(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119947822 A
(43)申请公布日 2025.05.06

(21)申请号 202380068339.2
(22)申请日 2023.09.07
(30)优先权数据
2022-153130 2022.09.26 JP
2023-035969 2023.03.08 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/032764 2023.09.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/070573 JA 2024.04.04
(71)申请人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 矢野威 仲野武史 小川知哉
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 杨宏军 赵阳
(51)Int.Cl.
B01D 71/70(2006.01)
B01D 65/10(2006.01)
B01D 69/02(2006.01)
B01D 69/12(2006.01)
B01D 71/02(2006.01)

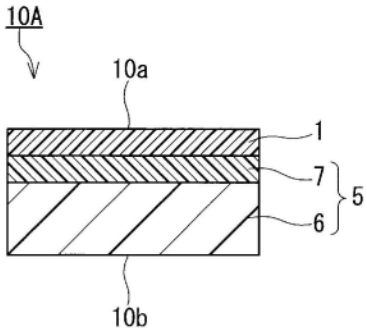
权利要求书1页 说明书20页 附图3页

(54)发明名称

渗透气化膜

(57)摘要

本发明提供适于长期进行从包含挥发性的有机化合物的水溶液中分离该有机化合物的操作的渗透气化膜。本发明的渗透气化膜10A具备包含有机硅树脂的分离功能层1。相对于实施下述试验前的分离功能层1的杨氏模量A1(MPa)而言的、从实施了该试验后的分离功能层1的杨氏模量A2(MPa)减去杨氏模量A1而得的值的比率R为-30%以上。试验:使分离功能层1在由正丁醇及水得到的混合液体L中浸渍3周。从混合液体L中取出分离功能层1,并使分离功能层1干燥。这里,混合液体L中的正丁醇的含有率为1.0wt%,混合液体L的温度为80℃。



CN 119947822 A

1.渗透气化膜,其为具备包含有机硅树脂的分离功能层的渗透气化膜,

其中,相对于实施下述试验前的所述分离功能层的杨氏模量A1(MPa)而言的、从实施了该试验后的所述分离功能层的杨氏模量A2(MPa)减去所述杨氏模量A1而得的值的比率R为-30%以上,

试验:使所述分离功能层在由正丁醇及水得到的混合液体中浸渍3周;从所述混合液体取出所述分离功能层,并使所述分离功能层干燥;其中,所述混合液体中的正丁醇的含有率为1.0wt%,所述混合液体的温度为80℃。

2.如权利要求1所述的渗透气化膜,其中,所述比率R为30%以下。

3.如权利要求1所述的渗透气化膜,其中,所述杨氏模量A1为0.1MPa以上。

4.如权利要求1所述的渗透气化膜,其中,所述分离功能层中的锡的含有率为1100wtppm以下。

5.渗透气化膜,其为具备包含有机硅树脂的分离功能层的渗透气化膜,

其中,所述分离功能层中的锡的含有率为1100wtppm以下。

6.如权利要求1或5所述的渗透气化膜,其中,所述有机硅树脂由加成型有机硅树脂组合物形成。

7.如权利要求6所述的渗透气化膜,其中,所述加成型有机硅树脂组合物包含具有烯基的聚有机硅氧烷P1、和具有氢化硅烷基的聚有机硅氧烷P2。

8.如权利要求6所述的渗透气化膜,其中,所述加成型有机硅树脂组合物包含具有铂的固化催化剂。

9.如权利要求1或5所述的渗透气化膜,其中,所述分离功能层还包含填料。

10.如权利要求9所述的渗透气化膜,其中,所述填料包含选自由沸石及硅石组成的组中的至少一者。

11.如权利要求9所述的渗透气化膜,其中,所述填料具有由包含烃基的修饰基团修饰了的表面。

12.如权利要求11所述的渗透气化膜,其中,所述修饰基团包含选自由有机甲硅烷基及聚有机硅氧烷基组成的组中的至少一者。

13.如权利要求1或5所述的渗透气化膜,其用于从包含挥发性的有机化合物的水溶液分离所述有机化合物。

14.如权利要求13所述的渗透气化膜,其中,所述有机化合物为微生物所生成的发酵物。

渗透气化膜

技术领域

[0001] 本发明涉及渗透气化膜。

背景技术

[0002] 作为得到来源于非石油的有价物的方法,已知有利用基于微生物的发酵的方法。例如,开发了通过利用微生物使葡萄糖等碳源发酵来制造醇等挥发性的有机化合物(发酵物)的方法。碳源的发酵例如在水溶液中进行。在该方法中,若水溶液中的发酵物的含有率上升,则有时基于微生物的发酵停止。为了连续地进行基于微生物的发酵物制造,需要从水溶液中分离发酵物。

[0003] 作为从包含挥发性的有机化合物的水溶液中分离该有机化合物的方法的一例,可举出使用了渗透气化膜的渗透气化法(pervaporation method;全蒸发法)。渗透气化法适于从包含各种物质的水溶液中分离挥发性有机化合物。与蒸馏法相比,渗透气化法还有能够抑制能量的消耗量、二氧化碳的排出量的倾向。渗透气化法中利用的渗透气化膜的材料的具体例为有机硅树脂(例如,专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第4899122号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 根据本申请的发明人的研究,包含有机硅树脂的以往的渗透气化膜容易因长期进行从包含挥发性的有机化合物的水溶液分离该有机化合物的操作而劣化。推定渗透气化膜的劣化起因于有机硅树脂的水解。若渗透气化膜劣化,则渗透气化膜中产生裂纹,渗透气化膜的分离性能也有大幅下降的倾向。裂纹在对渗透气化膜添加了填料的情况下尤其显著地产生。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供适于长期进行从包含挥发性的有机化合物的水溶液分离该有机化合物的操作的渗透气化膜。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本申请的发明人进行了深入研究,结果新发现了渗透气化膜所具备的分离功能层的杨氏模量能够用作劣化的指标,从而完成了本发明。

[0012] 本发明提供一种渗透气化膜,其为具备包含有机硅树脂的分离功能层的渗透气化膜,

[0013] 其中,相对于实施下述试验前的前述分离功能层的杨氏模量A1(MPa)而言的、从实施了该试验后的前述分离功能层的杨氏模量A2(MPa)减去前述杨氏模量A1而得的值的比率R为-30%以上。

[0014] 试验:使前述分离功能层在由正丁醇及水得到的混合液体中浸渍3周。从前述混合

液体中取出前述分离功能层,并使前述分离功能层干燥。其中,前述混合液体中的正丁醇的含有率为1.0wt%,前述混合液体的温度为80℃。

[0015] 此外,本发明提供一种渗透气化膜,其为具备包含有机硅树脂的分离功能层的渗透气化膜,

[0016] 其中,前述分离功能层中的锡的含有率为1100wtppm以下。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明,能够提供适于长期进行从包含挥发性的有机化合物的水溶液分离该有机化合物的操作的渗透气化膜。

附图说明

[0019] [图1]是示意性地示出本发明的一实施方式涉及的渗透气化膜的剖视图。

[0020] [图2]是示意性地示出渗透气化膜的变形例的剖视图。

[0021] [图3]是具备渗透气化膜的膜分离装置的概略剖视图。

[0022] [图4]是示意性地示出膜分离装置的变形例的立体图。

[0023] [图5]是示出膜分离系统的一例的概略构成图。

具体实施方式

[0024] 本发明的第1方式涉及的渗透气化膜为具备包含有机硅树脂的分离功能层的渗透气化膜,

[0025] 相对于实施下述试验前的前述分离功能层的杨氏模量A1(MPa)而言的、从实施了该试验后的前述分离功能层的杨氏模量A2(MPa)减去前述杨氏模量A1而得的值的比率R为-30%以上。

[0026] 试验:使前述分离功能层在由正丁醇及水得到的混合液体中浸渍3周。从前述混合液体中取出前述分离功能层,并使前述分离功能层干燥。其中,前述混合液体中的正丁醇的含有率为1.0wt%,前述混合液体的温度为80℃。

[0027] 在本发明的第2方式中,例如,第1方式涉及的渗透气化膜中,前述比率R为30%以下。

[0028] 在本发明的第3方式中,例如,第1或第2方式涉及的渗透气化膜中,前述杨氏模量A1为0.1MPa以上。

[0029] 在本发明的第4方式中,例如,第1~第3方式中的任一项所涉及的渗透气化膜中,前述分离功能层中的锡的含有率为1100wtppm以下。

[0030] 本发明的第5方式涉及的渗透气化膜为具备包含有机硅树脂的分离功能层的渗透气化膜,

[0031] 前述分离功能层中的锡的含有率为1100wtppm以下。

[0032] 在本发明的第6方式中,例如,第1~第5方式中的任一项所涉及的渗透气化膜中,前述有机硅树脂由加成型有机硅树脂组合物形成。

[0033] 在本发明的第7方式中,例如,第6方式涉及的渗透气化膜中,前述加成型有机硅树脂组合物包含具有烯基的聚有机硅氧烷P1、和具有氢化硅烷基的聚有机硅氧烷P2。

