

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6156838号  
(P6156838)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int.Cl.

F 1

B O 1 D 69/00 (2006.01)

B O 1 D 69/00 5 0 0

B O 1 D 69/10 (2006.01)

B O 1 D 69/10

B O 1 D 71/38 (2006.01)

B O 1 D 71/38

B O 1 D 71/40 (2006.01)

B O 1 D 71/40

B O 1 D 71/02 (2006.01)

B O 1 D 71/02 5 0 0

請求項の数 4 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-72017 (P2013-72017)  
 (22) 出願日 平成25年3月29日 (2013.3.29)  
 (65) 公開番号 特開2014-195762 (P2014-195762A)  
 (43) 公開日 平成26年10月16日 (2014.10.16)  
 審査請求日 平成27年5月25日 (2015.5.25)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 110001519  
 特許業務法人太陽国際特許事務所  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 米山 聡  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 油屋 吉宏  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸性ガス分離用複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質支持体上に原料ガス中の酸性ガスを分離する機能を有する酸性ガス分離促進輸送膜を備えてなる酸性ガス分離用複合体の製造方法であって、

親水性化合物、酸性ガスキャリアおよび水を含む、前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を調製する塗布液調製工程と、

前記多孔質支持体として親水性多孔質膜、疎水性多孔質膜および補助支持膜がこの順に積層されてなる積層膜を用い、該積層膜の前記親水性多孔質膜の表面に、前記形成用塗布液を液膜厚さ0.3mm以上1.0mm以下で塗布し、該塗布された塗布液を乾燥させて最初の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する初期層形成工程と、

先に形成された前記酸性ガス分離促進輸送膜を備えた前記親水性多孔質膜の表面に、前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を液膜厚さ2.0mm以上3.0mm以下でさらに塗布し、該塗布された塗布液を乾燥させて次の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する1回以上の次層形成工程とを含み、

前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液が、塗布時において15℃以上35℃以下の温度であり、かつB型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・s以上5Pa・s以下であり、

前記塗布液調製工程において、前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として、前記酸性ガスキャリアの濃度が異なる複数の形成用塗布液を調製し、

前記次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を形成する際の前の

10

20

記形成用塗布液よりも前記酸性ガスキャリアの濃度が低い形成用塗布液を用いる酸性ガス分離用複合体の製造方法。

【請求項 2】

塗布法がロールコート法またブレードコート法である請求項 1 記載の酸性ガス分離用複合体の製造方法。

【請求項 3】

前記親水性化合物が、ポリビニルアルコール - ポリアクリル酸共重合体である請求項 1 または 2 記載の酸性ガス分離用複合体の製造方法。

【請求項 4】

前記酸性ガスキャリアが、アルカリ金属炭酸塩から選ばれる少なくとも 1 つを含む化合物を含有するものである請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の酸性ガス分離用複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸性ガス分離機能を有する酸性ガス分離用複合体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、混合ガス中の酸性ガスを選択的に分離する技術の開発が進んでいる。特に、二酸化炭素を選択的に分離する技術の開発が進んでいる。例えば、地球温暖化対策として排ガス中の二酸化炭素を回収して濃縮する技術や、水蒸気改質により炭化水素を水素と一酸化炭素(CO)に改質し、さらに一酸化炭素と水蒸気を反応させて二酸化炭素と水素を生成させ、二酸化炭素を選択的に透過する膜によって二酸化炭素を排除することで水素を主成分とする燃料電池用等のガスを得る技術が開発されている。

【0003】

このような酸性ガスを選択的に透過させて分離する酸性ガス分離膜として、膜中に含有されている酸性ガスキャリアによって、酸性ガスを膜の原ガス供給側から反対側に輸送し、酸性ガスの分離を行う促進輸送膜が知られている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、未架橋のビニルアルコール - アクリル酸塩共重合体水溶液を二酸化炭素透過性支持体上へ膜状に塗布して、当該支持体上に未架橋のビニルアルコール - アクリル酸塩共重合体水溶液の液膜を形成した後、この液膜を加熱して架橋させることにより水不溶化膜とし、この水不溶化膜に、二酸化炭素キャリア(二酸化炭素と親和性を有する物質)を含む水溶液を吸収させてハイドロゲル膜として、このハイドロゲル膜からなる促進輸送膜を支持体に担持させてなる二酸化炭素分離用複合体の製造方法が記載されている。

【0005】

特許文献 2 には、ポリビニルアルコール - ポリアクリル酸共重合体およびアルカリ金属炭酸塩を含む塗布液に寒天などのゲル化剤を添加し、50 以上で調製した塗布液を支持体上に塗布した後、液膜を冷却させてゲル化させた後に、乾燥させることにより促進輸送膜を支持体に担持させてなる二酸化炭素分離用複合体の製造方法が記載されている。

【0006】

特許文献 3 には、親水性の多孔質膜と疎水性の多孔質膜とを積層させた積層膜に、促進輸送膜形成用の塗布液を塗布して、多孔質膜の一部に塗布液が浸透して形成されたガス分離膜を備えた酸性ガス分離用複合体の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特公平 7 - 102310 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2012-143711号公報

【特許文献3】特開2011-183379号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1では、ゲル膜の厚さ1～200 $\mu$ m程度が想定されており、特許文献2は液膜厚み1mm以下で塗布してゲル化乾燥させて5～50 $\mu$ m程度の厚みの促進輸送膜を形成することが想定されている。また、特許文献3では、分離活性層（促進輸送膜）の膜厚として0.01～200 $\mu$ mが想定されている。

【0009】

ところで、例えば二酸化炭素と水素の混合ガスから二酸化炭素を分離する場合、二酸化炭素分離用の促進輸送膜は化学反応により二酸化炭素を積極的に透過させるものであるが、水素は膜表面に溶解～拡散して透過する。そのため、水素の透過性を下げるという観点では、促進輸送膜の厚みが厚ければ厚いほどよい。また、支持体上に上記のようなゲル膜を塗布/乾燥により形成する製造方法の場合、膜厚が薄いと支持体表面の異物に敏感となり、ゲル膜にピンホール等の欠陥が生じる恐れがある。

【0010】

これらの事情から、特許文献1～3の場合よりも厚みの厚い促進輸送膜に対する要請がある。しかしながら、支持体への液膜塗布時に液膜を単に厚く塗った場合、例えば3mmを超えとなるほど厚い液膜を塗布して乾燥させる場合には、膜表面側と支持体側の乾燥過程が大きく異なるため、膜表面がウロコ状の凹凸発生や、キャリアやポリマーの偏在が起こることが本発明者らの検討により明らかになった。また厚い液膜を乾燥させるためには、製造プロセス上も乾燥炉が非常に長い設計の塗布機が必要となり、新規設備導入が必要となるという問題もある。

【0011】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、厚膜の酸性ガス分離促進輸送膜を備えた酸性ガス分離用複合体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法は、多孔質支持体上に原料ガス中の酸性ガスを分離する機能を有する酸性ガス分離促進輸送膜を備えてなる酸性ガス分離用複合体の製造方法であって、

親水性化合物、酸性ガスキャリアおよび水を含む、酸性ガス促進輸送膜の形成用塗布液を調製する塗布液調製工程と、

多孔質支持体として親水性多孔質膜、疎水性多孔質膜および不織布がこの順に積層されてなる積層膜を用い、積層膜の親水性多孔質膜の表面に、形成用塗布液を液膜厚さ0.3mm以上1.0mm以下で塗布し、塗布された液膜を乾燥させて最初の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する初期層形成工程と、

先に形成された前記酸性ガス分離促進輸送膜を備えた親水性多孔質膜の表面に、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液をさらに塗布し、塗布された液膜を乾燥させて次の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する1回以上の次層形成工程とを含む。

【0013】

酸性ガス促進輸送膜の形成用塗布液が、15℃以上35℃以下の温度、かつB型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・s以上5Pa・s以下であることが好ましい。

【0014】

次層形成工程においては、酸性ガス促進輸送膜の形成用塗布液を液膜厚さ3.0mm以下で塗布することが好ましい。

【0015】

塗布法としては、ロールコート法またブレードコート法が好適である。

## 【 0 0 1 6 】

親水性化合物が、ポリビニルアルコール - ポリアクリル酸共重合体であることが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

酸性ガスキャリアが、アルカリ金属炭酸塩から選ばれる少なくとも 1 つを含む化合物を含有するものがあることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法においては、塗布液調製工程において、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として、酸性ガスキャリアの濃度が異なる複数の形成用塗布液を調製し、

