

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-49881

(43) 公開日 平成5年(1993)3月2日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
B 0 1 D 71/64 8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21) 出願番号	特願平2-403151	(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成2年(1990)12月18日	(71) 出願人	590002770 都田 昌之 山形県米沢市城南4-3-16 山形大学工 学部
		(72) 発明者	都田 昌之 山形県米沢市城南4-3-16 山形大学工 学部内
		(74) 代理人	弁理士 田中 政浩

最終頁に続く

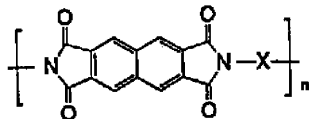
(54) 【発明の名称】 気体分離膜

(57) 【要約】

【目的】 機械的強度および耐熱性を向上させて、高温・  
高压等の過酷な操作条件に耐えうるようにする。

【構成】 一般式

【化1】



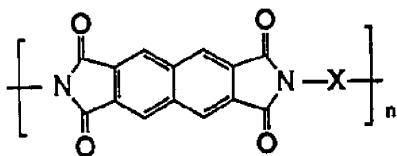
(式中、Xは炭素数2以上の有機基)で表される繰り返し  
し単位を有するポリイミド重合体より構成されている。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】



(式中、Xは炭素数2以上の有機基)で表される繰り返し単位を有するポリイミド重合体よりなることを特徴とする気体分離膜

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の気体を透過・分離させる高分子材料からなる気体分離膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ヘリウムガス、水素ガス、炭酸ガス等の分離、回収等に、高分子材料からなる気体分離膜を用いることが、省資源、省エネルギーの観点から注目されている。

【0003】このような気体分離膜に用いられる高分子材料として、ポリジメチルシロキサン、ポリ(4-メチルペンテン-1)、ポリ(2,6-ジメチル酸化フェニレン)、エチルセルロース、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリアミド、ポリイミド等が知られている。

【0004】ところで、一般に、原料に用いる混合ガスは水蒸気や炭化水素などの不純物を含有するものが多く、低温で分離操作を行うと液滴が分離面を濡らし著しい分離障害が起こる。このため、通常、混合ガスの露点よりもかなり高い温度で分離操作を行う必要がある。

【0005】そこで、従来、分離が100℃以上の高温で行われる場合には、耐熱性に優れているポリイミドがよく用いられていた。このポリイミドは、一般に、ジアミンと酸無水物とを脱水縮合させることによって得られるが、従来知られているポリイミドには、その酸に無水ピロメリット酸を用いるもの他、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'-ベンゾフェノテトラカルボン酸二無水物等を用いるものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したポリイミドからなる気体分離膜よりも、機械的強度や耐熱性においてさらに優れた特性を有し、高温・高圧等の過酷な操作条件に耐え得るものが要望されていた。

【0007】本発明は、気体分離性、気体透過性に優れ、かつ、従来品にない極めて高い耐熱性、機械的強度を有するポリイミド気体分離膜を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の点

2

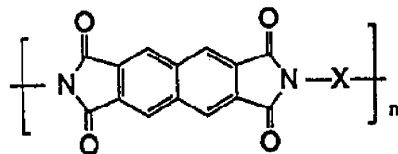
に鑑みて鋭意研究した結果、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物を原料とした、基本骨格に2,3,6,7-置換ナフタレンを有する新規なポリイミドを製造し、そのポリイミドが極めて優れた耐熱性および機械的特性を有することを見出し、さらにこの新規なポリイミドからなるフィルムが極めて効率的な気体分離膜素材としての特性を有していることを見出し本発明を完成させたものである。

【0009】なお、本発明者らは、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸を効率よく合成する方法及びこれを分離精製する方法をすでに開発し特許を出願している(特開平2-69433、特開平2-69434各号公報)。また、この2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸を原料にした新規なポリイミドフィルムの製造法を開発している。

【0010】本発明の気体分離膜は、一般式

【0011】

【化2】



【0012】(式中、Xは炭素数2以上の有機基)で表される繰り返し単位を有するポリイミド重合体よりなることを特徴として構成されている。

【0013】本発明の気体分離膜は、従来のものと比較して耐熱性および機械的強度が極めて優れている。これは、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸骨格が、ピロメリット酸を骨子とする単環のもの、又は3,3',4,4'-ベンゾフェノテトラカルボン酸二無水物などに比較して、分子構造がより剛直になっているためである。また、気体分離特性の根拠は、いはゆる多孔質膜を気体が透過するクヌーセン流によるものとは異なり、ナフタレン骨格が構造の基本となるためその分子構造がピロメリット酸を原料とする単環性ポリイミド等と異なりガス成分の拡散係数、分離膜内でのガスの溶解度等に差異あることによる、ポリイミドの構造そのものに起因する特性と考えられる。