[0034] 在本发明的第8方式中,例如,第6或第7方式涉及的渗透气化膜中,前述加成型有

机硅树脂组合物包含具有铂的固化催化剂。

[0035] 在本发明的第9方式中,例如,第1～第8方式中的任一项所涉及的渗透气化膜中,前述分离功能层还包含填料。

[0036] 在本发明的第10方式中,例如,第9方式涉及的渗透气化膜中,前述填料包含选自由沸石及硅石组成的组中的至少一者。

[0037] 在本发明的第11方式中,例如,第9或第10方式涉及的渗透气化膜中,前述填料具有由包含烃基的修饰基团修饰了的表面。

[0038] 在本发明的第12方式中,例如,第11方式涉及的渗透气化膜中,前述修饰基团包含选自由有机甲硅烷基及聚有机硅氧烷基组成的组中的至少一者。

[0039] 在本发明的第13方式中,例如,第1～第12方式中的任一项所涉及的渗透气化膜用于从包含挥发性的有机化合物的水溶液分离前述有机化合物。

[0040] 在本发明的第14方式中,例如,第13方式涉及的渗透气化膜中,前述有机化合物为微生物所生成的发酵物。

[0041] 以下,对本发明的详细情况进行说明,但以下的说明并非旨在将本发明限定于特定的实施方式。

[0042] ＜渗透气化膜的实施方式＞

[0043] 如图1所示,本实施方式的渗透气化膜10A具备包含有机硅树脂的分离功能层1。渗透气化膜10A典型地为使挥发性的有机化合物C优先从包含有机化合物C的水溶液S透过的膜(分离膜)。渗透气化膜10A还可以具备对分离功能层1进行支承的多孔性支承体5。分离功能层1例如具有与多孔性支承体5直接相接的表面、和露出于渗透气化膜10外部的表面。渗透气化膜10例如仅由分离功能层1及多孔性支承体5构成。

[0044] (分离功能层)

[0045] 分离功能层1例如是能够使有机化合物C从上述水溶液S优先透过的层,典型地是使用扫描型电子显微镜(SEM)以放大倍率5000倍进行观察时无法确认到孔的致密层(无孔层)。

[0046] 在本实施方式中,相对于实施下述试验1前的分离功能层1的杨氏模量A1(MPa)而言的、从实施了该试验1后的分离功能层1的杨氏模量A2(MPa)减去杨氏模量A1而得的值的比率R为-30％以上。

[0047] 试验1:使分离功能层1在由正丁醇及水得到的混合液体L中浸渍3周。从混合液体L中取出分离功能层1,并使分离功能层1干燥。这里,混合液体L中的正丁醇的含有率为1.0wt％,混合液体L的温度为80℃。

[0048] 详细而言,比率R能够通过下述式(1)算出。

[0049] 比率R(％)＝100×(A2-A1)/A1(1)

[0050] 根据本申请的发明人的研究,就比率R为-30％以上的分离功能层1而言,即使与包含挥发性的有机化合物C的水溶液S长期接触的情况下,也有抑制劣化的倾向。该倾向例如起因于分离功能层1中所含的有机硅树脂的水解被抑制等。本实施方式的渗透气化膜10A由于分离功能层1的劣化得以被抑制,因此可以说适于长期进行从水溶液S分离有机化合物C的操作。

[0051] 从进一步抑制分离功能层1劣化的观点考虑,比率R优选为-25％以上,可以为-

20％以上、-15％以上、-10％以上,还可以为-5％以上。需要说明的是,在进行上述试验1期间,在分离功能层1中,在有机硅树脂的固化反应进行了的情况下,比率R有时超过0％。针对渗透气化膜10A,从抑制使用时的分离特性的变化、使品质稳定的观点考虑,比率R的上限例如为50％以下,优选为40％以下、30％以下、20％以下,进而优选为10％以下。尤其是,比率R为30％以下的情况下,有在渗透气化膜10A的长期使用时能够充分抑制由分离功能层1的固化收缩导致的脱落的倾向。

[0052] 杨氏模量A1能够通过下述方法进行测定。首先,从渗透气化膜10A中除去多孔性支承体5,制作分离功能层1的自立膜(单层膜)。其中,制作分离功能层1的自立膜的方法不限于上述方法。例如,也可以在剥离衬垫之上制作组成及厚度与渗透气化膜10A所具备的分离功能层1相同的层,将该剥离衬垫除去,由此制作分离功能层1的自立膜。分离功能层1的自立膜根据需要进行干燥处理,成为干燥状态。需要说明的是,“干燥状态”是指分离功能层1中的水等液体的含有率为0.5wt％以下。

[0053] 接着,将分离功能层1的自立膜切出10mm×60mm的条带状作为试验片。将试验片设于市售的拉伸试验机,在以下的测定条件下进行拉伸试验。

[0054] •测定条件

[0055] 温度:25℃

[0056] 拉伸方向:试验片的长度方向

[0057] 初始的卡盘间距离:20mm

[0058] 拉伸速度:300mm/分钟

[0059] 接着,基于拉伸试验的结果,制成应力-应变曲线(S-S曲线)。在S-S曲线的原点的位置引出切线,能够根据该切线的斜率算出杨氏模量A1。

[0060] 杨氏模量A1没有特别限定,例如为0.1MPa以上,可以为0.3MPa以上、0.5MPa以上、1.0MPa以上、3.0MPa以上、5.0MPa以上、8.0MPa以上,还可以为10.0MPa以上。杨氏模量A1的上限值没有特别限定,例如为50MPa。

[0061] 杨氏模量A2能够根据下述方法测定。首先,通过上述方法,制作分离功能层1的自立膜。针对分离功能层1的自立膜,进行上述试验1。详细而言,使分离功能层1在80℃的混合液体L中浸渍3周。从混合液体L中取出分离功能层1,并使分离功能层1干燥。分离功能层1的干燥条件没有特别限定,例如,干燥温度为20℃～60℃,干燥时间为18小时～1天。由此,得到干燥状态的分离功能层1。

[0062] 接着,将分离功能层1的自立膜切出10mm×60mm的条带状作为试验片。将试验片设于市售的拉伸试验机进行拉伸试验,基于得到的结果,能够算出杨氏模量A2。需要说明的是,拉伸试验的条件、杨氏模量A2的计算方法与针对杨氏模量A1在上文叙述的计算方法相同。

[0063] 杨氏模量A2没有特别限定,例如为0.1MPa以上,可以为0.3MPa以上、0.5MPa以上、1.0MPa以上、3.0MPa以上、5.0MPa以上、8.0MPa以上,还可以为10.0MPa以上。杨氏模量A2的上限值没有特别限定,例如为50MPa。

[0064] 如上所述,分离功能层1包含有机硅树脂。有机硅树脂例如由有机硅树脂组合物形成。有机硅树脂也可以由缩合型有机硅树脂组合物、UV固化型有机硅树脂组合物形成,但优选由加成型有机硅树脂组合物形成。在本实施方式中,分离功能层1优选由加成型有机硅树

脂组合物形成。加成型有机硅树脂组合物能够在几乎不使用会促进有机硅树脂水解的金属种(尤其是锡)的情况下固化。因此,包含由加成型有机硅树脂组合物形成的有机硅树脂的分离功能层1几乎不包含会促进有机硅树脂水解的金属种,适于将上述比率R调整为较小的值。

[0065] [加成型有机硅树脂组合物]

[0066] 加成型有机硅树脂组合物是通过加成反应进行固化的类型的有机硅树脂组合物。加成型有机硅树脂组合物例如包含具有烯基的聚有机硅氧烷P1和具有氢化硅烷(SiH)基的聚有机硅氧烷P2。加成型有机硅树脂组合物优选进一步包含固化催化剂(氢化硅烷化催化剂)。加成型有机硅树脂组合物可以是在市售的有机硅树脂组合物中添加了固化催化剂的物质。但是,加成型有机硅树脂组合物也可以不包含固化催化剂。

[0067] 加成型有机硅树脂组合物例如通过加热处理而进行聚有机硅氧烷P1的烯基与聚有机硅氧烷P2的氢化硅烷基的反应(氢化硅烷化反应),从而能够形成有机硅树脂。该氢化硅烷化反应中,聚有机硅氧烷P2作为交联剂发挥功能。

[0068] 作为聚有机硅氧烷P1的烯基,可举出乙烯基、己烯基等。聚有机硅氧烷P1中的烯基的数量例如为2以上。烯基例如位于聚有机硅氧烷P1的末端。

[0069] 聚有机硅氧烷P1例如为在聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷等聚烷基烷基硅氧烷;聚烷基芳基硅氧烷;聚(二甲基硅氧烷-二乙基硅氧烷)等聚有机硅氧烷中导入了烯基的物质。

[0070] 聚有机硅氧烷P1的重均分子量例如为1000以上,可以为1万以上、10万以上、20万以上、30万以上,还可以为40万以上。聚有机硅氧烷P1的重均分子量越大,渗透气化膜10A的分离特性越有提高的倾向。聚有机硅氧烷P1的重均分子量的上限值没有特别限定,例如为100万。

[0071] 聚有机硅氧烷P2中的氢化硅烷基的数量例如为2以上。氢化硅烷基可以位于聚有机硅氧烷P2的末端,也可以包含于聚有机硅氧烷P2的主链。

[0072] 作为聚有机硅氧烷P2,例如可举出聚甲基氢硅氧烷、聚(二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷)、氢化硅烷基末端聚二甲基硅氧烷等。

[0073] 聚有机硅氧烷P2的重均分子量例如为100以上,也可以为1万以上。聚有机硅氧烷P2的重均分子量的上限值没有特别限定,例如为100万。

[0074] 聚有机硅氧烷P2相对聚有机硅氧烷P1的重量比率P2/P1例如为500wt%(重量%)以下,也可以为100wt%以下、50wt%以下、20wt%以下、10wt%以下,还可以为5wt%以下。重量比率P2/P1的下限例如为0.01wt%以上。

