

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年7月23日(23.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/107776 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/22 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 63/10 (2006.01) B01D 71/70 (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081202
- (22) 国際出願日: 2014年11月26日(26.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-006086 2014年1月16日(16.01.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石塚 憲一(ISHIZUKA Kenichi); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

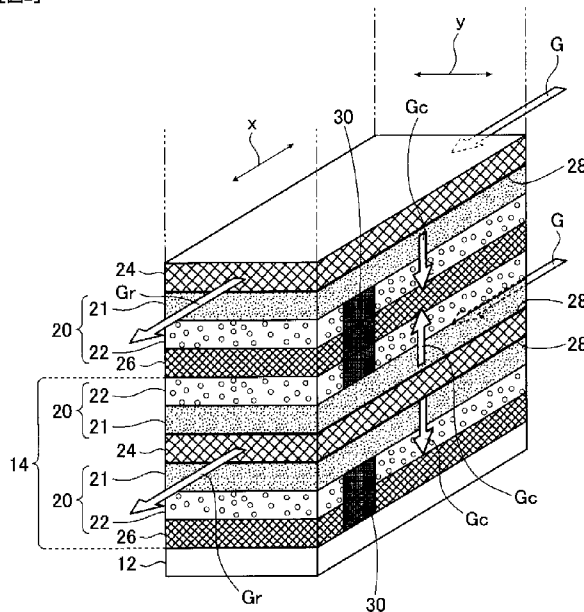
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MODULE FOR ACIDIC GAS SEPARATION

(54) 発明の名称: 酸性ガス分離用モジュール

[図2]



(57) Abstract: Provided is a module for acidic gas separation, which suppresses the occurrence of defects caused by friction between a facilitated transport membrane and a member for a feed gas channel and is capable of stably providing a module having an aimed performance. This module for acidic gas separation comprises an acidic gas separation layer for separating an acidic gas from a starting material gas, said acidic gas separation layer being provided with a facilitated transport membrane which contains a carrier that is reactive with the acidic gas and a hydrophilic compound for supporting the carrier and a protective layer which is laminated on the surface of the facilitated transport membrane. The protective layer is formed as the uppermost layer of the acidic gas separation layer, and has a gas permeability coefficient of 500 Barrers or more. The facilitated transport membrane comprises at least one group that is selected from the group consisting of a hydroxyl group and a carboxyl group, and the protective layer comprises a functional group which is reactive with the at least one group that is selected from the group consisting of a hydroxyl group and a carboxyl group and is contained in the facilitated transport membrane.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/107776 A1



促進輸送膜と供給ガス流路用部材との擦れに起因する欠陥の発生を抑制し、目的とする性能を有するモジュールを安定して得ることができる酸性ガス分離用モジュールを提供する。原料ガスから酸性ガスを分離する、酸性ガスと反応するキャリアおよびキャリアを担持するための親水性化合物を含有する促進輸送膜と、促進輸送膜の表面に積層される保護層とを備える酸性ガス分離層を有し、保護層は、酸性ガス分離層中の最上層に形成されており、保護層のガス透過係数が、500Barre r以上であり、促進輸送膜は、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種を有し、かつ、保護層が、前記促進輸送膜中に含まれるカルボキシル基、ヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも1種と反応する官能基を有する。

明 細 書

発明の名称：酸性ガス分離用モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、原料ガスから酸性ガスを選択的に分離する、酸性ガス分離用モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、原料ガス（被処理ガス）から、炭酸ガスなど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。例えば、酸性ガスを選択的に透過する酸性ガス分離膜を用いて、原料ガスから酸性ガスを分離する酸性ガス分離膜が開発されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、管壁に貫通孔が形成された、分離した酸性ガスを収集するための中心筒（中心透過物収集管）に、酸性ガス分離膜を含む積層体を多重に巻き付けてなる酸性ガス分離モジュールが記載されている。

この特許文献１に開示される酸性ガス分離モジュールは、酸性ガス分離膜として、いわゆる溶解拡散膜を用いている。この溶解拡散膜は、膜に対する酸性ガスと分離対象物質との溶解性、および、膜中の拡散性の差を利用して、原料ガスから酸性ガスを分離する。

[0004] また、特許文献２には、原料ガスから炭酸ガス（二酸化炭素）を分離する酸性ガス分離膜（二酸化炭素分離ゲル膜）として、二酸化炭素透過性の支持体の上に、二酸化炭素キャリアを含む水溶液を、架橋構造を有するビニルアルコールー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を形成した酸性ガス分離膜が記載されている。

この酸性ガス分離膜は、いわゆる促進輸送膜を用いる酸性ガス分離膜である。促進輸送膜は、二酸化炭素キャリアのような酸性ガスと反応するキャリアを膜中に有し、このキャリアで酸性ガスを膜の反対側に輸送することで、原料ガスから酸性ガスを分離する。

[0005] このような酸性ガス分離モジュールにおいて、特許文献１に示されるよう

な、酸性ガス分離膜を有する積層体を、壁面に貫通孔を有する中心筒に巻回してなる（中心筒に巻き付けた）、いわゆるスパイラル型の酸性ガス分離モジュールは、酸性ガス分離膜の面積を非常に大きくできる。そのため、スパイラル型の酸性ガス分離モジュールは、効率の良い処理が可能で、非常に有力である。

[0006] スパイラル型の酸性ガス分離モジュールは、一例として、酸性ガス分離膜および中心筒に加え、酸性ガスを分離される原料ガスの流路となる供給ガス流路用部材、および、酸性ガス分離膜で分離された酸性ガスの流路となる透過ガス流路用部材を有して構成される。

このような部材からなるスパイラル型の酸性ガス分離モジュールは、酸性ガス分離膜、供給ガス流路用部材および透過ガス流路用部材を積層した積層体を、1つ、もしくは、複数積層して、中心筒に巻き付けた構成を有する。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平4－215824号公報

特許文献2：特公平7－102310号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、特許文献2に示されるような促進輸送膜は、キャリアを十分に機能させるために、膜中に多量の水分を保持させる必要がある。そのため、促進輸送膜には、非常に吸水性および保水性が高いポリマーが用いられる。加えて、原料ガス中に水分を含ませて促進輸送膜に水分を供給する。また、促進輸送膜は、金属炭酸塩などのキャリアの含有量が多い程、吸水量が増えて、酸性ガスの分離性能が向上する。すなわち、促進輸送膜は、非常に柔らかい（粘性が低い）、ゲル膜である場合が多い。

加えて、促進輸送膜を利用する酸性ガス分離膜では、酸性ガスの分離時には、温度100～130℃程度の原料ガスを、1MPa以上の圧力で供給さ

れる。そのため、促進輸送膜を利用する酸性ガス分離膜では、促進輸送膜とこの促進輸送膜と接触している部材との間で擦れて促進輸送膜に欠陥が発生してしまう。例えば、スパイラル型の酸性ガス分離モジュールとした場合には、促進輸送膜と供給ガス流路用部材との間で擦れてしまい、促進輸送膜に欠陥が発生してしまう。

[0009] そのため、促進輸送膜の表面に保護層を形成して、促進輸送膜と供給ガス流路用部材とが直接、摺接しないようにして、促進輸送膜の擦れに起因する欠陥の発生を抑制することが考えられる。

しかしながら、本願発明者の検討によれば、酸性ガスの分離時には、促進輸送膜に水分が供給され促進輸送膜が膨潤するため、促進輸送膜は流動性を有することになる。促進輸送膜は流動性を有するため、単に、促進輸送膜の表面に保護層を設けただけでは、保護層と促進輸送膜との密着性を十分に確保できず、また、促進輸送膜の流動に伴って、保護層が割れたり流動したりするため、促進輸送膜を十分に保護することができず、促進輸送膜の欠陥発生を抑制することができないという問題があることを見出した。

[0010] そこで本発明は、促進輸送膜と他の部材との擦れに起因する欠陥の発生を抑制し、目的とする性能を有するモジュールを安定して得ることができる酸性ガス分離用モジュール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

[0011] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、原料ガスから酸性ガスを分離する、酸性ガスと反応するキャリアおよびキャリアを担持するための親水性化合物を含有する促進輸送膜と、促進輸送膜の表面に積層される保護層とを備える酸性ガス分離層を有し、保護層は、酸性ガス分離層中の最上層に形成されており、保護層のガス透過係数が、500 Barrer 以上であり、促進輸送膜は、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種を有し、かつ、保護層が、前記促進輸送膜中に含まれるヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種と反応する官能基を有することにより、保護層と促進輸送膜との密着性

を向上して促進輸送膜と供給ガス流路用部材との擦れに起因する欠陥の発生を抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の構成の酸性ガス分離用モジュールを提供する。

[0012] (1) 水分を0.1mol%以上含有する原料ガスから、酸性ガスを選択的に分離する酸性ガス分離用モジュールであって、原料ガスから酸性ガスを分離する、酸性ガスと反応するキャリアおよびキャリアを担持するための親水性化合物を含有する促進輸送膜と、促進輸送膜の表面に積層される保護層とを備える酸性ガス分離層を有し、保護層は、酸性ガス分離層中の最上層に形成されており、保護層のガス透過係数が、500Barrier以上であり、促進輸送膜は、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種を有し、かつ、保護層が、前記促進輸送膜中に含まれるヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種と反応する官能基を有する酸性ガス分離用モジュール。

(2) 保護層が有する官能基がエポキシ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシル基、および、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1つである(1)に記載の酸性ガス分離用モジュール。

(3) 促進輸送膜の吸水率が5%以上である(1)または(2)に記載の酸性ガス分離用モジュール。

(4) 保護層の膜厚が0.1μm以上5μm以下である(1)～(3)のいずれかに記載の酸性ガス分離用モジュール。

(5) 保護層が、ポリジメチルシロキサン誘導体である(1)～(4)のいずれかに記載の酸性ガス分離用モジュール。

(6) さらに、管壁に貫通孔が形成された中心筒と、原料ガスの流路となる供給ガス流路用部材と、促進輸送膜を透過した酸性ガスが中心筒まで流れる流路となる透過ガス流路用部材と、を有し、供給ガス流路用部材は、酸性ガス分離層の保護層側に積層され、透過ガス流路用部材は、酸性ガス分離層の保護層とは反対側に積層され、供給ガス流路用部材、酸性ガス分離層お

よび透過ガス流路用部材を積層した積層体を、１以上、中心筒に巻回してなるスパイラル型のモジュールである（１）～（５）のいずれかに記載の酸性ガス分離用モジュール。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、促進輸送膜と他の部材との擦れに起因する欠陥の発生を抑制し、目的とする性能を有するモジュールを安定して得ることができる酸性ガス分離用モジュールを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の酸性ガス分離用モジュールの一例を一部切り欠いて示す概略斜視図である。

[図2]図１に示す酸性ガス分離用モジュールの積層体の概略断面図である。

[図3]酸性ガス分離層の概略断面図である。

[図4]図４（Ａ）および図４（Ｂ）は、図１に示す酸性ガス分離用モジュールの作製方法を説明するための概念図である。

[図5]図１に示す酸性ガス分離用モジュールの作製方法を説明するための概念図である。

[図6]図６（Ａ）および図６（Ｂ）は、図１に示す酸性ガス分離用モジュールの作製方法を説明するための概念図である。

[図7]図１に示す酸性ガス分離用モジュールの作製方法を説明するための概念図である。

[図8]図１に示す酸性ガス分離用モジュールの作製方法を説明するための概念図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の酸性ガス分離用モジュールについて、添付の図面に示される好適実施例を基に、詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0016] 図1に本発明の酸性ガス分離用モジュールの一例の一部切欠き概略斜視図を示す。

図1に示すように、酸性ガス分離用モジュール10は、基本的に、中心筒12と、酸性ガス分離膜（促進輸送膜21）を有する積層体14と、テレスコープ防止板16とを有して構成される。なお、以下の説明では、酸性ガス分離用モジュールを、単に、分離モジュールとも言う。

分離モジュール10は、水分を1%mol以上含有する原料ガスGから酸性ガスGcを分離するものである。例えば、一酸化炭素、炭酸ガス（CO₂）、水（水蒸気）および水素を含有する原料ガスGから、酸性ガスGcとして炭酸ガスを分離するものである。

[0017] 本発明の分離モジュール10は、いわゆるスパイラル型の分離モジュールである。すなわち、分離モジュール10は、シート状の積層体14を、1層、もしくは、複数積層して、中心筒12に巻回して、積層体14の巻回物の両端面に、中心筒12を挿通してテレスコープ防止板16を設けてなる構成を有する。また、巻回した積層体14の最外周面は、ガス非透過性の被覆層18で覆われている。

[0018] なお、以下の説明では、中心筒12に巻回された、複数の積層体14を積層した物の巻回物（すなわち、積層されて巻回された積層体14による略円筒状物）を、便宜的に、スパイラル積層体14aとも言う。

[0019] このような分離モジュール10において、酸性ガスを分離される原料ガスGは、例えば図1中奥手側のテレスコープ防止板16（その開口部16d）を通して、スパイラル積層体14aの端面に供給され、端面から積層体14に流入して、積層体14内を流れつつ、酸性ガスGcを分離される。

また、積層体14によって原料ガスGから分離された酸性ガスGcは、中心筒12から排出される。他方、酸性ガスを分離された原料ガスG（以下、便宜的に残余ガスGrとする）は、スパイラル積層体14a（積層体14）

の供給側とは逆側の端面から排出され、テレスコープ防止板 16（同前）を
通って分離モジュール 10 の外部に排出される。

[0020] 中心筒（透過ガス集合管）12 は、原料ガス G 供給側の端面が閉塞する円筒状の管で、周面（管壁）には複数の貫通孔 12a が形成される。

原料ガス G から分離された酸性ガス Gc は、後述する透過ガス流路用部材 26 を通って、貫通孔 12a から中心筒 12 内に至り、中心筒 12 の開放端 12b から排出される。

[0021] 中心筒 12 において、後述する接着剤層 30 で封止される領域における開口率（中心筒 12 の外周面に占める貫通孔 12a の面積率）は、1.5～80% が好ましく、3～75% がより好ましく、5～70% がさらに好ましい。中でも、実用的な観点から、中心筒 12 の開口率は、5～25% が、特に好ましい。

