

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4647431号
(P4647431)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int. Cl.

F 1

BO1D 71/64	(2006.01)	BO1D 71/64
BO1D 71/48	(2006.01)	BO1D 71/48
BO1D 71/50	(2006.01)	BO1D 71/50
BO1D 71/52	(2006.01)	BO1D 71/52
BO1D 71/56	(2006.01)	BO1D 71/56

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-233321 (P2005-233321)
 (22) 出願日 平成17年8月11日(2005.8.11)
 (65) 公開番号 特開2007-44653 (P2007-44653A)
 (43) 公開日 平成19年2月22日(2007.2.22)
 審査請求日 平成20年7月25日(2008.7.25)

(73) 特許権者 801000027
 学校法人明治大学
 東京都千代田区神田駿河台1-1
 (74) 代理人 100101719
 弁理士 野口 恭弘
 (72) 発明者 永井 一清
 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1
 学校法人明治大学内
 (72) 発明者 風間 伸吾
 京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地
 財団法人地球環境産業技術研究機構内
 審査官 富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋された気体分離膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非架橋性のポリマー(1)、及び、
 該ポリマー(1)の存在下において、分子末端にアセチレン基を有する架橋性のポリマー(2)の該アセチレン基同士の架橋反応により架橋された構造を有することを特徴とする

二酸化炭素の分離膜。

【請求項2】

該ポリマー(1)及び該ポリマー(2)が共にフルオレン環を有するカルド型ポリマーである請求項1記載の二酸化炭素の分離膜。

【請求項3】

該ポリマー(1)及び該ポリマー(2)が共に重縮合ポリマーである請求項1又は2記載の二酸化炭素の分離膜。

【請求項4】

該ポリマー(1)及び該ポリマー(2)が共にポリイミド型ポリマーである請求項1～3いずれか1つに記載の二酸化炭素の分離膜。

【請求項5】

ポリマー(1)が6FDA-FDA(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン(FDA))及び/又は6FDA-TeMPD(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフ

タル酸二無水物(6FDA)-2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(TEMPD))であり、

ポリマー(2)が6FDA-FDA-PEPA(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン(FDA)-4-(2-フェニルエチニル)フタル酸無水物(PEPA))及び/又は6FDA-TEMPD-PEPA(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(TEMPD)-4-(2-フェニルエチニル)フタル酸無水物(PEPA))である請求項1~4いずれか1つに記載の二酸化炭素の分離膜。

【請求項6】

非架橋性ポリマー(1)の重量比率4/5~19/20、及び、分子末端にアセチレン基を有する架橋性ポリマー(2)の重量比率1/20~1/5、を含有する混合物の溶液を流延し溶剤を除去してポリマー混合物膜を形成する製膜工程、並びに、

得られたポリマー混合物膜を加熱することにより、該アセチレン基同士の架橋反応により架橋構造を形成する架橋工程、を含むことを特徴とする、

二酸化炭素の分離膜の製造方法。

【請求項7】

ポリマー(1)が6FDA-FDA(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン(FDA))及び/又は6FDA-TEMPD(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(TEMPD))であり、

ポリマー(2)が6FDA-FDA-PEPA(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン(FDA)-4-(2-フェニルエチニル)フタル酸無水物(PEPA))及び/又は6FDA-TEMPD-PEPA(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(TEMPD)-4-(2-フェニルエチニル)フタル酸無水物(PEPA))である、

請求項6記載の

二酸化炭素の分離膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体分離膜及びその製造方法に係り、特に排気ガス処理、天然ガス分離の分野に用いることができる気体分離膜に関する。本発明の気体分離膜は、二酸化炭素の分離膜として特に好適である。

【背景技術】

【0002】

近年の世界的な環境問題になっている地球温暖化を背景に、その原因物質の一つとされる二酸化炭素(CO₂)の削減技術対策が国際的に急務とされている。その削減技術対策の一つに、製鉄所や火力発電所等の大規模固定発生源からのCO₂の分離回収、そして地中もしくは海洋に埋める貯留プロセスがある。そのうち、現在、このコストの60~70%を占めているのが二酸化炭素の発生源からの分離回収コストである。二酸化炭素の分離回収コストは、5,500円/t-CO₂(吸収法)、5,000円/t-CO₂(膜分離法)であり、膜分離法の方が安価である。吸着法はすでに完成された技術であり、それ以上の大きな技術改良は見込まれない。それに対して膜分離法は、本報で後述する技術展開によりさらなる発展が期待できる。現有の膜分離システムにおけるコストの約半分を、真空ポンプや送風ブローアの動力コストが占めている。それらの建設コストなどと合わせると、全費用の70~80%になる。つまり70~80%のコストダウンを行える余地がここにあるということの意味しているのである。通常、膜分離法における二酸化炭素の分離で

10

20

30

40

50

は、供給圧力は2～5気圧程度と低い。

【0003】

そこで本発明者は、コストダウンの一つの解決策として、自圧を有するガスを対象とすることを検討した。つまり自圧を利用することにより、膜を挟んでの差圧が生じるため、動力が不要になるということである。また高温での操作により高い透過性（処理ガス量）が見込まれる。例えば、米国が提唱するFuture Genの一酸化炭素シフト設備では、高温（>150）高圧（約40気圧）下での分離環境が要求されている。

しかしながら高分子製の分離膜は、高温高圧下において二酸化炭素による膨潤・可塑性により性能低下を起こす問題点を有している。特許文献1には、カルド型ポリマーを使用する気体分離膜が開示されているが、前述の問題点には特別の対策を講じていない。

10

【特許文献1】特開平10-99666号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、高効率の分離性を維持しつつ、分離しようとする気体による膨潤に基づく変形を抑制した高分子製の気体分離膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の上記課題は、下記の気体分離膜により解決された。

