

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5853529号
(P5853529)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int.Cl.

F I

BO1D 71/02	(2006.01)	BO1D 71/02	
BO1D 69/08	(2006.01)	BO1D 71/02	500
BO1D 69/12	(2006.01)	BO1D 69/08	
DO1F 9/24	(2006.01)	BO1D 69/12	
DO1F 6/00	(2006.01)	DO1F 9/24	

請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-204671 (P2011-204671)
 (22) 出願日 平成23年9月20日 (2011.9.20)
 (65) 公開番号 特開2013-63409 (P2013-63409A)
 (43) 公開日 平成25年4月11日 (2013.4.11)
 審査請求日 平成26年7月22日 (2014.7.22)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 (74) 代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所
 (72) 発明者 水谷 晶徳
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社 総合研究所内
 (72) 発明者 河村 蓉子
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社 総合研究所内
 (72) 発明者 大亀 敬史
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空系炭素膜およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

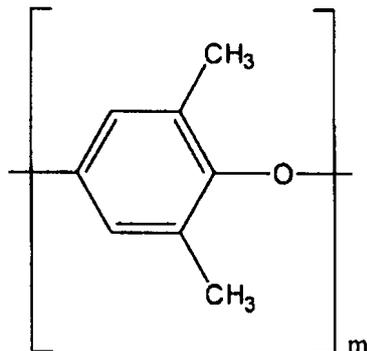
【請求項1】

中空系状の第1の炭素膜と、
 前記第1の炭素膜の外表面に設けられた第2の炭素膜と、を備え、
 前記第2の炭素膜は、前記第1の炭素膜よりも水との親和性が高い、中空系炭素膜。

【請求項2】

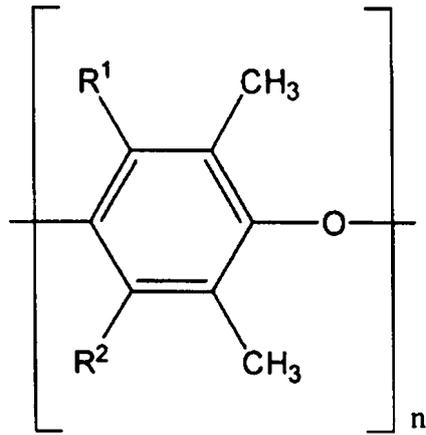
前記第2の炭素膜の前駆体ポリマーは、下記の式(I)で表わされる繰り返し単位Aと、下記の式(II)で表わされる繰り返し単位Bとの繰り返し構造を有しており、

【化1】



(I)

【化2】



(II)

前記式(I)および前記式(II)において、それぞれ、 m および n はそれぞれ1以上の自然数であり、前記式(II)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、または、金属元素で部分的または全体的に中和されていてもよいスルホン酸基、カルボキシル基、ホスホン酸基を示し、 R^1 および R^2 は同時に水素原子を示さず、

前記繰り返し単位Aと前記繰り返し単位Bとの総数に対する前記繰り返し単位Bの数の百分率の割合が、15%よりも大きく、100%よりも小さい、請求項1に記載の中空系炭素膜。

【請求項3】

前記式(II)における R^1 および R^2 が、それぞれ独立に、 $-SO_3M$ 、 $-SO_3H$ または水素原子を示し、ここにおいてMは金属元素を示す、請求項2に記載の中空系炭素膜。

【請求項4】

前記第1の炭素膜の厚さが5~100 μm であり、前記第2の炭素膜の厚さが0.05~20 μm である、請求項1から3のいずれかに記載の中空系炭素膜。

【請求項5】

水を含有する、液体または気体の状態の有機溶剤から、液体または気体の状態の水を分離することが可能である、請求項1に記載の中空系炭素膜。

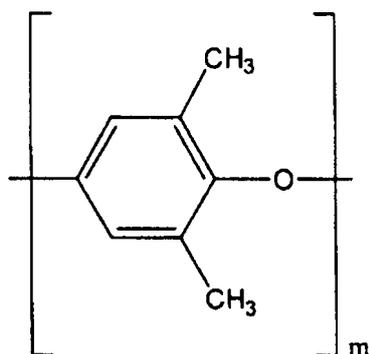
【請求項6】

請求項1から5のいずれかに記載の中空系炭素膜を製造する方法であって、前記第1の炭素膜の前駆体ポリマーである第1の前駆体ポリマーを作製する工程と、前記第2の炭素膜の前駆体ポリマーである第2の前駆体ポリマーを作製する工程と、中空系状の第1の前駆体ポリマーの外表面に第2の前駆体ポリマーが設置された中空系炭素膜前駆体を形成する工程と、中空系炭素膜前駆体を炭素化处理する工程と、を含む、中空系炭素膜の製造方法。

【請求項7】

前記第2の前駆体ポリマーは、下記の式(I)で表わされる繰り返し単位Aと、下記の式(II)で表わされる繰り返し単位Bとの繰り返し構造を有しており、

【化3】



(I)

10

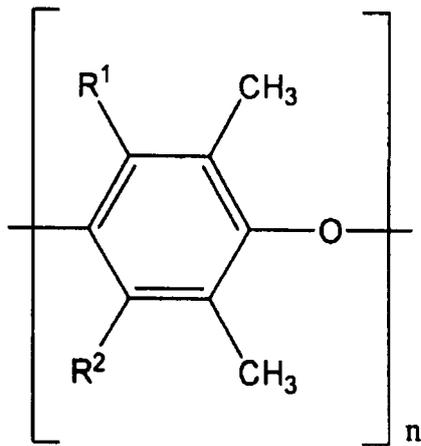
20

30

40

50

【化 4】



(I I)

10

前記式 (I) および前記式 (I I) において、それぞれ、 m および n はそれぞれ 1 以上の自然数であり、前記式 (I I) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、または、金属元素で部分的または全体的に中和されていてもよいスルホン酸基、カルボキシル基、ホスホン酸基を示し、 R^1 および R^2 は同時に水素原子を示さず、

前記繰り返し単位 A と前記繰り返し単位 B との総数に対する前記繰り返し単位 B の数の百分率の割合が、15% よりも大きく、100% よりも小さい、請求項 6 に記載の中空系膜の製造方法。

20

【請求項 8】

前記式 (I I) における R^1 および R^2 が、それぞれ独立に、 $-SO_3M$ 、 $-SO_3H$ または水素原子を示し、ここにおいて M は金属元素を示す、請求項 7 に記載の中空系炭素膜の製造方法。

【請求項 9】

前記第 1 の前駆体ポリマーは、ポリフェニレンオキサイドであり、

前記第 2 の前駆体ポリマーは、スルホン化ポリフェニレンオキサイドである、請求項 7 または 8 に記載の中空系炭素膜の製造方法。

【請求項 10】

前記炭素化処理する工程の前に、前記中空系炭素膜前駆体を耐炭化処理する工程をさらに含む、請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の中空系炭素膜の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中空系状の第 1 の炭素膜と、前記第 1 の炭素膜の外表面に設けられた第 2 の炭素膜とを備える中空系炭素膜、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の環境問題や省エネルギー化の観点から、各種のガスなどの混合物からの分離、有機溶剤の脱水・精製プロセスなどにおいて膜分離法が注目を集めている。用いられる分離膜には、ポリイミド膜、ポリスルホン膜などの高分子膜が提案されているが、このような高分子膜は耐熱性および耐溶剤性に問題がある。また、高分子膜と比較して耐熱性に優れたゼオライト膜を分離膜に用いることも知られているが、ゼオライト膜では耐酸性に乏しいという問題があった。