【0014】ポリイミドフィルムを構成するために使用できるジアミン成分としては、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物と反応し得る置換基を有するものであればよく、例えば、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンの何れでもよいが、高強度・高耐熱性を発現させるためには対称性のよい芳香族ジアミンが好適である。

【0015】芳香族ジアミンとしては、例えば以下に記載のものを挙げるができる。m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェ

ニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルケトン、3,4'-ジアミノジフェニルケトン、2,2'-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(m-アミノフェノキシベンゼン)、1,3-(p-アミノフェノキシベンゼン)、1,4-ビス(p-アミノフェノキシベンゼン)、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)-1-ペンテン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)-2-ペンテン、イミノ-ジ-p-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニルペンタン)、5または6-アミノ-1-(p-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、ビス(p-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、4,4'-ジアミノアゾベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニル尿素、4,4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ピフェニル、2,2-ビス(p-(p'-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(p-(m-アミノフェノキシ)フェニル)ベンゾ

フェノン、4,4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン

【0016】なお、これらの芳香族ジアミンの水素原子が、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基などの群より選択される少なくとも一種の置換基により置換された化合物であってもよい。

【0017】ポリイミドの合成に使用する溶媒としては、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物および上記のジアミンを溶解させることができる溶媒であれば使用可能であるが、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクトン、スルホラン、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミドを挙げることができる。

【0018】ポリイミドの合成の際には、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物とジアミンの割合は1:1であることが好ましいが、何れかの成分が極少過剰に含まれるものでもよい。

【0019】反応条件は、反応時間10分~20時間、反応温度-10~50℃の範囲が特に好ましい。

【0020】ポリアミック酸は、フィルムに成型するための十分な粘度を有する分子量のものであることが望ましい。2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸とジアミンを溶媒中で十分に反応させたものについては、使用するジアミンによって製膜に供するための好ましい粘度があるが、一般的には5~30%のポリアミック酸溶液の溶液粘度が30,000~500,000cp程度の範囲にあれば十分である。

【0021】ポリイミドフィルムを作成する方法としては、以下に記載のような従来より公知の方法を適用可能である。

①酸無水物とジアミン類を溶媒中で反応させポリアミック酸とした後、フィルム等に成形し、ついで加熱によりイミド結合を形成させる方法

②酸無水物とジイソシアネート等を有機溶媒中で反応させ、直接ポリイミド結合を形成させる方法

③酸無水物とジアミン類を加熱下に反応させ、直接ポリイミド結合を形成させる方法

【0022】例えば、上記1の方法は、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸を酸部分とし、かつ、例えば4,4'-ジアミノジフェニルエーテルをジアミン成分として、N-メチルピロリドン等の極性溶媒中で縮合してポリアミック酸溶液とする。その後、溶液をガラス板上に塗布・乾燥して溶媒を除去した後、生成した膜を剥離し、加熱縮合、脱水閉環させてポリイミドフィルムを得る。

【0023】これらのポリイミドフィルムの製造においては、塗布するポリアミック酸溶液中の濃度および量を加減することにより、フィルムの膜厚を自由に調節することが可能である。

【0024】気体分離膜の厚さはできるだけ薄い方が好ましいが、1000~50μm以下であれば分離用膜として使用可能である。ガス透過性を良くするためには、膜厚が100μm以下であればより好適に使用できる。

【0025】本発明の気体分離膜が用いられる用途としては、例えば、空気の酸素富化、窒素富化、溶接ガス等の混入した使用済みヘリウムからのヘリウムの回収・精製、天然ガス中のヘリウムの濃縮、アンモニアパージガスからの水素の回収、合成ガス中の一酸化炭素/水素のモル比調節、水添脱硫プラントのパージガスからの水素の回収、原油回収時に注入された炭酸ガスの炭化水素からの分離・回収、天然ガス中の炭酸ガスの分離・除去、嫌気性微生物分解により生じたバイオガスからのメタンの分離・回収がある。

【0026】

【作用】本発明の気体分離膜においては、その気体分離特性の根拠が定かではないが、いわゆる多孔質膜を気体が透過するクヌーセン流によるものとは異なり、ナフタレン骨格が構造の基本となるポリイミドの構造そのものに起因する特性と考えられる。すなわち、その分子構造がピロメリット酸を原料とする単環性ポリイミドなどと異なり、ガス成分の拡散係数、分離膜内のガスの溶解度などに差異があることによると考えられる。