[0075] 作为固化催化剂,例如可举出铂系催化剂。换言之,加成型有机硅树脂组合物可以包含具有铂的固化催化剂。铂系催化剂的具体例为氯铂酸、铂的烯烃络合物、氯铂酸的烯烃络合物等。如上所述,加成型有机硅树脂组合物也可以不包含固化催化剂。

[0076] 加成型有机硅树脂组合物可以包含在照射紫外线(UV)等活性能量射线时产生催化加成反应的催化剂活性种的化合物。根据包含该化合物的加成型有机硅树脂组合物,例如能够通过UV的照射来进行加成反应。

[0077] 加成型有机硅树脂组合物除了上述成分以外还可以包含有机溶剂。作为有机溶剂,可举出环己烷、正己烷、正庚烷等烃系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂;乙酸乙酯、乙

酸甲酯等酯系溶剂;丙酮、甲乙酮等酮系溶剂;甲醇、乙醇、丁醇等醇系溶剂,等等。有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。加成型有机硅树脂组合物也可以是实质上不包含有机溶剂等溶剂的无溶剂型。

[0078] [缩合型有机硅树脂组合物]

[0079] 缩合型有机硅树脂组合物为通过缩合反应进行固化的类型的有机硅树脂组合物。缩合型有机硅树脂组合物例如包含具有硅烷醇(SiOH)基的聚有机硅氧烷P3、和具有烷氧基、烯氧基、酰氧基、氨基、酮肟基、酰胺基等官能团的硅烷化合物P4。缩合型有机硅树脂组合物可以还包含固化催化剂。其中,缩合型有机硅树脂组合物中采用的固化催化剂通常包含可促进有机硅树脂水解的金属种(尤其是锡)。因此,在本实施方式中,缩合型有机硅树脂组合物优选不含固化催化剂。

[0080] 就缩合型有机硅树脂组合物而言,例如,能够通过加热处理而使聚有机硅氧烷P3的硅烷醇基与硅烷化合物P4的上述官能团的反应(缩合反应)进行,形成有机硅树脂。该缩合反应中,硅烷化合物P4作为交联剂发挥功能。

[0081] 聚有机硅氧烷P3中的硅烷醇基的数量例如为2以上。硅烷醇基例如位于聚有机硅氧烷P3的末端。聚有机硅氧烷P3中,作为侧链的取代基,可以导入甲基、乙基等烷基、苯基等。

[0082] 聚有机硅氧烷P3例如是在针对聚有机硅氧烷P1而在上文叙述过的聚有机硅氧烷中导入硅烷醇基而得的物质。

[0083] 聚有机硅氧烷P3的重均分子量例如为1000以上,可以为1万以上、10万以上、20万以上、30万以上,还可以为40万以上。聚有机硅氧烷P3的重均分子量的上限值没有特别限定,例如为100万。

[0084] 如上所述,硅烷化合物P4具有烷氧基、烯氧基、酰氧基、氨基、酮肟基、酰胺基等官能团。作为烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基等。作为烯氧基,可举出异丙烯氧基等。作为酰氧基,可举出乙酰氧基等。作为氨基,可举出二甲基氨基、二乙基氨基、乙基甲基氨基等。作为酮肟基,可举出乙酰肟基、甲基乙基酮肟基等。作为酰胺基,可举出乙酰胺基、N-甲基乙酰胺基、N-乙基乙酰胺基等。硅烷化合物P4中的官能团的数量例如为2以上。详细而言,硅烷化合物P4优选包含烷氧基甲硅烷基作为烷氧基。

[0085] 硅烷化合物P4可以是分子量为1000左右以下的低分子化合物,也可以是具有聚硅氧烷骨架的高分子化合物。

[0086] 缩合型有机硅树脂组合物除了上述成分以外还可以包含有机溶剂。作为有机溶剂,可举出针对加成型有机硅树脂组合物而在上文叙述过的有机溶剂。缩合型有机硅树脂组合物也可以是不包含有机溶剂等溶剂的无溶剂型。

[0087] [UV固化型有机硅树脂组合物]

[0088] UV固化型有机硅树脂组合物是通过紫外线(UV)照射而固化的类型的有机硅树脂组合物。UV固化型有机硅树脂组合物例如通过自由基聚合、自由基加成、离子聚合等进行固化反应。通过自由基聚合进行固化反应的UV固化型有机硅树脂组合物例如包含具有来源于烯基、丙烯酰基等的双键(详细而言为碳-碳双键)的聚有机硅氧烷P5。通过自由基加成进行固化反应的UV固化型有机硅树脂组合物例如包含具有来源于烯基、丙烯酰基等的双键(详细而言为碳-碳双键)的聚有机硅氧烷P5,和具有硫醇基等能进行自由基加成的官能团的化

合物P6。通过离子聚合进行固化反应的UV固化型有机硅树脂组合物例如包含具有环氧基等能进行离子聚合的官能团的聚有机硅氧烷P7、和通过UV照射产生催化离子聚合的催化剂活性种的化合物。

[0089] 根据通过自由基聚合进行固化反应的UV固化型有机硅树脂组合物,例如通过UV照射,在聚有机硅氧烷P5的烯基、丙烯酰基等中包含的双键彼此进行自由基聚合反应,由此,能够形成有机硅树脂。

[0090] 作为聚有机硅氧烷P5的烯基,可举出乙烯基、己烯基等。聚有机硅氧烷P5中的烯基的数量例如为2以上。烯基例如位于聚有机硅氧烷P5的末端。聚有机硅氧烷P5中,作为侧链的取代基,可以导入甲基、乙基等烷基、苯基等。

[0091] 聚有机硅氧烷P5例如是在针对聚有机硅氧烷P1在上文叙述过的聚有机硅氧烷中导入烯基、丙烯酰基等具有双键的取代基而得的物质。

[0092] 聚有机硅氧烷P5的重均分子量例如为1000以上,可以为1万以上、10万以上、20万以上、30万以上,还可以为40万以上。聚有机硅氧烷P5的重均分子量的上限值没有特别限定,例如为100万。

[0093] 根据通过自由基加成进行固化反应的UV固化型有机硅树脂组合物,例如通过UV照射,化合物P6中所含的能自由基加成的官能团自由基加成于聚有机硅氧烷P5的烯基、丙烯酰基等中所含的双键。由此,能够使自由基加成反应进行,形成有机硅树脂。

[0094] 在化合物P6中,能进行自由基加成的官能团例如为硫醇基、烷基硫醇基等。作为烷基硫醇基,可举出巯基甲基、巯基乙基等。化合物P6中的能自由基加成的官能团的数量例如为2以上。

[0095] 化合物P6可以是包含能自由基加成的官能团的聚有机硅氧烷。上述官能团例如位于聚有机硅氧烷的末端。聚有机硅氧烷中,作为侧链的取代基,可以导入甲基、乙基等烷基、苯基等。

[0096] 化合物P6例如是在针对聚有机硅氧烷P1在上文叙述过的聚有机硅氧烷中导入了硫醇基等能自由基加成的官能团的化合物。

[0097] 化合物P6的重均分子量例如为1000以上,可以为1万以上、10万以上、20万以上、30万以上,还可以为40万以上。化合物P6的重均分子量的上限值没有特别限定,例如为100万。

[0098] 根据通过离子聚合进行固化反应的UV固化型有机硅树脂组合物,例如通过UV照射,产生催化离子聚合的催化剂活性种,通过聚有机硅氧烷P7中所含的能离子聚合的官能团彼此进行离子聚合反应。由此,能够形成有机硅树脂。

[0099] 在聚有机硅氧烷P7中,能离子聚合的官能团例如为环氧基。作为包含环氧基的取代基,可举出环氧基本身、缩水甘油基,缩水甘油氧基丙基等。聚有机硅氧烷P7中的能离子聚合的官能团的数量例如为2以上。能离子聚合的官能团例如位于聚有机硅氧烷P7的末端。聚有机硅氧烷P7中,作为侧链的取代基,可以导入甲基、乙基等烷基、苯基等。

[0100] 聚有机硅氧烷P7例如是在针对聚有机硅氧烷P1在上文叙述过的聚有机硅氧烷中导入环氧基等能离子聚合的官能团而得的聚有机硅氧烷。

[0101] 聚有机硅氧烷P7的重均分子量例如为1000以上,可以为1万以上、10万以上、20万以上、30万以上,还可以为40万以上。聚有机硅氧烷P7的重均分子量的上限值没有特别限定,例如为100万。

[0102] UV固化型有机硅树脂组合物除了上述成分以外还可以包含有机溶剂。作为有机溶剂,可举出环己烷、正己烷、正庚烷等烃系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂;乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶剂;丙酮、甲乙酮等酮系溶剂;甲醇、乙醇、丁醇等醇系溶剂,等等。有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。UV固化型有机硅树脂组合物也可以是实质上不包含有机溶剂等溶剂的无溶剂型。

[0103] 分离功能层1可以包含有机硅树脂作为主成分,也可以实质上仅由有机硅树脂构成。“主成分”是指分离功能层1中以重量比计包含最多的成分。

[0104] 就分离功能层1而言,优选可促进有机硅树脂的水解的金属种的含有率低。尤其是在分离功能层1中的锡的含有率为1100wtppm以下的情况下,即使分离功能层1与水接触,有机硅树脂的水解也几乎不会进行,容易将上述比率R调整为较高的值。