中心筒 12 の開口率を上記範囲とすることにより、効率的に酸性ガス Gc を収集することができ、また、中心筒 12 の強度を高め、加工適性を十分に確保できる。

[0022] また、貫通孔 12a は、直径 0.5～20mm の円形の孔であるのが好ましい。さらに、貫通孔 12a は、中心筒 12 の周壁に、均一に形成されるのが好ましい。

[0023] なお、中心筒 12 には、必要に応じて、分離した酸性ガス Gc を開放端 12b 側に流すためのガス（スイープガス）を供給する供給口（供給部）を設けてもよい。

[0024] 積層体 14 は、酸性ガス分離層 20 と、供給ガス流路用部材 24 と、透過ガス流路用部材 26 とを積層してなるものである。

なお、図 1 において、符号 30 は、酸性ガス分離層 20 と透過ガス流路用部材 26 とを接着し、かつ、積層体 14 同士を接着すると共に、透過ガス流路用部材 26 における酸性ガス Gc の流路を、中心筒 12 側が開口するエンベロープ状にする接着剤層 30 である。

[0025] 前述のように、図示例の分離モジュール 10 は、この積層体 14 を、複数

、積層して、中心筒 1 2 に巻回して（巻き付けて）、略円筒状のスパイラル積層体 1 4 a を形成してなる構成を有する。

以下、便宜的に、この積層体 1 4 の巻回に対応する方向を周方向（矢印 y 方向）、周方向と直交する方向を幅方向（矢印 x 方向）とする。なお、積層体 1 4 は、一般的に、矩形のシート状物であるが、周方向は、通常、積層体 1 4（酸性ガス分離層 2 0、供給ガス流路用部材 2 4 および透過ガス流路用部材 2 6）の長手方向になる。

[0026] 分離モジュール 1 0 において、積層体 1 4 は 1 層でもよい。しかしながら、図示例のように、複数の積層体 1 4 を積層することにより、酸性ガス分離層 2 0 の膜面積を大きくして、1 つのモジュールで分離する酸性ガス G c の量を向上できる。なお、酸性ガス分離層 2 0 の膜面積の向上は、積層体 1 4 の幅方向の長さを長くすることでも図れる。

積層体 1 4 の積層数は、分離モジュール 1 0 に要求される処理速度や処理量、分離モジュール 1 0 の大きさ等に応じて、適宜、設定すればよい。ここで、積層する積層体 1 4 の数は、5 0 以下が好ましく、4 5 以下がより好ましく、4 0 以下が特に好ましい。積層体 1 4 の積層数を、この数とすることで、中心筒 1 2 への積層体 1 4 の巻回が容易になり、加工性を向上できる。

[0027] 図 2 に、積層体 1 4 の部分断面図を示す。前述のように、矢印 x は幅方向、矢印 y は周方向である。

図示例において、積層体 1 4 は、二つ折りにした酸性ガス分離層 2 0 の間に供給ガス流路用部材 2 4 を挟み込んで挟持体 3 6 とし（図 5 参照）、この挟持体 3 6 に、透過ガス流路用部材 2 6 を積層してなる構成を有する。この構成については、後に詳述する。

[0028] 前述のように、分離モジュール 1 0 において、原料ガス G は、テレスコープ防止板 1 6（その開口部 1 6 d）を通して、スパイラル積層体 1 4 a の一方の端面から供給される。すなわち、原料ガス G は、各積層体 1 4 の幅方向（矢印 x 方向）の端部（端面）に供給される。

図 2 に概念的に示すように、積層体 1 4 の幅方向の端面に供給された原料

ガスGは、供給ガス流路用部材24を幅方向に流れる。この流れの中で、酸性ガス分離層20（促進輸送膜21）に接触した酸性ガスGcは、原料ガスGから分離されて、酸性ガス分離層20を積層体14の積層方向に通過して（促進輸送膜21のキャリアによって積層方向に輸送されて）、透過ガス流路用部材26に流入する。

[0029] 透過ガス流路用部材26に流入した酸性ガスGcは、透過ガス流路用部材26を周方向（矢印y方向）に流れて、中心筒12に至り、中心筒12の貫通孔12aから中心筒12内に流入する。

この酸性ガスGcの流れは、接着剤層30によって規制される。すなわち、分離モジュール10においては、透過ガス流路用部材26を挟む2つの酸性ガス分離層20（促進輸送膜21）と、透過ガス流路用部材26および酸性ガス分離層20（多孔質支持体22）に浸透した接着剤層30とによって、面方向における接着剤層30の内側に、透過ガス流路用部材26を内包する、中心筒12側が開放するエンベロープ状の流路（空間）が形成される（図5および図6（A）参照）。分離モジュール10は、これにより、酸性ガス分離層20を透過した酸性ガスGcが外部に流出するのを防止している。

この接着剤層30に関しては、後に詳述する。

[0030] 中心筒12内に流入した酸性ガスGcは、中心筒12を幅方向に流れて、開放端12bから排出される。

また、酸性ガスGcを除去された残余のガスGrは、供給ガス流路用部材24を幅方向に流れて、スパイラル積層体14aの逆側の端面から排出され、テレスコープ防止板16（その開口部16d）を通して、分離モジュール10の外部に排出される。

[0031] 供給ガス流路用部材24は、その幅方向の端部から、原料ガスGを供給され、部材内を流れる原料ガスGと、酸性ガス分離層20とを接触させる。

ここで、本発明の分離モジュール10においては、供給ガス流路用部材24は、酸性ガス分離層20の促進輸送膜21の表面に形成される保護層28に対面して配置される。すなわち、供給ガス流路用部材24は、保護層28

に接触して設けられる。この保護層 28 に関しては後に詳述する。

[0032] 供給ガス流路用部材 24 は、前述のように二つ折りされた酸性ガス分離層 20 のスペーサとして機能して、原料ガス G の流路を構成する。また、供給ガス流路用部材 24 は、原料ガス G を乱流にするのが好ましい。この点を考慮すると、供給ガス流路用部材 24 は、網目構造（ネット状／メッシュ状）を有する部材が好ましい。中でも、後述する樹脂材料の 1 以上を含有する糸で形成された網目構造が好ましい。

[0033] このような供給ガス流路用部材 24 の形成材料としては、十分な耐熱性および耐湿性を有するものであれば、各種の材料が利用可能である。

一例として、紙、上質紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙などの紙材料、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、好適に例示される。

中でも、樹脂材料もしくは樹脂材料を含有する材料は好適に例示される。樹脂材料としては、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（PET）、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およびポリフッ化ビニリデン等が、好適に例示される。このような樹脂材料は、複数を併用してもよい。

[0034] 供給ガス流路用部材 24 の厚さは、原料ガス G の供給量や要求される処理能力等に応じて、適宜、決定すれば良い。

具体的には、100～1000 μm が好ましく、150～950 μm がより好ましく、200～900 μm が特に好ましい。

[0035] また、供給ガス流路用部材 24 が、樹脂製の糸等で形成される網目構造を有する織物や不織布の場合には、その繊維径は、100～900 μm であるのが好ましい。また、繊維密度は、2～30 mg/cm^2 であるのが好ましい。

後に詳述するが、分離モジュールにおいて、性能低下の一因として、ゲル膜である促進輸送膜 2 1 と供給ガス流路用部材 2 4 との摺接に起因する促進輸送膜 2 1 の損傷が例示される。

これに対して、本発明の分離モジュール 1 0 は、促進輸送膜 2 1 の表面に保護層 2 8 を有することで、促進輸送膜 2 1 と供給ガス流路用部材 2 4 との摺接に起因する促進輸送膜 2 1 の損傷を防止する。

[0036] しかしながら、供給ガス流路用部材 2 4 を構成する糸（繊維）の繊維径が $100\mu\text{m}$ 未満の場合には、供給ガス流路用部材 2 4 の空隙率が低くなり、また、圧力損失が大きくなることから、処理効率が低下するおそれがある。従って、繊維径は $100\mu\text{m}$ 以上とするのが好ましい。

また、繊維径が $900\mu\text{m}$ 超の場合には、膜表面への繊維の押し込み量が大きくなるため、表面に保護層 2 8 を形成しても、両者の摺接に起因する促進輸送膜 2 1 の損傷を防止できないおそれがある。従って、繊維径は、 $900\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。

[0037] 同様に、供給ガス流路用部材 2 4 を構成する糸（繊維）の繊維密度が $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満の場合には、供給ガス流路用部材 2 4（保護層 2 8）と促進輸送膜 2 1 との接触面積が十分大きくなり、膜表面への繊維の押し込み量が大きくなるため両者の摺接に起因する促進輸送膜 2 1 の損傷を防止できないおそれがある。従って、繊維径は、 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上とするのが好ましい。

また、繊維密度が $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 超の場合には、供給ガス流路用部材 2 4 の空隙率が低くなり、流れる原料ガス G に対しての抵抗が大きくなり、処理効率が低下するおそれがある。従って、繊維密度は、 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下とするのが好ましい。

[0038] また、供給ガス流路用部材 2 4 の引張弾性係数は、 $1\sim 500\text{MPa}$ とするのが好ましい。

引張弾性係数が 500MPa 超の場合には、すなわち、供給ガス流路用部材 2 4 が硬いと、積層体 1 4 として中心筒 1 2 に巻かれた際に、膜表面への繊維の押し込み量が大きくなり、促進輸送膜 2 1 を傷つけるおそれがある。

従って、引張弾性係数は、500MPa以下とするのが好ましい。

また、引張弾性係数が1MPa未満の場合には、供給ガス流路用部材24が柔らかいため、酸性ガス分離層20間でスペーサとして機能しないおそれがある、すなわち、原料ガスの流路を確保できないおそれがある。従って、引張弾性係数は、1MPa以上とするのが好ましい。

このように、供給ガス流路用部材24の繊維径、繊維密度、引張弾性係数を制御することで、製造安定性と処理性能を向上することができる。

[0039] なお、供給ガス流路用部材24の引張弾性係数は、網目構造等の構造体としての引張応力とひずみ量との関係から求められるものである。

[0040] 本発明の分離モジュール10は、促進輸送型である。そのため、酸性ガス分離層20は、促進輸送膜21を有する。

図3に酸性ガス分離層20の概略断面図を示す。

図3に示すように、酸性ガス分離層20は、促進輸送膜21と、促進輸送膜21を支持する、多孔質膜22aおよび補助支持膜22bからなる多孔質支持体22と、促進輸送膜21の表面に積層される保護層28とを有する。

[0041] 促進輸送膜21は、少なくとも、供給ガス流路用部材24を流れる原料ガスGに含有される酸性ガスGcと反応するキャリア、および、このキャリアを担持する親水性化合物を含有する。このような促進輸送膜21は、原料ガスGから酸性ガスGcを選択的に透過させる機能（酸性ガスGcを選択的に輸送する機能）を有している。

促進輸送型の分離モジュールは、高温かつ高湿での使用が必要条件である。従って、促進輸送膜21は、高温下（例えば、100～200℃）でも、酸性ガスGcを選択的に透過させる機能を有する。また、原料ガスGが1%mol以上の水分（水蒸気）を含んでいるので、水蒸気を親水性化合物が吸湿して促進輸送膜21が水分を保持することで、さらにキャリアが酸性ガスGcを輸送し易くなるので、溶解拡散膜を用いる場合に比べて分離効率が高まる。

[0042] 促進輸送膜21の膜面積は、分離モジュール10の大きさ、分離モジュー

ル 10 に要求される処理能力等に応じて、適宜、設定すればよい。具体的には、 $0.01 \sim 1000 \text{ m}^2$ が好ましく、 $0.02 \sim 750 \text{ m}^2$ がより好ましく、 $0.025 \text{ m} \sim 500 \text{ m}^2$ がさらに好ましい。中でも、促進輸送膜 21 の膜面積は、実用的な観点から、 $1 \sim 100 \text{ m}^2$ が、特に好ましい。

促進輸送膜 21 の膜面積を上記範囲とすることにより、膜面積に対して効率よく酸性ガス Gc を分離でき、また、加工性も良好になる。

[0043] 促進輸送膜 21 の周方向の長さ（二つ折りする前の全長）も、分離モジュール 10 の大きさや分離モジュール 10 に要求される処理能力等に応じて、適宜、設定すればよい。具体的には、 $100 \sim 10000 \text{ mm}$ が好ましく、 $150 \sim 9000 \text{ mm}$ がより好ましく、 $200 \sim 8000 \text{ mm}$ がさらに好ましい。中でも、促進輸送膜 21 の長さは、実用的な観点から、 $800 \sim 4000 \text{ mm}$ が、特に好ましい。

促進輸送膜 21 の周方向の長さを、上記範囲とすることにより、膜面積に対して効率よく酸性ガス Gc を分離することができ、さらに、積層体 14 を巻回する際の巻きずれの発生が抑制され、加工性が容易となる。

なお、促進輸送膜の幅も、分離モジュール 10 の幅方向のサイズに応じて、適宜、設定すれば良い。

[0044] 促進輸送膜 21 の厚さも、分離モジュール 10 の大きさや分離モジュール 10 に要求される処理能力等に応じて、適宜、設定すればよい。

[0045] ここで、後に詳述するが、分離モジュールにおいて、性能低下の一因として、吸水して膨潤した促進輸送膜 21 と供給ガス流路用部材 24 との摺接に起因する促進輸送膜 21 の損傷が例示される。

促進輸送膜 21 の損傷に起因する性能低下は、促進輸送膜 21 を厚くすることで、抑制できる。しかしながら、促進輸送膜 21 が厚くなると、透過性能が低下するため、その分だけ、酸性ガス Gc の分離性能が低下する。

これに対して、本発明の分離モジュールは、促進輸送膜 21 の表面に保護層 28 を有するので、吸水により膨潤した促進輸送膜 21 と供給ガス流路用部材 24 との摺接に起因する促進輸送膜 21 の損傷を防止できる。すなわち

、透過性能を向上するために、促進輸送膜 2 1 を薄くしても、促進輸送膜 2 1 の損傷に起因する性能低下を防止できる。

[0046] 以上の点を考慮すると、促進輸送膜 2 1 の厚さは、5 ~ 150 μm が好ましく、10 ~ 120 μm がより好ましい。

促進輸送膜 2 1 の厚さを、上記範囲にすることにより、高いガス透過性と分離選択性とを実現できる。

[0047] また、促進輸送膜 2 1 の吸水率は、5 % 以上であるのが好ましい。促進輸送膜 2 1 の吸水率を 5 % 以上とすることにより、水蒸気を親水性化合物が吸水して促進輸送膜 2 1 が水分を保持することで、キャリアが酸性ガス G c を輸送しやすくなり分離効率が高まる。

