



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102527241 A

(43) 申请公布日 2012.07.04

(21) 申请号 201110345156.X

*B01D 71/56*(2006.01)

(22) 申请日 2011.11.04

*B01D 53/22*(2006.01)

(30) 优先权数据

2010-247779 2010.11.04 JP

2010-247931 2010.11.04 JP

2010-274619 2010.12.09 JP

2011-122285 2011.05.31 JP

2011-207647 2011.09.22 JP

2011-207538 2011.09.22 JP

2011-227101 2011.10.14 JP

2011-239388 2011.10.31 JP

(71) 申请人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 金筑丰 福田叙彦 谷原望

中村智英

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 蒋亭

(51) Int. Cl.

*B01D 63/02*(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 52 页 附图 19 页

(54) 发明名称

气体分离膜组件及气体分离方法

(57) 摘要

本发明提供一种将 150℃ 以上的高温空气提  
供给空气分离膜组件来制造富氮空气的方法。

1. 一种使用空气分离膜组件由空气制造富氮空气的方法,其特征在于,将 150℃ 以上的空气提供给空气分离膜组件。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述空气分离膜组件在开始使用时,在 175℃ 的氧气透过速率 ( $P'_{O_2}$ ) 为  $20 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以上,且在 175℃ 的氧气透过速率和氮气透过速率之比 ( $P'_{O_2}/P'_{N_2}$ ) 为 1.8 以上,以及在 175℃ 使用了 140 小时时的  $P'_{O_2}$  及  $P'_{O_2}/P'_{N_2}$  保持所述开始使用前的  $P'_{O_2}$  及  $P'_{O_2}/P'_{N_2}$  的各自 90% 以上。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述空气分离膜组件内的空气分离膜由在 225℃ 以下不显示玻璃化转变温度的材料形成。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述空气分离膜在 175℃ 放置了 2 小时时,显示 95% 以上的形状保持率。
5. 一种航空器的防爆方法,其特征在于,利用权利要求 1 所述的制造方法制造富氮空气,提供给航空器用燃料罐。

## 气体分离膜组件及气体分离方法

### 技术领域

[0001] 本申请发明涉及一种利用具有选择透过性的许多空心丝膜进行气体分离的气体分离膜组件及气体分离方法。

### 背景技术

[0002] 作为使用具有选择透过性的分离膜进行气体分离（例如氧分离、氮分离、氢分离、水蒸气分离、二氧化碳分离、有机蒸气分离等）的分离膜组件，有板型及框架型、管型、空心丝型等。其中，空心丝型的气体分离膜组件不仅具有每单位体积的膜面积最大的优点，而且在耐压性、自支承性方面也优异，因此，在工业上是有利的，可以宽范围使用。

### 发明内容

[0003] 本申请发明在下述部分 A ~ G 中被详细说明，也包含组合有 2 种以上各部分中所说明的发明的发明。关于各个部分所公开的发明所涉及的技术背景及课题等，在各部分内进行说明。

### 附图说明

- [0004] 图 1 表示部分 A 的实施例 1 及比较例 2 的测定结果；
- [0005] 图 2 表示部分 A 的实施例 1 及实施例 2 的测定结果；
- [0006] 图 3 是表示气体分离膜组件的一例的简图；
- [0007] 图 4 是表示混合气体分离用的管板的制作方法的简图；
- [0008] 图 5 是示意性地表示部分 C 的第 1 实施方式的分离膜组件的基本构成的截面图；
- [0009] 图 6 中图 6(a) 表示组件端部的结构的一例，图 6(b) 表示现有型的结构；
- [0010] 图 7 是表示管板周边的其它结构的图；
- [0011] 图 8 表示部分 C 的第 2 实施方式的组件端部的结构的一例，图 8(a) 表示常温时的状态，图 8(b) 表示高温时的状态；
- [0012] 图 9 表示部分 C 的第 3 实施方式的组件端部的结构的一例；
- [0013] 图 10 是表示其它实施方式的例子的图；
- [0014] 图 11 中图 11(a) 是表示分离膜组件的又一其它例的截面图，图 11(b) 是将图 11(a) 的一部分放大后的图；
- [0015] 图 12 是表示 O 环的配置的一例的图；
- [0016] 图 13 是部分 D 的一个方式涉及的气体分离膜组件的截面图；
- [0017] 图 14 是图 13 的组件的筒状构件的截面图；
- [0018] 图 15 是图 13 的组件的帽构件的正面图及侧面截面图，图 15(A) 是沿图 15(B) 的 X-X 线的截面图；
- [0019] 图 16 是用于表示变更了固定杆的根数的例子的帽构件的示意图；
- [0020] 图 17 是示意性地表示部分 E 的一个方式涉及的气体分离膜组件的基本构成的截

面图；

[0021] 图 18 是图 17 的部分放大图；

[0022] 图 19 是表示图 17 的组件中的箱体的一例的截面图；

[0023] 图 20 是示意性地表示部分 F 的一个实施方式的气体分离膜组件的基本构成的截面图；

[0024] 图 21 (A) 是图 20 的部分放大图, (B) 是进一步表示其一部分的放大图；

[0025] 图 22 (A) 是表示其它实施方式的气体分离膜组件的截面图, (B) 是部分放大图；

[0026] 图 23 是进一步表示其它实施方式的气体分离膜组件的截面图；

[0027] 图 24 是表示其它实施方式的气体分离膜组件的截面图；

[0028] 图 25 是示意性地表示部分 G 的一个实施方式的气体分离膜组件的基本构成的截面图。

[0029] 图 26 是图 25 的一部分放大图。

[0030] 图 27 是图 26 的 A-A 中的截面图。

[0031] 符号说明

[0032] 1、1'、101 分离膜组件

[0033] 10、110、110' 筒状容器

[0034] 10a 容器内周面

[0035] 10f 凸缘部

[0036] 10h 开口部

[0037] 10s 台阶部

[0038] 10t 台阶部

[0039] 110g 槽

[0040] 111 管材

[0041] 112 端部构件

[0042] 12、112h 透过气体排出口

[0043] 112f 凸缘部

[0044] 14 空心丝膜

[0045] 15、115 空心丝束

[0046] 17 环状密封构件

[0047] 18、118、119 O 环

[0048] 20、21、26、27、120、121、127 帽

[0049] 20h 开口部

[0050] 120f 凸缘部

[0051] 120s 台阶部

[0052] 22A 混合气体导入口

[0053] 22B 非透过气体排出口

[0054] 27f 凸缘部

[0055] 127f 凸缘部

[0056] 127g 槽

- [0057] 30、30'、38、130A、130B、530 管板
- [0058] 30s、530s 台阶部
- [0059] 30' t 台阶部
- [0060] 41 排出管
- [0061] 42 固定螺钉
- [0062] 43 固定装置
- [0063] 201 气体分离膜组件
- [0064] 210 盒
- [0065] 211 筒状容器
- [0066] 212 开口部
- [0067] 214 空心丝膜
- [0068] 215 空心丝束
- [0069] 217、218 内周槽
- [0070] 219 外周槽
- [0071] 220、221 帽构件
- [0072] 220A 端面
- [0073] 220B 圆筒部
- [0074] 220f 平坦部
- [0075] 220g 平坦部
- [0076] 220h 通孔
- [0077] 223 排出口
- [0078] 227a、227b 内周槽
- [0079] 230、231 管板
- [0080] R1、R2 弹性环构件
- [0081] 245 固定杆
- [0082] 246 螺母
- [0083] P1 气体导入口
- [0084] P2 非透过气体排出口
- [0085] P3 气体流路
- [0086] 601 气体分离膜组件
- [0087] 610 箱体
- [0088] 610a 混合气体入口
- [0089] 610b 未透过气体出口
- [0090] 610c 透过气体出口
- [0091] 611 筒状构件
- [0092] 612、613 帽
- [0093] 614 空心丝膜
- [0094] 615 空心丝束
- [0095] 618 密封空间

- [0096] 619a 混合气体空间
- [0097] 619b 未透过气体空间
- [0098] 621、622 管板
- [0099] 631 膜构件
- [0100] 631a、631b 端部
- [0101] 801 气体分离膜组件
- [0102] 810、910 箱体
- [0103] 810a、910a 混合气体入口
- [0104] 810b、910b 未透过气体出口
- [0105] 810c、910c 透过气体出口
- [0106] 910d 净化气体入口
- [0107] 811 筒状构件
- [0108] 813 管板保持构件
- [0109] 813a 直线部
- [0110] 813b 大径部
- [0111] 813c 锥形部
- [0112] 814、914 空心丝膜
- [0113] 815、915 空心丝束
- [0114] 818、918 密封空间
- [0115] 819a 混合气体空间
- [0116] 819b 未透过气体空间
- [0117] 821、822、921、922 管板
- [0118] 822a 空心丝膜埋设部
- [0119] 822b 管板无垢部
- [0120] 831 膜构件
- [0121] 831a、831b 端部
- [0122] 850、950 密封结构
- [0123] 851、853 密封带
- [0124] 855 固定胶带
- [0125] 857 固定装置
- [0126] 891、893 填充材料
- [0127] 971 芯管
- [0128] 971a 孔
- [0129] A1 露出部分
- [0130] A31 间隙部
- [0131] 1001 气体分离膜组件
- [0132] 1010 箱体
- [0133] 1010a 混合气体入口
- [0134] 1010b 未透过气体出口

- [0135] 1010c 透过气体出口
- [0136] 1011 圆筒状构件
- [0137] 1011a、1011b 厚壁部
- [0138] 1011d 凹部
- [0139] 1012 帽构件
- [0140] 1014 空心丝膜
- [0141] 1015 空心丝束
- [0142] 1018 密封空间
- [0143] 1019a 混合气体空间
- [0144] 1019b 未透过气体空间
- [0145] 1021、1022 管板
- [0146] 1021s 阶部
- [0147] 1060 密封构件
- [0148] C1 环状的凹槽
- [0149] B11 混合气体入口
- [0150] B12 透过气体排出口
- [0151] B13 非透过气体排出口
- [0152] B14 空心丝膜
- [0153] B15 箱体
- [0154] B16a、16b 管板
- [0155] B21 模具
- [0156] B22 箱体
- [0157] B23 管板
- [0158] B24 空心丝膜

### 具体实施方式

[0159] 下面,关于本发明的实施方式,对部分 A~部分 G 进行说明。

[0160] [部分 A:由高温气体制造富氮空气的方法]

[0161] (背景技术)

[0162] 对航空器而言,作为燃料罐的防爆方法之一,有使用搭载型惰性气体发生系统(OBIGGS:on board inert gas generating system)的方法。为了防止爆炸的危险性,燃料罐内的气相区域的氧浓度需要低于规定的浓度。因此,OBIGGS 从空气中分离氧而制造氮浓度高的富氮空气,将其提供给燃料罐。

[0163] OBIGGS 例如利用空气分离膜组件来制造富氮空气。关于空气分离膜,通常由于被供给的气体越高压、高温,处理量就越增多,因此,发动机的提取气体或周围的空气等用压缩器等压缩后被提供给空气分离膜组件。该压缩后的气体通常为 149~260℃。

[0164] 现有的空气分离膜组件在约 82℃~约 93℃下有效地工作,在如上所述的高温下,分离性能显著降低,因此无法使用。因此,通常而言,通过使用热交换器或将与低温的空气混合等,将压缩后的气体降温至该温度后,提供给空气分离膜组件(日本特开 2010-142801

号公报)。

[0165] (部分 A 的发明要解决的问题)

[0166] 部分 A 的发明的目的在于,提供一种将 150℃ 以上的高温压缩空气提供给空气分离膜组件来制造富氮空气的方法。

[0167] 该部分所公开的主要发明要点如下所述。

[0168] 1、一种使用空气分离膜组件由空气制造富氮空气的方法,其特征在于,

[0169] 将 150℃ 以上的空气提供给空气分离膜组件。

[0170] (部分 A 的发明的效果)

[0171] 根据部分 A 的发明的方法,可以将高温、例如 150℃ 以上的空气提供给空气分离膜组件,得到提高了氮浓度的富氮空气。本部分的发明的特征在于使用空气分离膜,上述空气分离膜在高温下氧气的透过速率及氧和氮的分离性能高,进而,即使在高温下长时间使用也可以维持其性能。本部分的发明例如适于航空器的燃料罐的防爆系统。在该防爆系统中使用本部分的发明时,将空气提供给空气分离膜组件时,用于冷却高温空气的热交换器等可以轻量化。另外,对空气分离膜而言,被供给的空气越高温,透过速率越快,因此,根据可以处理高温空气的本部分的发明的方法,也可以有效地缩小膜面积。因此,可以进行航空器内的设备的简化、轻量化。

[0172] (部分 A 中的实施方式)

[0173] 该部分所公开的发明为一种使用空气分离膜组件由空气生成富氮空气的方法,其特征在于,将 150℃ 以上的高温空气提供给空气分离膜组件。在本部分中,只要没有特别说明,“高温”是指 150℃ 以上,优选 175℃ 以上,更优选 200℃ 以上。

[0174] 空气分离膜组件例如可以如下得到:捆束适当长度的空心丝膜 100 ~ 1000000 根左右,使空心丝的至少一端为保持有开口状态的状态,用由热固性树脂等构成的管板固着该空心丝束的两端部,在至少具备空气供给口、透过气体排出口和非透过气体排出口的容器内,收纳并安装由所得的空心丝束和管板等构成的空心丝膜元件以使通入空心丝膜内侧的空间和通向空心丝膜外侧的空间隔绝,由此而得到。在这样的空气分离膜组件中,从空气供给口向与空心丝膜的内侧或外侧相接的空间供给空气,在与空心丝膜相接并流动期间空气中的氧选择性透过膜,透过气体(富氧空气)从透过气体排出口排出,没有透过膜的非透过气体(富氮空气)从非透过气体排出口排出,由此进行气体分离。

[0175] 作为空气分离膜,没有特别限定,例如可以举出具有由主要担负空气分离性能的极薄的致密层(优选厚度为 0.001 ~ 5 μm)和支撑该致密层的较厚的多孔质层(优选厚度为 10 ~ 2000 μm)构成的非对称结构的非对称空气分离膜。优选内径为 10 ~ 3000 μm 且外径为 30 ~ 7000 μm 左右的空心丝膜。

[0176] 空气分离膜优选在高温下具有如下所述的特性。

[0177] 空气分离膜优选在高温下氧气的透过速率高。例如,在 175℃ 的氧透过速率( $P'_{O_2}$ )为  $20 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以上,优选为  $25 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以上,更优选为  $30 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以上。进而,空气分离膜优选即使在高温下分离性能也高,例如,在 175℃ 下,显示膜的分离性能的氧气透过速率和氮气透过速率之比( $P'_{O_2}/P'_{N_2}$ )为 1.8 以上,优选为 2.0 以上,更优选为 2.5 以上。需要说明的是,透过速率之比通常在低温下为更大的值。透过速率比即分离性能高时,目标富氮空气的回收率升高。



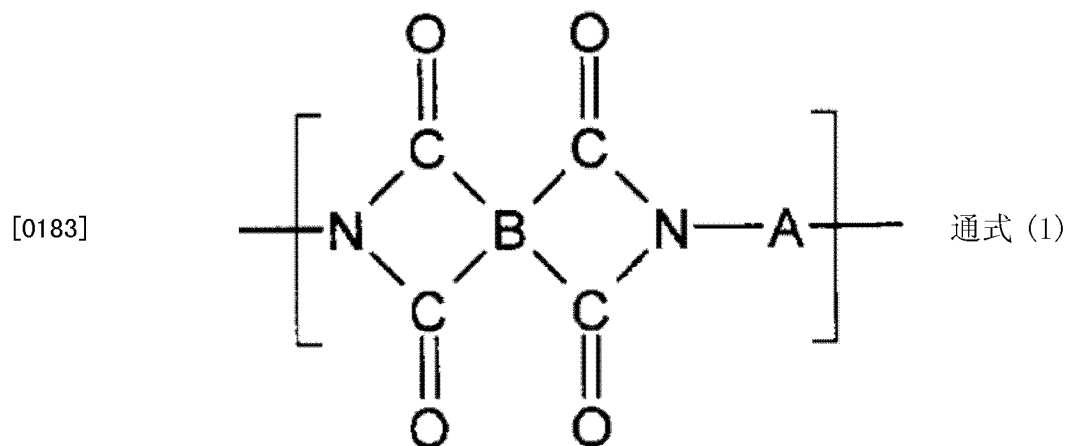
[0178] 另外,空气分离膜优选即使在高温下长时间使用,氧气的透过速率及膜的分离性能也不大大降低。例如,在 175℃ 下使用了 140 小时时,氧透过速率 ( $P'_{O_2}$ ) 及氧气的透过速率和氮气的透过速率之比 ( $P'_{O_2}/P'_{N_2}$ ) 优选为使用前的  $P'_{O_2}$  及  $P'_{O_2}/P'_{N_2}$  的各自 75% 以上,更优选为 80% 以上,进一步优选为 90% 以上。

[0179] 进而,空气分离膜优选即便在高温状态下也在不损伤其功能的程度上保持形状。例如,构成空气分离膜的材质的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 优选高于 225℃ (即在 225℃ 以下不显示),更优选为 250℃ 以上,进一步优选为 300℃ 以上 (包含玻璃化转变温度无法测定的情况)。进而,优选在高温下长时间保持形状,在 175℃ 放置了 2 小时时的形状保持率优选为 95% 以上,更优选为 99% 以上。在此,在本部分中,所谓形状保持率,表示用在 175℃ 热处理 2 小时后的丝的长度除以热处理前的本来的长度的比例。

[0180] 作为玻璃化转变温度高于 225℃ 且在分离膜中优选的材料,可以举出聚酰亚胺、聚醚砜、聚酰胺、聚醚醚酮等,特别优选举出聚酰亚胺。

[0181] 作为形成非对称气体分离空心丝膜 (以下也简称为空心丝膜) 的材料,没有特别限定,对优选用作空气分离膜且玻璃化转变温度高于 225℃ 的聚酰亚胺的组成的例子进行说明。以下组成的聚酰亚胺为下述通式 (1) 的重复单元所示的芳香族聚酰亚胺,玻璃化转变温度通常为 250℃ 以上,优选为 300℃ 以上 (包含玻璃化转变温度无法测定的情况)。

[0182] [化 1]



[0184] 上述式中, B 为起因于四羧酸成分的 4 价单元, A 为起因于二胺成分的 2 价单元。以下,对构成芳香族聚酰亚胺的单元进行详细叙述。

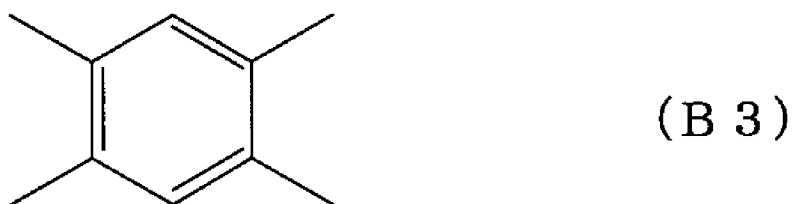
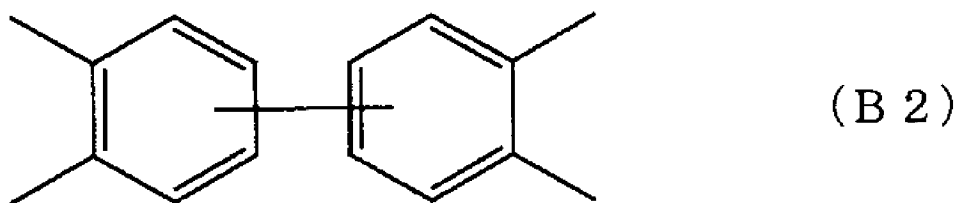
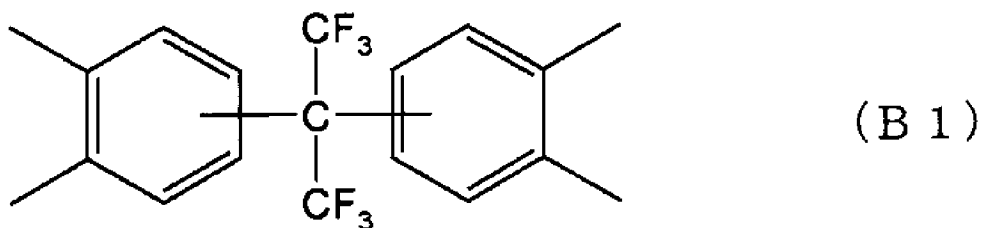
[0185] 单元 B 为起因于四羧酸成分 4 价单元,包含 10 ~ 70 摩尔%、优选 20 ~ 60 摩尔% 的下述通式 (B1) 所示的具有二苯基六氟丙烷结构的单元 B1 和 90 ~ 30 摩尔%、优选 80 ~ 40 摩尔% 的下述通式 (B2) 所示的具有联苯结构的单元 B2,优选实质上具有单元 B1 及单元 B2。在二苯基六氟丙烷结构低于 10 摩尔% 且联苯结构超过 90 摩尔% 时,所得的聚酰亚胺的气体分离性能降低,难以得到高性能气体分离膜。另一方面,二苯基六氟丙烷结构超过 70 摩尔% 且联苯结构低于 30 摩尔% 时,有时所得的聚酰亚胺的机械强度降低。

[0186] 另外,单元 B 也可以含有下述式 (B3) 所示的基于苯基结构的 4 价单元。式 (B3) 所示的基于苯基结构的 4 价单元为 0 ~ 30 摩尔%,优选为 10 ~ 20 摩尔%。

[0187] 进而,单元 B 可以含有单元 B1、B2、B3 以外的起因于其它四羧酸的 4 价单元 B4。

[0188] [化 2]

[0189]

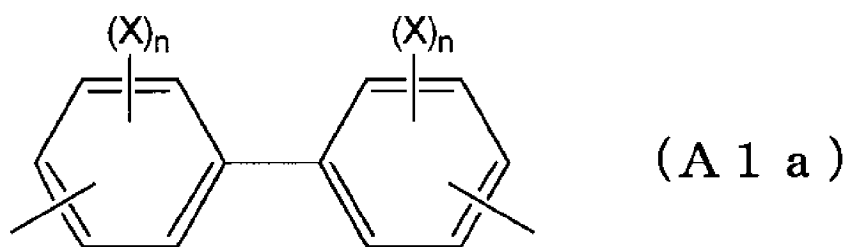


[0190] 单元 A 为起因于二胺成分的 2 价单元, 包含从由下述通式 (A1a)、(A1b) 及 (A1c) 构成的组中选择的单元 A1 和从由下述通式 (A2a) 及 (A2b) 构成的组中选择的单元 A2。进而, 单元 A 可以含有单元 A1、A2 以外的起因于其它二胺成分的 2 价单元 A3。

[0191] 单元 A1a 为式 (A1a) 所示的基于联苯结构的 2 价单元, 单元 A1b 及 A1c 含有式 (A1b) 及式 (A1c) 所示的六氟取代结构, 更详细而言, 具有含有 2 个三氟甲基的结构单元。

[0192] [化 3]

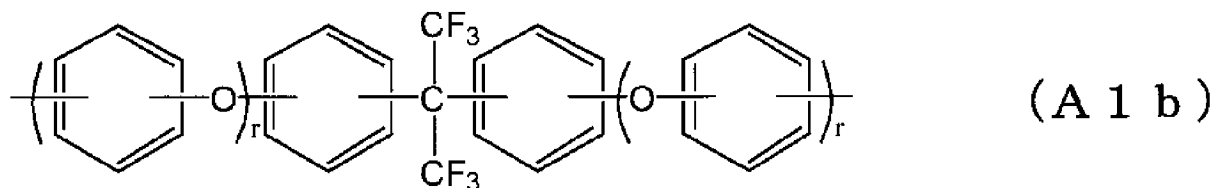
[0193]



[0194] (式中, X 为氯原子或溴原子, n 为 1 ~ 3。)

[0195] [化 4]

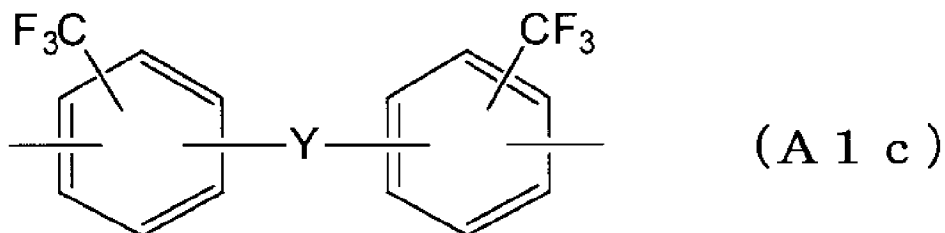
[0196]



[0197] (式中, r 为 0 或 1, 苯基环可以被 OH 基取代。)

[0198] [化 5]

[0199]



[0200] (式中, Y 表示 O 或单键。)

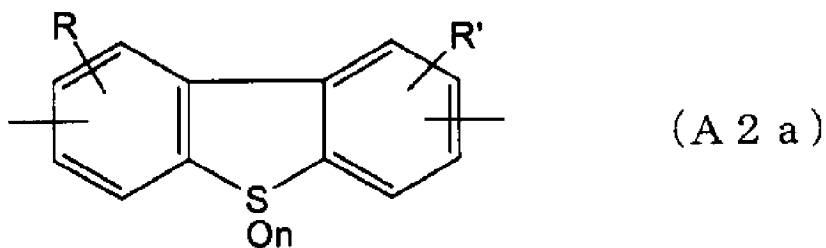
[0201] 单元 A1 具有式 (A1a) 所示的单元时, 在单元 A 中为 30 ~ 70 摩尔%, 优选为 30 ~ 60 摩尔%。该联苯胺类有助于提高分离度, 但其量过多时, 聚合物变为不溶而难以制膜, 当其过少时, 分离度降低, 故不优选。

[0202] 单元 A1 具有式 (A1b) 及 / 或式 (A1c) 所示的单元时, 这些单元在单元 A 中被含有 10 ~ 50 摩尔%、优选 20 ~ 40 摩尔%。

[0203] 单元 A2 选自由含硫杂环结构, 具体而言, 选自由下述通式 (A2a) 及 (A2b) 所示的单元类构成的组。

[0204] [化 6]

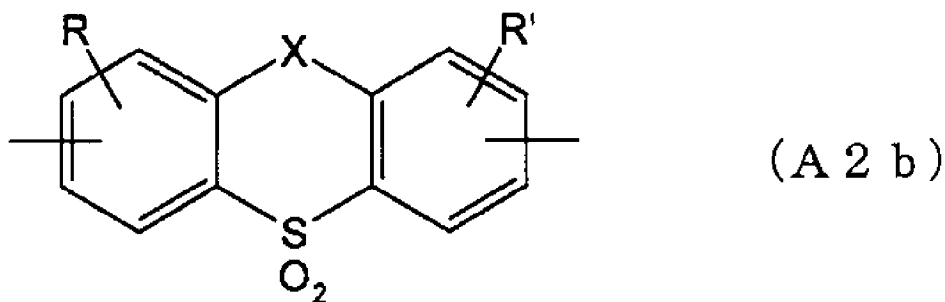
[0205]



[0206] (式中, R 及 R' 为氢原子或有机基团, n 为 0、1 或 2。)

[0207] [化 7]

[0208]



[0209] (式中, R 及 R' 为氢原子或有机基团, X 为  $-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CO}-$ 。)

[0210] 单元 A2 在单元 A 中被含有 90 ~ 30 摩尔%, 优选 90 ~ 40 摩尔%, 更优选 90 ~ 50 摩尔%, 进一步优选 80 ~ 60 摩尔%。

[0211] 单元 A3 在单元 A 中以 50 摩尔%以下、优选 40 摩尔%以下、更优选 20 摩尔%以下的量含有。

[0212] 下面, 对构成芳香族聚酰亚胺的上述各单元的单体成分进行说明。

[0213] 上述通式 (B1) 所示的具有二苯基六氟丙烷结构的单元, 通过使用 (六氟异亚丙基) 二邻苯二甲酸、其二酸酐或其酯化物作为四羧酸成分来得到。作为上述 (六氟异亚丙基) 二邻苯二甲酸类, 可以适当使用 4, 4'-(六氟异亚丙基) 二邻苯二甲酸、3, 3'-(六氟异亚丙基) 二邻苯二甲酸、3, 4'-(六氟异亚丙基) 二邻苯二甲酸、它们的二酸酐或它们的酯化物, 但特别优选 4, 4'-(六氟异亚丙基) 二邻苯二甲酸、其二酸酐或其酯化物。

[0214] 上述通式 (B2) 所示的具有联苯结构的单元, 通过使用联苯四羧酸、其二酸酐或其酯化物等联苯四羧酸类作为四羧酸成分来得到。作为上述联苯四羧酸类, 可以适当使用 3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸、2, 3, 3', 4'-联苯四羧酸、2, 2', 3, 3'-联苯四羧酸、它们的二酸酐或它们的酯化物, 但特别优选 3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸、其二酸酐或其酯化物。

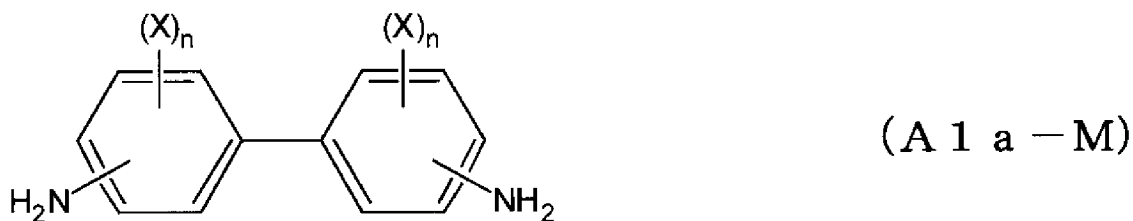
[0215] 上述通式 (B3) 所示的基于苯基结构的 4 价单元, 通过使用均苯四酸及其酸酐等均苯四酸类来得到。该均苯四酸类在提高机械性质方面优选, 但其量过多时, 引起制膜时的聚合物溶液凝固等, 变得不稳定, 难以形成空心丝。

[0216] 提供单元 B4 的其它四羧酸成分, 为上述所示的化合物以外的四羧酸类, 选择不损伤本部分的发明效果并可根据情况进一步改良性能的化合物。例如可以举出: 二苯基醚四羧酸类、二苯甲酮四羧酸类、二苯基砜四羧酸类、萘四羧酸类、二苯基甲烷四羧酸类、二苯基丙烷四羧酸类等。

[0217] 上述通式 (A1a) 所示的基于联苯结构的 2 价单元, 通过使用通式 (A1a-M) 所示的卤素取代联苯胺类作为二胺成分来得到。

[0218] [化 8]

[0219]



