



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110636896 B

(45) 授权公告日 2022.03.25

(21) 申请号 201880032591.7

(22) 申请日 2018.09.21

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110636896 A

(43) 申请公布日 2019.12.31

(30) 优先权数据  
2017-191059 2017.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.11.15

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2018/035025 2018.09.21

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/065493 JA 2019.04.04

(73) 专利权人 住友化学株式会社  
地址 日本国东京都

(72) 发明人 北浦武明 太田雄大

(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 朱丹

(51) Int.Cl.  
B01D 63/10 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 63/00 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

H01M 8/04 (2016.01)

H01M 8/04082 (2016.01)

H01M 8/0662 (2016.01)

H01M 8/12 (2016.01)

(56) 对比文件

WO 2016194832 A1, 2016.12.08

CN 105473213 A, 2016.04.06

CN 103282108 A, 2013.09.04

CN 102197073 A, 2011.09.21

CN 1317362 A, 2001.10.17

CN 105120989 A, 2015.12.02

CN 102068923 A, 2011.05.25

CN 101642681 A, 2010.02.10

CN 102688700 A, 2012.09.26

JP 2015027651 A, 2015.02.12

CN 106999865 A, 2017.08.01

JP 2009195900 A, 2009.09.03

JP 2015066488 A, 2015.04.13 (续)

审查员 吴孙珂

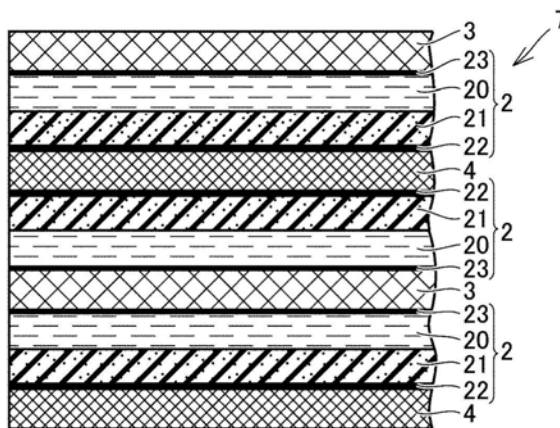
权利要求书1页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称  
螺旋型气体分离膜元件、气体分离膜模块以及气体分离装置

(57) 摘要

本发明提供一种螺旋型气体分离膜元件,是具有中心管和卷绕于所述中心管的层叠体(7)的螺旋型气体分离膜元件,层叠体(7)具有1个以上依次重叠供给侧流路构件(3)、气体分离膜(2)和透过侧流路构件(4)而得的结构,透过侧流路构件(4)的厚度为400 μm~1300 μm,气体分离膜(2)是依次重叠亲水性树脂组合物层(20)、多孔层(21)和透过侧表面层(22)而得的膜,透过侧表面层(22)面向透过侧流路构件(4),并且杨氏模

量为20MPa~400MPa。



CN 110636896 B

[接上页]

(56) 对比文件

JP 6084314 B1, 2017.02.22

卢子兴、王仁. 高空隙度泡沫塑料的一种近

似非线性本构关系.《高分子材料科学与工程》

.1996, 第12卷(第5期), 6-10.

1. 一种螺旋型气体分离膜元件,其具有中心管和卷绕于所述中心管的层叠体,所述层叠体具有1个以上的依次重叠供给侧流路构件、气体分离膜和透过侧流路构件而得的结构,

所述透过侧流路构件的厚度为 $400\mu\text{m}\sim 1300\mu\text{m}$ ,

所述气体分离膜是依次重叠供给侧表面层、亲水性树脂组合物层、多孔层和透过侧表面层而得的膜,

所述透过侧表面层面向所述透过侧流路构件,并且杨氏模量为 $20\text{MPa}\sim 400\text{MPa}$ ,

所述供给侧表面层的杨氏模量为 $20\text{MPa}\sim 1200\text{MPa}$ 。

2. 根据权利要求1所述的螺旋型气体分离膜元件,其中,

所述中心管具有吹扫气供给口,并与所述透过侧流路构件所形成的透过侧流路连通。

3. 根据权利要求1或2所述的螺旋型气体分离膜元件,其中,

所述亲水性树脂组合物层包含亲水性树脂、和能够与特定气体可逆地反应的载体。

4. 一种气体分离膜模块,其在壳体内具备权利要求1~3中任一项所述的螺旋型气体分离膜元件的至少一个。

5. 一种气体分离装置,其具备至少1个权利要求4所述的气体分离膜模块。

6. 根据权利要求5所述的气体分离装置,其中,

所述螺旋型分离膜元件的所述中心管具有吹扫气供给口,

所述气体分离装置包含吹扫气供给流量调节器,所述吹扫气供给流量调节器调节从所述吹扫气供给口向所述中心管供给的吹扫气的流量。

7. 根据权利要求6所述的气体分离装置,其中,

所述吹扫气供给口与选自燃料电池装置的阴极废气排出口、空气供给机、水蒸气供给机、燃气供给机、以及燃烧废气排出口中的至少一个连接。

8. 根据权利要求5所述的气体分离装置,其具有:

与所述供给侧流路构件所形成的供给侧流路连通的原料气体供给口、以及

与所述透过侧流路构件所形成的透过侧流路连通的透过气体排出口。

9. 根据权利要求8所述的气体分离装置,其中,

所述原料气体供给口与燃料电池装置的阳极废气排出口连接。

10. 根据权利要求7所述的气体分离装置,其中,

所述燃料电池装置为固体氧化物型燃料电池装置。

## 螺旋型气体分离膜元件、气体分离膜模块以及气体分离装置

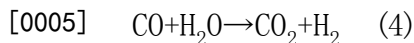
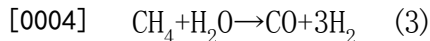
### 技术领域

[0001] 本发明涉及螺旋型气体分离膜元件、气体分离膜模块、以及气体分离装置。

### 背景技术

[0002] 燃料电池是通过使氢与氧发生电化学反应而将化学能转变为电能的电池,由于能量的利用效率高,因此可以在各种领域中期待其有效利用。

[0003] 作为燃料电池的燃气,以往使用的是通过如下操作得到的含氢气体,即,以甲烷气、天然气(城市燃气)、丙烷气、LPG、GTL合成液体燃料、轻油、重油、煤油、石脑油等各种烃类作为原料,在催化剂的存在下,对其利用水蒸气重整法(SR法)、自热重整法(ATR法)、或将它们组合而成的复合重整法等进行重整而得到。例如在以甲烷作为原料的情况下,此种含氢气体是利用下述式(3)所示的水蒸气重整反应作为氢与一氧化碳的混合气体得到,或者根据需要接受下述式(4)所示的CO转化反应而得到。



[0006] 燃气被提供给燃料电池的阳极,在此处与氧反应,由此将氢转换为水蒸气,将一氧化碳转换为二氧化碳,作为阳极废气排出。在阳极废气中,还包含未反应的氢和一氧化碳。

[0007] 近年来,研究了面向燃料电池系统的高效化的各种方法。在日本特表2009-503789号公报(专利文献1)中,记载有如下的方法,即,从阳极废气中除去水蒸气、二氧化碳,将其作为燃料电池的燃气再利用,由此提高燃气利用率,实现燃料电池系统的高效化。在专利文献1中,作为从阳极废气中除去水蒸气、二氧化碳的装置,可以举出部分变压吸附单元(日文原文:分压スイング吸着ユニット)、变温吸附单元(日文原文:温度スイング吸着ユニット)、电化学泵。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特表2009-503789号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 本发明的目的在于,提供对于用于从燃料电池的阳极废气中除去水蒸气、二氧化碳的气体分离装置而言有用的、构成简单的螺旋型气体分离膜元件及气体分离膜模块、以及具备这些螺旋型气体分离膜元件或气体分离膜模块的气体分离装置。

[0013] 用于解决问题的方法

[0014] 本发明提供以下的螺旋型气体分离膜元件、气体分离膜模块、以及气体分离装置。

[0015] (1)一种螺旋型气体分离膜元件,其是具有中心管、和卷绕于所述中心管的层叠体的螺旋型气体分离膜元件,

[0016] 所述层叠体具有1个以上的依次重叠供给侧流路构件、气体分离膜、和透过侧流路

构件而得的结构，

[0017] 所述透过侧流路构件的厚度为400 $\mu\text{m}$ ~1300 $\mu\text{m}$ ，

[0018] 所述气体分离膜是依次重叠亲水性树脂组合物层、多孔层、和透过侧表面层而得的膜，

[0019] 所述透过侧表面层面向所述透过侧流路构件，并且杨氏模量为20MPa~400MPa。

[0020] (2)根据(1)中记载的螺旋型气体分离膜元件，其中，所述气体分离膜在所述透过侧表面层的相反的一侧还具有供给侧表面层，所述供给侧表面层的杨氏模量为20MPa~1200MPa。

[0021] (3)根据(1)或(2)中记载的螺旋型气体分离膜元件，其中，所述中心管具有吹扫气供给口，与所述透过侧流路构件所形成的透过侧流路连通。

[0022] (4)根据(1)~(3)中任一项记载的螺旋型气体分离膜元件，其中，所述亲水性树脂组合物层包含亲水性树脂、和能够与特定气体可逆地反应的载体。

[0023] (5)一种气体分离膜模块，其在壳体内具备(1)~(4)中任一项记载的螺旋型气体分离膜元件的至少一者。

[0024] (6)一种气体分离装置，其具备至少一个(5)中记载的气体分离膜模块。

[0025] (7)根据(6)中记载的气体分离装置，其中，所述螺旋型气体分离膜元件的所述中心管具有吹扫气供给口，

[0026] 所述气体分离装置包含对从所述吹扫气供给口向所述中心管供给的吹扫气的流量进行调节的吹扫气供给流量调节器。

[0027] (8)根据(7)中记载的气体分离装置，其中，所述吹扫气供给口与选自燃料电池装置的阴极废气排出口、空气供给机、水蒸气供给机、燃气供给机、以及燃烧废气排出口中的至少一者连接。

[0028] (9)根据(6)~(8)中任一项记载的气体分离装置，其具有与所述供给侧流路构件所形成的供给侧流路连通的原料气体供给口、和

[0029] 与所述透过侧流路构件所形成的透过侧流路连通的透过气体排出口。

[0030] (10)根据(9)中记载的气体分离装置，其中，所述原料气体供给口与燃料电池装置的阳极废气排出口连接。

[0031] (11)根据(8)或(10)中记载的气体分离装置，其中，所述燃料电池装置为固体氧化物型燃料电池装置。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明，可以提供对于从燃料电池装置的阳极废气中除去水蒸气、二氧化碳的气体分离装置而言有用的、构成简单的螺旋型气体分离膜元件。

