

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐酸性ポリベンゾイミダゾール（PBI）膜を含む浸透蒸発膜。

【請求項 2】

前記耐酸性 PBI 膜は、スルホン化、ホスホン酸化、架橋、N - 置換、および / またはこれらの組み合わせから選ばれる処理により化学変性された PBI 膜である、請求項 1 に記載の蒸発浸透膜。

【請求項 3】

前記膜は、平坦膜、多層平坦膜、多孔質繊維膜、または多層多孔質繊維膜である、請求項 1 に記載の浸透蒸発膜。

10

【請求項 4】

前記多層平坦膜は、一層が前記耐酸性 PBI 膜であり、他層が多孔質支持層である請求項 1 に記載の浸透蒸発膜。

【請求項 5】

前記多層多孔質繊維膜は、一層が前記耐酸性 PBI 膜であり、他層が多孔質支持層であり、前記 PBI 膜は内側層または外側層である請求項 3 に記載の浸透蒸発膜。

【請求項 6】

前記膜は熱的に安定化されている請求項 1 に記載の蒸発浸透膜。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の膜を有する膜接触器。

20

【請求項 8】

請求項 1 に記載の膜を有する脱水システム。

【請求項 9】

酸性材料の脱水化方法であって、

酸性水溶液に耐酸化性ポリベンゾイミダゾールを有する膜を接触させることと、

水に富む浸透流を除去することと、

酸性材料に富む濃縮蒸気を除去することと

を含む方法。

【請求項 10】

前記膜は膜接触器中に含まれる請求項 9 に記載の方法。

30

【請求項 11】

前記膜は、耐酸性 PBI 膜であり、前記耐酸性 PBI 膜は、スルホン化、ホスホン酸化、架橋、N - 置換、および / またはこれらの組み合わせから選ばれる処理により化学変性された PBI 膜である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記酸性水溶液は有機酸を含む請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

前記酸性水溶液は酢酸である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

耐酸化性ポリベンゾイミダゾール（PBI）膜の製造方法であって、

PBI ポリマー溶液から PBI 薄膜を形成することと、

スルホン化、ホスホン酸化、架橋、N - 置換、および / またはこれらの組み合わせから選ばれる処理により前記 PBI 膜を化学変性することと

を含む請求項 9 に記載の方法。

40

【請求項 15】

さらに、前記変性された PBI 膜を熱的に安定化すること、

を含む請求項 X に記載の耐酸化性ポリベンゾイミダゾール（PBI）膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

耐酸性の P B I 膜は、膜系浸透蒸発によって酸性溶媒、例えば酢酸を脱水するために使用される。

【背景技術】

【0002】

浸透蒸発は、膜を介した部分蒸発による液体混合物の分離のための方法である。分離プロセスは、2つの工程を有する。すなわち、第一に、混合物の1つの成分が膜を介して混合物から浸透分離し（浸透した混合物浸透物と呼ばれ、残留する混合物は残留物または濃縮物と呼ばれる）、第二に、浸透物が膜から離れて蒸発する。浸透蒸発、W i k i p e d i a (3 / 1 0 / 2 0 1 0)。

【0003】

浸透蒸発膜の有効性は、膜の選択性（分離要因として表される）および生産性（流動として表される）で決定することができる。流動は、混合物から蒸発までの浸透の流れまたは移動の速度を意味し、単位時間当たり任意表面の単位面積を横切る浸透量を示す。分離因子は、混合物の他の成分より一つの混合成分より多くを選択的に除去する能力を意味する。

【0004】

生産性および選択性は、膜に依存する。膜技術、c 1 9 9 8 - 2 0 0 9、Lentech Water Treatment & Purification Holding B.V. Deft, the Netherlands (www.lentech.com)

米国特許明細書 2 0 1 1 / 0 2 6 6 2 2 2 は、P B I 選択浸透性中空繊維を使用する浸透蒸発によって、有機液体（例えば、エチレングリコ - ル、EG）を脱水する方法を開示する。中空繊維の P B I 選択浸透性層は、耐酸性を得るために化学的に変性されない。

酸性溶媒の脱水は、重要な商業的操作である。1つの酸性溶媒（酢酸）は、生産量に基づくトップ50の化学品の一つである。現在では、酸性溶媒（例えば酢酸）の脱水は、2成分蒸留によって実施される。しかし、酢酸および水は非常に近い揮発性を有するため、この分離方法は困難である。したがって、多くの段階を伴う大きな還流および大きな蒸留を必要とするため、95wt%以上の高い純度を有する酢酸を得るためにより多くのエネルギーを必要とする。蒸留のこれらの不利な点からみて、酢酸の浸透蒸発脱水に研究の主眼が置かれた。より具体的には、合理的な流動を与え、良好な分離因子のある膜を開発することに研究は集中した。浸透蒸発脱水において、十分な数の浸透蒸発脱水膜は、クロスリンク・ポリビニルアルコ - ル（P V A）キトサンおよび酢酸セルロ - スから製造される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、特に、新しくかつより良好な浸透蒸発膜、特に脱水用、および酸性溶媒例えば酢酸の脱水用の浸透蒸発膜が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

