

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5557328号
(P5557328)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014. 7. 23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014. 6. 13)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 71/02 (2006.01)

B O 1 D 71/02

B O 1 D 69/08 (2006.01)

B O 1 D 69/08

C O 1 B 31/02 (2006.01)

C O 1 B 31/02 1 O 1 A

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-227204 (P2010-227204)
 (22) 出願日 平成22年10月7日(2010. 10. 7)
 (65) 公開番号 特開2012-81375 (P2012-81375A)
 (43) 公開日 平成24年4月26日(2012. 4. 26)
 審査請求日 平成25年8月27日(2013. 8. 27)

(出願人による申告) 平成22年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究「省エネルギー革新技术開発事業／先導研究／次世代分離プロセス用カーボン膜モジュールの研究開発」産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000004385
 N O K株式会社
 東京都港区芝大門1丁目12番15号
 (73) 特許権者 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100066005
 弁理士 吉田 俊夫
 (74) 代理人 100114351
 弁理士 吉田 和子
 (72) 発明者 山本 浩和
 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 N O
 K株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空系炭素膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

湿式または乾湿式紡糸工程、乾燥工程および炭化処理工程を基本工程とする中空系炭素膜の製造方法において、

紡糸原液と芯液を用いて紡糸して得られた中空系状物をボビンに巻き取った後、中空系状物を水槽中に設置した状態でボビンの両端部間をつなぐ線に沿って切断し、これを水中に保管した後、その両端を解放した状態で重力方向への吊り下げを行って中空系状物について芯液および水の除去を行い、さらに1本毎に上端部を解放した状態で中空系状物下端へのおもりの吊り下げを行って中空系状物のポリマー部分の乾燥を行うことを特徴とする中空系炭素膜の製造方法。

【請求項 2】

水槽中に設置した中空系状物の切断が、ボビンの軸方向中心線にほぼ平行な方向に行われる請求項1記載の中空系炭素膜の製造方法。

【請求項 3】

ポリフェニレンオキシド系ポリマーをその可溶性有機溶媒に溶解させた紡糸原液が用いられる請求項1記載の中空系炭素膜の製造方法。

【請求項 4】

ポリフェニレンオキシド系ポリマーがスルホン化ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)である請求項3記載の中空系炭素膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中空系炭素膜の製造方法に関する。さらに詳しくは、成形性にすぐれた中空系炭素膜を大量かつ迅速に得ることを可能とする中空系炭素膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素膜は、種々の無機膜の中でもすぐれた気体分離性を示し、かつ有機膜が適用できない耐熱性、耐薬品性が要求される環境でも使用可能なことから、その実用性が期待されている。また、中空系膜は耐圧性にすぐれ、かつ単位容積当りに占める膜面積が大きく、コンパクトな分離膜モジュールの作製が可能となる。既にこれらの特徴をあわせもつ中空系炭素膜が開発され、その製造方法として、特許文献1および同2にはポリフェニレンオキシド誘導体から中空系炭素膜を製造する方法が開示されている。これらは、中空系炭素膜の基本製造法ともいえるものであるが、これら中空系炭素膜を用いた分離膜モジュールの製造、中空系炭素膜および分離膜モジュールの量産、さらには製造能力向上のために、量産化設備を使用した条件での製造可能な技術開発が必要とされている。

10

【0003】

かかる中空系炭素膜は、下記の如き紡糸工程、乾燥工程、不融化处理工程および炭化处理工程を基本工程とする(特許文献2参照)。

- (1) 紡糸工程：ポリフェニレンオキシド誘導体ポリマーの有機溶媒溶液(紡糸原液)を2重管構造の中空系紡糸ノズルを用いて、湿式紡糸法または乾湿式紡糸法によって、無機塩水溶液、水などの芯液と同時に押し出す(特許文献2図2参照)
- (2) 乾燥工程：紡糸工程で得られた誘導体ポリマーの中空系状物を乾燥する
- (3) 不融化处理工程：乾燥した中空系状物を150～300℃、0.5～4時間の加熱処理を実施する(但し、この工程は任意)
- (4) 炭化处理工程：前駆体不融化处理膜を 10^{-4} 気圧以下の減圧下、もしくはヘリウム、アルゴンガス、窒素ガスなどで置換した不活性ガス雰囲気下で450～850℃で0.5～4時間加熱する

