

(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
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/194833 A1

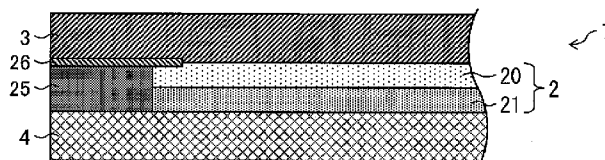
- (51) 国際特許分類:
B01D 63/10 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 63/00 (2006.01) *B01D 71/32* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065776
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 27 日(27.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-110487 2015 年 5 月 29 日(29.05.2015) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大久保 尚人(OKUBO, Yoshihito); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 首藤 淳(SHUDO, Atsushi); 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 番 1 号 住友化学株式会社内 Tokyo (JP). 太田 雄大(OTA, Yudai); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 笠原 奨平(KASAHARA, Shohei); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号 住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (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, JP, 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: SPIRAL ACIDIC GAS SEPARATION MEMBRANE ELEMENT, ACIDIC GAS SEPARATION MEMBRANE MODULE, AND ACIDIC GAS SEPARATION DEVICE

(54) 発明の名称: スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント、酸性ガス分離膜モジュール、および酸性ガス分離装置

【図5】

図 5



(57) Abstract: This spiral acidic gas separation membrane element (1) is provided with a wound body wherein a laminate that includes a separation membrane (2), a supply side flow path material (3), and an element constituent layer (for example, a permeation side flow path material (4)) is wound on a center pipe (5) having holes. Sealing parts (25) present on both end parts in the direction of width of the separation membrane (2) are sealed by an adhesive. Thus, it is possible to separate acidic gas from a mixed gas more efficiently than conventionally, and also achieve reduced energy consumption.

(57) 要約: 本発明のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント (1) は、分離膜 (2) と、供給側流路材 (3) と、エレメント構成層 (例えば、透過側流路材 (4)) とを含む積層体が有孔の中心管 (5) に巻回された巻回体を備えている。上記分離膜 (2) の幅方向両端部に存在する封止部 (25) は、接着剤により封止されており、混合ガスから酸性ガスを従来よりも効率的に分離することができ、しかも省エネルギー化を実現することができる。



WO 2016/194833 A1

明 細 書

発明の名称：

スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント、酸性ガス分離膜モジュール、および酸性ガス分離装置

技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも酸性ガスを含む混合ガスから当該酸性ガスを分離するスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント、酸性ガス分離膜モジュール、および酸性ガス分離装置に関する。

背景技術

[0002] 水素や尿素等を製造する大規模プラントで合成される合成ガス、或いは天然ガスや排ガス等の、少なくとも酸性ガスを含む混合ガスから、二酸化炭素（ CO_2 ）等の酸性ガスを分離するプロセスとして、省エネルギー化を実現することができることから、ガス膜分離プロセスが近年注目されている。

[0003] このようなガス膜分離プロセスで用いられるガス分離膜および膜分離装置は、これまでに種々提案されており、例えば、特許文献 1 に記載の二酸化炭素分離装置や特許文献 2 に記載の炭酸ガス分離膜等が挙げられる。

[0004] ガス分離膜を用いた酸性ガス分離膜エレメントとしては、例えば、複数の孔を有する中心管に、分離膜と供給側流路材と透過側流路材とが積層状態で巻回された巻回体を備えると共に、混合ガス（供給側流体）と分離した透過ガス（透過側流体）との混合を避けるために封止部を備えたスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントが知られている。

[0005] 従来のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントでは、上記封止部を形成するための技術として、当該膜エレメントを構成する部材に接着剤を染み込ませる方法が多く採用されている。例えば、特許文献 3 では、補強材シートにおける封止が必要な部分に、当該補強材シート側から、ガス透過性シートが存在する側へ、深さ方向に向かって接着剤を染み込ませて封止することが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許公報「特許第5443773号（2014年3月19日発行）」

特許文献2：日本国特許公報「特許第5598630号（2014年10月1日発行）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2014-94369号公報（2014年5月22日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、これまでに提案されているスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止技術では、接着剤を染み込ませる部材と、接着剤との間で相性の問題が存在し、使用される部材および接着剤の種類や組み合わせに制限がある。そこで、部材および接着剤の種類や組み合わせに関係なく、より汎用的に使用可能な封止技術を開発することが求められている。

[0008] 本発明の主たる目的は、新規の封止技術を提供することにある。また、本発明の他の目的は、当該技術を用いて従来よりも高い気密性が達成されたスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント、酸性ガス分離膜モジュール、および酸性ガス分離装置を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、少なくとも酸性ガスを含む混合ガスから当該酸性ガスを従来よりも効率的に分離することができ、しかも省エネルギー化を実現することができるスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント、酸性ガス分離膜モジュール、および酸性ガス分離装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明は以下の発明を含む。

<1> 酸性ガスと可逆的に反応する酸性ガスキャリアと酸性ガス分離膜用樹脂とを含む分離機能層と、多孔膜からなる支持層とを有する分離膜、供給

側流路材および透過側流路材が積層状態で有孔の中心管に巻回された巻回体を備えるスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおいて、上記透過側流路材は、上記分離膜よりも少なくとも両端幅方向において大きく、上記分離膜の幅方向両端部に、透過側流路材と分離膜との段差を埋める封止部を備えることを特徴とするスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

<2> 分離膜と供給側流路材との間に積層された1以上の保護層および分離膜の透過面側に積層された1以上の補強用多孔膜からなる群から選択される1以上をさらに備えることを特徴とする<1>に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

<3> 上記封止部が、接着剤層であることを特徴とする<1>または<2>に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

<4> 上記接着剤層が、エポキシ系接着剤樹脂を含むことを特徴とする<3>に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

<5> 上記支持層が、フッ素含有樹脂の多孔膜であることを特徴とする<1>~<4>のいずれか1つに記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

<6> 上記透過側流路材、分離膜と供給側流路材との間に積層された1以上の保護層、および分離膜の透過面側に積層された1以上の補強用多孔膜からなる群から選択される1以上のエレメント構成層の幅方向両端部に、当該エレメント構成層の幅方向両端から分離膜の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線に至る連続した領域に接着剤を浸透させた更なる封止部をさらに備えることを特徴とする<1>~<5>のいずれか1つに記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

<7> 上記更なる封止部において、上記接着剤が分離膜の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線よりも幅方向内側まで浸透していることを特徴とする<6>に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

<8> 上記保護層が、親水化処理剤により、幅方向端部を処理されていることを特徴とする<1>~<7>のいずれか1つに記載のスパイラル型酸性

ガス分離膜エレメント。

< 9 > 上記支持層の幅方向両端部に接着剤を浸透させた封止部をさらに含むことを特徴とする< 1 >～< 8 >のいずれか 1 つに記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

< 10 > 上記支持層の幅方向両端部に接着剤を浸透させた封止部が、親水化処理剤により処理されていることを特徴とする< 9 >に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

< 11 > 親水化処理剤が界面活性剤である< 8 >または< 10 >に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。

< 12 > < 1 >～< 11 >のいずれか 1 つに記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントをハウジング内に少なくとも 1 つ備えることを特徴とする酸性ガス分離膜モジュール。

< 13 > < 12 >に記載の酸性ガス分離膜モジュールを少なくとも 1 つ備えることを特徴とする酸性ガス分離装置。

< 14 > 酸性ガスと可逆的に反応する酸性ガスキャリアと酸性ガス分離膜用樹脂とを含む分離機能層と、多孔膜からなる支持層とを有する分離膜、供給側流路材および透過側流路材が積層状態で有孔の中心管に巻回された巻回体を備えるスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントに用いられる封止方法であって、上記透過側流路材は、上記分離膜よりも少なくとも両端幅方向において大きく、上記分離膜の幅方向両端部に、上記透過側流路材と分離膜との段差を埋めるようにして接着剤を塗布することを特徴とする封止方法。

< 15 > 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントが、分離膜と供給側流路材との間に積層された 1 以上の保護層、および分離膜の透過面側に積層された 1 以上の補強用多孔膜からなる群から選択される 1 以上をさらに備えることを特徴とする< 14 >に記載の封止方法。

< 16 > 上記透過側流路材、分離膜と供給側流路材との間に積層された 1 以上の保護層、および分離膜の透過面側に積層された 1 以上の補強用多孔膜からなる群から選択される 1 以上のエレメント構成層の幅方向両端部に、当

該エレメント構成層の幅方向両端から分離膜の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線に至る連続した領域に接着剤を浸透するように接着剤を塗布することを特徴とする<14>または<15>に記載の封止方法。

<17> 上記支持層の幅方向両端部に接着剤を塗布する工程をさらに含むことを特徴とする<14>～<16>のいずれか1つに記載の封止方法。

<18> 上記保護層または支持層の少なくとも1つの幅方向両端部を、接着剤塗布に先立って親水化処理剤により処理することを特徴とする<14>～<17>のいずれか1つに記載の封止方法。

<19> 前記親水化処理剤が、界面活性剤である<18>に記載の封止方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、例えば、部材および接着剤の種類や組み合わせに関係なく、封止部を形成することができる。また、従来よりも高い気密性が達成されたスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント、酸性ガス分離膜モジュール、および酸性ガス分離装置を提供することができる。本発明のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント、酸性ガス分離膜モジュール、および酸性ガス分離装置は、高い気密性を有し、少なくとも酸性ガスを含む混合ガスから当該酸性ガスを従来よりも効率的に分離することができ、しかも省エネルギー化を実現することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係る酸性ガス分離膜モジュールが備える巻回体の構造を展開して示す、一部切り欠き部分を設けた概略の斜視図である（学術論文：Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1393-1411におけるFigure 3 の一部を改変）。

[図2]上記酸性ガス分離膜モジュールの構造を示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。

[図3]上記巻回体の構造を展開して示す、（a）は概略の断面図であり、（b）は概略の平面図である。

[図4]上記酸性ガス分離膜モジュールが備えるスパイラル型酸性ガス分離膜エ

メントの気密試験を行う試験装置を説明する概略の側面図である。

[図5]実施例1のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

[図6]実施例2のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

[図7]実施例3のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

[図8]比較例1のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

[図9]スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

[図10]スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの他の封止構造を示す概略の断面図である。

[図11]スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントのさらに他の封止構造を示す概略の断面図である。

[図12] (a) から (f) のいずれも、上記巻回体を構成する分離膜と透過側流路材とで形成される透過側の空間部分が仕切りを備えている場合の、当該仕切りの形状を説明する概略の平面図である。

[図13]実施例4のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

[図14]実施例5のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

[図15]実施例6のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

[図16]実施例7のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

[図17]実施例8のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止構造を示す概略の断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施の形態に関して、詳細に説明する。尚、本出願において「A～B」とは、「A以上、B以下」であることを示している。

[0013] <スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント>

本発明に係るスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントは、酸性ガスと可逆的に反応する酸性ガスキャリアと酸性ガス分離膜用樹脂とを含む分離機能層と、多孔膜からなる支持層とを有する分離膜、供給側流路材および透過側流路材が積層状態で有孔の中心管に巻回された巻回体を備えるスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおいて、上記透過側流路材は、上記分離膜よりも少なくとも両端幅方向において大きく、上記分離膜の幅方向両端部に、透過側流路材と分離膜との段差を埋める封止部を備える構成である。

[0014] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントは、分離膜と供給側流路材との間に積層された1以上の保護層、および分離膜の透過面側に積層された1以上の補強用多孔膜からなる群から選択される、1以上の保護層および／または多孔膜をさらに備えていてもよい。

[0015] 上記エレメント構成層は、分離膜と供給側流路材との間に積層された保護層、分離膜の透過面側に積層された補強支持層、および透過側流路材の群から選ばれる少なくとも1つの層からなる。上記エレメント構成層は、透過側流路材を含むことが好ましい。

[0016] 本出願において酸性ガスとは、二酸化炭素や硫化水素等の、酸性を示すガスを指す。以下の具体的な説明では、酸性ガスとして二酸化炭素(CO_2)を一例に挙げることにする。

[0017] スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの構成を、図1および2を参照しながら、以下に説明する。図1および2に示すように、本発明に含まれるスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1は、分離膜2、供給側流路材3、および透過側流路材4が積層状態で有孔の中心管5に巻回された巻回体を備えている。

[0018] 上記巻回体は、円筒状であってもよく、角筒状であってもよいが、ハウジ

ングへの収納を考慮すれば、円筒状であることが好ましい。

[0019] スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 は、巻回体が広がらないように例えば補強用テープやテレスコープ防止板（A T D）等の固定部材で巻回体を固定することによって構成されている。補強用テープは、巻回体の外周に巻き付けられることにより、巻回体の巻き戻しを防ぐ。テレスコープ防止板は、巻回体の両端部に取り付けられ、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの使用中に、当該巻回体のテレスコープ現象の発生を防ぐ。尚、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントに掛かる内圧および外圧による負荷に対する強度を確保するために、当該巻回体の外周に補強材がさらに巻き付けられている。上記補強材としては、例えば、ガラスファイバーにエポキシ樹脂を含浸した補強材等が挙げられる。エポキシ樹脂は、補強材を巻き付けた後に硬化することが好ましい。

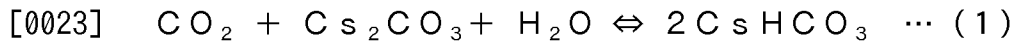
[0020] [分離膜 2]

分離膜 2 は、酸性ガスと可逆的に反応する酸性ガスキャリアと酸性ガス分離膜用樹脂とを含む分離機能層 20 と、当該分離機能層 20 を支持する多孔膜からなる支持層 21 とから少なくとも構成されている（図 9 から 11）。

[0021] 分離膜 2 は、 CO_2 等の酸性ガスおよび水蒸気を透過する一方、他のガスを透過し難い性質を備え、ガス分子の膜への溶解性と膜中での拡散性との差を利用した溶解・拡散機構に加えて、酸性ガスと可逆的に反応する酸性ガスキャリアを用い、酸性ガスと酸性ガスキャリアとの反応生成物を形成して特定の酸性ガスの透過を促進する促進輸送機構により、特定の酸性ガスの高い透過選択性を実現している。分離膜 2 は、湿度によって酸性ガスの透過量が変化し、湿度が高いほど、酸性ガスの透過量は多くなる。