浸透蒸発膜は、耐酸性のポリベンゾイミダゾ - ル（P B I）膜でもよい。耐酸性の P B I 膜は、スルホン化、燐酸化、架橋、N - 置換および / またはそれらの組み合わせからなる群から選択される方法によって化学的に変性される P B I 膜でもよい。膜は、熱的に安定することができる。酸性材料の脱水のための方法は、耐酸性ポリベンゾイミダゾ - ルの膜に酸性水溶液を接触させること、水が豊富な浸透流を取り除くこと、酸が豊富な濃縮蒸気を取り除くことを含む。酸性水溶液は、酢酸であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0007】

本発明を例示するために、現在好ましい形態は図面に示されるが、本発明は、示される詳細な構造および手段に限定されるものでない。

【図1】代表的なポリベンゾイミダゾ - ル（P B I）分子の概略図である。

【図2】本発明の酢酸を脱水するために使用される周知の浸透蒸発膜の異なる温度におけ

10

20

30

40

50

る分離要因と流量を比較する図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本実施形態の膜分離プロセスにおいて、流入した流れは、浸透および濃縮物（または残留物）として公知の2つの流出流に分離される。浸透は半透性膜を通過する流入した流れの一部であるが、濃縮流は膜によって拒絶された成分を含む。この分離は流出流が膜と接触し、濃縮物が接触器から除去される膜接触器において実行される。膜は平坦な膜、多層の平坦な膜（例えば二重層膜）、中空繊維膜、多層の中空繊維膜（例えば二重層膜）または、管状であってもよい。多層中空繊維および管状膜において、一層は分離に使用する膜であり、他の膜は支持膜でもよい。

10

【0009】

本実施形態の膜分離プロセスにおいて、耐酸性のポリベンソイミダゾール（PBI）膜は、酸性溶媒を脱水するために用いることができる。酸性溶媒（または極性プロトン性溶媒）は、限定するものではないが、メタノール、エタノール、nブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、酢酸、ギ酸、フッ化水素およびアンモニアを含んでもよい。一実施形態において、酸性溶媒は、酢酸でもよい。

【0010】

ポリベンソイミダゾール（PBI）は、いずれのPBIであってもよい。PBIは、また、他のポリマ-とPBIの混合物、PBIのコポリマ-およびそれらの組み合わせも意味する。一実施形態において、PBI成分は、主要（すなわち、少なくとも50重量%）成分である。PBI分子の代表的（非限定的な）例示は、図1に示される。例えば、PBIは、テトラアミン（例えば芳香族化合物および複素環式芳香族化合物四アミノ合成物）と遊離ジカルボン酸、ジカルボン酸のアルキルおよび/または芳香族エステル、アルキルまたは芳香族複素環式ジカルボン酸のエステル類、芳香族または複素環式ジカルボン酸のアルキルおよび/または芳香族エステル類、および/または複素環式のアルキルおよび/または芳香族のエステル類および/または芳香族であるか複素環式ジカルボン酸のアルキルおよび/または芳香族の無水物の製品からなる群から選択される第2のモノマ-との溶解重合により製造されるものも意味する。より詳細は、米国特許26065号、4506068号、4814530号及び米国特許公開2007/0151926から得られることができ、これらは本明細書に引用により組み込まれる。PBIは、シャロット（NC）のPBI Performance Products社から市販されている。

20

30

【0011】

本実施形態に使用される芳香族および複素環式芳香族四アミノ合成物は、好ましくは3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、2, 3, 5, 6-テトラアミノピリジン、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3', 3'', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエ-テル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルメタンおよび3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルジメチルメタン、およびそれらの塩。特に、それらのモノ、ジ、トリおよびテトラヒドロ塩化物誘導体である。

【0012】

40

本実施形態に使用される芳香族のカルボン酸は、ジカルボン酸またはそのエステル類、またはその無水物またはその酸塩化物である。「芳香族のカルボン酸」という用語は、複素環式芳香族カルボン酸を包含する。好ましくは、芳香族のジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、5-アミノイソフタル酸、5-N, N-ジメチルアミノイソフタル酸、5-N, N-ジエチルアミノイソフタル酸、2, 5-ジヒドロキシ・テレフタル酸、2, 6-ジヒドロキシイソフタル酸、4, 6-ジヒドロキシイソフタル酸、2, 3-ジヒドロキシフタル酸、2, 4-ジヒドロキシフタル酸、3, 4-ジヒドロキシフタル酸、3-フルオロ・フタル酸、5-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸の酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフロオ

50

ロテレフタル酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル酸、1, 8 - ジヒドロキシナフタレン - 3, 6 - ジカルボン酸、ジフェニルエ - テル - 4, 4' - ジカルボン酸、ベンゾフェノン - 4, 4' - ジカルボン酸、ジフェニル・スルホン - 4, 4' - ジカルボン酸、ピフェニル - 4, 4' - ジカルボン酸、4 - トリフルオロメチルフタル酸、2, 2 - ビス(4 - カルボキシ・フェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - スチルベンジカルボン酸、4 - カルボキシ桂皮酸またはそれらの C 1 - C 20 アルキルエステル類または C 5 - C 12 - アリ - ルエステル類、またはそれらの酸無水物またはそれらの酸塩化物が挙げられる。