## 附图说明

[0034] 图1是将本发明的螺旋型气体分离膜元件的一例展开表示的、设有局部缺口部分的示意性立体图。

[0035] 图2是表示本发明的气体分离膜元件的一例的、设有局部展开部分的示意性立体图。

[0036] 图3是示例性地表示构成本发明的螺旋型气体分离膜元件的卷绕体(层叠体)的一

部分的示意性剖视图。

[0037] 图4将本发明的螺旋型气体分离膜元件的一例展开表示, (a) 为示意性剖视图, (b) 为示意性俯视图。

[0038] 图5是将被供给吹扫气时的本发明的螺旋型气体分离膜元件的一例的一部分展开表示的示意性立体图。

[0039] 图6是表示具备本发明的气体分离装置的燃料电池系统的一例的示意性模式图。

[0040] 图7是表示用于测定CO<sub>2</sub>透过通量的测定装置中所用的、安放有气体分离膜的平膜壳体的示意性剖视图。

[0041] 图8是表示用于测定CO<sub>2</sub>透过通量的测定装置的示意性模式图。

## 具体实施方式

[0042] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限于此,可以在记述的范围内进行各种变更,在不同的实施方式中分别组合所公开的技术手段而得的实施方式也包含于本发明的技术范围中。

[0043] (1) 螺旋型气体分离膜元件

[0044] 本发明的螺旋型气体分离膜元件(以下有时简称为“气体分离膜元件”)包含中心管、和卷绕于中心管而成的卷绕体(层叠体)。卷绕体具有1个以上的依次重叠供给侧流路构件、气体分离膜、和透过侧流路构件而得的结构。气体分离膜使流过供给侧流路构件的原料气体中的特定气体透过并导向透过侧流路构件。透过侧流路构件将透过了气体分离膜的透过气体导向中心管。本发明的气体分离膜元件中层叠体优选包含分离膜—供给侧流路构件复合体(膜叶)。以下,在参照附图的同时,对气体分离膜元件的实施方式进行详细说明。

[0045] 图1是将作为气体分离膜元件的一例的气体分离膜元件1展开、并设有局部缺口部分的示意性立体图。图2是表示作为气体分离膜元件的一例的气体分离膜元件1的、设有局部展开部分的示意性立体图。图3是示例性地表示构成作为气体分离膜元件的一例的气体分离膜元件1的卷绕体(层叠体)的一部分的示意性剖视图。需要说明的是,图1~3所示的气体分离膜元件及卷绕体(层叠体)的层构成为示例,本发明并不受这些示例限定。

[0046] 气体分离膜元件1如图1及图2所示,可以具备如下得到的卷绕体,即,分别具有1个以上的气体分离膜2、供给侧流路构件3及透过侧流路构件4,并且将层叠它们而得的层叠体7卷绕于中心管5。卷绕体可以是圆筒状、方筒状等任意的形状,然而由于收纳于圆筒状的壳体(容器)中,因此优选为圆筒状。

[0047] 为了防止卷绕体的开卷、塌卷,气体分离膜元件1可以进一步具备外周胶带、防缩板(ATD; anti-telescoping device)等固定构件(未图示),为了确保对于由施加于气体分离膜元件1的内压及外压所致的负荷的强度,可以在卷绕体的最外周具有外缠绕层(增强层)。通过将外周胶带缠绕于卷绕体的外周,可以抑制卷绕体的开卷。防缩板安装于卷绕体的两个端部,在气体分离膜元件1的使用中,可以抑制在卷绕体中产生塌卷(叠缩: telescope)现象。外缠绕层(增强层)例如可以使用向玻璃纤维浸渗环氧树脂而得的纤维强化树脂等增强材料,优选在卷绕体的最外周缠绕增强材料后使环氧树脂固化。

[0048] <卷绕体>

[0049] 形成气体分离膜元件1的卷绕体如图3所示,可以由层叠体7构成,所述层叠体7具

有1个以上的从中心管5侧朝向卷绕体的外周方向依次重叠例如透过侧流路构件4、气体分离膜2、供给侧流路构件3、气体分离膜2而得的结构。卷绕体中的气体分离膜2的层叠片数只要为1以上,就没有限定,然而通过增加层叠片数,可以增加气体分离膜2的合计的膜面积,增加利用1个气体分离膜元件进行处理的气体量。气体分离膜2的层叠片数例如可以设为60以下,从装配的容易度的观点出发,优选为50以下,更优选为40以下。

[0050] 透过侧流路构件4如图4所示,除了端部连接于中心管5的外壁的透过侧流路构件4以外,由两个气体分离膜2夹持地被层叠。因而,由于在如前所述地被层叠的状态下卷绕于中心管5,因此卷绕体中的透过侧流路构件4的层叠片数是气体分离膜2的层叠片数的一半。供给侧流路构件3由两个气体分离膜2夹持地被重叠。因而,由于在如前所述地被重叠的状态下卷绕于中心管5,因此供给侧流路构件3的层叠片数是气体分离膜2的层叠片数的一半。在气体分离膜2的层叠片数为40的情况下,透过侧流路构件4和供给侧流路构件3的层叠片数分别为20。需要说明的是,此处所说的“层叠片数”,对于气体分离膜2、透过侧流路构件4、以及供给侧流路构件3的各个构件,在依次重叠供给侧流路构件3、气体分离膜2、和透过侧流路构件4而得的1个结构中数作1片,即使1片构件由多层构成,也是数作1片。

[0051] 每1片气体分离膜2的膜面积没有特别限定,例如为 $0.01\text{m}^2$ 以上且 $1000\text{m}^2$ 以下,优选为 $0.1\text{m}^2$ 以上且 $100\text{m}^2$ 以下,更优选为 $0.5\text{m}^2$ 以上且 $5\text{m}^2$ 以下。

[0052] 气体分离膜2是依次层叠亲水性树脂组合物层20、包含多孔体的多孔层21、和透过侧表面层22而得的膜。气体分离膜2优选在透过侧表面层22的相反一侧的面还具有供给侧表面层23。多孔层21是出于支承、保护亲水性树脂组合物层20等目的而设置,通常与亲水性树脂组合物层20相邻地设置。气体分离膜2可以具有2个多孔层21,并具有在该2个多孔层21之间夹持亲水性树脂组合物层的结构。透过侧表面层22是出于增强多孔层21等目的而设置,通常包含多孔体。供给侧表面层23是出于保护亲水性树脂组合物层20的表面等目的而设置,通常包含多孔体。

[0053] 供给侧流路构件3是被供给原料气体的构件,原料气体穿过该构件向气体分离膜2供给。气体分离膜2使流过供给侧流路构件3的原料气体中的特定气体透过并导向透过侧流路构件4。透过侧流路构件4将包含特定气体的透过气体导向中心管5。中心管5收集流过透过侧流路构件4的透过气体。

[0054] 所谓原料气体,是指向气体分离膜元件1供给的气体。在气体分离膜2的亲水性树脂组合物层20显示出选择透过性的特定气体为酸性气体的情况下,原料气体中至少包含酸性气体。上述的所谓透过气体,是指透过了气体分离膜元件1的气体分离膜2的气体,包含酸性气体的至少一部分。此处,所谓酸性气体,是指二氧化碳( $\text{CO}_2$ )、硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )、硫化羰、硫氧化物( $\text{SO}_x$ )、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、氯化氢等卤化氢等显示酸性的气体。需要说明的是,在透过气体被向气体分离膜元件1再供给的情况下,该透过气体可以成为向气体分离膜元件1供给的原料气体的一部分。

[0055] <分离膜—供给侧流路构件复合体>

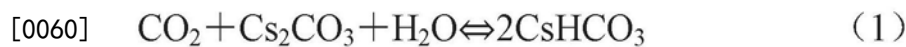
[0056] 构成卷绕体的层叠体7包含分离膜—供给侧流路构件复合体(膜叶)。所谓分离膜—供给侧流路构件复合体,由相面对的气体分离膜2、和被夹入该相面对的气体分离膜2之间的供给侧流路构件3构成。相面对的气体分离膜2可以是将一片气体分离膜对折而成的弯折分离膜,也可以是以使两片气体分离膜相面对的方式组合而成的组装分离膜。相面对

的气体分离膜2是使亲水性树脂组合物层20为内侧而形成。

[0057] <气体分离膜>

[0058] 构成分离膜—供给侧流路构件复合体的气体分离膜2为了将流过供给侧流路构件3的原料气体中所含的特定气体分离并使之透过,气体分离膜2中所含的亲水性树脂组合物层20具有该特定气体的选择透过性。气体分离膜2中,可以在借助溶解、扩散机理的基础上,还借助促进输送机理,来实现特定气体的高选择透过性,所述溶解、扩散机理利用了气体分子向膜中的溶解性和在膜中的扩散性的差异,所述促进输送机理是当向气体分离膜2中所含的亲水性树脂组合物层20中添加能够与特定气体可逆地反应的载体时,形成特定气体与载体的反应产物而促进特定气体的透过。

[0059] 下述反应式(1)表示出如下情况下的CO<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>载体的反应,即,气体分离膜2的亲水性树脂组合物层20显示出选择透过性的特定气体为酸性气体的CO<sub>2</sub>,作为载体(CO<sub>2</sub>载体)使用了碳酸铯(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)。需要说明的是,反应式(1)中的记号“ $\rightleftharpoons$ ”表示该反应为可逆反应。



[0061] 如上述反应式(1)所示,在CO<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>载体的可逆反应中需要水分。

[0062] (亲水性树脂组合物层)

[0063] 亲水性树脂组合物层20在气体分离膜2中对特定气体显示出选择透过性,具有使该特定气体透过的功能。在如上所述特定气体为酸性气体CO<sub>2</sub>、且使用CO<sub>2</sub>载体的情况下,亲水性树脂组合物层20优选为含有亲水性树脂组合物的凝胶状的薄膜,所述亲水性树脂组合物包含能够与原料气体中的CO<sub>2</sub>可逆地反应的CO<sub>2</sub>载体、和成为保持该CO<sub>2</sub>载体及水分的介质的亲水性树脂。亲水性树脂组合物层20的厚度只要根据气体分离膜2所必需的分选性能适当地选择即可,通常优选为0.1μm~600μm的范围,更优选为0.5μm~400μm的范围,特别优选为1μm~200μm的范围。

[0064] 作为亲水性树脂组合物层20中所含的亲水性树脂,例如在气体分离膜2中显示出选择透过性的特定气体为酸性气体CO<sub>2</sub>的情况下,由于如上述反应式(1)所示,在CO<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>载体的可逆反应中需要水分,因此优选具有羟基、离子交换基等亲水性基团。亲水性树脂更优选包含交联型亲水性树脂,所述交联型亲水性树脂的分子链之间因交联而具有网络结构,由此显示出高保水性。由于作为用于使特定气体透过气体分离膜2的推进力施加压力差,因此从对气体分离膜2要求的耐压强度的观点出发,也优选使用包含交联型亲水性树脂的亲水性树脂。