[0105] 本发明从另一方面来看,提供渗透气化膜10A,其为具备包含有机硅树脂的分离功能层1的渗透气化膜10A,

[0106] 分离功能层1中的锡的含有率为1100wtppm以下。

[0107] 分离功能层1中的锡的含有率优选为1000wtppm以下,可以为800wtppm以下、500wtppm以下、300wtppm以下、100wtppm以下、80wtppm以下、50wtppm以下、30wtppm以下、10wtppm以下、5wtppm以下,还可以为1wtppm以下。分离功能层1可以实质上不含锡。锡等各金属种的含有率例如能够通过原子吸光法测定。分离功能层1中的各金属种的含有率也能够根据用于制作分离功能层1的材料中的各金属种的含有率算出。

[0108] 分离功能层1的厚度例如为200μm以下,可以为100μm以下,还可以为80μm以下。分离功能层1的厚度可以为1.0μm以上,也可以为10μm以上,还可以为30μm以上。

[0109] (多孔性支承体)

[0110] 多孔性支承体5例如具备主体部6、和配置在主体部6之上的微多孔层7。渗透气化膜10A中,微多孔层7位于主体部6与分离功能层1之间,并与主体部6及分离功能层1分别直接相接。多孔性支承体5典型地为超滤膜。

[0111] 主体部6例如是织造布、无纺布等纤维结构体,典型地为无纺布。作为纤维结构体中所含的纤维,例如可举出木浆、棉、麻(例如马尼拉麻)等天然纤维;聚酯纤维、人造丝、维尼纶、醋酸纤维、聚乙烯醇(PVA)纤维、聚酰胺纤维、聚烯烃纤维、聚氨酯纤维等化学纤维(合成纤维)。主体部6例如是由聚酯纤维构成的无纺布。主体部6具有例如1μm～50μm的平均孔径。

[0112] 作为微多孔层7的材料,例如可举出聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯等氟树脂;聚砜、聚醚砜等聚芳基醚砜;聚酰亚胺,等等。微多孔层7具有例如0.01μm～0.4μm的平均孔径。

[0113] 多孔性支承体5的厚度没有特别限定,例如为10μm以上,可以为50μm以上,还可以为100μm以上。多孔性支承体5的厚度例如为300μm以下,也可以为200μm以下。

[0114] (渗透气化膜的制作方法)

[0115] 渗透气化膜10A例如能够通过在多孔性支承体5的微多孔层7之上形成分离功能层1来制作。详细而言,首先,制备包含分离功能层1的材料的涂布液。涂布液例如为有机硅树脂组合物(加成型有机硅树脂组合物、缩合型有机硅树脂组合物、或UV固化型有机硅树脂组合物)。接着,通过将涂布液涂布在多孔性支承体5之上来得到涂布膜。通过使涂布膜固化,形成分离功能层1。涂布膜的固化能够在常温或加热环境下进行。涂布膜的固化也能够通过

UV等活性能量射线的照射进行。

[0116] 通过加热使涂布膜固化的情况下,涂布膜的加热条件没有特别限定。例如,涂布膜的加热温度可以为80℃以上,也可以为90℃以上、100℃以上,还可以为120℃以上。涂布膜的加热温度越高,有机硅树脂组合物中的成分的固化反应越充分地进行。该情况下,在进行上述试验1时,有能够抑制比率R大幅超过0%的倾向。涂布膜的加热温度的上限值没有特别限定,例如为200℃。涂布膜的加热时间能够根据所使用的有机硅树脂组合物的组成适当调整。

[0117] (渗透气化膜的用途)

[0118] 本实施方式的渗透气化膜10A例如适于从包含挥发性的有机化合物C的水溶液S分离有机化合物C的用途。有机化合物C只要具有挥发性,则没有特别限定。本说明书中,所谓“具有挥发性的有机化合物”,是指例如在大气压下(101.325kPa)的沸点为20℃～260℃的有机化合物。需要说明的是,对于有机化合物C而言,例如在水溶液中的浓度高的情况下,产生包含水作为主成分的水相、和有机化合物C的含有率高于该水相的有机相。不过,有机化合物C也可以不产生水相和有机相。

[0119] 有机化合物C的碳原子数没有特别限定,例如为10以下,可以为8以下、6以下,还可以为4以下。有机化合物C的碳原子数的下限值可以为1,也可以为2。有机化合物C例如具有羟基、羰基、醚基、酯基等包含氧原子的官能团。在有机化合物C中,包含氧原子的官能团的数量典型地为1个。

[0120] 作为有机化合物C,例如可举出醇、酮、酯等,典型地为醇。醇可以是仅由烷基及羟基构成的烷基醇,也可以是包含芳基及羟基的芳基醇。烷基醇可以是直链状、支链状、环状中的任意。作为烷基醇,例如可举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇等。作为芳基醇,例如可举出苯酚等。

[0121] 酮可以是仅由烷基及羰基构成的二烷基酮。作为二烷基酮,可举出甲乙酮(MEK)、丙酮等。

[0122] 酯可以是仅由烷基及酯基构成的脂肪酸烷基酯。作为脂肪酸烷基酯,可举出乙酸乙酯等。

[0123] 需要说明的是,有机化合物C并不限定于上述化合物。有机化合物C也可以是苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃。

[0124] 水溶液S可以包含1种有机化合物C,也可以包含2种以上的有机化合物C。水溶液S中的有机化合物C的含有率例如为0.5wt%以上,可以为1wt%以上、2wt%以上,还可以为5wt%以上。有机化合物C的含有率的上限值没有特别限定,例如为50wt%。

[0125] 有机化合物C可以是微生物使碳源发酵而生成的发酵物,也可以是微生物所生成的醇(生物醇)。即,水溶液S可以是包含作为发酵物的有机化合物C的发酵液。但是,水溶液S并不限定于发酵液,也可以是从化学设备等排出的废液、废水。

[0126] 除了水和有机化合物C以外,水溶液S还可以包含生成发酵物的微生物、碳源、氮源、无机离子等其他成分。生成发酵物的微生物典型地为菌。作为碳源,可以举出淀粉等多糖类、葡萄糖等单糖类。

[0127] (渗透气化膜的特性)

[0128] 渗透气化膜10A中,有机化合物C相对水的分离系数没有特别限定。作为一例,渗透

气化膜10A的正丁醇(BuOH)相对水的分离系数$\alpha 1_{BuOH}$例如为10以上,可以为15以上、20以上、25以上、30以上,还可以为40以上。分离系数$\alpha 1_{BuOH}$的上限值例如为100。

[0129] 分离系数$\alpha 1_{BuOH}$能够通过以下方法测定。在使由BuOH及水得到的混合液体与渗透气化膜10A的一面(例如渗透气化膜10A的分离功能层侧的主面10a)接触的状态下,将与渗透气化膜10A的另一面(例如渗透气化膜10A的多孔性支承体侧的主面10b)邻接的空间减压至15hPa。由此,得到透过渗透气化膜10A的透过流体。测定透过流体中的水的重量比率及BuOH的重量比率。在上述操作中,混合液体中的BuOH的含有率为1.0wt%。与渗透气化膜10A接触的混合液体的温度为30℃。与渗透气化膜10A的另一面邻接的空间被减压至15hPa。分离系数$\alpha 1_{BuOH}$能够根据下式算出。其中,下式中,X_A及X_B分别为混合液体中的BuOH的重量比率及水的重量比率。Y_A及Y_B分别为透过了渗透气化膜10A的透过流体中的BuOH的重量比率及水的重量比率。

[0130] 分离系数$\alpha 1_{BuOH} = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$

[0131] 上述分离系数$\alpha 1_{BuOH}$的测定条件中,透过渗透气化膜10A的BuOH的通量没有特别限定,例如为0.01(g/min/m^2)~10.0(g/min/m^2)。

[0132] 在本实施方式中,即使分离功能层1与包含挥发性的有机化合物C的水溶液S长期接触的情况下,也有抑制劣化的倾向。因此,即使渗透气化膜10A与水溶液S长期接触的情况下,也有分离性能不易降低的倾向。作为一例,相对于实施下述试验2前的渗透气化膜10A的BuOH相对水的分离系数$\alpha 1_{BuOH}$而言的、从实施了该试验2后的渗透气化膜10A的BuOH相对水的分离系数$\alpha 2_{BuOH}$减去分离系数$\alpha 1_{BuOH}$而得的值的比率R1为-30%以上。

[0133] 试验2:使渗透气化膜10A在由正丁醇及水得到的混合液体L中浸渍3周。从混合液体L中取出渗透气化膜10A,并使渗透气化膜10A干燥。这里,混合液体L中的正丁醇的含有率为1.0wt%,混合液体L的温度为80℃。

[0134] 详细而言,比率R1能够通过下述式(2)算出。

[0135] 比率R1(%)$=100\times(\alpha 2_{BuOH}-\alpha 1_{BuOH})/\alpha 1_{BuOH}$ (2)

[0136] 比率R1优选为-25%以上,可以为-20%以上、-15%以上、-10%以上,还可以为-5%以上。比率R1的上限例如为50%以下,可以为40%以下、30%以下、20%以下,还可以为10%以下。

[0137] 需要说明的是,分离系数$\alpha 2_{BuOH}$除了使用实施了试验2后的渗透气化膜10A之外,能够通过与分离系数$\alpha 1_{BuOH}$相同的方法测定。分离系数$\alpha 2_{BuOH}$例如为10以上,可以为15以上、20以上、25以上、30以上,还可以为40以上。分离系数$\alpha 2_{BuOH}$的上限值例如为100。

[0138] 此外,渗透气化膜10A的异丙醇(IPA)相对水的分离系数$\alpha 1_{IPA}$例如为5以上,可以为10以上,还可以为15以上。分离系数$\alpha 1_{IPA}$的上限值例如为100。

[0139] 分离系数$\alpha 1_{IPA}$除了使用IPA的含有率为5wt%的混合液体之外,能够通过与分离系数$\alpha 1_{BuOH}$相同的方法测定。