20

【0004】

ここで、ポリマーの乾燥工程では、中空系状物の乾燥に先立ち、中空系状物の中空部分に残留する芯液を取り除くことが必要となる。このため、芯液の除去を容易にするために、中空系状物を所定の長さで切り揃えた後、中空系状物1本毎に、重力方向に吊り下げて、中空系状物の中空部分に残留する芯液を取り除くことが必要とされる。その後、中空系状物のポリマー部分の水分を蒸発させるといった乾燥が行われる。

30

【0005】

このような従来の技術による中空系炭素膜の製造は、作業効率の点から改善が求められており、また得られる中空系炭素膜の欠陥発生割合が高く、かかる点についても改良が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0006】

【特許文献1】特開2006-231095号公報

【特許文献2】特開2009-34614号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、成形性にすぐれた中空系炭素膜を大量かつ迅速に得ることを可能とする中空系炭素膜の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

かかる本発明の目的は、湿式または乾湿式紡糸工程、乾燥工程および炭化处理工程を基本工程とする中空系炭素膜の製造方法において、紡糸原液と芯液を用いて紡糸して得られた中空系状物をボビンに巻き取った後、中空系状物を水槽中に設置した状態でボビンの両端部間をつなぐ線に沿って切断し、これを水中に保管した後、その両端を解放した状態で重力方向への吊り下げを行って中空系状物について芯液および水の除去を行い、さらに1本毎に上端部を解放した状態で中空系状物下端へのおもりの吊り下げを行って中空系状物のポリマー部分の乾燥を行うことによって達成される。

【発明の効果】

【0009】

本発明に係る中空系炭素膜の製造方法は、中空系炭素膜の量産化、製造能力向上を可能にするとともに、成形性にすぐれた中空系状物が得られるといったすぐれた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明に係る中空系炭素膜の製造方法において、ボビンに巻き取られた中空系炭素膜がカッターで切断された一例を示す斜視図である

【図2】各中空系状物に、両端を解放した状態でおもりが吊り下げられた一例を示す図である

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の中空系炭素膜の製造方法においては、湿式または乾湿式紡糸工程、乾燥工程および炭化处理工程を基本工程とする中空系炭素膜の製造方法において、紡糸原液と芯液を用いて紡糸して得られた中空系状物をボビンに巻き取った後、中空系状物を水槽中に設置した状態でボビンの両端部間をつなぐ線に沿って、好ましくはボビンの軸方向中心線とほぼ平行な方向に切断し、これを水中に保管した後、その両端を解放した状態で重力方向への吊り下げを行って中空系状物について芯液および水の除去を行い、さらに1本毎に上端部を解放した状態で中空系状物下端へのおもりの吊り下げを行って中空系状物のポリマー部分の乾燥を行うといった工程が行われる。

【0012】

中空系炭素膜の製造材料としては、公知の炭素形成材料(ポリマー)のいずれも用いることができるが、好ましくは特許文献1～2記載のポリフェニレンオキシド系ポリマー、例えばポリフェニレンオキシドあるいはその芳香族環の1～4個の水素原子がハロゲン原子、スルホン基、カルボキシル基、低級アルキル基、トリ低級アルキルシリル基、ジアリールホスフィノ基で直接または-CH₂-基を介して置換された誘導体であるもの等が用いられる。ここで、低級アルキル基は、炭素数1～5のアルキル基を指している。かかるポリマーを原料とする中空系炭素膜の製造は、次のような過程に従って製造される。