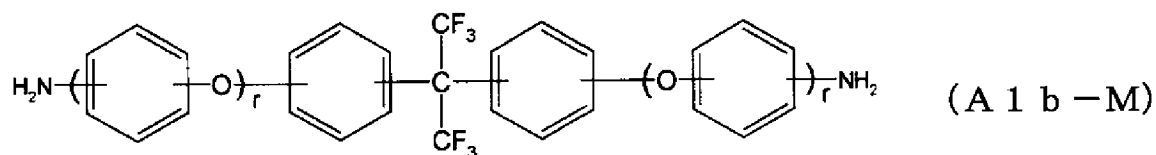
[0220] (式中, X 为氯原子或溴原子,  $n = 1 \sim 3$ 。)

[0221] 作为卤素取代联苯胺类,可以举出:二氯联苯胺(二氨基二氯联苯)类、四氯联苯胺(二氨基四氯联苯)类、六氯联苯胺类、四溴联苯胺类、二溴联苯胺类、六溴联苯胺类等。作为上述二氯联苯胺类,可以举出 3,3'-二氯联苯胺(DCB),作为四氯联苯胺类,可以举出 2,2',5,5'-四氯联苯胺(TCB)等。

[0222] 通式(A1b)所示的2价单元,通过使用通式(A1b-M)所示的六氟取代化合物类作为二胺成分来得到。

[0223] [化9]

[0224]

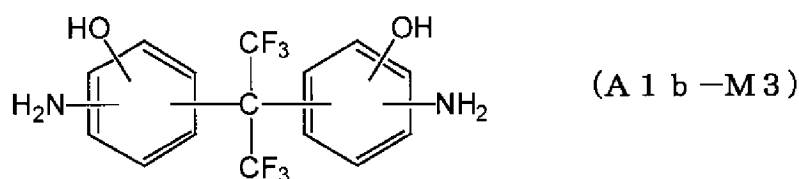
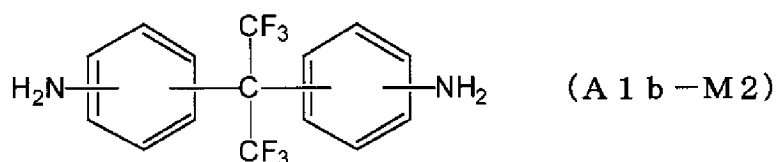
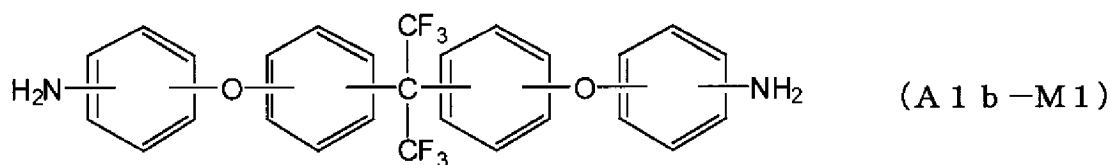


[0225] (式中, r 为 0 或 1, 苯基环可以被 OH 基取代。)

[0226] (A1b-M) 所示的六氟取代化合物类的优选化合物,由通式(A1b-M1)~(A1b-M3)表示。

[0227] [化10]

[0228]

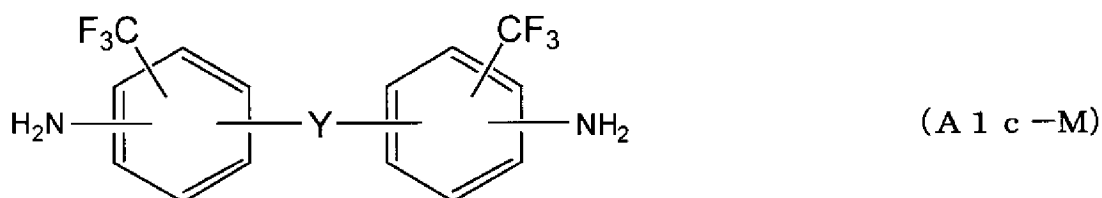


[0229] 作为通式(A1b-M1)所示的双[(氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷类,例如可以举出:2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷。作为通式(A1b-M2)所示的双(氨基苯基)六氟丙烷类,例如可以举出2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷。作为通式(A1b-M3)所示的羟基取代双(氨基苯基)六氟丙烷类,例如可以举出2,2-双(3-氨基-4-羟基)六氟丙烷。

[0230] 另外,通式(A1c)所示的2价单元,通过使用通式(A1c-M)所示的六氟取代化合物类作为二胺成分来得到。

[0231] [化11]

[0232]



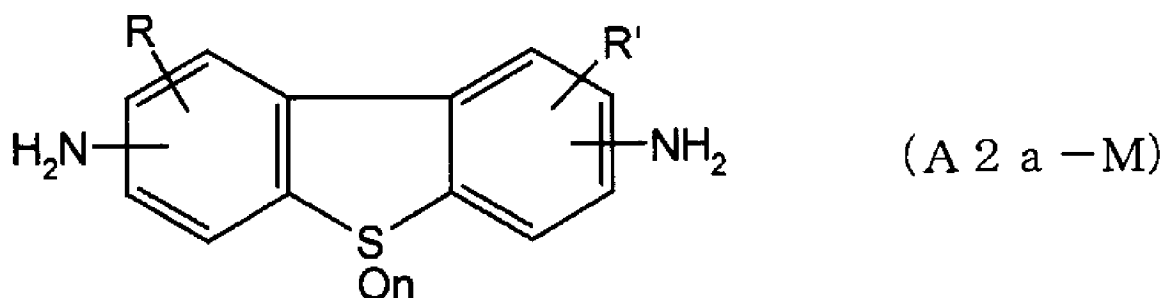
[0233] (式中, Y 表示 O 或单键。)

[0234] 作为通式 (A1c-M) 所示的二胺化合物类, 例如可以举出: 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基二苯基醚、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯等。

[0235] 另外, 具有上述通式 (A2a) 或上述通式 (A2b) 所示的结构单元, 通过分别使用下述通式 (A2a-M) 及通式 (A2b-M) 所示的芳香族二胺作为二胺成分来得到。

[0236] [化 12]

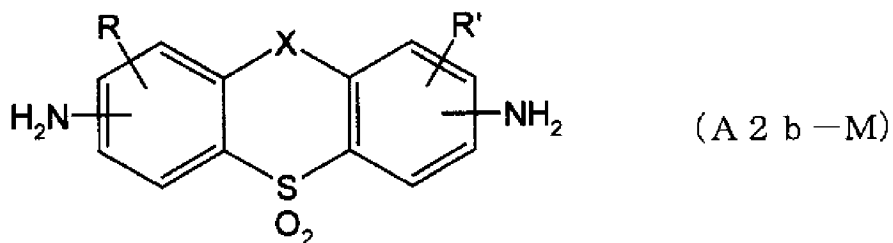
[0237]



[0238] (式中, R 及 R' 为氢原子或有机基团, n 为 0、1 或 2。)

[0239] [化 13]

[0240]

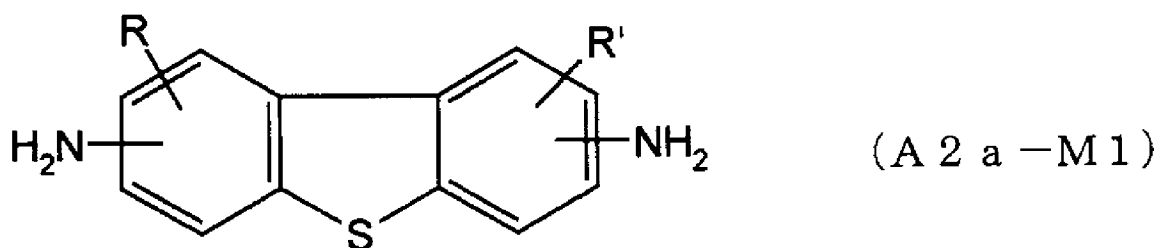


[0241] (式中, R 及 R' 为氢原子或有机基团, X 为 -CH<sub>2</sub>- 或 -CO-。)

[0242] 作为上述通式 (A2a-M) 所示的芳香族二胺, 可以适当举出通式 (A2a-M) 的 n 为 0 的下述通式 (A2a-M1) 所示的二氨基二苯并噻吩类或通式 (A2a-M) 的 n 为 2 的下述通式 (A2a-M2) 所示的二氨基二苯并噻吩 = 5,5-二氧化物类。

[0243] [化 14]

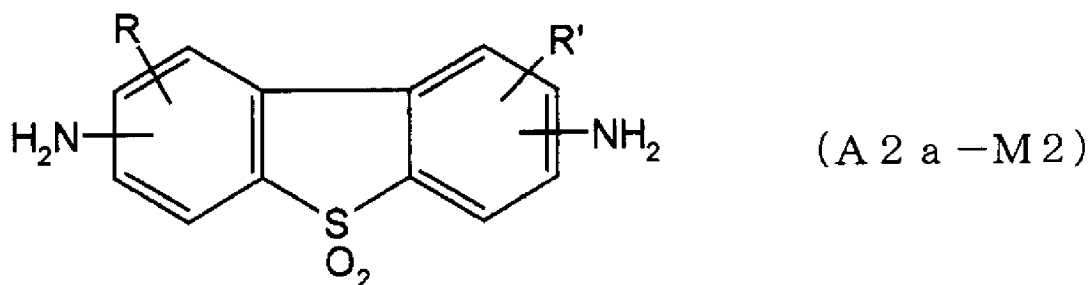
[0244]



[0245] (式中, R 及 R' 为氢原子或有机基团。)

[0246] [化 15]

[0247]



[0248] (式中, R 及 R' 为氢原子或有机基团。)

[0249] 作为上述二氨基二苯并噻吩类(通式(A2a-M1)),可以举出例如:3,7-二氨基-2,8-二甲基二苯并噻吩、3,7-二氨基-2,6-二甲基二苯并噻吩、3,7-二氨基-4,6-二甲基二苯并噻吩、2,8-二氨基-3,7-二甲基二苯并噻吩、3,7-二氨基-2,8-二乙基二苯并噻吩、3,7-二氨基-2,6-二乙基二苯并噻吩、3,7-二氨基-4,6-二乙基二苯并噻吩、3,7-二氨基-2,8-二丙基二苯并噻吩、3,7-二氨基-2,6-二丙基二苯并噻吩、3,7-二氨基-4,6-二丙基二苯并噻吩、3,7-二氨基-2,8-二甲氧基二苯并噻吩、3,7-二氨基-2,6-二甲氧基二苯并噻吩、3,7-二氨基-4,6-二甲氧基二苯并噻吩等。

[0250] 作为上述二氨基二苯并噻吩=5,5-二氧化物类(通式(A2a-M2)),可以举出例如:3,7-二氨基-2,8-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-2,6-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-4,6-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、2,8-二氨基-3,7-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-2,8-二乙基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-2,6-二乙基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-4,6-二乙基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-2,8-二丙基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-2,6-二丙基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-4,6-二丙基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-2,8-二甲氧基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-2,6-二甲氧基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-4,6-二甲氧基二苯并噻吩=5,5-二氧化物等。

[0251] 在上述通式(A2b-M)中,作为X为-CH<sub>2</sub>-的二氨基噻吨-10,10-二酮类,例如可以举出:3,6-二氨基噻吨-10,10-二酮、2,7-二氨基噻吨-10,10-二酮、3,6-二氨基-2,7-二甲基噻吨-10,10-二酮、3,6-二氨基-2,8-二乙基-噻吨-10,10-二酮、3,6-二氨基-2,8-二丙基噻吨-10,10-二酮、3,6-二氨基-2,8-二甲氧基噻吨-10,10-二酮等。

[0252] 在上述通式(A2b-M)中,作为X为-CO-的二氨基噻吨-9,10,10-三酮类,例如可

以举出:3,6-二氨基-噻吨-9,10,10-三酮、2,7-二氨基-噻吨-9,10,10-三酮等。

[0253] 提供单元 A3 的其它二胺成分,为上述所示的化合物以外的二胺化合物,选择不损伤本部分的发明的效果且可根据情况进一步改良性能的化合物。

[0254] 例如可以举出:3,3'-二氨基二苯基砒、3,4'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基砒等二氨基二苯基砒类;

[0255] 4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二乙氧基-4,4'-二氨基二苯基醚等二氨基二苯基醚类;

[0256] 4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷等二氨基二苯基甲烷类;

[0257] 2,2-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷等 2,2-双(氨基苯基)丙烷类;

[0258] 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷等 2,2-双(氨基苯氧基苯基)丙烷类;

[0259] 4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮等二氨基二苯甲酮类;

[0260] 3,5-二氨基苯甲酸等二氨基苯甲酸类;

[0261] 1,3-苯二胺、1,4-苯二胺等苯二胺类;

[0262] 2,2'-二氯-4,4'-二氨基二苯基醚等二氯二氨基二苯基醚类;

[0263] 邻联甲苯胺、间联甲苯胺等联甲苯胺类;

[0264] 2,2'-二羟基-4,4'-二氨基联苯等二羟基二氨基联苯类。

[0265] 其中,优选为二氨基二苯基砒类、二氨基二苯基醚类、二氨基苯甲酸类、二氯二氨基二苯基醚类、二羟基二氨基联苯类。

[0266] 在非对称空气分离膜中使用通式(1)的重复单元所示的芳香族聚酰亚胺的情况下,例如,上述四羧酸成分优选组合使用作为提供单元 B1 的羧酸的 4,4'-(六氟异丙基)-双(邻苯二甲酸酐)、作为提供单元 B2 的羧酸的 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酸酐、作为提供单元 B3 的羧酸的均苯四酸二酸酐,上述二胺成分优选组合使用作为提供单元 A1 的二胺的 2,2',5,5'-四氯联苯胺、作为提供单元 A2 的二胺的 3,7-二氨基-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物。3,7-二氨基-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物是指以 3,7-二氨基-2,8-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物为主要成分、包含甲基的位置不同的异构体 3,7-二氨基-2,6-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物、3,7-二氨基-4,6-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物的混合物。

[0267] 上述芳香族聚酰亚胺溶液的制备,优选利用两步法或一步法进行,上述两步法是在有机极性溶剂中以规定的组成比加入四羧酸成分和二胺成分,在室温左右的低温下进行聚合反应而生成聚酰胺酸,接着进行加热而进行加热酰亚胺化或加入吡啶等进行化学酰亚胺化;上述一步法是在有机极性溶剂中以规定的组成比加入四羧酸成分和二胺成分,在 100~250℃、优选 130~200℃左右的高温下进行聚合酰亚胺化反应。在通过加热进行酰亚胺化反应时,优选边除去脱离的水或醇边进行。就四羧酸成分和二胺成分相对于有机极性溶剂的使用量而言,优选使溶剂中的聚酰亚胺的浓度为 5~50 重量%左右,优选 5~40 重量%。

[0268] 进行聚合酰亚胺化而得到的芳香族聚酰亚胺溶液,也可以直接用于纺丝。另外,也



可以例如在相对于芳香族聚酰亚胺为非溶解性的溶剂中投入所得的芳香族聚酰亚胺溶液,使芳香族聚酰亚胺析出而分离后,以成为规定浓度的方式重新溶解于有机极性溶剂,制备芳香族聚酰亚胺溶液,将其用于纺丝。

[0269] 就用于纺丝的芳香族聚酰亚胺溶液而言,优选使聚酰亚胺的浓度为 5 ~ 40 重量%,进一步优选为 8 ~ 25 重量%,溶液粘度(旋转粘度)优选在 100℃为 100 ~ 15000 泊,更优选 200 ~ 10000 泊,特别优选为 300 ~ 5000 泊。溶液粘度低于 100 泊时,有可能得到均质膜(膜),但难以得到机械强度大的非对称膜。另外,超过 15000 泊时,不易从纺丝喷嘴中挤出,因此,难以得到目标形状的非对称空心丝膜。

[0270] 作为上述有机极性溶剂,只要是适当溶解所得的芳香族聚酰亚胺的溶剂就没有限定,但可以适当举出例如由苯酚、甲酚、二甲苯酚之类的苯酚类、苯环上直接具有 2 个羟基的儿茶酚、间苯二酚之类的儿茶酚类、3-氯苯酚、4-氯苯酚(与后述的对氯苯酚相同)、3-溴苯酚、4-溴苯酚、2-氯-5-羟基甲苯等卤代酚类等构成的酚系溶剂、或由 N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺等酰胺类构成的酰胺系溶剂或它们的混合溶剂等。

[0271] 空心丝膜可以通过使用上述芳香族聚酰亚胺溶液等、利用基于干湿式法的纺丝(干湿式纺丝法)来适当得到。干湿式法为使做成空心丝形状的聚合物溶液的表面的溶剂蒸发而形成薄的致密层(分离层)、进一步浸渍于凝固液(与聚合物溶液的溶剂相溶、聚合物为不溶的溶剂),利用此时产生的相分离现象,形成微细孔而使多孔质层(支承层)形成的方法(相转化法),该方法为 Loeb 等提出(例如美国专利 3133132 号)的方法。

[0272] 干湿式纺丝法为使用纺丝用喷嘴利用干湿式法形成空心丝膜的方法,记载于例如日本特开昭 61-133106 号公报或日本特开平 3-267130 号公报等中。

[0273] 制造方法通常包含纺丝工序(纺丝浆料喷出工序)、凝固工序、清洗工序、干燥工序及热处理工序。

[0274] 首先,在纺丝工序(纺丝浆料喷出工序)中,用于喷出纺丝浆料液的纺丝喷嘴只要是将纺丝浆料液挤出成空心丝状体的纺丝喷嘴即可,优选管在孔中型(tube-in-orifice type)喷嘴等。通常,挤出时的芳香族聚酰亚胺溶液的温度范围优选约为 20℃~150℃,特别优选为 30℃~120℃。优选的温度范围根据液体的溶剂种类、粘度等而不同。另外,边向从喷嘴挤出的空心丝状体的内部供给气体或液体边进行纺丝。

[0275] 在从纺丝工序连续的凝固工序中,从喷嘴喷出的空心丝状体暂时被挤压于大气中或氮等惰性气体气氛中等,接着导入到凝固浴并浸渍于凝固液中。凝固液优选实质上溶解芳香族聚酰亚胺成分且与芳香族聚酰亚胺溶液的溶剂具有相溶性的液体。没有特别限定,但优选使用水、甲醇、乙醇、丙醇等低级醇类或丙酮、二乙酮、甲基乙基酮等具有低级烷基的酮类等或它们的混合物。另外,芳香族聚酰亚胺溶液的溶剂为酰胺系溶剂时,也优选酰胺系溶剂的水溶液。

[0276] 在以下的清洗工序中,根据需要用乙醇等清洗溶剂进行清洗,接着使用置换溶剂、例如异戊烷、正己烷、异辛烷、正庚烷等脂肪族烃来置换空心丝的外侧及内侧的凝固液及/或清洗溶剂。

[0277] 在以下的干燥工序中,将含有置换溶剂的空心丝在适当的温度下进行干燥。而且,在热处理工序中,优选在低于所使用的芳香族聚酰亚胺的软化点或二次转变点的温度下进

行热处理,由此得到非对称气体分离空心丝膜。

[0278] (工业上的可利用性)

[0279] 根据本部分的发明,可以将高温例如 150°C 以上的空气提供给空气分离膜组件,得到提高了氮浓度的富氮空气。本部分的发明的方法例如可以应用于航空器的燃料罐的防爆系统。

[0280] (发明内容)

[0281] 涉及部分 A 的发明如下所述。

[0282] 1. 一种使用空气分离膜组件由空气制造富氮空气的方法,其特征在于,

[0283] 将 150°C 以上的空气提供给空气分离膜组件。

[0284] 2. 如上述 1 所述的方法,其特征在于,上述空气分离膜组件在开始使用时,在 175°C 的氧气透过速率 ( $P'_{O_2}$ ) 为  $20 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以上,且在 175°C 的氧气透过速率和氮气透过速率之比 ( $P'_{O_2}/P'_{N_2}$ ) 为 1.8 以上,以及

[0285] 在 175°C 下使用了 140 小时时的  $P'_{O_2}$  及  $P'_{O_2}/P'_{N_2}$  保持上述开始使用前的  $P'_{O_2}$  及  $P'_{O_2}/P'_{N_2}$  的各自 90% 以上。

[0286] 3. 如上述 1 或 2 所述的方法,其特征在于,上述空气分离膜组件内的空气分离膜由在 225°C 以下不显示玻璃化转变温度的材料形成。

[0287] 4. 如上述 1 所述的方法,其特征在于,上述空气分离膜在 175°C 放置了 2 小时时,显示 95% 以上的形状保持率。

[0288] 5. 一种航空器的防爆方法,其特征在于,利用上述 1~4 中任一项所述的制造方法制造富氮空气,提供给航空器用燃料罐。

[0289] [部分 B:在高温、高压下具有充分的耐热性及耐压性等且没有出现裂缝的气体分离膜组件]

[0290] (技术领域)

[0291] 本部分的发明涉及一种混合气体分离用的气体分离膜组件,其将由具有选择透过性的许多空心丝膜构成的丝束用经特定的环氧树脂组合物固化后的管板一体地固着。

[0292] (背景技术)

[0293] 空心丝型的气体分离膜组件,是在将由具有选择透过性的许多空心丝膜构成的丝束的至少一端通过铸型用的树脂的固化板(管板)一体地捆在一起并固着的状态下,收纳在至少具有混合气体导入口、透过气体排出口及非透过气体排出口的箱体的组件。管板除了具有一体地固着丝束的作用之外,具有通过密封空心丝和空心丝之间及空心丝和箱体之间来隔绝空心丝膜的内部空间和外部空间、保持内部空间和外部空间的气密性的作用。空心丝型的气体分离膜组件丧失上述管板引起的气密性时,不进行适合的分离。

[0294] 在使用了分离膜的气体分离方法中,有时通过在高温、高压的状态下供给气体混合物来完成适合的气体分离。此时,就管板材料而言,要求高的耐热性、耐压性,其玻璃化转变温度或热变形温度必须比气体分离膜组件的运转温度高至少数十度。

[0295] 作为用于实现高的耐热性、耐压性的管板材料,一般使用热固化型树脂,但在管板成形时,为了使热固化型树脂的固化反应完成,在显著高的温度下进行处理。这是因为,使用没有完成固化反应的管板时,使分离膜组件在高温下运转期间进行固化反应而管板收缩,管板和箱体之间的密封性能不充分。因此,对管板材料也要求相对于管板成形时的显著

高的温度的耐热性。

[0296] 作为可以用于高温、高压的混合气体的分离的气体分离膜组件，例如在日本特开昭 62-74434 号公报中记载有使用使酚醛型环氧树脂和端部具有反应性官能团的液状聚丁二烯发生反应而得到的改性环氧树脂制成的空心丝元件。

[0297] (部分 B 的发明要解决的课题)

[0298] 但是，现有的管板材料存在如下问题：在管板成型时固化收缩大，产生裂缝或管板破坏等。而且，存在如下问题：在仅重视耐压性及耐热性的情况下，管板材料的挠性不足，因此，例如在运转时受到冲击时，在管板上产生裂缝或管板破坏等。本部分的发明的目的在于，提供一种气体分离膜组件的管板，其在高温、高压下保持充分的耐热性及耐压性，不会出现裂缝。

[0299] 该部分所公开的主要发明要点如下所述。

[0300] 1. 一种气体分离膜组件，其具有：

[0301] 由具有气体分离性能的许多空心丝膜构成的丝束、

[0302] 具有混合气体入口、透过气体排出口及非透过气体排出口且所述空心丝束配置在内部的箱体、和

[0303] 固定所述空心丝束的至少一个端部的管板，

[0304] 其中，所述管板由铸型树脂组合物固化成的环氧固化物形成，该铸型树脂组合物包含：将 (a) 酚醛型环氧化合物和 (b) 末端具有可以与环氧基反应的官能团的丁二烯 - 丙烯腈共聚物发生反应而得到的改性环氧树脂、及 (c) 固化剂。

[0305] (部分 B 的发明效果)

[0306] 本部分的发明的气体分离膜组件中的管板，通过使用末端具有可以与环氧基反应的官能团的丁二烯 - 丙烯腈共聚物而制造，与现有的管板相比，具有挠性。而且，在管板成形时或气体分离膜组件的运转时暴露于高温、高压的气体时，在管板上不产生裂缝，与空心丝的密合性或管板和箱体之间的密闭性能也没有问题。

[0307] (部分 B 中的实施方式)

[0308] 形成本部分发明的空心丝元件的管板的环氧固化物，可以通过对铸型树脂组合物进行热处理并使其固化来得到，该铸型树脂组合物至少包含：将 (a) 酚醛型环氧化合物和 (b) 末端具有可以与环氧基反应的官能团的丁二烯 - 丙烯腈共聚物反应而得到的改性环氧树脂、及 (c) 固化剂。下面，详细地进行说明。

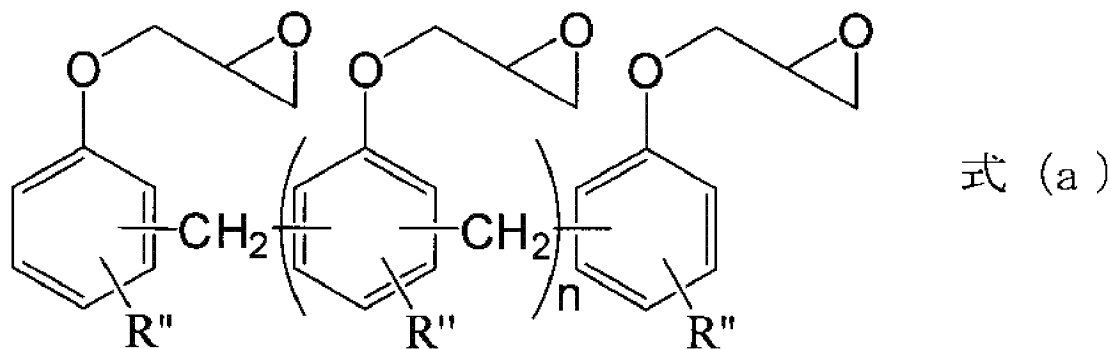
[0309] < 改性环氧树脂 >

[0310] 改性环氧树脂可以使酚醛型环氧化合物 { 以下，有时也记载为环氧化合物 (a) } 和末端具有可以与环氧基反应的官能团的丁二烯 - 丙烯腈共聚物 { 以下，也有时记载为化合物 (b) } 反应来得到。

[0311] 用于本部分的发明的酚醛型环氧化合物 (a) 为下述通式 (a) 表示的化合物。

[0312] 【化 16】

[0313]



[0314] (式中, R'' 表示碳数 1 ~ 3 的烷基或氢原子, n 表示 0 ~ 500、优选 0 ~ 20 的整数。)

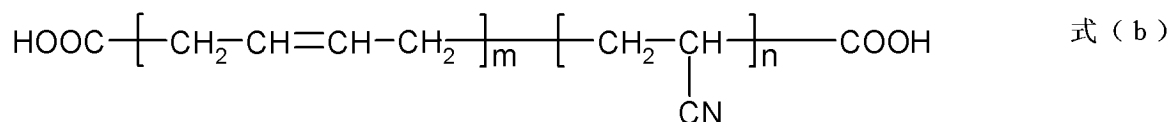
[0315] 式 (a) 中, R'' 优选为甲基或氢原子。就上述通式 (a) 表示的环氧化合物 (a) 而言, 分子量优选为 300 ~ 2000, 另外, 环氧当量优选为 150 ~ 250。作为环氧化合物 (a), 可列举: 三菱化学 (株) 制的 jER152、jER154; DIC (株) 制的 EPICLON-N740、N-770、N-775 等; 东都化成 (株) 制的 YDPN-638、YDCN-700 系列等; 陶氏化学公司制的 D. E. N. 438 等。

[0316] 在用于本部分的发明的末端具有可以与环氧基反应的官能团的丁二烯-丙烯腈共聚物 {化合物 (b)} 中, 作为可以与环氧基反应的官能团, 可列举例如羧基、氨基、羟基等, 特别优选羧基。通过含有化合物 (b), 可以对所形成的管板赋予挠性。

[0317] 作为末端具有可以与环氧基反应的官能团的丁二烯-丙烯腈共聚物, 例如优选下述通式 (b) 表示的羧基末端丁二烯-丙烯腈共聚物 (CTBN)。

[0318] 【化 17】

[0319]



[0320] 式 (b) 中, m 表示丁二烯单体单元的重复数的总计, n 表示丙烯腈单体单元的重复数的总计, [] 内的结构存在 2 个以上时, m、n 表示各自的单元的重复数的总和, 无论作为嵌段存在, 还是以无规存在, 哪一个都可以。

[0321] 上述通式 (b) 表示的 CTBN 的分子量优选 2000 ~ 4000, 例如 CTBN 中, 优选含有 5 ~ 50 重量% 的丙烯腈单体单元。作为市售品, 可列举例如 Emerald 功能材料制 Hypro™CTBN1300×8、CTBN1300×13、CTBN1300×31 等。

[0322] 关于改性环氧树脂, 通过相对环氧化合物 (a) 100 重量份、以优选 5 ~ 50 重量份、进一步优选 5 ~ 20 重量份的方式混合化合物 (b) 并使其反应来得到。使用各化合物的含量为上述范围内的改性环氧树脂时, 所形成的管板在高温、高压下不产生裂缝, 另外, 也不产生玻璃化转变温度大大降低而变形的的问题。另外, 只要不损害本部分的发明目的, 也可以混合其它化合物。制备该改性环氧树脂时的反应条件没有特别限定, 但反应温度优选为 100 ~ 200℃, 反应时间优选为 2 ~ 5 小时。

[0323] < 固化剂 >

[0324] 用于本部分的发明的固化剂, 只要是环氧树脂的热固化剂, 就没有特别限定, 可列

举胺类、酚类、酸酐等,更优选使用酸酐。作为酸酐,可列举例如:邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸二酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐(甲基纳迪克酸酐)、二苯甲酮四羧酸二酐等,特别优选甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐。

[0325] < 固化促进剂 >

[0326] 用于本部分的发明的铸型树脂组合物,可以根据需要含有固化促进剂,作为固化促进剂,可列举例如咪唑化合物。作为咪唑化合物,可列举例如:2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等,特别优选2-乙基-4-甲基咪唑。

[0327] < 环氧固化物 >

[0328] 形成本部分的发明的管板的环氧固化物,可以通过将混合有上述改性环氧树脂、固化剂和根据需要的固化促进剂的铸型树脂组合物(以下,有时也记载为铸型树脂组合物)进行热处理并使其固化来得到。铸型树脂组合物的制备中的改性环氧树脂和固化剂等的混合比例,可以根据改性环氧树脂的环氧官能团数和固化剂的官能团数、同时根据铸型树脂组合物的粘度等适当调整。需要说明的是,相对于改性环氧树脂100重量份,固化促进剂优选为0~5重量份,更优选为0.1~3重量份。

