

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5160246号
(P5160246)

(45) 発行日 平成25年3月13日 (2013. 3. 13)

(24) 登録日 平成24年12月21日 (2012. 12. 21)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 71/70 (2006. 01)

B O 1 D 71/70 5 0 0

B O 1 D 71/02 (2006. 01)

B O 1 D 71/02 5 0 0

B O 1 D 69/10 (2006. 01)

B O 1 D 69/10

B O 1 D 69/12 (2006. 01)

B O 1 D 69/12

C O 1 B 31/20 (2006. 01)

C O 1 B 31/20 B

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-6350 (P2008-6350)
 (22) 出願日 平成20年1月16日 (2008. 1. 16)
 (65) 公開番号 特開2008-178874 (P2008-178874A)
 (43) 公開日 平成20年8月7日 (2008. 8. 7)
 審査請求日 平成23年1月17日 (2011. 1. 17)
 (31) 優先権主張番号 11/624, 326
 (32) 優先日 平成19年1月18日 (2007. 1. 18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタディ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100093908
 弁理士 松本 研一
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素分離用複合メンブレン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

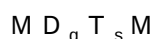
二酸化炭素を含有する混合ガスから二酸化炭素を分離するメンブレンであって、前記メンブレンが、各々延伸ポリテトラフルオロエチレンを含む 2 つの支持層 (2 0) と、ポリシロキサンを含む 1 つの活性層 (3 0) とを含んでおり、前記活性層が前記 2 つの支持層の間に挟まれている、二酸化炭素分離用メンブレン。

【請求項 2】

前記混合ガスが二酸化炭素及び窒素を含有する、請求項 1 記載のメンブレン。

【請求項 3】

前記ポリシロキサンが次式のポリオルガノシロキサンである、請求項 1 又は請求項 2 記載のメンブレン。



式中、M は $R^2_a R^3_{3-a} S i O_{1/2}$ であり、D は $R^4_2 S i O_{2/2}$ であり、T は $R^5 S i O_{3/2}$ であり、 R^2 は炭素原子数 1 ~ 6 0 のアルコキシ、アリーロキシ又はアラルコキシであり、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に炭素原子数 1 ~ 6 0 のアルキル、アリール又はアラルキルであり、a は 1 ~ 3 の整数であり、q 及び s は各々独立に 0 ~ 3 0 0 の整数である。

【請求項 4】

前記ポリオルガノシロキサンの粘度が $1 0 \text{ c S t} \sim 1 0 0 0 0 0 0 \text{ c S t}$ の範囲である、請求項 3 記載のメンブレン。

【請求項 5】

前記ポリオルガノシロキサンが線状ヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサンである、請求項 3 又は請求項 4 記載のメンブレン。

【請求項 6】

前記メンブレンの二酸化炭素透過係数が 4000 barrier 超である、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載のメンブレン。

【請求項 7】

前記支持層 (20) の厚さが $10 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載のメンブレン。

【請求項 8】

前記活性層 (30) の厚さが $10 \mu\text{m} \sim 600 \mu\text{m}$ の範囲である、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載のメンブレン。

【請求項 9】

前記活性層がさらに多孔質セラミックを含む、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載のメンブレン。

【請求項 10】

前記セラミックがゼオライト、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Si_3N_4 及び ZrO_2 からなる群から選択される、請求項 9 記載のメンブレン。

【請求項 11】

二酸化炭素を含有する混合ガスから二酸化炭素を分離する方法であって、請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項記載のメンブレンを通して混合ガスを供給することを含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は複合メンブレン、特に二酸化炭素を分離するメンブレンに関する。

【背景技術】

【0002】

化石燃料を用いる発電所は温室効果ガスである二酸化炭素を排出する。排出ガスは約 15 体積% 以下の二酸化炭素を含有する。温室効果ガスの排出量を削減するため二酸化炭素を他のガス成分から分離することが必要とされる。他のガス成分としては、窒素、酸素及び水蒸気が挙げられる。

【0003】

現在実施されている二酸化炭素回収方法としてはアミン溶液中での化学吸収がある。ガス成分をアミン溶液にバブリングすると、酸性二酸化炭素のみがアルカリ性アミン溶液に吸収される。その後、吸収された二酸化炭素を熱処理で放出させる。この方法は、環境に優しくなく、高コストで、広い面積を必要とする。