40

【0003】

近年、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性に優れた分離膜として、炭素膜が開発されている。このような炭素膜は、支持体（多孔質基材）の表面に形成された支持体型炭素膜と、支持体を用いない自立型炭素膜との 2 種類に大きく分類される。自立型炭素膜は、その代表的なものに平膜型、中空系型があり、中でも、単位容積あたりの膜面積を大きくできることが

50

ら中空系型（中空系炭素膜）が好適であると考えられている。

【0004】

自立型である中空系炭素膜において、緻密かつ親水性の高い膜構造を形成させるためには、前駆体としてスルホン化ポリマーを用いることが有効であることが知られている。たとえば、特開2009-34614号公報（特許文献1）には、スルホン化ポリフェニレンオキサイド（SPPO）を前駆体とする中空系炭素膜が開示されている。

【0005】

また炭素膜の課題として、混合物の膜分離の観点から、高透過性と高選択性の両立が挙げられる。たとえば特開2010-269229号公報（特許文献2）ではアルコールからの脱水が検討されており、炭素膜の内部に親水性の金属イオンを過剰に導入することで炭素膜を親水化し、なおかつアルコールの吸着を抑制させることで水の高透過性と高選択性を得ようとしている。

【0006】

また特開2006-231095号公報（特許文献3）には、ポリフェニレンオキサイド（PPO）を前駆体とした気体分離用の中空系炭素膜が開示されている。

【0007】

一方、支持体型炭素膜としては、たとえば特許第3647985号（特許文献4）には、セラミクス多孔質体表面にシリカゾル、アルミナゾル等のコーティング層を形成し、その表面に密着した炭素膜を形成することによる分子ふるい炭素膜が開示されている。また、特開2010-510870号公報（特許文献5）には、多孔質基材の表面に第1の炭素膜（炭素膜下地層）と、第1の炭素膜の表面にあり、第1の炭素膜より膜厚が薄くかつ平均細孔径が小さい第2の炭素膜（炭素膜分離層）を備えた炭素膜積層体が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-34614号公報

【特許文献2】特開2010-269229号公報

【特許文献3】特開2006-231095号公報

【特許文献4】特許第3647985号公報

【特許文献5】特開2010-510870号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者らは、特許文献1の記載に従って、SPPO中空系炭素膜の作製を試みた。しかしながら、作製されたSPPO中空系炭素膜は、膜構造が非常に緻密となるため溶媒から水を除去する浸透気化分離法における分離性能は非常に優れるものの、膜構造全体が緻密化するため、透過性能は低くなってしまいう問題が生じた。

【0010】

特許文献2に記載された発明は、膜全体に金属を導入すると、透過物質である水との親和性は向上するが、膜断面における表面（上流側）～中心部～裏面（下流側）の全てで親水性が上がるため、表面（上流側）における水の選択性は向上するが、膜中心部の拡散および膜外（下流側）へ脱離で弊害が生じ、依然として透過流速は低いものであった。

【0011】

また、本発明者らは、特許文献3の記載に従ってPPO中空系炭素膜の作製を試みた。しかしながら、作製されたPPO中空系炭素膜は、細孔径が比較的大きく、かつ細孔内の疎水性が高い炭素膜であるために、水分子は容易に透過しやすい構造であるが、親水性の低い溶媒から水を除去する場合には水が選択的に透過されず、分離性能が低いという問題を生じる。またPPO中空系炭素膜の膜細孔内に吸着した前記親水性の低い溶媒の分子により水分子の透過が阻害されるため、結果的に全体の透過量も小さいものとなる。

【 0 0 1 2 】

さらに、特許文献 4、5 に記載されたような支持体型炭素膜では、炭素ではないセラミックなどの異素材を多孔質基材に用いるため、炭素とセラミックなどの異素材とでは熱膨張率が異なるため、焼成中、または、使用中にクラックや剥離が生じる問題もあった。また、特許文献 5 に開示された炭素膜積層体については、平均細孔径のサイズだけでは透過性と選択性を両立するには不十分であり、透過物質との親和性が考慮されていないため、依然として選択性は低いものであった。

【 0 0 1 3 】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的とするところは、混合物の分離膜として使用する際に高透過性と高選択性とを両立することができる中空系炭素膜およびその製造方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明の中空系炭素膜は、中空系状の第 1 の炭素膜と、前記第 1 の炭素膜の外表面に設けられた第 2 の炭素膜とを備え、前記第 2 の炭素膜は、前記第 1 の炭素膜よりも水との親和性が高いことを特徴とする。

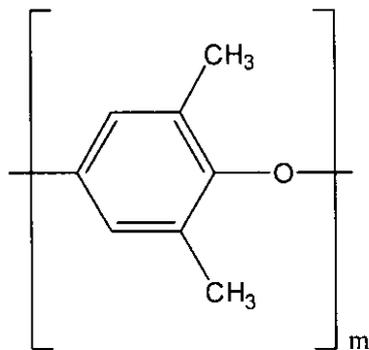
【 0 0 1 5 】

本発明の中空系炭素膜において、前記第 2 の炭素膜の前駆体ポリマーは、下記の式 (I) で表わされる繰り返し単位 A と、下記の式 (I I) で表わされる繰り返し単位 B との繰り返し構造を有しており、

20

【 0 0 1 6 】

【化 1】

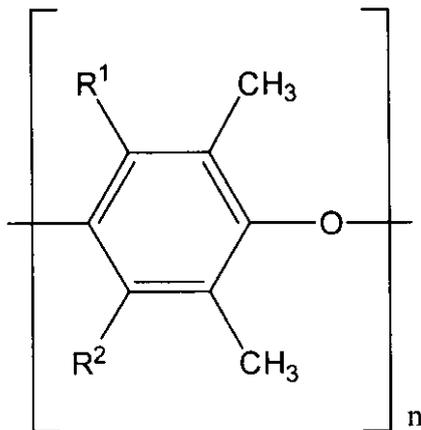


(I)

30

【 0 0 1 7 】

【化 2】



(I I)

40

【 0 0 1 8 】

前記式 (I) および前記式 (I I) において、それぞれ、m および n はそれぞれ 1 以上

50

の自然数であり、前記式 (I I) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、または、金属元素で部分的または全体的に中和されていてよいスルホン酸基、カルボキシル基、ホスホン酸基を示し、 R^1 および R^2 は同時に水素原子を示さず、前記繰り返し単位 A と前記繰り返し単位 B との総数に対する前記繰り返し単位 B の数の百分率の割合が、15% よりも大きく、100% よりも小さいことが好ましい。

【0019】

本発明の中空系炭素膜において、前記式 (I I) における R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-SO_3M$ 、 $-SO_3H$ または水素原子を示し、ここにおいて M は金属元素を示すことが好ましい。

【0020】

本発明の中空系炭素膜は、前記第 1 の炭素膜の厚さが $5 \sim 100 \mu m$ であり、前記第 2 の炭素膜の厚さが $0.05 \sim 20 \mu m$ であることが好ましい。

【0021】

本発明の中空系炭素膜は、水を含む、液体または気体の状態の有機溶剤から、液体または気体の状態の水を分離するために好適に用いられ得る。

【0023】

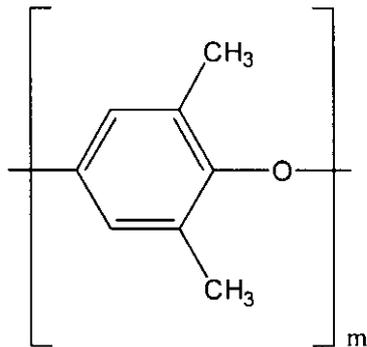
本発明はまた、前記第 1 の炭素膜の前駆体ポリマーである第 1 の前駆体ポリマーを作製する工程と、前記第 2 の炭素膜の前駆体ポリマーである第 2 の前駆体ポリマーを作製する工程と、中空系状の第 1 の前駆体ポリマーの外表面に第 2 の前駆体ポリマーが設置された中空系炭素膜前駆体を形成する工程と、中空系炭素膜前駆体を炭素化処理する工程とを含む、中空系炭素膜の製造方法についても提供する。

