

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-536533

(P2018-536533A)

(43) 公表日 平成30年12月13日 (2018. 12. 13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/02 (2006.01)	B O 1 D 71/02	4 D 0 0 6
B O 1 D 69/00 (2006.01)	B O 1 D 69/00	4 G 1 6 9
B O 1 D 61/02 (2006.01)	B O 1 D 61/02 5 0 0	4 H 0 0 6
B O 1 D 61/00 (2006.01)	B O 1 D 61/00 5 0 0	
C O 2 F 1/44 (2006.01)	C O 2 F 1/44 D	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 53 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-524446 (P2018-524446)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月10日 (2016. 11. 10)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年7月10日 (2018. 7. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/061259
 (87) 国際公開番号 W02017/083478
 (87) 国際公開日 平成29年5月18日 (2017. 5. 18)
 (31) 優先権主張番号 62/367, 168
 (32) 優先日 平成28年7月27日 (2016. 7. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/367, 175
 (32) 優先日 平成28年7月27日 (2016. 7. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/254, 792
 (32) 優先日 平成27年11月13日 (2015. 11. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023630
 エクソンモービル リサーチ アンド エ
 ンジニアリング カンパニー
 EXXON RESEARCH AND
 ENGINEERING COMPANY
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
 8801-0900, アナンデイル, ルー
 ト 22 イースト, 1545, ビー. オ
 ー, ボックス 900
 (71) 出願人 507071073
 ジョージア・テック・リサーチ・コーポレ
 ーション
 アメリカ合衆国ジョージア州30332,
 アトランタ, テンス・ストリート・ノース
 ウェスト 505

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 逆浸透膜および分離

(57) 【要約】

逆浸透による分離などの、種々のタイプの分離に適した非対称膜構造体が提供される。非対称膜構造体を製造するための方法も提供される。該膜構造体は少なくとも1種のポリマー層を含む。熱分解を用いて、該ポリマー層を、水素対炭素比がより高い多孔性炭素構造体に変換することができる。

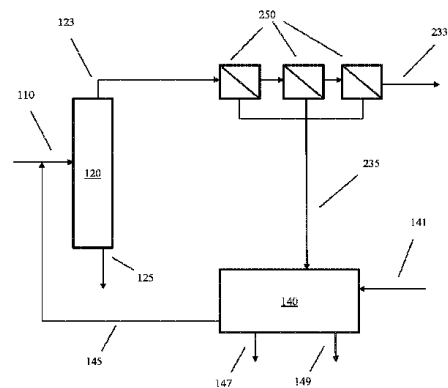


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

供給物流を分離する方法であって、

第 1 の成分および第 2 の成分を含む供給物流に対して膜分離を行って、前記第 1 の成分が富化された透過物および前記第 1 の成分が枯渇した保持物を形成すること、ここで、前記第 1 の成分および前記第 2 の成分は、炭化水素、炭化水素質化合物、無機化合物、またはそれらの組合せを含み、前記供給物流は 5 重量 % から 95 重量 % の前記第 1 の成分を含む、を含む、

前記膜分離を行うことは、前記供給物流を、逆浸透条件または正浸透条件のうちの少なくとも 1 つの条件下で、第 1 の膜層および第 2 の膜層を含む膜構造体に曝露することを含み、前記逆浸透条件または正浸透条件は少なくとも 0.2 MPa g の供給物圧を含み、前記第 2 の膜層は約 3.0 オングストロームから約 50 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する多孔性炭素層を含む、方法。

10

【請求項 2】

前記第 2 の膜層が少なくとも約 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を含む、または前記第 2 の膜層が約 3.0 オングストロームから約 10 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する、またはそれらの組合せである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 1 の膜層が多孔性炭素層を含む、または前記第 1 の膜層が多孔性金属構造体を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

前記第 1 の成分が硫酸を含み、前記第 2 の成分が酸可溶性油を含み、前記最小の実細孔径ピークが約 5.0 オングストロームから約 10 オングストロームのメジアン細孔径を有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 2 の成分が均一触媒を含み、前記最小の実細孔径ピークが約 4.0 オングストロームから約 7.0 オングストロームのメジアン細孔径を有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 2 の成分がメタクリル酸メチル、メタクリル酸、またはそれらの組合せを含む、または前記第 2 の成分が糖を含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記最小の実細孔径ピークが約 3.0 オングストロームから約 6.0 オングストロームのメジアン細孔径を有し、a) 前記第 1 の成分が水であって、前記第 2 の成分がイソプロピルアルコールである、または b) 前記第 1 の成分が $\text{C}_4 \sim \text{C}_8$ パラフィンを含み、前記第 2 の成分が $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ パラフィンを含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 1 の成分が水を含み、前記逆浸透条件または正浸透条件が少なくとも 1.0 MPa g の供給物圧を含み、前記第 2 の膜層が、約 3.0 オングストロームから約 6.0 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 9】

a) 前記逆浸透条件または正浸透条件が約 1.5 MPa g から約 20 MPa g の供給物圧を含む、b) 前記供給物流が約 1.0 重量 % 未満の水を含む、または前記供給物流が約 0.1 重量 % から約 30 重量 % の水を含み、前記逆浸透条件または正浸透条件が約 1.0 MPa g から約 10 MPa g の供給物圧を含む、または c) 前記供給物流が約 1.0 重量 % 未満の前記第 2 の成分を含む、または前記供給物流が約 0.1 重量 % から約 30 重量 % の前記第 2 の成分を含む、前記逆浸透条件が約 10 MPa g から約 40 MPa g の供給物

50

圧を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 1 の成分および前記第 2 の成分が炭化水素質化合物を含む、または前記第 1 の成分および前記第 2 の成分が炭化水素異性体を含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記最小の実細孔径ピークが約 4 . 5 オングストロームから約 6 . 1 オングストロームのメジアン細孔径を有し、a) 前記第 1 の成分がエタノールを含む、または b) 前記第 1 の成分がイソブタンを含む、または前記第 2 の成分が 2 , 2 , 4 トリメチルペンタンを含む、またはそれらの組合せである、請求項 10 に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記最小の実細孔径ピークが約 3 . 2 オングストロームから約 4 . 2 オングストロームのメジアン細孔径を有し、前記第 1 の成分がエチレン、プロピレン、および n - ブチレンのうちの少なくとも 1 つを含み、前記第 2 の成分がエタン、プロパン、および n - ブタンのうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記供給物流が 5 重量 % から 95 重量 % の p キシレンを含み、前記第 1 の成分が p キシレンであり、前記第 2 の成分が m キシレンおよび o キシレンのうちの少なくとも 1 つであり、前記第 2 の膜層が約 5 . 8 オングストロームから約 6 . 8 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する、請求項 10 に記載の方法。

20

【請求項 14】

前記第 1 の成分および前記第 2 の成分の間のサイズの差が約 2 . 0 オングストローム以下である、またはピーク高さの半分における前記最小の実細孔径ピークのピーク幅が、前記第 1 の成分および前記第 2 の成分の間の前記サイズ差の約 75 % 以下である、またはそれらの組合せである、請求項 10 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 の膜層が、少なくとも 20 nm のメジアン細孔径の細孔からなる少なくとも 0 . 2 cm³ / g の細孔容積を有する、または前記最小のメジアン細孔径に対応する前記実細孔径ピークが、前記膜構造体が分離のための液体に曝露されない場合のメジアン細孔径とは 10 % 以下だけ異なる、前記膜構造体が前記分離のための液体に曝露された場合の前記メジアン細孔径を有する、またはそれらの組合せである、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001] 本明細書は、逆浸透による分離などの種々の分離のための膜、およびそのような膜を製造し、使用するための対応する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

[0002] 多くの石油精製および化学製造プロセスは、望ましい生成物を単離するための 1 つまたは複数の分離プロセスを含む。膜分離は、分離を行うための低エネルギー要件のため、分離の潜在的に望ましい方法である。しかしながら、膜分離の使用は、適切な膜が商業的スケールの分離を行うために入手可能な状況に制限される。

40

【0003】

[0003] 他の C₈ 芳香族からのパラ - キシレンの分離は、沸点分離を介して行うのが困難な分離の例である。現行の商業的方法は、オルト - およびメタ - キシレンからパラ - キシレンを分離するために、選択的結晶化または擬似移動床クロマトグラフィーを必要とする。これらの方法は、エネルギーおよび / または機器集約的である。

【0004】

50

[0004]米国特許第4,510,047号は、芳香族抽出溶媒などの、炭化水素質化合物の逆浸透分離で用いるための再生セルロース膜を記載している。該再生セルロース膜は、そのような溶媒の存在下で細孔膨潤し易い。

【0005】

[0005]米国特許第4,571,444号は、非対称ポリイミド繊維膜を用いて、アルキル芳香族化合物を芳香族溶媒から分離する方法を記載している。該膜は、 C_8 から C_{20} アルキル基でアルキル化された単環芳香族化合物からベンゼン、トルエン、および/またはエチルベンゼンを少なくとも部分的に分離するのに適切であると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0006】

【特許文献1】米国特許第4,510,047号

【特許文献2】米国特許第4,571,444号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

[0006]種々の態様において、第1の膜層および第2の膜層を含む膜構造体が提供される。該第1の膜層は、多孔性炭素層および/または多孔性金属構造体を含むことができる。任意に、該多孔性炭素層または多孔性金属構造体は、少なくとも 20 nm のメジアン細孔径の細孔からなる少なくとも $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有する。該膜構造体の該第2の膜層は、少なくとも約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ （または少なくとも約 $300\text{ m}^2/\text{g}$ ）のBET表面積を有する多孔性炭素層を含むことができ、該第2の膜層は、約 3.0 オングストロームから約 50 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する。任意に、該最小の実細孔径ピークは、約 3.0 オングストロームから約 10 オングストローム、または約 5.8 オングストロームから約 6.8 オングストロームのメジアン細孔径を有することができる。任意に、該膜構造体は、中空繊維膜構造体に対応することができる。任意に、最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークは、該膜構造体が分離用の液体に曝露されない場合のメジアン細孔径から 10% 以下（または 5% 以下または 2% 以下）だけ異なる、該膜構造体が分離用の液体に曝露された場合のメジアン細孔径を有することができる。

20

30

【0008】

[0007]いくつかの態様において、第1の膜層および第2の膜層を含む膜構造体を製造するための方法が提供される。該膜構造体が複数の多孔性炭素層を含む態様において、該方法は、第1の膜層および第2の膜層を含む膜構造体を形成すること、ここで、該第1の膜層は、少なくとも 20 nm のメジアン細孔径の細孔からなる少なくとも $0.02\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、該第2の膜層は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のBET表面積を有する部分的にフッ素化されたエチレンおよび/またはプロピレンポリマーを含む；該膜構造体を架橋して、 100 において少なくとも約 200 MPa の貯蔵弾性率を有する架橋膜構造体を形成すること；実質的に不活性な雰囲気中で約 450 から約 650 の熱分解温度にて該架橋膜構造体を熱分解して、熱分解された膜構造体を形成すること、ここで、該熱分解された膜構造体の該第1の膜層は、少なくとも 20 nm のメジアン細孔径の細孔からなる少なくとも $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、該熱分解された膜構造体の該第2の膜層は、少なくとも約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ （または少なくとも約 $300\text{ m}^2/\text{g}$ ）のBET表面積を有し、該第2の膜層は、約 3.0 オングストロームから約 50 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する、を含む。任意に、該最小の実細孔径ピークは、約 3.0 オングストロームから約 10 オングストローム、または約 5.8 オングストロームから約 6.8 オングストロームのメジアン細孔径を有することができる。任意に、該膜構造体は、中空繊維膜構造体に対応することができる。任意に、該第1の膜層および該第2の膜層は、各々、独立して、ポリイミドポリマー、部分的にフッ素化されたエチレンポリマー、部分的にフッ素化されたプロピレンポリマー、ポリ

40

50

イミドポリマー、ポリアミド - イミドポリマー、ポリエーテルイミドポリマー、またはそれらの組合せを含むポリマーに対応することができる。任意に、該第 1 の膜層および / または該第 2 の膜層は、ポリフッ化ビニリデンなどの、部分的にフッ素化されたエチレンおよび / またはプロピレンポリマーとすることができる。

【 0 0 0 9 】

[0008] 該膜が、多孔性金属構造体に対応する第 1 の膜層および多孔性炭素層に対応する第 2 の膜層を含む態様において、該方法は、約 $2.0 \mu\text{m}$ から約 $5.0 \mu\text{m}$ の特徴的な寸法を有する金属粒子および結合剤の混合物を含む、押出構造体、キャスト構造体、またはそれらの組合せを形成することを含むことができ、該結合剤は、任意に、ポリマー結合剤である。該押出構造体、キャスト構造体、またはその組合せは、次いで、約 800 から約 1300 の温度で焼して、少なくとも約 20 nm のメジアン細孔径の細孔からなる少なくとも約 $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を有する多孔性金属構造体を形成することができる。次いで、ポリマー層を、該多孔性金属構造体の表面に形成することができる。任意に、該ポリマー層は架橋することができる。次いで、該任意に架橋されたポリマーは、実質的に不活性な雰囲気中で約 450 から約 650 の熱分解温度にて熱分解して、熱分解されたポリマー層を含む非対称膜構造体を形成することができ、該熱分解されたポリマー層は少なくとも約 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有し、該熱分解されたポリマー層は、約 3.0 オングストロームから約 50 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する。任意に、該最小の実細孔径ピークは、約 3.0 オングストロームから約 10 オングストローム、または約 5.8 オングストロームから約 6.8 オングストロームのメジアン細孔径を有することができる。任意に、該膜構造体は、中空繊維膜構造体に対応することができる。任意に、該ポリマーは、ポリイミドポリマー、部分的にフッ素化されたエチレンポリマー、部分的にフッ素化されたプロピレンポリマー、ポリイミドポリマー、ポリアミド - イミドポリマー、ポリエーテルイミドポリマー、またはそれらの組合せを含むことができる。任意に、該ポリマーは、ポリフッ化ビニリデンなどの、部分的にフッ素化されたエチレンおよび / またはプロピレンポリマーに対応することができる。

【 0 0 1 0 】

[0009] なお他の態様において、液相条件下で分離を行う方法などの、膜構造体を用いて成分を分離するための方法を提供することができる。液相分離は、例えば、逆浸透、または正浸透分離に対応することができる。該方法は、第 1 の成分および第 2 の成分を含む供給物流に対して膜分離を行うことを含むことができる。態様に依存して、該第 1 の成分および該第 2 の成分は、炭化水素、炭化水素質化合物、無機化合物、またはそれらの組合せを含むことができる。例えば、いくつかの態様において、該第 1 の成分は水に対応することができる。他の態様において、該第 1 の成分および該第 2 の成分は、炭化水素質および / または炭化水素質化合物に対応することができる。該供給物流は、例えば、5 重量%から 95 重量%の該第 1 の成分を含むことができる。該分離の結果、該第 1 の成分が富化された透過物および該第 1 の成分が枯渇した欠乏した保持物の形成がもたらされる。膜分離は、逆浸透条件または正浸透条件下で、第 1 の膜層および第 2 の膜層を含む膜構造体に供給物流を曝露することによって行うことができ、該逆浸透条件または正浸透条件は、少なくとも 0.2 MPa g の供給物圧を含み、該第 2 の膜層は、約 3.0 オングストロームから約 50 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する多孔性炭素層を含む。任意に、該膜は、本明細書中に記載された膜構造体、および / または本明細書中に記載された膜構造体を製造するための方法に従って形成された膜構造体に対応することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】 [0010] より高い純度のパラ - キシレン流を、混合された芳香族入力流から分離するためのプロセスの構成を模式的に示す図である。

【 図 2 】 [0011] より高い純度のパラ - キシレン流を、混合された芳香族入力流から分離す

るための炭化水素逆浸透膜を含むプロセス構成を模式的に示す図である。

【図 3】[0012]より高い純度のパラ - キシレン流を、混合された芳香族入力流から分離するための炭化水素逆浸透膜を含むプロセス構成を模式的に示す図である。

【図 4】[0013]より高い純度のパラ - キシレン流を、混合された芳香族入力流から分離するための炭化水素逆浸透膜を含むプロセス構成を模式的に示す図である。

【図 5】[0014]非対称膜構造体の例を示す図である。

【図 6】[0015]熱分解の前および後における非架橋ポリフッ化ビニリデンから形成された膜構造体の例を示す図である。

【図 7】[0016]先行架橋の有りまたは無しにおける、ポリフッ化ビニリデン膜構造体の熱分解によって形成された多孔性炭素膜構造体についての細孔径分布の例を模式的に示す図である。

10

【図 8】[0017]ポリフッ化ビニリデンおよび多孔性炭素膜構造体への N_2 物理的吸着の例を示す図である。

【図 9】[0018]非対称多孔性炭素膜構造体に対する種々の単一環芳香族化合物についての単一成分透過度値を示す図である。

【図 10】[0019]非対称多孔性炭素膜構造体に対する種々の単一環芳香族化合物についての単一成分透過度値を示す図である。

【図 11】[0020]非対称多孔性炭素膜構造体に対するパラ - キシレンおよびオルト - キシレンについての拡散率値を示す図である。

【図 12】[0021]非対称多孔性炭素膜構造体に対するパラ - キシレンおよびオルト - キシレンについての圧力の関数としての吸着を示す図である。

20

【図 13】[0022]パラ - キシレンおよびオルト - キシレンの 50 : 50 および 90 : 10 混合物の炭化水素逆浸透分離からの結果を示す図である。

【図 14】[0023]パラ - キシレンおよびオルト - キシレンの 50 : 50 および 90 : 10 混合物の炭化水素逆浸透分離からの結果を示す図である。

【図 15】[0024]パラ - キシレンおよびオルト - キシレンの 50 : 50 および 90 : 10 混合物の炭化水素逆浸透分離からの結果を示す図である。

【図 16】[0025]架橋を含むまたは含まないポリフッ化ビニリデン膜構造体についての貯蔵弾性率値を示す図である。

【図 17】[0026]金属粒子およびポリマー結合剤の混合物の押出から形成された、押出構造体の例を示す図である。

30

【図 18】[0027]図 17 の押出構造体の焼結によって形成された多孔性金属構造体を示す図である。

【図 19】[0028]多孔性金属構造体についての細孔径分布を示す図である。

【図 20】[0029]非対称膜構造体の例を示す図である。

【図 21】[0030]トルエンおよび n - ヘプタンについての非対称膜構造体を介する単一成分透過率の例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

[0031]種々の態様において、例えば、小さな炭化水素の炭化水素逆浸透に適した非対称膜構造体が提供される。具体的な例において、非対称膜構造体は、パラ - キシレン (p - キシレン) のオルト - キシレン (o - キシレン) およびメタ - キシレン (m - キシレン) からの分離に適した最小すなわち支配的な細孔径を備えたアモルファス細孔ネットワークを有することができる。ポリフッ化ビニリデン (またはもう 1 つの部分的にフッ素化されたモノマー) から非対称膜構造体を製造するための方法も提供される。適切な非対称膜構造体の例は、中空繊維膜とすることができる。ポリマーを用いて膜構造体を形成する場合、該膜構造体は、引き続いて、使用に先立って、架橋し、および / または熱分解することができる。該膜構造体の架橋は、引き続いての熱分解工程の間に、所望の特性が達成され、および / または維持されるように、該膜構造体の種々の部分を安定化することができる。次いで、熱分解を用いて、ポリマー膜構造体を、水素に対する炭素のより高い比を備え

40

50

た多孔性炭素構造体に変換することができる。

【0013】

[0032]本議論において、表示「 C_x 」とは、「 x 」数の炭素を含有する炭化水素を少なくとも50重量%有する炭化水素流をいう。表示「 C_{x+} 」とは、「 x 」個以上の炭素を含有する炭化水素を少なくとも50重量%有する炭化水素流をいう。これらの定義では、炭化水素流は、該流れ中の化合物の少なくとも一部が炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する流れを含むと定義される。

非対称膜構造体

[0033]種々の態様において、本明細書中に記載された膜は、非対称膜構造体を有する膜に対応することができる。非対称膜構造体において、第1の膜層は選択層に対応することができ、他方、第2の膜層は多孔性支持体層に対応することができる。最初にポリマーを用いて、膜構造体を形成する態様において、そうでないことが特定されているのでなければ、本節に記載された特性は、いずれかの架橋および/または熱分解後の、該膜構造体の特性に対応する。

【0014】

[0034]該第1の膜層または選択層は、アモルファス状の相互に連結された細孔構造体を有することができる。該アモルファス状の相互に連結された細孔構造体は、炭化水素逆浸透に適した条件下での分子サイズに基づいた化合物の選択的分離を可能とすることができる。分離の間、該選択層を透過する種の通過は制限されているため、該膜を通過する望ましい輸送速度を維持するために該選択層を比較的薄くすることができる。例えば、該選択層の厚みは、約0.08 μm から約5 μm とすることができる。態様に依存して、該選択層の厚みは、約0.1 μm から約5 μm 、または約0.1 μm から約3 μm 、または約0.1 μm から約2.0 μm 、または約0.1 μm から約1.5 μm 、または約0.1 μm から約1.0 μm 、または約0.1 μm から約0.5 μm とすることができる。

【0015】

[0035]輸送のための十分な数の細孔を提供するためには、該選択層は、5オングストロームおよび100オングストロームの間、または5および75オングストロームの間、または5および50オングストロームの間、または5オングストロームおよび35オングストロームの間、または5オングストロームおよび20オングストロームの間の細孔径を有する細孔からなる、少なくとも約100 m^2/g 、または少なくとも約200 m^2/g 、または少なくとも約300 m^2/g 、または少なくとも約500 m^2/g 、または少なくとも約600 m^2/g 、または少なくとも約700 m^2/g の窒素吸着(BET)によって測定された表面積を有することができる。該選択層における該細孔は、単峰分布、双峰分布、または多峰分布などいずれかのタイプの細孔径分布を有することができる。

【0016】

[0036]部分的には、該アモルファス状の細孔構造体の相互に連結された性質に基づき、該選択層の輸送特徴は、該最小のメジアン細孔径に対応する(細孔幅分布などの)細孔径分布における実細孔径ピークに基づいて規定することができる。実細孔径ピークは、本明細書中で、細孔容積の少なくとも5容積%に対応する、細孔径分布におけるピークと定義される。細孔径分布における細孔径ピークの最大高さに対応する細孔径を、メジアン細孔径とすることができる。細孔径ピークの幅は、最大高さの半分における細孔径ピークの幅に基づいて特徴付けることができる。

【0017】

[0037]該選択層の性質に依存して、最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークは、3.0オングストロームから50オングストローム、または3.0オングストロームから20オングストローム、または5オングストロームから50オングストローム、または5.0オングストロームから20オングストローム、または10オングストロームから50オングストローム、または10オングストロームから20オングストロームのメジアン細孔径を有することができる。例えば、いくつかの態様において、最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークは、3オングストロームから10オングストローム、または3

