

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/043053 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 69/10 (2006.01) **B01D 71/34** (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) **B01D 71/60** (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) **B32B 5/18** (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) **B32B 27/00** (2006.01)
B01D 71/08 (2006.01) **B32B 27/30** (2006.01)
B01D 71/32 (2006.01)

特願 2017-026214 2017年2月15日(15.02.2017) JP
特願 2017-040880 2017年3月3日(03.03.2017) JP
特願 2017-040889 2017年3月3日(03.03.2017) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028631

(22) 国際出願日: 2017年8月7日(07.08.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-169557 2016年8月31日(31.08.2016) JP

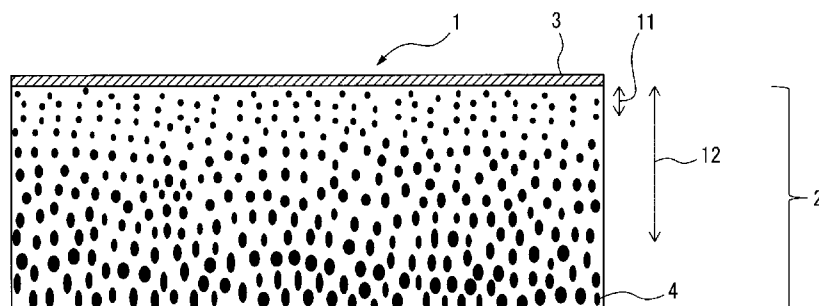
(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山中 あずさ (YAMANAKA, Azusa); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 栗下 泰孝 (KURISHITA, Yasutaka); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 美河 正人 (MIKAWA, Masato); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 気体分離膜

図1



(57) **Abstract:** Provided is a gas separation membrane for purifying mixed raw material gas including condensable gas, said gas separation membrane exhibiting excellent separation ability and being capable of maintaining a gas permeation rate at a high level for a long time under a condensable gas atmosphere. The gas separation membrane for purifying mixed raw material gas including condensable gas has a separation active layer on a porous substrate membrane. Along the boundary between the porous substrate membrane and the separation active layer in a cross section in a membrane



村上 公也 (MURAKAMI, Kimiya); 〒1018101
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5
番地 Tokyo (JP). 川島 政彦 (KAWASHIMA,
Masahiko); 〒1018101 東京都千代田区神田神
保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青 木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.);
〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5
番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許
法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

thickness direction of the gas separation membrane, the porous substrate membrane does not have a dense layer or has a dense layer having a thickness of less than 1 μm and an average pore diameter of less than 0.01 μm . When the average pore diameter from the separation active layer to a depth of 2 μm in the porous substrate membrane is A and the average pore diameter to a depth of 10 μm is B, A is 0.05-0.5 μm , and the ratio A/B is above 0 and not more than 0.9.

(57) 要約: 凝集性ガスを含む混合原料ガスを精製するための、分離能に優れ、かつ、凝集性ガス雰囲気下でのガス透過速度を長時間高い状態に保てる気体分離膜の提供。凝集性ガスを含む混合原料ガスを精製するための気体分離膜であって、該気体分離膜は、多孔性基材膜上に分離活性層を有し、該気体分離膜の膜厚方向断面における該多孔性基材膜と該分離活性層の境界線に沿って、該多孔性基材膜は、緻密層を有さないか、又は該厚み 1 μm 未満、かつ、平均孔径 0.01 μm 未満の緻密層を有し、そして該多孔性基材膜の、該分離活性層側から 2 μm 深さまでの平均孔径を A とし、10 μm 深さまでの平均孔径を B とするとき、A が 0.05 μm 以上 0.5 μm 以下であり、かつ、比 A/B が 0 超 0.9 以下であることを特徴とする前記気体分離膜。

明 細 書

発明の名称： 気体分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、凝集性ガスを含む混合原料ガスを精製するための気体分離膜に関する。

背景技術

[0002] 気体分離膜による気体の分離濃縮は、蒸留法、高圧吸着法等と比べ、エネルギー効率に優れ、かつ安全性の高い方法である。その先駆的な実用例としては、例えば、アンモニア製造プロセスにおける水素分離等が挙げられる。以下の特許文献1、2、3に記載されるように、最近では、気体分離膜を用いて、合成ガス、天然ガス等から温室効果ガスである二酸化炭素を除去回収する方法についても、盛んに検討が行われている。

気体分離膜の一般的な形態は、基材膜の表面上に分離活性層（分離層）を形成したものである。この形態は、膜にある程度の強度を付与しつつ、気体の透過量を多く持たせることに有効である。この場合の分離層とは、気体分離性高分子のみからなる層を指す。

[0003] 気体分離膜の性能は、透過速度及び分離係数を指標として表される。透過速度は、下記式：

$$\text{透過速度} = (\text{気体分離性高分子の透過係数}) / (\text{分離層の厚み})$$

によって表される。上記式から明らかなように、透過速度の大きな膜を得るためには、分離層の厚みを可能な限り薄くすることが必要である。分離係数は、分離しようとする2種の気体の透過速度の比で表され、気体分離性高分子の素材に依存する値である。

[0004] 基材膜の孔は、気体に対して十分に大きな孔であるため、一般的には基材膜自体に気体を分離する能力はなく、分離活性層を支える支持体として機能すると考えられている。

オレフィン分離膜は、2種類以上の混合ガスからエチレン、プロピレン、

１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、ブタジエン等のオレフィン成分を分離する膜である。この混合ガスはオレフィンに加え、主としてエタン、プロパン、ブタン、イソブタン等のパラフィンを含む。混合ガス中のオレフィン及びパラフィンは分子サイズが近いため、一般に、溶解拡散分離機構での分離係数は小さくなる。一方、オレフィンは、銀イオン、銅イオン等と親和性を有し、錯形成をするため、その錯形成を利用した促進輸送透過機構により、オレフィンが混合ガスから分離できることが知られている。

促進輸送透過機構とは、目的のガスと膜との親和性を利用する分離機構を指す。膜自体がガスとの親和性を有していてもよく、膜にガスとの親和性を有する成分がドープされていてもよい。

[0005] 促進輸送透過機構では、一般に、溶解拡散分離機構よりも高い分離係数が得られる。オレフィン分離のための促進透過機構では、オレフィンとの高い親和性を得るため、金属種がイオンである必要がある。そのため、分離活性層に、水、イオン液体等を含む必要があり、従って、通常、分離活性層はゲル膜の形態を有している。

オレフィン分離膜と類似の促進輸送透過機構により、二酸化炭素を分離する技術（二酸化炭素分離膜）が知られている。二酸化炭素は、一般にアミノ基と親和性を有するので、その親和性を利用した分離技術である。この二酸化炭素分離膜においても、水、イオン液体等を膜中に含み、分離活性層はゲル膜の形態をしていることが多い。

[0006] 一般に、促進輸送透過機構では、分離活性層中の水分が少なくなると、オレフィン、二酸化炭素等の目的のガス成分との親和性が維持できなくなり、目的のガス成分の透過性は著しく低下してしまう。従って、水分が含まれた状態を維持することが、分離活性層の性能を維持するうえで重要である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2014／157069号

特許文献2：特開2011－161387号公報

特許文献3：特開平9－898号公報

特許文献4：特許第5507079号公報

特許文献5：特許第5019502号公報

特許文献6：特開2014－208327号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 原料ガス中に凝集性ガスを含む混合原料ガスを精製する場合、分離活性層を透過した凝集性ガスが基材膜中で凝集し、基材膜の孔を塞ぐ液封状態となることがある。液封状態となった孔は気体に対して透過抵抗となり、ガス透過速度が著しく低下する。

特に、促進輸送透過機構によってガス成分を分離する気体分離膜は、ガス成分との親和性を維持するために、高湿度雰囲気中使用する必要があり、液封しやすい条件となる。

かかる状況下、本発明が解決しようとする課題は、凝集性ガスを含む混合ガスを精製するための、分離能に優れ、かつ、凝集性ガス雰囲気でのガス透過速度を長時間高い状態に保てる気体分離膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決すべき鋭意検討し実験を重ねた結果、分離膜を構成する基材膜の孔径を制御することによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0010] すなわち、本発明は、以下のとおりのものである。

[1] 凝集性ガスを含む混合原料ガスを精製するための気体分離膜であって、該気体分離膜は、多孔性基材膜上に分離活性層を有し、該気体分離膜の膜厚方向断面における該多孔性基材膜と該分離活性層の境界線に沿って、該多孔性基材膜は、緻密層を有さないか、又は該厚み1 μm 未満、かつ、平均孔径0.01 μm 未満の緻密層を有し、そして該多孔性基材膜の、該分離活性層側から2 μm 深さまでの平均孔径をAとし、10 μm 深さまでの平均孔径をBとするとき、Aが0.05 μm 以上0.5 μm 以下であり、かつ、比

A/Bが0超0.9以下であることを特徴とする前記気体分離膜。

[2] 前記分離活性層が液体を含む層である、前記[1]に記載の気体分離膜。

[3] 前記平均孔径Aが0.1 μm 以上0.5 μm 以下である、前記[1]又は[2]に記載の気体分離膜。

[4] 前記平均孔径Aが0.25 μm 以上0.5 μm 以下である、前記[3]に記載の気体分離膜。

[5] 前記平均孔径Aが0.3 μm 以上0.5 μm 以下である、前記[4]に記載の気体分離膜。

[6] 前記平均孔径Bが0.06 μm 以上5 μm 以下である、前記[1]～[5]のいずれかに記載の気体分離膜。

[7] 前記平均孔径Bが0.1 μm 以上3 μm 以下である、前記[6]に記載の気体分離膜。

[8] 前記平均孔径Bが0.5 μm 以上1 μm 以下である、前記[7]に記載の気体分離膜。

[9] 前記比A/Bが0超0.6以下である、前記[1]～[8]のいずれかに記載の気体分離膜。

[10] 前記比A/Bが0超0.4以下である、前記[9]に記載の気体分離膜。

[11] 前記平均孔径AとBの和(A+B)が0.2 μm 以上5.5 μm 以下である、前記[1]～[10]のいずれかに記載の気体分離膜。

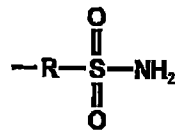
[12] 前記平均孔径AとBの和(A+B)が0.4 μm 以上5.5 μm 以下である、前記[11]に記載の気体分離膜。

[13] 前記平均孔径AとBの和(A+B)が0.6 μm 以上5.5 μm 以下である、前記[12]に記載の気体分離膜。

[14] 前記多孔性基材膜の中に前記分離活性層が一部しみ込んでおり、しみ込んだ分離活性層の厚みが0超50 μm 以下である、前記[1]～[13]のいずれかに記載の気体分離膜。

〔１５〕前記分離活性層が、アミノ基、ピリジル基、イミダゾリル基、インドリル基、ヒドロキシル基、フェノリル基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオール基、チオエーテル基、スルホ基、スルホニル基、及び下記式：

〔化１〕



{式中、Rは、炭素数２～５のアルキレン基である。} で表される基からなる群なら選ばれる１以上の官能基を含む重合体を含む、前記〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の気体分離膜。

〔１６〕前記重合体がポリアミンである、前記〔１５〕に記載の気体分離膜。

〔１７〕前記ポリアミンがキトサンである、前記〔１６〕に記載の気体分離膜。

〔１８〕前記分離活性層が、 Ag^+ 及び Cu^+ からなる群から選ばれる金属イオンの金属塩を含有する、前記〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の気体分離膜。

〔１９〕前記多孔性基材膜がフッ素系樹脂からなる、前記〔１〕～〔１８〕のいずれかに記載の気体分離膜。

〔２０〕前記フッ素系樹脂がポリフッ化ビニリデンである、前記〔１９〕に記載の気体分離膜。

〔２１〕供給側ガスとして、プロパン４０質量％及びプロピレン６０質量％からなる混合原料ガスを用い、加湿雰囲気下、供給側ガス流量を 190 mL/min 、透過側ガス流量を 50 mL/min とし、加湿雰囲気下等圧式によって 30°C において測定されるプロピレンの透過速度 Q が 15 GPU 以上 $2,500\text{ GPU}$ 以下であり、かつ、プロピレン／プロパンの分離係数 α

が50以上2,000以下である、請求項[1]～[20]のいずれかに記載の気体分離膜。

[22] 前記[1]～[21]のいずれかに記載の気体分離膜を用いたオレフィン分離方法。

[23] 前記[1]～[22]のいずれかに記載の気体分離膜を接着部で固定した分離膜モジュール、該分離膜モジュールを収容するハウジング、該気体分離膜に供給する原料ガスを加湿するための加湿手段、並びに該気体分離膜により精製された精製ガスを脱水するための脱水手段を備えた分離膜モジュールユニット。

[24] 前記精製ガスが、純度99.9%以上のオレフィンガスである、前記[23]に記載の分離膜モジュールユニット。

[25] ガス純度検知システムをさらに備えた、前記[23]又は[24]に記載の分離膜モジュールユニット。

[26] 前記[23]～[25]のいずれかに記載の分離膜モジュールユニットを用いた、純度99.9%以上のオレフィンガスの製造方法。

[27] 前記オレフィンガスがCVD供給用のプロピレンである、前記[26]に記載の方法。

[28] 前記原料ガス受入口、前記[23]～[25]のいずれかに記載の膜モジュールユニットより構成される原料ガス精製部、及び前記精製ガスの出口を備えたガス流動式の連続ガス供給システムであって、該精製ガスの純度が99.5%以上であることを特徴とする連続ガス供給システム。

[29] 前記精製ガスの主成分が hidrocarbon ガスである、前記[28]に記載の連続ガス供給システム。

[30] 前記精製ガス中に非 hidrocarbon ガスを合計5000 ppm 以下含有する、前記[29]に記載の連続ガス供給システム。

[31] 前記非 hidrocarbon ガスが、酸素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素、及び水素からなる群から選択される1種類以上のガスである、前記[30]に記載の連続ガス供給システム。

〔32〕前記非ハイドロカーボンガスが水である、前記〔31〕に記載の連続ガス供給システム。

〔33〕前記ハイドロカーボンガスがオレフィンガスである、前記〔28〕～〔32〕のいずれかに記載の連続ガス供給システム。

〔34〕前記オレフィンガスが炭素数1～4の脂肪族炭化水素である、前記〔33〕に記載の連続ガス供給システム。

〔35〕前記オレフィンガスがエチレン又はプロピレンである、前記〔34〕に記載の連続ガス供給システム。

〔36〕原料ガスとしてプロパン40質量%及びプロピレン60質量%から成る混合気体を用い、加湿雰囲気下、膜面積2cm²当たりの供給側気体流量を190mL/min、透過側気体流量を50mL/minとし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定された、プロピレン/プロパンの分離係数 α が50以上100,000以下である、前記〔28〕～〔35〕のいずれかに記載の連続ガス供給システム。

発明の効果

[0011] 本発明に係る気体分離膜は、分離膜を構成する基材膜の孔径が制御されているため、凝集性ガスを含む混合ガスを精製するための、分離能に優れ、かつ、凝集性ガス雰囲気でのガス透過速度を長時間高い状態に保持することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態の気体分離膜の膜方向断面の模式図である。