ここで、親水性化合物が水分をより多く保持すると、促進輸送膜はより柔らかくなるため、促進輸送膜 2 1 と供給ガス流路用部材 2 4 との摺接に起因する促進輸送膜 2 1 の損傷が起きやすくなる。

これに対して、本発明の分離モジュールは、促進輸送膜 2 1 の表面に保護層 2 8 を有するので、吸水量が増え促進輸送膜がより柔らかくなった場合でも、促進輸送膜 2 1 と供給ガス流路用部材 2 4 との摺接に起因する促進輸送膜 2 1 の損傷を好適に防止できる。

なお、本発明において、吸水率は、以下の方法により測定した。

温度 80 °C、湿度 4 % 以下の環境下で 16 時間真空加熱して乾燥させた試料を、温度 85 °C、湿度 85 % の環境下に 6 時間放置し、吸水前後の試料の質量を測定して、質量の変化量を算出し吸水率とした。

[0048] また、本発明において、促進輸送膜 2 1 は、ヒドロキシル基（-OH 基）、カルボキシル基（-COOH 基）からなる群から選択される少なくとも 1 つを有する。すなわち、促進輸送膜 2 1 は、ヒドロキシル基、あるいは、カルボキシル基を有する親水性化合物を含有する。

本発明の分離モジュールは、促進輸送膜 2 1 と供給ガス流路用部材 2 4 との摺接に起因する促進輸送膜 2 1 の損傷を防止するために、促進輸送膜 2 1 の表面に保護層 2 8 を設ける。ここで、本発明においては、促進輸送膜 2 1

が、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種を有し、保護層28が、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種と反応する官能基を有する。そのため、促進輸送膜21と保護層28との密着性を向上することができ、促進輸送膜21と供給ガス流路用部材24との摺接に起因する促進輸送膜21の損傷を防止できる。

この点に関しては後に詳述する。

[0049] 促進輸送膜21中に含まれる親水性化合物はバインダとして機能するものであり、促進輸送膜21において、水分を保持して、キャリアによる二酸化炭素等のガスの分離機能を発揮させる。また、親水性化合物は、耐熱性の観点から、架橋構造を有するのが好ましい。

また、前述のとおり、親水性化合物は、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種を有する。

このような親水性化合物としては、親水性ポリマーが例示される。

[0050] 親水性化合物の重量平均分子量は、安定な膜を形成し得る範囲で、適宜、選択すればよい。具体的には、20,000~2,000,000が好ましく、25,000~2,000,000がより好ましく、30,000~2,000,000が特に好ましい。

親水性化合物の重量平均分子量を20,000以上とすることで、安定して十分な膜強度を有する促進輸送膜21を得ることができる。

特に、親水性化合物が架橋可能基として-OHを有する場合には、親水性化合物は、重量平均分子量が30,000以上であるのが好ましい。この際には、重量平均分子量は更に好ましくは40,000以上であり、より好ましくは、50,000以上である。また、親水性化合物が架橋可能基として-OHを有する場合には、製造適性の観点から、重量平均分子量は、6,000,000以下であることが好ましい。

なお、親水性化合物の重量平均分子量は、例えば、親水性化合物としてPVAを用いる場合には、JIS K 6726に準じて測定した値を用いれば

よい。また、市販品を用いる場合には、カタログ、仕様書などで公称される分子量を用いればよい。

[0051] 親水性化合物が有するヒドロキシル基（ $-OH$ 基）、カルボキシル基（ $-COOH$ 基）は、親水性化合物を形成する架橋可能基であり、耐加水分解性の架橋構造を形成しうるものである。

[0052] 親水性化合物としては、具体的には、ヒドロキシル基を有するものとしては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、水溶性セルロース、デンプン、ポリヒドロキシメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレートなどが例示される。また、カルボキシル基を有するものとしては、ポリアクリル酸、アルギン酸、カルボキシメチルセルロースなどが例示される。

最も好ましくはポリビニルアルコールである。また、親水性化合物としては、これらの共重合体も例示される。

[0053] また、ヒドロキシル基とカルボキシル基とを有する親水性化合物としては、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体が例示される。ポリビニルアルコールーポリアクリル塩共重合体は、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ため好ましい。

ポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体におけるポリアクリル酸の含有率は、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。

なお、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体において、ポリアクリル酸は、塩であってもよい。この際におけ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例示される。

[0054] ポリビニルアルコールは市販品としても入手可能である。具体的には、PVA117（株式会社クラレ製）、ポバール（株式会社クラレ製）、ポリビニルアルコール（アルドリッチ社製）、Jーポバール（日本酢ビ・ポバール株式会社製）等が例示される。ポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共

重合体（ナトリウム塩）も、市販品として入手可能である。例えば、クラストマー A P 2 O（株式会社クラレ製）が例示される。

[0055] なお、本発明の分離モジュール 10 の促進輸送膜 21 において、親水性化合物は、2 種以上を混合して使用してもよい。

また、ヒドロキシル基、カルボキシル基以外の架橋可能基を有する親水性化合物を含有していてもよい。ヒドロキシル基、カルボキシル基以外の架橋可能基としては、耐加水分解性の架橋構造を形成し得るものが、好ましく選択される。

例えば、アミノ基（ $-NH_2$ ）類、および、エポキシ基等が例示される。

具体的には、ポリアリルアミン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリオルニチン、ポリリジン、キチン、などが例示される。

[0056] 促進輸送膜 21 における親水性化合物の含有量は、促進輸送膜 21 を形成するためのバインダとして機能し、かつ、水分を十分に保持できる量を、親水性組成物やキャリアの種類等に応じて、適宜、設定すればよい。

具体的には、0.5～50 質量%が好ましく、0.75～30 質量%がより好ましく、1～15 質量%が特に好ましい。親水性化合物の含有量を、この範囲とすることにより、上述のバインダとしての機能および水分保持機能を、安定して、好適に発現できる。

[0057] 親水性化合物における架橋構造は、熱架橋、紫外線架橋、電子線架橋、放射線架橋、光架橋等、従来公知の手法により形成できる。

好ましくは光架橋もしくは熱架橋であり、最も好ましくは熱架橋である。

[0058] また、促進輸送膜 21 の形成には、親水性化合物と共に、架橋剤を用いるのが好ましい。すなわち、塗布法によって促進輸送膜 21 を形成する際には、架橋剤を含む塗布組成物を用いるのが好ましい。

架橋剤としては、親水性化合物と反応し、熱架橋や光架橋等の架橋をし得る官能基を 2 以上有する架橋剤を含むものが選択される。また、形成された架橋構造は、耐加水分解性の架橋構造となるのが好ましい。

このような観点から、促進輸送膜 21 の形成に利用される架橋剤としては、エポキシ架橋剤、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、有機金属系架橋剤などが好適に例示される。より好ましくは多価アルデヒド、有機金属系架橋剤およびエポキシ架橋剤であり、中でも、アルデヒド基を 2 以上有するグルタルアルデヒドやホルムアルデヒドなどの多価アルデヒドが好ましい。

[0059] エポキシ架橋剤としては、エポキシ基を 2 以上有する化合物であり、4 以上有する化合物も好ましい。エポキシ架橋剤は市販品としても入手可能であり、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（共栄社化学株式会社製、エポライト 100MF 等）、ナガセケムテックス社製 EX-411、EX-313、EX-614B、EX-810、EX-811、EX-821、EX-830、日油株式会社製エピオール E400 などが例示される。

また、エポキシ架橋剤に類似する化合物として、環状エーテルを有するオキセタン化合物も、また、好ましく使用される。オキセタン化合物としては、官能基を 2 以上有する多価グリシジルエーテルが好ましく、市販品としては、例えばナガセケムテックス株式会社製 EX-411、EX-313、EX-614B、EX-810、EX-811、EX-821、EX-830、などが例示される。

[0060] 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例示される。

[0061] 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、ソビトール等が例示される。

[0062] 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例示される。

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ートリス〔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例示される。

[0063] 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、 α -メチルクロルヒドリン等が例示される。

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例示される。

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、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等が例示される。

さらに、有機金属系架橋剤としては、例えば、有機チタン架橋剤、有機ジルコニア架橋剤等が例示される。

[0064] 例えば、親水性化合物として、重量平均分子量が130，000以上のポリビニルアルコールを用いる場合には、この親水性化合物と反応性が良好で、加水分解耐性も優れている架橋構造が形成可能である点から、エポキシ架橋剤やグルタルアルデヒドが好ましく利用される。

また、親水性化合物として、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体を用いる場合は、エポキシ架橋剤やグルタルアルデヒドが好ましく利用される。

[0065] 架橋剤の量は、促進輸送膜21の形成に使用する親水性化合物や架橋剤の

種類に応じて、適宜、設定すればよい。

具体的には、親水性化合物が有する架橋可能基量 100 質量部に対して 0.001 ~ 80 質量部が好ましく、0.01 ~ 60 質量部がより好ましく、0.1 ~ 50 質量部が特に好ましい。架橋剤の含有量を上記範囲とすることにより、架橋構造の形成性が良好であり、かつ、形状維持性に優れる促進輸送膜を得ることができる。

また、親水性化合物が有する架橋可能基に着目すれば、架橋構造は、親水性化合物が有する架橋可能基 100 mol に対し、架橋剤 0.001 ~ 80 mol を反応させて形成されたものであるのが好ましい。

[0066] 前述のように、分離モジュール 10 の酸性ガス分離層 20 において、促進輸送膜 21 は、このような親水性化合物に加え、キャリアを含有する。

キャリアは、酸性ガス（例えば、炭酸ガス）と親和性を有し、かつ、塩基性を示す各種の水溶性の化合物である。具体的には、アルカリ金属化合物、窒素含有化合物および硫黄酸化物等が例示される。

なお、キャリアは、間接的に酸性ガスと反応するものでも、キャリア自体が、直接、酸性ガスと反応するものでもよい。

前者は、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例示される。より具体的には、スチーム（水分）と反応して OH^- を放出し、その OH^- が CO_2 と反応することで、促進輸送膜 21 中に選択的に CO_2 を取り込むことができる化合物であり、例えば、アルカリ金属化合物である。

後者は、キャリア自体が塩基性であるようなもので、例えば、窒素含有化合物や硫黄酸化物である。

[0067] アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、および、アルカリ金属水酸化物等が例示される。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、および、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。なお、本発明において、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

びそのイオンも含む。

[0068] アルカリ金属炭酸塩としては、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、および、炭酸セシウム等が例示される。

アルカリ金属重炭酸塩としては、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、および、炭酸水素セシウム等が例示される。

さらに、アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、および、水酸化セシウム等が例示される。

これらの中でも、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、また、酸性ガスとの親和性が良いという観点から、水に対する溶解度の高いカリウム、ルビジウム、および、セシウムを含む化合物が好ましい。

[0069] また、キャリアとしてアルカリ金属化合物を用いる際には、2種以上のキャリアを併用してもよい。

促進輸送膜21中に2種以上のキャリアが存在することにより、膜中で異なるキャリアを距離的に離間させることができる。これにより、複数のキャリアの潮解性の違いによって、促進輸送膜21の吸湿性に起因して、製造時等に促進輸送膜21同士や、促進輸送膜21と他の部材とが貼着すること（ブロッキング）を、好適に抑制できる。

また、ブロッキングの抑制効果を、より好適に得られる等の点で、2種以上のアルカリ金属化合物をキャリアとして用いる場合には、潮解性を有する第1化合物と、第1化合物よりも潮解性が低く比重が小さい第2化合物を含むのが好ましい。一例として、第1化合物としては炭酸セシウムが、第2化合物としては炭酸カリウムが、例示される。

[0070] 窒素含有化合物としては、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、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、ポルフィリン、フタロシアニン、エチレンジアミン四酢酸等が例示される。

さらに、硫黄化合物としては、シスチン、システインなどのアミノ酸類、ポリチオフェン、ドデシルチオール等が例示される。

[0071] 促進輸送膜 2 1 におけるキャリアの含有量は、キャリアや親水性化合物の種類等に応じて、適宜、設定すればよい。具体的には、0. 3～30 質量% が好ましく、0. 5～25 質量% がより好ましく、1～20 質量% が特に好ましい。

促進輸送膜 2 1 におけるキャリアの含有量を、上記範囲とすることにより、促進輸送膜 2 1 を形成するための組成物（塗料）において、塗布前の塩析を好適に防ぐことができ、さらに、促進輸送膜 2 1 が、酸性ガスの分離機能を確実に発揮できる。

[0072] 促進輸送膜 2 1（促進輸送膜 2 1 を形成するための組成物）は、このような親水性化合物、架橋剤およびキャリアに加え、必要に応じて、各種の成分を含有してもよい。

[0073] このような成分としては、ジブチルヒドロキシルエン（BHT）等の酸化防止剤、炭素数 3～20 のアルキル基または炭素数 3～20 のフッ化アルキル基と親水性基とを有する化合物やシロキサン構造を有する化合物等の特定化合物、オクタン酸ナトリウムや 1-ヘキサスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤、ポリオレフィン粒子やポリメタクリル酸メチル粒子等のポリマー粒子等が例示される。

その他、必要に応じて、触媒、保湿（吸湿）剤、補助溶剤、膜強度調整剤、欠陥検出剤等を用いてもよい。

[0074] 多孔質支持体 2 2 は、酸性ガス透過性を有し、かつ、促進輸送膜 2 1 を形成するための塗布組成物の塗布が可能（塗膜の支持が可能）であり、さらに

、形成された促進輸送膜 2 1 を支持するものである。

多孔質支持体 2 2 の形成材料は、上記機能を発現できる物であれば、公知の各種の物が利用可能である。

[0075] ここで、本発明の分離モジュール 1 0 において、酸性ガス分離層 2 0 を構成する多孔質支持体 2 2 は、単層であってもよいが、図 3 に示すように、多孔質膜 2 2 a と補助支持膜 2 2 b とからなる 2 層構成であるのが好ましい。このような 2 層構成を有することにより、多孔質支持体 2 2 は、上記酸性ガス透過性、促進輸送膜 2 1 となる塗布組成物の塗布および促進輸送膜 2 1 の支持という機能を、より確実に発現する。

なお、多孔質支持体 2 2 が単層である場合には、形成材料としては、以下に多孔質膜 2 2 a および補助支持膜 2 2 b で例示する各種の材料が利用可能である。