． 0 オングストロームから 9 ． 0 オングストローム、または 3 ． 0 オングストロームから 8 ． 0 オングストローム、または 3 ． 0 オングストロームから 7 ． 0 オングストローム、または 3 ． 0 オングストロームから 6 ． 0 オングストローム、または 4 ． 0 オングストロームから 1 0 オングストローム、または 4 ． 0 オングストロームから 9 ． 0 オングストローム、または 4 ． 0 オングストロームから 8 ． 0 オングストローム、または 4 ． 0 オングストロームから 7 ． 0 オングストローム、または 4 ． 0 オングストロームから 6 ． 0 オングストローム、または 5 ． 0 オングストロームから 1 0 オングストローム、または 5 ． 0 オングストロームから 9 ． 0 オングストローム、または 5 ． 0 オングストロームから 8 ． 0 オングストローム、または 5 ． 0 オングストロームから 7 ． 0 オングストローム、または 5 ． 0 オングストロームから 6 ． 0 オングストローム、または 6 ． 0 オングストロームから 1 1 オングストローム、または 6 ． 0 オングストロームから 1 0 オングストローム、または 6 ． 0 オングストロームから 9 ． 0 オングストローム、または 6 ． 0 オングストロームから 8 ． 0 オングストローム、または 6 ． 0 オングストロームから 7 ． 0 オングストロームのメジアン細孔径を有することができる。他の態様において、最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークは、1 0 オングストロームから 1 5 オングストローム、または 1 5 オングストロームから 2 0 オングストロームのメジアン細孔径を有することができる。なお他の態様において、最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークは、1 0 オングストロームから 2 0 オングストローム、または 2 0 オングストロームから 3 0 オングストローム、または 3 0 オングストロームから 4 0 オングストローム、または 4 0 オングストロームから 5 0 オングストロームのメジアン細孔径を有することができる。

10

20

【 0 0 1 8 】

[0038] オルト - キシレンおよび / またはメタ - キシレンのパラ - キシレンおよび / またはエチルベンゼンからの分離のためには、該選択層は、約 5 ． 8 オングストロームから約 6 ． 8 オングストローム、または約 6 ． 0 オングストロームから約 7 ． 0 オングストローム、または約 6 ． 0 オングストロームから約 6 ． 8 オングストロームの最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークを有することができる。例として、選択層は、約 6 ． 2 オングストロームなどの、約 6 ． 0 オングストロームから約 6 ． 5 オングストロームの最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークを有することができる。

【 0 0 1 9 】

[0039] 前記した種々の細孔径は、該膜構造体が液体に曝露された場合、および液体が存在しない場合の双方の場合、該選択層に存在する細孔径に対応することを注記する。例えば、最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークは、該膜構造体が分離用の液体に曝露されない場合のサイズから 1 0 % 以下、または 5 % 以下、または 2 % 以下だけ異なる、分離用の液体が存在する場合のサイズを有することができる。これは、分離用の液体に曝露された場合の細孔径の変化（典型的には、増加）を呈する種々の「膨潤可能な」ポリマー膜構造体とは対照的である。分離用の液体は、分離されるべき成分に、または分離されるべき成分のための溶媒および / または担体に対応することができる。適切な溶媒の例としては、限定されるものではないが、水、2 5 および 1 b a r (1 0 0 k P a) において液体である炭化水素、2 5 および 1 b a r (1 0 0 k P a) において液体であるアルコール、またはそれらの組合せが挙げられる。

30

40

【 0 0 2 0 】

[0040] アモルファス状の細孔ネットワークを特徴付けるもう 1 つの方法は、最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークの幅に基づくことができる。最小のメジアン細孔径についての細孔径分布の幅は、分離膜として作用する選択層の能力を付与することができる。効果的な分離のためには、最小のメジアン細孔径のピークの幅は、分離する標的化合物の分子直径の差に対して特徴付けることができる。いくつかの態様において、最小のメジアン細孔径に対応する実細孔径ピークの幅（すなわち、ピーク高さの半分におけるもの）は、分離用の標的化合物の間の分子直径の差の約 7 5 % 以下、または約 6 0 % 以下、または約 5 0 % 以下、または約 4 0 % 以下とすることができる。分離のための標的化合物は、部分的には、化合物の相対的な分子直径および相対的な分子重量に基づいて定義するこ

50

ともできる。いくつかの態様において、分離のための標的化合物についての相対的分子直径の差は、約 3.0 オングストローム以下、または約 2.5 オングストローム以下、または約 2.0 オングストローム以下、または約 1.5 オングストローム以下、または約 1.1 オングストローム以下とすることができる。加えて、または別法として、分離のための標的化合物の分子量は、約 20 g / モル以下、または約 15 g / モル以下、または約 10 g / モル以下だけ異なり得る。いくつかの分離については、標的化合物は、ほぼ同一の分子量を有してよいことを注記する（すなわち、分離のための分子量は、0.1 g / モル未満だけ異なる）。その例は、p - キシレンの m - キシレンおよび / または o - キシレンからの分離である。この議論においては、0.1 g / モルの感受性内に対して同一の分子重量を有効に有する標的化合物は、約 20 g / モル以下、または約 15 g / モル以下、または約 10 g / モル以下だけ異なる化合物の定義に含まれると定義される。

10

20

30

40

50

【0021】

[0041] 該第 2 の層は、該第 2 の層を通過して粘性流を該細孔構造体内へとする、十分に開いた細孔ネットワークを有しつつ、該第 1 の層のための構造支持体を提供することができる。これは、少なくとも約 20 nm の該第 2 の層におけるメジアン細孔径を有することに対応できるが、多孔性構造体が逆浸透条件下で構造的に安定である限り、数十ミクロンまでのいずれかの便宜な細孔径は潜在的に適当であり得る。いくつかの態様において、該第 2 の層についての適切な細孔容積は、少なくとも約 0.2 cm³ / g、または少なくとも約 0.3 cm³ / g とすることができる。該第 2 の層の厚みは、20 ミクロンから 200 ミクロンまでなどの、適切な構造支持体を供するいずれの便宜な厚みとすることもできる。

【0022】

[0042] 構造的・一体性のもう 1 つのインジケータは、該膜構造体についての貯蔵弾性率とすることができる。種々の態様において、該膜構造体は、100 の温度、または 200、または 300 の温度にて、少なくとも約 100 MPa、または少なくとも約 200 MPa、または少なくとも約 300 MPa、または少なくとも約 400 MPa の貯蔵弾性率を有することができる。

【0023】

[0043] どのようにして該膜構造体を製作することができるかの性質に依存して、移行領域を、該第 1 の選択層および該第 2 の支持体層の間に存在させることができる。該移行領域はいずれの便宜な厚みを有することもできるが、典型的には、数ミクロン以下のオーダーであろう。いくつかの態様において、該移行領域は、該第 1 の選択層の特性から該第 2 の支持体層の特性まで移る細孔特性の勾配を有することができる。

【0024】

[0044] 膜構造体を特徴付けるもう 1 つの方法は、単一成分輸送実験からのものである。単一成分輸送実験のための 1 つの使用は、膜の欠陥密度を特徴付けることである。種々の態様において、本明細書中に記載された膜構造体は、低い欠陥密度を備えた膜構造体に対応することができる。いずれかの特定の理論に拘束されることなく、部分的にフッ素化されたポリマーから構成される膜構造体は、中空繊維膜構造体を形成するための部分的にフッ素化されたポリマーの紡糸によるなど、低い欠陥密度でもって形成することができる。部分的にフッ素化されたポリマー膜構造体からの低い欠陥密度は、熱分解後に形成された多孔性炭素膜構造体まで運ぶことができる。部分的にフッ素化されたポリマー膜構造体の熱分解および / またはそのような膜構造体の架橋はまた、膜構造体に存在する欠陥の数を低下させつつ助力し得る。

【0025】

[0045] 欠陥は、膜を介する非選択的透過経路を提供し、これは、所望の分離のための膜の選択性をなくし、低下させ、または最小化することができる。これらの非選択的透過経路を介する流動は、膜貫通圧が増加するにつれて、有意に増加することができる。この増加は、膜貫通圧の増加よりも比例してより速い。膜構造体における欠陥密度は透過実験によって特徴付けることができ、そこでは、供給物が加圧され、透過物が雰囲気圧力におい

て抜き取られる ($p_{\text{透過物}} \text{ 約 } 14.7 \text{ psi}$)。実験の温度は、供給物および透過物が液相中にあるように選択することができる。実験のための好ましい温度は、0 および 200 の間、または 10 および 150 、または 20 および 100 、または 25 および 75 の間とすることができる。膜を通ってのモル流束 N_i (モル/(メートル²秒)) は、供給物圧 ($p_{\text{供給物}}$) の関数として測定される。実験のための最初の供給物圧は、 $p_{\text{供給物}}$ が $p_{\text{透過物}}$ よりも少なくとも 3 倍大きく、または $p_{\text{透過物}}$ よりも少なくとも 6 倍大きく、または好ましくは、 $p_{\text{透過物}}$ よりも少なくとも 10 倍大きいように選択することができる。いくつかの態様において、該特徴付けは、できる限り高い供給物圧で出発することができる。これは、200 から 800 psi または 400 psi から 750 psi の範囲とすることができる。許容される数の欠陥を備えた高品質膜においては、透過率 $N_i / (p_{\text{供給物}} - p_{\text{透過物}})$ は、供給物圧が 2 倍になると 5 倍未満だけ、および供給物圧が 4 倍となると 10 倍未満だけ増加することができる。欠陥がより少ないより高質な膜において、透過率 $N_i / (p_{\text{供給物}} - p_{\text{透過物}})$ は、供給物圧が 2 倍になると 3 倍未満だけ、または供給物圧が 4 倍になると 6 倍未満だけ増加することができる。欠陥がさらに少ない非常に高質な膜においては、透過率 $N_i / (p_{\text{供給物}} - p_{\text{透過物}})$ は、供給物圧が 2 倍になると 2 倍未満だけ、供給物圧 4 倍になると 4 倍未満だけ変化することができる。なお欠陥が少ないなおよびより高級な質の膜において、透過率 $N_i / (p_{\text{供給物}} - p_{\text{透過物}})$ は、供給物圧が 2 倍になると 1.15 倍未満だけ、供給物圧が 4 倍になると 1.25 倍未満だけ変化する。また、透過物が液相中にある限り、0.5 および 10 bara、または 1 および 5 bara の間の範囲にある透過物圧を用いて膜品質を特徴付けることも可能である。かくして、膜の品質は、一般には、約 50 kPa および 1000 kPa の間、または約 1.0 MPa および約 5.5 MPa の間、または約 2.0 MPa および約 5.0 MPa の間の圧力について特徴付けることができる。単一成分透過実験を行って、膜の欠陥密度を特徴付けるにおいて、一般には、膜の特徴的な細孔径よりもわずかに大きな最小寸法を有する分子を用いるのが好ましい。この議論においては、アモルファス状の相互に連結された膜構造体を備えた膜の特徴的な寸法は、細孔径 (すなわち、細孔幅) 分布における最小の実ピークのメジアン細孔径に対応することができる。理想的には、最小分子寸法は、膜中の細孔の特徴的な寸法よりも約 0.5 から 0.6 オングストローム大きいか、または膜中の細孔の特徴的な寸法よりも約 1.0 から 1.2 オングストローム大きいか、または膜中の細孔の特徴的な寸法よりも約 2.0 から 2.2 オングストローム大きいか、または膜中の細孔の特徴的な寸法よりも約 5.0 から 5.3 オングストローム大きいか、または膜中の細孔の特徴的な寸法よりも約 10.0 から 10.4 オングストローム大きい。広い範囲の分子の最小寸法が文献に記載されている。加えて、または別法として、当業者であれば、量子化学計算を用いて最小分子寸法を計算することができる。約 6 オングストロームの特徴的なサイズを備えた膜では、オルト-キシレンを用いて、欠陥密度を特徴付けることができる。なぜならば、それは、特徴的なサイズよりも約 0.5 から 0.6 オングストローム大きい最小分子サイズを有するからである。

【0026】

[0046] 許容される数の欠陥を持つ膜では、細孔径は、2つの異なるサイズの分子での単一成分透過実験を行うことによって特徴付けることもできる。該分子は、膜の特徴的な細孔径をひとまとめに扱うように選択される。狭い細孔径分布を持つ膜については、分子は、0.5 から 2 オングストロームだけそれらの最小寸法が異なり得る。より広い細孔径分布を備えた膜については、分子は、それらの最小寸法が 2 から 4 オングストロームだけ異なるように選択することができる。なおより広い細孔径分布を備えた膜については、最小分子寸法は 4 から 20 オングストロームだけ異なり得る。許容される逆浸透圧膜については、10 bara よりも高い膜貫通圧 ($p_{\text{供給物}} - p_{\text{透過物}}$) での同一温度および圧力条件において測定した単一成分透過率の比を用いて、細孔径分布を特徴付けることができる。種々の態様において、単一成分透過率の比は、膜の細孔径分布を特徴付けるのに用いる分子の少なくとも 1 つの対についての 2 よりも大きく、好ましくは、6 よりも大きく、より好ましくは 10 よりも大きく、なおより好ましくは 20 よりも大きいものとするこ

できる。任意に、比較単一成分透過実験は、少なくとも20 bar a、または少なくとも30 bar a、または少なくとも50 bar a、または少なくとも100 bar aの膜貫通圧などのより高い膜貫通圧で行うことができる。次いで、細孔径分布の幅は、透過率の許容される比を生じる最小分子サイズ差から取ることができる。約6オングストロームの特徴的なサイズを備えた膜については、単一成分パラ-キシレンおよびオルト-キシレン透過の比較を用いて、細孔径を特徴付けることができる。2よりも大きな膜貫通圧での同一温度および圧力条件で測定した単一成分透過率の比を備えた膜は、選択的であると考えられ、比はそれらが非常に選択的であると考えられる10よりも大きく、比はそれらが極端に選択的であると考えられる20よりも大きい。

非対称構造体 - 中空繊維を製造する例

[0047]第1の(選択)層および第2の(多孔性支持体)層を有する非対称膜構造体を製造する1つの方法は、まず、非対称中空繊維構造体を製造することとすることができる。非対称中空繊維構造体を形成するための適切な材料は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)である。他の部分的にフッ素化されたエチレンポリマー、部分的にフッ素化されたプロピレンポリマー、および部分的にフッ素化されたエチレン-プロピレンコポリマーも適切な材料であり得る。本明細書においては、部分的にフッ素化されたエチレンポリマーは、1から3のモノマー単位当たりのフッ素の平均数を有するエチレンポリマーと定義される。同様に、部分的にフッ素化されたプロピレンポリマーは、1から3のポリマー骨格炭素当たりのフッ素の平均数を有するプロピレンポリマーと定義される。

【0027】

[0048]他の態様において、ポリマーの他のタイプも、非対称膜構造体の形成に適切なものとすることができる。適切なポリマーの他の例としては、限定されるものではないが、(Ciba Specialty Chemicalsから入手可能なMatrimid(登録商標)5218などの)ポリイミドポリマー、(Solvay Specialty Polymersから入手可能なTorlon(登録商標)ポリマーなどの)ポリアミド-イミドポリマー、(SABICから入手可能なUltem(登録商標)樹脂などの)ポリエーテルイミドポリマー、およびポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンなどの、部分的にまたは十分にフッ素化されたポリエチレンおよび/またはポリプロピレンポリマー(またはコポリマー)が挙げられる。より一般的には、適切なポリマーは、ガラス状ポリマー、高い固有の微多孔度を持つポリマー、および/または架橋されたポリマーが熱分解条件に曝露された場合に、多孔性炭素構造体を形成することが知られているポリマーを含み得る。

【0028】

[0049]中空繊維非対称膜構造体は、2つのタイプのPVDF溶液(または他の部分的にフッ素化されたポリマー溶液)と共に共環状紡糸口金を用いることによって形成することができる。2層中空繊維紡糸プロセスにおいて、溶媒、非溶媒、およびポリマーを含むポリマー溶液を調製することができる。コアポリマー溶液では、ジメチルアセタミド(DMAc)を溶媒として用いることができ、塩化リチウム(LiCl)および水の混合物を非溶媒として用いることができる。鞘ポリマー溶液については、ジメチルアセタミドおよびテトラヒドロフランの混合物を溶媒として用いることができ、エタノールを非溶媒として用いることができる。コアおよび鞘の双方のポリマー溶液については、ポリフッ化(ビニリデン)をポリマー源として用いることができる。非対称二重層中空繊維は、ドライジェット/ウェットクエンチ紡糸として知られた非溶媒転相技術を介して作製することができる。前記したポリマー溶液は、紡糸口金を通じて非溶媒急冷浴に押し出し、さらに、所望の速度で紡糸ドラム上に巻き取ることができる。

【0029】

[0050]種々の態様において、中空繊維構造体中の鞘層およびコア層をさらに加工して、前記した第1の層および第2の層を形成することができる。適切な加工の例としては、ポリマーの架橋および架橋されたポリマーの熱分解を挙げることができる。さらなる加工に先立って、コア層は、膜構造体の多孔性または第2の層と同様な多孔性層とすることがで

きる。いくつかの態様において、さらなる加工に先立ってのコア層の細孔容積は、少なくとも約 $0.02 \text{ cm}^3 / \text{g}$ とすることができ、該細孔容積は、少なくとも約 20 nm のメジアン細孔径を備えた細孔に対応する。さらなる加工に先立って、鞘層は緻密層とすることができるが、鞘層は前記した第1の層とは異なる細孔構造を有することができる。例えば、P V D F をポリマーとして用いる場合、さらなる加工に先立っての鞘層は、約 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、または約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、または約 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の表面積（B E T 窒素吸着）を有することができる。低い表面積のこのタイプは、細孔の限定された利用可能性のため、限定された透過性を備えた鞘層を示すことができる。

ポリマー構造体の架橋

[0051] 非対称膜構造体が、部分的にフッ素化されたエチレンまたはプロピレンから形成されたポリマーなどのポリマーを用いて形成される態様において、膜構造体は架橋することができる。第1の緻密（鞘）層および第2の多孔性（コア）層の双方の架橋に適したいずれの便宜な架橋方法も用いることもできる。

【0030】

[0052] 適切な架橋の方法の例は、膜構造体をメタノール系架橋溶液に浸漬させることとできる。該架橋溶液は、水酸化ナトリウムおよび p - キシリレンジアミンをメタノールに溶解させることによって形成することができる。加えて、酸化マグネシウム粉末を H F 吸収源として溶液に加えることができる。該膜構造体は溶液に浸漬し、室温にて、12 時間から 96 時間などの所望の時間の間、ゆっくりと攪拌することができる。いくつかの態様において、異なる架橋剤の選択の結果、選択層における異なる最小のメジアン細孔径がもたらされ得る。

【0031】

[0053] 架橋に先立って、および / または後に、（中空繊維構造体などの）膜構造体を溶媒交換し、乾燥することができる。溶媒交換のための適切な流体の例はメタノールおよび水である。乾燥手法の例は、50 および 150 の間の温度における 100 k P a 未満、10 k P a 未満、または 1 k P a 未満の圧力下での乾燥であり得る。

ポリマー膜構造体の熱分解

[0054] 任意の架橋の後、ポリマー膜構造体を熱分解することができる。ポリマー膜構造体の熱分解は、ポリマー構造体の少なくとも一部をより炭素質の材料に変換することができる。言い換えれば、膜構造体における水素に対する炭素の比率を増加させることができる。熱分解の後、膜構造体の層は多孔性炭素層とすることができる。細孔径に依存して、選択層は、別法として、炭素モレキュラーシーブとすることができる。

【0032】

[0055] 熱分解は、窒素および / または貴ガス（例えば、アルゴン）を含む雰囲気などの不活性雰囲気中で膜構造体を加熱することによって行うことができる。該雰囲気は、50 v p p m 未満、または 10 v p p m 未満などの低下したまたは最小化された酸素の含有量を有することができる。熱分解の間に、標的溫度が達成されるまで、所望の加熱プロファイルに従い、膜構造体を不活性雰囲気中で加熱することができる。熱分解のための標的溫度は、400 から 650 の間とすることができる。例えば、熱分解溫度は、少なくとも約 400 、または少なくとも約 450 、または少なくとも 500 、または少なくとも 550 、および / または約 650 以下、または約 600 以下とすることができる。標的溫度は、0.5 時間から 5 時間などの間、維持することができる。標的溫度を達成するための加熱プロファイルは、いずれの便宜なプロファイルとすることもできる。任意に、加熱プロファイルは多重加熱速度を含むことができる。例えば、最初の溫度ランプは、10 / 分などのより高い速度とすることができ、溫度ランプは、熱分解オープン中の溫度が標的溫度に近づくにつれて 1 つまたは複数のより低い値まで低下させる。一般に、溫度ランプ速度は、所望のプロファイルの性質に応じて、所望の多くの溫度ランプ速度として、0.1 / 分から 25 / 分の範囲とすることができる。任意に、加熱プロファイルは、一定時間の間、標的熱分解溫度以外の 1 つまたは複数の溫度を維持することができる。

10

20

30

40

50

非対称構造体 - 多孔性金属支持体を製造する例

[0056]先の例において、2層中空繊維構造体は、2層紡糸プロセスを用いることによって形成した。非対称構造体を製造するためのもう1つの選択肢は、まず、中空繊維構造体を形成し、次いで、コーティング層を加えて、非対称構造体を得ることとすることができる。これは、コア層についてのより高い過酷条件または追加のコーティング層についてのより高い過酷条件などの、コアまたは第1の層および追加のコーティング層についての別々の加工条件を可能とすることができる。

【0033】

[0057]まず、中空繊維構造体を形成し、次いで、コーティング層を加えることによって非対称構造体を形成する場合、最初の中空繊維構造体は金属または金属-補強繊維構造体に対応することができる。例えば、金属粒子を、中空繊維紡糸系を用いる押出のために、ポリマー結合剤などの結合剤と混合することができる。次いで、得られた押出中空繊維をか焼/焼結して、結合剤を除去し、多孔性金属構造体を形成することができる。より一般的には、多孔性金属構造体は、層または他の構造体の押出（または他の形成）を可能とするいずれかの便宜なタイプのプロセスを用いて形成することができる。例えば、金属粒子およびポリマー結合剤の混合物を押し出して、所望の厚みのシートを形成することができる。次いで、シートを以下に記載するようにか焼して、ポリマー分を除去し、押し出されたシートの形状を（概略）有する多孔性金属支持体構造体を形成することができる。次いで、所望のポリマーのコーティング層を多孔性金属支持体構造体のシート上に堆積させることによって形成することができる。もう1つの例として、金属粒子およびポリマー結合剤の混合物を鑄造して、中空繊維形状などの所望の形状を有する構造体を形成することができる。多孔性金属構造体を形成するためのか焼/焼結の後、ポリマーのコーティング層を多孔性金属構造体の表面積に加えて、非対称膜構造体の形成を可能とすることができる。

10

20

【0034】

[0058]適切な金属粒子は、限定されるものではないが、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、銅、銀、金、白金、パラジウム、およびそれらの組合せを含む、および/またはそれから構成される金属粒子を含むことができる。金属粒子は、約2.0 μm から約5.0 μm の特徴的な平均長さを有することができる。楕円体または卵型などの形状を含めたほぼ球状の形状を有する粒子では、特徴的な長さは、粒子についての少なくとも1つの軸に沿った粒子の長さに対応することができる。その例は、球の直径または楕円の主軸に沿った長さを含むことができる。不規則な形状を有し、および/または円筒型の形状（1つの軸はもう1つの軸よりも実質的に長い）を有する粒子では、特徴的な長さは、粒子のいずれかの向きに関連する最大長さに対応することができる。該粒子についての特徴的な長さは、得られる多孔性金属多孔性支持体における細孔径に影響し得ることを注記する。