【0027】

【実施例】

実施例1

ポリイミドの調製；窒素ガス導入管、塩化カルシウム管、温度計、回転トルクメーターを付けた容量が2lのセパラブルフラスコに、4,4'-ジアミノジフェニルエー

テル60.07g (0.3mol) と2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物80.45g (0.3mol) を入れ、さらにこれらの合計が15wt%になる量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 796gを入れた。そして、回転トルクメーターのトルクを観察しながら窒素気流下で室温で攪拌し、ポリアミック酸のNMP溶液を得た。反応時間は約7時間であった。重合中NMPを若干量追加し、最終的なポリアミック酸溶液濃度を14wt%とした。この時の溶液粘度は57,000cp、 $\eta_{inh}=1.45$ であった。

【0028】ポリイミドフィルムの調製；上記調製で得られたポリアミック酸溶液を、ガラス板上に流延し、100℃で1時間、200℃で1時間、300℃で10分間乾燥した。次に、ガラス板より剥がして支持枠に固定し、300℃で1時間加熱してポリイミドフィルムを得た。フィルムの厚みは約50 $\mu$ であった。

【0029】比較例1

ポリイミドの調製；上述した実施例1と同様のセパラブ\*

\*ルフラスコに、ピロメリット酸二無水物105.56g (0.4840mol) と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル97.40g (0.4846mol) をN-メチル-2-ピロリドンの15wt%の濃度になるように入れ、室温で6時間攪拌して重合させポリアミック酸溶液を調製した。重合中にNMPを加え、ポリアミック酸の最終濃度が14wt%になるようにした。この溶液の溶液粘度は256,000cp、 $\eta_{inh}=1.45$ であった。

【0030】ポリイミドフィルムの調製；上記調製で得られたポリアミック酸溶液から、実施例1と同様の操作により約50 $\mu$ の厚みのフィルムを調製した。

【0031】上記実施例1のポリイミドフィルム（以下、N-フィルムという。）と比較例1のポリイミドフィルム（以下、P-フィルムという。）との機械的特性および熱的特性を測定し、その結果を比較した。

【0032】結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

表-1

	実施例	比較例
	N-フィルム	P-フィルム
<b>機械的特性</b>		
引っ張り強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	9.6	9.3
引っ張り弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	330	310
破断伸度 (%)	6.5	13
<b>熱的特性</b>		
主減量温度 窒素雰囲気下 (℃)	607	594
平均線膨張係数 (25~400℃) $\times 10^5 \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	3.63	4.40

【0034】また、上記N-フィルムとP-フィルムとの気体透過特性および気体分離特性を測定し、その結果を比較した。

【0035】気体透過特性および気体分離特性の測定は、図1に示す装置を用い室温で行った。図1において、1は混合ガスが充填されたボンベ、2は分離カラム、3は分離カラム2に設置した気体分離膜、4はガスクロマトグラムで、Aはボンベ1より供給された混合ガスの流れ、Bは気体分離膜3を透過した透過ガスの流

れ、Cは非透過ガスの流れをそれぞれ示す。

【0036】以上の装置において、膜厚40~50 $\mu$ mのN-フィルムおよびP-フィルムを円形に切断加工し、気体分離膜3として分離カラム2に取りつけた。その際、フィルムの支持およびガス漏れ防止の目的で、O-リングを使用した。このO-リングの内径は36.8mmであり、これにより混合ガスの透過に有効なフィルム面積は10.6cm<sup>2</sup>となった。また、ボンベ1には、混合ガスとして水素30%と窒素70%とからなる二成分性混合ガスを充填した。

【0037】そして、ポンベ1のレギュレーターにより調圧された混合ガスを、セラミックフィルターにより濾過した後、マスフローコントローラにより流量を調節しながら、分離カラム2に供給した。この際、分離カラムの上部および下部の圧力を、圧力変換素子により測定した。

【0038】供給された混合ガスは、分離カラム2中央部の気体分離膜3を透過した透過ガスと、透過せずに分\*

\*離カラム2より流出する非透過ガスに分かれる。この透過ガスおよび非透過ガスの流量を石鹼膜流量計により測定しながら、各ガス中の組成をガスクロマトグラムにより測定・定量した。

