

明 細 書

発明の名称：

二酸化炭素分離用複合体、二酸化炭素分離用モジュール、及び二酸化炭素分離用複合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素分離用複合体、二酸化炭素分離用モジュール、及び二酸化炭素分離用複合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、混合ガス中の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ために用いられる、二酸化炭素分離用複合体を形成する技術が開発されている。小さな体積でより多くのガスを処理するために二酸化炭素分離用複合体を密に充填した二酸化炭素分離用モジュールは、気体を透過させる流路材としての支持体と、二酸化炭素キャリアを含有する二酸化炭素分離膜と、気体透過性を有する多孔質膜とを備え、支持体の空隙を気体が通過する途上において二酸化炭素分離膜の機能により気体中の二酸化炭素が分離、除去される。

[0003] 例えば、特公平7-102310号公報には、二酸化炭素キャリアーを含む水溶液を架橋構造を有するビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体に吸収させて形成したハイドロゲル膜からなる、促進輸送膜としての二酸化炭素分離ゲル膜が記載されている。

更に、WO2009/093666号公報には、疎水性多孔膜と親水性多孔膜とを重ね合わせた二層構成の多孔膜の親水性多孔膜上に、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体と炭酸セシウムのような二酸化炭素キャリアー

を含む水溶液を塗布して、親水性多孔膜中にビニルアルコールーアクリル酸塩共重合体と二酸化炭素キャリアーを含むハイドロゲル膜を形成し、その上に、疎水性多孔膜を重ねた構成よりなる二酸化炭素促進輸送膜積層体が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特公平 7-102310 号公報に記載されているハイドロゲル膜は、加圧下で多量の水蒸気を含んだ高流量のガスから二酸化炭素を分離する方法に用いられるため、水蒸気に由来する凝縮水により、ハイドロゲル膜が劣化し、二酸化炭素分離能が低下する。

WO 2009/093666 号公報に記載されているような、ハイドロゲル膜が二つの多孔膜で挟持された二酸化炭素促進輸送膜積層体においては、疎水性多孔膜によって凝縮水がはじかれ、ハイドロゲル膜への凝縮水の浸入が防止されると記載されている。このようなハイドロゲル膜への凝縮水の浸入が防止されれば、ハイドロゲル膜の劣化が減少し、二酸化炭素分離能の低下が抑制される。

しかし、WO 2009/093666 号公報に記載の二酸化炭素促進輸送膜積層体は、親水性多孔膜中にもハイドロゲル膜が形成されているために、その部分でのガス透過性が低下してしまい、二酸化炭素分離能が満足できるものではない。更に、供給ガス流路用部材を使用しないために、供給ガス流路用部材の使用に起因する問題点も存在しない。

[0005] 本発明はこのような状況を考慮してなされたものであり、二酸化炭素分離能に優れることは勿論のこと、加圧（例えば、数百 kPa 以上、更には例えば、1 MPa 以上）された環境下で、水蒸気を含む高流量のガスから二酸化炭素を分離する過程で生成する上記水蒸気に由来する凝縮水によって、二酸化炭素分離能が低下してしまうことが抑制され、しかも多孔質保護層と供給ガス流路材による乱流効果により二酸化炭素分離能が向上した二酸化炭素分離用複合体を提供することを課題とする。更に、本発明は、前記二酸化炭素

分離用複合体を用いた二酸化炭素分離用モジュール、及び二酸化炭素分離用複合体の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決する本発明は、以下のとおりである。

<1> ガス透過性支持体と、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む二酸化炭素分離層と、平均厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層と、供給ガス流路用部材と、をこの順で備える二酸化炭素分離用複合体。

<2> 前記多孔質保護層の平均孔径が、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である<1>に記載の二酸化炭素分離用複合体。

<3> 前記多孔質保護層の空孔率が、3%以上90%以下である<1>又は<2>に記載の二酸化炭素分離用複合体。

[0007] <4> 前記多孔質保護層が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、ポリサルフォン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、及びポリアミドから選ばれた少なくとも一つで構成されている<1>~<3>のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離用複合体。

<5> 前記多孔質保護層と前記供給ガス流路用部材とが、互いに固着されている<1>~<4>のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離用複合体。

<6> 前記供給ガス流路用部材が、 $100\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下の平均厚さを有する<1>~<5>のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離用複合体。

[0008] <7> 有孔の中空状中心管に、らせん状に巻回された<1>~<6>のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離複合体を含む二酸化炭素分離用モジュール。

<8> ガス透過性支持体上に、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む水溶液を塗布し、乾燥して二酸化炭素分離層を形成する二酸化炭素分離層形成工程と、前記二酸化炭素分離層上に、平均厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$

以下の水蒸気透過性の多孔質保護層をラミネートする多孔質保護層形成工程と、を含む二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

＜9＞ ガス透過性支持体上に、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む水溶液を塗布し、乾燥して、二酸化炭素分離層を形成する二酸化炭素分離層形成工程と、前記二酸化炭素分離層上に、平均厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層をラミネートする多孔質保護層形成工程と、前記多孔質保護層上に、供給ガス流路用部材を接着させる供給ガス流路用部材形成工程と、を含む二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、二酸化炭素分離能に優れることは勿論のこと、加圧環境下で、水蒸気を含む高流量のガスから二酸化炭素を分離する過程で生成する上記水蒸気に由来する凝縮水によって、二酸化炭素分離能が低下してしまうことが抑制され、しかも多孔質保護層と供給ガス流路材による乱流効果により二酸化炭素分離能が向上した二酸化炭素分離用複合体が提供される。

更に、本発明によれば、前記二酸化炭素分離用複合体を用いた二酸化炭素分離用モジュール、及び二酸化炭素分離用複合体の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る二酸化炭素分離用複合体の断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る二酸化炭素分離用複合体の製造方法を実施するための一実施形態に係る製造装置を示す構成図である。

[図3]本発明の別の一実施形態に係る二酸化炭素分離用複合体の製造方法を実施するための一実施形態に係る製造装置を示す構成図である。

[図4]本発明に係る二酸化炭素分離用複合体を組み込んだスパイラル型二酸化炭素分離用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

[0011] 以下、本発明に係る本発明に係る二酸化炭素分離用複合体及び二酸化炭素分離用複合体の製造方法について、図面を参照しながら説明する。尚、図面

中、同一の符号は各図において同一の構成を示すものとし、重複する説明を省略する場合がある。

[0012] <二酸化炭素分離用複合体>

図 1 は、本発明の一実施形態に係る二酸化炭素分離用複合体の断面図である。

図 1 に示すように、本発明に係る二酸化炭素分離用複合体 10 は、二酸化炭素分離層 14 の一方の面がガス透過性支持体 12 で保護され、かつ他方の面が平均厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層 16 で保護されていると共に、この多孔質保護層 16 上に、供給ガス流路用部材 18 が設けられた構成となっている。

