

(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 2016/194832 A1

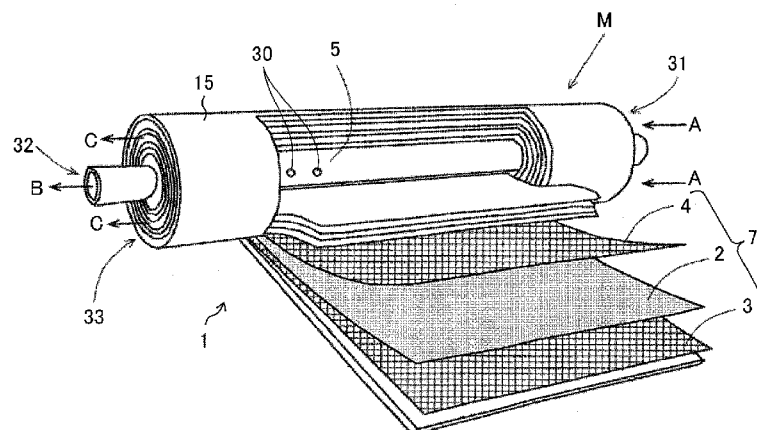
- (51) 国際特許分類:
B01D 63/10 (2006.01) *B01D 69/00* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 63/00 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065775
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 27 日(27.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-110486 2015 年 5 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 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 児玉 伸崇(KODAMA, Nobutaka); 〒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). 梁サイ(LIANG, Cui); 〒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). 宮本 久照(MIYAMOTO, Hisaaki); 〒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 & TRADE MARK (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),

[続葉有]

(54) Title: SPIRAL-TYPE 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 2



(57) Abstract: A spiral-type acidic-gas-separation-membrane element (1) is provided with a wound body in which a separation membrane (2), a supply-side flow path member (3), and a transmission-side flow path member (4) are wound in layers around a central pipe (5). A group of holes present in the central pipe (5) are unevenly distributed toward one end of the central pipe (5), the group of holes connecting a space inside the central pipe (5) with a transmission-side space formed by the transmission-side flow path member (4).

(57) 要約: 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)、透過側流路材 (4) が積層状態で中心管 (5) に巻回された巻回体を備えている。中心管 (5) が有する、透過側流路材 (4) で形成される透過側の空間部分と中心管 (5) の内部の空間部分とを連通させる孔群は、中心管 (5) における何れか一方の端部側に偏在している。



WO 2016/194832 A1



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))

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は、混合ガスの流れ方向と分離膜を透過した透過ガスの流れ方向とが互いに略十字となっており、当該透過ガスを中心管に直ちに集めることができるように、当該中心管の表面に孔が均一に分布している構造となっている。従来のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントでは、混合ガスと分離膜を透過した透過ガスとに含まれる酸性ガスの分圧差を維持して分離膜での分離効率を向上させるために、中心管

にスweep用流体の供給口および排出口が形成されている。

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）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 酸性ガスの選択的透過に促進輸送機構を利用する分離膜は、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、酸性ガスの透過量が多くなる。しかしながら、混合ガスから酸性ガスを膜分離するプロセスにおいて、従来のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントでは、分離膜を透過した透過ガスに含まれる水蒸気が酸性ガスと共に中心管に直ちに集められてしまうために、分離膜での酸性ガスの分離効率が低下するという課題がある。

[0008] さらに、中心管からスweep流体として水蒸気を供給する従来のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおいては、高い熱エネルギーを有する水蒸気を供給するための供給源を用意すると共に、当該水蒸気の圧力、温度、流量等を調節する調節工程が必要となり、ガス膜分離プロセスの省エネルギー化を実現することが難しい。

[0009] つまり、従来のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントには改良の余地があり、省エネルギー化を実現し、かつ、分離膜での酸性ガスの分離効率を向上させることが求められている。

[0010] 本発明は上記課題を考慮してなされた発明であり、その主たる目的は、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

[0011] 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、上記中心管が、上記透過側流路材で形成される透過側の空間部分と当該中心管の内部の空間部分とを連通させる孔群を有し、上記孔群が、上記中心管における何れか一方の端部側に偏在してい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> 上記孔群が、上記積層状態の分離膜の幅を 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の幅方向端部から $0.05W$ 以上、 $0.4W$ 以下の範囲に偏在してい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> 上記透過側流路材で形成される透過側の空間部分に、上記分離膜を透過した透過ガスの流れを導く仕切りを備えてい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> 上記仕切りが、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> <1>から<4>の何れか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一つ備えることを特徴とする酸性ガス分離膜モジュール。

<6> 上記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二つ備え、当該ハウジングは混合ガス用の出入口を三つ備えていることを特徴とする<5>に記載の酸性ガス分離膜モジュール。

<7> <5>または<6>に記載の酸性ガス分離膜モジュールを少なくと

も一つ備えることを特徴とする酸性ガス分離装置。

<8> <1>から<4>の何れか1項に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの使用方法であって、上記中心管における孔群が偏在している側の端部が上記供給側流路材で形成される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をハウジング内に設置す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の使用方法。

発明の効果

[0012] 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、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という効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0013] [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（学術文献：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]（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4]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5]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レ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6]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レメントのCO₂分離量を測定する測定装置を説明する概略の側面図である。

[図7]実施例1のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの中心管を示す概略

の正面図である。

[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中心管を示す概略の正面図である。

[図9]実施例3のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの中心管を示す概略の正面図である。

[図10]実施例4のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの巻回体の構造を展開して示す概略の正面図である。

[図11]実施例5のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの巻回体の構造を展開して示す概略の正面図である。

[図12]実施例6のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの巻回体の構造を展開して示す概略の正面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 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。

[0015] <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であり、上記中心管が、上記透過側流路材で形成される透過側の空間部分と当該中心管の内部の空間部分とを連通させる孔群を有し、上記孔群が、上記中心管における何れか一方の端部側に偏在している構成である。

[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、本発明に係るスパイ

ラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 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 2、供給側流路材 3、および透過側流路材 4 が積層状態で中心管 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（ATD）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における当該巻回体のテレスコープ現象の発生を防ぐ。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。

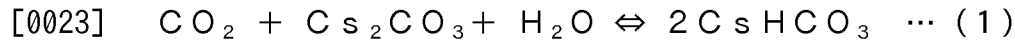
[0020] [分離膜 2]

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、および当該分離機能層を支持する、多孔膜からなる支持層から少なくとも構成されている。

[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、並びに、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、ポリアクリル酸およびアクリル酸塩－ビニルアルコール共重合体がさらに好ましい。

[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一つの化合物（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内に存在し、分離機能層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一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。具体的には、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] 分離機能層中には、CO₂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、分離膜2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、分離機能層の所期のCO₂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との他に、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んで構成される触媒が好ましく、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一つの元素のオキソ酸化合物を含んで構成される触媒が好ましく、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一つを含んで構成される触媒がより好ましい。

[0031] (支持層)

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を透過側流路材4側に備えている。上記支持層は、疎水性を備えた多孔膜（疎水性多孔膜）であることが好ましい。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を、多孔膜からなる支持層の一方の面に接して積層して分離膜2を形成することにより、分離機能層内の水分が支持層の細孔に浸入することを抑制することができるので、分離膜2の膜性能の低下を抑制することができる。

[0032] 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「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。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。

[0033] 上記支持層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含フッ素樹脂、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、気孔率を高くで

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、P T F E がより好ましい。

[0034] 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、 $10\mu\text{m}\sim3000\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim500\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $15\mu\text{m}\sim150\mu\text{m}$ 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、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.005\mu\text{m}\sim1.0\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。多孔膜の空孔率は、 $5\%\sim99\%$ の範囲が好ましく、 $30\%\sim90\%$ の範囲がより好ましい。

[0035] 支持層は、補強用多孔膜をさらに含んでいてもよい。この補強用多孔膜は、上記多孔膜における分離機能層と接していない側の面に積層されていることが好ましい。補強用多孔膜は、分離膜2の製膜時において支持層に掛かる張力負荷、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。この補強用多孔膜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 $0.001\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 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や多孔膜と同様に、耐熱性を有する素材からなることが好ましい。

[0036] (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。

[0037] 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。

[0038] 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一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。

