



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687149 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

- (21) 申请号 200880021720. 9
- (22) 申请日 2008. 06. 27
- (30) 优先权数据
169001/2007 2007. 06. 27 JP
- (85) PCT申请进入国家阶段日
2009. 12. 24
- (86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2008/062117 2008. 06. 27
- (87) PCT申请的公布数据
W02009/001970 JA 2008. 12. 31
- (73) 专利权人 日本碍子株式会社
地址 日本爱知县
- (72) 发明人 市川明昌 野中久义 富田俊弘
- (74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
代理人 钟晶
- (51) Int. Cl.
B01D 69/12 (2006. 01)
B01D 69/10 (2006. 01)
B01D 71/02 (2006. 01)
- (56) 对比文件
JP 特开 2002-293656 A, 2002. 10. 09, 说明

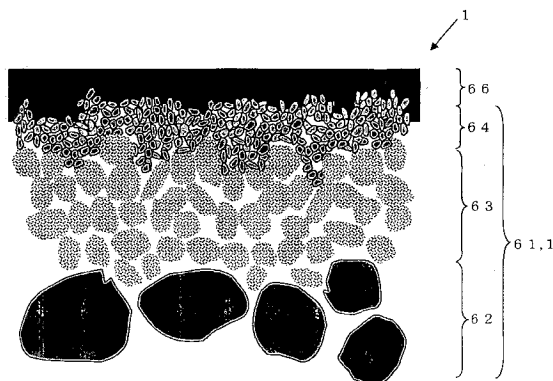
书 23 - 29 段 .
 EP 1723999 A1, 2006. 11. 22, 说明书第 35 - 44 段 .
 EP 1723999 A1, 2006. 11. 22, 说明书第 35-44 段, 实施例 9, 附图 1.
 JP 特开 2002-66280 A, 2002. 03. 05, 说明书第 13 - 26 段 .
 CN 1744941 A, 2006. 03. 08, 说明书第 5 也第 2 段 .
 范晓丹等 . 微孔氧化铝分离膜的制备与改性 . 《中国陶瓷工业》. 2000, 第 7 卷 (第 3 期), 32 - 34.

审查员 郑丽丽

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 6 页

(54) 发明名称
 分离膜复合体和分离膜复合体的制造方法

(57) 摘要
 本发明提供一种分离膜复合体和分离膜复合体的制造方法。在多孔质体 (61) (表面层 (64)) 上直接形成碳膜 (66), 且中间层 (63) 的厚度为 10 ~ 100 μm 的分离膜复合体 (1), 能够作为比以往提高了通量和选择性的过滤膜而利用。



CN 101687149 B

1. 一种分离膜复合体,其特征在于,为具有多孔质体和在该多孔质体的表面形成有分离膜的复合体,

所述多孔质体包括基材、在该基材上形成的中间层和在该中间层上形成的表面层,

在该多孔质体的表面层上直接形成所述分离膜,且所述中间层由具有比所述基材的平均细孔径小的一次粒子的凝集体构成,其厚度为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的分离膜复合体,其中,所述多孔质体为整块形状。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的分离膜复合体,其中,所述分离膜为分子筛碳膜。

4. 一种陶瓷过滤膜,其特征在于,由权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的分离膜复合体构成,能够分离水和乙醇。

5. 一种分离膜复合体的制造方法,其特征在于,为制造具有多孔质体和在该多孔质体的表面形成有分离膜的复合体的方法,包括:

形成基材、在该基材上使用由具有比基材的平均细孔径小的一次粒子的凝集体构成的粒子来形成厚度为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的中间层、在该中间层上形成表面层而得到所述多孔质体的工序,以及在该多孔质体的所述表面层上直接形成所述分离膜的工序。

6. 根据权利要求 5 所述的分离膜复合体的制造方法,其中,所述多孔质体为整块形状。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的分离膜复合体的制造方法,其中,所述分离膜为分子筛碳膜。

分离膜复合体和分离膜复合体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及分离膜复合体以及制造分离膜复合体的方法,该分离膜复合体为具有多孔质体和在该多孔质体的表面形成有分离膜的复合体。

背景技术

[0002] 对应于在分子水平上从多个物质(气体等)混合物中选择地分离特定物质(气体等)这样的技术要求,作为过滤膜一般已知有采用聚砜、硅、聚酰胺、聚酰亚胺等作为分离膜。

[0003] 但是,这些分离膜由于是高分子树脂制,如果在被分离体的混合物中含有有机溶剂,则会有膜容易变质恶化、被分离体自身被限定这样的问题。

[0004] 在这里,近几年来作为在化学稳定性和耐热性上优异的膜,已经提案有在多孔质体(多孔质基材)上形成作为分离膜的碳膜的复合体。

[0005] 例如,在专利文献1中提案有如下的分子筛碳膜:在气孔率为30~80%的陶瓷多孔质体表面上形成硅溶胶、氧化铝溶胶等涂层,在其表面密合有碳含量为80%以上且存在细孔直径为1nm以下的多个细孔的分子筛碳膜。该分子筛碳膜可以通过涂布液状热固化性树脂(酚树脂)形成高分子膜后,在非氧化性氛围气下550~1100℃进行热处理而得到。

[0006] 图3为显示这样的分子筛碳膜(分离膜复合体)截面的模式图。如图3所示的分子筛碳膜3具有多孔质体31和在该多孔质体31表面形成的碳膜36,在多孔质体31的表面形成硅溶胶、氧化铝溶胶等溶胶层35(涂层),在该溶胶层35上密合碳膜36。