【0013】

まず、ポリマーを任意の可溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンまたはこれらの混合物などに、約20～40重量%、好ましくは約25～35重量%の濃度に溶解させた紡糸原液を調製する。調製された紡糸原液を、湿式紡糸法または乾湿式紡糸法によって、二重管環状構造の中空系紡糸ノズルの外管から凝固浴中に押し出し、紡糸ノズルの内管からは、製膜原液の溶媒とポリマーに対しては非溶解性の芯液を同時に押し出すことにより、中空系状物を成形する。このとき、二重管環状構造の中空系紡糸ノズルの外管の径と巻き取り速度の比などを適宜調節することにより得られる前駆体高分子中空系膜を経て、本発明の所定の膜外径を有する中空系炭素膜を得ることができる。また、芯液および凝固浴は、製膜原液の溶媒と混合するが、ポリマーとは非溶解性の溶媒、例えば上記ポリフェニレンオキシド系ポリマーに対しては、水または硝酸アンモニウム、塩酸アンモニウム、硫酸アンモニウムなどのアンモニウム塩水溶液が用いられる。このとき、芯液および凝固浴の温度は、-20～60℃、好ましくは0～30℃である。

【 0 0 1 4 】

中空系状物の乾燥に際しては、はじめに、2重管構造の中空系紡糸ノズル等を用いて、ポリフェニレンオキシド系ポリマーをメタノール、ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒に溶解した溶液(紡糸原液)と無機塩水溶液、水などの芯液とを同時に押し出して成形した中空系状物のボビンへの巻き取りが行われる。ここでボビンとしては、その外周が0.5~2.0m、好ましくは0.7~1.2m程度のものが用いられ、中空系状物の巻き取り速度は10~60m/分、好ましくは20~40m/分程度で行われる。また、巻き取られる中空系状物の長さは、100~8000m、好ましくは2000~4000mとされる。このように中空系状物をボビンに巻き取ることにより、中空系状物の中空部分は完全に芯液で満たされた状態となり、さらには中空系状物同士が絡み合わない状態で巻き取ることが可能となる。

10

【 0 0 1 5 】

次いで、ボビンに巻き取られた中空系状物を水槽中に設置し、ボビンの軸方向中心線にほぼ平行な方向に、カッター等で中空系状物を切断して、所定の長さ、すなわち0.3~2.0m、好ましくは0.5~1.5mの長さの中空系状物とし、これらはそのまま水中にて保管される。ここで、中空系状物の切断過程または保管過程において、中空系状物の中空部分に空気が入ってしまうと、後記比較例に示される如く得られる中空系には形状変形、曲がり、折れ、つぶれなどが発生するようになる。なお、切断方向のボビンの両端部間をつなぐ線に沿ってとは、ボビンの軸方向中心線に平行な線上のほか、ボビン1の両端部2、2間をつなげるような任意の切断3、例えば斜めの線上での切断も含まれ、このような切断が巻き取られた中空系状物の束4に適用される(図1参照)。

20

【 0 0 1 6 】

続いて、所定の長さの中空系状物について、1本毎に両端を解放した状態での重力方向への吊り下げが行われる。この吊り下げによって、中空系状物に存在する芯液および水は下端から流れ落ちるが、吊り下げに先立って中空系状物の中空部分に空気が混入していない状態、すなわち完全に芯液および水で満たされた状態とすることにより、すべての芯液および水が一度に流れ落ちて水溜まりが発生せず、速やかな水抜きを達成することができるようになる。また、水溜まりが残存しない速やかな水抜きにより、中空系状物の曲がり、折れ等の不具合が発生せず、ひいては中空系状物の均一な乾燥が可能となることから、成形性にすぐれた中空系炭素膜を得ることができる。