30

【0035】

[0059]ポリマーは、金属粒子のための適切な結合剤とすることができる。適切な結合剤の例としては、限定されるものではないが、前記した部分的にフッ素化されたポリマーが挙げられる。結合剤に対する金属粒子の量は、金属粒子および結合剤の混合物の押出を可能とするいずれの便宜な量とすることもできる。種々の態様において、混合物中の金属対結合剤の容積比および/または重量比は、約0.5（金属よりも多い結合剤）から約5とすることができる。金属および結合剤の混合物は、前駆体の組成物に対応することができる。

40

【0036】

[0060]中空繊維、平坦な層またはシート、またはもう1つの押し出された/キャスト構造体を形成するための押出または鑄造の後、押し出された/キャスト構造体を、適切な条件下でか焼し、および/または焼結して、多孔性金属（膜）構造体を形成することができる。多孔性金属構造体を形成するための焼結は、部分的焼結に対応することができる。か焼の間に、前駆体の組成物のポリマー（または他の結合剤）分を除去することができる。結合剤を除去する間および/または除去した後、焼結を行って、金属粒子と一緒に流動し

50

て、多孔性金属構造体を形成することができる。多孔性金属膜構造体は、任意に、追加の時間の間焼結することができる。次いで、得られた多孔性金属構造体は、選択層の引き続いての堆積 / 形成の間、変化していない形態のままとすることができる。多孔性金属構造体は、最終的な 2 層膜構造体の第 2 または構造支持体層に対応することができる。か焼および / または焼結の後、多孔性金属構造体は、約 0 . 5 から約 5 . 0 μm の平均細孔径を有することができる。か焼および / または焼結の後、多孔性金属膜構造体は、第 2 または構造支持体層について先に確認した他の特性を有することができる。

【 0 0 3 7 】

[0061] 押し出された / キャスト構造体のか焼および / または焼結は、ポリマーまたは他の結合剤の分解に適した温度で行うことができる。か焼および / または焼結のための温度は、連続する膜構造体（すなわち、多孔性金属膜構造体）を形成するための金属粒子の焼結に適したものとすることもできる。いくつかの態様において、か焼および焼結は、単一の温度プログラム、または押し出された / キャスト構造体の加熱用のプロファイルに従って行うことができる。そのような態様において、焼結を用いて、ポリマー / 結合剤分解のためのか焼および金属粒子の焼結の双方に言及することができる。

10

【 0 0 3 8 】

[0062] 別々のか焼および焼結プロセスを行う態様において、か焼温度は、約 4 0 0 から約 8 0 0 、または約 4 5 0 から約 7 0 0 とすることができる。か焼は、ポリマーまたは他の結合剤の分解を容易とすることができる酸素 - 含有雰囲気中で行うことができる。か焼は、約 1 0 分から約 1 0 時間、または約 1 時間から約 8 時間などの、結合剤の分解または他の除去に適した便宜な時間の間行うことができる。ポリマーまたは他の結合剤の除去の間および / または後に、金属粒子を焼結して、多孔性金属膜構造体を形成することができる。焼結条件は、約 8 0 0 から約 1 3 0 0 、または約 9 0 0 から約 1 2 0 0 の温度を含むことができる。焼結雰囲気は、酸素 - 含有雰囲気、または窒素または貴ガス雰囲気などの不活性雰囲気とすることができる。焼結は、約 1 時間から約 2 4 時間行うことができる。多孔性金属膜構造体の形成は、金属の融点を越える焼結運動を必要としないことを注記する。任意に、焼結条件は、か焼条件と実質的に同様とすることができる。

20

【 0 0 3 9 】

[0063] 押し出された / キャスト構造体の温度を上昇させる 1 つの選択肢は、温度プログラムまたはプロファイルに従って押出構造体の温度を上昇させることとすることができる。温度プログラムは、一連のプログラム工程を含むことができる。例として、1 1 0 0 において押し出された層を焼結するための温度プログラムは、5 0 および 2 0 0 の間の温度における約 5 / 分の第 1 の温度ランプ速度で出発することができる。次いで、温度ランプ速度を、2 0 0 および 3 0 0 の間で約 1 / 分まで低下させることができる。温度ランプ速度は、次いで、3 0 0 および 4 0 0 の間で約 5 / 分まで上昇させることができる。温度ランプ速度は、次いで、4 0 0 および 6 0 0 の間で約 1 / 分まで低下させることができる。温度ランプ速度は、次いで、6 0 0 および 1 1 0 0 の間で約 5 / 分まで上昇させることができる。約 1 1 0 0 の温度が達成させると、次いで、温度を、約 6 0 分などの所望の時間の間維持することができる。勿論、ランプ速度、ランプ速度を変更するための温度、最終温度、および / または最終温度における時間の長さの他の組合せを用いることができる。加えて、または別法として、1 つまたは複数の追加の温度プラトー（すなわち、約 0 / 分のランプ速度）を最終温度を達成するに先立って含めることもできる。そのようなプラトーは、便宜なまたは所望の時間の間、維持することができる。加えて、または別法として、温度プログラムの最終温度は、温度プログラムにおいてより早く達成された温度よりも低くすることができる。

30

40

【 0 0 4 0 】

[0064] 多孔性金属膜構造体の形成の後、ポリマー層を、堆積によるなどにより、多孔性金属膜構造体上に形成することができる。堆積されたポリマー層は、2 層膜構造体のための選択層となることができる。いずれかの特定の理論に拘束されるつもりはないが、多孔

50

性金属膜構造体は、構造的かつ化学的に安定な支持体層を供することができるゆえに、選択層を形成するための条件は厳格さをより低くすることができると考えられる。加えて、支持体層からの支持体は、選択層の形成の間に構造的な一体性を維持することにおいて、選択層を潜在的に助力することができる。これらの特長は、前記した2層中空繊維構造体の直接的形成に適しないであろうポリマーを用いる選択層の形成を可能とする。例えば、Matrimid（登録商標）ポリマーなどのポリイミド材料は、多孔性金属支持体層上に選択層を形成するのに適切であり得る。多孔性金属構造体は予め焼するゆえに、多孔性金属構造体は炭素膜細孔ネットワークの形成の間に選択ポリマー層のための支持体を供することができる。例えば、非対称中空繊維構造体を形成するに伴う1つの潜在的困難は、選択層を、中空繊維構造体の最終アニーリング/熱分解に先立って可塑化し、崩壊させかねないことであり得る。架橋は、この結果を回避することにおいて役立ち得るが、架橋が形成することができる選択層のタイプを制限し得る後に、適切な選択層を形成するポリマーの使用を必要とする。多孔性金属膜支持体の使用は、選択（ポリマー）層が、選択層のアニーリング/熱分解の間に可塑化し、崩壊して、選択層として働くために適切に薄いままでありつつ、炭素膜を形成することを可能とすることができる。架橋されていないポリマーが安定な細孔ネットワークを備えた炭素膜構造体を形成することができる限り、これは、架橋されていないポリマーの選択層における使用を可能とすることができる。

10

【0041】

[0065] Matrimid（登録商標）ポリマーを用いて、細孔ネットワークのための、およそ3から4オングストロームのサイズを有する選択層を形成することができる。選択層を形成するための適切なポリマーの他の例としては、限定されるものでないが、（Ciba Speciality Chemicalsから入手可能なMatrimid（登録商標）5218などの）ポリイミドポリマー、（Solvay Speciality Polymersから入手可能なTorlon（登録商標）ポリマーなどの）ポリアミド-イミドポリマー、（SABICから入手可能なUltem（登録商標）樹脂などの）ポリエーテルイミドポリマー、およびポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンなどの、部分的にまたは十分にフッ素化されたポリエチレンおよび/またはポリプロピレンポリマー（またはコポリマー）が挙げられる。より一般的には、適切なポリマーは、ガラス状ポリマー、高い固有の微多孔度を備えたポリマー、および/または架橋されたポリマーが熱分解条件に曝露された場合に多孔性炭素構造体を形成することが知られているポリマーを含んでよい。

20

30

【0042】

[0066] 多孔性金属構造体上にポリマー層を堆積させるための1つの選択肢は、ディップコーティングプロセスを用いることとすることができる。多孔性金属構造体は、選択層のための所望のポリマーを含有するポリマー溶液に浸漬することができる。次いで、多孔性金属構造体を便宜な速度で取り出して、多孔性金属膜構造体上への所望の厚みのコーティング層の形成を可能とすることができる。いくつかの態様において、ディップコーティングのための便宜な引張速度は、約1cm/秒から約10cm/秒に対応することができる。例として、中空繊維に対応する多孔性金属膜構造体は、ディップコーティングによって中空繊維の外部に堆積されたポリマー層を有することができる。中空繊維の端部はシールされた端部に対応することができる。シールされた端部は、エポキシまたは他のシーリング材料で端部を物理的にシールすることによるなど、いずれの便宜な方法によって形成することもできる。中空繊維は、コーティング層が中空繊維の外部で形成されるように、シールされた端部で出発し、ポリマー溶液中にディップすることができる。

40

【0043】

[0067] 次いで、多孔性金属膜構造体上に形成されたコーティング層を乾燥し、および/または熱分解して、選択層を形成することができる。乾燥は、約100以下の温度、および任意に約100kPa - aよりも低い圧力における、コーティング層から溶媒が除去される任意の初期のプロセスに対応することができる。熱分解は、膜構造体を、窒素および/または貴ガス（例えば、アルゴン）を含む雰囲気などの不活性雰囲気中で加熱するこ

50

とによって行うことができる。雰囲気は、50 v p p m未満、10 v p p m未満などの、酸素の低下したまたは最小化された含有量を有することができる。熱分解の間、膜構造体を、標的溫度が達成されるまで、所望の加熱プロファイルに従って不活性雰囲気中で加熱することができる。熱分解のための標的溫度は、400 から650 の間とすることができる。例えば、熱分解溫度は、少なくとも約400 、または少なくとも約450 、または少なくとも500 、または少なくとも550 、および/または約650 以下、または約600 以下とすることができる。標的溫度は、0.5時間から5時間などの間維持することができる。標的溫度を達成するための加熱プロファイルは、いずれの便宜なプロファイルとすることもできる。任意に、加熱プロファイルは多数の加熱速度を含むことができる。例えば、最初の溫度ランプは10 /分などのより高い速度におけるもの
10
とすることができ、熱分解オープン中の溫度が標的溫度に近づくにつれ、溫度ランプは1つまたは複数のより低い値まで低下させる。一般に、溫度ランプ速度は、所望のプロファイルの性質に応じて、所望の多くの溫度ランプ速度にて、0.1 /分から25 /分の範囲とすることができる。任意に、加熱プロファイルは、一定時間の間の標的熱分解溫度以外の1つまたは複数の溫度を維持することができる。

【0044】

[0068]例として、500 での熱分解のための溫度プログラムは、50 および250 の間の溫度での約10 /分の第1の溫度ランプ速度で開始することができる。次いで、溫度ランプ速度を200 および485 の間の約4 /分まで低下させることができる。次いで、溫度ランプ速度は、さらに、485 および500 の間の約0.2 /分
20
まで低下させることができる。約500 の溫度が達成されれば、次いで、溫度を約120分などの所望の時間の間維持することができる。勿論、ランプ速度、ランプ速度を変更するための溫度、最終溫度および/または最終溫度における時間の長さの他の組合せを用いることができる。加えて、または別法として、1つまたは複数の追加の溫度プラトー（すなわち、約0 /分のランプ速度）を、最終溫度を達成するに先立って含めることもできる。そのようなプラトーは、便宜なまたは所望の長さの時間の間、維持することができる。加えて、または別法として、溫度プログラムの最終溫度は、溫度プログラムにおいてより早く達成された溫度よりも低くすることができる。

【0045】

[0069]コーティング層の熱分解の結果、非対称膜構造体の形成をもたらすことができる
30
。非対称膜構造体は、メソ細孔欠陥を実質的に含まないようにすることができる。メソ細孔欠陥に関する非対称膜構造体を特徴付けるための1つの選択肢は、一定圧力のガス浸透系におけるHeおよびN₂透過の相対的速度を決定することとできる。例えば、単一成分ガス相透過データを、約100 p s i a（約700 k P a - a）の膜上流圧および約35 の溫度にて収集することができる。次いで、単一成分ガス相透過速度を、HeおよびN₂などの2つの異なる成分について決定することができる、次いで、N₂透過速度に対するHe透過速度の比を、約3.7の低圧における大きな細孔を介するHe/N₂透過についてのクヌーセン選択性と比較することができる。種々の態様において、非対称構造体についてのH₂対N₂での浸透速度の比は、約100以上までなどの、少なくとも約8.0、または少なくとも約10、または少なくとも約12とすることができる。
40

【0046】

[0070]非対称膜構造体を特徴付けるためのもう1つの選択肢は、単一成分液相透過に基づくことができる。例えば、非対称膜構造体を浸漬し、および/または透過のための注目する液体を充填することができる。次いで、該液体を用い、非対称膜構造体の選択層側を一定圧力で加圧することができる。加圧の間、加圧速度を約200 k P a /分未満などの閾値未満まで制限して、加圧の間における膜の破壊の可能性を低下させ、または最小化することができる。次いで、一定圧力における定常状態流束を、経時的に測定して、該液体についての液相透過速度を決定することができる。

【0047】

[0071]例として、ステンレス鋼多孔性繊維基材のための前駆体構造体（金属粒子に加え
50

て結合剤)を、前記したように押し出すことができる。押出は、まっすぐなステンレス鋼基材を得るための毛細管水晶配管を通っての該構造体の通過/押出を含むことができる。前駆体構造体は約600において約30分間か焼して、酸化を最小化しつつ、炭素をポリマー結合剤から除去することができる。より一般的には、か焼を行うための十分な温度プロフィールは、ステンレス鋼構造体の全収縮(長さおよび直径)が約65%となるように選択することができる。次いで、得られるステンレス鋼基材を前記したようにディップコーティングすることができる。ディップコーティングに先立って、基材を非極性(中性)溶媒で予め浸漬することができる。ディップコーティング溶液は、例えば、約70重量%のテトラヒドロフランなどの溶媒中の約18重量%PVDFを含有する溶液に対応することができる。ディップコーティングは、50から100などの上昇した温度で行うことができる。ディップコーティングの後、水洗を同様な上昇した温度で行うことができる。次いで、基材上に形成されたPVDF層を前記したように架橋することができる。該構造体を架橋環境から取り出した後、該構造体を、温かい脱イオン水を多数回流して、過剰な塩基を除去することによって洗浄することができる。これは、酸性環境へのステンレス鋼基材の曝露を回避することができる。最後に、架橋されたポリマー構造体を前記した熱分解条件に曝露して、非対称膜構造体を形成することができ、そこでは、選択層が熱分解の間に形成された炭素膜に対応し、基材または支持体層がステンレス鋼層または構造体に対応する。

炭化水素逆浸透

[0072]本明細書中に記載した非対称膜は、炭化水素逆浸透に基づいて膜分離を行うために用いることができる。炭化水素逆浸透とは、一般には、分離が、少なくとも2種の炭化水素または炭化水素質成分を含有する炭化水素液体に対して行われる選択的膜分離をいう。炭化水素質成分とは、酸素または窒素などのヘテロ原子を含有してもよい、炭素および水素を含有する化合物をいう。いくつかの態様において、炭水化物質化合物は、おおよそ同じ数までの炭素およびヘテロ原子(すなわち、炭素または水素とは異なる原子)を有する化合物を含むと定義される。おおよそ同じ数の炭素およびヘテロ原子を有する炭化水素質化合物の例としては、限定されるものではないが、糖および/または他の炭水化物を挙げることができる。いくつかの別の態様において、逆浸透または正浸透分離において成分として用いられる炭化水素質化合物は、炭素よりも少数のヘテロ原子を有する炭化水素質化合物に制限することができる。

【0048】

[0073]該プロセスは、分離されるべき炭化水素または炭化水素質成分が供給物および透過物双方において液相にあるように実行される。この議論において、逆浸透プロセスは、膜の長さに沿っての少なくとも1つの位置について、分離されるべき炭化水素分子(および/または炭化水素質分子)が、供給物および透過物の双方において液相にあるようなプロセスと定義される。いくつかの態様において、濃度、温度、および圧力に依存して、供給物または透過物いずれかにおける二相液体/ガス混合物を生じさせることができる供給物において他の成分があってもよい。炭化水素または炭化水素質ではない、存在することができるガス状分子種の例としては、水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、硫化水素が挙げられる。メタン、エタン、エチレン、プロパンまたはブタンなどの他の軽い炭化水素成分は、圧力、温度、および濃度に依存して、供給物または透過物いずれかにおいて二相液体/ガス混合物を生じさせることができる。存在させることができるもう1つの非炭化水素は、水または水蒸気である。

【0049】

[0074]アモルファス状細孔ネットワークの相互連結された性質に基づき、細孔ネットワークについての最小のメジアン細孔径を有する実細孔径ピークは、選択層を通過することができる化合物の有効サイズを決定することができる。細孔ネットワークの最小のメジアン細孔径未満の分子サイズを有する第1の成分は、膜構造体の選択層を選択的に通過することができ、他方、最小のメジアン細孔径よりも大きな分子サイズを有する第2の成分は、低下したまたは最小化された量にて選択層を通過することができる。

【 0 0 5 0 】

[0075]炭化水素逆浸透において、第1の炭化水素（または炭化水素質）成分は、分子サイズの差に基づいて、第2の炭化水素（または炭化水素質）成分から分離される。いずれかの特定の理論に拘束されることなく、相互連結されたアモルファス状細孔ネットワークの性質に基づいて、透過する種は、ネットワークを介する多数の拡散経路を有し、かくして、より速い／より小さな拡散する分子が、より大きな細孔を通して、または連結された別の経路を通してより遅い／より大きなものを通過することを可能とすると考えられる。これは、細孔チャネルがより遅い拡散する／より大きな分子によって詰まりかねない結晶性細孔構造体とは対照的である。この対比は、細孔に透過する種が十分に負荷される液相分離においては特に重要である。

10

【 0 0 5 1 】

[0076]逆浸透分離を行うためには、膜構造体の供給側の圧力は、「浸透圧」、またはより高い純度の溶液が、物質を、膜を横断してより低い純度の溶液まで移動させる傾向があり得る駆動力を克服するのに十分に大きくすることができる。浸透圧未満の圧力においては、膜を横断して移動した透過物の量が制限され得る。炭化水素（または炭化水素質）成分についての浸透圧は、成分の性質および膜への供給物中の成分の濃度に依存することができる。浸透圧を克服するための適切な供給圧の例としては、少なくとも約30 bar（3.0 MPa）、または少なくとも約35 bar（3.5 MPa）、または少なくとも約40 bar（4.0 MPa）、または少なくとも約50 bar（5.0 MPa）、および／または約200 bar（20 MPa）以下、または約170 bar（17 MPa）以下、または約150 bar（15 MPa）以下までとすることができる。

20

【 0 0 5 2 】

[0077]選択的炭化水素逆浸透において、少なくとも1種の炭化水素および／または炭化水素質成分の液相モル分率は、供給物におけるよりも透過物においてより高くなり得る。いくつかの態様において、液相におけるこの成分のモル分率は、供給物におけるモル濃度が0.1%から10%の範囲にある場合、透過物において少なくとも200%より大きく、供給物におけるモル濃度が10%から20%の範囲にある場合、透過物において100%より大きく、供給物におけるモル濃度が20%から40%の範囲にある場合、透過物において75%より大きく、供給物におけるモル濃度が40%から60%の範囲にある場合、透過物において50%より大きく、供給物におけるモル濃度が60%から80%の範囲にある場合、透過物において20%より大きく、供給物におけるモル濃度が80%から90%の範囲にある場合、透過物において10%より大きくすることができる。好ましくは、液相におけるこの成分のモル分率は、供給物におけるモル濃度が0.1%から10%の範囲にある場合、透過物において少なくとも500%より大きく、供給物におけるモル濃度が10%から20%の範囲にある場合、透過物において250%より大きくすることができる。

30

【 0 0 5 3 】

[0078]膜性能についてのもう1つの測定基準は、供給物における炭化水素または炭化水素質成分の対の選択性であり得る。二元選択性は、膜モジュールから流出する透過物におけるそれらのモル濃度を供給物中の濃度で割った比と定義される。分子AおよびBの対については、分子は、選択性が1以上になるように選択することができる。

40

【 0 0 5 4 】

選択性 = $\left[\frac{A(\text{透過物})}{B(\text{透過物})} \right] / \left[\frac{A(\text{透過物})}{\text{透過物} B(\text{透過物})} \right]$

[0079]式中、A（透過物）は透過物中のAのモル分率であり、B（透過物）は透過物中のBのモル分率であり、A（供給物）は供給物中のAのモル分率であって、B（供給物）は供給物中のBのモル分率である。膜は、それに対して選択性が2、または5、または10、または20、または40、または100よりも大きな炭化水素および／または炭化水素質成分の少なくとも1つの対があるように、逆浸透プロセスにおいて作動するのが好ましい。これは、a) 分子AおよびBを分離することができる範囲の最小のメジアン細孔径を有し、b) 低い欠陥密度を有し、およびc) 選択的透過のための熱力学的駆動

50

を供するのに十分に高い膜貫通圧で作動することができる膜を用いて達成することができる。膜貫通圧は、少なくとも約 10 bar、または少なくとも約 20 bar、または少なくとも約 50 bar、または少なくとも約 100 bar とすることができる。任意ではあるが好ましくは、膜を横断する供給物の流量は、選択的分離が合理的な商業的時間スケールで起きるのに十分速くすることができる。

【0055】

[0080]炭化水素逆浸透では、供給物は、透過物が引き出される圧力よりも少なくとも 2 bar 大きい圧力で膜にわたって流動することができる。より好ましくは、供給物は、透過物圧よりも少なくとも 5 bar 大きい、または透過物圧よりも少なくとも 10 bar 大きい、または透過物圧よりも少なくとも 50 bar 大きい、または透過物圧よりも少なくとも 100 bar 大きい、または透過物圧よりも少なくとも 200 bar 大きい圧力におけるものである。膜を通して選択的に輸送される分子種の流束は、膜貫通圧（供給物および透過物の間の圧力差）が 2 bar から 5 bar まで、または 2 bar から 10 bar まで、または 2 bar から 20 bar まで、または 2 bar から 100 bar まで増加するにつれて、増加するのが好ましい。

10

【0056】

[0081]前記で注記し、かつ定義したように、逆浸透分離においては、分離されるべき炭化水素および/または炭化水素質種は、膜の長さに沿って少なくとも 1 つの地点について膜の供給物および透過物側の双方で液相にある。操作の 1 つのモードにおいて、分離されるべき炭化水素または炭化水素質種は、膜モジュールに導入されるべき供給物の液相中にあり、分離されるべき該種の少なくとも 1 種は、圧倒的に、膜モジュールから引き出されるべき透過物の液相中にある。透過物における圧力は、炭化水素種が、膜の透過物側に沿った少なくとも 1 つの地点について液相にあるように十分なものとすることができる。透過物圧は、0.25 bar 以上とすることができる。操作の 1 つのモードにおいて、透過物圧は 1 から 5 bar の範囲とすることができ、これは、膜の透過物側の真空に対する必要性を低下させ、最小化し、または排除することができる。

