度的空气从干燥出口供给至卷绕部。

[0191] (比较例1)

[0192] 通过将实施例1中的刮板高度调整为0.1mm,以0.1mm的液膜厚度进行施涂。将干燥空间1-2设为60℃、将干燥空间3-4设为80℃、将干燥空间5-7设为90℃。使干燥出口至卷绕部中的封装的设定值为25℃35%,将调整了温湿度的空气从干燥出口供给至卷绕部。

[0193] (比较例2)

[0194] 通过将实施例1中的刮板高度调整为4.0mm,以4.0mm的液膜厚度进行施涂。将干燥空间1-2设为80℃、将干燥空间3-4设为100℃、将干燥空间5-7设为110℃。使干燥出口至卷绕部中的封装的设定值为25℃35%,将调整了温湿度的空气从干燥出口供给至卷绕部。

[0195] (比较例3)

[0196] 将比较例2中的干燥空间1-2设为90℃、将干燥空间3-4设为110℃、将干燥空间5-7设为130℃。

[0197] [评价方法]

[0198] 将制作的膜如下进行评价。合并各实施例和比较例的条件,归纳评价结果,列于表1。

[0199] (评价1)用手触摸距干燥空间出口50cm的传送辊上的涂膜,确认手上是否附着未干燥状态的凝胶状物,对表面状态进行评价。将充分干燥的涂膜评价为Dry、将未干燥或表面状态差的涂膜评价为NG。

[0200] (评价2)对于评价1中判断为干燥的实施例、比较例,进行卷绕,确认对于涂布面接触辊的表面(图1中的辊67的表面)的附着状态。将未附着评价为A、表面有雾但水平OK的评价为B、将表面有附着或膜变形的评价为C。

[0201] (评价3)对于含水率的评价,在评价1的检查位置中,切出10mm见方的样品,进行重量测定。之后,将同一样品放置于80℃的干燥炉内3h后,再次进行重量测定。根据重量变化,计算出膜中的含水率。

[0202] (评价4)使用触针式的厚度测定计测定二氧化碳分离促进输送层的厚度。

[0203] (评价5)根据目视观察确认二氧化碳分离层的缺陷。此处,作为目视观察,观察在涂布面接触辊的接触处分离膜层是否产生剥离、凹凸等。将没有剥离凹凸的评价为OK,将有缺陷、膜破损的评价为NG。比较例1中发现大量缺陷。

[0204] (评价6)测定气体泄漏和气体分离性能。此处,使用实施例1至6、比较例1至2中制作的二氧化碳分离部件,对二氧化碳气体的分离性能,如下进行评价。将各部件裁剪为直径47mm,用PTFE反渗透膜夹住,制作透过试验样品。作为测试气体,在温度130℃、总压301.3kPa将 $H_2:CO_2:H_2O=45:5:50$ 的原料气体(流量2.2L/min)供给至各二氧化碳分离膜,在透过侧流通Ar气体(流量0.6L/min)。用气相色谱法分析透过来的气体,计算出 CO_2 透过速度($P(CO_2)$)。实施5次二氧化碳分离膜的制作和性能评价,按以下基准进行评价。需要说明的是,透过速度的单位GPU是 $(1GPU=1 \times 10^{-6} cm^3 (STP) / (s \cdot cm^2 \cdot cmHg))$ 。

[0205] A:平均值为30GPU以上

[0206] B:平均值20以上且小于30GPU

[0207] C:平均值小于20GPU

[0208]

[表 1]

水准	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1	比较例 2	比较例 3
液膜厚度[mm]	0.3	1.5	3	3	0.3	3	0.1	4	4
涂布速度[m/min]	7	7	7	7	7	7	7	7	7
干燥空间 1-2[℃]	60	70	80	80	60	80	60	80	90
干燥空间 3-4[℃]	80	90	100	100	80	100	80	100	110
干燥空间 5-7[℃]	90	100	110	110	90	110	90	110	130
干燥出口的湿度[%]	40	40	40	52	12	60	38	38	37
卷绕部的湿度[%]	38	38	38	51	10	58	36	36	36
①出口的电影状态	Dry	Dry	Dry	Dry	Dry	Dry	Dry	NG 未干燥	NG 表面不均匀 强的支撑体拉伸
②传递辊表面状态	A	A	B	B	A	B	B	C 辊附着	C 在传递辊上膜变形
③含水率[%]	5	8	15	18	4.8	19	4	-	-
④分离促进输送层厚 [μm]	20	60	180	190	19	192	11	-	-
⑤缺陷	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG	NG
⑥-1 气体泄漏	无	无	无	无	无	无	有	有	有
⑥-2 分离性能	A	A	B	B	A	B	-	-	-