[0140] 此外,本实施方式中,相对于实施上述试验2前的渗透气化膜10A的IPA相对水的分离系数$\alpha 1_{IPA}$而言的、从实施了该试验2后的渗透气化膜10A的IPA相对水的分离系数$\alpha 2_{IPA}$减去分离系数$\alpha 1_{IPA}$而得的值的比率R2为-30%以上。

[0141] 详细而言,比率R2能够通过下述式(3)算出。

[0142] 比率R2(%)$=100\times(\alpha 2_{IPA}-\alpha 1_{IPA})/\alpha 1_{IPA}$ (3)

[0143] 比率R2优选为-25％以上,可以为-20％以上、-15％以上、-10％以上,还可以为-5％以上。比率R2的上限例如为50％以下,可以为40％以下、30％以下、20％以下,还可以为10％以下。

[0144] 需要说明的是,分离系数$\alpha 2_{IPA}$除了使用实施了试验2后的渗透气化膜10A之外,能够通过与分离系数$\alpha 1_{IPA}$相同的方法测定。分离系数$\alpha 2_{IPA}$例如为5以上,可以为10以上,还可以为15以上。分离系数$\alpha 2_{IPA}$的上限值例如为100。

[0145] ＜渗透气化膜的变形例＞

[0146] 图2是示意性地示出渗透气化膜的变形例的剖视图。如图2所示,在渗透气化膜10B中,分离功能层1具有包含有机硅树脂的基体2、和分散于基体2的填料3。除了以上以外,渗透气化膜10B的结构与渗透气化膜10A的结构相同。因此,在上述渗透气化膜10A和变形例的渗透气化膜10B中,对共通的要素赋予相同的参考标记,有时省略它们的说明。即,各实施方式相关的说明只要技术上不矛盾,则可彼此适用。此外,只要技术上不矛盾,各实施方式可以彼此组合。

[0147] 如上所述,在渗透气化膜10B中,分离功能层1还包含填料3。填料3的全部或一部分被包埋于基体2内。在基体2内,可以是全部的填料3彼此分离,也可以部分地聚集。

[0148] 作为基体2中所含的有机硅树脂,可举出针对渗透气化膜10A在上文叙述过的树脂。

[0149] 填料3例如包含沸石、硅石、膨润土等无机材料。填料3例如包含选自由沸石及硅石组成的组中的至少一者,优选包含硅石。包含硅石的填料3与包含沸石的填料3相比有耐水解性优异的倾向。进一步地,根据包含硅石的填料3,基体2中所含的有机硅树脂的自由体积有增加的倾向。若有机硅树脂的自由体积增加,则渗透气化膜10B的分离特性、特别是BuOH相对水的分离系数α有提高的倾向。

[0150] 硅石通常是指二氧化硅。填料3可以为包含二氧化硅作为主成分的硅石填料。硅石填料例如不具有结晶结构。硅石填料例如能够通过使金属硅与氧反应而制作。硅石填料能够通过溶胶凝胶法、沉降法、水溶液湿式法等制作。填料3可以实质上仅由二氧化硅构成。

[0151] 但是,填料3也可以包含沸石。作为填料3中所含的沸石,例如可举出硅石相对氧化铝的比率高的高硅沸石、不含氧化铝的硅沸石。作为包含高硅沸石的填料3,能够使用Tosoh Corporation制的HSZ(注册商标)、UNION昭和公司制的HiSiv(注册商标)、UNION昭和公司制的USKY及中村超硬公司制的Zeoal(注册商标)等。

[0152] 填料3、尤其是硅石填料例如不具有直径2nm以下的微孔。然而,填料3也可以具有直径2nm至50nm的中孔(mesopore)、直径50nm以上的大孔。

[0153] 填料3、尤其是硅石填料优选具有通过包含烃基的修饰基团修饰了的表面。换言之,填料3优选实施了基于修饰基团的表面修饰。经表面修饰的填料3在有机硅树脂中的分散性高,适于抑制分离功能层1的制作时等情况下的裂纹的产生。

[0154] 修饰基团中所含的烃基的碳原子数没有特别限定,例如为1～25。烃基的碳原子数可以为5以下。烃基可以是直链状、支链状、环状中的任意。作为烃基,例如可举出甲基、乙基等烷基。

[0155] 修饰基团还可以包含硅原子,烃基可以键合于该硅原子。修饰基团可以包含选自由有机甲硅烷基、及聚有机硅氧烷基组成的组中的至少一者。作为有机甲硅烷基,例如可举

出三甲基甲硅烷基等三有机甲硅烷基;二甲基甲硅烷基等二有机甲硅烷基等。作为聚有机硅氧烷基,可举出二甲基聚硅氧烷基,等等。

[0156] 基于修饰基团的表面修饰例如能够通过使存在于填料3的表面的羟基与已知的硅烷偶联剂反应来进行。

[0157] 作为经表面修饰的硅石填料的具体例,可举出日本Aerosil公司制的商品名“AEROSIL(注册商标)RX系列”(RX50、RX200、RX300等)、“AEROSIL(注册商标)RY系列”(RY50、RY200、RY200S等)、“AEROSIL(注册商标)NY系列”(NY50、NY50L等)、“AEROSIL(注册商标)NAX系列”(NAX50等)、“AEROSIL(注册商标)R系列”(R972、R974、R976等)等。

[0158] 就填料3而言,从在有机硅树脂中的分散性的观点考虑,优选通过修饰基团而被充分地进行了表面修饰。换言之,优选存在于填料3的表面的羟基的数量少。关于填料3是否被修饰基团充分地进行了表面修饰,例如能够根据填料3的分散液的pH、填料3的汉森(Hansen)溶解度参数(HSP值)判断。需要说明的是,汉森溶解度参数是将由希尔德布兰德(Hildebrand)导入的溶解度参数分割为色散项δD、极性项δP、氢键项δH这3种成分而得的。汉森溶解度参数的详细情况公开于“Hansen Solubility Parameters;AUsers Handbook(《汉森溶解度参数:用户手册》)(CRC Press,2007)”等。

[0159] 本实施方式中,通过下述试验3测定的填料3的分散液的pH例如为4.0～9.0,可以为6.0～8.0。分散液的pH优选为中性(pH7.0附近)。分散液的pH为中性的情况下,可以说填料3被修饰基团充分地进行了表面修饰,存在于表面的羟基的数量少。

[0160] 试验3:将水、甲醇及填料3混合制备分散液,并测定该分散液的pH。这里,在分散液中,填料3的含有率为4wt％,水与甲醇的重量比为1:1,分散液的温度为25℃。

[0161] 填料3的形状例如为粒子状。本说明书中,“粒子状”中包含球状、椭圆体状、鳞片状及纤维状。填料3也可以为粉末状。填料3的平均粒径没有特别限定,例如为50μm以下,可以为20μm以下、10μm以下、1μm以下、500nm以下、100nm以下、50nm以下、30nm以下,还可以为20nm以下。包含平均粒径小的填料3的分离功能层1容易使施加于分离功能层1的应力分散,有与多孔性支承体5的密合性高的倾向。分离功能层1的填料3的平均粒径的下限值没有特别限定,例如为1nm,也可以为5nm。

[0162] 填料3的平均粒径例如能够通过下述方法确定。首先,利用透射电子显微镜观察分离功能层1的剖面。在得到的电子显微镜图像中,通过图像处理算出特定的填料3的面积。将具有与算出的面积相同面积的圆的直径视为该特定的填料3的粒径(粒子的直径)。分别算出任意个数(至少50个)的填料3的粒径,将算出值的平均值视为填料3的平均粒径。

[0163] 分离功能层1中的填料3的含有率例如为1wt％以上,可以为5wt％以上、10wt％以上、20wt％以上、30wt％以上,还可以为40wt％以上。分离功能层1中的填料3的含有率的上限没有特别限定,例如为70wt％以下,可以小于50wt％。填料3的含有率小于50wt％的情况下,在分离功能层1的制作时,有能够充分抑制裂纹等缺陷的产生的倾向。分离功能层1中的基体2的含有率没有特别限定,例如为30wt％～99wt％,可以为30wt％～90wt％。

[0164] 单位基体2重量的填料3的表面积D1没有特别限定,例如为5m^2/g以上,可以为10m^2/g以上、20m^2/g以上、30m^2/g以上、40m^2/g以上,还可以为50m^2/g以上。表面积D1的上限没有特别限定,例如为100m^2/g以下。表面积D1能够基于填料3的利用氮气吸附得到的BET比表面积D2(m^2/g)、分离功能层1所含的基体2的重量W1(g)、及分离功能层1所含的填料3的重量W2

(g),根据下述式算出。

[0165] $D1(m^2/g)=D2(m^2/g)\times W2(g)/W1(g)$

[0166] ＜膜分离装置的实施方式＞

[0167] 如图3所示,本实施方式的膜分离装置20具备渗透气化膜10A及罐22。需要说明的是,膜分离装置20也可以代替渗透气化膜10A而具备图2中说明过的渗透气化膜10B。罐22具有第1室23及第2室24。第1室23作为被供给供给流体(详细而言,为上述的水溶液S)的供给空间发挥功能。第2室24作为被供给透过流体S1的透过空间发挥功能。透过流体S1通过水溶液S透过渗透气化膜10A而得到。

[0168] 渗透气化膜10A配置于罐22的内部。在罐22的内部中,渗透气化膜10A将第1室23和第2室24隔开。渗透气化膜10A从罐22的一对壁面中的一方延伸至另一方。