[0329] 就热处理而言,例如优选将铸型树脂组合物进行加热并一次固化至铸型树脂组合物的流动性丧失的程度,接着,将一次固化的树脂进一步在高温下进行后固化。进行后固化时,优选以在组件运转中管板材料不生物性变化的方式将铸型树脂组合物在组件的最终操作温度以上的温度、例如优选100℃~250℃、更优选120℃以上热处理2~10小时。另外,对一次固化没有特别限定,例如优选在低于100℃、更优选在50~85℃下进行2~24小时。需要说明的是,一次固化的树脂以5℃/min以下的升温速度加热至后固化温度时,没有由于在铸型树脂组合物内部急剧地产生的反应热发生热失控的问题,优选。对管板的制作方法进行后述。

[0330] < 气体分离膜组件 >

[0331] 下面,对本部分的发明的气体分离膜组件的结构进行说明。

[0332] 作为由空心丝膜形成的气体分离膜组件,已知有所谓的Bore Feed型和shell feed型。例如,在Bore Feed型的气体分离膜组件中,如图3(A)所示,将空心丝膜B14的许多根(例如数百根~数十万根)集束而做成空心丝束,将该空心丝束收纳在至少具有混合气体入口B11、透过气体排出口B12及非透过气体排出口B13的箱体B15内,在该空心丝束的两个端部以空心丝膜B14为开口状态的方式固着于箱体B15,构成管板B16a及B16b,以从混合气体入口B11供给气体并通过空心丝膜B14的内侧而通向非透过气体排出口B13的空间(非透过侧)和从空心丝膜B14的外侧通向透过气体排出口B12的空间(透过侧)隔绝的方式构成。箱体B15用例如不锈钢等金属材料、塑料材料、纤维强化塑料材料及陶瓷等材料进行制造。在shell feed型气体分离膜组件中,例如,如图3(B)所示,在空心丝束的一个端部构成管板,从混合气体入口B11供给气体并通向非透过气体排出口B13的非透过侧的空间为空心丝膜B14的外侧,通向透过气体排出口B12的透过侧的空间在空心丝膜B14的内侧构成。

[0333] 在图3(A)及(B)中,从气体分离膜组件的混合气体入口B11供给的混合气体在气

体分离膜组件内的空心丝膜 B14 相接而流动期间,高透过气体优先透过空心丝膜 B14,被分离为大量含有高透过气体的气体(透过气体)、和较少含有高透过气体的、没有透过的残留的气体(非透过气体)。透过气体从透过气体排出口 B12 排出,非透过气体从非透过气体排出口 B13 排出。从气体分离膜组件排出的非透过气体和透过气体,根据用途,仅一方被回收或双方都被回收。

[0334] 作为用于气体分离膜的空心丝,厚度薄且直径小的许多根空心丝,即便是小型装置也形成高膜面积,可以提高分离效率,且在经济方面也是优选的。上述空心丝可以列举例如膜厚为  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  且外径为  $50 \sim 2000 \mu\text{m}$  的空心丝,没有特别限定。另外,气体分离膜可以为均质性,也可以为复合膜或非对称膜等不均匀性,还可以为微多孔性或非多孔性。

[0335] 气体分离膜可以列举由例如聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚砜、聚碳酸酯、硅酮树脂、纤维素系聚合物等聚合物材料、沸石等陶瓷材料等形成的气体分离膜。作为由聚酰亚胺形成的气体分离膜,优选例如芳香族聚酰亚胺空心丝分离膜,更优选芳香族聚酰亚胺非对称空心丝分离膜。

[0336] 作为空心丝束的配丝形态,可列举:平行排列、交叉排列、织物状、螺旋状等。另外,空心丝束在大致中心部可以具有芯管,在空心丝束的外周部可以卷绕膜。而且,空心丝束的形态可以为圆柱状、平板状、角柱状等,可以在箱体内直接以上述形态或弯曲成 U 字状、或卷绕成螺旋状而收纳。

[0337] 下面,对本部分的发明的气体分离膜组件的制造方法进行说明。

[0338] 首先,对将空心丝膜作为空心丝束进行集束的方法进行说明。

[0339] 作为使空心丝膜以相对轴方向具有  $5 \sim 30$  度的角度交替进行交叉排列的方式集束的方法,可列举例如下述的方法。1 ~ 100 根空心丝膜利用在成为芯的管状物(芯管)的轴方向以一定的速度往返的配丝导向装置在芯管上进行配丝,同时,芯管以一定的速度旋转。因此,空心丝膜不与轴平行地进行配丝,具有相对轴方向仅旋转芯管的角度而进行配丝。配丝至一个端部时,在此空心丝膜被固定,配丝导向装置向逆方向折回,进一步进行配丝。芯管继续向同方向旋转,因此,这次具有相对轴方向与上次角度相同且为正好相反的方向的角度而进行配丝。将其重复进行时,被配丝的空心丝膜在以相反的角度进行配丝的空心丝膜上交替交叉排列,集束成空心丝束。

[0340] 下面,对形成本部分的发明中的管板的方法进行说明。作为形成管板的方法,可列举离心成形法及静置成形法,但静置成形法由于装置简便且可以提高生产率,因此优选。以下,对静置成形法的一例进行说明。

[0341] 用上述方法等将集束有规定长度及根数的空心丝膜 B24 的空心丝束以去掉芯管或将芯管原封不动在束的大致中心部具有的状态收纳于箱体 B22 后,设置于在端部成形管板的模具 B21 内的规定位置,将上述空心丝束和圆柱状的箱体 B22 以端部为下而基本上保持垂直。图 4b 表示该状态的示意图。

[0342] 在模具 B21 内注入规定量的用于形成管板 B23 的铸型树脂组合物。图 4c 表示已注入铸型树脂组合物的状态的示意图。铸型树脂组合物的注入方法没有特别限定,但由于在模具 B21 内以及空心丝膜 B24 之间容易均匀注入铸型树脂组合物,因此优选从模具下部使用注射器注入。铸型树脂组合物的注入速度过快时,难以在应该填充铸型树脂组合物的部位均等地注入,因此,优选充分时间进行注入。将铸型树脂组合物注入于模具 B21 期间,

优选适当控制模具 B21 的温度。同样地,优选控制铸型树脂组合物的温度。

[0343] 就固化前的铸型树脂组合物而言,从成型性方面考虑,优选在树脂注入时的温度下为液体状。

[0344] 对铸型树脂组合物的粘度没有特别限制,但在树脂注入时通常所使用的温度 70 ~ 90℃时的粘度优选低于 120poise,特别优选低于 20poise。在此,树脂组合物的粘度使用旋转粘度计适当测定。

[0345] 存在如下问题:铸型树脂组合物的 70 ~ 90℃时的粘度为 120poise 以上时,管板成型时的树脂注入需要长时间,而且在树脂注入时产生的气泡不易消失,而且,树脂不充分地浸透于空心丝膜间而产生空隙。

[0346] 在模具 B21 中注入铸型树脂组合物后,通过将模具 B21 及空心丝束保持在一定温度而使铸型树脂组合物进行一次固化,形成管板 B23。此时的温度低于 100℃,优选 50 ~ 85℃。该阶段中的温度高时,铸型树脂组合物的固化反应变得激烈,对最终得到的管板的强度产生影响,因此不优选。

[0347] 在使管板的耐久性、机械特性提高方面,优选在铸型树脂组合物固化后,将铸型树脂组合物进一步进行加热,由此进行后固化。后固化时的温度优选 100℃ ~ 250℃。后固化时的温度低于 100℃时,铸型树脂组合物的固化不充分,因此不优选。另外,后固化时的温度过高时,铸型树脂组合物的固化反应变得激烈,在管板的强度方面出现问题,因此不优选。在使铸型树脂组合物进行后固化时,可以分成多次,分别在各自的温度进行加热。

[0348] 使铸型树脂组合物进行后固化后,通过将管板切断并使空心丝膜在端部开口,在端部空心丝保持开口状态,做成用管板固着的空心丝元件。

[0349] 在此,在空心丝束的两端部形成管板的情况下,通过利用上述步骤在空心丝束的一个端部形成管板后、在另一个端部利用同样的步骤形成管板来进行。所谓在一个端部形成管板后,可以是将管板切断、使空心丝膜开口后。另外,也优选在将一个端部设置于模具内并注入铸型树脂组合物,进行一次固化后且进行后固化之前,在另一个端部形成管板,在两端部同时进行后固化以后的步骤。

[0350] 在将使用了本部分的发明的气体分离膜组件对混合气体进行分离的方法中,分离的混合气体只要是 2 种以上的气体混合物,就没有特别限制。本部分的发明的气体分离膜组件可以适当用于例如来自空气的富氮气体和富氧气体的分离、来自包含氢气的混合气体的氢气的分离、来自水蒸气和有机蒸气的混合蒸气的水蒸气的分离(有机蒸气的脱水)等。

[0351] (技术方案)

[0352] 部分 B 涉及的发明如下所述。

[0353] 1. 一种气体分离膜组件,其具有:

[0354] 由具有气体分离性能的许多空心丝膜构成的丝束、

[0355] 具有混合气体入口、透过气体排出口及非透过气体排出口且所述空心丝束配置在内部的箱体、和

[0356] 固定所述空心丝束的至少一个端部的管板,

[0357] 其中,所述管板由铸型树脂组合物固化成的环氧固化物形成,该铸型树脂组合物包含:将 (a) 酚醛型环氧化合物和 (b) 末端具有可以与环氧基反应的官能团的丁二烯-丙烯酸共聚物反应而得到的改性环氧树脂、及 (c) 固化剂。

[0358] 2. 如上述 1 所述的气体分离膜组件,其中,所述铸型树脂组合物还含有固化促进剂。

[0359] 3. 如上述 1 或 2 所述的气体分离膜组件,其中,所述可以与环氧基反应的官能团为羧基。

[0360] 4. 如上述 1~3 中任一项所述的气体分离膜组件,其中,所述固化剂为酸酐。

[0361] 5. 如上述 2~4 中任一项所述的气体分离膜组件,其中,所述固化促进剂为咪唑化合物。

[0362] [部分 C:即使在高温下也可以良好地工作的分离膜组件等]

[0363] (技术领域)

[0364] 该部分所公开的发明涉及一种分离膜组件,上述分离膜组件具有将由具有选择透过性的许多空心丝膜构成的空心丝束用经特定的环氧树脂组成物固化后的管板一体地固着的空心丝元件。特别涉及一种抑制管板的热膨胀产生的影响、即使在高温下也可良好地工作的分离膜组件等。

[0365] (背景技术)

[0366] 空心丝型的气体分离膜组件通常具备具有由具有选择透过性的许多空心丝膜构成的丝束的空心丝元件和收容该元件的空心的容器。空心丝元件的空心丝束,其一端或两端利用树脂的固化板(管板)固定于容器的端部。另外,在容器中至少设有原料气体导入口、透过气体排出口及非透过气体排出口。

[0367] 就气体分离膜而言,一般而言,所供给的气体越为高温高压,气体的透过速率越大。因此,在使用气体分离膜组件的情况下,有时研究用压缩器等将原料气体压缩后提供给组件。该压缩后的气体有时根据情况在 149°C~260°C 的非常高的温度下被供给。

[0368] 但是,在如上所述的高温条件下使用分离膜组件时,例如有可能因管板发生热膨胀而在管板构件内产生了应力集中,或者,产生因起因于该集中的管板的裂缝而丧失分离膜组件的气密性等问题。因此,一般而言,将用压缩器等压缩后的高温的气体特意冷却提供给气体分离膜组件。关于高温下的使用,现有的分离膜组件还残留有改善的余地(例如,基于高温的特殊条件的高效部件设计等)。进而,不管是否为高温用的分离膜组件,正在谋求开发一种将分离膜组件的结构进一步简化并可有助于小型化的结构。

[0369] 本部分的发明是鉴于上述课题而完成的,其目的在于提供一种分离膜组件,上述分离膜组件抑制管板的热膨胀产生的影响,即使在高温下也可以良好地工作。另外,其它目的在于,提供一种谋求分离膜组件的结构的简化、对小型化/轻量化有利的结构。

[0370] 该部分所公开的主要发明要点如下所述。

[0371] 1. 一种分离膜组件,具备:

[0372] 将具有选择透过性的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0373] 收容该空心丝束的筒状容器;

[0374] 设置于上述空心丝束的端部并具有将该束的端部固定于上述筒状容器的端部同时将上述筒状容器的内部和外部隔绝的功能的管板;和

[0375] 将上述管板的外周面和上述筒状容器的内周面之间密封的环状密封构件;

[0376] 所述分离膜组件在高温条件下使用,其中,

[0377] 在安装上述环状密封构件的周边,在上述管板上没有设置台阶部。



[0378] 根据这样的构成,由于在安装环状密封构件(详细下述)的周边在管板上没有设置台阶部,因此,与在管板的台阶部配置有O环的现有结构相比,抑制在高温下使用时的应力集中产生的影响。

[0379] 该部分中的“环状密封构件”是指将管板外周面和筒状容器内周面之间密封的环状的密封构件,其截面形状没有特别限定。作为环状密封构件,可以为例如O环(截面形状为大致圆形),或可以分别是截面形状为大致V型、大致U型的V型密封件、U型密封件等。进而,也包含椭圆形、矩形、多角形、X型等截面形状的情况。

[0380] “高温条件下”是指在80℃~300℃的范围内。

[0381] “筒状容器”并不限于两端开口的容器,也包含仅一端开口的容器。

[0382] 气体分离膜组件可用于例如氧分离、氮分离、氢分离、水蒸气分离、二氧化碳分离、有机蒸气分离的用途。

[0383] (部分C中的第1实施方式)

[0384] 图5是表示气体分离膜组件的基本构成的示意图。需要说明的是,在以下的说明中,例示若干实施方式,但各实施方式不是分别独立,各实施方式的内容可以适宜组合。

[0385] 如图5所示,该气体分离膜组件1具备作为具有选择透过性的许多空心丝膜14的束的空心丝束15和收容该空心丝束15的大致筒型的容器10。作为一例,筒状容器10为金属制,其两端部开口。筒状容器10可以为圆形截面,也可以为椭圆形截面,还可以为多角形截面。在以下的说明中,以圆形截面(即容器10为圆筒状)的情况为例进行说明。

[0386] 空心丝膜14可以利用目前公知的空心丝膜,只要具有气体分离性能就可以为任意材料的空心丝膜。由例如高分子材料、特别是聚酰亚胺、聚砜、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚碳酸酯等在常温(23℃)下为玻璃状的高分子材料形成的空心丝膜的气体分离性能良好,故优选。

[0387] 空心丝束15是将例如100~1000000根左右的空心丝膜集束成的丝束。集束成的空心丝束的形状没有特别限制,但从制造的容易度及容器的耐压性的观点考虑,优选集束为圆柱状的空心丝束。另外,在图5中例示有空心丝膜实质上平行排列的形态,但也可以为各空心丝膜交叉排列的形态。

[0388] 再次参照图5,在容器10的各端部,在空心丝束15的端部设有管板30,在其外周部配置有环状密封构件17。作为环状密封构件17,例如可以为O环(截面形状为大致圆形),或也可以分别是截面形状为大致V型、大致U型的V型密封件、U型密封件等。在以下的说明中,以O环的情况为例进行说明。

[0389] 作为一例,管板30由环氧树脂组成物的固化物(详细下述)形成,形成为嵌入于容器10的端部那样的大致圆盘状。多个空心丝膜14在其厚度方向贯穿该管板30,各空心丝膜14的端部在管板30的外侧面开口。管板具有一体固着许多空心丝膜的功能。另外,管板通过与环状密封构件协动而密封空心丝膜彼此之间及空心丝膜和容器内周面之间,具有隔绝空心丝膜的内部空间和外部空间、保持气密性的功能。

[0390] 作为形成管板30的固化树脂,只要为具备高温耐性、可以保持空心丝组件内的气密的物质,就没有特别限制。在用于有机蒸气的脱水用途或加湿用途的情况下,优选同时具备对水蒸气的耐久性。通常优选使用聚氨酯、环氧树脂等热固性树脂。从高温耐性及强度方面考虑,特别优选使用环氧树脂。对环氧树脂而言,例如在氮膜组件的情况下,可以利用

日本特公平 2-36287 等中所记载的环氧树脂,另外,在有机蒸气分离组件的情况下,可以利用 W02009/044711 等中所记载的环氧树脂。

[0391] 如图 5 所示,在该分离膜组件 1 中,在筒状容器 10 的两端分别设置有帽 20、21。在帽 20 上形成有混合气体导入口 22A,在帽 21 上形成有非透过气体排出口 22B。在容器 10 的周壁的一部分上形成有透过气体的排出口 12。需要说明的是,如后所述,本部分的发明的主要特征部在于管板 30 的周边结构,只要可以采用这样的结构,分离膜组件的类型就没有任何限定。

[0392] 下面,参照图 6 对管板的周边结构进行说明。图 6(a) 表示本部分的发明涉及的组件端部的结构的一例,图 6(b) 表示其它结构。

[0393] 就图 6(b) 所示的气体分离膜组件而言,在筒状容器 10 的内周面和管板 530 的外周面之间设有 O 环 18,由此确保两构件间的气密性。具体而言,在管板 530 的外周部的一部分上形成台阶部 530s,在该台阶部 530s 上嵌合有 O 环 18。在这样的结构的情况下,在高温下使用气体分离膜组件 101 时,根据条件有可能产生在管板 530 的该台阶部 530s 附近发生应力集中,管板破损或者伴随该破损而损伤气密性的不良情况。

[0394] 为了与其相对应,如图 6(a) 所示,在本实施方式的结构中,使用在外周面没有设置台阶部的管板 30。对管板 30 的直径而言,在该例中,其总长度一定(关于其它方式,参照图 7 进行后述)。在筒状容器 10 的端部设有阶部 10s,由此,在该台阶部分形成用于嵌合 O 环 18 的槽。作为一例,槽的截面形状为矩形。O 环 18 嵌合于该槽内,确保管板的外周面和筒状容器的内周面之间的气密性。

[0395] 另外,O 环 18 也与帽 20 的内面密合,由此,也可以确保容器端部和帽内面的气密性。根据这样的构成,用 1 个 O 环 18 进行 (i) 管板和筒状容器之间及 (ii) 帽和筒状容器之间两者的密封,因此,不需要追加的 O 环。

[0396] 需要说明的是,将帽 20 固定于筒状容器 10 的装置没有特别限定,可以采用目前公知的各种方式(例如,利用粘接的固定、使用有固定装置的固定等)。

[0397] 在如上构成的本实施方式的气体分离膜组件 1 中,在安装有 O 环 18 的周边,在管板 30 上没有设置台阶部。因此,与图 6(b) 那样的现有结构相比,不易受到在高温下使用时的应力集中导致的影响。其结果,可以提高作为气体分离膜组件 1 整体的高温耐性及可靠性。

[0398] 这样的优点不限于图 6(a),即使在图 7 那样的结构的情况下,也可以同样地得到。即,在图 6(a) 的形态中,为了使说明变简单,对限制管板 30 的轴方向的移动的装置没有特殊说明,但在图 7 的构成中设有该装置。

[0399] 如图 7 所示,在该气体分离膜组件 1' 中,在以规定距离从容器 10 的端部进入内侧处形成台阶 10t。为了与其相对应,在管板 30' 的端部也设有台阶 30't。关于其它的结构,与图 6(a) 相同。根据这样的构成,管板 30' 的端部(图示右侧)与该台阶 10t 抵接而限制轴方向的移动,因此,管板不会进入其以上的内部。

[0400] 需要说明的是,以上举出图 5 的气体分离膜组件为例进行了说明,当然,本部分的发明也可以应用于其它的构成。例如,也可以优选应用于壳进料型(shell feed type)的组件或在筒状容器上进一步设有净化气体导入口的进行净化的类型的组件。

[0401] (部分 C 中的第 2 实施方式)

[0402] 图 8 表示第 2 实施方式涉及的组件端部的结构的一例,图 8(a) 表示常温时的状态,图 8(b) 表示使用时即高温时的状态。

[0403] 图 8 的气体分离膜组件与上述实施方式相同,具备捆束有具有选择透过性的许多空心丝膜的空心丝束 15 和收容该空心丝束的筒状容器 10。另外,具备在空心丝束 15 的端部设置的管板 38 和在筒状容器 10 的端部安装的帽 20。在与上述实施方式同样的结构部附加与上述附图相同的符号,省略重复说明。

[0404] 如图 8(a) 所示,在该气体分离膜组件中,以常温时的管板 38 的直径稍微小于筒状容器 10 的内周面 10a 的内径的方式形成,在管板 38 的外周面和筒状容器的内周面 10a 之间产生间隙。需要说明的是,管板 38 的材质与上述实施方式相同,为环氧树脂等树脂材料,为比筒状容器 10 的材质(作为一例是金属)的热膨胀系数大的材质。

[0405] 该气体分离膜组件在例如 80℃~300℃ 的范围内使用。如图 8(b) 所示,构成为在使用时管板 38 被加热至规定温度,通过热膨胀进行扩径,由此其外周面与筒状容器的内周面 10a 密合。利用该密合,可以确保两构件间的气密性。

[0406] 在使用该气体分离膜组件时,使组件充分升温,确保管板 38 和筒状容器 10 的气密性后,进行混合气体的供给。

[0407] 在上述构成中,通过使管板 38 发生热膨胀而在管板和筒状容器之间发挥密封效果。因此,为了将两构件间密封,不需要另外设置 O 环或将管板的外周面与筒状容器的内周面进行粘接。另外,在使管板 38 进行热膨胀时,施加于筒状容器 10 的应力也变小,因此,在可以防止筒状容器 10 的破损等方面也是有利的。

[0408] 需要说明的是,在以上的说明中,假设管板为环氧树脂且筒状容器为金属的情况进行了说明,但关于筒状容器的材质,只要是热膨胀系数比管板的小的材质就并不限定于金属。另外,在图 8 中没有图示,但也可以设置用于将帽 20 和筒状容器 10 之间密封的密封装置。例如,可以利用在帽 20 的内周面和筒状容器 10 的外周面之间配置的环状密封构件或在帽 20 的内面和筒状容器 10 的端面之间配置的环状密封构件。

[0409] (部分 C 中的第 3 实施方式)

[0410] 图 9 表示第 3 实施方式涉及的组件端部的结构的一例。需要说明的是,第 1 及第 2 实施方式的组件意图在高温下使用,关于图 9 的气体分离膜组件,对使用温度没有特别限定。

[0411] 图 9 的气体分离膜组件与上述 2 个实施方式同样,具备:捆束有具有选择透过性的许多空心丝膜的空心丝束 15;收容所述空心丝束的筒状容器 10;在空心丝束 15 的端部设置的管板 30 和安装于筒状容器 10 的端部的帽 20。另外,也设有将管板和筒状容器之间密封的 O 环 18。在与上述实施方式同样的结构部附加与上述附图相同的符号,省略重复说明。

[0412] 在图 9 的构成中,在筒状容器 10 的周壁的一部分,形成用于将已透过空心丝膜的透过气体排出到该筒状容器外的开口部 10h。另外,在帽 20 的周壁的一部分,也在与其相对应的位置形成有开口部 20h。以通过两开口部 10h、20h 的方式安装有空心的排出管 41。在图 9 的气体分离膜组件中,该排出管 41 起到作为图 5 的透过气体排出口 12 的作用,因此,没有设置图 5 那样的透过气体排出口 12。

[0413] 该排出管 41 另外也具有作为将帽 20 和筒状容器 10 固定的装置的功能。即,通过使排出管 41 通到两开口部 10h、20h,限制帽 20 和筒状容器 10 之间的轴方向的移动及旋转

方向的移动。

[0414] 为了更牢固地固定两构件 10、20,可以利用图 9 所示的追加的固定螺钉 42。该固定螺钉 42 与在帽 20 的周壁形成的螺纹孔连通,其前端进入筒状容器 10 的周壁的一部分。将固定螺钉 42 进行固定的阴螺纹可以在帽 20 上形成,也可以在筒状容器上形成。需要说明的是,也可以利用固定销代替固定螺钉。

[0415] 需要说明的是,也可以设置用于将帽 20 的周壁的内周面和筒状容器 10 的外周面之间密封的环状密封构件(未图示)。由此,可以更充分地确保帽 20 和筒状容器 10 之间的气密性。在用 1 个 O 环 18 充分进行管板-筒状容器间和帽-筒状容器间两者的密封时,可以省略该密封构件。

[0416] 在以上说明那样的构成中,用于形成用于排出透过气体的流路的构件 41,也兼备固定帽 20 和筒状容器 10 的作用。因此,组件的结构简化,进而可以谋求组件的轻量化、小型化。

[0417] 需要说明的是,在图 9 的例子中,以将已透过空心丝膜的透过气体排出到筒状容器外的排出管 41 为例进行了说明。但是,也可以使用形成将筒状容器的内部和外部连通的流路的其它管状构件代替该排出管 41。

[0418] 另外,也可以采用如下构成:省略将排出管 41 通过容器及帽的开口部 10h、20h,仅用固定螺钉 42 或固定销等固定构件将帽 20 固定于筒状容器 10。在这样的构成的情况下,与参照图 10(b) 进行将后述的凸缘部彼此固定的构成相比时,不需要设置凸缘部,因此,对组件的小型化有利。

[0419] 该固定构件可以仅为 1 个,也可以为 2 个以上,但在 2 个以上的情况下,优选固定构件均等地配置在圆周方向上。

[0420] (部分 C 中的其它实施方式)

[0421] 除上述实施方式之外,本部分的发明也可以为图 10(a)、(b) 所示那样的方式。这些气体分离膜组件与上述实施方式同样,具备:捆束有空心丝膜的空心丝束 15;收容该空心丝束的筒状容器 10;在空心丝束 15 的端部设置的管板 30;在筒状容器的端部安装的帽 26、27。另外,也具备将管板的外周面和筒状容器的内周面之间密封的 O 环 18。

[0422] 在图 10(a) 的构成中,帽 26 以拧入方式固定于筒状容器 10。即,构成为在帽 26 的内周面的一部分形成的阴螺纹部和在筒状容器 10 的外周面的一部分形成的阳螺纹部卡合。在帽 26 旋转至规定的固定位置的状态下(参照图 10(a)),O 环 18 的一部分与帽 26 的内面抵接,由此,可以确保筒状容器端部和帽内面的气密性。与上述的实施方式同样,O 环 18 也确保管板的外周面和筒状容器的内周面之间的气密性。

[0423] 在图 10(b) 的构成中,在帽 27 上形成凸缘部 27f,同时,在筒状容器 10 上也形成有与其相对应的凸缘部 10f。帽 27 和筒状容器 10 的固定通过用固定装置 43 固定这些凸缘 27f、10f 来进行。作为固定装置 43,例如可以使用螺栓及螺母。另外,也可以使用在凸缘 10f 形成的螺纹孔和螺栓。用固定装置 43 紧固凸缘部彼此的场所没有特别限定,但紧固场所优选涉及凸缘部的圆周方向,并等间隔地设置。

[0424] (部分 C 中的又一其它实施方式)

[0425] 本部分的发明的气体分离膜组件也可以为图 11 所示那样的构成。图 11(a) 是表示气体分离膜组件的一例的截面图,图 11(b) 是将图 11(a) 的一部分放大后的图。

[0426] 图 11 的气体分离膜组件具备：捆束有空心丝膜的空心丝束 115；收容空心丝束的筒状容器 110；在空心丝束 115 的两端部设置的管板 130A、130A；在筒状容器 110 的端部安装的帽 120、121。另外，也具备在各管板 130A 的外周面设置的 O 环 118。

[0427] 在该例中，筒状容器 110 具有沿组件的长度方向延伸的管材 111 和安装于其两端的端部构件 112、112。在图示左侧（气体导入侧）的端部构件 112 的周壁上形成有透过气体（一例）的排出口 112h。

[0428] 在各端部构件 112 上形成有凸缘部 112f。另一方面，在各帽 120、121 上也形成有凸缘部 120f、121f。通过使端部构件的凸缘部 112f 和帽的凸缘部 120f 对接，与图 10 的方式同样，使用例如螺栓及螺母等（在图 11 中省略图示），可以将帽 120 固定于端部构件 112（关于帽 121，也相同）。

[0429] 如图 11(b) 所示，在该例中，管板 130A 以与帽 120 的内周面的一部分和筒状容器 110 的内周面的一部分密合的方式进行配置。各管板 130A 与图 7 的管板 30' 同样，其外周面形成有阶形状，管板外周面的阶部与筒状容器内周面的阶部抵接，由此限制管板 130A 的轴线方向（图示横方向）的位置。

[0430] 在帽 120 的凸缘部 120f 的径向内侧，台阶部 120s 形成为环状。在由该台阶部 120s 和端部构件 112 的凸缘部 112f 的一部分形成的环状的槽（截面形状为矩形）内配置有 O 环 118。O 环 118 确保管板 130A 和帽 120 之间的气密性，同时确保帽 120 和端部构件 112 之间的气密性。

[0431] 以帽 120 的结构为例，对 O 环 118 的周边结构进行了说明，关于帽 121 侧，也为同样的结构。作为固定凸缘部的装置，并不限于利用螺栓和螺母的装置，例如，可以为相对于在凸缘部 112f、120f 的任一个上形成的螺纹孔拧入螺栓前端的构成。

[0432] 在上述的图 11 那样的构成中，与第 1 实施方式同样，在安装 O 环 118 的周边，在管板 130A 上没有设置台阶部。因此，与图 6(b) 所示的现有结构相比，不易受到在高温下使用时的应力集中产生的影响。其结果，可以提高作为气体分离膜组件整体的高温耐性及可靠性。

[0433] 另外，在图 11 的构成中，筒状容器 110 由管材 111 和端部构件 112、112 构成，根据这样的构成，在可以根据各构件的性状适宜选择各个构件的材质方面是有利的。需要说明的是，本部分的发明并不限定与此，也可以利用将管材 111 和端部构件 112 一体化那样的单一的筒状容器。

[0434] 本部分的发明的气体分离膜组件还可以为图 12 所示的组件。该组件基本上与图 10(b) 的构成同样，以使帽 127 的凸缘部 127f 和筒状容器 110' 的凸缘部 110f 对接的方式将帽 127 固定于筒状容器 110'。O 环数及配置位置等与图 10(b) 的组件不同。管板 130B 与图 11 的组件同样，与帽 127 的内周面的一部分和筒状容器 110' 的内周面的一部分密合。

[0435] 第一 O 环 118 配置于在帽 127 的内周面上所形成的环状的槽 127g 内，确保管板 130B 和帽 127 之间的气密性。对环状的槽 127g 没有限定，但在帽 127 的内周面中，在从凸缘部 127f 侧的端面稍稍进入内侧（图示左侧）的位置上形成。

[0436] 第二 O 环 119 配置在凸缘部 110f 和凸缘部 127f 之间。在该例中，在筒状容器 110 的凸缘部 110f 上所形成的环状的槽 110g 上配置有 O 环 119。这样的 O 环 119 不是必需的构成，利用该 O 环 119，可以防止气体通过凸缘部 110f、127f 间而泄漏到外部。

[0437] 需要说明的是,当然,这样的 O 环 118、119 的构成不仅是图 12 所描述的形态,而且还可以与上述的实施方式适宜组合而利用。另外,配置第二 O 环 119 的槽也可以形成于帽 127 的凸缘部 127f。