[図2]実施例1-1で製造した気体分離膜のSEM像である。

[図3]実施例1-1で用いた基材膜のSEM像である。

[図4]実施例1-4で用いた基材膜のSEM像である。

[図5]実施例1-5及び1-6で用いた基材膜のSEM像である。

[図6]比較例1-1で用いた基材膜のSEM像である。

[図7]本実施形態のガス供給システム構成の一例（中空糸を用いたもの）を示す概略断面図である。

[図8]本実施形態のガス供給システム構成の別の一例（平膜を用いたもの）を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好ましい形態、（以下「本実施形態」ともいう。）を詳細に説明する。

本実施形態における気体分離膜は、凝集性ガスを含む混合原料ガスを精製するための気体分離膜であって、該気体分離膜は、多孔性基材膜上に分離活性層を有し、該気体分離膜の膜厚方向断面における該多孔性基材膜と該分離活性層の境界線に沿って、該多孔性基材膜は、緻密層を有さないか、又は該厚み $1\ \mu\text{m}$ 未満、かつ、平均孔径 $0.01\ \mu\text{m}$ 未満の緻密層を有し、そして該多孔性基材膜の、該分離活性層側から $2\ \mu\text{m}$ 深さまでの平均孔径を A とし、 $10\ \mu\text{m}$ 深さまでの平均孔径を B とするとき、 A が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、比 A/B が 0 超 0.9 以下であることを特徴とする。

[0014] 図1に、本実施形態の気体分離膜の膜厚方向断面の模式図を示す。

図1の気体分離膜1は、多数の孔4を有する基材膜2上に、分離活性層3が配置されている。図1の気体分離膜1は、緻密層を有していない。

図1の気体分離膜1における基材膜2が有する孔4の孔径分布は、分離活性層3側から $2\ \mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲11における平均孔径を A とし、 $10\ \mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲12における平均孔径を B とするとき、 A が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、比 A/B が 0 超 0.9 以下である。

[0015] <原料ガス>

本実施形態における混合原料ガスとは、分離目的のガス成分を含んで、2種類以上のガス成分の混合ガスである。分離目的のガス成分としては、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブタン、イソブテン、ブタジエン、モノシラン、アルシン、ホスフィン、ジボラン、ゲルマン、ジクロロシラン、セレン化水素、四塩化ケイ素、ジシラン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化水素、アンモニア、

三フッ化窒素、四フッ化珪素、フロンー 2 1 8、臭化水素、塩素、三フッ化塩素、フロンー 1 4、フロンー 2 3、フロンー 1 1 6、フロンー 3 2、亜酸化窒素、トリクロロシラン、四塩化チタン、弗化水素、三フッ化リン、五フッ化リン、六フッ化タングステン、フロンー 2 2、フロンー 1 2 3、酸素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素、水素等が挙げられる。混合原料ガスは、分離目的のガス成分を 5 0 % 以上含むことが好ましく、より好ましくは 9 0 % 以上、さらに好ましくは 9 5 % 以上、よりさらに好ましくは 9 8 % 以上、最も好ましくは 9 9 . 5 % 以上含む。

混合原料ガス中に含まれる凝集ガスとは、使用環境において液体に変化するガスであり、特に水や二酸化炭素、炭素数 4 以上の炭化水素ガスが該当する。

[0016] <精製ガス>

本実施形態における精製ガスとは、分離目的のガス成分の濃度が、好ましくは 9 9 . 5 % 以上、より好ましくは 9 9 . 9 % 以上、さらに好ましくは 9 9 . 9 9 % 以上、最も好ましくは 9 9 . 9 9 9 % 以上のガスである。分離目的のガス成分としては、ハイドロカーボンガスとして例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン等のパラフィンガス等、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、ブタジエン等のオレフィンガス等が挙げられる。ここでのハイドロカーボンガスとは、分子内に炭素原子と水素原子をいずれをも有するガスである。ここでのパラフィンガスとは、分子内に C-C 不飽和結合を有さないガスである。ここでのオレフィンガスとは、分子内に C-C 不飽和結合を有するガスである。非ハイドロカーボンガスとして例えば、モノシラン、モノシラン、アルシン、ホスフィン、ジボラン、ゲルマン、ジクロロシラン、セレン化水素、四塩化ケイ素、ジシラン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化水素、アンモニア、三フッ化窒素、四フッ化珪素、フロンー 2 1 8、臭化水素、塩素、三フッ化塩素、フロンー 1 4、フロンー 2 3、フロンー 1 1 6、フロンー 3 2、亜酸化窒素、トリクロロシラン、四塩化チタン、弗化水素、三フッ化リン、五フッ化リン、六

フッ化タングステン、フロンー２２、フロンー１２３、酸素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素、水素等が挙げられる。ここでの非ハイドロカーボンガスとは、分子内に炭素原子と水素原子のいずれかを又は両者を有さないガスである。

[0017] 精製ガス中の、分離目的以外のガス成分濃度は、好ましくは５０００ppm以下、より好ましくは１０００ppm以下、さらに好ましくは１００ppm以下、最も好ましくは１０ppm以下である。精製ガスを使用するプロセスの歩留り率を高める観点から、分離目的以外のガス成分濃度は低いほど好ましいが、実質的にゼロにすることは、安全性の観点などから好ましくない。

例えば、オレフィンガスを含むハイドロカーボンガスは可燃性ガスであるので、潜在的に引火爆発の懸念を有している。引火爆発の危険性を低減し、安全性を高めるためには、可燃物、支燃物、もしくは着火源のいずれかを除去する必要がある。そこで、例えば、分離目的のガスであるハイドロカーボンガス以外に、水を含有させることにより、着火源となる静電気の発生を抑制できるという効果があると期待される。

分離目的以外のガスは、分離目的ガスと実質的に異なるガスであればよい。

[0018] <気体分離膜>

[基材膜]

混合原料ガス中に凝集性ガスを含む混合ガスを精製する場合、分離活性層を透過した凝集性ガスが基材膜中で凝集し、基材膜の孔を塞ぐ液封状態となることがある。液封状態となった孔は気体に対して透過抵抗となり、ガス透過速度が著しく低下する。

特に、促進輸送透過機構によってガス成分を分離する気体分離膜は、ガス成分との親和性を維持するために、高湿度雰囲気を使用する必要があり、液封しやすい条件となる。基材膜の孔が小さいほど短時間で液封状態となり、ガス透過性が低下し易い。

そこで、本実施形態の気体分離膜における基材膜は、分離活性層との境界面に、孔径の小さな緻密層が存在しないか、或いは孔径の小さな緻密層が存在する場合には、該緻密層は、前記の境界面と略平行であり、平均孔径0.01 μm 未満、かつ、厚み1 μm 未満とすることが好ましい。

基材膜の、分離活性層を有する側の面に、緻密層を存在させないか、或いは存在する場合には緻密層の厚みを薄くすることにより、液封される層の厚みを薄く抑え、高いガス透過速度を維持することができる。

緻密層は、基材膜と分離活性層との境界面に存在する他、基材膜内部又は分離活性層とは逆の表面に存在することがある。いずれの場合も、緻密層の厚みは1 μm 未満であることが好ましい。

[0019] 緻密層の厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）又はガスクラスターイオン銃搭載X線光電子分光分析（GCIB-XPS）と、走査型電子顕微鏡（SEM）とを組み合わせることにより、決定することができる。具体的には、例えば、以下の手法によることができる。

（i）分離活性層の膜厚を測定する。

[TEMを用いる場合]

TEMを用いる場合には、例えば、以下の条件で分離活性層の膜厚を評価する。

（前処理）

気体分離膜を、例えば、凍結破碎したものを測定試料とし、該試料の外表面にPtコーティングを施したうえでエポキシ樹脂に包埋する。そしてウルトラミクロトーム（例えば、LEICA社製、形式「UC-6」）による切削により超薄切片を作製した後、リタングステン酸染色を行い、これを検鏡用試料とする。

（測定）

測定は、例えば、日立製のTEM、形式「S-5500」を用いて、加速電圧：30 kVにて行うことができる。

[0020] [GCIB-XPSを用いる場合]

G C I B - X P S を用いる場合には、得られた相対元素濃度の分布曲線から、分離活性層の膜厚を知ることができる。

G C I B - X P S は、例えばアルバック・ファイ社製の形式「V e r s a P r o b e I I」を用いて、以下の条件下に行うことができる。

(G C I B 条件)

加速電圧：15 k V

クラスターサイズ：A r₂₅₀₀

クラスター範囲：3 m m × 3 m m

エッチング中の試料回転：有

エッチング間隔：3 分／レベル

試料電流：23 n A

トータルエッチング時間：69 分

(X P S 条件)

X 線：15 k V、25 W

ビームサイズ：100 μ m

[0021] (i i) 緻密層の厚みを評価する。

上記 (i) で決定した分離活性層の膜厚と、S E M 画像とから、緻密層の厚みを評価できる。S E M は、例えば以下の条件で評価する。

(前処理)

気体分離膜を、基材膜と分離活性層との境界面に略垂直な面で凍結破碎したものを測定試料とし、該試料の断面に白金コーティングを施し検鏡用試料とする。

(測定)

測定は、例えば、J E O L 社製の S E M、「C a r r y S c o p e (J C M - 5 1 0 0)」を用いて、加速電圧20 k Vにて行う。

倍率10,000倍の観察画面において、(i)で決定した分離活性層以外の孔径を観察し、0.01 μ m 未満の孔からなる層の厚みを決定する。

本実施形態では、更に、基材膜と分離活性層との境界面から垂直方向に2

μm 深さまでの基材膜の平均孔径をAとし、 $10\mu\text{m}$ 深さまでの平均孔径をBとすると、Aが $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、比 A/B が0より大きく0.9以下である。

[0022] 基材膜は、液封状態を抑制するために孔径が大きいほど好ましいが、孔径が大きすぎると分離活性層を欠陥なく形成させることが困難になる。平均孔径Aを $0.05\mu\text{m}$ 以上とすることで液封状態を抑制でき、高いガス透過性が維持できる。液封抑制の観点から平均孔径Aは $0.1\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $0.25\mu\text{m}$ 以上とすることがより好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上とすることが最も好ましい。他方、平均孔径Aを $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることで欠陥なく分離活性層を形成することができる。

平均孔径Aにおけると同様に、液封状態の抑制と、欠陥のない分離活性層を形成することとを両立させるべき観点から、平均孔径Bは、 $0.06\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

また、平均孔径の比 A/B を0.9以下とすることにより、液封抑制と分離活性層の無欠陥塗工性とを両立できる。液封抑制と分離活性層の無欠陥塗工性とを両立し、高いガス透過速度と透過選択性とを得るためには、 A/B は0.6以下とすることが好ましく、0.4以下とすることがより好ましい。

更に、液封抑制の効果を十分に発揮するためには平均孔径の和 $A+B$ を $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。この平均孔径の和は平均孔径Aが小さい場合には平均孔径Bが大きいことが好ましく、平均孔径Aが十分に大きい場合には平均孔径Bは A/B が0.9以下を満たす範囲で孔径が小さくても十分に液封抑制効果が得られることを表す。上記観点から $A+B$ は $0.4\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以上が最も好ましい。

[0023] 平均孔径A及びBは、例えば、以下の方法で決定できる。

(i) 前述した緻密層の測定と同様に、基材膜と分離活性層との境界面に略垂直な断面（膜厚方向断面）を測定試料とし、SEMの加速電圧 20 kV 、

倍率 10, 000 倍にて、基材膜と分離活性層との境界部分を測定する。

(i i) 基材膜と分離活性層との境界面から基材膜の深さ $2\ \mu\text{m}$ までの深さ範囲 (図 1 の符号 11) における平均孔径 A を算出する。境界面から深さ $2\ \mu\text{m}$ の範囲で、縦横方向に直交するように各 5 本の線をほぼ均等な間隔で引き、それらの線が写真中の孔を横切る長さを測定する。そして、それらの測定値の算術平均値を求め、これを平均孔径とする。孔径測定の精度を上げるために、縦横計 10 本の線が横切る孔径の数は 20 個以上とすることが好ましい。基材膜の中に一部分離活性層が浸み込んでいる場合には、分離活性層が浸み込んでいない支持体部と分離活性層が浸み込んだ支持体部との境界面を基準として、平均孔径を測定する。

(i i i) 基材膜と分離活性層との境界面から基材膜の深さ $10\ \mu\text{m}$ までの深さ範囲 (図 1 の符号 12) における平均孔径 B を算出する。この平均孔径 B の算出は、測定範囲を変更する以外は上記 (i i) と同様の手法により、行うことができる。

[0024] 基材膜の材質は、原料ガスに対する十分な耐食性と、操作温度及び操作圧力における十分な耐久性とを有していれば特に限定されないが、有機材料を用いることが好ましい。基材膜を構成する有機材料としては、例えば、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリスルホン (PS)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール等のホモポリマー、又はこれらのコポリマー等が好ましく、これらのうちのいずれか単独、又はこれらの混合物から形成されるものを好ましく使用することができる。特に、フッ素系樹脂は炭化水素雰囲気における耐久性が高く、得られる基材膜の加工性が良好である。これらの観点から、PVDF が最も好ましい。

基材膜の形状は、平膜状でも中空糸状でも構わない。

基材膜が中空糸である場合、その内径は、原料ガスの処理量により適宜選択される、中空糸の内径は、一般的には、0.1 mm 以上 2.0 mm 以下の間で選択される。原料ガス中に含まれる目的のガス成分との接触性をより高く

するためには、中空糸の内径は、0.2 mm～1.5 mmであることが好ましい。中空糸の外径は、特に限定されないが、中空糸内外の圧力差に耐え得る厚みを確保するとの観点から、中空糸の内径を考慮して適宜選択することができる。

[0025] [分離活性層]

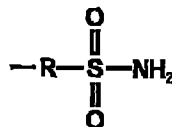
分離活性層の膜厚は、薄い方が好ましく、一般的には、0.01 μm～100 μmの間で選択される。原料ガス中に含まれる目的のガス成分の透過速度を向上させるためには、分離活性層の膜厚は0.01 μm～10 μmであることが好ましい。

基材膜の一部に分離活性層がしみ込んでいてもよい。適度に基材膜中に分離活性層がしみ込むことで基材膜と分離活性層の密着性が向上する。しみ込んだ分離活性層の厚みは0.5 μm以下であることが好ましく、ガス成分の透過速度を確保するためには30 μm以下であることがより好ましく、20 μm以下であることがさらに好ましい。

[0026] 分離活性層は、目的のガス成分との親和性を確保する観点から液体を含む層であることが好ましい。ここで、液体としては、水やイオン液体等が好ましく用いられる。

分離活性層には、官能基としてアミノ基、ピリジル基、イミダゾリル基、インドリル基、ヒドロキシル基、フェノリル基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオール基、チオエーテル基、スルホ基、スルホニル基、及び下記式：

[化2]