【 0 0 1 7 】

吊り下げによる芯液および水の除去の後、乾燥、すなわち中空系状物のポリマー部分から水分の除去が行われる。乾燥に際しては、図2にその一態様が示される如く、上端部を解放した状態で、粘着テープ5等で固定された中空系状物6の下端にクリップ状のおもり7が設置される。クリップ状のおもりの設置は、中空系状物が乾燥時に収縮することにもなって発生する曲がり、折れ、つぶれ等の形状変形を防止するといった効果を奏する。おもり重量の目安は、外径約0.4~0.8mmの中空系状物1m当たり、約0.5~4g、例えば約1gに設定される。

30

【 0 0 1 8 】

乾燥は、中空系状物が完全に乾燥する条件であれば特に限定されないが、一般には20~80℃、好ましくは25~35℃で、0.5~4時間程度行われる。

40

【 0 0 1 9 】

乾燥された中空系状物は、そのまま炭化処理を行うこともできるが、好ましくは炭化処理の前に不融化処理が行われる。不融化処理では、150~300℃程度で0.5~4時間といった炭化温度よりも低い温度で加熱処理を施すことにより行われる。かかる不融化処理により、中空系炭素膜としての性能が特に改善されることとなる。

【 0 0 2 0 】

炭化処理は、前駆体高分子中空系膜を公知の方法、例えば前駆体高分子中空系膜を容器内に収容し、 10^{-4} 気圧以下(約10Pa以下)の減圧下もしくはヘリウム、アルゴンガス、窒素ガスなどで置換した不活性ガス雰囲気下で減圧処理することなく加熱処理することにより行われる。加熱条件は、前駆体を構成する材料の種類、その量などにより異なるが、一般

50

には上記 10^{-4} 気圧以下(約10Pa以下)の減圧下もしくは不活性ガス雰囲気下では、450～850、0.5～4時間といった条件が適用される。

【実施例】

【0021】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0022】

実施例

ポリフェニレンオキシド系ポリマーとして、スルホン化ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)50gを、ジメチルホルムアミド150gに溶解させて、製膜原液を調製した。調製された製膜原液を、外管の外径0.5mm、内径0.25mmの2重管構造のノズルの外管に、また15重量%の硝酸アンモニウム水溶液を芯液として、製膜原液と芯液とを同時に水中に湿式紡糸法により押し出して中空糸状物(前駆体高分子中空糸膜)を得、これを約30m/分の速度で外周1mの回転ボビンに巻き取った。中空糸状物の総長は、3,000mであった。

【0023】

次いで、ボビンに巻き取られた中空糸状物を水槽中に設置して、その状態を保ったまま、ボビンの軸方向中心線に正しく平行な方向に、カッターで中空糸状物を切断して長さ1mの中空糸を3000本得、これを水中にて保管した。このとき、中空糸状物切断時およびその後の水中保管においては、中空糸状物の中空部分に空気が入ることがないように注意を払った。

【0024】

この1mの中空糸状物は、1本毎に両端を解放した状態で重力方向への吊下げを、その一端を粘着テープ上に貼り付けることにより実施した。かかる吊下げによって、中空糸状物の中空部分などに存在する水は速やかに下端から流れ落ちるため、芯液および水の除去が容易であった。芯液および水の除去が完了したことを目視で確認した後、中空糸状物の曲がりや折れを防止すべく、重量1gのクリップ状のおもりを中空糸状物の下端に設置した。

【0025】

以上の操作を、得られた中空糸3000本すべてに対して実施したところ、吊り下げおよびおもり設置の処理速度は、作業員1名当たり平均20秒/本であった。

【0026】

吊り下げおよびおもりの設置後、25℃、約1時間で中空糸状物が乾燥したことを確認し、乾燥を終了した。乾燥後、300℃、1時間の加熱を行い不融化处理を実施し、さらに不活性ガス雰囲気下での600℃、1時間の加熱による炭化处理を行い、中空糸炭素膜を得た。得られた中空糸炭素膜は、曲がりおよび折れのない成形性の良いものであった。