20

【0057】

[0082]種々の態様において、炭化水素逆浸透分離のための温度は、約 0 から約 300 のいずれの便宜な温度にすることもできる。所与の分離のための温度は、透過物成分の性質および保持物の性質に依存し得る。態様に応じて、分離温度は、約 0 から約 100、または約 50 から約 150、または約 100 から約 200、または約 150 から約 250、または約 200 から約 300 とすることができる。別法として、分離温度は、少なくとも約 0、または少なくとも約 25、または少なくとも約 50、または少なくとも約 75、または少なくとも約 100、または少なくとも約 125、または少なくとも約 150、または少なくとも約 175、または少なくとも約 200、および/または約 300 以下、または約 275 以下、または約 250 以下、または約 225 以下、または約 200 以下、または約 175 以下、または約 150 以下、または約 125 以下、または約 100 以下とすることができる。

30

【0058】

[0083]前記したように、膜構造体のアモルファス状細孔ネットワークは、逆浸透条件下での分離を可能とすることができる。膜構造体についてのもう 1 つの考慮は、逆浸透条件下での膜構造体の一体性を維持するための十分な構造的安定性を提供することができることである。膜構造体についての構造支持体の少なくとも一部は、第 2 の多孔性層によって供することができる。任意に、追加の支持体は、膜構造体を支持し、または包装するための追加の非膜材料を用いることによって供することができる。

40

【0059】

[0084]追加の構造的一体性を供するためのもう 1 つの選択肢は中空繊維膜構造体を用いることとすることができる。中空繊維膜構造体の環状性質は、膜構造体が自己支持性となるようにすることができる。構成の 1 つの例において、複数の中空繊維膜構造体を分離容積中に位置させることができる。分離のための供給物は、該容積に導入することができる

50

。膜分離からの透過物は、中空繊維膜の中空ボアに入り得る。中空繊維のボア内の透過物は、次いで、分離容積から外へ輸送することができる。

【 0 0 6 0 】

[0085]水逆浸透分離および無機成分に関係する他の分離

本明細書中に記載された非対称膜は、水逆浸透または水正浸透などの浸透に基づいて膜分離を行うのに用いることができる。水逆浸透および／または正浸透は、一般には、分離が、水に加えて少なくとも１種の成分を含有する水性（液体）混合物に対して行われる選択的膜分離をいう。追加の成分は、イオン性成分、酸性成分、および／または炭化水素質成分に対応することができる。本発明の膜は、ポリマー膜と比較して高められた化学的安定性を有するゆえに、潜在的にやはり行うことができる種々の水性分離がある。

10

【 0 0 6 1 】

[0086]いくつかの分離において、水は、イオン性成分のより大きな「正味のイオン直径」に基づいて、水に溶解したイオン性化合物から分離することができる。例えば、水逆浸透を用いて、塩水、半塩水、および／または塩素含有水から飲用水を生産することができる。これは、最初は、驚くべきことのように見える。というのは、水分子の有効直径は、ナトリウムイオンまたは塩化物イオンいずれよりも大きいように思われるからである。しかしながら、水性溶液中のイオン種は、典型的には、単一の Na^+ または Cl^- イオンの形態におけるような、孤立イオンとして膜を横断して輸送することはできない。その代り、水性溶液中のイオン種は、典型的には、イオン電荷を安定化させるためにイオンと協調した実質的な数の追加の水分子を有することができる。イオンを安定化させる協調水分子と共にイオンは、水和されたイオンということができる。膜を通して水和イオンが通過するためには、該イオンおよび該イオンを安定化させる協調水分子の双方が一緒に通過する必要がある。水和イオンの有効直径は、イオン自体のサイズよりも実質的に大きくすることができる。その結果、個々の水分子および水-安定化イオンのサイズの間のサイズの差に基づいて、逆浸透によって種々のタイプのイオン性化合物から水を分離することができる。例えば、種々の水和イオンのサイズは、約３．０オングストロームから約６．０オングストロームの最小の実細孔径を持つ選択層が、少なくとも約３．５オングストローム、または少なくとも約４．０オングストローム、または少なくとも約４．５オングストローム、または少なくとも約５．０オングストローム、および／または約６．０オングストローム以下、または約５．５オングストローム以下、または約５．０オングストローム以下、または約４．５オングストローム以下などの、逆浸透分離に適したものとできるように、少なくとも約６．０オングストロームとすることができる。特に、水和イオンの種々のタイプからの水の逆浸透分離は、約３．０オングストロームから約６．０オングストローム、または約４．０オングストロームから約６．０オングストローム、または約３．５オングストロームから約５．５オングストロームの最も小さな実細孔径を有する選択層を用いて行うことができる。選択層の同様なタイプは、炭化水素および／または炭化水素質化合物からの水の分離を可能とすることができる。

20

30

【 0 0 6 2 】

[0087]塩化ナトリウムからの水の分離に加えて、逆浸透および／または正浸透は、より一般的には、種々のイオン性化合物／水和イオンから水を分離するのに用いることができる。他の例としては、限定されるものではないが、硫酸、硝酸、塩酸、有機酸、および／または他の酸などの酸からの水の分離を含むことができる。なお他の例は、水中で解離する種々の他のタイプの塩からの水の分離に対応することができる。種々のタイプの酸／塩／他のイオン性化合物からの水の分離は、（例えば、約３．０オングストロームよりも大きな）水の輸送を可能とするのに十分に大きくて、かつ酸／塩／他のイオン性化合物および／または酸／塩／他のイオン性化合物によって水性溶液中に形成された対応する水和イオンの輸送を低下させ、最小化し、または排除するのに十分に小さな最小の実細孔径を有する選択層を用いることに基づくことができる。加えて、または別法として、種々のタイプの炭化水素／炭化水素質化合物からの水の分離は、水の輸送を可能とするのに十分大きく（例えば、約３．０オングストロームよりも大）かつ炭化水素および／または炭化水素

40

50

質化合物の輸送を低下させ、最小化し、または排除するのに十分に小さな最小の実細孔径を有する選択層の使用に基づくことができる。

【0063】

[0088] 逆浸透分離を行うためには、膜構造体の供給物側の圧力は、「浸透圧」、またはより高い純度の溶液を、膜を横断してより低い純度の溶液まで材料を輸送させる傾向があり得る駆動力を克服するのに十分大きくすることができる。浸透圧未満の圧力では、膜を横断して移動する透過物の量を限定され得る。水についての浸透圧は、水性溶液中のイオン性化合物の性質および濃度に依存することができ、イオン性化合物のより低い濃度はより低い浸透圧に対応する。例として、海水は、典型的には、約 35 g / L、または約 3.5 重量%の合計塩濃度 (NaCl に加えて他の塩) を有することができる。海水の浸透圧は、典型的には、約 20 bar g (約 2.0 MPa g) よりも大きくすることができ、例えば、約 23 bar g (約 2.3 MPa g) から約 26 bar g (約 2.6 MPa g) とすることができる。海水に対する水逆浸透分離を行うためには、少なくとも約 2.0 MPa g、または少なくとも約 2.6 MPa g の圧力などの、浸透圧よりも大きな圧力を用いることができる。水逆浸透の間の分離の速度は、供給物圧を分離プロセスまで増加させることによって増加させることができる。便宜な供給物圧は、おおよそ浸透圧の 2 倍である圧力とすることができる。かくして、少なくとも約 4.0 MPa g、または少なくとも約 4.5 MPa g、または少なくとも約 5.0 MPa g の供給物圧が適当であり得る。

10

【0064】

[0089] 加えて、または別法として、水逆浸透を用いて、炭化水素 / 炭化水素質化合物から水を分離することができる。いくつかの分離において、水は、水に溶解された炭化水素 / 炭化水素質化合物のより大きな分子直径に基づいて分離することができる。いくつかの分離において、炭化水素 / 炭化水素質成分は、分子直径に基づいて分離される少量の、または微量の水を含む、溶液の過半に対応することができる。該プロセスは、分離する水 / 炭化水素質成分が供給物および透過物の双方において液相にあるように実施することができる。

20

【0065】

[0090] 水逆浸透分離のための浸透圧を克服するための適切な供給物圧の例は、供給物に存在する水対他の成分の相対的濃度に依存することができる。いくつかの態様において、過半の炭化水素および / または炭化水素質成分を含む供給物は水を含んでもよい。水の量は、約 1 重量%未満、または約 0.1 %未満などの微量のみに対応してもよく、または約 0.1 重量%から約 30 重量%、または約 0.1 重量%から約 20 重量%、または約 1.0 重量%から約 10 重量%などのより大きな量の水が存在してもよい。そのような態様においては、水逆浸透分離は、より大きな濃度の 1 つまたは複数の排除された成分からの、比較的少量の水の分離に対応することができる。これは、実質的な浸透圧に至り得る。浸透圧よりも大きくて、分離が起こるようにできる供給物圧を有するためには、供給物圧を上昇させることもできる。低い水含有量供給物についての水逆浸透分離のための浸透圧を克服するための適切な供給物圧の例は、少なくとも約 100 bar g (約 10 MPa g)、または少なくとも約 150 bar g (約 15 MPa g)、または少なくとも約 200 bar g (約 20 MPa g)。または少なくとも約 250 bar g (約 25 MPa g)、および / または約 400 bar g (約 40 MPa g) 以下、または約 350 bar g (約 35 MPa g) 以下、または約 300 bar g (約 30 MPa g) 以下、または約 250 bar g (約 25 MPa g) 以下とすることができる。特に、低い水含有量供給物についての水逆浸透分離のための供給物圧は、約 10 MPa g から約 40 MPa g、または約 10 MPa g から約 25 MPa g、または約 20 MPa g から約 40 MPa g とすることができる。

30

40

【0066】

[0091] いくつかの態様において、過半の水を含む供給物はイオン性成分を含んでもよく、および / または炭化水素 / 炭化水素質成分は水を含んでもよい。水以外の成分の濃度は、約 1 重量%未満、約 0.1 重量%未満などの微量のみに対応してもよく、または約 0.1

50

重量%から約30重量%、または約0.1重量%から約20重量%、または約1.0重量%から約10重量%などの、より大きな量の水以外の成分を存在させてもよい。そのような態様においては、水逆浸透分離は、水の比較的希薄な溶液を分離して、なおより高い水濃度を有する透過物を形成することに対応することができる。高い水含有量供給物についての水逆浸透分離のための浸透圧を克服するための適切な供給物圧の例は、少なくとも約10 barg (1.0 MPa g)、または少なくとも約15 barg (約1.5 MPa g)、または少なくとも約20 barg (約2.0 MPa g)、または少なくとも約25 barg (約2.5 MPa g)、または少なくとも約30 barg (3.0 MPa g)、および/または約100 barg (約10 MPa g)以下、または約70 barg (約7.0 MPa g)以下、または約50 barg (約5.0 MPa g)以下までとすることができる。特に、水逆浸透分離のための供給物圧は、約10 barg (約1.0 MPa g)から約100 barg (約10 MPa g)、または約15 barg (約1.5 MPa g)から約70 barg (約7.0 MPa g)、または約10 barg (約1.0 MPa g)から約50 barg (約5.0 MPa g)とすることができる。

【0067】

[0092]より一般的には、供給物についての水逆浸透分離のための浸透圧を克服するための適切な供給物圧の例は、少なくとも約10 barg (1.0 MPa g)、または少なくとも約15 barg (約1.5 MPa g)、または少なくとも約20 barg (約2.0 MPa g)、または少なくとも約25 barg (約2.5 MPa g)、または少なくとも約30 barg (3.0 MPa g)、または少なくとも約35 barg (3.5 MPa g)、または少なくとも約40 barg (4.0 MPa g)、または少なくとも約50 barg (5.0 MPa g)、および/または約200 barg (20 MPa g)以下、または約170 barg (17 MPa g)以下、または約150 barg (15 MPa g)以下までとすることができる。特に、水逆浸透分離のためのより一般的な供給物圧は、約15 barg (約1.5 MPa g)から約200 barg (約20 MPa g)、または約40 barg (約4.0 MPa g)から約200 barg (約20 MPa g)、または約50 barg (約5.0 MPa g)から約150 barg (約15 MPa g)とすることができる。

【0068】

[0093]水逆浸透において、水の液相モル分率は、供給物におけるよりも透過物においてより大きくすることができる。いくつかの実施態様において、液相中の水のモル分率は、供給物中のモル濃度が0.1%から10%の範囲にある場合、透過物において少なくとも200%より大きく、供給物中のモル濃度が10%から20%の範囲にある場合、透過物において100%より大きく、供給物中のモル濃度が20%から40%の範囲にある場合、透過物において75%より大きく、供給物中のモル濃度が40%から60%の範囲にある場合、透過物において50%より大きく、供給物中のモル濃度が60%から80%の範囲にある場合、透過物において20%より大きく、供給物中のモル濃度が80%から90%の範囲にある場合、透過物において10%より大きくすることができる。好ましくは、液相中の水のモル分率は、供給物中のモル濃度が0.1%から10%の範囲にある場合、透過物において少なくとも500%より大きく、供給物中のモル濃度が10%から20%の範囲にある場合、透過物において250%より大きくすることができる。

【0069】

[0094]膜性能についてのもう1つの測定基準は、供給物中の他の化合物(類)に対する水についての膜の選択性であり得る。種々の態様において、それに対して選択性が少なくとも2、または少なくとも5、または少なくとも10、または少なくとも20、または少なくとも40、または少なくとも100である少なくとも1種の水和イオン/炭化水素質化合物があるように、逆浸透プロセスにおいて膜を操作することができる。これは、a)水和イオン/炭化水素質化合物から水を分離することができる範囲にある細孔径を有し、b)低い欠陥密度を有し、およびc)選択的透過のための熱力学的駆動を提供するのに十分な高い膜貫通圧で作動することができる膜を用いて達成することができる。膜貫通圧は、

少なくとも約 10 barg (約 1.0 MPa g)、または少なくとも約 20 barg (約 2.0 MPa g)、または少なくとも約 50 barg (約 5.0 MPa g)、または少なくとも約 100 barg (約 10 MPa g) とすることができる。任意であるが好ましくは、膜を横断する供給物の流量は、選択的分離が合理的な商業的時間スケールで行われるように十分速くすることができる。

【0070】

[0095] 水逆浸透では、供給物は、透過物に取り出される圧力よりも少なくとも約 2 barg (約 0.2 MPa g) 大きい圧力で膜にわたって流動することができる。より好ましくは、供給物は、透過物圧よりも少なくとも約 5 barg (約 0.5 MPa g) 大きい、または透過物圧よりも少なくとも約 10 barg (約 1.0 MPa g) 大きい、または透過物圧よりも少なくとも約 50 barg (約 5.0 MPa g) 大きい、または透過物圧よりも少なくとも約 100 barg (約 10 MPa g) 大きい、または透過物圧よりも少なくとも約 200 barg (約 20 MPa g) 大きい圧力におけるものとして行うことができる。膜貫通圧 (供給物および透過物の間の圧力差) が約 0.2 MPa g から約 0.5 MPa g、または約 0.2 MPa g から約 1.0 MPa g、または約 0.2 MPa g から約 2.0 MPa g まで、または約 0.2 MPa g から約 10 MPa g まで増加するにつれ、膜を通して輸送される水の流束が増加するのが好ましい。

10

【0071】

[0096] 先に注記し、かつ定義したように、逆浸透分離においては、分離する水は、膜の長さに沿って少なくとも 1 つの地点について膜の供給物および透過物側の双方で液相にあり得る。透過物圧は 0.25 bara (約 25 kPa - a) 以上とすることができる。操作の 1 つのモードにおいて、透過物圧は 1.0 から 5.0 bara (約 0.1 MPa - a から約 0.5 MPa - a) の範囲とすることができ、これは、膜の透過物側における真空に対する必要性を低下させ、最小化し、または排除することができる。種々の態様において、水逆浸透分離のための温度は、約 4 から約 90 のいずれの便宜な温度とすることもできる。

20

【0072】

[0097] 当業者であれば、水逆浸透について前記した条件および考慮は、多くの例において、正浸透に基づく分離に適用することもできることを認識するであろう。

[0098] 水逆浸透 (および / または正浸透) によって容易とすることができる分離の例としては、限定されるものではないが、以下のものが挙げられる: i) 水精製。これは、限定されるものではないが、塩水、半塩水、または塩素含有水からの飲用水の生産を含む。ii) 酸を濃縮するための酸水溶液からの水分離。この例は、硫酸の濃縮である。iii) 得られた炭化水素変換生成物の純度を改良することなどの、副産物として水を生じさせる炭化水素変換プロセスからの水除去。iv) 蒸留を介して達成できる高アルコール純度を可能とすることなどの、アルコール / 水分離。v) 発酵および / または生物変換生成物の純度を改良することなどの、発酵または生物変換プロセスから来る生成物流からの水除去。

30

【0073】

[0099] 加えて、または別法として、炭化水素および / または炭化水素質化合物は、水とは異なる無機化合物から分離することができる。(水和した無機イオンを含めた) 無機化合物からの炭化水素 / 炭化水素質化合物の分離は、水の存在下で行うことができるか、または分離環境は、少量の、または微量の水を含むことができ、または分離環境は無水とすることができる。本明細書中に記載された無機化合物は、限定されるものではないが、酸、塩、他のイオン性化合物、(有機および / または無機リガンドを含めた) 1 つまたは複数のリガンドと複合体化した金属、および / または、多孔性膜または他の多孔性分離構造体を用いる分離の目的の、100 オングストローム以下の有効サイズを有する他の化合物を含むことができる。1 つまたは複数のリガンドと複合体化した金属の例は均一触媒であり得る。

40

【0074】

50

[00100]無機化合物から炭化水素／炭化水素質化合物を分離するための温度は、炭化水素逆浸透（および／または正浸透）について前記した条件に対応することができる。炭化水素質化合物／無機化合物逆浸透分離のための適切な供給物圧の例は、少なくとも約10 barg（1.0 MPa g）、または少なくとも約15 barg（約1.5 MPa g）、または少なくとも約20 barg（約2.0 MPa g）、または少なくとも約25 barg（約2.5 MPa g）、または少なくとも約30 barg（3.0 MPa g）、または少なくとも約35 barg（3.5 MPa g）、または少なくとも約40 barg（4.0 MPa g）、または少なくとも約50 barg（5.0 MPa g）、および／または約200 barg（20 MPa g）以下、または約170 barg（17 MPa g）以下、または約150 barg（15 MPa g）以下までとすることができる。特に、供給物圧は、約15 barg（約1.5 MPa g）から約200 barg（約20 MPa g）、または約40 barg（約4.0 MPa g）から約200 barg（約20 MPa g）、または約50 barg（約5.0 MPa g）から約150 barg（約15 MPa g）とすることができる。分離を行って、その結果、化合物の相対的な分子サイズに応じて、炭化水素質化合物または無機化合物いずれかが富化された透過物を得ることができる。

炭素膜分離の適用

[00101]種々の炭化水素分離は、潜在的には、本明細書中に記載した炭化水素逆浸透分離として行うことができる。潜在的分離の例としては、限定されるものではないが、以下を含む：

[00102] 1) o - キシレンおよびm - キシレンからのパラ - キシレンの分離。以下に記載するように、パラ - キシレンは約5.8 オングストロームの分子直径を有し、他方、o - キシレンおよびm - キシレンは約6.8 オングストロームの直径を有する。約6.0 オングストロームから約6.5 オングストローム、または約6.0 オングストロームから約7.0 オングストローム、または約6.0 オングストロームから約6.8 オングストロームの最小の実細孔径などの、これらの分子直径値の間の最小の実細孔径を持つ選択層を有する膜を、このタイプの分離で用いることができる。

【0075】

[00103] 2) パラ - ジメチルベンゼンからのパラ - キシレンの分離。他のC₈化合物からのパラ - キシレンの分離のための擬似移動床セパレーターにおいては、パラ - ジエチルベンゼンを用いて、脱着の間に該床においてパラ - キシレンを置き換える。この分離は蒸留によって行うことができるのに対し、逆浸透分離は、パラ - ジエチルベンゼン脱着剤からの追加のp - キシレンの回収を可能とすることができる。パラ - キシレンは約5.8 オングストロームの分子直径を有し、他方、パラ - ジエチルベンゼンは約6.7 オングストロームの分子直径を有する。約6.0 オングストロームから約7.0 オングストローム（または約6.0 オングストロームから約6.8 オングストローム）の最小の実細孔径などの、これらの分子直径値の間の最小の実細孔径を持つ選択層を有する膜を、このタイプの分離で用いることができる。

【0076】

[00104] 3) 分岐パラフィン対直鎖状パラフィン、および多分岐パラフィンからの単一分岐パラフィン。例えば、2, 2, 4 - トリメチルペンタン（比較的高いオクタン価化合物）は、イソブタン、または他の炭化水素物流から分離することができる。2, 2, 4 - トリメチルペンタンは、アルキル化ガソリンを製造するためのアルキル化反応からの所望の生成物に対応することができる。反応を駆動するためには、アルキル化反応は、しばしば、過剰のイソブタンを用いて行うことができる。アルキル化反応体から2, 2, 4 - トリメチルペンタンおよび／または他の所望のアルキル化ガソリン生成物を分離するための慣用的な方法は、エネルギー集約的蒸留塔を必要とし得る。その代り、本明細書中に記載された膜分離は、分子直径に基づいて、アルキル化反応体からのアルキル化ガソリン生成物の分離を可能とすることができる。もう1つの例として、イソブタンをパラフィンまたはオレフィン含有流から分離することができる。直鎖状パラフィンからの分岐パラフィンの、または多分岐パラフィンから単一分岐パラフィンの分離のための膜は、化合物の相対的

サイズに基づいて選択することができる。潜在的な分離の例として、2, 2, 4 - トリメチルペンタンは約 6.3 オングストロームの分子直径を有する。イソブタンは約 4.9 オングストロームの分子直径を有する。n - ヘプタンおよび n - ブタンなどのいくつかの小さな n - パラフィン は約 4.3 オングストロームの分子直径を有することができる。イソブタンからの 2, 2, 4 - トリメチルペンタンの分離のためには、約 5.1 オングストロームから約 6.6 オングストローム (または約 5.1 オングストロームから約 6.4 オングストローム) の最小の実細孔径などの、およそこれらの分子直径値の間の最小の実細孔径を持つ選択層が適切であり得る。n - ブタンなどの小さな n - パラフィンからのイソブタンなどの分岐パラフィンの分離のためには、約 4.5 オングストロームから約 5.2 オングストローム (または約 4.5 オングストロームから約 5.0 オングストローム) の最小の実細孔径を持つ選択層が適切であり得る。

10

【0077】

[00105] 4) トルエンからの n - ヘプタン (または他の C₄ - C₁₀ n - パラフィン) の分離。小さな n - パラフィン (C₄ - C₁₀) のオクタン価は、トルエンなどの他の同様なサイズの炭化水素と比較して比較的低くすることができる。トルエンなどの単環芳香族構造体は、しばしば、約 5.8 オングストローム以上の分子直径を有することができる。かくして、約 4.5 オングストロームから約 6.1 オングストローム (または約 4.5 オングストロームから約 5.9 オングストローム) の最小の実細孔径を持つ選択層は、種々の単環芳香族から小さな n - パラフィンを分離するのに適切であり得る。