[0013] 更に、二酸化炭素分離層 14 は、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含んで構成されている。この二酸化炭素分離用複合体 10 を用いて、供給ガス中に含まれる二酸化炭素を分離する場合、供給ガス 20 は、先ず、二酸化炭素分離用複合体 10 の供給ガス流路用部材 18 に供給される。このとき、供給ガス 20 は、供給ガス流路用部材 18 中を矢印 20A の方向に流れる過程で、矢印 20A、20B、20C で示されるように分流、拡散し、次いで、このように分流、拡散した供給ガスが、更に多孔質保護層 16 によって矢印 20D で示されるように分流、拡散した上で二酸化炭素分離層 14 と接触する。供給ガス流路用部材 18 及び多孔質保護層 16 により分流、拡散した供給ガス 20 は、二酸化炭素分離層 14 と広い面積で接触することになり、供給ガス 20 に含まれる二酸化炭素が二酸化炭素分離層 14 に効率的に吸収、拡散する。そのため、供給ガス 20 に含まれる二酸化炭素が効率よく分離される。

[0014] 更に、供給ガス 20 に含まれる水蒸気が本発明に係る二酸化炭素分離用複合体 10 の供給ガス流路用部材 18 中で結露して凝縮水となった場合においても、平均厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層 16 がバリアとなって二酸化炭素分離層 14 への凝縮水の浸入が防止される。また、仮に、二酸化炭素分離層 14 中で水蒸気が凝縮水となったとしても、

前記のとおり、供給ガス 20 が供給ガス流路用部材 18 と多孔質保護層 16 の二つの層によって、分流、拡散しているため、凝縮水の体積は微小であり、かつ凝縮水が局所的な場所に形成されることがないので、二酸化炭素分離層 14 の劣化は極めて少ない。その結果として、長時間の使用によっても二酸化炭素分離能の低下が抑制された二酸化炭素分離用複合体 10 が得られる。

[0015] 本発明に係る二酸化炭素分離用複合体 10 は、ガス透過性支持体 12 と、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む二酸化炭素分離層 14 と、平均厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層 16 と、供給ガス流路用部材 18 と、をこの順で含む。

[0016] 〈〈二酸化炭素分離層〉〉

二酸化炭素分離層 14 は、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含んで構成される層であり、好ましくは均質膜からなる。均質膜であることにより、高い二酸化炭素分離能を維持させることができるので好ましい。ここで、「均質膜」とは、二酸化炭素分離層 14 を構成する成分が均一に混ざり合った状態にある膜を意味し、一見して均一とみなせるような略均一な状態の膜も含まれる。

1. 吸水性ポリマー

吸水性ポリマーはバインダーとして機能するものであり、二酸化炭素分離層に使用するときには水を保持して二酸化炭素キャリアによる二酸化炭素の分離機能を発揮させる。吸水性ポリマーは、水に溶けて塗布液を形成することができるとともに、二酸化炭素分離層が高い吸水性（保湿性）を有する観点から、吸水性が高いものが好ましく、吸水性ポリマー自体の質量に対して、5 倍以上 1000 倍以下の質量の水を吸収するものであるものが好ましい。

[0017] 吸水性ポリマーとしては、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ーポリアクリル酸塩、及びポリビニルアルコールーポリアクリル酸（PVA-PAA）共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルブチラール、ポリ-N-ビニル

ピロリドン、ポリ-N-ニルアセトアミド、ポリアクリルアミドが好適であり、特にPVA-PAA共重合体が好ましい。PVA-PAA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。PVA-PAA共重合体におけるポリアクリル酸塩の含有率は、例えば5モル%以上95モル%以下が好ましく、好ましくは30モル%以上70モル%以下が更に好ましい。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。

市販されているPVA-PAA共重合体として、例えば、クラストマー-A P 2 0（商品名：クラレ社製）が挙げられる。

[0018] 2. 二酸化炭素キャリア

二酸化炭素分離層14に含まれ二酸化炭素キャリアは、二酸化炭素と親和性を有し、かつ水溶性を示すものであればよく、公知のものを用いることができる。この場合の二酸化炭素キャリアは、二酸化炭素と親和性を有する物質であり、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。例えば、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物が挙げられる。

[0019] 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、水酸化セシウム、水酸化ルビジウムなどが挙げられる。

これらの中でもアルカリ金属炭酸塩が好ましく、セシウム又はルビジウムを含む化合物が好ましい。

また、二酸化炭素キャリアは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の混合したものが挙げられる。

[0020] 3. その他の成分

二酸化炭素分離層 14 は、二酸化炭素分離膜としての分離特性に悪影響を及ぼさない範囲で、吸水性ポリマー、二酸化炭素キャリア及び水以外の、他の成分（添加剤）を含んでいてもよい。

任意に用いる成分としては、例えば、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む二酸化炭素分離層形成用水溶液（塗布液）をガス透過性支持体 12 上に塗布し、乾燥して二酸化炭素分離層 14 を形成する工程において、上記塗布液が塗布されて形成されたガス透過性支持体 12 上の塗布液膜を冷却してゲル化させる、いわゆるセツ性を制御するゲル化剤、又は、上記塗布液を塗布装置で塗布する際の塗布時の粘度を制御する粘度調整剤、二酸化炭素分離層の膜強度向上のための架橋剤、二酸化炭素吸収促進剤、その他、界面活性剤、触媒、補助溶剤、膜強度調整剤、更には、形成された二酸化炭素分離層の欠陥の有無の検査を容易とするための検出剤などが挙げられる。

[0021] 3-1. ゲル化剤

上記ゲル化剤としては、吸水性ポリマーと、二酸化炭素キャリアと、ゲル化剤と、水とを含む塗布液組成物を 50℃以上で調製し、溶液膜厚 1mm 以下に塗布した塗布液膜を 12℃の温度条件下においてから 120 秒以内の経過時間でゲル化して、上記塗布液膜を水平以外の角度に置かれた場合においても、その膜厚が重力により 1 分間以内に変化しないような性質を有するゲル化剤が挙げられる。このようなゲル化剤の好ましい具体例として、寒天類が挙げられる。市販品として、伊那寒天 UP-37、UM-11S、SY-8、ZY-4、ZY-6（以上、伊那寒天社製）、Agarose H、Agarose S（以上、ニッポンジーン社製）などが挙げられる。このようなゲル化剤を含有させることにより、ガス透過性支持体 12 中へ吸水性ポリマー等の成分が浸入することによるガス透過性支持体 12 のガス透過性の低下を抑えることができる。