【0013】

本実施形態に使用される複素環式芳香族化合物カルボン酸は、複素環式芳香族ジカルボン酸またはそれらのエステル類またはそれらの無水物である。「複素環式芳香族ジカルボン酸」は、環に少なくとも一つの窒素、酸素、硫黄またはリン原子を含む芳香族を含む。好ましくは、C 1 - C 20 - アルキルエステル類または C 5 - C 12 - アリ - ルエステル類またはそれらの酸無水物またはそれらの酸性塩化物だけでなく、ピリジン - 2, 5 - ジカルボン酸、ピリジン - 3, 5 - ジカルボン酸、ピリジン - 2, 6 - ジカルボン酸、ピリジン - 2, 4 - ジカルボン酸、4 - フェニル - 2, 5 - ピリジン・ジカルボン酸、3, 5 - ピラゾ - ルジカルボン酸、2, 6 - ピリミジン・ジカルボン酸、2, 5 - ピラジンジカルボン酸、2, 4, 6 - ピリジン三カルボン酸およびベンゾイミダゾ - ル - 5, 6 - ジカルボン酸である。

【0014】

本実施形態に使用される芳香族化合物および複素環式芳香族ジアミノカルボン酸は好ましくはジアミノ安息香酸およびそのモノ - およびジ塩化水素化物誘導体である。

【0015】

好ましくは、少なくとも2つの異なる芳香族カルボン酸の混合物が使用される。これらの混合物は、特に、N - 複素環式芳香族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸の混合物またはそれらのエステル類である。非限定的な実施例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、2, 5 - ジヒドロキシテレフタル酸、2, 6 - ジヒドロキシイソフタル酸、4, 6 - ジヒドロキシイソフタル酸、2, 3 - ジヒドロキシフタル酸、2, 4 - ジヒドロキシフタル酸、3, 4 - ジヒドロキシフタル酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル酸、1, 8 - ジヒドロキシナフタレン - 3, 6 - ジカルボン酸、ジフェニルエ - テル - 4, 4' - ジカルボン酸、ベンゾフェノン - 4, 4' - ジカルボン酸、ジフェニル・スルホン - 4, 4' - ジカルボン酸、ピフェニル - 4, 4' - ジカルボン酸、4 - トリフルオロメチルフタル酸、ピリジン - 2, 5 - ジカルボン酸、ピリジン - 3, 5 - ジカルボン酸、ピリジン - 2, 6 - ジカルボン酸、ピリジン - 2, 4 - ジカルボン酸、4 - フェニル - 2, 5 - ピリジンカルボンジカルボン酸、3, 5 - ピラゾ - ルジカルボン酸、2, 6 - ピリミジン・ジカルボン酸および2, 5 - ピラジンジカルボン酸である。好ましくは、それは、ジフェニルイソフタル酸塩(DPIP)およびそのエステルである。

【0016】

上記の通りに方法に従って準備されることができるポリベンゾイミダゾ - ルの例は、以下から成る。

ポリ - 2, 2' - (m - フェニレン) - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル、ポリ - 2, 2' - (ピフェニレン - 2'', 2'') - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル、ポリ - 2, 2' - (ピフェニレン - 4, 4) - 5, 5 - ビベンズイミダゾ - ル、ポリ - 2, 2' - (1', 1'', 3' - トリメチルインダニレン) - 3 - 5 - p - フェニレン - 5, 5 - ビベンズイミダゾ - ル、2, 2 - (m - フェニレン) - 5, 5 - ビベンジイミダゾール / 2, 2 - (1'', 1'', 3' - トリメチルインダニレン) - 5'', 3' - (p - フェニレン) - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル共重合体、2, 2' - (m - フェニ

10

20

30

40

50

レン) - 5, 5 - ビベンズイミダゾ - ル - 2, 2 - ビフェニレン - 2 インチ, 2, M - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル共重合体、ポリ - 2, 2' - (フリレン - 2'', 5'') - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル、ポリ 2, 2 - (ナフタレン - 1'', 6'') - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル、ポリ 2, 2 - (ナフタレン - 2'', 6'') - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル、ポリ 2, 2 - アミレン - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル、ポリ 2, 2' - オクタメチレン - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル、ポリ 2, 2' - (m - フェニレン) - ジイミダゾベンゼン、ポリ 2, 2' - シクロヘキシル - 5, 5' - ビベンズイミダゾ - ル、ポリ 2, 2' - (m - フェニレン) - 5, 5' - ジ(ベンゾイミダゾ - ル)エ - テル、硫化ポリ - 2, 2' - (m - フェニレン) - 5, 5' - ジ(ベンゾイミダゾ - ル)、

ポリ - 2, 2' - (m - フェニレン) - 5, 5' - ジ(ベンゾイミダゾ - ル)スルホン、ポリ 2, 2' - (m - フェニレン) - 5, 5' - ジ(ベンゾイミダゾ - ル)メタン、ポリ 2, 2' - (m - フェニレン) - 5, 5' - ジ(ベンゾイミダゾ - ル)プロパン - 2, 2、およびエチレン基の二重結合がポリマ - の末端にあるポリエチレン - 1, 2 - 2, 2' - m - フェニレン) - 5, 5' - ジベンゾイミダゾ - ル)エチレン - 1, 2 である。好適なポリマーであるポリ 2, 2' - (m - フェニレン) - 5, 5' - ビベンゾイミダゾ - ルは、3, 3, 4, 4' - テトラアミノビフェニルとジフェニルイソフタル酸塩を有するイソフタル酸、または、ジアルキルイソフタル酸塩、例えば、ジメチルイソフタレートとの組み合わせ、ジフェニルイソフタル酸塩とジアルキルイソフタル酸塩、例えば、ジメチルイソフタル酸塩の組合せ、またはジメチルイソフタル酸塩のような少なくとも一つのジアルキルイソフタル酸塩を唯一のジカルボキシル成分として組み合わせる反応によって得られる。