{式中、Rは、炭素数2～5のアルキレン基である。} で表される基からなる群から選ばれる基を含む重合体からなることが好ましい。

上記官能基が含まれる重合体を分離活性層とすることにより、該分離活性層中に任意的に含有される金属塩を高濃度で分散できる。

分離活性層はゲル性高分子であることが好ましい。ここで、ゲル性高分子とは、水により膨潤する高分子を意味する。

上記官能基を含むゲル性高分子としては、例えば、ポリアミン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリ 1-ヒドロキシ-2-プロピルアクリレート、ポリアリルスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ポリエチレンイミン、ゼラチン、ポリリシン、ポリグルタミン酸、ポリアルギニン等が挙げられる。特にポリアミンは、分離活性層に任意的に含有される金属塩を高濃度で分散できるため好ましい。ポリアミンとしては、例えば、ポリアリルアミン誘導体、ポリエチレンイミン誘導体、ポリアミドアミンデンドリマー誘導体等が挙げられる。

更に、ポリアミンは、結晶性高分子であることが好ましい。このことにより、得られる気体分離膜における分離活性層の耐久性が向上する。

[0027] 本実施形態において好適に使用されるポリアミンとしては、例えば、キトサンが挙げられる。ここで、キトサンとは、繰返し単位として少なくとも β -1, 4-N-グルコサミンを含み、全繰返し単位における β -1, 4-N-グルコサミンの割合が 70 モル%以上のものを指す。キトサンは、繰返し単位として β -1, 4-N-アセチルグルコサミンを含んでいてもよい。キトサンの繰返し単位における β -1, 4-N-アセチルグルコサミンの割合の上限値は、好ましくは 30 モル%以下である。

ポリアミンは、官能基によって化学修飾されていても構わない。この官能基としては、例えば、イミダゾリル基、イソブチル基、及びグリセリル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基であることが好ましい。

ポリアミンの数平均分子量は、気体分離性能と透過性とのバランスを良好とする観点から、10 万以上 300 万以下であることが好ましく、30 万以上 150 万以下であることがさらに好ましい。この数平均分子量は、プルランを標準物質とし、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定して得られ

た値である。

分離活性層には、ガス成分との親和性を向上させるために、金属塩を含有することが好ましい。この金属塩は、分離活性層中に分散されて含有されることが好ましい。金属塩としては、1価の銀イオン (Ag^+) 及び1価の銅イオン (Cu^+) からなる群から選択される1種以上の金属イオンの金属塩を挙げることができる。より具体的には、上記金属塩としては、 Ag^+ 、 Cu^+ 、及びこれらの錯イオンからなる群より選ばれるカチオンと、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、及び PF_6^- 、並びにこれらの混合物からなる群より選ばれるアニオンと、からなる塩が好ましい。これらのうち、入手の容易性及び製品コストの観点から、特に好ましくは $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ である。

分離活性層における金属塩の濃度は、10質量%以上70質量%以下が好ましく、30質量%以上70質量%以下がより好ましく、50質量%以上70質量%以下が更に好ましい。金属塩の濃度が低すぎると、気体分離性能の向上効果が得られない場合がある。他方、金属塩濃度が高すぎると、製造コストが高くなるという不都合が生じる場合がある。

[0028] <分離膜モジュール>

次に、本実施形態の気体分離膜モジュールについて説明する。

本実施形態の分離膜モジュールは、上記に説明した本実施形態の気体分離膜を具備する。

[構造]

基材膜が中空糸の場合、気体分離膜を編み込み、任意の大きさの糸束を製造する。1本のみを使用してもよく、複数本をまとめて使用してもよい。複数本をまとめて使用する場合の使用本数としては、10本以上100,000本以下とすることが好ましく、10,000本以上50,000本以下とすることがより好ましい。本数が少なすぎる場合、分離膜モジュールの生産性低下を引き起こすという問題を生じる。糸束は、どのような構造、形状でも構わない。

前記中空糸束を、使用するハウジング径に合わせた接着剤硬化用モールドに収納した後、糸束の両方の端部に接着剤の所定量を注入し、硬化して接着部を形成することで、本実施形態の分離膜モジュールを得ることができる。

[0029] [接着部]

本実施形態の分離膜モジュールにおける接着部は、分離対象ガス（特に、炭化水素系ガス）、及び分離活性層に任意に添加される金属種（特に、金属塩）によって、劣化する可能性がある。しかしながら、パルスNMRで算出される低運動性成分の組成比 V （％）が、 $30 \leq V \leq 100$ の関係を満たし、かつ、該接着部中のパルスNMRで算出される測定開始後 0.05 msec における信号強度（ I_2 ）の測定開始時の信号強度（ I_1 ）に対する減衰率 W （％）が、 $30 \leq W \leq 100$ の関係を満たす接着部は、上記の分離対象ガス及び金属種に対して、高い耐久性を有する。

当業界で使用される通常の市販の接着剤には、30％程度以下の低運動性成分の組成比及び30％程度以下の信号強度の減衰率を有している。これらの組成比及び減衰率は、それぞれ、炭化水素系ガスによる膨潤や金属塩の侵入を引き起こす。その結果、分離膜モジュールの使用中に接着部は膨潤や溶出を起こし、該接着部と気体分離膜との剥離、接着部の崩壊、ハウジングの破壊等が発生し、原料ガス（分離対象ガス）と精製ガス（分離ガス又は処理ガス）との混合等を生じる危険がある。従って、接着部中の低運動性成分の組成比 V 及び信号強度の減衰率 W は、それぞれ、高いほど好ましい。

[0030] 上記パルスNMRで算出される低運動性成分の組成比 V は、30％以上100％以下が好ましく、50％以上100％以下がより好ましく、70％以上100％以下がさらに好ましく、90％以上100％以下が最も好ましい。上記パルスNMRで算出される測定開始後 0.05 msec における信号強度（ I_2 ）の測定開始時の信号強度（ I_1 ）に対する減衰率 W は、30％以上100％以下が好ましく、60％以上100％以下がより好ましく、90％以上100％以下がさらに好ましい。 V 及び W が上記の関係を満たす接着部は、分離対象ガス及び金属種に対して高い耐久性を有するため、実用性

の高い膜モジュールを提供することができる。

[0031] 本実施形態の分離膜モジュールにおける接着部において、接着剤の硬化物から成る試験片を、7 mol/L 硝酸銀水溶液中もしくはヘプタン中に、25℃において1ヶ月間浸漬した後の該試験片の、

(1) 低運動性成分の組成比 V_2 (%) の浸漬前の組成比 V_1 (%) に対する変化率 X (%) が好ましくは−50%以上50%以下の範囲内に、より好ましくは−25%以上25%以下の範囲内にあること、

(2) 測定開始後0.05 msecにおける信号強度 (I_2) の測定開始時の信号強度 (I_1) に対する減衰率 W_1 (%) の浸漬前の減衰率 W_2 (%) に対する変化率 (Y , %) が好ましくは−120%以上120%以下の範囲内に、より好ましくは−60%以上60%以下の範囲内にあること、

のいずれかを満足する接着剤を用いて形成されることが好ましく、より好ましくは両者を満足する接着剤を用いて形成されることである。 X 及び Y が上記の関係を満たす接着部は、分離対象ガス及び金属種に対して高い耐久性を有するため、実用性の高い分離膜モジュールを提供することができる。

[0032] 本実施形態において、パルスNMRにより得られる低運動性成分の組成比 (V , %) は以下の方法により算出できる。パルスNMRの測定装置として、ブルカーバイオスピンのMiniSpec MQ20を用い、測定核種を ^1H 、測定法をソリッドエコー法、積算回数を256回、として測定を行う。具体的には、高さ1.5 cmになるように切削した測定試料を入れた外径10 mmのガラス管を190℃に温度制御した装置内に設置し、設置後5分経過した時点でソリッドエコー法により ^1H の T_2 緩和時間を測定する。測定に際しては測定のための繰り返し待ち時間を試料の T_1 緩和時間の5倍以上とるように設定する。上記のようにして得られた磁化減衰曲線（磁化強度の経時変化を示す曲線）について、ワイブル関数とローレンツ関数からなる以下の式 (1) :

[数1]

$$M(t) = C_s \exp(-(1/W_a)(t/T_s)^{W_a}) + C_l \exp(-t/T_l) \quad (1)$$

を用いてフィッティングを行う。ワイブル関数を用いて表現される成分を低運動性成分、ローレンツ関数を用いて表現される成分を高運動性成分とする。M(t)はある時間tにおける信号強度、C_s及びC_lは低運動性成分と高運動性成分の組成比(%)を、W_aはワイブル係数を、T_s及びT_lは低運動性成分と高運動性成分の緩和時間を表す。ワイブル係数については初期値を2.0としたうえで1.2以上2.0以下となるようにフィッティングを行う。

上記手順にてパルスNMRを用いて得られる磁化減衰曲線から、取り込み開始時点での測定開始時の信号強度を100%とした際の0.05msでの信号強度の減衰率W(%)を算出することができる。

[0033] 本実施形態における接着部は、その硬化物が下記(1)～(3)のうちの少なくとも1つの物性を有する接着剤を用いて形成されることが好ましい。接着部としてより好ましくは下記(1)～(3)のうちの少なくとも2つの物性を有する接着剤を用いて形成されることであり、特に好ましくは下記(1)～(3)の物性のすべてを満足する接着剤を用いて形成されることである。

(1) 接着剤の硬化物から成る試験片を、7mol/L硝酸銀水溶液中又はヘプタン中に、25℃において1ヶ月間浸漬した後の該試験片の曲げヤング率及び曲げ強度の変化率が、浸漬前のそれぞれの値に対して、-30%以上+30%以下の範囲内にあること、

(2) 接着剤の硬化物から成る試験片を、7mol/L硝酸銀水溶液中又はヘプタン中に、25℃において1ヶ月間浸漬した後の該試験片の表面積あたりの質量変化が、浸漬前と比較して、-30mg/cm²以上+30mg/cm²以下の範囲内にあること、及び

(3) 接着剤の硬化物から成る試験片を、 7 mol/L 硝酸銀水溶液中又はヘプタン中に、 25°C において1ヶ月間浸漬した後の該試験片の厚さ変化率が、浸漬前と比較して、 -5% 以上 $+5\%$ 以下の範囲内にあること。

[0034] 硬化物から成る試験片を 7 mol/L 硝酸銀水溶液又はヘプタンに浸漬した後の曲げヤング率変化率と曲げ強度変化率が -30% 未満又は 30% より大である接着剤から形成された接着部は、分離膜モジュールの使用中に膨潤、溶出、又は劣化が起こる可能性がある。接着部の劣化が起こると、該接着部と気体分離膜との剥離、接着部の崩壊、ハウジングの破壊等が発生し、原料ガス（分離対象ガス）と精製ガス（分離ガス又は処理ガス）との混合等を生じる危険がある。実用性の高い膜モジュールを提供するためには、浸漬後の曲げヤング率変化率及び曲げ強度変化率が、それぞれ、 -30% 以上 30% 以下である硬化物を与える接着剤を使用することが好ましく、 -10% 以上 10% 以下である硬化物を与える接着剤を使用することがより好ましい。

硬化物から成る試験片を 7 mol/L 硝酸銀水溶液又はヘプタンに浸漬した後の表面積当りの質量変化が 30 mg/cm^2 よりも大きい接着剤から形成された接着部は、膜モジュールの使用中に膨潤が起こる可能性がある。接着部の膨潤が起こると、該接着部と気体分離膜との剥離、接着部の崩壊、ハウジングの破壊等を生じる危険がある。他方、浸漬後の表面積当りの質量変化が -30 mg/cm^2 未満である接着剤から形成された接着部は、膜モジュールの使用中に溶出する可能性がある。接着部が溶出すると、原料ガスと精製ガスとを厳密に仕切ることが困難になる危険がある。実用性の高い分離膜モジュールを提供するためには、表面積当りの質量変化が -30 mg/cm^2 以上 30 mg/cm^2 以下である硬化物を与える接着剤を使用することが好ましく、 -10 mg/cm^2 以上 10 mg/cm^2 以下である硬化物を与える接着剤を使用することがより好ましい。

[0035] 硬化物から成る試験片を 7 mol/L 硝酸銀水溶液又はヘプタンに浸漬した後の厚さ変化率が 5% よりも大きい接着剤から形成された接着部は、分離膜モジュールの使用中に膨潤が起こる可能性がある。他方、浸漬後の厚さ変

化率が－５％未満の接着剤から形成された接着部は、膜モジュールの使用中に溶出が起こる可能性がある。実用性の高い膜モジュールを提供するためには、浸漬後の厚さ変化率が－５％以上５％以下である硬化物を与える接着剤を使用することが好ましく、－２％以上２％以下である硬化物を与える接着剤を使用することがより好ましい。

本実施形態の分離膜モジュールにおける接着部は、エポキシ樹脂系接着剤の硬化物及びウレタン樹脂系接着剤の硬化物から選択される１種以上を含有することが好ましい。

エポキシ樹脂系接着剤とは、エポキシ基を有する化合物から成る主剤と、硬化剤とから成り、これらを混合して硬化させることにより、本実施形態の分離膜モジュールにおける接着部とすることができる。このエポキシ樹脂系接着剤は、主剤及び硬化剤の他に、硬化促進剤を更に含んでいてもよい。

ウレタン樹脂系接着剤とは、水酸基を有する化合物から成る主剤と、イソシアネート類を有する化合物から成る硬化剤とから成り、これらを混合して硬化させることにより、本実施形態の分離膜モジュールにおける接着部とすることができる。

本実施形態の分離膜モジュールにおける接着部としては、エポキシ樹脂系接着剤の硬化物であることが特に好ましい。

[0036] エポキシ樹脂系接着剤の主剤であるエポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂等のビスフェノール系エポキシ樹脂の他；ノボラック系エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン系エポキシ樹脂、ナフタレン系エポキシ樹脂、フェノキシ系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられる。この中でも、ビスフェノール系エポキシ樹脂は、分子鎖間の相互作用が強く、分離対象ガス及び金属塩による膨潤及び劣化が抑制できるという観点から好ましい。

エポキシ樹脂系接着剤における硬化剤としては、例えば、アミン類、ポリアミノアミド類、フェノール類、酸無水物等が挙げられる。これらのうち、

酸無水物を用いることがより好ましい。何故なら、硬化剤として酸無水物を使用して得られたエポキシ樹脂系接着剤の硬化物は、分子鎖間の相互作用が強く、分離対象ガス及び金属塩による膨潤及び劣化が起こり難いためである。硬化剤として酸無水物を用いた場合、得られる分離膜モジュールにおける接着部には、酸無水物エポキシ樹脂が含有されることになる。

[0037] エポキシ樹脂系接着剤における硬化剤として使用される酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメテート等の芳香族酸無水物；メチルー5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（無水メチルナジック酸）、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物等の脂肪族酸無水物；メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等の脂環式酸無水物等が挙げられる。これらのうちのいずれかを単独で使用する事ができ、又はこれらの混合物を用いても構わない。

エポキシ樹脂系接着剤において任意的に使用される硬化促進剤としては、慣用の化合物、例えば、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7（DBU）、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5（DBN）、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン（DABCO）等の第3級アミンの他；イミダゾール類、ルイス酸、ブレンステッド酸等が挙げられる。これらのうちのいずれかを単独で使用する事ができ、又はこれらの混合物を用いてもよい。

使用したエポキシ樹脂系接着剤の主剤及び硬化剤の種類は、分離膜モジュールの接着部を、例えば、赤外分光分析（IR）、熱分解GC/IR、熱分解GC/MS、元素分析、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIM

S)、固体核磁気共鳴分析(固体NMR)、X線光電子分光分析(XPS)等によって測定することにより、確認することができる。

[0038] 本実施形態の分離膜モジュールにおける接着部は、フッ素系熱可塑性樹脂の硬化物を実質的に含有しないものであることが好ましい。ここで、「実質的に含有しない」とは、接着部中に占めるフッ素系熱可塑性樹脂の硬化物の質量割合が、5質量%以下であることをいい、好ましくは3質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下であり、更に好ましくは0.1質量%以下である。

本実施形態におけるフッ素系熱可塑性樹脂には、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体(ETFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、クロロトリフルオエチレン・エチレン共重合体(ECTFE)等が包含される。

本実施形態で使用される接着剤は(従って、本実施形態の分離膜モジュールにおける接着部は)、必要に応じて、充填剤、老化防止剤、補強剤等の種々の添加剤を更に含んでも構わない。

[0039] [気体分離膜の性能]

本実施形態の気体分離膜は、加湿雰囲気下において好適に使用することができる。

本実施形態の気体分離膜は、特に、加湿雰囲気下におけるオレフィンとパラフィンとの分離に好適に用いることができる。具体的には、例えば、膜面積 42 cm^2 の気体分離膜モジュールに対し、プロパン40質量%及びプロピレン60質量%からなる混合原料ガスを用い、供給側ガス流量を 190 mL/min 、透過側ガス流量を 50 mL/min とし、加湿雰囲気下等圧式によって 30°C において測定されたプロピレンガスの透過速度は、好ましくは 15 GPU 以上 $2,500\text{ GPU}$ 以下であり、より好ましくは 100 GPU

以上2,000GPU以下である。プロピレン／プロパンの分離係数は、好ましくは50以上2,000以下であり、より好ましくは150以上1,000以下である。これらの値は、プロピレン分圧1.5気圧以下で測定されるべきである。

気体分離膜の性能は、例えば、以下の条件下で測定することができる。

装置：ジーティーアールテック社製、形式「等圧式ガス透過率測定装置（GTR20FMK）」

温度：25℃

[0040] 本実施形態の気体分離膜は、二酸化炭素の分離にも好適に用いることもできる。具体的には、例えば、膜面積 2 cm^2 の気体分離膜モジュールに対し、二酸化炭素40質量%及び窒素60質量%から成る混合ガスを用い、供給側ガス流量を 190 mL/min 、透過側ガス流量を 50 mL/min とし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定された二酸化炭素の透過速度は、好ましくは50GPU以上3,000GPU以下であり、より好ましくは100GPU以上3,000GPU以下である。二酸化炭素／窒素の分離係数は、好ましくは100以上100,000以下であり、より好ましくは100以上10,000以下であり、さらに好ましくは100以上1,000以下である。

これらの値は、二酸化炭素分圧1気圧以下、具体的には0.4気圧の条件で測定されるべきである。

[0041] <気体分離膜の製造方法>

次に、本実施形態の気体分離膜の製造方法について説明する。

本実施形態の気体分離膜は、少なくとも以下の工程：

基材膜を製造する基材膜製造工程；

分離活性層を形成する気体分離性高分子を含有する水溶液からなる塗工液を製造する塗工液製造工程；及び

上記基材膜の表面に上記塗工液を塗工する塗工工程；を含む。

上記塗工工程の前に基材膜を粘性水溶液中に含浸させる含浸工程を有していてもよい。

上記塗工後の基材膜から、塗工液中の溶媒を乾燥除去するための乾燥工程を行ってもよい。

[0042] (基材膜製造工程)

先ず、本実施形態に好ましく使用される基材膜の製造方法について記載する。

基材膜は、非溶媒誘起相分離法又は熱誘起相分離法により得ることができる。

以下、非溶媒誘起相分離法によってP V D Fの中空糸を製造する場合について説明する。

先ず、P V D Fを溶媒に溶解させ、P V D F溶液を準備する。本実施形態で使用されるP V D Fの分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定したポリスチレン換算の数平均分子量として、好ましくは2, 0 0 0以上1 0 0, 0 0 0以下であり、より好ましくは1 0, 0 0 0以上5 0, 0 0 0以下である。これは、分子量が低すぎると、実用性の高い耐久性を示さない等の問題を生じる場合がある一方で、分子量が大きすぎると、該基材膜の製造が困難になる等の問題を生じる場合があるためである。

本実施の形態において、上記P V D F溶液中のP V D Fの濃度は、1 5 質量%以上5 0 質量%以下が好ましく、2 0 質量%以上3 5 質量%以下がより好ましい。これは、P V D Fの濃度が低すぎると、実用性の高い耐久性を示さない等の問題を生じる場合がある一方で、P V D Fの濃度が高すぎると、該基材膜の製造が困難になる等の問題を生じる場合があるためである。

[0043] P V D F溶液の溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の良溶媒；グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ノニオン系界面活性剤等の貧溶媒が用いられる。P V D F溶液中の良溶媒／貧溶媒の質量比は、該P V D F溶液を紡糸原液として用

いる場合の安定性を高めること、均質膜構造を得易くすること等を考慮して、 $97/3 \sim 40/60$ とするのが好ましい。

次いで、上記で得られたP V D F溶液を紡糸原液として用いて紡糸を行う。二重管状ノズルの外側スリットから該P V D F溶液を、中心孔から芯液を、それぞれ吐出する。芯液には、水や水と良溶媒の混合液を用いることができる。

芯液の吐出量は、紡糸原液であるP V D F溶液の吐出量に対して、0.1倍以上10倍以下とすることが好ましく、0.2倍以上8倍以下とすることがより好ましい。芯液の吐出量と、紡糸原液であるP V D F溶液の吐出量とを、上記範囲で適当に制御することにより、好ましい形状の基材膜を製造できる。

ノズルから吐出された紡糸原液は、空中走行部を通過させた後、凝固槽に浸漬させて、凝固及び相分離を行わせることにより、中空糸が形成される。凝固層中の凝固液としては、例えば、水を用いることができる。

凝固槽から引き上げられた湿潤状態の中空糸は、溶媒等を除去するために洗浄槽で洗浄した後、ドライヤーに通して乾燥させる。

上記のようにして、非溶媒誘起総分離法による中空糸を得ることができる。

[0044] 次に、熱誘起相分離法によってP V D Fの中空糸を製造する場合について説明する。

P V D Fと、可塑剤と、シリカとを含む混合物を熔融混練する。シリカ、可塑剤、及びP V D Fの配合量としては、シリカ、可塑剤、及びP V D Fの混合物の合計容量に対して、以下の範囲が好ましい。すなわち、シリカは3～60質量%が好ましく、7～42質量%がより好ましく、15～30質量%がさらに好ましい。可塑剤は20～85質量%が好ましく、30～75質量%がより好ましく、40～70質量%がさらに好ましい。P V D Fは5～80質量%が好ましく、10～60質量%がより好ましく、15～30質量%がさらに好ましい。

シリカが3質量%以上であれば、シリカが可塑剤を十分に吸着することができ、混合物が粉末又は顆粒の状態に保つことができ、成形し易くなる。また、60質量%以下であれば、熔融する際の混合物の流動性が良く、成形性が高くなる。加えて、得られる成形品の強度が向上する。

可塑剤が20質量%以上であれば、可塑剤の量が十分であり、十分に発達した連通孔が形成され、連通孔が十分に形成された多孔質構造とすることができる。また、85質量%以下であれば、成形し易くなり、機械的強度の高い基材膜が得られる。

PVDFが5質量%以上であれば、多孔質構造の幹を形成する有機高分子樹脂の量が十分であり、強度や、成形性が向上する。また、80質量%以下であれば、連通孔が十分に形成された基材膜とすることができる。

無機物粒子、可塑剤及び有機高分子樹脂の混合法としては、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー等の配合機を用いた通常の混合法が挙げられる。混合の順序としては、無機物粒子、可塑剤及び有機高分子樹脂を同時に混合する方法、及び、無機物粒子と可塑剤とを混合して無機物粒子に可塑剤を十分に吸着させ、次に、有機高分子樹脂を配合して混合する方法等が挙げられる。後者の順序で混合すると、熔融する際の成形性が向上し、得られる多孔性支持膜の連通孔が十分に発達し、さらに機械的強度も向上する。

[0045] 混合の温度は、均質な三成分組成物を得るために、混合物が熔融状態になる温度範囲、すなわち有機高分子樹脂の熔融軟化温度以上、熱分解温度以下の温度範囲にある。但し、混合の温度は、有機高分子樹脂のメルトインデックス、可塑剤の沸点、無機物粒子の種類、さらには加熱混練装置の機能等によって適当に選択すべきである。

本実施形態において、可塑剤とは、沸点が150℃以上の液体を指す。可塑剤は、熔融混練した混合物を成形する際に、多孔質構造を形成するのに寄与し、最終的には、抽出して取り除かれる。可塑剤としては、低温（常温）

では有機高分子樹脂と相溶しないが、溶融成形時（高温）では、有機高分子樹脂と相溶するものであることが好ましい。

可塑剤の例としては、フタル酸ジエチル（DEP）、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジオクチル（DOP）等のフタル酸エステルやリン酸エステル等が挙げられる。これらのうち、特にフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、及びこれらの混合物が好ましい。尚、フタル酸ジオクチルは、2つのエステル部分の炭素数がそれぞれ8の化合物の総称であり、例えば、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが含まれる。

[0046] 本実施形態において、可塑剤を適宜選択することによって、多孔性支持膜の開孔の大きさを制御することができる。

また、本発明の効果を大きく阻害しない範囲で、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、成形助剤等を必要に応じて添加してもよい。

上記で得られた混合物を、二重管上ノズルの外側スリットから吐出することで中空糸状の成形体を得ることができる。

上記の成形体から、溶剤を用いて可塑剤の抽出を行う。これにより、有機高分子樹脂が開孔及び連通孔を具備する多孔質構造を形成できる。抽出に用いる溶剤は、可塑剤を溶解し得るものであり、かつ、有機高分子樹脂を実質的に溶解しないものである。抽出に用いられる溶剤としては、メタノール、アセトン、ハロゲン化炭化水素等が挙げられる。特に、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロルエチレン等のハロゲン系炭化水素が好ましい。

抽出は、回分法や向流多段法等の一般的な抽出方法により抽出することができる。可塑剤の抽出後に、必要に応じて溶剤の乾燥除去を行ってもよい。

続いて、上記成形体から、アルカリ溶液を用いてシリカの抽出を行う。抽出に用いるアルカリ溶液は、シリカを溶解しうるものであり、かつ、有機高分子樹脂を劣化させないものであれば何でもよいが、特に苛性ソーダ水溶液が好ましい。抽出後に、必要に応じて基材膜を水洗し、乾燥してもよい。

尚、可塑剤、及びシリカを除去する方法は、上記した抽出によるものに限定されるものではなく、一般的に行われている種々の方法を採用することが

できる。

本実施形態における基材膜としては、市販の基材膜の中から、本実施形態所定のパラメータを有するものを選択して用いてもよい。

[0047] (含浸工程)

上記のように得られる基材膜は、これをそのまま次の塗工工程に供してもよいし、該基材膜を粘性水溶液中に含浸させる含浸工程を行ったうえで塗工工程に供してもよい。

本実施形態では、粘性水溶液の粘度は1 cP以上200 cP以下が好ましく、5 cP以上150 cP以下がより好ましく、10 cP以上100 cP以下が更に好ましい。これは、粘性水溶液の粘度が低すぎると、粘性水溶液を用いる効果が出ない等の問題を生じる場合がある一方で、粘性水溶液の粘度が高すぎると、該粘性水溶液が基材膜に十分に含浸されない等の問題を生じる場合があるためである。

本実施形態における粘性水溶液の溶質としては、水と任意の割合で混合する物質を用いることができる。例えば、グリコール、グリコールエーテル等が好適に用いられる。グリコールとしては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等が、グリコールエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、3-メチル3-メトキシブタノール、エチレングリコールt-ブチルエーテル、3-メチル3-メトキシブタノール、3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリ

コールモノメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。好ましくは、グリセリン、エチレングリコール、及びプロピレングリコールから選択される１種以上である。これらの溶質は、単独で使用しても混合して使用してもよい。

[0048] 粘性水溶液における溶質の濃度は、１０質量％以上９０質量％以下が好ましく、２０質量％以上８０質量％以下が好ましい。溶質をこの範囲で水と混合し、上記の粘度範囲に調整することにより、粘性水溶液を調製することができる。

粘性水溶液のｐＨとしては、４以上１０以下が好ましく、５以上９以下がより好ましい。粘性水溶液のｐＨが低すぎても高すぎても、該粘性水溶液の基材膜への含浸が十分に起こらない場合があるためである。

基材膜への濡れ性を高めるために粘性水溶液に溶液の全量に対して１０質量％以下の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステル、パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤等が挙げられる。その具体例としては、ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステルとして、例えば、Tween 20（登録商標、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）、Tween 40（登録商標、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート）、Tween 60（登録商標、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート）、Tween 80（登録商標、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート）（以上、東京化成工業社製）、トリトン-X 100、プルロニック-F 68、プルロニック-F 127等を；パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤として、例えば、フッ素系界面活性剤FC-4430、FC-4432（以上、3M社製）、S-241、S-242、S-243（以上、AGCセイミケミカル社製）、F-444、F-477（以上、DIC社製）等を；それぞれ挙げることができる。

[0049] さらに、基材膜の素材が疎水性の場合、粘性水溶液を基材膜中に十分に染み込ませることを目的に粘性水溶液浸漬前にアルコールに浸漬してもよい。アルコールとしては、例えば、エタノールやメタノールが好適に用いられる

。また、アルコールと水を混合した溶液に浸漬しても同様の効果が得られる。

基材膜を粘性水溶液に浸漬させる場合の浸漬温度は、 0°C 以上 100°C 以下とすることが好ましく、 20°C 以上 80°C 以下とすることがより好ましい。浸漬温度が低すぎると、粘性水溶液の基材膜への含浸が十分に起こらない等の問題を生じる場合がある一方で、浸漬温度が高すぎると、浸漬中に粘性水溶液中の溶媒（水）が過度に揮発する等の問題を生じる場合があるためである。

浸漬時間は、 15 分以上 5 時間以下とすることが好ましく、 30 分以上 3 時間以下とすることがより好ましい。浸漬時間が短すぎると、基材膜への含浸が十分に起こらない等の問題を生じる場合がある一方で、浸漬時間が長すぎると、気体分離膜の製造効率が落ちる等の問題を生じる場合がある。

[0050]（塗工液製造工程）

分離活性層は、基材膜へ塗工液を接触させることにより、形成することができる。接触方法としては、例えば、ディップ塗工法（浸漬法）、ドクターブレード塗工法、グラビア塗工法、ダイ塗工法、噴霧塗工法等による塗工がある。