[0022] 3-2. 粘度調整剤

前記粘度調整剤の好適な具体例としては、カルボキシメチルセルロースが

挙げられる。二酸化炭素分離層形成用水溶液（塗布液）にカルボキシメチルセルロースを含有させることにより、例えば3本ロールコーターのようなロールコーターでの塗布を容易とすることができる。更に、ガス透過性支持体12中へ吸水性ポリマー等の成分が浸入することによるガス透過性支持体12のガス透過性の低下を抑えることができる。

[0023] 3-3. 架橋剤

吸水性ポリマーに架橋構造を形成させて二酸化炭素分離層14の強度を向上させてもよく、この場合の架橋は、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を実施すればよい。なかでも、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸塩共重合体などの吸水性ポリマーと反応して熱架橋し得る官能基（架橋性官能基ともいう）を2以上有する架橋剤を用いて架橋構造を形成することが膜強度向上の観点から好ましく、この目的で用いる架橋性官能基を2以上有する架橋剤としては、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。

[0024] 3-4. 二酸化炭素吸収促進剤

二酸化炭素吸収促進剤は、二酸化炭素と二酸化炭素キャリアとの反応を促進する化合物であり、例えば窒素含有化合物及び硫黄酸化物が含まれる。

[0025] 前記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〕、クリプタンド〔2.2〕などの環状ポリエーテルアミン類、クリプタンド〔2.2.1〕、クリプタンド〔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。

前記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。

二酸化炭素促進剤を添加する場合、二酸化炭素分離層の総質量に対して、20質量%以上200質量%以下の範囲で含有させることが適当である。

[0026] 二酸化炭素分離層14の平均厚さは、二酸化炭素分離能に優れたものが得られるという点から、5 μ m以上50 μ m以下が好ましく、10 μ m以上40 μ m以下がより好ましくは、15 μ m以上30 μ m以下が特に好ましい。

[0027] 〈〈平均厚さ1 μ m以上500 μ m以下の水蒸気透過性の多孔質保護層〉〉

本発明に係る二酸化炭素分離用複合体10の前記多孔質保護層16は、前記二酸化炭素分離層14が圧力を受けて変形することを防止し、かつ二酸化炭素分離層14と接触する供給ガス20を分流、拡散させる機能を合わせ有するものである。

多孔質保護層16は、平均厚さが1 μ m以上500 μ m以下で、二酸化炭素透過性、水蒸気透過性、かつ、液体の水を透過しない多孔質のものである。多孔質保護層16の平均厚さは、1 μ mより薄くなると、二酸化炭素分離層14が圧力を受けて変形することを防止する機能が不十分となり、500 μ mを超えると、供給ガス20が多孔質保護層16の厚み方向への通過が妨げられて、二酸化炭素分離能が劣るものになってしまう上、例えばスパイラル型二酸化炭素分離用モジュールとした場合に、巻き径が大きくなり過ぎてしまい、欠陥が生じやすくなってしまふ。これら両者のバランスから、多孔質保護層16の平均厚さは、1 μ m以上500 μ m以下が好ましく、10 μ m以上100 μ m以下がより好ましい。

[0028] 上記多孔質保護層16は、二酸化炭素透過性、及び水蒸気透過性であることが必要であり、かつ、水蒸気に由来する凝縮水は透過しない。そのため、多孔質保護層16が有する孔は、0.005 μ m以上1000 μ m以下の平均孔径を有するものであることが好ましい。供給ガス20が多孔質保護層16の厚み方向に、より迅速に通過し、しかも二酸化炭素分離として優れた性能を保持するという利点を得られることから、0.005 μ m以上500 μ

m以下が更に好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下がより更に好ましい。ここで、上記の平均孔径は、PMI社製「パームポロメーター」により測定し、算出した値を意味する。

[0029] 更に、上記多孔質保護層16は、空孔率が3%以上90%以下の範囲であることが好ましい。このような範囲の空孔率を有する多孔質保護層16とすることにより、供給ガス20が多孔質保護層16の厚み方向により迅速に通過し、しかも二酸化炭素分離膜として優れた性能を保持させることができる。上記空孔率は、ガスの乱流効果の発現という利点を得られることから、5%以上70%以下の範囲であることが更に好ましく、10%以上70%以下の範囲であることがより更に好ましい。

[0030] 上記多孔質保護層16を構成する素材は、平均厚さ $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の多孔質層を形成し得るものであれば、特に制限なく使用することができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリプロピレン(PP)、ポリサルフォン(PSF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド、ポリアミド等が挙げられる。中でも、疎水性のものが好ましく、水蒸気透過性かつ水蒸気に由来する凝縮水不透過性の性能に優れるPP及びPTFEが好ましい。中でも、PTFEは、種々の平均孔径を有する多孔質フィルムが市販されているので、入手が容易である。

また、供給ガス流路用部材18がPPを素材とする場合には、多孔質保護層16を構成する素材をPPとすることにより、これら両者を加熱融着により固着させることができるという利点を得られる点で好ましい。

[0031] 〈〈供給ガス流路用部材〉〉

供給ガス流路用部材18は、供給ガス20が送り込まれる層であり、スパーサーとしての機能を有し、かつ、供給ガス20が通過している間に、分流、拡散を生じさせる。本発明においては、このような供給ガス流路用部材18を備えるため、二酸化炭素分離用モジュールとしての機能が十分に発揮さ

れる。

供給ガス流路用部材 18 としては、目開き $30\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下の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供給ガス 20 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。更に、十分な通気性と引っ張り応力に対する耐伸張性を有するものであれば、不織布、織布、編物なども使用することができる。

また、高温で水蒸気を含む供給ガス 20 を供給することを想定すると、供給ガス流路用部材 18 は、耐湿熱性を有することが好ましい。

[0032] ここで、「耐熱湿性」のうちの「耐熱性」とは、 80°C 以上の耐熱性を有していることを意味する。具体的に、 80°C 以上の耐熱性とは、 80°C 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、熱収縮或いは熱溶融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°C $80\% \text{RH}$ 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、熱収縮或いは熱溶融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。

[0033] 供給ガス流路用部材 18 の材質としては、何ら限定されるものではないが、例えば、紙、上質紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙、セルロース、合成樹脂、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。

上記合成樹脂としては、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 (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、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)、ポリフェニレンスルフィド (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 (PVDF) 等が好適なものとして挙げられる。

また、既述の樹脂や無機材料からなる繊維、モノフィラメント、コードなどを用いてなる不織布、織布、編物なども好ましく使用される。

[0034] 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°C 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。

供給ガス流路用部材18は、市販品としても入手可能である。

[0035] 供給ガス流路用部材18の平均厚さは、特に限定されないが、 $100\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 以上 $950\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $200\mu\text{m}$ 以上 $900\mu\text{m}$ 以下である。

