(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114981001 B
(45)授权公告日 2024.02.27

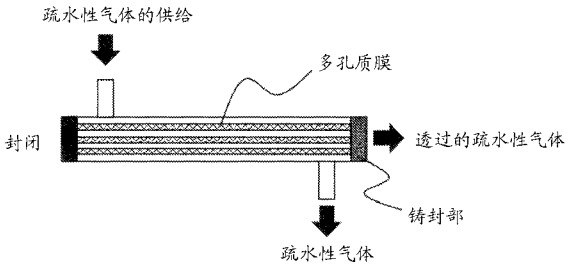
(21)申请号 202180011567.7
(22)申请日 2021.01.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114981001 A
(43)申请公布日 2022.08.30
(30)优先权数据
2020-011495 2020.01.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/002396 2021.01.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/153486 JA 2021.08.05
(73)专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 志村俊 花川正行 岩井健太
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 蔡晓菡 梅黎
(51)Int.Cl.
B01D 61/14(2006.01)
B01D 63/02(2006.01)
B01D 65/02(2006.01)
B01D 65/06(2006.01)
B01D 69/00(2006.01)
B01D 71/34(2006.01)
B01D 61/10(2006.01)
(56)对比文件
US 4545940 A,1985.10.08
US 6355173 B1,2002.03.12
JP 2007260671 A,2007.10.11
JP H10244103 A,1998.09.14
CN 105722585 A,2016.06.29
审查员 王文娟
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

过滤油的方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供通过简便的方法恢复从而维持多孔质膜的优异的透过性,长期以高处理能力持续油的过滤运转的技术。本发明提供过滤油的方法,其具有使疏水性气体透过以疏水性高分子为主成分的多孔质膜的步骤(A)、和使油透过前述多孔质膜的步骤(B),前述步骤(A)中,确认透过前述多孔质膜的前述疏水性气体的相对湿度为0~60%后,转至前述步骤(B)。



CN 114981001 B

1.过滤油的方法,其具有以下的(A)、(B)步骤,

(A)使疏水性气体透过以疏水性高分子为主成分的复合多孔质膜

(B)使油透过前述复合多孔质膜

前述(A)步骤中,确认透过前述复合多孔质膜的前述疏水性气体的相对湿度为0~60%后,转至前述(B)步骤,

前述复合多孔质膜具有α面和β面,前述(A)步骤后、前述(B)步骤前,前述复合多孔质膜与水的接触角为65~130°,且满足以下的式1,前述(A)步骤中,前述疏水性气体由前述复合多孔质膜的前述α面透过前述复合多孔质膜,前述(B)步骤中,前述油由前述复合多孔质膜的前述β面透过前述复合多孔质膜,

(α面)-(β面)≥10°・・・式1。

2.过滤油的方法,其具有以下的(A)'、(B)步骤,

(A)'使以疏水性高分子为主成分的复合多孔质膜的水分率为0~35%

(B)使油透过前述复合多孔质膜,

前述复合多孔质膜具有α面和β面,前述(A)'步骤后、前述(B)步骤前,前述复合多孔质膜与水的接触角为65~130°,且满足以下的式1,前述(A)'步骤中,疏水性气体由前述复合多孔质膜的前述α面透过前述复合多孔质膜,前述(B)步骤中,前述油由前述复合多孔质膜的前述β面透过前述复合多孔质膜,

(α面)-(β面)≥10°・・・式1。

3.根据权利要求2所述的过滤油的方法,其中,通过使疏水性气体透过前述复合多孔质膜,使前述复合多孔质膜的水分率为0~35%。

4.根据权利要求1、3中任一项所述的过滤油的方法,其中,前述(A)或(A)'步骤中包含以下的(A-1)步骤,

(A-1)在前述油透过前述复合多孔质膜的方向上,使疏水性气体换算为50kPa以5~80$m^3/m^2/h$的透过通量透过前述复合多孔质膜。

5.根据权利要求1、3中任一项所述的过滤油的方法,其中,前述(A)或(A)'步骤中包含以下的(A-2)步骤,

(A-2)在与前述油透过前述复合多孔质膜的方向相反的方向上,使前述疏水性气体换算为50kPa以5~80$m^3/m^2/h$的透过通量透过前述复合多孔质膜。

6.根据权利要求1、3中任一项所述的过滤油的方法,其中,前述(A)或(A)'步骤中包含(A-3)步骤,

(A-3)在前述复合多孔质膜的透过前述油的一次侧,在与前述复合多孔质膜平行的方向上,使前述疏水性气体以0.1~10$m^3/m^2/s$的流通速度流通。

7.根据权利要求1、3中任一项所述的过滤油的方法,其中,前述(A)或(A)'步骤中包含(A-4)步骤,

(A-4)在前述复合多孔质膜的透过前述油的一次侧,使前述疏水性气体和前述油的混相流以0.1~10$m^3/m^2/s$的流通速度流通。

8.根据权利要求1所述的过滤油的方法,其中,前述(B)步骤后,前述复合多孔质膜满足式1。

9.根据权利要求1~3中任一项所述的过滤油的方法,其中,重复多次前述(A)或(A)'和

(B)步骤。

10.根据权利要求1～3中任一项所述的过滤油的方法,其中,前述油为植物油。

11.根据权利要求1～3中任一项所述的过滤油的方法,其中,前述疏水性高分子为聚偏二氟乙烯系树脂。

12.根据权利要求1～3中任一项所述的过滤油的方法,其中,前述复合多孔质膜为中空丝膜。

13.根据权利要求1～3中任一项所述的过滤油的方法,其中,前述复合多孔质膜的平均表面孔径为1～50nm。

14.过滤油的方法,其具有以下的(A)、(B)步骤,

(A)使疏水性气体透过以疏水性高分子为主成分的复合多孔质膜

(B)使油透过前述复合多孔质膜

前述(A)步骤中,确认透过前述复合多孔质膜的前述疏水性气体的绝对湿度为0～20.0g/m^3后,转至前述(B)步骤,

前述复合多孔质膜具有α面和β面,前述(A)步骤后、前述(B)步骤前,前述复合多孔质膜与水的接触角为65～130°,且满足以下的式1,前述(A)步骤中,前述疏水性气体由前述复合多孔质膜的前述α面透过前述复合多孔质膜,前述(B)步骤中,前述油由前述复合多孔质膜的前述β面透过前述复合多孔质膜,