10

次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を形成する際の形成用塗布液とは酸性ガスキャリアの濃度が異なる形成用塗布液を用いて次層酸性ガス分離促進輸送膜を形成するようにしてもよい。膜強度や塗工液の塩析の観点から、酸性ガスキャリアの濃度が低い形成用塗工液を用いることが、より好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

さらに、塗布液調製工程において、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として、親水性化合物が異なる複数の形成用塗布液を調製し、次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を形成する際の形成用塗布液と親水性化合物が異なる酸性ガス分離促進輸送膜を形成するようにしてもよい。

ここで、「親水性化合物が異なる」とは、互いに構成物質自体が異なるもののほか、例えば、同種のモノマーからなる共重合体であっても、その共重合比が異なるものも含む。例えば、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の親水性化合物がポリビニルアルコール - ポリアクリル酸共重合体である場合、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として共重合比の異なるポリビニルアルコール - ポリアクリル酸共重合体を含む親水性化合物を使用することがこれに含まれる。

20

## 【 0 0 2 0 】

なお、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の調製工程においては、さらに、増粘剤や添加剤等の添加量が異なる形成用塗布液を調製し、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時と、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時とで異なる形成用塗布液を用いてもよい。さらには、酸性ガスキャリアの濃度、親水性化合物の濃度、増粘剤や添加物等の添加量の濃度のうちの複数の異なる形成用塗布液を調製し、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時と、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時とで異なる形成用塗布液を用いてもよい。

30

3 層以上の酸性ガス分離促進輸送膜を塗布形成する場合には、1 層目、2 層目を同一の形成用塗布液で形成し、3 層目を異なる形成用塗布液で形成する等してもよい。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 1 】

本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法によれば、支持体上への酸性ガス分離促進輸送膜の形成を、初期層形成工程と 1 回以上の次層形成工程とにより行い、液膜の塗布と乾燥を複数回繰り返して酸性ガス分離促進輸送膜を形成するので、膜欠陥の無い厚膜の酸性ガス分離用複合膜を得ることができる。

40

## 【 0 0 2 2 】

また、複数回の塗布乾燥を行うため、初期層形成時に支持体表面の異物や塗布時の転写不良により初期層に欠陥が発生したとしても、次層形成工程において、欠陥部を埋めることができるため、より欠陥の少ない促進輸送膜を得ることができる。

## 【 0 0 2 3 】

多孔質支持体の親水性多孔質膜に酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を塗布すると、塗布直後に親水性多孔質膜の孔に塗布液が染み込むが、その際に孔中の空気を塗布液で置換する必要がある。塗布液を 1 . 0 mm 超の液膜で塗布した場合、孔中の空気が表層に出てくる前に乾燥してしまい、泡の混入が多い促進輸送膜が形成されてしまい、その結果

50

、膜強度不足や泡を起点としてガス漏れが発生する恐れがあるが、本発明では、初期層の塗布を 1 . 0 mm 以下としているので、泡の少ない促進輸送膜を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

さらに、ロール・トゥ・ロール方式により酸性ガス分離用複合体を製造する場合、従来のように、1 回の塗布、乾燥工程のみで厚膜を形成しようとする、促進輸送膜の乾燥に伴う支持体幅方向の収縮により複合体に強いカールが生じるが、本発明の製造方法によれば、複数回の塗布、乾燥工程で徐々に厚膜を形成するので、カールの発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 5 】

【図 1】本発明に係る酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である。

【図 2】図 1 に続く酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である。

【図 3】図 2 に続く酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である。

【図 4】図 3 に続く酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である。

【図 5】図 4 に続く酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である。

【図 6】設計変更例の酸性ガス分離用複合体を示す断面図である。

【図 7】本発明に係る酸性ガス分離用複合体の製造方法に用いる製造装置の構成例を示す概略図である。

【図 8】本発明の製造方法で作製される酸性ガス分離用複合体が適用される酸性ガス分離モジュールの一実施形態を示す、一部切り欠きを設けてなる概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。

【 0 0 2 7 】

< 酸性ガス分離用複合体の製造方法 >

【 0 0 2 8 】

本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法は、親水性化合物、酸性ガスキャリアおよび水を含む、酸性ガス促進輸送膜の形成用塗布液を調製する塗布液調製工程と、多孔質支持体として親水性多孔質膜、疎水性多孔質膜および不織布がこの順に積層されてなる積層膜を用い、積層膜の親水性多孔質膜の表面に、形成用塗布液を液膜厚さ 0 . 3 mm 以上 1 . 0 mm 以下で塗布し、塗布された液膜を乾燥させて最初の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する初期層形成工程と、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を備えた親水性多孔質膜の表面に、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液をさらに塗布し、塗布された液膜を乾燥させて次の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する 1 回以上の次層形成工程とを含む。

【 0 0 2 9 】

本発明の酸性ガス分離用複合体は、少なくとも 1 種の酸性ガスと少なくとも 1 種の非酸性ガスを含むガス混合物から少なくとも 1 種の酸性ガスを分離する機能を有するものである。ここで、酸性ガスとしては、二酸化炭素、硫化水素、硫化カルボニル、硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ )、及び窒化酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 等が挙げられ、非酸性ガスとしては、水素、メタン、窒素、及び一酸化炭素等が挙げられる。

特に、二酸化炭素とメタンを主に含む原ガスから二酸化炭素を分離する、あるいは、二酸化炭素と水素を主に含む原ガスから二酸化炭素を分離する場合に好適である。

【 0 0 3 0 】

多孔質支持体は、酸性ガス分離促進輸送膜を支持するものであり、酸性ガス透過性を有し、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用組成物 (塗布液) を塗布して酸性ガス分離促進輸送膜を形成することができ、さらにこの膜を支持することができるものである。

ここでは、図 1 に示すように、支持体 12 として、親水性多孔質膜 7、疎水性多孔質膜 6、および補助支持膜 5 がこの順に積層されてなる積層膜を用いる。

【 0 0 3 1 】

親水性多孔質膜 7 としては、ポリスルホン、セルロースのメンブレンフィルター膜、

10

20

30

40

50

ポリアミド、ポリイミドの界面重合薄膜、ポリテトラフルオロエチレン、高分子量ポリエチレンの延伸多孔膜は空隙率が高く、酸性ガス（特に二酸化炭素）の拡散障害が小さく、強度、製造適性などの観点から好ましい。また、耐熱性を有し、また加水分解性の少ない素材からなることが好ましい。特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の延伸膜が好適である。また各多質膜を親水化処理することにより、親水性多孔質膜を得ても良い。親水化処理の方法としては、プラズマ処理、コロナ放電処理、UV処理、放射線処理などが挙げられる。また疎水性多孔質膜に親水性樹脂をコーティングすることにより、疎水性多孔質膜を芯、親水性樹脂を鞘とする芯鞘構造として、親水化しても良い。孔の最大孔径が1 μm以下であることが好ましい。多孔質支持体の孔の平均孔径は、ガスを通させる領域はガスの通過の妨げとならないようにする観点から、0.001 μm以上10 μm以下が好ましく、さらには0.002 μm以上5 μm以下がより好ましく、さらには0.005 μm以上1 μm以下が特に好ましい。

10

#### 【0032】

疎水性多孔質膜6としては、ポリスルホン、セルロースのメンブレンフィルター膜、ポリアミド、ポリイミドの界面重合薄膜、ポリテトラフルオロエチレン、高分子量ポリエチレンの延伸多孔膜は空隙率が高く、酸性ガス（特に二酸化炭素）の拡散障害が小さく、強度、製造適性などの観点から好ましい。また、耐熱性を有し、また加水分解性の少ない素材からなることが好ましい。特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の延伸膜が好適である。親水性多孔質膜に疎水性樹脂をコーティングすることにより、親水性多孔質膜を芯、疎水性樹脂を鞘とする芯鞘構造として、疎水化しても良い。

20

#### 【0033】

疎水性多孔質膜6は、使用環境下で水分を含有した促進輸送膜が親水性多孔質膜7側から不織布5側に浸透するのを防ぐ機能を有し、疎水性多孔質膜6を備えることにより、膜厚分布や経時での性能劣化を引き起こさない。孔の最大孔径が1 μm以下であることが好ましい。また、多孔質膜の孔の平均孔径は、接着剤塗布領域は接着剤を十分に染み込ませ、ガスを通させる領域はガスの通過の妨げとならないようにする観点から、0.001 μm以上10 μm以下が好ましく、さらには0.002 μm以上5 μm以下がより好ましく、さらには0.005 μm以上1 μm以下が特に好ましい。