[0007] 专利文献1:日本专利第3647985号公报

发明内容

[0008] 但是,实际上在(陶瓷)多孔质体表面形成碳膜来制作过滤膜,特别是在通量(Flux、渗透通量)和选择性(分离系数 α)上不能满足,有改善的必要性。

[0009] 另外还发现,如专利文献1公开的含浸硅溶胶于多孔质体(多孔质基材)的表面,在其上形成碳膜的方法,由于溶胶层的形成使碳膜的细孔径变大,虽然对 C_3H_8/C_3H_6 等分子径为0.43nm以上的分子量比较大的一部分物质(气体等),提高了选择性,但是对其它的工业上应用性高的 CO_2/CH_4 、 N_2/O_2 、水/EtOH等分子量比较小的体系,容易降低选择性。另外,也意识到由硅溶胶产生的压力损失的影响使通量低。

[0010] 本发明为鉴于上述事情而完成的发明,作为该课题的结果提供一种得到过滤膜的方法,其为在多孔质体上形成有分离膜(例如,碳膜)的过滤膜,比以往提高了通量(渗透通量)和选择性。重复研究的结果发现通过使构成(作为过滤膜可适用的)分离膜复合体的层的厚度和粗糙度为特定的条件,解决了上述课题,从而完成本发明。

[0011] 即,首先由本发明提供一种分离膜复合体(称为第1分离膜复合体),为具有多孔质体和在该多孔质体的表面形成有分离膜的复合体,其中,多孔质体包括基材、在该基材上形成的中间层和在该中间层上形成的表面层,在该多孔质体的表面层上直接形成分离膜,

且中间层的厚度为 10 ~ 100 μm 。

[0012] 然后,由本发明提供一种分离膜复合体(称为第 2 分离膜复合体),为具有多孔质体和在该多孔质体的表面形成有分离膜的复合体,其中,多孔质体包括基材、在该基材上形成的中间层和在该中间层上形成的表面层,在该多孔质体的表面层上直接形成分离膜,且中间层由具有比基材的平均细孔径小的一次粒子的凝集体构成。

[0013] 本说明书中,仅表述为“本发明涉及的分离膜复合体”时,是指第 1 分离膜复合体和第 2 分离膜复合体这两者。

[0014] 本发明涉及的第 1 分离膜复合体中,中间层的厚度更优选为 10 ~ 50 μm 。

[0015] 本发明涉及的分离膜复合体中,“直接”意味着没有介入任何其他物质,而在本发明涉及的分离膜复合体中,如专利文献 1 在多孔质体的分离膜(碳膜)形成部分上没有形成溶胶层。表面层是位于构成多孔质体层中表面的层,由于在其上形成分离膜,因此不是构成作为分离膜复合体表面的层。中间层和表面层可以各自为单层,也可以分别由 2 层以上构成。

[0016] 本发明涉及的分离膜复合体适合用于所述多孔质体为整块形状的情况。

[0017] 本发明涉及的分离膜复合体适合用于所述分离膜为分子筛碳膜的情况。

[0018] 然后,由本发明提供一种由上述任何一种分离膜复合体构成的、可以分离水和乙醇的陶瓷过滤膜。

[0019] 另外,由本发明提供一种除了上述水和乙醇这样的液体混合物之外,可以在分子水平上分离氧气和氮气这样的混合气体等、且由上述任何一种分离膜复合体构成的陶瓷过滤膜。

[0020] 然后,由本发明提供一种分离膜复合体的制造方法(称为第 1 分离膜复合体的制造方法),为制造具有多孔质体和在该多孔质体的表面形成有分离膜的复合体的方法,包括:形成基材、在该基材上形成厚度为 10 ~ 100 μm 的中间层、然后在该中间层上形成表面层而得到多孔质体的工序,以及在该多孔质体的表面层上直接形成分离膜工序。

[0021] 由本发明提供一种分离膜复合体的制造方法(称为第 2 分离膜复合体的制造方法),为制造具有多孔质体和在该多孔质体的表面形成有分离膜的复合体的方法,包括:形成基材、在该基材上使用由具有比基材的平均细孔径小的一次粒子的凝集体组成的粒子(二次粒子)来形成中间层、然后在该中间层上形成表面层而得到多孔质体的工序,以及在该多孔质体的表面层上直接形成分离膜工序。

[0022] 本说明书中,仅表述为“本发明涉及的分离膜复合体的制造方法”时,是指第 1 分离膜复合体制造方法和第 2 分离膜复合体制造方法这两者。

[0023] 本发明涉及的第 1 分离膜复合体的制造方法中,被形成的中间层的厚度更优选为 10 ~ 50 μm 。

[0024] 本发明涉及的分离膜复合体的制造方法中,“直接形成分离膜”意味着和多孔质体的表面层之间没有介入任何其他物质,而在本发明涉及的分离膜复合体中,如专利文献 1 在多孔质体的分离膜(碳膜)形成部分,即,多孔质体的表面层上没有形成溶胶层。