[0022] （酸性ガス分離膜用樹脂）

下記反応式（1）は、酸性ガスが二酸化炭素（ CO_2 ）であり、酸性ガスキャリア（ CO_2 キャリア）として炭酸セシウム（ Cs_2CO_3 ）を使用した場合における、 CO_2 と CO_2 キャリアとの反応を示している。尚、反応式（1）中の記号「 $\rightleftharpoons$ 」は、この反応が可逆反応であることを示す。



上記反応式(1)に示されるように、 CO_2 と CO_2 キャリアとの可逆反応には水が必要であるため、分離機能層20を構成する酸性ガス分離膜用樹脂としては、水酸基やイオン交換基等の親水性基を有する、親水性を示す親水性樹脂が好ましく、親水性樹脂の分子鎖同士が架橋により網目構造を有することで高い保水性を示す架橋型親水性樹脂がより好ましい。酸性ガスが分離膜2を透過するための推進力として大きな圧力差が印加されるため、分離膜2に要求される耐圧強度の観点からも、分離機能層20を構成する酸性ガス分離膜用樹脂として、架橋型親水性樹脂を含むことが好ましい。

[0024] 親水性樹脂を形成する重合体は、例えば、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、脂肪酸のビニルエステル、またはそれらの誘導体由来する構造単位を有していることが好ましい。このような親水性を示す重合体としては、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等の単量体を重合してなる重合体が挙げられ、具体的には、イオン交換基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸、ポリイタコン酸、ポリクロトン酸、ポリメタクリル酸等、水酸基を有するポリビニルアルコール等、それらの共重合体であるアクリル酸-ビニルアルコール共重合体、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。この中でも、アクリル酸の重合体であるポリアクリル酸、メタクリル酸の重合体であるポリメタクリル酸、酢酸ビニルの重合体を加水分解したポリビニルアルコール、アクリル酸メチルと酢酸ビニルとの共重合体を鹼化したアクリル酸塩-ビニルアルコール共重合体、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体であるアクリル酸-メタクリル酸共重合体がより好ましく、ポリアクリル酸とアクリル酸塩-ビニルアルコール共重合体とがさらに好ましい。

[0025] 架橋型親水性樹脂は、親水性を示す重合体を架橋剤と反応させて調製してもよいし、親水性を示す重合体の原料となる単量体と架橋性単量体とを共重合させて調製してもよい。上記架橋剤または上記架橋性単量体としては、特

に限定はなく、従来公知の架橋剤または架橋性単量体を使用することができる。

[0026] 上記架橋剤としては、例えば、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、金属系架橋剤等の、従来公知の架橋剤が挙げられる。上記架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、N, N' -メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル等の、従来公知の架橋性単量体が挙げられる。架橋方法としては、例えば、熱架橋、紫外線架橋、電子線架橋、放射線架橋、光架橋等の方法や、特開2003-268009号公報、特開平7-88171号公報に記載されている方法等、従来公知の手法を使用することができる。

[0027] (酸性ガスキャリア)

分離機能層20は、酸性ガス分離膜用樹脂（例えば親水性樹脂）と、酸性ガスが例えばCO₂の場合には、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からなるアルカリ金属化合物の群より選ばれる少なくとも1つの化合物（以下、「CO₂キャリア」と記す）とを含む。このCO₂キャリアは、上記酸性ガス分離膜用樹脂を含む分離機能層20内に存在し、分離機能層20に存在する水に溶解したCO₂と可逆的に反応することで当該CO₂を選択的に透過する役割を果たしている。CO₂キャリアは、Na, K, Rb, およびCsからなる群より選ばれる少なくとも1つのアルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩または水酸化物であることが好ましい。アルカリ金属炭酸塩としては、例えば、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挙げられる。アルカリ金属重炭酸塩としては、例えば、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸ルビジウム、および重炭酸セシウム等が挙げられる。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挙げられる。CO₂キャリアとしては、潮解性を示すアルカリ金属炭

酸塩またはアルカリ金属水酸化物が好ましく、水への溶解度が高い炭酸セシウムまたは水酸化セシウムがより好ましい。

[0028] 分離機能層 20 中には、 CO_2 キャリアに由来するアルカリ金属カチオンの他に、親水性樹脂が有する例えばイオン交換基（例えばカルボキシル基）の中和反応に用いられたアルカリ金属カチオン等の、種々のアルカリ金属カチオンが含まれている。分離機能層 20 に含まれるこれら全てのアルカリ金属カチオンの含有量は、親水性樹脂が有するイオン交換基の総量に対して、1 モル当量～6 モル当量の範囲が好ましく、1.5 モル当量～5 モル当量の範囲がより好ましい。アルカリ金属カチオンの含有量が 1 モル当量未満であると、分離機能層 20 の製膜性が悪くなるおそれがある。一方、アルカリ金属カチオンの含有量が 6 モル当量を超えると、分離機能層 20 の所期の CO_2 の選択透過性が得られないおそれがある。

[0029] （添加剤）

分離膜 2 が備える分離機能層 20 の形成に使用される塗工液（後述する）には、当該分離機能層 20 を構成する酸性ガスと可逆的に反応する酸性ガスキャリアと酸性ガス分離膜用樹脂の他に、例えば、酸性ガスの水和反応触媒や後述する界面活性剤等を添加剤としてさらに添加してもよい。上記酸性ガスの水和反応触媒は、酸性ガスとキャリアとの反応速度を向上させる。

[0030] 上記酸性ガスの水和反応触媒としては、オキソ酸化合物を含むことが好ましく、特に、14 族元素、15 族元素、および、16 族元素の中から選択される少なくとも 1 つの元素のオキソ酸化合物を含んで構成されることが好ましく、さらに、亜テルル酸化合物、亜セレン酸化合物、亜ヒ酸化合物、および、オルトケイ酸化合物のうちの少なくとも 1 つを含んで構成されることがより好ましい。

[0031] （支持層 21）

分離膜 2 は、膜透過したガス成分の拡散抵抗とならない、ガス透過性の高い多孔膜を含む支持層 21 を透過側流路材 4 側に備えている。分離膜 2 の適用が想定される水素や尿素等を製造する大規模プラントでのプロセスでは、

分離膜 2 の使用温度が 100℃以上となるため、分離膜 2 を構成する上記多孔膜等の部材の耐熱性は、100℃以上であることが好ましい。本出願において「100℃以上の耐熱性」とは、多孔膜等の部材を 100℃以上の温度条件下に 2 時間保存した後においても当該部材の保存前の形態が維持され、熱収縮或いは熱溶融による、目視で確認し得るカールが生じないことを意味する。

[0032] 上記支持層 21 を構成する多孔膜の材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリイミド、高分子量ポリエステル、耐熱性ポリアミド、アラミド、ポリカーボネート等の樹脂材料；金属、ガラス、セラミックス等の無機材料；等が挙げられる。これらの中でも、撥水性および耐熱性の面から、PTFE、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素含有樹脂、PPS、ポリエーテルスルホン、PEEK、ポリイミド、セラミックスが好ましく、さらに、微小孔径を得やすいこと、空孔率を高くできるために分離のエネルギー効率が良いこと等の理由から、PTFE がより好ましい。

[0033] 多孔膜の厚さに、特に限定はないが、機械的強度の観点からは、通常、10μm～3000μmの範囲が好ましく、10μm～500μmの範囲がより好ましく、15μm～150μmの範囲がさらに好ましい。多孔膜の細孔の平均孔径に、特に限定はないが、10μm以下が好ましく、0.005μm～1.0μmの範囲がより好ましい。多孔膜の空孔率は、5%～99%の範囲が好ましく、30%～90%の範囲がより好ましい。

[0034] 上記支持層 21 には、後述する接着剤の上記支持層の幅方向端部領域への浸透性を向上させるために、接着剤塗付に先立ってその幅方向端部に対して親水化処理を施してもよい。上記親水化処理は、例えば、後述する界面活性剤と同様の界面活性剤を使用して、上記支持層の幅方向端部を処理すること

によって実施され得る。

[0035] (分離膜 2 の製造方法)

分離膜 2 の製造方法を以下に説明する。分離膜 2 の製造は、第 1 工程（塗工液作製工程）、第 2 工程（塗布工程）、および第 3 工程（乾燥工程）の 3 工程からなる。第 2 工程および第 3 工程は、支持層 2 1 を連続的に搬送しながら行う、ロール・トゥ・ロール(Roll-to-Roll)方式の塗工機や乾燥機を用いることが好ましい。各工程を詳細に説明する。

[0036] 先ず、第 1 工程（塗工液作製工程）として、少なくとも酸性ガス分離膜用樹脂と CO_2 キャリアとを媒質に溶解することによって塗工液を作製する。

[0037] 上記媒質としては、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール、等のプロトン性極性媒質；トルエン、キシレン、ヘキサン等の無極性媒質；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性媒質；等が挙げられる。媒質は、1 種類を単独で用いてもよく、相溶する範囲で 2 種類以上を併用してもよい。これらの中でも、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコールからなる群から選択される少なくとも 1 つが含まれる媒質が好ましく、水が含まれる媒質がより好ましい。

[0038] 上記塗工液には、必要に応じて界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤を塗工液に添加することにより、当該塗工液を多孔膜からなる支持層 2 1 に塗布したときに、塗工液によって形成される分離機能層 2 0 と支持層 2 1 との界面に界面活性剤が偏在し、支持層 2 1 との濡れ性が向上し、膜厚のムラ等が改善される。界面活性剤としては、特に限定はなく、例えば、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等の従来公知の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を

併用してもよい。

[0039] 次に、第2工程（塗布工程）として、作製した上記塗工液を支持層21の一方の側の面に塗布し、塗膜を形成する。第2工程における塗工液の温度は、組成や濃度に応じて適宜決定すればよいが、温度が高すぎると塗工液から媒質が多量に蒸発して組成や濃度が変化したり、塗膜に蒸発痕が残ったりするおそれがあるので、15℃以上であることが好ましく、室温（20℃）以上であることがより好ましく、かつ、使用している媒質の沸点よりも5℃以下の温度範囲が好ましい。例えば、媒質として水を用いた場合には、第2工程における塗工液の温度は、15℃～95℃の温度範囲が好ましい。

[0040] 塗工液を支持層21に塗布する方法としては、特に制限はなく、例えばスピコート法、バー塗布、ダイコート塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビアコート、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、コンマロール法、キスコート法、スクリーン印刷、インクジェット印刷等が挙げられる。塗工液の塗布量は、目付け量（単位面積当たりの固形分量）が1g/m²～1000g/m²の範囲が好ましく、5g/m²～750g/m²の範囲がより好ましく、10g/m²～500g/m²の範囲がさらに好ましい。目付け量の調節は、塗膜の形成速度（例えば、支持層21の搬送速度）や塗工液の濃度、塗工液の吐出量等で制御することができる。また、塗工液の支持層21への塗布は、ストライプ状やドット状になるようにしてもよい。

[0041] 第3工程（乾燥工程）として、形成した塗膜から媒質を除去する。媒質の除去方法には、特に限定はなく、従来公知の方法を採用することができるものの、加熱された空気等を通風させることによって媒質を蒸発除去させ、塗膜を乾燥させる方法が好ましい。具体的には、例えば、所定温度および所定湿度に調節された通風乾燥炉に塗布物（塗膜を形成した支持層21）を搬入して、塗膜から媒質を蒸発除去すればよい。これにより分離機能層20が形成される。

[0042] 塗膜の乾燥温度は、塗工液の媒質と支持層21である多孔膜の種類とに応

じて適宜決定すればよい。通常、媒質の凝固点よりも高く、かつ、多孔膜の融点よりも低い温度とするのが好ましく、一般に、 $80^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲が好適である。

[0043] 第3工程は、塗膜に含まれる媒質が所定濃度以下になるまで行う。具体的には、分離機能層20に含まれる媒質の量が1重量%～34重量%の範囲になるまで、第3工程を行うことが好ましい。

[0044] 分離機能層20の膜厚は、分離膜2に必要な分離性能によって適宜選択されるものの、通常、 $0.1\mu\text{m}\sim 600\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.5\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。

[0045] 形成された分離機能層20における露出面に対して、上記第2工程および上記第3工程を1回以上繰り返すことにより、分離機能層20を積層してもよい。これにより、塗工液を塗布するときの塗膜のムラ等により形成されるおそれがある分離機能層20のピンホールを防ぐことができる。第2工程および第3工程を繰り返すときの、塗工液の組成や塗布量等の塗工条件および乾燥条件は、それぞれの分離機能層20の積層において、互いに異なってもよく、同一であってもよい。

[0046] 上記第1工程、第2工程および第3工程を行うことにより、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1が備える分離膜2が製造される。

[0047] [供給側流路材3]

供給側流路材3は、混合ガスの流路空間（以下、「供給側の空間部分」と記す場合がある）を形成する流路材としての機能と、混合ガスに乱流を生じさせる機能とを備えていることが好ましいことから、網状の流路材が好適である。網目の形状によって混合ガスの流路が変わることから、供給側流路材3における網目の単位格子の形状は、目的に応じて、例えば、菱形、平行四辺形等の形状から選択すればよい。供給側流路材3の材質は、特に限定はないが、分離膜2が 100°C 以上の温度条件下で使用されることから、耐熱性を有する材料が好ましく、例えば、上記多孔膜の材質として挙げた材料と同

様の材料を好適に用いることができる。具体的には、PTFE、PPS、ポリエーテルスルホン、PEEK、ポリイミド、金属が好ましく、さらには、PTFE、PPS、PEEK、金属がより好ましい。

[0048] 供給側流路材3で形成される流路空間は、混合ガスを巻回体の内部に導くために形成されている。従って、混合ガスは、供給側流路材3の側面方向から巻回体内に連続的に供給される。

[0049] 巻回体における分離膜2と供給側流路材3との間に、保護用多孔膜が保護層として備えられていてもよい。この保護層は、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1の製造時において巻回体を締め付ける際に、分離膜2を構成する分離機能層20と供給側流路材3との間に生じるズレによって当該分離機能層20にダメージが生じることを防止する役割を果たす。上記保護用多孔膜は、供給側流路材3との摩擦が少なく、かつ、ガス透過性が良好な材質であればよく、特に限定はないが、分離膜2が100℃以上の温度条件下で使用されることから、耐熱性を有する材料が好ましく、例えば、分離膜2の支持層21を形成する多孔膜の材質として挙げた材料と同様の材料を好適に用いることができる。上記保護用多孔膜は、例えば、平均孔径が0.001μm以上、10μm以下である不織布、織布、ネット等を適宜選択して用いることができる。保護層は、1種類以上の多孔膜を積層した構造であってもよい。