#### 【0034】

ここで、最大孔径はバブルポイント法により計測、算出した値を意味するものとする。例えば、測定装置として、PMI社製パームポロメーターを用い、バブルポイント法（JIS K 3832に準拠）により測定することができる。

30

#### 【0035】

補助支持膜5は、多孔質膜6、7の補強用に備えられるものであり、強度、耐延伸性および気体透過性が良好であれば、特に制限はなく、不織布、織布、ネット、及び、平均孔径が0.001 μm以上10 μmであるメッシュなどを適宜選択して用いることができる。

#### 【0036】

補助支持膜5も、既述の多孔質膜6と同様に、耐熱性を有し、また加水分解性の少ない素材からなることが好ましい。不織布、織布、編布を構成する繊維としては、耐久性、耐熱性に優れる、ポリプロピレンや、アラミド（商品名）などの改質ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素含有樹脂などからなる繊維が好ましい。メッシュを構成する樹脂材料も同様の素材を用いることが好ましい。

40

これらの材料のうち、安価で力学的強度の強いポリプロピレン（PP）からなる不織布を用いることが特に好ましい。

#### 【0037】

補助支持膜5を備えることにより、力学的強度を向上させることができるので、ロール・トゥ・ロールの塗布装置においてハンドリングしても支持膜にしわがよらないなどの効果があり、生産性を高めることもできる。

#### 【0038】

50

なお、支持体 1 2 は、親水性多孔質膜 7 として親水性 P T F E、疎水性多孔質膜 6 として P T F E、補助支持膜 5 として安価で力学的強度の大きいポリプロピレン ( P P ) からなる不織布を用いることが特に好ましい。

#### 【 0 0 3 9 】

親水性多孔質膜とは、少なくとも、促進輸送膜の形成用塗布液が塗布される側の表面が親水性表面である多孔質膜である。

ここで親水性とは、室温 ( 2 5 ) における水の接触角が 9 0 ° 以下であることをいう。

#### 【 0 0 4 0 】

疎水性多孔質膜とは、少なくとも、親水性多孔質膜と接する側の表面が疎水性表面である多孔質膜である。親水性多孔質膜 7 と補強支持膜 5 との間に疎水性多孔質膜 6 を備えることにより、使用環境下で水分を含有した促進輸送膜が膜厚分布や経時での性能劣化を引き起こすことを抑制することができる。ここで疎水性とは、室温 ( 2 5 ) における水の接触角が 9 0 ° 超であることをいう。

#### 【 0 0 4 1 】

支持体 1 2 は薄すぎると強度に難がある。親水性多孔質の膜厚が 3 ~ 1 0 0  $\mu$  m、疎水性多孔質膜の膜厚が 5 ~ 1 0 0  $\mu$  m 程度、補助支持膜の膜厚が 5 0 ~ 3 0 0  $\mu$  m 程度であることが好ましい。

#### 【 0 0 4 2 】

- 酸性ガス分離層形成用塗布液の調製工程 -

塗布液調製工程においては、親水性化合物、酸性ガスキャリア、および水を含む酸性ガス分離層形成用塗布液を調製する。

塗布液の調製は、親水性化合物である親水性ポリマーおよび酸性ガスキャリア、さらに必要に応じて増粘剤、架橋剤を含む他の添加剤を、それぞれ適量で水 ( 常温水又は加温水 ) に添加して十分攪拌して行い、必要に応じて攪拌しながら加熱することで溶解を促進させて行う。なお、親水性ポリマー、及び酸性ガスキャリアを別々に水に添加してもよいし、予め混ぜ合わせたものを添加してもよい。例えば、増粘剤を含有させる場合には、増粘剤を水に加えて溶解させた後、これに親水性ポリマー、酸性ガスキャリアを徐々に加えて攪拌することで親水性ポリマーや増粘剤の析出 ( 塩析 ) を効果的に防ぐことができる。

#### 【 0 0 4 3 】

なお、塗布時においては、塗布液の温度を 1 5 以上 3 5 以下とし、その時の温度において、B 型粘度計において 6 0 r p m における測定値が 0 . 5 P a · s 以上 5 P a · s 以下とする。

塗工前の塗布液の粘度は、塗布後の表面性や高速度の観点から、好ましく 0 . 5 P a · s 以上 2 P a · s 以下 ( 5 0 0 ~ 2 0 0 0 c p ) であり 1 P a · s 以上 2 P a · s 以下 ( 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 c p ) がより好ましい。このときの粘度とは、B 型粘度計において 6 0 r p m かつ液温度 2 5 における値とする。粘度 0 . 5 P a · s 以上であれば、塗布後の膜の流動を抑え膜厚を均一なものとするることができる。一般に温度が高いと粘度は下がり、温度が低くなると粘度は高くなるが、ここでは、液温度 2 5 で上記の粘度範囲に入っていれば、通常的环境下 ( 1 0 ~ 3 5 程度 ) での塗布に適することを意味している。

#### 【 0 0 4 4 】

調製された酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液が、1 5 以上 3 5 以下の範囲内のいずれかの温度において、B 型粘度測定において回転数 6 0 r p m における粘度測定値が 0 . 5 P a · s 以上 5 P a · s 以下の範囲内のいずれかの粘度を示すか否かは、次のようにして確認することができる。

即ち、調製された酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液をステンレス製の容器 ( 例えば、内径 4 c m、高さ 1 2 c m ) 内に投入し、粘度計円筒 ( ローター ) が十分塗布液に浸るようにする。上記ステンレス容器を温度調整の可能な水槽に浸漬し、投入された塗布液の温度を 1 5 から 3 5 の範囲に調整しつつ、B 型粘度計 ( テックジャム社製、B L 2

10

20

30

40

50

1 ~ 100, 000 mPa · s / KN3312481) を動作させ、回転数 60 rpm における温度ごとの値を読み取り、JIS Z 8803 に準じて塗布液の粘度を測定する。

#### 【0045】

- 初期層形成工程および次層形成工程 -

本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法は、塗布液の塗布および乾燥工程を、帯状（ウェブ状）の支持体を用いるロール・トゥ・ロール（Roll-to-Roll）方式の塗工機による製造に好適である。

塗布液の塗布方法としては、上述の粘度の塗布液を上記の厚みで塗布できる方法であれば特に限定されない。粘度が高く、厚みが厚いため、直前に大量の塗布液を支持体上に転写した後、後の機構で所望の厚みに調整する、ロールコート法やブレードコート法などの後計量方式が最も適している。その他の塗布方法としては、エクストルージョン塗布法、ディップコート法、バーコート法、カーテンコート法等を採用してもよい。また複数の塗布方法を組み合わせてもよい。ロールコート法およびブレードコート法が生産設備上安価である点からも好ましい。

#### 【0046】

初期層形成工程においては、まず、図2に示すように、調製された酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を液膜厚さ  $t_{11}$  が 0.3 mm 以上 1.0 mm 以下となるように多孔質支持体 12 の親水性多孔質膜 6 の表面に塗布する。塗布直後から液 31 は親水性多孔質膜 7 の孔 7A 内に浸透し、その後、乾燥させることにより図3に示すように、親水性多孔質膜 7 の個々の孔 7A に酸性ガス分離促進輸送膜部 32A が形成される。各孔 7A 内に形成された促進輸送部 32A が全体として促進輸送膜 32 を構成する。すなわち、親水性多孔質膜 7 内に促進輸送膜 32 が形成されており、促進輸送膜 32 は連続的な 1 枚膜ではなく、多数の促進輸送部 32A から形成されるものである。なお、塗布液は、上述の粘度であれば、上述の孔径の疎水性多孔質膜 6 の孔には浸透しない。

#### 【0047】

図2に示すように、親水性多孔質膜 7 の表面に塗布液を塗布した後、塗布液は孔内の空気と入れ替わり気泡を表面に排出しつつ孔内に浸透していく。ここで、塗布する液量が多すぎると、空気が表面に出てくるのに時間がかかるために、空気が抜けきる前に液が乾燥してしまい、酸性ガス分離促進輸送部 32A 内に泡が混入してしまう恐れがあるが、本発明では、表面に 1 mm 以下の液膜厚で塗布するので、十分に泡の混入を抑制した促進輸送部 32A（すなわち促進輸送膜 32）を形成することができる。