[0065] 形成亲水性树脂的聚合物优选具有例如来自于丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、脂肪酸的乙烯基酯、或它们的衍生物的结构单元。作为此种显示出亲水性的聚合物,可以举出将丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、甲基丙烯酸、乙酸乙烯酯等单体聚合而成的聚合物,具体而言,可以举出作为离子交换基具有羧基的聚丙烯酸系树脂、聚衣康酸系树脂、聚巴豆酸系树脂、聚甲基丙烯酸系树脂等、具有羟基的聚乙烯醇系树脂等、作为它们的共聚物的丙烯酸—乙醇共聚物系树脂、丙烯酸—甲基丙烯酸共聚物系树脂、丙烯酸—甲基丙烯酸甲酯共聚物系树脂、甲基丙烯酸—甲基丙烯酸甲酯共聚物系树脂等。其中,更优选作为丙烯酸的聚合物的聚丙烯酸系树脂、作为甲基丙烯酸的聚合物的聚甲基丙烯酸系树脂、将乙酸乙烯酯的聚合物水解而得的聚乙烯醇系树脂、将丙烯酸甲酯与乙酸乙烯酯的共聚物皂化而得的丙烯酸盐—乙醇共聚物系树脂、作为丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物的丙烯酸—甲基丙烯

酸共聚物系树脂,进一步优选聚丙烯酸、丙烯酸盐-乙烯醇共聚物系树脂。

[0066] 交联型亲水性树脂可以通过使显示出亲水性的聚合物与交联剂反应来制备,也可以通过使成为显示出亲水性的聚合物的原料的单体与交联性单体共聚来制备。作为交联剂或交联性单体没有特别限定,可以使用以往公知的交联剂或交联性单体。

[0067] 作为交联剂,例如可以举出环氧交联剂、多缩水甘油醚、多元醇、多异氰酸酯、多元氮丙啶、卤代环氧化合物、多元醛、多元胺、有机金属系交联剂、金属系交联剂等以往公知的交联剂。作为交联性单体,例如可以举出二乙烯基苯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚等以往公知的交联性单体。作为交联方法,例如可以使用热交联、紫外线交联、电子束交联、辐射线交联、光交联等方法、或日本特开2003-268009号公报、日本特开平7-88171号公报中记载的方法等以往公知的方法。

[0068] 载体是能够与原料气体中的特定气体可逆地反应的物质。通过含有载体,可以促进向透过侧流路构件4供给原料气体中的特定气体的亲水性树脂组合物层20的功能。载体在包含亲水性树脂的亲水性树脂组合物层20内存在至少一种,且能够与溶解在存在于亲水性树脂组合物层20的水中的特定气体可逆地反应,由此使特定气体选择性地透过。对于作为载体发挥作用的与酸性气体可逆地反应的物质的具体例,在酸性气体为二氧化碳的情况下,可以举出碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、烷醇胺(例如记载于日本专利第2086581号公报等中)、以及碱金属氢氧化物(例如记载于国际公开公报2016/024523号小册子等中)等,在酸性气体为硫氧化物的情况下,可以举出含硫化合物、碱金属的柠檬酸盐、以及过渡金属络合物(例如记载于日本专利第2879057号公报等中)等,在酸性气体为氮氧化物的情况下,可以举出碱金属亚硝酸盐、过渡金属络合物(例如记载于日本专利第2879057号公报等中)等。

[0069] 在亲水性树脂组合物层20中,除了含有亲水性树脂、与特定气体可逆地反应的载体以外,例如还可以含有酸性气体的水合反应催化剂、后述的表面活性剂等作为添加剂。在气体分离膜2中显示出选择透过性的特定气体为酸性气体的情况下,通过并用酸性气体的水合反应催化剂,可以提高与能够与酸性气体可逆地反应的载体的反应速度。作为酸性气体的水合反应催化剂,优选包含含氧酸化合物,更优选包含选自14族元素、15族元素及16族元素中的至少1种元素的含氧酸化合物,进一步优选包含选自亚碲酸化合物、亚硒酸化合物、亚砷酸化合物及原硅酸化合物中的至少1种。

[0070] (多孔层)

[0071] 气体分离膜2如图3所示包含多孔层21。通常为了不成为透过了亲水性树脂组合物层20的气体成分的扩散阻力,多孔层21优选具有透气性高的多孔性。多孔层21可以是1层结构,也可以是2层以上的层叠结构。构成气体分离膜2的多孔层21等构件优选具有与设想应用气体分离膜2的燃料电池系统中的工艺条件对应的耐热性。燃料电池系统的工艺中,由于气体分离膜2的使用温度为90℃以上,因此构成气体分离膜2的多孔层21等构件的耐热性优选为90℃以上。本说明书中所谓“耐热性”是指,在将多孔层21等构件在工艺条件以上的温度条件下保存2小时后,也可以维持保存前的形态,即不会产生由热收缩或热熔融造成的能够目视确认的卷曲等。

[0072] 作为构成多孔层21的多孔性材料,例如可以举出聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃系树脂;聚四氟乙烯(PTFE)、聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等含氟树脂;聚对苯二

甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、高分子量聚酯等聚酯树脂;聚苯乙烯 (PS)、聚醚砜 (PES)、聚苯硫醚 (PPS)、聚砜 (PSF)、聚酰亚胺 (PI)、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚醚醚酮 (PEEK)、耐热性聚酰胺、芳族聚酰胺、聚碳酸酯等树脂材料;金属、玻璃、陶瓷等无机材料;等。它们当中,更优选氟树脂、PP。

[0073] 多孔层21的厚度没有特别限定,从机械强度的观点出发,通常优选为 $10\mu\text{m}\sim 3000\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 的范围,进一步优选为 $15\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 的范围。多孔层21的细孔的平均孔径没有特别限定,优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.005\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 的范围。多孔层21的空孔率优选为 $5\%\sim 99\%$ 的范围,更优选为 $30\%\sim 90\%$ 的范围。

[0074] 多孔层21表示配置于气体分离膜2的亲水性树脂组合物层20的透过面侧的构件,然而也可以在亲水性树脂组合物层的供给面侧配置与多孔层21同样地包含多孔体的多孔层。该情况下,气体分离膜2的层构成例如从供给侧流路构件侧起依次为供给侧表面层23、多孔层(供给侧)、亲水性树脂组合物层20、多孔层21(透过侧)、透过侧表面层22。对于多孔层(供给侧),也适用关于多孔层21(透过侧)的上述的说明。

[0075] (表面层)

[0076] 气体分离膜2如图3所示包含透过侧表面层22。透过侧表面层22通常为多孔性。通过设置透过侧表面层22,在气体分离膜2的制造时,可以追加赋予能够耐受在多孔层21上形成亲水性树脂组合物层20的工序中施加于多孔层21的张力负荷的强度,并且可以追加赋予能够耐受从原料气体中分离透过气体时施加于气体分离膜2的压力负荷等的强度。从对多孔层21附加强度的同时、抑制对透过气体的扩散阻力而稳定地维持特定气体的高选择透过性的(换言之,维持特定气体的高透过通量的)观点出发,透过侧表面层22的杨氏模量为 $20\text{MPa}\sim 400\text{MPa}$ ,优选为 $100\text{MPa}\sim 400\text{MPa}$ 。杨氏模量也可以为 $30\text{MPa}\sim 300\text{MPa}$ 。

[0077] 在设置透过侧表面层22的情况下,可以将多孔层21与透过侧表面层22一体化。一体化可以使用以往公知的方法,具体而言,可以举出涂布粘接剂或粘合剂的方法、热熔融法等,优选具有不会因气体分离膜2及气体分离膜元件1的制造时施加的张力负荷而使多孔层21与透过侧表面层22剥离的强度。

[0078] 本说明书中,如下所示地测定透过侧表面层22的杨氏模量。从透过侧表面层22以JIS K6251-3规定的哑铃形状切出小片。在温度 $23^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\%$ 的环境条件下,将膜的小片安装于万能试验机装置 (autograph apparatus) 中,以 $50\text{mm/分钟}$ 的恒定速度牵拉。此后根据初始的应力和变形算出杨氏模量。测定进行3次,将其平均值作为杨氏模量。

[0079] 透过侧表面层22只要是具有耐压强度和耐延伸性、且具有透气性的结构及材质,就没有特别限定,然而优选具有耐热性的材料,例如可以合适地使用与作为构成多孔层21的材料举出的材料同样的材料。作为透过侧表面层22,例如可以适当地选择使用平均孔径为 $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的多孔体、无纺布、织布、网材等。

[0080] 气体分离膜2优选如图3所示包含供给侧表面层23。供给侧表面层23通常为多孔性。若在气体分离膜元件1的制造时卷绕体被收紧,则有亲水性树脂组合物层20与供给侧流路构件3互相摩擦的情况,通过设置供给侧表面层23,可以保护亲水性树脂组合物层20,抑制因上述互相摩擦而产生损伤的情况。从抑制亲水性树脂组合物层20的损伤而稳定地维持特定气体的高选择透过性的观点出发,供给侧表面层23的杨氏模量为 $20\text{MPa}\sim 1200\text{MPa}$ ,优选为 $200\text{MPa}\sim 1000\text{MPa}$ 。对于供给侧表面层23的杨氏模量,也设为利用与透过侧表面层22同

样的方法测定的值。

[0081] 供给侧表面层23只要是与供给侧流路构件3的摩擦少、特定气体的选择透过性良好的材质,就没有特别限定,然而优选具有耐热性的材料,例如可以合适地使用与作为构成多孔层21的材料举出的材料同样的材料。作为供给侧表面层23,例如可以适当地选择使用平均孔径为 $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的多孔体、无纺布、织布、网材等。供给侧表面层23的空隙率特别优选为 $20\%\sim 80\%$ ,此外更优选低于供给侧流路构件3。

[0082] 透过侧表面层22及供给侧表面层23可以是1层结构,也可以是2层以上的层叠结构。构成气体分离膜2的透过侧表面层22及供给侧表面层23等构件优选具有与设想应用气体分离膜2的燃料电池系统中的工艺条件对应的耐热性。燃料电池系统的工艺中,由于气体分离膜2的使用温度为 $90^{\circ}\text{C}$ 以上,因此构成气体分离膜2的透过侧表面层22及供给侧表面层23等构件的耐热性优选为 $90^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0083] (亲水性树脂组合物层的制作方法)

[0084] 亲水性树脂组合物层20的制作方法可以包括下述的第一工序(涂布液制作工序)、第二工序(涂布工序)、以及第三工序(干燥工序)这3个工序。第二工序及第三工序优选使用一边连续地运送多孔体一边进行的卷对卷(Roll-to-Roll)方式的涂布机、干燥机。