以下、ディップ塗工法によってキトサンを接触させ分離活性層を形成する場合について説明する。

まず、キトサン塗工液を調製する。キトサンを水性溶媒に溶解させてキトサン塗工液とする。キトサンの濃度は、 0.2 質量％以上 10 質量％以下が好ましく、 0.5 質量％以上 5 質量％以下がより好ましい。キトサン濃度が 0.2 質量％未満であると、実用性の高い気体分離膜を得られない場合がある。本実施形態において用いるキトサンは、化学修飾されていても構わない。

キトサン塗工液には、溶媒の全量に対して 80 質量％以下の範囲で有機溶媒が含まれていても構わない。ここで使用される有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセニトリル、

アセトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の極性溶媒等が用いられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。

キトサン塗工液には、基材膜への濡れ性を向上させるため、溶液の全量に対して10質量%以下の界面活性剤が含まれていても構わない。界面活性剤は、分離活性層を形成する素材と静電反発しないこと、酸性、中性、及び塩基性のいずれの水溶液にも均一に溶解すること、等の観点から、ノニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。

[0051] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステル、パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤等が挙げられる。その具体例としては、ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステルとして、例えば、Tween 20（登録商標、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）、Tween 40（登録商標、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート）、Tween 60（登録商標、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート）、Tween 80（登録商標、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート）（以上、東京化成工業社製）、トリトン-X100、プルロニック-F68、プルロニック-F127等を；パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤として、例えば、フッ素系界面活性剤FC-4430、FC-4432（以上、3M社製）、S-241、S-242、S-243（以上、AGCセイミケミカル社製）、F-444、F-477（以上、DIC社製）等を；それぞれ挙げることができる。

[0052] キトサン塗工液には、分離活性層の柔軟性を向上させるために、溶液の全量に対して20質量%以下の粘性溶質を添加しても構わない。粘性溶質としては、グリコール、グリコールエーテル等が好適に用いられる。グリコールとしては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等が、グリコールエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエー

テル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、３－メチル３－メトキシブタノール、エチレングリコールｔ－ブチルエーテル、３－メチル３－メトキシブタノール、３－メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。好ましくは、グリセリン、エチレングリコール、及びプロピレングリコールから選択される１種以上である。これらの溶質は、単独で使用しても混合して使用してもよい。

[0053] （塗工工程）

基材膜と接触させる際の塗工液の温度は、０℃以上１００℃以下とすることが好ましく、２０℃以上８０℃以下とすることがより好ましい。接触温度が低すぎると、塗工液が基材膜上に均一に塗工されない等の問題を生じる場合がある一方で、接触温度が高すぎると、接触中に塗工液の溶媒（例えば水）が過度に揮発する等の問題を生じる場合がある。

接触を浸漬法による場合の接触時間（浸漬時間）は、１５分以上５時間以下とすることが好ましく、３０分以上３時間以下とすることがより好ましい。接触時間が短すぎると、基材膜上への塗工が不十分になる等の問題を生じる場合がある一方で、接触時間が長すぎると、気体分離膜の製造効率が落ちる等の問題を生じる場合がある。

塗工時に基材膜内部にまで分離活性層を浸み込ませるために圧力をかけてもよい。圧力は基材膜と塗工液との濡れ性によって大きく異なるが、中空糸の場合には基材膜自身の耐圧性未満の圧力且つ、中空部まで塗工液が染み込まない圧力に設定することが好ましい。

[0054] （乾燥工程）

上記塗工工程の後、任意的に乾燥工程（溶媒除去工程）を設けてもよい。

この乾燥工程は、塗工後の基材膜を、好ましくは 80°C 以上 160°C 以下、より好ましくは 120°C 以上 160°C 以下の環境下に、好ましくは5分以上5時間以下、より好ましくは10分以上3時間以下、例えば静置する方法により行うことができる。これは、乾燥温度が過度に低い場合若しくは乾燥時間が過度に短い場合又はこれらの双方である場合には、溶媒を十分に乾燥除去することができない等の問題を生じる場合がある一方で、乾燥温度が過度に高い場合若しくは乾燥時間が過度に長い場合又はこれらの双方である場合には、製造コストの増加、製造効率の低下等の問題を生じる場合があるためである。

乾燥時に基材膜にかかる張力は、0より大きく 120 g 以下であることが好ましい。この張力は、より好ましくは 2 g 以上 60 g 以下であり、 5 g 以上 30 g 以下が最も好ましい。特に基材膜の素材が熱可塑性樹脂である場合、乾燥工程で基材膜が可塑化すると基材膜が収縮したり、延伸されたりすることにより、分離活性層との熱膨張、収縮率の違いから欠陥が発生する場合がある。また、基材膜孔径も変化することがあり、そのために欠陥が発生する場合がある。所定の張力に制御することで無欠陥に分離活性層を形成させることができる。

[0055] (金属塩を含有する分離活性層を有する気体分離膜の製造方法)

分離活性層が金属塩を含有する気体分離膜は、上記のようにして得られた気体分離膜を、所望の金属塩を含有する金属塩水溶液と更に接触させることにより、製造することができる。その後、任意的に乾燥工程を行ってもよい。

上記金属塩水溶液中の金属塩の濃度は、 0.1 mol/L 以上 50 mol/L 以下が好ましい。金属塩水溶液中の金属塩の濃度が 0.1 mol/L 以下であると、得られる気体分離膜をオレフィンとパラフィンとの分離に使用したときに実用性の高い分離性能を示さない場合がある。この濃度が 50 mol/L を超えると、原料コストの増加につながる等の不都合が生じる。

気体分離膜の、金属塩水溶液との接触処理は、浸漬法によることが好まし

い。浸漬時の水溶液温度は、 10°C 以上 90°C 以下とすることが好ましく、 20°C 以上 80°C 以下とすることがより好ましい。この浸漬温度が低過ぎると、分離活性層への金属塩の含浸が十分に起こらない等の問題を生じる場合がある一方で、浸漬温度が高過ぎると、浸漬中に金属塩水溶液の溶媒（水）が過度に揮発する等の問題を生じる場合がある。

気体分離膜に金属塩を含有させる工程は、気体分離膜の状態で行ってもよいし、後述する接着工程によりモジュールの状態にしてから行ってもよい。

以上の製造条件により、本実施形態の気体分離膜を製造することができる。

[0056] （接着工程）

上記塗工工程の後、分離膜を複数本まとめて端部を接着剤で固定する。使用本数としては、 10 本以上 $100,000$ 本以下とすることが好ましく、 $10,000$ 本以上 $50,000$ 本以下とすることがより好ましい。本数が少なすぎる場合、分離膜モジュールの生産性低下を引き起こし得る。中空糸束は、どのような構造、及び形状であっても構わない。

上記のように製造された中空糸又は中空糸束を、使用するハウジング径に合わせた接着剤硬化用モールドに収納した後、糸束の両方の端部に接着剤の所定量を注入し、硬化して接着部を形成する。

[0057] <連続ガス供給システム>

本実施形態におけるガス供給システムは、少なくとも原料ガス受入口、ガス精製部及び精製ガスの出口を備えた連続ガス供給システムであって、ガス精製部として、後述する吸収剤充填モジュール、吸着剤充填モジュール、及び／又は膜モジュールユニットを具備することを特徴とする。

上記のような構成のガス供給システムを、高純度ガスを使用する現場に設置し連続的に高純度ガスを供給することで、従来のガスシリンダを用いた高純度ガス供給時に発生していたシリンダ交換時のガス配管内の洗浄の工程を省くことができる。

以下、本実施形態の連続ガス供給システムについて、ハウジング内に原料

ガス受入口、ガス精製部及び精製ガスの出口を備え、前記分離膜モジュールを内包した場合の具体的態様について、図を参照しつつ説明する。図 7 及び図 8 に、本実施態様の膜モジュールの構成の例を示す。

[0058] 図 7 は、ハウジングが円筒状であり、気体分離膜が中空糸状であるガス供給システムの膜モジュールの一例を示す概略断面図である。図 7 のガス供給システムは、原料ガス入口 4 1 及び処理ガス出口 4 2 を備える円筒状のハウジング 3 1 内に、中空糸状の基材膜 2 の外表面上に分離活性層 3 を備える、中空糸状の気体分離膜 1 が収納されており、上記気体分離膜 1 は、接着部 2 1 によりハウジング 3 1 に接着固定されており、更に、透過ガス入口 5 1 を有するフッタ部 3 2、及び精製ガス出口 5 2 を有するヘッダ部 3 3 を備える。

気体分離膜 1 の両端は閉塞されておらず、透過ガス入口 5 1 と、気体分離膜 1 の中空部分と、精製ガス出口 5 2 とは、流体が流通可能なように構成されている。他方、原料ガス入口 4 1 と処理ガス出口 4 2 との間も、流体の流通が可能である。そして、気体分離膜 1 の中空部分と、該気体分離膜 1 の外部空間とは、該気体分離膜を介して接する以外は遮断されている。

図 7 のガス供給システムにおいて、分離対象ガス（例えば、オレフィンとパラフィンとの混合物）は、原料ガス入口 4 1 から該モジュールに導入されて気体分離膜 1 の表面に接触する。このとき、分離対象ガス成分のうち、基材膜 2 及び分離活性層 3 のうちの少なくとも一方との親和性の高い成分（分離ガス）は気体分離膜 1 の外壁を通過して、該気体分離膜 1 内の空間に放出され、精製ガス出口 5 2 より回収される。分離対象ガス成分のうち、基材膜 2 及び分離活性層 3 の双方との親和性の低い成分は処理ガス出口 4 2 から排出される。

[0059] ハウジング 3 1 の透過ガス入口 5 1 からは、透過ガスを供給してもよい。

透過ガスは、分離対象ガス成分のうちの気体分離膜 1 内の空間に放出された成分とともに精製ガス出口 5 2 から排出されることにより、分離ガスの回収を可能とする機能を有するガスである。

透過ガスとしては、ハウジング 3 1、接着部 2 1、及び気体分離膜 1、並びに分離ガスと反応しないガスが好適であり、例えば、不活性ガスを使用することができる。不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、アルゴン等の希ガスの他、窒素等を使用することができる。

[0060] 図 8 は、ハウジングが円筒状であり、気体分離膜が平膜状である膜モジュールの一例を示す概略断面図である。図 8 のガス供給システムは、透過ガス入口 5 1 及び精製ガス出口 5 2、原料ガス入口 4 1 及び処理ガス出口 4 2、並びに気体分離膜 1 を固定するための板状部材 2 2 を備える円筒状のハウジング 3 1 内に、平膜状の基材膜 2 の片面上に分離活性層 3 を備える、平膜状の気体分離膜 1 が収納されており、上記気体分離膜 1 は、接着部 2 1 により、板状部材 2 2 を介してハウジング 3 1 に接着固定されている。

原料ガス入口 4 1 と処理ガス出口 4 2 との間は流体が流通可能な空間が形成されており、該空間は気体分離膜 1 のうちの分離活性層 3 が存在する面と接している。他方、透過ガス入口 5 1 と精製ガス出口 5 2 との間も流体が流通可能な空間が形成されているが、該空間は気体分離膜 1 のうちの分離活性層 3 が存在しない面と接している。そして、気体分離膜 1 のうちの分離活性層 3 が存在する面に接する空間 1 と、分離活性層 3 が存在しない面に接する空間 2 とは、前記気体分離膜を介して接する以外は遮断されている。

[0061] 図 8 のガス供給システムにおいて、分離対象ガスは、原料ガス入口 4 1 から該モジュールの空間 1 内に導入されて気体分離膜 1 の表面に接触し、基材膜 2 及び分離活性層 3 のうちの少なくとも一方との親和性の高い分離ガスのみが気体分離膜 1 を通過して空間 2 に放出される。分離対象ガス成分のうち、基材膜 1 及び分離活性層 3 の双方との親和性の低い成分は、そのまま空間 1 を通過して処理ガス出口 4 2 から排出される。

ハウジング 3 1 の透過ガス入口 5 1 からは、透過ガスを供給してもよい。透過ガスは、分離対象ガス成分のうちの気体分離膜 1 内の空間に放出された成分とともに精製ガス出口 5 2 から排出される。

その余の態様は、図 7 のガス供給システムの場合と同様であってよい。

[0062] 原料ガス受入口からガス精製部に導入された原料ガスは、気体分離膜により所望の純度まで精製されたのち、精製ガス出口から高純度ガスを使用する現場へと直接供給される。すなわち、精製ガスの出口は高純度ガスの供給口ともなる。

[0063] [吸収剤充填モジュール]

吸収剤充填モジュールは、吸収塔と放散塔を有する吸収剤充填モジュールである。

<吸収塔>

吸収塔は、少なくとも塔本体、ガス導入管、吸収液導出管、ガス導出管を有しており、原料ガスを吸収液に接触、吸収させる。塔本体は密閉溶液であり、その内部には吸収液（剤）が受容されている。

分離目的のガスがオレフィンの場合の吸収液（剤）としては、金属塩水溶液、ポリエチレングリコールなどの溶液、塩化第一銅の水溶液、イミダゾリウム系化合物、ピリジニウム系化合物などのイオン液体が挙げられ、中でも金属塩が好ましい。

この金属塩としては、一価の銀（ Ag^+ ）及び一価の銅（ Cu^+ ）からなる群より選ばれる金属イオン、又はその錯イオンを含む金属塩が好ましい。より好ましくは、 Ag^+ 若しくは Cu^+ 又はその錯イオンと、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、及び PF_6^- からなる群より選ばれるアニオンとから構成される金属塩である。これらのうち、入手の容易性および製品コストの観点から、特に好ましくは $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ である。

分離目的のガスが二酸化炭素の場合の吸収液（剤）としては、モノエタノールアミン等の分子内に窒素原子を含む化合物及びその溶液、イミダゾリウム系化合物、ピリジニウム系化合物などのイオン液体が挙げられる。

ガス導入管の開放端部は、塔本体内の吸収液内下部において開放しており、吸収塔内へと原料ガスを導入する。吸収液導出部は、その端部が塔本体内の吸収液内において開放しており、吸収塔内の吸収液を塔外へ導出する。吸

収されなかったガスは、塔本体内気層部のガス導出管から塔外へと導出される。

<放散塔>

放散塔は、少なくとも塔本体、吸収液導入管、ガス導出管、吸収液導出管を有しており、吸収液中に吸収したガスを放散させる。放散塔は、吸収液を所望の温度に維持するために温度維持装置が取り付けられている。

吸収液導入管はその端部が放散塔内下部で開放しており、吸収塔より導出された吸収液を放散塔内に導入する。ガス導出管はその端部が放散塔内気層部で開放されており、吸収液から放散された精製ガスを塔外へと導出する。吸収液導出管はその端部が放散塔内下部で開放されており、精製ガスを放散した吸収液を塔外へと導出する。

[0064] [吸着剤充填モジュール]

吸着剤充填モジュールは、少なくとも吸着槽を有する吸着剤充填モジュールである。

<吸着槽>

吸着槽は、少なくともガス導入管、ガス導出管を有しており、分離目的のガスを吸着材に吸着させる。吸着槽内部には、吸着剤が受容されている。

導入されたガスは、吸着、均圧、脱着、洗浄、昇圧の工程を繰り返しながら、所望の純度まで精製される。ガス導入管は吸着槽内において開放しており、昇圧した原料ガスを槽内へと導入する。ガス導出管は、精製ガスを槽外へと導出する。