[0050] 上記保護層（保護用多孔膜）には、後述する接着剤の上記保護層の幅方向端部領域への浸透性を向上させるために、接着剤塗布に先立ってその幅方向端部に対して親水化処理を施してもよい。上記親水化処理は、例えば、上述した界面活性剤と同様の界面活性剤を使用して、上記保護層の幅方向端部を処理することによって実施され得る。

[0051] 〔透過側流路材4〕

透過側流路材4は、分離膜2を透過した透過ガス（酸性ガスおよび水蒸気を含む）の流路空間（以下、「透過側の空間部分」と記す場合がある）を形成する流路材としての機能と、酸性ガスに乱流を生じさせる機能とを備えて

いることが好ましいことから、網状の流路材が好適である。網目の形状によって透過ガスの流路が変わることから、透過側流路材 4 における網目の単位格子の形状は、目的に応じて、例えば、菱形、平行四辺形等の形状から選択すればよい。透過側流路材 4 の材質は、特に限定はないが、分離膜 2 が 100℃以上の温度条件下で使用されることから、耐熱性を有する材料が好ましく、例えば、上記多孔膜の材質として挙げた材料と同様の材料を好適に用いることができる。具体的には、PTFE、PPS、ポリエーテルスルホン、PEEK、ポリイミド、金属が好ましく、さらには、PTFE、PPS、PEEK、金属がより好ましい。

[0052] 透過側流路材 4 で形成される透過側の空間部分は、分離膜 2 を透過した透過ガスを中心管 5 に導くために形成されている。

[0053] 上記供給側流路材 3 および上記透過側流路材 4 は、供給される混合ガス、および分離膜 2 を透過した透過ガスの乱流（膜面の表面更新）を促進して混合ガスに含まれる酸性ガスの膜透過速度を増加させる機能と、供給される混合ガスの圧力損失をできるだけ小さくする機能とを備えていることが好ましい。

[0054] 巻回体における分離膜 2 と透過側流路材 4 との間に、補強用多孔膜 22 をさらに含んでもよい。この補強用多孔膜 22 は、上記分離膜 2 の支持層側の面に積層されていることが好ましい。補強用多孔膜 22 は、分離膜 2 の製膜時において支持層 21 に掛かる張力負荷、分離膜 2 を備えたスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの製造時において当該分離膜 2 に掛かる張力負荷、並びに混合ガスから酸性ガスを分離するときにおいて分離膜 2 に掛かる圧力負荷、等に耐え得る強度を分離膜 2 に付与する役割を果たす。尚、この補強用多孔膜 22 の構造および材質は、耐圧強度と耐延伸性とを有し、ガス透過性が良好であれば、特に制限はなく、例えば、平均孔径が 0.001 μm 以上、10 μm 以下である不織布、織布、ネット等を適宜選択して用いることができる。これらの中でも、酸性ガス分離膜用樹脂組成物からなる分離機能層 20 や支持層 21 と同様に、耐熱性を有する材質からなることが好ま

しい。

[0055] 〔封止構造〕

本発明のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントは、透過側流路材 4 が分離膜 2 よりも少なくとも両端が幅方向（中心管 5 と平行な方向）において大きく、上記分離膜 2 の幅方向両端部に、透過側流路材 4 と分離膜 2 とを積層した際に生じる段差を埋める封止部 25 を備える。

[0056] 特に制限されないが、（A）分離機能層 20 が、支持層 21 の幅方向両端部において支持層 21 の側面部（厚み方向の断面部）を覆っている構造、（B）分離機能層 20 と支持層 21 とが幅方向において同一の幅を有し、両端部をそろえて積層されている構造、および（C）分離機能層 20 が幅方向において支持層 21 よりも幅が狭く、支持層 21 よりも内側に分離機能層 20 が積層されている構造、の 3 つに大きく分けられる。本明細書において、「幅方向末端部」とは、各層を幅方向に延長させた場合に、供給側流路材 3 の幅方向端部と透過側流路材 4 の幅方向端部とを縦方向（厚み方向）につないだ直線上に位置する部分を意味するものとする。

[0057] 上記（A）から（C）の各構造に関して、図 5 から 7，9 から 11 を用いて説明する。図 6，7 は、保護層として保護層 23 と補強用多孔膜 22 とを備えた場合を例示しているが、支持層 21 に十分な強度がある場合は補強用多孔膜 22 を省略してもよく、あるいは、分離機能層 20 に膜エレメント製造時のダメージを与えない場合は保護層 23 を省略してもよい。

[0058] 上記（A）の構造の一例は、図 6，9 に示される。

[0059] 図 9 は、透過側流路材 4 が分離膜 2 よりも少なくとも幅方向において大きくなっており、かつ、分離機能層 20 が、支持層 21 の幅方向両端部において支持層 21 の側面部（厚み方向の断面部）を覆っている構造を示している。

[0060] 図 6 は、図 9 に示す封止構造の態様における変形例を示している。この封止構造の態様は、図 9 における分離膜エレメントの構成層に、供給側流路材 3 と分離膜 2 との間に保護層 23 と、分離膜 2 と透過側流路材 4 との間に補

強用多孔膜 2 2 とを追加で備えており、当該保護層 2 3 と補強用多孔膜 2 2 とが幅方向末端部までの幅を有している構造を示している。即ち、当該保護層 2 3 と補強用多孔膜 2 2 とが、供給側流路材 3 および透過側流路材 4 と、略等しい幅を有している。図 6 には、後述する染み込み防止テープ 2 6 を使用する場合を示している。

[0061] 上記 (B) の構造の一例は、図 5, 7, 10 に示される。

[0062] 図 10 は、透過側流路材 4 が分離膜 2 よりも少なくとも幅方向において大きくなっており、かつ、分離機能層 2 0 と支持層 2 1 とが幅方向において同一の幅を有している構造を示している。

[0063] 図 7 は、図 10 に示す封止構造の態様における変形例を示している。この封止構造の態様は、図 10 における分離膜エレメントの構成層に、供給側流路材 3 と分離膜 2 との間に保護層 2 3 と、分離膜 2 と透過側流路材 4 との間に補強用多孔膜 2 2 とを追加で備えており、補強用多孔膜 2 2 と分離機能層 2 0 の表面全体を覆う当該保護層 2 3 とが幅方向末端部までの幅を有している構造を示している。即ち、当該保護層 2 3 と補強用多孔膜 2 2 とが、供給側流路材 3 および透過側流路材 4 と、略等しい幅を有している。図 7 には、後述する染み込み防止テープ 2 6 を使用する場合を示している。

[0064] 図 5 は、図 10 に示す封止構造の態様において、後述する染み込み防止テープ 2 6 を使用する場合を示している。

[0065] 上記 (C) の構造の一例は、図 11 に示される。

[0066] 図 11 は、透過側流路材 4 が分離膜 2 よりも少なくとも幅方向において大きくなっており、かつ、分離機能層 2 0 が幅方向において支持層 2 1 よりも狭い幅を有している構造を示している。

[0067] 上記 (A) から (C) の構造のうち、高い気密性を確保する観点から、(A) の構造が、他の構造に比べて好ましく用いられる。

[0068] 本発明における封止は、封止部 2 5 において、透過側流路材 4 と分離膜 2 との段差を接着剤で埋めることにより行われる。接着剤の塗布は、例えば、分離膜エレメントの各構成層が積層された後の段階にて、幅方向末端部から

分離膜 2 の幅方向端部へ向かって、接着剤を押し込むようにして行われてもよいし、分離膜エレメントの各構成層が積層される段階にて、分離膜 2 の幅方向端部に接するように接着剤を盛り付けて行われてもよい。好ましくは、分離膜エレメントの各構成層が積層される段階にて、分離膜 2 の幅方向端部に接するように接着剤を盛り付けて行われる。

[0069] 上記接着剤を封止部 25 に押し込む際もしくは盛り付ける際の接着剤の粘度は、接着剤が広がることによって封止部 25 の形成が不完全となることを防ぐ観点から、 $5,000\text{ cP} \sim 50,000\text{ cP}$ の範囲が好ましく、 $20,000\text{ cP} \sim 50,000\text{ cP}$ の範囲がより好ましい。

[0070] 上記接着剤は、分離機能層 20 の幅方向両端部に接して設けた封止部 25 を埋めて接着することができる材質であればよく、特に限定はないが、分離膜 2 が 100°C 以上の温度条件下で使用されることから、耐熱性と耐湿性とを兼ね備えた材料が好ましい。上記接着剤としては、例えば、エポキシ樹脂、塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-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挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂（エポキシ系接着剤用樹脂）とシリコン樹脂が好ましく、エポキシ樹脂がより好ましい。上記接着剤は、使用時の粘度調整や硬化後の強度向上の目的で、無機あるいは有機の充填剤を含んでいてもよい。上記エポキシ樹脂は、アミン類や酸無水物等で硬化するエポキシ基を含有する化合物であればよく、硬化方式の観点からは、一液硬化型であっても二液混合型であってもよく、硬化温度の観点からは、加熱硬化型であっても常温硬化型であってもよい。

[0071] 気密性を高めるために、上記封止に加えて、透過側流路材 4 に接着剤を染み込ませることが望ましい。分離膜エレメントの構成層に補強用多孔膜 22

が含まれる場合は、補強用多孔膜 2 2 にも接着剤を染み込ませることが望ましい。分離膜エレメントの構成層に保護層 2 3 が含まれる場合は、保護層 2 3 にも接着剤を染み込ませることが望ましい。このとき、接着剤の染み込みは、分離膜エレメントの各構成層が積層された後の段階にて、透過側流路材 4 の幅方向末端部側から行われてもよいし、分離膜エレメントの各構成層が積層される段階にて、透過側流路材 4、補強用多孔膜 2 2 または保護層 2 3 の表面から行われてもよい。即ち、本発明のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおいて、上記エレメント構成層の幅方向両端部に、当該エレメント構成層の幅方向両端から分離膜の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線に至る連続した領域に接着剤を浸透させた封止部である接着剤浸透部 2 7 を含むことが好ましい（図 1 3 ～図 1 7 を参照）。その場合、上述した接着剤の上記エレメント構成層（例えば、保護層等）の幅方向端部領域への浸透性を向上させるために、事前にその幅方向端部に対して、上述した親水化処理を施すことが好ましい。

[0072] 接着剤の染み込みは、透過側流路材 4、補強用多孔膜 2 2 または保護層 2 3 をガスが流通して分離膜エレメントの供給側と透過側とにおけるガスが直接混合されることを防ぐことが可能な範囲で行われればよく、特に限定されない。例えば、透過側流路材 4、補強用多孔膜 2 2、保護層 2 3 の幅方向末端部から分離機能層 2 0 の幅方向両端部を超える範囲に亘って、接着剤を染み込ませる態様が考えられる。即ち、本発明のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおいて、上記接着剤の染み込みによって、上記エレメント構成層に浸透させた接着剤が分離膜の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線よりも幅方向内側まで浸透している封止部を含む態様が考えられる。

[0073] さらに、本発明のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおいては、上記支持層 2 1 の幅方向両端部に、接着剤を浸透させた封止部を含んでいてもよい。その場合、上述した接着剤の上記支持層 2 1 の幅方向端部領域への浸透性を向上させるために、接着剤塗布に先立って、その幅方向端部、即ち上

記支持層 21 における上記接着剤を浸透させる封止部に対して、上述した親水化処理を施すことが好ましい。

[0074] 封止部 25 に塗布された接着剤が供給側流路材 3 の内部に浸入し、供給側流路材 3 で形成される空間部分へのガスの出入りが妨害されることを防ぐため、分離機能層 20 と供給側流路材 3 との間に、染み込み防止テープ 26 を挟み込むことができる。例えば、図 5 は、供給側流路材 3 と封止部 25 との間に、図 6 は、供給側流路材 3 と保護層 23 との間に、図 7 は、保護層 23 と封止部 25 との間に、染み込み防止テープ 26 を使用した場合を示している。

[0075] 染み込み防止テープ 26 は、特に限定はないが、耐熱性を有する材料が好ましく、100℃以上の耐熱性を有する材料がより好ましい。染み込み防止テープ 26 は、その機能を担保するために、接着剤に対して非浸透性である材料であることが望まれる。染み込み防止テープ 26 の材質として、例えば、ポリイミド、PTFE、ガラス繊維、ポリエステル等が挙げられるものの、これらに限定されない。市販で入手可能な染み込み防止テープ 26 として、例えば、SINGLE COATED TAPES・SC-6000や、SINGLE COATED TAPES・SC-6001（いずれも、Custom adhesive product 社製）等が用いられる。尚、染み込み防止テープ 26 は、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの使用時ににおいて、除去されていてもよいし、残存していてもよい。

[0076] 本発明における封止技術は、支持層 21 の材質にかかわらず、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの封止において汎用的に使用することができる。即ち、従来の接着剤を支持層に染み込ませて行う封止方法では、支持層 21 の材質により接着剤が染み込まないような場合には、適切な封止を行うことができなかった。このような場合には、接着剤を支持層 21 に染み込む接着剤に替えるか、あるいは染み込む先となる支持層 21 の材質を替える必要があった。

[0077] しかしながら、本発明においては、接着剤を封止部 25 に埋め込むことにより封止が可能であることから、接着剤と支持層 21 との相性を考える必要

がなく、容易に封止を行うことができる。また、本発明においては、接着剤と支持層 21 との特定の組み合わせの制限が外れたことにより、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおいて最適な接着剤や支持層の使用が可能となる。例えば、疎水性の接着剤を用いた場合には、支持層 21 等は、親水性であっても疎水性であってもよいし、親水性の接着剤を用いた場合には、支持層 21 は、親水性であっても疎水性であってもよい。本出願において「疎水性」とは、25℃における水の接触角が90°以上であることを意味する。

[0078] (分離膜積層体)

巻回体は、供給された混合ガスと分離膜 2 を透過した酸性ガスを含む透過ガスとが混合しないように構成されている。具体的には、巻回体を構成する膜リーフ（分離膜積層体）は、長尺の矩形状の分離膜 2 を、長尺の矩形状の供給側流路材 3 を挟み込むようにして、分離機能層 20 を内側にして二つ折りにした構造（例えば0.5m～1.5m×0.5m～1.5m程度の大きさ）を備えている。つまり、膜リーフは、供給側流路材 3 を一枚の分離膜 2 で挟んだ構造となっている。一枚の分離膜 2 を二つ折りにして膜リーフを形成する代わりに、長尺の矩形状の供給側流路材 3 を挟み込んだ状態で二枚の長尺の矩形状の分離膜 2 を、分離機能層 20 を内側にして配置して膜リーフを形成してもよい。この場合には、二枚の分離膜 2 の一端部を接着して、見かけ上、一枚となるようにする。