[0036] 供給ガス流路用部材18は、多孔質保護層16に固着されていることが好ましい。これにより、供給ガス流路用部材18と、多孔質保護層16とが相対的にずれることを防ぐことができる。供給ガス流路用部材18と多孔質保護層16とは、熱融着により固着されていることが好ましい。熱融着を容易とするため、供給ガス流路用部材18と多孔質保護層16とは、同じ素材が使用されていることが好ましい。例えば、両者とも素材としてポリプロピレンが使用されていることが好ましい。更に、熱融着される箇所は、全面ベタである必要はなく、供給ガス流路用部材18と多孔質保護層16とが、その面に平行な方向にずれることを防止することができれば、ランダムに、かつ、まばらであって良い。例えば、 $1\text{個}/\text{cm}^2$ 以上、 $10000\text{個}/\text{cm}^2$ 以下の範囲が適当である。

[0037] 〈〈ガス透過性支持体〉〉

ガス透過性支持体12は、ガス透過性、なかでも二酸化炭素の透過性を有する限り特に限定されない。

ガス透過性支持体12の材質としては、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、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、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、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、ポリプロピレン、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の樹脂材料等が好適に挙げられる。

[0038] ガス透過性支持体 12 は、二酸化炭素分離層 14 で分離された二酸化炭素の通路となることから、二酸化炭素の透過性が良好であることが必要である。そのため、二酸化炭素分離層 14 を構成する吸水性ポリマー等がガス透過性支持体 12 中に浸入していないことが望ましい。

このような観点から、多孔質樹脂シートが最も好ましく、多孔質樹脂シートと不織布との複合支持体も好ましい態様である。多孔質樹脂シートと不織布との複合支持体の場合、二酸化炭素分離層 14 は、多孔質樹脂シート側の表面に、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む塗布液を塗布し、乾燥して形成するか、又は予め仮支持体上に、上記の塗布液を塗布し、乾燥して二酸化炭素分離層 14 を形成しておき、この二酸化炭素分離層 14 を前記複合支持体の多孔質樹脂シート側の表面に転写することにより形成される。

多孔質樹脂シートの孔径は小さいことが、吸水性ポリマー等の浸入を防ぐという観点から好ましい。具体的には最大孔径が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。入手容易性の観点から、最も適当な範囲は $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0039] ここで、上記「最大孔径」は、以下の方法により測定された値である。

(最大孔径及び最小孔径の測定方法)

最大孔径については、バブルポイント法により最大孔径（バブルポイント）を測定した。測定装置として、PMI 社製パームポロメーターを使用し（JIS K 3832 に準拠）、具体的には、3 cm 四方に切り出した多孔質樹脂シートを、界面活性剤液（ガルウィック液）に浸漬する。取り出して

余分な界面活性剤液を軽くふき取ったのち、2枚の金属メッシュで挟み、装置の測定セルにセットする。測定液として、ガルウィック液を用い、室温（25℃）にて徐々に空気で加圧し、バブルポイントを測定した。

[0040] ガス透過性支持体12は、少なくとも二酸化炭素分離層14と接する側の表面が疎水性表面であることが好ましい。二酸化炭素分離層14と接する側の表面が疎水性表面であることにより、分離層14がガス透過性支持体12中へ浸透することをより効果的に抑制でき、膜面を均一に形成できる。表面が親水性であると、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む塗布液を塗布し、乾燥して形成する場合に、吸水性ポリマーがガス透過性支持体12の孔中に浸入しやすく、ガス透過性が低下したり、あるいは不均質な二酸化炭素分離層となってしまう場合がある。更に、使用環境下で水分を含有した二酸化炭素分離層14が孔に浸み込み易くなり、二酸化炭素分離層14の膜厚分布や経時での性能劣化を引き起こす懸念がある。

ここで、「疎水性」とは、室温（25℃）における水の接触角が100°以上であることを指す。

[0041] 前記多孔質樹脂シートとしては、一般的には、自己支持性が高く、空隙率が高い膜体が好適に使用できる。なかでも、ポリプロピレン、フッ素含有樹脂からなる群より選択される樹脂を含んで形成される多孔質樹脂シートが好ましい。

より具体的には、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、高分子量ポリエチレンの延伸多孔質膜等は空隙率が高く、二酸化炭素の拡散阻害が小さく、強度や製造適性の観点から好ましい。

[0042] これらの中でも、耐熱性、耐久性の観点から、樹脂材料として、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、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、ポリプロピレン、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（PVDF）の少なくとも1種が好ましく、ポリテトラフルオロエチレンが、経時安定性の観点から

特に好ましく使用できる。

二酸化炭素分離用複合体 10 は、適用用途に応じて使用温度が異なるものの、例えば、130℃程度の高温かつ水蒸気を含む高湿下で使用される場合が多い。そのため、ガス透過性支持体 12 は、130℃においても孔構造の変化が少ない耐熱性を有し、また加水分解性の少ない素材からなることが好ましい。そのような観点からは、ポリプロピレンや、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ素含有樹脂からなる群より選択される樹脂を含んで形成されるものが好ましく、最も好ましいものは、多孔質 PTFE シートである。

多孔質樹脂シートは、単独でガス透過性支持体 12 として用いることもできるが、補強用のシートと一体化した複合支持体、例えば、補強用の通気性に優れた不織布を二酸化炭素分離層 14 と接触しない側に積層し、一体化した複合支持体なども好適に使用できる。

[0043] ガス透過性支持体 12 は、ガス透過性と強度を兼ね備える観点から、平均厚さが 30 μm 以上 500 μm 以下の範囲であることが好ましい。平均厚さが 500 μm 以下であるとガス透過性が良好であり、30 μm 以上であると強度が良好である。さらには、50 μm 以上 300 μm 以下がより好ましく、50 μm 以上 200 μm 以下が更に好ましい。

[0044] <二酸化炭素分離用複合体の製造方法>

次に、本発明に係る二酸化炭素分離用複合体の製造方法について、説明する。

図 2 は、本発明の一実施形態に係る二酸化炭素分離用複合体の製造方法を実施するための一実施形態に係る製造装置 50 を示す構成図である。図 3 の製造装置における、供給ガス流路用部材 18 を接着させる工程が省かれた製造装置である。

図 3 は、本発明の別の一実施形態に係る二酸化炭素分離用複合体の製造方法を実施するための一実施形態に係る製造装置 60 を示す構成図である。

図 2 に示すように、原反ロール 12A から矢印の方向に送り出されたガス

透過性支持体 1 2 は、搬送ロール 4 6 によって支持されながら搬送される。先ず、塗布装置 5 2 において、貯留部 1 4 A 中の二酸化炭素分離層形成用水溶液（塗布液）は、塗布ダイ 5 2 A に送られ、塗布ダイ 5 2 A から搬送ロール兼バックアップロール 5 2 B に懸架されたガス透過性支持体 1 2 の表面に塗布される。次に、ガス透過性支持体 1 2 上の塗布液膜は、乾燥装置 5 4 において、乾燥される。乾燥装置 5 4 においては、乾燥風が吹き付け、熱線の照射、これらの組み合わせ等によって、塗布液膜が乾燥されて、二酸化炭素分離層 1 4 が形成される。次に、ロール 1 6 A から送り出された多孔質保護層形成用フィルム 1 6 B が、一对のロール 5 6、5 6 によってラミネートされて、二酸化炭素分離層 1 4 の表面に多孔質保護層 1 6 が設けられる。このようにして製造された二酸化炭素分離用複合体 1 0 は、ロール 1 0 A として巻き取られる。