[0438] (发明内容)

[0439] 涉及部分 C 的发明如下所述。

[0440] 1. 一种气体分离膜组件,具备:

[0441] 将具有选择透过性的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0442] 收容该空心丝束的筒状容器;

[0443] 设置于上述空心丝束的端部并具有将该束的端部固定于上述筒状容器的端部、同时隔绝上述筒状容器的内部和外部的功能的管板;和

[0444] 密封上述管板的外周面和上述筒状容器的内周面之间的环状密封构件;

[0445] 所述气体分离膜组件在高温条件下使用,其中,

[0446] 在安装有上述环状密封构件的周边,在上述管板上没有设置台阶部。

[0447] 2. 一种气体分离膜组件,具备:

[0448] 将具有选择透过性的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0449] 收容该空心丝束的筒状容器;和

[0450] 设置于上述空心丝束的端部并具有将该束的端部固定于上述筒状容器的端部、同时隔绝上述筒状容器的内部和外部的功能的管板;

[0451] 所述气体分离膜组件在高温条件下使用,其中,

[0452] 上述管板由比上述筒状容器的材质的热膨胀系数大的材质形成,且

[0453] 在常温下,在上述管板的外周面和上述筒状容器的内周面之间产生间隙,升温至规定温度时,上述管板膨胀,其外周面与上述筒状容器的内周面密合而发挥密封效果。

[0454] 3. 一种气体分离膜组件,具备:

[0455] 将具有选择透过性的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0456] 收容该空心丝束的筒状容器;

[0457] 设置于上述空心丝束的端部并具有将该束的端部固定于上述筒状容器的端部、同时隔绝上述筒状容器的内部和外部的功能的管板;和

[0458] 在上述筒状容器安装的端部的帽;其中,

[0459] 形成连通上述筒状容器的内部和外部的流路的管状构件,(在径向上)贯穿上述筒状容器的一部分和上述帽的一部分而设置。

[0460] 4. 如上述 3 上述的气体分离膜组件,其还具备:

[0461] 与上述帽的周壁的一部分连通并起到固定该帽和上述筒状容器的作用的固定构件。

[0462] 5. 一种气体分离膜组件,具备:

[0463] 将具有选择透过性的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0464] 收容该空心丝束的筒状容器;

[0465] 设置于上述空心丝束的端部并具有将该束的端部固定于上述筒状容器的端部、同时隔绝上述筒状容器的内部和外部的功能的管板;和

[0466] 在上述筒状容器的端部安装的帽;其中,

[0467] 具备与上述帽的周壁的一部分连通并起到固定该帽和上述筒状容器的作用的固定构件。

[0468] 6. 一种气体分离膜组件, 具备:

[0469] 将具有选择透过性的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0470] 收容该空心丝束的筒状容器;

[0471] 设置于上述空心丝束的端部并具有将该束的端部固定于上述筒状容器的端部、同时隔绝上述筒状容器的内部和外部的功能的管板;

[0472] 安装于上述筒状容器的端部的帽; 和

[0473] 密封上述管板的外周面和上述筒状容器的内周面之间的环状密封构件;

[0474] 其中, 将上述帽固定于上述筒状容器的方式如下:

[0475] (i) 利用在上述帽的内周面的一部分形成的螺纹部及在与其对置的上述筒状容器的外周面的一部分形成的螺纹部进行固定的方式; 或

[0476] (ii) 将上述帽的凸缘部和与其对置的上述筒状容器的凸缘部用固定装置连结而进行固定的方式。

[0477] 7. 如上述 3~6 中任一项所述的气体分离膜组件, 其中, 上述环状密封构件还密封上述帽和上述筒状容器之间。

[0478] [ 部分 D: 可以控制更换时的成本、对结构的简化也有利的气体分离膜组件 ]

[0479] ( 技术领域 )

[0480] 该部分所公开的发明涉及一种利用具有选择透过性的许多空心丝膜进行气体分离的气体分离膜组件。特别涉及一种可以控制更换时的成本、而且对结构的简化也有利的分离膜组件。

[0481] ( 背景技术 )

[0482] 空心丝型的气体分离膜组件通常具备具有由具有选择透过性的许多空心丝膜构成的丝束的空心丝元件和收容该元件的筒状容器。空心丝元件的空心丝束, 其一端或两端利用树脂的固化板(管板)固定于容器的端部。在筒状容器的端部安装有帽构件, 由此将容器内密闭。

[0483] 在现有的气体分离膜组件中, 如上所述, 在筒状容器的端部安装有帽构件, 这些帽构件作为整体形成 1 个主体, 因此, 在更换分离膜组件时, 需要更换组件整体。因此, 存在如下问题: 原本不需要更换的帽构件等也一起更换, 更换部件的成本升高。

[0484] 另一方面, 也可以考虑可仅更换主体内的空心丝元件, 但此时, 例如需要在主体内内置使空心丝元件装卸的结构等, 招致组件结构的复杂化, 对轻量化也不利。

[0485] 本部分的发明是鉴于上述课题而完成的, 其目的在于, 提供一种可以控制更换时的成本、而且对结构的简化也有利且小型轻量化容易的气体分离膜组件。

[0486] 该部分主要公开的主要发明要点如下所述。

[0487] 1. 一种气体分离膜组件, 具备:

[0488] 将由许多空心丝膜构成的空心丝束收容于筒状容器内的盒(cartridge);

[0489] 在该盒的两端部安装的帽构件;

[0490] 将上述各帽构件和上述盒之间密封的密封构件; 和

[0491] 将上述帽构件相互固定的固定装置;

[0492] 其中,上述盒构成为在上述帽构件彼此之间以能更换的方式进行安装。

[0493] 根据这样的构成,提供一种可以控制更换时的成本、而且对结构的简化也有利且小型轻量化容易的气体分离膜组件。

[0494] (部分 D 中的实施方式)

[0495] 以下,参照附图,对本部分的发明的一个实施方式进行说明。需要说明的是,本部分的发明并不限于以下形态所示的构成,可以根据需要进行部件的追加或省略、形状的变更等。

[0496] 如图 13 所示,该气体分离膜组件 201(以下,也简称为分离膜组件)具备:在内部收容有空心丝束 215 的筒状的盒 210;在其两端部安装的帽构件 220、221;和将这些帽构件 220、221 固定的固定杆 245 等。

[0497] 盒 210 具有两端开口的筒状容器 211、在其内部收纳的空心丝束 215 和管板 230、231。管板 230、231 保持空心丝束 215 的端部,同时隔绝筒状容器 211 的内部和外部。

[0498] 空心丝束 215 可以利用目前公知的空心丝束。空心丝束 215 例如可以将 100 ~ 1000000 根左右的空心丝膜 214 集束成的空心丝束。空心丝膜 214 只要具有气体分离性能,就可以为任意材料的空心丝束。例如,由高分子材料、特别是聚酰亚胺、聚砜、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚碳酸酯等在常温(23℃)下为玻璃状的高分子材料形成的空心丝膜,其气体分离性能良好,故优选。对集束成的空心丝束的形状没有特别限制,从制造的容易度及容器的耐压性的观点考虑,可以为集束成圆柱状的空心丝束。需要说明的是,在图 13 中例示有空心丝膜 214 实质上平行排列的形态,但也可以为各空心丝膜交叉排列的形态。

[0499] 筒状容器 211 的截面形状可以为圆形、椭圆形或多角形等任意形状。在以下的说明中,对圆形的例子进行说明。作为一例,筒状容器 211 可以通过将 1 根金属制的管进行加工来制作。在本实施方式中,作为一例,优选在作为盒侧的筒状容器 211 上不设置用于将帽构件 220、221 固定于筒状容器 211 的装置(即,为在筒状容器上没有固定帽构件的结构)。由此,不需要对筒状容器 211 的加工、例如凸缘的制作、螺纹孔的形成、固定销的配置等。

[0500] 如图 14 所示,在筒状容器 211 的内部中的端部附近形成有内周槽 217,内径部分变大。如后所述,在内周槽 217 上嵌入管板 230、231 的一部分。从该内周槽 217 空出规定的间隔,进一步在内侧(远离端部的方向)形成有另一个内周槽 218。关于各内周槽 217、218,挖入而成的槽的截面形状例如可以为矩形型、大致矩形型、梯形型或大致梯形型。

[0501] 在形成有内周槽 218 的部分形成有多个用于将容器内的气体排出到外部的开口部 212。对开口部 212 的数目及位置没有特别限定。作为一例,可以在筒状容器 211 的周围以等间隔形成多个开口 212。如图 14 所示,在筒状构件 211 的外周且比内周槽 218 稍微靠内侧(远离筒端部的方向)形成有用于嵌合后述的弹性环构件 R2 的外周槽 219。

[0502] 对盒 210 的管板 230 及 231(参照图 13)而言,作为一例为环氧树脂,形成为嵌入容器 211 的端部那样的大致圆盘状。由于管板 230 和管板 231 基本上为同样的结构,因此,以下仅对一个管板 230 进行说明。各空心丝膜 214 沿其厚度方向贯穿该管板 230,各空心丝膜 214 的端部开口于管板 230 的外侧。管板 230 将许多空心丝膜 214 一体地固着,另外,隔绝筒状容器 211 的内部和外部。形成管板的固化树脂只要具备充分的耐久性且可以保持空心丝组件内的气密,就没有特别限制。在用于脱水用途或加湿用途的情况下,优选同时具备对水蒸气的耐久性。通常优选使用聚氨酯、环氧树脂等热固性树脂。从耐久性方面及强



度方面考虑,特别优选使用环氧树脂。环氧树脂例如在氮膜组件的情况下,可以利用日本特公平 2-36287 等中所记载那样的环氧树脂,另外,在有机蒸气分离组件的情况下,可以利用 W02009/044711 等中所记载那样的环氧树脂。管板优选利用离心成型、静置成型等公知的方法形成。

[0503] 需要说明的是,在上述中,管板“隔绝”筒状容器的内部和外部是指利用管板进行实质上的隔绝即可,管板的外周部未必需要粘接于筒状容器的内面。

[0504] 如图 13 所示,管板 230 的一部分从筒状容器 211 的端部稍微突出,沿管板 230 的端部的外周形成倒角面(锥形面)。作为制作管板 230 的工序,作为一例,首先,在筒状容器 211 内配置空心丝束 215,在该状态下在筒状容器 211 的端部安装未图示的模具(一例)。接着,向该模具内及筒状容器 211 内注入树脂并使其固化。树脂固化后,摘下模具,切断固化后的树脂的端部,由此形成管板 230 的端面,同时使空心丝束 214 端部开口。管板 230 的倒角面可以利用模具形成,也可以通过树脂固化后的二次加工来形成。

[0505] 由于在筒状容器 211 内形成有内周槽 217,因此,管板 230 的树脂也被填充于该槽 217 内。其结果,管板 230 的一部分与内周槽 217 卡合,进行管板 230 相对于筒状容器 211 的轴方向的定位。通常,在使用分离膜组件 201 时,相对于管板 230 将其挤入到筒状容器 211 内的方向的压力起作用。根据本实施方式的构成,由于管板 230 的一部分与内周槽 217 卡合,因此,未因使用时的压力将管板 230 挤入到筒状容器 211 内。

[0506] 接着,参照图 13、图 15,对帽构件 220、221 的结构进行说明。在该例中,由于帽构件 220、221 基本上为同样的结构,因此,以下仅对一个帽构件 220 进行说明,仅对帽构件 221 的不同部分进行说明。对帽构件 220、221 的材质没有特别限定,例如也可以为金属制。需要说明的是,当然,每个帽构件 220、221 可以具有不同的形状,各帽构件 220、221 的形状可以根据分离膜组件的用途或规格适宜变更。

[0507] 如图 13、图 15 所示,帽构件 220 具有有底圆筒状的形状。具体而言,如图 15(A) 所示,具有覆盖筒状容器 211 的开口部的端面 220A 和从其周缘部延伸的圆筒部 220B。

[0508] 在端面 220A 上形成有用于导入混合气体的气体导入口 P1。在圆筒部 220B 的内侧形成有内周槽 227a、227b。如图 13 所示,在内周槽 227a 上嵌入用于密封的弹性环构件 R1(详细内容如下所述)。在将帽构件 220 嵌合于筒状容器 211 时,另一个内周槽 227b 用于形成在筒状容器 211 中往复一周的气体流路 P3。需要说明的是,在另一个帽构件 221 上形成有非透过气体排出口 P2。

[0509] 气体流路 P3(图 13)与筒状容器 211 的多个开口部 212 连通,容器内部的气体通过各开口部 212 而流入到气体流路 P3 中。该气体从帽的圆筒部 220B 上所形成的 1 个排出口 223 排出到外部。需要说明的是,在图 13 的形态中,在帽构件 221 上没有形成相当于排出口 223 的结构(开口部)。但是,根据组件的用途等,在帽构件 221 上设置开口部,同时,与其相对应,可以在筒状容器 211 上设置 1 个或多个开口部 212。

[0510] 再参照图 15 时,在圆筒部 220B 上形成有用于使固定杆 245(图 13、详细下述)插通的多个通孔 220h。在该例中,6 个通孔 220h 在圆周方向上以等间隔配置。这样,在圆筒部 220B 上形成有通孔 220h 并在其中通过固定杆 245 的构成的情况下,在如下方面有利。即,根据这样的构成,作为帽 220 的一部分的圆筒部 220B 保持固定杆 245,因此,不需要在帽构件 220 上另外设置用于保持固定杆的特别结构。因此,可以谋求帽构件 220 进而分离膜组

件 201 的小型化,也有助于组件的轻量化。

[0511] 需要说明的是,固定杆 245 的根数不限于 6 根,也可以为 1~5 根或 7 根以上。作为一例,如图 16 所示,也可以为 3 根、4 根、或 8 根等。固定杆 245 的材质没有特别限定,作为一例,可以为金属制。

[0512] 如图 15(B) 所示,在圆筒部 220B 中,在排出口 223 开口的部分,圆筒部 220B 的一部分被切割,形成平坦部 220f。另外,在圆筒部 220B 的底部,作为一例,形成有助于防止分离膜组件滚动的平坦部 220g。

[0513] 如图 13 所示,在帽构件的内周槽 227a 上嵌入有密封管板 230 和帽构件 220 之间的弹性密封构件 R1。弹性环构件 R1 构成为在更换时从帽构件 220 摘下上述盒 210 时均残留于帽构件 220 侧。作为弹性环构件 R1,例如也可以为 O 环(截面形状为大致圆形)。或者,可以分别是截面形状为大致 V 型的 V 型密封件、截面形状为大致 U 字型的 U 型密封件等。进而,截面形状也可以为椭圆形、矩形、多角形、X 形等。

[0514] 在筒状容器 211 和圆筒部 220B 之间,其它弹性环构件 R2 配置成嵌入在筒状容器 211 的外周槽 219 内,由此两构件间被密封。该弹性环构件 R2 也与上述同样,可以利用 O 环、V 型密封件或 U 型密封件等各种密封件。

[0515] 如图 13、图 15 所示,帽构件 220、221 彼此利用 6 根(一例)固定杆 245 及其两端安装的螺母 246 相互固定。在本实施方式中,如上所述,是利用相对于盒 210 作为其它部件准备的固定装置相互固定帽构件 220、221 的结构。因此,不需要设置用于在盒 210 侧(特别是筒状构件 211)固定的凸缘等,可以将盒 210 的结构简化。

[0516] 需要说明的是,用于固定帽构件 220、221 的固定装置并不限于此,可以利用各种固定装置。例如,可以是固定杆的一端为大直径的头部,在另一端安装螺母。或者,可以在帽构件 220 的通孔 220h 的内周切削螺纹,同时,与其相对应,在杆端部也切削螺纹,杆端部拧入到通孔 220h 内。或者,可以利用机械连结固定帽构件彼此的其它机械装置,例如以使用夹具夹持组件的两端(帽构件 220、221)的方式进行固定的机械装置。

[0517] 进而,并不限于固定于帽构件 220、221 彼此的机械装置,也可以利用为将各帽构件 220、221 固定于规定的固定位置的机械装置且在帽构件 220、221 间以能装卸的方式设置盒 210 的机械装置。例如,搭载有分离膜组件的装置或设备的一部分作为基体构件(未图示)起作用,可以利用各帽构件 220、221 相对其基础构件被固定那样的构成。

[0518] 在本实施方式的分离膜组件 201 中,进行例如如下的气体分离:加压状态的空气通过气体导入口 P1 被导入到容器内部,该空气从空心丝膜 214 的开口端部被送入到其内部。在加压空气在空心丝膜 214 内流动期间,富氧空气选择性地透过到膜外,已透过的富氧空气移动到收纳有管板间的空心丝束的空间内(透过侧空间)。该透过气体从作为透过气体排出口的开口部 212 及开口部 223 排出到外部。另一方面,没有透过的富氮空气经由空心丝膜 214 的另一个开口从作为非透过气体排出口的非透过气体排出口 P2 排出到外部。

[0519] 在以上说明的气体分离膜组件 201 中,收容有空心丝束 215 的盒 210 构成为以可更换的方式安装于帽构件 220、221 之间。因此,在更换时仅替换盒即可,不需要更换组件整体,因此,可以控制更换部件的成本。

[0520] 另一方面,也可以考虑仅更换相当于内部的空心丝元件 215 的元件那样的结构,但此时,需要在筒状容器 211 内内置使该更换部件装卸的结构等。与其相对,在组件 201 中,

作为盒 210 的一部分的筒状容器 211 直接作为组件 201 的主体起作用,因此,不需要复杂的结构。其对分离膜组件 201 整体的轻量化有利,特别是可以在例如航空领域等期望组件的轻量化的领域中特别优选应用。

[0521] 进而,上述构成是用与盒 210 不同的部件的固定装置 (245、246) 连结帽构件 220、221 而成的。因此,不需要在筒状容器 211 上形成用于连结帽构件的结构部(例如凸缘部等)。因此,可以简化盒 210 的结构,另外,也可以控制制造成本。

[0522] 另外,上述构成如下:弹性环构件 R1 保持在帽构件 220、221 的内周,在更换时摘下盒 210 时环构件 R1 均残留于帽构件侧。这样的构成与在盒 210 侧设置环构件 R1 相比,对控制盒 210 的制造成本有利。

[0523] 如图 13 所示,在本实施方式的构成中,由于沿管板 230 的端部的外周形成有倒角面(锥形面),因此,可以在弹性环构件 R1 内顺利地插入管板 230 的端部。

[0524] 以上,参照附图对本部分的发明的实施方式进行了说明,但本部分的发明不限于图示的形态,可以进行各种变更。例如,关于用于密封各构件间的密封构件,其形状及配置位置可以进行适当变更。除弹性环构件 R1、R2 之外,也可以设置追加的密封构件。

[0525] 如图 13 所示,在上述实施方式中,例示了在筒状容器 211 的外周上嵌合有弹性环构件 R2 的构成,但本部分的发明不限于此,可以采用如下构成:在帽构件 220、221 的内周上设有弹性环构件 R2 并在盒的更换时该弹性环构件 R2 残留于帽构件 220、221 侧。此时,由于不需要在盒 210 的筒状容器 211 上形成外周槽 219,因此,可以进一步控制盒 211 的制造成本。

[0526] 在上述实施方式中,例示了构成所谓的钻孔进料型(Bore Feed type)的分离膜组件的例子,但本部分的发明也可以应用于构成壳进料型(shell feed Type)的分离膜组件。此时,与壳进料型(shell feed Type)相对应的盒构成为上述说明那样的以能更换的方式安装于帽构件彼此之间即可。

[0527] (技术方案)

[0528] 涉及部分 D 的发明如下所述。

[0529] 1. 一种气体分离膜组件,具备:

[0530] 将由许多空心丝膜构成的空心丝束收容于筒状容器内的盒;

[0531] 安装于该盒的两端部的帽构件;

[0532] 密封上述各帽构件和上述盒之间的密封构件;和

[0533] 将上述帽构件相互固定的固定装置;

[0534] 其中,上述盒构成为以能更换的方式安装于上述帽构件彼此之间。

[0535] 2. 如上述 1 所述的气体分离膜组件,其中,作为上述固定装置,具有连结上述帽构件彼此的至少 1 根固定杆,

[0536] 在各帽构件上形成有上述固定杆插通的通孔。

[0537] 3. 如上述 1 或 2 所述的气体分离膜组件,其中,上述帽构件以覆盖于上述筒状容器的端部的方式安装,

[0538] 上述密封构件为在上述盒的外周和上述帽构件的内周之间配置的弹性环构件。

[0539] 4. 如上述 3 所述的气体分离膜组件,其中,上述弹性环构件保持在上述帽构件的内周,以在更换时从上述帽构件摘下上述盒时均残留于上述帽构件侧的方式构成。

[0540] 5. 如上述 1~4 中任一项所述的气体分离膜组件,其中,上述盒具有用于保持上述空心丝束的端部同时隔绝上述筒状容器的内部和外部的管板,

[0541] 在上述筒状容器的内部并面向上述管板的区域形成内周槽,

[0542] 上述管板的一部分与该内周槽卡合。

[0543] [部分 E:可以高效地实施气体分离的气体分离膜组件]

[0544] (技术领域)

[0545] 本部分的发明涉及一种利用空心丝膜进行气体分离的气体分离膜组件,特别涉及一种在所谓的钻孔进料型 (bore feed type) 的组件中可以高效地实施气体分离的气体分离膜组件。

[0546] (背景技术)

[0547] 空心丝型的气体分离膜组件通常具备:具有由具有选择透过性的许多空心丝膜构成的空心丝束的空心丝元件和收容该空心丝束的空心的箱体。空心丝元件的空心丝束,其一端或两端利用树脂的固化板(管板)被固定。另外,在箱体上设有混合气体入口、透过气体出口及未透过气体出口等。

[0548] 以有效分离气体为目的,例如在日本特开 2000-262838 中公开有一种气体分离膜组件,所述气体分离膜组件如下构成:在将混合气体提供给空心丝膜内的所谓的钻孔进料型 (bore feed Type) 的组件中,用膜构件被覆空心丝束的一部分,以载气的流动和混合气体的流动夹持空心丝膜而成为对流。

[0549] 在上述的专利文献 1 的气体分离膜组件中,通过限制载气的流动方向,可以谋求气体分离的有效化,但在为钻孔进料型 (bore feed Type) 且没有利用载气(净化气体)的气体分离膜组件中,改善气体分离的效率也是重要的。本部分的发明是鉴于上述课题而完成的,其目的在于提供一种在钻孔进料型 (bore feed Type) 的组件中可以高效地实施气体分离的气体分离膜组件。

[0550] 该部分所公开的主要发明要点如下所述。

[0551] 1. 一种气体分离膜组件,具备:

[0552] 将具有气体分离性能的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0553] 具有混合气体入口、透过气体出口及未透过气体出口且在内部配置有上述空心丝束的箱体;和

[0554] 将上述空心丝束的两端部固定的 2 个管板;

[0555] 所述气体分离膜组件将从上述混合气体入口导入的混合气体提供给上述空心丝膜内,通过使该混合气体的一部分透过来进行气体分离,其中,

[0556] (i) 没有设置用于供给用于排出透过上述空心丝膜的透过气体的净化气体的结构,

[0557] (ii) 还具备一种膜构件,其为卷绕于上述空心丝束的外周面的气体不透过性(也包含实质上气体不透过性的膜构件)的膜构件,其中,以其一端部实质上与混合气体供给方向下游侧的上述管板抵接、另一端部从混合气体供给方向上游侧的上述管板离开的方式配置。

[0558] 根据本部分的发明,利用卷绕于空心丝束的膜构件控制透过气体的流动方向,与混合气体的供给方向逆向地流动(详细内容如后所述),因此,可以在钻孔进料型 (bore

feed Type) 的组件中高效地实施气体分离。

[0559] (部分 E 中的实施方式)

[0560] 下面,参照附图,对本部分的发明的一个实施方式进行说明。图 17 是示意性地表示本实施方式的气体分离膜组件的基本构成的截面图。

[0561] 图 17 所示的气体分离膜组件 601 为钻孔进料型 (bore feed Type) 的气体分离膜组件,具备:将许多空心丝膜 614 集束成的空心丝束 615;收容该空心丝束的箱体 610;和在空心丝束 615 的两端部设置的管板 621、622。

[0562] 空心丝膜 614 可以利用目前公知的空心丝膜,只要具有气体分离性能,就可以为任意材料的空心丝膜。作为一例,由高分子材料、特别是聚酰亚胺、聚砜、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚碳酸酯等在常温 (23℃) 下为玻璃状的高分子材料形成的空心丝膜,其气体分离性能良好,故优选。

[0563] 空心丝束 615 是将例如 100 ~ 1000000 根左右的空心丝膜 614 集束成的空心丝束。集束成的空心丝束 615 的形状没有特别限制,但从制造的容易度及箱体的耐压性的观点考虑,作为一例,优选圆柱状。在图 17 中例示有空心丝膜 614 实质上平行排列的形态,但也可以为各空心丝膜交叉排列的形态。

[0564] 利用空心丝膜 614 分离的混合气体没有特别限定,例如,也可以为包含相对于分离膜的透过速率之比为 2 以上的透过性大的气体和透过性小的气体的气体混合物。本实施方式的气体分离膜组件 601 可以用于以各种方式从混合气体中分离特定气体成分。例如,可以进行各种气体的除湿、各种气体的加湿、富氮或富氧等。

[0565] 管板 621、622 与箱体截面形状相对应并设置成圆盘状,在保持了各空心丝膜 614 的开口的状态下固着空心丝束 615 的端部。管板 621、622 可以为聚乙烯或聚丙烯等热塑性树脂或者含有环氧树脂或聚氨酯树脂等的热固性树脂。管板 621、622 起到一体地固着许多空心丝膜 614 的作用。另外,起到密封空心丝膜 614 彼此之间及空心丝束 615 和箱体 610 的内面之间的作用。如图 17 所示,由箱体 610 和 2 个管板 621、622 形成 1 个密闭空间 618 (如后所述,具有透过气体排出口 610c),在该密闭空间 618 内导入已透过空心丝膜 614 的透过气体。进而,由箱体 610 及管板 621 形成混合气体空间 619a,由箱体 610 及管板 622 形成未透过气体空间 619b。需要说明的是,为了密封管板 621、622 和箱体 610 的内面之间,可以设置其它的密封装置。

[0566] 需要说明的是,作为用于管板 621、622 的环氧树脂,例如在氮膜组件的情况下,可以利用日本特公平 2-36287 等中所记载那样的环氧树脂,另外,在有机蒸气分离组件的情况下,可以利用 W02009/044711 等中所记载那样的环氧树脂。

[0567] 如图 17 所示,箱体 610 作为整体设置成大致圆筒状。箱体 610 在上游侧 (图的左侧) 具有用于将混合气体导入到箱体 610 内的混合气体入口 610a,在下游侧 (图的右侧) 具有未透过气体出口 610b,在侧壁部具有透过气体出口 610c。透过气体出口 610c 的数目可以为 1 个,也可以为多个。多个透过气体出口 610c 可以沿箱体 610 的侧壁部以等间隔配置。在该例中,透过气体出口 610c 形成于与上游侧的管板 621 接近的位置 (具体而言,没有后述的膜构件 631 存在的空心丝束 615 的露出部分 A1 的位置)。

[0568] 从混合气体入口 610a 导入的混合气体,从管板 621 的端面进入各空心丝膜 614 内,在其内部朝向下流侧流动。此时,混合气体中的一部分透过到空心丝膜 614 外,该透过

气体被送入密闭空间 618 内,接着,经由透过气体出口 610c 排出到箱体外。另一方面,没有透过空心丝膜的未透过气体直接在空心丝膜 614 内朝向下游侧流动,从下游侧的端面被送出到膜外,接着,经由未透过气体出口 610b 排出到箱体外。

[0569] 需要说明的是,图 17 示意性地表示箱体 610,具体而言,可以为图 19 那样的箱体的构成。在该例中,箱体 610 具有两端部开口的圆筒状构件 611 和安装于其两端部的帽 612、613。筒状构件 611 及帽 612、613 作为一例,可以为金属制、塑料制或陶瓷制。在各帽 612、613 上分别形成有混合气体入口 610a、未透过气体出口 610b。作为一例,混合气体入口 610a 及未透过气体出口 610b 可以形成于帽 612、613 的中心部(从帽正面方向看为中心部)。

[0570] 如图 17、图 18 所示,在本实施方式的气体分离膜组件 601 中,在空心丝束 615 的外周卷绕有膜构件 631。膜构件 631 以其一端部 631a 实质上与管板 622 抵接、另一端部 631b 从管板 621 离开规定的距离的方式进行配置。在图 17 中,没有用膜构件 631 覆盖的空心丝束 615 的区域用符号 A1(露出部分)表示。膜构件 631 可以以覆盖空心丝束的外表面的 50%~95%、优选 75%~92%的方式构成。另外,膜构件 631 也可以以如下方式构成:两端部与各个管板接近并固盖空心丝束的整个外表面,在管板 621 的附近在膜构件 631 上打开 1 个或多个孔。

[0571] 需要说明的是,膜构件的端部“实质上抵接”是指:(i)膜端部完全与管板抵接的情况;(ii)例如,根据制造上的情况等,在膜端部和管板之间产生稍微的缝隙的状态下膜端部与管板接近的情况两者。另一方面,在管板为环氧树脂等的情况下,膜端部进入管板内时(例如,使膜端部埋设于管板并使管板固化的情况等),有可能以该部分为起点,管板破裂或产生损伤。因此,有时优选以膜端部不进入管板内部的方式构成。

[0572] 膜构件 631 只要是实质上气体不透过性的材质,就可以为任意材质。需要说明的是,“实质上气体不透过性”是指:膜构件 631 的气体透过足够小,可以限制气体的流路。例如可以为聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯等塑料膜。其中,在耐热性、耐溶剂性、加工性方面,优选聚酰亚胺。除塑料膜之外,也可以为铝或不锈钢等金属箔。膜的厚度可以在数十  $\mu\text{m}$ ~数 mm 的范围内。膜构件 631 可以通过固着一张膜的侧缘彼此来形成为筒状,或可以使用没有接缝的筒状构件。作为固着膜彼此的装置,可以利用例如粘接剂、胶带等。

[0573] 假设在没有配置膜构件 631 的情况下,如图 18 的箭头 f3 所示,来自空心丝膜 614 的透过气体的前进方向为十字流方向(即与空心丝膜 614 交叉的方向)。另一方面,如本实施方式那样在空心丝束 615 上卷绕有膜构件 631 的情况下,防止透过气体的散失,如箭头 f2 所示,透过气体在相对混合气体的供给方向 f1 为逆流的方向流动。