【0027】

比較例1

実施例において、中空糸状物の回転ボビンへの巻き取りを行うことなく水槽中に入れて保存して切り出しを行い、同様に中空糸炭素膜を製造した。その結果、所定の長さへの切り出しを1本毎に行う必要性が生じ、また中空糸状物同士が絡まり、この絡まりを解くための作業中に空気が混入してしまった。さらに中空糸状物の吊り下げおよびおもり設置の処理速度は、作業員1名当たり平均55秒/本であった。

【0028】

比較例2

実施例において、ボビンへ巻き取られた中空糸状物の切断を空気中にて行い、得られた中空糸状物は水中にて保管を行い、同様に中空糸状物を製造した。空気中での切断により中空糸状物の中空部分に、一部空気が混入してしまい、そのため水溜まりが多数箇所発生し、吊り下げによっても芯液および水は速やかに下端から流れ落ちなかった。ここで、中空糸状物の吊り下げおよびおもり設置の処理速度は、作業員1名当たり平均55秒/本であった。

【0029】

この中空系状物の中空部に留まっている芯液および水を除去すべく、中空系状物を振り回すなどの作業を行ったところ、この作業にかなりの時間を要した。水を除去後、同様に中空系炭素膜を製造したが、水溜まりが存在したために、乾燥が不均一となり、乾燥後に中空系状物の曲がり、折れが多数発生し、これは不融化処理および炭化処理後も解消されることはなく、成形性は悪いものであった。

【0030】

比較例3

実施例において、中空系状物下端へのクリップ状のおもりの設置を行わずに乾燥を行い、同様に中空系炭素膜を製造した。乾燥後の中空系膜は、著しい形状変形、曲がり、折れ、つぶれが発生し、不融化処理、炭化処理後においても、形状変形により成形性の良い中空系炭素膜は得られなかった。

10

【0031】

比較例4

実施例において、中空系状物の下端におもりを設置するに際して、中空系状物の上端についてもセロハンテープを用いて閉口した状態、すなわち中空系状物の上端、下端のいずれも閉じた状態での乾燥を行い、同様に中空系炭素膜を製造した。乾燥後の中空系状物には、多数のつぶれ箇所が発生し、また成形性も悪かった。

【0032】

比較例5

実施例において、芯液および水の除去を行うことなく、また中空系状物の下端におもりを設置するに際して、比較例4と同様に中空系状物の上端、下端のいずれも閉じた状態での乾燥を行い、同様に中空系炭素膜を製造した。乾燥後の中空系状物には、多数のつぶれ箇所が発生し、また成形性も悪かった。

20

【0033】

比較例6

実施例において、芯液および水の除去を完全に行うことなく、また中空系状物の下端におもりを設置するに際して、比較例4と同様に中空系状物の上端、下端のいずれも閉じた状態での乾燥を行い、中空系炭素膜を製造した。乾燥後の中空系状物には、多数のつぶれ箇所が発生し、また成形性も悪かった。

【0034】

比較例7

実施例において、中空系状物の吊り下げが1本毎ではなく、水中で保管されている中空系状物50本を束ねて、一方の端を閉じた状態にならないようにひもを用いてゆるく縛った状態としたものを用い、この50本すべての中空系状物について芯液および水の除去が完了したことを目視で確認した後、重量50gのおもりを中空系状物の束の下端に設置し、乾燥を行った。乾燥後、中空系状物の束は、中空系状物がお互いに付着した状態となっており、これを解くのは困難な状態であった。また、束ねたことによって束の表面部分および中央部分の中空系状物では乾燥条件が同条件とはならず、またおもりの重量が均等に中空系1本1本に分配されないため、中空系の変形を完全には防止できず、中空系状物の曲がり、折れを多数発生させた。

30

40

【0035】

以上の結果から、次のようなことがいえる。

(1) 比較例1の結果より、中空系状物のボビンへのボビン巻き取りは、中空系膜の量産化、製造能力向上の手段として有効であることが示された。

(2) 比較例2の結果より、ボビンへ巻き取られた中空系状物の切断が、完全に水で満たされた状態、すなわち中空系状物の中空部分に空気が入らないようにすることが、中空系炭素膜の量産化、製造能力向上のために有効な方法であることが示された。