【0024】

本発明の中空系炭素膜の製造方法においても、前記第 2 の炭素膜の前駆体ポリマーは、下記の式 (I) で表わされる繰り返し単位 A と、下記の式 (I I) で表わされる繰り返し単位 B との繰り返し構造を有しており、

【0025】

【化 3】



(I)

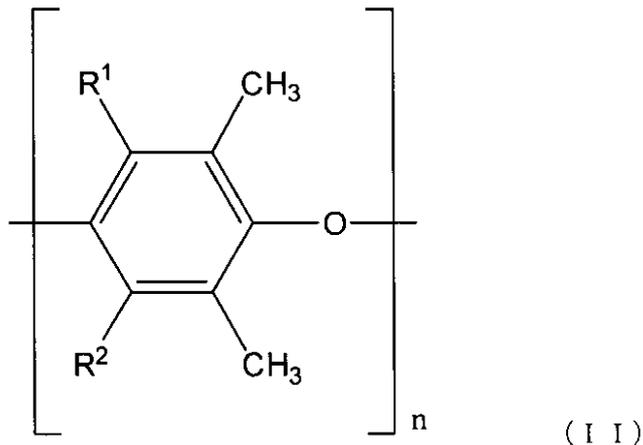
【0026】

10

20

30

【化 4】



10

【 0 0 2 7 】

前記式 (I) および前記式 (I I) において、それぞれ、 m および n はそれぞれ 1 以上の自然数であり、前記式 (I I) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、または、金属元素で部分的または全体的に中和されていてよいスルホン酸基、カルボキシル基、ホスホン酸基を示し、 R^1 および R^2 は同時に水素原子を示さず、前記繰り返し単位 A と前記繰り返し単位 B との総数に対する前記繰り返し単位 B の数の百分率の割合が、15% よりも大きく、100% よりも小さいことが好ましい。

20

【 0 0 2 8 】

本発明の中空系炭素膜の製造方法においても、前記式 (I I) における R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-SO_3M$ 、 $-SO_3H$ または水素原子を示し、ここにおいて M は金属元素を示すことが好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明の中空系炭素膜の製造方法において、前記第 1 の前駆体ポリマーは、ポリフェニレンオキサイドであり、前記第 2 の前駆体ポリマーは、スルホン化ポリフェニレンオキサイドであることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明の中空系炭素膜の製造方法は、前記炭素化处理する工程の前に、前記中空系炭素膜前駆体を耐炭化処理する工程をさらに含むことが好ましい。

30

【発明の効果】

【 0 0 3 1 】

本発明によれば、表側に透過成分と親和性が高い第 2 の炭素膜を配置し、裏側に透過成分との親和性が低い第 1 の炭素膜を配置することにより、高い選択性と高い透過性を両立させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 2 】

【図 1】本発明の好ましい一例の中空系炭素膜 10 の断面図である。

40

【図 2】図 2 (a) は、図 1 に示した例の中空系炭素膜 10 の正面図であり、図 2 (b) は図 2 (a) を一部拡大して示す図である。

【図 3】浸透気化装置を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 3 】

以下、本発明を実施するための最良の形態を具体的に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【 0 0 3 4 】

図 1 は、本発明の好ましい一例の中空系炭素膜 10 の断面図、図 2 (a) は、図 1 に示

50

した例の中空系炭素膜 10 の正面図、図 2 (b) は図 2 (a) を一部拡大して示す図である。図 1 および図 2 に示す例の本発明の中空系炭素膜 10 は、中空系状の第 1 の炭素膜 1 と、前記第 1 の炭素膜 1 の外表面に設けられた第 2 の炭素膜 2 とを備え、前記第 2 の炭素膜 2 は、前記第 1 の炭素膜 1 よりも透過成分との親和性が高いことを特徴とする。

【 0 0 3 5 】

図 1 および図 2 には、第 1 の炭素膜 1 の外表面に第 2 の炭素膜 2 を設けた例を示している。この場合、透過成分を含む混合物を中空系の外表面側である第 2 の炭素膜 2 の側から接触させることになる。透過成分を含む混合物と接触した第 2 の炭素膜 2 はまず、混合物の中から透過成分を選択し、第 2 の炭素膜 2 中に取り込む。第 2 の炭素膜 2 中に取り込まれた透過成分は、第 2 の炭素膜 2 中を拡散し、その下層にある第 1 の炭素膜 1 中に移行し、第 1 の炭素膜 1 中に拡散した後、第 1 の炭素膜 1 から脱着して透過する。このように本発明の中空系炭素膜においては、第 1 の炭素膜 1 と第 2 の炭素膜 2 とで異なる特性が要求されることになる。

10

【 0 0 3 6 】

ここで、第 1 の炭素膜 1 および第 2 の炭素膜 2 としては、炭素を主成分として含む多孔質膜を用いることができる。第 1 の炭素膜 1 および第 2 の炭素膜 2 は、炭素を主成分として含むものであれば、炭素以外の成分を含んでいてもよい。第 1 の炭素膜 1、第 2 の炭素膜 2 中における炭素の含有量は、いずれも、50 質量%以上であることが好ましく、80 質量%以上であることがより好ましく、90 質量%以上であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、「主成分」とは、膜の構成成分中において含有量(質量%)が最も大きい成分のことを意味する。なお、中空系炭素膜 10 の構成成分およびその含有量は、たとえば、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy; EDS) により、それぞれ特定することができる。

20

【 0 0 3 7 】

本発明に用いられる第 1 の炭素膜の前駆体ポリマー (第 1 の前駆体ポリマー) は、炭素化処理した後も、第 1 の炭素膜が中空系状の構造体 (支持層) として働き得るような強度と柔軟性が必要である。また、混合物中に含まれる透過成分が水である場合には、水を効率よく拡散し、第 1 の炭素膜の外へ効率よく排出することが重要である。このため、第 1 の炭素膜は、第 2 の炭素膜よりも透過成分に対する親和性が低いことが要求される。また、第 1 の炭素膜の前駆体ポリマーの分子構造は、加熱処理の過程で、第 2 の炭素膜の前駆体ポリマーの構造と熱による架橋が起こりやすい構造であることが好ましい。これにより、自立型の中空系炭素膜において、異種材料で形成された第 1 の炭素膜と第 2 の炭素膜との界面の剥離を起こりにくくすることができる。

30

【 0 0 3 8 】

第 1 の前駆体ポリマーとしては、たとえば、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリエーテルスルホンなど、公知の炭素化可能なポリマーを好適に用いることができる。中でも、ポリフェニレンオキサイドは炭素化収率が高く、比較的安価であるためより好ましい。ポリフェニレンオキサイドの分子量は、特に制限されないが、中空系として紡糸ができ、中空系の形状を保持できる理由から、重量平均分子量が 5000 ~ 10000 の範囲内であることが好ましい。

40

【 0 0 3 9 】

本発明の中空系炭素膜における第 2 の炭素膜は、混合物中から透過成分を選択的に膜中に取り込むことが重要であり、透過成分との親和性が高いことが要求される。すなわち、混合物中に含まれる透過成分が水である場合、第 2 の炭素膜は水との親和性が高い (親水性) であることが好適である。ここで、炭素膜の特性は、炭素化処理前の前駆体ポリマーの特性を反映する。したがって第 2 の炭素膜の親水性を高めるためには、第 2 の炭素膜の前駆体ポリマー (第 2 の前駆体ポリマー) の親水性が高いことが好ましい。