[0574] 下面,对如上构成的本实施方式的分离膜组件的使用方法的一例进行说明。需要说明的是,本实施方式的使用并不限于下述方法。

[0575] 首先,将混合气体从混合气体入口 610a 导入到箱体 610 内的混合气体空间 619a。所导入的该混合气体从管板 621 的端面进入到各空心丝膜 614 内并在其内部朝向下游侧移动。此时,优选空心丝膜 614 内的压力高于密闭空间 618 的压力,例如,优选以 0.01MPaG~10MPaG 的压力供给混合气体;使密闭空间 618 为减压状态等。此时,混合气体的一部分选择性地透过空心丝膜 614,送出到空心丝膜 614 外的密闭空间 618。另一方面,未透过的气体直接在空心丝膜 614 内朝向下游侧流动,从下游侧的端面送出到空心丝膜 614 外的未透过气体空间 619b。

[0576] 已透过空心丝膜 614 的气体被导入到箱体 610 内的密闭空间 618 内。如图 18 所示,特别是在卷绕有膜构件 631 的区域内,利用膜构件 631 的作用,可以防止透过气体的散失,透过气体在与混合气体的供给方向 f1 逆向的箭头 f2 方向流动。接着,透过气体经由透过气体出口 610c (参照图 17) 排出到箱体 610 的外部。未透过的气体从空心丝膜 614 的下游侧端部送出后,经由未透过气体出口 610b 排出到外部。

[0577] 在以上说明的分离膜组件 601 中,利用膜构件 631 防止透过气体的散失,同时,透过气体在相对混合气体供给方向为逆流的方向流动。因此,可以谋求提高气体的分离效率。

[0578] (发明内容)

[0579] 涉及部分 E 的发明如下所述。

[0580] 1. 一种气体分离膜组件,具备:

[0581] 将具有气体分离性能的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0582] 具有混合气体入口、透过气体出口及未透过气体出口并在内部配置有上述空心丝束的箱体;和

[0583] 固定上述空心丝束的两端部的 2 个管板;

[0584] 将从上述混合气体入口导入的混合气体提供给上述空心丝膜内,通过使该混合气体的一部分透过来进行气体分离,其中,

[0585] (i) 没有设置用于供给净化气体的结构,所述净化气体用于排出已透过上述空心丝膜的透过气体,

[0586] (ii) 还具备一种膜构件,其为卷绕于上述空心丝束的外周面的气体不透过性的膜构件,其中,以其一端部实质上与混合气体供给方向下游侧的上述管板抵接、另一端部远离混合气体供给方向上游侧的上述管板的方式进行配置。

[0587] 2. 如上述 1 所述的气体分离膜组件,其中,以膜构件的上述一端部不进入上述管板的内部的方式构成。

[0588] 3. 如上述 1 或 2 所述的气体分离膜组件,其中,上述透过气体出口设置于包围没有上述膜构件存在的上述空心丝束的露出部分的上述箱体的一部分。

[0589] 4. 如上述 1~3 中任一项所述的气体分离膜组件,其中,上述膜构件构成为在从一个上述管板至另一管板的区域内覆盖上述空心丝束的外表面的 50%~95%。

[0590] 5. 如上述 1~4 中任一项所述的气体分离膜组件,其中,上述膜构件的材质为聚酰亚胺。

[0591] [部分 F:防止气体从膜端部和管板之间的间隙部漏出的气体分离膜组件]

[0592] (技术领域)

[0593] 本部分的发明涉及一种利用空心丝膜进行气体分离的气体分离膜组件,特别涉及一种在钻孔进料型(bore feed Type)的组件中,防止气体从膜端部和管板之间的间隙部漏出而可以高效地实施气体分离的气体分离膜组件。

[0594] (背景技术)

[0595] 空心丝型的气体分离膜组件通常具备:具有由具有选择透过性的许多空心丝膜构成的空心丝束的空心丝元件和收容该空心丝元件的空心的箱体。空心丝元件的空心丝束,其一端或两端利用树脂的固化板(管板)被固定。另外,在箱体上设有混合气体入口、透过气体出口及未透过气体出口等。

[0596] 以有效地分离气体为目的,例如在日本特开 2000-262838 中公开有一种气体分离膜组件,所述气体分离膜组件在将混合气体提供给空心丝膜内的所谓钻孔进料型 (bore feed Type) 的组件中,用膜构件被覆空心丝束的一部分并以载气的流动和混合气体的流动夹持空心丝膜而成为对流的方式构成。

[0597] 在上述文献的气体分离膜组件中,可以通过限制载气的流动方向来谋求气体分离的有效化,但在没有利用载气(净化气体)的气体分离膜组件中,改善气体分离的效率也是重要的。另一方面,不管有无利用净化气体,为了谋求气体分离的进一步有效化,防止气体从膜端部和管板之间的间隙部(详细内容如后所述)漏出是有效的。

[0598] 本部分的发明是鉴于上述课题而完成,其目的在于提供一种气体分离膜组件,所述气体分离膜组件在钻孔进料型 (bore feed Type) 的组件中,防止气体从膜端部和管板之间的间隙部漏出,可以高效地实施气体分离。

[0599] 该部分所公开的主要发明要点如下所述。

[0600] 1. 一种气体分离膜组件,具备:

[0601] 将具有气体分离性能的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0602] 具有混合气体入口、透过气体出口及未透过气体出口并在内部配置有上述空心丝束的箱体;

[0603] 固定上述空心丝束的两端部的 2 个管板;

[0604] 卷绕于上述空心丝束的外周面的气体不透过性(也包含实质上气体不透过性的膜构件)的膜构件,所述膜构件以其一端部与混合气体供给方向下游侧的上述管板接近且另一端部从混合气体供给方向上游侧的上述管板远离的方式进行配置;和

[0605] 密封膜构件的上述一端部和上述管板之间的间隙部的密封结构。

[0606] 根据本部分的发明,可以提供一种气体分离膜组件,所述气体分离膜组件在钻孔进料型 (bore feed Type) 的组件中,防止气体从膜端部和管板之间的间隙部漏出,可以高效地实施气体分离。

[0607] (部分 F 中的实施方式)

[0608] 下面,参照附图对本部分的发明的一个实施方式进行说明。需要说明的是,在图 21 中,作为一例,更具体地显示箱体(详细内容如下所述)的形状。

[0609] 图 20、图 21 所示的气体分离膜组件(以下,简称为组件)801 具备:许多空心丝膜 814 集束成的空心丝束 815、收容该空心丝束的箱体 810 和设置于空心丝束 815 的两端部的管板 821、822。该组件 801 为所谓的钻孔进料型 (bore feed Type) 的组件,混合气体(原料气体)被提供给空心丝膜 814 的内侧。

[0610] 空心丝膜 814 可以利用目前公知的空心丝膜,只要具有气体分离性能,就可以为任意材料。作为一例,由高分子材料、特别是聚酰亚胺、聚砜、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚碳酸酯等在常温(23℃)下为玻璃状的高分子材料形成的空心丝膜,其气体分离性能良好,故优选。

[0611] 空心丝束 815 是将例如 100 ~ 1000000 根左右的空心丝膜 814 集束成的空心丝束。集束成的空心丝束的形状没有特别限制,但从制造的容易度及容器的耐压性的观点考虑,作为一例,优选圆柱状。另外,在图 20 中例示有空心丝膜 814 实质上平行排列的形态,但可以为各空心丝膜交叉排列的形态。



[0612] 利用空心丝膜 814 分离的混合气体没有特别限定,例如,可以为包含相对于分离膜的透过速率之比为 2 以上的透过性大的气体和透过性小的气体的气体混合物。本实施方式的气体分离膜组件 801 可以用于以各种方式从混合气体分离特定气体成分。例如,可以进行各种气体的除湿、各种气体的加湿、富氮或富氧等。

[0613] 管板 821、822 与箱体 810 的形状相对应并设置为大致圆盘状,在保持了各空心丝膜 814 的开口的状态下固定空心丝束 815 的端部。管板 821、822 可以为聚乙烯或聚丙烯等热塑性树脂或者含有环氧树脂或聚氨酯树脂等的热固性树脂。管板 821、822 起到一体地固着许多空心丝膜 814 的作用。另外,起到密封空心丝膜 814 彼此之间及空心丝束 815 和箱体 810 的内面之间的作用。如图 20 所示,由箱体 810 和 2 个管板 821、822 形成 1 个密闭空间 818(如后所述,具有透过气体排出口 810c),在该密闭空间 818 内导入已透过空心丝膜 814 的透过气体。进而,由箱体 810 及管板 821 形成混合气体空间 819a,由箱体 810 及管板 822 形成未透过气体空间 819b。需要说明的是,为了密封管板 821、822 和箱体 810 的内面之间,也可以设置其它密封装置。

[0614] 需要说明的是,作为用于管板 821、822 的环氧树脂,例如在氮膜组件的情况下,可以利用日本特公平 2-36287 等中所记载那样的环氧树脂,另外,在有机蒸气分离组件的情况下,可以利用 W02009/044711 等中所记载那样的环氧树脂。

[0615] 如图 20 所示,箱体 810 作为整体设置为大致圆筒状。箱体 810 在上游侧(图的左侧)具有用于将混合气体导入箱体 810 内的混合气体入口 810a,在下游侧(图的右侧)具有未透过气体出口 810b,在侧壁部具有透过气体出口 810c。透过气体出口 810c 的数目可以为 1 个,也可以为多个。多个透过气体出口 810c 可以沿箱体 810 的侧壁部以等间隔配置。在该例中,透过气体出口 810c 形成于与上游侧的管板 821 接近的位置(具体而言,没有后述的膜构件 831 存在的空心丝束 815 的露出部分 A1 的位置)。

[0616] 从混合气体入口 810a 导入的混合气体,从管板 821 的端面进入各空心丝膜 814 内并在其内部朝向下游侧流动。此时,混合气体中的一部分透过到空心丝膜 814 外,该透过气体被送入到密闭空间 818 内,接着,经由透过气体出口 810c 排出到箱体外。另一方面,没有透过空心丝膜的未透过气体直接在空心丝膜 814 内朝向下游侧流动,从下游侧的端面被送出到膜外,接着,经由未透过气体出口 810b 排出到箱体外。

[0617] 需要说明的是,混合气体入口 810a 及 / 或未透过气体出口 810b,可以配置成其中心轴与箱体 810 的中心轴(即空心丝束 815 的中心轴)一致。另外,如图 21(A) 的例子所示,箱体 810 可以具有圆筒状构件 811 和安装于其两端部的管板保持构件 813(一者未图示)。筒状构件 811 和管板保持构件 813 的连接部可以进行焊接。作为一例,管板保持构件 813 的内周面包含直径尺寸为一定的直线部 813a、直径尺寸大于该直线部 813a 的大径部 813b 和直径尺寸缓慢变小的锥形部 813c。需要说明的是,如图 21(A) 所示,管板 822 具有存在空心丝膜 814 的空心丝膜埋设部 822a 和其周边的没有空心丝膜 814 存在的无垢部 822b。

[0618] 如图 20、图 21 所示,在本实施方式的气体分离膜组件 801 中,在空心丝束 815 的外周面卷绕有膜构件 831。膜构件 831 以其一端部 831a(也称为膜端部 831a)与管板 822 接近、另一端部 831b 从管板 821 离开规定的距离的方式进行配置。在图 20 中,没有用膜构件 831 被覆的空心丝束 815 的区域由符号 A1(露出部分)表示。膜构件 831 可以以被覆空心

丝束的外表面的 50%~95%、优选 70%~92% 的方式构成。另外,膜构件 831 可以如下方式构成:两端部与各个管板接近并覆盖空心丝束的整个外表面,在管板 821 的附近,在膜构件 831 上打开 1 个或多个孔。

[0619] 膜构件 831 只要为实质上气体不透过性的材质,就可以为任意材质。需要说明的是,“实质上气体不透过性”是指膜构件的气体透过足够小,可以限制气体的流路。例如可以为聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯等塑料膜。其中,在耐热性、耐溶剂性、加工性方面,优选聚酰亚胺。除塑料膜之外,也可以为铝或不锈钢等金属箔。膜的厚度可以在数十  $\mu\text{m}$ ~数 mm 的范围内。

[0620] 膜构件 831 可以通过固着一张膜的侧缘彼此来形成为筒状,或也可以使用没有接缝的筒状构件。作为固着膜的侧缘彼此的装置,可以利用例如粘接剂、胶带等。

[0621] 需要说明的是,例如在管板为环氧树脂的情况下,膜端部进入管板内时(例如,使膜端部埋设于管板材料而进行固化的情况等),有可能以该部分为起点,管板破裂或产生损伤。因此,在本实施方式中,膜端部以不埋设于管板内的方式构成。另一方面,在为这样的构成的情况下,如图 21 所示,有可能在膜端部 831a 和管板 822 之间产生间隙部 A31(为了说明,夸大间隙部 A31 的大小来描述)。

[0622] 如图 20、图 21 所示,在本实施方式中,设置有密封膜端部 831a 和管板 822 之间的间隙部 A31 的密封结构 850。在该例中,密封结构 850 以夹持膜 831a 的方式配置在膜两面,且具有以包围空心丝束 815 的方式形成为筒状的 2 个密封带 851、853(参照图 21)。

[0623] 密封带 851、853 均由可浸透液体状的树脂材料(作为一例为环氧)的材料形成,换言之,由具有规定的毛细管力的材料形成。密封带 851、853 只要是具有这样的功能的材料,就可以为任意材料,例如,可以为编入纤维而制作的网眼材料(例如布状或网状的材料)。纤维例如可以为化学纤维或天然纤维,也可以利用玻璃纤维或碳纤维等。

[0624] 如图 21 所示,第 1 密封带 851 配置在膜构件 831 的外周面,第 2 密封带 853 配置在膜构件 831 的内周面。各密封带 851、853 以从膜端部 831a 延伸至管板 822 侧的方式配置。各密封带 851、853 的延伸出的一部分埋设于管板 822 内的无垢部 822b。

[0625] 如图 21(A) 所示,在第 1 密封带 851 上贴附有将该密封带 851 固定于膜构件 831 的固定胶带 855。作为一例,固定胶带 855 可以在空心丝束 815 的外周部往复一周的方式进行贴附。可以将固定胶带 855 卷绕两圈以上,或可以仅在外周部的一部分贴附固定胶带 855。

[0626] 如图 21(B) 所示,2 个密封带 851、853 的重叠部可以用固定装置 857 固定。作为固定装置 857,作为一例,可以为机械固定两构件的装置,也可以为例如订书机的针。此外,例如也可以利用丝或金属丝等。

[0627] 如后所述,密封带 851、853 具有防止透过气体从间隙部 A31 漏出的功能。为了高效地防止漏出,密封带 851、853 中的面向至少间隙部 A31 的区域为树脂材料浸透并固化的状态。由此,对密封带 851、853 赋予气体不透过性,其结果,可以进一步防止气体的漏出。需要说明的是,如上所述的处理可以仅对 2 张密封带 851、853 中的一个实施。

[0628] 膜构件 831 及密封结构 850 例如可以如下制作。需要说明的是,下述工序为简单的一例,本部分的发明不受该工序顺序等任何限定。

[0629] 首先,准备空心丝束 815 及箱体(例如图 21 的材料)。另外,准备形成为规定的尺

寸的 1 张膜构件 831, 同时, 以夹持其端部 831a 附近的方式在膜两面重叠密封带 851、853, 用订书机 (一例) 固定密封带 851、853 的重叠部。

[0630] 接着, 将该状态的膜构件 831 卷绕于空心丝束 815 并用例如胶带 (未图示) 加以固定。然后, 在箱体 810 内的规定位置上配置空心丝束 815, 在空心丝束 815 的两端部形成管板 821、822。管板 821、822 可以通过将环氧材料填充于空心丝束 815 的端部并使其固化来形成。

[0631] 用图 21 的例子进行具体说明。作为一例, 环氧材料的填充在如下状态下进行: 将有空心丝束 815 进入的箱体 810 保持在垂直方向并在箱体下端部安装有模具 (未图示)。此时, 如图 21 (A) 所示, 所填充的环氧材料的液面设定在密封带 851、853 的前端埋设于管板 822 内但没有埋设端部 831a 那样的位置。密封带 851、853 的端部浸渍于环氧材料时, 利用毛细管力, 在密封带 851、853 (至少包含面向间隙部 A31 的部分的区域) 中浸透环氧材料。

[0632] 然后, 通过在规定位置上切断使管板材料固化的固化后的管板 822, 使空心丝膜 814 开口。接着, 根据需要, 进行与现有工序同样的组装工序 (例如用于使箱体 810 完成的工序等), 使组件完成。

[0633] 需要说明的是, 可以以如下的顺序配置膜构件 831 及密封带 851、853: 首先, 将第 2 密封带 853 卷绕于空心丝束 815, 接着, 卷绕膜构件 831, 然后, 卷绕第 1 密封带 851。

[0634] 下面, 对如上构成的本实施方式的分膜组件的使用方法的一例进行说明。需要说明的是, 本实施方式的分膜组件的使用方法并不限定于下述方法。

[0635] 首先, 将混合气体从混合气体入口 810a 导入到箱体 810 内的混合气体空间 819a。所导入的该混合气体从管板 821 的端面进入到各空心丝膜 814 内并在其内部朝向下游侧移动。此时, 优选空心丝膜 814 内的压力高于密闭空间 818 的压力, 例如, 优选以 0.01MPaG ~ 10MPaG 的压力供给混合气体; 使密闭空间 818 为减压状态等。此时, 混合气体的一部分选择性地透过空心丝膜 814, 被送出到空心丝膜 814 外的密闭空间 818。另一方面, 未透过的气体直接在空心丝膜 814 内朝向下游侧流动, 从下游侧的端面放出到空心丝膜 814 外的未透过气体空间 819b。

[0636] 假设在没有配置膜构件 831 的情况下, 如图 21 (B) 的箭头 f3 所示, 来自空心丝膜 814 的透过气体的前进方向为十字流方向 (即与空心丝膜 814 交叉的方向)。或者, 如 f4 所示, 透过气体的前进方向为与 f2 相反的流动那样的并流方向, 而且, 为 f3 那样的流动。另一方面, 如本实施方式那样, 在空心丝束 815 上卷绕有膜构件 831 的情况下, 可以防止透过气体的散失, 透过气体在相对混合气体的供给方向 f1 为逆流的箭头 f2 的方向流动, 其结果, 可以提高气体分离的效率。特别是在本实施方式中, 设有对间隙部 A31 进行密封的密封结构 850, 可以防止透过气体通过该间隙部 A31 漏出到外部。因此, 可以更可靠地防止透过气体的散失, 可以更良好地进行气体分离的有效化。

[0637] 防止透过气体漏出可土通过制成膜端部 831a 直接埋设于管板 822 内的结构来实现, 此时, 有可能如上述那样产生以膜端部 831a 附近为起点的管板 822 的破裂或损伤。与其相对, 在本实施方式中, 为埋设与膜构件 831 不同的构件的密封带 851、853 的构成, 因此, 通过适宜选择密封带的材料, 可以防止这样的管板 822 的破裂或损伤的产生。

[0638] 如上所述, 即使密封带 851、85 为网眼材料, 与没有设置任何密封带的情况相比, 也可以抑制透过气体的漏出。但是, 在本实施方式中, 进而, 树脂材料浸透密封带 851、853

并在此固化,因此,可以更可靠地防止透过气体的漏出。

[0639] (其它实施方式)

[0640] 以上,对本部分的发明的一个方式进行了说明,但本部分的发明并不限定于上述内容,可以进行各种变更。

[0641] 例如,可以为仅具有第 1 及第 2 密封带 851、853 中的任一者的方式。另外,将第 1 密封带 851 固定于膜构件 831 的固定胶带 855 也可以省略。另外,固定 2 张密封带 851、853 的重叠部的固定装置 857(参照图 21(B))也可以省略。

[0642] 图 22 表示其它的密封环结构,图 22(A) 为组件整体的示意性截面图,图 22(B) 为其部分放大图。在该例中,对密封结构而言,例示有以填埋膜构件 831 和管板 822 之间的间隙部 A31 的方式配置的填充材料 891。对填充材料 891 而言,作为一例,可以为以包围膜构件 831 的方式注入的树脂材料(作为一例为耐热硅酮)。利用这样的填充材料 891,也可以防止透过气体从间隙部 A31 漏出,其结果,可以得到能够实施有效的气体分离的组件。填充材料 891 例如可以通过如下方法来形成:在箱体 810 内形成管板 822 后,在箱体侧壁上形成 1 个或多个孔,从孔中注入填充材料 891 并使其固化。

[0643] 设置这样的填充材料 891 的场所并不限定于图 22 所示的位置。例如图 23 所示,在膜构件 831 和箱体 810 之间且从间隙部 A31 离开规定距离的位置,可以配置填充材料 893。如图 23 所示,填充材料 893 也可以配置在膜构件 831 的长度方向上的一处。这样的填充材料 893 以可以遮挡气体的流动的方式并以在膜构件 831 的外周往复一周的方式配置,对其宽度而言,作为一例,可以为 3mm ~ 5mm 左右(例如膜的外表面的 0.5%)以上。

[0644] 或者,在膜构件 831 的外周往复一周的填充材料,可以以填埋膜构件 831 和箱体 810 之间的缝隙的方式遍及更宽广(长)范围内进行填充,例如,可以占覆盖膜构件的外表面的 10%以上的范围。

[0645] 另外,如图 24 所示,本部分的发明的气体分离膜组件可以具有用于使净化气体流动的结构。该气体分离膜组件具备空心丝束 915、箱体 910、固定空心丝束 915 的两端部的 2 个管板 921、922、卷绕于空心丝束的外周面的气体不透过性的膜构件 931 和密封膜构件 931 的端部和管板 922 之间的间隙部的密封结构 950。该气体分离膜组件还具备用于输送净化气体的芯管 971。

[0646] 与图 20 的组件同样,箱体 910 在上游侧(图的左侧)具有混合气体入口 910a,在侧壁部具有透过气体出口 910c。比管板 922 更靠下游侧的结构与图 20 的组件稍微不同,在箱体 910 的侧壁部形成未透过气体出口 910b,在箱体 910 的中心部通过芯管 971。

[0647] 芯管 971 为两端中的一者闭塞且另一者开口的构件,开口部在成为下游侧(管板 922 侧)的方向配置。芯管 971 贯穿管板 922 并延伸,其前端部分埋设于上游侧的管板 921。芯管 971 在成为 2 个管板 921、922 之间的区域具有孔 971a。

[0648] 对如上构成的组件而言,基本的气体分离的原理与图 20 的组件相同。从芯管 971 的开口部(净化气体入口 910d)供给净化气体,该净化气体通过孔 971a 放出到箱体 910 内的密闭空间 918 内。该净化气体在空心丝束 914 之间在 f2 方向(相对混合气体供给方向为逆流的方向)流动,将放出到同空间内的透过气体挤压到透过气体出口 910c 侧,由此促进透过气体的排出。

[0649] 在利用这样的净化气体的组件中,也优选设置密封膜构件 931 和管板 922 之间的

间隙部的密封结构 950。密封结构 950 也可以使用上述的各种结构中的任一种。由此,防止透过气体及净化气体从间隙部漏出,使透过气体及净化气体在 f2 方向良好地流动,其结果,可以谋求气体分离的进一步有效化。

[0650] (发明内容)

[0651] 涉及部分 F 的发明如下所述。

[0652] 1. 一种气体分离膜组件,具备:

[0653] 将具有气体分离性能的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0654] 具有混合气体入口、透过气体出口及未透过气体出口并在内部配置有上述空心丝束的箱体;

[0655] 固定上述空心丝束的两端部的 2 个管板;

[0656] 卷绕于上述空心丝束的外周面的气体不透过性的膜构件,所述膜构件以其一端部与混合气体供给方向下游侧的上述管板接近且另一端部从混合气体供给方向上游侧的上述管板离开的方式进行配置;和

[0657] 对膜构件的上述一端部和上述管板之间的间隙部进行密封的密封结构。

[0658] 2. 如上述 1 所述的气体分离膜组件,其中,上述密封结构具有密封带,所述密封带在膜构件的上述一端部中卷绕于上述膜构件的径向内侧或外侧,且从该端部朝向上游侧的上述管板侧延伸,延伸出的一部分埋设于上述管板内。

[0659] 3. 如上述 2 所述的气体分离膜组件,其中,作为上述密封带,具有第 1 密封带和第 2 密封带,

[0660] 所述第 1 密封带由液状的树脂材料可浸透的材料形成,卷绕于上述膜构件的径向外侧;

[0661] 所述第 2 密封带由液状的树脂材料可浸透的材料形成,卷绕于上述膜构件的径向内侧。

[0662] 4. 如上述 2 或 3 所述的气体分离膜组件,其中,上述密封带为网眼材料。

[0663] 5. 如上述 3 或 4 所述的气体分离膜组件,其中,在上述密封带中的至少面向上述间隙部的区域内,树脂材料浸透并固化,由此密封上述间隙部。

[0664] 6. 如上述 3 所述的气体分离膜组件,其中,上述密封结构还具有将上述第 1 密封带固定于上述膜构件的固定胶带。

[0665] 7. 如上述 3 所述的气体分离膜组件,其中,上述密封结构还具有固定装置,所述固定装置用于固定从膜构件的上述一端部延伸出的上述第 1 密封带的延伸部和从膜构件的上述一端部延伸出的上述第 2 密封带的延伸部。

[0666] 8. 如上述 1 所述的气体分离膜组件,其中,上述密封结构具有以填埋膜构件的上述一端部和上述管板之间的上述间隙部的方式配置的填充材料。

[0667] 9. 如上述 1~8 中任一项所述的气体分离膜组件,其以膜构件的上述一端部不进入上述管板的内部的方式构成。

[0668] 10. 如上述 1~9 中任一项所述的气体分离膜组件,其中,上述膜构件的材料为聚酰亚胺。

[0669] [部分 G:充分确保管板周边的密封性能的气体分离膜组件]

[0670] (技术领域)

[0671] 本发明涉及一种利用空心丝膜进行气体分离的气体分离膜组件,特别涉及一种气体分离膜组件等,所述气体分离膜组件即使在使用固化收缩比较容易的管板材料的情况下,也可以充分地确保管板周边的密封性能,进而可以在高温下良好地使用。

[0672] (背景技术)

[0673] 空心丝型的气体分离膜组件通常具备:具有由具有选择透过性的许多空心丝膜构成的空心丝束的空心丝元件和收容该空心丝元件的空心的箱体。空心丝束的一端或两端利用树脂的固化板(管板)被固定。

[0674] 气体分离膜通常所供给的气体越为高温高压,气体的透过速率越大。因此,在使用气体分离膜组件的情况下,有时研究将原料气体用压缩器等压缩后提供给组件。该压缩后的气体根据情况有时为 149℃~260℃左右。

[0675] 但是,存在如下问题:在进行如上所述的高温的混合气体的分离的组件的情况下,需要使用具有耐热性的管板材料,但这样的管板材料通常在进行固化时容易固化收缩,其结果,管板周边的密封性能有可能不充分。本部分的发明是鉴于该方面而完成的,其目的在于提供一种分离膜组件等,所述分离膜组件即使在使用固化收缩比较容易的管板材料的情况下,也可以充分地确保管板周边的密封性能,进而可以在高温下良好地使用。

[0676] 该部分所公开的主要发明要点如下所述。

[0677] 本部分的发明的一个方式的气体分离膜组件具备:

[0678] 将具有气体分离性能的许多空心丝膜集束成的空心丝束;

[0679] 在内部配置有上述空心丝束的箱体;和

[0680] 固定上述空心丝束的至少一端部的管板;

[0681] 所述气体分离膜组件以上述管板的外周面不与上述箱体的内周面粘接的方式构成,

[0682] 其中,所述气体分离膜组件还具备将上述管板的外周面和上述箱体的内周面之间密封的密封构件。

[0683] 另外,本部分的发明的一个方式的气体分离膜组件的制造方法,所述气体分离膜组件具备:将具有气体分离性能的许多空心丝膜集束成的空心丝束、在内部配置有上述空心丝束的箱体、和固定上述空心丝束的至少一端部的管板,其中,所述制造方法包含如下步骤:

[0684] 在上述箱体的内周面中的至少上述管板相接的部分涂敷脱模剂的步骤、

[0685] 在上述箱体内的一部分填充热固性树脂的步骤、

[0686] 通过使上述热固性树脂固化来形成上述管板的步骤、和

[0687] 在上述热固性树脂固化后在上述管板的外周面和上述箱体的内周面之间设置密封构件的步骤。

[0688] 需要说明的是,本说明书中的用语的定义如下所述。

[0689] “高温条件”或“高温”是指例如 80℃~300℃的范围内。

[0690] “筒状容器”并不限定于两端开口的容器,也包含仅一端开口的容器。

[0691] 根据本部分的发明,可以提供一种气体分离膜组件等,所述气体分离膜组件即使在使用固化收缩比较容易的管板材料的情况下,也可以充分确保管板周边的密封性能,而且,即使在高温下,也可以良好地使用。

[0692] (部分 G 中的实施方式)

[0693] 下面,参照附图对本部分的发明的一个实施方式进行说明。需要说明的是,在图 25 中,作为一例,更具体地显示箱体(详细下述)的形状。另外,下述说明的构成归根到底为表示一例的构成,本发明的气体分离膜组件并不限于这些构成。

[0694] 图 25、图 26 所示的气体分离膜组件(以下,也简称为组件)1001 具备:将许多空心丝膜 1014 集束成的空心丝束 1015、收容该空心丝束的箱体 1010、和在空心丝束 1015 的两端部设置的管板 1021、1022。作为一例,该组件 1001 为所谓的钻孔进料型(bore feed Type)的组件,混合气体(原料气体)被提供给空心丝膜 1014 的内侧。

[0695] 空心丝膜 1014 可以利用目前公知的空心丝膜,只要具有气体分离性能,就可以为任意材料的空心丝膜。作为一例,由高分子材料、特别是聚酰亚胺、聚砜、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚碳酸酯等在常温(23℃)下为玻璃状的高分子材料形成的空心丝膜,气体分离性能良好,故优选。

[0696] 空心丝束 1015 是将例如 100 ~ 1000000 根左右的空心丝膜 1014 集束成的空心丝束。集束成的空心丝束 1015 的形状没有特别限制,但从制造的容易度及容器的耐压性的观点考虑,作为一例,优选圆柱状。另外,在图 25 中例示有空心丝膜 1014 实质上平行排列的形态,但可以为各空心丝膜交叉排列的形态。

[0697] 利用空心丝膜 1014 分离的混合气体没有特别限定,例如,可以为包含相对于分离膜的透过速率之比为 2 以上的透过性大的气体和透过性小的气体的气体混合物。本实施方式的气体分离膜组件 1001 可以用于以各种方式从混合气体分离特定气体成分。例如,可以进行各种气体的除湿、各种气体的加湿、富氮或富氧等。

[0698] 管板 1021、1022 与箱体 1010 的形状相对应而形成大致圆盘状(详细内容如下所述),在保持了各空心丝膜 1014 的开口的状态下固定空心丝束 1015 的端部。管板在该例中起到密封空心丝膜彼此之间的作用。管板还可以为聚乙烯或聚丙烯等热塑性树脂或者含有环氧树脂或聚氨酯树脂等的热固性树脂。下面,对管板为热固性树脂的例子进行说明。