[0039] 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と支持層との界面に界面活性剤が偏在し、疎水性の支持層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、シリコー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。

[0040] 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。

- [0041] 塗工液を支持層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 $1 \text{ g/m}^2 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、 $5 \text{ g/m}^2 \sim 750 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、 $10 \text{ g/m}^2 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 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。
- [0042] 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）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が形成される。
- [0043] 塗膜の乾燥温度は、塗工液の媒質と支持層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。
- [0044] 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。
- [0045] 分離機能層の膜厚は、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。

[0046] 形成された分離機能層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。

[0047] 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。

[0048] [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℃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。

[0049] 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。

[0050] 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ときに、分離膜2を構成する分離機能層と供給側流路材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 0.001 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。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。

[0051] 〔透過側流路材 4〕

透過側流路材 4 は、分離膜 2 を透過した酸性ガスおよび水蒸気を含む透過ガスの流路空間（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、透過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] そして、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] (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および水蒸気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、分離機能層を内側にして二つ折りにした構造（例えば 0.5 m ~ 1.5 m × 0.5 m ~ 1.5 m 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。

[0055] 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。

[0056] 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、ブタジエンー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）、スチレンー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。さらに、上記接着剤には、使用時の

粘度調整や硬化後の強度向上を目的として、無機あるいは有機の充填剤が含まれていてもよい。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。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。

[0057] 図3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3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3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3(a))やカギ型(1)(図3(b))、S字型(図3(c))、カギ型(2)(図3(d))、N字型(図3(e))に導く帯状の仕切り10を備えていてもよい。

[0058] 仕切り10を設けることにより、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3(a)から(f)の各々の下側)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3(a)から(f)の各々の上側)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とにおける湿度が低い領域を減少させることができる。従って、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、酸性ガスの分離効率が低い状態で維持される。

[0059] 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3(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。

[0060] 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、一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。

[0061] [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。

[0062] 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。

[0063] 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、一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。

[0064] 上記孔群は、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通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。具体的には、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。

[0065] 中心管 5 における上記範囲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。

[0066] <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 内に少なくとも一つ備えている。

[0067] 図 2 に示すように、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 との積層体 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 内に少なくとも一つ備えている。

[0068] 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 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 4 を参照しながら以下に示す。

[0069] 図 4 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。

[0070] 先ず、接着剤等で、長尺の透過側流路材 4 の長手方向の一端部を中心管 5 の外壁に固定する。

[0071] また、分離機能層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。

[0072] 次に、中心管 5 の外壁に固定した透過側流路材 4 に、一つの膜リーフ 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。透過側流路材 4 における中心管 5 近傍の膜リーフ 6 が積層されない領域に、中心管 5 の孔 30 群に連通する透過側の空間部分を形成する部分を除いて、接着剤を塗布することが好ましい。

[0073] 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わせる。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、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。

[0074] そして、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。

[0075] 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 で形成される透過側の空間部分を中心管 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。

[0076] 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における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。

[0077] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を少なくとも一つハウジング 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。

[0078] <スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの使用法>

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、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法を説明する。

[0079] （酸性ガス分離方法）

少なくとも酸性ガスおよび水蒸気を含む混合ガスは、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の供給口 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り、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の排出口 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る。

[0080] スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 の配列および個数は、所望する酸性ガスの回収率（＝（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）に応じて決めることができる。例えば、ハウジング 1

5 内に一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、所望する酸性ガスの回収率を達成することができる個数用意し、並列もしくは直列に配列すればよい。ここで、「並列に配列する」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を意味し、「直列に配列する」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若しくは透過ガスを、後段の酸性ガス分離膜モジュールにおける供給側空間部分の供給口に導入することを意味している。

[0081] 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には、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一つ備えている）。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一つ（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二つ（入口）から混合ガスを供給し、残りの一つ（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。

[0082] <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 を少なくとも一つ備えている。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。

[0083] 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

[0084] 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。

[0085] (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 5 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 3 1 側と中心管の排出口 3 2 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 1 5' 内に固定した。中心管の排出口 3 2 側はハウジング 1 5' 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 3 1 側と他方側（排出口側）は、ハウジング 1 5' 内に開放した。即ち、当該ハウジング 1 5' に供給したガスを、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）とから、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。

[0086] ハウジング 1 5' 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 1 5' 内の圧力を測定する圧力計 3 5 を取り付けた。

[0087] ハウジング 1 5' 内に、室温 ($20^{\circ}C$) 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。

[0088] その後、この状態を保ち、上記圧力計 35 でハウジング 15' 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 ($mol/m^2 \cdot s \cdot kPa$) を算出し、当該パーミアンスが $5 \times 10^{-8} mol/m^2 \cdot s \cdot kPa$ 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。

[0089] (スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 の CO_2 分離量の測定)

図 6 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 側と排出口 33 側とが隔てられるように、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 を、測定装置 P におけるステンレス製のハウジング 15' 内に固定した。スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 は、中心管における孔群が偏在している側の端部が排出口 33 側に位置するように、ハウジング 15' 内に設置した。当該ハウジング 15' 内には、上記供給側空間部分の供給口 31 側と排出口 33 側とを隔てることができるように、シール部材 40 を取り付け付けた。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。

[0090] ハウジング 15' 内における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 側に、混合ガスを供給することができるように、窒素 (N_2) ガスを供給するボンベと、炭酸ガス (CO_2) を供給するボンベと、水蒸気 (スチーム) を供給する配管とを、バルブおよび流量計を介して取り付け付けた。ハウジング 15' 内におけるスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント 1 の排出口 33 側には、配管 41 を取り付け付けた。上記配管 41 には、気液分離器 43 および背圧調整器 44 をこの順で接続した。中心管の排出口 32 側はハウジング 15' の外部に導出して、配管 42 を取り付け付けた。上記配管 42 には、気液分離器 45 および背圧調整器 46 をこの順で接続した。配管 41 の端部は開放し、配管 42 の端部はガスクロマトグラフ測定装置 47 に接続した。図 6 において、「MFC」はマスフローコントロー

ラを示し、「FC」はフローコントローラを示しており、これらコントローラは共に流量を調整する機器である。

[0091] {透過側流路材で形成される空間部分に仕切りが形成されていない場合}

上述した構成の測定装置Pを用いて、以下の条件で、透過側流路材で形成される空間部分に仕切りが形成されていない場合における、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1のCO₂分離量を測定した。

[0092] 先ず、ハウジング15'内の温度を110℃に調節した。次に、ハウジング15'内に、CO₂:62mol%、N₂:15mol%、およびH₂O:23mol%からなる、温度が110℃に調節された混合ガス（湿度80%RH）を、0.1Nm³/hrの供給量で連続的に供給した。上記混合ガスの圧力（気液分離器43でスチームを凝縮させて除去した後の圧力）は、供給側流路材で形成される空間部分で連通している排出口33側に取り付けた配管41に接続した背圧調整器44によって、500kPaA（Aは絶対圧）に調整した。中心管の排出口32側に取り付けた配管42に接続した背圧調整器46によって、分離膜を透過した透過ガスの圧力（気液分離器45でスチームを凝縮させて除去した後の圧力）を、101kPaA（大気圧）に調整した。

[0093] 透過ガスの流量を、背圧調整器46の後に設置した流量計（図6に図示していない）で測定した。当該透過ガスに含まれるCO₂の濃度を、ガスクロマトグラフ測定装置47を用いて測定した。得られた測定値から、透過ガスに含まれるCO₂の流量を算出した。算出した値を、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1のCO₂分離量（単位：kg-CO₂/hr/スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント）とした。

[0094] {透過側流路材で形成される空間部分に仕切りが形成されている場合}

上述した構成の測定装置Pを用いて、以下の条件で、透過側流路材で形成される空間部分に仕切りが形成されている場合における、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1のCO₂分離量を測定した。

[0095] 先ず、ハウジング15'内の温度を118℃に調節した。次に、ハウジン

グ15'内に、 CO_2 : 52 mol %、 N_2 : 22 mol %、および H_2O : 26 mol %からなる、温度が118℃に調節された混合ガス（湿度85%RH）を、 $0.1 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ の供給量で連続的に供給した。上記混合ガスの圧力（気液分離器43でスチームを凝縮させて除去した後の圧力）は、供給側流路材で形成される空間部分で連通している排出口33側に取り付けた配管41に接続した背圧調整器44によって、500 kPa A（Aは絶対圧）に調整した。排出口32側に取り付けた配管42に接続した背圧調整器46によって、分離膜を透過した透過ガスの圧力（気液分離器45でスチームを凝縮させて除去した後の圧力）を、160 kPa Aに調整した。