また、図 3 の製造装置に示されるように、多孔質保護層 1 6 上に、更にロール 1 8 A から送り出された供給ガス流路用部材 1 8 B が一对のロール 5 8、5 8 によって接着されて、供給ガス流路用部材 1 8 が設けられてもよい。

[0045] 本発明に係る二酸化炭素分離用複合体の製造方法によれば、ガス透過性支持体 1 2 の原反ロール 1 2 A から長尺状のガス透過性支持体 1 2 を連続的に送り出して搬送し、その搬送の過程で、ガス透過性支持体 1 2 の表面に、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む水溶液を塗布し、乾燥して二酸化炭素分離層 1 4 を形成し、この二酸化炭素分離層 1 4 上に、平均厚さ 0.1 μm 以上 500 μm 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層 1 6 をラミネートして形成した後、ロール状に巻き取るという、ロール・ツー・ロールの連続法により、高い生産性で二酸化炭素分離用複合体 1 0 を製造することができる。

上記二酸化炭素分離層 1 4 は物理的な圧力、擦りなどによって、変形や損傷を受け易いという本質的な特性を有している。本発明に係る二酸化炭素分離用複合体 1 0 の製造方法によれば、ロール状に巻き取られる時点では、二酸化炭素分離層 1 4 の一方の面がガス透過性支持体 1 2 で保護され、かつ他

方の面が平均厚さ $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層 16 で保護されているので、物理的な圧力、擦りなどを受けても、二酸化炭素分離層 14 が損傷することはなく、取り扱いが容易である。

更に、図 3 の製造装置で製造する二酸化炭素分離用複合体 10 の製造方法によれば、上記多孔質保護層 16 上に、更に供給ガス流路用部材 18 が設けられた構成となっているため、同様に、物理的な圧力、擦りなどを受けても、二酸化炭素分離層 14 が損傷することはなく、取り扱いが容易である。

[0046] 〈〈二酸化炭素分離層形成用水溶液（塗布液）の塗布工程〉〉

本工程は、塗布装置 52 により、一定方向に搬送されるガス透過性支持体 12 の表面に、二酸化炭素分離層形成用水溶液（塗布液） 14 A を塗布する工程である。

塗布液 14 A 中の吸水性ポリマーの含有量としては、その種類にもよるが、二酸化炭素分離層を形成し、その二酸化炭素分離層が水分を十分保持できるようにする観点から、1 質量%以上 30 質量%以下であることが好ましく、2 質量%以上 15 質量%以下であることがより好ましい。

[0047] 塗布装置 52 は、調製された塗布液が貯留される貯留部 14 A と、貯留部 14 A に貯留された塗布液を搬送ロール兼バックアップロール 52 B に懸架されたガス透過性支持体 12 の表面に塗布する塗布ダイ 52 A を備えている。塗布ダイ 52 A は、塗布液の流量と、ガス透過性支持体 12 との隙間幅を自由に調節可能で、様々な厚みの支持体について様々な厚みで塗布可能である。貯留部 14 A には、図示を省略するが、塗布液の温度を制御するヒータと、塗布液を攪拌する攪拌装置と、が設けられている。

[0048] 塗布装置 52 は、上記構成に限定されるものではなく、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等が適宜選択される。特に、膜厚均一性、塗布量などの観点から、エクストルージョンダイコーターが好ましい。

[0049] 塗布量は、塗布液組成物の組成、濃度などにもよるが、単位面積あたりの塗布量が少な過ぎると乾燥工程で塗膜に孔が形成されたり、二酸化炭素分離層としての強度が不十分となったりするおそれがある。一方、上記塗布量が多過ぎると、膜厚のバラツキが大きくなったり、得られる二酸化炭素分離層の膜厚が大きくなり過ぎて二酸化炭素の透過性が低下したりするおそれがある。

これらの観点から、ガス透過性支持体 1 2 の表面に塗布される塗布液膜の平均厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

しい。

[0050] 〈〈二酸化炭素分離層形成用水溶液（塗布液）の塗布液膜の乾燥工程〉〉

乾燥工程は、乾燥装置 5 4 において、ガス透過性支持体 1 2 上に形成された塗布液膜を乾燥させて二酸化炭素分離層 1 4 を得る工程である。なお、このとき、所望により熱架橋を同時に行ってもよい。例えば、乾燥装置 5 4 でガス透過性支持体 1 2 上の塗布液膜に温風を当てて乾燥させるが、塗布液が架橋剤を含む場合には、この温風加熱により架橋反応が進行する。

温風を吹き付ける場合、その風速は、塗布液膜を迅速に乾燥させることができ、かつ、塗布液膜の膜形状が崩れない速度、例えば、 1 m/分 以上 80 m/分 以下に設定することが好ましく、さらには 6 m/分 以上 70 m/分 以下がより好ましく、さらには 10 m/分 以上 40 m/分 以下が特に好ましい。

温風の温度は、塗布液膜を迅速に乾燥させることができるように 20°C 以上 80°C 以下に設定することが好ましく、さらには 30°C 以上 70°C 以下がより好ましく、さらには 40°C 以上 60°C 以下が特に好ましい。

[0051] 塗布液が架橋剤を含む場合、乾燥工程における乾燥と架橋は同時に行ってもよいし、別々に行ってもよい。例えば、塗膜に温風を当てて乾燥させた後、赤外線ヒータなどの加熱手段によって架橋させてもよいし、温風によって乾燥とともに架橋させてもよい。熱架橋は、例えば 100°C 以上 150°C 以

下程度に加熱することによって行うことができる。

[0052] 〈〈多孔質保護層形成工程〉〉

前記塗布工程及び乾燥工程を経て形成されたガス透過性支持体 1 2 上の二酸化炭素分離層 1 4 上には、ロール 1 6 A から送り出された多孔質保護層形成用フィルム 1 6 B が重ねられると共に、一對のロール 5 6、5 6 のニップ間を通すことにより加圧されてラミネートされ、多孔質保護層 1 6 が形成される。