[0076] この 2 層構成の多孔質支持体 2 2 では、多孔質膜 2 2 a が促進輸送膜 2 1 側となる。

多孔質膜 2 2 a は、耐熱性を有し、また加水分解性の少ない材料からなることが好ましい。このような多孔質膜 2 2 a としては、具体的には、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリプロピレン、セルロースなどのメンブレンフィルター膜、ポリアミドや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 (P T F E) や高分子量ポリエチレンの延伸多孔膜等が例示される。

中でも、 P T F E や高分子量ポリエチレンの延伸多孔膜は、高い空隙率を有し、酸性ガス（特に炭酸ガス）の拡散阻害が小さく、さらに、強度、製造適性などの観点から好ましい。その中でも、耐熱性を有し、また加水分解性の少ない等の点で、 P T F E の延伸多孔膜が、好適に利用される。

[0077] 多孔質膜 2 2 a は、使用環境下において、水分を含有した促進輸送膜 2 1 が多孔部分に浸み込み易くなり、かつ、膜厚分布や経時での性能劣化を引き起こさないために、疎水性であるのが好ましい。

また、多孔質膜 2 2 a は、孔の最大孔径が 1 μ m 以下であるのが好ましい

。

さらに、多孔質膜 22 a の孔の平均孔径は、0.001～10 μm が好ましく、0.002～5 μm がより好ましく、0.005～1 μm が特に好ましい。多孔質膜の平均孔径をこの範囲とすることにより、後述する接着剤の塗布領域は接着剤を十分に染み込ませ、かつ、多孔質膜 22 a が酸性ガスの通過の妨げとなることを好適に防止できる。

[0078] 補助支持膜 22 b は、多孔質膜 22 a の補強用に備えられるものである。

この補助支持膜 22 b は、要求される強度、耐延伸性および気体透過性を満たすものであれば、各種の物が利用可能である。例えば、不織布、織布、ネット、および、平均孔径が 0.001～10 μm のメッシュなどを、適宜、選択して用いることができる。

[0079] 補助支持膜 22 b も、前述の多孔質膜 22 a と同様、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、耐久性や耐熱性に優れる、ポリプロピレン (PP) などのポリオレフィン、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のが好ましい。これらの材料のうち、安価で力学的強度の強い PP からなる不織布は、特に好適に例示される。

[0080] 多孔質支持体 22 が補助支持膜 22 b を有することにより、力学的強度を向上させることができる。そのため、例えば、後述するロール・トゥ・ロール (以下、R to R とも言う) を利用する塗布装置においてハンドリングしても、多孔質支持体 22 に皺がよることを防止でき、生産性を高めることもできる。

[0081] 多孔質支持体 22 は、薄すぎると強度に難がある。この点を考慮すると、多孔質膜 22 a の膜厚は 5～100 μm 、補助支持膜 22 b の膜厚は 50～300 μm が好ましい。

また、多孔質支持体 22 を単層にする場合には、多孔質支持体 22 の厚さ

は、30～500 μm が好ましい。

[0082] このような酸性ガス分離層20は、促進輸送膜21となる成分を含む液体状の塗布組成物（塗料／塗布液）を調製して、多孔質支持体22に塗布して、乾燥する、いわゆる塗布法で作製できる。

すなわち、まず、親水性化合物、キャリア、および、必要に応じて添加するその他の成分を、それぞれ適量で水（常温水または加温水）に添加して、十分、攪拌することで、促進輸送膜21となる塗布組成物を調製する。

この塗布組成物の調製では、必要に応じて、攪拌しつつ加熱することで、各成分の溶解を促進させてもよい。また、親水性化合物を水に加えて溶解した後、キャリアを徐々に加えて攪拌することで、親水性化合物の析出（塩析）を効果的に防ぐことができる。

[0083] この組成物を多孔質支持体22に塗布して、乾燥することで、促進輸送膜21を形成する。

ここで、組成物の塗布および乾燥は、所定のサイズに切断されたカットシート状の多孔質支持体22に行う、いわゆる枚葉式で行ってもよい。

好ましくは、促進輸送膜21の形成は、いわゆるR t o Rによって行う。すなわち、長尺な多孔質支持体22を巻回してなる送り出しロールから、多孔質支持体22を送り出して、長手方向に搬送しつつ、調製した塗布組成物を塗布し、次いで、塗布した塗布組成物（塗膜）を乾燥して、多孔質支持体22の表面に促進輸送膜21を形成してなる積層物を作製し、作製した積層物を巻き取る。

[0084] R t o Rにおける多孔質支持体22の搬送速度は、多孔質支持体22の種類や塗布液の粘度等に応じて、適宜、設定すればよい。

ここで、多孔質支持体22の搬送速度が速すぎると、塗布組成物の塗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。この点を考慮すると、多孔質支持体22の搬送速度は、0.5 m／分以上が好ましく、0.75～200 m／分がより好ましく、1～200 m／分が特に好ましい。

[0085] 塗布組成物の塗布方法は、公知の方法が、各種、利用可能である。

具体的には、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、リバーシロールコーター、バーコーター等が例示される。

[0086] 塗布組成物の塗膜の乾燥も、公知の方法で行えばよい。一例として、温風による乾燥が例示される。

温風の風速は、ゲル膜反を迅速に乾燥させることができるとともにゲル膜反が崩れない速度を、適宜、設定すればよい。具体的には、0.5～200m／分が好ましく、0.75～200m／分がより好ましく、1～200m／分が特に好ましい。

温風の温度は、多孔質支持体22の変形などが生じず、かつ、ゲル膜反を迅速に乾燥させることができる温度を、適宜、設定すればよい。具体的には、膜面温度で、1～120℃が好ましく、2～115℃がより好ましく、3～110℃が特に好ましい。

また、塗膜の乾燥には、必要に応じて、多孔質支持体22の加熱を併用してもよい。

[0087] 前述のように、本発明の分離モジュール10においては、酸性ガス分離層20の促進輸送膜21の表面に、保護層28が形成される。すなわち、保護層28は、酸性ガス分離層20の最上層として形成される。

保護層28は、促進輸送膜21を供給ガス流路用部材24との摺接から保護する層であり、500Barrier以上のガス透過係数を有し、かつ、促進輸送膜21に含まれるヒドロキシル基またはカルボキシル基と反応する官能基を有するものである。

[0088] 前述のように、スパイラル型の分離モジュールは、酸性ガス分離層20と、供給ガス流路用部材24と、透過ガス流路用部材26との積層体、もしくは、この積層体を積層してなる積層物を、中心筒12に巻回する（巻き付ける）ことで形成される。

図示例の分離モジュール 10 は、促進輸送膜 21 を内側にして酸性ガス分離層 20 を二つ折りにして、酸性ガス分離層 20 で供給ガス流路用部材 24 を挟持してなる挟持体 36 を形成し（図 5 参照）、この挟持体 36 に透過ガス流路用部材 26 を積層した積層体 14 を積層して、この積層体 14 の積層物を、中心筒 12 に巻回する。

[0089] ここで、酸性ガス分離層 20 と透過ガス流路用部材 26 とは、接着剤層 30 によって固定されている。これに対し、酸性ガス分離層 20 と供給ガス流路用部材 24 とは、単に、酸性ガス分離層 20 で供給ガス流路用部材 24 を挟み込んであるだけである。

また、前述のように、供給ガス流路用部材 24 は樹脂製の糸等で形成される網目構造を有するのが好ましい。

他方、促進輸送膜 21 は、超吸水性樹脂などの親水性化合物をバインダとして用い、このバインダにキャリアを分散してなる構成を有する。促進輸送膜 21 は、キャリアを十分に機能させるために、膜中に多量の水分を保持させる必要がある。また、促進輸送膜 21 は、金属炭酸塩などのキャリアの含有量が多い程、吸水量が増えて、酸性ガスの分離性能が向上する。そのため、促進輸送膜 21 は、非常に柔らかいゲル膜である。

加えて、酸性ガスの分離時には、温度 100～130℃程度の原料ガスを、1 MPa 以上の圧力で供給される。そのため、促進輸送膜と供給ガス流路用部材との間で相対的に移動して、両者が摺接し、この摺接によって促進輸送膜が擦れて欠陥が発生してしまう場合がある。

[0090] そこで、促進輸送膜の表面に保護層を形成して、促進輸送膜と供給ガス流路用部材とが直接、摺接しないようにして、促進輸送膜の擦れに起因する欠陥の発生を抑制することが考えられる。

しかしながら、本願発明者の検討によれば、酸性ガスの分離時には、促進輸送膜に水分が供給され促進輸送膜が膨潤するため、促進輸送膜は流動性を有することになる。促進輸送膜は流動性を有するため、単に、促進輸送膜の表面に保護層を設けただけでは、保護層と促進輸送膜との密着性を十分に確

保できず、また、促進輸送膜の流動に伴って、保護層が割れたり流動したりするため、促進輸送膜を十分に保護することができず、促進輸送膜の欠陥発生を抑制することができないという問題があることを見出した。

[0091] これに対し、本発明の分離モジュール 10 では、促進輸送膜 21 が、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも 1 種を有し、保護層 28 が、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも 1 種と反応する官能基を有する。

本発明はこのような構成により、促進輸送膜 21 と保護層 28 とを化学的に結合させる。そのため、促進輸送膜 21 が柔らかいゲル膜で流動性を有しても、促進輸送膜 21 と保護層 28 との密着性を向上することができる。従って、促進輸送膜 21 と供給ガス流路用部材 24 との摺接に起因する促進輸送膜 21 の損傷を防止できる。

そのため、本発明によれば、高い製造安定性で、機密性が高く、促進輸送膜 21 の損傷に起因する性能低下、原料ガス G の漏れ、圧力の抜け等が無い、目的とする性能を有する分離モジュール 10 を得ることができる。

[0092] 前述のとおり、保護層 28 は、500 Barrer 以上のガス透過係数を有し、かつ、促進輸送膜 21 に含まれるヒドロキシル基および／またはカルボキシル基と反応する官能基を有するものである。

本発明において、保護層 28 のガス透過性が 500 Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$) 未満では、酸性ガスの透過性が低下して所望の分離性能が得られない等の不都合が生じる。

[0093] 保護層 28 は、各種の材料で形成可能である。

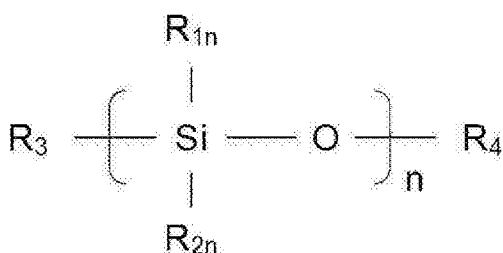
具体的には、保護層 28 は、ヒドロキシル基および／またはカルボキシル基と反応する官能基を有する。より具体的には、保護層 28 は、エポキシ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシル基、および、カルボキシル基の少なくとも 1 つを有する化合物であるのが好ましい。

また、保護層 28 の材料は、エポキシ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシル基、および、カルボキシル基の少なくとも 1 つを有する

化合物を含む重合体（ポリマー）または共重合体（コポリマー）であるのが好ましい。

[0094] 保護層28の一例として、シリコーン結合を有する化合物やシリコーン含有化合物からなる層が例示される。具体的には、オルガノポリシロキサン（シリコーン樹脂）やポリトリメチルシリルプロピンなどシリコーン含有ポリアセチレン等が利用できる。オルガノポリシロキサンの具体例としては、下記の一般式で示されるものが例示される。

[化1]



なお、上記一般式中、 n は1以上の整数を表す。ここで、入手容易性、揮発性、粘度等の観点から、 n の平均値は10～1000000の範囲が好ましく、100～100000の範囲がより好ましい。

また、 R_{1n} 、 R_{2n} 、 R_3 および R_4 は、それぞれ、水素原子、アルキル基、ビニル基、アラルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、メトキシ基、エトキシ基からなる群より選択されるいずれかを示す。ここで、上記のとおり、 R_{1n} 、 R_{2n} 、 R_3 および R_4 の少なくとも1つは、エポキシ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシル基、および、カルボキシル基のいずれかであるのが好ましい。

なお、 n 個存在する R_{1n} および R_{2n} は、それぞれ、同じであっても異なっても良い。また、少なくとも一部の、エポキシ基、アルキル基、アラルキル基およびアリール基は環構造を有していても良い。さらに、前記アルキル基、ビニル基、アラルキル基およびアリール基は置換基を有していても良く、この際における置換基は、例えば、アルキル基、ビニル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基およびフッ素原子から選ばれる。これらの置換基は、可能であれば、さらに置換基を有することも

できる。

R_{1n} 、 R_{2n} 、 R_3 および R_4 に選択されるアルキル基、ビニル基、アラルキル基およびアリール基は、入手容易性などの観点から、炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基がより好ましい。

[0095] R_{1n} 、 R_{2n} 、 R_3 および R_4 は、メチル基またはエポキシ置換アルキル基が好ましく、例えば、エポキシ変性のポリジメチルシロキサン（PDMS）など、PDMS誘導体が好適に利用できる。

[0096] また、保護層28としては、上記のオルガノポリシロキサン以外にも、ポリ[1-（トリメチルシリル）-1-プロピン]（PTMSP）等のシリコーン材料、ブタジエン系・イソプレン系ゴム材料、低密度なポリメチルペンテン等からなる層も利用可能である。

[0097] ここで、保護層28は、促進輸送膜21と供給ガス流路用部材24とが直接摺接することを防止できれば、促進輸送膜21の表面の少なくとも一部に形成されていればよい。好ましくは、保護層28は、促進輸送膜21の表面の全面にわたって形成される。

[0098] 保護層28の形成部において、保護層28の厚さは、保護層28の形成材料、保護層28による促進輸送膜21の表面被覆率、供給ガス流路用部材24の種類（形成材料や網目の粗さなど）、促進輸送膜21の種類（含有成分や各含有成分の量比など）等に応じて、促進輸送膜21を確実に保護できる厚さを、適宜、設定すればよい。

具体的には、保護層28の厚さは、 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.15\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ がより好ましい。

保護層28の厚さを、上記範囲とすることにより、供給ガス流路用部材24による促進輸送膜21の損傷を、より好適に防止できる点で好ましい。

[0099] なお、図3に示す酸性ガス分離層20は、多孔質支持体22と促進輸送膜21と保護層28とを有する構成としたが、これに限定はされず、例えば、多孔質支持体22と促進輸送膜21との間に、促進輸送膜21（キャリア）