[0079] 膜リーフは、透過側流路材 4 と接着剤によって接着されることにより、積層体 7 を構成し、分離膜 2 によって、透過側流路材 4 で形成される透過側の空間部分と、供給側流路材 3 で形成される供給側の空間部分とを隔てている。

[0080] 上記接着剤は、膜リーフ、つまり分離膜 2 と透過側流路材 4 とを接着することができる材質であればよく、特に限定はないが、分離膜 2 が100℃以上の温度条件下で使用されることから、耐熱性と耐湿性とを兼ね備えた材料が好ましい。上記接着剤としては、例えば、エポキシ樹脂、塩化ビニル共重

合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-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挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂（エポキシ系接着剤用樹脂）とシリコン樹脂が好ましく、エポキシ樹脂がより好ましい。分離膜2等に塗布するときの接着剤の粘度は、接着剤が広がることによって接着部9が大きくなり、分離膜2における有効面積が小さくなることを防ぐ観点から、5,000cP～50,000cPの範囲が好ましく、20,000cP～50,000cPの範囲がより好ましい。分離膜2と透過側流路材4とを接着する方法は、接着剤を用いる方法に限定されない。

[0081] 図12は、(a)から(f)のいずれも、上記巻回体を構成する分離膜2と透過側流路材4とで形成される透過側の空間部分が仕切りを備えている場合の、当該仕切りの形状を説明する概略の平面図である。図12に示すように、上記空間部分には、必要に応じて、透過ガスの流れ（図12において破線で示している）を導く帯状の仕切り10が形成されていてもよい。つまり、上記空間部分は、透過ガスの流路を例えばC字型（図12(a)）やカギ型（1）（図12(b)）、S字型（図12(c)）、カギ型（2）（図12(d)）、N字型（図12(e)）に導く帯状の仕切り10を備えていてもよい。

[0082] 仕切り10を設けることにより、分離膜2に供給する混合ガスが酸性ガスの他に水蒸気を含み、当該混合ガスの湿度が高いほどにおける酸性ガスの透過量が多くなる場合、酸性ガスの分離効率が高い状態で維持される。これは、分離膜2を透過した透過ガスに含まれる水蒸気が、上記供給側の空間部分の上流側に対応する上記透過側の空間部分（図12(a)から(f)各々の下側）において直ちに中心管5に収集されず、上記供給側の空間部分の下流

側に対応する上記透過側の空間部分（図12（a）から（f）各々の上側）に導かれるため、上記供給側の空間部分と上記透過側の空間部分における湿度が低い領域を減少させることができ、混合ガスおよび分離膜2を透過した透過ガスが保湿されるためである。

[0083] 仕切り10は、透過ガスの流路の上流側が狭く、下流側が広くなるようなS字型（図12（f））に形成してもよい。これにより、上記透過側の空間部分を流れる透過ガスの単位断面積当たりの体積流量（線速度）を空間全域でほぼ一定にすることができる。

[0084] 上記仕切り10の個数は、特に限定はないが、分離膜2をより効率的に用いるためには、少ない方が好ましく、1つまたは二つがより好ましい。仕切り10の幅は、特に限定はないが、分離膜2をより効率的に用いるために、細い方が好ましい。仕切り10の長さは、特に限定はないが、分離膜2を透過した透過ガスに含まれる水蒸気が上記供給側の空間部分の下流側に対応する上記透過側の空間部分に至る前に中心管5に収集されることを防止するために、透過ガスが直ちに中心管5に収集されてしまう流路が形成されない長さであることが好ましい。従って、上記仕切り10は、帯状に形成されていることが好ましい。上記空間部分における仕切り10の形成方向（長手方向）は、中心管5と平行な方向であってもよく、中心管5と直交する方向であってもよい。仕切り10の形成方法は、特に限定はないが、分離膜2と透過側流路材4とを接着する上記接着剤を用いて形成すると、分離膜2と透過側流路材4との接着と同時に仕切り10を形成することができるため、効率的で好ましい。従って、上記仕切り10は、エポキシ系接着剤用樹脂を用いて帯状に形成されていることが好ましい。

[0085] [中心管5]

中心管5は、分離膜2を透過した透過ガスを収集して、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1から排出するための導管である。中心管5の材質は、特に限定はないが、分離膜2が100℃以上の温度条件下で使用されることから、耐熱性を有する材料が好ましく、また、分離膜2等が外周に複数回

巻き付けられることによって巻回体が形成されることから、機械的強度を有する材料が好ましい。中心管 5 の材質としては、例えば、ステンレス等が好適に用いられる。中心管 5 の直径や長さ、肉厚は、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 の大きさ、膜リーフの枚数、透過ガスの量、中心管 5 に要求される機械的強度等に応じて適宜設定すればよい。

[0086] 上記中心管 5 は、巻回体が円筒状である場合には円管であることが好ましく、巻回体が角筒状である場合には角管であることが好ましい。

[0087] 上記中心管 5 は、上記透過側流路材 4 で形成される透過側の空間部分と当該中心管 5 内部の空間部分とを連通させる孔群を有している。各孔の大きさは、中心管 5 に要求される機械的強度を考慮して決定すればよい。従って、1 つの孔の大きさを大きくすることができない場合には、孔の数を多くすればよい。

[0088] 上記孔群は、積層状態の分離膜の幅全体、即ち、積層体 7 の幅全体に亘って均一な間隔で形成されていればよいが、上記巻回体を構成する分離膜 2 と透過側流路材 4 とで形成される透過側の空間部分が仕切り 10 を備えている場合には、上記中心管 5 における何れか一方の端部側、具体的には、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を構成したときに上記供給側の空間部分を流れる混合ガスの流路方向の下流側にあたる端部側に偏在して形成されていることが好ましい。具体的には、上記透過側の空間部分に仕切り 10 が形成されている場合には、中心管 5 における孔群の形成位置は、上記積層状態の分離膜 2 の幅（混合ガスの流路方向に平行な長さ）を W としたとき、上記一方の端部側に位置する上記積層状態の分離膜 2 の幅方向端部から $0.05W$ ($=0.05 \times W$) 以上、 $0.4W$ ($=0.4 \times W$) 以下の範囲に偏在していることが好ましく、 $0.05W$ ($=0.05 \times W$) 以上、 $0.3W$ ($=0.3 \times W$) 以下の範囲に偏在していることがより好ましい。

[0089] 上記透過側の空間部分に仕切り 10 が形成されている場合において、中心管 5 における上記位置に偏在して形成されている孔群によって透過ガスを収集することにより、中心管 5 の全域に孔群が形成されている場合と比較して

、透過側流路材 4 で形成される空間部分に存在する水蒸気が中心管 5 に収集されるまでに時間が掛かるので、混合ガスおよび透過ガスが保湿され、酸性ガスの分離効率が低い状態で維持される。

[0090] <酸性ガス分離膜モジュール>

図 1 は、本発明に係る酸性ガス分離膜モジュールが備える巻回体の構造を展開して示す、一部切り欠き部分を設けた概略の斜視図である。図 2 は、上記酸性ガス分離膜モジュールの構造を示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。本発明に係る酸性ガス分離膜モジュールは、図 1 および 2 に示すスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 をハウジング（容器）15 内に少なくとも 1 つ備えている。

[0091] 図 2 に示すように、本発明のスパイラル型酸性ガス分離膜モジュールの一例である酸性ガス分離膜モジュール M は、分離膜 2 と供給側流路材 3 と透過側流路材 4 を含む積層体 7 が、複数の孔（孔群）30 が形成されている中心管 5 の周囲に巻回された巻回体を有するスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を、例えばステンレス製のハウジング 15 内に少なくとも 1 つ備えている。

[0092] 本発明に係るスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントおよび酸性ガス分離膜モジュールの一例である、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 および酸性ガス分離膜モジュール M の製造方法（製造工程）を、図 3 を参照しながら以下に示す。以下の説明は、図 3 に図示していないが、透過側流路材 4、保護層 23 および補強用多孔膜 22 からなるエレメント構成層を備えている分離膜エレメント構造の態様を示している。

[0093] 図 3 は、本発明に係る酸性ガス分離膜モジュールが備える巻回体の構造を展開して示す、（a）は概略の断面図であり、（b）は概略の平面図である。

[0094] 先ず、接着剤等で、長尺の透過側流路材 4 の長手方向の先端部を中心管 5 の外壁に固定する。

[0095] 続いて、保護層 23 が幅方向末端部までの幅を有している構造の場合には

、透過側流路材 4 と分離膜 2 との段差を接着剤で埋めることにより封止部 25 を形成する。

[0096] 一方、保護層 23 が幅方向末端部までの幅を有していない構造の場合には、染み込み防止テープ 26 を用いることにより、封止部 25 を形成する。染み込み防止テープ 26 は、供給側流路材 3 で形成される空間部分に接着剤が浸入して、当該空間部分へのガスの出入りが妨害されることを防ぐために使用される。また、保護層 23 が接着剤を染み込む材質であれば、染み込み防止テープ 26 を供給側流路材 3 と封止部 25 との間に使用してもよい。

[0097] 接着剤および染み込み防止テープ 26、ならびにその使用方法については、（封止構造）の項で記載したものと同様である。

[0098] そして、高い気密性を保つために、さらに、透過側流路材 4 および補強用多孔膜 22 に接着剤を染み込ませることが好ましい態様である。

[0099] 続いて、上記で作製した分離機能層 20 を内側にして二つ折りにした長尺の分離膜 2 に、長尺の供給側流路材 3 を挟み込んだ膜リーフ 6 を複数、作製する。

[0100] 次に、中心管 5 の外壁に固定した透過側流路材 4 に、1 つの膜リーフ 6 を積層する。このとき、膜リーフ 6 における二つ折りにした折り目部分を中心管 5 側に向けると共に、当該折り目部分は、後で透過側流路材 4 だけが中心管 5 に巻き付けられるように、透過側流路材 4 の上記先端部（中心管 5 の外壁に固定された端部）から離す。つまり、透過側流路材 4 における中心管 5 の近傍に、膜リーフ 6 が積層されない領域が残るようにする。

[0101] 次いで、上記膜リーフ 6 における露出面（透過側流路材 4 と背向する面）に接着剤を塗布する。具体的には、膜リーフ 6 における幅方向（中心管 5 に並行な方向）の両端部、および長さ方向（中心管 5 に直交する方向）の一端部（中心管 5 から遠い側）に沿って帯状に接着剤を塗布する。さらに、必要に応じて、仕切り 10 を形成する位置に帯状に接着剤を塗布する。その後、上記露出面に新たな透過側流路材 4 および別の膜リーフ 6 をこの順に積層して貼り合せる。これにより、接着部 9 が形成されて透過側流路材 4 で形成さ

れる透過側の空間部分と、必要に応じて仕切り 10 とが形成される。このとき、上記積層する新たな透過側流路材 4 および別の膜リーフ 6 の面積は、先に積層した透過側流路材 4 および膜リーフ 6 の面積と等しいか小さい。上記積層する新たな透過側流路材 4 は、その長さ方向の端部のうち中心管 5 に近い側が、先に積層した膜リーフ 6 の長さ方向の端部のうち中心管 5 に近い側と揃うように積層されることが好ましい。上記別の膜リーフ 6 は、後で透過側流路材 4 だけが中心管 5 に巻き付けられるように、先に積層した透過側流路材 4 よりも中心管 5 から離す。

[0102] さらに、上記別の膜リーフ 6 における露出面に接着剤を塗布し、同様に新たな透過側流路材 4 および別の膜リーフ 6 をこの順に積層して貼り合わせる。上記別の膜リーフ 6 における露出面に接着剤を塗布する位置は、先に積層した膜リーフ 6 における露出面に塗布した接着剤の位置と重なる位置であってもよく、一部が重ならない位置であってもよい。このようにして膜リーフ 6 等の積層を繰り返すことにより、所定数の膜リーフ 6 等を貼り合せ、積層体 7 を形成する。

[0103] その後、最後に積層した膜リーフ 6 の露出面に接着剤を塗布する。具体的には、膜リーフ 6 における幅方向の両端部、および長さ方向の一端部（中心管 5 から遠い側）に沿って帯状に接着剤を塗布する。さらに、必要に応じて、仕切り 10 を形成する位置に帯状に接着剤を塗布する。そして、中心管 5 の孔 30 を覆うようにして、当該中心管 5 の周囲に積層体 7 を巻き付け、透過側流路材 4 で形成される空間を中心管 5 の外壁で閉じた空間として、巻回体を形成する。積層体 7 は、張力を掛けながら中心管 5 の周囲に巻き付けることが好ましい。また、中心管 5 に積層体 7 を巻き付け始める際、膜リーフ 6 が積層されていない透過側流路材 4 の領域の幅方向の端部に、あらかじめ接着剤を塗布しておくことが好ましい。

[0104] その後、巻回体の外周に補強用テープを巻き付けて固定し、巻回体の巻き戻しを防ぐ。また、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの使用中に巻回体のテレスコープ現象を防ぐために、テレスコープ防止板を巻回体の両端部

に取り付ける。さらに、当該巻回体の外周に補強材をさらに巻き付ける。これにより、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 が製造される。

[0105] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を少なくとも 1 つハウジング 15 内に収納し、当該ハウジング 15 に混合ガス用の出入口および透過ガス用の出口を取り付けることにより、酸性ガス分離膜モジュール M が製造される。

[0106] <スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの使用方法>

本発明に係るスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を使用するときには、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 をハウジング 15 内に設置して、酸性ガス分離膜モジュール M を構成する。また、上記巻回体を構成する分離膜 2 と透過側流路材 4 とで形成される透過側の空間部分が仕切り 10 を備えている場合には、中心管 5 における複数の孔 30（孔群）が偏在している側の端部が供給側流路材 3 で形成される供給側の空間部分を通る混合ガスの流路方向の下流側に位置するように、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 をハウジング 15 内に設置して、酸性ガス分離膜モジュール M を構成する。以下、このようにして構成した酸性ガス分離膜モジュール M、および、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの使用方法を説明する。