[0085] 第一工序(涂布液制作工序)中,通过至少将亲水性树脂、载体和溶剂混合而制备涂布液。

[0086] 作为介质,例如可以举出水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇等质子性极性溶剂;甲苯、二甲苯、己烷等无极性溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等非质子性极性溶剂;等。介质可以单独使用1种,也可以在相容的范围中并用2种以上。它们当中,优选包含选自水、以及甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇中的至少1种的介质,更优选包含水的介质。

[0087] 在涂布液中,根据需要可以添加表面活性剂。通过将表面活性剂添加到涂布液中,在将涂布液涂布于多孔体时,表面活性剂就会偏在于利用涂布液形成的亲水性树脂组合物层20与多孔体的界面,提高与多孔体的润湿性,从而可以改善亲水性树脂组合物层20的膜厚的不均等。作为表面活性剂,没有特别限定,例如可以使用聚氧乙烯聚氧丙烯二醇类、聚氧乙烯烷基苯基醚类、聚氧乙烯烷基醚类、氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂等以往公知的表面活性剂。表面活性剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0088] 第二工序(涂布工序)中,将第一工序中制备的涂布液涂布于多孔体的一侧的面,形成涂膜。第二工序中的涂布液的温度只要根据组成、浓度适当地确定即可,然而若温度过高,则有可能从涂布液中大量地蒸发介质而使组成、浓度发生变化、或在涂膜中残留蒸发痕,因此优选为 $15^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为室温( $20^{\circ}\text{C}$ )以上,并且优选为比所使用的介质的沸点低 $5^{\circ}\text{C}$ 的温度范围。例如,在使用水作为介质的情况下,第二工序中的涂布液的温度优选为 $15^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 的温度范围。

[0089] 将涂布液涂布于多孔体的方法没有特别限定,例如可以举出旋涂法、棒涂、模涂、刮刀涂布、气刀涂布、凹版涂布、辊涂、喷涂、浸涂、逗点辊涂法、轻触涂布法、丝网印刷、喷墨印刷等。对于涂布液的涂布量而言,优选基重量(每单位面积的固体分量)为 $1\text{g}/\text{m}^2\sim 1000\text{g}/\text{m}^2$ 的范围,更优选为 $5\text{g}/\text{m}^2\sim 750\text{g}/\text{m}^2$ 的范围,进一步优选为 $10\text{g}/\text{m}^2\sim 500\text{g}/\text{m}^2$ 的范围。基重量的调节可以利用涂膜的形成速度(例如多孔体的运送速度)或涂布液的浓度、涂布液

的排出量等来控制。另外,可以使涂布液向多孔体的涂布为条状或点状。

[0090] 被涂布涂布液的多孔体在构成上述的卷绕体的层叠体7中,可以是相当于气体分离膜2的多孔层21的构件,也可以是相当于配置于气体分离膜2的亲水性树脂组合物层20的供给面侧的多孔层(供给侧)的构件。在制造气体分离膜2时,在将涂布液涂布于相当于多孔层(供给侧)的多孔体的情况下,可以包括在亲水性树脂组合物层20的与多孔层(供给侧)相反的一侧的面层叠相当于多孔层21(透过侧)的多孔体的工序,在将涂布液涂布于相当于多孔层21的多孔体的情况下,可以包括在亲水性树脂组合物层20的与多孔层21(透过侧)相反一侧的面层叠相当于多孔层(供给侧)的多孔体的工序。

[0091] 另外,被涂布涂布液的多孔体可以是用于形成亲水性树脂组合物层20的临时涂布构件。在将涂布液涂布于临时涂布构件的情况下,在后述的第三工序(干燥工序)后,包括将所形成的亲水性树脂组合物层20从临时涂布构件剥离的工序、和在多孔层21(透过侧)或多孔层(供给侧)层叠剥离出的亲水性树脂组合物层20的工序。因此,临时涂布构件只要是可以将形成于该临时涂布构件上的亲水性树脂组合物层20没有损伤地剥离的多孔体即可。在将剥离出的亲水性树脂组合物层20层叠于多孔层21(透过侧)的情况下,可以包括在亲水性树脂组合物层20的与多孔层21(透过侧)相反的一侧的面层叠相当于多孔层(供给侧)的多孔体的工序,在将剥离出的亲水性树脂组合物层20层叠于多孔层(供给侧)的情况下,可以包括在亲水性树脂组合物层20的与多孔层(供给侧)相反的一侧的面层叠相当于多孔层21(透过侧)的多孔体的工序。

[0092] 第三工序(干燥工序)中,从所形成的涂膜中除去介质。对于介质的除去方法没有特别限制,然而优选通过使经过加热的空气等流通而蒸发除去介质、使涂膜干燥的方法。具体而言,例如,向调节为给定温度及给定湿度的通风干燥炉中搬入涂布物(形成了涂膜的多孔体),从涂膜中蒸发除去介质即可。涂膜的干燥温度只要根据涂布液的介质和多孔体的种类适当地确定即可。通常,优选设为比介质的凝固点高、并且比构成多孔体的材料的熔点低的温度,一般而言适合为80℃~200℃的范围。经过第三工序中的干燥工序而形成亲水性树脂组合物层20。所得的亲水性树脂组合物层20中所含的介质的浓度优选为1重量%~34重量%。

[0093] 可以通过对亲水性树脂组合物层20的露出面(与接触多孔体的一侧相反的一侧的面)反复实行1次以上的上述第二工序及上述第三工序,来层叠亲水性树脂组合物层20。由此,可以抑制可能因涂布涂布液时的涂膜的不均等而发生的亲水性树脂组合物层20的针孔。对于反复实行第二工序及第三工序时的、涂布液的组成、涂布量等涂布条件及干燥条件而言,在各个亲水性树脂组合物层20的层叠中,可以彼此不同,也可以相同。通过实行上述第一工序、第二工序及第三工序,可以制造气体分离膜元件1所具有的亲水性树脂组合物层20。

[0094] 在被涂布涂布液的多孔体为相当于多孔层21的构件的情况下,可以将透过侧表面层22在第二工序前预先例如使用粘接剂贴合于被涂布涂布液的多孔体的与被涂布涂布液的面相反的一侧的面,也可以在结束第三工序后例如使用粘接剂贴合于多孔体的表面。在第二工序中,从可以对多孔体附加强度的观点出发,优选为前者。

[0095] 可以通过例如使用粘接剂贴合于亲水性树脂组合物层20的表面,或者不使用粘接剂地接触亲水性树脂组合物层20的表面,来层叠供给侧表面层23。

[0096] <供给侧流路构件>

[0097] 供给侧流路构件3是形成被供给原料气体的流路空间(供给侧流路)的构件,利用该流路空间将原料气体导向卷绕体的内部,向气体分离膜2供给原料气体。供给侧流路构件3优选具备作为形成原料气体的流路空间的流路材料的功能、和在使原料气体产生紊流而促进气体分离膜2的供给侧面的表面更新的同时、降低所供给的原料气体的压力损失的功能。从该观点出发,供给侧流路构件3的厚度优选为 $10\mu\text{m}\sim 1500\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $50\mu\text{m}\sim 1200\mu\text{m}$ 的范围,进一步优选为 $100\sim 800\mu\text{m}$ 。另外,从相同的观点出发,供给侧流路构件3优选具有网络形状(网材状、网眼状等)。由于原料气体的流路随着网络形状而改变,因此供给侧流路构件3的网络的单位格子的形状优选根据目的例如从正方形、长方形、菱形、平行四边形等形状中选择。

[0098] 从抑制原料气体的供给时的升压能量的观点出发,供给侧流路构件3的压力损失优选为 $10\text{kPa}$ 以内,更优选为 $5\text{kPa}$ 以内。

[0099] 作为构成供给侧流路构件3的材料,可以举出树脂、以及金属、玻璃、陶瓷等无机材料。构成供给侧流路构件3的材料优选具有与使用气体分离膜2的温度条件对应的耐热性。

[0100] 作为耐热性高的材料,例如可以举出PE、PP、PTFE、PS、PPS、PES、PEEK、PI、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯(PCT)等树脂材料;金属、玻璃、陶瓷等无机材料;组合树脂材料和无机材料而得的材料。

[0101] 供给侧流路构件3优选包含由含有选自树脂、金属及玻璃中的至少1种材料的无纺布、织布或网材构成的层,更优选包含由含有选自PE、PP、PTFE、PS、PPS、PES、PEEK、PI、PCT、金属及玻璃中的至少1种材料的无纺布、织布或网材构成的层。供给侧流路构件3可以是1层结构,也可以是2层以上的层叠结构。例如,可以是层叠了多个由上述无纺布、织布或网材构成的层的结构。

[0102] <透过侧流路构件>

[0103] 透过侧流路构件4是形成透过了气体分离膜2的透过气体所流动的流路空间(透过侧流路)的构件,利用该流路空间将透过气体导向中心管5。透过侧流路构件4优选具备作为形成透过气体的流路空间的流路材料的功能、和在产生透过气体的紊流而促进气体分离膜2的透过侧面的表面更新的同时、降低透过气体的压力损失的功能(换言之,是显示出透过气体的高透过通量的功能)。从该观点出发,透过侧流路构件4的厚度为 $400\mu\text{m}\sim 1300\mu\text{m}$ ,优选为 $600\mu\text{m}\sim 1200\mu\text{m}$ 。另外,从相同观点出发,透过侧流路构件4优选具有网络形状(网材状、网眼状等)。由于透过气体的流路随着网络形状而改变,因此透过侧流路构件4的网络的单位格子的形状优选根据目的例如从正方形、长方形、菱形、平行四边形等形状中选择。

[0104] 从抑制吹扫气的供给时的升压能量的观点出发,透过侧流路构件4的压力损失优选为 $10\text{kPa}$ 以内,更优选为 $5\text{kPa}$ 以内。

[0105] 另外,在气体分离膜元件1的使用时,与吹扫气的压力及透过侧流路构件4的压力损失等对应的中心管5的排出口32处的透过气体的压力优选低于原料气体的压力。

[0106] 构成透过侧流路构件4的材料没有特别限定,优选在使用气体分离膜2的温度条件下具有耐热性的材料,例如可以合适地使用与作为构成多孔层21的材料举出的树脂材料同样的材料。具体而言,优选PTFE、PES、PSF、PEEK、PI、金属,更优选PTFE、PPS、PEEK、PP、金属。透过侧流路构件4可以是1层结构,也可以是2层以上的层叠结构。