泡の混入を抑制するという観点からは、塗布時の液膜厚みは 1 mm 以下であればよく、下限値はない。一方で、厚膜の促進輸送膜を得るという観点からは、初期層を薄くしすぎると、十分な厚みにするために、次層形成工程の回数を増す必要が生じるため、初期層の塗布時の液膜厚みを 0.3 mm 以上としておくことにより、効率的に厚膜の促進輸送膜を得ることができ好ましい。

#### 【0048】

初期層形成工程において塗布時の液膜厚さは、塗布液が親水性多孔質膜に十分に浸み込み、泡の無い状態にする観点および製造効率の観点から、0.3 mm 以上 0.7 mm 以下とすることが好ましく、0.3 mm 以上 0.6 mm 以下とすることがより好ましい。

#### 【0049】

本明細書における液膜厚さは、基本的には塗布装置（塗工機）側での設定値を意味するものである。表面が親水性の多孔質膜に塗布するため、塗布直後に塗布液は多孔質膜の孔に浸み込むため、塗布直後から、既に塗布装置により設定された液膜厚さは維持されない。

#### 【0050】

乾燥工程においては、塗布された液を、乾燥炉にて乾燥させて酸性ガス分離促進輸送膜を形成する。ここで、「乾燥」とは、塗布工程で支持体上に形成された酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液の液膜に含まれる水の少なくとも一部を除去することを意味する。



乾燥炉の温度は60～120の範囲で適宜定めることがましい。60以上であれば、乾燥時間を実用的な時間に抑えることができる。他方、高温側は主として支持体の耐熱性に依じて適宜定めることができ、ここでは120程度としている。

#### 【0051】

なお、膜面の安定性から乾燥炉の温度は60～90が好ましく、70～80がより好ましい。乾燥方法は、温風による乾燥方法や赤外線ヒーターによる乾燥方法など種々の乾燥方法を適用することができる。なお、乾燥炉内は60～120であれば、均一な温度でなくても構わない。乾燥時の表面被膜形成による欠陥を減らすために、初期の乾燥ゾーンの温度を後半の乾燥ゾーンよりも低くすることが好ましい。また、乾燥炉入口側から乾燥炉出口（排出口）側に向かって徐々に温度が高くなるように設定することがより好ましい。例えば、初期の乾燥ゾーンである乾燥炉入口近傍を60、中間の乾燥ゾーンとなる乾燥炉中央付近を70、後半の乾燥ゾーンである乾燥炉出口付近を90に設定するなどである。

#### 【0052】

##### - 次層形成工程 -

次層形成工程においては、図4に示すように、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜32を備えた親水性多孔質膜7の表面に塗布する。この時も、塗布された塗布液33は、親水性多孔質膜7の孔7Aに浸み込み、これを乾燥させることにより、図5に示すように、個々の孔7A内の先に形成された酸性ガス分離促進輸送部32Aの上に酸性ガス分離促進輸送部34Aが形成される。各孔7A内に形成された促進輸送部34Aが全体として促進輸送膜34を構成する。なお、塗布液33が親水性多孔質膜7の残りの空隙よりも多い場合には、図6に示すように、次層形成工程で形成された促進輸送膜34は、親水性多孔質膜7の孔7Aに浸透して形成された促進輸送部34Aと多孔質膜7の表面に形成された促進輸送膜34Bとにより構成されていてもよい。

#### 【0053】

次層形成工程は、初期層形成工程の後1回以上行う。1回のみであってもよいし、2回以上繰返し行ってもよい。すなわち、図5あるいは図6に示す酸性ガス分離促進輸送膜34を備えた親水性多孔質膜7の表面上にさらに次層形成工程を繰返し行ってもよい。次層形成工程を複数回行う場合、塗布液膜厚さ、乾燥条件等は同じであってもよいし、異なっ

但し、ロール・トゥ・ロール方式により、促進輸送膜形成した支持体を巻取りロールに巻き取る必要がある場合には、次層形成工程では、通常は塗布面が搬送ロールと接触することとなるため、搬送ロール接触時に促進輸送膜が変形したり、ロールに一部貼り付いたりするなどの問題を生じないために、促進輸送膜中の含水率が20%程度以下となるまで「乾燥」させる必要がある。ここで含水率は露点-20環境下での10cm角の促進輸送膜の質量をA、25、相対湿度20%環境における10cm角の促進輸送膜の質量をBとしたときに、以下の計算式により算出した値である。

$$(B - A) \div B \times 100$$

#### 【0054】

1回もしくは複数回の次層形成工程により支持体12上に酸性ガス分離促進輸送膜35が形成されてなる図5に示す酸性ガス分離用複合体110もしくは図6に示す酸性ガス分離用複合体111を得ることができる。複数層からなる酸性ガス分離促進輸送膜35の厚みtとしては、25～30%の環境下において40μmから100μmの範囲であることが好ましい。

#### 【0055】

次層形成工程においては、塗布する液膜の厚さ $t_{21}$ は3.0mm以下とすることが好ましい。塗布する液膜 $t_{21}$ を3.0mm以下とすることにより、乾燥工程における表面の皮バリなどの発生を抑制し、滑らかな表面を有する膜を得ることができる。十分な厚みの促進輸送膜を効率的に製造し、かつ良好な膜を得ることができるので、次層形成工程に

において塗布する液膜の厚さは2.0 mm以上3.0 mm以下とすることが好ましい。

なお、厚み調整のために、次層形成工程で0.3 mm程度の薄い液膜層を塗布する場合があってもよい。

【0056】

次層形成工程における乾燥については初期層形成工程と同様であるが、次層形成工程で初期層よりも厚い1.0 mm超の液膜を塗布する場合には、急激な乾燥を行うことにより、表面にまだらやムラなどの乾燥故障が発生しやすい。従って、次層形成工程の乾燥は、初期層形成工程の乾燥次の温度よりも低い温度で乾燥させることがより好ましい。

【0057】

本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法によれば、複数回の塗布、乾燥工程により酸性ガス分離促進輸送膜を形成するため、より厚膜の酸性ガス分離促進輸送膜を得ることができる。厚膜の酸性ガス分離促進輸送膜を備えることにより、供給ガス（原ガス）に含まれる所定の酸性ガス以外のガスの透過性を十分に下げることができる。

【0058】

帯状（ウェブ状）の支持体を用いるロール・トゥ・ロール（Roll-to-Roll）方式の製造装置により、膜欠陥が少なく、厚膜の酸性ガス分離促進輸送膜を備えた酸性ガス分離用複合体を、高い生産効率で、かつ生産コストが低い方法で製造することができる。

【0059】

なお、上記においては、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の調製工程においては、1種類の塗布液を調製し、同じ塗布液を複数回に分けて塗布する実施形態として説明したが、形成用塗布液の調製工程において、酸性ガスキャリアの濃度が異なる複数の形成用塗布液を調製し、次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を形成する際の前記形成用塗布液よりも酸性ガスキャリアの濃度が低い形成用塗布液を用いて次層酸性ガス分離促進輸送膜を形成するようにしてもよい。

酸性ガスキャリアとして金属炭酸塩を用いた場合、酸性ガス分離促進輸送膜は膜中に多量の金属炭酸塩を含有しているため、乾燥後の膜であっても膜中の僅かな水分や膜保管時の温湿度変化による含水量の変化によって、膜表面に金属炭酸塩の結晶が析出しやすい。そのため、最上層に塗布形成する膜のキャリア濃度を下げしておくことにより表面へのキャリア促進剤の析出を時間的に遅らせることができ好ましい。

【0060】

さらに、塗布液調整工程において、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として、親水性化合物が異なる複数の形成用塗布液を調製し、次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進膜を形成する際の形成用塗布液と親水性化合物が異なる酸性ガス分離促進輸送膜を形成するようにしてもよい。例えば、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の親水性化合物がポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体である場合、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として共重合比の異なるポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体を含む親水性化合物を使用してもよい。

【0061】

なお、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の調製工程においては、さらに、増粘剤や添加剤等の添加量が異なる形成用塗布液を調製し、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時と、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時とで異なる形成用塗布液を用いてもよい。さらには、酸性ガスキャリアの濃度、親水性化合物の濃度、増粘剤や添加物等の添加量の濃度のうちの複数の異なる形成用塗布液を調製し、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時と、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時とで異なる形成用塗布液を用いてもよい。

3層以上の酸性ガス分離促進輸送膜を塗布形成する場合には、1層目、2層目を同一の形成用塗布液で形成し、3層目を異なる形成用塗布液で形成する等してもよい。

【0062】

< 酸性ガス分離用複合体の製造装置 >

10

20

30

40

50

本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法を実施するための本発明の実施形態に係る製造装置の一実施態様について、図7を用いて説明する。