項1)非架橋性のポリマー(1)、及び、該ポリマー(1)の存在下において、分子末端にアセチレン基を有する架橋性のポリマー(2)の該アセチレン基同士の架橋反応により架橋された構造を有することを特徴とする気体分離膜。

20

【0006】

以下に、上記発明1)の好ましい実施態様2)～6)を列記する。

項2)該ポリマー(1)及び該ポリマー(2)が共にフルオレン環を有するカルド型ポリマーである項1)記載の気体分離膜、

項3)該ポリマー(1)及び該ポリマー(2)が共に重縮合ポリマーである項1)又は2)記載の気体分離膜、

項4)該ポリマー(1)及び該ポリマー(2)が共にポリイミド型ポリマーである項1)～3)いずれか1つに記載の気体分離膜、

30

項5)ポリマー(1)が6FDA-FDA及び/又は6FDA-TeMPDであり、ポリマー(2)が6FDA-FDA-PEPA及び/又は6FDA-TeMPD-PEPAである、項1)～4)いずれか1つに記載の気体分離膜。

【0007】

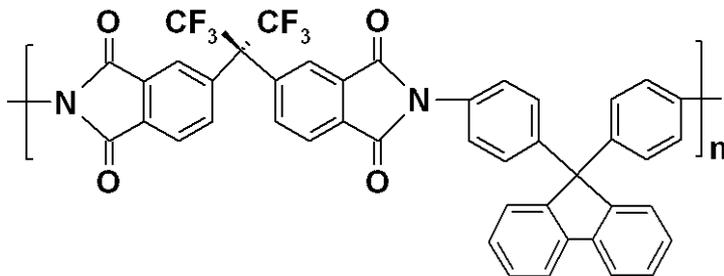
ここで、上記略称は以下の化学名を表す。繰り返し化学構造の化学式と共に示す。

6FDA-FDA:4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン(FDA)(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)-4,4'-(9-Fluorenylidene)dianiline)

【0008】

【化1】

40



【0009】

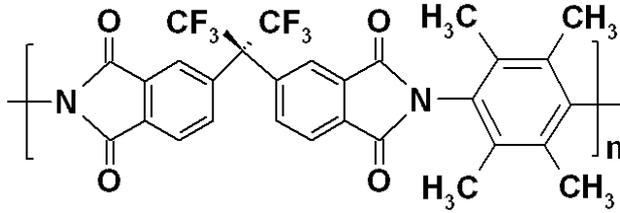
6FDA-TeMPD:4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水

50

物(6FDA)-2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(TeMPD)(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)-4,4'-(9-Fluorenylidene)dianiline)

【0010】

【化2】



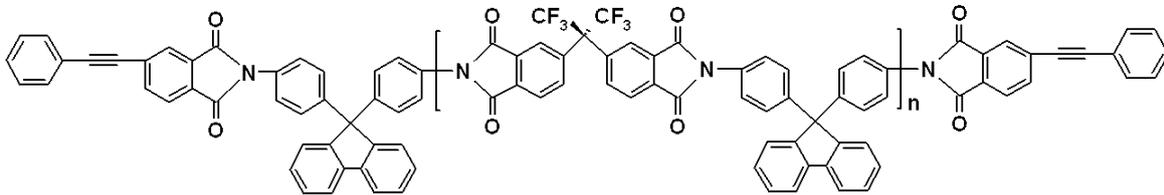
10

【0011】

6FDA-FDA-PEPA:4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン(FDA)-4-(2-フェニルエチニル)フタル酸無水物(PEPA)4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA)-4,4'-(9-Fluorenylidene)dianiline(FDA)-4-(2-Phenylethynyl)phthalic anhydride(PEPA)

【0012】

【化3】



20

【0013】

6FDA-TeMPD-PEPA:4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)-2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(TeMPD)-4-(2-フェニルエチニル)フタル酸無水物(PEPA)(化学式は省略する。)

30

【0014】

本発明の上記課題は、下記の気体分離膜の製造方法によっても解決された。

項6) 非架橋性ポリマー(1)の重量比率4/5~19/20、及び、分子末端にアセチレン基を有する架橋性ポリマー(2)の重量比率1/20~1/5、を含有する混合物の溶液を流延し溶剤を除去してポリマー混合物膜を形成する製膜工程、並びに、得られたポリマー混合物膜を加熱することにより、該アセチレン基同士の架橋反応により架橋構造を形成する架橋工程、を含むことを特徴とする、気体分離膜の製造方法。

上記の項6)記載の発明の好ましい実施態様を以下に記す。

項7)ポリマー(1)が6FDA-FDA及び/又は6FDA-TeMPDであり、ポリマー(2)が6FDA-FDA-PEPAである項6)記載の気体分離膜の製造方法。

40

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、分離しようとする気体、例えば二酸化炭素による気体分離膜の膨潤・可塑化を抑制し、性能低下を引き起こすことのない気体分離膜を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の気体分離膜は、非架橋性のポリマー(1)、及び、該ポリマー(1)の存在下において、分子末端にアセチレン基を有する架橋性のポリマー(2)の該アセチレン基同士の架橋反応により架橋された構造を有することを特徴とする。

50

上記のポリマー(1)及びポリマー(2)は、共通の流延溶媒に溶解し、溶媒を除去した乾燥状態で相溶性がある自立膜を形成し、架橋によりネットワークを形成した後に適度の柔軟性を有する気体分離膜として機能する限り、任意の組み合わせが選択できる。

【0017】

ポリマー(1)及びポリマー(2)の分子量の下限は膜形成性の観点から定まり、ある程度高い分子量を有することが好ましく、数平均分子量が1万~10万であることが好ましいが、必ずしも共に1万以上であることを必須とするものではない。ポリマー(1)及びポリマー(2)の分子量の上限は、溶剤溶解性により定まり、室温において共通の溶媒(混合溶媒であっても良い。)に均一に溶解することが好ましく、通常は数平均分子量が50万以下であることが好ましいが、これを絶対的な上限とするものではない。