(α面)-(β面)≥10°・・・式1。

15.根据权利要求1、2和14中任一项所述的过滤油的方法,其中,前述复合多孔质膜包含亲水性树脂。

过滤油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及过滤油的方法。

背景技术

[0002] 近年来,精密过滤膜、超滤膜等多孔质膜用于净水或排水处理等水处理领域、血液净化等医疗领域、食品工业领域、油脂工业领域等各种各样的领域中。这样的领域中的多孔质膜通常为了实现高处理效率而要求高透过性能。进一步,为了长期维持高处理效率,要求通过洗涤来恢复因过滤运转而逐渐降低的透过性。

[0003] 油脂工业中,为了恢复因过滤运转而降低的透过性,已知在过滤运转的间隙洗涤多孔质膜的方法。例如,专利文献1中,公开了使用由聚酰亚胺形成的多孔质膜,在过滤运转中将多孔质膜用稀薄的油洗涤,由此去除在多孔质膜上蓄积的胶质的技术。此外,专利文献2中,公开了使用由聚酰亚胺形成的多孔质膜,在过滤运转中将多孔质膜用有机溶剂洗涤,由此去除在多孔质膜上蓄积的胶质的技术。进一步,专利文献3中,公开了使用由聚酰亚胺形成的多孔质膜,在过滤运转中将多孔质膜用表面活性剂洗涤,由此去除在多孔质膜上蓄积的胶质的技术。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开昭58-194995号公报

[0007] 专利文献2:日本特开昭58-194996号公报

[0008] 专利文献3:日本特开昭59-20394号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 然而,仅着眼于去除胶质的技术中,难以维持多孔质膜原本的透过性。

[0011] 为此,本发明能够提供通过简便的方法恢复从而维持优异的透过性,长期以高处理能力持续过滤运转的技术。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 为了解决上述课题,本发明提供过滤油的方法,在(A)使疏水性气体透过以疏水性高分子为主成分的多孔质膜,确认透过多孔质膜的疏水性气体的相对湿度为0~60%后,转至(B)使油透过前述多孔质膜的步骤。

[0014] 发明的效果

[0015] 根据本发明,提供过滤油的方法,通过使疏水性气体透过以疏水性高分子为主成分的多孔质膜,抑制了透过性能因在多孔质膜内蓄积水分而降低,维持多孔质膜的高透过性能。

附图说明

[0016] 图1是例示出透过疏水性气体的步骤的步骤图。

[0017] 图2是例示出透过油的步骤的步骤图。

具体实施方式

[0018] 以下,参照附图详细说明本发明的实施方式,但本发明不因此受到任何限定。应予说明,本说明书中、“质量”与“重量”同义。此外,油透过多孔质膜前与多孔质膜接触的空间记作“一次侧”,透过多孔质膜后与多孔质膜接触的空间记作“二次侧”。

[0019] 本发明的过滤油的方法具有以下的(A)、(B)的步骤,需要在确认透过多孔质膜的疏水性气体的相对湿度为0~60%后,转至(B)步骤。

[0020] (A)使疏水性气体透过以疏水性高分子为主成分的多孔质膜,

[0021] (B)使油透过多孔质膜

[0022] 如果多孔质膜的微孔内存在水,则为了使油排挤水需要非常高的压力,实质上油无法透过水存在的微孔。大量的作为油的原料的植物中包含水分,因此在过滤油的过程中水分在多孔质膜的微孔内逐渐蓄积。由此,油能够透过的多孔质膜内的微孔减少,多孔质膜的透过性能降低。通过多孔质膜的主成分为疏水性高分子,与水亲和性低,因此水分难以在多孔质膜内蓄积,能够长期维持高透过性能。与水的亲和性能够以多孔质膜与水的接触角为指标。为了抑制水在多孔质膜内的蓄积,多孔质膜与水的接触角优选为65~130°、更优选为70~120°、进一步优选为70~100°。接触角可以使用市售的接触角计,通过静态液滴法测定。进一步,通过多孔质膜的主成分为疏水性高分子,与油的亲和性高,能够实现高透过性能。

[0023] 此外,疏水性气体是指空气、氮气、二氧化碳等不活泼气体。不是疏水性气体的气体是指为亲水性气体,相对湿度为100%的水蒸气等。相对湿度可以使用一般市售的湿度计测定。通过使疏水性气体透过多孔质膜,减少在多孔质膜内蓄积的水分,使透过性能恢复,能够维持多孔质膜的高透过性能而过滤油。透过多孔质膜前的疏水性气体的相对湿度优选为0~60%、进一步优选为0~40%、进一步优选为0~30%。相对湿度可以使用一般市售的湿度计测定。

[0024] 为了确认在多孔质膜中蓄积的水分充分减少,需要在(A)步骤中,确认透过多孔质膜后的疏水性气体的相对湿度为0~60%后,转至(B)步骤。透过多孔质膜后的疏水性气体的相对湿度可以使用一般市售的湿度计测定并确认。透过多孔质膜后的疏水性气体的相对湿度进一步优选为0~40%、进一步优选为0~30%。

[0025] (B)步骤中,过滤方式可以是透过向多孔质膜供给的油的全部量的全部量过滤方式,也可以是透过向多孔质膜供给的油的一部分,使未透过的油在与油透过的方向垂直的方向上流通的交叉流过滤方式。如果是全部量过滤方式,则能够减少使油流动的能量。如果是交叉流过滤方式,则在将多孔质膜用交叉流的剪切力洗涤的同时使油透过,因此容易维持多孔质膜的高透过能力。

[0026] (A)步骤中包括以下的(A-1)步骤,由此容易短时间简便地减少多孔质膜的水分,故而优选。

[0027] (A-1)在使油透过多孔质膜的方向上,使疏水性气体换算为50kPa以5~80$m^3/m^2/h$透

过多孔质膜

[0028] (A)步骤中,水分在多孔质膜内蓄积的情况下,疏水性气体的透过通量极小,通过持续供给疏水性气体而减少多孔质膜内的水分,疏水性气体的透过通量逐渐增大。(A-1)步骤中的疏水性气体的透过通量换算为50kPa为5~80$m^3/m^2/h$容易确认为了透过油而能够减少水分,故而优选,更优选换算为50kPa为10~70$m^3/m^2/h$,进一步优选换算为50kPa为38~60$m^3/m^2/h$。疏水性气体的透过通量可以通过疏水性气体从多孔质膜的一次侧向二次侧透过的流量除以一次侧的多孔质膜的面积而求出。此外,透过流量与压力成比例,可以基于测定透过流量的压力而适当换算。