[0025] 本发明涉及的分离膜复合体制造方法适合用于所述多孔质体为整块形状的情况。

[0026] 本发明涉及的分离膜复合体制造方法适合用于所述分离膜为分子筛碳膜的情况。

[0027] 本说明书中凝集体是指一次粒子凝集成一定形状的凝集体。该凝集体构成二次粒

子。致密体是指不存在由内部气体残存而引起的空隙或气孔的烧结体。致密体是和多孔体相对的概念。该致密体构成一次粒子。

[0028] 本说明书中压力损失是测定每 1cm^2 单位膜面积以 $N(\text{L}/\text{min})$ 供给 He 气体时的压差 $\Delta P(\text{kgf}/\text{cm}^2)$, 由下式求出的压力损失 K 。

[0029] 压力损失 $K = \Delta P/N(\text{kgf} \cdot \text{min}/\text{L})$

[0030] 本说明书中, 分离膜复合体的浸透汽化分离性能指标中分离系数是透过侧液体组成比与供给侧液体组成比的比, 由下式求出的水 / 乙醇的分离系数 α 。下式中, Perm(水) 和 Perm(乙醇) 是各自透过膜的水和乙醇的质量浓度 (质量比%), Feed(水) 和 Feed(乙醇) 是指各自的供给液的水和乙醇的质量浓度 (质量%)。

[0031] 分离系数 $\alpha = (\text{Perm}(\text{水})/\text{Perm}(\text{乙醇})) / (\text{Feed}(\text{水})/\text{Feed}(\text{乙醇}))$ 本说明书中, 分离膜复合体的浸透汽化分离性能指标中通量 (Flux、 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$) 是由下式求出的。下式中, Q 表示透过液质量 (kg), A 表示分离膜的面积 (m^2), t 表示时间 (h)。

[0032] $\text{Flux} = Q/(A \times t)$

[0033] 本说明书中平均细孔径 (μm) 是由压汞法测定的值。平均粒径 (μm) 是由 X 线透过式粒度分布测定装置 (后述的实施例中, 岛津制作所制 Sediograph5000-02 型) 测定的 50% 粒径的值。

[0034] 本发明涉及的分离膜复合体在多孔质体 (表面层) 上直接形成分离膜 (制膜), 不设置溶胶层。因此, 没有如专利文献 1 所示发明那样, 因溶胶层的影响而降低选择性。本发明涉及的分离膜复合体, 相对于 CO_2/CH_4 、 N_2/O_2 、水 / EtOH 等分子量比较小且工业上应用性高的体系, 也可以发挥高选择性。

[0035] 本发明涉及的分离膜复合体, 由于不设置溶胶层, 因此, 没有由溶胶层引起的压力损失的增加, 也没有通量的降低。

[0036] 本发明涉及的第 1 分离膜复合体的中间层的厚度为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$, 薄。因此, 本发明涉及的分离膜复合体的总压力损失小, 可以得到高的通量。

[0037] 本发明涉及的第 2 分离膜复合体由于由凝集体构成中间层, 因此, 可以更低地抑制压力损失。其结果, 由于提高透过气体的透过性, 本发明涉及的第 2 分离膜复合体的分离系数和通量都高。由本发明涉及的第 2 分离膜复合体, 例如通过由水 / 乙醇 (EtOH) 的比为 10/90 质量%、供给液的温度为 75°C 条件的水 - 乙醇浸透汽化分离法来评价, 可以得到分离系数 α 为 100 以上且通量为 $1\text{kg}/\text{m}^2$ 以上的 (陶瓷) 过滤膜。

[0038] 本发明涉及的分离膜复合体的制造方法可以得到本发明涉及的分离膜复合体, 实现优异的效果。

附图说明

[0039] 图 1 是显示本发明涉及的分离膜复合体一实施方式的图, 是扩大的显示孔格内壁面截面一部分的示意图。

[0040] 图 2 是显示本发明涉及的分离膜复合体其它实施方式的图, 是扩大的显示孔格内壁面截面一部分的示意图。

[0041] 图 3 是显示具有以往溶胶层的分离膜复合体一示例的图, 是扩大的显示孔格内壁面截面一部分的示意图。

- [0042] 图 4 是表示实施例 2 中多孔质体截面的照片。
- [0043] 图 5 是表示比较例 1 中多孔质体截面的照片。
- [0044] 图 6 是显示本发明涉及的分离膜复合体一实施方式的图,是显示整体的立体图。
- [0045] 符号说明
- [0046] 1 分离膜复合体
- [0047] 2 分离膜复合体
- [0048] 3 分子筛碳膜
- [0049] 12 隔壁
- [0050] 13 孔格
- [0051] 15,16 端面
- [0052] 17 周面
- [0053] 51 多孔质体
- [0054] 53 中间层
- [0055] 61 多孔质体
- [0056] 62 基材
- [0057] 63 中间层
- [0058] 64 表面层
- [0059] 66 碳膜

具体实施方式

[0060] 以下,对于本发明一边参照适宜的附图,一边说明实施方式,但是本发明不应解释为受这些的限制。在不损害本发明宗旨的范围内,基于本领域技术人员的知识,可以进行各种变更、修正、改良和置换。例如,附图虽然是表示本发明的优选实施方式的附图,但是本发明并不限制于由附图所表示的方式或由附图表示的情报中。在实施或鉴证本发明后,可以适用于与本说明书中记载的具有同样的手段或等同的手段,但是优选的手段为以下所述的手段。

[0061] 首先,说明有关本发明涉及的分离膜复合体。图 1 和图 6 是显示本发明涉及的分离膜复合体一实施方式的图。图 6 是显示整体的立体图,而图 1 是扩大的显示孔格内壁面截面一部分的示意图。