【 0 0 4 0 】

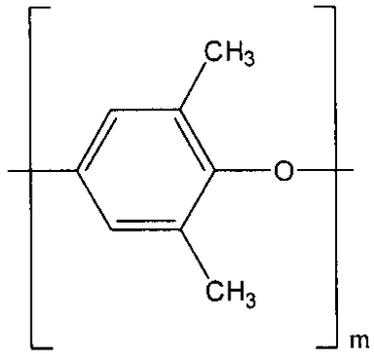
親水性が高い第 2 の前駆体ポリマーとしては、特に制限されるものではないが、下記の式 (I) で表わされる繰り返し単位 A と、下記の式 (I I) で表わされる繰り返し単位 B

50

との繰り返し構造を有することが好ましい。

【0041】

【化5】

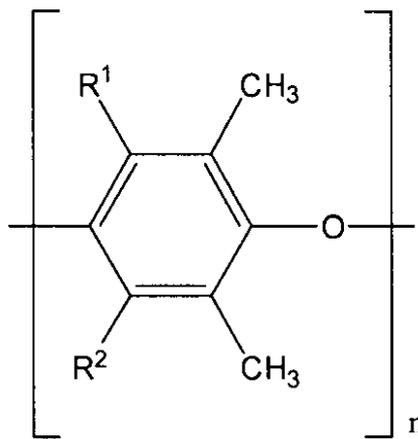


(I)

10

【0042】

【化6】



(II)

20

【0043】

ここで、前記式(I)および前記式(II)において、それぞれ、 m および n はそれぞれ1以上の自然数であり、これらは特に制限されないが、 m は好ましくは1~2000の範囲内、より好ましくは5~1000の範囲内であり、 n は好ましくは1~2000の範囲内、より好ましくは5~1000の範囲内である。

【0044】

前記式(II)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、または、金属元素で部分的または全体的に中和されていてもよいスルホン酸基、カルボキシル基、ホスホン酸基を示し、 R^1 および R^2 は同時に水素原子を示さない。親水性が高いだけでなく、製膜性や構造制御性が高いという観点からは、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-SO_3M$ 、 $-SO_3H$ または水素原子を示すポリフェニレンオキサイドを用いることが特に好ましい。ここで、 M は金属元素を示し、たとえばリチウム、ナトリウム、カリウムなどの1価の金属元素、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄など2価以上の金属元素から選ばれる1種以上が挙げられる。中でも、金属の入手しやすさ、取り扱いやすさの観点からは、金属元素としてはナトリウムおよび/またはカリウムが好ましく、ナトリウムが特に好ましい。

【0045】

本発明に用いられる第2の前駆体ポリマーは、前記繰り返し単位Aと前記繰り返し単位Bとの総数に対する前記繰り返し単位Bの数の百分率の割合が、15%よりも大きく、100%よりも小さいことが好ましい。前記割合(R^1 および R^2 がそれぞれ独立に、 $-SO_3M$ 、 $-SO_3H$ または水素原子を示す場合には、スルホン化度(DS))が15%以下で

30

40

50

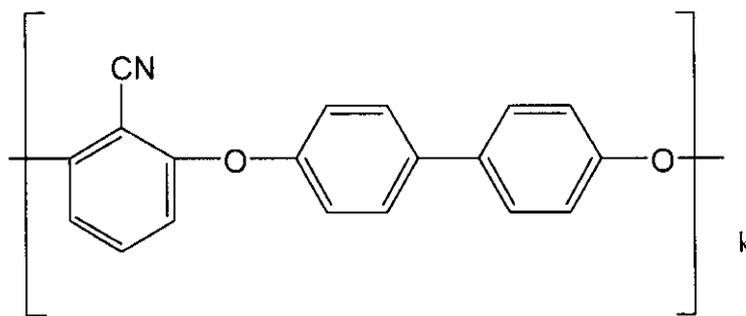
ある場合には、透過成分との親和性が小さいという傾向がある。前記割合は、透過成分との親和性をもたらず観点からは、30%より大きいことがより好ましく、40%より大きいことが特に好ましい。また、親和性が高すぎると、空気中の水分を含み膨潤するなどの観点からは、80%より小さいことがより好ましく、60%よりも小さいことが特に好ましい。

【0046】

本発明に用いられる第2の前駆体ポリマーはまた、下記の式(III)で表わされる繰り返し単位Cと下記の式(IV)で表わされる繰り返し単位Dとの繰り返し構造を有するスルホン化ポリエーテルスルホン(SPEES)であってもよい。この場合、繰り返し単位Cと繰り返し単位Dとの総数に対する繰り返し単位Dの数の百分率の割合DS(スルホン化度： $100 \times (\text{繰り返し単位Dの数}) / (\text{繰り返し単位Cと繰り返し単位Dとの総数})$)が、 $15 < DS < 100$ 、好ましくは $30 < DS < 100$ 、より好ましくは $40 < DS < 100$ の関係式を満たすスルホン酸基を含有するスルホン化ポリエーテルスルホンであることが好ましい。スルホン化ポリエーテルスルホンの繰り返し単位Cと繰り返し単位Dとの総数に対する繰り返し単位Dの数の百分率の割合DSが大きくなるにつれて、後述する炭素化処理工程を経て得られる第2の炭素膜2の親水性が大きくなるため、水の分離性能が高くなる傾向にある。

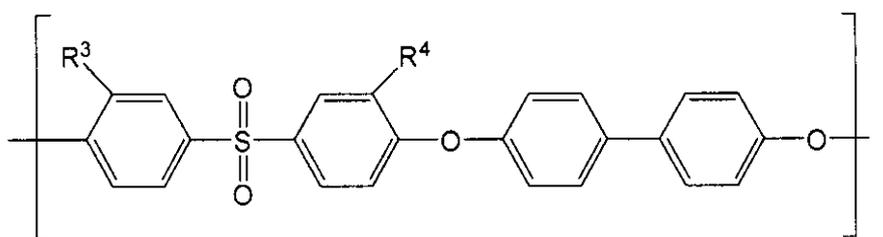
【0047】

【化7】



【0048】

【化8】



【0049】

なお、前記式(III)および前記式(IV)において、それぞれ、kおよびlはそれぞれ1以上の自然数であり、これらは特に制限されないが、kは好ましくは1~2000の範囲内、より好ましくは5~1000の範囲内であり、lは好ましくは1~2000の範囲内、より好ましくは5~1000の範囲内である。

【0050】

また前記式(IV)において、R³およびR⁴は、ともにスルホン酸基であり、-SO₃M、または-SO₃Hを示す。ここで、Mは金属元素を示し、たとえばリチウム、ナトリウム、カリウムなどの1価の金属元素、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄など2価以上の金属元素から選ばれる1種以上が挙げられる。中でも、中空系炭素膜を製作したとき、浸透気化分離に好適な炭素膜の細孔サイズが得られ、炭素膜の親水性がより

10

20

30

40

50

高くなるという理由から、金属元素としてはナトリウムおよび/またはカリウムが好ましく、ナトリウムが特に好ましい。

【0051】

本発明の中空系炭素膜10を構成する第1の炭素膜1の厚さ T_1 については特に制限されるものではないが、強度と柔軟性の両立の観点から、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であることが特に好ましい。

【0052】

また本発明の中空系炭素膜10を構成する第2の炭素膜2の厚さ T_2 についても特に制限はされないが、透過成分が第1の炭素膜1に迅速に移行することが好ましいため、第1の炭素膜1よりも膜厚が薄い方が好ましい。具体的には、第2の炭素膜2の厚さ T_2 は $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。第2の炭素膜2の厚さ T_2 が $0.05 \mu\text{m}$ 未満である場合には、第2の炭素膜に欠陥が生じる可能性が高く、また、 $20 \mu\text{m}$ を超える場合には、透過成分が迅速に第1の炭素膜に移行しにくくなる傾向にあるためである。