[0096] 透過ガスの流量を、背圧調整器46の後に設置した流量計（図6に図示していない）で測定した。当該透過ガスに含まれる CO_2 の濃度を、ガスクロマトグラフ測定装置47を用いて測定した。得られた測定値から、透過ガスに含まれる CO_2 の流量を算出した。算出した値を、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント1の CO_2 分離量（単位： $\text{kg}-\text{CO}_2/\text{hr}/\text{スパイラル型酸性ガス分離膜エレメント}$ ）とした。

[0097] 〔実施例1〕 仕切りが形成されていないスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント

分離膜の分離機能層を構成する重合体として、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。

[0098] 分離膜の支持層として、疎水性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 ）を用いた。補強用多孔膜として、上記疎水性PTFE多孔膜における分離機能層を形成する面の裏面に、PPS製の不織布（廣瀬製紙（株）製；商品名：PS0080）を貼り付けた。

[0099] 分離機能層を、以下の通りに作製した。まず、水80gに、特許第559

8630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3g、および炭酸セシウム7g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、疎水性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100g/m²となるようにした。

[0100] 上記塗膜を形成した疎水性PTFE多孔膜を温度60℃で5分間以上、半乾燥させた後、得られた分離機能層の露出面に、保護層として、PPS製の不織布（廣瀬製紙（株）製；商品名：PS0080）を積層した。その後、さらに上記疎水性PTFE多孔膜を温度120℃程度で3分間以上、乾燥させることにより、分離膜を作製した（第3工程）。

[0101] 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。

[0102] 供給側流路材として、PPSネット（50×50mesh）（ダイオ化成（株）製；商品名：50－150PPS）を用いた。透過側流路材として、PPSネット3層（50×50mesh／60×40mesh／50×50mesh）（ダイオ化成（株）製；商品名：50－150PPSおよび60（40）－150PPS）を用いた。膜リーフ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（粘度：45,000cP）を用いた。分離膜を、供給側流路材を挟み込むようにして、分離機能層を内側に二つ折りにして接着剤によって接着することにより、膜リーフを形成した。

[0103] 中心管として、外径1インチのステンレス製の管を用いた。図7に示すように、中心管5における、供給側流路材で形成される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位置する端部側（図7では右側）に偏在するようにして6つの孔30を形成した。即ち、中心管5の外壁における中心軸を挟んだ対称位置にそれぞれ三つの孔30を形成した（図7では三つの孔だけが見えており、残りの三つの孔は中心軸を挟んだ反対側の外壁に存在する）。

- [0104] 各孔30の直径は3mmとし、隣接する一列に並んだ孔30同士の間隔は12.7mmとした。上記6つの孔30は、積層状態の分離膜の幅、即ち積層体7の幅をW(341mm)としたとき、上記端部側(図7では右側)から最も離れた孔30の中心が、上記端部側における積層体7の端部から0.18Wの位置になるように設けた。
- [0105] 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。透過側流路材を中心管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(粘度:45,000cP)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材として、二液混合型エポキシ系接着剤(粘度:5,000cP)を含浸したガラスファイバーを用いた。
- [0106] 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(102mm)であり、長さは15インチ(381mm)であった。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ったところ、気密性が保たれていることが確認された。
- [0107] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントのCO₂分離量を測定して、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CO₂分離量と比較した。混合ガスの流量は、4.5Nm³/hr・m²とした。その結果、比較例1のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントのCO₂分離量を100としたとき、上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントのCO₂分離量は105であった。従って、中心管に形成される孔群を、供給側流路材で形成される供給側の空間部分を通る混合ガスの流路の下流側に位置する端部側に偏在させることにより、CO₂の分離効率が向上することが分かった。表1に、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおける中心管に備わる孔群の構造とCO₂分離量とをまとめて示す。
- [0108] [比較例1]
- 実施例1と同様にして、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造し

た。但し、図 7 に示した中心管 5 に替えて、積層状態の分離膜の幅全体、即ち積層体 7 の幅全域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 8 では一方の一行に並んだ孔を模式的に示しており、他の一行に並んだ孔は中心管 5' の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、隣接する一行に並んだ孔 30 同士の間隔は 25.4 mm とした。混合ガスの流量を $4.5 \text{ Nm}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2$ として、上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量を測定した。表 1 に、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおける中心管に備わる孔群の構造と CO_2 分離量とをまとめて示す。

[0109] 〔実施例 2〕

実施例 1 で製造したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量を、混合ガスの流量を $0.3 \text{ Nm}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2$ に変更して測定して、下記比較例 2 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量と比較した。その結果、比較例 2 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量を 100 としたとき、上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量は 131 であった。従って、中心管に形成される孔群を、供給側流路材で形成される透過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端部側に偏在させることにより、 CO_2 の分離効率が向上することが分かった。表 2 に、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおける中心管に備わる孔群の構造と CO_2 分離量とをまとめて示す。

[0110] 〔比較例 2〕

比較例 1 で製造したスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量を、混合ガスの流量を $0.3 \text{ Nm}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2$ に変更して測定した。表 2 に、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおける中心管に備わる孔群の構造と CO_2 分離量とをまとめて示す。

[0111] 〔実施例 3〕

実施例 1 と同様にして、膜リーフを形成した。但し、供給側流路材として、PPS ネット (50×50 mesh) (ダイオ化成 (株) 製; 商品名: 50-150 PPS) を用いた。透過側流路材として、PPS ネット 2 層 (60×40 mesh / 60×40 mesh) (ダイオ化成 (株) 製; 商品名: 60 (40) - 150 PPS) を用いた。

[0112] 中心管として、外径 1 インチのステンレス製の管を用いた。図 9 に示すように、中心管 5 における、供給側流路材で形成される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端部側 (図 9 では右側) に偏在するようにして 6 つの孔 30 を形成した。即ち、中心管 5 の外壁における中心軸を挟んだ対称位置にそれぞれ三つの孔 30 を形成した (図 9 では三つの孔だけが見えており、残りの三つの孔は中心軸を挟んだ反対側の外壁に存在する)。

[0113] 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 12.7 mm とした。上記 6 つの孔 30 は、積層状態の分離膜の幅、即ち積層体 7 の幅を W (214 mm) としたとき、上記端部側 (図 9 では右側) から最も離れた孔 30 の中心が、上記端部側における積層体 7 の端部から 0.28 W の位置になるように設けた。

[0114] 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。

[0115] 透過側流路材を中心管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 (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材として、二液混合型エポキシ系接着剤 (粘度: 5,000 cP) を含浸したガラスファイバーを用いた。

[0116] 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 2 インチ (51 mm) であり、長さは 10 インチ (254 mm) であった。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ったところ、気密性が保たれていることが確認された。

[0117] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO₂ 分離量を測定して、実

施例 4 ～ 6 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量と比較した。混合ガスの流量は、 $0.1 \text{ Nm}^3 / \text{hr} \cdot \text{m}^2$ とした。表 3 に、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおける中心管に備わる孔群および透過側の空間部分の仕切りの構造と CO_2 分離量とをまとめて示す。

[0118] 〔実施例 4〕 仕切りが形成されているスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント

実施例 3 と同様に、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。但し、上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントには、図 10 に示すように、透過側流路材 4 で形成される透過側の空間部分に仕切り 10 を三つ形成した。仕切り 10 を形成するための接着剤として、膜リーフの接着部を形成するための接着剤を転用した（二液混合型エポキシ系接着剤（粘度：45,000 cP））。

[0119] 上記仕切り 10 は、その長さが、積層状態の分離膜の幅、即ち積層体 7 の幅を W としたとき、混合ガスの流路方向（図 10 の下から上方向）の上流側に位置する端部側（図 10 では下側）から $0.6W$ の位置まで達するように形成した。また、上記仕切り 10 は、その位置（中心線）が、積層状態の分離膜の長さ、即ち積層体 7 の長さ（但し、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残した部分を除く）を L としたとき、中心管 5 から $0.16L$ 、 $0.34L$ ($0.16L + 0.18L$)、 $0.52L$ ($0.16L + 0.18L + 0.18L$) の位置となるように、中心管 5 と平行に形成した。各仕切り 10 の幅は、 13 mm とした。