[0062] 图 1 和图 6 所示分离膜复合体 1 作为整体外形为圆柱状(参照图 6),且呈现在(圆柱的)轴方向上具有构成流体通路的多个孔格 13 的整块形状(藕一般的形状)。由多孔质体 61 的隔壁 12 所划分的孔格 13(例如)在与轴方向垂直的截面为圆形,在孔格 13 的内壁面形成碳膜 66(参照图 1)。内壁面是形成作为空间的孔格 13 的实体部的隔壁 12 的表面。

[0063] 分离体复合膜 1 中,例如被分离体的水和乙醇的混合物从入口侧的端面 15 导入孔格 13 中,在到达出口侧端面 16 的过程中,构成混合物的一种物质的水在形成于孔格 13 内壁面上的碳膜 66 中被选择性地分离,透过隔壁 12,从分离膜复合体 1 的最外周面 17 排出。即,可以将混合物分离为作为一种物质的水和作为残余的其它物质的乙醇,分离膜复合体 1(例如)可以作为对水和乙醇具有高的分离特性的过滤膜而利用。

[0064] 分离膜复合体 1 如图 1 所示是具有多孔质体 61(隔壁 12)和在该多孔质体 61(隔

壁 12) 的表面形成有分离膜的碳膜 66 的复合体。多孔质体 61 从内部侧进一步由平均粒径为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 且平均细孔径为 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的基材 62、由具有比基材的平均细孔径小的一次粒子的凝集体构成的厚度为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 且平均细孔径为 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 的中间层 63 和厚度为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 且平均细孔径为 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的表面层 64 构成。然后, 不形成溶胶层, 在表面层 64 上 (表面) 直接形成分离膜的碳膜 66。

[0065] 图 2 是显示本发明涉及的分隔膜复合体其它实施方式的图, 与图 1 同样的是扩大的显示孔格内壁面截面一部分的示意图。图 2 所示的分隔膜复合体 2 与图 1 所示的分隔膜复合体 1 不同, 构成多孔质体 51 的中间层是以致密体构成的中间层 53。其它的由于与分隔膜复合体 1 相同, 因此省略说明。

[0066] 然后, 以制作上述的分隔膜复合体 1 的情况为一个例子, 说明本发明涉及的分隔膜复合体的制造方法。首先, 得到构成多孔质体 61 的基材 62, 可以用已知的手段进行。例如, 使用多孔质材料, 由挤出成形法得到成形体后, 进行烧成, 可以得到整块形状的基材 62。然后, 在该基材 62 的表面, 使用由凝集体 (或致密体) 组成的陶瓷粒子, 调节制膜的时间使烧成后的膜厚度为 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ (致密体时为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$), 由过滤制膜法制膜后, 进行烧成, 形成中间层 63。进一步, 通过在中间层 63 上使用平均粒径为 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ 的陶瓷粒子, 由过滤制膜法制膜后, 进行烧成, 形成表面层 64, 得到多孔质体 61。应形成中间层 63 和表面层 64 的基材 62 的表面的地方为孔格 13 的内壁面。

[0067] 作为基材 62 的多孔质材料 (陶瓷粒子的材料) 从耐腐蚀性和由温度变化引起细孔径变化小的角度或得到充分的强度的角度出发, 例如可以使用氧化铝, 除此之外, 还可以使用堇青石、莫来石、碳化硅、二氧化钛等。

[0068] 作为中间层 63 和表面层 64 的多孔质材料 (陶瓷粒子的材料) 可以使用与基材 62 同样的材料。形成中间层 63 的 (例如) 氧化铝粒子可以使用比形成平均粒径为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的基材 62 的 (例如) 氧化铝粒子的平均粒径小的粒子, 例如平均粒径为 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 的粒子。形成表面层 64 的 (例如) 氧化铝粒子可以使用比形成中间层 63 的 (例如) 氧化铝粒子的平均粒径更小的粒子, 例如平均粒径为 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ 的粒子。中间层 63 和表面层 64 的形成由过滤制膜法进行时, 各自的多孔质材料使用在水等溶剂中以规定的比例混合有由想要的平均粒径的氧化铝粒子等组成的结构粒子、由玻璃料 (glass frit) 的粉末等组成的烧结助剂和粘合剂而得的浆料。粘合剂的含量相对于构成浆料的无机质成分含量的比例优选为 $2 \sim 10$ 质量%。

[0069] 然后, 在得到的多孔质体 61 的表面 (表面层 64 的表面) 形成碳膜 66 (分隔膜)。应形成碳膜 66 的多孔质体 61 的表面的地方为先前形成中间层 63 和表面层 64 的孔格 13 的内壁面, 是隔壁 12 的表面。碳膜 66 是使成为之后的碳膜 66 的前体溶液与多孔质体 61 的表面接触, 在其表面进行制膜。制膜 (前体溶液的堆积和干燥) 可以进行 1 次以上, 分开多次进行。然后, 可以通过在氮气氛围气下, 大约为 $500 \sim 900^\circ\text{C}$, 优选为 700°C 前后, 进行碳化来形成。碳化除了在氮气氛围气之外, 还可以在真空状态或氩气、氦气等惰性氛围气下进行。如果在不到 500°C 的温度下进行碳化, 碳化变得不充分, 有降低作为分子筛膜的选择性或透过速度的危险。而另一方面, 如果在超过 900°C 的温度下进行碳化, 通过收缩细孔径, 有减少透过速度的危险。