[0107] <中心管>

[0108] 中心管5是用于收集透过气体分离膜2的透过气体、并将其从气体分离膜元件1中排出的导管。中心管5的材质没有特别限定,优选具有与使用气体分离膜2的温度条件对应的耐热性的材料。另外,由于通过在外周缠绕多圈气体分离膜2等而形成卷绕体,因此优选为具有机械强度的材料。作为中心管5的材质,例如可以合适地使用不锈钢等。对于中心管5的直径或长度、壁厚而言,可以根据气体分离膜元件1的大小、层叠体7中的分离膜一供给侧流路构件复合体50的个数、透过气体的量、对中心管5要求的机械强度等适当地设定。

[0109] 中心管5在卷绕体为圆筒状的情况下优选为圆管,在卷绕体为方筒状的情况下优选为方管。

[0110] 中心管5如图2所示,在中心管5的外周面,具有使透过侧流路构件4的透过气体的流路空间(透过侧流路)与中心管5内部的中空空间连通的多个孔30。对于设于中心管5的孔30的个数、孔30的大小而言,可以考虑从透过侧流路构件4供给的透过气体的量、对中心管5要求的机械强度来确定。例如,在无法增大设于中心管5的孔的大小的情况下,可以增加设于中心管5的孔的个数,确保透过气体的流路。设于中心管5的孔30可以遍及平行于中心管5的轴的方向以均匀的间隔形成,也可以偏在于中心管5的任意一方的端部侧。

[0111] 中心管5可以按照将一个端部封口、将另一个端部开口并从此处导出透过气体的方式使用,也可以按照将两个端部开口、从一个端部供给用于促进透过气体的流通的吹扫气、从另一个端部导出透过气体的方式使用。以下,对供给吹扫气的情况下所附加的构成进行说明。

[0112] <在供给吹扫气的情况下所附加的构成>

[0113] 图5是将供给吹扫气的情况下的、螺旋型气体分离膜元件1'的一例的一部分展开表示的示意性立体图。螺旋型气体分离膜元件1'与图1所示的螺旋型气体分离膜元件1仅在图5所示的中心管5和透过侧流路构件4中有附加的构成这一点不同,其他的构成相同。

[0114] 图5中,在中心管5的内部设有遮挡构件61,在透过侧流路构件4中在对应于遮挡构件61的位置沿与中心管5正交的方向延伸设置有分隔构件62。遮挡构件61及分隔构件62通过遮挡气体的透过来规定气体的流路。

[0115] 在气体分离膜元件1'中,从中心管5的一个端部5a供给的吹扫气从设于端部5a至遮挡构件61之间的孔30向透过侧流路构件4导出,沿箭头d的方向流经由分隔构件62规定的流路,从相对于中心管5的遮挡构件61设于下游侧的孔30到达中心管5内。即,中心管5的一个端部5a作为吹扫气供给口发挥作用,吹扫气供给口与透过侧流路构件4所形成的透过侧流路连通。因吹扫气在透过侧流路构件4内流过,而促进透过侧流路构件4内的透过气体的流动。透过气体与吹扫气一起,到达中心管5,从中心管5的端部5b导出。

[0116] 在气体分离膜元件1'中,遮挡构件61的位置并不限定于图5所示的中心管5的中心附近,只要在中心管5内以将向透过侧流路构件4供给的吹扫气的流路与从透过侧流路构件4回收的透过气体与吹扫气的混合气体的流路分隔的方式配置即可。

[0117] 作为吹扫气,没有特别限定,可以使用包含选自燃料电池装置的阴极废气、空气、氧、二氧化碳、水蒸气、燃气、以及燃烧废气中的至少一种气体。即,在气体分离膜元件1'中,吹扫气供给口可以采用与选自燃料电池装置的阴极废气排出口、空气供给机、水蒸气供给机、以及燃烧废气排出口中的至少一者连接的方式构成的吹扫气供给口。

[0118] (2) 螺旋型气体分离膜元件的制造方法

[0119] 气体分离膜元件1可以如下所示地制造。以下,在参照图4(a)及图4(b)的同时,对气体分离膜元件1的制造方法进行说明。图4将气体分离膜元件1的一例展开表示,(a)为示意性剖视图,(b)为示意性俯视图。需要说明的是,图4(b)中,仅表示出图4(a)所示的最下方的透过侧流路构件4(固定于中心管5的透过侧流路构件4)和层叠于其上的分离膜—供给侧流路构件复合体50。

[0120] 首先,在形成了卷绕体时,将位于与中心管5的轴正交的方向的两端的透过侧流路构件4的端部当中靠近中心管5的一侧的端部(在卷绕体中位于内周侧的端部)使用粘合带、粘接剂等固定于中心管5的外周面。

[0121] 另外,制作多个由相面对的气体分离膜、和被夹入该相面对的气体分离膜之间的供给侧流路构件3构成的分离膜—供给侧流路构件复合体50。

[0122] 需要说明的是,在气体分离膜2具有供给侧表面层23的情况下,只要以使气体分离膜2的供给侧表面层23侧为内侧的方式形成相面对的气体分离膜,制作分离膜—供给侧流路构件复合体50即可。

[0123] 然后,在固定于中心管5的透过侧流路构件4上层叠1个分离膜—供给侧流路构件复合体50。此时,在使用弯折分离膜的情况下,以使弯折分离膜的弯折部朝向中心管5侧、并且弯折部配置于离开中心管5的外周面的位置的方式层叠分离膜—供给侧流路构件复合体50。

[0124] 接下来,在层叠于透过侧流路构件4的分离膜—供给侧流路构件复合体50的露出面(分离膜—供给侧流路构件复合体50的与透过侧流路构件4相反的一侧的面)涂布粘接剂。具体而言,在分离膜—供给侧流路构件复合体50的宽度方向(与中心管5平行的方向)的两个端部、以及长度方向(与中心管5正交的方向)的一个端部(远离中心管5的一侧)涂布粘接剂。

[0125] 在涂布有粘接剂的分离膜—供给侧流路构件复合体50的露出面,进一步依次贴合层叠透过侧流路构件4及分离膜—供给侧流路构件复合体50(以下有时称作“下一个透过侧流路构件4”及“下一个分离膜—供给侧流路构件复合体50”)。此时,下一个透过侧流路构件4及下一个分离膜—供给侧流路构件复合体50的面积等于或小于先前层叠的透过侧流路构件4及分离膜—供给侧流路构件复合体50的面积。

[0126] 另外,下一个透过侧流路构件4优选如下所示地层叠,即,位于与中心管5的轴正交的方向的两端的端部当中靠近中心管5的一侧与先前层叠的分离膜—供给侧流路构件复合体50的长度方向的端部当中靠近中心管5的一侧的端部一致。

[0127] 以配置于比下一个透过侧流路构件4更离开中心管5的外周面的位置的方式,层叠下一个分离膜—供给侧流路构件复合体50。

[0128] 若反复实行上述的操作,将透过侧流路构件4及分离膜—供给侧流路构件复合体50层叠,则形成如下的层叠体7,即,以使透过侧流路构件4及分离膜—供给侧流路构件复合体50的、位于与中心管5的轴正交的方向的两端的端部当中靠近中心管5的一侧依次离开中心管5的方式,层叠透过侧流路构件4及分离膜—供给侧流路构件复合体50。

[0129] 其后,在最后层叠的分离膜—供给侧流路构件复合体50的露出面,也与上述同样地涂布粘接剂,以将中心管5的孔30用透过侧流路构件4覆盖的方式在中心管5的周围缠绕

层叠体7而形成卷绕体。

[0130] 通过如上所述地以相对于中心管5以给定的间隔离开的方式层叠透过侧流路构件4及分离膜—供给侧流路构件复合体50,在中心管5卷绕层叠体7时,可以按照使透过侧流路构件4与下一个透过侧流路构件4和分离膜—供给侧流路构件复合体50的中心管5侧的端部以给定的间隔沿中心管5的圆周方向排列的方式形成卷绕体,因此可以效率优良地将流过透过侧流路构件4的透过气体收集于中心管5中。

[0131] 作为上述粘接剂,只要是可以将分离膜—供给侧流路构件复合体50与透过侧流路构件4粘接的粘接剂,就没有特别限定,然而优选兼具与使用气体分离膜2的温度、湿度条件对应的耐热性和耐湿性的材料。

[0132] 作为上述粘接剂,例如可以举出以环氧系树脂、氯乙烯共聚物系树脂、氯乙烯—乙酸乙烯酯共聚物系树脂、氯乙烯—偏二氯乙烯共聚物系树脂、氯乙烯—丙烯腈共聚物系树脂、丁二烯—丙烯腈共聚物系树脂、聚酰胺系树脂、聚乙烯醇缩丁醛系树脂、聚酯系树脂、纤维素衍生物(硝基纤维素等)系树脂、苯乙烯—丁二烯共聚物系树脂、各种合成橡胶系树脂、酚醛系树脂、脲醛系树脂(日文原文:尿素系树脂)、三聚氰胺系树脂、苯氧基系树脂、硅酮系树脂、脲甲酰胺系树脂等树脂作为粘接成分的粘接剂。它们当中,优选环氧系树脂(环氧系粘接剂用树脂)、硅酮系树脂,更优选环氧系树脂。

[0133] 对于粘接剂的粘度而言,从防止因粘接剂展宽而使粘接部25变大、气体分离膜2的有效面积变小的观点出发,在25℃时,优选为5000cP~50000cP的范围,更优选为20000cP~50000cP的范围。需要说明的是,将分离膜—供给侧流路构件复合体50与透过侧流路构件4粘接的方法并不限定于使用粘接剂的方法。

[0134] 优选在施加张力的同时将层叠体7缠绕于中心管5的周围。另外,在开始将层叠体7缠绕于中心管5时,优选在没有层叠分离膜—供给侧流路构件复合体50的透过侧流路构件4的与中心管5的轴平行的方向的两个端部预先涂布上粘接剂。

[0135] 在将层叠体7缠绕于中心管5而得到卷绕体后,在卷绕体的外周面缠绕固定外周胶带,可以抑制卷绕体的开卷。另外,为了抑制在气体分离膜元件1的使用中发生卷绕体的塌卷(telescope)现象,可以在卷绕体的两个端部安装防缩板。也可以在缠绕了外周胶带、安装了防缩板的卷绕体的外周进一步缠绕作为外缠绕层(增强层)的增强材料。由此,可以制造螺旋型气体分离膜元件1。

[0136] (3) 气体分离膜模块

[0137] 气体分离膜模块是在例如不锈钢制等的壳体(容器)内具备至少1个气体分离膜元件1而成的模块。气体分离膜模块可以通过将气体分离膜元件1收纳于至少1个壳体内、并在壳体处安装原料气体用的出入口及透过气体用的出口而制造。

[0138] 气体分离膜元件的排列及个数可以根据所要求的特定气体的回收率来选择。此处所谓特定气体的回收率,是利用下式算出的值:

[0139] 特定气体的回收率 = (透过气体中的特定气体的流量/原料气体中的特定气体的流量) × 100

[0140] 在壳体内配置2个以上的气体分离膜元件1的情况下,可以在壳体内并联或串联排列2个以上的气体分离膜元件1。所谓并联排列,是指至少将原料气体分配导入多个气体分离膜元件1的供给侧端部31(图2),所谓串联排列,是指至少将前段的气体分离膜元件1中从

排出侧端部33(图2)排出的没有透过气体分离膜2的原料气体(非透过气体)导入后段的气体分离膜元件1的供给侧端部31。

[0141] 例如,在壳体内并联排列2个气体分离膜元件1的情况下,在壳体15内表观上串联配置气体分离膜元件1,从设于壳体15的入口将原料气体向2个气体分离膜元件1并联地供给,将没有透过各气体分离膜元件1的气体分离膜2的非透过气体从设于壳体15的2个出口分别排出即可。该情况下,设于壳体15的原料气体的入口和非透过气体的出口可以对每个气体分离膜元件1分别设置,也可以在2个气体分离膜元件1中共有。或者,可以将被供给原料气体的入口设为1个,并对每个气体分离膜元件1设置非透过气体的出口而将出口设为2个,也可以与之相反,对每个气体分离膜元件1设置被供给原料气体的入口而将入口设为2个,将非透过气体的出口设为1个。

#### [0142] (4) 气体分离装置

[0143] 气体分离装置具备至少1个气体分离膜模块。气体分离装置中具备的气体分离膜模块的排列及个数可以根据所要求的处理量、特定气体的回收率、设置气体分离装置的场所的大小等来选择。

[0144] 气体分离装置具有原料气体供给口、透过气体排出口、非透过气体排出口,分别与气体分离膜模块的气体供给口、透过气体排出口、非透过气体排出口连通。从气体分离装置的原料气体供给口供给的原料气体被从气体分离膜模块的原料气体供给口导入壳体内,从壳体内的气体分离膜元件1的供给侧端部31连续地向供给侧流路构件3供给(图2的箭头a)。即,原料气体供给口与供给侧流路构件所形成的供给侧流路连通。此外,流过供给侧流路构件3的原料气体中所含的特定气体透过气体分离膜2。透过了气体分离膜2的透过气体流过透过侧流路构件4内而从孔30向中心管5供给,从中心管5的排出口32连续地收集后(图2的箭头b),从与中心管5的内部连通的气体分离膜模块的透过气体排出口排出,从气体分离装置的透过气体排出口排出。在向透过流路构件4内供给吹扫气的情况下,从透过气体排出口排出的气体中包含吹扫气。因而,可以按照使从透过气体排出口排出的特定气体的流量为所期望的流量的方式,选择吹扫气的组成及流量。可以按照利用未图示的吹扫气供给流量调节器来调节吹扫气的流量的方式构成。没有透过气体分离膜2的非透过气体从气体分离膜模块的排出侧端部33连续地排出后(图2的箭头c),从与排出侧端部33连通的气体分离膜模块的非透过气体排出口排出,从气体分离装置的非透过气体排出口排出。如此所述地操作,可以从原料气体中分离特定气体。

#### [0145] (5) 燃料电池系统

[0146] 本发明的气体分离装置在燃料电池系统中得到有效的使用。图6是表示具备本发明的气体分离装置的燃料电池系统的一例的示意性模式图。燃料电池系统70具有燃料电池装置72、和具备图5所示的气体分离膜元件1'的气体分离装置78。

[0147] 燃料电池装置72例如为固体氧化物型燃料电池,虽然省略了图示,然而具有电解质层、和分别层叠于电解质层的表面和背面的阳极及阴极。阳极为燃料极,阴极为空气极。

[0148] 经由空气供给路径73向阴极供给空气。阴极中,氧与电子反应而变为氧离子,在电解质层中迁移。经由燃气路径74向阳极供给燃气。阳极中,燃气中所含的氢、一氧化碳与在电解质层中迁移而来的氧离子反应,生成水蒸气、二氧化碳、电子。阳极中生成的电子经由外部电路向阴极迁移。利用该电子的迁移,在燃料电池装置72中进行发电。

[0149] 燃料电池装置72的阳极废气从燃料电池装置72的阳极废气排出口排出并经由阳极废气路径75向气体分离装置78的原料气体供给口供给。在气体分离装置78中,从阳极废气中除去了水蒸气和二氧化碳、并包含未反应的氢和一氧化碳的气体从气体分离装置78的非透过气体排出口排出。该气体经由废气路径76作为燃气向燃料电池装置72的阳极再次供给。

[0150] 燃料电池装置72的阴极废气从燃料电池装置72的阴极废气排出口排出并经由阴极废气路径77向气体分离装置78的吹扫气供给口供给,作为吹扫气促进透过侧流路构件中的透过气体的流动。阴极废气通常包含于向阴极供给的空气中,并包含不用于阴极中的反应的二氧化碳及氮、以及在阴极中未反应的氧。

[0151] 在燃料电池系统70中,通过使用本发明的气体分离装置78,可以从已使用的燃气中将水蒸气和二氧化碳以高除去率除去而作为燃气再利用,因此可以提高燃料利用率和发电效率。

[0152] 实施例

[0153] 以下,利用实施例对本发明进一步详细说明,然而本发明不受这些例子的任何限定。

[0154] (实施例1)

[0155] (层叠膜M的制作)

[0156] 加入水171g、交联型聚丙烯酸(住友精化公司制“AQUPEC HV-501”)4g、非交联型聚丙烯酸(住友精化公司制“AQUAANA AP-40F”、40%Na皂化)0.8g、50重量%氢氧化钡水溶液38g、亚碲酸钠(和光纯药公司制)的10重量%水溶液3.2g、以及表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制“Surflon S-242”)的10重量%水溶液1.2g并混合,得到涂布液。

[0157] 将所得的涂布液涂布于作为多孔层的疏水性PTFE多孔膜(住友电工Fine Polymer公司制“POREFLON HP-010-50”、膜厚50 $\mu\text{m}$ 、细孔直径0.1 $\mu\text{m}$ )的表面上,在其上重叠作为多孔层的疏水性PTFE多孔膜(同上),在温度120 $^{\circ}\text{C}$ 左右干燥10分钟左右,制作出在2个多孔层(疏水性PTFE多孔膜)之间具备亲水性树脂组合物层的层叠膜M。亲水性树脂组合物层为具有 $\text{CO}_2$ 分离功能的层。

[0158] 然后,在层叠膜M的一个多孔层上,层叠作为透过侧表面层22的聚丙烯制无纺布(Shinwa公司制“PP6640-1A”、杨氏模量62MPa),在层叠膜M的另一个多孔层上,层叠作为供给侧表面层23的聚丙烯制无纺布(Shinwa公司制“PP6640-1A”、杨氏模量62MPa),得到依次层叠有透过侧表面层22、层叠膜M(多孔层/亲水性树脂组合物层/多孔层)、供给侧表面层23的气体分离膜。

[0159] ( $\text{CO}_2$ 透过通量的测定)

[0160] 使用上述操作中得到的层叠膜M,用以下步骤进行 $\text{CO}_2$ 透过通量的测定。图7是表示用于测定 $\text{CO}_2$ 透过通量的测定装置中所用的、安放有气体分离膜的平膜壳体的示意性剖视图,图8是表示用于测定 $\text{CO}_2$ 透过通量的测定装置的示意图。

[0161] 准备了在图8所示的用于测定 $\text{CO}_2$ 透过通量的测定装置80中具备的不锈钢制的平膜壳体81内如图7所示地依次安放有透过侧流路构件4、透过侧表面层22、层叠膜M、供给侧表面层23、供给侧流路构件3的构件,将其设为气体分离膜元件的模型构成。透过侧表面层22、层叠膜M、以及供给侧表面层23构成气体分离膜2。实施例1中,使用层叠2片聚丙烯制网

材(DI0化成公司制、厚度508 $\mu\text{m}$ 、25目)而得的构件作为透过侧流路构件4,使用聚丙烯制无纺布(Shinwa公司制“PP6640-1A”、杨氏模量62MPa)作为透过侧表面层22,使用聚丙烯制无纺布(Shinwa公司制“PP6640-1A”、杨氏模量62MPa)作为供给侧表面层23,使用层叠2片聚丙烯制网材(DI0化成公司制、厚度508 $\mu\text{m}$ 、25目)而得的构件作为供给侧流路构件3。需要说明的是,在平膜壳体81内,利用气体分离膜2,将由供给侧流路构件3形成的供给侧空间与由透过侧流路构件4形成的透过侧空间隔开,气体分离膜2的有效面积设为64 $\text{cm}^2$ 。

[0162] 图8所示的测定装置80中,将如上所述地安放有各流路构件、各表面层、以及气体分离膜2的平膜壳体81整体升温到100 $^{\circ}\text{C}$ 。其后,从平膜壳体81的供给气体导入部82(图7)向平膜壳体81内的供给侧空间,作为原料气体以120 $\text{NmL}/\text{min}$ 流通 $\text{CO}_2$ 气体、以267 $\text{NmL}/\text{min}$ 流通He气、以213 $\text{NmL}/\text{min}$ 流通水蒸气。此时,对于从平膜壳体81的供给气体排出部83排出的非透过气体,在冷却阱84中除去水分,使用背压阀85调节除去了水分的非透过气体的排出量,以使平膜壳体81内的供给侧空间为100 $\text{kPaG}$ 的方式进行了调节。另外,从平膜壳体81的吹扫气导入部86(图7)向平膜壳体81内的透过侧空间,作为吹扫气以357 $\text{NmL}/\text{min}$ 流通Ar气、以243 $\text{NmL}/\text{min}$ 流通水蒸气。需要说明的是,上述的水蒸气的流通均使用送液泵87进行。

[0163] 对于与吹扫气相伴地从平膜壳体81的透过气体排出部88(图7)排出的透过了气体分离膜2的透过气体,在冷却阱89中除去水分,利用皂膜流量计90测定出除去了水分的透过气体的流量。算出将所测定的流量与利用气相色谱91测定的 $\text{CO}_2$ 的组成相乘而得的值。为了后述的各实施例及各比较例的 $\text{CO}_2$ 透过通量的评价,将实施例1中算出的值设为100。

[0164] (实施例2)

[0165] 除了使用PPS制无纺布(广濑制纸公司制“PS0100”、杨氏模量293MPa)作为透过侧表面层22以外,与实施例1同样地进行了 $\text{CO}_2$ 透过通量的评价。对 $\text{CO}_2$ 透过通量的评价中算出的值以实施例1中得到的值为基准(设为100)进行了换算。将其结果表示于表1中。

[0166] (实施例3)

[0167] 除了使用2片SUS制网材(DI0化成公司制、厚度203.5 $\mu\text{m}$ 、50目)作为透过侧流路构件4以外,与实施例1同样地进行了 $\text{CO}_2$ 透过通量的评价。对 $\text{CO}_2$ 透过通量的评价中算出的值以实施例1中得到的值为基准(设为100)进行了换算。将其结果表示于表1中。