20

【0078】

[00106] 5) C₁₀ - C₂₀ パラフィンまたはオレフィンからの C₄ - C₈ パラフィンまたはオレフィンの分離。脂肪族炭化水素の鎖長が増加するにつれ、分子サイズは、主として、比較的まっすぐな鎖以外の立体配座であるより大きな炭化水素のため、増加し始める。

【0079】

[00107] 6) 種々のガソリン成分からのエタノール。エタノールはヘテロ原子 (酸素) を含有するが、それは、本明細書中に記載された逆浸透法に従って分離することができる炭化水素質化合物である。燃料として用いる場合、エタノールは、比較的高いオクタン成分に対応することができる。他のガソリン成分からエタノールを分離することは、ガソリンの高いオクタン部分の選択的分離を可能とすることができる。これは、例えば、要求に応じて高圧縮比エンジンに送達することができるより高いオクタン燃料の貯蔵庫の作製を可能とすることができる。エタノールは、約 4.5 オングストロームの分子直径を有する。エタノールは、約 4.7 オングストロームから約 6.1 オングストローム (または約 4.7 オングストロームから約 5.9 オングストローム) の最小の実細孔径を持つ選択層を用いて (単環芳香族などの) より大きなより低いオクタン価成分から分離することができる。このタイプの分離の間に、ガソリンのいくつかの他の小さな分子直径成分はエタノールと一緒に分離除去されてもよい。

30

【0080】

[00108] 7) 炭化水素混合物からの分岐オレフィンの分離。このタイプの分離において、分岐オレフィン は保持物であって、直鎖状パラフィンおよび / または直鎖状オレフィンは透過物まで流動する。

40

【0081】

[00109] 8) オレフィン / パラフィン混合物の分離。エタン / エチレン、またはプロパン / プロピレン、または n - ブタン / n - ブチレンなどの直鎖状オレフィン / パラフィン混合物は、炭化水素逆浸透によって分離することができる。分離における選択性は、ほぼ 0.5 オングストロームである分子の動力学的直径の差に由来することができる。十分な圧力および低く十分な温度にて、これらの混合物はそのようであり得る。3.2 および 4.2 オングストロームの間の細孔径を有する膜をもって、直鎖状オレフィンは、直鎖状パラフィンに優先して膜を通して選択的に透過し得る。

【0082】

50

[00110] 9) 炭化水素混合物からのケトンの分離。ケトンは商業的に製造され、溶媒、ポリマー前駆体、および医薬としての用途を有する。工業的に使用されるおよび/または重要なケトンのいくつかは、アセトン、メチルエチルケトン、およびシクロヘキサノンである。工業的には、最も重要な共通生産技術は、しばしば、空気による炭化水素の酸化を必要とする。例えば、シクロヘキサノンはシクロヘキサンの好気性酸化によって製造することができる。シクロヘキサノンを形成した後、シクロヘキサノン生成物(より大きな動力的直径)は、適切な膜を用いてシクロヘキサン(より小さな動力的直径)から分離することができる。もう1つの例として、アセトンは、プロピレンでのベンゼンのアルキル化から形成されるクメンの空気酸化によって調製することができる。いくつかの態様において、本明細書中に記載された膜処方およびプロセスは、クメンよりも小さなプロピレンおよびベンゼンを透過させることによってクメン生成物を精製することができる。キシレン分離に適した膜は、プロピレンおよび/またはベンゼンからのクメンの分離にも適したものであり得る。いくつかの態様において、クメンを酸化して、アセトンを形成する場合、アセトンは、本明細書中に記載された膜およびプロセスを用いてフェノール(クメン酸化の他の主な生成物)から分離することができる。

10

【0083】

[00111] 10) 均一触媒からの、炭化水素アルコール、有機酸、およびエステルの分離。ヒドロホルミル化は、均一触媒を用いるプロセスの例である。ヒドロホルミル化反応は、一酸化炭素および水素(合成ガス)と、オレフィン性不飽和を含む炭素化合物との反応による酸素付加有機化合物の調製を伴う。水およびロジウムの有機可溶性錯体は、ヒドロホルミル化のための最も有効な触媒の一つである。均一触媒は高度に選択性であり得るが、慣用的には、生成物混合物からの均一触媒の分離に関連する問題のため工業プロセスでは用途が制限されている。例えば、均一ロジウム触媒を用いて、ヒドロホルミル化反応を触媒して、アルケンからアルデヒドを製造することができる。連結ロジウム触媒(例えば、トリフェニルホスフィンと連結したロジウム)は直鎖状末端アルデヒドを選択的に生じさせることができ、これは、今度は、ほぼ12個の炭素を持つ生分解性洗剤を生じさせるのに用いることができる。ヒドロホルミル化をプロペンに対して行って、ブタナールを製造する場合、プロパンおよびブタナールの沸点は、蒸留を用いて、触媒分解の量を低下させ、または最小化しつつ、ヒドロホルミル化生成物混合物から均一ロジウム触媒を分離することができる程十分低い。しかしながら、より大きなアルケンでは、生成物混合物から均一ロジウム触媒を分離するために研究されてきた蒸留、相平衡、および結晶化プロセスは、ロジウム触媒の許容できない部分を脱活性化させ、または生成物中のロジウムの余りにも多くを失う、かのいずれかである。いくつかの態様において、本明細書中に記載された膜およびプロセスは、この困難を少なくとも部分的には克服することができる。逆浸透または正浸透のいずれかの様式で用いる場合、本明細書中に記載した膜は、ヒドロホルミル化生成物からロジウム触媒を分離することができる。キシレン分離で用いられるものと同様な、または2オングストロームもより小さな細孔径を持つ膜は、適切なサイズ排除分離をもたらすことができる。より一般的には、そのような均一触媒は、少なくとも約10オングストローム、または恐らくは少なくとも約20オングストローム以上の有効分子直径を有することができる。その結果、ヒドロホルミル化生成物よりも大きい(例えば、約5.0オングストロームよりも大きい)が、約10オングストロームより小さな最小の実細孔径を持つ選択膜は、反応生成物から均一触媒を分離するのに適切であり得る。分離の後、(ロジウム錯体に対応する触媒などの)均一触媒をヒドロホルミル化リアクターにリサイクルして戻すことができる。これは、パス当たり0.01%未満の触媒喪失を可能とすることができる。

20

30

40

【0084】

[00112] 11) 精油アルキル化: 精油処理においては、イソブタンは、硫酸またはフッ化水素酸などの酸触媒の存在下で、低分子量アルケン(主として、プロペンおよびブテンの混合物)でアルキル化することができる。加えて、または別法として、酸触媒は、固体酸触媒の形態とすることができる。反応の時点におけるアルケンに対するイソブタンの高

50

い比は、より低いオクタン生成物をもたらしかねない副作用を低下させ、または最小化することができる。分離プロセスを用いて、イソブタンの供給物へ戻すリサイクルを可能とすることによって、反応の時点におけるアルケンに対するイソブタンの高い比の提供を容易とすることができる。いくつかの態様において、本明細書中に記載した膜を分離プロセスの一部として用いて、プロセスのための供給物として精油流からイソブタンを濃縮し、および／または(2, 2, 4-トリメチルペンタンなどの)アルキル化生成物からイソブタンを分離し、および／またはオレフィン含有流からプロピレンおよびブタンを分離して、アルキル化ユニットのための供給物を生じさせることができる。加えて、または別法として、本明細書中に記載された膜を、酸触媒の分離および回収に用いることができる。例えば、触媒としての硫酸を伴うプロセスでは、第1の膜分離を行って、アルキル化反応によって形成されたより大きな炭化水素から水和硫酸塩イオンおよび／または硫酸を分離することができる。次いで、第2の膜を、硫酸塩イオン／硫酸を保持物中に保持しつつ、水およびより小さな炭化水素を透過物中に通過させることができる最小の実細孔径を有する選択層と共に用いることができる。これは、酸触媒を、アルキル化用の触媒として作用するのに十分な強度を有する回収酸生成物へ回収するのを可能とする。

10

20

30

40

50

【0085】

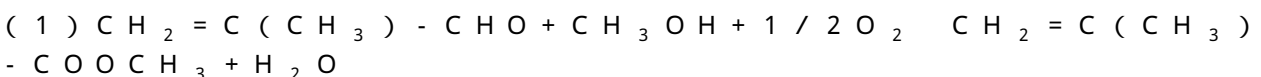
[00113] 12) IPA製造：イソプロピルアルコール(IPA)製造のための2つの主な経路は、プロピレンの水和を伴う。経路の1つは、硫酸を用いる間接的なプロピレン水和であり、他方、もう1つの経路は、プロピレンの直接的水和に対応する。硫酸を用いる間接的なプロピレン水和は、低品質(すなわち、低純度)プロピレン供給物を用いて行うことができる。プロピレンの直接的水和は、より高純度のプロピレン供給物を有することから利益を受けることができる。プロピレンの製造の後、両プロセスは水および副産物からイソプロピルアルコールを分離するためのいくつかのタイプの生成物分離プロセスを必要とし得る。蒸留を用いての他の反応生成物からのイソプロピルアルコールの分離は困難であり得る。なぜならば、イソプロピルアルコールおよび水は共沸混合物を形成するからである。種々の態様において、本明細書中に記載された膜を、水逆浸透分離を介する水からのイソプロピルアルコールの分離のための分離プロセスで用いることができる。間接的なプロセスを伴う態様においては、分離は、硫酸を再構成し、製造プロセスにおいてその酸強度を制御するのに、任意に用いることができる。

【0086】

[00114] 13) メタノールの製造：粗製メタノールは、合成ガス(CO、CO₂および水素の混合物)からの接触反応プロセスで製造される。本明細書中に記載された膜およびプロセスは、粗製メタノール生成物から水を除去する手段を提供することができる。

【0087】

[00115] 14) メタクリル酸メチルの製造：メタクリル酸メチル(MMA)製造のための商業的経路の1つは、メタクロレインの直接的酸化的エステル化を伴う。この経路についての単純化された化学反応は：

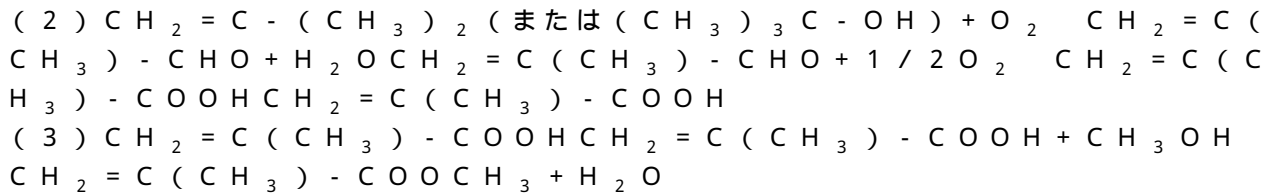


である。

【0088】

[00116] 式(1)において、水は副産物として生成する。本明細書中に記載された膜／分離プロセスを用いて、生成物流から水を除去して、メタクリル酸メチル生成物を精製することができる。これは有益であり得る。というのは、膜分離プロセスは、蒸留を介する水および／メタノールから反応生成物を分離する必要性を低下させ、または最小化することができるからである。蒸留プロセスは、例えば、形成されてよい種々の共沸混合物のためメタクリル酸メチル生成物からメタノールおよび／または水を分離することにおいて困難を有し得る。もう1つの商業的な経路は、メタクリル酸を製造するためのイソブチレンまたはtert-ブチルアルコールの空気での2工程酸化、続いての、MMAを生じさせるためのメタノールでのエステル化に対応する直接的な酸化方法を伴うことができる。こ

の経路の単純化された化学は：



である。

【0089】

[00117]再度、水は式(3)においては副産物として製造される。本明細書中に記載された膜および/またはプロセスを用いて、生成物流から水を除くして、蒸留を用いて共沸混合物を形成する化合物を分離する試みの困難性を回避しつつ、メタクリル酸メチル生成物を精製することができる。

10

【0090】

[00118]15) 硫酸濃縮。硫酸は、本明細書中に記載された膜および/またはプロセスを用いることによって、約70重量% H_2SO_4 から約85重量%または約96重量%硫酸から再生して、酸から酸可溶性油(A SO)を除くことができる。該酸可溶性油は、アルキル化の間の副反応のため形成された高分子量生成物に対応すると考えられる。酸可溶性油は、硫酸に対してより大きな分子直径の化合物および/または硫酸によって形成された水和イオンに対応することができる。本明細書中に記載されたように、少なくとも約5.0オングストロームおよび/または約10オングストローム以下の最小の実細孔径を持つ膜が、酸可溶性油から硫酸を分離するのに適切であり得る。

20

炭化水素正浸透

[00119]本明細書中に記載された非対称膜は、炭化水素正浸透に基づいて膜分離を行うのに用いることができる。炭化水素正浸透は、一般には、分離が、少なくとも2種の炭化水素および/または炭化水素質成分を含有する炭化水素液体に対して行われ、膜の透過側を通り過ぎる、分子種または分子種の混合物の取出流が用いられる選択的膜分離をいう。この取出種または分子種の混合物を、本明細書中においては、取出溶媒という。取出溶媒は、膜の透過側を、併流または向流にて供給物まで流動する。一般には、取出溶媒を向流にて供給物まで流動させるのが好ましい。

【0091】

30

[00120]種々の態様において、正浸透プロセスは、分離する炭化水素および/または炭化水素質成分が、膜の長さに沿う少なくとも1つの地点につき供給物および透過物の双方において液相にあるように、行うことができる。操作の1つのモードにおいて、分離する炭化水素または炭化水素質種は、膜モジュールに導入されるべき供給物の液相にあり、および分離されるべき種の少なくとも1種は、圧倒的に、膜モジュールから取り出されるべき透過物の液相にある。取出溶媒は液相または気相のいずれかにあり得る。本明細書中で定義されるように、正浸透プロセスは、膜の長さに沿って少なくとも1つの位置につき、分離されるべき分子が供給物および透過物の双方において液相にあるように実行される。

【0092】

[00121]選択的炭化水素正浸透においては、少なくとも1種の成分の取出溶媒無しに基づいて決定された液相モル分率は、供給物におけるよりも透過物においてより大きい。取出溶媒無しに基づき、いくつかの態様において、液相中のこの成分のモル分率は、供給中のモル濃度が0.1%から10%の範囲にある場合は、透過物において少なくとも200%より大きく、供給物におけるモル濃度が10%から20%の範囲にある場合、透過物において100%より大きく、供給物におけるモル濃度が20%から40%の範囲にある場合、透過物において75%より大きく、供給物におけるモル濃度が40%から60%の範囲にある場合、透過物において50%より大きく、供給物におけるモル濃度が60%から80%の範囲にある場合、透過物において20%より大きく、および供給物におけるモル濃度が80%から90%の範囲にある場合、透過物において10%より大きくすることができる。好ましくは、液相におけるこの成分のモル分率は、供給物におけるモル濃度が0

40

50

・ 1 % から 1 0 % の範囲にある場合、透過物において 5 0 0 % より大きく、および供給物におけるモル濃度が 1 0 % から 2 0 % の範囲にある場合、透過物において 2 5 0 % より大きくすることができる。

【 0 0 9 3 】

[00122]膜性能についてのもう 1 つの測定基準は、供給物における炭化水素または炭化水素質成分の対についての膜の選択性として行うことができる。種々の態様において、膜は、それに対して選択性が少なくとも 2、または少なくとも 5、または少なくとも 1 0、または少なくとも 2 0、または少なくとも 4 0、または少なくとも 1 0 0 である炭化水素または炭化水素質成分の少なくとも 1 つの対があるように、正浸透プロセスにおいて作動させることができる。これは、a) 分子 A および B を分離することができる範囲の細孔径を有し、b) 低い欠陥密度を有し、c) 選択的透過のための熱力学的駆動を供するの十分に高い膜貫通圧で作動することができる膜を用いて達成することができる。膜貫通圧は、少なくとも約 1 0 b a r、または少なくとも約 2 0 b a r、または少なくとも約 5 0 b a r、または少なくとも約 1 0 0 b a r とすることができる。任意であるが好ましくは、膜を横断する供給物の流量は、選択的分離が合理的な商業的時間スケールで起こるように十分速くすることができる。

10

【 0 0 9 4 】

[00123]炭化水素正浸透では、供給物は、透過物が取り出される圧力よりも少なくとも 2 b a r 大きな圧力にて膜にわたって流動することができる。好ましくは、供給物は、透過物圧よりも少なくとも 5 b a r 大きい、または透過物圧よりも少なくとも 1 0 b a r 大きい、または透過物圧よりも少なくとも 5 0 b a r 大きい、または透過物圧よりも少なくとも 1 0 0 b a r 大きい、または透過物圧よりも少なくとも 2 0 0 b a r より大きい圧力におけるものとして行うことができる。膜を通して選択的に輸送されるべき分子種の流束は、膜貫通圧（供給物および透過物の間の圧力差）が 2 b a r から 5 b a r まで、または 2 b a r から 1 0 b a r まで、または 2 b a r から 2 0 b a r まで、または 2 b a r から 1 0 0 b a r まで増加するにつれて、増加することができる。

20

【 0 0 9 5 】

[00124]透過物における圧力は、炭化水素種が、膜の透過物側に沿った少なくとも 1 つの地点につき液相にあるように十分なものとして行うことができる。透過物圧は、0 . 2 5 b a r a 以上とすることができる。いくつかの態様において、透過物圧は、1 から 5 b a r a の範囲とすることができる。これは、膜の透過物側の真空に対する必要性を低下させ、最小化し、または排除することができる。

30

【 0 0 9 6 】

[00125]種々の態様において、炭化水素正浸透分離のための温度は、約 0 から約 3 0 0 までのいずれの便宜な温度とすることもできる。所与の分離のための温度は、透過物成分の性質および保持物の性質に依存することができる。態様に依存して、分離温度は、約 0 から約 1 0 0、または約 5 0 から約 1 5 0、または約 1 0 0 から約 2 0 0、または約 1 5 0 から約 2 5 0、または約 2 0 0 から約 3 0 0 とすることができる。別法として、分離温度は、少なくとも約 0、または少なくとも約 2 5、または少なくとも約 5 0、または少なくとも約 7 5、または少なくとも約 1 0 0、または少なくとも約 1 2 5、または少なくとも約 1 5 0、または少なくとも約 1 7 5、または少なくとも約 2 0 0、および / または約 3 0 0 以下、または約 2 7 5 以下、または約 2 5 0 以下、または約 2 2 5 以下、または約 2 0 0 以下、または約 1 7 5 以下、または約 1 5 0 以下、または約 1 2 5 以下、または約 1 0 0 以下とすることができる。

40

炭化水素加圧パーベーレーションおよび加圧蒸気パーストラクション

[00126]本明細書中の記載された非対称膜は、炭化水素加圧パーベーレーションまたは加圧蒸気パーストラクションに基づいて、膜分離を行うのに用いることができる。炭化水素加圧パーベーレーションまたは炭水化物加圧蒸気パーストラクションは、一般には、分離が、少なくとも 2 種の炭化水素および / または炭化水素質成分を含有する加圧炭化

50

水素液体供給物に対して行われる選択的膜分離をいう。供給物圧は、1.25 bar a よりも大きく、または5 bar a よりも大きく、または10 bar a よりも大きく、または20 bar a よりも大きく、または100 bar a より大きくすることができる。膜を通して選択的に輸送される分子種の流束は、供給物圧が5 bar a から10 bar a まで、または10 bar a から20 bar a まで、また20 bar a から100 bar a まで増加するにつれ、増加するのが好ましい。炭化水素加圧パーバレーションまたは炭化水素加圧蒸気パーストラクションの双方において、分離されるすべ炭化水素または炭化水素質種は、圧倒的に、膜の透過物側に沿った少なくとも1つの地点について蒸気相にある。透過物圧は、プロセスが実行される温度に依存して、0.1から10 bar a の範囲とすることができる。所与の分離のための温度は、透過物の性質および保持物の性質に依存することができる。態様に依存して、分離温度は、約0 から約100 、または約50 から約150 、または約100 から約200 、または約150 から約250 、または約200 から約300 とすることができる。透過物側に蒸気相を生じさせるのに十分に高い温度にてプロセスを操作する必要がある。

10

【0097】

[00127]炭化水素加圧蒸気パーバレーションは、取出溶媒無くして行うことができる、炭化水素加圧蒸気パーストラクションは、気体または液体相いずれかに導入することができる取出溶液を用いて行うことができる。一般に、取出溶媒は、膜の透過物側に導入される。

20

【0098】

[00128]選択的炭化水素加圧蒸気パーストラクションまたは選択的炭化水素加圧パーバレーションにおいて、少なくとも1種の成分の取出溶媒無しに基づいて決定されたモル分率は、供給物におけるよりも透過物においてより大きい。取出溶媒無しに基づく、いくつかの態様において、この成分のモル分率は、供給物におけるモル濃度が0.1%から10%の範囲にある場合、透過物において少なくとも200%より大きく、供給物におけるモル濃度が10%から20%の範囲である場合、透過物において100%より大きく、供給物におけるモル濃度が20%から40%の範囲にある場合、透過物において75%より大きく、供給物におけるモル濃度が40%から60%の範囲にある場合、透過物において50%より大きく、供給物におけるモル濃度が60%から80%の範囲にある場合、透過物において20%より大きく、供給物におけるモル濃度が80%から90%の範囲にある場合、透過物において10%より大きくすることができる。好ましい態様において、この成分のモル分率は、供給物におけるモル濃度が0.1%から10%の範囲にある場合、透過物において少なくとも約500%より大きく、および供給物におけるモル濃度が10%から20%の範囲にある場合、透過物において250%より大きくすることができる。

30

【0099】

[00129]膜性能についてのもう1つの測定基準は、供給物における炭化水素および/または炭化水素質成分の対の選択性であり得る。膜は、それに対して選択性が2、または5、または10、または20、または40、または100より大きい炭化水素または炭化水素質の少なくとも1つの対があるように、炭化水素加圧パーバレーションまたは加圧蒸気パーストラクションプロセスにおいて作動するのが好ましい。これは、a)分子AおよびBを分離することができる範囲の細孔径を有し、b)低い欠陥密度を有し、かつc)選択的透過についての熱力学的駆動を供するのに十分に高い膜貫通圧で作動することができる膜を用いて達成することができる。膜貫通圧は、少なくとも約10 bar、または少なくとも約20 bar、または少なくとも約50 bar、または少なくとも約100 bar とすることができる。任意であるが好ましくは、膜を横断する供給物の流量は、選択的分離が合理的な商業的時間スケールで行うように十分速くすることができる。