[0070] 作为用于形成碳膜 66 的使前体溶液与多孔质体 61 的表面接触的手段可以采用浸

渍法、旋涂法和喷涂法等手段。如本实施方式多孔质体为整块形状时,如果采用浸渍法,可以容易地形成碳膜。成为碳膜 66 的前体溶液可以是酚树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、糖醇树脂、聚酰亚胺树脂、环氧树脂等热固性树脂,或聚乙烯等热塑性树脂,或纤维素系树脂等,或在甲醇、丙酮、THF、NMP、甲苯等有机溶剂或水等中混合、溶解有这些树脂的前体物质的溶液。使用前体溶液进行制膜时,可以根据含在其中的树脂的种类,实施适宜的热处理。

[0071] 以下,基于实施例进一步详细的说明本发明,但是本发明不受这些实施例的限制。

[0072] 实施例 1

[0073] 经过由挤出成形法的成形和烧成,制成平均粒径为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 且平均细孔径为 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的整块形状的基材。然后,一边以制膜的时间来调节膜的厚度,一边通过过滤制膜法在得到的基材的孔格内壁面上使由直径为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 的一次粒子的凝集体组成的平均粒径为 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 的氧化铝粒子(二次粒子)堆积后,进行烧成,形成厚度为 $10 \mu\text{m}$ 、平均粒径为 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 的中间层。接下来,一边以制膜的时间调节膜的厚度,一边通过过滤制膜法在中间层的上面进一步使平均粒径为 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ 的氧化铝粒子堆积后,进行烧成,形成厚度为 $10 \mu\text{m}$ 、平均粒径为 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的表面层,得到多孔质体。

[0074] 然后,在多孔质体的孔格的内壁面使用碳膜的前体溶液由浸渍法进行反复 3 次的堆积和干燥,进行制膜,然后在氮气氛围气下、 700°C ,进行碳化,在表面层上进一步形成碳膜,得到分离膜复合体。

[0075] 由水-乙醇浸透汽化分离法评价得到的分离膜复合体。试验条件为水/乙醇(EtOH)的比为 10/90 质量%,供给液的温度为 75°C 。表 1 显示中间层的粒子形态(凝集体或致密体)、中间层的厚度、浸透汽化分离性能(分离系数、通量)和压力损失。

[0076] 实施例 2

[0077] 除了将中间层的厚度为 $100 \mu\text{m}$ 以外,与实施例 1 同样地制作分离膜复合体,在与实施例 1 同条件下,由水-乙醇浸透汽化分离法来评价。表 1 显示中间层的粒子形态(凝集体或致密体)、中间层的厚度、浸透汽化分离性能(分离系数、通量)和压力损失。另外,图 4 显示形成碳膜后的多孔质体截面的照片。实施例 2 中,在同条件下制作 2 个多孔质体,图 4 是使用其中之一的多孔质体进行切断后的照片。

[0078] 实施例 3

[0079] 除了在中间层的形成时使用由致密体构成的氧化铝粒子和将中间层的厚度为 $50 \mu\text{m}$ 以外,与实施例 1 同样地制作分离膜复合体,在与实施例 1 同条件下,由水-乙醇浸透汽化分离法来评价。表 1 显示中间层的粒子形态(凝集体或致密体)、中间层的厚度、浸透汽化分离性能(分离系数、通量)和压力损失。

[0080] 实施例 4

[0081] 除了将中间层的厚度为 $500 \mu\text{m}$ 以外,与实施例 1 同样地制作分离膜复合体,在与实施例 1 同条件下,由水-乙醇浸透汽化分离法来评价。表 1 显示中间层的粒子形态(凝集体或致密体)、中间层的厚度、浸透汽化分离性能(分离系数、通量)和压力损失。

[0082] 比较例 1

[0083] 除了在中间层的形成时使用由致密体构成的氧化铝粒子和将中间层的厚度为 $500 \mu\text{m}$ 以外,与实施例 1 同样的制作分离膜复合体,在与实施例 1 同条件下,由水-乙醇浸透汽化分离法来评价。表 1 显示中间层的粒子形态(凝集体或致密体)、中间层的厚度、浸

透汽化分离性能（分离系数、通量）和压力损失。另外，图 5 显示形成碳膜后的多孔质体截面的照片。比较例 1 中，在同条件下制作 2 个多孔质体，图 5 是使用其中之一多孔质体进行切断后的照片。

[0084] 表 1

[0085]

	中间层的粒子形态	中间层的厚度 (μm)	分离系数 α 水/EtOH	通量 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)	压力损失 ($\text{kgf}\cdot\text{min}/\text{L}$)
实施例 1	凝集体	10	160	1.6	0.7
实施例 2	凝集体	100	100	1	1.2
实施例 3	致密体	50	100	0.8	1.4
实施例 4	凝集体	500	90	0.8	1.5
比较例 1	致密体	500	40	0.2	3.2

[0086] 考察

[0087] 如表 1 的实施例 1 ~ 4 的结果所示，中间层的厚度为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 范围的分离膜复合体被赋予了良好的分离性能。另外，在中间层的形成时使用由凝集体制成的氧化铝粒子的分离膜复合体发挥良好的分离性能。与具有使用由致密体构成的氧化铝粒子、且超过 $100 \mu\text{m}$ 厚度的中间层的分离膜复合体（比较例 1）的分离性能相比是明显的。