吸着剤としては、アルミナ、シリカ、ゼオライト、金属イオンと有機配位子を組み合わせた多孔体MOF (Metal Organic Framework) 等が挙げられる。

[0065] [膜モジュールユニット]

本実施形態における膜モジュールユニットは、前記分離膜モジュールを内包するハウジング、前記気体分離膜に供給する原料ガスを加湿するための加湿機構（手段）、並びに前記気体分離膜で精製されたガスを脱水するための

脱水機構（手段）を備えることを特徴とする。

上記構成のユニットとすることで無機不純物、有機不純物双方を長期に渡り効果的に除去する膜モジュールユニットを提供できる。

[0066] （加湿機構）

膜モジュールユニットは加湿機構を備えることを特徴とする。加湿機構は分離膜モジュールの前段又は内部に置かれることが好ましい。分離膜モジュール前段に置かれる加湿機構としては、例えば、バブラーが挙げられる。原料ガスを水中にバブリングすることで、バブラー温度に準じた水分がガス中に同伴される。分離膜モジュール内部に置かれる加湿機構としては、気体分離膜の分離活性層側に水溶液を満たす手法や、ハウジングにミストシャワーを供給するスプレーノズルを設ける手法などが挙げられる。加湿機構を備えることで、原料ガス中の無機不純物を水中に溶解させることができる。

[0067] （脱水機構）

膜モジュールユニットは分離膜モジュール後段に脱水機構を備えることを特徴とする。脱水機構としては、例えば、ミストセパレーターや、アルミナ、ゼオライト等の吸着剤を利用する手法が挙げられる。脱水機構を備えることで、水中に溶け込んだ無機不純物を水とともに除去できる。

[0068] （ガス純度検知システム）

膜モジュールユニットは、システム内にオンラインで精製ガス純度を測定できるガス純度検知システムを備えることが好ましい。ガス純度検知システムとしては、ガスクロマトグラフ質量分析計、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器、ガスクロマトグラフ熱伝導度検出器、ガスクロマトグラフフレイム光度検出器、イオンクロマトグラフィーなどが挙げられる。

実施例

[0069] 以下、本発明を、実施例等を用いて具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例等に何ら限定されるものではない。

以下の評価方法を用いて、実施例 1-1～1-7、比較例 1-1 の気体分離膜の性能を評価した。

[0070] (ガス透過性)

気体分離膜を、0.8 M水酸化ナトリウム溶液（溶媒＝エタノール：水（体積比80：20））に1日間浸漬した後、蒸留水で5回洗浄し、乾燥させた。上記気体分離膜を15 cmにカットし、1本を接着剤でハウジング内に固定し、その後、7 M硝酸銀水溶液に24時間浸漬することにより、銀塩を含有する気体分離膜を得た。この銀塩を含有する気体分離膜を用いて、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。

ジーティーアールテック社製、型式名「等圧式ガス透過率測定装置（GTR20FMK）」を用いて、透過側にプロパン及びプロピレンからなる混合ガス（プロパン：プロピレン＝40：60（質量比））を、供給側にヘリウムを、それぞれ用い、供給側ガス流量を50 mL/min、透過側ガス流量を50 mL/minとして、測定温度30℃において加湿雰囲気下等圧式（200 kPa加圧条件）にて、各試験ガスの透過速度 Q （1 GPU＝ 1×10^{-6} [cm³ (STP) / cm² / s / cmHg]）を測定した。

更に、以下の式：

$$\text{選択性 } \alpha [\%] = \text{プロピレン透過速度 (Q)} / \text{プロパン透過速度 (Q)} \times 100$$

に基づき、プロピレン及びプロパンの透過速度から選択性 α [%]を求めた。

[0071] (耐久性)

ミネベア社製、型式名「引張圧縮試験機（TG-1k）」を用いて、気体分離膜のヘプタン溶液浸漬前後の引張試験を実施した。ヘプタン中1日間浸漬後の破断伸度のヘプタン浸漬前の破断伸度に対する変化率 β を下記式：

$$\text{破断伸度の変化率 } \beta [\%] = (\text{ヘプタン浸漬後の破断伸度} / \text{ヘプタン浸漬前の破断伸度}) \times 100$$

に基づき算出し、以下の評価基準に基づき、耐久性を評価した：

β [%] が80%以上119%以下である場合：良好（○）、

β [%] が50%以上79%以下又は120%以上149%以下であ

る場合：可（△）、

β [%] が 49 % 以下又は 150 % 以上である場合：不良（×）。

上記破断伸度の測定は、気体分離膜が中空糸状である場合には（実施例 1-1～1-6 及び比較例 1-1）、該中空糸をそのまま試料とし、他方、気体分離膜が平膜状である場合には（実施例 1-7）、該平膜を幅 5 mm 長さ 70 mm の短冊状に打ち抜いたものを試料として行った。

[0072] [実施例 1-1]

基材膜として、ポリフッ化ビニリデン製の中空糸を用いた。外径及び内径、並びに平均孔径 A 及び B は、それぞれ、以下の表 1 に示すとおりであった。

上記の中空糸を、25 cm 長さにしたうえで両端をヒートシールで封止し、以下の表 2 にも示す下記組成の塗工（水溶）液 A（液温 25℃）中に、1 cm/sec の速度で浸漬させ、中空糸の全部が上記水溶液中に没し、5 秒間静置した後、1 cm/sec の速度で引上げ、120℃において 10 分加熱することにより、中空糸の外表面上に分離活性層を形成して、気体分離膜を製造した。

塗工液 A の組成は以下のとおりであった：

キトサン：数平均分子量 50 万 1 質量%

その他の成分：酢酸 1 質量%、及びグリセリン 1 質量%

を含有する水溶液。

実施例 1-1 で製造した気体分離膜の断面 SEM 像を図 2 に示す。

[0073] [実施例 1-2～1-6 及び比較例 1-1]

基材膜として以下の表 1 に示す中空糸を、塗工水溶液として以下の表 1 と表 2 に示す水溶液を、それぞれ用いた他は、実施例 1 と同様にして気体分離膜を製造した。

[0074] [実施例 1-7]

基材膜として Durapore VVL P04700（商品名、ミリポア社製、孔径 0.1 μ m の PVDF メンブレンフィルター）を用いた。

上記支持体の上に以下の表 2 にも示す下記塗工液 D を、ドクターブレードアプリーケーターを用いてスリット幅 $125\ \mu\text{m}$ として塗布し、 80°C において 6 時間乾燥させることにより、平膜状支持体の片面上に分離活性層を形成して、平膜状の気体分離膜を製造した。

塗工液 D の組成は以下のとおりであった：

キトサン：数平均分子量 50 万 4 質量%

その他の成分：酢酸 2 質量%を含有する水溶液。

実施例 1-1、1-4、1-5 及び 1-6、並びに比較例 1-1 で用いた基材膜の、表面近傍の断面 SEM 像を、図 3～6 に、それぞれ示す。

[0075]

[表1]

	基材膜							塗工液	分離活性層		ガス透過性			耐久性	
	緻密層 厚み (μm)	平均 孔径 A (μm)	平均 孔径 B (μm)	A/B	A+B	素材	外径/ 内径 (μm)		分離活性層 厚み (μm)	含浸 厚み (μm)	素材	Q プロピレン (GPU)	Q プロパン (GPU)		α
実施例 1-1	なし	0.32	0.84	0.38	1.16	PVDF	1160/ 640	A	0.2	0.2	キトサン	1,060	2	530	○
実施例 1-2	なし	0.26	0.51	0.51	0.77	PVDF	900/ 660	A	0.2	0.2	キトサン	780	1.7	459	○
実施例 1-3	なし	0.23	0.28	0.82	0.53	PVDF	1200/ 680	A	0.3	18	キトサン	150	0.2	630	○
実施例 1-4	0.5	0.1	0.8	0.13	0.90	PVDF	1230/ 700	B	0.2	0.3	キトサン	100	0.8	125	○
実施例 1-5	0.2	0.18	0.3	0.67	0.48	PSU	1190/ 715	B	0.2	0.9	キトサン	45	0.2	225	△
実施例 1-6	0.2	0.18	0.3	0.67	0.48	PSU	1190/ 715	C	0.5	1.3	ナフイオン	30	0.1	300	△
実施例 1-7	なし	0.1	0.12	0.83	0.22	PVDF	平膜	D	5	0.3	キトサン	20	検出 不可	—	○
比較例 1-1	2.3	0.01	0.02	0.5	0.03	PES	460/ 280	B	0.2	3.1	キトサン	0.7	検出 不可	—	○

[0076]

[表2]

	分離活性層素材			その他成分	
	種類	数平均 分子量	濃度	種類	濃度
A	キトサン	50万	1質量%	グリセリン	1質量%
				酢酸	1質量%
B	キトサン	50万	0.5質量%	FC-4430	0.01質量%
				酢酸	0.5質量%
C	ナフィオン	—	5質量%	—	—
D	キトサン	50万	4質量%	酢酸	2質量%

[0077] 表1における基材膜の素材欄の略称は、それぞれ以下の意味である。

P V D F : ポリフッ化ビニリデン

P S U : ポリスルホン

P E S : ポリエーテルスルホン

表2中の「FC-4430」は、3M社製の、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤、商品名「Novac FC-4430」である。

表2中の「ナフィオン」は登録商標である。

[0078] 表1より、緻密層を有さないか、又は厚みが $1\mu\text{m}$ 未満である緻密層を有し、平均孔径Aが $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、 A/B が0より大きく0.9以下である基材膜上に分離活性層を形成した実施例1～7の気体分離膜は、比較例1の場合と比べて、極めて高いプロピレン透過速度、及び高いプロピレン選択性が得られることが分かる。

以上の結果から、基材膜の孔径を制御することにより、高湿度雰囲気が高いガス透過速度を有する気体分離膜が得られることが検証された。

[0079] <実施例2-1～2-7、比較例2-1～2-4>

(ガス透過性評価)

気体分離膜を、0.8M水酸化ナトリウム溶液（溶媒＝エタノール：水（体積比80：20））に1日間浸漬した後、蒸留水で5回洗浄し、乾燥させた。上記気体分離膜を15cmにカットし10本を一束にして以下の表4に

示す接着剤を使用して気体分離膜モジュールを作製した。

その後、7 M硝酸銀水溶液に24時間浸漬することにより、銀塩を含有する気体分離膜を得た。この銀塩を含有する気体分離膜を用いて、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。

[0080] 実施例2-1～2-6、比較例2-1の測定は、28.5℃でバブラー式にて水蒸気を含ませた99.5%のプロピレン（不純物としてプロパン及び、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、酸素、窒素、NO_xなどを含む）を190cc/min、30℃で気体分離用膜モジュールに供給し、アルミナ吸着剤で脱水するガス精製システムを用いて行った。

実施例2-7、比較例2-2の測定は、99.5%のプロピレン（不純物としてプロパン及び、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、酸素、窒素、NO_xなどを含む）を190cc/min、30℃で7Mの硝酸銀水溶液が充填された気体分離用膜モジュールに供給し、アルミナ吸着剤で脱水するガス精製システムを用いて行った。

比較例2-3の測定は、99.5%のプロピレン（不純物としてプロパン及び、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、酸素、窒素、NO_xなどを含む）を190cc/min、30℃で直接気体分離用膜モジュールに供給するガス精製システムを用いて行った。

原料ガスを供給してから3時間後にガス精製システムから排出されたガスの組成から算出された結果を測定1日目の結果とし、供給を開始してから7日後に得られた結果を測定7日目の結果とした。

[0081] [実施例2-1]

多孔質膜として、ポリフッ化ビニリデン製の中空糸を用いた。外径及び内径、並びに平均孔径A及びBは、それぞれ、以下の表3に示すとおりであった。

上記の中空糸支持体を、25cm長さにしたうえで両端をヒートシールで封止し、塗工液A（液温25℃）中に、1cm/secの速度で浸漬させ、支持体の全部が上記水溶液中に没し、5秒間静置した後、1cm/secの

速度で引上げ、120℃において10分加熱することにより、中空糸支持体の外表面上に分離活性層を形成して、中空糸状の気体分離膜を製造した。

[0082] [実施例2-2～2-5、2-7及び比較例2-1、2-3]

多孔質膜として以下の表3に示す中空糸を、塗工液として表2及び以下の表3に示す水溶液を、それぞれ用いた他は、実施例2-1と同様にして中空糸状の気体分離膜を製造した。

[0083] [実施例2-6]

多孔質膜としてDurapore VVLPO4700（商品名、ミリポア社製、孔径0.1μmのPVDFメンブレンフィルター）を用いた。

上記支持体の上に塗工液Dを、ドクターブレードアプリーケーターを用いてスリット幅125μmとして塗布し、80℃において6時間乾燥させることにより、平膜状支持体の片面上に分離活性層を形成して、平膜状の気体分離膜を製造した。

[0084] [比較例2-2]

多孔質膜として以下の表3に示す中空糸を、分離活性層を塗工せずにそのまま気体分離膜とした。

[0085] [比較例2-4]

ガス精製システムを用いず、市販の高純度プロピレンガスシリンダを用いて、測定を実施した。

ガスシリンダから高純度プロピレンガスの供給を開始してから3時間後の組成から算出された結果を測定1日目の結果とし、供給を開始してから7日後に得られた結果を測定7日目の結果とした。また、ガスシリンダ交換直後の組成から算出された結果を取得した。分離ガスの分析は、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて行った。

分析結果を以下の表5に示す。

ガスシリンダ交換直後は、精製ガスの純度が大きく低下した。再び99.99%以上に精製するために、約15時間要した。

[0086]

[表3]

	基材膜							分離活性層			接着剤			加湿機構	脱水機構
	素材	緻密層 厚み (μm)	平均 孔径A (μm)	平均 孔径B (μm)	A/B	形状	外径/ 内径 (μm)	塗工液	素材	厚み (μm)	接着剤	抵運動成分 組成比 V(%)	信号強度 減衰率 W(%)		
実施例 2-1	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空糸	1160/ 640	A	キトサン	0.2	E	96	98	バブラー式	アルミナ
実施例 2-2	PVDF	0.5	0.1	0.8	0.13	中空糸	1230/ 700	B	キトサン	0.2	E	96	98	バブラー式	アルミナ
実施例 2-3	PSU	0.2	0.18	0.3	0.67	中空糸	1190/ 715	B	キトサン	0.2	F	79	67	バブラー式	アルミナ
実施例 2-4	PSU	0.2	0.18	0.3	0.67	中空糸	1190/ 715	C	ナフィオン	0.5	E	96	98	バブラー式	アルミナ
実施例 2-5	PSU	0.2	0.18	0.3	0.67	中空糸	1190/ 715	B	キトサン	0.2	H	28	27	バブラー式	アルミナ
実施例 2-6	PVDF	なし	0.1	0.12	0.83	平膜	—	D	キトサン	5	G	54	34	バブラー式	アルミナ
実施例 2-7	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空糸	1160/ 640	A	キトサン	0.2	E	96	98	液充填	アルミナ
比較例 2-1	PES	2.3	0.01	0.5	0.5	中空糸	460/ 280	B	キトサン	0.1	H	28	27	バブラー式	アルミナ
比較例 2-2	PVDF	2	0.01	0.1	0.1	中空糸	1130/ 700	なし	なし	なし	H	28	27	液充填	アルミナ
比較例 2-3	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空糸	1160/ 640	A	キトサン	0.2	H	28	27	なし	なし