が多孔質支持体 22 を透過することを防止するための中間層を有していてもよい。

このような中間層は、上述の保護層 28 と同様の材料で形成することができる。

[0100] このような酸性ガス分離層 20 は、公知の各種の方法で作製すればよい。好ましくは、R t o R を利用する塗布法によって作製する。

周知のように、R t o R とは、長尺な基板（被処理物）を巻回してなるロールから、基板を送り出し、長手方向に搬送しつつ、塗布組成物の塗布や乾燥等を行い、処理済の基板をロール状に巻き取る製造方法である。

[0101] 酸性ガス分離層 20 を作製する際には、長尺な多孔質支持体（以下、単に「支持体」ともいう）22 を巻回してなるロールを、促進輸送膜 21 の形成装置に装填して、このロールから支持体を送り出して、支持体 22 を長手方向に搬送しつつ、促進輸送膜 21 となる塗布組成物を塗布する。

促進輸送膜 21 を形成する際の支持体 22 の搬送速度は、塗布組成物の組成や粘度等に応じて、適宜、設定すればよい。

ここで、支持体 22 の搬送速度が速すぎると、塗布組成物の塗膜の膜厚均一性の低下や塗布組成物の乾燥が不十分になるおそれがあり、遅過ぎると生産性が低下する。この点を考慮すると、支持体 22 の搬送速度は、0.5 m/min 以上が好ましく、0.75 ~ 200 m/min がより好ましく、1 ~ 200 m/min が特に好ましい。

[0102] 前述のように、促進輸送膜 21 は、親水性ポリマー等の親水性化合物、酸性ガスと反応するキャリアおよび水等を含有する。

従って、このような促進輸送膜 21 を形成するための塗布組成物（塗布液／塗料）は、前述の親水性化合物、キャリアおよび水（常温水または加温水）、あるいはさらに、架橋剤等の必要となる成分を含む塗布組成物である。なお、親水性化合物は、架橋、一部架橋および未架橋のいずれでも良く、また、これらが混合されたものでもよい。この塗布組成物も、公知の方法で調製すればよい。

[0103] ここで、促進輸送膜 21 となる塗布組成物は、25℃における粘度が100cp以上であるのが好ましい。

塗布組成物の25℃における粘度を、100cp以上とすることにより、塗布組成物を塗布する際のハジキを抑制できる、塗布組成物の塗布の均一性を良くできる等の点で好ましい。

なお、促進輸送膜 21 となる塗布組成物の粘度は、JIS Z8803に準じて、B型粘度計による回転数60rpmにおける粘度を、25℃で測定すればよい。

[0104] 促進輸送膜 21 となる塗布組成物の塗布は、公知の物が各種、利用可能である。特に、促進輸送膜 21 となる塗布組成物の好ましい粘度や塗布組成物の塗布量等を考慮すると、ロールコータ、バーコータ、正回転ロールコータ、ナイフコータ等は好適に利用される。

[0105] 促進輸送膜 21 となる塗布組成物を塗布したら、次いで、この塗布組成物を乾燥して、促進輸送膜 21 を形成する。

乾燥方法は、温風乾燥や支持体 22 の加熱による乾燥方法等、水の除去による乾燥を行う公知の方法が、各種、利用可能である。

温風乾燥を行う場合には、温風の風速は、塗布組成物を迅速に乾燥できると共に、塗布組成物の塗膜（ゲル膜）が崩れない速度を、適宜、設定すればよい。具体的には、0.5～200m/分が好ましく、0.75～200m/分がより好ましく、1～200m/分が特に好ましい。

また、温風の温度は、支持体 22 の変形などが生じず、かつ、塗布組成物を迅速に乾燥できる温度を、適宜、設定すればよい。具体的には、膜面温度で、1～120℃が好ましく、2～115℃がより好ましく、3～110℃が特に好ましい。

[0106] 支持体 22 の加熱による乾燥を行う場合には、支持体 22 の変形などが生じず、かつ、塗布組成物を迅速に乾燥できる温度を、適宜、設定すればよい。また、支持体 22 の加熱に、乾燥風の吹き付けを併用してもよい。

具体的には、支持体 22 の温度を60～120℃として行うのが好ましく

、60～90℃として行うのがより好ましく、70～80℃として行うのが特に好ましい。また、この際において、膜面温度は、15～80℃が好ましく、30～70℃がより好ましい。

[0107] このようにして支持体22に促進輸送膜21を形成したら、促進輸送膜を形成した支持体22をロール状に巻き取る。

[0108] 次いで、促進輸送膜21を形成した支持体22（以下、複合体とも言う）のロールを保護層28の形成装置に装填して、このロールから複合体を送り出して、長手方向に搬送しつつ、保護層28となる塗布組成物を塗布する。

ここで、複合体の搬送速度は、生産性の観点から速い方が好ましい。しかしながら、塗布組成物を均一に塗布するために、3～200m/minが好ましく、5～150m/minがより好ましく、10～120m/minが特に好ましい。

[0109] 保護層28となる塗布組成物は、前述のPDMS誘導体等の保護層28となる化合物のモノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー、プレポリマー、および、これらの混合物や、硬化剤、硬化促進剤、架橋剤、増粘剤、補強剤、および、フィラー等を、有機溶剤に溶解（分散）してなる、塗布法によって樹脂層（樹脂の膜）等を形成する際に用いられる、一般的な塗布組成物（塗布液／塗料）である。このような塗布組成物は、公知の方法で調製すればよい。

[0110] ここで、保護層28となる塗布組成物は、25℃における粘度が100cp以上であるのが好ましい。

保護層28となる塗布組成物の25℃における粘度を100cp以上とすることにより、所望の厚さの保護層28を安定して形成できる。また、この点を考慮すると、保護層28となる塗布組成物の25℃における粘度は、400cp以上がより好ましく、500cp以上が特に好ましい。

従って、保護層28となる塗布組成物は、室温で塗布するのが好ましく、もしくは、粘度が100cp以上となる温度に制御して塗布を行うのが好ましい。

[0111] 他方、保護層 28 となる塗布組成物の 25℃における粘度の上限は、使用する塗布装置における限界粘度に応じればよいが、保護層 28 の厚さの制御が好適に行える等の点で、1,000,000cp 以下が好ましい。

なお、粘度は、促進輸送膜 21 となる塗布組成物と同様に測定すればよい。

[0112] 保護層 28 となる塗布組成物の塗布装置は、シリコン塗布組成物に応じた公知のものが、各種、利用可能である。特に、ロールコータ、ダイレクトグラビアコータ、オフセットグラビアコータ、1本ロールキスコータ、3本リバースロールコータ、正回転ロールコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ等は、好適に例示される。

[0113] 保護層 28 となる塗布組成物を塗布したら、次いで、この塗布組成物を乾燥する。乾燥も、温風乾燥やヒータによる乾燥等、公知の方法で行えばよい。

[0114] 保護層 28 となる塗布組成物を乾燥したら、次いで、塗布組成物を硬化して、保護層 28 を形成する。

硬化は、加熱硬化、紫外線照射、電子線照射等、保護層 28 の形成材料に応じて、硬化が可能な方法を、適宜、選択すればよい。ここで、支持体 22 のカール（変形）を抑制できる、支持体 22 を構成する樹脂などの劣化を防止できる等の理由により、紫外線照射や短時間の加熱による塗布組成物の硬化は、好適に利用され、特に紫外線照射による硬化は、最も好ましく利用される。すなわち、本発明においては、紫外線の照射による硬化が可能なモノマー等を用いた塗布組成物によって、保護層 28 を形成するのが好ましい。

[0115] なお、保護層 28 となる塗布組成物（保護層 28）の組成によっては、塗布組成物の乾燥および硬化を、同時に行ってもよい。

また、塗布組成物の乾燥および／または硬化は、必要に応じて、窒素雰囲気等の不活性雰囲気で行ってもよい。

[0116] 塗布組成物を乾燥して、保護層 28 すなわち酸性ガス分離層 20 を作製したら、酸性ガス分離層 20 をロール状に巻き取る。

[0117] なお、支持体 2 2 の上に形成する中間層も、基本的に、保護層 2 8 と同様に形成できる。

[0118] なお、以上の例では、促進輸送膜 2 1 を形成した支持体 2 2 を、一旦、巻取り、このロールから、促進輸送膜 2 1 を形成した支持体 2 2 を送り出して、保護層 2 8 を形成している。

しかしながら、これ以外にも促進輸送膜 2 1 を形成した支持体 2 2 を巻き取らず、そのまま長手方向に搬送して、保護層 2 8 を形成して酸性ガス分離層 2 0 を作製して、巻き取ってもよい。

[0119] 積層体 1 4 には、さらに、透過ガス流路用部材 2 6 が積層される。

透過ガス流路用部材 2 6 は、キャリアと反応して酸性ガス分離層 2 0 を透過した酸性ガス G c を、中心筒 1 2 の貫通孔 1 2 a に流すための部材である。

前述のように、図示例において、積層体 1 4 は、酸性ガス分離層 2 0 を促進輸送膜 2 1 を内側にして二つ折りにして、供給ガス流路用部材 2 4 を挟み込んだ挟持体 3 6 を有する。この挟持体 3 6 に、透過ガス流路用部材 2 6 を積層して、接着剤層 3 0 で接着することにより、1 つの積層体 1 4 が構成される。

透過ガス流路用部材 2 6 は、積層体 1 4 間でスペーサとして機能して、積層体 1 4 の巻回中心（内側）に向かって中心筒 1 2 の貫通孔 1 2 a に至る、原料ガス G から分離した酸性ガス G c の流路を構成する。また、この酸性ガス G c の流路を適正に形成するために、後述する接着剤層 3 0 が浸透する必要が有る。この点を考慮すると、透過ガス流路用部材 2 6 は、供給ガス流路用部材 2 4 と同様、網目構造（ネット状／メッシュ状）の部材が好ましい。

[0120] 透過ガス流路用部材 2 6 の形成材料は、十分な強度や耐熱性を有するものであれば、各種の材料が利用可能である。具体的には、エポキシ含浸ポリエステルなどポリエステル系の材料、ポリプロピレンなどポリオレフィン系材料、ポリテトラフルオロエチレンなどフッ素系の材料が、好適に例示される。

[0121] 透過ガス流路用部材 26 の厚さは、原料ガス G の供給量や要求される処理能力等に応じて、適宜、決定すれば良い。

具体的には、 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $125 \sim 950 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $150 \sim 900 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0122] 前述のように、透過ガス流路用部材 26 は、原料ガス G から分離されて酸性ガス分離層 20 を透過した酸性ガス Gc の流路となる。

そのため、透過ガス流路用部材 26 は、流れるガスに対しての抵抗が少ないのが好ましい。具体的には、空隙率が高く、圧をかけたときの変形が少なく、かつ、圧損が少ないのが好ましい。

[0123] 透過ガス流路用部材 26 の空隙率は、 $30 \sim 99\%$ が好ましく、 $35 \sim 97.5\%$ がより好ましく、 $40 \sim 95\%$ が特に好ましい。

また、圧をかけたときの変形は、引張試験を行ったときの伸度で近似できる。具体的には、 $10\text{N}/10\text{mm}$ 幅の荷重をかけたときの伸度が 5% 以内であることが好ましく、 4% 以内であることがより好ましい。

さらに、圧損は、一定の流量で流した圧縮空気の流量損失で近似できる。具体的には、 15cm 角の透過ガス流路用部材 26 に、室温で $15\text{L}/\text{分}$ の空気を流した際に、流量損失が $7.5\text{L}/\text{分}$ 以内であるのが好ましく、 $7\text{L}/\text{分}$ 以内であるのがより好ましい。

[0124] 以下、積層体 14 の積層方法、および、積層した積層体 14 の巻回方法すなわちスパイラル積層体 14a の作製方法を説明する。なお、以下の説明に用いる図 4 (A) ～図 7 では、図面を簡潔にして構成を明確に示すために、供給ガス流路用部材 24 および透過ガス流路用部材 26 は、端面（端部）のみをネット状で示す。

[0125] まず、図 4 (A) および図 4 (B) に概念的に示すように、中心筒 12 の延在方向と短手方向とを一致して、中心筒 12 に、瞬間接着剤等の固定手段 34 を用いて、透過ガス流路用部材 26 の端部を固定する。

[0126] 次に、図 5 に概念的に示すように、前述のように作製した酸性ガス分離層 20 を、促進輸送膜 21 側（保護層 28 側）を内側にして二つ折りにし、そ

の間に、供給ガス流路用部材 24 を挟み込む。すなわち、供給ガス流路用部材 24 を、二つ折りにした酸性ガス分離層 20 で挟持した挟持体 36 を作製する。なお、この際には、酸性ガス分離層 20 は均等に二つ折りにするのではなく、図 5 に示すように、一方が、若干、長くなるように、二つ折りする。

また、供給ガス流路用部材 24 による促進輸送膜 21 の損傷を防止するために、酸性ガス分離層 20 を二つ折りにした谷部に、二つ折りにしたシート状の保護部材（例えば、カプトンテープなど）を配置するのが好ましい。

[0127] さらに、二つ折りにした酸性ガス分離層 20 の短い方の表面（多孔質支持体 22 の表面）に、接着剤層 30 となる接着剤 30a を塗布する。

ここで、接着剤 30a（すなわち、接着剤層 30）は、図 5 に示すように、幅方向（矢印 x 方向）の両端部近傍で、周方向（矢印 y 方向）の全域に延在して帯状に塗布し、さらに、折り返し部と逆側の端部近傍で幅方向の全域に延在して帯状に塗布する。

[0128] 次いで、図 6（A）および図 6（B）に概念的に示すように、接着剤 30a を塗布した面を透過ガス流路用部材 26 に向け、かつ、折り返し側を中心筒 12 に向けて、挟持体 36 を、中心筒 12 に固定した透過ガス流路用部材 26 に積層し、透過ガス流路用部材 26 と酸性ガス分離層 20（多孔質支持体 22）とを接着する。

[0129] さらに、図 6（A）に示すように、積層した挟持体 36 の上面（長い側の多孔質支持体 22 の表面）に、接着剤層 30 となる接着剤 30a を塗布する。なお、以下の説明では、最初に固定手段 34 で中心筒 12 に固定された透過ガス流路用部材 26 と逆側の方向を、上側とも言う。