[0209] 如表1所示,在本发明的实施例中,能够得到没有气体泄漏、分离性能好的分离促进输送膜。另一方面,在比较例中,任一示例均存在膜缺陷,气体泄漏,因此无法评价分离性

能。

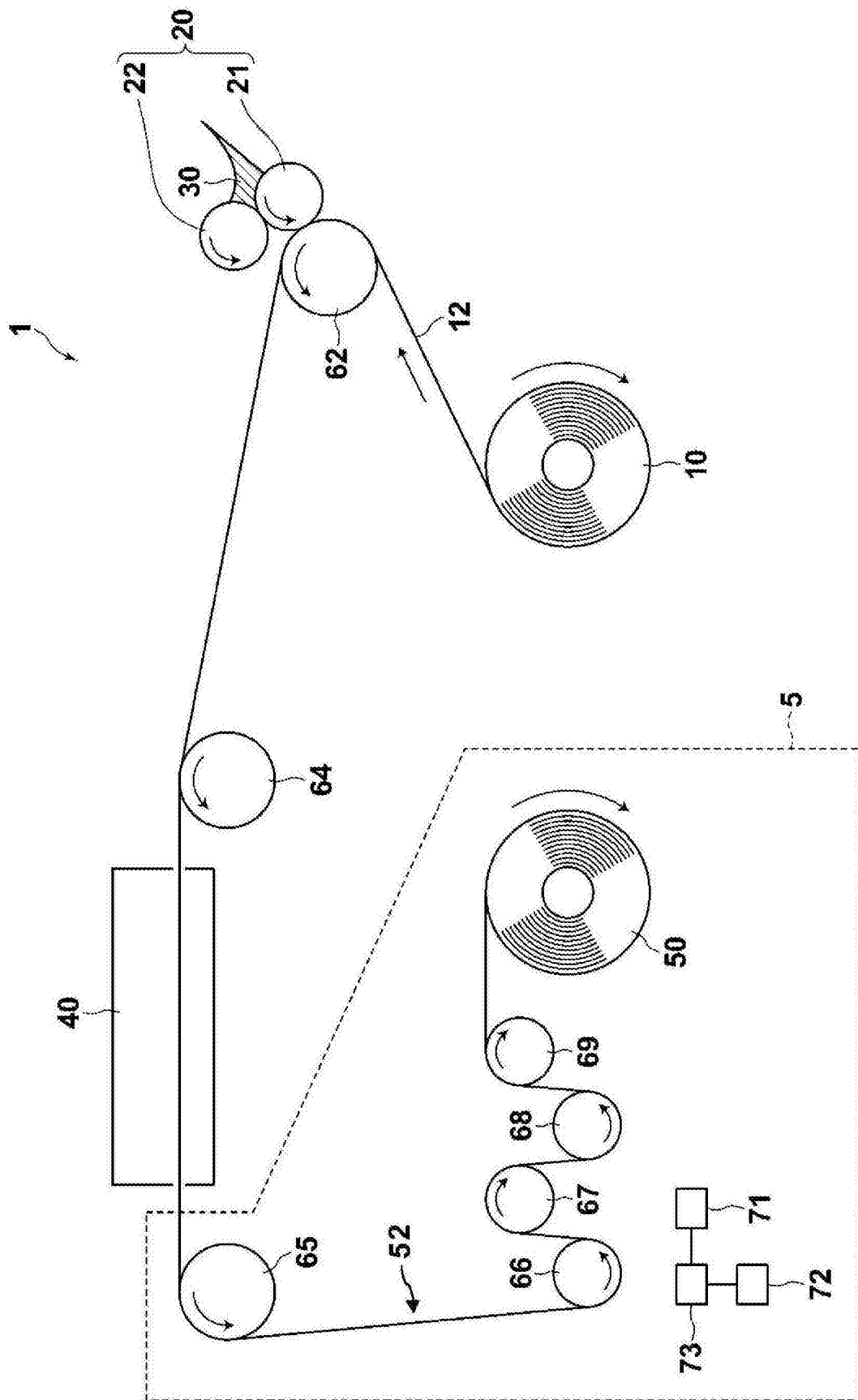


图1