40

他の作動様式

[00130]当業者であれば、炭化水素逆浸透、炭化水素正浸透、炭化水素加圧パーバレーションおよび/または炭化水素加圧蒸気パーストラクションの組合せをいずれかの便

50

宜な方法で提供するプロセスを設計することができる。

構成例：キシレン分離

[00131] 図 1 から 4 は、どのようにして本明細書中に記載された膜構造体を用いてキシレン分離 / 精製ループを修飾することができるかの例を模式的に示す。図 1 は、典型的なパラ - キシレン回収ループの例を示す。図 1 において、 $C_8 +$ 芳香族の混合物を含む入力流 110 は、より高い沸点の化合物 125 (すなわち、 $C_9 +$) の C_8 化合物 123 からの分離のための蒸留塔 123 に通過させる。異性化 $C_8 +$ 流 145 を、蒸留塔 120 への導入に先立って入力流 110 に加えることができる。 C_8 化合物 123 の流れは、典型的には、エチルベンゼンを含むことを注記する。次いで、 C_8 化合物 123 の流れを、より高純度のパラ - キシレン流 133 およびパラ - キシレンが欠乏したラフィネートまたは濾液 135 への分離のためにパラ - キシレン回収ユニット 130 に通過させる。パラ - キシレン回収ユニット 130 は、例えば、擬似移動床セパレーターとすることができる。ラフィネート 135 は、オルト - およびメタ - キシレンの所望のパラ - キシレン生成物への変換のために異性化ユニット 140 に導入することができる。異性化ユニットは水素入力流 141 を受け取り、ベンゼン / トルエン流 147 および軽ガス 149 のさらなる副産物を生じさせることもできる。このプロセスの間に、もしエチルベンゼンがラフィネート 135 に存在すれば、さらなる $C_9 +$ 化合物を作製することができる。その結果、異性化ユニット 140 によって生じた異性化 $C_8 +$ 流 145 は、パラ - キシレン回収ユニット 130 への導入に先立って蒸留塔 120 において蒸留することができる。

[00132] 炭化水素逆浸透膜の使用は、パラ - キシレン分離のための構成のいくつかのタイプの改良を可能とすることができる。図 2 は改良の 1 つのタイプの例を示す。図 2 において、図 1 からのパラ - キシレン回収ユニット 130 は一連の炭化水素逆浸透膜 250 で置き換えられている。図 2 において、ラフィネート 235 は、逆浸透膜 250 からの組み合わせられたラフィネートに対応し、他方、より高純度のパラ - キシレン流 233 は、最終の逆浸透膜 250 からの透過物に対応する。任意に、単一の逆浸透膜 250 は、より高純度のパラ - キシレン流 233 について所望の純度を達成するのに十分なものとしてすることができる。炭化水素逆浸透膜を用いて達成することができる高い透過速度およびパラ - キシレン選択性は、膜分離が商業的精製速度を提供することを可能とし、および / または精製で必要とされる分離段階またはユニットの数を低下させ、または最小化することができる。

【 0 1 0 0 】

[00133] 図 3 は、炭化水素逆浸透膜 360 を用いて、異性化ユニット 140 から異性化 $C_8 +$ 流 145 を分離するもう 1 つの変形を示す。これは、蒸留塔に戻ることができるパラ - キシレン富化流 363 およびパラ - キシレン希薄 $C_8 +$ 流 365 の製造を可能とすることができる。図 3 に示された構成において、入力流 110 へのパラ - キシレン希薄 $C_8 +$ 流 365 の添加の結果、パラ - キシレン含有量がより低い組合せ流が得られる。その結果、蒸留塔 120 からの C_8 流 323 を、ラフィネート 335 と共に、異性化ユニット 140 に導入することができる。炭化水素逆浸透膜 360 からのパラ - キシレン富化流 363 は、パラ - キシレン富化生成物 133 の形成のためにパラ - キシレン回収ユニット 130 中へ通過する流れである。

【 0 1 0 1 】

[00134] 図 4 は、図 2 および 3 の特長が組み合わせられたなのおもう 1 つの変形を示す。図 4 において、異性化 $C_8 +$ 流 145 は、炭化水素逆浸透膜 460、461、および 462 などの一連の炭化水素逆浸透膜を通過させる。複数の炭化水素逆浸透膜の使用は、別のパラ - キシレン回収ユニットの必要性を潜在的に排除しつつ、より高純度のパラ - キシレン流 433 の製造を可能とすることができる。図 4 において、逆浸透膜 461 および 462 からの保持物流 468 および 469 は、 C_8 流 323 と共に、蒸留塔 120 から異性化ユニット 140 に戻される。逆浸透膜 460 からの保持物 435 は、蒸留塔 120 に戻される。

例 - P V D F 中空繊維膜構造体の特徴付け

[00135]中空繊維非対称膜構造体は、前記した2つのタイプのP V D F 溶液と共に共環状紡糸口金を用いることによって形成した。溶媒、非溶媒、およびポリマーを含むポリマー溶液を調製した。コアポリマー溶液については、ジメチルアセタミド(D M A c)を溶媒として用い、塩化リチウム(L i C l)および水の混合物を非溶媒として用いた。鞘ポリマー溶液については、ジメチルアセタミドおよびテトラヒドロフランの混合物を溶媒として用い、エタノールを非溶媒として用いた。コアおよび鞘の両ポリマー溶液については、ポリフッ化(ビニリデン)をポリマー源として用いた。非対称二重層中空繊維は、非溶媒相変換技術を介して作製した。前記したポリマー溶液を紡糸口金を通して非溶媒急冷浴に押し出し、さらに所望のスピードで紡糸ドラムに巻き取った。

【0102】

10

[00136]中空繊維構造体の形成の後、いくつかの中空繊維構造体を、先行架橋無くして熱分解した。他の中空繊維構造体を架橋に曝露し、次いで、熱分解した。

[00137]図5は、架橋された(上段シリーズ)、または架橋し、次いで、アルゴン雰囲気中にて550で熱分解した(下段シリーズ)中空繊維構造体のS E M顕微鏡写真を示す。図5に示されるように、中空繊維構造体のコア部分の多孔性の性質は、熱分解後に、最終の中空繊維膜構造体に保持される。これは、中空繊維構造体に元来存在した非対称構造体(密な鞘、多孔性コア)が、熱分解を用いて中空繊維膜構造体を形成した後に保つことを可能とする。

【0103】

20

[00138]図5に示された保たれた非対称膜構造体は、架橋が用いられない場合の、熱分解の前または後における中空繊維構造体を示す図6中のS E M顕微鏡写真に示された構造とは対照的である。左側の顕微鏡写真において、中空繊維構造体は熱分解に先立って示されている。外側鞘層および多孔性コアの間の多孔度の差は、顕微鏡写真において見ることができる。右側の顕微鏡写真は、熱分解後の構造を示す。架橋は行われなかったゆえに、コア中の細孔構造は崩壊し、その結果、対称な密な構造が全体にわたって得られた。

【0104】

[00139]図16は、熱分解に先立ってP V D F 構造を架橋するインパクトに関するさらなる詳細を提供する。図16は、架橋されたおよび架橋されていない構造の双方についての熱分解プロセスの間における、平坦および中空繊維構造体の構造弾性率を示す。図16に示されるように、熱分解に先立って架橋されていないP V D F 構造は、現実には、より高い初期構造弾性率の値を有する。しかしながら、架橋されていない構造体の加熱は、構造弾性率が約100の温度にてゼロに到達するまで、構造弾性率を迅速に低下させる。ゼロの構造弾性率において、P V D F 構造体は流体-様特性を獲得する。構造弾性率のこの喪失は、架橋が熱分解に先立って行われなかった場合のコアについての多孔度の喪失に対応すると考えられる。対照的に、架橋された構造体は、100近くの温度で最大構造弾性率を達成する。架橋された構造体のさらなる加熱の結果、約500 M P aに漸近的に近づく構造弾性率の値がもたらされる。

30

【0105】

[00140]熱分解に先立っての架橋の使用も、鞘層中で形成されたアモルファス状細孔構造の性質にインパクトを与える。図7は、架橋の有りおよび無しにて形成された中空繊維膜構造体についての熱分解後における鞘層についての細孔径分布(あるいは、ここでは細孔幅という)を示す。図7における細孔径分布は、窒素物理吸着(B E T)に由来するものであった。図7に示されるように、熱分解を、先行架橋無くしてP V D F 中空繊維構造体に対して行った場合、得られた鞘層は、メジアン径が約5.2オングストロームである単峰細孔径分布を有した。熱分解を架橋後に行った場合、得られた鞘層は、メジアン細孔径が6.3オングストロームおよび8.2オングストロームである双峰細孔分布を有した。中空繊維構造体の架橋は、多数の利益を提供する。図5に示された熱分解後の構造体の非対称性質を維持することに加えて、熱分解に先立って架橋を行うと、細孔径分布において最小の細孔径ピークについてのメジアン細孔径をやはり増加させる。

40

【0106】

50

[00141] 図 8 は形成された中空繊維構造体の鞘層、架橋後の構造体、架橋および熱分解の構造体についての窒素物理吸着データを示す。図 8 に示されるように、鞘層は、最初に形成される場合に最小表面積を有する。架橋は表面積をわずかに増加させるかもしれないが、そうでなければ、架橋表面の表面積は、最初に形成された場合の表面の表面積に同様であるように見える。 $50 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 未満の表面積値に基づき、形成された鞘および架橋後の鞘の双方は、最小量の細孔構造体を有する。対照的に、架橋および熱分解の後、鞘層は、 $700 \text{ cm}^2 / \text{g}$ よりも大きな表面積を有する。これは、熱分解が実質的な細孔構造体の形成を引き起こすことを示す。

【0107】

[00142] P V D F 中空繊維構造体の架橋および熱分解後に形成された実質的な細孔ネットワークは、分子の炭化水素逆浸透分離で用いることができる。分離のための適切な分子は、細孔ネットワークの 6.2 オングストロームの最小のメジアン細孔径に対して適切なサイズを有することができる。図 9 は、圧力の関数としてのパラ - キシレン (5.8 オングストローム) およびオルト - キシレン (6.8 オングストローム) についての単一化合物透過流束の例を示す。図 9 は、単一化合物透過値に基づく、予測された相対的選択性も示す。図 9 に示されるように、膜への供給物圧が増加するにつれて、予測されたまたは理想的な選択性が増加する。図 10 は、追加の化合物であるベンゼン、トルエン、およびエチルベンゼンについての透過率値を示す。図 10 に示されるように、パラ - キシレンは、トルエンおよびエチルベンゼンに対して匹敵する透過率値を有する。これは、ベンゼンに対するより高い透過率、およびオルト - キシレンについてのより低い透過率とは対照的である。

10

20

【0108】

[00143] 図 11 は、膜に対する供給物における成分の分圧に基づく、パラ - キシレンおよびオルト - キシレンの拡散率を示す。図 11 における拡散率値は、膜試料中へのリアルタイム摂取に基づいて計算した。膜材料は、マイクロ天秤に付着した水晶パン中に入れた。試料の重量は 1 分当たり 1 回測定した。というのは、試料は流動する窒素流中のキシレンの異なる相対圧に曝露されたからである。図 11 は、拡散率値の比も示す。図 11 に示されるように、パラ - キシレンについての拡散率は、同様な条件下で、オルト - キシレンの拡散率よりも大きさが約 1 桁大きい。図 12 は、圧力の関数としてのパラ - キシレンおよびオルト - キシレンについての吸着された重量パーセントが同様であることを示す。溶媒和に基づく代わりに、パラ - キシレンおよびオルト - キシレンの間の拡散率の差は、細孔ネットワークを介して鞘層を横切る各化合物の能力に基づく。

30

【0109】

[00144] 図 9 および 10 は、 550 における熱分解後に形成された膜構造体についての単一成分流束および理想的選択性を示す。図 13 は、どのようにして、膜構造体の理想的な選択性が熱分解温度の変化に基づいて変化するかを示す。図 13 において、塗りつぶしていない記号は、 450 、 500 、および 550 における、p - キシレン透過率の関数としての理想的な選択性に対応する。塗りつぶした記号は、p - キシレンおよび o - キシレンの $50 / 50$ 組成または $90 / 10$ 組成についての測定された値に対応する。図 13 に示されるように、熱分解標的溫度の上昇は、パラ - キシレンおよびオルト - キシレンの分離についての選択性の増加を引き起こす。特定の理論に拘束されずして、これは、細孔径分布におけるピークの狭化によると考えられる。これは、鞘層を横断する流動の全低下率に導き得るが、鞘層を横断するパラ - キシレンの透過についての増大した選択性を可能とすることができる。図 13 における測定された多成分選択性は、予測された選択性ベースの単一成分値よりも高いことも注記する。これは驚くべき結果である。というのは、いくつかのタイプの膜について、多成分選択性は、単一成分測定に基づく予測された選択性よりも低い傾向があり得るからである。

40

【0110】

[00145] 図 14 は、図 13 に示された測定されたデータ点についての透過物における得られたパラ - キシレン含有量を示す。図 14 に示されたように、膜は、増大したパラ - キ

50

シレン濃度を備えた透過物を形成するのに効果的であった。供給物圧が増加するにつれ、透過物中のパラ - キシレン濃度も増加した。90 / 10 比の供給物では、より高い圧力にて、純度が99重量%に近づいたパラ - キシレン透過物が形成された。

【0111】

[00146] 図15は、図13に示されたデータ点についての膜構造体を横断する全流束に対する透過物におけるパラ - キシレンについての選択性の比較を供する。図15において、MFIフレームワークタイプの種々の慣用的な結晶性モレキュラーシーブについての透過物流束に対する選択性も示される。先に述べたように、結晶性細孔構造体は、炭化水素逆浸透に対応する液相条件における使用に適さないかもしれない。その代り、結晶性膜は、気相分離条件を必要とする。この結果、図15に示されるように、膜を横切ったより低い透過速度が得られる。炭化水素逆浸透は液相条件下で行われるゆえに、透過速度は、図15に示された慣用的なMFIフレームワークタイプのモレキュラーシーブについての気相条件下での透過よりもおおよそ大きさが1桁高い。

例 - 多孔性金属構造体を含む膜構造体

[00147] 図17は、ステンレス鋼粒子およびPVDFの押出混合物から形成された単一層中空繊維構造体の例を示す。ステンレス鋼粒子は、SS316Lステンレス鋼から構成される、おおよそ球状粒子であった。該粒子は、約 $3.0\mu\text{m}$ の平均直径（特徴的長さ）を有した。ステンレス鋼粒子およびPVDFの混合物を押し出して、約 $320\mu\text{m}$ の外径および約 $215\mu\text{m}$ の内径を有する押出中空繊維構造体を形成した。これは、おおよそ約 $53\mu\text{m}$ の厚みに対応する。次いで、押出中空繊維構造体を、温度プログラムに従って焼結させた。押出中空繊維構造体の温度を約7から8時間にわたって1100℃まで上昇させた後、押出中空繊維構造体を約1100℃の温度にて約1時間焼結して、図18に示される多孔性金属膜構造体を形成した。焼結プロセスの長さは、多孔性金属膜構造体を形成するための金属粒子の部分的焼結を可能とするように選択した。図19は、種々の焼結温度、およびステンレス鋼金属粒子およびポリマー結合剤の種々の混合物（重量による）を用いて前記手法に従って形成された多孔性金属構造体についての細孔径分布を示す。図19に示された重量パーセンテージは、金属粒子に加えてポリマー結合剤の合計重量に対するステンレス鋼金属粒子の重量パーセントに対応する。図19に示されるように、多孔性金属構造体の細孔ネットワークにおける細孔についての平均細孔径は、実質的には、焼結温度に基づいて、および/または金属および結合剤の相対的な量に基づいて、変化するようには見えない。しかしながら、多孔性金属構造体を形成する場合に焼結温度を上昇させると、上昇温度に関して低下したピーク強度に基づいて、利用可能な細孔の全容積を低下させるように見える。利用可能な細孔容積のこの低下は、透過についての利用可能な細孔チャンネルの数の低下に対応すると考えられる。

【0112】

[00148] 次いで、多孔性金属膜構造体をMatrimid（登録商標）5218でコーティングして、ディップコーティング手法を用いてコーティング層を形成した。多孔性金属膜構造体を、ジクロロメタンでバランスさせた15重量%ポリマー溶液（すなわち、ジクロロメタン溶媒中の15重量%ポリマー）を用いてディップコーティングした。得られたコーティング層を、（550℃まで徐々に上がる適切な温度プログラムの後に）約550℃の温度にて約120分熱分解させて、図20に示される非対称膜構造体を形成した。熱分解方法は、そうでなければ、本明細書中に記載されたような非対称膜の熱分解と同様であった。熱分解の後、非対称膜構造体の選択層は、3および4オングストロームの間の最小のメジアン細孔径のピークを有した。約7cmの活性な長さを備えた非対称膜構造体の単一繊維を、非対称膜構造体の特徴付けのためにモジュールに負荷した。該繊維の H_2 - N_2 選択性は約13.8であり、これは、非対称膜構造体がメソ細孔（またはより大きな）欠陥を実質的に含まないことを示すと考えられる。

【0113】

[00149] 非対称膜構造体に対応する繊維もまた、双方の成分について22℃および同様な圧力にてトルエンおよびn - ヘプタンの単一成分液相透過に基づいて特徴付けた。時間

の関数としての逆浸透条件における膜を通ってのトルエンおよび *n*-ヘプタンの単一成分透過を図 2 1 に示す。図 2 1 は、トルエンは非対称膜構造体を通過することができ、他方、*n*-ヘプタン透過率の量はより制限されたことを示す。図 2 1 に示された定常状態単一成分透過率量について、単一成分トルエン液相透過率は約 5.09×10^{-15} モル / $m^2 \cdot S \cdot Pa$ であり、他方、単一成分 *n*-ヘプタン液相透過率は、約 6.04×10^{-17} モル / $m^2 \cdot S \cdot Pa$ であった。これは、約 84 の *n*-ヘプタンに対するトルエンの選択性に対応する。これは驚くべき結果のように見え得る。というのは、トルエンの慣用的な分子直径は約 5.8 オングストロームであり、他方、*n*-ヘプタンの慣用的な分子直径は約 4.3 オングストロームであるからである。しかしながら、トルエン環の主として平面的性質のため、いくつかの向きにおいてトルエンの見掛けの分子直径は *n*-ヘプタンよりも小さくできることが可能であろう。加えて、または別法として、多孔性炭素膜は、表面特性においてアスファルテン材料といくらか同様性を有するであろう。アスファルテン材料への *n*-ヘプタンの比較的低い溶解性は低下した透過率を有する *n*-ヘプタンに関連する可能性がある。先に述べた（単一成分透過率に由来する）13.8 の He/N_2 選択性に基づくと、多孔性炭素膜は欠陥が比較的ないと考えられ、したがって、トルエンはメソ細孔チャンネルに主として輸送されるとは考えられない。図 2 1 に基づき、逆浸透による *n*-ヘプタンからのトルエンの分離について、透過物へのトルエンの輸送の速度は、分離条件のための圧力を増大させることによって高めることができると考えられる。

追加の例

【00150】種々の態様において、本明細書中に記載された非対称膜の利点は、構造的に安定な膜構造体をなお提供しつつ、（ $0.08 \mu m$ から $5.0 \mu m$ の厚みを備えた選択層などの）薄い選択膜層を形成する能力に関連付けることができる。 $40 \mu m$ 以上の厚みを備えた選択膜層などの、選択膜層のより厚いバージョンを形成することができることを注記する。選択膜層のそのようなより厚いバージョンは、別の支持体層無くしての選択膜層の使用を可能とするための十分な構造的一体性を有することができる。逆または正浸透条件下でそのようなより厚い膜層を通過する成分の透過速度は、商業的なスケールの分離を可能とするには不十分であり得る。しかしながら、そのようなより厚い膜層を用いて、本明細書中に記載された非対称膜構造体を用いて実現可能な分離のタイプを証明することができる。

【0114】

【00151】単一多孔性炭素層の形成の例は、単一層 P V D F 膜構造体をか焼することに基づくことができる。非対称多孔性 P V D F 中空繊維を、低沸点溶媒（テトラヒドロフラン、T H F）および高沸点溶媒（ジメチルアセタミド、D M A c）の混合物に対応するポリマー溶液から紡糸した。T H F と D M A c の間の重量比は 8 : 2 に保ち、エタノールを非溶媒として用いた。溶液は、25 重量 % の P V D F、14.6 重量 % の D M A c、58.4 重量 % の T H F、および 2 重量 % のエタノールを含んだ。ポリマー溶液を、回転ミキサーで 55 にて 3 から 5 日間混合した。次いで、ポリマー溶液を高圧シリンジポンプ中に移し、ドライジェット / ウエットクエンチ紡糸条件下で紡糸した。表 1 は、中空繊維の紡糸を行うための適切な条件の例を示す。紡糸したままの繊維を、脱イオン水 - メタノール - ヘキサンの順で溶媒交換し、次いで、真空オープン中でさらに乾燥した。したがって、得られた繊維は、非対称膜構造体を形成するのに用いたものと同様な条件下での架橋およびか焼に適していた。

【0115】

【表 1】

表 1－P V D F 中空繊維紡糸パラメーター

ボア流体組成 (w/w)	THF/DMAc/水	16/4/80
コア流量 (ml/時間)		400
ボア流体流量 (ml/時間)		360－480
エアギャップ (cm)		30
ドラム巻き取り速度 (m/分)		30
紡糸温度 (℃)		55
急冷浴温度 (℃)		50

10

【0116】

追加の例 A - 単一の多孔性炭素層を用いるエタノール/トルエンおよびトルエン/メシチレン分離

[00152]以下の実施例において、Matrimid（登録商標）ポリマーから形成された単一膜層を用いて、逆/正浸透条件下でトルエンからエタノールを分離した。以下の条件は、膜を横断する透過を引き起こすのに用いた上昇した圧力に基づいて、逆浸透条件と考えることができる。しかしながら、以下の条件は、膜の透過物側からの透過した生成物を除去するための清掃流の使用に基づく、正浸透条件と同様でもあり得る。分離のための圧力駆動力は、浸透圧、水圧、または双方に対応し得ることを注記する。

20

【0117】

[00153]Matrimid（登録商標）の中空繊維を単一層繊維として押し出した。押し出された繊維を、非対称膜構造体をか焼して、多孔性炭素層を形成するための前記した手法と同様な手法に従ってか焼した。得られた多孔性炭素中空繊維は長さがおおよそ 104 mm であり、おおよそ 230 μ m の外径、おおよそ 150 μ m の内径、およびおおよそ 40 μ m の壁厚みを有した。シェルおよびチューブ構成を有する分離モジュールを、14

30

【0118】

[00154]分離モジュールを用いて、トルエンおよびエタノールの 50 容積%/50 容積%混合物の分離を行った。トルエンおよびエタノールの混合物を、179 barg (17.9 MPa g) の圧力および約 21 の温度にて 4 ml/分の速度で繊維の外側（シェル側）に循環させた。トルエン/エタノール混合物の流動について定常状態に到達した後、繊維の内部容積（ボアまたはチューブ側）にイソオクタンを約 1 barg (0.1 MPa g) の圧力で充填した。イソオクタンは取出溶液として作用して、膜のシェル側およびボア側の間の 180 bar の水圧差と共に作用する正浸透効果を供した。

【0119】

40

[00155]イソオクタン取出溶液でのボアの充填からほぼ 24 時間後に、試料を分析のために透過物側および保持物側から引き出した。分離モジュール中の中空繊維膜の単一（選択）層の厚み (> 40 μ m) のため、膜を横断して輸送される透過物の合計量は、分離モジュールに曝露された供給物の 0.1 容積%未満に対応する。しかしながら、逆/正浸透分離の間に収集された透過物は、透過物中のトルエンに対してエタノール濃度の有意な増加を示した。反対方向の膜を横断するイソオクタン取出溶液の戻り拡散は極少量であった（保持物中で検出された約 0.0001 容積%イソオクタン）ことを注記する。透過物中のトルエンに対するエタノールの分離倍数比（容積/容積）は、 $\{ (X_{\text{エタノール}} / X_{\text{トルエン}})_{\text{透過物}} / (X_{\text{エタノール}} / X_{\text{トルエン}})_{\text{保持物}} \}$ によって決定して 5.14 であり、ここで、「X」は、透過物または保持物いずれかにおける成分の容積である。これは