【0004】

従来、ガス分離にはポリマーメンブレンが用いられている。薄いポリマーメンブレンは低圧でガスを高流量にできる。しかし、ポリマーメンブレンの強度のため使用できるガスの圧力に限界があり、その結果、メンブレンを通過する流量にも限りがある。また、ポリマーメンブレンは発電所からの排出ガスの過酷な環境及び高温に耐えることができない場合がある。

【0005】

欧州特許出願公開第 0254556 号には、炭化水素ガスから酸性ガスを分離するためのシロキサンオリゴマー又はコポリマー製の半透性薄膜メンブレンが開示されている。このメンブレンは微孔質ポリマー支持体上に形成することができる。材料として、シロキサンは、ガス分子に対して透過性が高く、選択性が良好であるという利点を有する。しかし、シロキサンの機械的特性は低すぎて、構造的安定性を与えることができない。

【特許文献 1】 欧州特許出願公開第 0254556 号明細書

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

高流量、高温及び過酷な環境の混合ガスから二酸化炭素を分離する高安定性メンブレンが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

一実施形態は、二酸化炭素を含有する混合ガスから二酸化炭素を分離するメンブレンを提供し、このメンブレンは延伸ポリテトラフルオロエチレン及びポリシロキサンを含む。

【0008】

別の実施形態は、二酸化炭素を含有する混合ガスから二酸化炭素を分離する方法を提供し、この方法は延伸ポリテトラフルオロエチレン及びポリシロキサンを含むメンブレンに混合ガスを通す工程を含む。

【0009】

種々の実施形態は、高流量、過酷な環境、高温の混合ガス、例えば発電所からの排出ガスから二酸化炭素を分離する高安定性メンブレンを提供する。本発明のメンブレンは、強度が高く、選択性が良好であり、引裂強さが大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

単数表現は、文脈上明らかにそうでない場合以外は、複数も含む。同じ特性を示すすべての範囲の上下限の値は、独立に組合せることができ、上下限の値を含む。引用文献はすべて本発明の先行技術として援用する。

【0011】

数量にともなう修飾語「約」は、表示値を含み、文脈で示された意味を持つ（例えば特定の数量の測定にともなう許容誤差の範囲を含む）。

【0012】

「所望の」又は「所望に応じて」は、後述する事象や状況が起こっても起こらなくてもよく、後述する材料が存在してもしなくてもよいことを意味し、関連する説明は、事象や状況が起こったり材料が存在する場合と、事象や状況が起こらなかったり材料が存在しない場合との両方を包含する。

【0013】

一実施形態は、二酸化炭素を含有する混合ガスから二酸化炭素を分離するメンブレンを提供し、このメンブレンは延伸ポリテトラフルオロエチレン及びポリシロキサンを含む。

【0014】

混合ガスは石炭火力発電所からの排出ガスとすることができる。一実施形態では、混合ガスは二酸化炭素及び窒素を含有することがある。別の実施形態では、混合ガスは二酸化炭素及び酸素を含有することがある。他の実施形態では、混合ガスは二酸化炭素、窒素及び酸素を含有することがある。一実施形態では、混合ガスは約3～約15体積%の二酸化炭素、約70～約90体積%の窒素及び約1～約15体積%の酸素を含有する。混合ガスは、別のガス、例えば水蒸気、アルゴン又は亜硫酸ガスを含むこともある。

【0015】

延伸ポリテトラフルオロエチレン（ePTFE）は、ポリテトラフルオロエチレンを延伸させた形態であり、ポリテトラフルオロエチレンより実質的に多孔質及び高強度である。延伸ポリテトラフルオロエチレンは、ポリテトラフルオロエチレンを35～327で約10%/秒超の速度で一方向以上に引き延ばすことにより製造する。延伸ポリテトラフルオロエチレンの製造法は米国特許第3953566号（先行技術として援用する）に記載されている。延伸ポリテトラフルオロエチレンメンブレンは市販品を入手できる。

