



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111836678 A

(43) 申请公布日 2020.10.27

(21) 申请号 201980018570.4

(22) 申请日 2019.02.19

(30) 优先权数据

2018-047502 2018.03.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/006148 2019.02.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/176474 JA 2019.09.19

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 田中健太郎 山下祐树 近藤大

竹内康作 三原崇晃 堀口智之

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 牛蔚然

(51) Int.Cl.

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

流体分离膜

(57) 摘要

本发明提供能够长时间维持分离性能的流体分离膜。本发明为具有包含致密层的分离层的流体分离膜,其吸附有合计为2~10,000ppm的在大气压下于16℃为液体或固体的单环式或二环式芳香族化合物、和10~250,000ppm的水。

1. 流体分离膜, 其具有包含致密层的分离层, 所述流体分离膜吸附有合计为2~10, 000ppm的在大气压于16℃为液体或固体的单环式或二环式芳香族化合物、和10~250, 000ppm的水。

2. 根据权利要求1所述的流体分离膜, 其中, 所述芳香族化合物为选自由甲苯、苯、乙苯、异丙苯、苯酚、苯甲醇、苯甲醚、苯甲醛、苯甲酸、苯乙酮、苯磺酸、硝基苯、苯胺、苯硫酚、苜腈、苯乙烯、二甲苯、甲酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸和甲苯胺组成的组中的至少一种化合物。

3. 根据权利要求2所述的流体分离膜, 其中, 所述芳香族化合物为选自由甲苯、苯和二甲苯组成的组中的至少一种化合物。

4. 根据权利要求3所述的流体分离膜, 其中, 所述芳香族化合物为甲苯。

5. 根据权利要求4所述的流体分离膜, 其中, 吸附有2ppm以上的甲苯。

6. 根据权利要求4或5所述的流体分离膜, 其中, 所述芳香族化合物进一步是苯。

7. 根据权利要求6所述的流体分离膜, 其中, 甲苯的吸附量 (ppm) 相对苯的吸附量 (ppm) 之比为2以上且200以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的流体分离膜, 其中, 水的吸附量 (ppm) 相对所述芳香族化合物的吸附量 (ppm) 之比为0.5以上。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的流体分离膜, 其中, 在通过程序升温脱附质谱法以10℃/分钟从室温起至300℃为止进行升温的同时对所述芳香族化合物的产生量进行在线测定, 将产生量相对温度变化进行绘制而得的曲线对于相同芳香族化合物而言具有2个以上的峰。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的流体分离膜, 其中, 在通过程序升温脱附质谱法以10℃/分钟从室温起至300℃为止进行升温的同时对水的产生量进行在线测定, 将产生量相对温度变化进行绘制而得的曲线具有2个以上的峰。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的流体分离膜, 其中, 所述致密层包含无机材料。

12. 根据权利要求11所述的流体分离膜, 其中, 所述无机材料为碳。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的流体分离膜, 其中, 在具有多孔结构的支承体的表面形成有所述致密层。

14. 根据权利要求13所述的流体分离膜, 其中, 所述多孔结构为三维网络结构。

15. 根据权利要求14所述的流体分离膜, 其中, 所述三维网络结构为共连续多孔结构。

流体分离膜

技术领域

[0001] 本发明涉及流体分离膜。

背景技术

[0002] 作为从各种混合气体、混合液体中选择性地分离、纯化特定成分的方法，一直利用膜分离。膜分离法与蒸馏等其他流体分离法相比是节约能源的方法，因此受到关注。

[0003] 例如，天然气的纯化工厂中，需要分离、除去作为主成分的甲烷气体所包含的杂质的二氧化碳。此处，应用膜分离的情况下，在暴露于数MPa以上的高气体喷出压力的环境下，要求长时间保持高分离性能。

[0004] 另外，在化学工业中在对乙醇、乙酸中包含的杂质的水进行分离、纯化的工序中开始使用膜分离法。在这样的用途中，从生产率和品质稳定性的观点考虑，也需要具有高分离性能和长期稳定性的流体分离膜。

[0005] 为了应用于上述这样的用途，已经研究了包含碳的流体分离膜（例如，专利文献1）、包含高分子的流体分离膜（例如，专利文献2）等。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开2007-63081号公报

[0009] 专利文献2：日本特开2012-210608号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 专利文献1或2中记载的这样的流体分离膜存在无法实现工业上所要求的分离性能，虽然运作初期发挥高分离性能，但在长期使用中分离性能降低的课题。

[0012] 本发明鉴于上述一直以来的现状而完成，其课题为提供能够长时间维持高分离性能的流体分离膜。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 用于解决上述课题的本发明为具有包含致密层的分离层的流体分离膜，其吸附有2~10,000ppm的在大气压下于16℃为液体或固体的单环式或二环式芳香族化合物、和10~250,000ppm的水。

[0015] 发明效果

[0016] 通过本发明，能够提供能长时间维持分离性能的流体分离膜。

具体实施方式

[0017] <流体分离膜>

[0018] 本发明中的流体分离膜（以下，有时简称为“分离膜”）具有致密层，该致密层作为实质上的流体的分离层起作用。

[0019] 致密层的原材料没有特别限制,可应用通常的无机材料、高分子材料,但从对相对于作为本发明的流体分离膜的吸附成分的芳香族化合物的塑化、溶胀、尺寸变化进行抑制的观点考虑,优选为无机材料。无机材料没有特别限制,但优选使用二氧化硅、沸石等陶瓷、碳。其中,从对作为本发明的流体分离膜的吸附成分的水的耐性高的方面考虑,优选使用碳。