10

【0053】

第1の炭素膜1と第2の炭素膜2との総膜厚($T_1 + T_2$)は、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。第1の炭素膜1と第2の炭素膜2との総膜厚($T_1 + T_2$)が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である場合、特に $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である場合には、中空系炭素膜10の水の分離性能および透過性能が共に優れる傾向が大きくなる。

20

【0054】

また、中空系炭素膜10の水の分離性能および透過性能を共に優れたものとする観点からは、中空系炭素膜10の外径は、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $100 \sim 400 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

【0055】

なお、第1の炭素膜1の厚さ T_1 、第2の炭素膜2の厚さ T_2 、第1の炭素膜1と第2の炭素膜2との総膜厚($T_1 + T_2$)、および中空系炭素膜10の外径は、それぞれ、たとえば、走査型電子顕微鏡(SEM)により測定することができる。

【0056】

本発明の中空系炭素膜は、(1)第1の前駆体ポリマーを作製する工程と、(2)第2の前駆体ポリマーを作製する工程と、(3)中空系状の第1の前駆体ポリマーの外表面に第2の前駆体ポリマーが設置された中空系炭素膜前駆体を形成する工程と、(4)中空系炭素膜前駆体を炭素化处理する工程とを含む方法によって好適に製造することができる。本発明は、上記(1)～(4)の工程を含む中空系炭素膜の製造方法についても提供するものである。

30

【0057】

上述した本発明の中空系炭素膜の製造方法の各工程は、当分野で従来より用いられている方法を適宜組合せることで好適に実施することができる。中空系状の第1の前駆体ポリマーの外表面に第2の前駆体ポリマーが設置された中空系炭素膜前駆体を形成する方法としては、たとえば、中空系状に成形した第1の前駆体ポリマーを第2の前駆体ポリマーを溶解した溶液に含浸させた後、引き上げて乾燥処理するディップコート法を挙げることができる。膜構造制御が容易かつ製造工程も簡易であることから、中空系炭素膜前駆体を形成するのに特に好適である。

40

【0058】

この場合、第1の前駆体ポリマーを中空系状に成形する方法としては、従来公知の適宜の方法が挙げられ、特に制限されるものではない。たとえば、二重円筒管ノズルから、ポリマー紡糸原液と内液を同時に押し出して、所望の長さのエアギャップにおいて乾燥処理した後、貧溶媒の凝固浴のなかで該紡糸原液を相分離させて、ポリマーを析出させる乾湿式紡糸法が好適な例として挙げられる。紡糸原液の溶媒については、たとえば第1の前駆体ポリマーとしてポリフェニレンオキサイドを用いる場合には、ポリフェニレンオキサ

50

ドの良溶媒として公知のたとえばベンゼン、トルエン、クロロホルムなどを好適に用いることができる。中空系状の第1の前駆体ポリマーの外径および厚さは、製造される中空系炭素膜において所望の外径および膜厚となるように適宜調整される。

【0059】

また、第2の前駆体ポリマーは、前記繰り返し単位A（または繰り返し単位C）と前記繰り返し単位B（または繰り返し単位D）との総数に対する前記繰り返し単位B（または繰り返し単位D）の数の百分率の割合（第2の前駆体ポリマーが上述したスルホン化ポリフェニレンオキサイドまたはスルホン化ポリエーテルスルホンである場合にはスルホン化度（DS））に応じて溶媒溶解性が異なる。たとえば第2の前駆体ポリマーとして上述したスルホン化ポリフェニレンオキサイドを用いる場合には、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、エタノール、水などの公知の溶媒およびこれらの混合溶媒を好適に用いることができる。

10

【0060】

第2の前駆体ポリマーの繰り返し単位Bにおける R^1 および R^2 （または繰り返し単位Dにおける R^3 および R^4 ）が上述した金属元素で部分的または全体的に中和される場合、当該金属元素は、ディップコート工程におけるポリマー溶液の原料ポリマーに導入されていてもよいし、ディップコート工程後に得られた中空系炭素膜前駆体を金属イオンを含む溶液に浸漬して、所望の金属元素を導入する方法がとられてもよい。

【0061】

ディップコート工程では、中空系状に成形された第1の前駆体ポリマーを、第2の前駆体ポリマー（たとえば上述したスルホン化ポリフェニレンオキサイド）のディップ液に浸漬した後、引き上げて乾燥処理される。この際、ディップ液の濃度は1～50質量%が好ましく、より好ましくは5～20質量%である。所定の引上げ速度により、ディップ液がコートされた中空系状の第1の前駆体ポリマーを引上げながら乾燥処理を施すことにより、所望の厚さのコート層（第2の炭素膜）を有する中空系炭素膜前駆体を作製する。ディップコート工程中での、中空系状の第1の前駆体ポリマーへのダストの付着は炭素膜の欠陥となるため、中空系炭素膜前駆体はダストを低減した雰囲気中で作製されることが好ましい。コートムラやダストの付着を低減するために、前処理として溶媒に浸漬する、あるいはディップコートが複数回行われるなどの工夫がとられてもよい。

20

【0062】

また、上述のように第1の前駆体ポリマーを中空系状に成形後、第2の前駆体ポリマーを設ける方法に換えて、第1の前駆体ポリマーを中空系状に成形しつつ、その外表面に第2の前駆体ポリマーを設置する方法により中空系炭素膜前駆体を形成するようにしてもよい。具体的には、三重円筒管ノズルを用いて、第1の前駆体ポリマーを含む紡糸原液と、第2の前駆体ポリマーを含む紡糸原液とを、ポリマー紡糸原液を凝固する内液とを同時に押し出して、乾式紡糸法、湿式紡糸法あるいは乾湿式紡糸法などを用いて第1の前駆体ポリマーを中空系状に成形しつつ、その外表面に第2の前駆体ポリマーを設置する方法が挙げられる。

30

【0063】

次に、中空系炭素膜前駆体を炭素化处理することで、上述した本発明の中空系炭素膜を得ることができるが、好ましくは、炭素化处理の前処理として、耐炎化处理が施される。耐炎化处理では、空気雰囲気下で150～350、より好ましくは、200～300で、30分間から4時間程度、中空系炭素膜前駆体を加熱することにより、第1の前駆体ポリマーおよび第2の前駆体ポリマーの熱架橋反応が促進され、炭素化处理後の膜構造が強固なものとなり、分離性能や柔軟性の向上に有利である。また第1の前駆体ポリマーと第2の前駆体ポリマーとの界面で熱架橋が起こることにより、第1の炭素膜と第2の炭素膜との間で剥離の起こりにくい強固な中空系炭素膜を製造することができる。

40

【0064】

炭素化处理としては、従来公知の適宜の方法を採用することができる。具体的には、（好ましくは耐炎化处理が施された）中空系炭素膜前駆体を高温炉内に収容し、減圧雰囲気

50

下、またはヘリウム、アルゴンガス、窒素ガスなどで置換した不活性ガス雰囲気下で加熱処理することで焼成する方法を挙げることができる。また、（好ましくは耐炎化処理が施された）中空系炭素膜前駆体を連続搬送しながら、不活性ガス雰囲気の下、高温処理する連続炭素化炉で中空系炭素膜を製造する方法がとられてもよい。焼成の際の加熱条件は、中空系炭素膜前駆体を構成するポリマーの種類などにより最適なものを選択することができるが、不活性ガス雰囲気中で、400～1000 で30分間から4時間の条件で焼成することが好ましく、500～800 で30分から2時間の条件で焼成することがより好ましい。焼成の際の温度が400 未満である場合には、炭素化が不十分である虞があり、また、焼成の際の温度が1000 を超える場合には、炭素化が進行しすぎて、得られた中空系炭素膜が脆くなってしまう虞がある。