図 6（A）に示すように、この面の接着剤 30a も、先と同様、幅方向の両端部近傍で、周方向の全域に延在して帯状に塗布し、さらに、折り返し部と逆側の端部近傍で幅方向の全域に延在して帯状に塗布する。

[0130] 次いで、図 7 に概念的に示すように、接着剤 30a を塗布した挟持体 36 の上に、透過ガス流路用部材 26 を積層し、酸性ガス分離層 20（多孔質支

持体 2 2) と透過ガス流路用部材 2 6 とを接着し、積層体 1 4 が形成される。

[0131] 次いで、先と同様、図 5 に示すように、促進輸送膜 2 1 の表面に保護層 2 8 を形成した酸性ガス分離層 2 0 で、供給ガス流路用部材 2 4 を挟み込んだ挟持体 3 6 を作製して、接着剤層 3 0 となる接着剤 3 0 a を塗布して、接着剤を塗布した側を下に向けて、最後に積層した透過ガス流路用部材 2 6 と挟持体 3 6 とを積層して、接着する。

さらに、先と同様、積層した挟持体 3 6 の上面に、図 6 (A) に示すように接着剤 3 0 a を塗布して、次いで、図 7 に示すように、その上に、透過ガス流路用部材 2 6 を積層して、接着し、2 層目の積層体 1 4 を積層する。

[0132] 以下、図 5 ～図 7 の工程を繰り返して、図 8 に概念的に示すように、所定数の積層体 1 4 を積層する。

なお、この際においては、図 8 に示すように、積層体 1 4 は、上方に行くにしたがって、次第に、周方向に中心筒 1 2 から離間するように積層するのが好ましい。これにより、中心筒 1 2 への積層体 1 4 の巻回（巻き付け）を容易に行い、かつ、各透過ガス流路用部材 2 6 の中心筒 1 2 側の端部もしくは端部近傍が、好適に中心筒 1 2 に当接できる。

[0133] 所定数の積層体 1 4 を積層したら、図 8 に示すように、中心筒 1 2 の外周面に接着剤 3 8 a を、最初に中心筒 1 2 に固定した透過ガス流路用部材 2 6 の上面の中心筒 1 2 と挟持体 3 6 との間に接着剤 3 8 b を、それぞれ、塗布する。

[0134] 次いで、図 8 に矢印 y x で示すように、積層した積層体 1 4 を巻き込むようにして、積層体 1 4 を中心筒 1 2 に巻回する（巻き付ける）。

[0135] 巻き終わったら、最外周（すなわち、最初に中心筒 1 2 に固定した最下層）の透過ガス流路用部材 2 6 に、ひき出す方向（巻き絞める方向）の張力を掛けた状態で、所定時間、維持して、接着剤 3 0 a 等を乾燥させる。

所定時間が経過したら、最外周の透過ガス流路用部材 2 6 を 1 周した位置で超音波融着等によって固定し、固定位置よりも外方の余分な透過ガス流路

用部材 2 6 を切断して、積層した積層体 1 4 を中心筒に巻回してなるスパイラル積層体 1 4 a を完成する。

[0136] 前述のように、原料ガス G は、供給ガス流路用部材 2 4 の端部から供給され、酸性ガス G c は、酸性ガス分離層 2 0 を積層方向に通過して（輸送されて）、透過ガス流路用部材 2 6 に流入し、透過ガス流路用部材 2 6 内を流れて、中心筒 1 2 に至る。

[0137] ここで、接着剤 3 0 a を塗布されるのは、多孔質支持体 2 2 であり、また、接着剤 3 0 a によって接着されるのは、網目構造の透過ガス流路用部材 2 6 である。従って、接着剤 3 0 a は、多孔質支持体 2 2 および透過ガス流路用部材 2 6 内に浸透（含浸）し、両者の内部に接着剤層 3 0 が形成される。

また、接着剤層 3 0（接着剤 3 0 a）は、前述のように、幅方向の両端部近傍で、周方向の全域に延在して帯状に形成される。さらに、接着剤層 3 0 は、この幅方向両端部近傍の接着剤層 3 0 を幅方向に横切るように、中心筒 1 2 側となる折り返し部と逆側の端部近傍で幅方向の全域に延在して帯状に形成される。すなわち、接着剤層 3 0 は、中心筒 1 2 側を開放して、透過ガス流路用部材 2 6 および多孔質支持体 2 2 の外周を囲むように形成される。また、透過ガス流路用部材 2 6 は、促進輸送膜 2 1 によって挟まれた状態となっている。

これにより、積層体 1 4 の透過ガス流路用部材 2 6 には、中心筒 1 2 側が開放するエンベロープ状の流路が形成される。従って、酸性ガス分離層 2 0 を透過して透過ガス流路用部材 2 6 に流入した酸性ガス G c は、外部に流出することなく、透過ガス流路用部材 2 6 内を中心筒 1 2 に向かって流れ、貫通孔 1 2 a から中心筒 1 2 内に流入する。

[0138] 本発明の分離モジュール 1 0 において、接着剤層 3 0（接着剤 3 0 a）は、十分な接着力、耐熱性および耐湿性を有するものであれば、各種の公知の接着剤が利用可能である。

一例として、エポキシ樹脂、塩化ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルーアクリロ

ニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、セルロース誘導体（ニトロセルロース等）、スチレン-ブタジエン共重合体、各種の合成ゴム系樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、尿素ホルムアミド樹脂等が好適に例示される。

[0139] なお、接着剤層 30 となる接着剤 30a は、一度塗りでもよいが、好ましくは、最初はアセトン等の有機溶剤で希釈した接着剤を塗布し、その上に、接着剤のみを塗布するのが好ましい。また、この際には、有機溶剤で希釈した接着剤は幅広に塗布し、接着剤は、これよりも狭い幅で塗布するのが好ましい。

これにより、多孔質支持体 22 および透過ガス流路用部材 26 に、好適に接着剤層 30（接着剤 30a）を浸透させることができる。

[0140] 本発明の分離モジュール 10 において、このようにして作製されるスパイラル積層体 14a の両端部には、テレスコープ防止板（テレスコープ防止部材）16 が配置される。

前述のように、テレスコープ防止板 16 は、スパイラル積層体 14a が原料ガス G によって押圧されて、供給側の端面が入れ子状に押し込まれ、逆側の端面が入れ子状に突出する、いわゆるテレスコープ現象を防止するための部材である。

[0141] 本発明において、テレスコープ防止板 16 は、スパイラル型の分離モジュールに用いられる公知のものが、各種、利用可能である。

図示例において、テレスコープ防止板は、円環状の外環部 16a と、外環部 16a の中に中心を一致して配置される円環状の内環部 16b と、外環部 16a および内環部 16b を連結して固定するリブ（スポーク）16c とを有して構成される。前述のように、積層体 14 が巻回される中心筒 12 は、内環部 16b を挿通する。

図示例において、リブ 16c は、外環部 16a および内環部 16b の中心から、等角度間隔で放射状に設けられおり、外環部 16a と内環部 16b と

の間で、かつ、各リブ 16c の間隙が、原料ガス G もしくは残余ガス G_r が通過する開口部 16d となっている。

[0142] また、テレスコープ防止板 16 は、スパイラル積層体 14a の端面に接触して配置しても良い。しかしながら、一般的には、スパイラル積層体 14a の端面全域を原料ガスの供給や残余ガス G_r の排出に使用するために、テレスコープ防止板 16 とスパイラル積層体 14a の端面とは、若干の間隙を有して配置される。

[0143] テレスコープ防止板 16 の形成材料は、十分な強度と、耐熱性および耐湿性を有する、各種の材料が利用可能である。

具体的には、金属材料（例えば、ステンレス（SUS）、アルミニウム、アルミニウム合金、錫、錫合金等）、樹脂材料（例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ナイロン 12、ナイロン 66、ポリサルフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル・ブタジエン・スチレン樹脂、アクリル・エチレン・スチレン樹脂、エポキシ樹脂、ニトリル樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂（PEEK）、ポリアセタール樹脂（POM）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）等）、およびこれら樹脂の繊維強化プラスチック（例えば繊維としては、ガラス繊維、カーボン繊維、ステンレス繊維、アラミド繊維などで、特に長繊維が好ましい。具体例としては、例えばガラス長繊維強化ポリプロピレン、ガラス長繊維強化ポリフェニレンサルファイドなど）、並びに、セラミックス（例えばゼオライト、アルミナなど）等が好適に例示される。

なお、樹脂を用いる際には、ガラス繊維等で強化した樹脂を用いてもよい。

[0144] 被覆層 18 は、スパイラル積層体 14a の周面を覆って、この周面すなわちスパイラル積層体 14a の端面以外から外部への原料ガス G や残余ガス G_r の排出を遮断するためのものである。

[0145] 被覆層 18 は、原料ガス G 等を遮蔽できる物が、各種、利用可能である。

また、被覆層 18 は、筒状の部材であってもよく、線材やシート状の部材を巻回して構成してもよい。

一例として、FRP製の線材に、前述の接着剤層 30 に利用される接着剤を含浸して、接着剤を含浸した線材を、隙間無く、必要に応じて多重に、スパイラル積層体 14 a に巻き付けてなる被覆層 18 が例示される。

なお、この際においては、必要に応じて、被覆層 18 とスパイラル積層体 14 a との間に、スパイラル積層体 14 a への接着剤の染み込みを防止するためのカプトンテープ等のシート状部材を設けてもよい。

[0146] 以上、本発明の分離モジュール（酸性ガス分離用モジュール）について詳細に説明したが、本発明は上述の例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行ってもよいのは、もちろんである。

[0147] 例えば、上記実施形態においては、スパイラル型の酸性ガス分離用モジュールとしたが、これに限定はされず、平膜型の酸性ガス分離用モジュールであってもよい。

なお、スパイラル型の分離モジュールは、促進輸送膜と供給ガス流路用部材との擦れが発生しやすいため、促進輸送膜と供給ガス流路用部材との擦れを抑制できる本発明を好適に適用することができる。

実施例

[0148] 以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明の酸性ガス分離用モジュールについて、より詳細に説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0149] [実施例 1]

<酸性ガス分離層の作製>

ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体（株式会社クラレ製 クラストマー AP-20）を 3.3 質量%、架橋剤（和光純薬工業株式会社製 25 質量%グルタルアルデヒド水溶液）を 0.016 質量%、含む水溶液を調製した。この水溶液に、1 M 塩酸を pH 1.5 になるまで添加して、架橋

させた。

架橋後、キャリアとしての、40%炭酸セシウム水溶液（稀産金属株式会社製）を炭酸セシウム濃度が6.0重量%になるように添加して、塗布組成物Aを調製した。すなわち、本例では、炭酸セシウムが促進輸送膜21のキャリアとなる。

[0150] この塗布組成物Aを、多孔質支持体（PP不織布の表面に多孔質のPTFEを積層してなる積層体（GE社製））に塗布して、乾燥することで、多孔質支持体22上に促進輸送膜21を形成した。この促進輸送膜21は、ヒドロキシル基とカルボキシル基とを有する。

促進輸送膜21の厚さは、30 μ mとした。

[0151] 次に、保護層28となる塗布組成物B1として、重合性ポリジメチルシロキサン（UV9300、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製）を20質量%、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート（10591、東京化成工業株式会社製）を0.1%、含むヘプタン溶液を調製した。

この塗布組成物B1を、多孔質支持体22上に形成された促進輸送膜21の表面に塗布して乾燥・UV照射処理を行うことで、多孔質支持体22と促進輸送膜21と保護層28とからなる酸性ガス分離層20を作製した。

保護層28は、ポリジメチルシロキサン（PDMS）であり、厚さは、0.9 μ mとした。この保護層28は、ヒドロキシル基、カルボキシル基と反応する官能基であるエポキシ基を有する。

また、この保護層28のガス透過係数を下記に示す方法で測定したところ、ガス透過係数は、750 Barrerであった。

[0152] ガス透過係数の測定方法は、以下のとおりである。

まず、保護層28となる塗布組成物B1を、透過係数が無視できる多孔質膜Zの上に塗布・乾燥して保護層28と同じ層を形成したサンプルを作製した。

次に、作製したサンプルを、PTFEメンブレンフィルターで挟んで透過

試験サンプルを作製した。透過試験サンプルに、テストガスとして $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 87 : 13$ の混合ガスを相対湿度0%（検出限界以下）、温度25℃、全圧601.3 kPaで供給した。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（ $P(\text{CO}_2)$ ）を算出し、保護層28の透過係数を算出した。

[0153] <分離モジュールの作製>

まず、図4（A）に示すように、中心筒12に、接着剤を用いて透過ガス流路用部材26（トリコット編みのエポキシ含浸ポリエステル）を固定した。

[0154] 一方、作製した酸性ガス分離層20を促進輸送膜21を内側にして二つ折りした。二つ折りは、図5に示すように、一方の酸性ガス分離層20が、若干、長くなるように行った。二つ折りした酸性ガス分離層20の谷部にカプトンテープを貼り、供給ガス流路用部材24の端部が促進輸送膜21の膜谷部を傷つけないように補強した。折り目は膜面が傷つかないようにしっかり折り、カールが無いようにした。

次いで、二つ折りした酸性ガス分離層20に、供給ガス流路用部材24（厚さ0.5 mmのポリプロピレン製ネット）を挟み込んで、挟持体36を作製した。

[0155] この挟持体36の酸性ガス分離層20が短い方の多孔質支持体22側に、図5に示すように、幅方向（矢印x方向）の両端部近傍に、周方向（矢印y方向）の全域に延在し、かつ、周方向の折り返し部と逆側の端部近傍に、幅方向の全域に延在して、高粘度（約40 Pa・s）のエポキシ系樹脂からなる接着剤30a（ヘンケルジャパン株式会社製 E120HP）を塗布した。

次いで、接着剤30aを塗布した側を下方に向けて、図6（A）に示すように、挟持体36と中心筒12に固定した透過ガス流路用部材26とを積層し、接着した。

次いで、透過ガス流路用部材26に積層した挟持体36の酸性ガス分離層

20の上面に、図6（A）に示すように、幅方向の両端部近傍に、周方向の全域に延在し、かつ、周方向の折り返し部と逆側の端部近傍に、幅方向の全域に延在して、接着剤30aを塗布した。さらに、接着剤30aを塗布した酸性ガス分離層20の上に、図7に示すように、透過ガス流路用部材26を積層して、接着することにより、1層目の積層体14を形成した。