[0087]

[表4]

	主 剤		硬化剤		硬化条件
	構造	混合比 (質量%)	構造	混合比 (質量%)	
E	脂環式エポキシ樹脂	50	脂環式酸無水物	50	110℃3時間⇒130℃3時間
F	ビスA系エポキシ樹脂	40	脂環式酸無水物	60	120℃3時間
G	ナフタレン系エポキシ樹脂	75	脂環式酸無水物	25	120℃1.5時間
H	脂環式エポキシ樹脂	75	脂環式酸無水物	25	110℃3時間⇒130℃3時間

[0088]

[表5]

	1日目				7日目				ガスシリシリンダ交換直後			
	プロピレン 純度 (%)	水分量 ppm	パラフィン (%)	無機 不純物 (ppm)	プロピレン 純度 (%)	水分量 ppm	パラフィン (%)	無機 不純物 (ppm)	プロピレン 純度 (%)	水分量 ppm	パラフィン (%)	無機 不純物 (%)
実施例 2-1	99.999	3	0.0005	2	99.999	3	0.0005	2	—	—	—	—
実施例 2-2	99.993	4	0.006	4	99.992	4	0.007	4	—	—	—	—
実施例 2-3	99.994	5	0.005	4	99.99	5	0.009	4	—	—	—	—
実施例 2-4	99.991	5	0.008	4	99.986	5	0.013	3	—	—	—	—
実施例 2-5	99.982	5	0.017	5	99.924	5	0.075	5	—	—	—	—
実施例 2-6	99.997	6	0.002	5	99.997	5	0.002	5	—	—	—	—
実施例 2-7	99.998	5	0.001	6	99.998	5	0.001	6	—	—	—	—
比較例 2-1	99.991	4	0.008	6	99.744	4	0.255	6	—	—	—	—
比較例 2-2	99.851	4	0.148	5	99.761	4	0.238	5	—	—	—	—
比較例 2-3	99.808	10	0.188	30	99.811	10	0.185	32	—	—	—	—
比較例 2-4	99.995	10	10	30	99.995	10	10	30	68.384	588	0.193	30.927

[0089] 表3と表5から、緻密層を有さないか、又は厚みが1 μm 未満である緻密層を有し、平均孔径Aが0.05 μm 以上0.5 μm 以下でかつ平均孔径は

0.01 μm 未満であり、 A/B が0より大きく0.9以下である多孔質膜上に分離活性層を形成した気体分離用膜モジュールを用い、加湿機構と脱水機構を備えた実施例2-1～2-7は、比較例2-1～2-4の場合と比べて、高純度のプロピレンガスを長期間安定に精製することが分かる。

以上の結果から、多孔質膜の孔径を制御した気体分離膜モジュールと加湿、脱水機構を備えることにより、高純度ガス精製できる膜モジュールユニット、及び連続ガス供給システムが得られることが検証された。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明に係る気体分離膜は、気体分離膜を構成する基材膜の孔径を制御することによって、高湿度雰囲気でのガス透過速度を長時間高い状態に保てるため、各種気体分離に好適に利用可能である。

符号の説明

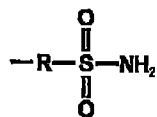
- [0091]
- 1 気体分離膜
 - 2 基材膜
 - 3 分離活性層
 - 4 孔
 - 11 平均孔径Aを決定する深さ範囲
 - 12 平均孔径Bを決定する深さ範囲
 - 21 接着部
 - 22 板状部材
 - 31 ハウジング
 - 32 フッタ部
 - 33 ヘッド部
 - 41 原料ガス入口
 - 42 処理ガス出口
 - 51 透過ガス入口
 - 52 精製ガス出口

請求の範囲

- [請求項1] 凝集性ガスを含む混合原料ガスを精製するための気体分離膜であって、該気体分離膜は、多孔性基材膜上に分離活性層を有し、該気体分離膜の膜厚方向断面における該多孔性基材膜と該分離活性層の境界線に沿って、該多孔性基材膜は、緻密層を有さないか、又は該厚み $1\ \mu\text{m}$ 未満、かつ、平均孔径 $0.01\ \mu\text{m}$ 未満の緻密層を有し、そして該多孔性基材膜の、該分離活性層側から $2\ \mu\text{m}$ 深さまでの平均孔径を A とし、 $10\ \mu\text{m}$ 深さまでの平均孔径を B とするとき、 A が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、比 A/B が 0 超 0.9 以下であることを特徴とする前記気体分離膜。
- [請求項2] 前記分離活性層が液体を含む層である、請求項 1 に記載の気体分離膜。
- [請求項3] 前記平均孔径 A が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の気体分離膜。
- [請求項4] 前記平均孔径 A が $0.25\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 3 に記載の気体分離膜。
- [請求項5] 前記平均孔径 A が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 4 に記載の気体分離膜。
- [請求項6] 前記平均孔径 B が $0.06\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の気体分離膜。
- [請求項7] 前記平均孔径 B が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 6 に記載の気体分離膜。
- [請求項8] 前記平均孔径 B が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 7 に記載の気体分離膜。
- [請求項9] 前記比 A/B が 0 超 0.6 以下である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の気体分離膜。
- [請求項10] 前記比 A/B が 0 超 0.4 以下である、請求項 9 に記載の気体分離膜。

- [請求項11] 前記平均孔径AとBの和(A+B)が0.2 μm 以上5.5 μm 以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載の気体分離膜。
- [請求項12] 前記平均孔径AとBの和(A+B)が0.4 μm 以上5.5 μm 以下である、請求項11に記載の気体分離膜。
- [請求項13] 前記平均孔径AとBの和(A+B)が0.6 μm 以上5.5 μm 以下である、請求項12に記載の気体分離膜。
- [請求項14] 前記多孔性基材膜の中に前記分離活性層が一部しみ込んでおり、しみ込んだ分離活性層の厚みが0超50 μm 以下である、請求項1～13のいずれか1項に記載の気体分離膜。
- [請求項15] 前記分離活性層が、アミノ基、ピリジル基、イミダゾリル基、インドリル基、ヒドロキシル基、フェノリル基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオール基、チオエーテル基、スルホ基、スルホニル基、及び下記式：

[化1]



{式中、Rは、炭素数2～5のアルキレン基である。}で表される基からなる群なら選ばれる1以上の官能基を含む重合体を含む、請求項1～14のいずれか1項に記載の気体分離膜。

- [請求項16] 前記重合体がポリアミンである、請求項15に記載の気体分離膜。
- [請求項17] 前記ポリアミンがキトサンである、請求項16に記載の気体分離膜。
- [請求項18] 前記分離活性層が、 Ag^+ 及び Cu^+ からなる群から選ばれる金属イオンの金属塩をを含有する、請求項1～17のいずれか1項に記載の気体分離膜。
- [請求項19] 前記多孔性基材膜がフッ素系樹脂からなる、請求項1～18のい

れか1項に記載の気体分離膜。

[請求項20] 前記フッ素系樹脂がポリフッ化ビニリデンである、請求項19に記載の気体分離膜。

[請求項21] 供給側ガスとして、プロパン40質量%及びプロピレン60質量%からなる混合原料ガスを用い、加湿雰囲気下、供給側ガス流量を190mL/min、透過側ガス流量を50mL/minとし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定されるプロピレンの透過速度Qが15GPU以上2,500GPU以下であり、かつ、プロピレン／プロパンの分離係数 α が50以上2,000以下である、請求項1～20のいずれか1項に記載の気体分離膜。

[請求項22] 請求項1～21のいずれか1項に記載の気体分離膜を用いたオレフィン分離方法。

[請求項23] 請求項1～22のいずれか1項に記載の気体分離膜を接着部で固定した分離膜モジュール、該分離膜モジュールを収容するハウジング、該気体分離膜に供給する原料ガスを加湿するための加湿手段、並びに該気体分離膜により精製された精製ガスを脱水するための脱水手段を備えた分離膜モジュールユニット。

[請求項24] 前記精製ガスが、純度99.9%以上のオレフィンガスである、請求項23に記載の分離膜モジュールユニット。

[請求項25] ガス純度検知システムをさらに備えた、請求項23又は24に記載の分離膜モジュールユニット。

[請求項26] 請求項23～25のいずれか1項に記載の分離膜モジュールユニットを用いた、純度99.9%以上のオレフィンガスの製造方法。

[請求項27] 前記オレフィンガスがCVD供給用のプロピレンである、請求項26に記載の方法。

[請求項28] 前記原料ガス受入口、請求項23～25のいずれか1項に記載の膜モジュールユニットより構成される原料ガス精製部、及び前記精製ガスの出口を備えたガス流動式の連続ガス供給システムであって、該精

製ガスの純度が99.5%以上であることを特徴とする連続ガス供給システム。

[請求項29] 前記精製ガスの主成分が hidrocarbon ガスである、請求項28に記載の連続ガス供給システム。

[請求項30] 前記精製ガス中に非 hidrocarbon ガスを合計5000 ppm以下含有する、請求項29に記載の連続ガス供給システム。

[請求項31] 前記非 hidrocarbon ガスが、酸素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素、及び水素からなる群から選択される1種類以上のガスである、請求項30に記載の連続ガス供給システム。

[請求項32] 前記非 hidrocarbon ガスが水である、請求項31に記載の連続ガス供給システム。

[請求項33] 前記 hidrocarbon ガスが olefin ガスである、請求項28～32のいずれか1項に記載の連続ガス供給システム。

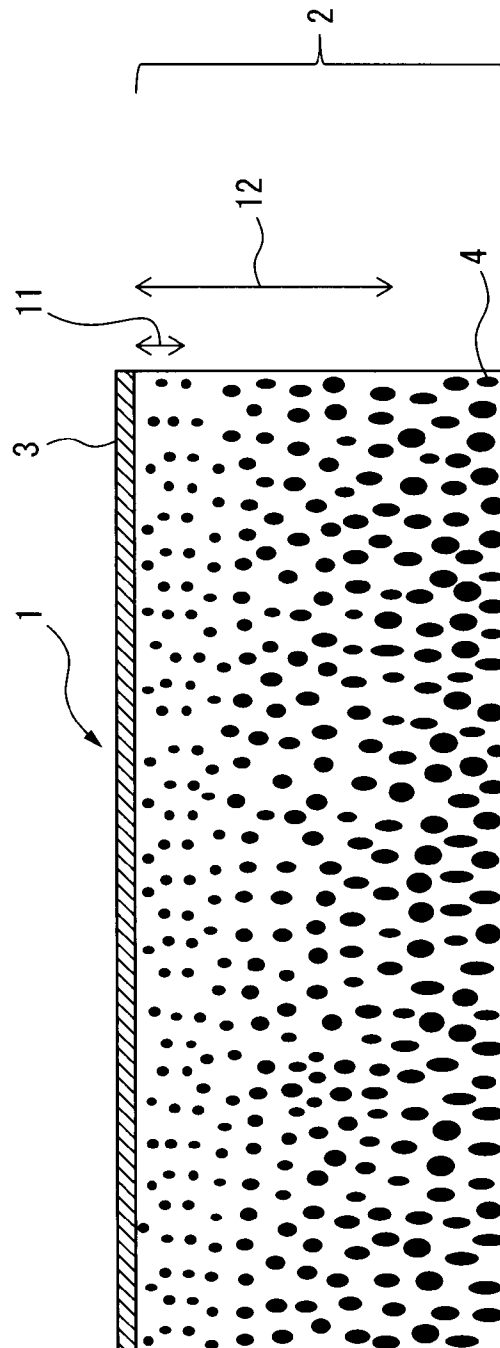
[請求項34] 前記 olefin ガスが炭素数1～4の脂肪族炭化水素である、請求項33に記載の連続ガス供給システム。

[請求項35] 前記 olefin ガスがエチレン又はプロピレンである、請求項34に記載の連続ガス供給システム。

[請求項36] 原料ガスとしてプロパン40質量%及びプロピレン60質量%から成る混合気体を用い、加湿雰囲気下、膜面積2 cm²当たりの供給側気体流量を190 mL/min、透過側気体流量を50 mL/minとし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定された、プロピレン/プロパンの分離係数 α が50以上100,000以下である、請求項28～35のいずれか1項に記載の連続ガス供給システム。

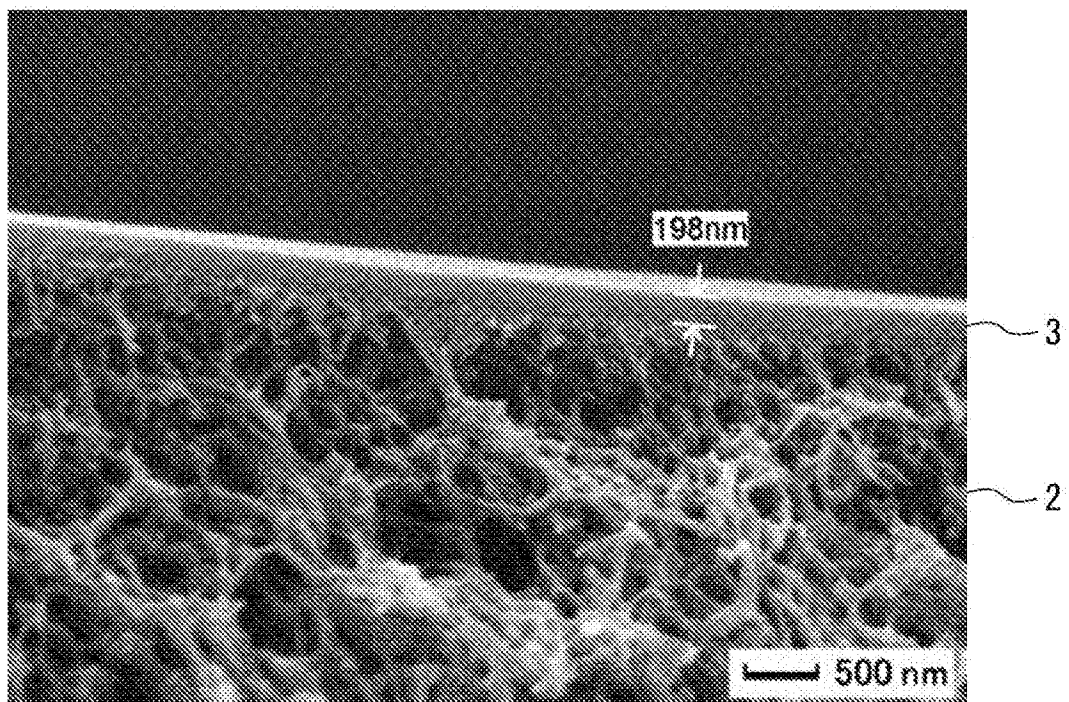
[図1]