[0020] 致密层为碳的情况下,碳成分的比率优选为60~95重量%。碳成分的比率为60重量%以上时,具有流体分离膜的耐热性及耐化学品性提高的趋势。致密层的碳成分更优选为65重量%以上。另外,致密层的碳成分的比率为95重量%以下时,产生柔软性,弯曲半径变小,操作性提高。致密层的碳成分更优选为85重量%以下。

[0021] 此处,碳成分比率为将通过有机元素分析法而测得的碳、氢及氮成分的合计作为100%时的碳成分的重量分率。需要说明的是,当分离膜中的致密层和后述的其他支承体等均包含碳,且其界限不明确而被判断为由相同的碳材料形成时,可以为针对分离膜整体定量而得的值。

[0022] 流体分离膜的致密层以外的部分可以由与致密层相同的原材料形成,也可以由与其不同的原材料形成,从能够抑制剥离、开裂,提高品质稳定性的观点考虑,优选为相同的原材料。

[0023] 作为本发明的流体分离膜的优选形态,从耐压性、强度的观点考虑,可举出在具有多孔结构支承体的表面形成致密层的形态。支承体的原材料没有特别限制,可以为无机材料、高分子材料等没有特别限制,但从针对作为本发明的流体分离膜的吸附成分的芳香族化合物、水而抑制结构变化、尺寸变化进行抑制的观点考虑,优选使用碳。

[0024] 另外,从流体透过性的观点考虑,支承体的多孔结构优选为三维网络结构。所谓三维网络结构,是由各自为三维地连续的枝杈部和细孔部(空隙部)形成的结构,在通过扫描型电子显微镜对在液氮中充分冷却的试样的用镊子等割断后的截面进行表面观察时,通过枝杈部与空隙部各自连续而能够确认的结构。通过具有三维网络结构,产生枝杈部与结构体整体相互支持的效果而使应力分散于整体,因此对于压缩、弯曲等的外力具有较大的耐性,能够提高压缩强度及压缩比强度。另外,由于空隙三维状地连通,因此具有作为用于供给或排出气体、液体等流体的流路的作用。

[0025] 三维网络结构中,尤其优选为骨架的枝杈部与细孔部(空隙部)各自连续且三维地规则地交织而成的共连续多孔结构。关于具有共连续多孔结构,其能够通过使用扫描型电子显微镜对与上述同样的方式割断的截面进行表面观察时,骨架的枝杈部与空隙部各自连续且交织来确认。例如,从膜的正面侧至背面侧开有直管(圆筒状)的孔的结构为三维网络结构,但由于枝杈部与空隙部没有交织,因此不包括在共连续多孔结构中。

[0026] 支承体的多孔结构的细孔的平均直径为30nm以上时,压力损失减少,流体的透过性提高,因此优选,更优选为100nm以上。另外,平均直径为5,000nm以下时,细孔以外的部分与多孔结构整体相互支持的效果提高,压缩强度增大,因而优选,更优选为2,500nm以下。此处,所谓多孔结构的平均直径,是通过汞压法进行流体分离膜的细孔径分布测定而得的测定值。汞压法中,对多孔结构的细孔施加压力,使水银渗入,由压力与压入的水银量求出细孔容积和比表面积。然后,算出将细孔假定为圆筒时由细孔容积与比表面积的关系获得的细孔直径,汞压法中能够获取5nm~500 μ m的细孔直径分布曲线。需要说明的是,致密层实质

上不具有细孔,因此将分离膜整体作为样品而测定的细孔的平均直径可实质上视为多孔结构的细孔的平均直径。

[0027] 支承体的多孔结构优选为具有结构周期,结构周期优选为10~10,000nm。多孔结构具有结构周期表示多孔结构的均匀性高,意味着骨架粗细、细孔尺寸均匀,意味着容易得到高压压缩强度。结构周期为10,000nm以下时,骨架与细孔成为微细的结构,压缩强度提高。多孔结构的结构周期更优选为5,000nm以下,进一步优选为3,000nm以下。另一方面,结构周期为10nm以上时,细孔部流过流体时的压力损失减少而流体的透过速度提高,能够以更节约能源的方式进行流体分离。多孔结构的结构周期更优选为100nm以上,进一步优选为300nm以上。

[0028] 多孔结构的结构周期是向多孔结构照射X射线,由以小角进行散射而获得的散射强度的峰顶位置的散射角度 2θ ,通过下式而算出的。

[0029] [数学式1]

$$[0030] \quad L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

[0031] L: 结构周期, λ : 入射X射线的波长

[0032] 然而,存在结构周期大、无法通过小角散射进行观测。在该情况下,通过X射线计算机断层拍摄(X射线CT)来获得结构周期。具体而言,在将通过X射线CT而拍摄到的三维图像进行傅里叶变换后,取该二维谱的圆环平均,获得一维谱。求出与该一维谱中的峰顶位置对应的特性波长,算出其倒数作为结构周期。