[0169] 第1室23具有入口23a及出口23b。第2室24具有出口24a。入口23a为用于向供给空间(第1室23)供给水溶液S的开口。出口24a为用于将透过流体S1从透过空间(第2室24)排出的开口。出口23b为用于将未透过渗透气化膜10A的水溶液S(非透过流体S2)从供给空间(第1室23)排出的开口。入口23a、出口23b及出口24a的各自例如分别形成于罐22的壁面。

[0170] 膜分离装置20适于流通式(连续式)的膜分离方法。但是,膜分离装置20也可以用于间歇式的膜分离方法。

[0171] (膜分离装置的运转方法)

[0172] 膜分离装置20的运转方法例如如下实施。首先,通过入口23a而向膜分离装置20的第1室23供给水溶液S。由此,能够使水溶液S与渗透气化膜10A的一面(例如,主面10a)接触。

[0173] 接着,在使水溶液S与渗透气化膜10A的一面接触的状态下,将与渗透气化膜10A的另一面(例如,主面10b)邻接的空间减压。详细而言,通过出口24a而将第2室24内减压。第2室24内的减压例如能够通过真空泵等减压装置进行。第2室24的压力例如为50kPa以下,可以为20kPa以下、10kPa以下、5kPa以下、3kPa以下,还可以为2kPa以下。需要说明的是,本说明书中,只要没有特别说明,则“压力”是指绝对压力。

[0174] 通过将第2室24内减压,从而在渗透气化膜10A的另一面侧中能够得到有机化合物C的含有率高的透过流体S1。换言之,透过流体S1被供给至第2室24。在第2室24内,透过流体S1典型地为气体。透过流体S1通过出口24a而被排出至膜分离装置20的外部。

[0175] 另一方面,水溶液S中的有机化合物C的含有率从第1室23的入口23a向出口23b缓慢下降。第1室23中被处理的水溶液S(非透过流体S2)通过出口23b而被排出至膜分离装置20的外部。非透过流体S2典型地为液体。

[0176] 如上所述,渗透气化膜10A能够优先使水溶液S中所含的有机化合物C透过。因此,与供给至膜分离装置20的水溶液S相比,通过膜分离装置20的运转而得到的透过流体S1的有机化合物C的含有率高。

[0177] ＜膜分离装置的变形例＞

[0178] 膜分离装置20可以为螺旋型的膜元件、中空纤维膜元件、层叠有多个渗透气化膜的盘管型的膜元件、板框型的膜元件等。图4示出了螺旋型的膜元件。图4的膜分离装置25具备中心管26及层叠体27。层叠体27包含渗透气化膜10A(或渗透气化膜10B)。

[0179] 中心管26具有圆筒形状。在中心管26的表面形成有用于使透过流体S1流入中心管26的内部的多个孔或狭缝。作为中心管26的材料,例如可举出丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚

树脂(ABS树脂)、聚苯醚树脂(PPE树脂)、聚砜树脂(PSF树脂)等树脂;不锈钢、钛等金属。中心管26的内径例如在20～100mm的范围内。

[0180] 层叠体27除了渗透气化膜10A之外,还包含供给侧流路材料28及透过侧流路材料29。层叠体27卷绕在中心管26的周围。膜分离装置25还可以具备外装材料(未图示)。

[0181] 作为供给侧流路材料28及透过侧流路材料29,能够使用例如从聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯硫醚(PPS)或乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)得到的树脂制的网、机织物或针织物。

[0182] 膜分离装置25例如能够通过以下方法运转。首先,向卷绕的层叠体27的一端供给水溶液S。对中心管26的内部空间进行减压。由此,透过了层叠体27的渗透气化膜10A的透过流体S1向中心管26的内部移动。透过流体S1从中心管26通过而向外部排出。在膜分离装置25中处理过的水溶液S(非透过流体S2)从卷绕的层叠体27的另一端向外部排出。

[0183] ＜膜分离系统的实施方式＞

[0184] 如图5所示,本实施方式的膜分离系统100具备上述的膜分离装置20。需要说明的是,膜分离系统100也可以具备在图4中说明过的膜分离装置25来代替膜分离装置20。

[0185] 膜分离系统100还具备膜分离装置20以及罐30。罐30储存应向膜分离装置20供给的水溶液S。罐30可以是用于利用基于微生物的碳源的发酵来生成有机化合物C的发酵槽。

[0186] 膜分离系统100还具备水溶液供给路径70、非透过流体排出路径71以及透过流体排出路径72。水溶液供给路径70是用于在运转时从罐30向膜分离装置20供给水溶液S的路径,与罐30的出口31和膜分离装置20的入口23a连接。在水溶液供给路径70例如配置有控制水溶液S的流量的泵50。

[0187] 非透过流体排出路径71是用于在运转时从膜分离装置20排出非透过流体S2的路径,与膜分离装置20的出口23b连接。在非透过流体排出路径71例如配置有控制非透过流体S2的流量的泵51。需要说明的是,也可以不在非透过流体排出路径71配置泵51。非透过流体排出路径71也可以与罐30的入口32连接,并以在运转时将非透过流体S2向罐30输送的方式构成。即,也可以是在运转时非透过流体S2在罐30中与水溶液S混合、并在水溶液供给路径70及非透过流体排出路径71中循环的构成。在将非透过流体S2向罐30输送的情况下,在罐30内,水溶液S及非透过流体S2被混合,水溶液S中的有机化合物C的含有率降低。在罐30为发酵槽的情况下,通过水溶液S中的有机化合物C的含有率的降低,能够抑制基于微生物的发酵停止,由此,能够连续地进行发酵物的制造。

[0188] 透过流体排出路径72是用于在运转时从膜分离装置20排出透过流体S1的路径,与膜分离装置20的出口24a连接。在透过流体排出路径72例如配置有减压装置52。减压装置52能够将膜分离装置20的透过空间内减压。减压装置52优选为真空泵等真空装置。真空泵典型地是气体输送式的真空泵,可举出往复运动式的真空泵、旋转式的真空泵等。作为往复运动式的真空泵,可举出隔膜型、摆动活塞型的真空泵。作为旋转式真空泵,可举出:液封泵;油旋转泵(旋转泵);机械增压泵;罗茨型、爪型、螺杆型、涡轮型、涡旋型等各种干式泵等。作为减压装置52的泵也可以具备用于使转速等变化的可变速机构。可变速机构的例子是对泵的马达进行驱动的逆变器。通过利用可变速机构控制泵的转速等,能够适当地调整膜分离装置20的透过空间的压力。

[0189] 透过流体排出路径72中,还可以配置用于将透过流体S1冷却的热交换器。通过热

交换器,能够使气体的透过流体S1冷凝。热交换器例如是在防冻液等冷却介质与气体的透过流体S1之间产生热交换的气-液热交换器。热交换器可以位于膜分离装置20与减压装置52之间(比减压装置52靠上游侧),也可以位于减压装置52与后述的回收部40之间(比减压装置52靠下游侧)。

[0190] 膜分离系统100还具备回收部40。回收部40回收从膜分离装置20送来的透过流体S1,例如能够储存透过流体S1。回收部40例如是储存透过流体S1的罐。在回收部40的入口41连接有透过流体排出路径72。

[0191] 膜分离系统100还可以具备对膜分离系统100的各部件进行控制的控制器60。控制器60例如是包括A/D转换电路、输入输出电路、运算电路、存储装置等的DSP(Digital Signal Processor;数字信号处理器)。控制器60中存储有用于使膜分离系统100适当地运转的程序。

[0192] 只要没有特别提及,则膜分离系统100的各个路径例如由金属制或树脂制的配管构成。

[0193] 实施例

[0194] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行更详细地说明,但本发明并不限定于此。

[0195] (例1)

[0196] 首先,在有机硅树脂组合物(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,KS-847T,甲苯溶液,固态成分30wt%)100g中添加作为稀释溶剂的甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,特级)54g、和作为固化催化剂的铂系催化剂(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,CAT-PL-50T)1g,制作涂布液(加成型有机硅树脂组合物)。通过将该涂布液涂布在多孔性支承体之上而得到涂布膜(厚度500μm)。作为多孔性支承体,使用日东电工公司制的RS-50(PVDF微多孔层与PET无纺布的层叠体)。涂布膜形成在RS-50的PVDF微多孔层之上。

[0197] 接着,将涂布膜在90℃加热20分钟,使其固化,由此制作厚度50μm的分离功能层。由此,得到例1的渗透气化膜。

[0198] (例2~4)

[0199] 使用以下的表1所示的有机硅树脂组合物,除此以外,通过与例1相同的方法,得到例2~4的渗透气化膜。

[0200] (例5)

[0201] 向有机硅树脂组合物(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,KE-1935A)50g中添加有机硅树脂组合物(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,KE-1935B)50g,制作涂布液(加成型有机硅树脂组合物),将涂布膜的厚度变为70μm,以及将涂布膜的固化温度变为150℃,除此以外,通过与例1相同的方法得到例5的渗透气化膜。

[0202] (例6)

[0203] 在有机硅树脂组合物(Momentive Performance Materials Japan LLC制,YSR3022)100g中添加作为稀释溶剂的甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,特级)62g、和作为固化催化剂的锡系催化剂(Momentive Performance Materials Japan LLC制,YC6831)3g,制作涂布液(缩合型有机硅树脂组合物),除此以外,通过与例1相同的方法,得到例6的渗透气化膜。

[0204] (例7)