図1



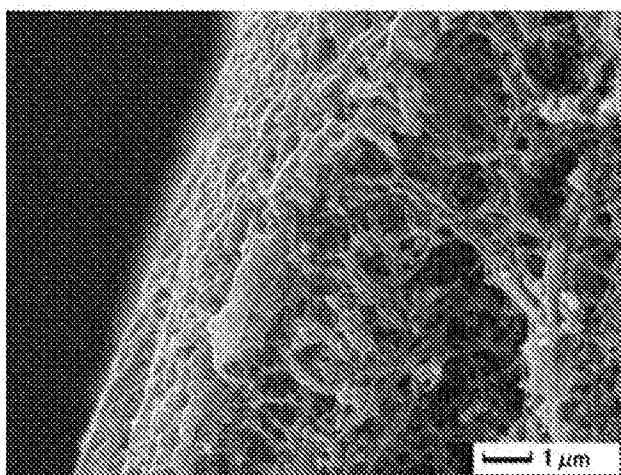
[図2]

図2



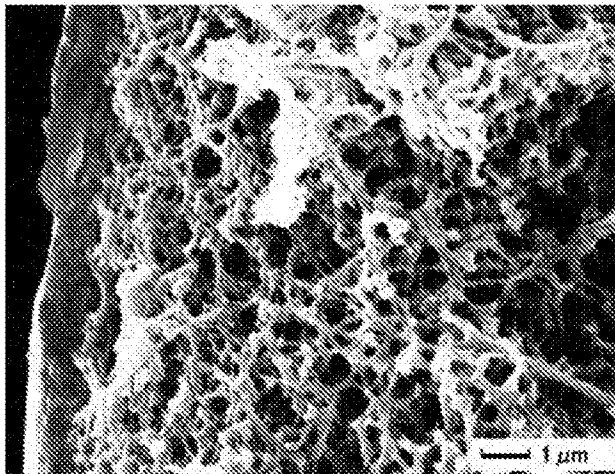
[図3]

図3



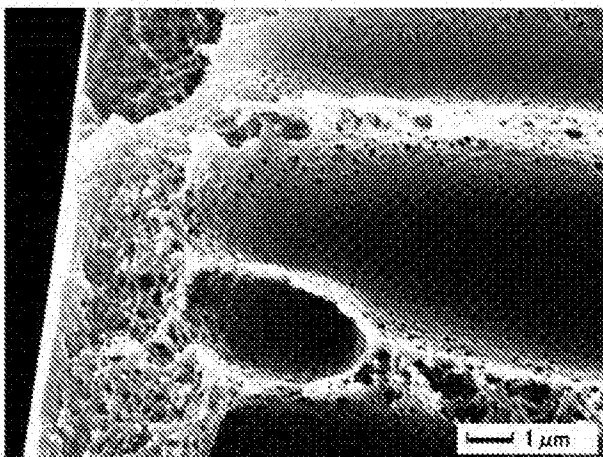
[図4]

図4



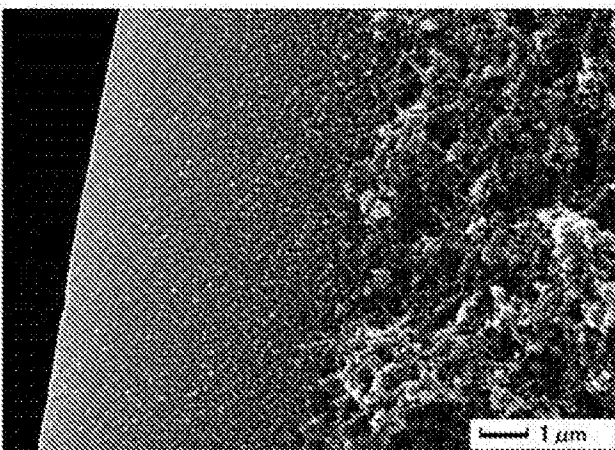
[図5]

図5



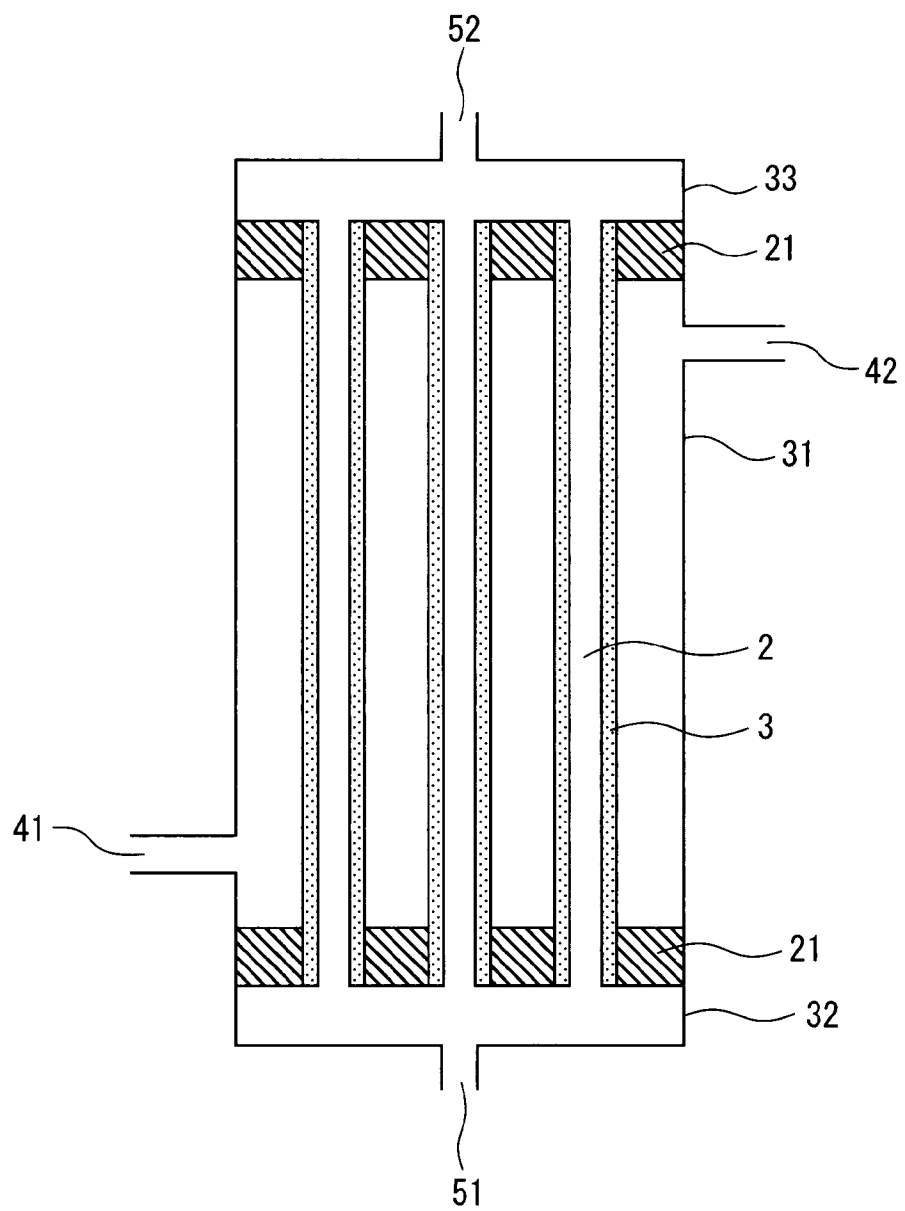
[図6]

図6

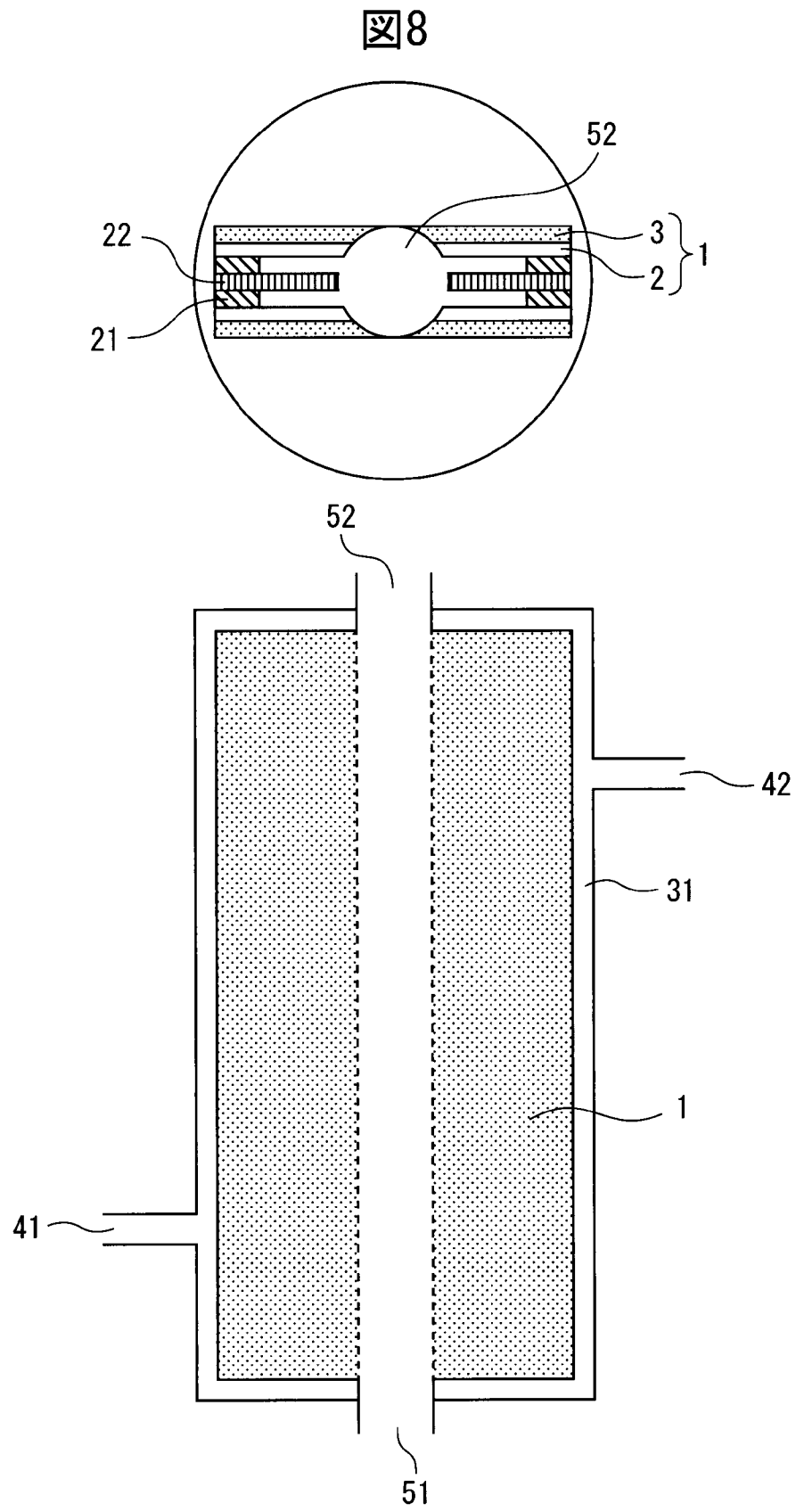


[図7]

図7



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/10(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i,
B01D71/02(2006.01)i, B01D71/08(2006.01)i, B01D71/32(2006.01)i,
B01D71/34(2006.01)i, B01D71/60(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D69/10, B01D53/22, B01D69/02, B01D71/02, B01D71/08, B01D71/32,
B01D71/34, B01D71/60, B32B5/18, B32B27/00, B32B27/30

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2014-208325 A (Fujifilm Corp.), 06 November 2014 (06.11.2014), claims 1, 5, 9; paragraphs [0013], [0021], [0027] to [0047], [0066], [0067], [0117]; fig. 1B & US 2016/0008766 A1 fig. 1B; paragraphs [0013], [0030], [0052] to [0075], [0104] to [0105], [0179]; claims 1, 5, 9 & WO 2014/156185 A1 & EP 2979749 A1 & CN 105102107 A	1-15, 19-20 16-18, 22-35 21, 36

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 October 2017 (27.10.17)

Date of mailing of the international search report
07 November 2017 (07.11.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028631

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-508710 A (Saudi Arabian Oil Co.), 23 March 2015 (23.03.2015), claims; paragraph [0001] & US 2013/0228515 A1 paragraph [0002]; claims 1 to 20 & WO 2013/130923 A1 & EP 2819770 A1 & CN 104168985 A & KR 10-2014-0130550 A	16-18, 22-35
Y	JP 06-091130 A (The Standard Oil Co.), 05 April 1994 (05.04.1994), claims; paragraphs [0015], [0019] to [0037]; fig. 3, 4 & US 5057641 A fig. 3 to 4; column 4, lines 45 to 61; column 5, line 42 to column 10, line 15; claims 1 to 25 & EP 452003 A2 & BR 9101408 A & KR 10-1995-0007913 B1 & CN 1064027 A	18, 22-35
A	JP 2009-535193 A (Industry-University Cooperation Foundation Hanyang University), 01 October 2009 (01.10.2009), entire text & WO 2007/123356 A1 entire text & KR 10-2008-0083787 A	1-36
A	JP 2015-027991 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 February 2015 (12.02.2015), entire text (Family: none)	1-36
A	US 5015268 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.), 14 May 1991 (14.05.1991), entire text (Family: none)	1-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028631

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D69/10(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01D71/08(2006.01)i, B01D71/32(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i, B01D71/60(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D69/10, B01D53/22, B01D69/02, B01D71/02, B01D71/08, B01D71/32, B01D71/34, B01D71/60, B32B5/18, B32B27/00, B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2014-208325 A (富士フイルム株式会社) 2014.11.06, [請求項1]、[請求項5]、[請求項9]、[0013]、[0021]、 [0027] - [0047]、[0066]、[0067]、[0117]、[図1B] & US 2016/0008766 A1, 図1B, [0013], [0030], [0052] - [0075], [0104] - [0105], [0179], 請求項1, 5, 9 & WO 2014/156185 A1 & EP 2979749 A1 & CN 105102107 A	1-15, 19-20 16-18, 22-35 21, 36
Y	JP 2015-508710 A (サウジ アラビアン オイル カンパニー) 2015.03.23, [特許請求の範囲]、[0001]	16-18, 22-35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

27.10.2017

国際調査報告の発送日

07.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 三恵

4D

3768

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& US 2013/0228515 A1, 段落 [0002] , 請求項 1-20 & WO 2013/130923 A1 & EP 2819770 A1 & CN 104168985 A & KR 10-2014-0130550 A	
Y	JP 06-091130 A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 1994.04.05, [特許請求の範囲]、[0015]、[0019] - [0037]、 [図 3]、[図 4] & US 5057641 A, 図 3-4, 第 4 欄 45-61 行目、 第 5 欄 42 行目-10 欄 15 行目, 請求項 1-25 & EP 452003 A2 & BR 9101408 A & KR 10-1995-0007913 B1 & CN 1064027 A	18, 22-35
A	JP 2009-535193 A (インダストリー ユニバーシティー コーポレ ーション ファウンデーション ハンヤン ユニバーシティー) 2009.10.01, 全文 & WO 2007/123356 A1, 全文 & KR 10-2008-0083787 A	1-36
A	JP 2015-027991 A (日本碍子株式会社) 2015.02.12, 全文 (ファミリーなし)	1-36
A	US 5015268 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.) 1991.05.14, 全文 (ファミリーなし)	1-36