【0016】

ポリシロキサンはどのようなタイプのポリシロキサンでもよい。一実施形態では、ポリ

10

20

30

40

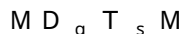
50

シロキサンはポリオルガノシロキサンである。別の実施形態では、ポリオルガノシロキサンは架橋型で、この場合ポリオルガノシロキサンを架橋剤及び触媒と反応させる。

【 0 0 1 7 】

ポリオルガノシロキサンは線状でも枝分れでもよい。一実施形態では、ポリオルガノシロキサンは次式で表される。

【 0 0 1 8 】



式中のMは $R^2_a R^3_3 - a SiO_{1/2}$ であり、Dは $R^4_2 SiO_{2/2}$ であり、Tは $R^5 SiO_{3/2}$ であり、 R^2 は、炭素原子数1～60、例えば炭素原子数1～30のアルコキシ、アリーロキシ又はアラルコキシ（アリーロアルコキシ）であり、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に炭素原子数1～60、例えば炭素原子数1～30、さらに炭素原子数1～10のアルキル、アリーロ又はアラルキルであり、aは1～3の整数であり、q及びsは各々独立に0～300の整数である。別の実施形態では、q及びsは各々独立に0～50の整数であり、他の実施形態では、q及びsは各々独立に0～20の整数である。

【 0 0 1 9 】

一実施形態では、ポリオルガノシロキサンの粘度は約10センチストークス（cSt）～約1000000cStの範囲である。ポリオルガノシロキサンの粘度は、上限値が約1000000cSt、約500000cSt、約100000cSt、約10000cSt、約1000cSt、約500cSt、約250cSt及び約120cStである範囲を含む。ポリオルガノシロキサンの粘度は、下限値が約10cSt、約50cSt、約90cSt、約250cSt、約500cSt、約1000cSt、約10000cSt及び約100000cStである範囲を含む。下限値及び上限値は独立に組合せて、本発明を実施する際に使用する範囲を決めることができる。粘度はBrookfield DV-II又はHAAKE製RheoStress 600により25℃で測定する。

【 0 0 2 0 】

一実施形態では、ポリシロキサンは線状又は枝分れヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサンである。

【 0 0 2 1 】

架橋剤は、シロキサンを架橋するのに適当であればどのようなタイプの架橋剤でもよく、例えばケイ酸N-プロピル、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラブチル、トリアルキルシランなどの三官能性シラン及びテトラアルキルシランなどの四官能性シランがある。アルキル基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル及びデシルがある。一実施形態では、架橋剤はケイ酸N-プロピルである。架橋剤はポリシロキサンの約0.2～約5.0当量の範囲の量で添加する。

【 0 0 2 2 】

触媒は、どのようなタイプの硬化触媒でもよく、例えばジブチル酸化スズ、ジブチル酸化スズ及びカルボン酸のジアルキル金属塩、例えばジラウリン酸ジブチルスズやジアジピン酸ジブチルスズがある。一実施形態では、触媒はジブチル酸化スズである。触媒はポリシロキサンの0.2～5.0当量の範囲の量で添加する。

【 0 0 2 3 】

架橋剤、ポリシロキサン及び触媒は任意の従来法で反応させることができる。反応物質の添加順序は、本質的でなく、任意の順序にできる。架橋剤と触媒は等モル量で使用する。

【 0 0 2 4 】

ポリシロキサンはポリシロキサンを硬化するのに適当であればどのような温度で架橋してもよい。一実施形態では、ポリシロキサンは室温～70℃程度で硬化することができる。別の実施形態では、ポリシロキサンは室温で硬化する。

【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

50

メンブレンは1層以上からなる複合構造にできる。一実施形態では、メンブレンは3つの層を含む。一実施形態では、メンブレンは1つの活性層と2つの支持層を含む。別の実施形態では、メンブレンは、活性層が2つの支持層間に挟まれた構造である。

【0026】

支持層は、メンブレン構造の支持体であり、ガス透過性である。支持層の厚さは、メンブレンを支持するのに十分な厚さであり、かつガスが高流量でメンブレンを通過するのに十分な薄さでなければならない。一実施形態では、各支持層は約10 μm ~ 約50 μm の範囲である。別の実施形態では、各支持層は約20 μm ~ 約40 μm の範囲である。他の実施形態では、各支持層は約25 μm である。

【0027】

活性層は、窒素又は酸素より二酸化炭素に対して透過性であり、混合ガスから二酸化炭素を分離する。活性層の厚さは、メンブレンが適当な選択性をもつのに十分な厚さであり、かつガスが高流量でメンブレンを通過するのに十分な薄さでなければならない。一実施形態では、活性層は約10 μm ~ 約600 μm の範囲である。別の実施形態では、活性層は約100 μm ~ 約500 μm の範囲である。他の実施形態では、活性層は約500 μm である。