[0168] (实施例4)

[0169] 除了使用PPS制无纺布(广濑制纸公司制“PS0020S”、杨氏模量1175MPa)作为供给侧表面层23得到气体分离膜以外,与实施例1同样地进行了 $\text{CO}_2$ 透过通量的评价。对 $\text{CO}_2$ 透过通量的评价中算出的值以实施例1中得到的值为基准(设为100)进行了换算。将其结果表示于表1中。

[0170] (比较例1)

[0171] 除了使用PPS制无纺布(广濑制纸公司制“PS0100”、杨氏模量293MPa)作为透过侧表面层22、使用PPS制无纺布(广濑制纸公司制“PS0080S”、杨氏模量458MPa)作为供给侧表面层23、使用1片SUS制网材(DI0化成公司制、厚度102 $\mu\text{m}$ 、100目)作为透过侧流路构件4以外,与实施例1同样地进行了 $\text{CO}_2$ 透过通量的评价。对 $\text{CO}_2$ 透过通量的评价中算出的值以实施例1中得到的值为基准(设为100)进行了换算。将其结果表示于表1中。

[0172] (比较例2)

[0173] 除了使用PPS制无纺布(广濑制纸公司制“PS0080S”、杨氏模量458MPa)作为透过侧

表面层22、使用PPS制无纺布(广濑制纸公司制“PS0080S”、杨氏模量458MPa)作为供给侧表面层23、使用1片SUS制网材(DIO化成公司制、厚度102 $\mu\text{m}$ 、100目)作为透过侧流路构件4以外,与实施例1同样地进行了CO<sub>2</sub>透过通量的评价。对CO<sub>2</sub>透过通量的评价中算出的值以实施例1中得到的值为基准(设为100)进行了换算。将其结果表示于表1中。

[0174] [表1]

	透过侧表面层	供给侧表面层	透过侧流路构件	CO <sub>2</sub> 透过通量的评价
	杨氏模量 [MPa]	杨氏模量 [MPa]	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	
[0175] 实施例 1	62	62	1016	100
实施例 2	293	62	1016	98
实施例 3	62	62	407	95
实施例 4	62	1175	1016	95
比较例 1	293	458	102	82
比较例 2	458	458	102	77

[0176] 符号说明

[0177] 1螺旋型气体分离膜元件(气体分离膜元件),2气体分离膜,3供给侧流路构件,4透过侧流路构件,5中心管,7层叠体,20亲水性树脂组合物层,21多孔层,22透过侧表面层,23供给侧表面层,25粘接部,30孔,31供给侧端部,32排出口,33排出侧端部,50分离膜—供给侧流路构件复合体,61遮挡构件,62分隔构件,70燃料电池系统,72燃料电池装置,73空气供给路径,74燃气路径,75阳极废气路径,76废气路径,77阴极废气路径,78气体分离装置,80测定装置,81平膜壳体,82供给气体导入部,83供给气体排出部,84冷却阱,85背压阀,86吹扫气导入部,87送液泵,88透过气体排出部,89冷却阱,90皂膜流量计,91气相色谱,M层叠膜。