10

【0065】

本発明の中空系炭素膜は、水を含む有機溶剤から前記水を分離するために好適に用いることができる。前記有機溶剤として、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、酢酸エチル、酢酸、ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどがあげられ、それらが1種類以上の混合系であってもかまわない。また、本発明の中空系炭素膜を用いて分離を行うにあたり、水を含む有機溶剤を、沸点未満まで加熱して液体の状態で行っても、沸点以上に加熱して蒸気の状態で行ってもかまわない。

【0066】

本発明の中空系炭素膜の用途は、上述した用途に限定されるものでは勿論なく、たとえば、揮発性有機化合物（VOC）を含む空気から当該VOCを分離するために本発明の中空系炭素膜を用いることもできる。

20

【実施例】

【0067】

以下に本発明の実施例の詳細を示すが、本発明を制限するものではない。

<実施例1>

（第2の前駆体ポリマーの作製）

第2の前駆体ポリマーとして、ポリフェニレンオキサイド（PPO）をクロロホルムに溶解させた状態で、室温下、クロロ硫酸とクロロホルムとの混合溶液を滴下してスルホン化反応を進行させた後、乾燥処理を行い、スルホン化度DS=43%のスルホン化ポリフェニレンオキサイド（HSPPO）を得た。

30

【0068】

（中空系状の第1の前駆体ポリマーの作製）

クロロホルムに、ポリマー濃度27.5質量%となるように、ポリフェニレンオキサイド（PPO）（Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide 製品番号181781、アルドリッチ社製）を加え、常温にて攪拌溶解させ、均一な紡糸原液を得た。二重円筒管ノズルから、該紡糸原液および内液としてエタノールを同時に常温の条件で押出して、エアギャップにて乾燥処理を行い、エタノールで満たした凝固槽で相分離させて、固化した中空系状物を乾燥処理して巻取り、中空系状の第1の前駆体ポリマーを得た。

40

【0069】

（中空系炭素膜前駆体の作製）

メタノールとジメチルアセトアミドとの質量比50/50の混合溶媒に対して、DS=43%のHSPPO（第2の前駆体ポリマー）を、ポリマー濃度10質量%となるように加えて、溶解させたものをディップ液浴槽に満たし、その中に中空系状の第1の前駆体ポリマーを浸漬させた後、引上げながら乾燥処理を行うことで、中空系状の第1の前駆体ポリマーの外表面に第2の前駆体ポリマーを設けた中空系炭素膜前駆体を得た。

【0070】

（耐炎化処理）

得られた中空系炭素膜前駆体を、電機炉にて空気雰囲気中、10 /分の速度で270

50

まで昇温させ、この温度で1時間加熱した後放冷し、中空系炭素膜前駆体内の熱架橋を行なった。

【0071】

(炭素化处理)

耐炎化处理された中空系炭素膜前駆体を、高温炉を用いて、窒素雰囲気下で炭素化处理を行なった。10 /分の速度で650 まで昇温させ、この温度で1時間加熱した後放冷し、図1に示した中空系炭素膜10を得た。膜の外径は200 μm、第1の炭素膜1(支持層)の厚さT1は10 μm、第2の炭素膜2(表層)の厚さT2は2 μmであった。

【0072】

<実施例2>

(第2の前駆体ポリマーの作製)

第2の前駆体ポリマーとして、ポリフェニレンオキサイド(PPO)をクロロホルムに溶解させた状態で、室温下、クロロ硫酸とクロロホルムとの混合溶液を滴下してスルホン化反応を進行させた後、再沈させ、水洗した反応物を0.5M炭酸ナトリウム水溶液に浸漬して、スルホン酸基をナトリウムで中和した後、水洗して残留した炭酸ナトリウム塩を完全に除去し、乾燥処理を行い、スルホン化度DS=43%のNa置換スルホン化ポリフェニレンオキサイド(NaSPPO)を得た。

【0073】

(中空系状の第1の前駆体ポリマーの作製)

クロロホルムに、ポリマー濃度27.5質量%となるように、ポリフェニレンオキサイド(PPO)(Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide 製品番号181781、アルドリッチ社製)を加え、常温にて攪拌溶解させ、均一な紡糸原液を得た。二重円筒管ノズルから、該紡糸原液および内液としてエタノールを同時に常温の条件で押出して、エアギャップにて乾燥処理を行い、エタノールで満たした凝固槽で相分離させて、固化した中空系状物を乾燥処理して巻取り、中空系状の第1の前駆体ポリマーを得た。

【0074】

(中空系炭素膜前駆体の作製)

メタノールとジメチルアセトアミドとの質量比50/50の混合溶媒に対して、DS=43%のNaSPPO(第2の前駆体ポリマー)を、ポリマー濃度10質量%となるように加えて、溶解させたものをディップ液浴槽に満たし、その中に中空系状の第1の前駆体ポリマーを浸漬させた後、引上げながら乾燥処理を行うことで、中空系状の第1の前駆体ポリマーの外表面に第2の前駆体ポリマーを設けた中空系炭素膜前駆体を得た。

【0075】

(耐炎化处理)

得られた中空系炭素膜前駆体を、電機炉にて空気雰囲気中、10 /分の速度で270 まで昇温させ、この温度で1時間加熱した後放冷し、中空系炭素膜前駆体内の熱架橋を行なった。

【0076】

(炭素化处理)

耐炎化处理された中空系炭素膜前駆体を、高温炉を用いて、窒素雰囲気下で炭素化处理を行なった。10 /分の速度で650 まで昇温させ、この温度で1時間加熱した後放冷し、図1に示した中空系炭素膜10を得た。膜の外径は200 μm、第1の炭素膜1(支持層)の厚さT1は10 μm、第2の炭素膜2(表層)の厚さT2は2 μmであった。

【0077】

<実施例3>

(第2の前駆体ポリマーの作製)

第2の前駆体ポリマーとして、上記の式(III)および式(IV)にそれぞれ示される化学構造を有する繰り返し単位Aと繰り返し単位Bとの組み合わせからなるスルホン化ポリエーテルスルホン(SPE S)を以下のようにして準備した。まず、3,3'-ジス

10

20

30

40

50

ルホ - 4 , 4 ' - ジクロロジフェニルスルホン 2 ナトリウム塩 (略号 : S - D C D P S) 、 2 , 6 - ジクロロベンゾニトリル (略号 : D C B N) 、 4 , 4 ' - ビフェノール、炭酸カリウム、およびモレキュラーシープを四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて、150 で50分攪拌した後、反応温度を195 ~ 200 に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた。その後、放冷し、放冷後、沈降しているモレキュラーシープを除いて水中に沈殿させた。得られたポリマーを、沸騰水中で1時間洗浄した後、純水で丁寧に水洗することで、残留した炭酸カリウムを完全に除去した。その後、炭酸カリウムを除去した後のポリマーを乾燥した。このポリマーを、0.5Mの炭酸ナトリウム水溶液に浸漬し、スルホン酸基をナトリウムで中和した。そして、炭酸ナトリウム水溶液への浸漬後のポリマーを水洗することによって、反応物に残留した炭酸ナトリウム塩を完全に除去した。その後、反応物を乾燥させて、目的物である第2の前駆体ポリマーとしてのスルホン化度DS = 60%のNaSPESを得た。

10

【0078】

(中空系状の第1の前駆体ポリマーの作製)

実施例1と同様にして、PPO中空系状物を得た。

【0079】

(中空系炭素膜前駆体の作製)

ジメチルアセトアミド溶媒に対して、DS = 60%のNaSPESを、ポリマー濃度8質量%となるように加えて、溶解させたものをディップ液浴槽に満たし、その中に支持体PPO中空系膜を浸漬させた後、引上げながら乾燥処理を行うことで、中空系炭素膜前駆体を得た。