【0017】

耐酸性 PBI とは、酸に対して耐性を示す化学変性をほどこした PBI をいう。耐酸性 PBI は、同じ非耐酸性 PBI より脱水される酸性溶媒を吸着する（または吸収する）ことに対する抵抗を有する。換言すれば、酸に対する PBI の固有の親和性が減少し、その分離効率は増加する。耐酸性 PBI は、いかなる変性方法によっても得られることができる。この種の変性方法としては、架橋結合、N - 置換、スルホン化、リン酸化およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これに限定されるものではない。この変性が、表面（例えば、PBI がシ - ト、繊維、中空繊維または管状である場合）にすることができ、または成形された PBI（例えば、PBI の形成前に耐酸性にされる場合）全体を通じてすることができる。前述の変性態様の各々のためのいくつかのル - トを設けることができる。例えば、スルホン酸塩（すなわち、硫酸塩基を PBI ポリマー主鎖に加える）への少なくとも 3 つ方法がある。それらは、i) PBI 構造の直接スルホン化、ii) 硫酸塩基を有するモノマーの化学グラフティング、iii) モノマー基の放射線グラフティング後のスルホン化が挙げられるが、これに限定されるものではない。以下に、フィルムの表面が直接スルホン化される PBI 膜に関して記載される例を参照して本発明の実施形態を説明するが、本発明がこれに検定されるものでないことはいうまでもない。

【0018】

一般に、PBI フィルムは、いかなる方法でも作られることができる。実施例において、PBI 膜は、孔または微小孔のない固体フィルムである。例えば、薄膜は、PBI 溶液から成形されることができる。PBI ポリマ - の溶媒としては、これに限定されるものではないが、DMAc、Nメチル・ピロリジノン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)ジメチルスルホキシド(DMSO)、およびそれらの組み合わせを挙げることができる。PBI 溶液は、一実施形態において、10 ~ 45 重量%の PBI を含むことができ、他の実施形態として、12 ~ 30 重量%の PBI および 14 - 28 重量%の PBI を含むことができる。一実施形態において、キャスト溶液はガスを除去され、基板の上に成形され、次いで溶媒はキャスト・フィルムから除去され、溶媒を含まないキャスト・フィルムは真空乾燥、冷却される。

【0019】

次いで、キャストPBI膜は耐酸性とするために化学的に変性されることができる。一実施形態において、薄膜はスルホン化されることができる。薄膜は、任意の時間（例えば、1～4時間または1.5～3.5時間または1.75～2.5時間）任意の温度（例えば、30～80 または40～70 または45～55）で、硫酸（例えば、20重量部または1～20重量部までの集中または2～15重量部、または2～10重量部または2～6重量部）に浸漬されることができる。その後、過剰な酸は、薄膜の表面から除去されることができる。

【0020】

選択的に、スルホン化された薄膜は熱安定化することができる。この熱安定化の間、スルホン化された薄膜は、任意の時間（例えば、5分まで、または0.3～4.5分または0.5～1.5分）任意の温度（例えば、300～500 または350～450）または400～450）加熱される。

10

【0021】

次いで、スルホン化された薄膜は硫酸塩基から解かれることができる。これは、スルホン化された薄膜を任意の時間（例えば、1～5時間または2～4時間、または2.5～3.5時間）熱湯に浸漬することによって達成されることができる。それから、このフィルムは、真空オーブンに薄膜を配置することによって吸着された水分子を除去するために乾燥することができる。

【0022】

接触器は、前述の膜を収納するために用いることができる。接触器は公知であり、板状のフレームモジュール、管状モジュール、中空繊維モジュールおよび螺旋状モジュールを挙げることができる。例えば、「膜技術」Wikipedia、Free Encyclopedia（2012）、Kesting、R.E.合成ポリマー膜、第2版、ジョン・ワイリ、NYC、NY（985）10～14頁、Cheryan、M. Ultrafiltration Handbook、Technomic Publishing社、ランカスタ・PA（1986）127～168頁、および、Chemical Engineering Handbook、第5版、マグロウヒル・ブック会社、NYC、NY（1973）図17～38、米国特許第5264171号および米国特許第5352361号、これらはそれぞれ引用文献として本願明細書に組み込まれる。

20

【0023】

脱水システムは、前述の接触器の一つ以上または水性酸性溶媒を脱水するために用いる前述の膜を含んでいる他の器材を含むことができる。例えば、複数の接触器は、両方の連続または平行または組合せで配列されて、関連した器材例えば、ポンプ、制御/監視器材および真空ポンプ）が水溶性酸性溶媒を脱水するために組み込まれる。