一對のロール 5 6、5 6 の少なくとも一方は、加熱ロールであることが生産性の観点から好ましい。加熱温度は、二酸化炭素分離層 1 4 への影響やガス透過性支持体 1 2 へ影響を与えないか、極力影響がないように設定することが望ましい。そのため、低温かつ低圧力でラミネートされることが好ましい。例えば、多孔質保護層形成用フィルム 1 6 B として多孔質 P T F E を用いた場合には、ロール 5 6 の表面温度が 7 0℃～1 2 0℃の範囲内であることが好ましい。このような温度範囲とすることで、多孔質保護層 1 6 の形状やガス透過性に大きな影響を与えることなく、二酸化炭素分離層 1 4 に密着させられる。加熱する場合には、表面温度 7 0℃～1 2 0℃の加熱ローラプレスが好ましく、密着が良好であり、かつ、支持体の形状変化が抑制されるという観点から 8 0℃～1 1 0℃の範囲がより好ましい。加熱ローラの表面温度は、接触型又は非接触型の公知の温度計にて測定することができる。

使用する多孔質保護層形成用フィルム 1 6 B やガス透過性支持体 1 2 の耐熱性及び厚みに応じて適宜ローラ表面温度を調整することは可能であり、一對の加熱ローラの双方にヒータを備えるものとして、双方の加熱ローラを同じ温度条件としてもよく、互いに異なる温度条件としてもよく、また、片側のローラのみヒータを備え、他方を支持ローラとしてもよい。このとき、ヒータを有しない他方の支持ローラは、金属製のロールであってもよく、ゴムロールや表面に軟質樹脂層を有する弾性ロールであってもよい。

[0053] 〈〈供給ガス流路用部材形成工程〉〉

前記塗布工程、乾燥工程、及び多孔質保護層形成工程を経て形成された多

孔質保護層 16 には、ロール 18 A から送り出された供給ガス流路用部材形成用フィルム 18 B が重ねられると共に、一對のロール 58、58 のニップ間を通すことにより接着されて、供給ガス流路用部材 18 が形成される。この供給ガス流路用部材形成工程は、前記多孔質保護層形成工程と同様な方法で行うことができる。

[0054] 本発明に係る二酸化炭素分離用複合体 10 を、好ましい実施態様である後述のスパイラル型二酸化炭素分離用モジュールに組み込んで使用する場合、供給ガス流路用部材 18 を挟んで対称となるように、供給ガス流路用部材 18 の両面に、多孔質保護層 16、二酸化炭素分離層 14 及びガス透過性支持体 12 を備える構成とされる。このような構成を有する二酸化炭素分離用複合体は、図 1 で示される二酸化炭素分離用複合体を、供給ガス流路用部材 18 が内側にして二つ折りにすることにより得ることができるが、ガス透過性支持体 12 上に、二酸化炭素分離層 14 及び多孔質保護層 16 を設けた中間体を製造し、この中間体を、供給ガス流路用部材 18 を挟んで、多孔質保護層 16 が内側となるように二つ折りにしたもの（以下、これを「二つ折り二酸化炭素分離用複合体」と呼ぶ。）を製造してもよい。

[0055] <二酸化炭素分離用モジュール>

本発明に係る二酸化炭素分離用複合体 10 は、二酸化炭素分離用モジュールに組み込まれて使用される。組み込まれる二酸化炭素分離モジュールの種類には特に制限はなく、公知の装置に適宜使用される。以下に示す実施形態では、二酸化炭素分離用複合体 10 が、有孔の中空状中心管に、らせん状巻かれて収納されたスパイラル型二酸化炭素分離用モジュールを例に挙げて説明するが、これに制限されるものではない。

図 4 は、本発明に係る二酸化炭素分離用複合体 10 を組み込んだスパイラル型二酸化炭素分離用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。

スパイラル型二酸化炭素分離用モジュール 90 は、その基本構造として、有孔の中空状管よりなる透過ガス集合管 82 の回りに、二つ折り二酸化炭素

分離用複合体 100 と透過ガス流路用部材 30 との重畳体 92 を、前記二つ折り二酸化炭素分離用複合体 100 の折り曲げ側端部を巻き付け開始側として、透過ガス集合管 82 の周りに複数を巻き回して構成され、最外周が被覆層 94 で覆われると共に、両端にそれぞれテレスコープ防止板 88A、88B が取り付けられて構成される。

[0056] このような構成の二酸化炭素分離モジュール 90 は、その一端部 80A 側から二酸化炭素分離用複合体 10 の供給ガス流路用部材 18 に二酸化炭素を含む混合供給ガスが供給されると、前述のとおり供給ガス流路用部材 18 を通過している間に、二酸化炭素が除かれ、その残余のガス 22 と除かれた二酸化炭素 24 とに分離して他端部 80B 側に別々に排出するものである。

[0057] 透過ガス集合管 82 は、その管壁に複数の貫通孔 82A が形成された円筒状の管である。透過ガス集合管 82 の管一端部側（一端部 80A 側）は閉じられており、管他端部側（他端部 80B 側）は開口し二酸化炭素分離用複合体 10 を透過して貫通孔 82A から集合した二酸化炭素 24 が排出される排出口 96 となっている。

被覆層 94 は、二酸化炭素分離用モジュール 90 内を通過する供給ガス 20 を遮断しうる遮断材料で形成されている。この遮断材料は耐熱湿性を有していることが好ましい。

テレスコープ防止板 88A、88B は、それぞれ耐熱湿性の材料で形成されていることが好ましい。

[0058] 透過ガス流路用部材 30 は、二酸化炭素分離層 14 中の二酸化キャリアーと反応し、ガス透過性支持体 12 を通して排出されてくる二酸化炭素 24 を透過ガス集合管 82 の貫通孔 82A に向かって流すための部材である。透過ガス流路用部材 30 は、スペーサーとしての機能を有し、供給ガス流路用部材 18 と同様に、ネット状の部材が好ましい。透過ガス流路用部材 30 の材質は、供給ガス流路用部材 18 と同様のものを用いることができる。また、高温で水蒸気を含有する供給ガス 20 を流すことから、透過ガス流路用部材 30 は、耐湿熱性を有することが好ましい。

[0059] 透過ガス流路用部材30の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。

[0060] 透過ガス流路用部材30の厚みは、特に限定されないが、100 μ m以上1000 μ m以下が好ましく、より好ましくは150 μ m以上950 μ m以下、さらに好ましくは200 μ m以上900 μ m以下である。

実施例

[0061] 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。なお、以下の実施例に示される材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

また、特に断らない限り、以下に記載される「%」、「部」は、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。また、「膜厚」は「平均厚さ」を意味する。

[0062] [実施例1]