[0029] (A)步骤中包括以下的(A-2)步骤,由此容易短时间简便地减少多孔质膜的水分,故而优选。

[0030] (A-2)在与使油透过多孔质膜的方向相反方向上,使疏水性气体换算为50kPa以5~80$m^3/m^2/h$的透过通量透过多孔质膜

[0031] 油中包含的水分、胶质等杂质容易在多孔质膜的一次侧大量蓄积,因此通过在使与油透过多孔质膜的方向相反的方向上、即从二次侧向一次侧透过疏水性气体,容易从多孔质膜去除水分、胶质等杂质,是优选的。(A-2)步骤中的疏水性气体的透过通量随着多孔质膜内的水分的减少而增大,换算为50kPa为5~80$m^3/m^2/h$容易确认为了透过油而能够减少水分,故而优选,更优选换算为50kPa为10~70$m^3/m^2/h$、进一步优选换算为50kPa为30~60$m^3/m^2/h$。疏水性气体的透过通量可以通过疏水性气体从多孔质膜的二次侧向一次侧透过的流量除以二次侧的多孔质膜的面积而求出。

[0032] (A)步骤中包括以下的(A-3)步骤,由此容易短时间简便地减少多孔质膜的水分,故而优选。

[0033] (A-3)在多孔质膜的透过油的一次侧,在与多孔质膜平行的方向上,使疏水性气体以0.1~10$m^3/m^2/s$的流通速度流通

[0034] 油中包含的水分、胶质等杂质容易在多孔质膜的一次侧大量蓄积,因此通过在多孔质膜的一次侧,在与多孔质膜平行的方向上流通疏水性气体,容易利用疏水性气体的剪切力将水分、胶质等杂质从多孔质膜有效地去除,是优选的。(A-3)步骤中的疏水性气体的流通速度优选为0.1~10$m^3/m^2/s$、更优选为1~10$m^3/m^2/s$、进一步优选为3~10$m^3/m^2/s$。疏水性气体的流通速度可通过多孔质膜的一次侧的空间中的在与多孔质膜平行的方向上流通的疏水性气体的流量除以与多孔质膜垂直的方向的气体的流路面积而求出。

[0035] (A)步骤中包括以下的(A-4)步骤,由此容易短时间简便地减少多孔质膜的水分,故而优选。

[0036] (A-4)在多孔质膜的透过油的一次侧,在与多孔质膜平行的方向上,使疏水性气体和洗涤用液体的混相流以0.1~10$m^3/m^2/s$的流通速度流通

[0037] 油中包含的水分、胶质等杂质容易在多孔质膜的一次侧大量蓄积,因此通过在多孔质膜的一次侧,在与多孔质膜平行的方向上流通疏水性气体和洗涤用液体的混相流,容易利用混相流的剪切力将水分、胶质等杂质从多孔质膜有效地去除,是优选的。混相流中存在疏水性气体和洗涤用液体的界面,该界面与多孔质膜接触,由此对多孔质膜作用大的剪切力,容易高效地去除水分、胶质等。(A-4)步骤中的混相流的流通速度优选为0.1~10$m^3/m^2/s$、更优选为1~10$m^3/m^2/s$、进一步优选为3~10$m^3/m^2/s$。混相流的流通速度通过多孔质膜的一

次侧的空间中的在与多孔质膜平行的方向上流通的混相流的流量除以与多孔质膜垂直的方向的混相流的流路面积而求出。在此使用的洗涤用液体只要是与水不相容的液体即可，优选为油、有机溶剂等。作为有机溶剂，醇、酮容易在洗涤后从多孔质膜去除，是优选的。此外，己烷等烃容易进行胶质的去除，是优选的。使用过滤中使用的油的情况下不需要特殊设备，是优选的。

[0038] 长期进行油的过滤的情况下，通过反复多次进行(A)或(A)'、和(B)步骤，容易在适当恢复多孔质膜的透过性能的降低的同时持续过滤，是优选的。(A)或(A)'步骤中，可以以任意顺序包括多个(A-1)～(A-4)步骤，此外也可以包括除了(A-1)～(A-4)之外的步骤。此外，将多孔质膜组装为模块、元件后，通过进行(A)或(A)'步骤，也能够防止在多孔质膜的保管中水长期存在、难以去除水。

[0039] (B)步骤后的(A)或(A)'步骤中，通过除了(A-1)～(A-4)步骤之外还包括(A-5)步骤，容易短时间简便地减少多孔质膜的水分，是优选的。

[0040] (A-5)在使油透过多孔质膜的方向上，使洗涤用液体换算为50kPa以0.05~5.0$m^3/m^2/h$的透过通量透过多孔质膜

[0041] (A-5)步骤中的洗涤用液体的透过通量优选换算为50kPa为0.05~5.0$m^3/m^2/h$、更优选换算为50kPa为0.1~3.0$m^3/m^2/h$、进一步优选换算为50kPa为0.2~2.0$m^3/m^2/h$。

[0042] (B)步骤后的(A)或(A)'步骤中，通过除了(A-1)～(A-4)步骤之外还包括以下的(A-6)步骤，容易短时间简便地减少多孔质膜的水分，是优选的。

[0043] (A-6)在与使油透过多孔质膜的方向相反的方向上，使洗涤用液体换算为50kPa以0.05~5.0$m^3/m^2/h$的透过通量透过多孔质膜

[0044] 油中包含的水分、胶质等杂质容易在多孔质膜的一次侧大量蓄积，因此通过在与使油透过多孔质膜的方向相反的方向上、即从二次侧向一次侧透过洗涤用液体，容易从多孔质膜去除水分、胶质等杂质，是优选的。(A-6)步骤中的洗涤用液体的透过通量优选换算为50kPa为0.05~5.0$m^3/m^2/h$、更优选换算为50kPa为0.1~3.0$m^3/m^2/h$、进一步优选换算为50kPa为0.2~2.0$m^3/m^2/h$。

[0045] (B)步骤后的(A)或(A)'步骤中，通过除了(A-1)～(A-4)步骤之外还包括(A-7)步骤，容易短时间简便地减少多孔质膜的水分，是优选的。

[0046] (A-7)在油透过多孔质膜的一次侧，在与多孔质膜平行的方向上，使洗涤用液体以0.1~10$m^3/m^2/s$的流通速度流通

[0047] 油中包含的水分、胶质等杂质容易在多孔质膜的一次侧大量蓄积，因此通过在多孔质膜的一次侧，在与多孔质膜平行的方向上流通洗涤用液体，容易利用疏水性气体的剪切力将水分、胶质等杂质从多孔质膜去除，是优选的。(A-7)步骤中的洗涤用液体的流通速度优选为0.1~10$m^3/m^2/s$、更优选为1~10$m^3/m^2/s$、进一步优选为3~10$m^3/m^2/s$。洗涤用液体的流通速度通过多孔质膜的一次侧的空间中的在与多孔质膜平行的方向上流通的洗涤用液体的流量除以与多孔质膜垂直的方向的洗涤用的流路面积而求出。