【0028】

一実施形態では、各支持層は延伸ポリテトラフルオロエチレンを含み、活性層はポリシロキサンを含む。別の実施形態では、メンブレンは、ポリシロキサンを含む活性層が延伸ポリテトラフルオロエチレンを含む2つの層間に挟まれた構造である。

【0029】

複合メンブレンの層は任意の従来法で設ける。一実施形態では、これらの層は、スプレー、刷毛塗り、ロール塗布、流し込み、浸漬、コーティング又は予め形成した層の集成によって設ける。一実施形態では、複合メンブレンは、活性層の両側に支持層を設けることによって製造する。別の実施形態では、活性層材料を支持層上に流し込むことにより活性層を支持層に設ける。他の実施形態では、ポリオルガノシロキサンを延伸ポリテトラフルオロエチレン上に流し込むことによりポリオルガノシロキサン活性層を延伸ポリテトラフルオロエチレン支持層に設け、次に第2の延伸ポリテトラフルオロエチレン支持層をポリシロキサン活性層に重ね、ポリオルガノシロキサンを硬化、架橋して両支持層に固定する。架橋後のポリオルガノシロキサン層は各延伸ポリテトラフルオロエチレン支持層に強く密着し、過酷な環境に対して高強度、高安定性のメンブレンを与える。

【0030】

図1に一実施形態を示す。複合メンブレン10は2つの支持層20及び1つの活性層30を含む。支持層20は延伸ポリテトラフルオロエチレンを含み、その厚さは各々約25 μm である。活性層30は架橋ポリジメチルシロキサンを含み、その厚さは約500 μm である。支持層20は複合メンブレン10を安定にする。混合ガス(図示せず)は容易に支持層20を通過する。活性層30は二酸化炭素に対してより透過性であり、混合ガスから二酸化炭素を分離する。二酸化炭素は容易に複合メンブレンを通過し、その後隔離又はさらなる処理に回すことができる。残りの混合ガスは活性層30を通過せず、大気に排出するか追加の処理に回すことができる。

【0031】

別の実施形態は、少なくとも二酸化炭素を含有する混合ガスから二酸化炭素を分離する方法を提供し、この方法は延伸ポリテトラフルオロエチレン及びポリシロキサンを含むメンブレンに混合ガスを通す工程を含む。

【0032】

活性層は、さらに多孔質セラミックを導入し、活性層の孔径を調節することによりポリシロキサンの選択性を高めることができる。このセラミックはどのようなタイプのセラミックでもよい。一実施形態では、セラミックにはゼオライト、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Si_3N_4 又は ZrO_2 がある。別の実施形態では、セラミックにはジルコニア又はゼオライトがある。

10

20

30

40

50

【0033】

ゼオライトは、約0.1nm～5.0nmの範囲の孔径を有する多孔質材料である。この孔径は、交換可能な陽イオンとして気孔内部に金属イオンを取り込むことによりさらに調節できる。別の実施形態では、ゼオライトには、金属イオンを交換したゼオライトA、ZSM-5及びゼオライトβがあり、この金属イオンには、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、リチウム及びルビジウムがある。

【0034】

セラミックをポリシロキサンと組み合わせるには、セラミックをポリシロキサンに混合してスラリーを形成し、スラリーを成形して活性層とする。一実施形態では、セラミックは、約10体積%～65体積%未満の濃度でポリシロキサンと混合する。別の実施形態では、セラミックは、ポリシロキサンの重量に基づいて約10～約60重量%の範囲でポリシロキサンと混合する。

【0035】

一実施形態では、メンブレンの気孔は、窒素に対する二酸化炭素の分離係数約10～約100を実現するのに適当である。別の実施形態では、分離係数は10超である。一実施形態では、活性層中の平均孔径は約0.1～約1.0nmである。他の実施形態では、平均孔径は約0.1～約2nmである。

【0036】

集成メンブレン構造は、発電所の排気系又はガスもしくは石炭燃焼タービンの排気系に取り付けることができる。

【実施例】

【0037】

当業者が本発明を適切に実施できるように、以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、実施例は本発明を制限するものではない。

【0038】

実施例1

複合メンブレンを製造するために、BHAテクノロジーズ社から入手した2つの延伸ポリテトラフルオロエチレン(ePTFE)メンブレン及びGelast社から入手した粘度約90～120cStのヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いた。PDMSは等モルのケイ酸N-プロピル及びジブチル酸化スズの混合物で架橋した。ポリマーカップ中でPDMSをケイ酸N-プロピル及びジブチル酸化スズと混ぜ、手で混合した。