<二酸化炭素分離層用塗布液の調製>

ポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体（クラストマーAP-22、クラレ社製）に水を攪拌しながら加えた。次に炭酸セシウム水溶液（固形分濃度：40%）及び炭酸カリウム水溶液（固形分濃度：40%）を加え、温度25℃の条件下で、十分に攪拌を行い、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体の濃度が2.5%、グルタルアルデヒド（和光純薬）0.25%、二酸化炭素キャリアである炭酸セシウムと炭酸カリウムの濃度が、それぞれ6.0%及び1.0%である水溶液を調製し、脱泡を行って二酸化炭素分離層用塗布液（1）を得た。

<二酸化炭素分離用複合体の作製>

平均厚さ300 μ mの疎水性微ガス透過性支持体（GEエナジー社製）上に、上記二酸化炭素分離層用塗布液（1）を塗布し、乾燥して、二酸化炭素分離層を形成した。得られた二酸化炭素分離層の平均厚さは50 μ mであり

、含水率は55%であった。疎水性微ガス透過性支持体には、二酸化炭素分離層が浸入していないことが、断面SEM像により確認された。

この二酸化炭素分離層上に、平均孔径0.05 μm 、膜厚40 μm 、空孔率70%のPTFE（ゴア社製）をラミネートして多孔質保護層を形成した。これを中間体1と呼ぶ。

中間体1を、多孔質保護層が内側になるように二つ折りした。その際に、供給ガス流路用部材としての厚み0.5mmのポリプロピレン製ネットを挟み込み、多孔質保護層とポリプロピレン製ネットとをランダムな箇所でも熱融して、二酸化炭素分離用複合体1を得た。このようにして得られた二酸化炭素分離用複合体1の二つ折り部材の折り曲げ部の一辺を除く、残りの三辺の外側（疎水性微ガス透過性支持体側）の両面の端部に、高粘度（約40 Pa $\cdot$ s）のエポキシ樹脂からなる接着剤（（ヘンケルジャパン社製）E120HP）を塗り、片側にトリコット編みのエポキシ含浸ポリエステル製の透過ガス流路部材を重ね、この透過ガス流路材が外側となるように、透過ガス集合管の周りに多重に巻き付けた。

これにより、二酸化炭素分離用モジュール1を作製した。このときのモジュールの二酸化炭素分離層の有効面積は、0.025 m^2 であった。

[0063] 〔実施例2〕

実施例1において、多孔質保護層として、平均孔径1 μm 、膜厚40 μm 、空孔率70%からなるPTFE（ゴア社製）を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素分離用モジュール2を作製した。

[0064] 〔実施例3〕

実施例1において、多孔質保護層として、平均孔径10 μm 、膜厚40 μm 、空孔率70%からなるPTFE（ゴア社製）を使用した以外は実施例1と同様にして、二酸化炭素分離用モジュール3を作製した。

[0065] 〔実施例4〕

実施例1において、多孔質保護層として、平均孔径300 μm 、膜厚40 μm 、空孔率80%からなるPP微多孔質／PP不織布を使用した以外は実

実施例 1 と同様に、二酸化炭素分離用モジュール 4 を作製した。

[0066] 〔実施例 5〕

実施例 1 において、多孔質保護層として、平均孔径 $0.05\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $3\ \mu\text{m}$ 、空孔率 60% からなる PTFE（富士フィルム社製）を使用した以外は実施例 1 と同様に、二酸化炭素分離用モジュール 5 を作製した。

[0067] 〔実施例 6〕

実施例 1 において、多孔質保護層として、平均孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ 、空孔率 70% からなる PTFE（富士フィルム社製）を使用した以外は実施例 1 と同様に、二酸化炭素分離用モジュール 6 を作製した。

[0068] 〔実施例 7〕

実施例 1 において、多孔質保護層として、平均孔径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $20\ \mu\text{m}$ 、空孔率 77% からなる PTFE（富士フィルム社製）を使用した以外は実施例 1 と同様に、二酸化炭素分離用モジュール 7 を作製した。

[0069] 〔実施例 8〕

実施例 1 において、多孔質保護層として、平均孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $500\ \mu\text{m}$ 、空孔率 68% からなるポリプロピレン不織布（トクヤマ社製）を使用した以外は実施例 1 と同様に、二酸化炭素分離用モジュール 8 を作製した。

[0070] 〔実施例 9〕

実施例 1 において、多孔質保護層として、平均孔径 $2.0\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $800\ \mu\text{m}$ 、空孔率 60% からなるポリプロピレン不織布（トクヤマ社製）を使用した以外は実施例 1 と同様に、二酸化炭素分離用モジュール 9 を作製した。

[0071] 〔実施例 10〕

実施例 1 において、多孔質保護層として、平均孔径 $0.005\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $20\ \mu\text{m}$ 、空孔率 67% からなる PTFE（富士フィルム社製）を使用した以外は実施例 1 と同様に、二酸化炭素分離用モジュール 10 を作製した。

[0072] [実施例 1 1]

実施例 1 において、多孔質保護層として、平均孔径 $600\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $400\ \mu\text{m}$ 、空孔率 80% からなるポリプロピレン不織布（トクヤマ社製）を使用した以外は実施例 1 と同様にして、二酸化炭素分離用モジュール 1 1 を作製した。

[0073] [実施例 1 2]

実施例 1 において、多孔質保護層として、平均孔径 $600\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $800\ \mu\text{m}$ 、空孔率 80% からなるポリプロピレンネットを使用した以外は実施例 1 と同様にして、二酸化炭素分離用モジュール 1 2 を作製した。

[0074] [比較例 1]

実施例 1 において、二酸化炭素分離層上に多孔質保護層を設けなかった以外は実施例 1 と同様にして二酸化炭素分離用モジュール C 1 を作製した。

[0075] [比較例 2]

疎水性微ガス透過性支持体（GE エナジー社）上に、実施例 1 と同様にして二酸化炭素分離層を形成した。更に、二酸化炭素分離層上に、 $480\ \mu\text{m}$ 厚のフィードスペーサーを設置して、その上に、 $25\ \mu\text{m}$ のポリメチルペンテンフィルムを載せた。次にトリコット編みのエポキシ含有ポリエステル製透過ガス流路材上に接着剤で支持体毎固定化させて、自動巻き取り機で $0.1\ \text{m}/\text{min}$ のスピードで巻くことにより二酸化炭素分離用モジュール C 2 を作製した。

[0076] [比較例 3]

親水性 PTFE 多孔膜（住友電工製、WPW-020-80、膜厚 $80\ \mu\text{m}$ 、細孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ 、空隙率約 75% ）と疎水性 PTFE 多孔膜（住友電工製、フロロポア FPO10、膜厚 $60\ \mu\text{m}$ 、細孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ 、空隙率 55% ）を 2 枚同じ幅で重ね合わせた複合支持体の親水性 PTFE 多孔膜側の面上に、実施例 1 で使用した二酸化炭素分離層用塗布液（1）と同じものを、ロールトゥーロールで塗布・乾燥して、二酸化炭素分離層用複合体を形成した。