[0033] 进而,多孔结构越是均匀的结构,越能够得到使应力分散于结构整体的效果,因此压缩强度提高。多孔结构的均匀性可由X射线的散射强度的强度峰的半值宽度来确定。具体而言,向支承体的多孔结构照射X射线,得到的散射强度峰的半值宽度越小,判断为均匀性越高。峰的半值宽度优选为 5° 以下,更优选为 1° 以下,进一步优选为 0.1° 以下。需要说明的是,所谓本发明中的峰的半值宽度,是在将峰的顶点设为点A,从点A引出与图的纵轴平行的直线,将该直线与光谱的基线的交点设为点B时,将点A与点B连接的线段的中点C处的峰的宽度。另外,此处所谓的峰的宽度,是与基线平行并且通过点C的直线、与散射曲线的交点间的长度。

[0034] 分离膜的比表面积优选为 $10 \sim 1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。通过使比表面积为 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,能够用于芳香族化合物、水的吸附的面积变大,能够得到更高的耐久性,因而优选,更优选为 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。通过使比表面积为 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下,膜强度提高,操作性优异,因而优选,更优选为 $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。需要说明的是,本发明中的比表面积可以依照JISR 1626 (1996),通过在流体分离膜上吸附脱附氮气而测定吸附等温线,将测得的数据基于BET式而算出。

[0035] 本发明的流体分离膜的形状为纤维形状、膜形状等而没有特别限定,但从填充效率高、每体积的分离效率高的方面、操作性优异的方面考虑,更优选为纤维形状。此处,所谓纤维形状,是指长度L相对直径D之比(纵横比 L/D)为100以上的形状。以下,就纤维形状的分离膜进行说明。

[0036] 纤维截面的形状没有限制,可以为中空截面、圆形截面、多边形截面、多叶截面、扁平截面等任意形状,但纤维截面的形状为中空截面、即中空纤维形状时,膜内的压力损失降

低,制成流体分离膜能够得到高流体透过性,因而优选。中空纤维的中空部具有作为流体的流路的作用。通过使中空纤维具有中空部,以外压式、内压式的任一种方式使流体透过的情况下,均能够得到流体尤其是在纤维轴方向上流动时的压力损失显著减少的效果,流体的透过性提高。尤其是内压式的情况下,压力损失减少,因此流体的透过速度进一步提高。

[0037] 纤维形状的情况下,优选为致密层形成于纤维的表面,该纤维的致密层以外的部分成为上述的具有多孔结构的支承体的形态。中空纤维状的情况下,致密层能够形成于内表面及外表面的一面或两面上。

[0038] 另外,流体分离膜的平均直径小时,弯曲性、压缩强度提高,因此平均直径优选为500 μm 以下,更优选为400 μm 以下,进一步优选为300 μm 以下。流体分离膜的平均直径越小,每单位容积能够填充的纤维根数增加,因此能够增加每单位容积的膜面积,从而增加每单位容积的透过流量。流体分离膜的平均直径的下限值没有特别限制,可任意确定,但从提高流体分离膜组件制造时的操作性的观点考虑,优选为10 μm 以上。

[0039] 纤维的平均长度可任意确定,但从组件化时操作性提高、流体的透过性能提高的观点考虑,优选为10mm以上。

[0040] (吸附成分)

[0041] 本发明的流体分离膜的特征在于吸附有合计2~10,000ppm的在大气压下于16℃为液体或固体的单环式或二环式芳香族化合物(以下,有时简称为“芳香族化合物”)、和10~250,000ppm的水。

[0042] 理由虽然还不明确,但本申请发明人研究的结果,发现通过使流体分离膜具有上述吸附成分,能够长时间维持分离性能。需要说明的是,在吸附有多种芳香族化合物的情况下,上述芳香族化合物的吸附量为其合计值。需要说明的是,关于吸附量为1ppm以下的各芳香族化合物,视为没有吸附。

[0043] 为了发挥这样的效果,芳香族化合物的吸附量只要为2ppm以上即可,但更优选为10ppm以上,进一步优选为100ppm以上。另外,从确保充分的流体的透过性的观点考虑,芳香族化合物的吸附量只要为10,000ppm以下即可,但更优选为5,000ppm以下,进一步优选为1,000ppm以下。

[0044] 作为在大气压下于16℃为液体或固体的单环式或二环式芳香族化合物的具体例子,可举出甲苯、苯、乙苯、异丙苯、苯酚、苯甲醇、苯甲醚、苯甲醛、苯甲酸、苯乙酮、苯磺酸、硝基苯、苯、苯硫酚、苧腈、苯乙烯、二甲苯、甲酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、邻苯二甲酸、间苯二甲、对苯二甲酸、水杨酸、甲苯胺。其中,流体分离膜包含选自甲苯、苯及二甲苯组成的组中的至少一种时,分离性能的维持效果更好,因而更优选,进一步优选为包含甲苯或苯中的至少一种,最优选为包含甲苯。

[0045] 单独吸附有2ppm以上的甲苯时,尤其是分离性能的维持效果更好,因而优选。更优选吸附有50ppm以上的甲苯。另外,甲苯的吸附量为2,000ppm以下时,可抑制流体分离膜的塑化,得到高强度,因而优选,更优选为800ppm以下。