【0039】

ePTFEメンブレンの支持体として2つの厚ガラススラブを使用した。1つのePTFEメンブレンを1つのガラススラブにぴったりかぶせた。PDMS層の厚さを制御するために、覆ったePTFEメンブレンの上に4つの厚さ0.5mmのスペーサーを置いた。覆ったePTFEメンブレン上に架橋性PDMS混合物を500μmの厚さに流し込んだ。PDMSスラリーを下側のガラススラブ上に流し込んだ後、メンブレンで覆ったもう1つのガラススラブをスペーサーの上に置いた。数分後、上側のガラススラブを引き上げた。このメンブレンを室温で8時間放置し硬化させた。

【0040】

硬化後のメンブレンから透過性測定用に直径7cmの円板を切り出した。図2に示した定圧/可変容量装置を使用して透過特性を求めた。圧力セル220中のスチールメッシュ210上に複合メンブレン200をセットした。圧力セル220は、二酸化炭素を含む混合ガス用のガス注入口230及び分離した二酸化炭素ガス用の排出口240をもつ。混合ガスは複合メンブレン200に接触する。二酸化炭素は、メンブレン200を通り、排出口240から外に出る。下流圧力を0.91barに維持しながら、上流圧力を2～3.5barの間で変化させた。石炭膜流量計を使用してガス流量を測定した。測定前に上流チャンバーを透過性ガスで浄化した。メンブレンを通過するN₂及びCO₂ガスの測定流量を表1に示す。定常状態条件に達したとき、個々のガスについて透過性を求めた。

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

表 1: メンブレン面積約 35.4 cm^2 の圧力セルのメンブレンを通しての測定ガス流量

メンブレン 実施例	ガス	供給圧力	透過圧力	ガス流量
		Bar	Bar	cc/min
1	N ₂	4.9	0.91	0.005
	CO ₂	4.9	0.91	0.055
2	N ₂	3.9	0.91	0.0041
	CO ₂	3.9	0.91	0.044
3	N ₂	5.9	0.91	0.0046
	CO ₂	5.9	0.91	0.0542

ガス流量から個々のガスの透過係数を計算したところ、CO₂ が 6200 barrer 、N₂ が 600 barrer であった。CO₂ 及び N₂ の透過係数測定値は、窒素に対する二酸化炭素の選択比が 10 超であることを示す。酸素は窒素と同等な透過性をもち、したがって、本発明のメンブレンは、窒素に対する二酸化炭素及び酸素に対する二酸化炭素の選択比が 10 超である。

【 0 0 4 2 】

図 3 は文献 (Powell, Clem E. & Qiao, Greg G. (2006), Journal of Membrane Science 279, 1-49) に記載されたデータからのグラフである。図 3 は、何種類かのメンブレン、例えばポリアセチレン、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリピロロン及びポリスルホンの二酸化炭素の透過係数及び選択比を示す。ポリマーメンブレンの二酸化炭素の透過係数は、本実施例の二酸化炭素の透過係数よりはるかに低い (約 10 分の 1)。これは、ガス流量の増加、メンブレンの必要面積の減少につながる。

【 0 0 4 3 】

本メンブレンの機械的特性を測定した。それを表 2 に示し、ePTFE メンブレン及び PDMS メンブレンと比較する。PDMS 単独では、機械的特性を測定するのに十分な機械的強度をもたない。

【 0 0 4 4 】

【表 2】

表 2

試料	最大荷重での 引張応力(ksi)	引張弾性率 (ksi)	引張伸び (%)	ミューレン 強さ (psi)	空気透過性 (cfm)
実施例 1	3.33 (MD)	7.54 (MD)	61 (MD)	32	空気透過性 なし
	6.06 (XD)	15.049 (XD)	48.20 (XD)		
ePTFE メンブレン	1.54 (MD)	0.774 (MD)	280 (MD)	18	0.4-0.55
	3.52 (XD)	11.186 (XD)	59 (XD)		
PDMS メンブレン	-----	-----	-----	-----	-----
	-----	-----	-----		