[0048] 优选多孔质膜具有α面和β面，多孔质膜相对于水的接触角满足以下的式1，(A)或(A)'步骤中疏水性气体从多孔质膜的α面透过多孔质膜，(B)步骤中油从多孔质膜的β面透过多孔质膜。

[0049] (α面)-(β面)≥10° ···式1

[0050] 通过从多孔质膜相对于水的接触角小的β面透过油，油中包含的水分在多孔质膜的β面附近保持，容易防止侵入多孔质膜的内部。此外，通过从多孔质膜相对于水的接触角大的α面透过疏水性气体，容易从多孔质膜去除在多孔质膜的β面附近保持的水分。为了防止水分侵入多孔质膜内部，多孔质膜的α面相对于水的接触角减去β面相对于水的接触角的值优选为10°以上、进一步优选为15°以上、更进一步优选为20°以上、最优选为25°以上。在(B)步骤后满足该多孔质膜的α面与β面相对于水的接触角的关系特别容易维持高透过性能，是优选的。

[0051] 多孔质膜可以由单层构成，也可以是相对于水的接触角不同的层层叠得到的复合多孔质膜。为复合多孔质膜的情况下，容易满足式1，是优选的。通过层叠包含不同的多孔质膜的原料的层，相对于水的接触角在α面和β面容易不同，进一步通过使油从接触角小的β面透过多孔质膜，容易将油中包含的水分在多孔质膜的β面附近保持，进一步通过从接触角大的α面透过疏水性气体，有效地去除水分，容易维持高透过性能。

[0052] 本发明的过滤油的方法需要具有以下的(A)'、(B)的步骤。

[0053] (A)'使以疏水性高分子为主成分的多孔质膜的水分率为0~35%

[0054] (B)使油透过前述多孔质膜

[0055] 多孔质膜的主成分为疏水性高分子，由此与水亲和性低，因此水分难以在多孔质膜内蓄积，能够长期维持高透过性能。与水的亲和性能够以多孔质膜与水的接触角为指标。为了抑制水在多孔质膜内的蓄积，多孔质膜与水的接触角优选为65~130°、更优选为70~120°、进一步优选为70~100°。接触角可以使用市售的接触角计通过静态液滴法测定。进一步，多孔质膜的主成分为疏水性高分子，由此与油的亲和性高，能够实现高透过性能。

[0056] 进一步，通过使多孔质膜的水分率为0~35%，使多孔质膜内能够透过油的微孔充分大量存在，能够表现高透过性能。水分率需要为0~35%、优选为0~15%、进一步优选为0~7%。多孔质膜的水分率如JIS K 0068:2001中记载那样，一般而言使用卡尔费休滴定法或干燥减量法。多孔质膜内不含除了水之外的挥发性成分，在测定中不发生热分解的多孔质膜的情况下，通过卡尔费休滴定法和干燥减量法测定的水分率视为相同。

[0057] 使多孔质膜的水分率为0~35%的(A)'步骤通过将多孔质膜对大气开放等多个手段实现，特别是通过使多孔质膜与挥发性溶剂接触后对大气开放而容易实现，通过使疏水性气体透过多孔质膜，容易简便且短时间将多孔质膜的水分率设为0~35%，是优选的。

[0058] (A)、(A)'和(B)步骤能够在任意的温度下实施。(A)、(A)'步骤中，温度高时饱和蒸气量变大，容易从多孔质膜去除水分，是优选的。(B)步骤中，温度高时油的粘度变小，容易降低透过多孔质膜的阻抗、在一次侧和二次侧流通的阻抗，是优选的。

[0059] 作为多孔质膜的主成分的疏水性高分子优选为聚偏二氟乙烯(PVDF)系树脂。聚偏二氟乙烯系树脂是指偏二氟乙烯的均聚物或偏二氟乙烯的共聚物。在此，偏二氟乙烯的共聚物是指具有偏二氟乙烯残基结构的聚合物。具有偏二氟乙烯残基结构的聚合物典型而言，是偏二氟乙烯单体、和除此之外的氟系单体等的共聚物。作为这样的氟系单体，可以举出例如氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯或三氟氯乙烯。上述偏二氟乙烯的共聚物中，以不损害本发明的效果的程度，也可以共聚除了上述氟系单体之外的乙烯等。

[0060] 聚偏二氟乙烯系树脂的重均分子量如果变大则多孔质膜的透过性能降低，如果变小则多孔质膜的分离性能降低，因此优选为5万~100万Da。多孔质膜供于药液洗涤的情况

下,重均分子量优选为10万~90万Da、更优选为15万~80万Da。

[0061] 多孔质膜在不损害本发明的效果的范围内,可以包含除了聚合物之外的成分。作为除了聚合物之外的成分,可以举出例如表面活性剂、无机颗粒等。应予说明,多孔质膜优选以聚偏二氟乙烯系树脂作为主成分的聚合物为主成分。换言之,多孔质膜之中,除了聚合物之外的成分优选低于50质量%。

[0062] 此外,多孔质膜除了疏水性高分子之外,也可以包含亲水性树脂。通过包含亲水性树脂,能够控制多孔质膜相对于水的接触角,容易将与油中包含的水分的亲和性控制为高。在此,“亲水性树脂”是指与水的亲和性高,在水中溶解的树脂,或相对于水的接触角小于聚偏二氟乙烯系树脂的树脂。作为亲水性树脂,可以举出例如纤维素乙酸酯或纤维素乙酸酯丙酸酯等纤维素酯、脂肪酸乙烯基酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、环氧乙烷、环氧丙烷或聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物、或者这些聚合物的共聚物。

[0063] 油与水相比粘度大,因此流动阻抗大,因此过滤运转所需的能量大。为了减少过滤运转所需的能量,优选不仅多孔质膜表现出高透过性能,还减少在多孔质膜的一次侧和二次侧流动的阻抗。本发明的多孔质膜的形状没有特别限定,为了减少多孔质膜的二次侧的流动阻抗,与平膜相比,优选为二次侧流路大的中空丝膜。此外,通过为油从中空丝的外侧向内侧透过的外压式中空丝膜,能够扩大粘度高的一次侧的流路,故而进一步优选。

[0064] 多孔质膜的孔径可以从一次侧向二次侧为均匀的,也可以不均匀。多孔质膜的一次侧的孔径与二次侧的孔径相比更小时水分、胶质难以被摄取入多孔质膜内,此外,由于二次侧的孔径大,因此容易表现高透过性能。更优选多孔质膜的一次侧的平均表面孔径为1~50nm,二次侧的平均表面孔径为100~1000nm,由此容易长期表现高透过性能。通过多孔质膜的一次侧的平均表面孔径为1~50nm,水分、胶质难以被摄取入多孔质膜内。多孔质膜的一次侧的平均表面孔径优选为1~50nm、进一步优选为2~30nm、进一步优选为3~20nm。此外,通过二次侧的平均表面孔径为100~1000nm,容易表现高透过性能,进一步容易抑制水分率减少至0~35%时因收缩等而导致的物性降低。多孔质膜的平均表面孔径可以通过用电子显微镜(以下称为“SEM”)观察多孔质膜的表面而算出。