[0120] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量を測定して、実施例 3 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量と比較した。混合ガスの流量は、 $0.1 \text{ Nm}^3 / \text{hr} \cdot \text{m}^2$ とした。その結果、実施例 3 のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量を 100 としたとき、上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量は 113 であった。従って、透過側流路材で形成される空間部分に仕切りを形成することにより、 CO_2 の分離効率が向上することが分かった。表 3 に、当該スパイラル型

酸性ガス分離膜エレメントにおける中心管に備わる孔群および透過側の空間部分の仕切りの構造とCO₂分離量とをまとめて示す。

[0121] 〔実施例5〕

実施例3と同様にして、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。但し、上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントには、図11に示すように、透過側流路材4で形成される透過側の空間部分に仕切り10を二つ形成した。仕切り10を形成するための接着剤として、膜リーフの接着部を形成するための接着剤を転用した（二液混合型エポキシ系接着剤（粘度：45，000cP））。

[0122] 積層状態の分離膜の幅、即ち積層体7の幅をWとしたとき、中心管5に近い側の上記仕切り10は、その長さが、混合ガスの流路方向（図11の下から上の方向）の下流側に位置する端部側（図11では上側）から0.6Wの位置まで達するように形成し、中心管5から遠い側の上記仕切り10は、その長さが、混合ガスの流路の上流側に位置する端部側（図11では下側）から0.6Wの位置まで達するように形成した。また、積層状態の分離膜の長さ、即ち積層体7の長さ（但し、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残した部分を除く）をLとしたとき、中心管5に近い側の上記仕切り10は、その位置（中心線）が、中心管5から0.23Lの位置となるように、中心管5から遠い側の上記仕切り10は、その位置（中心線）が、中心管5から0.46L（0.23L+0.23L）の位置となるように、それぞれ中心管5と平行に形成した。各仕切り10の幅は、13mmとした。

[0123] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントのCO₂分離量を測定して、実施例3のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントのCO₂分離量と比較した。混合ガスの流量は、0.1Nm³/hr・m²とした。その結果、実施例3のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントのCO₂分離量を100としたとき、上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントのCO₂分離量は111であった。従って、透過側流路材で形成される透過側の空間部分に仕切りを形成する

ことにより、 CO_2 の分離効率が向上することが分かった。表3に、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおける中心管に備わる孔群および透過側の空間部分の仕切りの構造と CO_2 分離量とをまとめて示す。

[0124] 〔実施例6〕

実施例3と同様にして、スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントを製造した。但し、上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントには、図12に示すように、透過側流路材4で形成される透過側の空間部分に仕切り10を二つ形成した。仕切り10を形成するための接着剤として、膜リーフの接着部を形成するための接着剤を転用した（二液混合型エポキシ系接着剤（粘度：45,000cP））。

[0125] 積層状態の分離膜の長さ、即ち積層体7の長さ（但し、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残した部分を除く）をLとしたとき、中心管5に近い側の上記仕切り10は、その長さが、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残した部分を除いた積層体7の中心管5に近い端部から0.38Lの位置まで達するように形成し、中心管5から遠い側の上記仕切り10は、その長さが、積層体7の先端部から接着部9を除いて0.38Lの位置（積層体7の先端部からは0.67L）まで達するように形成した。また、積層状態の分離膜の幅、即ち積層体7の幅をWとしたとき、中心管5に近い側の上記仕切り10は、その位置（中心線）が、混合ガスの流路方向の下流側に位置する端部側（図12では上側）から0.37Wの位置となるように、中心管5から遠い側の上記仕切り10は、その位置（中心線）が、混合ガスの流路方向の上流側に位置する端部側（図12では下側）から0.37Wの位置となるように、それぞれ中心管5と直交するように形成した。各仕切り10の幅は、13mmとした。

[0126] 上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量を測定して、実施例3のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量と比較した。混合ガスの流量は、 $0.1\text{Nm}^3/\text{hr}\cdot\text{m}^2$ とした。その結果、実施例3のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量を100としたとき、

上記スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの CO_2 分離量は167であった。従って、透過側流路材で形成される透過側の空間部分に仕切りを形成することにより、 CO_2 の分離効率が向上することが分かった。表3に、当該スパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおける中心管に備わる孔群および透過側の空間部分の仕切りの構造と CO_2 分離量とをまとめて示す。

[0127] [表1]

表1 透過側流路材で形成される空間部分に仕切りが形成されていない場合における CO_2 分離量の測定結果 その1

	中心管の孔群	透過側の空間部分の仕切り	混合ガス流量 [Nm ³ /h r]	CO_2 分離量の相対値 [%]
実施例1	偏在	無	4.5	105
比較例1	全域	無	4.5	100

[0128] [表2]

表2 透過側流路材で形成される空間部分に仕切りが形成されていない場合における CO_2 分離量の測定結果 その2

	中心管の孔群	透過側の空間部分の仕切り	混合ガス流量 [Nm ³ /h r]	CO_2 分離量の相対値 [%]
実施例2	偏在	無	0.3	131
比較例2	全域	無	0.3	100

[0129] [表3]

表3 透過側流路材で形成される空間部分に仕切りが形成されている場合における CO_2 分離量の測定結果

	中心管の孔群	透過側の空間部分の仕切り	CO_2 分離量の相対値 [%]
実施例3	偏在	無	100
実施例4	偏在	カギ型(2)	113
実施例5	偏在	N字型	111
実施例6	偏在	S字型	167

産業上の利用可能性

[0130] 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、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および水蒸気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

[0131]	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
1 0		仕切り
1 5		ハウジング
3 0		孔
M		酸性ガス分離膜モジュール

請求の範囲

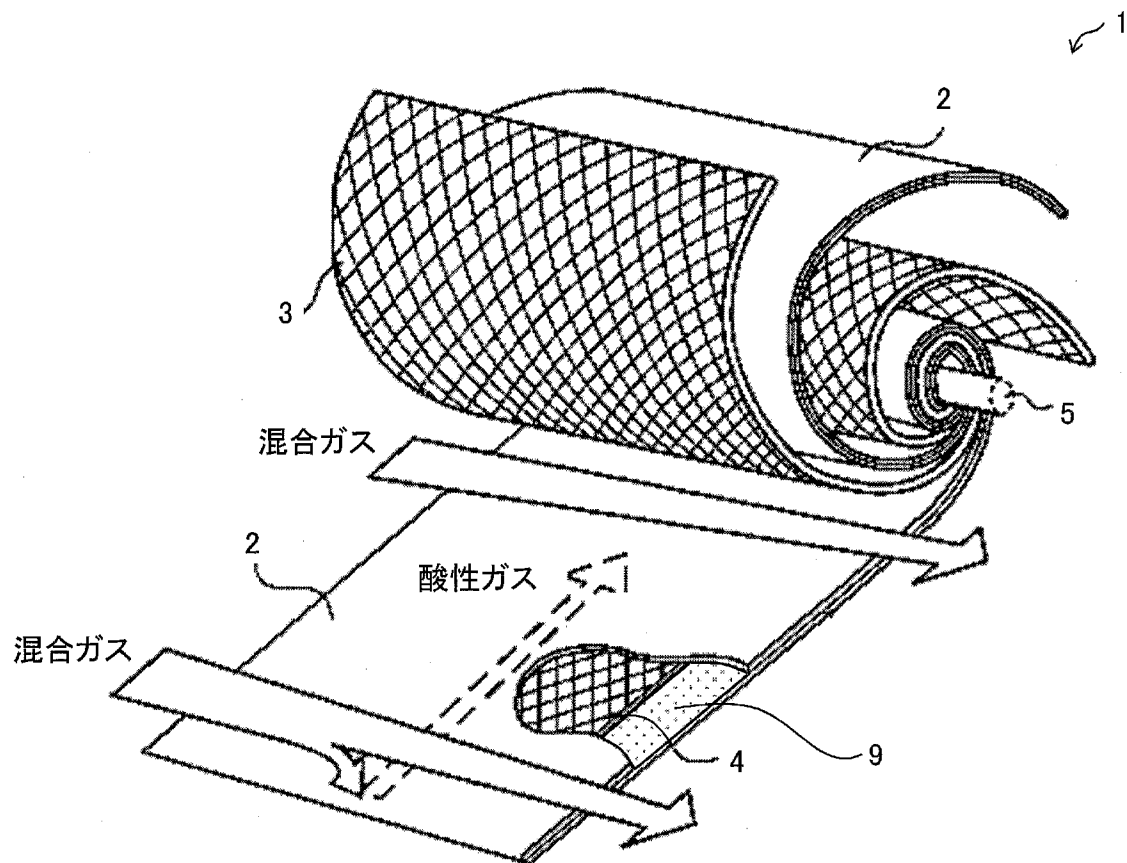
- [請求項1] 酸性ガスと可逆的に反応する酸性ガスキャリアと、酸性ガス分離膜用樹脂とを含む分離機能層と、多孔膜からなる支持層とを有する分離膜、供給側流路材、および透過側流路材が積層状態で中心管に巻回された巻回体を備えるスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントにおいて、
- 上記中心管が、上記透過側流路材で形成される透過側の空間部分と当該中心管の内部の空間部分とを連通させる孔群を有し、
- 上記孔群が、上記中心管における何れか一方の端部側に偏在していることを特徴とするスパイラル型酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項2] 上記孔群が、上記積層状態の分離膜の幅を W としたとき、上記一方の端部側に位置する上記積層状態の分離膜の幅方向端部から $0.05W$ 以上、 $0.4W$ 以下の範囲に偏在してい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] 上記透過側流路材で形成される透過側の空間部分に、上記分離膜を透過した透過ガスの流れを導く仕切りを備えてい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] 上記仕切りが、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] 請求項1から4の何れか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一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6] 上記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二つ備え、当該ハウジングは混合ガス用の出入口を三つ備えていることを特徴とする請求項5に記載の酸性ガス分離膜モジュール。
- [請求項7] 請求項5または6に記載の酸性ガス分離膜モジュールを少なくとも一つ備えることを特徴とする酸性ガス分離装置。