20

【0080】

(耐炎化処理)

得られた中空系炭素膜前駆体を、電機炉にて空気雰囲気中、10 / 分の速度で270まで昇温させ、この温度で1時間加熱した後放冷し、中空系炭素膜前駆体内の熱架橋を行った。

【0081】

(炭素化処理)

耐炎化処理された中空系炭素膜前駆体を、高温炉を用いて、窒素雰囲気下で炭化処理を行った。10 / 分の速度で650まで昇温させ、この温度で1時間加熱した後放冷し、目的物である中空系炭素膜を得た。膜の外径は200 μm、第1の炭素膜1 (支持層) の厚さT1は10 μm、第2の炭素膜2 (表層) の厚さT2は3 μmであった。

30

【0082】

< 比較例1 >

実施例1と同様にして作製した中空系状の第1の前駆体ポリマーを、そのまま実施例1と同様の条件で耐炎化処理および炭素化処理を施し、PPO中空系炭素膜を得た。膜の外径は200 μm、膜厚は10 μmであった。

【0083】

< 比較例2 >

実施例1と同様にして作製したDS = 43%のHSPPO (第2の前駆体ポリマー) を、メタノールに常温で攪拌しながら溶解させ、ポリマー濃度30質量%の紡糸原液を作製した。これを二重円筒管ノズルから、該紡糸原液を内液である35%硝酸アンモニウム水溶液と同時に押出して、膜の内層を凝固させつつ、エアギャップにて乾燥処理を行なった後、純水で満たした凝固槽に浸漬した。湿潤した状態の中空系状物をワインダーで巻き取った。得られたHSPPOを単独で用いて形成した湿潤中空系状物は、束状で乾燥すると接着してしまい取り扱いが困難であったため、1m程度にカットした単糸を1本ずつ吊るした状態で、降伏強力以下、すなわち概ね1g程度の錘をつけて、中空系状物中の内液を抜きつつ乾燥させた。次に、乾燥後の中空系状物を実施例1と同様の条件で耐炎化処理および炭素化処理を施し、HSPPO中空系炭素膜を得た。膜の外径は200 μm、膜厚は10 μmであった。

40

50

【 0 0 8 4 】

< 比較例 3 >

実施例 2 と同様にして作製した $DS = 4.3\%$ の $NaSPPO$ (第 2 の前駆体ポリマー) を、メタノールに常温で攪拌しながら溶解させ、ポリマー濃度 30 質量% の紡糸原液を作製した。これを二重円筒管ノズルから、該紡糸原液を内液である 35% 硝酸アンモニウム水溶液と同時に押出して、膜の内層を凝固させつつ、エアギャップにて乾燥処理を行なった後、純水で満たした凝固槽に浸漬した。湿潤した状態の中空糸状物をワインダーで巻き取った。得られた $NaSPPO$ を単独で用いて形成した湿潤中空糸状物は、束状で乾燥すると接着してしまい取り扱いが困難であったため、1 m 程度にカットした単糸を 1 本ずつ吊るした状態で、降伏強力以下、すなわち概ね 1 g 程度の錘をつけて、中空糸状物中の内液を抜きつつ乾燥させた。次に、乾燥後の中空糸状物を実施例 1 と同様の条件で耐炎化処理および炭素化処理を施し、 $NaSPPO$ 中空糸炭素膜を得た。膜の外径は $200\ \mu\text{m}$ 、膜厚は $10\ \mu\text{m}$ であった。

10

【 0 0 8 5 】

< 比較例 4 >

比較例 3 と同様にして $NaSPPO$ を単独で用いて形成した中空糸状物を作製した後、クロロホルム溶媒に対して、 PPO を、ポリマー濃度 10 質量% となるように加えて、溶解させたものをディップ液浴槽に満たし、その中に当該中空糸状物を浸漬させた後、引上げながら乾燥処理を行なった。次に、乾燥後の中空糸状物を実施例 1 と同様の条件で耐炎化処理および炭素化処理を施し、中空糸炭素膜を得た。得られた中空糸炭素膜の外径は $200\ \mu\text{m}$ 、膜厚は第 1 の炭素膜 (表層) で $3\ \mu\text{m}$ 、中空糸状の第 2 の炭素膜 (支持層) で $9\ \mu\text{m}$ であった。

20

【 0 0 8 6 】

< 比較例 5 >

比較例 2 と同様にして $HSPPO$ を単独で用いて形成した中空糸状物を作製した後、クロロホルム溶媒に対して、 PPO を、ポリマー濃度 10 質量% となるように加えて、溶解させたものをディップ液浴槽に満たし、その中に当該中空糸状物を浸漬させた後、引上げながら乾燥処理を行なった。次に、乾燥後の中空糸状物を実施例 1 と同様の条件で耐炎化処理および炭素化処理を施し、中空糸炭素膜を得た。得られた中空糸炭素膜の外径は $200\ \mu\text{m}$ 、膜厚は第 1 の炭素膜 (表層) で $3\ \mu\text{m}$ 、中空糸状の第 2 の炭素膜 (支持層) で $8\ \mu\text{m}$ であった。

30

【 0 0 8 7 】

< 比較例 6 >

比較例 3 と同様にして $NaSPPO$ を単独で用いて形成した中空糸状物を作製した後、メタノールとジメチルアセトアミドの質量比 50 / 50 の混合溶媒に対して、 $DS = 4.3\%$ の $HSPPO$ を、ポリマー濃度 10 質量% となるように加えて、溶解させたものをディップ液浴槽に満たし、その中に当該中空糸状物を浸漬させた後、引上げながら乾燥処理を行なった。次に、乾燥後の中空糸状物を実施例 1 と同様の条件で耐炎化処理および炭素化処理を施し、中空糸炭素膜を得た。得られた中空糸炭素膜の外径は $200\ \mu\text{m}$ 、膜厚は表層 (第 2 の前駆体ポリマーで形成) で $2\ \mu\text{m}$ 、中空糸状の第 2 の炭素膜 (支持層) で $8\ \mu\text{m}$ であった。

40

【 0 0 8 8 】

実施例および比較例で得られた中空糸炭素膜の評価方法は、以下のとおりである。

(膜形状および膜厚の評価方法)

実施例および比較例で得られた中空糸炭素膜の断面の外径、膜厚は走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価した。また中空糸炭素膜の第 2 の炭素膜の厚さは、中空糸炭素膜断面の表層側の第 2 の炭素膜と、内層側の第 1 の炭素膜にコントラストの差異が生じることを利用して評価した。

【 0 0 8 9 】

(水蒸気吸着測定)

50

実施例および比較例で得られた中空系炭素膜における第1の炭素膜、第2の炭素膜の水との親和性評価は、第1の炭素膜、第2の炭素膜それぞれの単独の膜における水蒸気吸着測定より評価した。すなわち、第1の前駆体ポリマー、第2の前駆体ポリマーをそれぞれ単独で製膜し、耐炎化处理、炭素化处理を施した後、水蒸気吸着測定を行なった。各々の製法条件は実施例、比較例における第1の炭素膜の製法に準じ、耐炎化、炭素化は、各実施例、比較例で記載された条件を用いた。

【0090】

具体的な評価方法として、サンプル50mgを150℃24時間真空乾燥した後、ASAP2020MC（マイクロメリティクス社製）を使用して、25℃における水蒸気の吸着測定を行なった。測定条件を以下に示す。

【0091】

<分析条件>

・Dosing: Low Pressure incremental dose mode

・Dose amount: 0.04461mmol/g

・Equilibrium interval: 5s

・Po: 23.640mmHg

・Temperature: 25

<吸着ガス特性>

・Density conversion factor: 0.0008055

・Therm. Trans hard sphere diameter: 3.604

・Molecular cross-section area: 0.108nm²

（相対圧 $P/P_o = 0.03$ は、混合液中に含まれる比率の少ない水分の第2の炭素膜の水の選択性を、相対圧 $P/P_o = 0.9$ は、膜中に選択的に取り込まれた水分（高濃度）が第1の炭素膜または第2の炭素膜でどれだけ保持されやすいかの指標とした。