[0699] 需要说明的是,作为用于管板 1021、1022 的环氧树脂,例如在氮膜组件的情况下,可以利用日本特公平 2-36287 等中所记载那样的环氧树脂,另外,在有机蒸气分离组件的情况下,可以利用 W02009/044711 等中所记载那样的环氧树脂。

[0700] 如图 25 所示,在本实施方式中,由箱体 1010 和 2 个管板 1021、1022 形成 1 个密闭空间 1018(如后所述,具有透过气体排出口 1010c),在该密闭空间 1018 内导入已透过空心丝膜 1014 的透过气体。进而,由箱体 1010 及管板 1021 形成混合气体空间 1019a,由箱体 1010 及管板 1022 形成未透过气体空间 1019b。

[0701] 如图 25 所示,箱体 1010 作为整体设置为大致圆筒状。箱体 1010 在上游侧(图的左侧)具有用于在箱体 1010 内导入混合气体的混合气体入口 1010a,在下游侧(图的右侧)具有未透过气体出口 1010b,在侧壁部具有透过气体出口 1010c。透过气体出口 1010c 的数目可以为 1 个,也可以为多个。多个透过气体出口 1010c 可以沿箱体 1010 的侧壁以等间隔配置。

[0702] 从混合气体入口 1010a 导入的混合气体,从管板 1021 的端面进入各空心丝膜 1014 内,在其内部朝向下游侧流动。此时,混合气体中的一部分为已透过到空心丝膜 1014 外的透过气体,该透过气体被送入密闭空间 1018 内,接着,经由透过气体出口 1010c 排出到箱体

外。另一方面,没有透过空心丝膜的未透过气体直接在空心丝膜 1014 内向下游侧流动,从下游侧的端面被送出到膜外,接着,经由未透过气体出口 1010b 排出到箱体外。

[0703] 需要说明的是,混合气体入口 1010a 及 / 或未透过气体出口 1010b 可以配置成其中心轴与箱体 1010 的中心轴(即空心丝束 1015 的中心轴)一致。另外,如图 26 的例子所示,箱体 1010 可以具有圆筒状构件 1011 和安装于其两端部的帽构件 1012(一者未图示)。筒状构件 1011 及帽构件 1012 作为一例可以为金属制。

[0704] 具体而言,圆筒状构件 1011 是内径为  $d_0$  的空心构件且在其端部形成厚壁部 1011a、1011b。第 1 厚壁部 1011a 设置于圆筒状构件 1011 的端面附近,该部分的内径形成成为比内径  $d_0$  小。第 2 厚壁部 1011b 设置于比第 1 厚壁部 1011a 更靠轴方向内侧,该部分的内径也形成成为比内径  $d_0$  小。厚壁部 1011a 和厚壁部 1011b 之间的部分的内径大于两厚壁部 1011a、1011b 的内径,作为一例可以为  $d_0$ 。

[0705] 与圆筒状构件 1011 的这样的结构相对应,管板 1021 形成为如下的形状。即,如图 26 所示,管板 1021 广义上具有直径不同的 3 个部分(从外侧起依次为第 1 部分 1021a、第 2 部分 1021b 及第 3 部分 1021c),其中,以中间部分 1021b 的直径为最大的方式进行设置。在该例中,第 1 部分 1021a 和第 2 部分 1021b 的界限为锥形面。另外,第 2 部分 1021b 和第 3 部分 1021c 的界限为直面(在与圆筒状构件的中心轴正交的方向扩展的面)。

[0706] 使用分离膜组件 1001 时,利用混合气体的压力,在管板 1021 上施加将该管板挤入到圆筒状构件 1011 内的方向的力。但是,根据图 26 那样的构成,管板 1021 的一部分和厚壁部 1011b 抵接,由此可以限制管板 1021 的移动,因此,管板 1021 不会挤入到内部。

[0707] 需要说明的是,没有限定,但可以在管板的第 2 部分 1021b 和第 3 部分 1021c 的连接部 1021f 设置有 R 形状。由此,可以缓和该部分中的应力集中并防止管板的破损等。

[0708] 图 26 的例子表示管板 1021 为热固性树脂、且因固化收缩使管板 1021 的直径收缩若干的状态。在这样的构成的情况下,有可能不能充分确保管板 1021 和圆筒状构件 1011 之间的密封,因此,在本实施方式中,设置有助于将两构件间密封的环状的密封构件 1060。

[0709] 如图 26 所示,在管板的第 1 部分 1021a 的外周部形成有环状的阶部 1021s。该阶部 1021s 和圆筒状构件 1011 的内周面协动,整体地形成环状的凹槽 C1,在该凹槽 C1 中配置有环状的密封构件 1060。

[0710] 密封构件 1060 为由弹性构件形成的环状零件,也可以为嵌入于凹槽 C1 内的零件(例如 O 环等)。或者,可以为将密封用的树脂材料填充在凹槽 C1 内并通过该树脂材料固化而作为密封构件起作用的零件。O 环的截面形状可以为圆形,也可以为椭圆形。作为“由弹性构件构成的环状的零件”,除 O 环之外,可以为截面形状是大致 V 型的 V 型密封件、大致 U 型的 U 型密封件等。进而,例如可以为矩形、多角形或 X 型等截面形状的零件。需要说明的是,在图 26 的例子中,密封构件 1060 对管板 1021 和箱体 1010 之间进行密封,同时也对管板 1021 和帽构件 1012 之间进行密封。

[0711] 另外,图 26 所示的结构归根到底为一例,对本部分的发明没有任何限定。例如,管板的第 1 部分 1021a 和第 3 部分 1021c 的直径可以相同。或者,可以使用由第 1 部分 1021a 和第 3 部分 1021c 构成那样的管板。另外,第 1 部分 1021a 和第 2 部分 1021b 之间的面可以不是图 26 那样的锥形面而是直面。同样,第 2 部分 1021b 和第 3 部分 1021c 之间的面可以不是图 26 那样的直面而是锥形面。进而,密封构件 1060 对管板 1021、箱体 1010 和帽构



件 1012 之间进行密封,但也可以与管板 1021 和箱体 1010 之间的密封构件不同,另外具备箱体 1010 和帽构件 1012 之间的密封构件。

[0712] 图 27 为图 26 的 A-A 线中的截面图。如该图所示,也可以在圆筒状构件 1011 的内周面的两处形成有凹部 1011d、1011d。此时,管板构件进入到该凹部 1011d、1011d 中而进行固化(详细内容如下所述),其结果,可以防止管板 1021 的旋转。需要说明的是,对凹部 1011d 的数目没有特别限定,可以仅为 1 个,也可以为 3 个以上。

[0713] 制造如上所述构成的气体分离膜组件 1001 的方法,作为一例可以为如下所述的方法。即,本实施方式的制造方法包含如下步骤:

[0714] (a) 在箱体的内周面中至少在管板相接的部分涂敷脱模剂的步骤;

[0715] (b) 在箱体内的一部分填充固化前的热固性树脂的步骤;

[0716] (c) 通过使被填充后的热固性树脂固化来形成管板的步骤;和

[0717] (d) 在热固性树脂固化后在管板的外周面和箱体的内周面之间设置环状的密封构件的步骤。

[0718] 通过如上述(a)的步骤那样涂敷脱模剂,在步骤(c)的固化工序中,管板(作为一例为环氧树脂)从箱体(作为一例为金属)上良好地脱模。假设在不使用脱模剂的情况下,在树脂固化时,有可能管板不从主体离开,根据情况在管板上产生裂缝等。

[0719] 在上述(b)的步骤中,可以将未图示的模具安装于圆筒状构件 1011 的端部,在该状态下实施管板树脂的注入。此时,模具具有与管板的阶部 1021s(参照图 26)相对应的环状的凸部,利用该凸部,可以在管板上形成阶部 1021s。

[0720] 在上述(d)的步骤中,如上所述,可以在凹槽 C1 中嵌入例如 O 环等环状弹性构件,或者在凹槽 C1 中注入树脂并使其固化,由此可以形成密封构件 1060。

[0721] 根据以上说明那样的本实施方式的气体分离膜组件 1001,即使在因管板 1021 的固化收缩不能确保管板外周面和箱体内周面之间的密封的情况下,也另行设置有密封构件 1060,因此,可以充分地确保两构件间的密封。

[0722] 其对特别是在高温下使用的气体分离膜组件的情况有利。即,一般而言,不易固化收缩的材料有具有弹性且玻璃化转变温度低、缺乏耐热性的趋势。另一方面,耐热性优异的管板材料有容易固化收缩的趋势。假设在使用这样耐热性的材料且管板与箱体粘接那样的构成的情况下,有可能因管板材料的固化收缩而施加延伸应力,在管板上产生裂缝。与其相对,根据本实施方式,通过在箱体内涂敷脱模剂来防止管板材料的粘接,同时,利用环状密封构件来确保管板和箱体之间的密封。因此,可以提供一种防止在管板上产生裂缝且也充分地确保密封性能的气体分离膜组件。

[0723] 需要说明的是,在上述说明中,主要对 2 个管板 1021、1022 中的一个管板 1021(图 26)进行了说明,但两个管板 1021、1022 可以具有同样的构成。或者,可以仅在一个管板上设置图 26 那样的结构。进而,本实施方式那样的管板、环状密封构件及箱体的结构不限于于钻孔进料型(bore feed Type)的组件,也可应用于壳进料型(shell feed Type)的组件,还可以应用于其它类型的组件。

[0724] (发明内容)

[0725] 部分 G 涉及的发明如下所述。

[0726] 1. 一种气体分离膜组件,具备:

- [0727] 将具有气体分离性能的许多空心丝膜集束成的空心丝束、
- [0728] 在内部配置有上述空心丝束的箱体、和
- [0729] 固定上述空心丝束的至少一端部的管板；
- [0730] 所述气体分离膜组件以上述管板的外周面不与上述箱体的内周面粘接的方式构成，
- [0731] 其中，所述气体分离膜组件还具备对上述管板的外周面和上述箱体的内周面之间进行密封的密封构件。
- [0732] 2. 如上述 1 所述的气体分离膜组件，其中，上述管板具有与上述箱体的内周面协动而形成环状的凹槽的阶部。
- [0733] 3. 如上述 1 或 2 所述的气体分离膜组件，其中，上述箱体具有包围上述空心丝束的筒状构件和在该筒状构件的端部设置的帽构件，
- [0734] 在上述筒状构件上形成有内径部分变小的厚壁部，上述管板与该厚壁部抵接，由此防止上述管板向上述筒状构件的轴方向内侧的移动。
- [0735] 4. 如上述 1～3 中任一项所述的气体分离膜组件，其中，上述密封构件为嵌入于上述环状的凹槽的环状弹性构件。
- [0736] 5. 一种气体分离膜组件的制造方法，所述气体分离膜组件具备：将具有气体分离性能的许多空心丝膜集束成的空心丝束、在内部配置有上述空心丝束的箱体、和固定上述空心丝束的至少一端部的管板，其中，所述气体分离膜组件包含如下步骤：
- [0737] 在上述箱体的内周面中的至少上述管板相接的部分涂敷脱模剂的步骤、
- [0738] 在上述箱体内的一部分填充热固性树脂的步骤、
- [0739] 通过使上述热固性树脂固化来形成上述管板的步骤、和
- [0740] 在上述热固性树脂固化后在上述管板的外周面和上述箱体的内周面之间设置密封构件的步骤。
- [0741] [ 实施例 ]
- [0742] [ 涉及部分 A 的实施例 ]
- [0743] 下面，利用实施例对部分 A 的发明进行进一步说明。需要说明的是，部分 A 的发明并不限于以下的实施例。
- [0744] < 空心丝膜的玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 的测定方法 >
- [0745] 按照 JIS K7121 的外插玻璃转变起始温度的测定方法，使用岛津制作所 DSC50 装置，在试样量 2mg、氮气气氛下以 10℃ /min 从室温至 400℃ 实施玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 的测定。
- [0746] < 空心丝膜的形状保持率的测定方法 >
- [0747] 在形状保持率的测定中，对将 200mm 长度的空心丝在 175℃ 的热风式恒温器中保持了 2 小时的热处理前后的长度进行测定。将热处理后的长度相对于热处理前的原本的比例设为形状保持率。
- [0748] < 溶液粘度的测定方法 >
- [0749] 聚酰亚胺溶液的溶液粘度使用旋转粘度计（转子的剪切速率 1.75sec<sup>-1</sup>）在温度 100℃ 下进行测定。
- [0750] < 制造例 1 >

[0751] 在安装有搅拌机和氮气导入管的可拆式烧瓶中,与溶剂4-氯苯酚1882g一起加入4,4'-(六氟异亚丙基)-双(邻苯二甲酸酐)200毫摩尔、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酸酐225毫摩尔、均苯四酸二酸酐75毫摩尔、2,2',5,5'-四氯联苯胺250毫摩尔和3,7-二氨基-二甲基二苯并噻吩=5,5-二氧化物250毫摩尔,边在烧瓶内通入氮气边在搅拌下在反应温度190℃下进行聚合酰亚胺化反应20小时,制备聚酰亚胺浓度为17重量%的芳香族聚酰亚胺溶液。该芳香族聚酰亚胺溶液的100℃时的溶液粘度为1940泊。

[0752] 将上述制备成的芳香族聚酰亚胺溶液用400网眼的金属网进行过滤,将其作为掺杂液,使用具备空心丝纺丝用喷嘴的纺丝装置,从空心丝纺丝用喷嘴(圆形开口部外径1000μm、圆形开口部狭缝宽度200μm、芯部开口部外径400μm)的圆形开口部喷出掺杂液,同时从芯部开口部喷出氮气,形成空心丝状体,将其在氮气氛中通过后,浸渍于凝固液使其凝固,利用牵引辊进行牵引,得到了湿润空心丝膜。接着,干燥该空心丝膜,进一步在250℃下加热处理30分钟,得到了空心丝膜1。

[0753] 所得的空心丝膜1大致外径为410μm,内径为280μm。由空心丝膜形成丝束元件,接着,由这些各空心丝膜的丝束元件形成气体分离膜组件。

[0754] 以下在实施例1、2中,使用采用了上述制造的空心丝膜1的空气分离膜组件1,在比较例1、2中,使用采用了下述空心丝膜2的空气分离膜组件2或采用了空心丝膜3的空气分离膜组件3。

[0755] 将关于各空心丝膜的特性等示于表1。玻璃化转变温度、形状保持率利用上述方法测定。

[0756] 【表1】

空心丝膜	空心丝膜的材质	空心丝膜的外径(μm)	空心丝膜的内径(μm)	玻璃化转变温度(℃)	形状保持率(%)	$P'_{O_2}{}^{*2}$ ( $\times 10^{-5}$ $\text{cm}^3(\text{STP})/$ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )
[0757] 1	聚酰亚胺	410	280	300 > *1	99.5	9
2	聚砜	386	200	190	93	4.9
3	聚醚酰亚胺	160	95	223	99	4.5

[0758] \*1:空心丝膜1在玻璃化转变温度为300度以下不存在,不能用上述方法进行测定。

[0759] \*2: $P'_{O_2}$ 表示40℃时的氧透过速率。

[0760] 将关于各空气分离膜组件的各种情况示于表2。

[0761] 【表2】

空气分离膜组件	容器的内径(mm)	有效长度(mm)	组件内的丝的根数(根)	膜面积( $\text{m}^2$ )
[0762] 1	40	249	3500	1.12
2	40	496	3800	2.28
3	40	223	18000	2.02

[0763] <部分A的实施例1>

[0764] 以压力 0.2MPaG 将 175℃ 的空气提供给空气分离膜组件 1, 以非透过气体即富氮空气中的氧气浓度为 12% 的方式调整空气供给量, 在该条件下连续运转。在开始运转后的各经过时间内, 测定所制成的富氮空气的流量。将测定结果示于图 1。另外, 根据测定结果, 算出从运转开始经过 0 小时、140 小时、2069 小时后的空气分离膜的氧透过速率 ( $P'_{O_2}$ )、显示分离性能的氧气透过速率和氮气透过速率之比 ( $P'_{O_2}/P'_{N_2}$ )。将其结果示于表 3。

[0765] 在已开始运转的时刻 (0 小时),  $P'_{O_2}$  为  $35.4 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ , 由空气分离膜组件 1 得到的富氮空气的流量为  $0.748 \text{Nm}^3/\text{h}$ 。在运转开始后经过 140 小时,  $P'_{O_2}$  为  $33.4 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ , 比运转开始时仅降低了 5.6%。运转开始后经过 2069 小时后的  $P'_{O_2}$  为  $31.4 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ , 比运转开始时降低了 11%。由运转开始后经过 2069 小时后的空气分离膜组件 1 得到的富氮空气的流量为  $0.65 \text{Nm}^3/\text{h}$ , 比运转开始的时刻仅减少了 13%。由该结果可知, 即使在 175℃ 运转 2000 小时, 空气分离膜组件 1 也维持气体分离膜能力。

[0766] < 部分 A 的比较例 1 >

[0767] 使用空气分离膜组件 2, 尝试与实施例 1 同样的测定, 但在 175℃ 空心丝膜的收缩剧烈, 不能得到富氮空气。在保持于 175℃ 的空气分离膜组件 2 中观察到空心的破碎、断线、管板的形变等。

[0768] < 部分 A 的比较例 2 >

[0769] 除了使用空气分离膜组件 3 之外, 在与实施例 1 同样的条件下进行运转, 测定各经过时间的富氮空气的流量。将测定结果示于图 1。已开始运转的此刻的  $P'_{O_2}$  为  $19.3 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ , 由空气分离膜组件得到的富氮空气的流量为  $0.625 \text{Nm}^3/\text{h}$ 。在运转开始后经过 140 小时后, 分离膜的  $P'_{O_2}$  为  $11.3 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ , 比开始使用时减少了 41%, 由空气分离膜组件得到的富氮空气的流量为  $0.419 \text{Nm}^3/\text{h}$ , 比开始使用时减少了 35%。

[0770] < 部分 A 的实施例 2 >

[0771] 以所制造的富氮空气中的氧气浓度为 5% 的方式调整空气供给量, 除此之外, 与实施例 1 同样地进行测定。将测定结果示于图 2。已开始运转的此刻的富氮空气的流量为  $0.18 \text{Nm}^3/\text{h}$ 。运转开始后经过 2069 小时后的富氮空气的流量为  $0.15 \text{Nm}^3/\text{h}$ , 止于减少 16%。由该结果可知, 与实施例 1 同样, 即使在 175℃ 经过 2000 小时, 空气分离膜组件 1 也维持气体分离膜能力。

[0772]

[表3]

<在175°C下运转各时间后的富氮空气的流量和空气分离膜的特性>

空心丝膜	0小时			140小时后			2069小时后		
	制品量	P' O <sub>2</sub>	P' O <sub>2</sub> / P' N <sub>2</sub>	制品量	P' O <sub>2</sub>	P' O <sub>2</sub> / P' N <sub>2</sub>	制品量	P' O <sub>2</sub>	P' O <sub>2</sub> / P' N <sub>2</sub>
1	0.748	35.4	2.6	0.717	33.4	2.6	0.650	31.4	2.5
2	不能测定			不能测定			不能测定		
3	0.625	19.3	2.7	0.419	11.3	3.0	--	--	--

表中, 制品量表示制成的富氮空气的流量(单位为Nm<sup>3</sup>/h),  
 P' O<sub>2</sub>表示氧气透过速率(单位为×10<sup>-5</sup>cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg),  
 P' O<sub>2</sub>/P' N<sub>2</sub>表示氧气透过速率和氮气透过速率之比。

[0773] [涉及部分B的实施例]

[0774] 以下,利用实施例对部分B的发明进行说明,但本发明并不限于实施例。

[0775] < 实施例 1 >

[0776] ( 铸型树脂组合物的制造 )

[0777] 混合酚醛清漆的聚缩水甘油醚 100 重量份和羧基末端丁二烯 - 丙烯腈共聚物 ( 分子量 3100 ) 10 重量份, 在 150℃ 下加热 3 ~ 4 小时, 制备改性环氧树脂。混合制所制备的改性环氧树脂 100 重量份、甲基 -5- 降冰片烯 -2,3- 二羧酸酐 80 重量份和 2- 乙基 -4- 甲基咪唑 0.3 重量份, 进行搅拌而制备了铸型树脂组合物。

[0778] ( 管板的成形性的评价 )

[0779] 如图 4b 所示那样在  $\phi 100\text{mm}$  的模具内配置有将 12000 根聚酰亚胺空心丝膜 ( 长度 :100cm、外径 :500  $\mu\text{m}$  ) 集束成的丝束。使丝束的前端为下而实质上直立, 将通过上述手法制备的铸型树脂组合物慢慢注入到保温为 70℃ 的模具内。铸型树脂组合物的量被控制成厚度为 90mm 左右。注入后, 在 70℃ 下进行 12 小时一次固化后, 加热至 142℃ 并进行 4 小时后固化, 由此进行管板的成形。固化后, 从箱体中取出空心丝元件并通过目视进行观察, 进而将管板切开为大致两半并对中心部的状态也通过进行目视观察。

[0780] 其结果, 在成形后的管板上没有观察到裂缝。

[0781] [ 涉及部分 E 的实施例 ]

[0782] 以下, 表示对卷绕有膜构件的情况和没有卷绕的情况的气体分离膜组件的应答进行模拟的结果。表 1 表示组件的应答, “样式 A ( 十字流 )” 为没有卷绕膜构件的情况, “样式 B ( 逆流 )” 为卷绕有膜构件的情况。温度设为  $t = 25^\circ\text{C}$ 、混合气体的供给压力设为  $PF = 0.7\text{MPaG}$  进行计算。需要说明的是, 在此, 对供给作为混合气体的空气、以富氮空气为制品而得到的分离膜组件进行模拟。该富氮空气作为通过空心丝膜内从其下游侧端部排出的未透过气体被取出。表中的供给压力及供给流量表示分别为混合气体的空气的供给压力及流量, 制品浓度及制品流量表示分别作为未透过气体得到的制品的富氮空气的氮浓度及流量, 回收率表示在供给的混合气体中作为制品的未透过气体得到的比例 ( ( 制品流量 / 供给流量 ) \* 100 )。

[0783] 【表 4】

[0784]

样式	流动	主体	温度 t ℃	供给压力 PF MPaG	供给流量 FF Nm <sup>3</sup> /h	制品浓度 XR %N <sub>2</sub>	制品流量 FR Nm <sup>3</sup> /h	回收率 %	备注
A	十字流	1	25	0.7	131.9	95	62.0	47.0	
B	逆流	2	25	0.7	131.9	98.05	61.5	46.6	1和FF相同
		3	25	0.7	144.8	95	73.2	50.6	1和XR相同

[0785] 如表 4 所示, 就相同的供给流量 FF 而言 ( 参照主体 1、2 ), 卷绕有膜构件的主体 2 的情况可以提高制品浓度 XR。另一方面, 就相同的制品浓度 XR 而言 ( 参照主体 1、3 ), 卷绕有膜构件的主体 3 的情况可以提高制品流量 FR 及回收率。即, 由这些结果可知, 卷绕膜构件对气体分离的效率化是有效的。