[請求項8] 請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載のスパイラル型酸性ガス分離膜エレメントの使用方法であって、

 上記中心管における孔群が偏在している側の端部が上記供給側流路材で形成される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をハウジング内に設置す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の使用方法。

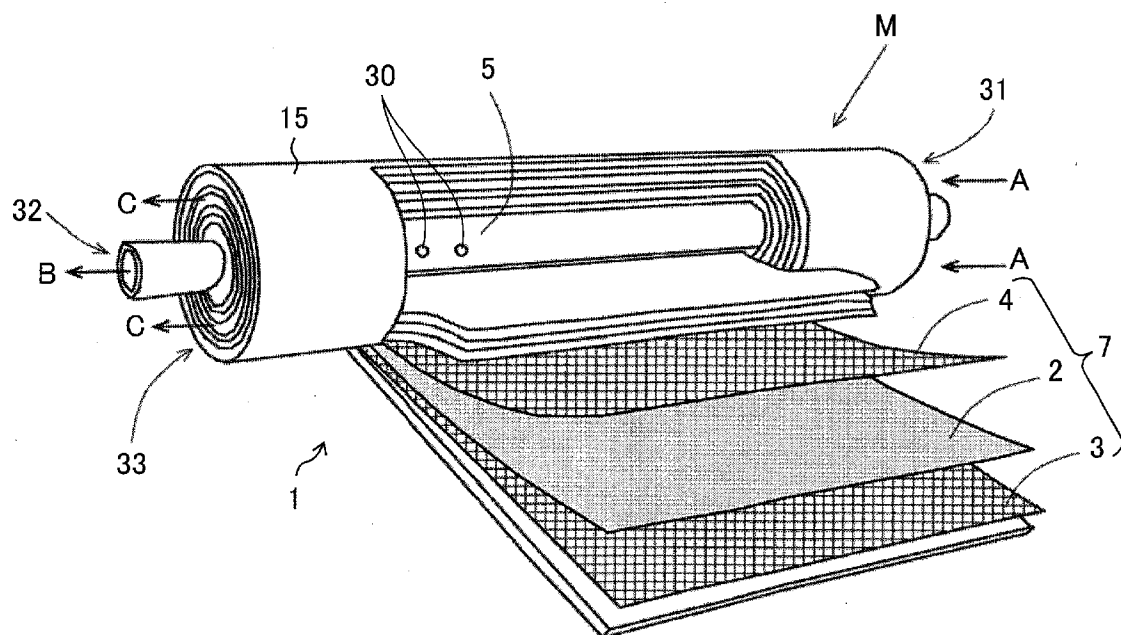
[図1]

図 1



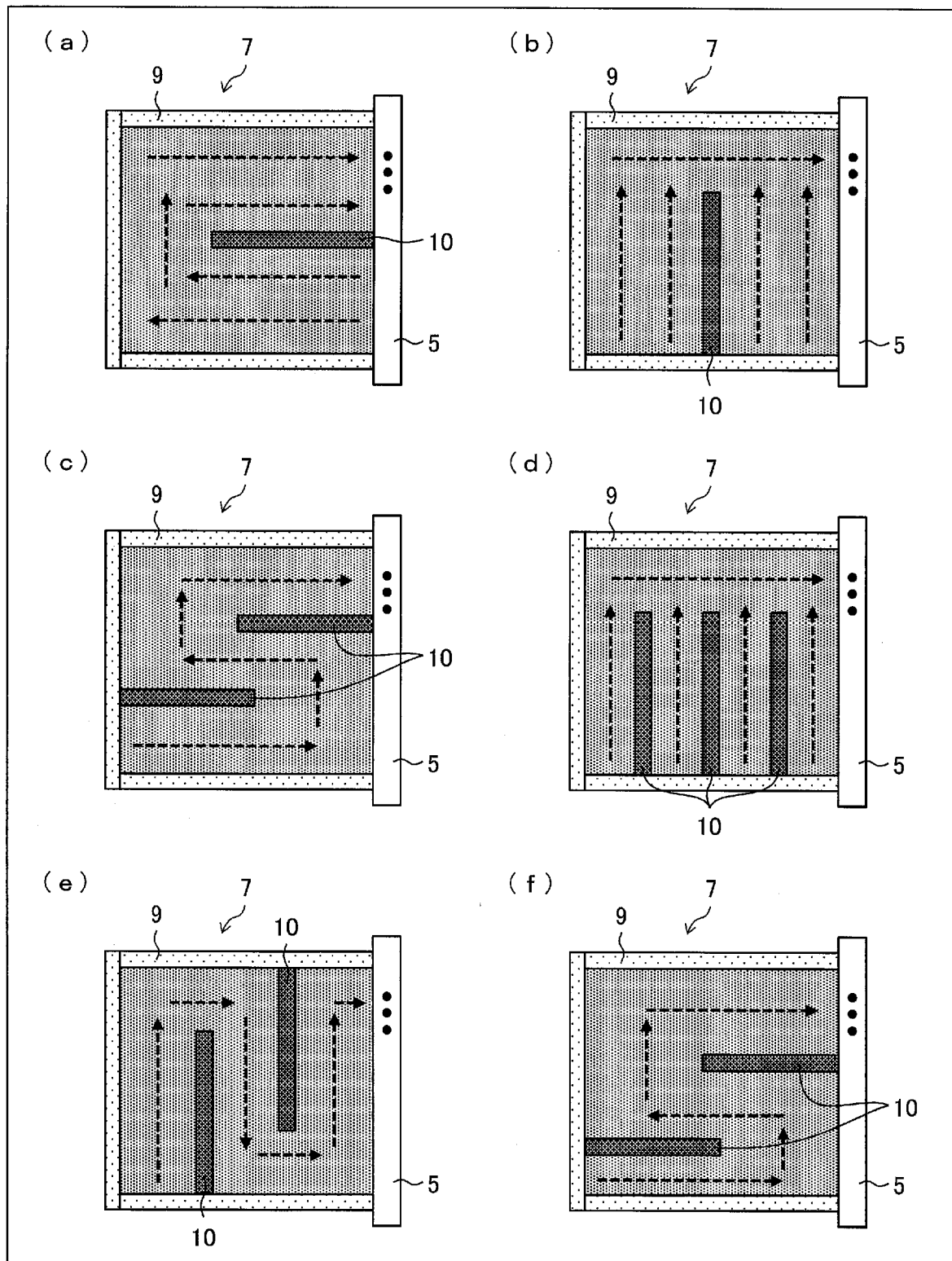
[図2]