30

【0024】

水溶性酸性溶媒は、耐酸性ポリベンゾイミダゾールから成る膜を有する酸性水溶液を接触させること、水が豊富な浸透流を除去すること、および、酸が豊富な濃縮蒸気を除去すること、により脱水される。一実施形態において、浸透流は真空に連結される。一実施形態において、酸性水溶液の供給濃度はいかなる濃度であってもよい。他の実施形態において、原材料濃度は、50～95重量%または75～95重量%または78～92重量%から変動することができる。脱水の温度は、一実施形態において、いかなる温度でもあってもよい。他の実施形態様において、温度は、20～85 または25～75 の範囲とすることができる。

40

【0025】

図2において、本願明細書で開示される耐酸性PBIと酸性溶媒（例えば酢酸）のための他の周知の膜の間の分離要因および流量を多くの温度で比較した。

【0026】

下記の実施例は酸性溶媒、酢酸の浸透脱水に向けられるが、本発明はこれらに制限されない。耐酸性の膜が、他の浸透蒸発プロセスまたは脱水プロセスで使われることができる。

50

【 0 0 2 7 】

本発明は、以下の限定的されない実施例により更に例示される。

実施例

材料

ポリベンソイミダゾ - ル (P B I) が、膜の製造に用いられた。 P B I ポリマ - 溶液は、 P B I 26.2 重量 %、ジメチル・アセトアミド (D M A c) 72.3 重量 % および塩化リチウム (L i C l) 1.5 重量 % の組成を有する P B I P e r f o r m a n c e P r o d u c t s によって供給された。

【 0 0 2 8 】

変化した濃度を有するスルホン化溶液を製造するために、メルクから得られる分析等級の中濃硫酸 (H_2SO_4) がイオン除去水と混合するために使用された。

【 0 0 2 9 】

膜製造手順

膜面上のスルホン化変更態様を有する密度の高い普通のシ - ツ P B I 膜は、準備された。平坦なシ - ツ P B I 密度の高い膜は、 D M A c の 15 の重量部 P B I ポリマ - 溶液から形成される。 P B I / D M A c / L i C l (15 / 84.1 / 0.9 重量 %) のポリマードープ溶液は、供給された P B I 溶液を希釈することによって製造される。希釈された溶液は、約 70 ~ 100 の μm の厚みで鑄造ナイフによりガラスプレ - ト上に成形する前に一晚ガス除去することができる。キャストとしての膜はそれから、15 時間 75 の で予め設定されるホットプレート上に配置される。次いで、溶媒がゆっくり蒸発するのを可能にする。残った薄膜は慎重にガラスプレ - トから剥ぎ取られ、次いで、2 枚のワイヤメッシュとの間に真空オーブンにおいて、段階的に 0.6 / 分の速度で 250 に増加され、自然冷却する前に 24 時間で保持することにより、残留溶媒を除去する。ワイヤメッシュは膜がガラス板に付着するのを防止するだけでなく、両表面から膜を均一に乾燥するのを助ける。この乾燥プロトコルについては、 L i C l が、製造されたままの P B I 膜に残留する。

【 0 0 3 0 】

P B I 膜の変性は、スルホン化および熱処理の組合せである。 P B I 膜は、2 時間 50 で、一定の濃度の硫酸水溶液に浸漬された。これらは、その表面上の過剰な硫酸を除去するために濾紙を使用して、その後乾燥された。次いで、 P B I 膜は、空気 (真空なしで) の一定の時間 450 に予め設定される炉に配置することによって、熱処理された。その後で、サンプルは、硫酸塩基を除去するために 3 時間の熱湯に浸漬されて、吸着された水分子を除去するために、 B i n d e r プログラム可能な真空オーブンで 100 において 2 枚のワイヤメッシュ間で乾燥した。次いで、ミットヨ・マイクロメ - タが、最終的な膜厚を計量するために使用された。それは約 15 ~ 20 μm であった。

【 0 0 3 1 】

浸透蒸発実験

静的浸透蒸発セルが、室温で、平坦シートの密度の高い膜の性能を試験するために用いられた。 Y . W a n g 、 M . G r u e n d e r 、 T . S . チャン、ポリベンソイミダゾ - ル (P B I) 系膜によるエチレングリコ - ルの浸透蒸発脱水、膜製造、 J . M e m b r . S c i . 363 (2010) 149 ~ 159 頁参照。テスト膜は、15.2 cm^2 の有効表面積を有するステンレス鋼浸透性セルに置かれた。システムは、資料の収集前に 2 時間安定化した。その後で、浸透性試料は、液体窒素に浸漬される冷却トラップによって集められた。サンプルは重量測定された。サンプル組成物は、 H P - I N N O W A X 柱 (架橋ポリエチレングリコ - ルに包装された) および T C D 探知器を有するヒューレットパッカード G C 7890A によって 3 つの平行注入によって分析された。最後に、流量および組成データを平均した。原材料含有量は全体の実験中で 0.5 未満重量変化したが、浸透サンプルに比較して供給溶液量が大きかったため、実験中一定であったとみなすことができる。