【0063】

図7は、本発明に係る酸性ガス分離用複合体の製造工程で用いる装置構成の一例を概略的に示している。この装置100は、帯状の支持体12を送り出す送り出しロール10と、支持体12上に酸性ガス分離層形成用塗布液30を塗布するコーター20（図7では、図中の矢印の方向に回転するアプリーケーターロール21と、メータリングロール22と、帯状の支持体12の搬送を兼ねるバックアップロール62とかなる3本ロールコーター）を備えた塗布部と、支持体12上に形成された塗布液30の液膜（図示せず）を乾燥させる乾燥炉40を備えた乾燥部と、得られた酸性ガス分離用複合体52を巻き取る巻取りロール50を備えた巻取工程部5とを備えている。また、各部20、40、50に支持体12を搬送するための搬送ロール62（図1では、ロールコーターのバックアップロールとしても機能している。）、64～69が配置されている。

10

【0064】

このような構成を有する装置100を用いることで、ロール・トゥ・ロール（Roll-to-Roll）、すなわち、送り出しロール10から支持体12を送り出し、該支持体12を搬送しながら塗布工程、および乾燥工程を順次行い、促進輸送膜が形成された支持体52を巻取りロール50に巻き取ることができ、促進輸送膜の形成を連続的に効率良く行うことができる。

【0065】

20

支持体12の搬送速度は、支持体12の種類や組成物（塗布液）の粘度などにもよるが、支持体の搬送速度が高すぎると塗布工程における塗布膜の膜厚均一性が低下するおそれがあり、遅過ぎると生産性が低下する。支持体12の搬送速度は、上記の点も考慮して支持体12の種類や組成物の粘度などに応じて決めればよいが、1m/分以上が好ましく。さらには5m/分以上100m/分以下がより好ましい。

【0066】

初期層形成工程と次層形成工程とは、図1に示すような製造装置1において初期層形成工程を行い一旦巻き取ったロール品を再度同じ塗工機の送り出し側にセットして次層形成工程を行う方法が最も簡便である。

一方、塗布部と乾燥炉を複数備えた塗工機を用いて、初期層形成後に巻き取ることなく次層形成を行ってもよい。

30

【0067】

製造装置1において、送り出しロール10から帯状の支持体12を送り出して、塗布部のコーター20に搬送し、上記塗布液が15℃以上35℃以下の温度、かつB型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・s以上5.0Pa・s以下の粘度で支持体12上に塗布して上記塗布液の液膜を支持体12上に設ける。塗布工程における塗布液の温度、及び粘度の少なくとも一方が上記の範囲を外れると、上記塗布液の液膜に沈降が発生するか、又は塗布装置のコーター20の塗布液30が流れ出してしまうたり、親水性ポリマーが析出（塩析）して支持体への塗布が困難となったり、膜厚のバラツキが大きくなるおそれがある。

40

【0068】

本発明に係る塗布液を支持体に塗布するコーターとしては、特に、ロールコーター又はブレードコーターが好ましい。

ロールコーターは、単数又は複数のロールを組み合わせて、支持体に最も近い位置に配置されているロール（アプリーケーターロール）表面に保持される塗布液の量を制御し、（アプリーケーターロール）上の塗布液の一定割合量を支持体表面に転移させるコーターである。

好適なロールコーターは、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、一本ロールキスコーター、3本リバースロールコーター、正回転ロールコーターなどが含まれるが、B型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・

50

s 以上 5.0 Pa・s 以下の中粘度から高粘度な塗布液の塗布に適した 3 本リバーロールコーターが好ましい。

ブレードコーターは、支持体上に過剰量の塗布液を塗布した後、支持体上の過剰分の塗布液をブレードで掻き落とすコーターである。

#### 【0069】

製造装置 1 の乾燥炉 40 では、塗布工程において支持体上に形成された二酸化炭素分離層形成用塗布液の塗膜に含まれる溶媒としての水の少なくとも一部が除去される。このような乾燥工程は、塗膜が保持された支持体を加熱するか、塗膜に乾燥風を吹き付けるか、又はこれらの両者により行われる。

支持体の変形などが生じず、かつ、塗布液の液膜を迅速に乾燥させることができるように乾燥炉の温度は 60 以上 120 以下の範囲に設定することが好ましい。温度は 60 以上 90 以下がより好ましく、さらには 70 以上 80 以下とすることが好ましい。

#### 【0070】

乾燥炉 40 出口から巻取りロール 50 までの間に設けられている搬送ロールのうちロール 67、69 は形成された促進輸送膜面が接触するため、ロールに接触した場合にロールに促進輸送膜が付着して、ロールが汚染されたり、促進輸送膜表面に欠陥が生じたりすることが無い程度に促進輸送膜を乾燥させておく必要がある。なお、ロール・トゥ・ロール方式の装置においては、搬送ロールとしては、送り出しと巻取りの速度（周速）を吸収したり、テンションを調整したりするため、塗布面に接触する搬送ロールが必須である。

#### 【0071】

次に、酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液について詳述する。

#### 【0072】

本発明の好ましい態様においては、塗布工程が、酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液を、15 以上 35 以下の範囲、かつ B 型粘度測定において回転数 60 rpm における粘度測定値が 0.5 Pa・s 以上 5.0 Pa・s 以下の粘度で支持体上に塗布され、特に好ましい態様においては、15 以上 35 以下の範囲、かつ B 型粘度測定において回転数 60 rpm における粘度測定値が 1 Pa・s 以上 5.0 Pa・s 以下の粘度で支持体上に塗布される。これにより、気泡の混入等の欠陥のない、均一な膜厚を有する酸性ガス分離促進輸送膜が一段と容易かつ安定に得られる。

#### 【0073】

（親水性化合物）

塗布液に含まれる親水性化合物として親水性ポリマーが挙げられる。親水性ポリマーはバインダーとして機能するものであり、酸性ガス分離促進輸送膜に水分を保持して酸性ガスキャリアによる酸性ガスの分離機能を発揮させる。親水性ポリマーは、酸性ガス分離促進輸送膜が高い吸水性（保性）を有することが好ましいという観点から、吸水性が高いものが好ましく、生理食塩液の吸水量が 0.5 g/g 以上の吸水性を有することが好ましく、さらには 1 g/g 以上の吸水性を有することがより好ましく、さらには 5 g/g 以上の吸水性を有することが好ましく、さらには 10 g/g 以上の吸水性を有することが特に好ましく、さらには 20 g/g 以上の吸水性を有するものが最も好ましい。

#### 【0074】

塗布液に含まれる親水性ポリマーとしては、従来公知の親水性高分子を用いることができるが、吸水性、製膜性、強度などの観点から、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリアクリル酸類、ポリエチレンオキサイド類、水溶性セルロース類、デンプン類、アルギン酸類、キチン類、ポリスルホン酸類、ポリヒドロキシメタクリレート類、ポリビニルピロリドン類、ポリ N ビニルアセトアミド類、ポリアクリルアミド類、ポリエレンイミン類、ポリアリルアミン類、ポリビニルアミン類などが好ましく、またこれらの共重合体も好ましく用いることができる。

#### 【0075】

特にポリビニルアルコール - ポリアクリル酸塩共重合体が好ましい。ポリビニルアルコ

10

20

30

40

50

ール - ポリアクリル酸塩共重合体は、吸水能が高い上に、高吸水時においてもハイドロゲルの強度が大きい。ポリビニルアルコール - ポリアクリル酸塩共重合体におけるポリアクリル酸塩の含有率は、例えば 1 ~ 95 モル%、好ましくは 2 ~ 70 モル%、より好ましくは 3 ~ 60 モル%、特に好ましくは 5 ~ 50 モル%である。ポリアクリル酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩の他、アンモニウム塩や有機アンモニウム塩等が挙げられる。

【0076】

市販されているポリビニルアルコール - ポリアクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩）として、例えば、クラストマー AP20（商品名：クラレ社製）が挙げられる。

また親水性ポリマーは 2 種以上を混合して使用してもかまわない。

10

【0077】

塗布液中の親水性ポリマーの含有量としては、その種類にもよるが、バインダーとして膜を形成し、酸性ガス分離促進輸送膜が水分を十分保持できるようにする観点から、0.5 質量%以上 50 質量%以下であることが好ましく、さらには 1 質量%以上 30 質量%以下であることがより好ましく、さらには 2 質量%以上 15 質量%以下であることが特に好ましい。