図 2



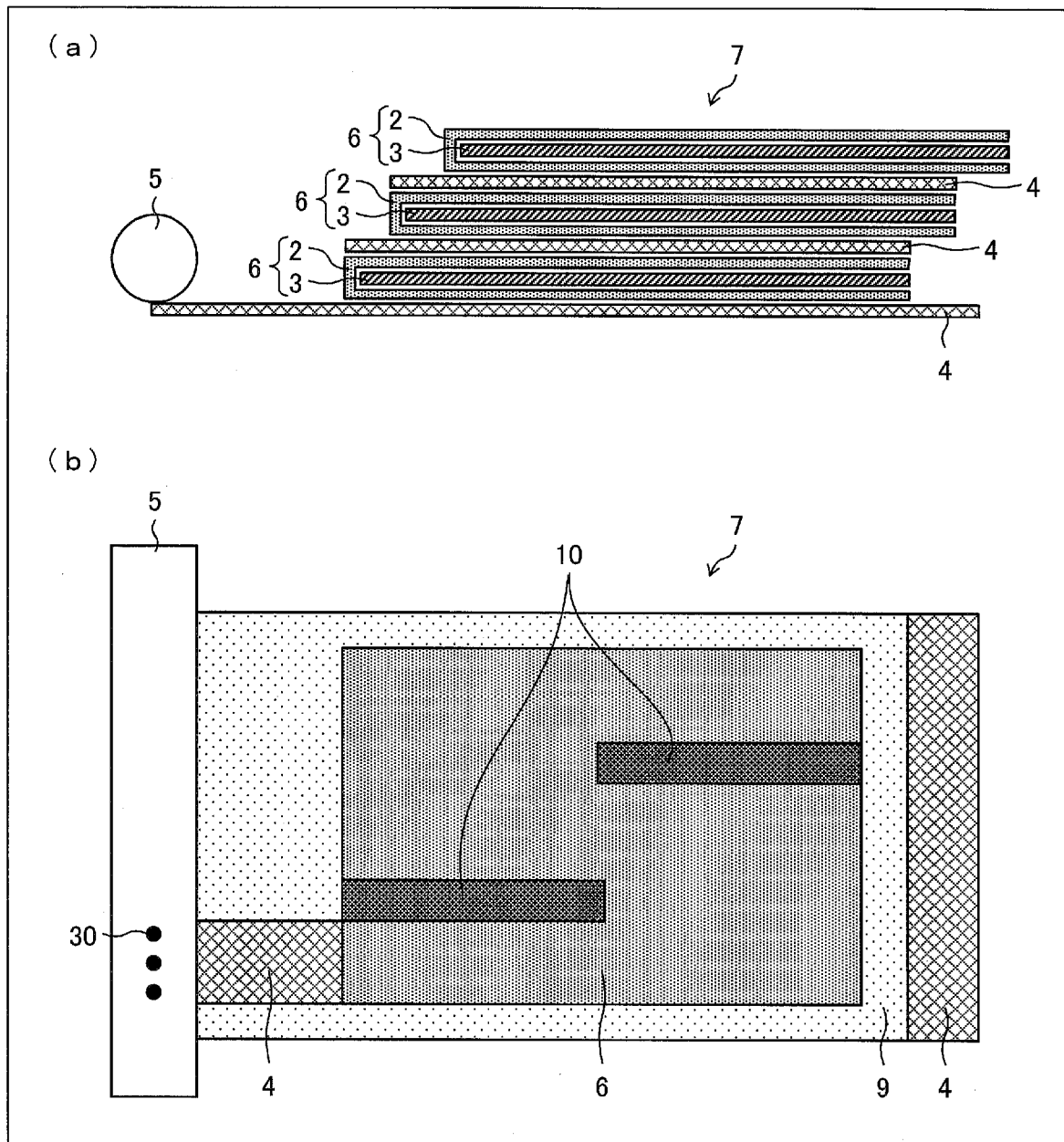
[図3]

図 3



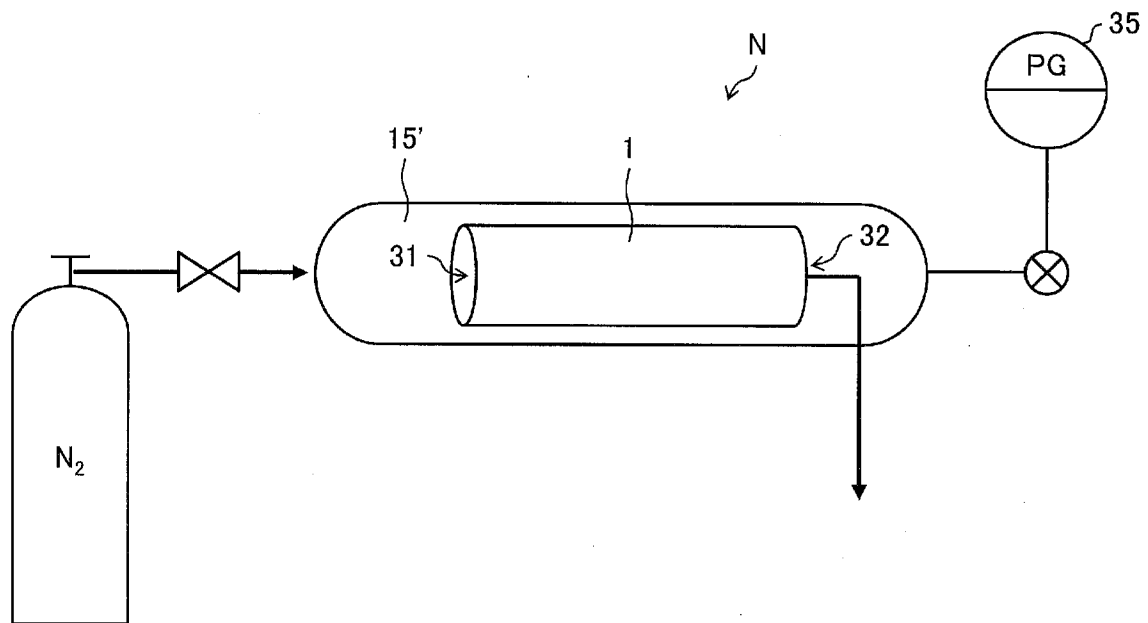
[図4]

図 4



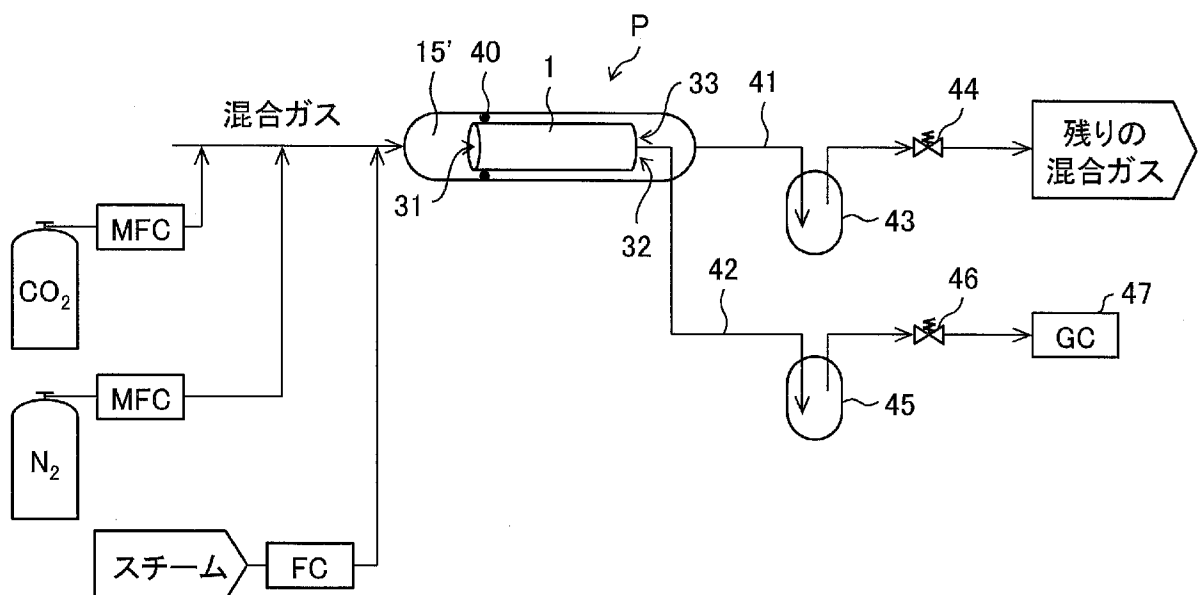
[図5]