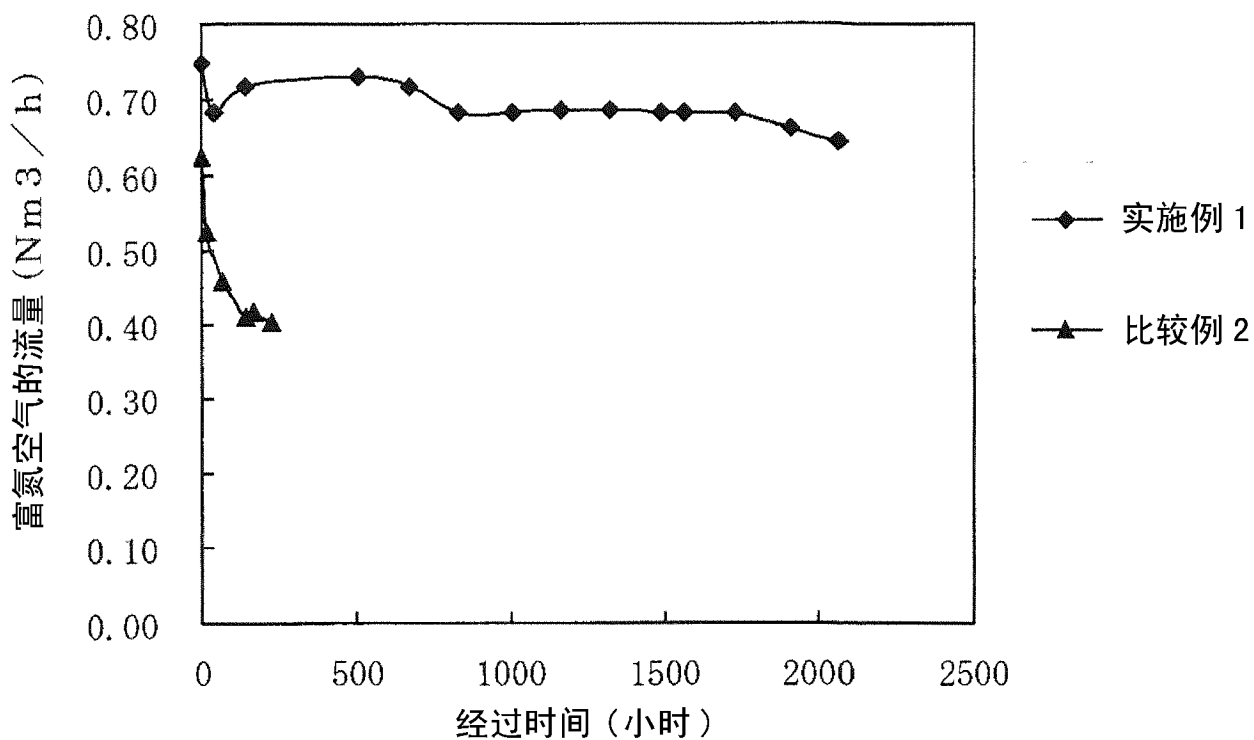


图 1

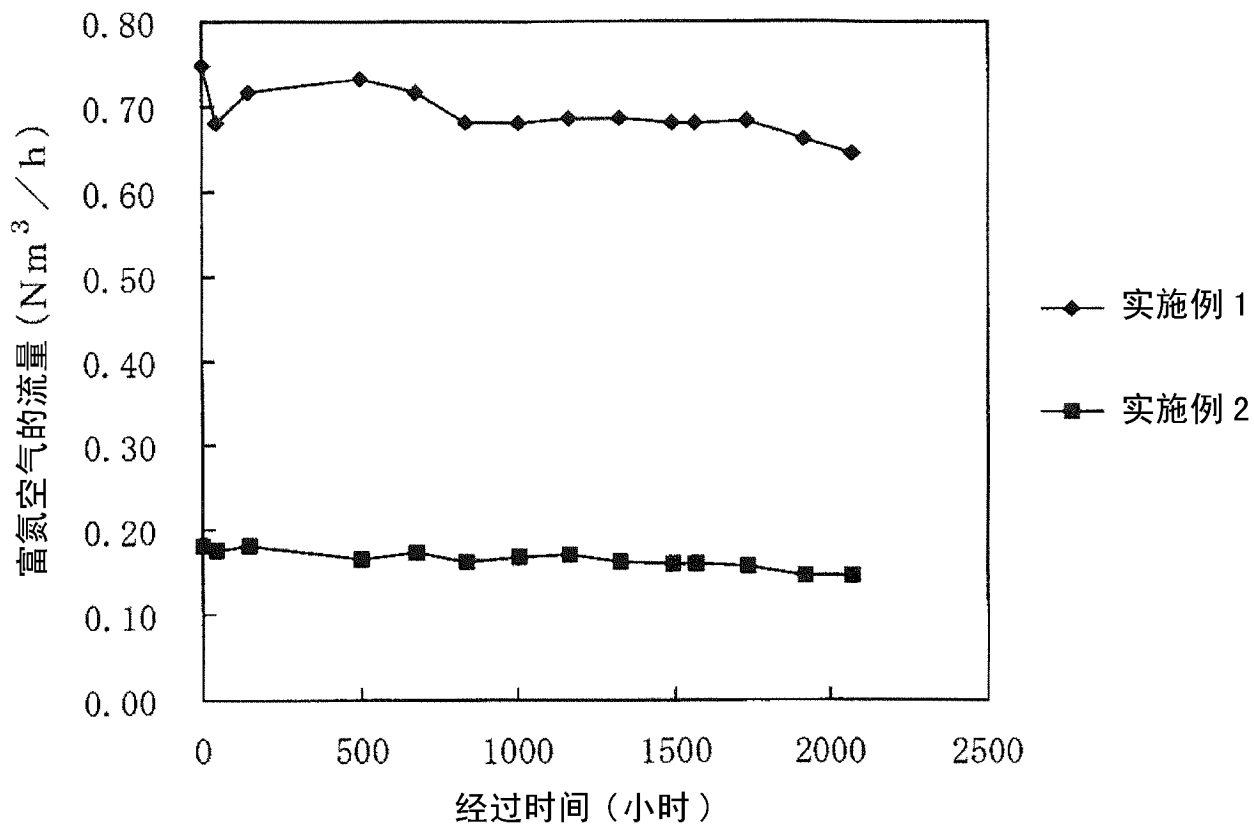


图 2

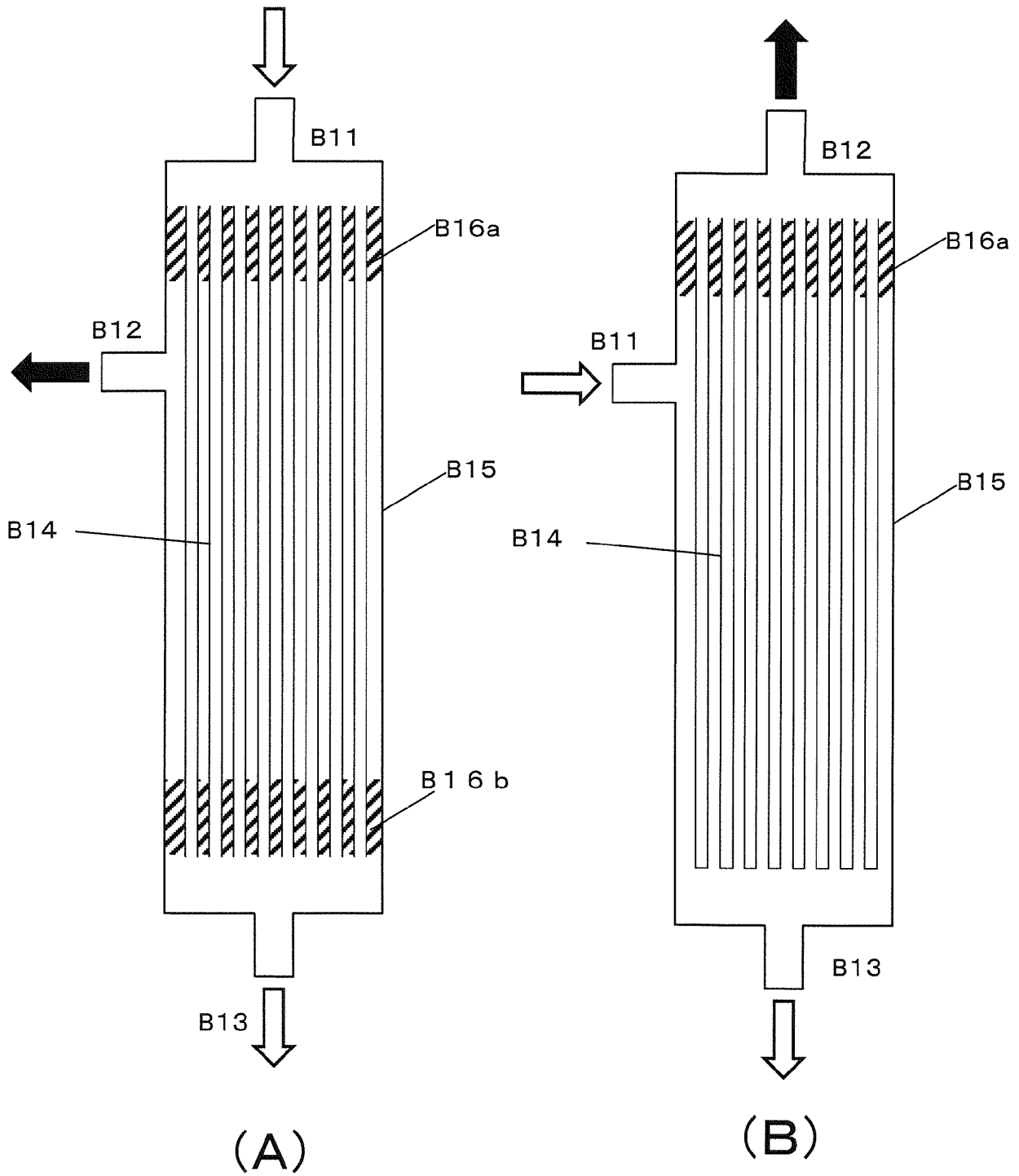


图 3



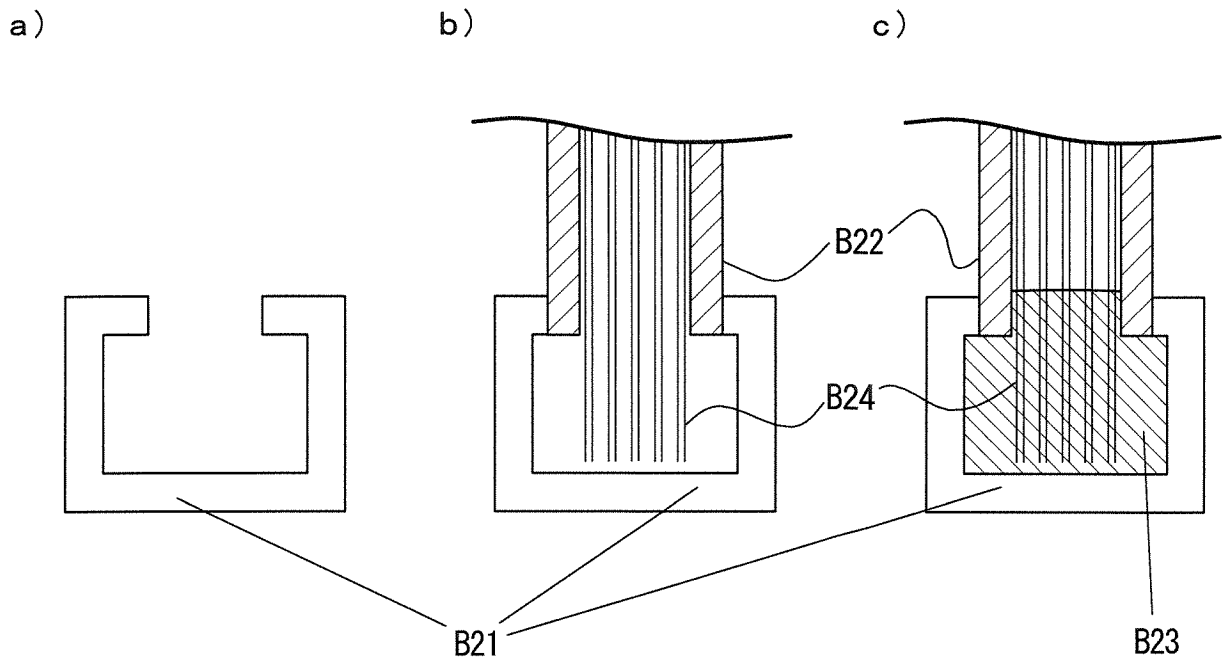


图 4

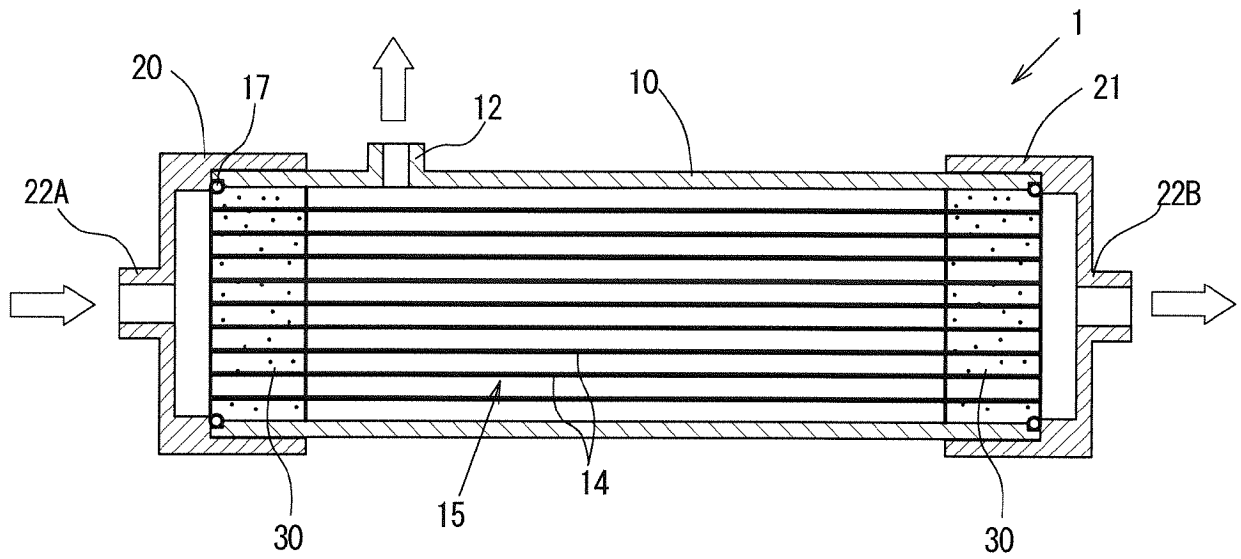


图 5

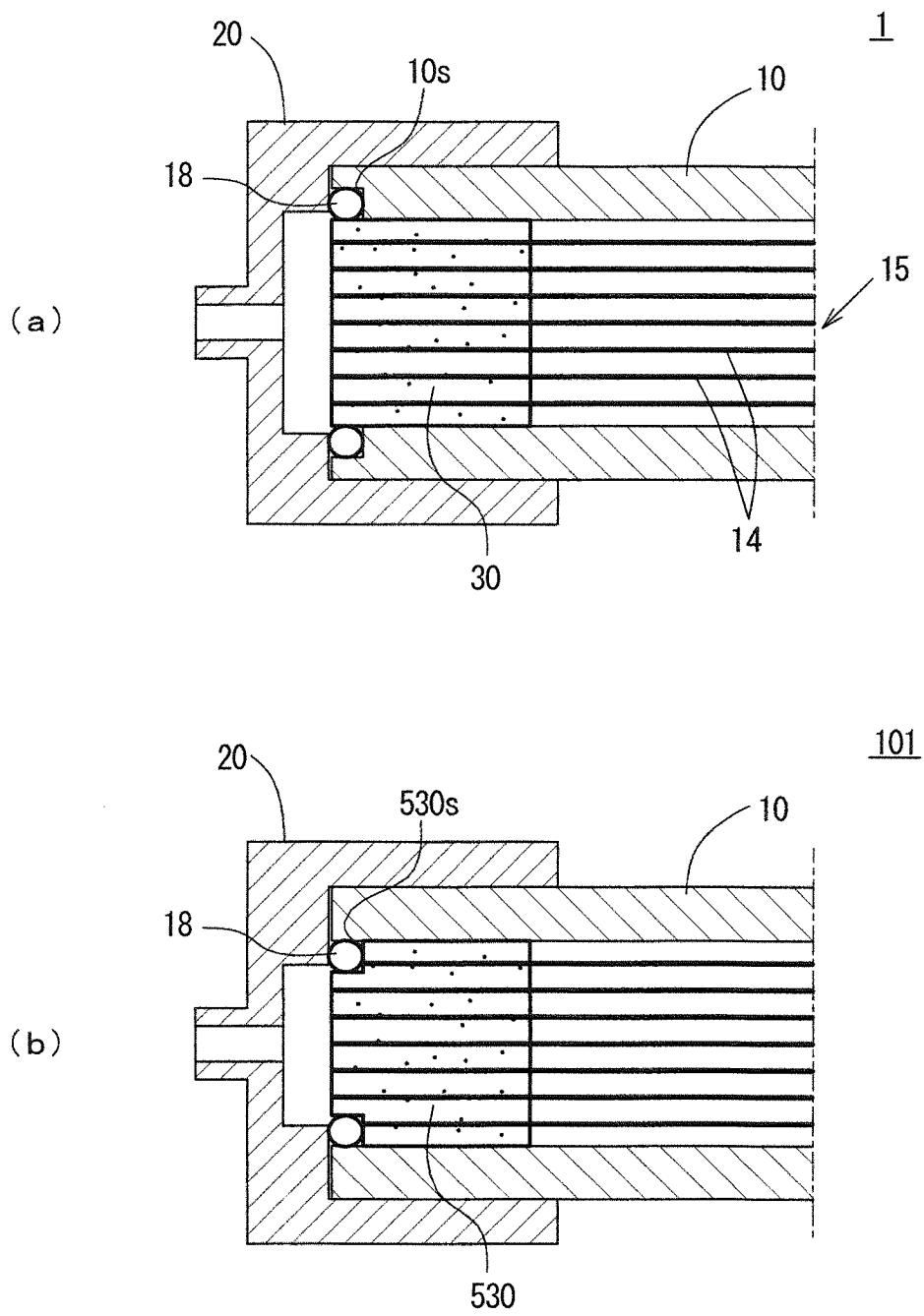


图 6

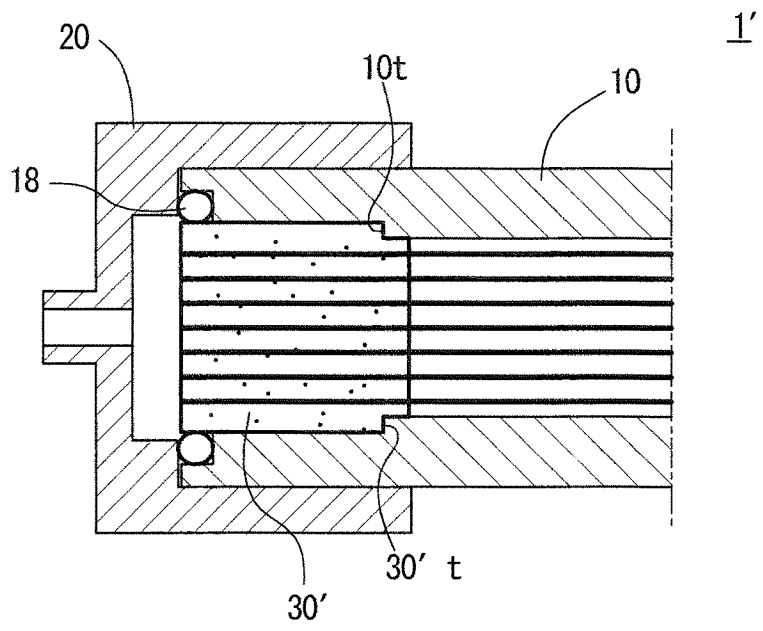


图 7

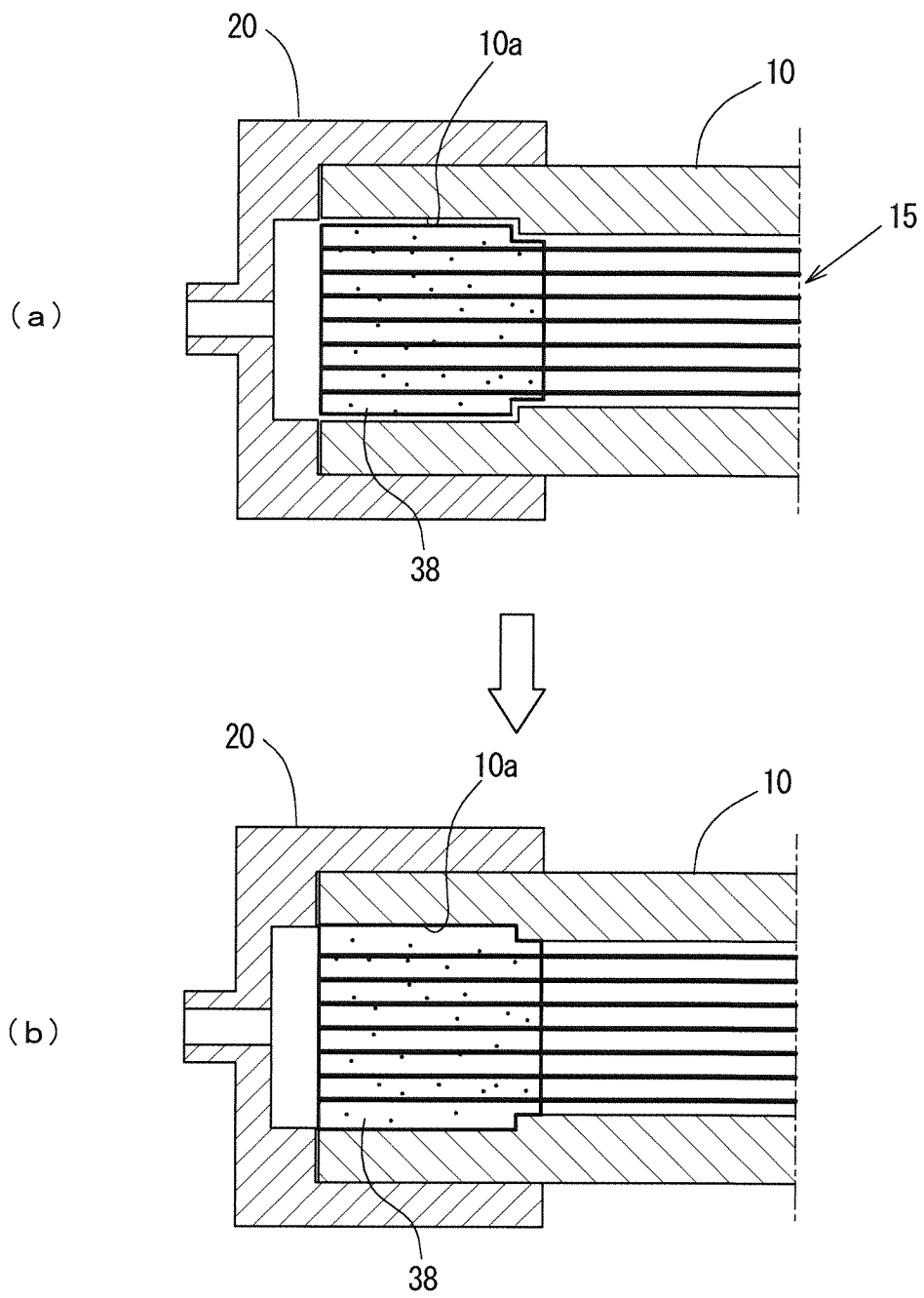


图 8

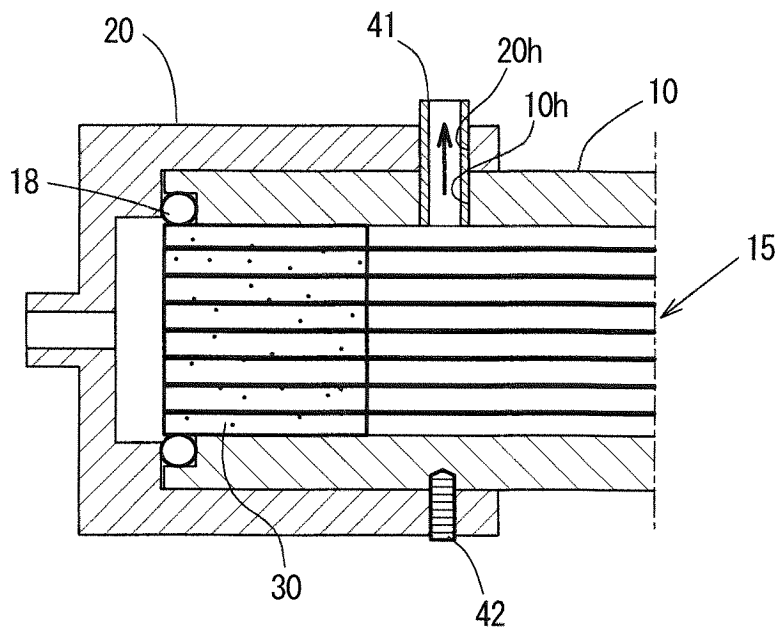


图 9

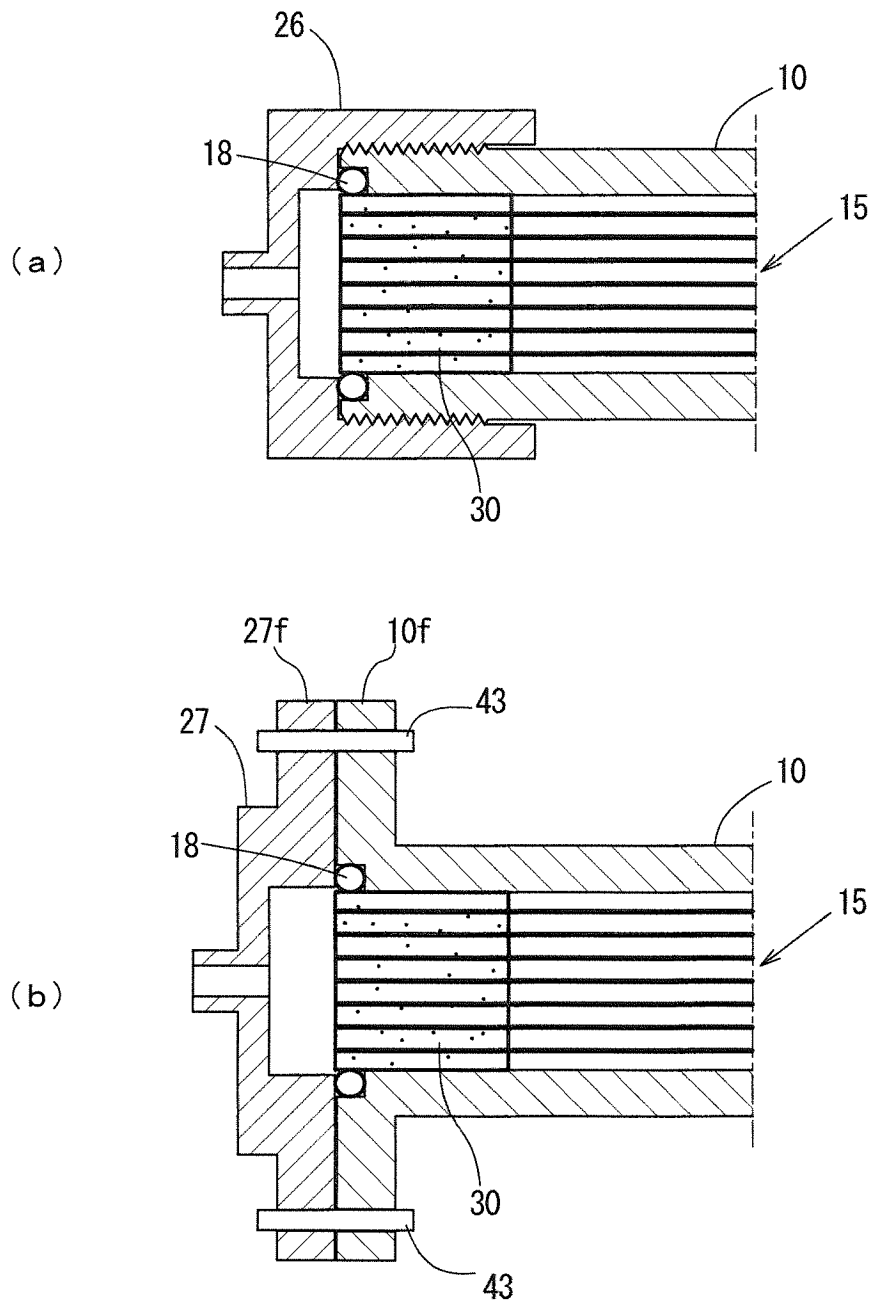


图 10

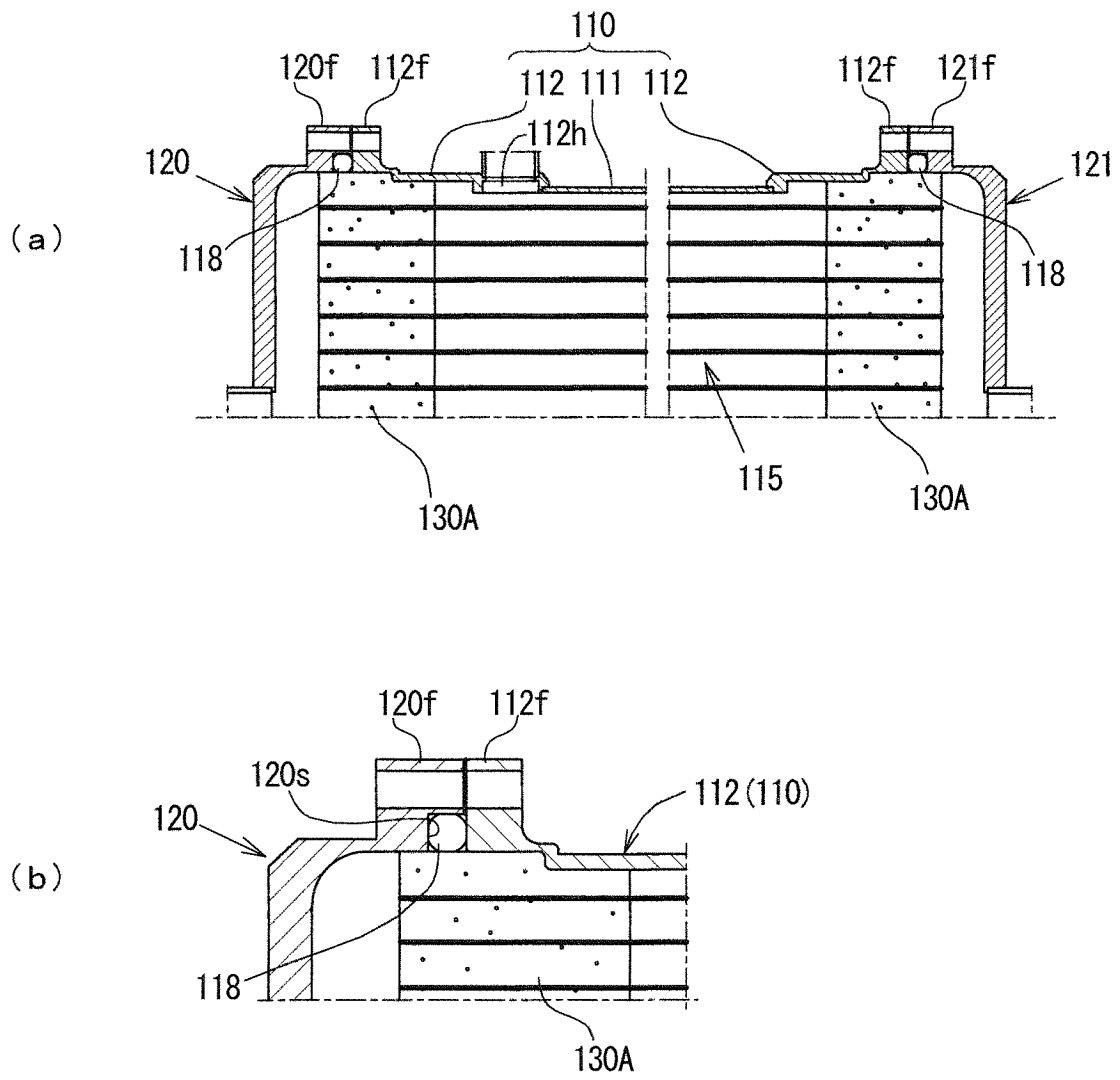


图 11

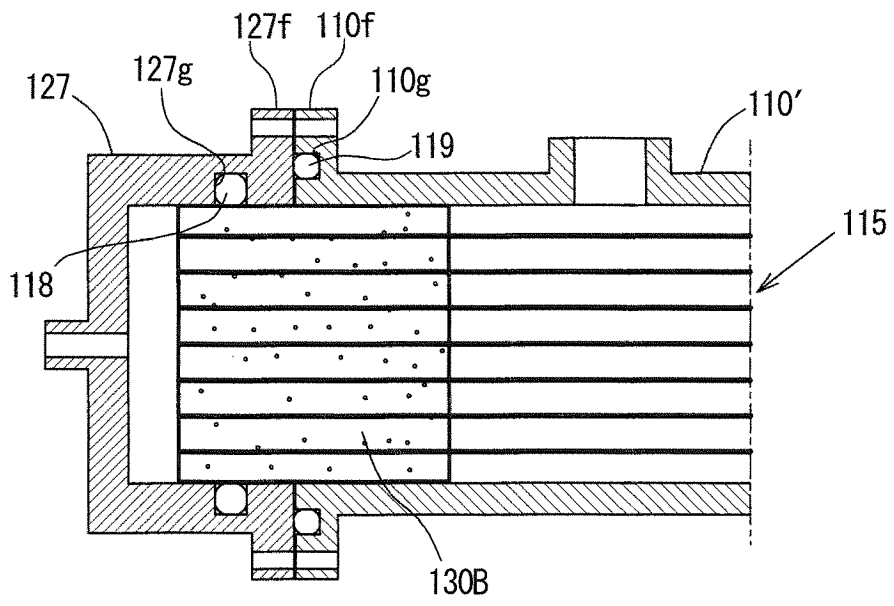


图 12



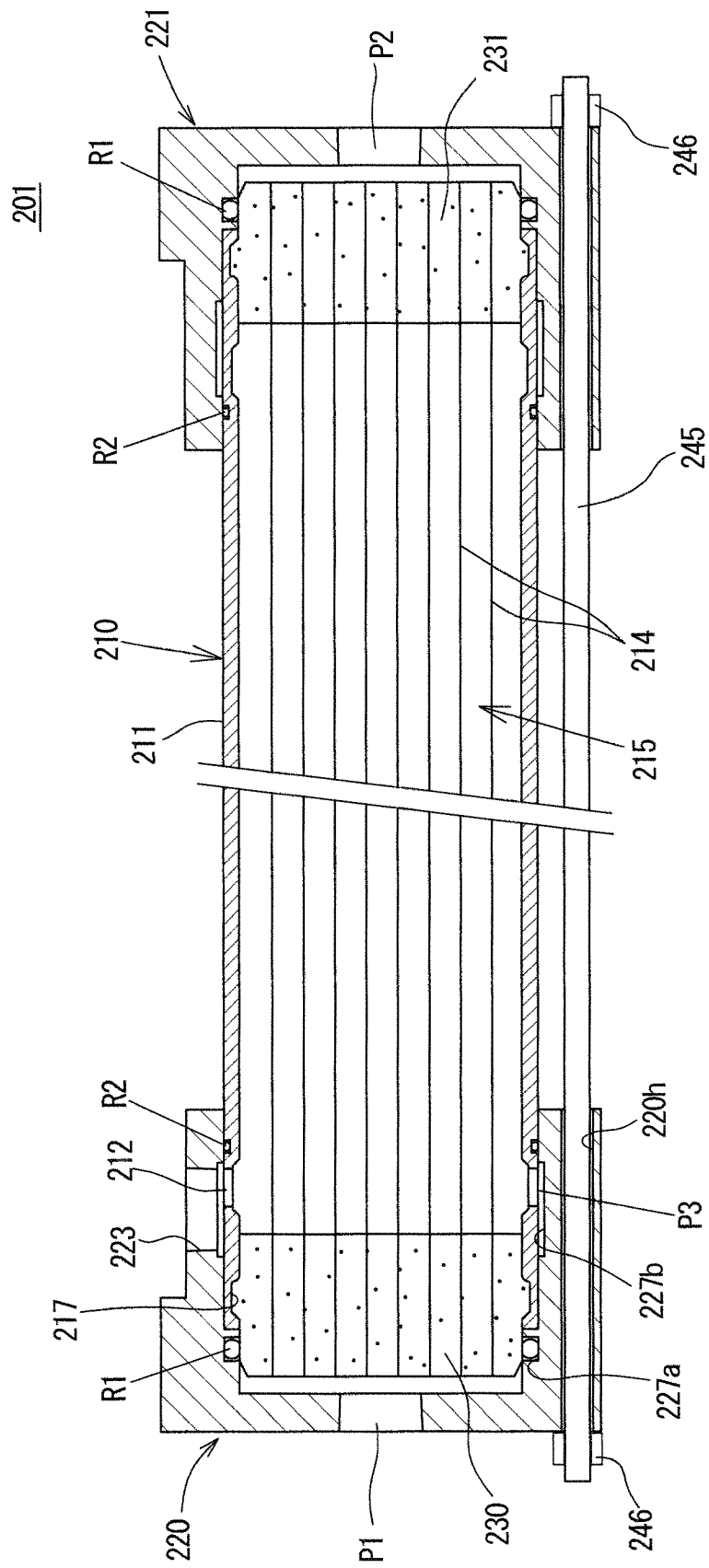


图 13

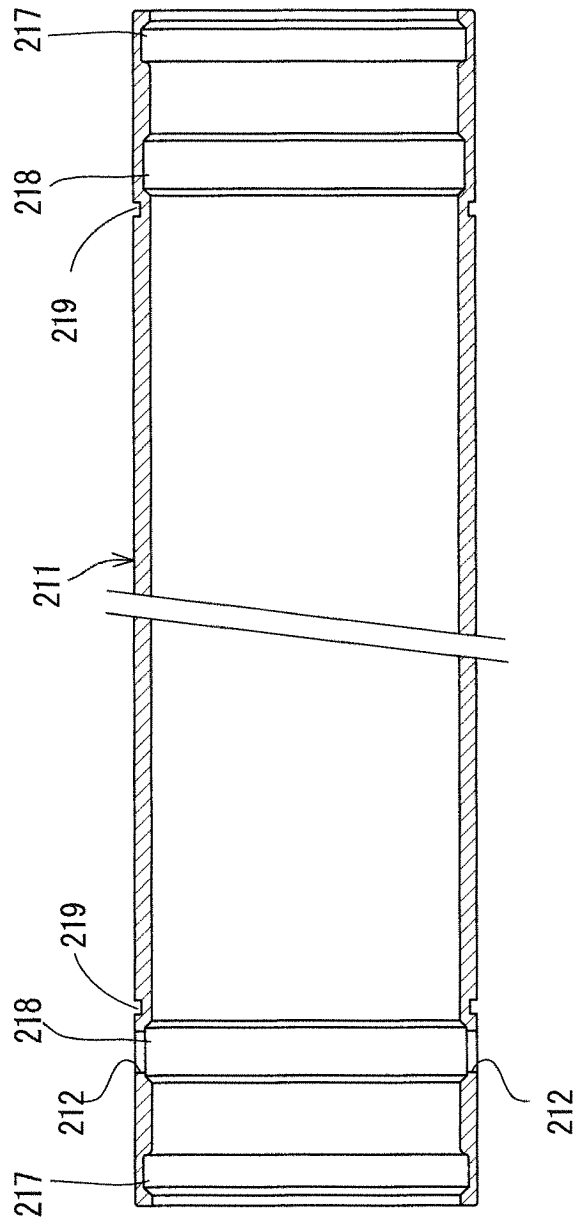


图 14