[0046] 另外,尤其优选为吸附有甲苯和苯这两种的方式。在吸附有甲苯和苯这两种的方式中,甲苯的吸附量(ppm)相对苯的吸附量(ppm)之比为2以上时,分离性能的维持效果更好,因而优选,尤其优选为10以上。甲苯的吸附量(ppm)相对苯的吸附量(ppm)之比的上限没有特别限制,但为了发挥甲苯与苯的共存效果,优选为200以下,更优选为100以下。

[0047] 水的吸附量只要为10ppm以上即可,但为100ppm以上时,分离性能的维持效果更好,因而优选,更优选为1,000ppm以上。另外,水的吸附量只要为250,000ppm以下即可,但为150,000ppm以下时,流体分离膜的强度更高,因而优选,更优选为50,000ppm以下。

[0048] 水的吸附量(ppm)相对芳香族化合物的吸附量(ppm)之比为0.5以上时,分离性能的维持效果更好,因而优选,尤其优选为3以上。

[0049] 需要说明的是,芳香族化合物和水的吸附量可通过程序升温脱附质谱法(TPD-MS法)如下进行定量。首先,将具有温度控制器的加热装置与质谱仪直接连接,在氦气气氛中对流体分离膜进行加热。温度程序如下:首先以10℃/分钟从室温起至80℃为止进行升温(步骤1),在80℃保持30分钟(步骤2),然后以10℃/分钟升温至180℃(步骤3),在180℃保持30分钟(步骤4)。然后,对步骤1~4中的气体中的芳香族化合物及水蒸气的量进行测定。需要说明的是,为了排除流体分离膜表面上存在的液膜、液滴的影响,在肉眼观察到流体分离膜湿润的情况下,用抹布等擦拭流体分离膜表面后进行测定。

[0050] 将由仅在步骤1和2中产生的芳香族化合物气体求得的芳香族化合物的吸附量设为Aa(ppm),将由仅在步骤3和4中产生的芳香族化合物气体的量求得的芳香族化合物的吸附量设为Ba(ppm)时,若Ba/Aa为0.1以上,则能够长时间维持分离性能,因而优选,更优选为0.2以上,进一步优选为0.3以上。

[0051] 另外,将由仅在步骤1和2中产生的水蒸气求得的水的吸附量设为Aw(ppm),将由仅在步骤3和4中产生的水蒸气的量求得的水的吸附量设为Bw(ppm)时,同样地,若Bw/Aw为0.1以上,则能够长时间维持分离性能,因而优选,更优选为0.2以上,进一步优选为0.3以上。

[0052] 对于本发明的流体分离膜,在通过程序升温脱附质谱法(TPD-MS法)以10℃/分钟从室温起至300℃为止进行升温的同时对芳香族化合物(尤其优选的方式中为甲苯)的产生量进行在线测定时,优选将产生量相对温度变化进行绘制而得的曲线对于相同芳香族化合物而言具有2个以上的峰。具有2个以上的峰意味着不仅在流体分离膜表面,在内部也吸附有芳香族化合物,分离性能的维持效果增大。另外,在相同条件下对水的产生量进行在线测定时,将水的产生量相对温度变化进行绘制而得的曲线具有2个以上的峰,意味着不仅在流体分离膜表面,在内部也吸附有水,分离性能的维持效果增大,因而优选。进而,尤其优选芳香族化合物、水均具有2个以上的峰的方式。

[0053] 需要说明的是,为了排除流体分离膜表面上存在的液膜、液滴的影响,在肉眼观察到流体分离膜湿润的情况下,用抹布等擦拭流体分离膜表面后进行测定。

[0054] 需要说明的是,本发明的流体分离膜优选为用于气体分离用的膜,即为气体分离膜。尤其是优选用于从包含酸性气体的混合气体中使酸性气体富集并获取的分离用途。作为酸性气体的例子,可举出二氧化碳、硫化氢等,但从与本发明的流体分离膜包含的水分的亲和性的观点考虑,本发明的流体分离膜优选用于包含二氧化碳的混合气体,尤其是天然气的分离用途。

[0055] <流体分离膜的制造方法>

[0056] 就本发明的流体分离膜而言,作为一个例子,可通过下述制造方法制造,该制造方法包括下述工序:准备具有包含致密层的分离层的流体分离膜的工序,和使芳香族化合物及水吸附于该流体分离膜的工序。

[0057] 1.准备具有包含致密层的分离层的流体分离膜的工序

[0058] 吸附芳香族化合物和水之前的流体分离膜可使用市售的产品,但作为一个例子,可举出通过下述工序1~3制作。该例子为致密层及支承体包含碳的流体分离膜的例子。以下,将包含碳的致密层称为“致密碳层”,将包含碳的支承体称为“多孔质碳支承体”。但是,本发明中的流体分离膜的制造方法不限于以下方法。

[0059] (工序1:得到多孔质碳支承体的工序)

[0060] 工序1为通过将包含成为多孔质碳支承体的前体的树脂(以下,有时称为“支承体前体树脂”)的成型体于500℃以上且2,400℃以下进行碳化,从而得到多孔质碳支承体的工序。