図 5



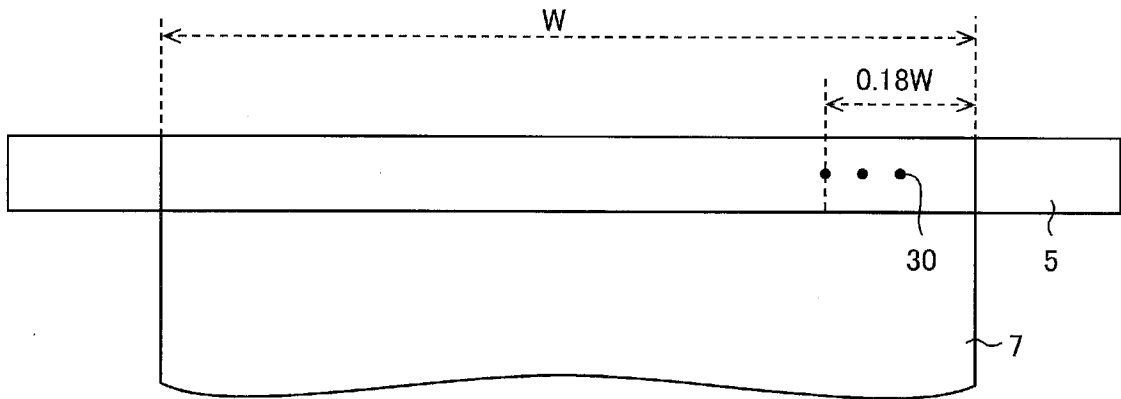
[図6]

図 6



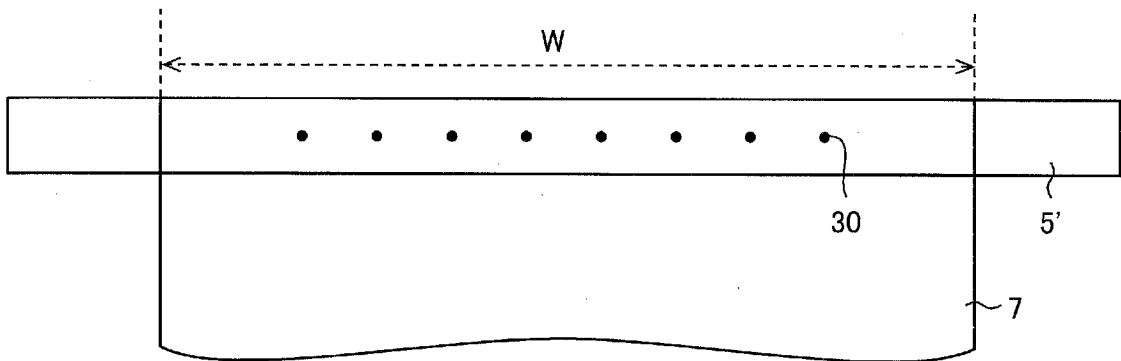
[図7]

図 7



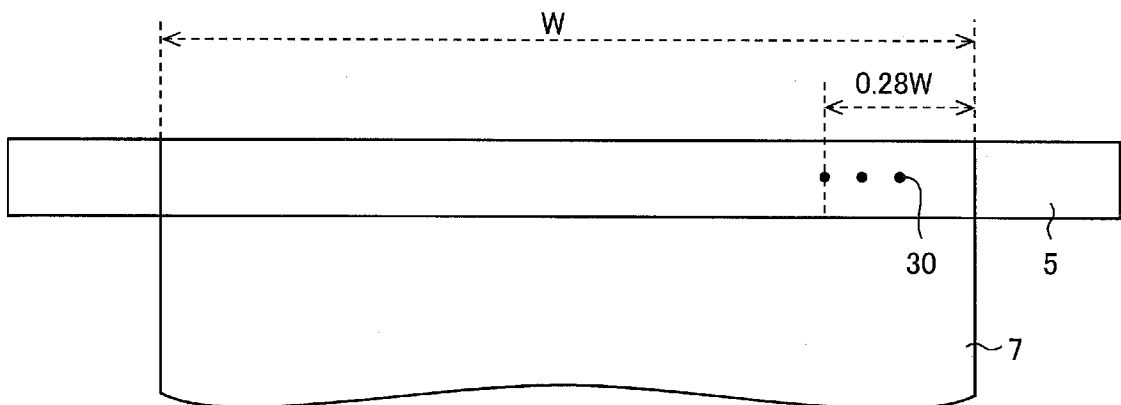
[図8]

図 8



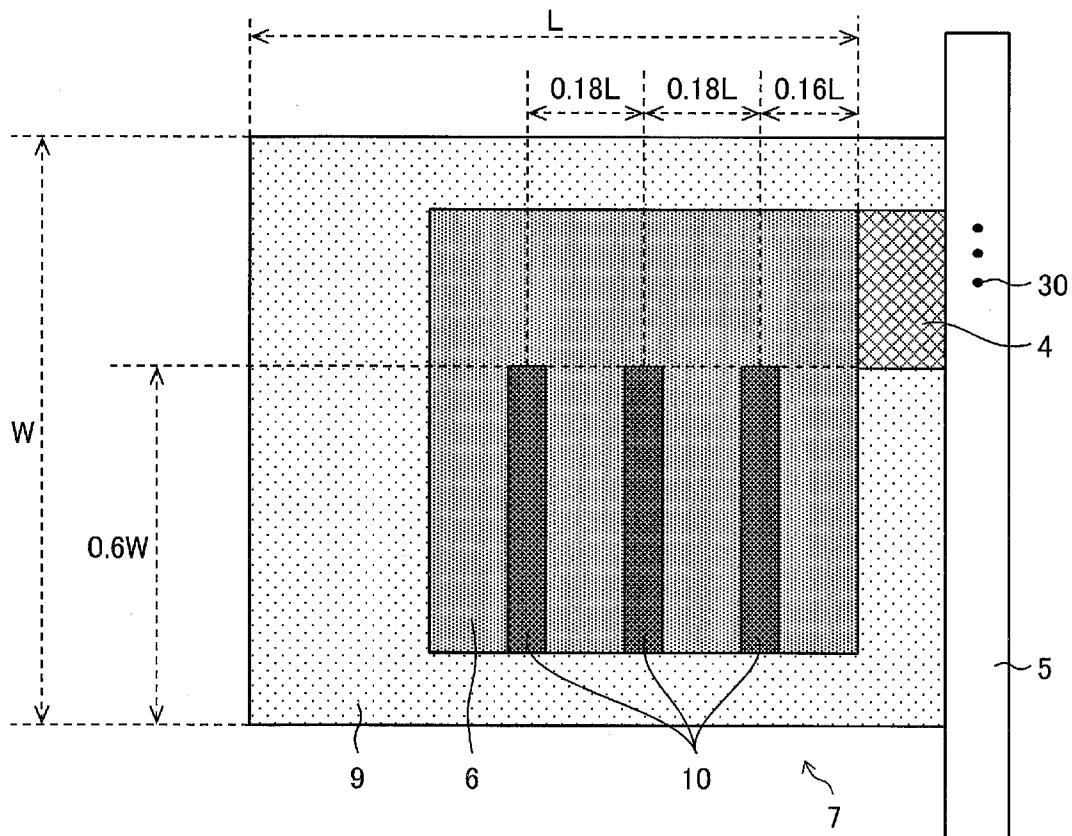
[図9]