[0107] （酸性ガス分離方法）

少なくとも酸性ガスを含む混合ガスは、酸性ガス分離膜モジュール M の上流側における供給側流路材 3 で形成される供給側の空間部分である供給口 31 に連続的に供給され（図 2 において矢印 A で示している）、分離膜 2 を透過した透過ガスは、透過側流路材 4 で形成される透過側の空間部分を通過し、孔 30 を通じて中心管 5 の排出口（開口部）32 から連続的に収集され（図 2 において矢印 B で示している）、残りの混合ガスは、酸性ガス分離膜モジュール M の下流側における供給側流路材 3 で形成される供給側の空間部分である排出口 33 から連続的に排出される（図 2 において矢印 C で示している）。これにより、少なくとも酸性ガスを含む混合ガスから当該酸性ガスを従来よりも効率的に分離することができる。

[0108] スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 の配列と個数は、所望の酸性ガスの回収率（＝透過ガス中の酸性ガスの流量／混合ガス中の酸性ガスの流量×100）とに応じて、決めることができる。即ち、ハウジング 15 内に 1 つのスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を備えた酸性ガス分離膜モジュールを、所望の酸性ガスの回収率を達成する個数用意し、並列もしくは直列に配列すればよい。ここで、並列な配列とは、少なくとも混合ガスを分配して複数の酸性ガス分離膜モジュール M における供給側空間部分の供給口に導入すること、直列な配列とは、少なくとも前段の酸性ガス分離膜モジュール M における排出口から排出された混合ガスもしくは透過ガスを後段の酸性ガス分離膜モジュールにおける供給側の供給口空間部分に導入することを意味している。

[0109] 例えば、複数のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を並列に配列する場合、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 の収容効率の面から、ハウジング 15 内にスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を二つ備えた複数の酸性ガス分離膜モジュール M を並列に配列することが好ましい。この場合には、当該ハウジング 15 は、混合ガス用の出入口を三つ備えていることが好ましい（別途、透過ガス用の出口を少なくとも 1 つ備えている）。

[0110] 具体的には、二つのスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を当該ハウジング 15 内に見かけ上、直列に配置し、混合ガスを上記二つのスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 に並列に供給し、分離膜 2 を透過しなかった混合ガスを排出する構造とすることが好ましい。つまり、上記構成の酸性ガス分離膜モジュール M を使用する場合には、三つの出入口のうちの 1 つ（入口）から混合ガスを供給し、残りの二つ（出口）から分離膜 2 を透過しなかった混合ガスを取り出すか、または、三つの出入口のうちの二つ（入口）から混合ガスを供給し、残りの 1 つ（出口）から分離膜 2 を透過しなかった混合ガスを取り出すことが好ましい。

[0111] ＜酸性ガス分離装置＞

本発明に係る酸性ガス分離装置は、上記構成の酸性ガス分離膜モジュール

Mを少なくとも1つ備えている。酸性ガス分離装置は、上記構成の酸性ガス分離膜モジュールMを備えることにより、少なくとも酸性ガスおよび水蒸気を含む混合ガスから当該酸性ガスを従来よりも効率的に分離することができ、しかも省エネルギー化を実現することができる。

[0112] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

実施例

[0113] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0114] (スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1の気密試験)

図4に示すように、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1における供給側空間部分の供給口31側と中心管の排出口32側とが当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1の分離膜で隔てられるように、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1を、試験装置Nにおけるステンレス製のハウジング15'内に固定した。中心管の排出口32側はハウジング15'の外部に導出し、他方側は閉栓した。スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1における供給側空間部分の供給口31側と他方側(排出口側)は、ハウジング15'内に開放した。即ち、当該ハウジング15'に供給したガスを、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1における供給側空間部分の両端(供給口側と排出口側)から、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1の内部に流入させた。

[0115] ハウジング15'内に窒素(N_2)ガスを供給するポンペを、バルブを介して取り付けると共に、当該ハウジング15'内の圧力を測定する圧力計35を取り付けた。

[0116] ハウジング15'内に、室温(20℃)の N_2 ガスを供給して、スパイラル

型酸性ガス分離膜エレメント 1 の供給口 3 1 側と他方側に、 1500 kPa G（Gはゲージ圧を示す）の圧力を加えた。当該圧力は圧力計 3 5 で確認した。一方、中心管の排出口 3 2 側の圧力は大気圧に調節した。

[0117] その後、この状態を保ち、上記圧力計 3 5 でハウジング 1 5' 内の圧力の時間変化を測定することにより、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 の気密試験を行い、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 の N_2 ガス透過性能評価を行った。具体的には、測定した圧力の時間変化に基づいて、 N_2 のパーミアンス ($\text{mol}/\text{m}^2\text{ s kPa}$) を算出し、当該パーミアンスが $5 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{m}^2\text{ s kPa}$ 以下であれば合格とした。つまり、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 の気密性が保たれていると評価した。

[0118] 〔実施例 1〕

分離膜 2 の分離機能層 2 0 を構成する酸性ガス分離用樹脂として、アクリル酸ービニルアルコール共重合体 ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COOH})$ と $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$ との共重合体) の Cs 塩型 (Cs 塩型とは、上記「 COOH 」が「 COOCs 」となっている塩を指す) を用いた。酸性ガスキャリアとして、炭酸セシウム (Cs_2CO_3) を用いた。

[0119] 分離膜 2 の支持層 2 1 として、PTFE 多孔膜 (住友電工ファインポリマー (株) 製; 商品名: ポアフロン・HP-010-50; 厚さ: $50\text{ }\mu\text{m}$ 、細孔径: $0.1\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。

[0120] 分離機能層 2 0 を、以下の通りに作製した。まず、水 80 g に、特許第 5598630 号公報に記載の製造方法にて得られたアクリル酸ービニルアルコール共重合体の Cs 塩型 3 g 、および炭酸セシウム 7 g を加えて攪拌して混合することにより、塗工液を得た (第 1 工程)。上記共重合体に対する炭酸セシウムの量比は、 2.3 (g - 炭酸セシウム / g - 共重合体) であった。上記塗工液を、PTFE 多孔膜に塗布して塗膜を形成した (第 2 工程)。塗工液の塗布量は、目付け量が $100\text{ g}/\text{m}^2$ となるようにした。

[0121] 上記塗膜を形成した PTFE 多孔膜を温度 120°C 程度で 3 分間、乾燥させることにより、分離膜を作製した (第 3 工程)。

- [0122] 上記分離膜を用いてスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを作製した。
- [0123] 供給側流路材3として、PPSネット（50×50 mesh）（ダイオ化成（株）製；商品名：50-150 PPS）を用いた。透過側流路材4として、PPSネット3層（50×50 mesh／60×40 mesh／50×50 mesh）（ダイオ化成（株）製；商品名：50-150 PPSおよび60（40）-150 PPS）を用いた。膜リーフ6の接着部を形成するための接着剤として、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：45，000 cP）を用いた。分離膜2を、供給側流路材3を挟み込むようにして、分離機能層20を内側にして二つ折りにして接着剤によって接着することにより、膜リーフ6を形成した。
- [0124] 中心管5として、積層状態の分離膜の幅全体、即ち、積層体7の幅全体に亘って均一な間隔で20個の孔30を形成した、外径1インチのステンレス製の中心管5を用いた。即ち、積層体7の幅全域に亘って均一な間隔で10個の孔30が並んだ列を2列形成した中心管5'を用いた（図2では10個の孔だけが見えており、残りの10個の孔は中心軸を挟んだ反対側の外壁に存在する）。各孔30の直径は3 mmとし、隣接する一列に並んだ孔30同士の間隔は25.4 mmとした。
- [0125] 上述したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの製造方法（製造工程）（上記の説明を参照）を採用して、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。透過側流路材4を中心管5に接着するための接着剤として、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：45，000 cP）を用いた。当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおける外周の補強用材として、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：5，000 cP）を含浸したガラスファイバーを用いた。封止部25を封止するための接着剤として、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：45，000 cP）を用いた。封止構造の形成は、分離膜エレメントの各構成層が積層される段階にて、分離膜2の幅方向端部に接するように接着剤を盛り付けて行った。その

際、接着剤が供給側流路材 3 に染み込まないように、供給側流路材 3 と封止部 25 との間に染み込み防止テープ 26 を使用した。また、透過側流路材 4 の表面に接着剤を染み込ませることによって封止した。この際の接着剤としては、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：45, 000 cP）を用いた。得られた封止構造を図 5 に示す。

[0126] 得られたスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの直径は 4 インチ（102 mm）であり、長さは 15 インチ（381 mm）であった。

[0127] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの気密試験を行い、下記比較例 1 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの N₂ のパーミアンスと比較した。その結果、比較例 1 では気密性が保たれていなかった一方で、実施例 1 では、気密性が保たれていることが確認された（10 回の試行中、9 回の試行で、気密性が保たれていると評価した）。従って、接着剤を用いて、分離機能層 20 の幅方向両端部に設けた封止部 25 を封止することにより、気密性が向上することが分かった。

[0128] [実施例 2]

実施例 1 と同様にして、封止構造を図 6 に示した構造に変更したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。具体的には、実施例 1 の分離膜エレメントにおいて、分離機能層 20 が支持層 21 の幅方向両端部において支持層 21 の側面部（厚み方向の断面部）を覆っており、かつ、供給側流路材 3 と分離膜 2 との間に保護層 23 と、分離膜 2 と透過側流路材 4 との間に補強用多孔膜 22 とを備えた構成とした。

[0129] 当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの気密試験を行い、下記比較例 1 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの N₂ のパーミアンスと比較した。その結果、比較例 1 では気密性が保たれていなかった一方で、実施例 2 では、気密性が保たれていることが確認された（10 回の試行中、10 回の試行で、気密性が保たれていると評価した）。従って、接着剤を用いて、分離機能層 20 の幅方向両端部に設けた封止部 25 を封止することにより、気密性が向上することが分かった。

[0130] [実施例 3]

実施例 1 と同様に、封止構造を図 7 に示した構造に変更したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。具体的には、実施例 1 の分離膜エレメントにおいて、供給側流路材 3 と分離膜 2 との間に保護層 2 3 と、分離膜 2 と透過側流路材 4 との間に補強用多孔膜 2 2 とを備えた構成とした。当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの気密試験を行い、下記比較例 1 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの N_2 のパーミアンスと比較した。その結果、比較例 1 では気密性が保たれていなかった一方で、実施例 3 では、気密性が保たれていることが確認された（10 回の試行中、10 回の試行で、気密性が保たれていると評価した）。従って、接着剤を用いて、分離機能層 2 0 の幅方向両端部にできた封止部 2 5 を封止することにより、気密性が向上することが分かった。

[0131] [比較例 1]

実施例 1 と同様に、封止構造を図 8 に示した構造に変更したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。具体的には、実施例 1 の分離膜エレメントにおいて、供給側流路材 3 と分離膜 2 との間に保護層 2 3 と、分離膜 2 と透過側流路材 4 との間に補強用多孔膜 2 2 とを備えた構成とした。比較例 1 においては、透過側流路材 4 と分離膜 2 との段差が存在しないため、接着剤の盛り付けは行わず、透過側流路材 4 および補強用多孔膜 2 2 の幅方向末端部から接着剤を染み込ませることによってのみ封止した。この際の接着剤としては、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：45,000 cP）を用いた。そして、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの気密試験を行った。その結果、気密性が保たれていないことが確認された（10 回の試行中、気密性が保たれている試行はなかった）。この気密試験結果は、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの断面を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、支持層である上記多孔膜に上記接着剤が染み込んでおらず、供給した N_2 ガスが分離膜を介さずに当該多孔膜を通過して中心管の排出口 3 2 側に漏洩したためである。

ことが確認された。

[0132] 〔実施例 4〕

分離膜 2 の分離機能層 20 を構成する酸性ガス分離用樹脂として、アクリル酸－ビニルアルコール共重合体 ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COOH})$ と $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$ との共重合体の Cs 塩型 (Cs 塩型とは、上記「 COOH 」が「 COOCs 」となっている塩を指す) を用いた。酸性ガスキャリアとして、炭酸セシウム (Cs_2CO_3) を用いた。

[0133] 分離膜 2 の支持層 21 として、PTFE 多孔膜 (住友電工ファインポリマー (株) 製; 商品名: ポアフロン・HP-010-50; 厚さ: $50\text{ }\mu\text{m}$ 、細孔径: $0.1\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。

[0134] 分離機能層 20 を、以下の通りに作製した。まず、水 80 g に、特許第 5598630 号公報に記載の製造方法にて得られたアクリル酸－ビニルアルコール共重合体の Cs 塩型 3 g 、および炭酸セシウム 7 g を加えて攪拌して混合することにより、塗工液を得た (第 1 工程)。上記共重合体に対する炭酸セシウムの量比は、 2.3 (g-炭酸セシウム/g-共重合体) であった。上記塗工液を、PTFE 多孔膜に塗布して塗膜を形成した (第 2 工程)。塗工液の塗布量は、目付け量が 100 g/m^2 となるようにした。

[0135] 上記塗膜を形成した PTFE 多孔膜を温度 120°C 程度で 3 分間、乾燥させることにより、分離膜を作製した (第 3 工程)。

[0136] 上記分離膜を用いてスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを作製した。

[0137] 供給側流路材 3 として、PPS ネット ($50\times 50\text{ mesh}$) (ダイオ化成 (株) 製; 商品名: $50-150\text{ PPS}$) を用いた。加えて、供給側流路材 3 と分離膜 2 の間に保護層 23 を設けた。保護層 23 として、PPS 不織布 (廣瀬製紙 (株) 製; 目付 80 g/m^2) を用いた。透過側流路材 4 として、PPS ネット 3 層 ($50\times 50\text{ mesh}/60\times 40\text{ mesh}/50\times 50\text{ mesh}$) (ダイオ化成 (株) 製; 商品名: $50-150\text{ PPS}$ および $60(40)-150\text{ PPS}$) を用いた。加えて、透過側流路材 4 と分離膜 2 の間に補強用多孔膜 22 を設けた。補強用多孔膜 22 として、PPS 不織布

(廣瀬製紙製；目付80 g/m²)を用いた。膜リーフ6の接着部を形成するための接着剤として、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：45,000 cP）を用いた。分離膜2および保護層23を、供給側流路材3を挟み込むようにして、分離機能層20を内側にして二つ折りにして接着剤によって接着することにより、膜リーフ6を形成した。