[0061] 作为支承体前体树脂,可使用热塑性树脂或热固性树脂。作为热塑性树脂的例子,可举出聚苯醚、聚乙烯醇、聚丙烯腈、酚醛树脂、芳香族聚酯、聚酰胺酸、芳香族聚酰亚胺、芳香族聚酰胺、聚偏二氟乙烯、醋酸纤维素、聚醚酰亚胺及它们的共聚物。另外,作为热固性树脂的例子,可举出不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、聚酰亚胺树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、木质素树脂、氨基甲酸酯树脂、酚醛树脂、聚糠醇树脂及它们的共聚物。这些树脂可以单独使用,也可以多种使用。

[0062] 作为支承体前体树脂,优选使用能够溶液纺丝的热塑性树脂。尤其是从成本、生产率的观点考虑,优选使用聚丙烯腈或芳香族聚酰亚胺。

[0063] 包含支承体前体树脂的成型体中,优选除支承体前体树脂之外,添加能够在成型后使其消失的消失成分。例如,通过制成与由于碳化时等后续的加热而消失的树脂的树脂混合物,或将由于碳化时等后续的加热、碳化后等的洗涤而消失的粒子进行分散,从而能够形成多孔结构,并且能够控制形成多孔结构的细孔的平均直径。

[0064] 作为最终得到多孔结构的方法的一个例子,首先记载添加碳化后消失的树脂(消失树脂)的例子。首先,将支承体前体树脂与消失树脂混合,得到树脂混合物。对于混合比而言,优选相对于支承体前体树脂10~90重量%而言,消失树脂为10~90重量%。此处,消失树脂优选为选择与可碳化树脂相容的树脂。相容方法可以为仅树脂彼此混合,也可以添加溶剂。这样的可碳化树脂与消失树脂的组合没有限制,可举出聚丙烯腈/聚乙烯醇、聚丙烯腈/聚乙烯基苯酚、聚丙烯腈/聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯腈/聚乳酸等。对于得到的处于相容状态的树脂混合物而言,优选在成型过程中使其相分离。通过这样的操作,能够呈现出共连续这样的相分离结构。相分离的方法没有限制,可举出热致相分离法、非溶剂致相分离法。

[0065] 另外,作为最终得到多孔结构的方法中的其他例子,可举出添加通过碳化时等后续的加热、碳化后的洗涤而消失的粒子的方法。作为粒子的例子,可举出金属氧化物、滑石粉、二氧化硅等;作为金属氧化物的例子,可举出氧化镁、氧化铝、氧化锌等。这些粒子优选在成型前与支承体前体树脂混合,在成型后除去。对于除去方法而言,可根据制造条件、使用的粒子的性质而适当选择。例如,可以在对支承体前体树脂进行碳化的同时分解除去,或者可以在碳化前或碳化后进行洗涤。洗涤液可根据使用的粒子的性质从碱性水溶液、酸性水溶液、有机溶剂等中适当选择。

[0066] 以下,针对作为最终得到多孔结构的方法采用使支承体前体树脂与消失树脂混合得到树脂混合物的方法的情况,对后续的制造工序进行说明。

[0067] 制作纤维状的分离膜的情况下,可通过溶液纺丝而成型多孔质碳支承体的前体。

所谓溶液纺丝,为使树脂溶解于各种溶剂制备纺丝原液,并从包含成为树脂的不良溶剂的溶剂的浴中通过,使树脂凝固得到纤维的方法。作为溶液纺丝,可举出干式纺丝、干湿式纺丝、湿式纺丝。

[0068] 另外,通过适当地控制纺丝条件,能够对多孔质碳支承体的表面进行开孔。例如,利用非溶剂致相分离法进行纺丝的情况下,可举出如下方法:对纺丝原液、凝固浴的组成、温度进行适当控制的方法或同时从内管排出纺丝溶液,从外管排出与纺丝溶液相同的溶剂、溶解有消失树脂的溶液等的方法。

[0069] 对于通过这样的方法纺丝而成的纤维而言,在凝固浴中使其凝固,然后通过水洗及干燥,能够得到多孔质碳支承体的前体。此处,作为凝固液,可举出水、乙醇、盐水及它们与工序1中使用的溶剂的混合溶剂等。需要说明的是,也可以在干燥工序前浸渍于凝固浴中、水浴中,使溶剂、消失树脂溶出。

[0070] 对于多孔质碳支承体的前体而言,可以在进行碳化处理前进行不熔化处理。不熔化处理的方法没有限制,可采用已知的方法。

[0071] 对于根据需要进行了不熔化处理的多孔质碳支承体的前体而言,最终碳化成为多孔质碳支承体。对于碳化而言,优选在非活性气体气氛中加热而进行。此处所谓的非活性气体,可举出氦气、氮气、氩气等。非活性气体的流量只要是使加热装置内的氧浓度充分地降低的量即可,优选根据加热装置的大小、原料的供给量、碳化温度等来适当选择最佳的值。消失树脂可以通过碳化时的热引起热分解而除去。

[0072] 碳化温度优选在500℃以上且2,400℃以下进行。此处的碳化温度为进行碳化处理时的最高到达温度。从抑制尺寸变化、提高作为支承体的功能的观点考虑,碳化温度更优选为900℃以上。另一方面,从脆性降低、操作性提高的观点考虑,碳化温度更优选为1,500℃以下。

[0073] (多孔质碳支承体的表面处理)