[0088] 由实施例 1 和实施例 2 的结果可知，在中间层形成时使用由凝集体构成的氧化铝粒子时，通过使厚度变薄，可以同时提高分离系数 α 和通量（压力损失）。这推测为通过变薄中间层的厚度，提高透过气体的通过性。

[0089] 工业上的应用性

[0090] 本发明涉及的分离膜复合体可以广泛地应用于从多种物质（气体等）的混合物中选择性地分离特定的物质（气体等）的过滤膜的用途等中。

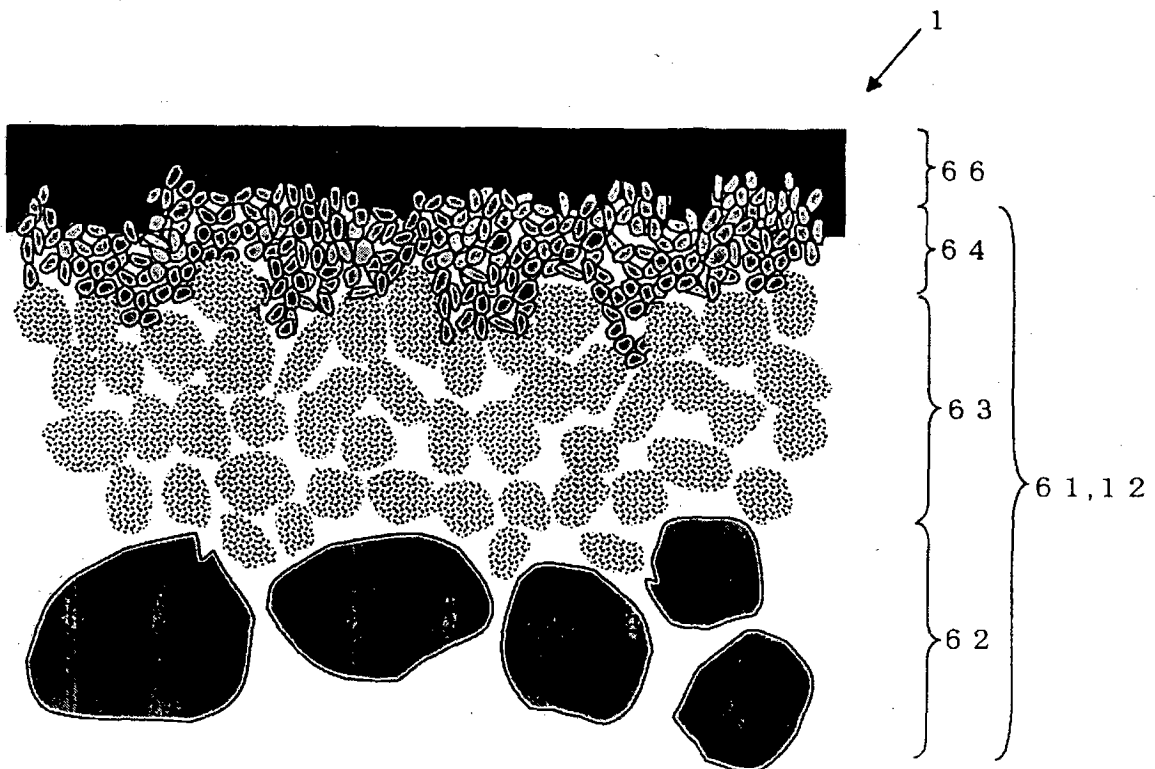


图 1

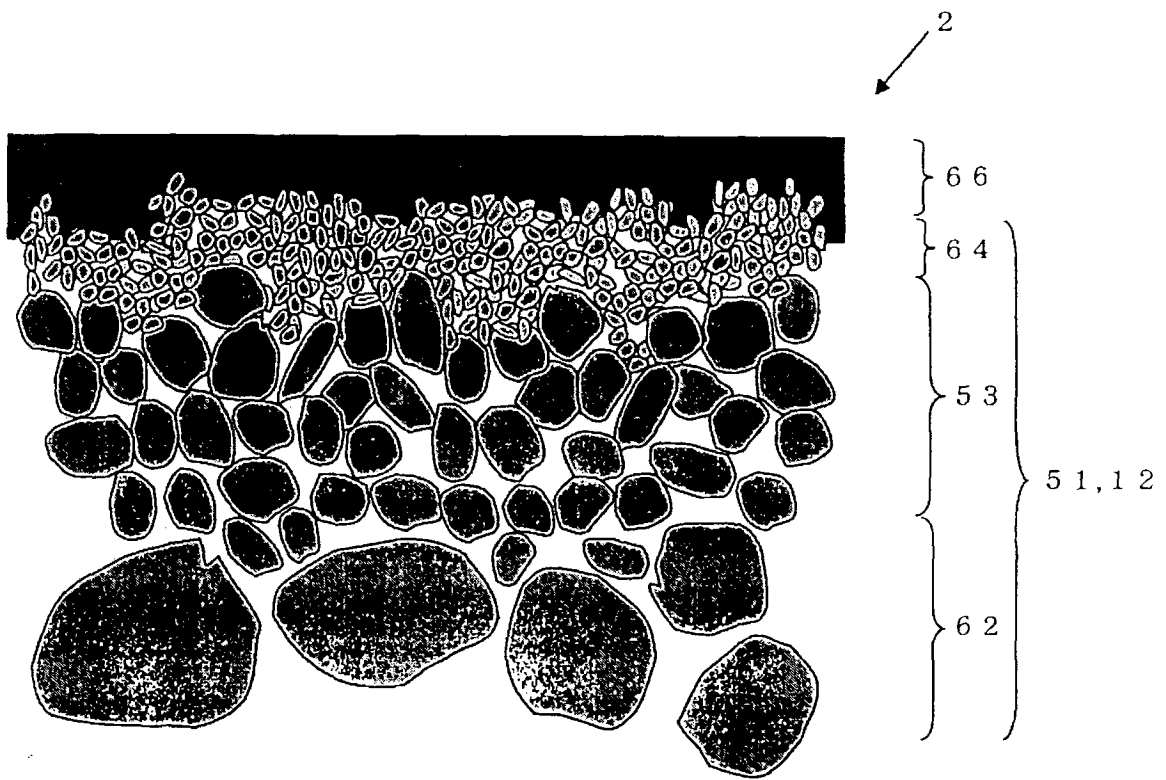


图 2

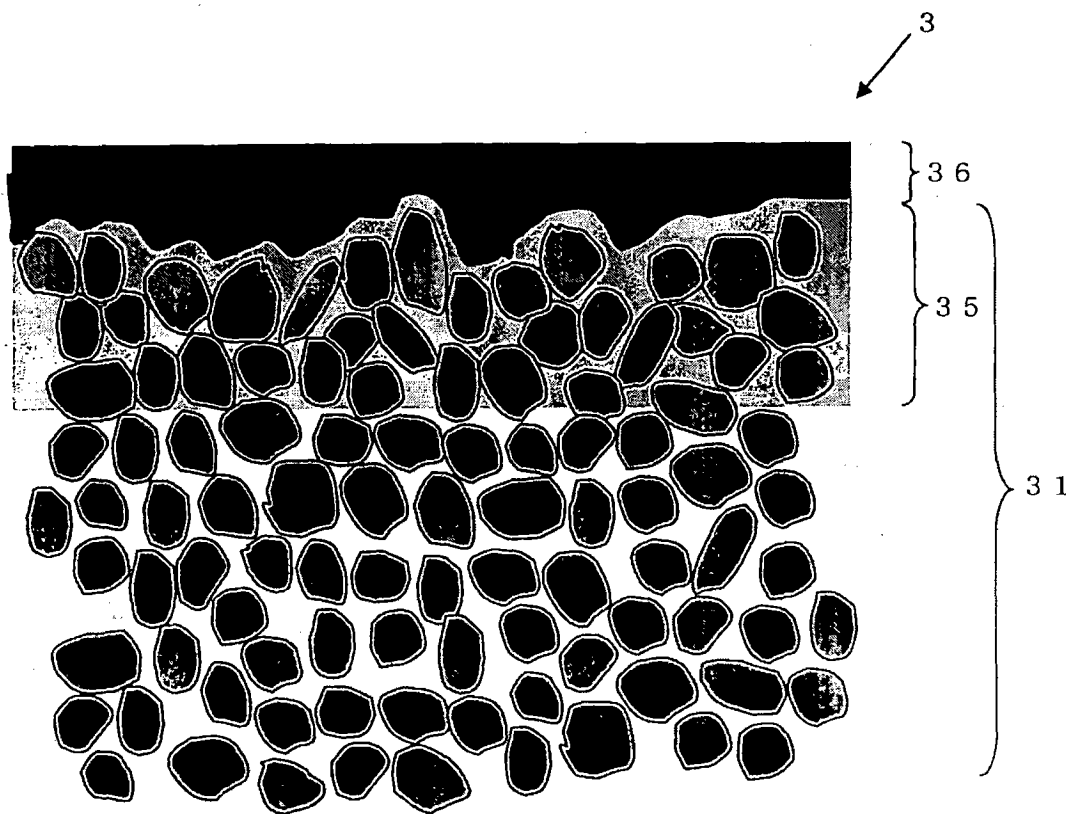