10

【0018】

ポリマー(1)及びポリマー(2)は共に、その主鎖がケイ素や酸素で構成されるものでも良いが、その主鎖に好ましくは炭素、窒素、酸素を含む有機高分子であることが好ましい。ポリマー(1)及びポリマー(2)は、いずれも、直鎖状でも分岐していても良く、いわゆる dendrimer といわれる超分岐構造を有していても良い。ポリマー(2)は分子中の少なくとも2つの末端にアセチレン基が結合している。このアセチレン基がポリマーと結合しない炭素原子に結合する水素原子は有機基で置換されていても良く、置換されている方が好ましい。置換基としては、アルキル基(C1~C6)又はアリール基(C6~10)が例示できる。ポリマー(2)において、アセチレン基の数は2以上であり、分岐を有するポリマーの場合にはアセチレン基の数が3以上の多官能でも良く、このアセチレン基は無置換基でも置換されていても良い。

20

置換アセチレン基同士の反応については後述する。

【0019】

本発明の気体分離膜は、自由体積分率の高い分子構造を有するポリマー(1)又は(2)で構成されていることが好ましい。このためには、ポリマー(1)及び/又はポリマー(2)が嵩高い基を分子内に含むことが好ましく、例えばフルオレン環を導入したカルド型ポリマーが例示できる。ポリマー(1)及び/又はポリマー(2)がフルオレン環を有するカルド型ポリマーである組み合わせから得られる気体分離膜を好ましく使用することができる。

【0020】

30

ポリマー(1)及びポリマー(2)は、重付加型ポリマーであっても良いが、重縮合型ポリマーであることが自由体積の大きいポリマーを設計する上で好ましい。重縮合型ポリマーには、芳香族ポリイミド類、芳香族ポリアミド類、脂肪族ポリアミド類、芳香族ポリカーボネート類、脂肪族ポリカーボネート類、芳香族ポリエステル類、脂肪族ポリエステル類、芳香族ポリスルホン類、脂肪族ポリスルホン類が含まれ、芳香族ポリイミド類が好ましい。

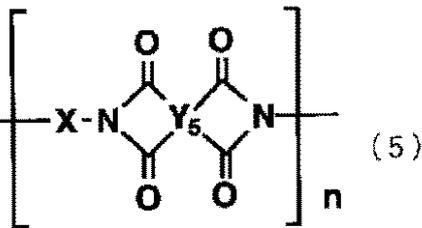
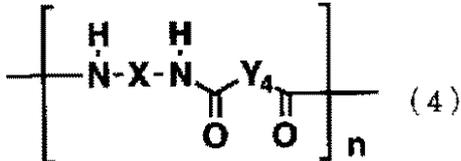
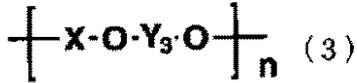
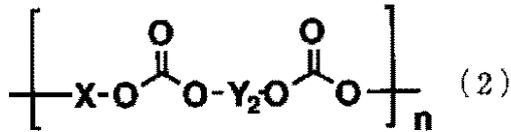
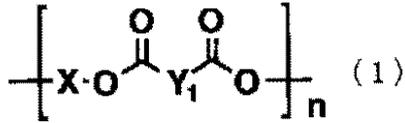
【0021】

本発明で使用するポリマー(1)の構造単位及びポリマー(2)のアセチレン基を除く構造単位の化学構造として、特開平10-99666号公報の段落0012~0032に記載された下記一般式(1)~(5)の構造単位を有する重縮合型ポリマーが例示できる。

40

【0022】

【化4】



10

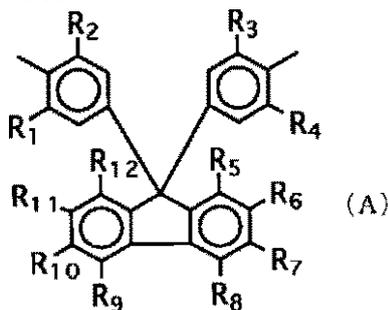
20

【0023】

〔但し、式中 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 は2価の有機残基を示し、 Y_5 は4価の有機残基を示し、 X は2価の有機残基であって少なくともその一部は下記構造式(A)〕

【0024】

【化5】



30

【0025】

〔但し、式中 $R_1 \sim R_{12}$ は、 $-H$ 、 $-C_nH_{2n+1}$ ($n = 1 \sim 4$ の整数)で表されるアルキル基、 $-OC_nH_{2n+1}$ (n は $1 \sim 4$ の整数を示す。)で表されるアルコキシル基、カルボキシル基、カルボキシメチル基、又はハロゲンを示し、互いに同一であっても異なってもよい)で表される2価の有機残基である。〕

40

本発明で使用するポリマー(1)及び/又は(2)は、好ましくは、上記のポリエステル構造単位、ポリカーボネート構造単位、ポリエーテル構造単位、ポリアミド構造単位及びポリイミド構造単位から選ばれた少なくとも1種の構造単位を有するポリマーからなり、より好ましくはカルド型ポリマーからなる。

【0026】

本発明において、一般式(1)のポリエステル構造単位は、ジオール類とジカルボン酸ジハライド、好ましくはジカルボン酸ジクロライドとを反応させて得られる。一般式(1)中の Y_1 部分の原料となるジカルボン酸ジクロライドとしては、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド等の芳香族ジカルボン酸ジクロライドや、シ