[0074] 为了提高与可碳化树脂层的粘接性,可以在后述工序2的在多孔质碳支承体上形成可碳化树脂层前,对多孔质碳支承体进行表面处理。作为这样的表面处理,可举出氧化处理、化学试液涂布处理。作为氧化处理,可举出采用硝酸、硫酸等的化学试液氧化法、电解氧化法、气相氧化法。另外,作为化学试液涂布处理,可举出对多孔质碳支承体施加底漆剂、上浆剂。

[0075] (工序2:形成可碳化树脂层的工序)

[0076] 工序2为在工序1中准备的多孔质碳支承体上形成成为致密碳层的前体的可碳化树脂层的工序。通过分别由不同的工序制作多孔质碳支承体和致密碳层,能够任意地设定致密碳层的厚度。由此,容易设计分离膜结构,例如通过减小致密碳层的厚度,能够提高流体的透过速度等。

[0077] 作为可碳化的树脂,可采用碳化后显示流体的分离性的各种树脂。具体而言,可举出聚丙烯腈、芳香族聚酰亚胺、聚苯并恶唑、芳香族聚酰胺、聚苯醚、酚醛树脂、醋酸纤维素、聚糠醇、聚偏二氟乙烯、木质素、木焦油、固有多孔性聚合物(PIM)等。树脂层为聚丙烯腈、芳香族聚酰亚胺、聚苯并恶唑、芳香族聚酰胺、聚苯醚、固有多孔性聚合物(PIM)时,流体的透过速度及分离性优异,因而优选,更优选为聚丙烯腈或芳香族聚酰亚胺。需要说明的是,可碳化树脂可以与前述支承体前体树脂相同,也可以不同。

[0078] 可碳化树脂层的形成方法没有限制,可采用已知的方法。通常的形成方法为将可碳化树脂直接涂布于多孔质碳支承体上的方法,可采用将该树脂的前体涂布于多孔质碳支承体上,然后使该前体反应形成可碳化树脂层的方法;从多孔质碳支承体的外部与内部流过反应性气体、溶液使其反应的对向扩散法。作为反应的例子,可举出由加热或催化剂引起的聚合、环化、交联反应。

[0079] 作为可碳化树脂层的涂布方法的例子,可举出浸涂法、喷嘴涂布法、喷涂法、蒸镀法、铸涂法。从制造方法的容易性考虑,多孔质碳支承体为纤维状的情况下,优选为浸涂法或喷嘴涂布法,若为膜状,则优选为浸涂法、铸涂法。

[0080] 浸涂法为将多孔质碳支承体浸渍于包含可碳化树脂或其前体的溶液的涂布原液后再取出的方法。

[0081] 浸涂法中的涂布原液的粘度可根据多孔质碳支承体的表面粗糙度、提起速度、所期望的膜厚等条件而任意设定。涂布原液的粘度较高时,能够形成均匀的树脂层。因此,剪切速率 0.1s^{-1} 时的剪切粘度优选为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,更优选为 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。另一方面,涂布原液的粘度越低,膜越薄,流体的透过速度越高。因此,涂布原液的粘度优选为 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

[0082] 浸涂法中的多孔质碳支承体的提起速度也根据涂布条件而任意设定。提起速度较快时,可碳化树脂层的厚度变厚,能够抑制缺陷。因此,提起速度优选为 $1\text{mm}/\text{分钟}$ 以上,更优选为 $10\text{mm}/\text{分钟}$ 以上。另一方面,提起速度过快时,可碳化树脂层的膜厚变得不均匀而产生缺陷,另外,膜厚变厚而流体的透过速度降低。因此,提起速度优选为 $1,000\text{mm}/\text{分钟}$ 以下,更优选为 $800\text{mm}/\text{分钟}$ 以下。涂布原液的温度优选为 20°C 以上且 80°C 以下。涂布原液的温度较高时,表面张力降低而对多孔质碳支承体的润湿性提高,可碳化树脂层的厚度变得均匀。

[0083] 喷嘴涂布法为通过在装满作为可碳化树脂或其前体的溶液的涂布原液的喷嘴内使多孔质碳支承体通过,从而在多孔质碳支承体上层叠树脂或树脂前体的方法。涂布原液的粘度、温度、喷嘴直径、多孔质碳支承体的通过速度可任意设定。

[0084] (不熔化处理)

[0085] 对于工序2中制作的、形成有可碳化树脂层的多孔质碳支承体(以下,称为“多孔质碳支承体/可碳化树脂层复合体”)而言,可以在碳化处理(工序3)之前进行不熔化处理。不熔化处理的方法没有限制,依照前述的多孔质碳支承体的前体的不熔化处理。

[0086] (工序3:形成致密碳层的工序)

[0087] 工序3为对工序2中制作的、根据需要进一步进行了不熔化处理的多孔质碳支承体/可碳化树脂层复合体进行加热,并对可碳化树脂层进行碳化,形成致密碳层的工序。

[0088] 本工序中,优选将多孔质碳支承体/可碳化树脂层复合体在非活性气氛中进行加热。作为此处的非活性气氛,可举出氦气、氮气、氩气等。非活性气氛的流量只要是使加热装置内的氧浓度充分地降低的量即可,优选根据加热装置的大小、原料的供给量、碳化温度等来适当选择最佳的值。非活性气氛的流量的上限没有限制,但从经济性、减少加热装置内的温度变化的观点考虑,优选为根据温度分布、加热装置的设计进行适当设定。