[0065] 更具体而言,以1千~10万倍的倍率使用SEM观察多孔质膜的表面,分别测定随机选择的300个孔的面积。可以由各孔的面积,分别算出假定孔为圆时的直径作为孔径,将这些的平均值记作表面平均孔径。

[0066] 多孔质膜为复合多孔质膜,由此容易分别控制一次侧和二次侧的平均表面孔径,是优选的。此时,通过二次侧的平均表面孔径大于一次侧的平均表面孔径,由此不仅容易表现高透过性能,而且二次侧的多孔质层还作为支撑体而发挥作用,容易抑制物性降低,故而优选。

[0067] 本发明涉及过滤油的方法,特别优选为过滤以植物作为原料的植物油的方法。作为食用油的原料的植物油中包含大量甘油酯,还包含被称为胶质的卵磷脂、维生素E。卵磷脂、维生素E等磷脂是为了得到精制食用油而应当去除的杂质,此外也是有用的营养来源。本发明的过滤油的方法可以适合地用于从植物油中分离磷脂的步骤。为了更高效地分离磷脂,多孔质膜的表面孔径优选为1~50nm、更优选为2~20nm、进一步优选为3~9nm。

[0068] (A)步骤中,透过多孔质膜前的疏水性气体的绝对湿度优选确认为0~20.0g/m^3、进一步优选为0~10.0g/m^3、进一步优选为0~5.0g/m^3。绝对湿度可以使用一般市售的湿度计测

定。透过多孔质膜后的疏水性气体的绝对湿度可以使用一般市售的湿度计测定并确认。

[0069] (A)步骤中,透过多孔质膜后的疏水性气体的绝对湿度为0~20.0g/m^3,由此容易确认充分减少在多孔质膜蓄积的水分。透过多孔质膜后的疏水性气体的绝对湿度优选为0~10.0g/m^3、进一步优选为0~5.0g/m^3。

实施例

[0070] 以下,举出实施例具体说明本发明,但本发明不因此而受到任何限定。

[0071] (实施例1)

[0072] (i)多孔质膜的制作

[0073] 将38质量%的PVDF1(KUREHA 制;KF1300)、和62质量%的γ-丁内酯混合,在160℃下溶解,制备制膜原液。将该制膜原液伴随以85质量%γ-丁内酯水溶液作为中空部形成液体的同时,从二重管喷嘴喷出,在设置于喷嘴下方30mm处的装有温度20℃的85质量%γ-丁内酯水溶液的冷却浴中凝固,制作具有球状结构的作为中空丝状的支撑体的多孔质层。

[0074] 将12质量%的PVDF2(Solvay Specialty Chemical制;Solef 9007)、7质量%的纤维素乙酸酯(Daicel制;LT-35)和81质量%的NMP混合,在120℃下溶解,制备涂布用聚合物溶液。

[0075] 接着,在上述的中空丝状的支撑体的外表面上,以10m/min均匀涂布涂布用聚合物溶液(厚度50μm)。使涂布了聚合物溶液的支撑体在涂布1秒后在15℃的蒸馏水中浸渍10秒而凝固,形成具有三维网格结构的多孔质层,制作复合多孔质膜。

[0076] (ii)多孔质膜的平均表面孔径

[0077] 将如上述(i)那样制作的中空丝形状的多孔质膜在乙醇中浸渍2小时后,在水中浸渍1晚,从水中取出。将取出的多孔质膜在室温下减压干燥1晚。使用SEM(HITACHI制;S-5500)以3万~10万倍的倍率观察多孔质膜的表面,分别测定随机选择的300个孔的面积。可以由各孔的面积,分别算出假定孔为圆时的直径作为孔径,将这些的平均值记作表面平均孔径,其结果是具有三维网格结构的一次侧(外表面)的平均孔径为8nm,二次侧(内表面)的平均表面孔径为200nm。

[0078] (iii)多孔质膜的接触角

[0079] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,对取出的多孔质膜的外表面,使用自动接触角计(协和界面科学制;Drop master DM500),与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是65°。

[0080] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0081] 制作包含3根如上述(i)那样制作的中空丝形状的多孔质膜的长度200mm的微型模块,如图1那样将干燥空气(相对湿度:10%)向微型模块的一次侧(外表面)供给,在与多孔质膜平行的方向上,以3.0$m^3/m^2/s$流通30分钟前述疏水性气体,测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为9$m^3/m^2/h$。气体流通后的多孔质膜的二次侧的相对湿度为50%。

[0082] (v)多孔质膜的水分率

[0083] 将如上述(iv)那样透过疏水性气体的微型模块解体,用精密电子天平测定多孔质膜的重量。其后,将多孔质膜在乙醇中浸渍2小时后,在水中浸渍1晚,从水中取出。将取出的

多孔质膜在室温下减压干燥1晚,用精密电子天平测定重量。将减压干燥前后的重量差除以包含水分的多孔质膜的重量,以百分率计算出水分率,结果是26%。

[0084] (vi)油透过多孔质膜

[0085] 向如上述(iv)那样透过疏水性气体的微型模块,如图2那样将食用菜籽油(日清Oillio制;初榨芥花油)向微型模块的一次侧供给,使油透过多孔质膜6分钟。测定透过至多孔质膜的二次侧的油重量,求出油的透过通量,结果换算为100kPa为1.1L/m^2/h。

[0086] (实施例2)

[0087] (i)多孔质膜的制作

[0088] 将实施例1(i)中制作的多孔质膜在30质量%的丙三醇水溶液中浸渍1小时,风干。

[0089] (iii)多孔质膜的接触角

[0090] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是66°。

[0091] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0092] 与实施例1同样地制作微型模块。如图1那样将干燥空气(相对湿度:10%)向微型模块的一次侧供给,在与多孔质膜平行的方向上,使前述疏水性气体以3.0m^3/m^2/s的流通速度流通,立刻测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为9m^3/m^2/h。气体流通后的多孔质膜的二次侧的相对湿度为55%。

[0093] (v)多孔质膜的水分率

[0094] 与实施例1同样地算出水分率,结果是31%。

[0095] (vi)油透过多孔质膜

[0096] 与实施例1同样地求出油的透过通量,结果换算为100kPa为1.0L/m^2/h。

[0097] (实施例3)