50

、膜を横切った透過物の組成について 83.7 容積%エタノールおよび 16.3 容積%トルエンに対応した。膜を横切る流束は低かったが、結果は、トルエンからのエタノールの分離についての多孔性炭素層の適切性を証明する。本明細書に記載するように、非対称膜構造体の一部としての同様な多孔性炭素層の取込みは、同様な選択性においてであるが、商業的スケールの分離により適した透過速度でのトルエンからのエタノールの分離を可能とするであろうと考えられる。

【0120】

[00156]第2の分離は、増大させた水圧におけることを除き、前記したモジュールを用いて行った。おおよそ 200 bar (20 MPa) の水圧を有することを除いて、供給物、取出溶液、および他の条件は前記と同様であった。増大した圧力のため、透過物におけるトルエンに対するエタノールの分離倍数比 (容積/容積) は 6.9 (87.3 容積%エタノール、12.7 容積%トルエン) であった。これは、適用された水圧を増加させることによる分離におけるより速い透過種についての分離倍数を増加させる、逆浸透プロセスについて当該分野で知られている能力を証明する。

10

【0121】

[00157]第三の分離は、分離のための異なる溶液に関することを除き、前記したモジュールを用いて行った。第三の分離では、エタノール/トルエン混合物を用いる代わりに、トルエンおよびメシチレンの 50 容積%/50 容積%混合物を、180 bar (18 MPa) の圧力および約 21 の温度にて繊維の外側 (シェル側) に循環させた。取出溶液の他の分離条件は、そうでなければ、前記と同様であった。保持物側および透過物側の試料を分析のために 25.5 時間後に引き出した。エタノール/トルエン分離と同様に、供給物流動に対する膜を横断する透過物流動の比は 0.1 容積%未満であった。分離のための分離倍数比 $\{ (X_{\text{トルエン}} / X_{\text{メシチレン}})_{\text{透過物}} / (X_{\text{トルエン}} / X_{\text{メシチレン}})_{\text{保持物}} \}$ は 57.6 (98.8 容積%のトルエン、1.7%のメシチレン) であり、これは、メシチレンに対するトルエン透過についての高い選択性を示す。

20

追加の例 B - 単一多孔性炭素層を用いる塩水の逆浸透分離

[00158]以下の実施例において、Matrimid (登録商標) ポリマーから形成された、またはポリフッ化ビニリデンポリマーから形成された単一膜層を用いて、逆浸透条件下で塩水供給物から水を分離した。

【0122】

[00159]Matrimid (登録商標) ポリマーを用いる分離では、単一層中空繊維膜を、前記したのと同様な条件下で形成した。最初の単一層中空繊維ポリマー構造体を形成するためのポリマー溶液は、58.9 重量%の n-メチルピロリドン (NMP)、14.9 重量%のエタノール、および 26.2 重量%の Matrimid (登録商標) を含んだ。まず、NMP、次いで、エタノール、次いで、ポリマーを容器に加えることによって、溶液を形成した。次いで、容器をシールし、成分を加熱ランプ下で混合して、約 40 から約 50 の温度を供した。単一の相が形成されるまで、混合を行った。次いで、ポリマー溶液を高圧シリンジポンプに移し、ドライジェット/ウエットクエンチ紡糸条件を用いて中空繊維を紡糸した。Matrimid (登録商標) 中空繊維を形成するための条件を表 2 に示す。

30

40

【0123】

【表 2】

表 2-Matrimid (登録商標) 中空繊維紡糸パラメーター

ポリマー (コア) 流量 (ml/時間)	180
ボア流量 (ml/時間)	60
ボア流体組成	NMP/H ₂ O 96 wt%/4 wt%
ドラム巻き取り速度 (m/分)	50
水浴温度 (°C)	50
紡糸温度 (°C)	50
エアギャップ (cm)	18.5

10

【0124】

[00160] 中空繊維を形成した後、中空繊維を脱イオン水に 3 日間浸漬し、1 日当たり 1 回水を交換した。次いで、洗浄された中空繊維をメタノール中に 3 回浸漬し、メタノールは 30 分毎に交換した (合計メタノール浸漬時間は 1.5 時間)。次いで、メタノール浸漬と同一の時間スケジュールを用い、メタノール - 洗浄繊維を n-ヘキサンで浸漬させた。ヘキサン洗浄の後、次いで、繊維を 2 から 3 時間風乾させ、続いて、100 kPa - a 未満の圧力で真空オープン中にて 80 で一晩乾燥した (すなわち、真空下での乾燥)。

20

【0125】

[00161] 真空乾燥の後、乾燥したポリマー中空繊維を多孔性炭素膜中空繊維に変換した。乾燥したポリマー中空繊維を適切な長さに切断して、管炉中に入れた。次いで、繊維をステンレス鋼メッシュ床上に置いた。「U」形状のニッケルワイヤを用いて、床上の繊維を安定化させた。次いで、管炉をシールし、炉を、酸素レベルが 10 vppm まで下がるまで、室温にて、400 ml/分 Ar を流した。所望の酸素レベルに到達した後、Ar 流量を熱分解プロセスを通じて維持した。熱分解は、以下の加熱プロファイル: a) 50 から 250 : 加熱速度 13.3 / 分、b) 250 から 535 : 加熱速度 3.8 / 分、および c) 535 から 550 : 加熱速度 0.25 / 分に従って炉の温度を徐々に上げることによって行った。次いで、最終の 550 の最終熱分解温度を追加の 2 時間の間維持した。次いで、得られた多孔性炭素中空繊維を、炉の内部で冷却した。得られた多孔性炭素中空繊維は、272.4 μm の外径および 160.2 μm の内径を有した。

30

【0126】

[00162] 次いで、得られた多孔性炭素中空繊維を、塩水の逆浸透分離のための膜として用いた。2 重量%の塩水溶液は、Morton (登録商標) 微細海塩を脱イオン水と混合することによって調製した。塩水溶液の伝導率は 47.9 mS/cm であった。塩水を、700 psig (4.8 MPa g) の水圧にて繊維の外側に曝露した。中空繊維を横切る得られた流束は 8.1×10^{-4} L/m² - 時間であり、脱塩率は 62.4 % であった (すなわち、透過物水は、膜に対する塩水供給物よりも 62.4 重量% 低い塩を含んでいた)。脱塩率は、透過物の伝導率に基づいて決定した。逆浸透条件下で海塩を排除する能力は、種々のイオン性塩を含有する溶液からの水の分離のための多孔性炭素膜を用いる能力を証明する。

40

【0127】

[00163] 塩水について逆浸透分離を行うための追加の試験は、前記追加の実施例 A におけるものと同様な条件に従って、PVDF から作製された多孔性炭素膜を用いて行った。追加の実施例 A における多孔性炭素膜は、6 よりも大きな N₂ からの He の分離の選択性を示し、他方、塩水逆浸透についてのこの例で用いた多孔性炭素膜は、He 対 N₂ についての約 3 の選択性を有するに過ぎなかったことを注記する。いずれかの特定の理論に拘束

50

されることなく、He 対 N₂ を分離するより低い選択性は、膜を通じてのいくつかの非選択的流動をもたらし得る、膜における欠陥によるものであると考えられた。

【0128】

[00164] P V D F 中空繊維から形成された多孔性炭素膜を、前記したのと同様な条件下での塩水分離で用いた。2 重量% 塩水溶液は、Morton (登録商標) 微細海塩を脱イオン水と混合することによって調製した。塩水溶液の伝導率は、47.9 mS/cm であった。塩水は、0.16 mg/秒の速度で繊維の外側を循環した。逆浸透分離は、300 psig (2.1 MPa g) および 500 psig (3.4 MPa g) の水圧で行った。2.1 MPa g において、膜を横断する透過物の流束は 0.084 L/m²・時間であり、これは約 0.16 mg/秒の質量流量に対応した。脱塩率は約 8.0% であった。3.4 MPa g においては、透過物の質量流量は約 0.36 mg/秒であったが、排除率は約 5.5% であった。増大した圧力におけるより低い排除率は、N₂ に対する He についての低下した選択性によっても示されるように、膜内の欠陥の存在を反映していると考えられる。特に、追加の例 A に示されるように、逆浸透プロセスから予測されるように、トルエンからのエタノールの分離に対する選択性は圧力が増大するにつれて増加した。しかしながら、一般的には、(膜欠陥を介するなどの) 非選択的流動は、圧力増大に伴う選択性の減少に導きかねないことも知られている。海塩の一部を排除する能力は、逆浸透によるいくつかの分離の存在を示すと考えられ、膜の欠陥の影響は、圧力の上昇に伴って増大する。

追加の実施態様

[00165] 実施態様 1。浸透によって水を分離する方法であって、水、および炭化水素、炭化水素質化合物、イオン性化合物、無機化合物、またはそれらの組合せを含む第 2 の成分を含む供給物流に対して膜分離を行って、第 1 の成分が富化された透過物および第 1 の成分が枯渇した保持物を形成することを含み、該膜分離を行うことが、逆浸透条件または正浸透条件下で該炭化水素質流を第 1 の膜層および第 2 の膜層を含む膜構造体に曝露することを含み、該逆浸透条件または正浸透条件は少なくとも 1.0 MPa g の供給物圧を含み、該第 2 の膜層は約 3.0 オングストロームから約 6.0 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する多孔性炭素層を含む、方法。

【0129】

[00166] 実施態様 2。供給物流を分離する方法であって、第 1 の成分および第 2 の成分を含む供給物流に対して膜分離を行って、該第 1 の成分が富化された透過物および該第 1 の成分が枯渇した保持物を形成させることであって、該第 1 の成分および該第 2 の成分は炭化水素、炭化水素質化合物、無機化合物、またはそれらの組合せを含み、該供給物流は 5 重量% から 95 重量% の該第 1 の成分を含むことを含み、該膜分離を行うことは、該供給物流を、逆浸透条件または正浸透条件下で第 1 の膜層および第 2 の膜層を含む膜構造体に曝露することを含み、該逆浸透条件または正浸透条件は少なくとも約 0.2 MPa g の供給物圧を含み、該第 2 の膜層は約 3.0 オングストロームから約 50 オングストローム、または約 3.0 オングストロームから約 10 オングストローム、または約 5.8 オングストロームから約 6.8 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する多孔性炭素層を含む、方法。

【0130】

[00167] 実施態様 3。該最小のメジアン細孔径に対応する該実細孔径ピークが、該膜構造体が分離のための液体に曝露されていない場合のメジアン細孔径とは 10% 以下、または 5% 以下、または 2% 以下だけ異なる、該膜構造体が分離のための該液体に曝露された場合の該メジアン細孔径を有する、実施態様 1 または 2 に記載の方法。

【0131】

[00168] 実施態様 4。該逆浸透条件または正浸透条件が約 200 barg (約 20 MPa g) 以下の供給物圧を含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

[00169] 実施態様 5。該逆浸透条件または正浸透条件が、約 15 barg (約 1.5 M

P a g) から約 2 0 0 b a r g (約 2 0 M P a g)、または約 4 0 b a r g (約 4 . 0 M P a g) から約 2 0 0 b a r g (約 2 0 M P a g)、または約 5 0 b a r g (約 5 . 0 M P a g) から約 1 5 0 b a r g (約 1 5 M P a g) の供給物圧を含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【 0 1 3 2 】

[00170]実施態様 6。該供給物流が約 1 . 0 重量%未満、または約 0 . 1 重量%未満の水を含む、または該供給物流が約 0 . 1 重量%から約 3 0 重量%、または約 0 . 1 重量%から 2 0 重量%、または 1 . 0 重量%から約 1 0 重量%の水を含み、任意に、該逆浸透条件または正浸透条件が約 1 0 b a r g (約 1 . 0 M P a g) から約 1 0 0 b a r g (約 1 0 M P a g)、または約 1 5 b a r g (約 1 . 5 M P a g) から約 7 0 b a r g (約 7 . 0 M P a g)、または約 1 0 b a r g (約 1 . 0 M P a g) から約 5 0 b a r g (約 5 . 0 M P a g) の供給物圧を含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

10

【 0 1 3 3 】

[00171]実施態様 7。該供給物流が約 1 . 0 重量%未満の該第 2 の成分、または約 0 . 1 重量%未満の該第 2 の成分、または約 0 . 1 重量%から約 3 0 重量%の該第 2 の成分、または約 0 . 1 重量%から約 2 0 重量%の該第 2 の成分、または約 1 . 0 重量%から約 1 0 重量%の該第 2 の成分を含み、任意に、該逆浸透条件が約 1 0 M P a g から約 4 0 M P a g、または約 1 0 M P a g から約 2 5 M P a g、または約 2 0 M P a g から約 4 0 M P a g の供給物圧を含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

20

【 0 1 3 4 】

[00172]実施態様 8。該第 1 の膜層および該第 2 の膜層が多孔性炭素層を含む、または該第 1 の膜層が多孔性金属構造体(すなわち、多孔性金属層)を含み、かつ該第 2 の膜層が多孔性炭素層を含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【 0 1 3 5 】

[00173]実施態様 9。該最小の実細孔径ピークが約 4 . 0 オングストロームから約 6 . 0 オングストローム、または約 3 . 5 オングストロームから約 5 . 5 オングストロームのメジアン細孔径を有する、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【 0 1 3 6 】

[00174]実施態様 1 0。該第 1 の成分が硫酸を含み、該第 2 の成分が酸可溶性油を含み、任意に、該最小の実細孔径ピークが約 5 . 0 オングストロームから約 1 0 オングストロームのメジアン細孔径を有する、実施態様 2 から 9 のいずれかに記載の方法。

30

【 0 1 3 7 】

[00175]実施態様 1 0。該最小の実細孔径ピークが約 6 . 0 オングストロームから約 7 . 0 オングストロームのメジアン細孔径を有する、該第 1 の成分がパラ - キシレンを含む、またはそれらの組合せである、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【 0 1 3 8 】

[00176]実施態様 1 1。該第 2 の成分が均一触媒を含み、任意に、該最小の実細孔径ピークが約 4 . 0 オングストロームから約 7 . 0 オングストロームのメジアン細孔径を有する、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【 0 1 3 9 】

40

[00177]実施態様 1 2。該最小の実細孔径ピークが約 4 . 5 オングストロームから約 6 . 1 オングストローム、または約 4 . 5 オングストロームから約 5 . 2 オングストローム、または約 4 . 7 オングストロームから約 6 . 1 オングストロームのメジアン細孔径を有し、任意に、a) 該第 1 の成分がエタノールを含む、b) 該第 1 の成分がイソブタンを含む、および/または c) 該第 2 の成分が 2 , 2 , 4 トリメチルペンタンを含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【 0 1 4 0 】

[00178]実施態様 1 3。該第 2 の成分がメタクリル酸メチル、メタクリル酸、またはそれらの組合せを含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

[00179]実施態様 1 4。該最小の実細孔径ピークが約 3 . 0 オングストロームから約 6

50

、0 オングストローム、または約 4 . 0 オングストロームから約 6 . 0 オングストローム、または約 3 . 5 オングストロームから約 5 . 5 オングストロームのメジアン細孔径を有し、任意に、i) 該第 1 の成分が水であって、該第 2 の成分がイソプロピルアルコールである、または ii) 該第 1 の成分が $C_4 - C_8$ パラフィンを含み、および該第 2 の成分が $C_{10} - C_{20}$ パラフィンを含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0141】

[00180]実施態様 15。該最小の実細孔径ピークが 3 . 2 オングストロームから約 4 . 2 オングストロームのメジアン細孔径を有し、任意に、該第 1 の成分がエチレン、プロピレン、および n - ブチレンのうちの少なくとも 1 種を含み、該第 2 の成分がエタン、プロパン、および n - ブタンのうちの少なくとも 1 種を含む (例えば、該第 1 の成分がエチレンを含み、および該第 2 の成分がエタンを含む、または第 2 の成分がプロピレンを含み、および第 2 の成分がプロパンを含む、または第 1 の成分が n - ブチレンを含み、および該第 2 の成分が n - ブタンを含む)、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

10

【0142】

[00181]実施態様 16。該第 1 の成分および該第 2 の成分が炭化水素異性体を含む、実施態様 2 から 15 のいずれかに記載の方法。

[00182]実施態様 17。該第 1 の膜層が、少なくとも 20 nm のメジアン細孔径の細孔からなる少なくとも $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の細孔容積を有する、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0143】

20

[00183]実施態様 18。該第 2 の膜層が少なくとも約 $100 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも約 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも約 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも約 $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0144】

[00184]実施態様 19。炭化水素および / または炭化水素質化合物を分離する方法であって、第 1 の成分および第 2 の成分を含む炭化水素質流に対して膜分離を行って、該第 1 の成分が富化された透過物および該第 1 の成分が枯渇した保持物を形成することであって、該炭化水素質流は 5 重量% から 95 重量% の該第 1 の成分を含むことを含み、該膜分離を行うことは、該炭化水素質流を複数の多孔性炭素層を含む膜構造体に曝露することを含み、該膜構造体の第 1 の膜層は、少なくとも 20 nm のメジアン細孔径の細孔からなる少なくとも $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を有し、該膜構造体の第 2 の膜層は少なくとも約 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ (または少なくとも約 $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも約 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$) の BET 表面積を有し、該第 2 の膜層は約 5 . 8 オングストロームから約 6 . 8 オングストローム、または約 6 . 0 オングストロームから約 6 . 5 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有する、方法。

30

【0145】

[00185]実施態様 20。該炭化水素質流がキシレン異性化プロセスからの流出物流、炭化水素流、またはそれらの組合せを含む、実施態様 19 に記載の方法。

[00186]実施態様 21。該炭化水素質流が C_8 芳香族を含み、該炭化水素質流が 5 重量% から 95 重量% の p - キシレンを含み、該第 1 の成分が p - キシレンであり、該第 2 の成分が m - キシレンおよび o - キシレンのうちの少なくとも 1 種である、実施態様 19 または 20 に記載の方法。

40

【0146】

[00187]実施態様 22。該第 1 の成分および該第 2 の成分の間のサイズの差が、約 3 . 0 オングストローム以下、または約 2 . 0 オングストローム以下、または約 1 . 1 オングストローム以下である、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0147】

[00188]実施態様 23。ピーク高さの半分における最小の実細孔径ピークのピーク幅が、該第 1 の成分および該第 2 の成分の間のサイズの差の約 75 % 以下、または約 50 % 以

50

下である、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0148】

[00189]実施態様24。該膜分離を行うことが、逆浸透条件下で該供給物流を該膜構造体に曝露することを含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

[00190]実施態様25。該液相中の該第1の成分のモル分率が、

供給物におけるモル濃度が0.1%から10%の範囲にある場合、透過物において少なくとも200%より大きく、

供給物におけるモル濃度が10%から20%の範囲にある場合、透過物において少なくとも100%より大きく、

供給物におけるモル濃度が20%から40%の範囲にある場合、透過物において少なくとも75%より大きく、

供給物におけるモル濃度が40%から60%の範囲にある場合、透過物において少なくとも50%より大きく、

供給物におけるモル濃度が60%から80%の範囲にある場合、透過物において少なくとも20%より大きく、

供給物におけるモル濃度が80%から90%の範囲にある場合、透過物において少なくとも10%より大きくすることができ、

または前記のいずれか2以上の組合せとすることができる、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0149】

[00191]実施態様26。選択性が、

$$\text{選択性} = [A(\text{透過物}) / B(\text{透過物})] / [A(\text{供給物}) / B(\text{供給物})]$$

(式中、A(透過物)は透過物中のAのモル分率であり、B(透過物)は透過物中のBのモル分率であり、A(供給物)は供給物中のAのモル分率であり、B(供給物)は供給物中のBのモル分率である)と定義され、浸透条件下での該第2の成分に対する該第1の成分の選択性は2、または5、または10、または20、または40、または100よりも大きい、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0150】

[00192]実施態様27。該膜構造体が中空繊維膜構造体を含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

[00193]実施態様28。該膜構造体の該第2の膜層が、約3ミクロン以下、または約1ミクロン以下、または約0.5ミクロン以下の厚みを有する、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0151】

[00194]実施態様29。該膜構造体が、300において少なくとも約200MPa、または100において少なくとも約300MPa、または200において少なくとも約300MPaの貯蔵弾性率を含む、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0152】

[00195]実施態様30。メジアン細孔径がメジアン細孔幅であり、細孔径ピークが細孔幅ピークであり、および/または細孔径分布が細孔幅分布である、前記実施態様のいずれかに記載の方法または膜構造体。

【0153】

[00196]実施態様31。該液相中の該第1の成分のモル分率が、

供給物におけるモル濃度が0.1%から10%の範囲にある場合、透過物において少なくとも200%より大きく、

供給物におけるモル濃度が10%から20%の範囲にある場合、透過物において少なくとも100%より大きく、

供給物におけるモル濃度が20%から40%の範囲にある場合、透過物において少なくとも75%より大きく、

供給物におけるモル濃度が 40 % から 60 % の範囲にある場合、透過物において少なくとも 50 % より大きく、

供給物におけるモル濃度が 60 % から 80 % の範囲にある場合、透過物において少なくとも 20 % より大きく、

供給物におけるモル濃度が 80 % から 90 % の範囲にある場合、透過物において少なくとも 10 % より大きくすることができ、

または前記のいずれかの 2 以上の組合せとすることができる、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0154】

[00197] 選択性が、

選択性 = $\left[\frac{A(\text{透過物})}{B(\text{透過物})} \right] / \left[\frac{A(\text{供給物})}{B(\text{供給物})} \right]$

と定義され、式中、 $A(\text{透過物})$ は透過物中の A のモル分率であり、 $B(\text{透過物})$ は透過物中の B のモル分率であり、 $A(\text{供給物})$ は供給物中の A のモル分率であり、および $B(\text{供給物})$ は供給物中の B のモル分率であり、ここで、浸透条件下の該第 2 の成分に対する該第 1 の成分の選択性は、2、または 5、または 10、または 20、または 40、または 100 よりも大きい、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0155】

[00198] 実施態様 33。i) 約 0.5 から 0.6 オングストローム、ii) 約 1.0 から 1.2 オングストローム、iii) 約 2.0 から 2.2 オングストローム、iv) 約 5.0 から 5.3 オングストロームの少なくとも 1 つだけ、最小の実細孔径ピークのメジアン細孔径よりも大きな分子寸法を備えた炭化水素については、20 および 100 の間の温度における、かつ a) 2 MPa および 5.5 MPa の間の圧力および b) 50 kPa および 1000 kPa の間の圧力の少なくとも 1 つにおける炭化水素の透過率 $N_i / (p_{\text{供給物}} - p_{\text{透過物}})$ は、a) 供給物圧が 2 倍になると 5 倍未満だけ、および供給物圧が 4 倍になると 10 倍未満だけ、または b) 供給物圧が 2 倍になると 3 倍未満だけ、および供給物圧が 4 倍になると 6 倍未満だけ、または c) 供給物圧が 2 倍になると 2 倍未満だけ、および供給物圧が 4 倍になると 4 倍未満だけ、または d) 供給物圧が 2 倍になると 1.1 5 倍未満だけ、および供給物圧が 4 倍になると 1.25 倍未満だけ増加する、前記実施態様のいずれかに記載の方法。