[0089] 另外,通过在上述非活性气氛与活性气氛的混合气氛下进行加热,对多孔质碳支承体的表面进行化学蚀刻,能够控制多孔质碳支承体表面的细孔直径的大小。作为活性气氛,可举出氧气、二氧化碳、水蒸气、空气、燃烧气体。非活性气氛中的活性气氛的浓度

优选为0.1ppm以上且100ppm以下。

[0090] 本工序中的碳化温度可在流体分离膜的透过速度及分离系数提高的范围内任意设定,但优选为低于工序1中对多孔质碳支承体的前体进行碳化处理时的碳化温度。由此,不仅能够减小多孔质碳支承体及流体分离膜的吸湿尺寸变化率,抑制分离组件内的流体分离膜的破裂,而且能够提高流体的透过速度及分离性能。本工序中的碳化温度优选为500℃以上,更优选为550℃以上。另外,上述碳化温度优选为850℃以下,更优选为800℃以下。

[0091] 其他的碳化的优选方式等依照前述的多孔质碳支承体的前体的碳化。

[0092] 2.吸附芳香族化合物和水的工序

[0093] 接着,使如上所述准备的流体分离膜吸附芳香族化合物和水。本工序可以以连续工序进行,也可以以间歇工序进行。

[0094] 芳香族化合物的吸附方法没有特别限制,从吸附量、制造效率等的观点考虑,可适当选择为浸渍于液体的芳香族化合物中、暴露于气体的芳香族化合物中等。此时,从提高吸附效率的观点考虑,优选适当进行加热、搅拌。

[0095] 对于水的吸附方法而言,也没有特别限制,从吸附量、制造效率等的观点考虑,可适当选择为浸渍于水中、暴露于水蒸气中等。此时,可适当选择吸附条件(加热、搅拌等)以达到所期望的吸附量。

[0096] 另外,从效率的观点或者安全及设备维护的观点考虑,优选将芳香族化合物与水混合并同时吸附。芳香族化合物为固体的情况下,优选为预先溶解于可溶解的水、溶剂后实施上述吸附处理。

[0097] 实施例

[0098] 以下,记载本发明的优选实施例,但本发明不受这些记载的任何限制。

[0099] [评价方法]

[0100] (芳香族化合物和水的吸附量的测定)

[0101] 通过程序升温脱附质谱法(TPD-MS法)进行定量。具体步骤如下。首先,用布轻轻擦拭流体分离膜表面。接着,将具有温度控制器的加热装置与质谱仪直接连接,在氦气气氛中进行加热时,对加热时从流体分离膜产生的气体的浓度进行分析,得到流体分离膜的甲苯、苯及水的吸附量。将温度程序为首先以10℃/分钟从室温起至80℃为止进行升温(步骤1),在80℃保持30分钟(步骤2),然后以10℃/分钟升温至180℃(步骤3),在180℃保持30分钟(步骤)时的产生量的总量作为甲苯、苯及水的吸附量。另外,将由仅在步骤1和2中产生的芳香族化合物气体求得的芳香族化合物的吸附量设为Aa(ppm),将由仅在步骤3和4中产生的芳香族化合物气体的量求得的芳香族化合物的吸附量设为Ba(ppm),同样,将由仅在步骤1和2中产生的水蒸气求得的水的吸附量设为Aw(ppm),将由仅在步骤3和4中产生的水蒸气的量求得的水的吸附量设为Bw(ppm),算出Ba/Aa和Bw/Aw。

[0102] (芳香族化合物和水的加热产生量曲线)

[0103] 对于本发明的流体分离膜,在通过程序升温脱附质谱法(TPD-MS法)以10℃/分钟从室温起至300℃为止进行升温的同时对甲苯、苯、水的产生量进行在线测定时,对将产生量相对温度变化进行绘制而得的曲线的峰数进行确认。需要说明的是,为了排除流体分离膜表面上存在的液膜、液滴的影响,在肉眼观察到流体分离膜湿润的情况下,用抹布等擦拭流体分离膜表面后进行测定。

[0104] (气体分离系数的测定)

[0105] 将长度10cm的10根流体分离膜捆扎而容纳于外径 $\phi 6\text{mm}$ 、壁厚1mm的不锈钢制的壳体内,将捆扎的流体分离膜的端部用环氧树脂系粘接剂固定在壳体内面并且将壳体的两端密封,制作成流体分离膜组件,测定气体透过速度。

[0106] 测定气体使用二氧化碳和甲烷,依照JIS K7126-1 (2006) 的压力传感器法于测定温度25℃以外压式测定二氧化碳和甲烷的每单位时间的透过侧的压力变化。此处,将供给侧与透过侧的压力差设定为0.11MPa (82.5cmHg)

[0107] 接着,通过下述式算出透过的气体的透过速度 Q ,作为二氧化碳/甲烷的透过速度之比而算出分离系数 α 。需要说明的是,STP是指标准条件。另外,膜面积由流体分离膜的外径和存在于对气体分离有贡献的区域中的长度算出。

[0108] 透过速度 $Q = [\text{气体透过流量} (\text{cm}^3 \cdot \text{STP})] / [\text{膜面积} (\text{cm}^2) \times \text{时间} (\text{s}) \times \text{压力差} (\text{cmHg})]$