[0098] (iii)多孔质膜的接触角

[0099] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是74°。

[0100] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0101] 使用实施例1(i)中制作的多孔质膜,与实施例1同样地制作微型模块。如图1那样将干燥空气(相对湿度:10%)向微型模块的一次侧供给,在与多孔质膜平行的方向上,使疏水性气体以3.0m^3/m^2/s流通60分钟,测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为38m^3/m^2/h。气体流通后的多孔质膜的二次侧的相对湿度为15%。

[0102] (v)多孔质膜的水分率

[0103] 与实施例1同样地算出水分率,结果是0.2%。

[0104] (vi)油透过多孔质膜

[0105] 与实施例1同样地求出油的透过通量,结果换算为100kPa为2.0L/m^2/h。

[0106] (实施例4)

[0107] (i)多孔质膜的制作

[0108] 对于涂布用聚合物溶液,将20质量%的PVDF3(Arkema制;Kynar710)和80质量%的NMP混合,在120℃下溶解而制备涂布用聚合物溶液,除此之外,与实施例1同样地制作多孔

质膜。

[0109] (ii)多孔质膜的平均表面孔径

[0110] 与实施例1同样地求出外表面的平均表面孔径,结果是32nm。

[0111] (iii)多孔质膜的接触角

[0112] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是103°。

[0113] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0114] 使用上述(i)中制作的多孔质膜,与实施例1同样地制作微型模块。如图1那样将干燥空气(相对湿度:10%)向微型模块的一次侧供给,在与多孔质膜平行的方向上,使前述疏水性气体以3.0$m^3/m^2/s$流通60分钟,测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为35$m^3/m^2/h$。气体流通后的多孔质膜的二次侧的相对湿度为12%。

[0115] (v)多孔质膜的水分率

[0116] 与实施例1同样地算出水分率,结果是0.1%。

[0117] (vi)油透过多孔质膜

[0118] 与实施例1同样地求出油的透过通量,结果换算为100kPa为1.4$L/m^2/h$。

[0119] (实施例5)

[0120] (i)多孔质膜的制作

[0121] 使用PVDF4(Arkema制;Kynar710)替代涂布用聚合物溶液的PVDF2(Solvay Specialty Chemical制;Solef9007),除此之外与实施例1同样地制作多孔质膜。

[0122] (ii)多孔质膜的平均表面孔径

[0123] 与实施例1同样地求出外表面的平均表面孔径,结果是20nm。

[0124] (iii)多孔质膜的接触角

[0125] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是76°。

[0126] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0127] 使用上述(i)中制作的多孔质膜,与实施例1同样地制作微型模块。如图1那样将干燥空气(相对湿度:10%)向微型模块的一次侧供给,在与多孔质膜平行的方向上,使前述疏水性气体以3.0$m^3/m^2/s$流通60分钟,测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为54$m^3/m^2/h$。气体流通后的多孔质膜的二次侧的相对湿度为14%。

[0128] (v)多孔质膜的水分率

[0129] 与实施例1同样地算出水分率,结果是0.2%。

[0130] (vi)油透过多孔质膜

[0131] 与实施例1同样地求出油的透过通量,结果换算为100kPa为2.9$L/m^2/h$。

[0132] (实施例6)

[0133] 实施例3中持续油的过滤,结果油的透过通量逐渐降低。油的透过通量达到1.0$L/m^2/h$(初始比:0.5)时,停止过滤,进行以下的操作。

[0134] (iii)多孔质膜的接触角

[0135] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面(β面)与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是74°。此外,使多孔质膜的内表面(α面)与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是103°。

[0136] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0137] 在微型模块内封入乙醇,浸渍2小时。将乙醇从微型模块排出,将干燥空气(相对湿度:10%)向微型模块的二次侧(内表面、α面)供给,在与透过油的方向相反的方向上透过30分钟。测定多孔质膜的一次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为35$m^3/m^2/h$。气体流通后的多孔质膜的一次侧的相对湿度为13%。

[0138] (v)多孔质膜的水分率

[0139] 与实施例1同样地算出水分率,结果是0.2%。

[0140] (vi)油透过多孔质膜

[0141] 与实施例1同样地,从外表面(β面)透过油,求出油的透过通量,结果换算为100kPa为1.7$L/m^2/h$。

[0142] (实施例7)

[0143] 实施例3中持续油的过滤,结果油的透过通量逐渐降低。油的透过通量达到1.0$L/m^2/h$(初始比:0.5)时,停止过滤,进行以下的操作。

[0144] (iii)多孔质膜的接触角

[0145] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面(β面)与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是64°。此外,使多孔质膜的内表面(α面)与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是73°。

[0146] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0147] 在微型模块内封入乙醇,浸渍2小时。将乙醇从微型模块排出,将干燥空气(相对湿度:10%)向微型模块的一次侧(外表面、β面)供给,在与多孔质膜平行的方向上,使前述疏水性气体以3.0$m^3/m^2/s$流通3分钟,测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为10$m^3/m^2/h$。气体流通后的多孔质膜的二次侧的相对湿度为40%。

[0148] (v)多孔质膜的水分率

[0149] 与实施例1同样地算出水分率,结果是24%。

[0150] (vi)油透过多孔质膜

[0151] 与实施例1同样地,从外表面(β面)透过油,求出油的透过通量,结果换算为100kPa为1.2$L/m^2/h$。

[0152] (实施例8)

[0153] 实施例4中持续油的过滤,结果油的透过通量逐渐降低。油的透过通量达到0.7$L/m^2/h$(初始比:0.5)时,停止过滤,进行以下的操作。

[0154] (iii)多孔质膜的接触角

[0155] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面(β面)与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是90°。此外,使多孔质膜的内表面(α面)与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是90°。

[0156] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0157] 在微型模块内封入乙醇,浸渍2小时。将乙醇从微型模块排出,将干燥空气(相对湿

度:10%)向微型模块的二次侧(内表面、α面)供给,在与透过油的方向相反的方向上透过30分钟。测定多孔质膜的一次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为26$m^3/m^2/h$。气体流通后的多孔质膜的一次侧的相对湿度为50%。

[0158] (v)多孔质膜的水分率

[0159] 与实施例1同样地算出水分率,结果是25%。

[0160] (vi)油透过多孔质膜

[0161] 与实施例1同样地,从外表面(β面)透过油,求出油的透过通量,结果换算为100kPa为1.0$L/m^2/h$。

[0162] (比较例1)

[0163] (vi)油透过多孔质膜

[0164] 不使疏水性气体透过实施例1中制作的微型模块,与实施例1(vi)同样地,如图2那样将食用菜籽油(日清Oilio制;初榨芥花油)供给至微型模块的一次侧,但油完全不透过多孔质膜。