50

ユウ酸ジクロライド、コハク酸ジクロライド、グルタル酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、ピメル酸ジクロライド、スベル酸ジクロライド、フマル酸ジクロライド、マレイン酸ジクロライド、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジクロライド等の脂肪族ジカルボン酸ジクロライドや、これらジカルボン酸ジクロライドの混合物が挙げられる。なかでも工業的に入手し易いことから、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド及びアジピン酸ジクロライドが好適である。

【0027】

本発明において、一般式(2)のポリカーボネート構造単位は、ジオール類とホスゲンダイマーとを反応させて得られる。一般式(2)中の Y_2 部分の原料となるホスゲンダイマーとしては、トリクロロメチルクロロホルメートが挙げられる。

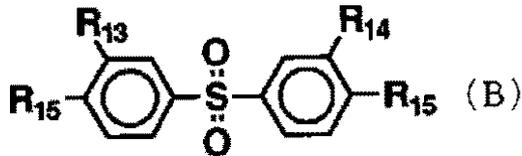
10

【0028】

本発明において、一般式(3)のポリエーテル構造単位は、ジオール類とハロゲン化ジフェニルスルホンとを反応させて得られる。一般式(3)中の Y_3 部分の原料となるハロゲン化ジフェニルスルホンとしては、下記構造式(B)

【0029】

【化6】



20

【0030】

(但し、式中 R_{13} 及び R_{14} はH又は電子吸引性の基であり、 R_{15} はハロゲンである。)で表される化合物である。ここで電子吸引性の基 R_{13} 及び R_{14} としてはF、Cl、Br等のハロゲンや NO_2 が望ましく、置換基 R_{15} としてはF、Cl、Brのいずれかでよい。この化合物Bは、その1種を単独で使用しても、また、2種以上を併用しても差し支えない。このような化合物の代表的な具体例としては、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、3,3',4,4'-テトラクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジニトロジフェニルスルホン等のジクロロジフェニルスルホン類やこれらの混合物が挙げられる。

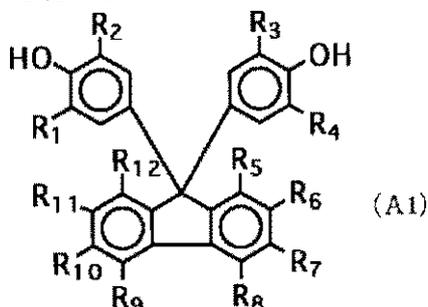
【0031】

上記一般式(1)~(3)において、そのX部分の原料としては、下記構造式(A1)

30

【0032】

【化7】



40

【0033】

(但し、式中 $R_1 \sim R_{12}$ は構造式(A)の場合と同じである。)で表されるフルオレン骨格を有するジオール類を単独で、若しくは、このフルオレン骨格を有するジオール類とその他のジオール類とを併用して使用する。

【0034】

このフルオレン骨格を有するジオール類としては、ビスフェノールフルオレン類が用いられ、具体的には9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェ

50

ニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン-4-カルボン酸等や、これらの混合物が挙げられる。また、その他のジオール類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、p-キシリレングリコール、ナフタレンジオール等の芳香族ジオール類や、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール等の脂肪族ジオール類等が挙げられる。また、これらのナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩も使用できる。

【0035】

なお、一般式(1)~(3)の場合において、フルオレン骨格を有するジオール類とその他のジオール類との成分モル比は10/90以上であることが望ましい。この成分モル比が10/90以上であると、前駆体のカルド型ポリマーについて優れた溶剤可溶性、熱的安定性が得られる。

【0036】

本発明において、一般式(4)のポリアミド構造単位は、ジアミン類とジカルボン酸ジハライド、好ましくはジカルボン酸ジクロライドとを反応させて得られる。一般式(4)中のY₄部分の原料となるジカルボン酸ジクロライドとしては、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド等の芳香族ジカルボン酸ジクロライドや、シュウ酸ジクロライド、コハク酸ジクロライド、グルタル酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、ピメル酸ジクロライド、スベル酸ジクロライド、フマル酸ジクロライド、マレイン酸ジクロライド、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジクロライド等の脂肪族ジカルボン酸ジクロライドや、これらジカルボン酸ジクロライドの混合物が挙げられる。なかでも工業的に入手しやすいことから、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド及びアジピン酸ジクロライドが好適である。

【0037】

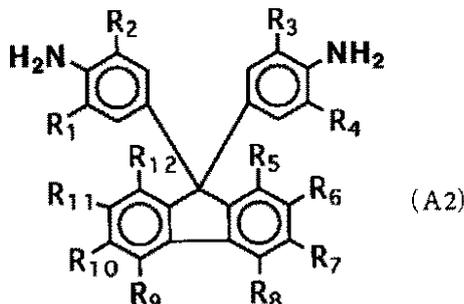
本発明において、一般式(5)のポリイミド構造単位は、ポリマー(1)及びポリマー(2)の構造単位として好ましく使用でき、ジアミン類とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる。一般式(5)中のY₅部分の原料となるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば無水ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等や、これらの混合物が挙げられる。

【0038】

上記一般式(4)及び(5)において、そのX部分の原料としては、下記構造式(A2)

【0039】

【化8】



【0040】

〔但し、式中R₁~R₁₂は構造式(A)の場合と同じである〕で表されるフルオレン骨

格を有するジアミン類を単独で、若しくは、このフルオレン骨格を有するジアミン類とその他のジアミン類を併用して使用する。フルオレン環を有していないジアミン類も単独で使用できる。

【0041】

フルオレン骨格を有するジアミン類としては、ビスアニリンフルオレン類が用いられ、具体的には9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-エチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-ブロモ-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジブロモ-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-カルボン酸、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-カルボン酸メチル等や、これらの混合物が挙げられる。