[0156] 先と同様にして、図5に示す、表面に保護層28を形成した供給ガス流路用部材24を酸性ガス分離層20で挟持してなる挟持体36を、もう一つ作製し、同様に、短い側の酸性ガス分離層20の多孔質支持体22側に、同様に接着剤30aを塗布した。次いで、図6（A）と同様に、接着剤30aを塗布した側を先に形成した1層目の積層体14（その透過ガス流路用部材26）に向けて、挟持体36を、1層目の積層体14（透過ガス流路用部材26）の上に積層し、接着した。さらに、この挟持体36の上面に、図6（A）と同様に接着剤30aを塗布し、その上に、図8と同様に透過ガス流路用部材26を積層して、接着することにより、2層目の積層体14を形成した。

さらに、上記2層目と同様にして、2層目の積層体14の上に、3層目の積層体14を形成した。

[0157] 中心筒12に固定した透過ガス流路用部材26の上に、3層の積層体14を積層した後、図8に示すように、中心筒12の周面に接着剤38aを塗布し、さらに、中心筒12と最下層の積層体14との間の透過ガス流路用部材26上に、接着剤38bを塗布した。接着剤38aおよび38bは、接着剤30aと同じ物を用いた。

次いで、図8の矢印y×方向に中心筒12を回転することで、積層した3層の積層体14を巻き込むようにして中心筒12に多重に巻き付け、積層体14を牽引する方向に張力を掛けて、サイドをカットして両端をそろえてスパイラル積層体14aとした。

[0158] さらに、スパイラル積層体14aの両端部に、内環部16bに中心筒12を挿通して、図1に示される形状の、厚さ2cmのPPS（40%ガラス入

り)製のテレスコープ防止板16を取り付けた。

さらに、テレスコープ防止板16の周面およびスパイラル積層体14aの周面に、FRP樹脂テープを巻き付けて、封止することにより、被覆層18を形成して、直径4cm、幅30cmの図1に示されるような分離モジュール10を作成した。なお、被覆層18の厚さは、5mmとした。

この分離モジュール10の膜面積は、1.2m²であった。

[0159] [実施例2]

保護層28の厚さを2μmとし、ガス透過係数を570Barrerとした以外は、実施例1と同様にして、分離モジュール10を作成した。

[0160] [実施例3]

保護層28の厚さを0.4μmとし、ガス透過係数を1000Barrerとした以外は、実施例1と同様にして、分離モジュール10を作成した。

[0161] [実施例4]

重合性ポリジメチルシロキサンとして信越化学工業社製のKF-102を用いた以外は、実施例2と同様にして分離モジュール10を作製した。

形成された保護層28は、ポリジメチルシロキサン(PDMS)である。また、ガス透過係数は620Barrerであった。

[0162] [実施例5]

保護層28となる塗布組成物を用いて、保護層28と同様にして、支持体22の上に厚さ2.2μmの中間層を形成し、中間層の上に促進輸送膜を形成すると共に、保護層28の厚みを1.2μmとした以外は、実施例1と同様にして分離モジュールを形成した。

なお、中間層は、支持体上に形成される領域の厚さは2μm、支持体に染み込んだ領域の厚さは0.2μmであった。

また、ガス透過係数は、620Barrerであった。

[0163] [比較例1]

保護層として厚さ20μmのPTFE多孔質膜を用いた以外は、実施例1と同様にして分離モジュールを作製した。

なお、この保護層（P T F E 多孔質膜）は、多孔質膜であるため、ガス透過係数は非常に大きく、無視可能である。

[0164] [比較例 2]

保護層を形成しない以外は、実施例 1 と同様にして分離モジュールを作製した。

[0165] [評価]

作製した酸性ガス分離層の促進輸送膜と保護層との密着性、ならびに、作製した分離モジュールのガス透過速度の減少率、および、分離性能の変化率を測定した。

[0166] <密着性>

作製した酸性ガス分離層を温度 8 5 °C、湿度 8 5 % R H の環境下に 5 時間放置した後に、保護層の割れ、剥離を目視で評価した。評価は以下のとおりである。

A : 剥離、割れが全くなかった。

B : 一部に剥離、割れがあった。

C : 表面の 2 0 % 以上の領域で剥離、割れがあった。

[0167] <減少率>

保護層を形成することによる透過速度の減少率を評価した。すなわち、保護層を形成しない比較例 4 の分離モジュールの透過速度に対する、各分離モジュールの透過速度の比を透過速度の減少率として評価した。

具体的には、作製した各分離モジュールに、テスト用の原料ガス G として、 $N_2 : CO_2 : H_2O = 66 : 21 : 13$ （分圧比）の混合ガスを、温度 1 3 0 °C、全圧 2 0 0 1 . 3 k P a の条件で供給した。

分離モジュール 1 0 を透過してきたガス（酸性ガス G c および残余ガス G r）をガスクロマトグラフで分析し、 CO_2 透過速度（ $P(CO_2)$ ）を算出した。なお、透過速度の単位 G P C は、『 $1 GPU = [1 \times 10^{-6} cm^3 (STP) / [s \cdot cm^2 \cdot cmHg]]$ 』である。評価は以下のとおりである。

A : 減少率が 1 0 % 未満。

B : 減少率が10%超30%未満。

C : 減少率が30%超。

[0168] <分離性能の変化率>

ガスの分離を開始して1時間経過した時点と、200時間経過した時点での透過速度および分離係数を測定し、透過速度および分離係数の経時による変化率を評価した。

具体的には、作製した各分離モジュールに、テスト用の原料ガスGとして、 $N_2 : CO_2 : H_2O = 66 : 21 : 13$ （分圧比）の混合ガスを、温度130℃、全圧2001.3 kPaの条件で供給した。1時間経過した時点と、200時間経過した時点で、分離モジュール10を透過してきたガス（酸性ガスGcおよび残余ガスGr）をガスクロマトグラフで分析し、 CO_2 透過速度（ $P(CO_2)$ ）および CO_2/H_2 分離係数（ α ）を算出した。

透過速度および分離係数それぞれについて、変化率＝（1時間経過時点での値－200時間経過時点での値）／1時間経過時点での値×100 として変化率を求めた。評価は以下のとおりである。

A : 透過速度および分離係数共に変化率が5%未満。

B : 透過速度および分離係数の少なくとも一方の変化率が5%超10%未満。

C : 透過速度および分離係数の少なくとも一方の変化率が10%超。

[0169] <総合評価>

以下の評価規準で、分離モジュール10の性能を評価した。

AA : 密着性および変化率の評価が共にAで、減少率の評価がAまたはB。

A : 密着性評価がA、変化率の評価がBで、減少率の評価がAまたはB。

B : 密着性評価がB、変化率および減少率の評価がAまたはB。

C : 密着性、変化率および減少率の評価に、1つでもCがある。

上記評価の結果を、下記の表に示す。なお、性能評価の結果の欄における

『ー』は、分離モジュールの製造段階に欠陥が発生したため、評価が不可であることを示す。

[0170] [表1]

	保護層				評価			判定
	材料	型番	透過係数 baarer	厚み μm	密着性	減少率	変化率	
実施例1	PDMS	UV9300	750	0.9	A	A	B	A
実施例2	PDMS	UV9300	570	2	A	B	B	A
実施例3	PDMS	UV9300	1000	0.4	A	A	B	A
実施例4	PDMS	KF-102	620	2	A	B	B	A
実施例5	PDMS	UV9300	620	1.2	A	B	A	AA
比較例1	PTFE多孔質膜	—	—	20	C	A	C	C
比較例2	なし	—	—	—	—	—	C	C

[0171] 上記表に示されるように、促進輸送膜が、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種を有し、かつ、促進輸送膜上に形成される保護層が、促進輸送膜中に含まれるヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種と反応する官能基を有する本発明の実施例1～6の分離モジュールは、いずれも、密着性、変化率、減少率が良好である。

[0172] これに対して、保護層が前記促進輸送膜中に含まれるヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種と反応する官能基を有さない比較例1および保護層を有さない比較例2は、変化率が大きい。これは、ガス分離を行う間に、供給ガス流路用部材24によって促進輸送膜21が大きく損傷してしまったと考えられる。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

符号の説明

- [0173] 10 (酸性ガス) 分離モジュール
 12 中心筒
 14 積層体
 14a スパイラル積層体
 16 テレスコープ防止板
 16a 外環部

- 1 6 b 内環部
- 1 6 c リブ
- 1 6 d 開口部
- 1 8 被覆層
- 2 0 酸性ガス分離層
- 2 1 促進輸送膜
- 2 2 多孔質支持体
- 2 2 a 多孔質膜
- 2 2 b 補助支持膜
- 2 4 供給ガス流路用部材
- 2 6 透過ガス流路用部材
- 2 8 保護層
- 3 0 接着剤層
- 3 0 a 接着剤
- 3 4 固定手段
- 3 6 挟持体

請求の範囲

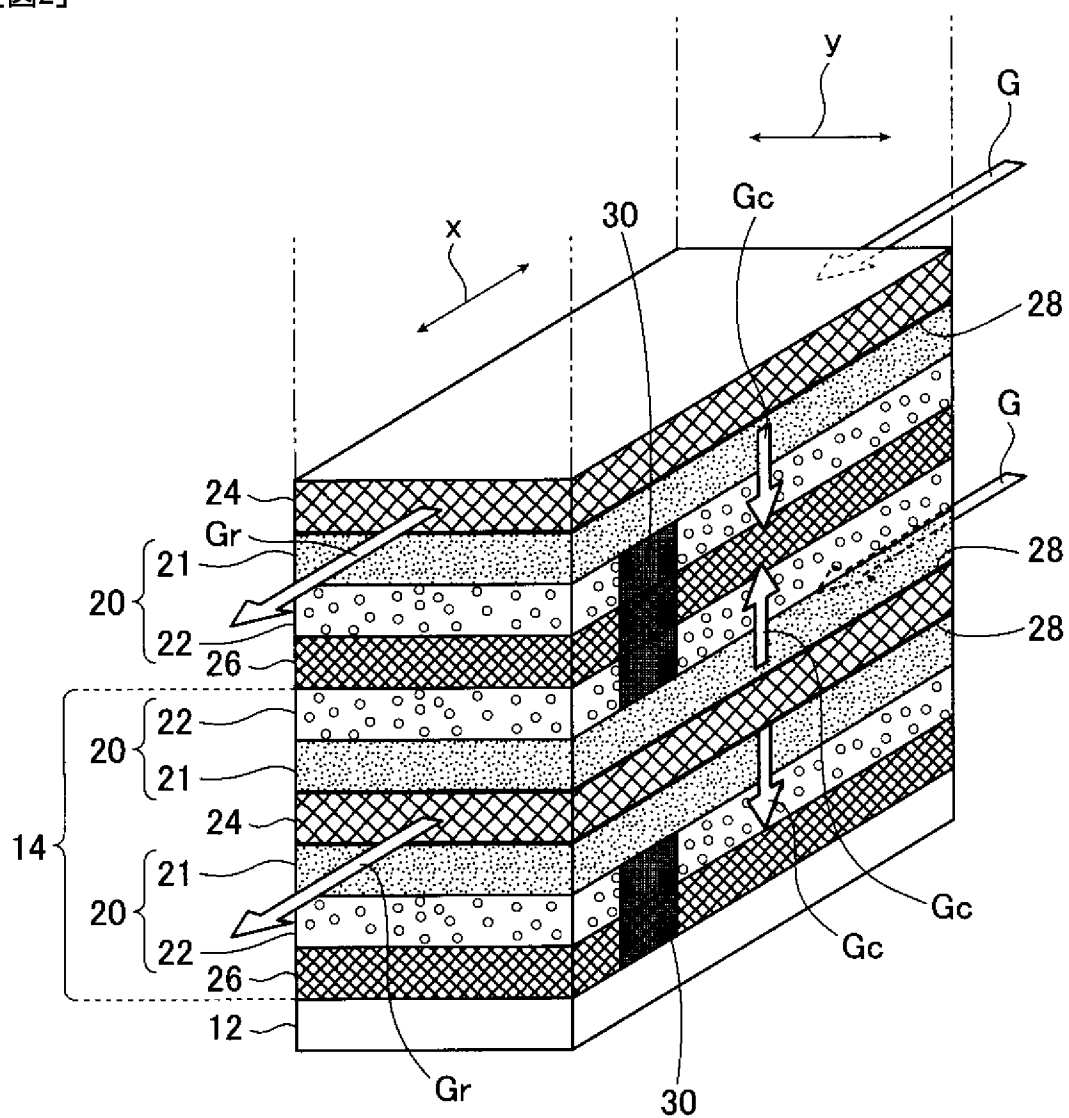
- [請求項1] 水分を0.1 mol %以上含有する原料ガスから、酸性ガスを選択的に分離する酸性ガス分離用モジュールであって、
- 原料ガスから酸性ガスを分離する、酸性ガスと反応するキャリアおよび前記キャリアを担持するための親水性化合物を含有する促進輸送膜と、前記促進輸送膜の表面に積層される保護層とを備える酸性ガス分離層を有し、
- 前記保護層は、酸性ガス分離層中の最上層に形成されており、
- 前記保護層のガス透過係数が、500 Barrer以上であり、
- 前記促進輸送膜は、ヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種を有し、
- かつ、前記保護層が、前記促進輸送膜中に含まれるヒドロキシル基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種と反応する官能基を有することを特徴とする酸性ガス分離用モジュール。
- [請求項2] 前記保護層が有する前記官能基がエポキシ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシル基、および、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1つである請求項1に記載の酸性ガス分離用モジュール。
- [請求項3] 前記促進輸送膜の吸水率が5 %以上である請求項1または2に記載の酸性ガス分離用モジュール。
- [請求項4] 前記保護層の膜厚が0.1 μm 以上5 μm 以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュール。
- [請求項5] 前記保護層が、ポリジメチルシロキサン誘導体である請求項1～4のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュール。
- [請求項6] さらに、管壁に貫通孔が形成された中心筒と、
- 原料ガスの流路となる供給ガス流路用部材と、
- 前記促進輸送膜を透過した酸性ガスが前記中心筒まで流れる流路となる透過ガス流路用部材と、を有し、