供給流量速度は、1.381 / 分に維持された。操作温度は、特に明記しない限り室温 (

10

20

30

40

50

22 ± 2 °C) であった。特に明記しない限り、浸透圧は真空ポンプによって 3 m b a r 未満に維持された。流量および分離要因は、以下の方程式によって算出された。

$$J = Q / A t \quad (1)$$

$$2 / 1 = (y_2 / y_1) / (x_2 / x_1) \quad (2)$$

ここで、J は流量であり、Q は時間 t (時間) を通じて移送される総量であり、A は膜面積 (m²)、添え字 1 および 2 はそれぞれ酢酸および水を意味し、y_w および x_w は、それぞれ浸透および供給成分の重量比、H P - I N N O W A X 柱 (架橋ポリエチレングリコ - ルで包装された) および T C D 検知器を有するヒュ - レットパッカ - ド G C 7 8 9 0 A によって分析された。

【0032】

浸透蒸発の実施例

浸透蒸発の本実施例は、本発明のプロセスを例示するのを助けることを目的とする。平坦なシート高密度膜による酢酸 (A A) 脱水のためのすべての実施例の浸透流量は g · μ m / m² · 時間単位で与えられ、それは膜厚によって正常化される。

【0033】

実施例 1 ~ 4 は、A A / H₂O (50 / 50 重量%) 供給成分の硫酸濃度の変化の影響によりスルホン化された P B I 高密度膜の浸透蒸発の性能を示す。その後の熱処理は、450、30 秒で行われる。

【0034】

【表 1】

| 硫酸濃度 (wt%) | 浸透物 (AA wt%) | 流量 (g/m ² hr) | 分離要因 (水/AA) |
|---------------|-----------------|-----------------------------|----------------|
| 原液 | 13.60 | 100 | 7 |
| 0 | 14.91 | 49 | 7 |
| 2.5 | 0.015 | 168 | 6631 |
| 5 | 0.014 | 138 | 7156 |
| 10 | 27.06 | 99 | 27 |

【0035】

結果は、純粋な高密度 P B I 膜の浸透蒸発の浸透性能はかなり劣ることを示している。分離因子は 10 未満であり、そして、全流量は 100 g / m² 時間である。P B I 膜のスルホン化によって、流動および分離要因が大幅に向上する。

【0036】

実施例 5 ~ 10 は、A A / H₂O (50 / 50 重量部) の供給成分の酢酸の浸透蒸発脱水のスルホン化後の熱処理期間の変化の影響を示す。すべての P B I 膜は熱処理の前に 2.5 の重量% 酸解溶液による 2 時間のスルホン化処理された。スルホン化後の熱処理は、スルホン化構造を安定化させる。

【0037】

10

20

30

40

【表 2】

| 熱処理時間 (秒) | 浸透物 (AA wt%) | 流量 (g/m ² hr) | 分離要因 (水/AA) |
|--------------|-----------------|-----------------------------|----------------|
| 0 | 3. 2 4 7 | 9 6 | 3 0 |
| 1 0 | 6. 3 0 9 | 1 1 0 | 4 6 |
| 2 0 | 0. 0 1 6 | 1 2 4 | 6 3 4 8 |
| 3 0 | 0. 0 1 5 | 1 6 8 | 6 6 3 1 |
| 6 0 | 0. 0 1 9 | 2 0 1 | 5 3 4 1 |
| 1 2 0 | 1. 1 5 | 1 1 4 | 8 6 |

10

【0038】

実施例 11～16において、正常化された全流量の供給成分およびスルホン化された PBI 膜の分離因子の影響が、室温の浸透蒸発操作により示された。全ての PBI 膜は 2.5 重量%の硫酸で 2 時間スルホン化処理され、450 で 30 秒間熱処理された。

【0039】

【表 3】

| 供給成分 (AA wt%) | 浸透物 (AA wt%) | 流量 (g/m ² hr) | 分離要因 (水/AA) |
|------------------|-----------------|-----------------------------|----------------|
| 5 0 | 0. 0 1 5 | 1 6 8 | 6 6 3 1 |
| 6 0 | 0. 0 2 2 | 1 5 1 | 6 6 9 2 |
| 7 0 | 0. 0 2 7 | 1 4 2 | 8 8 2 5 |
| 8 0 | 0. 0 3 0 | 1 2 1 | 1 3 0 0 0 |
| 9 0 | 0. 0 3 6 | 9 8 | 2 4 0 0 0 |
| 9 5 | 0. 0 4 0 | 8 6 | 3 9 0 0 0 |

20

30

【0040】

80および90重量%の酢酸を有する供給の分離因子は、酢酸0.05重量%未満を含む浸透物として任意値10,000を超えて割り当てられる。この結果から、分離因子は酢酸90重量%までの酢酸濃度の増加に伴い徐々に増加し、次いでわずかに減少する。一方で、流量は酢酸50～95重量%を含む供給において一般的に減少する。

【0041】

実施例 17～20において、スルホン化 PBI 膜の標準化された流量総量および分離因子の対する操作温度の影響が、AA/水(50/50重量%)の供給組成について示した。全ての PBI 膜は、2.5 重量%の硫酸溶液に 2 時間スルホン化処理され、450 で 30 秒間熱処理された。全ての流量は増加するが、分離因子は操作温度と共に減少する。

40

【0042】

【表 4】

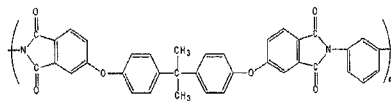
| 操作温度 (°C) | 浸透物 (AA wt%) | 流量 (g/m ² hr) | 分離要因 (水/AA) |
|--------------|-----------------|-----------------------------|----------------|
| 25 | 0.0151 | 168 | 6631 |
| 40 | 0.0164 | 203 | 6251 |
| 60 | 0.0183 | 207 | 5461 |
| 80 | 0.0195 | 276 | 5110 |