【0078】

（酸性ガスキャリア）

酸性ガスキャリアとは、間接的に酸性ガスと反応するもの、または、そのもの自体が直接酸性ガスと反応するものをいう。酸性ガスキャリアとしては、塩基性を示す各種の水溶性の無機及び有機物質が用いられる。間接的に酸性ガスと反応するものとしては、例えば、供給ガス中に含まれる他のガスと反応し、塩基性を示し、その塩基性化合物と酸性ガスが反応するものなどが挙げられる。より具体的には、スチームと反応して  $\text{OH}^-$  を放出し、その  $\text{OH}^-$  が  $\text{CO}_2$  と反応することで膜中に選択的に  $\text{CO}_2$  を取り込むことができるようなアルカリ金属化合物のことを言う。直接的に酸性ガスと反応するものとしては、そのもの自体が塩基性であるような、例えば、窒素含有化合物や硫黄酸化物が挙げられる。

20

【0079】

アルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、又はアルカリ金属水酸化物から選択される少なくとも 1 種が挙げられる。ここで、アルカリ金属としては、セシウム、ルビジウム、カリウム、リチウム、及びナトリウムから選ばれたアルカリ金属元素が好ましく用いられる。

30

なお、本明細書において、アルカリ金属化合物とは、アルカリ金属そのもののほか、その塩およびそのイオンを含む意味で用いる。

【0080】

アルカリ金属炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムを挙げられる。

アルカリ金属重炭酸塩としては、例えば、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムを挙げられる。

アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウムなどが挙げられる。

40

これらの中でもアルカリ金属炭酸塩が好ましく、水に対する溶解度の高いセシウム、ルビジウム、カリウムを含む化合物が好ましい。また、酸性ガスキャリアは 2 種以上を混合して使用してもよい。例えば、炭酸セシウムと炭酸カリウムとを混合したものを好適に挙げることができる。

【0081】

窒素含有化合物としては、例えば、グリシン、アラニン、セリン、プロリン、ヒスチジン、タウリン、ジアミノプロピオン酸などのアミノ酸類、ピリジン、ヒスチジン、ピペラジン、イミダゾール、トリアジンなどのヘテロ化合物類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミンなどのアルカノールアミン類や、クリプタンド〔2.1〕、ク

50

リブタンンド〔2.2〕などの環状ポリエーテルアミン類、クリブタンンド〔2.2.1〕、クリブタンンド〔2.2.2〕などの双環式ポリエーテルアミン類やポルフィリン、フタロシアニン、エチレンジアミン四酢酸などを用いることができる。

硫黄化合物としては、例えば、シスチン、システインなどのアミノ酸類、ポリチオフェン、ドデシルチオールなどを用いることができる。

#### 【0082】

塗布液中の酸性ガスキャリアの含有量としては、その種類にもよるが、塗布前の塩析を防ぐとともに、酸性ガスの分離機能を確実に発揮させるため、0.3～30質量%であることが好ましく、さらに0.5～25質量%であることがより好ましく、さらに1～20質量%であることが特に好ましい。

10

#### 【0083】

塗布液は、親水性ポリマーと酸性ガスキャリアとを質量比1：9以上2：3以下で含有するものであることが好ましい。より好ましくは1：4以上2：3以下、更に好ましくは3：7以上2：3以下の範囲とされる。

#### 【0084】

（増粘剤）

親水性ポリマーと、酸性ガスキャリアと、水とからなり、親水性ポリマーと酸性ガスキャリアとの質量比が1：9以上2：3以下で含有する酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液組成物の15以上35以下の温度範囲内における粘度を調整する目的で、該塗布液組成物に、さらに増粘剤を用いてもよい。

20

増粘剤としては、15以上35以下の温度範囲内において塗布液組成物の粘度を上昇させる化合物であればいずれのものを用いてもよく、例えば、寒天、カルボキシメチルセルロース、カラギナン、キタンサンガム、グァーガム、ペクチン等の増粘多糖類が好ましく、製膜性、入手の容易性、コストの点から、カルボキシメチルセルロースが好ましい。

好適に使用しうるカルボキシメチルセルロースは、エーテル化度が0.6以上1.5以下の範囲にあり、1質量%の水溶液としたときのB型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が1Pa・s以上10Pa・s以下の範囲にあるものである。このようなカルボキシメチルセルロースを使用すると、少量の含有量で、所望の粘度を示す酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液組成物が容易に得られるうえ、塗布液に含まれる溶媒以外の成分の少なくとも一部が塗布液中で溶解できずに析出してしまふ恐れも少ない。

30

このようなカルボキシメチルセルロースは市販品から入手することができ、好ましいものには、ダイセルファインケム株式会社製のCMC2280が挙げられる。

#### 【0085】

組成物（塗布液）中の増粘剤の含有量は、15以上35以下の範囲内のいずれかの温度において、B型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・s以上5.0Pa・s以下の範囲内のいずれかの粘度を示すように調整することが可能であれば、できるだけ少ないほうが好ましい。一般的な指標としては、10質量%以下が好ましく、0.1質量%以上5質量%以下がより好ましく、さらには0.1質量%以上2質量%以下が最も好ましい。

40

#### 【0086】

（架橋剤）

親水性ポリマーの架橋は熱架橋、紫外線架橋、電子線架橋、放射線架橋など従来公知の手法が実施することができる。本発明の組成物は、架橋剤を含むことが好ましい。特に、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸塩共重合体と反応し熱架橋し得る官能基を2以上有する架橋剤を含むことが好ましく、多価グリシジルエーテル、多価アルコール、多価イソシアネート、多価アジリジン、ハロエポキシ化合物、多価アルデヒド、多価アミン等が挙げられる。

#### 【0087】

ここで、上記多価グリシジルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジグリシ

50

ジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

また、上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールグリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピル、オキシエチエンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソビトール等が挙げられる。

10

【 0 0 8 9 】

また、上記多価イソシアネートとしては、例えば、2, 4 - トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。また、上記多価アジリジンとしては、例えば、2, 2 - ビスヒドロキシメチルブタノール - トリス〔3 - (1 - アシリジニル)プロピオネート〕、1, 6 - ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン - ビス - 4, 4' - N, N' - ジエチレンウレア等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

また、上記ハロエポキシ化合物としては、例えば、エピクロルヒドリン、 - メチルクロルヒドリン等が挙げられる。

20

また、上記多価アルデヒドとしては、例えば、グルタルアルデヒド、グリオキサール等が挙げられる。

また、上記多価アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン等が挙げられる。

上記架橋剤のうち、ポリビニルアルコール - ポリアクリル酸塩共重合体の熱架橋剤としてはグルタルアルデヒドが特に好ましい。

【 0 0 9 1 】

(その他の成分)

塗布液は、塗布性やガス分離特性に悪影響しない範囲で、親水性ポリマー、酸性ガスキャリア、及び増粘剤以外の、1以上の他の成分(添加剤)を含むことができる。他の成分の例としては、前述の架橋剤のほか、例えば、界面活性剤、触媒、保湿(吸水)剤、補助溶剤、膜強度調整剤、欠陥検出剤が挙げられる。

30

以下、本発明の製造方法により製造される酸性ガス分離用複合体を適用した具体的な酸性ガス分離モジュールについて説明する。

【 0 0 9 2 】

<スパイラル型酸性ガス分離モジュール>

図8は、本発明の酸性ガス分離モジュールの第1の実施形態であるスパイラル型の酸性ガス分離モジュール100を示す、一部切り欠きを設けてなる概略構成図である。

【 0 0 9 3 】

40

図8に示すように、酸性ガス分離モジュール100は、その基本構造として、透過ガス集合管112の周りに、後述の積層体114を単数あるいは複数が巻き付けられた状態で積層体114の最外周が被覆層116で覆われ、これらユニットの両端にそれぞれテレスコープ防止板118が取り付けられて構成される。このような構成のモジュール100は、その一端部100A側から積層体114に酸性ガスを含む原料ガス120が供給されると、積層体114の構成により、原料ガス120を酸性ガス122と残余のガス124に分離して他端部100B側に別々に排出するものである。

【 0 0 9 4 】

透過ガス集合管112は、その管壁に複数の貫通孔112Aが形成された円筒状の管である。透過ガス集合管112の管一端部側(一端部100A側)は閉じられており、管他

50

端部側（他端部１００Ｂ側）は開口し積層体を透過して貫通孔１１２Ａから集合した炭酸ガス等の酸性ガス１２２が排出される排出口１２６となっている。

【００９５】

貫通孔１１２Ａの形状は特に限定されないが、１～２０ｍｍの円形の穴が開いていることが好ましい。また、貫通孔１１２Ａは、透過ガス集合管１１２表面に対して均一に配置されることが好ましい。