前記供給ガス流路用部材は、前記酸性ガス分離層の前記保護層側に積層され、

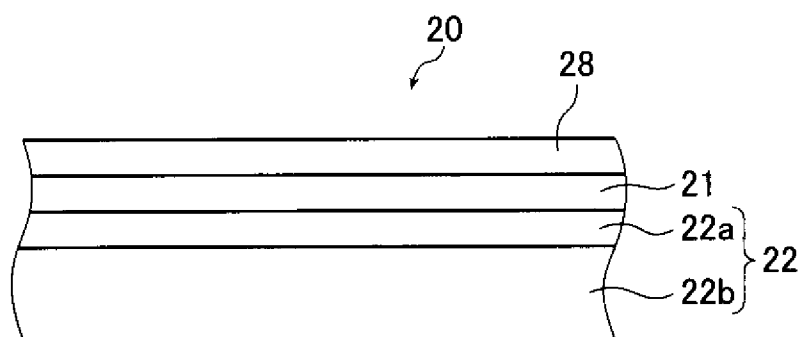
前記透過ガス流路用部材は、前記酸性ガス分離層の前記保護層とは反対側に積層され、

前記供給ガス流路用部材、前記酸性ガス分離層および前記透過ガス流路用部材を積層した積層体を、1以上、前記中心筒に巻回してなるスパイラル型のモジュールである請求項1～5のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュール。

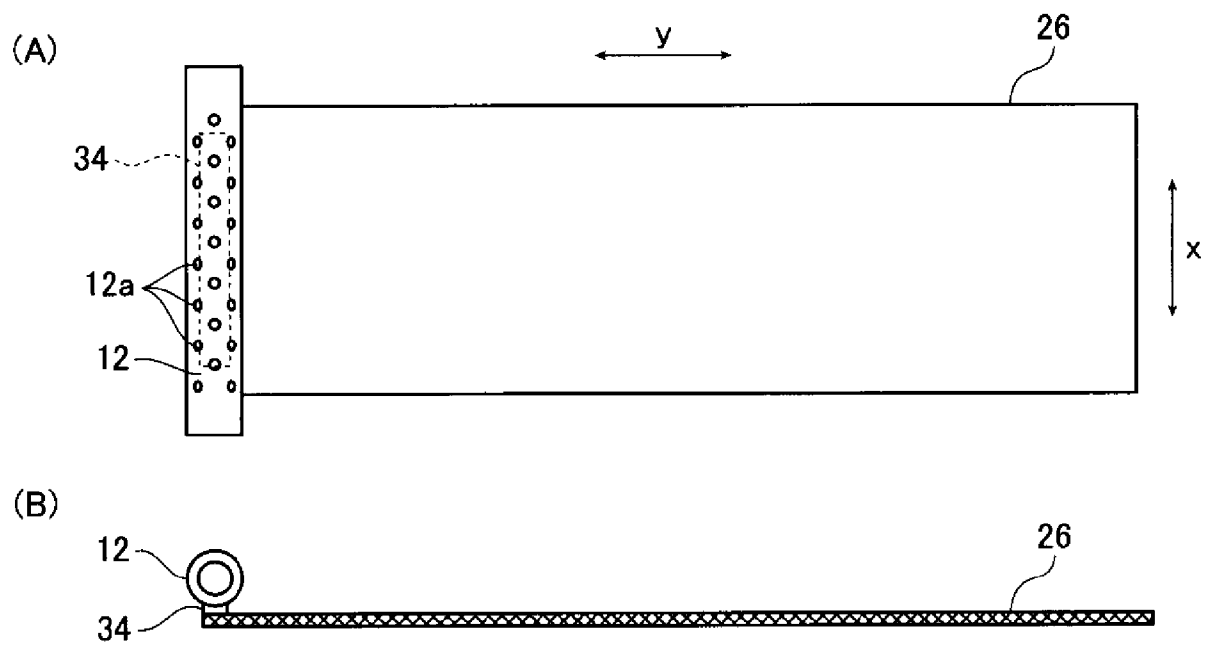
[図2]



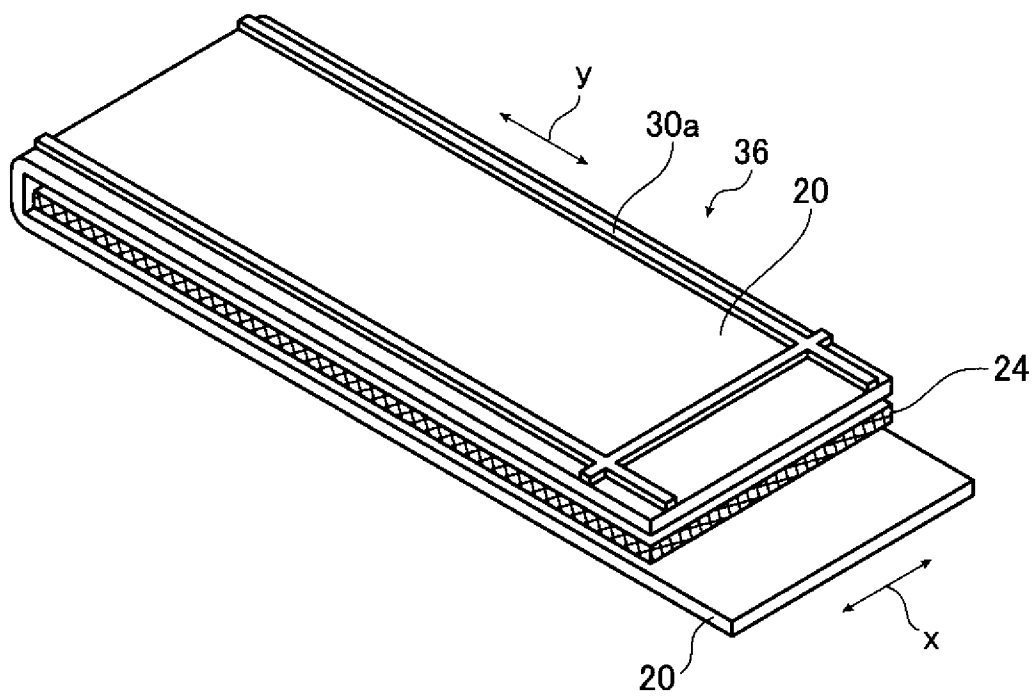
[図3]



[図4]

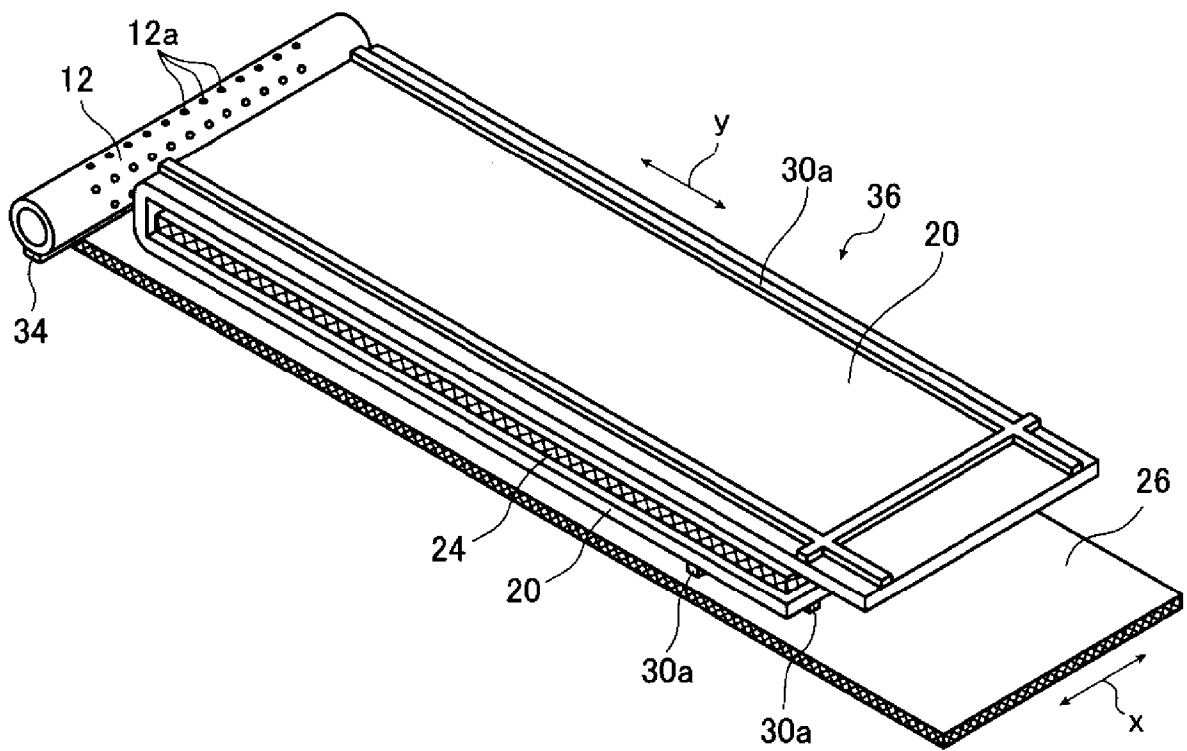


[図5]

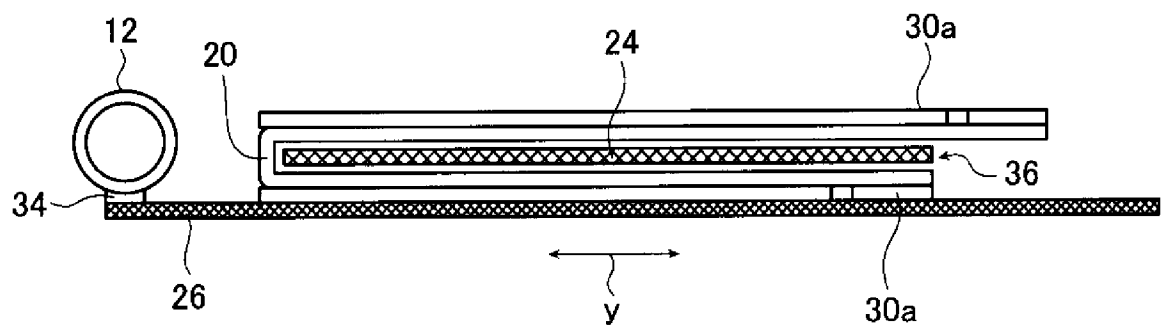


[図6]

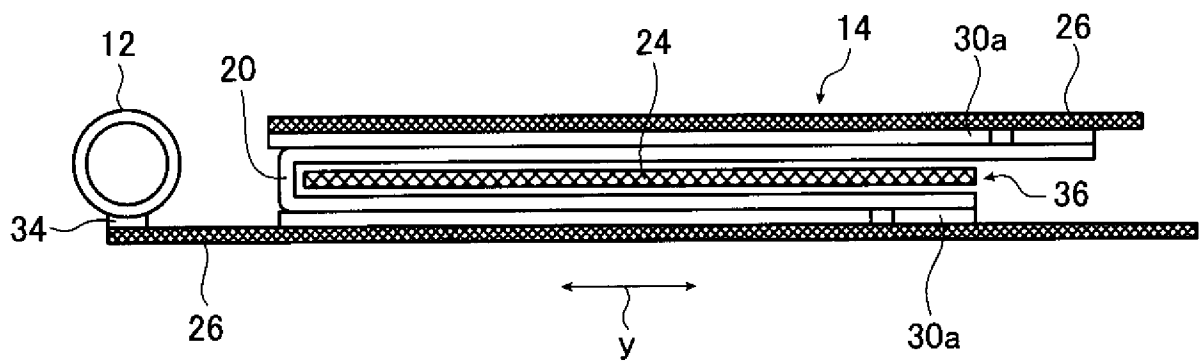
(A)



(B)



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/22(2006.01)i, B01D63/10(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/70(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D53/22, B01D63/10, B01D69/00, B01D69/12, B01D71/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/191147 A1 (Fujifilm Corp.), 27 December 2013 (27.12.2013), paragraphs [0001], [0062], [0187] to [0190]; claims 1, 3, 11, 15; fig. 1 to 4 & TW 201408362 A	1-6
Y	JP 2012-210589 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 01 November 2012 (01.11.2012), claims 1, 3; paragraphs [0013], [0028], [0036], [0037] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 February 2015 (23.02.15)

Date of mailing of the international search report
03 March 2015 (03.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081202

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2014/050517 A1 (Fujifilm Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), paragraphs [0012] to [0018], [0027]; claims 1, 5, 7 (Family: none)	1-6
A	JP 2009-195900 A (Renaissance Energy Research Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), claim 1; paragraphs [0001], [0069], [0075], [0077], [0079], [0087] (Family: none)	1-6
A	WO 2012/096055 A1 (Fujifilm Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), paragraphs [0015] to [0018], [0045]; claim 1 & US 2013/0284022 A1 & EP 2664373 A1 & CN 103282108 A	1-6
A	JP 06-269650 A (Hoechst Celanese Corp.), 27 September 1994 (27.09.1994), claim 1; paragraph [0001] & US 5286280 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/22(2006.01)i, B01D63/10(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/70(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/22, B01D63/10, B01D69/00, B01D69/12, B01D71/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/191147 A1（富士フイルム株式会社）2013.12.27, 【0001】、【0062】、【0187】～【0190】、【請求項1】、【請求項3】、【請求項11】、【請求項15】、【図1】～【図4】 & TW 201408362 A	1 - 6
Y	JP 2012-210589 A（J X 日鉱日石エネルギー株式会社）2012.11.01, 【請求項1】、【請求項3】、【0013】、【0028】、【0036】、【0037】（ファミリーなし）	1 - 6
P A	WO 2014/050517 A1（富士フイルム株式会社）2014.04.03, 【0012】	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡田 三恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

3 7 6 8

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	～ 【0018】、【0027】、【請求項 1】、【請求項 5】、【請求項 7】 (ファミリーなし)	
A	JP 2009-195900 A (株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ) 2009.09.03, 【請求項 1】、【0001】、【0069】、【0075】、【0077】、【0079】、 【0087】 (ファミリーなし)	1 - 6
A	WO 2012/096055 A1 (富士フイルム株式会社) 2012.07.19, 【0015】 ～ 【0018】、【0045】、【請求項 1】 & US 2013/0284022 A1 & EP 2664373 A1 & CN 103282108 A	1 - 6
A	JP 06-269650 A (ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション) 1994.09.27, 【請求項 1】、【0001】 & US 5286280 A	1 - 6