[0205] 首先,在有机硅树脂组合物(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制,SILPOT184)15g中添加作为稀释溶剂的甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,特级)46.5g,和固化剂(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制,SILPOT184)1.5g,制作涂布液(加成型有机硅树脂组合物)。将该涂布液涂布在多孔性支承体(日东电工公司制,RS-50)之上,但由于涂布液渗入了多孔性支承体,因此无法制作渗透气化膜。

[0206] (例8)

[0207] 首先,在有机硅树脂组合物(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制,SILPOT184)7.27g中添加作为稀释溶剂的甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,特级)46g、固化剂(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制,SILPOT184)0.73g以及沸石填料(Tosoh Corporation制,HSZ-890)8g,制作涂布液(加成型有机硅树脂组合物)。将该涂布液涂布在多孔性支承体(日东电工公司制,RS-50)之上,但由于涂布液渗入了多孔性支承体,因此无法制作渗透气化膜。

[0208] (例9)

[0209] 首先,在有机硅橡胶大分子单体(Gelest Inc.制,DMS-S12)2.4g中加入沸石填料(Tosoh Corporation制,HSZ-890)8g及甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,特级)10g,进行搅拌。在该溶液中添加甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,特级)36g、有机硅树脂组合物(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制,SILPOT184)5.09g、及固化剂(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制,SILPOT184)0.51g,制作涂布液(加成型有机硅树脂组合物)。将该涂布液涂布在多孔性支承体(日东电工公司制,RS-50)之上,但由于涂布液渗入了多孔性支承体,因此无法制作渗透气化膜。

[0210] (例10)

[0211] 向有机硅树脂组合物(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,KS-847T,甲苯溶液,固态成分30wt%)50g中添加硅石填料(日本Aerosil公司制,AEROSIL RX50)15g、作为稀释溶剂的甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,特级)87g、以及作为固化催化剂的铂系催化剂(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,CAT-PL-50T)0.5g,制作涂布液(加成型有机硅树脂组合物),除此以外,通过与例1相同的方法得到例10的渗透气化膜。

[0212] (例11)

[0213] 以分离功能层中的锡的含有率成为500wtppm的方式,将锡系催化剂(Momentive Performance Materials Japan LLC制,YC6831)添加至涂布液,除此以外,通过与例1相同的方法,得到例11的渗透气化膜。

[0214] (例12～13)

[0215] 以分离功能层中的锡的含有率成为表1所示的值的方式调整锡系催化剂的添加量,除此以外,通过与例11相同的方法得到例12～13的渗透气化膜。

[0216] [锡的含有率]

[0217] 根据用于制作分离功能层的材料中的锡的含有率算出分离功能层中所含的锡的重量,根据得到的算出值算出分离功能层中的锡的含有率。需要说明的是,上述锡的重量是从用于制作分离功能层的材料中除去了在固化时等挥发的水、有机溶剂等后的重量。

[0218] [杨氏模量]

[0219] 首先,在剥离衬垫之上制作组成及厚度与例1～6及10～13的渗透气化膜所具备的

分离功能层相同的层。作为剥离衬垫,使用经剥离处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(Mitsubishi Chemical Corporation制,MRE38)。在剥离衬垫的剥离面上制作上述层。接着,通过除去剥离衬垫,制作分离功能层的自立膜。针对该自立膜,以上述方法测定杨氏模量A1及A2。进一步地,基于杨氏模量A1及A2,通过上述式(1)算出比率R。需要说明的是,在杨氏模量A1及A2的测定中,作为拉伸试验机,使用了Shimadzu Corporation制的Autograph AGS-50NX。

[0220] [PV特性]

[0221] 针对例1、6及10～13,通过上述方法,确定实施试验2前的渗透气化膜的BuOH相对水的分离系数$\alpha1_{BuOH}$、实施了该试验2后的渗透气化膜的BuOH相对水的分离系数$\alpha2_{BuOH}$、及比率R1。进一步地,针对例2、4及6,通过上述方法,确定实施试验2前的渗透气化膜的IPA相对水的分离系数$\alpha1_{IPA}$、实施了该试验2后的渗透气化膜的IPA相对水的分离系数$\alpha2_{IPA}$、及比率R2。

[0222] [粘性(tack)评价]

[0223] 在例1～6及10～13中,针对实施了上述试验2后的渗透气化膜进行粘性评价。通过将1根手指置于渗透气化膜的分离功能层的表面,静止1秒后抬起手指,由此来进行粘性评价。在抬起手指时,于分离功能层残留了指痕的情况下,判断为有粘性。于分离功能层未残留指痕的情况下,判断为无粘性。

[0224] [裂纹评价]

[0225] 在例1～6及10～13中,针对实施了上述试验2后的渗透气化膜,通过目视确认分离功能层的表面来确认裂纹的有无。

[0226] [表1]

[0227]

	有机硅树脂组合物	固化反应	固化催化剂		有机硅树脂组合物中的聚有机硅氧烷		填料	锡含有率 [wtppm]	杨氏模量 A1 [MPa]	杨氏模量 A2 [MPa]	比率 R [%](*1)
					重均分子量	取代基					
例 1	KS847T	加成型	铂系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	无	0	0.73	0.93	27
例 2	KS847	加成型	铂系	CAT-PL-50T	340,000	甲基	无	0	0.77	0.84	9
例 3	KS3601	加成型	铂系	CAT-PL-50T	399,000	甲基	无	0	11.47	11.87	3
例 4	KS3650	加成型	铂系	CAT-PL-50T	353,000	甲基	无	0	6.82	6.85	0
例 5	KE1935	加成型	无	无	97,500	甲基	无	0	0.86	0.82	-5
例 6	YSR3022	缩合型	锡系	YC6831	452,000	甲基	无	9130	3.95	0.46	-88
例 7	SILPOT184	加成型	无	无	38,900	甲基	无	-	-	-	-
例 8	SILPOT184	加成型	无	无	38,900	甲基	HSZ-890	-	-	-	-
例 9	SILPOT184	加成型	无	无	38,900	甲基	HSZ-890	-	-	-	-
例 10	KS847T	加成型	铂系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	RX50	0	4.94	5.21	5
例 11	KS847T	加成型	铂系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	无	500	0.62	0.53	-15
例 12	KS847T	加成型	铂系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	无	1000	0.35	0.27	-23
例 13	KS847T	加成型	铂系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	无	1500	0.29	0.17	-41

(*1) 比率 R(%)=100×(A2-A1)/A1

[0228] [表2]

[0229]

	PV 特性						粘性评价	裂纹评价
	分离系数 $\alpha 1_{BuOH}$	分离系数 $\alpha 2_{BuOH}$	比率 R1 [%](*1)	分离系数 $\alpha 1_{IPA}$	分离系数 $\alpha 2_{IPA}$	比率 R2 [%](*2)		
例 1	20.2	20.1	-0.5	-	-	-	无	无
例 2	-	-	-	10.4	12.0	15	无	无
例 3	-	-	-	-	-	-	无	无
例 4	-	-	-	9.3	11.2	23	无	无
例 5	-	-	-	-	-	-	无	无
例 6	22.2	1	-95	15.8	1	-94	有	有
例 10	32.2	30.2	-6	-	-	-	无	无
例 11	24.2	24.5	1	-	-	-	无	无
例 12	22.6	20.3	-10	-	-	-	无	无
例 13	20.9	11.4	-45	-	-	-	有	有

(*1) 比率 $R1(\%)=100\times(\alpha 2_{BuOH}-\alpha 1_{BuOH})/\alpha 1_{BuOH}$

(*2) 比率 $R2(\%)=100\times(\alpha 2_{IPA}-\alpha 1_{IPA})/\alpha 1_{IPA}$

[0230] 表1中的简称如下。

[0231] KS847T:有机硅树脂组合物(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,KS-847T)

[0232] KS847:有机硅树脂组合物(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,KS-847)

[0233] KS3601:有机硅树脂组合物(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,KS-3601)

[0234] KS3650:有机硅树脂组合物(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,KS-3650)

[0235] KE1935:有机硅树脂组合物(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,KE-1935)

[0236] YSR3022:有机硅树脂组合物(Momentive Performance Materials Japan LLC制,YSR3022)

[0237] SILPOT184:有机硅树脂组合物(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制,SILPOT184)

[0238] CAT-PL-50T:铂系催化剂(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,CAT-PL-50T)

[0239] YC6831:锡系催化剂(Momentive Performance Materials Japan LLC制,YC6831)

[0240] HSZ-890:沸石填料(Tosoh Corporation制,HSZ-890)

[0241] RX50:硅石填料(日本Aerosil公司制,AEROSIL RX50、表面修饰基团:三甲基甲硅烷(TMS)基)

[0242] 具备比率R为-30％以上的分离功能层的渗透气化膜(例1～5及10～12)即使在80℃的混合液体L浸渍3周的情况下,粘性评价、裂纹评价的结果也良好,无法确认到分离功能层的劣化。尤其是例1、2、4及10～12中,PV特性几乎没有下降。另一方面,就具备比率R低于-30％的分离功能层的渗透气化膜(例6及13)而言,因在80℃的混合液体L中浸渍3周而产生了粘性、裂纹,确认到分离功能层的劣化。进一步地,例6及13中,PV特性大幅下降。根据以上的结果推定,例1～5及10～12的渗透气化膜在长期进行从包含挥发性的有机化合物的水溶液分离该有机化合物的操作的情况下,劣化得到了充分抑制,适于这样的用途。需要说明的是,根据表1可知,在分离功能层中的锡的含有率为1100wtppm以下的情况下,有比率R成为-30％以上的倾向。