【0092】

（水-酢酸エチル分離性能の評価法）

図3に、実施例および比較例で得られた中空系炭素膜の浸透気化分離法による水の分離性能および透過性能の評価に用いた浸透気化分離装置の模式的な構成図を示す。実施例および比較例で得られた中空系炭素膜10の複数をそれぞれ同数ずつ束ねて、束ねた中空系炭素膜10の一端の開口部を接着剤で封止して閉口するとともに、他端の開口部を開口させて、その両端にそれぞれキャップを嵌め込んで分離膜モジュール20を作製した。そして、このようにして作製した分離膜モジュール20を、保温テープ39で被覆されたステンレスチューブ44の一端に気密状態が保たれるように取り付けた。また、ステンレスチューブ44の端部間にはストップバルブ40を取り付けた。

【0093】

また、容器33に供給液としての水分率3質量%の酢酸エチル水溶液32を注入して、容器33の底部に攪拌子35を設置した。そして、容器33を恒温槽34に設置し、スターラー31上に恒温槽34を設置して、酢酸エチル水溶液32中に温度計38を挿入した。恒温槽34によって容器33中の酢酸エチル水溶液32を一定温度に保ちながら、スターラー31によって攪拌子35を回転させて酢酸エチル水溶液32を攪拌し、分離膜モジュール20を酢酸エチル水溶液32中に浸漬させた。

【0094】

また、ステンレスチューブ44の他端を、他のステンレスチューブ45の一端とともに液体窒素37（-196℃）で冷却された冷却トラップ36中に気密状態で挿入した。ステンレスチューブ45の他端を真空ポンプ43に取り付けるとともに、ステンレスチューブ45の端部間には圧力計41およびストップバルブ42を冷却トラップ36側からこの順に取り付けた。

【0095】

10

20

30

40

50

そして、真空ポンプ43を作動させて、分離膜モジュール20の酢酸エチル水溶液32の供給液側の圧力を大気圧とし、透過液側の圧力を1Paとした。そして、評価を開始してから所定時間が経過した後、冷却トラップ36でトラップされた透過液の質量から下記式により透過流束 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) を求めた。その結果を表1に示す。

【0096】

・透過流束 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) = (透過液の質量 (kg)) ÷ {中空系炭素膜の面積 (m^2) × 時間 (h)}

また、冷却トラップ36でトラップされた透過液をTCD (Thermal Conductivity Detector) ガスクロマトグラフにより分析し、透過液中の酢酸エチル濃度を求めるとともに下記式により分離係数を算出した。その結果を表1に示す。

10

【0097】

・分離係数 (水 / 酢酸エチル) = {透過液の水濃度 (質量%) / 透過液の酢酸エチル濃度 (質量%)} ÷ {供給液の水濃度 (質量%) / 供給液の酢酸エチル濃度 (質量%)}

実施例1、2、3および比較例1-6で得られた中空系炭素膜についての各評価結果を表1に示す。

【0098】

【 表 1 】

	複合膜の組成 (前駆体種)		膜厚 (μm)	吸着量 $\text{P}/\text{P}_0=0.03$ $\text{cm}^3/\text{g}(\text{STP})$	吸着量 $\text{P}/\text{P}_0=0.9$ $\text{cm}^3/\text{g}(\text{STP})$	透過流速 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	分離係数 (—)	透過液中の 溶媒濃度 (重量%)
	表層	支持層						
実施例1	表層	HSPPO	2	5	180	0.4	16000	0.2
	支持層	PPO	10	2	150			
実施例2	表層	NaSPPO	2	10	210	0.2	60000	0.05
	支持層	PPO	10	2	150			
実施例3	表層	NaSPES	3	3	170	0.3	8000	0.4
	支持層	PPO	10	2	150			
比較例1	表層	—	—	—	—	0.1	700	0.6
	支持層	PPO	10	2	150			
比較例2	表層	—	—	—	—	0.04	5000	0.6
	支持層	HSPPO	10	5	180			
比較例3	表層	—	—	—	—	0.03	10000	0.3
	支持層	NaSPPO	10	10	210			
比較例4	表層	—	—	—	—	0.05	800	4
	支持層	NaSPPO	9	10	210			
比較例5	表層	—	—	—	—	0.08	600	5
	支持層	HSPPO	8	5	180			
比較例6	表層	—	—	—	—	0.02	8000	0.4
	支持層	NaSPPO	8	10	210			

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

表1からも明らかのように、親水性が低い第1の炭素膜と親水性が高い第2の炭素膜とを備える中空系炭素膜について、透過性と分離性と両立されていることが明確に理解できる。

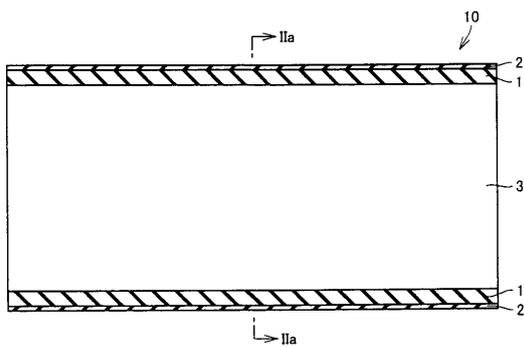
【 符号の説明 】

【 0 1 0 0 】

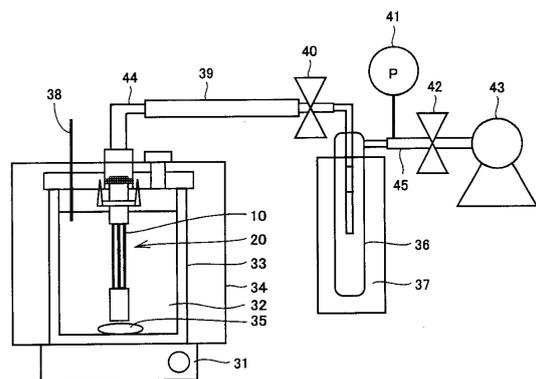
1 第1の炭素膜、 2 第2の炭素膜、 10 中空系炭素膜、 31 スターラー、 32 50

供給液、33 容器、34 恒温槽、35 攪拌子、36 冷却トラップ、37 液体窒素、38 温度計、39 保温テープ、40 ストップバルブ、41 圧力計、42 ストップバルブ、43 真空ポンプ。

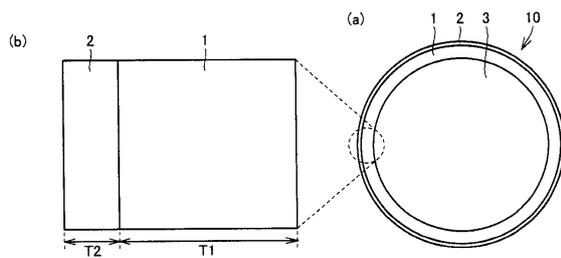
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
D 0 1 F 6/66 (2006.01) D 0 1 F 6/00 B
C 0 8 G 65/326 (2006.01) D 0 1 F 6/66
C 0 8 G 65/326

審査官 目代 博茂

(56) 参考文献 特開 2 0 0 9 - 0 3 4 6 1 4 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 6 9 2 2 9 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 3 1 0 9 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 5 2 6 2 9 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 1 0 8 7 0 (J P , A)
特開平 0 4 - 3 2 6 9 3 0 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 7 9 1 0 2 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2
B 0 1 D 5 3 / 2 2
C 0 2 F 1 / 4 4