10

【0043】

本発明は、本発明の精神と本質から離れない限り他の様々な形態があり得、したがって。本発明の範囲を示すものとしては、明細書の記載より添付の請求の範囲を参照すべきである。

【図 1】



【図 2】

| 原料 (AA wt%) | 膜 | 分離因子 (水/AA) | 流量 (g/m ² h) | T (°C) |
|----------------|---|----------------|----------------------------|-----------|
| 50 | SPEK-C/PVA 混合膜 | 40 | 850 | 50 |
| 50 | PEK-C 基板上の GA 架橋 STA 充填 SPEK-C/PVA 混合膜 | 60 | 675 | 50 |
| 50 | AN 及び HEMA グラフト処理 PVA 膜 | 4 | 550 | 30 |
| 50 | 耐酸性 PBI 膜 | 6631 | 168 | 22 |
| 50 | 耐酸性 PBI 膜 | 5461 | 207 | 60 |
| 70 | SPEK-C 膜 | 144 | 421 | 30 |
| 70 | SPEK-C 膜 | 56 | 590 | 50 |
| 70 | AN 及び HEMA グラフト処理 PVA 膜 | 4 | 300 | 30 |
| 70 | 耐酸性 PBI 膜 | 8825 | 142 | 22 |
| 80 | SPEK-C 膜 | 69 | 310 | 50 |
| 80 | PS 中空繊維膜 | 63.5 | 511 | 70 |
| 80 | 多孔質 PAN 支持層を有する PVC/PAN 複合膜 | 182-274 | 560-740 | 80 |
| 80 | 濃縮 PAN 支持層を有する PVC/PAN 二層膜 | 5027 | 35 | 80 |
| 80 | 耐酸性 PBI 膜 | 13,000 | 121 | 22 |
| 90 | 4-tert-ニトリリジン変性ポリ(4-フル-1-ペンテン) 膜 | 807 | 68 | 25 |
| 90 | AN グラフト処理 PVA 膜 | 14.6 | 90 | 30 |
| 90 | ゾルゲル法を使用 TEOS 架橋 PVA 混種シリコン膜 | 1116 | 33.3 | 30 |
| 90 | リンゴ酸架橋 PVA | 670 | 48 | 40 |
| 90 | SPEK-C/PVA 混合膜 | 59.3 | 492 | 50 |
| 90 | PEK-C 基板上の GA 架橋 STA 充填 SPEK-C/PVA 混合膜 | 91.2 | 592 | 50 |
| 90 | PAA 架橋 PVA | 795 | 5.6 | 30 |
| 90 | m-フェエレンジアミンに基づくアミド酸架橋 PVA 膜 | 176 | 12 | 30 |
| 90 | 耐酸性 PBI 膜 | 24,000 | 98 | 22 |
| 95 | 耐酸性 PBI 膜 | 39,000 | 86 | 22 |

【手続補正書】

【提出日】平成26年12月4日(2014.12.4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐酸性ポリベンゾイミダゾール(PBI)膜を含む浸透蒸発膜。

【請求項 2】

前記耐酸性PBI膜は、スルホン化、ホスホン酸化、架橋、N-置換、および/またはこれらの組み合わせから選ばれる処理により化学変性されたPBI膜である、請求項1に記載の蒸発浸透膜。

【請求項 3】

前記膜は、平坦膜、多層平坦膜、多孔質繊維膜、または多層多孔質繊維膜である、請求項1に記載の浸透蒸発膜。

【請求項 4】

前記多層平坦膜は、一層が前記耐酸性PBI膜であり、他層が多孔質支持層である請求項1に記載の浸透蒸発膜。

【請求項 5】

前記多層多孔質繊維膜は、一層が前記耐酸性PBI膜であり、他層が多孔質支持層であり、前記PBI膜は内側層または外側層である請求項3に記載の浸透蒸発膜。

【請求項 6】

前記膜は熱的に安定化されている請求項1に記載の蒸発浸透膜。

【請求項 7】

請求項1に記載の膜を有する膜接触器。

【請求項 8】

請求項1に記載の膜を有する脱水システム。

【請求項 9】

酸性材料の脱水化方法であって、

酸性水溶液に耐酸化性ポリベンゾイミダゾールを有する膜を接触させることと、

水に富む浸透流を除去することと、

酸性材料に富む濃縮流を除去することと

を含む方法。

【請求項 10】

前記膜は膜接触器中に含まれる請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

前記膜は、耐酸性PBI膜であり、前記耐酸性PBI膜は、スルホン化、ホスホン酸化、架橋、N-置換、および/またはこれらの組み合わせから選ばれる処理により化学変性されたPBI膜である請求項9に記載の方法。