[0165] (实施例9)

[0166] (i)多孔质膜的制作

[0167] 将38质量%的PVDF1(KUREHA 制;KF1300)和62质量%的γ-丁内酯混合,在160℃下溶解,制备制膜原液。将该制膜原液伴随以85质量%γ-丁内酯水溶液作为中空部形成液体的同时,从二重管喷嘴喷出,在设置于喷嘴下方30mm的装有温度20℃的85质量%γ-丁内酯水溶液的冷却浴中凝固,制作具有球状结构的中空丝状的支撑体。

[0168] 将12质量%的PVDF2(Solvay Specialty Chemical制;Solef 9007)、7质量%的纤维素乙酸酯(Daicel制;LT-35)和81质量%的NMP混合,在120℃下溶解,制备涂布用聚合物溶液。

[0169] 接着,在上述的中空丝状的支撑体的外表面上以10m/min均匀涂布涂布用聚合物溶液(厚度50μm)。使涂布了聚合物溶液的支撑体在涂布1秒后在15℃的蒸馏水中浸渍10秒而凝固,形成具有三维网格结构的多孔质膜。

[0170] (ii)多孔质膜的平均表面孔径

[0171] 将如上述(i)那样制作的中空丝形状的多孔质膜在乙醇中浸渍2小时后,在水中浸渍1晚,从水中取出。将取出的多孔质膜在室温下减压干燥1晚。使用SEM(HITACHI制;S-5500)以3万~10万倍的倍率观察多孔质膜的表面,分别测定随机选择的300个孔的面积。可以由各孔的面积分别算出假定孔为圆时的直径作为孔径,将这些的平均值记作表面平均孔径,其结果是具有三维网格结构的一次侧(外表面)的平均孔径为8nm,二次侧(内表面)的平均表面孔径为200nm。

[0172] (iii)多孔质膜的接触角

[0173] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使用自动接触角计(协和界面科学制;Drop master DM500),使取出的多孔质膜的外表面与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是65°。

[0174] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0175] 制作包含3根如上述(i)那样制作的中空丝形状的多孔质膜的长度200mm的微型模块,如图1那样将干燥空气(绝对湿度:2.3g/m^3、25℃)向微型模块的一次侧供给,在与多孔

质膜平行的方向上,使前述疏水性气体以3.0$m^3/m^2/s$流通30分钟,测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为9$m^3/m^2/h$。气体流通后的多孔质膜的二次侧的绝对湿度为11.5g/m^3,疏水性气体的温度为25℃。气体的绝对湿度、温度使用绝对湿度计(Toplas Engineering制;TAA80)测定。

[0176] (v)多孔质膜的水分率

[0177] 将如上述(iv)那样透过疏水性气体的微型模块解体,用精密电子天平测定多孔质膜的重量。其后,将多孔质膜在乙醇中浸渍2小时后,在水中浸渍1晚,从水中取出。将取出的多孔质膜在室温下减压干燥1晚,用精密电子天平测定重量。将减压干燥前后的重量差除以包含水分的多孔质膜的重量,以百分率算出水分率,结果是26%。

[0178] (vi)油透过多孔质膜

[0179] 对于如上述(iv)那样透过疏水性气体的微型模块,如图2那样将食用菜籽油(日清Oilli0制;初榨芥花油)供给至微型模块的一次侧,使油透过多孔质膜6分钟。测定透过至多孔质膜的二次侧的油重量,求出油的透过通量,结果换算为100kPa为1.1$L/m^2/h$。

[0180] (实施例10)

[0181] (i)多孔质膜的制作

[0182] 将实施例9(i)中制作的多孔质膜在30质量%的丙三醇水溶液中浸渍1小时,风干。

[0183] (iii)多孔质膜的接触角

[0184] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值的结果是66°。

[0185] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0186] 与实施例9同样地制作微型模块。如图1那样将干燥空气(绝对湿度:2.3g/m^3、25℃)向微型模块的一次侧供给,在与多孔质膜平行的方向上,使疏水性气体以3.0$m^3/m^2/s$流通,立刻测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为9$m^3/m^2/h$。气体流通后的多孔质膜的二次侧的绝对湿度为12.7g/m^3,疏水性气体的温度为25℃。

[0187] (v)多孔质膜的水分率

[0188] 与实施例9同样地算出水分率,结果是31%。

[0189] (vi)油透过多孔质膜

[0190] 与实施例9同样地求出油的透过通量,结果换算为100kPa为1.0$L/m^2/h$。

[0191] (实施例11)

[0192] (iii)多孔质膜的接触角

[0193] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是74°。

[0194] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0195] 使用实施例9(i)中制作的多孔质膜,与实施例9同样地制作微型模块。如图1那样将干燥空气(绝对湿度:2.3g/m^3、25℃)向微型模块的一次侧供给,在与多孔质膜平行的方向上,使疏水性气体以3.0$m^3/m^2/s$流通60分钟,测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为38$m^3/m^2/h$。气体流通后的多孔质膜的二次侧的绝对湿度为3.5g/m^3,疏水性气体的温度为25℃。

[0196] (v)多孔质膜的水分率

[0197] 与实施例9同样地算出水分率,结果是0.2%。

[0198] (vi)油透过多孔质膜

[0199] 与实施例9同样地求出油的透过通量,结果换算为100kPa为2.0L/m^2/h。

[0200] (实施例12)

[0201] (i)多孔质膜的制作

[0202] 对于涂布用聚合物溶液,将20质量%的PVDF3(Arkema制;Kynar710)和80质量%的NMP混合,在120℃下溶解而制备涂布用聚合物溶液,除此之外,与实施例9同样地制作多孔质膜。

[0203] (ii)多孔质膜的平均表面孔径

[0204] 与实施例9同样地求出外表面的平均表面孔径,结果是32nm。

[0205] (iii)多孔质膜的接触角

[0206] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是103°。

[0207] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0208] 使用上述(i)中制作的多孔质膜,与实施例9同样地制作微型模块。如图1那样将干燥空气(绝对湿度:2.3g/m^3、25℃)向微型模块的一次侧供给,在与多孔质膜平行的方向上,使疏水性气体以3.0m^3/m^2/s流通60分钟,测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为35m^3/m^2/h。气体流通后的多孔质膜的二次侧的绝对湿度为2.8g/m^3,疏水性气体的温度为25℃。

[0209] (v)多孔质膜的水分率

[0210] 与实施例9同样地算出水分率,结果是0.1%。

[0211] (vi)油透过多孔质膜

[0212] 与实施例9同样地求出油的透过通量,结果换算为100kPa为1.4L/m^2/h。

[0213] (实施例13)