図 9



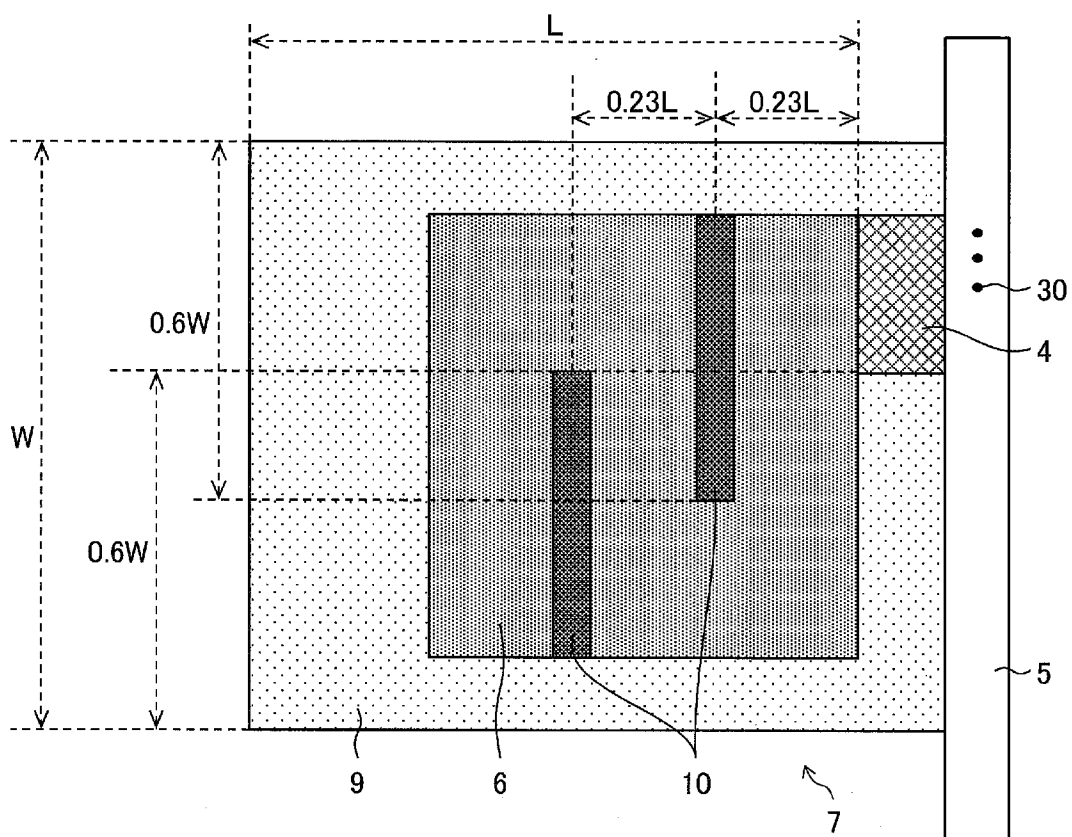
[図10]

図 10



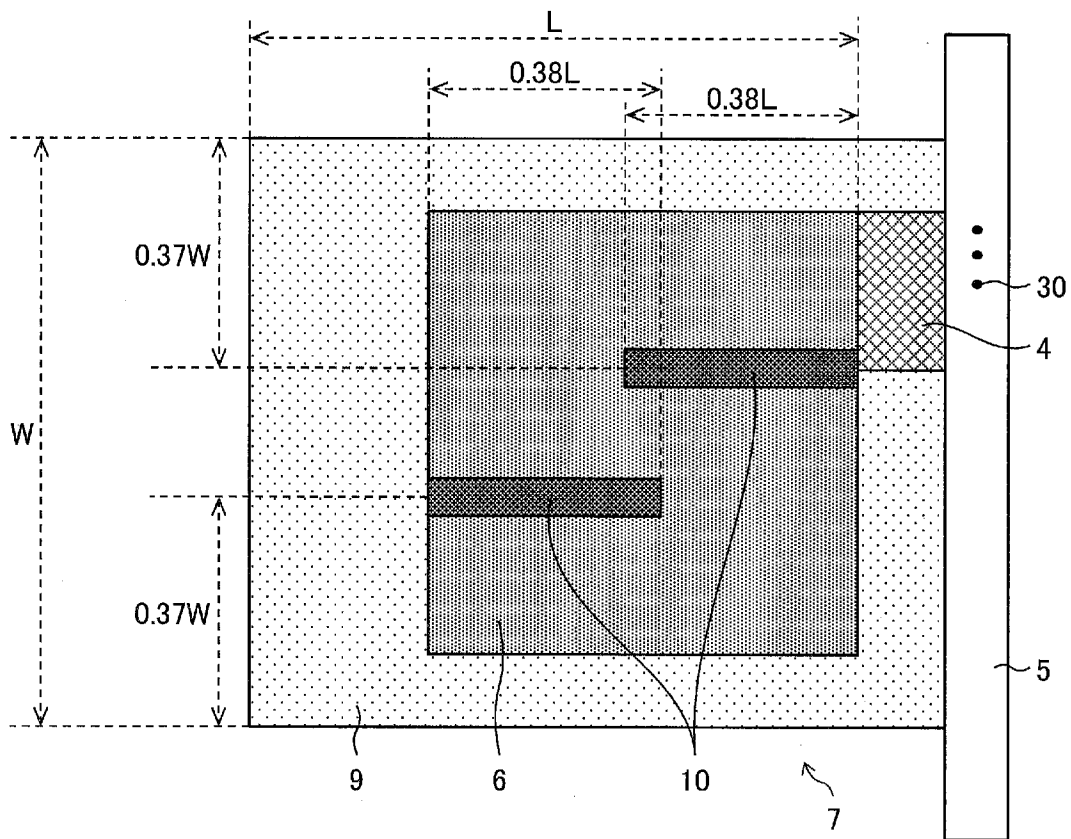
[図11]

図 11



[図12]

図 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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.
Y	JP 2015-027651 A (Fujifilm Corp.), 12 February 2015 (12.02.2015), claims 1, 8; paragraphs [0016] to [0017], [0021], [0029] to [0030], [0035] to [0036], [0053] to [0087], [0129] to [0137]; fig. 1, 2, 3 (Family: none)	1-8
Y	JP 2010-264421 A (Nitto Denko Corp.), 25 November 2010 (25.11.2010), claims 1, 7; paragraphs [0020] to [0026], [0033]; fig. 1, 3 (Family: none)	1, 3-8

☒ 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
14 June 2016 (14.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

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/JP2016/065775

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5711882 A (Membrane Technology and Research, Inc.), 27 January 1998 (27.01.1998), fig. 3, 4, 20; column 5, line 60 to column 6, line 12; column 7, line 34 to column 8, line 3; claims 4, 34 (Family: none)	1-8
Y	JP 2014-079745 A (Fujifilm Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), claim 7; paragraphs [0169] to [0171], [0175] to [0178]; fig. 9, 12 & US 2015/0182917 A1 fig. 9, 12; paragraphs [0321] to [0324], [0331] to [0336]; claim 7 & WO 2014/050460 A1 & EP 2902090 A1 & CN 104703673 A	3-7

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

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
Y	JP 2015-027651 A (富士フイルム株式会社) 2015.02.12, [請求項1], [請求項8], [0016] - [0017], [0021], [0029] - [0030], [0035] - [0036], [0053] - [0087], [0129] - [0137], 図1, 図2, 図3 (ファミリーなし)	1-8

☒ 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 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 隆一郎

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
Y	JP 2010-264421 A (日東電工株式会社) 2010.11.25, [請求項 1], [請求項 7], [0020]－[0026], [0033], 図 1, 図 3 (ファミリーなし)	1, 3-8
Y	US 5711882 A (Membrane Technology and Research, Inc.) 1998.01.27, FIG. 3, FIG. 4, FIG. 20, Column 5 Line 60 - Column 6 Line 12, Column 7 Line 34 - Column 8 Line 3, Claim 4, Claim 34 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2014-079745 A (富士フイルム株式会社) 2014.05.08, [請求項 7], [0169]－[0171], [0175]－[0178], 図 9, 図 1 2 & US 2015/0182917 A1, FIG. 9, FIG. 12, [0321]－[0324], [0331]－ [0336], Claim 7 & WO 2014/050460 A1 & EP 2902090 A1 & CN 104703673 A	3-7