【請求項 12】

前記酸性水溶液は有機酸を含む請求項9に記載の方法。

【請求項 13】

前記酸性水溶液は酢酸である請求項9に記載の方法。

【請求項 14】

耐酸化性ポリベンゾイミダゾール(PBI)膜の製造方法であって、

PBIポリマー溶液からPBI薄膜を形成することと、



スルホン化、ホスホン酸化、架橋、N-置換、および/またはこれらの組み合わせから選ばれる処理により前記PBI膜を化学変性することと

を含む請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】

さらに、前記変性された P B I 膜を熱的に安定化すること、
を含む請求項 14 に記載の耐酸化性ポリベンゾイミダゾール (P B I) 膜の製造方法。

【 国際調査報告 】

| | | |
|---|--|---|
| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US2013/037901 |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 71/62(2006.01)i, B01D 61/36(2006.01)i, B01D 69/00(2006.01)i | | |
| 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) B01D 71/62; B01D 69/08; B01D 61/14; C25B 13/08; H01M 8/10; C08K 5/5353; C08J 5/22; B01D 61/36; B01D 69/00 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: pervatpration membranem, acid-resistant polybenzimidazole (PBI) membrane, chemically modified, contactor, dehydration system | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 2011-0266222 A1 (WANG, YAN et al.) 03 November 2011 See paragraph [0071]; claims 1, 7 and 14-16. | 1,3-10,12-13 |
| Y | | 2,11,14-15 |
| Y | US 2008-0308491 A1 (HARING, THOMAS) 18 December 2008 See claims 1-2. | 2,11,14-15 |
| A | US 2006-0257705 A1 (NAKATO, KUNIHIO et al.) 16 November 2006 See claim 1. | 1-15 |
| A | KR 10-0684730 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 February 2007 See claim 1. | 1-15 |
| A | US 2002-0045085 A1 (FORMATO, RICHARD M. et al.) 18 April 2002 See claims 1 and 11-12. | 1-15 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search 16 August 2013 (16.08.2013) | | Date of mailing of the international search report 19 August 2013 (19.08.2013) |
| Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140 | | Authorized officer LEE Dong Wook  Telephone No. +82-42-481-8163 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/037901

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2011-0266222 A1 | 03/11/2011 | WO 2011-137131 A1 | 03/11/2011 |
| US 2008-0308491 A1 | 18/12/2008 | AU 2007-291831 A1 | 22/03/2007 |
| | | DE 112006002477 A5 | 26/06/2008 |
| | | EP 1929573 A2 | 11/06/2008 |
| | | JP 2009-507965 A | 26/02/2009 |
| | | WO 2007-031076 A2 | 22/03/2007 |
| | | WO 2007-031076 A3 | 26/07/2007 |
| US 2006-0257705 A1 | 16/11/2006 | JP 04435745 B2 | 24/03/2010 |
| | | JP 2006-302868 A | 02/11/2006 |
| | | US 7638221 B2 | 29/12/2009 |
| KR 10-0684730 B1 | 20/02/2007 | CN 1764001 A | 26/04/2006 |
| | | CN 1764001 B | 05/05/2010 |
| | | DE 602005009304 D1 | 09/10/2008 |
| | | JP 2012-069536 A | 05/04/2012 |
| | | KR 10-2006-0048562 A | 18/05/2006 |
| US 2002-0045085 A1 | 18/04/2002 | AU 2000-21424 A1 | 15/05/2000 |
| | | AU 2000-23415 A1 | 01/05/2000 |
| | | CA 2300934 A1 | 04/03/1999 |
| | | CA 2300934 C | 26/08/2008 |
| | | CA 2342221 A1 | 04/05/2000 |
| | | CA 2342237 A1 | 20/04/2000 |
| | | EP 1021296 A1 | 26/07/2000 |
| | | EP 1115769 A1 | 18/07/2001 |
| | | EP 1116292 A2 | 18/07/2001 |
| | | JP 2001-514431 A | 11/09/2001 |
| | | JP 2003-503510 A | 28/01/2003 |
| | | JP 2003-528420 A | 24/09/2003 |
| | | US 06155329 A | 05/12/2000 |
| | | US 2005-0031925 A1 | 10/02/2005 |
| | | US 6248469 B1 | 19/06/2001 |
| | | US 7052793 B2 | 30/05/2006 |
| | | US 7550216 B2 | 23/06/2009 |
| | | WO 00-22684 A2 | 20/04/2000 |
| | | WO 00-22684 A3 | 14/12/2000 |
| | | WO 00-24796 A1 | 04/05/2000 |
| | | WO 2006-073474 A2 | 13/07/2006 |
| | | WO 2006-073474 A3 | 16/04/2009 |
| | | WO 99-10165 A1 | 04/03/1999 |

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 D 61/36 (2006.01) B 0 1 D 61/36

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ワン, ヤン
 中国, 2 3 8 0 0 0, チャオファー シティ, アンホイ プロビンス, ドンタン ロード, シジ シ
 ンドゥ, ディストリクト ディー

(72)発明者 グリュンダー, マイケル
 アメリカ合衆国, 2 8 2 7 0 ノースカロライナ, シャーロット, エヌ・ブラッケンバリー レー
 ン 2 0 6

(72)発明者 チャン, タイ - シャン
 アメリカ合衆国, 4 8 1 0 5 ミシガン, アナーバー, パイン リッジ コート 4 3 2 3

F ターム(参考) 4D006 GA25 MA01 MA02 MA03 MA09 MA30 MA31 MB12 MC57X MC74X
 NA03 NA10 NA12 NA41 NA51 NA54 NA62 NA64 PA01 PB25
 PB32 PB65 PB70