10

【0042】

また、その他のジアミン類としては、2,7-ジアミノフルオレン、ナフタレンジアミン、2,8-ジアミノジベンゾフラン、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミン類や、ヘキサメチレンジアミン、イソプロピルジアミン等の脂肪族ジアミン類等が挙げられる。

フルオレン環を有していないジアミン類として、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミンが例示できる。

20

【0043】

なお、一般式(4)及び(5)において、フルオレン骨格を有するジアミン類とその他のジアミン類との成分モル比は10/90以上が望ましい。この成分モル比が10/90以上であると、前駆体のカルド型ポリマーについて優れた溶剤可溶性、熱的安定性が得られる。

【0044】

本発明において、上記一般式(1)~(5)で表されるカルド型の構造単位を有するカルド型ポリマーとしては、それぞれポリエステル構造単位、ポリカーボネート構造単位、ポリエーテル構造単位、ポリアミド構造単位又はポリイミド構造単位の何れか1つを有するポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリアミド、又はポリイミドからなる重合物が挙げられるほか、これらカルド型の構造単位を2種以上有する共重合物であってもよく、更には、これら重合物及び共重合物から選ばれた2種以上のポリマーの混合物であってもよい。

30

【0045】

本発明に使用する架橋性ポリマー(2)は分子末端にアセチレン基を有している。このアセチレン基は、無置換でも置換されたアセチレン基でも良い。置換アセチレン基とは、末端のアセチレン炭素に結合する水素原子が置換基で置換された構造をいう。好ましくは末端の水素原子がアルキル基又はフェニル基で置換されていることが好ましく、フェニル基で置換されていることがより好ましい。

分子末端へ(置換)アセチレン基を導入するためには、官能基を有する(置換)アセチレン化合物を使用することができる。例えば、4-(2-フェニルエチニル)フタル酸無水物(PEPA)を使用して、末端に(置換)アセチレン基の導入されたポリイミドを合成できる。プロパルギルアルコールやフェニルプロパルギルアルコールを使用して末端に(置換)アセチレン基の導入されたポリエステルを合成することができる。プロパルギルアミンを使用して末端に置換アセチレン基を導入したポリアミドを合成することができる。

40

【0046】

(両ポリマーの混合比率)

ポリマー(1)及びポリマー(2)の混合比率は特に制限されないが、一般には、非架橋性のポリマー(1)が架橋性のポリマー(2)よりも過剰であることが好ましい。架橋

50

性のポリマー(2)の比率が低いと十分な架橋が得られず、気体分離膜の膨潤・可塑化が抑制できないが、逆に架橋性ポリマー(2)が多すぎると分離膜の柔軟性が失われる傾向がある。一般には、非架橋ポリマー(1)の重量比率4/5~19/20、及び、分子末端にアセチレン基を有する架橋性ポリマー(2)の1/20~1/5の混合物であることが好ましい。

【0047】

本発明で用いる分離膜本体の形状は、一般に気体分離に用いられる形状であれば特に制限はなく、平膜状、中空糸膜状等が挙げられる。製膜方法についても公知の方法が採用できる。例えば、平膜状の分離膜本体を形成する場合には、原料のポリマーを適当な有機溶剤に溶解し、この際に必要に応じて、溶液安定性の向上を目的として塩化リチウム等を所望により添加して、製膜原液を調製する。架橋触媒を添加しても良い。次に、この製膜原液を平滑なガラス板、ポリテトラフルオロエチレン板、鏡面加工したステンレス板、又はステンレスベルト上に流延あるいは塗布し、次いで加熱して溶媒の一部を蒸発させた後に、必要に応じて加熱して架橋反応を進行させ気体分離膜のネットワーク化を達成する。

【0048】

また、中空糸膜状の分離膜本体を製膜するには、上記製膜原液を二重管構造の中空糸紡糸ノズルの周縁部環状口から凝固液中に押し出すと同時に中央部円状口からは製膜原液の溶媒と混合するがカルド型ポリマーに対しては非溶解性の溶媒を凝固液中に押し出し、これを室温で風乾した後、真空乾燥した後適当な温度で架橋反応を進行させネットワークを形成する。

【0049】

本発明に使用されるポリマー(2)の架橋反応は、分子末端に結合されたアセチレン基(アルキン)の環化二量化、及び、環化三量化によるアレーンの生成が代表的である。この環化二量化及び環化三量化は、比較的低い温度(室温~150)でも遷移金属触媒により進行し、後者の三量化では置換ベンゼン類が生成する。この環化二量化及び環化三量化を促進する金属触媒としては、ニッケル触媒やコバルト触媒が古くから知られているが、5族の高原子価金属が選択性の優れた触媒作用を示すことが最近見いだされ、ニオブ又はタンタルのハロゲン化物を好ましく使用でき、 $TaCl_5$ 、 $NbCl_5$ が例示できる。本発明の製造方法において、比較的低い温度では、 $TaCl_5$ 又は $NbCl_5$ をアセチレン基同士の架橋反応触媒として使用することが好ましい。その使用量は、架橋反応を促進するために有効な量であれば任意の添加量とすることができる。ポリマー(1)及びポリマー(2)の乾燥重量合計に対して0.01~2重量%の範囲が一般的である。

なお、比較的高い温度(150超~400、例えば350)では、上記の遷移金属触媒なしでも環状三量化が進行する。

【0050】

溶剤キャスト法により分離膜を製膜する場合には、ポリマー(1)及びポリマー(2)の混合物の溶液に架橋反応触媒を添加して流延する。溶剤を完全に除去する前にはぎ取って延伸することができる。通常は溶剤を除去し乾燥してから、必要に応じて加熱して、アセチレン基同士の架橋反応を進行させる。また、架橋反応触媒は予め流延溶液に添加しておくことが簡便であるが、架橋触媒の添加されていないポリマー混合物溶液を流延して製膜した後に、得られた膜を膨潤する溶媒に溶かした架橋反応触媒を膜中に供給して、架橋反応を進行させることも可能である。