[0138] 中心管5として、積層状態の分離膜の幅全体、即ち、積層体7の幅全体に亘って均一な間隔で20個の孔30を形成した、外径1インチのステンレス製の中心管5を用いた。即ち、積層体7の幅全域に亘って均一な間隔で10個の孔30が並んだ列を2列形成した中心管5'を用いた（図2では10個の孔だけが見えており、残りの10個の孔は中心軸を挟んだ反対側の外壁に存在する）。各孔30の直径は3 mmとし、隣接する一列に並んだ孔30同士の間隔は25.4 mmとした。

[0139] 上述したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの製造方法（製造工程）（上記説明を参照）を採用して、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。透過側流路材4を中心管5に接着するための接着剤として、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：45,000 cP）を用いた。当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおける外周の補強用材として、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：5,000 cP）を含浸したガラスファイバーを用いた。封止部25を封止するための接着剤として、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：45,000 cP）を用いた。封止構造の形成は、分離膜エレメントの各構成層が積層される段階にて、分離膜2の幅方向端部に接するように接着剤を盛り付けるとともに、保護層23と補強用多孔膜22に浸透する接着剤が分離膜2の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線よりも幅方向内側まで到達するように接着剤を盛り付けて行った。その際、接着剤が供給側流路材3に染み込まないように、供給側流路材3と保護層23との間に染み込み防止テープ26を使用

した。また、透過側流路材 4 の表面に接着剤を染み込ませることによって封止した。この際の接着剤としては、二液混合型エポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ（米国）製；粘度：45,000 cP）を用いた。得られた封止構造を図 13 に示す。

[0140] 得られたスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの直径は 4 インチ（102 mm）であり、長さは 15 インチ（381 mm）であった。

[0141] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの気密試験を行い、上述した比較例 1 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの N_2 のパーミアンスと比較した。その結果、比較例 1 では気密性が保たれていなかった一方で、実施例 4 では、気密性が保たれていることが確認された（10 回の試行中、10 回の試行で、気密性が保たれていると評価した）。さらに気密試験後に当該気密試験を行ったスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを解体し、封止部断面を顕微鏡で観察したところ、エレメント構成層への接着剤浸透部 27 が分離膜 2 の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線よりも幅方向内側まで浸透していることが確認された。従って、接着剤を用いて、分離機能層 20 の幅方向両端部に設けた封止部 25 を封止し、さらにエレメント構成層への接着剤浸透部 27 を設けることで気密性が向上することが分かった。

[0142] [実施例 5]

実施例 4 と同様にして、封止構造を図 14 に示した構造に変更したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。具体的には、実施例 4 の分離膜エレメントにおいて、分離膜 2 を作製後、分離膜 2 の支持層 21 側から界面活性剤を含む水溶液を分離膜 2 の幅方向端部に塗布し、1 時間自然乾燥を行うことで支持層 21 の端部を親水化したこと以外は実施例 4 と同様に製造した。界面活性剤として、ノニオン性界面活性剤（AGC セイケミカル（株）製：サーフロン S-242）を用い、該界面活性剤と水を重量比で 1：1 の割合で混合し、水溶液としたものを使用した。当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの気密試験を行い、上述した比較例 1 のスパイラル型酸

性ガス分離膜エレメントの N_2 のパーミアンスと比較した。その結果、比較例 1 では気密性が保たれていなかった一方で、実施例 5 では、気密性が保たれていることが確認された（10回の試行中、10回の試行で、気密性が保たれていると評価した）。さらに気密試験後に当該気密試験を行ったスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを解体し、封止部断面を顕微鏡で観察したところ、図 14 に示すように、図 13 に記載の封止構造に加えて支持層 21 の端部領域にも接着剤が浸透していることが確認された。従って、接着剤を用いて、分離機能層 20 の幅方向両端部に設けた封止部 25 を封止し、さらにエレメント構成層への接着剤浸透部 27 を設けることで気密性が向上することが分かった。

[0143] [実施例 6]

実施例 4 と同様にして、封止構造を図 15 に示した構造に変更したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。具体的には、実施例 4 の分離膜エレメントにおいて、保護層 23 を 2 層構造とした。ここで、保護層 23 を構成するそれぞれの層を、保護層 a、保護層 b と称する。保護層として、PPS 不織布と PTFE 多孔膜（住友電工ファインポリマー（株）製；商品名：ポアフロン・HP-010-50；厚さ：50 μm 、細孔径：0.1 μm ）を用い、PTFE 多孔膜は分離膜 2 と同じ幅となるようにした。当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの気密試験を行い、上述した比較例 1 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの N_2 のパーミアンスと比較した。その結果、比較例 1 では気密性が保たれていなかった一方で、実施例 6 では、気密性が保たれていることが確認された（10回の試行中、10回の試行で、気密性が保たれていると評価した）。さらに気密試験後に当該気密試験を行ったスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを解体し、封止部断面を顕微鏡で観察したところ、PTFE 多孔膜の保護層部分には浸透していなかったが、その他のエレメント構成層への接着剤浸透部 27 が分離膜 2 の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線よりも幅方向内側まで浸透していることが確認された。従って、接着剤を用いて、分離機能層 20 の幅方向

両端部に設けた封止部 25 を封止し、さらにエレメント構成層への接着剤浸透部 27 を設けることで気密性が向上することが分かった。

[0144] 〔実施例 7〕

実施例 6 と同様に、封止構造を図 16 に示した構造に変更したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。具体的には、実施例 6 の分離膜エレメントにおいて、PTFE 多孔膜の保護層の端部を界面活性剤で親水化したこと以外は実施例 6 と同様に製造した。親水化処理の方法については、実施例 5 と同様に行った。当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの気密試験を行い、上述した比較例 1 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの N_2 のパーミアンスと比較した。その結果、比較例 1 では気密性が保たれていなかった一方で、実施例 7 では、気密性が保たれていることが確認された（10 回の試行中、10 回の試行で、気密性が保たれていると評価した）。さらに気密試験後に当該気密試験を行ったスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを解体し、封止部断面を顕微鏡で観察したところ、エレメント構成層への接着剤浸透部 27 が分離膜 2 の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線よりも幅方向内側まで浸透していることが確認された。従って、接着剤を用いて、分離機能層 20 の幅方向両端部に設けた封止部 25 を封止し、さらにエレメント構成層への接着剤浸透部 27 を設けることで気密性が向上することが分かった。

[0145] 〔実施例 8〕

実施例 6 と同様に、封止構造を図 17 に示した構造に変更したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。具体的には、実施例 6 の分離膜エレメントにおいて、PTFE 多孔膜の保護層と支持層 21 の各々の端部を界面活性剤で親水化したこと以外は実施例 6 と同様に製造した。親水化処理の方法については、実施例 5 と同様に行った。当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの気密試験を行い、上述した比較例 1 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの N_2 のパーミアンスと比較した。その結果、比較例 1 では気密性が保たれていなかった一方で、実施例 8 では、気密性が保たれて

いることが確認された（１０回の試行中、１０回の試行で、気密性が保たれていると評価した）。さらに気密試験後に当該気密試験を行ったスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを解体し、封止部断面を顕微鏡で観察したところ、エレメント構成層および支持層２１への接着剤浸透部２７が分離膜２の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線よりも幅方向内側まで浸透していることが確認された。従って、接着剤を用いて、分離機能層２０の幅方向両端部に設けた封止部２５を封止し、さらにエレメント構成層への接着剤浸透部２７を設けることで気密性が向上することが分かった。

[0146] [結論]

実施例１～８と比較例１とを比較した結果から、分離機能層の幅方向両端部において、上述した封止部を有するスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントは、上記封止部を有さないスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントと比較して、気密性により優れていることが示された。

産業上の利用可能性

[0147] 本発明のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント、酸性ガス分離膜モジュール、および酸性ガス分離装置は、高い気密性を有し、少なくとも酸性ガスを含む混合ガスから当該酸性ガスを従来よりも効率的に分離することができ、しかも省エネルギー化を実現することができるので、水素や尿素等を製造する大規模プラントで合成される合成ガス、或いは天然ガスや排ガス等の、少なくとも酸性ガスを含む混合ガスから、 CO_2 等の酸性ガスを分離するプロセスにおいて広範に利用することができる。

符号の説明

- [0148] １ スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント
 ２ 分離膜
 ３ 供給側流路材
 ４ 透過側流路材
 ５ 中心管
 ６ 膜リーフ

- 7 積層体
- 9 接着部
- 10 仕切り
- 15 ハウジング
- 20 分離機能層
- 21 支持層
- 22 補強用多孔膜
- 23 保護層
- 23 a 保護層 a
- 23 b 保護層 b
- 25 封止部
- 26 染み込み防止テープ
- 27 接着剤浸透部
- 30 孔
- M 酸性ガス分離膜モジュール

請求の範囲

- [請求項1] 酸性ガスと可逆的に反応する酸性ガスキャリアと酸性ガス分離膜用樹脂とを含む分離機能層と、多孔膜からなる支持層とを有する分離膜、供給側流路材および透過側流路材が積層状態で有孔の中心管に巻回された巻回体を備えるスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおいて、
- 上記透過側流路材は、上記分離膜よりも少なくとも両端幅方向において大きく、上記分離膜の幅方向両端部に、透過側流路材と分離膜との段差を埋める封止部を備えることを特徴とするスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項2] 分離膜と供給側流路材との間に積層された1以上の保護層および分離膜の透過面側に積層された1以上の補強用多孔膜からなる群から選択される1以上をさらに備えることを特徴とする請求項1に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項3] 上記封止部が、接着剤層であることを特徴とする請求項1または2に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項4] 上記接着剤層が、エポキシ系接着剤樹脂を含むことを特徴とする請求項3に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項5] 上記支持層が、フッ素含有樹脂の多孔膜であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項6] 上記透過側流路材、分離膜と供給側流路材との間に積層された1以上の保護層、および分離膜の透過面側に積層された1以上の補強用多孔膜からなる群から選択される1以上のエレメント構成層の幅方向両端部に、当該エレメント構成層の幅方向両端から分離膜の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線に至る連続した領域に接着剤を浸透させた更なる封止部をさらに備えることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント

。

- [請求項7] 上記更なる封止部において、
 上記接着剤が分離膜の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる
 仮想線よりも幅方向内側まで浸透していることを特徴とする請求項6
 に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項8] 上記保護層が、親水化処理剤により、幅方向端部を処理されている
 ことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のスパイラル型
 酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項9] 上記支持層の幅方向両端部に接着剤を浸透させた封止部をさらに含
 むことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のスパイラル
 型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項10] 上記支持層の幅方向両端部に接着剤を浸透させた封止部が、親水化
 処理剤により処理されていることを特徴とする請求項9に記載のスパ
 イラル型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項11] 親水化処理剤が界面活性剤である請求項8または10に記載のスパ
 イラル型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載のスパイラル型酸性ガス分離
 膜エレメントをハウジング内に少なくとも1つ備えることを特徴とす
 る酸性ガス分離膜モジュール。
- [請求項13] 請求項12に記載の酸性ガス分離膜モジュールを少なくとも1つ備
 えることを特徴とする酸性ガス分離装置。
- [請求項14] 酸性ガスと可逆的に反応する酸性ガスキャリアと酸性ガス分離膜用
 樹脂とを含む分離機能層と、多孔膜からなる支持層とを有する分離膜
 、供給側流路材および透過側流路材が積層状態で有孔の中心管に巻回
 された巻回体を備えるスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントに用い
 られる封止方法であって、
 上記透過側流路材は、上記分離膜よりも少なくとも両端幅方向にお
 いて大きく、上記分離膜の幅方向両端部に、上記透過側流路材と分離

膜との段差を埋めるようにして接着剤を塗布することを特徴とする封止方法。

[請求項15] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントが、分離膜と供給側流路材との間に積層された1以上の保護層、および分離膜の透過面側に積層された1以上の補強用多孔膜からなる群から選択される1以上をさらに備えることを特徴とする請求項14に記載の封止方法。

[請求項16] 上記透過側流路材、分離膜と供給側流路材との間に積層された1以上の保護層、および分離膜の透過面側に積層された1以上の補強用多孔膜からなる群から選択される1以上のエレメント構成層の幅方向両端部に、当該エレメント構成層の幅方向両端から分離膜の幅方向両端部を厚み方向に延長して得られる仮想線に至る連続した領域に接着剤を浸透するように接着剤を塗布することを特徴とする請求項14または15に記載の封止方法。

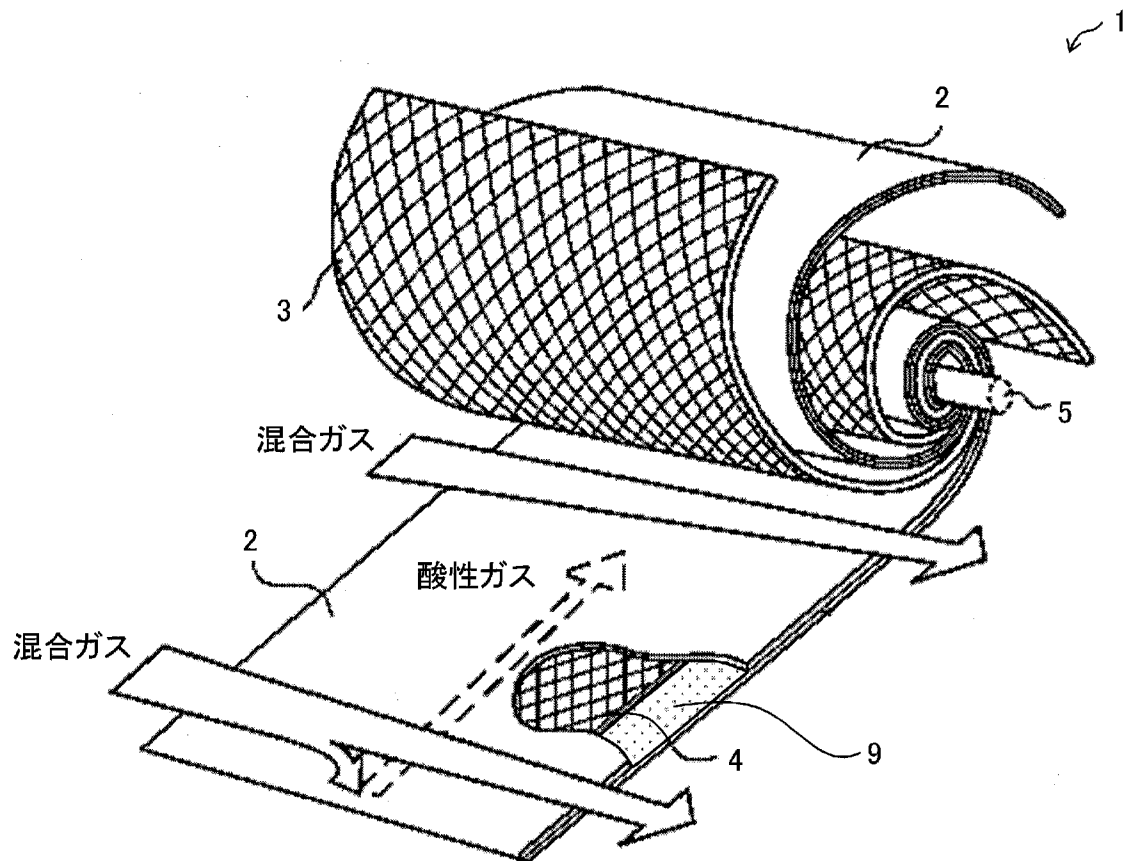
[請求項17] 上記支持層の幅方向両端部に接着剤を塗布する工程をさらに含むことを特徴とする請求項14～16のいずれか1項に記載の封止方法。