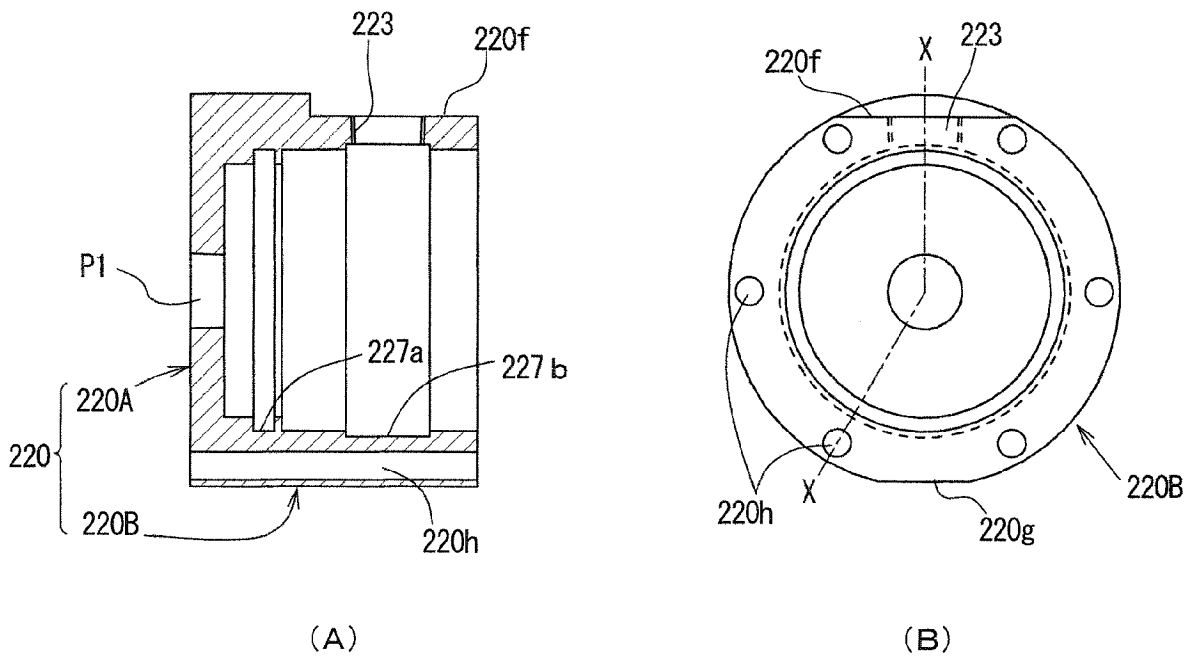


图 15

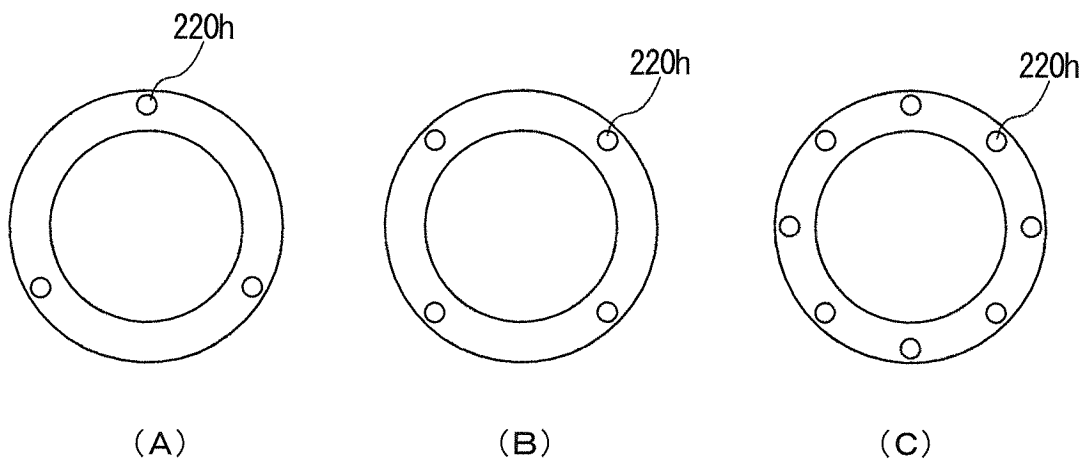


图 16

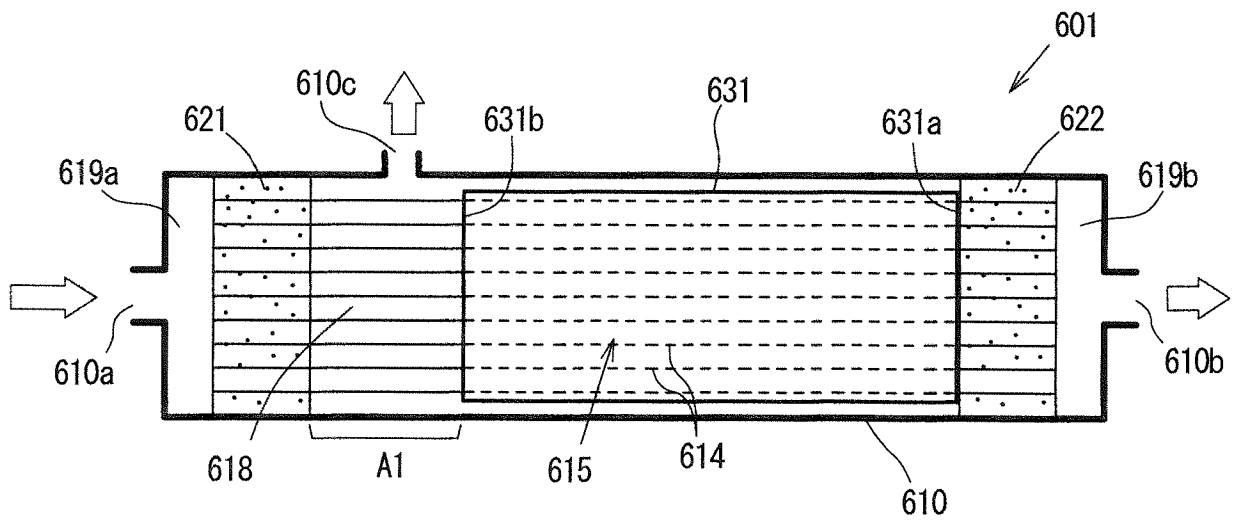


图 17

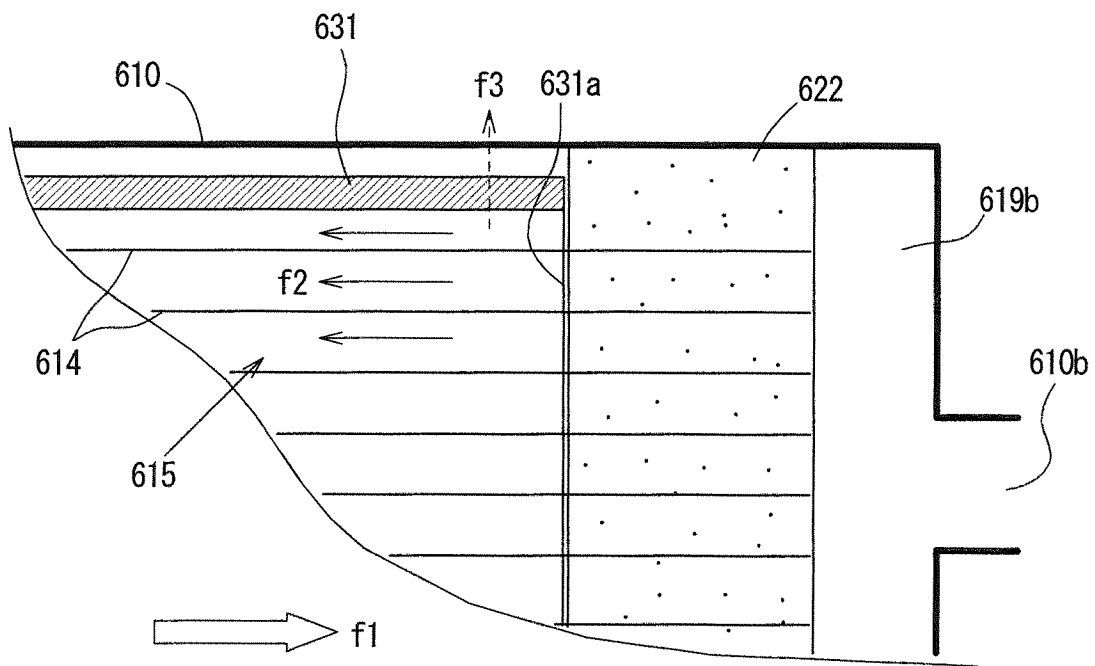


图 18

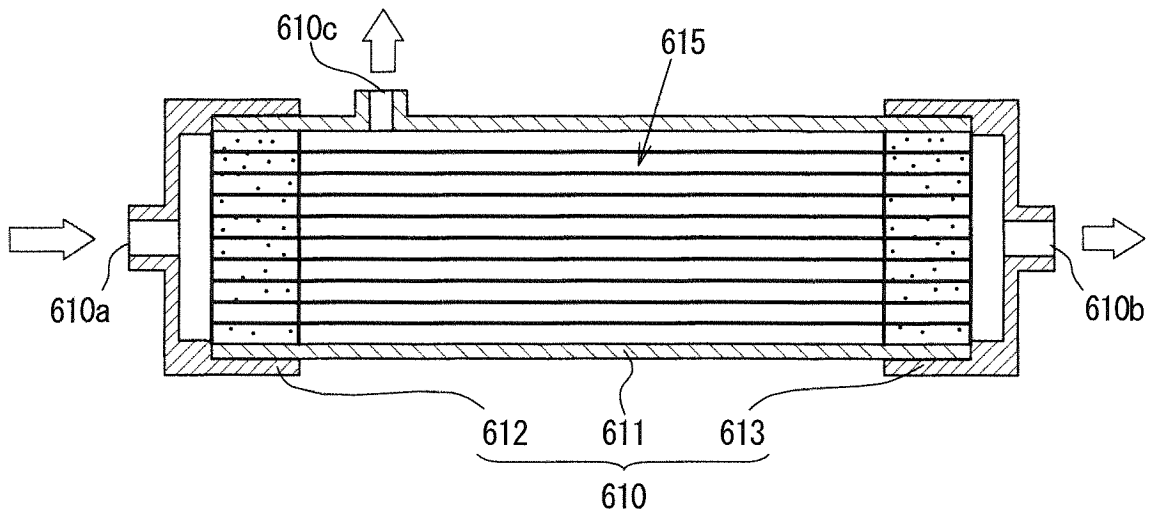


图 19

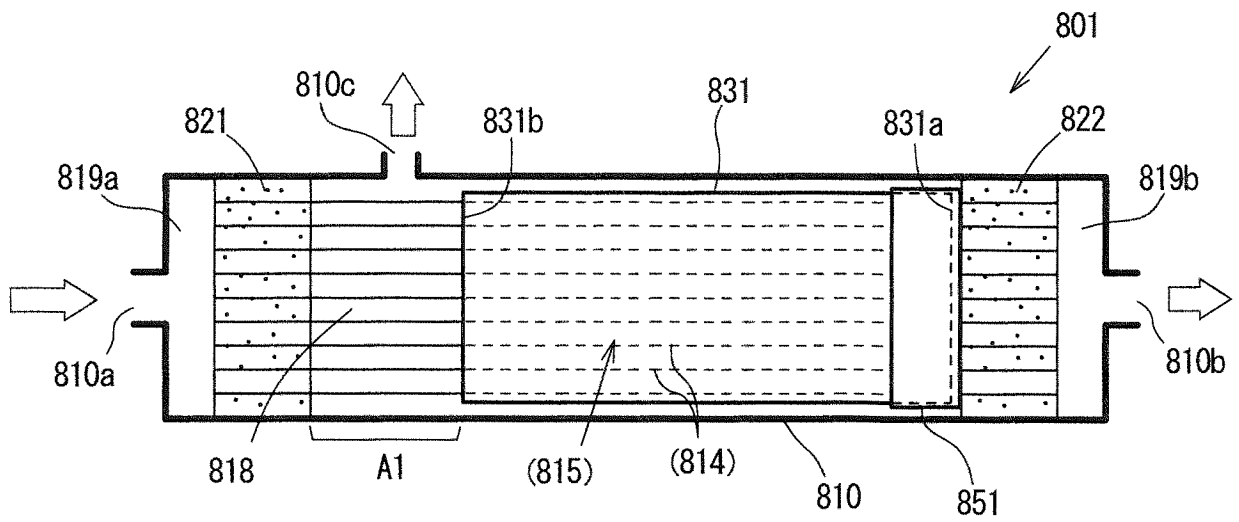


图 20

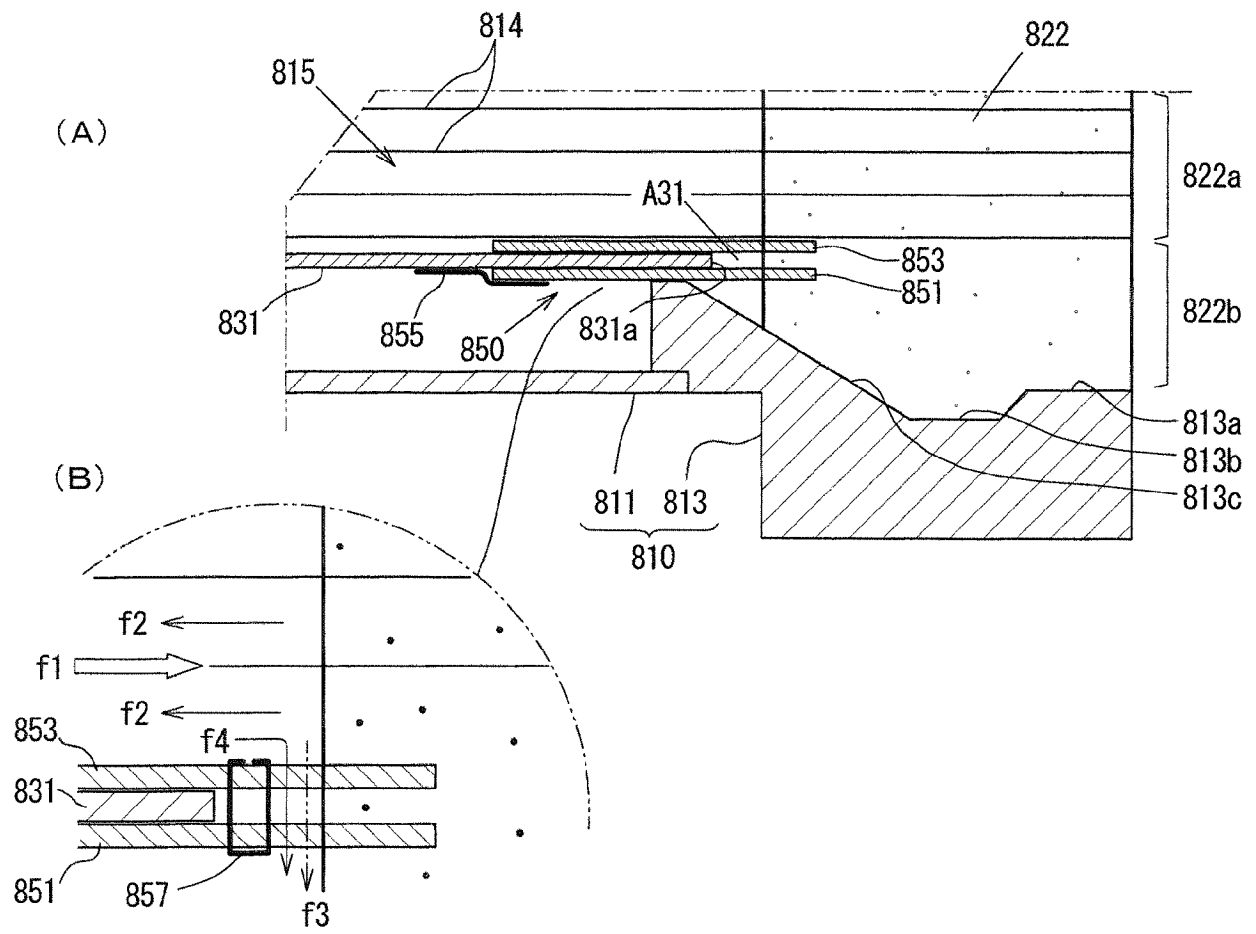
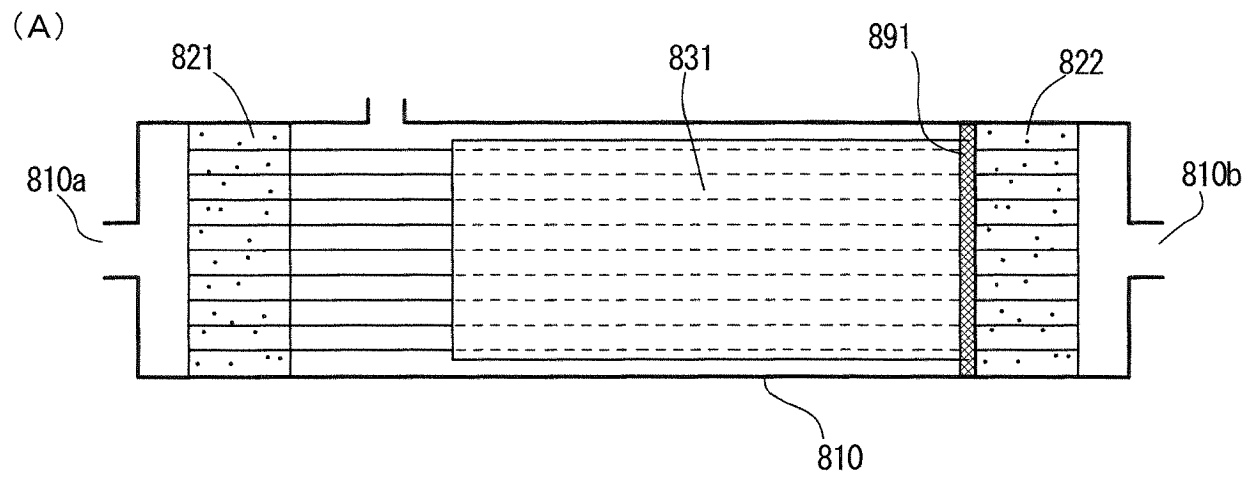


图 21



(B)

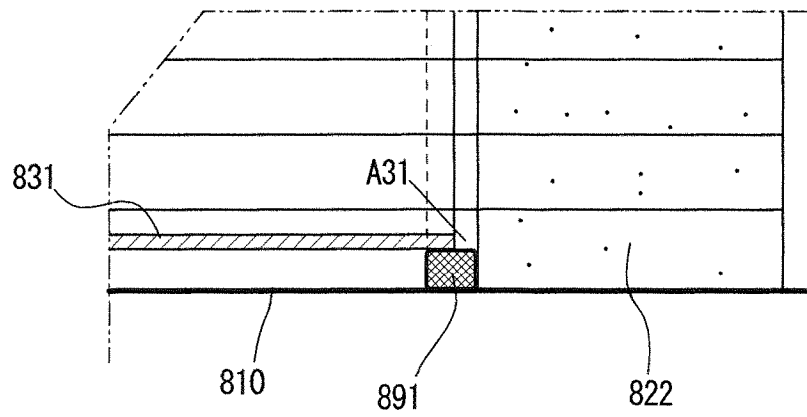


图 22

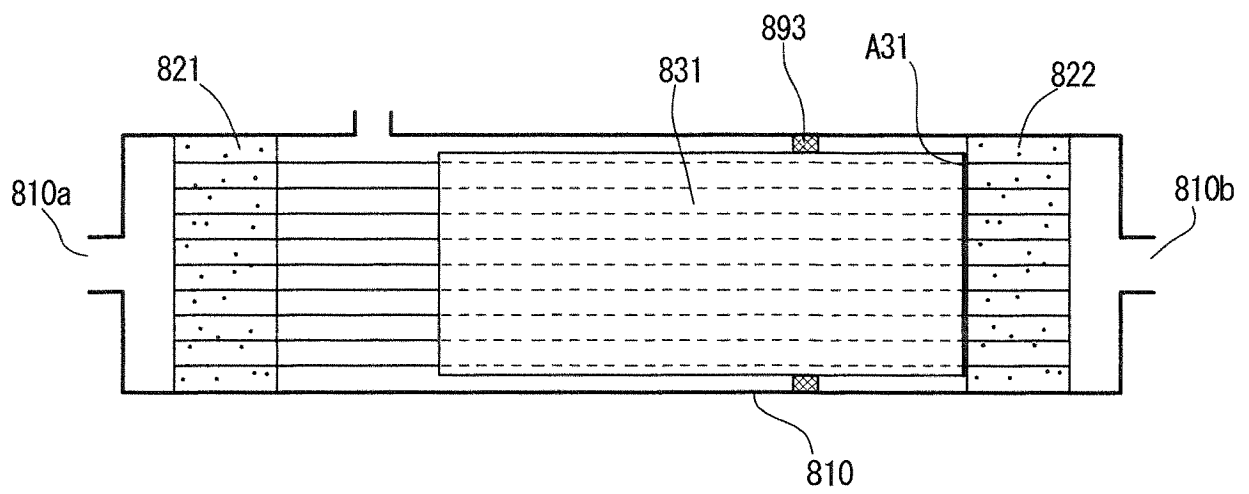


图 23

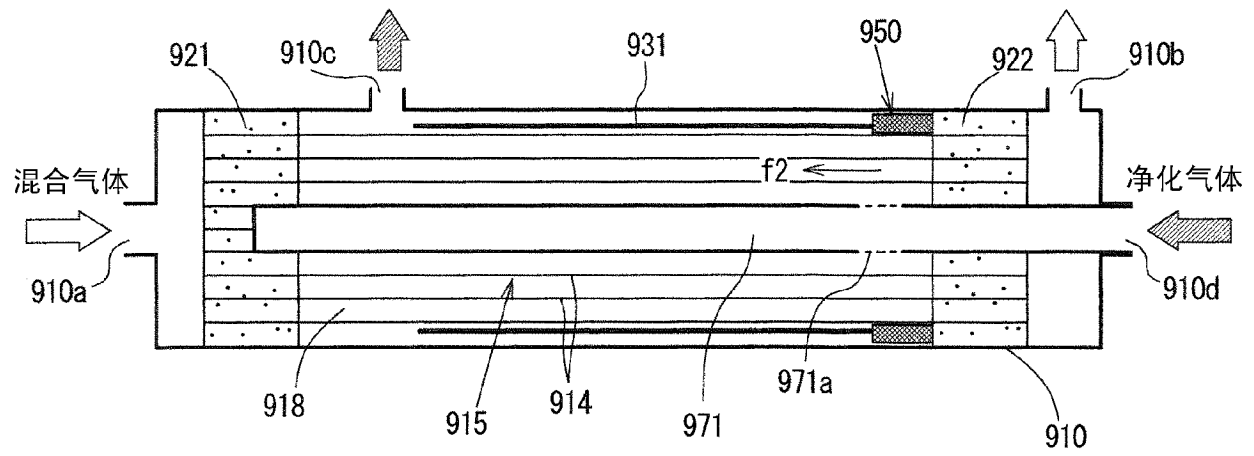


图 24

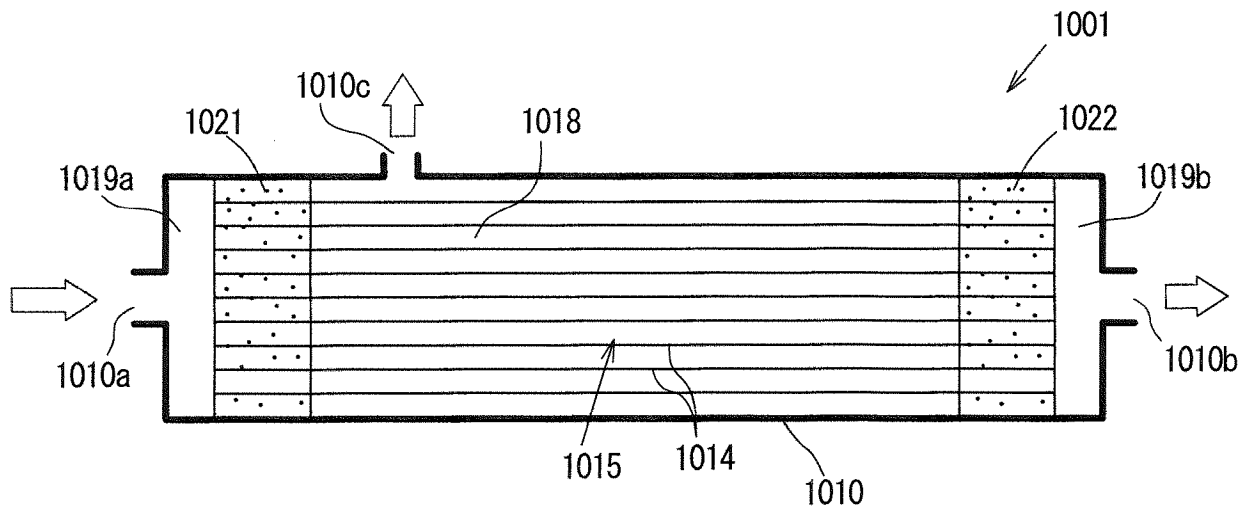


图 25



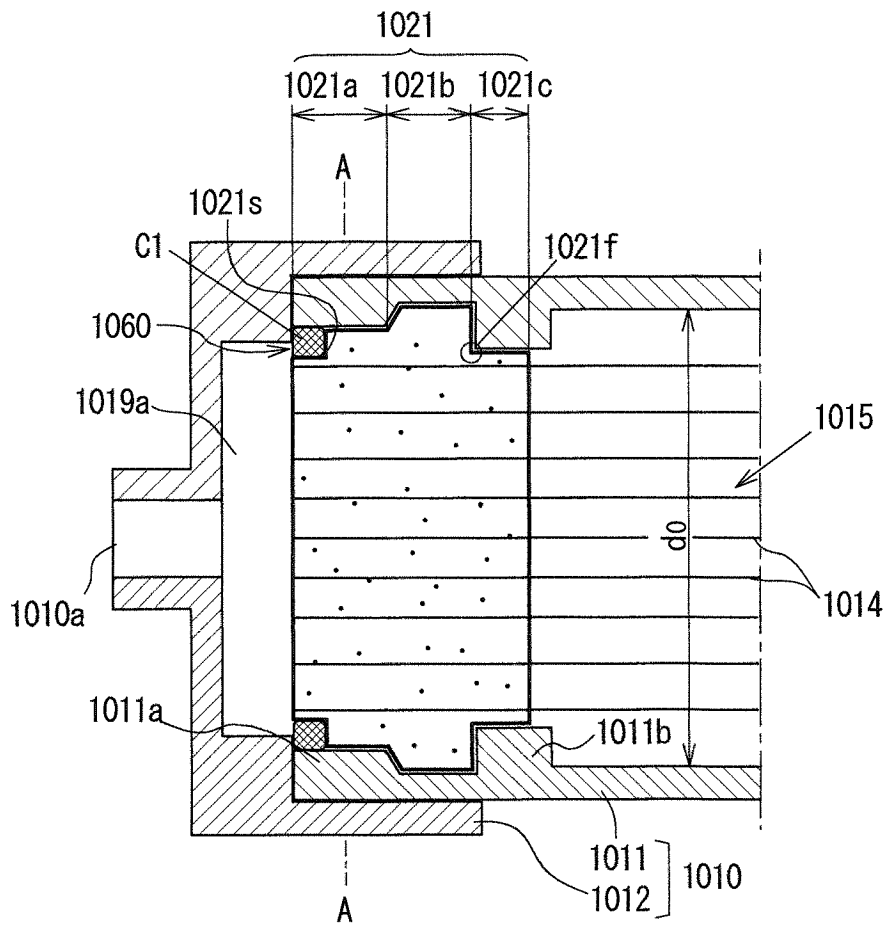


图 26

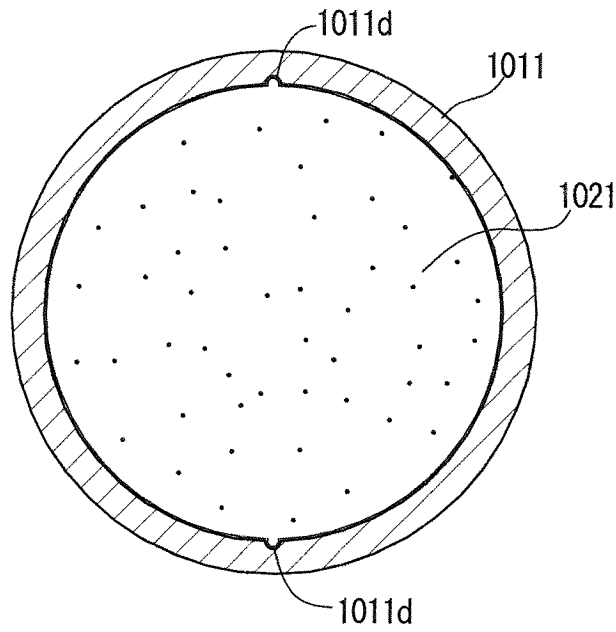


图 27