[0109] 需要说明的是,分别对刚开始时及经过100小时后的气体分离系数进行测定。然后通过后者除以前者,求出使用100小时后的分离系数保持率。

[0110] [实施例1]

[0111] 将70g的Polysciences公司制聚丙烯腈 (MW15万) 与70g的Sigma-Aldrich公司制聚乙烯基吡咯烷酮 (MW4万) 和作为溶剂的400g的和研药制二甲基亚砷 (DMSO) 投入到可拆式烧瓶,在进行2.5小时搅拌和回流的同时于135℃制备溶液。

[0112] 将所得的溶液冷却直到25℃后,从芯鞘型的双重口模的内管以3.5mL/分钟排出上述溶液,从外管将DMSO90重量%水溶液以5.3mL/分钟同时排出后,导向由25℃的纯水构成的凝固浴,然后以5m/分钟的速度牵引,卷绕于辊从而获得了原丝。此时气隙设为9mm,另外,凝固浴中的浸渍长度设为15cm。

[0113] 所得的原丝为半透明,发生了相分离。在所得的原丝进行水洗后,通过循环式干燥机于25℃进行24小时干燥而制作出原丝。

[0114] 然后在255℃的电炉中通入干燥的原丝,在氧气气氛下进行1小时加热从而进行不熔化处理。

[0115] 接着,通过将不熔化原丝在氮气流量1L/分钟、升温速度10℃/分钟、到达温度1000℃、保持时间1分钟的条件下进行碳化处理,从而制作出多孔质碳支承体。对截面进行观察时,观察到共连续多孔结构。

[0116] 接着,将50g的Polysciences公司制聚丙烯腈 (MW15万) 和400g的和研药制二甲基亚砷 (DMSO) 投入到可拆式烧瓶,在进行1.5小时搅拌和回流的同时于135℃制备溶液,将制备的溶液冷却直到25℃。向冷却后的溶液浸渍多孔质碳支承体,且以10mm/分钟的速度提起,接着,浸渍于水中以除去溶剂,于50℃进行24小时干燥,从而制作出在多孔质碳支承体上层叠了聚丙烯腈的流体分离膜。

[0117] 然后,通过在氮气流量1L/分钟、升温速度10℃/分钟、到达温度600℃、保持时间1分钟的条件下进行碳化处理,得到中空纤维形状的流体分离膜。外表面存在致密的碳层,内部具有由碳形成的共连续结构。

[0118] 进而,将关东化学公司制的250mL甲苯、关东化学公司制的250mL苯和250mL纯水进行混合,加热至50℃,将流体分离膜在其蒸气中暴露24小时。

[0119] 然后,实施甲苯、苯及水的吸附量、加热产生量曲线的峰数确认,以及气体分离系数的测定。

[0120] [实施例2]

[0121] 通过与实施例1同样的方法,得到流体分离膜。进而,将关东化学公司制的250mL甲苯和250mL纯水进行混合,加热至50℃,将流体分离膜在其蒸气中暴露24小时。

[0122] 然后,实施甲苯、苯及水的吸附量、加热产生量曲线的峰数确认,以及气体分离系数的测定。

[0123] [实施例3]

[0124] 通过与实施例1同样的方法,得到流体分离膜。进而,将关东化学公司制的250mL苯和250mL纯水进行混合,加热至50℃,将流体分离膜在其蒸气中暴露24小时。

[0125] 然后,实施甲苯、苯及水的吸附量、加热产生量曲线的峰数确认,以及气体分离系数的测定。

[0126] [实施例4]

[0127] 通过与实施例1同样的方法,得到流体分离膜。进而,将关东化学公司制的250mL甲苯和250mL纯水进行混合,加热至50℃,将流体分离膜在其蒸气中暴露4小时。

[0128] 然后,实施甲苯、苯及水的吸附量、加热产生量曲线的峰数确认,以及气体分离系数的测定。

[0129] [比较例1]

[0130] 通过与实施例1同样的方法,得到流体分离膜。然后,不进行吸附处理,实施甲苯、苯及水的吸附量、加热产生量曲线的峰数确认,以及气体分离系数的测定。

[0131] [比较例2]

[0132] 通过与实施例1同样的方法,得到流体分离膜。进而,将600mL水加热至50℃,将流体分离膜在其蒸气中暴露24小时。

[0133] 然后,实施甲苯、苯及水的吸附量、加热产生量曲线的峰数确认,以及气体分离系数的测定。

[0134] 各实施例、比较例中制作的流体分离膜的评价结果示于表1中。

[0135] [表1]

[0136]

[表1]

	吸附量				加热产生量曲线的峰数			二氧化碳/甲烷分离系数	
	甲苯 (ppm)	苯 (ppm)	水 (ppm)	Ba/Aa	Bw/Aw	甲苯	苯	水	
实施例1	310	22	30,000	0.61	0.37	2	2	2	刚开始后
实施例2	250	0	29,000	0.50	0.31	2	0	2	100 小时后
实施例3	0	30	22,000	0.31	0.33	0	2	2	
实施例4	25	0	4,100	0.22	0.11	1	0	1	
比较例1	0	0	1,500	-	1.26	0	0	1	
比较例2	0	0	22,000	-	1.26	0	0	2	