【0039】結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

表-2

膜の種類	膜の厚さ (mm)	圧力差 (KPa)	分離係数 $\alpha$ (-)	透過ガス中の 水素濃度 (%)	単位面積・単位時間 当りの透過ガス流量 (cc(STP)/min・cm <sup>2</sup> )
比較例 P-film	0.048	50		透過せず <sup>30</sup>	
		100		透過せず <sup>30</sup>	
		150	1.80	43.5	0.009
		200	3.25	58.2	0.019
		250	3.70	61.3	0.028
実施例 N-film	0.041	50		透過せず <sup>30</sup>	
		100		透過せず <sup>30</sup>	
		150	3.26	58.3	0.009
		200	7.23	75.6	0.019
		250	14.33	86.0	0.028

【0041】なお、表2中の分離係数 $\alpha$ は下記のように定義される。

$$\alpha = (X_2 / (1 - X_2)) / ((X_1 / (1 - X_1)))$$

(式中 $X_1$ 、 $X_2$ はそれぞれ供給側および透過側の水素濃度)

【0042】以上の結果より、両フィルムとも差圧が50 30 ~100KPaではほとんど気体は透過しないが、150KPaを越える差圧では気体の透過が起こっている。気体透過量は、両フィルムとも略同等であり、そして、膜の気体透過に有効な面積は10.6cm<sup>2</sup>であり、透過流量を単位面積に換算すると0.01~0.03 [cc (STP) /min・cm<sup>2</sup>]である。この値は通常この種の分離膜として使用されているものと略同一か、又はそれ以上の透過率である。

【0043】分離係数 $\alpha$ は、圧力差250KPaにおいて、P-フィルムが3.70であるのに対して、N-フィルムは14.33 40 であり、透過ガス中の水素濃度は、P-フィルムではせいぜい61%にまでしか濃縮されていないが、N-フィルムで

は86%にまで濃度が高められている。

【0044】これらN-フィルムおよびP-フィルムの分離機構の違いは明らかではないが、おそらく基本骨格の違い、すなわち2環性のナフタレンと単環性のベンゼン環との違いに起因するフィルム内での気体の拡散係数や溶解度の差によるものと考えられる。

【0045】

【発明の効果】本発明の気体分離膜は、以上のように構成したので、優れた気体透過性および気体分離性を有し、かつ、従来のもものと比較して極めて高い耐熱性および機械的強度を有する

【図面の簡単な説明】

図1は、気体分離透過測定装置を示す概略図である。

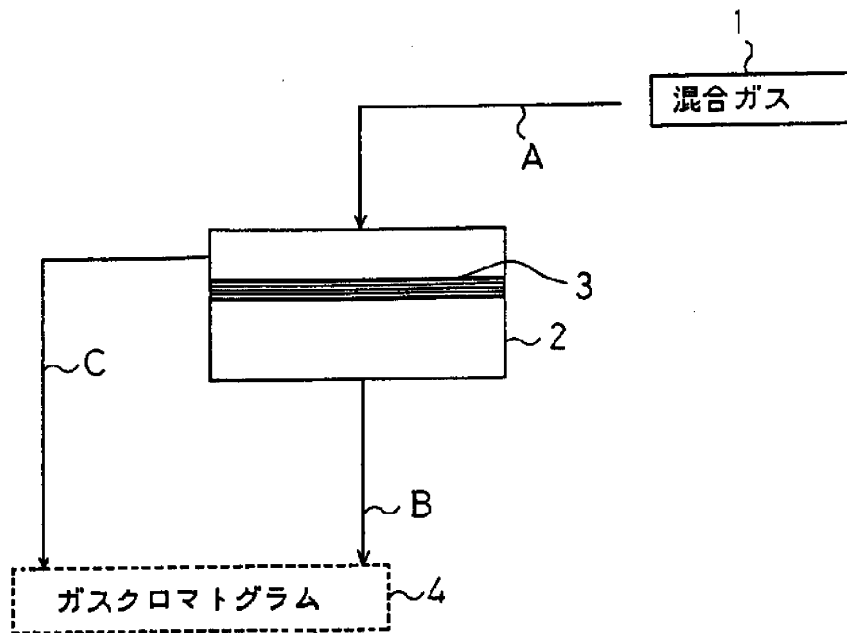
【図1】

【符号の説明】

3…気体分離膜

【図1】

第 1 図



フロントページの続き

- (72)発明者 星 雅彦  
山形県米沢市城南4-3-16 山形大学工  
学部内
- (72)発明者 橋 躍動  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 武井 信広  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

- (72)発明者 柳内 衛  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 鈴木 敏文  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 館 和彦  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内