[0214] (i)多孔质膜的制作

[0215] 替代涂布用聚合物溶液的PVDF2(Solvay Specialty Chemical制;Solef 9007),使用PVDF4(Arkema制;Kynar710),除此之外,与实施例9同样地制作多孔质膜。

[0216] (ii)多孔质膜的平均表面孔径

[0217] 与实施例9同样地求出外表面的平均表面孔径,结果是20nm。

[0218] (iii)多孔质膜的接触角

[0219] 如下述(iv)那样将透过疏水性气体的微型模块解体,使取出的多孔质膜的外表面与1μl的水滴接触,用静态液滴法测定5次,算出平均值,结果是76°。

[0220] (iv)疏水性气体透过多孔质膜

[0221] 使用上述(i)中制作的多孔质膜,与实施例9同样地制作微型模块。如图1那样将干燥空气(绝对湿度:2.3g/m^3、25℃)向微型模块的一次侧供给,在与多孔质膜平行的方向上,使疏水性气体以3.0m^3/m^2/s流通60分钟,测定多孔质膜的二次侧的气体流量,求出气体流通后的透过通量,结果换算为50kPa为54m^3/m^2/h。气体流通后的多孔质膜的二次侧的绝对湿度为3.2g/m^3,疏水性气体的温度为25℃。

[0222] (v)多孔质膜的水分率

[0223] 与实施例9同样地算出水分率,结果是0.2%。

[0224] (vi)油透过多孔质膜

[0225] 与实施例9同样地求出油的透过通量,结果换算为100kPa为2.9L/m^2/h。

[0226]

[表1]

	单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1
疏水性气体的透过通量	m3/m2/h@50kPa	9	9	38	35	54	-
透过多孔质膜的气体的相对湿度	%	50	55	15	12	14	-
多孔质膜的水分率	%	26	31	0.2	0.1	0.2	52
多孔质膜的接触角	°	65	66	74	103	76	-
多孔质膜的平均表面孔径	nm	8	8	8	32	20	8
油的透过通量	L/m2/h@100kPa	1.1	1	2	1.4	2.9	0

[0227]

[表2]

	单位	实施例 6	实施例 7	实施例 8
疏水性气体的透过通量	m3/m2/h@50kPa	35	10	26
透过多孔质膜的气体的相对湿度	%	13	40	50
多孔质膜的水分率	%	0.2	24	25
多孔质膜外表面的接触角	°	74	64	90
多孔质膜内表面的接触角	°	103	73	90
多孔质膜的平均表面孔径	nm	8	8	32
油的透过通量	L/m2/h@100kPa	1.7	1.2	0.98

[0228]

[表3]

	单位	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
疏水性气体的透过通量	m3/m2/h@50kPa	9	9	38	35	54
气温	°C	25	25	25	25	25
透过多孔质膜的气体的绝对湿度	g/m3	11.5	12.7	3.5	2.8	3.2
多孔质膜的水分率	%	26	31	0.2	0.1	0.2
多孔质膜的接触角	°	65	66	74	103	76
多孔质膜的平均表面孔径	nm	8	8	8	32	20
油的透过通量	L/m2/h@100kPa	1.1	1	2	1.4	2.9

[0229] 详细且参照特定的实施方式说明了本发明,但在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种各样的变更、修正,这对本领域技术人员来说是显而易见的。

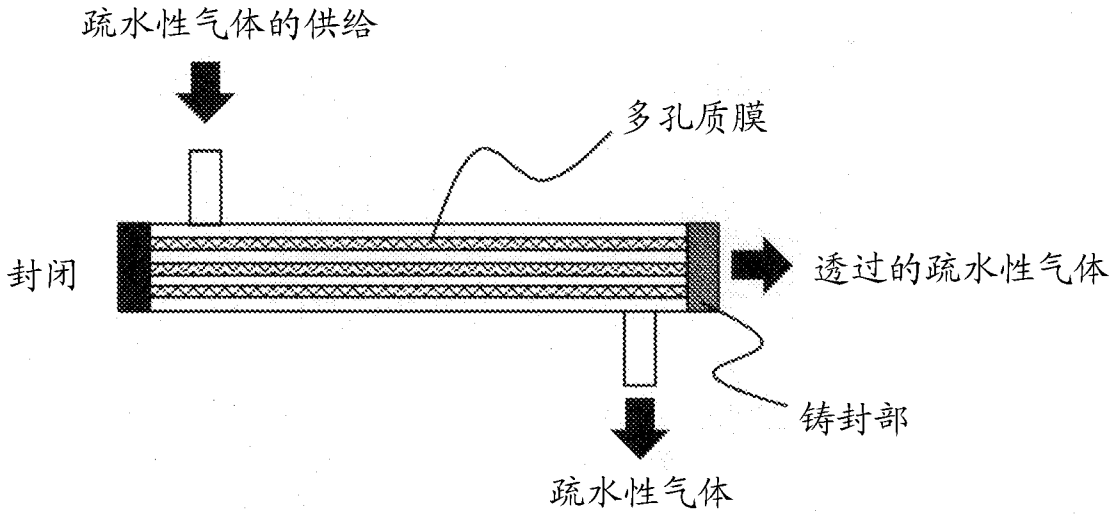


图 1

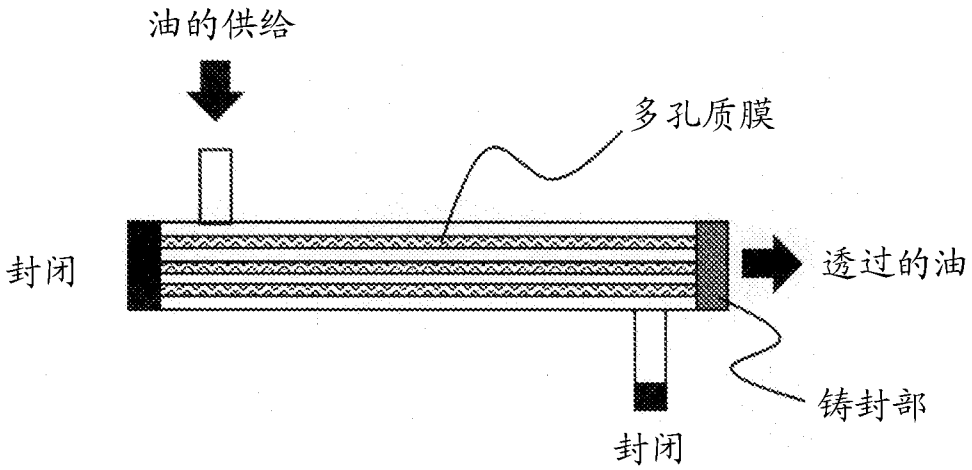


图 2