【００９６】

被覆層１１６は、酸性ガス分離モジュール１００内を通過する原料ガス１２０を遮断しうる遮断材料で形成されている。この遮断材料はさらに耐熱湿性を有していることが好ましい。ここで、耐熱湿性のうちの「耐熱性」とは、８０以上の耐熱性を有していることを意味する。具体的に、８０以上の耐熱性とは、８０以上の温度条件下に２時間保存した後も保存前の形態が維持され、熱収縮あるいは熱溶解による目視で確認しうるカールが生じないことを意味する。また、耐熱湿性のうちの「耐湿性」とは、４０～８０％ＲＨの条件下に２時間保存した後も保存前の形態が維持され、熱収縮あるいは熱溶解による目視で確認しうるカールが生じないことを意味する。

テレスコープ防止板１１８は、耐熱湿性の材料で形成されていることが好ましい。

【００９７】

積層体１１４は、透過ガス流路用部材１３５、酸性ガス分離用複合体１１０、供給ガス流路用部材１３０、酸性ガス分離用複合体１１０が積層されてなり、この積層体が単数または複数、透過ガス集合管１１２の周りに巻回されている。これらの膜の積層により、酸性ガス１２２を含む原料ガス１２０は、供給ガス流路用部材１３０の端部から供給され、被覆層１１６により区画された酸性ガス分離用複合体１１０を透過して分離された酸性ガス１２２が、透過ガス流路用部材１３５および貫通孔１１２Ａを介して透過ガス集合管１１２に集積され、この透過ガス集合管１１２に接続された排出口１２６より回収される。また、供給ガス流路用部材１３０の空隙等を通過した、酸性ガス１２２が分離された残余ガス１２４は、酸性ガス分離用複合体１１０の端部より排出される。

【００９８】

酸性ガス分離用複合体１１０は、本発明の製造方法により製造されるものであり、親水性多孔質膜、疎水性多孔質膜および補助支持膜がこの順に積層されてなる多孔質支持体、多孔質支持体の親水性多孔質に支持された、少なくとも親水性ポリマーおよび原料ガス中の酸性ガスと反応する酸性ガスキャリアを生成する酸性ガスキャリアを含む酸性ガス分離促進輸送膜とからなる。

【００９９】

積層体１１４を透過ガス集合管１１２に巻き付ける枚数は、特に限定されず、単数でも複数でもよいが、枚数（積層数）を増やすことで、促進輸送膜の膜面積を向上させることができる。これにより、１本のモジュールで酸性ガス１２２を分離できる量を向上させることができる。また、膜面積を向上させるには、積層体１１４の長さをより長くしてもよい。

【０１００】

（供給ガス流路用部材）

供給ガス流路用部材１３０は、酸性ガス分離モジュールの一端部から酸性ガスを含む原料ガスが供給される部材であり、スパーサーとしての機能を有し、且つ、原料ガスに乱流を生じさせることが好ましいことから、ネット状の部材が好ましく用いられる。ネットの形状によりガスの流路が変わることから、ネットの単位格子の形状は、目的に応じて、例えば、菱形、平行四辺形などの形状から選択して用いられる。また、高温で水蒸気を含む原料ガスを供給することを想定すると、供給ガス流路用部材は、後述する酸性ガス分離層と同様に耐湿熱性を有することが好ましい。

【０１０１】

供給ガス流路用部材１３０の材質としては、何ら限定されるものではないが、紙、上質紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙、セルロース、ポリエステル、ポリオレフィン

10

20

30

40

50



、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、アラミド、ポリカーボネートなどの樹脂材料、金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料等が挙げられる。樹脂材料としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリスルホン（PSF）、ポリプロピレン（PP）、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン及びポリフッ化ビニリデン等が好適なものとして挙げられる。

#### 【0102】

また、耐湿熱性の観点から好ましい材質としては、セラミック、ガラス、金属などの無機材料、100以上の耐熱性を有した有機樹脂材料などが挙げられ、高分子量ポリエステル、ポリオレフィン、耐熱性ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、アラミド、ポリカーボネート、金属、ガラス、セラミックスなどが好適に使用できる。より具体的には、セラミックス、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエーテルイミド、及び、ポリエーテルエーテルケトンからなる群より選ばれた少なくとも1種の材料を含んで構成されることが好ましい。

10

#### 【0103】

供給ガス流路用部材の厚みは、特に限定されないが、100 $\mu$ m以上1000 $\mu$ m以下が好ましく、より好ましくは150 $\mu$ m以上950 $\mu$ m以下、さらに好ましくは200 $\mu$ m以上900 $\mu$ m以下である。

20

#### 【0104】

（透過ガス流路用部材）

透過ガス流路用部材135は、キャリアと反応して酸性ガス分離用複合体110を透過した酸性ガスが貫通孔に向かって流れる部材である。透過ガス流路用部材135は、スパーサーとしての機能を有し、また透過した酸性ガスを透過ガス流路用部材135よりも内側に流す機能を有する。例えばトリコット編み形状などがあげられる。透過ガス流路用部材の材質は、供給ガス流路用部材と同様のものをを用いることができる。また、高温で水蒸気を含む原料ガスを流すことを想定すると、透過ガス流路用部材は、酸性ガス分離層と同様に耐湿熱性を有することが好ましい。

#### 【0105】

30

透過ガス流路用部材の使用する具体的素材としては、エポキシ含浸ポリエステルなどポリエステル系、ポリプロピレンなどポリオレフィン系、ポリテトラフルオロエチレンなどフッ素系が好ましい。

#### 【0106】

透過ガス流路用部材の厚みは、特に限定されないが、100 $\mu$ m以上1000 $\mu$ m以下が好ましく、より好ましくは150 $\mu$ m以上950 $\mu$ m以下、さらに好ましくは200 $\mu$ m以上900 $\mu$ m以下である。

#### 【0107】

酸性ガス分離モジュールは、本発明の製造方法により製造された酸性ガス分離用複合体を平膜として設置してもよいし、逆浸透膜モジュールとして知られるスパイラル型や、例えば特開2010-279885公報に記載される如き形状を有するブリーツ型などに加工して利用することもできる。

40

更に、本発明に係る酸性ガス分離モジュールは、酸性ガス分離装置にセットして使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0108】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【0109】

（支持体）

親水性多孔質膜（ゴアテックス社：SMO-0.05）と、0.05 $\mu$ m孔径の多孔質

50

膜である疎水性支持体ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と補助支持膜としてのポリテトラフルオロエチレンの織物の積層体（サポータッドPTFE）との積層体を支持体として用意した。

#### 【0110】

##### （調製工程）

6%の炭酸セシウムと2.5%のPVA-PAA共重合体（クラレ；クラストマーAP）および0.025%のグルタルアルデヒド（和光純薬社製）とした水溶液を加熱攪拌して二酸化炭素分離用塗布液を調製した。

二酸化炭素分離用塗工液をステンレス製容器（内径4cm、高さ12cm）内に投入し、粘度計円筒（ローター）が十分に浸るようにし、ステンレス容器を温度調整可能な水槽に浸漬し、液温を25℃になるように調整した。調整しつつ、B型粘度計（テックジャム社製、BL2 1~100000mPa・s/KN3312481）を動作させ、60rpmにおける粘度をJIS Z8803に準じて測定した。その結果、上記二酸化炭素分離用塗工液の粘度は1.1Pa・s（1100cP）であった。

10

#### 【0111】

##### （塗布乾燥工程）

初期層形成工程と次層形成工程とは、塗布部および乾燥部を備えたロール・トゥ・ロール塗工機を用いて順次行った。なお、ここでは、次層形成工程は1回とした。

塗工方式はブレードコート法を選択し、ブレード高さを調整することにより、所望の液膜厚さの塗工を行った。このとき、多孔質支持体の幅は500mm、塗布の幅は470mmとした。3ゾーンの乾燥ゾーンを有する乾燥炉（各ゾーン8m、計24m）の塗工機を使用し、塗工速度（送り速度）は5m/minとした。乾燥ゾーンの温度は、送り出し側から順に60℃/80℃/90℃とした。