MD: 縦方向

XD: 横方向

実施例 1 の複合メンブレンは、優れた機械的強度及び流体静力学強度をもち、増加した引張強さ及び弾性率を示し、空気を透過せず、MD の引張伸び率が減少している。

【 0 0 4 5 】

実施例 2

複合メンブレンを製造するために、BHA テクノロジーズ社から入手した 2 つの延伸ポリテトラフルオロエチレン (ePTFE) メンブレン及び Gelest 社から入手した粘度約 5000 cSt のヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた。PDMS は等モルのケイ酸 N - プロピル及びジブチル酸化スズの混合物で架橋した。ポリマーカップ中で PDMS をケイ酸 N - プロピル及びジブチル酸化スズと混ぜ、手動で混合した。

【 0 0 4 6 】

ePTFE メンブレンの支持体として 2 つの厚ガラススラブを使用した。1 つの ePTFE メンブレンを 1 つのガラススラブにぴったりかぶせた。PDMS 層の厚さを制御するために、覆った ePTFE メンブレンの上に 4 つの厚さ 0.5 mm のスペーサーを置いた。覆った ePTFE メンブレン上に架橋性 PDMS 混合物を 500 μm の厚さに流し込んだ。PDMS スラリーを下側のガラススラブ上に流し込んだ後、メンブレンで覆ったもう 1 つのガラススラブをスペーサーの上に置いた。数分後、上側のガラススラブを引き上げた。このメンブレンを室温で 8 時間放置し硬化させた。

【 0 0 4 7 】

硬化後のメンブレンから透過性測定用に直径 7 cm の円板を切り出した。図 2 に示した定圧 / 可変容量装置を使用して透過特性を求めた。下流圧力を 0.91 bar に維持しながら、上流圧力を 2 ~ 3.5 bar の間で変化させた。石鹼膜流量計を使用してガス流量を測定した。測定前に上流チャンバーを透過性ガスで浄化した。メンブレンを通過する N₂ 及び CO₂ ガスの測定流量を表 1 に示す。定常状態条件に達したとき、個々のガスについて透過性を求めた。

【 0 0 4 8 】

ガス流量から個々のガスの透過係数を計算したところ、CO₂ が 2368 barrer、N₂ が 226 barrer であった。CO₂ 及び N₂ の透過係数測定値は、窒素に対する二酸化炭素の選択比が 10 であることを示す。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

実施例 3

複合メンブレンを製造するために、BHAテクノロジーズ社から入手した2つの延伸ポリテトラフルオロエチレン(ePTFE)メンブレン及びGelest社から入手した粘度約90~120cStのヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いた。PDMSは等モルのケイ酸N-プロピル及びジブチル酸化スズの混合物で架橋した。ポリマーカップ中でPDMSをケイ酸N-プロピル及びジブチル酸化スズと混ぜ、手動で混合した。これに11.8gのβゼオライトを混合した。遊星型ミキサを用いて均一なスラリー混合物を形成した。

【0050】

ePTFEメンブレンの支持体として2つの厚ガラススラブを使用した。1つのePTFEメンブレンを1つのガラススラブにぴったりかぶせた。スラリー混合物層の厚さを制御するために、覆ったePTFEメンブレンの上に4つの厚さ0.5mmのスペーサーを置いた。覆ったePTFEメンブレン上にスラリー混合物を500μmの厚さに流し込んだ。スラリー混合物を下側のガラススラブ上に流し込んだ後、メンブレンで覆ったもう1つのガラススラブをスペーサーの上に置いた。数分後、上側のガラススラブを引き上げた。このメンブレンを室温で8時間放置し硬化させた。

【0051】

硬化後のメンブレンから透過性測定用に直径7cmの円板を切り出した。図2に示した定圧/可変容量装置を使用して透過特性を求めた。下流圧力を0.91barに維持しながら、上流圧力を4.9~5.9barの間で変化させた。石鹼膜流量計を使用してガス流量を測定した。測定前に上流チャンバーを透過性ガスで浄化した。メンブレンを通過するN₂及びCO₂ガスの測定流量を表1に示す。定常状態条件に達したとき、個々のガスについて透過性を求めた。

【0052】

ガス流量から個々のガスの透過係数を計算したところ、CO₂が1850barrer、N₂が156barrerであった。CO₂及びN₂の透過係数測定値は、窒素に対する二酸化炭素の選択比が10超であることを示す。ゼオライトの添加は、優れた選択性及び透過性を維持しながら熱安定性を向上する。