[0243] 产业上的可利用性

[0244] 本实施方式的渗透气化膜适于从包含挥发性的有机化合物的水溶液分离该有机化合物。

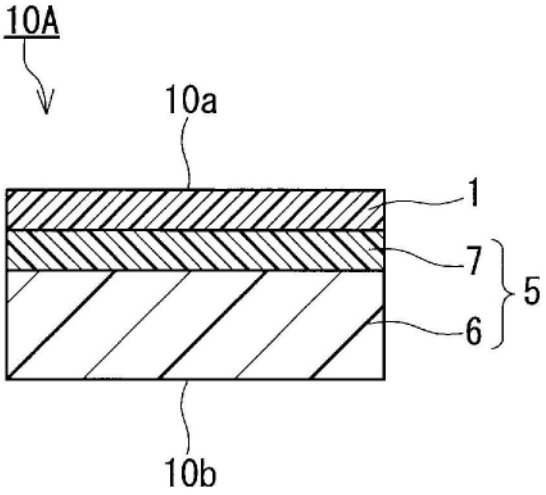


图1

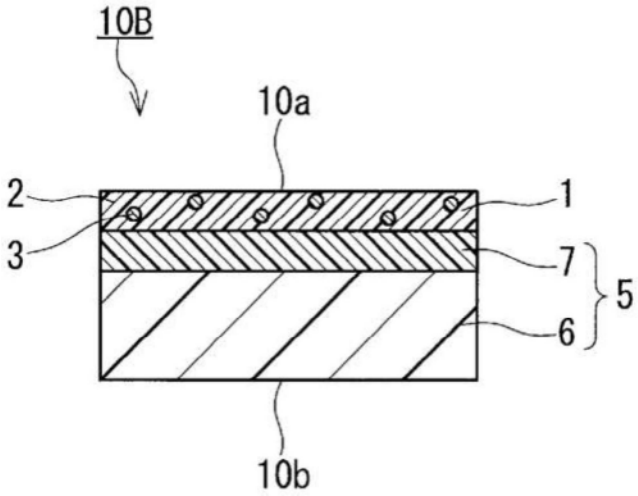


图2

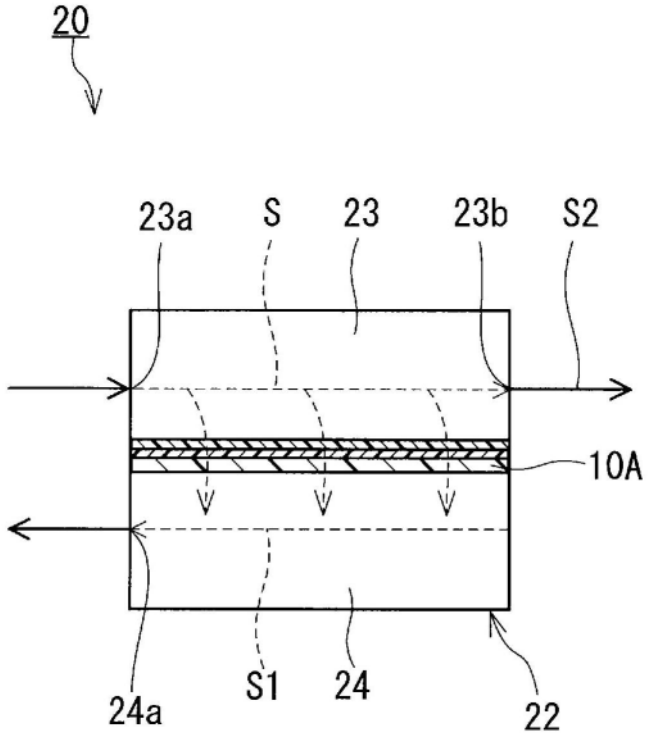


图3

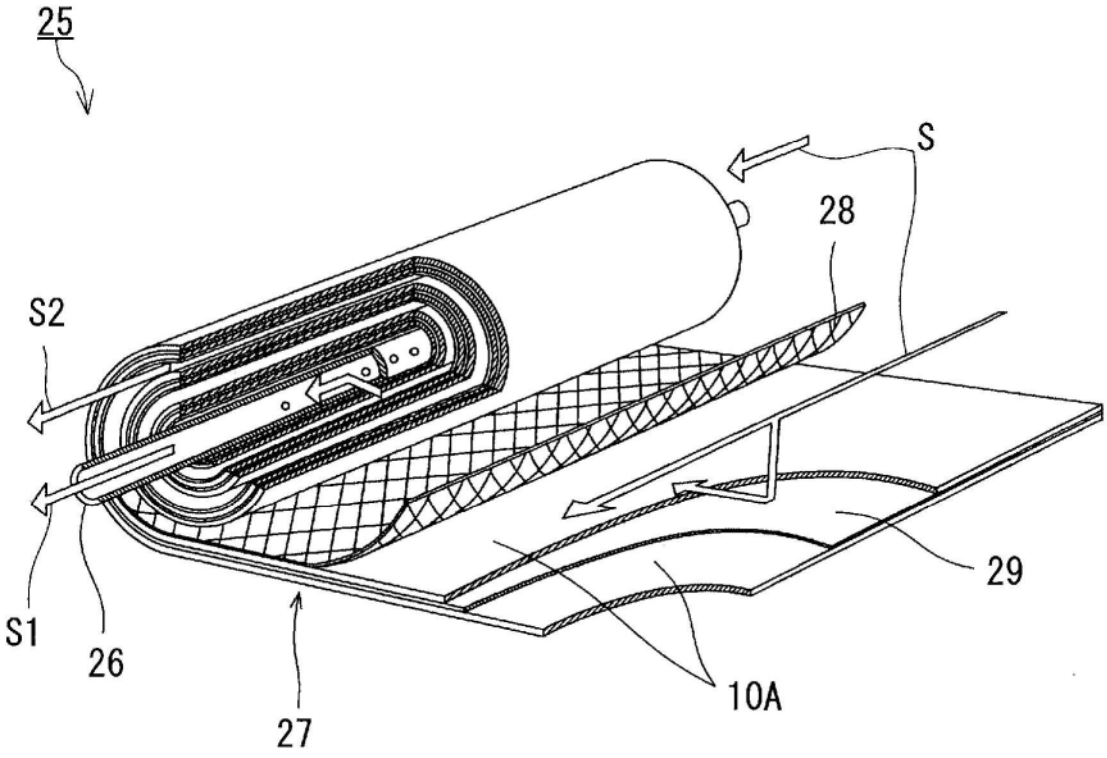


图4

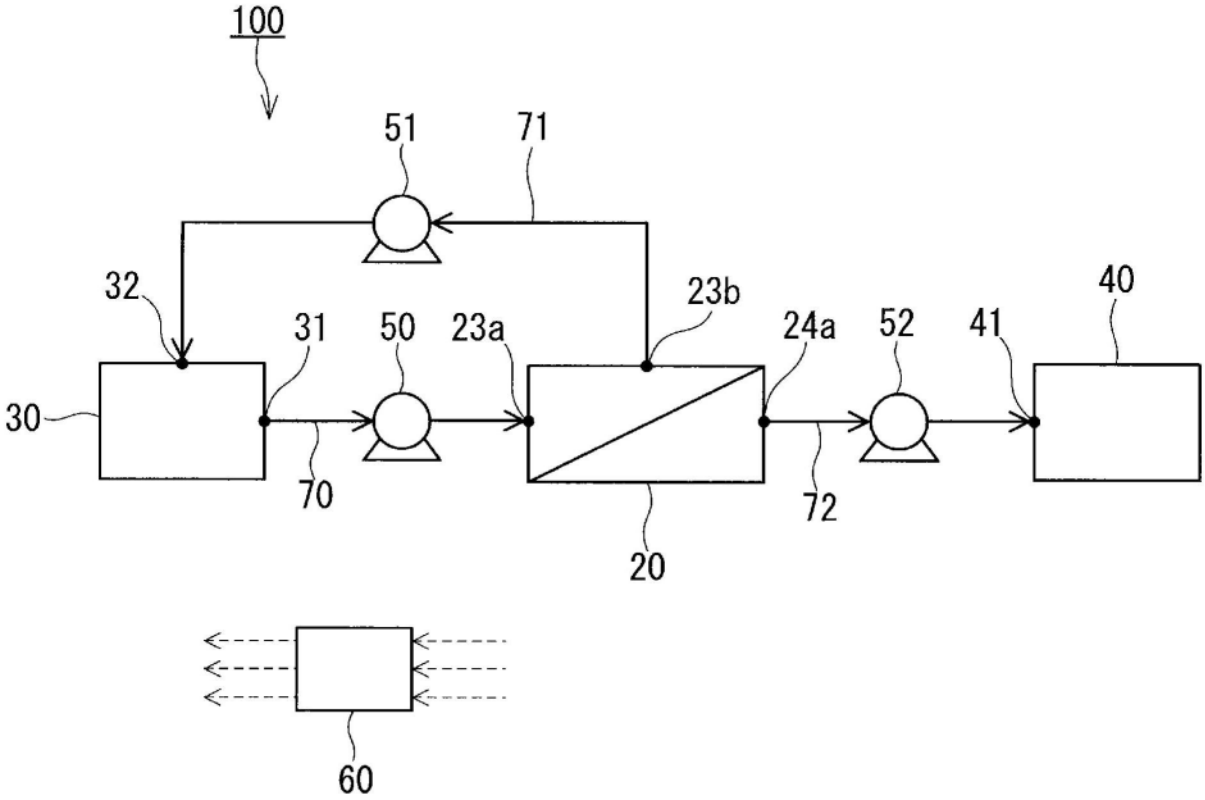


图5