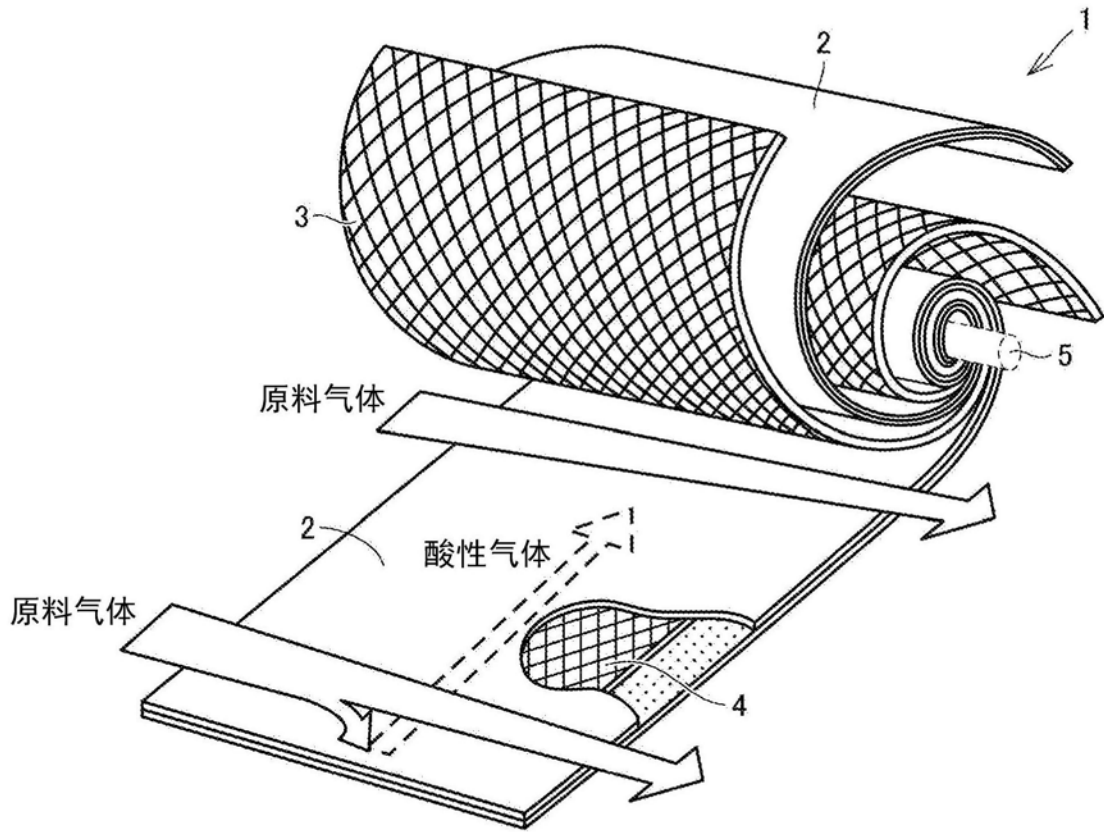


图1

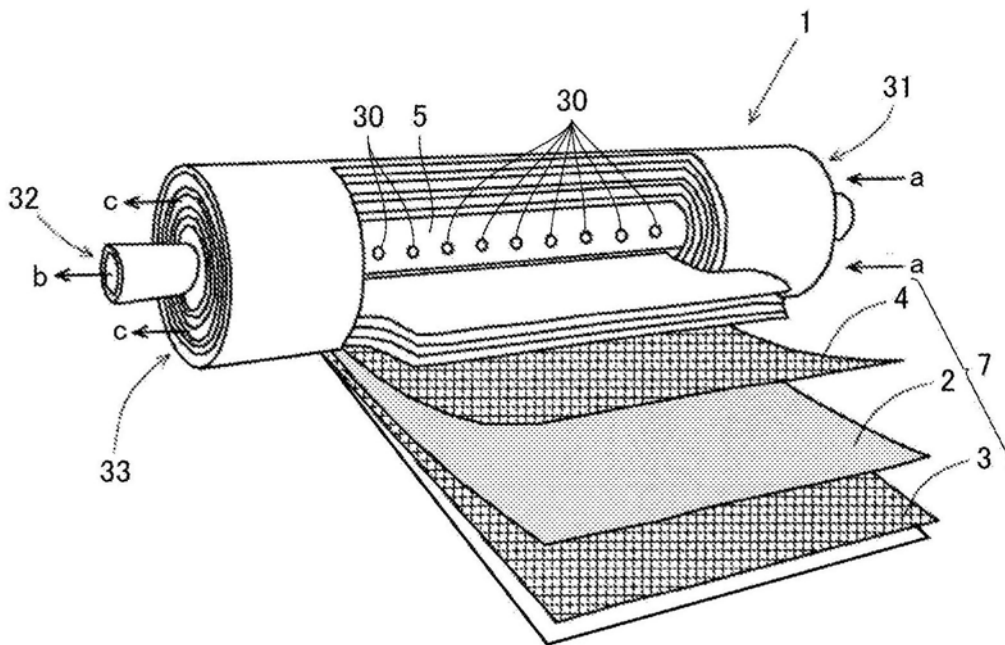


图2

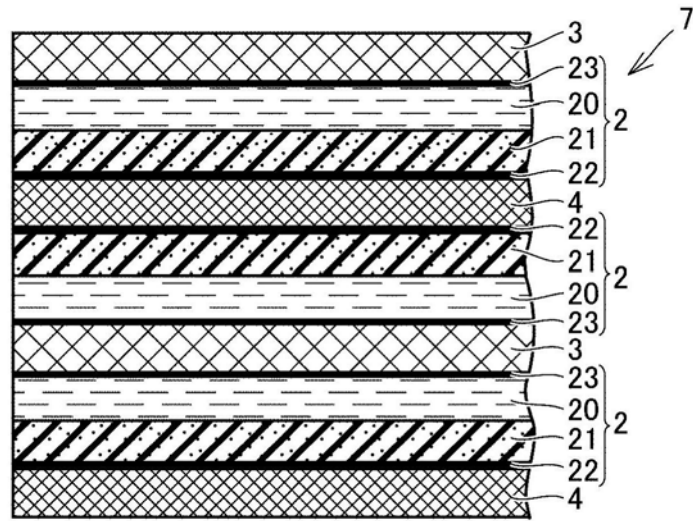


图3

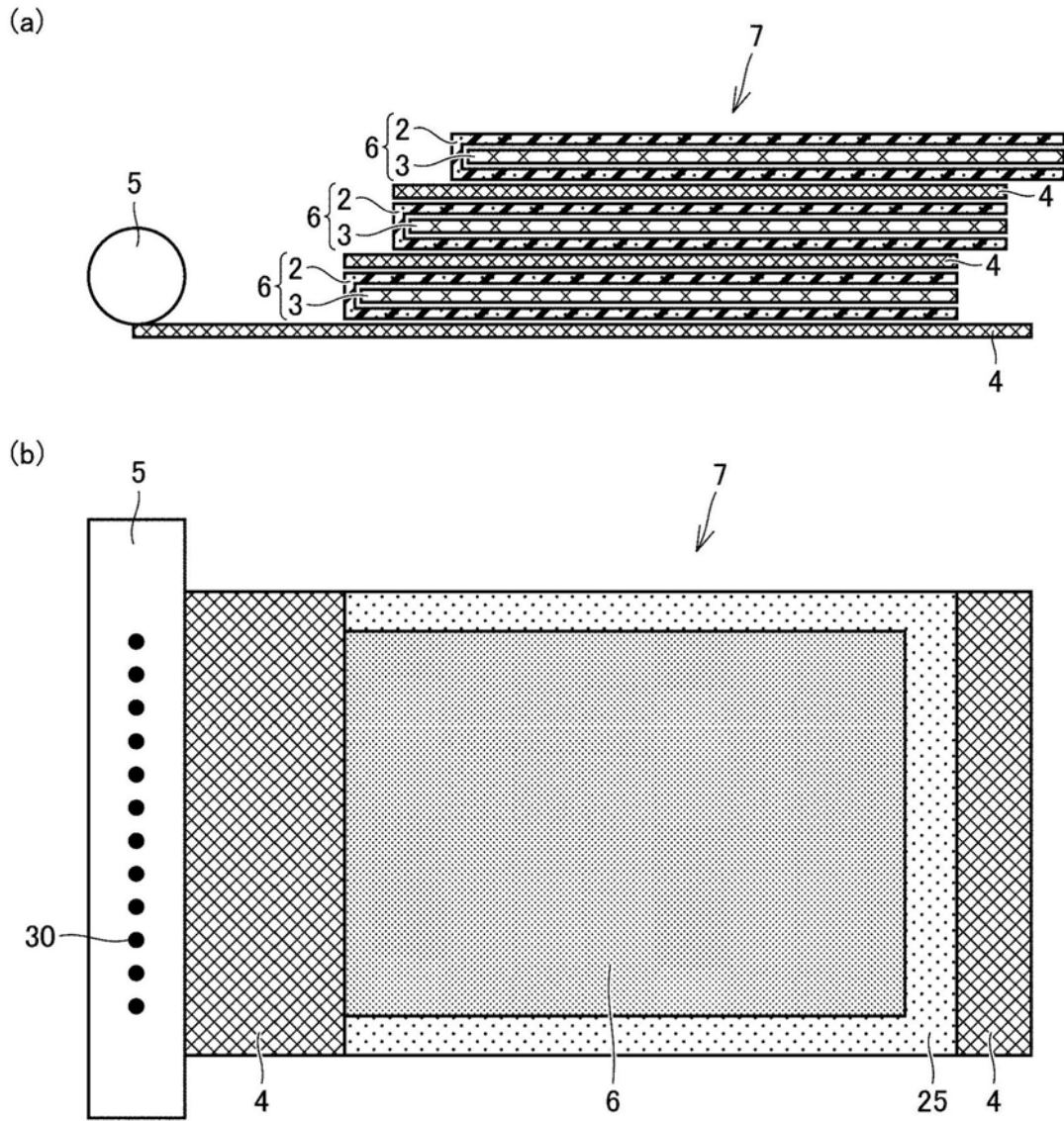


图4

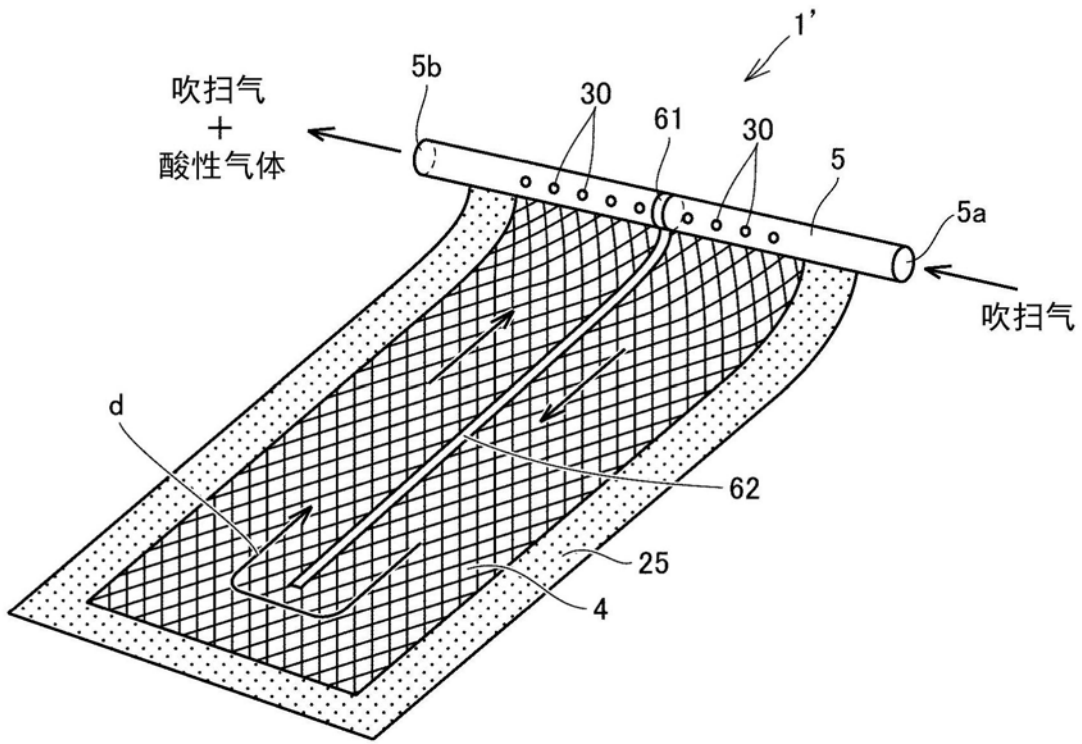


图5

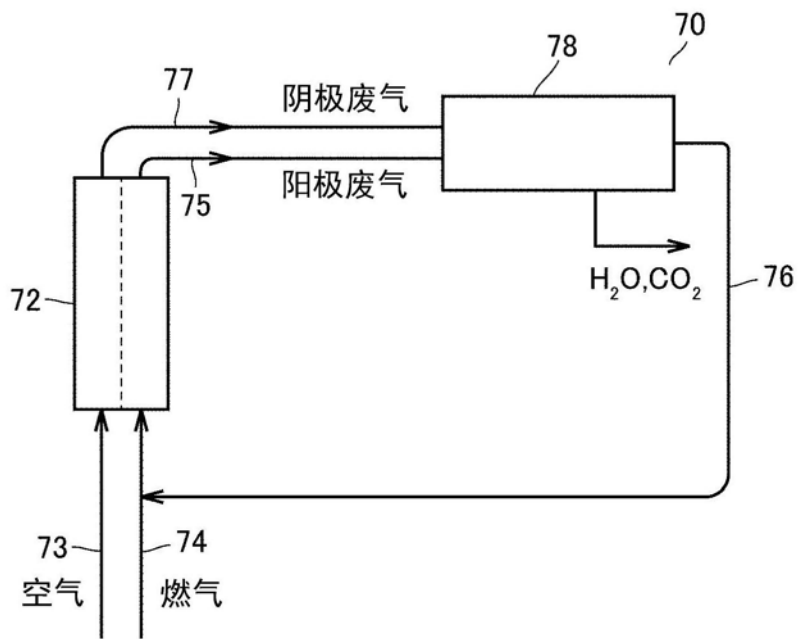


图6

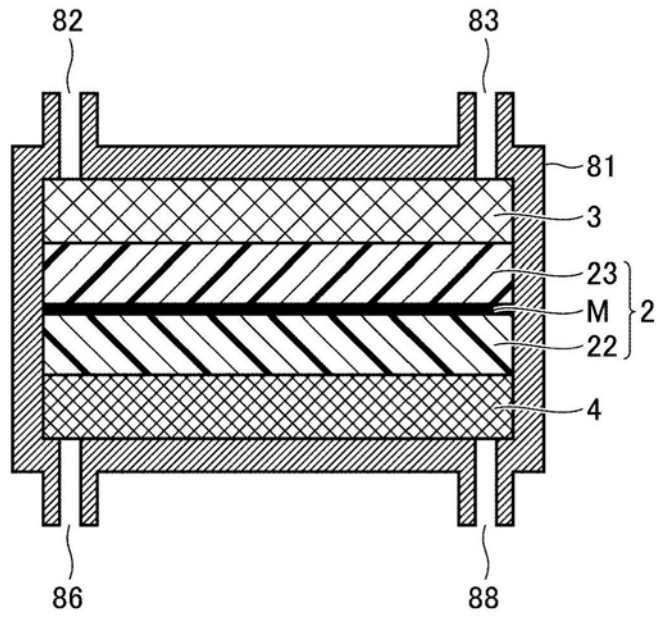


图7

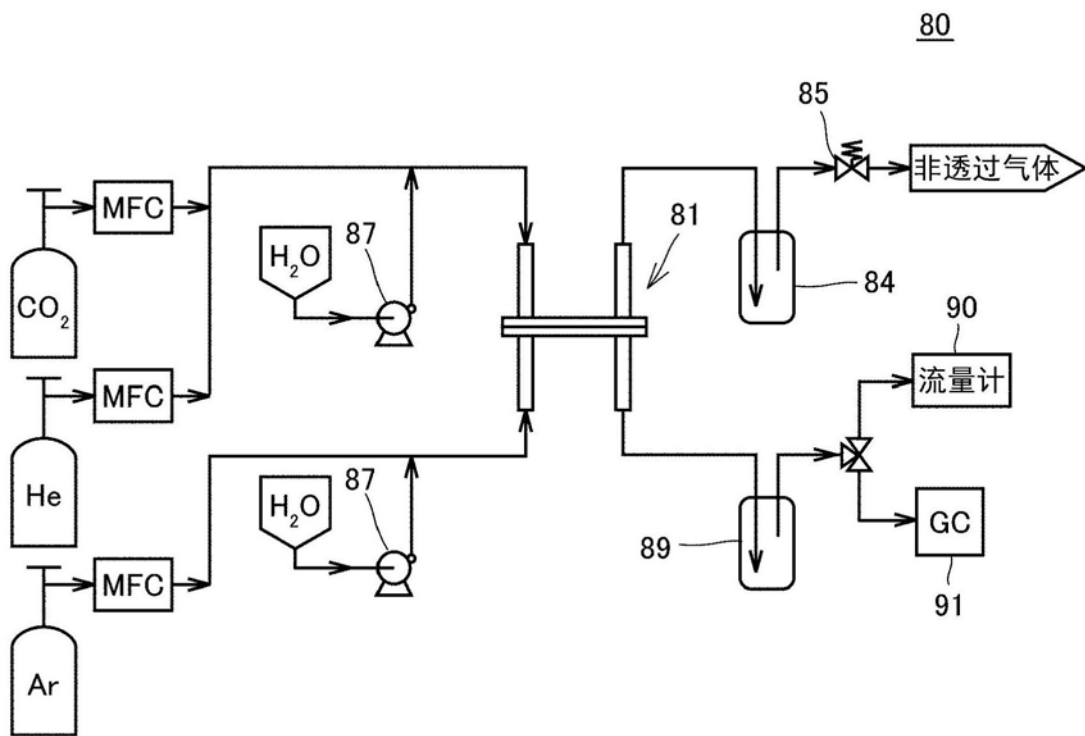


图8