图 3

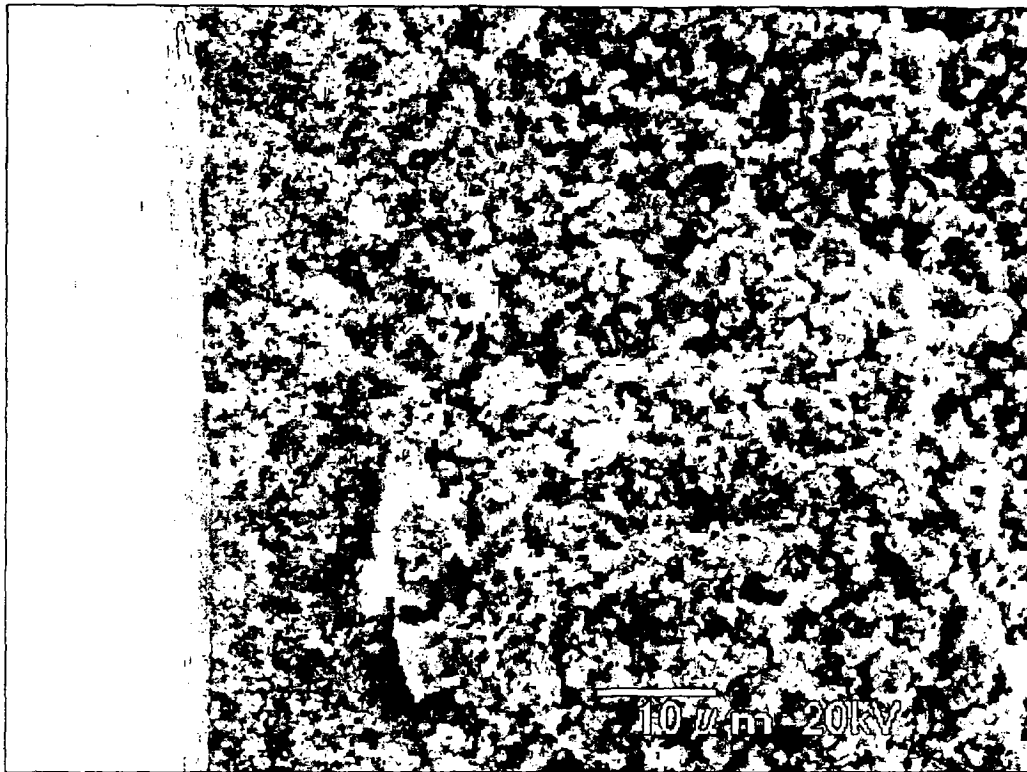


图 4

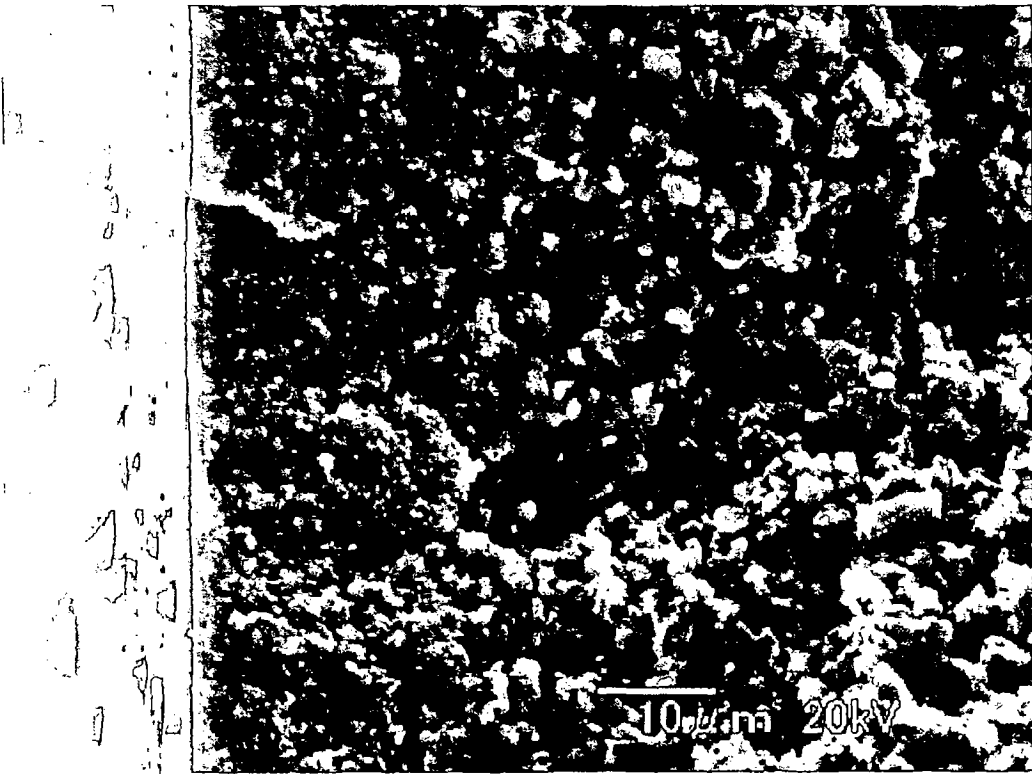


图 5

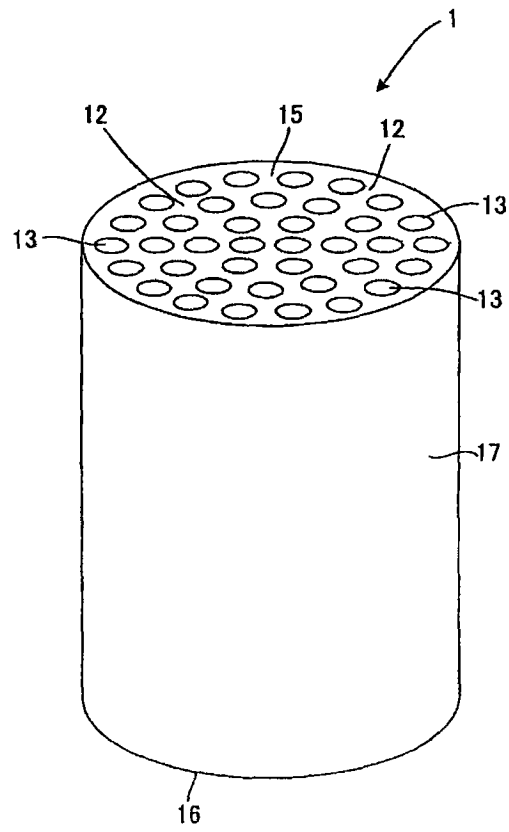


图 6