20

#### 【0112】

塗布する液膜の厚みを変化させて以下の実施例1~3および比較例1、2を行った。

#### 【0113】

##### （実施例1）

初期層形成工程として、ブレード高さを調整して1層目（初期層）の液膜厚さ0.3mmで塗布し、その後上記乾燥炉にて乾燥を行い、親水性多孔質膜内に二酸化炭素分離促進輸送膜を形成した。支持体巻取り後、再度送り出し部に設置した。次層形成工程として、ブレード高さを調整して、二酸化炭素分離層上に液膜が2.0mmになるように塗布液を塗布し、その後初期層形成時と同様に乾燥させた。

30

#### 【0114】

##### （実施例2）

実施例1における1層目の液膜厚さを1.0mm、2層目（次層）の液膜厚さを1.0mmとなるようにそれぞれブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。

#### 【0115】

##### （実施例3）

実施例1における1層目の液膜厚さを1.0mm、2層目（次層）の液膜厚さを3.0mmとなるようにそれぞれブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。

40

#### 【0116】

##### （比較例1）

実施例1における1層目の液膜厚さを3.0mmとなるようにブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。ここでは、次層を形成せず、1回の塗布乾燥工程のみとした。

#### 【0117】

##### （比較例2）

実施例1における1層目の液膜厚さを2.0mm、2層目（次層）の液膜厚さを2.0

50

mmとなるようにそれぞれブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。

【0118】

[評価方法]

1層目および2層目の塗布乾燥後の促進輸送膜の表面状態、1層目および2層目の塗布時の工程適性を調べ、各実施例の評価を行った。工程適性としては、塗布面が接触する搬送ロール（タッチロール）の接触面への膜付着等の汚染の有無を調べた。促進輸送膜の表面状態、ロールの接触面の汚染状態についてはいずれも目視により行った。

結果を表1に示す。

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
1層目の液膜厚さ	0.3mm	1.0mm	1.0mm	3.0mm	2.0mm
2層目の液膜厚さ	2.0mm	1.0mm	3.0mm	—	2.0mm
1層目塗布乾燥後の分離層面状	良好	良好	良好	泡巻き込み多数	泡巻き込みややあり
2層目塗布乾燥後の分離層面状	良好	良好	塗布面にまだ模様あるもののOKレベル	—	乾燥ムラ、膜表面の凹凸強い
1層目塗布時の工程適性	良好	良好	良好	—	良好
2層目塗布時の工程適性	良好	良好	巻き取り前、ロールやや曇りあり	—	巻き取り前、ロール汚れ多発
判定	A	A	B	C	C

【0119】

実施例1、2はいずれの評価も良好であり製造方法として良好（A）であった。実施例3は、2層目塗布時にロールにやや汚染が見られたが、十分に使用可能な複合体が得られたため、可（B）と判定した。一方、比較例1では、泡の混入が多数あり、また、比較例2では、2層目塗布乾燥後の膜表面に乾燥ムラ、凹凸等が見られ、また、ロール汚れもあったため、不可（C）と判定した。

【符号の説明】

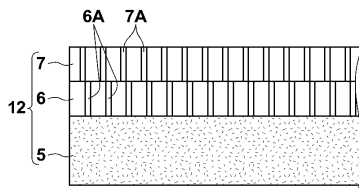
## 【 0 1 2 0 】

- 1 酸性ガス分離用複合体の製造装置
- 5 補助支持膜
- 6 多孔質膜
- 10 巻出しロール
- 12 支持体
- 20 コーター
- 30 酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布膜
- 31、33 液膜
- 32、34、35 酸性ガス分離促進輸送膜
- 40 乾燥炉
- 50 巻取りロール
- 54 酸性ガス分離用複合体
- 62、64～69 搬送ロール
- 100 酸性ガス分離モジュール
- 110、111 酸性ガス分離用複合体
- 112 透過ガス集合管
- 120 原料ガス
- 122 酸性ガス
- 130 供給ガス流路用部材
- 135 透過ガス流路用部材

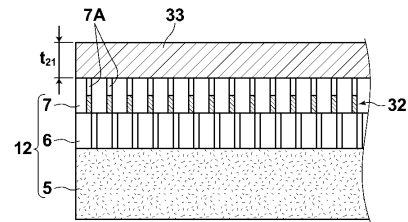
10

20

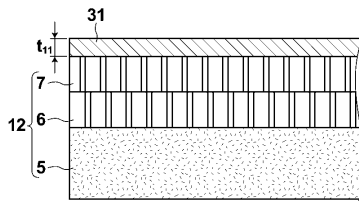
【 図 1 】



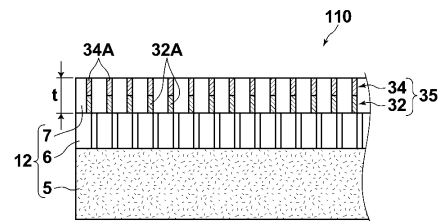
【 図 4 】



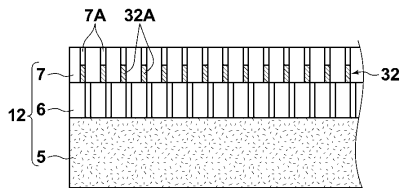
【 図 2 】



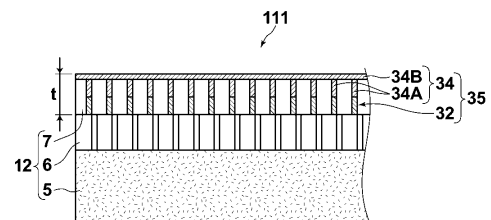
【 図 5 】



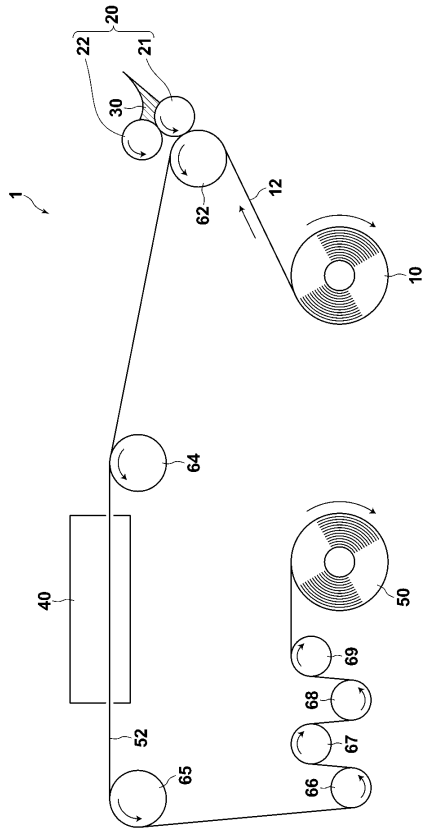
【 図 3 】



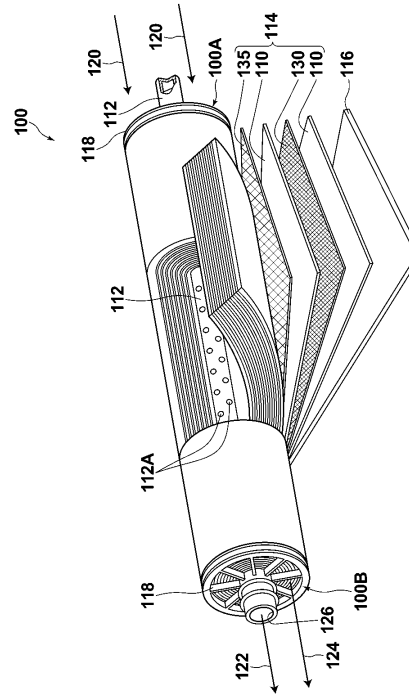
【 図 6 】



【図 7】



【図 8】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>B 0 1 D 69/12 (2006.01)</b>		B 0 1 D 69/12
<b>B 0 1 D 69/06 (2006.01)</b>		B 0 1 D 69/06

審査官 高橋 成典

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 9 6 0 5 5 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 3 - 0 2 2 5 8 1 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 9 / 0 9 3 6 6 6 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 3 - 0 2 7 8 5 0 ( J P , A )  
 特開平 0 9 - 2 9 9 7 7 2 ( J P , A )  
 特表 2 0 1 0 - 5 2 2 8 0 7 ( J P , A )  
 特開昭 6 2 - 1 4 0 6 2 0 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 0 2 8 8 5 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 D	6 9 / 0 0、	6 9 / 0 6、
	6 9 / 1 0、	6 9 / 1 2、
	7 1 / 0 2、	7 1 / 3 8、
	7 1 / 4 0	
B 0 5 D	1 / 3 6、	7 / 0 0、
	7 / 2 4	