上記の方法で作成した二酸化炭素分離用複合体を、二酸化炭素分離層が内側になるように二つ折りにし、二つ折り部材の折り曲げ部の辺を除く三辺の両外側（複合支持体の疎水性PTFE多孔膜側）の端部に、高粘度（約40 Pa・s）のエポキシ樹脂からなる接着剤（（ヘンケルジャパン社製）E120HP）を塗り、片側にトリコット編みのエポキシ含浸ポリエステル製の透過ガス流路部材を重ね、この透過ガス流路材が外側となるように、透過ガス集合管の周りに多重に巻き付けた。

これにより、二酸化炭素分離用モジュールC3を作製した。このときのモジュールの二酸化炭素分離層の有効面積は、0.025 m²であった。

[0077] <二酸化炭素分離用複合体の評価>

作製された各二酸化炭素分離用モジュールを用いて、下記の三種の評価方法におけるCO₂透過速度（P（CO₂））とCO₂/H₂分離係数（ α ）を測定し、算出した。結果を表1に示す。

－評価方法1－

テストガスとしてH₂：CO₂：H₂O＝45：5：50の原料ガス（流量2.2 L/min）を温度130℃、全圧301.3 kPaで、各酸性ガスを分離モジュールに供給し、透過側にArガス（流量0.6 L/min）をフローさせた。透過してきたガスをガスクロマトグラフで分析し、CO₂透過速度（P（CO₂））とCO₂/H₂分離係数（ α ）を算出した。尚、P（CO₂）は単位系としてGPUを用いた。

－評価方法2－

テストガスとしてH₂：CO₂：H₂O＝45：5：50の原料ガス（流量2.2 L/min）を温度130℃、全圧101.3 kPaの結露が起きてしまう条件で、各酸性ガスを分離モジュールに供給し、透過側にArガス（流量0.6 L/min）をフローさせた。透過してきたガスをガスクロマトグラフで分析し、CO₂透過速度（P（CO₂））とCO₂/H₂分離係数（ α ）を算出した。尚、P（CO₂）は単位系としてGPUを用いた。

－評価方法3－

テストガスとして $\text{H}_2 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 72 : 8 : 20$ の原料ガス（流量 10 L/min ）を温度 130°C 、全圧 1601.3 kPa で、各酸性ガスを分離モジュールに供給し、透過側に Ar ガス（流量 0.6 L/min ）をフローさせた。透過してきたガスをガスクロマトグラフで分析し、 CO_2 透過速度（ $P(\text{CO}_2)$ ）と CO_2/H_2 分離係数（ α ）を算出した。尚、 $P(\text{CO}_2)$ は単位系としてGPUを用いた。

[0078] [表1]

二酸化炭素 分離用 モジュール	多孔質保護膜		評価方法1		評価方法2		評価方法3	
	平均厚さ (μm)	平均孔径 (μm)	$P(\text{CO}_2)/\text{GPU}$	α	$P(\text{CO}_2)/\text{GPU}$	α	$P(\text{CO}_2)/\text{GPU}$	α
1	40	0.05	51	101	52	100	47	90
2	40	1.0	53	103	49	95	36	85
3	40	10	54	110	43	67	33	70
4	40	300	56	115	35	64	22	55
5	3	0.05	65	120	63	111	48	93
6	10	1.0	54	110	50	99	33	84
7	20	0.5	52	99	48	95	47	91
8	500	1.0	48	95	46	89	44	88
9	800	2.0	42	80	41	78	36	75
10	20	0.005	48	99	47	86	45	84
11	400	600	40	83	39	71	37	68
12	800	600	38	70	37	68	35	60
C1	—	—	25	40	12	20	5	2
C2	—	—	21	37	20	38	19	30
C3	60	0.1	15	20	12	15	7	3

[0079] 表1に示すように、本発明に係る二酸化炭素分離用複合体を用いた二酸化炭素分離用モジュール1～12は、いずれの評価方法においても高い CO_2 透過速度と CO_2/H_2 分離係数を示すことが分かる。即ち、供給ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度、及び水蒸気濃度の変動しても、安定した二酸化炭素の分離が達成されることが分かる。

これに対して、多孔質保護層を有しない二酸化炭素分離用複合体を用いた二酸化炭素分離用モジュールC1及びC2は、マイルドな条件では一定の二酸化炭素の分離が達成されているが、より過酷な条件下では、二酸化炭素分離能が劣る結果となることが分かる。更に、二酸化炭素分離層が不均質膜か

らなり、供給ガス流路用部材を有しない二酸化炭素分離用複合体を用いた二酸化炭素分離用モジュールC3は、複合支持体の親水性PTFE多孔膜中にまで二酸化炭素分離層が浸入した不均質膜からなる二酸化炭素分離層であることと相俟って、二酸化炭素分離能が、マイルドな条件及びより過酷な条件の何れの使用条件下においても劣っていることが分かる。

[0080] 2012年9月28日出願の日本特許出願第2012-217832号明細書、及び、2013年8月30日出願の日本特許出願第2013-179770号明細書の全内容は、参照により本明細書に取込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] ガス透過性支持体と、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む二酸化炭素分離層と、平均厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層と、供給ガス流路用部材と、をこの順で備える二酸化炭素分離用複合体。
- [請求項2] 前記多孔質保護層の平均孔径が、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の二酸化炭素分離用複合体。
- [請求項3] 前記多孔質保護層の空孔率が、3%以上90%以下である請求項1又は請求項2に記載の二酸化炭素分離用複合体。
- [請求項4] 前記多孔質保護層が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、ポリサルフォン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、及びポリアミドから選ばれた少なくとも一つで構成されている請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離用複合体。
- [請求項5] 前記多孔質保護層と前記供給ガス流路用部材とが、互いに固着されている請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離用複合体。
- [請求項6] 前記供給ガス流路用部材が、 $100\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下の平均厚さを有する請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離用複合体。
- [請求項7] 有孔の中空状中心管に、らせん状に巻回された請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離複合体を含む二酸化炭素分離用モジュール。
- [請求項8] ガス透過性支持体上に、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む水溶液を塗布し、乾燥して二酸化炭素分離層を形成する二酸化炭素分離層形成工程と、前記二酸化炭素分離層上に、平均厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層をラミネートする多

孔質保護層形成工程と、を含む二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項9]

ガス透過性支持体上に、吸水性ポリマー及び二酸化炭素キャリアを含む水溶液を塗布し、乾燥して、二酸化炭素分離層を形成する二酸化炭素分離層形成工程と、前記二酸化炭素分離層上に、平均厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の水蒸気透過性の多孔質保護層をラミネートする多孔質保護層形成工程と、前記多孔質保護層上に、供給ガス流路用部材を接着させる供給ガス流路用部材形成工程と、を含む二酸化炭素分離用複合体の製造方法。