【0051】

架橋反応を引き起こすために必要な加熱温度は、遷移金属触媒使用の有無、ポリマー(1)及びポリマー(2)の組み合わせにより異なるが、通常、40~300であり、50~250が好ましい。

最適の加熱温度と加熱時間は、予備実験により求めることができる。加熱温度が最適温度よりも低い場合には架橋反応が十分に進行せず分離膜の可塑化による機械的強度の低下が見られ、又、加熱温度が最適温度よりも高いと分離膜の硬化が進行して柔軟性が失われ、又着色を伴うことも散見される。

10

20

30

40

50

加熱時間は、加熱温度にも依存するが、多くの場合0.5～10時間である。

ふさわしく選択された加熱条件により架橋させた気体分離膜は、多くの有機溶媒にも不溶となる。

【0052】

(その他の添加剤)

本発明の気体分離膜は、必要に応じ、その分離機能層に適宜無機材料、オリゴマー、可塑剤、顔料などの公知の高分子充填剤及び添加剤を添加することができる。

【0053】

(膜の厚さ、保護板)

本発明に係る気体分離膜の分離機能層の厚さは、10nm～1.0μmであり、好ましくは20～500nmであり、より好ましくは20～300nmであり、更に好ましくは50～150nmである。

本発明の気体分離膜を使用する場合には、少なくとも気体分離膜の透過側に補強板を併用することができる。気体分離膜の気体供給側及び気体透過側の両側に補強板を使用しても良い。補強板の構造は、高分子分離膜を機械的に補強することができれば特に限定されない。その材質としては、二酸化炭素等の分離目的ガスを吸収又は吸着せず、混合気体を抵抗なく透過させる孔を有していることが好ましい。このような材料として、ポリスルホン、ポリスチレン、ナイロン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエーテルイミドの多孔質板が例示できる。

補強板は、その機械的強度を向上させるために、繊維等により補強した複合材料(FRP)としても良い。

【0054】

(分離膜の操作条件)

本発明の気体分離膜を二酸化炭素の分離に使用する場合には、高温高压下で使用できることが好ましい。温度は150以上、好ましくは150～300であり、圧力は10気圧以上、好ましくは40～100気圧である。なお、1気圧(1atm)=1.013×10⁵Paである。

【実施例】

【0055】

(実施例1)

本発明の気体分離膜に使用するポリマー(1)の例として6FDA-FDA及び6FDA-TeMPDを、またポリマー(2)の一例として6FDA-FDA-PEPAをそれぞれ合成した。

1) 使用試薬

以下の試薬を実験に使用した。

(1) モノマー

4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物(6FDA)は、Aldrich(株)から購入したものを使用した。また、末端アセチレン構造を有する4-(2-フェニルエチル)フタル酸無水物(PEPA)は、和光純薬工業(株)から購入したものを使用した。

カルド環を有するジアミンモノマーとして、4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニン(FDA)は、Aldrich(株)の試薬を用いた。カルド環を有しないジアミンモノマーである、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(TeMPD)は、東京化成工業(株)の試薬を使用した。

【0056】

(2) ポリマー

本研究で用いたポリマーは、すべて後述する“2) 重合”に記載の重合方法により合成したものを実験に供した。

(3) 溶媒・触媒

ポリイミドの重合溶媒のN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)は、純正化学(株)製

10

20

30

40

50

特級試薬を、モレキュラーシーブ4A（純正化学（株）製）により脱水して使用した。

イミド化触媒である、ピリジンおよび無水酢酸（ともに、純正化学（株）製特級試薬）はモレキュラーシーブ4A（純正化学（株）製）により脱水して使用した。

ポリイミドの精製には、純正化学（株）製試薬特級N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）をやはりモレキュラーシーブ4A（純正化学（株）製）により脱水して使用した。純正化学（株）製試薬1級メタノールはそのまま使用した。また、全てのポリマーの製膜溶媒としてジクロロメタン（DCM）およびテトラヒドロフラン（THF）を利用した。DCMおよびTHFは、純正化学（株）製特級試薬をモレキュラーシーブ4A（純正化学（株）製）により脱水して使用した。

【0057】

10

2) 重合

(1) 非架橋性のポリイミドの合成

カルド環を有する6FDA-FDAとカルド環を有しない6FDA-TeMPDは、ともに低温溶液縮重合によりポリアミック酸中間体を合成した後、この中間体に化学イミド化反応を利用してポリイミドを合成した。

ジアミン（FDAもしくはTeMPD）を室温にてDMAcに溶解させた。30分後、この溶液にジアミン成分と等モルの6FDAを添加して、そのまま室温で12時間反応させた。この際のDMAc中の全モノマー濃度は、約20wt%であった。

その後、無水酢酸（モノマー1モルに対して5モル）とピリジンを（モノマー1モルに対して7モル）添加して、室温にて反応させた。いずれも窒素雰囲気下で行った。5時間後、反応溶液を大量のメタノール中に注いだ。高分子量の生成物は、メタノール中で固体成分として沈殿した。固体生成物をろ過により回収して乾燥させた。DMFに再溶解させてメタノール中に注ぎこむ溶解再沈殿精製は、FT-IR、¹H-NMR、および¹³C-NMRにより不純物が検出されなくなるまで繰り返した。また、同時に固体生成物の構造が、所期の6FDA-FDAと6FDA-TeMPDであることを確認した。