[請求項18] 上記保護層または支持層の少なくとも1つの幅方向両端部を、接着剤塗布に先立って親水化処理剤により処理することを特徴とする請求項14～17のいずれか1項に記載の封止方法。

[請求項19] 前記親水化処理剤が、界面活性剤である請求項18に記載の封止方法。

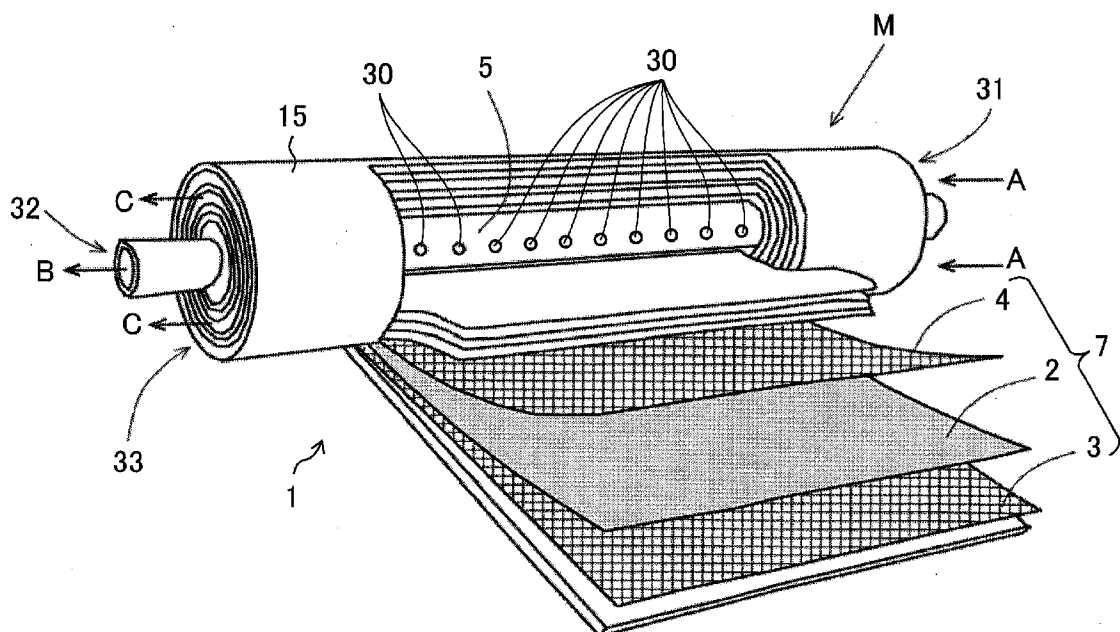
[図1]

図 1



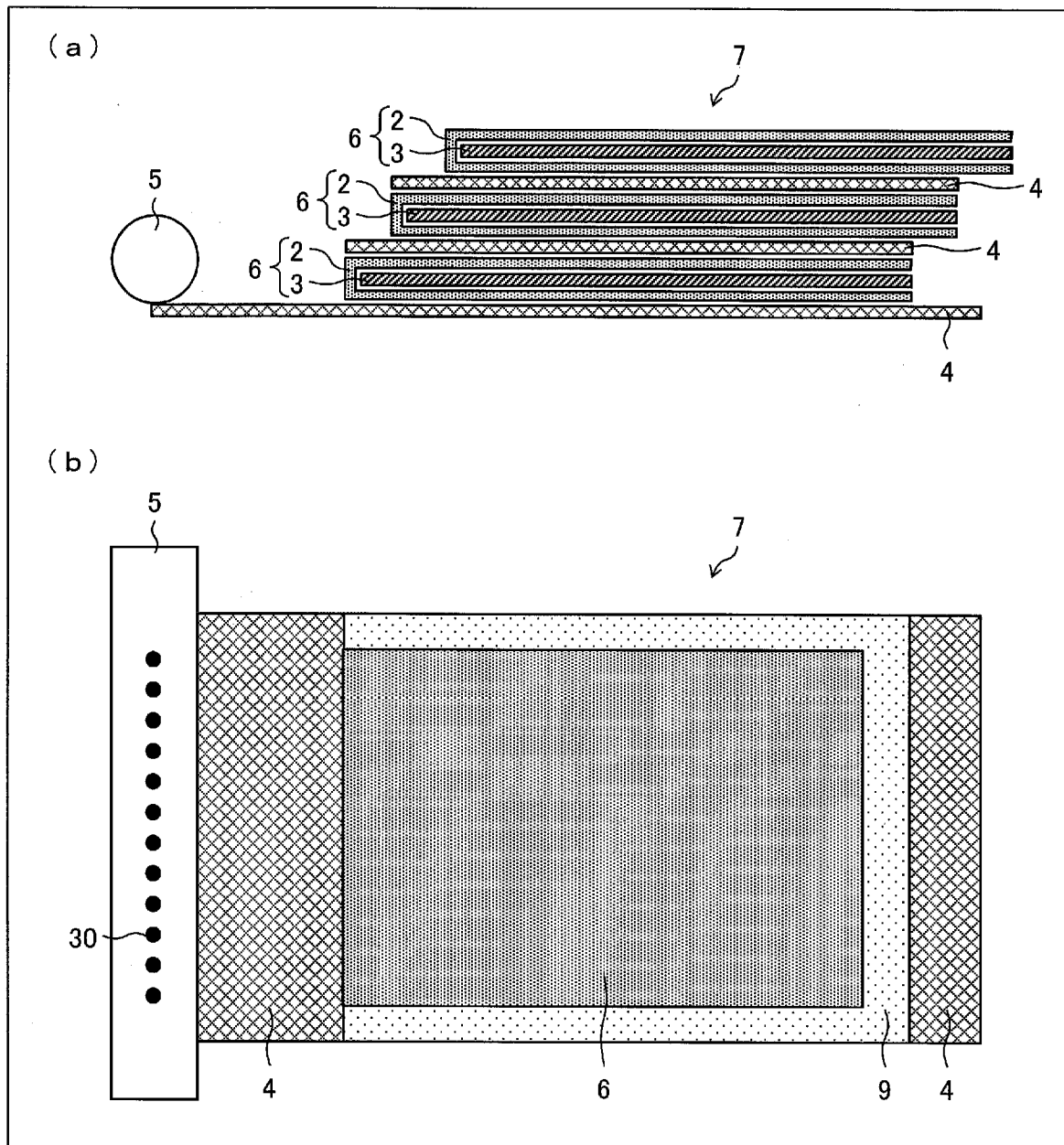
[図2]

図 2



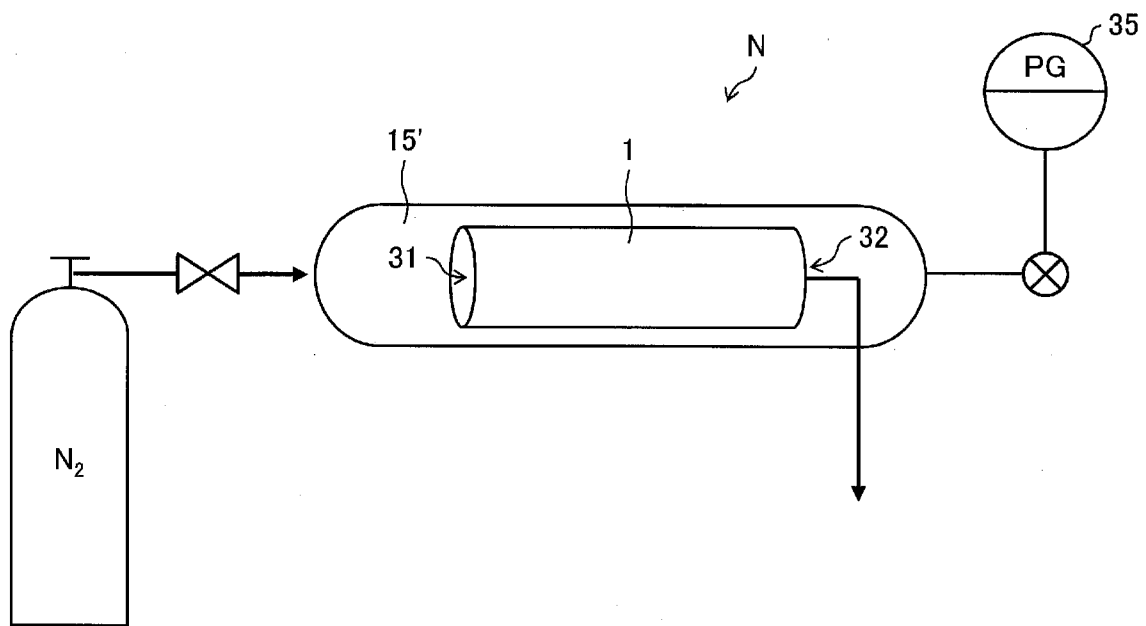
[図3]

図 3



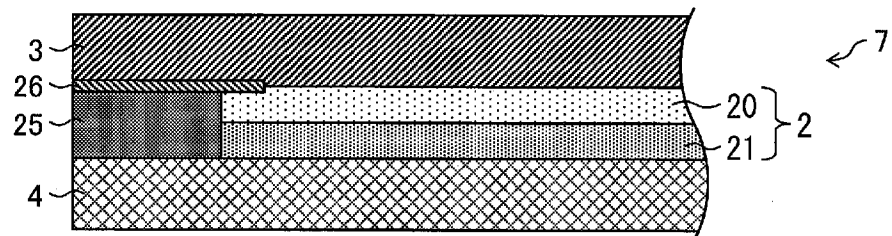
[図4]

図 4



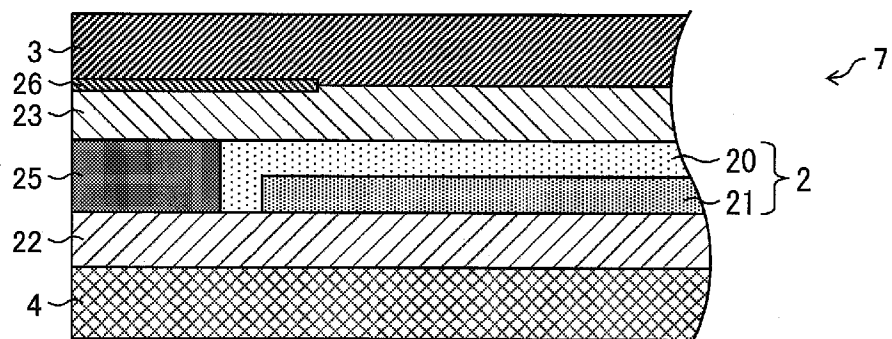
[図5]

図 5



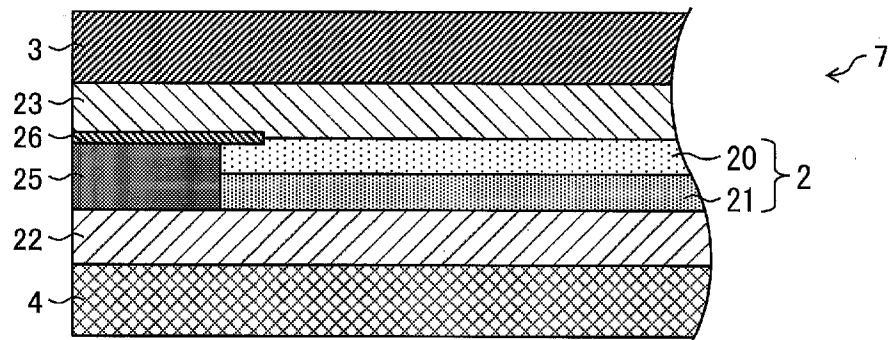
[図6]

図 6



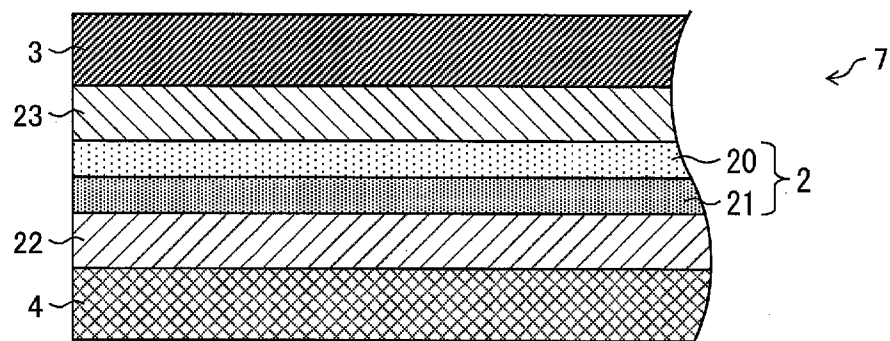
[図7]

図 7



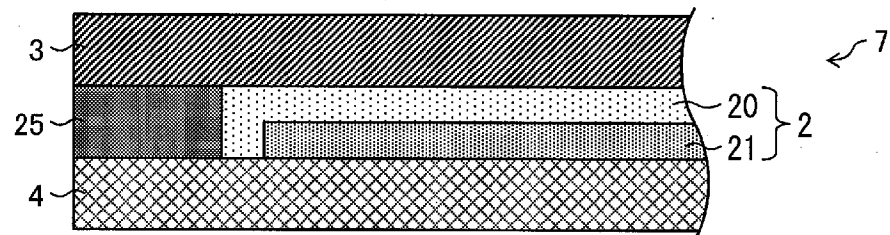
[図8]