【0053】

代表的な実施例を具体的説明として記載したが、以上の説明は本発明の技術的範囲を限定するものではない。したがって、本発明の要旨から逸脱することなく、種々の変更、改変及び代替物を同業者が想起することができる。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】一実施形態の複合メンブレンの構造を示す線図である。

【図2】メンブレンを収めた試験圧力セルの概略図である。

【図3】種々のメンブレンの選択比及び透過係数を示すグラフである。

【符号の説明】

【0055】

- 10 複合メンブレン
- 20 支持層
- 30 活性層

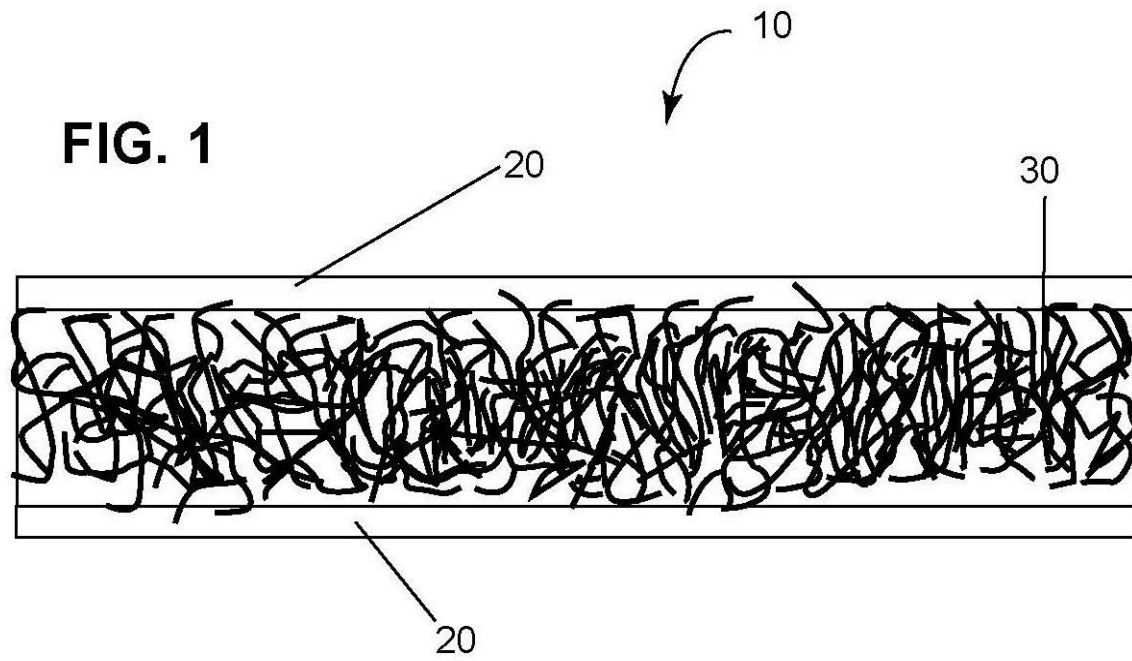
10

20

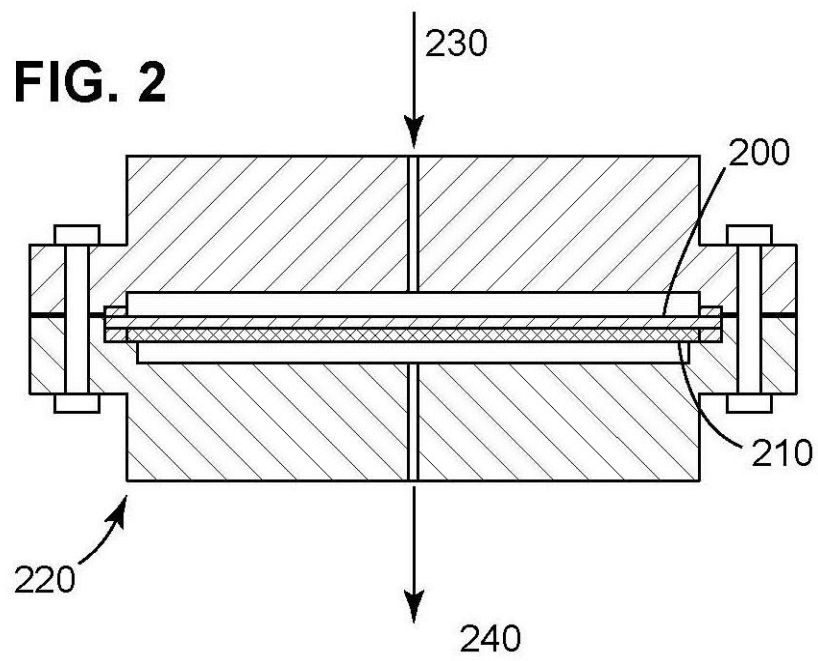
30

40

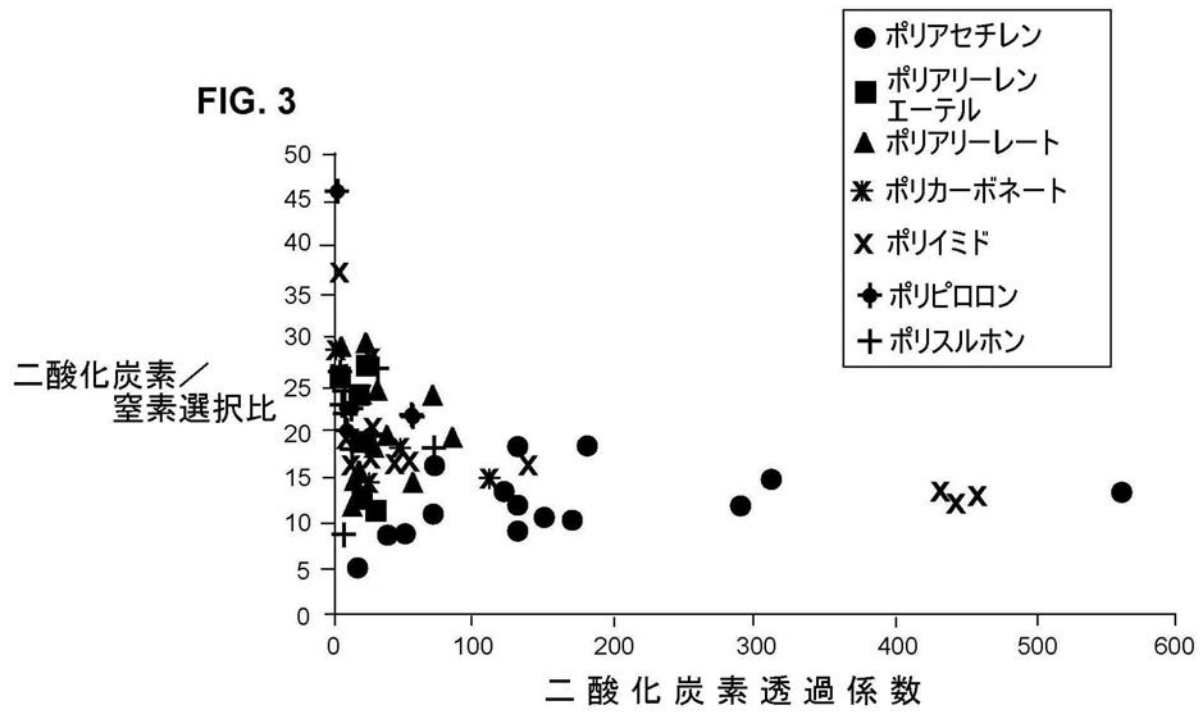
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 クンジ・タンドン
インド、バンガロール、ジー・ケイ・ヴィ・ケイ・キャンパス、エヌ・シー・ビー・エス、モーリ
ジ、103番
- (72)発明者 ユマカント・ラボル
インド、バンガロール、マレシュワラム、マルゴサ・ロード、トウェルフス・クロス、ドア・ナン
バー21、スリー・クリシュナ・アパートメンツ、プロット・ナンバー3
- (72)発明者 ウラッシュ・クマール・パーリック
インド、オリッサ、ディスト：ピュリ、ヴィア・アスタラング、ポスト：シスア、バダシレイ（番
地なし）
- (72)発明者 ラジャッパン・ヴェトリヴェル
インド、バンガロール、クンダラハリ、ブルックフィールド、ミレニウム・ハビタット、ブロック
- エイ、ナンバーエム - 01

審査官 富永 正史

- (56)参考文献 特表平11-512349(JP,A)
特開昭50-022881(JP,A)
特開昭62-183837(JP,A)
特開平06-269649(JP,A)
特開昭57-081805(JP,A)
特開平09-024253(JP,A)
特開昭62-294420(JP,A)
特開昭61-021718(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 61/00 - 71/82
B01D 53/22