20

【0058】

(2) 末端に置換アセチレン基を有する架橋性のポリイミドの合成

末端アセチレン基を有する6FDA-FDA-PEPAは、ともに低温溶液縮重合によりポリアミック酸中間体を合成した後、それを化学イミド化反応によりポリイミドを合成した。ジアミン（FDA）を室温にてDMAcに溶解させた。30分後、この溶液にジアミン成分と任意の割合の末端アセチレン無水物PEPAを添加して、そのまま室温で3時間反応させた。（以下、割合ごとに6FDA-FDA-PEPA(9:2)、以下同様に、(8:4)、(7:6)、(5:10)と略記する。）次に、この溶液にジアミン成分と等モルになるよう6FDAを添加して、そのまま室温で12時間反応させた。この際のDMAc中の全モノマー濃度は、約30wt%であった。

30

その後、無水酢酸（モノマー1モルに対して5モル）とピリジンを（モノマー1モルに対して7モル）添加して、室温にて反応させた。いずれも窒素雰囲気下で行った。5時間後、反応溶液を大量のメタノール中に注いだ。高分子量の生成物は、メタノール中で固体成分として沈殿した。DMFとメタノールの組み合わせによる溶解再沈殿精製により、FT-IR、¹H-NMR、および¹³C-NMRにより不純物が検出されなくなるまで繰り返した。また、同時に固体生成物の構造が所期の6FDA-FDA-PEPAであることを確認した。

40

【0059】

3) キャラクタリゼーション

(1) 分子量測定

分子量測定は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる東ソー株式会社製HLC-8220GPC（検出器RI-8220、カラムTSKgel SuperHMH）を用いて行った。カラム温度40.0において、流量0.200ml/minの下、収集時間50分で行った。分子量は、ポリスチレンを標準試料とし、THFを溶媒に用いて決定した。

【0060】

(比較例1、2)

(2) 架橋されていないフィルムの調製（製膜）

50

6FDA-FDAおよび6FDA-TeMPDの製膜は、DCMを溶媒とした溶媒キャスト法により行った。まず精製ポリイミドに、3～5 w t %の溶液濃度になるようにDCM溶媒を加え、1日以上溶解した。次にポリイミド溶液を緻密な濾紙を用いて濾過し、埃等を除去した。溶液を1日以上放置し脱泡を行い、ポリテトラフルオロエチレン製のフラットシャーレ上にキャストし、埃などが入らないよう被いをして約2～3日間かけて溶媒を揮発させ、膜を得た。得られたポリイミド膜は純水で剥離後、1週間以上、室温にて真空乾燥させ、残存溶媒の除去を行った。

【0061】

(実施例1～4)

(3) 架橋されたフィルムの調製

溶媒キャスト法により得られたフィルム膜を加熱して架橋された分離膜を製造した。

非架橋性の6FDA-FDA又は6FDA-TeMPDを主成分にして、架橋性の6FDA-FDA-PEPAを重量比で1/10添加した膜をDCM溶液から溶媒キャスト法により調製した。

架橋反応触媒としては五塩化タンタル(Aldrich(株)製)を使用した。

6FDA-FDA-PEPA(9:2)のDCM溶液(1)、6FDA-FDAのDCM溶液(2)、6FDA-TeMPDのDCM溶液(3)を調製し、(1)と(2)及び(1)と(3)を混合した。溶液の濃度は3～5 w t %であった。いずれの混合比は、非架橋性のポリマー6FDA-FDA又は6FDA-TeMPDと架橋性のポリマー6FDA-FDA-PEPA(9:2)が9:1になるよう調製した。(以下、6FDA-FDA-6FDA-FDA-PEPA(9:1)、6FDA-TeMPD-6FDA-FDA-PEPA(9:1)という。)

【0062】

混合溶液濃度X(%)は、混合前の両ポリマー溶液の濃度 C_A 、 C_B (w t %)と混合した両溶液の重量 W_A 、 W_B (g)から、以下の式より算出した。

【0063】

【数1】

$$X = \frac{W_B \times C_B / 100}{W_A \times C_A / 100 + W_B \times C_B / 100}$$

【0064】

6FDA-TeMPDを主成分としたもののネットワーク化は、溶媒キャスト法により得られた膜を段階的に250℃まで加熱することにより行った。

6FDA-FDA-6FDA-FDA-PEPA(9:1)又は6FDA-TeMPD-6FDA-FDA-PEPA(9:1)のネットワーク化した膜は、両者ともに測定に十分耐えられる強度を有していた。

【0065】

(4) 溶媒溶解性

調製した自立膜の溶媒溶解性について、数種類の溶媒を用いて調べた。溶媒には、DCM、DMAc、DMF、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略記する)、THF、メタノールの6種類を用いた。

ネットワーク化した(6FDA-TeMPD)-(6FDA-FDA-PEPA)(9:1)膜は、DCMにはよく溶解し、DMAc、DMF、NMP及びTHFに溶解したが、メタノールには不溶であった。

【0066】

4) 気体透過量測定

(1) 低温低圧気体透過量測定

低温低圧気体透過量測定は、中垣正幸著「膜実験法」喜多見書房、217～219頁(1984)に記載された気体透過量測定装置を用いて行った。測定は水素、酸素、窒素、二酸化炭素、メタンの5気体種について、供給気体圧力約76 cmHg(1 atm)、測定温度35℃にて行った。これらの気体は全て高純度のガスボンベをそのまま用いた。この装置は、高圧側の一部を除きパイレックス(登録商標)ガラスで溶接しており、真空コックは特にすり合わせの良質なものを使用している。また、膜を装着するステンレス製透過セルも真空漏れの少ないものを使用し、低圧側は測定ラインにガラス溶接されている。高圧側はボールジョイントにより接続されているため、膜交換を容易に行うことができる