【0156】

[00199] 実施態様 34。炭化水素および / または炭化水素質化合物を分離する方法であって、第 1 の成分および第 2 の成分を含む炭化水素質流に対して膜分離を行って、該第 1 の成分が富化された透過物および該第 1 の成分が枯渇した保持物を形成することであって、該第 1 の成分および該第 2 の成分は炭化水素異性体であり、該炭化水素質流は 5 重量 % から 95 重量 % の該第 1 の成分を含むことを含み、該膜分離を行うことは、パーバレーション条件またはパストラクション条件下で、該炭化水素質流を第 1 の膜層および第 2 の膜層を含む膜構造体に曝露することを含み、該第 2 の膜層は約 3.0 オングストロームから約 50 オングストロームのメジアン細孔径を有する最小の実細孔径ピークを含む細孔径分布を有し、最小のメジアン細孔径に対応する該実細孔径ピークは、該膜構造体が分離のための液体に曝露されない場合のメジアン細孔径とは 10 % 以下、または 5 % 以下、または 2 % 以下だけ異なる、該膜構造体が分離のための液体に曝露された場合のメジアン細孔径を有する、方法。

【0157】

[00200] 実施態様 35。該第 1 の膜層および該第 2 の膜層が多孔性炭素層を含む、または該第 1 の膜層が多孔性金属構造体を含み、該第 2 の膜層が多孔性炭素層を含む、実施態様 33 に記載の方法。

【0158】

[00201] 本発明を特定の実施態様を参照することによって記載し、説明してきたが、当業者であれば、本発明は本明細書中に必ずしも説明されていない変形に適していることを

10

20

30

40

50

認識するであろう。したがって、この理由で、本発明の真の範囲を決定する目的では、添付の特許請求の範囲のみを参照すべきである。

【図 1】

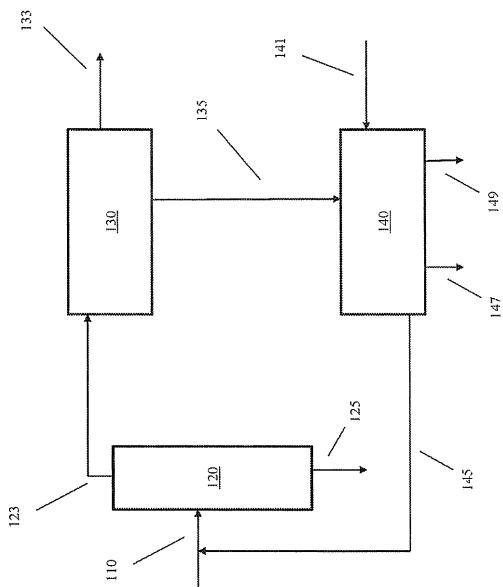


FIG. 1

【図 2】

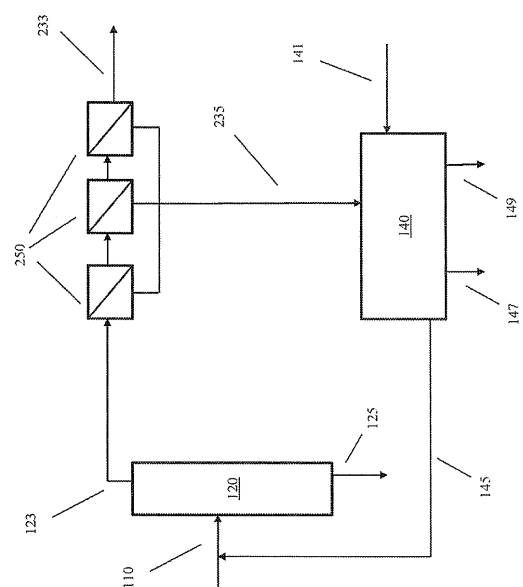


FIG. 2

【図 3】

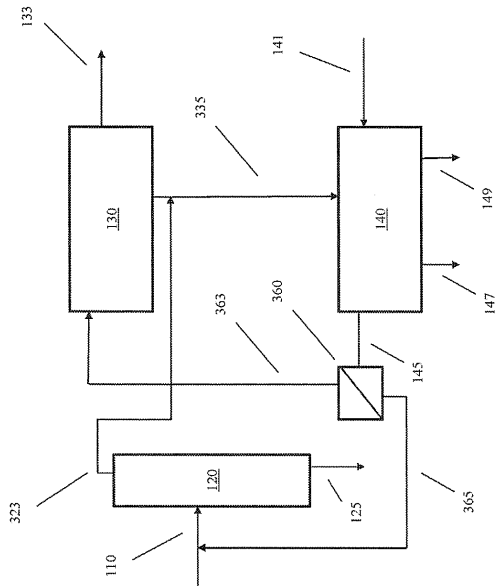


FIG. 3

【図 4】

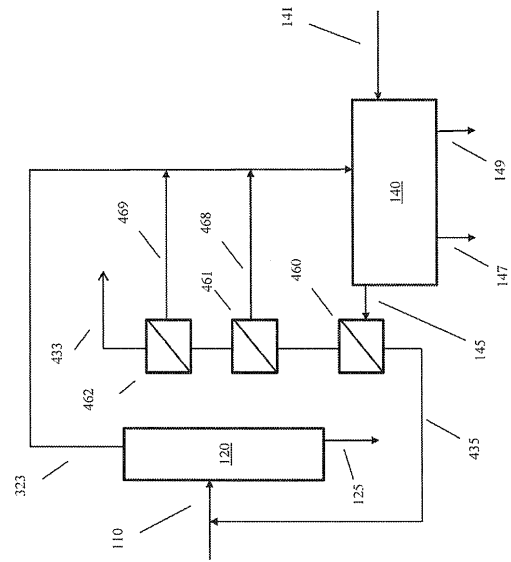


FIG. 4

【図 5】

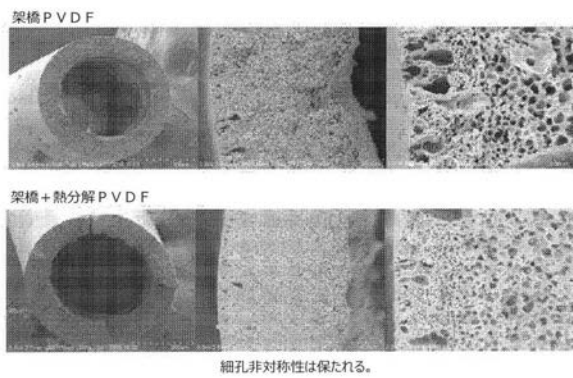


FIG. 5

【図 6】

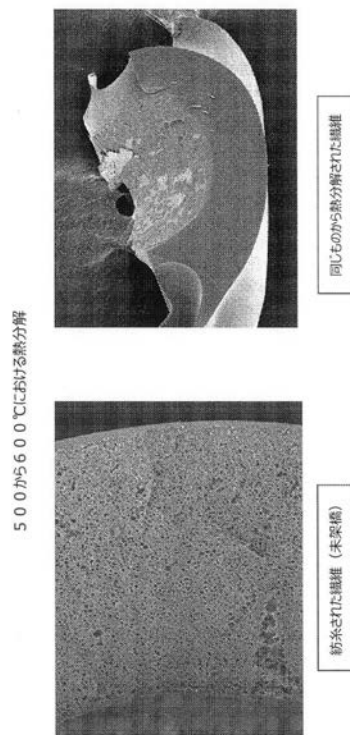


FIG. 6

【図 7】

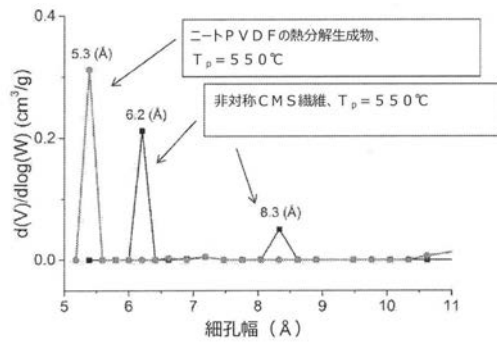


FIG. 7

【図 8】

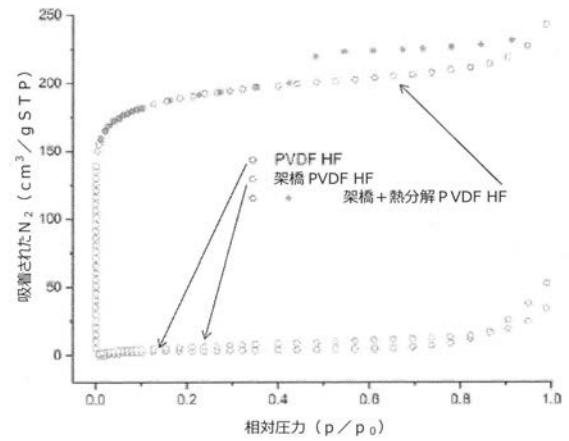


FIG. 8

【図 9】

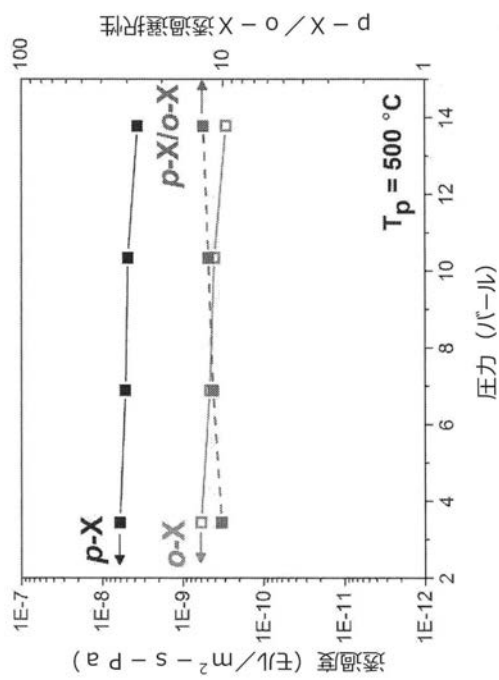


FIG. 9

【図 10】

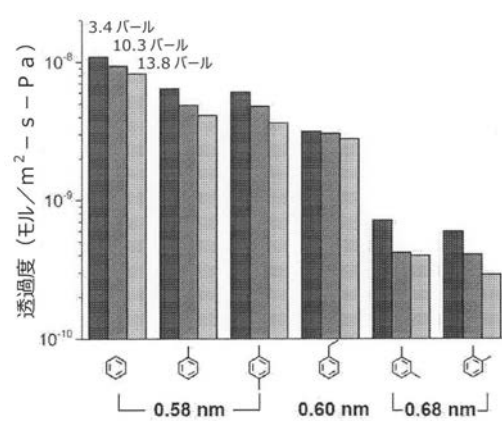


FIG. 10

【図 1 1】

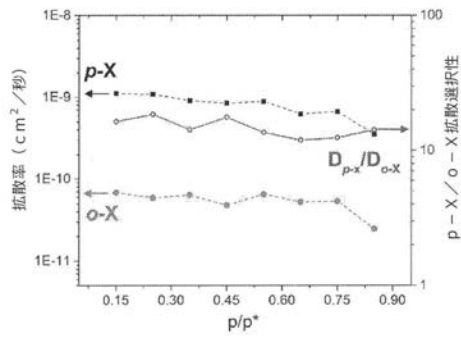


FIG. 11

【図 1 2】

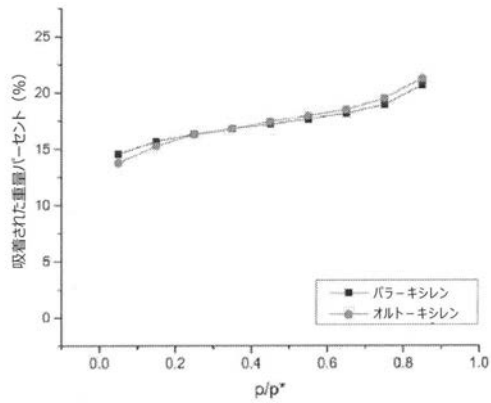


FIG. 12

【図 1 4】

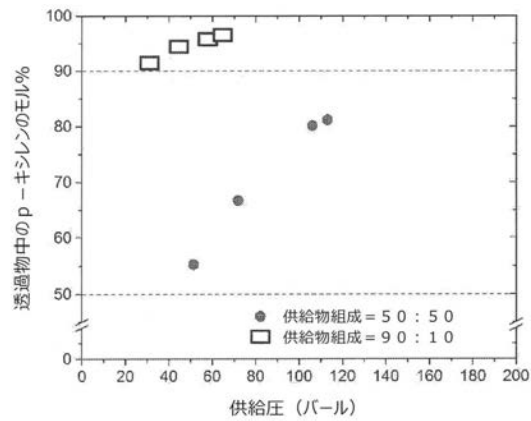


FIG. 14

【図 1 3】

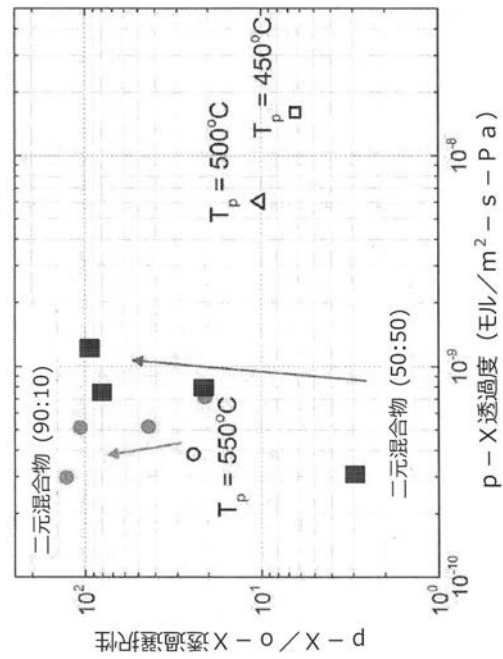


FIG. 13

【図 1 5】

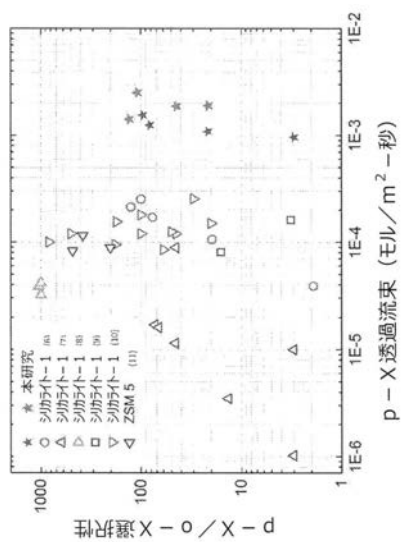


FIG. 15

【図 16】

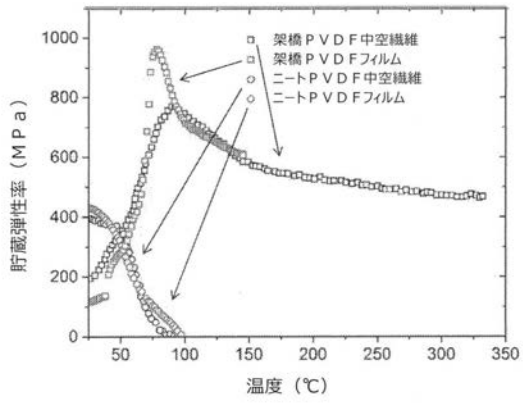


FIG. 16

【図 17】

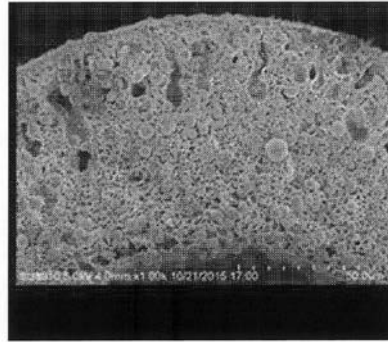


FIG. 17

【図 18】

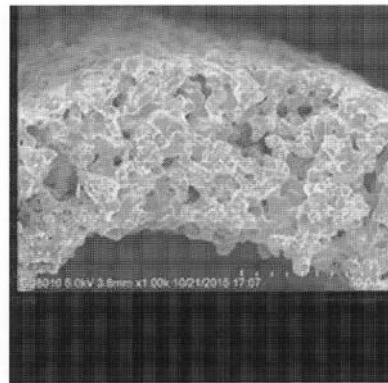


FIG. 18

【図 19】

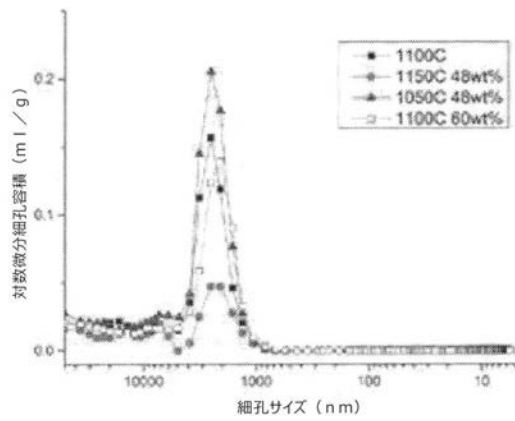


FIG. 19

【図 20】

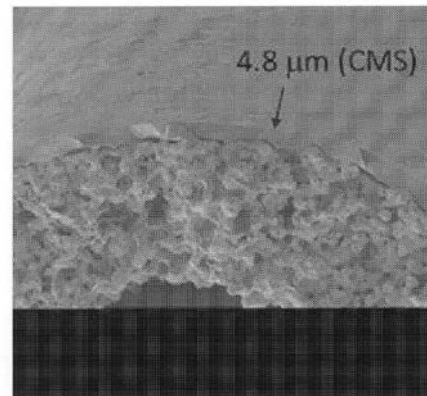


FIG. 20

【 図 2 1 】

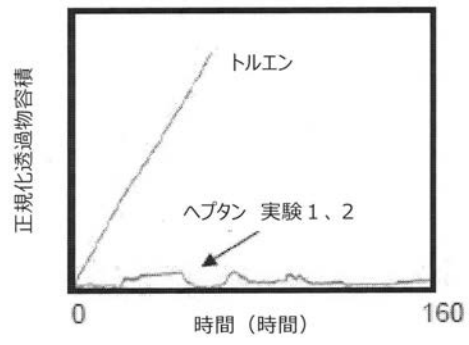


FIG. 21

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2016/061259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D53/22 B01D69/12 C07C7/144 B01D61/00 B01D61/02 B01D71/02 ADD. 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) C07C B01D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 571 444 A (BLACK LAURA E [CA] ET AL) 18 February 1986 (1986-02-18) abstract figure 1 column 4, lines 3-19,44-66 -----	1-15
X	US 4 510 047 A (THOMPSON JOHN A [CA]) 9 April 1985 (1985-04-09) abstract claim 1 -----	1-15
A	EP 0 428 052 A2 (AIR PROD & CHEM [US]) 22 May 1991 (1991-05-22) abstract page 2, lines 50-55 page 5, lines 4-45 page 7, lines 1-57 page 14, lines 19-21 ----- -/-	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 February 2017		Date of mailing of the international search report 23/02/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lançon, Eveline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/061259

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013 094744 A (TOYO BOSEKI) 20 May 2013 (2013-05-20) abstract	1-15
A	----- NITESH BHUWANIA ET AL: "Engineering substructure morphology of asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes", CARBON, vol. 76, 1 September 2014 (2014-09-01), pages 417-434, XP055200317, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/j.carbon.2014.05.008 the whole document	1-15
A	----- US 2015/321147 A1 (FLEMING SHAWN P [US] ET AL) 12 November 2015 (2015-11-12) abstract paragraphs [0010], [0027], [0028] -----	1
L	G. E. KING ET AL: "Northward migration of the eastern Himalayan syntaxis revealed by OSL thermochronometry", SCIENCE, vol. 353, no. 6301, 18 August 2016 (2016-08-18), pages 800-804, XP055343571, ISSN: 0036-8075, DOI: 10.1126/science.aaf2637 the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/061259

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4571444	A	18-02-1986	CA 1228302 A DE 3477772 D1 EP 0160140 A2 JP H0434975 B2 JP S60228433 A US 4571444 A	20-10-1987 24-05-1989 06-11-1985 09-06-1992 13-11-1985 18-02-1986
US 4510047	A	09-04-1985	CA 1231985 A DE 3485657 D1 EP 0145126 A2 JP S60130680 A US 4510047 A	26-01-1988 21-05-1992 19-06-1985 12-07-1985 09-04-1985
EP 0428052	A2	22-05-1991	CA 2029484 A1 DE 69031973 D1 DE 69031973 T2 EP 0428052 A2 ES 2110958 T3	15-05-1991 26-02-1998 30-04-1998 22-05-1991 01-03-1998
JP 2013094744	A	20-05-2013	JP 5906675 B2 JP 2013094744 A	20-04-2016 20-05-2013
US 2015321147	A1	12-11-2015	AU 2015255756 A1 CA 2947884 A1 KR 20160149310 A SG 11201609272T A US 2015321147 A1 WO 2015172050 A2	22-12-2016 12-11-2015 27-12-2016 29-12-2016 12-11-2015 12-11-2015

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 15/08 (2006.01)	C 0 7 C 15/08	
C 0 7 C 7/144 (2006.01)	C 0 7 C 7/144	
C 0 1 B 17/90 (2006.01)	C 0 1 B 17/90	Z
B 0 1 J 38/00 (2006.01)	B 0 1 J 38/00	3 0 1 R
B 0 1 J 35/02 (2006.01)	B 0 1 J 35/02	A

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JP,KE,KG,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

(74)代理人 100140109
弁理士 小野 新次郎

(74)代理人 100118902
弁理士 山本 修

(74)代理人 100106208
弁理士 宮前 徹

(74)代理人 100120112
弁理士 中西 基晴

(74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰

(74)代理人 100205453
弁理士 柴田 朝彦

(72)発明者 マクール, ベンジャミン・エイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 0 1 , アナンデール, アップルツリー・ドライブ 1 2

(72)発明者 デックマン, ハリー・ダブリュー
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 0 9 , クリントン, ウッズ・エッジ・コート 2

(72)発明者 ライヴリー, ライアン・ピー
アメリカ合衆国ジョージア州 3 0 3 0 9 , アトランタ, ピーチツリー・ストリート 1 0 8 0 , ユニット・ナンバー 1 2 1 2

(72)発明者 コウ, ドン・イエウン
アメリカ合衆国ジョージア州 3 0 3 4 5 , アトランタ, シャローフォード・ロード 2 5 0 0 , ノースイースト, アpartment 8 3 2 8

(72)発明者 パートリッジ, ランドール・ディー
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 8 3 0 , カリフォン, スレイターズ・ファーム・ロード 3 3

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA14 GA25 MA01 MA08 MA22 MA25 MA31 MC05 MC28
MC29 MC54 MC58 MC59 MC90 PA01 PA02 PB03 PB12 PB13
PB25 PB32 PB68
4G169 AA10 DA05 EA02X
4H006 AA02 AD19 BD82 BD84