(3) 比較例3の結果より、中空系状物の水除去後の乾燥におけるおもりの設置が良好な成形性を得るために必要であることが示された。

(4) 比較例4～6の結果より、中空系状物の吊り下げおよびその後の乾燥過程において

50

、中空系状物の両端を解放した状態で行うことが必要であることが示された。

(5) 比較例 7 の結果より、中空系状物の吊り下げによる水等の除去等は、1 本ずつ行うことが必要であることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明方法により得られる中空系炭素膜は、特に気体分離用炭化膜として有用であり、水素の製造、二酸化炭素の分離回収、排気ガスの分離回収、天然ガス分離、ガスの除湿、アルコールの脱水装置、空気からの酸素の製造などの分野において利用される。

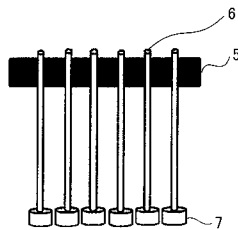
【符号の説明】

【0037】

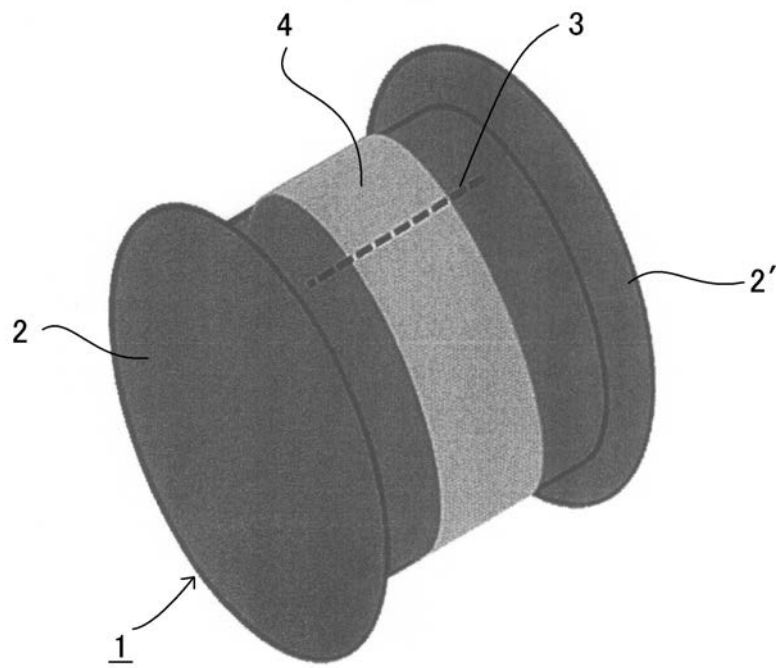
- | | |
|-----|----------|
| 1 | ボビン |
| 2、2 | ボビン両端部 |
| 3 | 切断 |
| 4 | 中空系状物の束 |
| 5 | 粘着テープ |
| 6 | 中空系状物 |
| 7 | クリップ状の荷重 |

10

【図 2】



【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 井川 雄介
神奈川県藤沢市辻堂新町4 - 3 - 1 NOK株式会社内
- (72)発明者 幸田 穰
神奈川県藤沢市辻堂新町4 - 3 - 1 NOK株式会社内
- (72)発明者 高橋 良栄
神奈川県藤沢市辻堂新町4 - 3 - 1 NOK株式会社内
- (72)発明者 吉宗 美紀
茨城県つくば市東1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 原谷 賢治
茨城県つくば市東1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 片山 真紀

- (56)参考文献 特開平02 - 004419 (JP, A)
特開平07 - 047221 (JP, A)
特開2009 - 034614 (JP, A)
米国特許出願公開第2010 / 0021503 (US, A1)
特開2006 - 231095 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 53 / 22、61 / 00 - 71 / 82
C02F 1 / 44
Thomson Innovation