10

20

30

40

50

。真空ポンプは油回転式真空ポンプであり、到達真空度は 1.0×10^{-3} Torr であった。

【0067】

カルド環を有するポリイミド6FDA-FDA膜に対する気体透過性は、透過性の高い気体から、水素 > 二酸化炭素 > 酸素 > 窒素 > メタンの順番であった。また、二酸化炭素に対する窒素およびメタンの場合、 (CO_2/N_2) のガス選択性は約 2.7 となり、又 (CO_2/CH_4) のガス選択性は約 3.7 となり、選択的な二酸化炭素分離膜であることが明らかになった。これらの結果から、二酸化炭素に対する窒素の気体分離性能と気体透過性能の位置づけを評価すると、本研究のモデルポリマーである6FDA-FDAが、2000年時におけるUpper Bound近傍に位置することが明らかになり、優れた膜分離素材であることが明らかになった。

10

【0068】

(2) 高温高圧気体透過量測定

高温高圧気体透過量測定は、T. Nakagawa, T. Nishimura, and A. Higuchi, J. Membr. Sci., 206, 149-163 (2002)に記載の気体透過量測定装置を用いて行った。測定は二酸化炭素について、供給気体圧力が 1 atm、10 atm、15 atm、20 atm、30 atm、40 atm の6圧力にて行った。測定温度は 35、150 の2温度であった。この装置のステンレス製気体透過セルは、逆浸透装置を改造したものであり、供給気体側は全てステンレス製の金属で配管されている。気体透過側は、パイレックス(登録商標)ガラスで構成されているが、万一の膜の破損による高圧気体流入に対処するため、フレキシブルジョイントと共通すり合わせを用いて安全装置を設けている。これは高圧気体が入り込んだ場合に、フレキシブルジョイントが曲がり、同時にすり合わせが外れるような仕組みになっている。なお、気体透過セルを恒温に保つため、セルの周辺をマントルヒーターで覆い、温度調節器を用いてセル温度を調節した。供給側の圧力はMKS Baratron 740B (1,000 psi)を用い、透過側の圧力はMKS Baratron 626A (1,000 Torr)を用いて求めた。測定の詳細は前記文献に従った。

20

【0069】

(A) ネットワーク化した6FDA-FDA-6FDA-FDA-PEPA(9:1)膜のCO₂透過率時間変化

(A1) 35、10気圧における炭酸ガスの透過率の時間変化を観測した。初期の透過率は、約 1×10^{-8} (cm³(STP)cm)/(cm²s cmHg)であった。12時間に及ぶ時間範囲では透過率の時間変化はほとんど認められなかった。

30

(A2) 35、40気圧における炭酸ガスの透過率の時間変化を観測した。初期の透過率は、約 2×10^{-8} (cm³(STP)cm)/(cm²s cmHg)であった。12時間に及ぶ時間範囲では透過率が約 25%増加した。

(B) ネットワーク化した6FDA-TeMPD-6FDA-FDA-PEPA(9:1)膜のCO₂透過率時間変化

(B1) 35、10気圧における炭酸ガスの透過率の時間変化を観測した。初期の透過率は、約 4×10^{-8} (cm³(STP)cm)/(cm²s cmHg)であった。12時間に及ぶ時間範囲では透過率の時間変化は観測されなかった。

(B2) 35、40気圧における炭酸ガスの透過率の時間変化を観測したところ、約 4×10^{-8} (cm³(STP)cm)/(cm²s cmHg)であった。12時間に及ぶ時間範囲では透過率の時間変化は観測されなかった。

40

(B3) 150、10気圧における炭酸ガスの透過率の時間変化を観測した。初期の透過率は、 2.7×10^{-8} (cm³(STP)cm)/(cm²s cmHg)であった。12時間に及ぶ時間範囲では透過率の時間変化は観測されなかった。

(B4) 150、40気圧における炭酸ガスの透過率の時間変化を観測した。初期の透過率は、約 2×10^{-8} (cm³(STP)cm)/(cm²s cmHg)であった。12時間に及ぶ時間範囲では透過率の時間変化は観測されなかった。

(C:比較) ネットワーク化しない6FDA-TeMPD膜のCO₂透過率時間変化

(C1) 35、10気圧における炭酸ガスの透過率の時間変化を観測した。初期の透過率は、約 7×10^{-8} (cm³(STP)cm)/(cm²s cmHg)であった。12時間に及ぶ時間範囲では透過率の時間変化は観測されなかった。

50

(C2) 35、40気圧における炭酸ガスの透過率の時間変化を観測した。初期の透過率は、約 1.2×10^{-8} (cm³ (STP) cm) / (cm² s cmHg)であった。12時間に及ぶ時間範囲では透過率が約66%増加した。

【0070】

以上の結果に見るように、ネットワーク化しない6FDA-TeMPD膜では、CO₂透過率時間変化が、35、40気圧において12時間に及ぶ時間範囲では、66%増加した(C2)。

ネットワーク化した6FDA-FDA - 6FDA-FDA-PEPA(9:1)膜では、CO₂透過率時間変化が、35、40気圧において12時間に及ぶ時間範囲で25%しか増加しなかった(A2)。

ネットワーク化した6FDA-TeMPD - 6FDA-FDA-PEPA(9:1)膜では、CO₂透過率時間変化は、35、40気圧において12時間に及ぶ時間範囲で観測されなかった(B2)。さらに、ネットワーク化した6FDA-TeMPD - 6FDA-FDA-PEPA(9:1)膜では、150℃の高温でも、40気圧における炭酸ガスの透過率は、12時間に及ぶ時間範囲では観測されなかった(B4)。

ネットワークを形成した高分子分離膜は、高い効率で炭酸ガス等を分離できる性能が、高温かつ高圧でも長い時間範囲維持することができた。これは高分子分離膜にネットワークを形成することにより炭酸ガスによる可塑化を抑制することができたためである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭61-268745(JP,A)
特開2004-010677(JP,A)
特開平05-031341(JP,A)
特開平10-180062(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 61/00 - 71/82
B01D 53/22
C02F 1/44