図 8



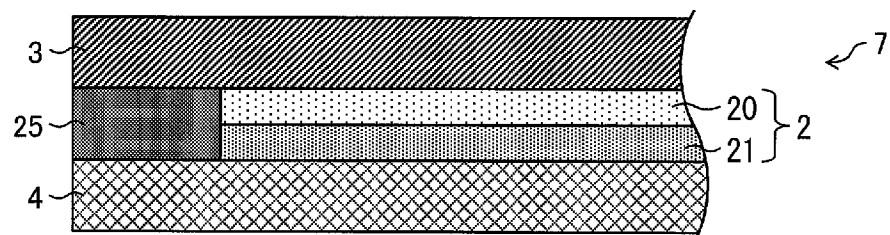
[図9]

図 9



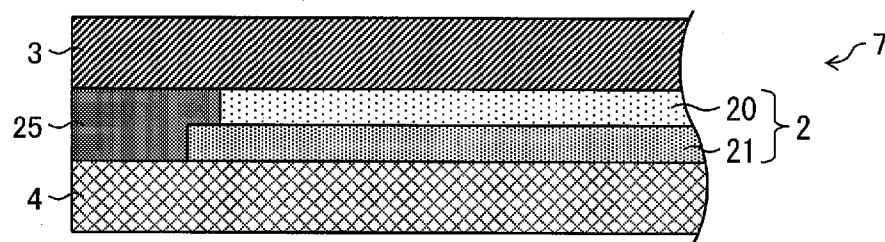
[図10]

図 10



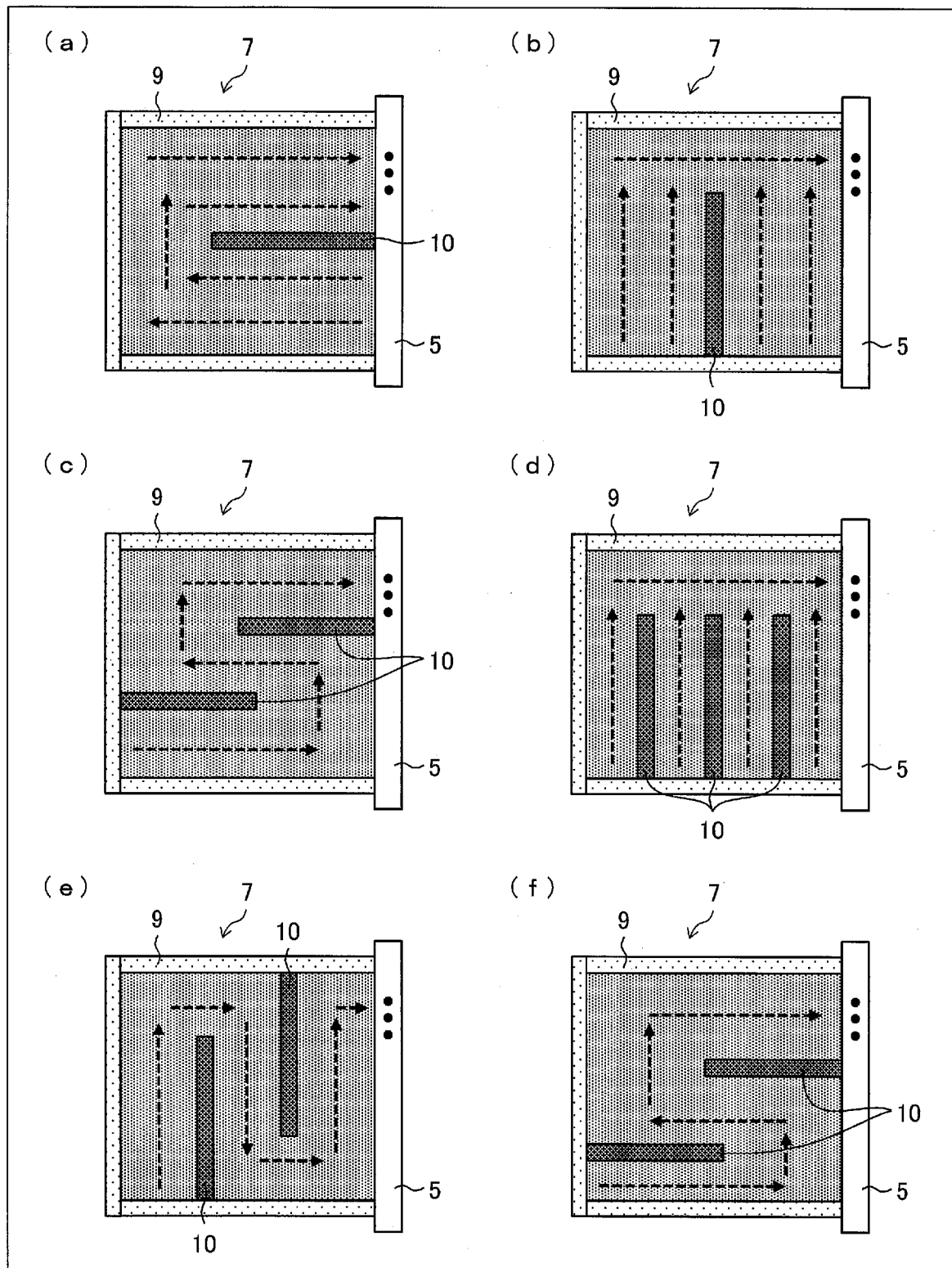
[図11]

図 11



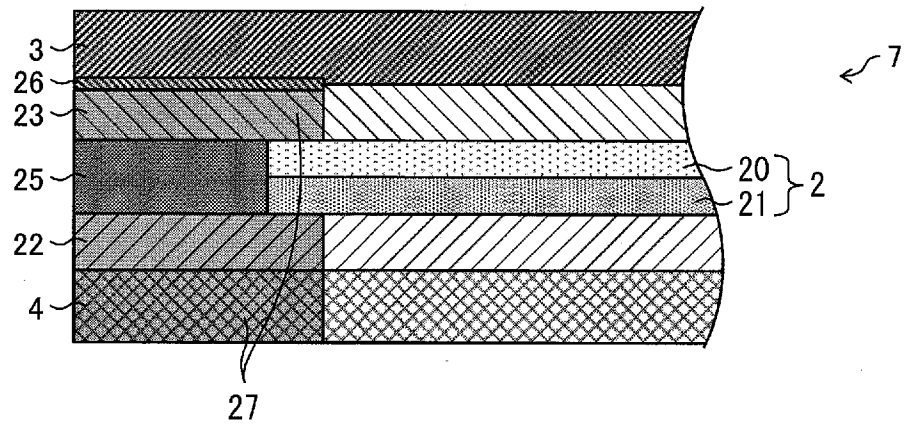
[図12]

図 12



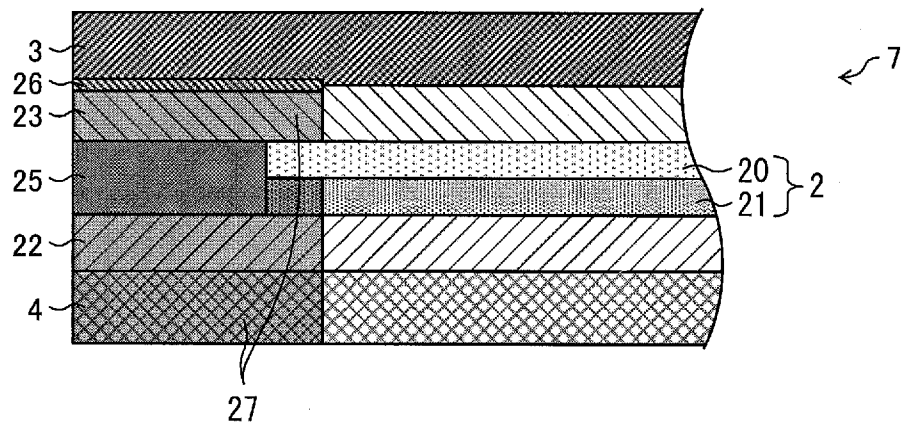
[図13]

図 13



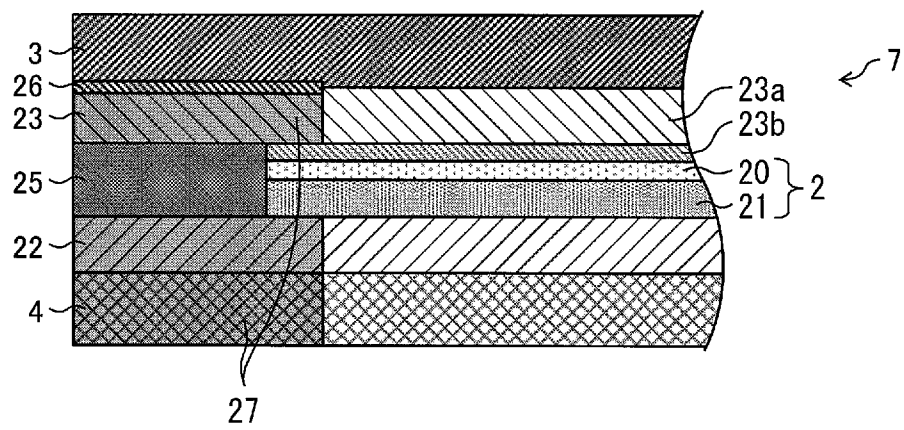
[図14]

図 14



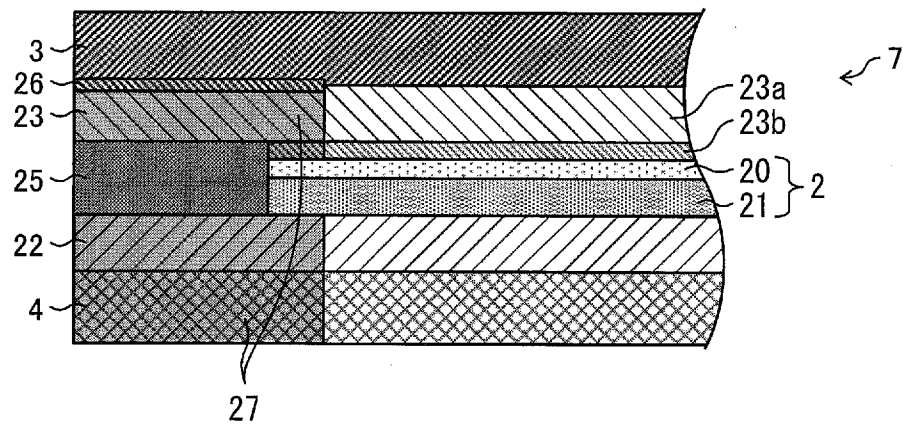
[図15]

図 15



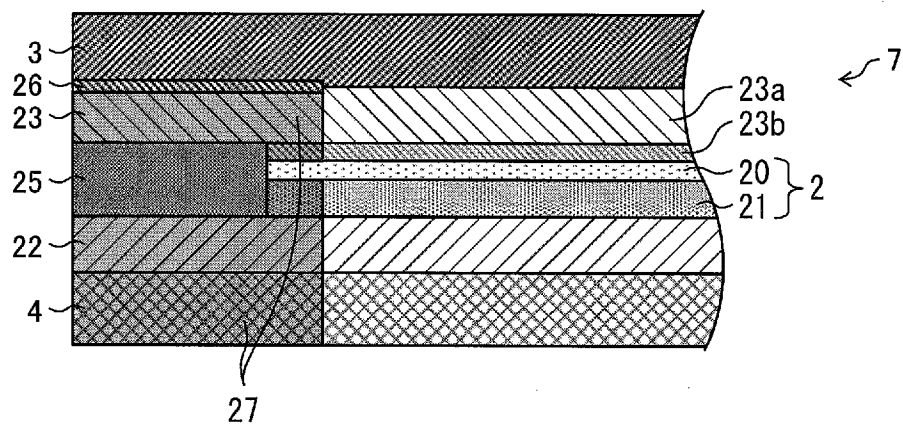
[図16]

図 16



[図17]

図 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D63/10(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/32(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)

B01D63/10, B01D63/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/32

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 6-246124 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 September 1994 (06.09.1994), claims; paragraphs [0004] to [0006], [0008] to [0011]; fig. 1 (Family: none)	1-19
A	JP 2014-161746 A (Fujifilm Corp.), 08 September 2014 (08.09.2014), claims; paragraphs [0005], [0009], [0022] to [0028]; fig. 2, 3 (Family: none)	1-19

☒ 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
29 June 2016 (29.06.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

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/JP2016/065776

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-044189 A (Fujifilm Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; paragraphs [0006], [0008], [0027] to [0035]; fig. 1A to 1E & WO 2015/015803 A1 & TW 201511958 A	1-19
A	JP 2015-044187 A (Fujifilm Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; paragraphs [0006], [0008], [0028] to [0038]; fig. 1A to 1E & WO 2015/015802 A1 & TW 201513926 A & CN 105431220 A	1-19
A	US 2006/0131235 A1 (OFFEMAN, Richard D.), 22 June 2006 (22.06.2006), paragraphs [0093] to [0094]; fig. 2, 5A, 5B & WO 2006/066269 A2	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D63/10(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/32(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. B01D63/10, B01D63/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/32

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	JP 6-246124 A (松下電器産業株式会社) 1994.09.06, [特許請求の範囲], [0004] - [0006], [0008] - [0011], 図 1 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2014-161746 A (富士フイルム株式会社) 2014.09.08, [特許請求の範囲], [0005], [0009], [0022] - [0028], 図 2, 図 3 (ファミリーなし)	1-19

☑ 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 9 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 7 . 2 0 1 6

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)

河野 隆一朗

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

3 7 0 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
A	JP 2015-044189 A (富士フイルム株式会社) 2015.03.12, [特許請求の範囲], [0006], [0008], [0027]－[0035], 図 1 A－1 E & WO 2015/015803 A1 & TW 201511958 A	1-19
A	JP 2015-044187 A (富士フイルム株式会社) 2015.03.12, [特許請求の範囲], [0006], [0008], [0028]－[0038], 図 1 A－1 E & WO 2015/015802 A1 & TW 201513926 A & CN 105431220 A	1-19
A	US 2006/0131235 A1 (OFFEMAN, Richard D.) 2006.06.22, [0093]－[0094], FIG. 2, FIG. 5A, FIG. 5B & WO 2006/066269 A2	1-19