



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 115279775 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 01

(21) 申请号 202180019139.9

(22) 申请日 2021.02.24

(30) 优先权数据

2020-054139 2020.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/006895 2021.02.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/192791 JA 2021.09.30

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 片桐慎 西山真哉

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 牛蔚然

(51) Int.Cl.

C07F 7/00 (2006.01)

B01D 61/36 (2006.01)

B01D 71/06 (2006.01)

B01D 71/64 (2006.01)

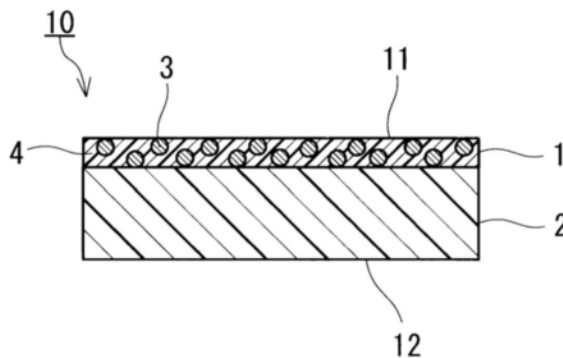
权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

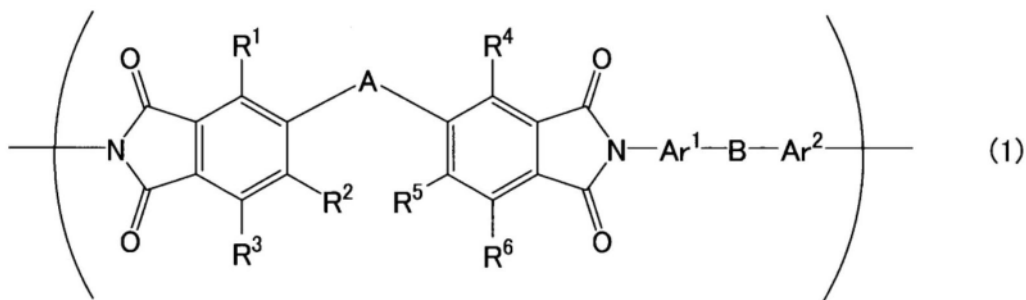
金属有机结构体、分离膜及金属有机结构体的制造方法

(57) 摘要

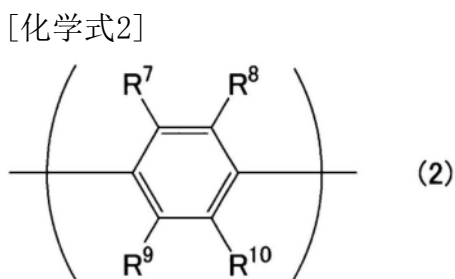
本发明提供适于提高从分离膜透过的透过流体的通量的金属有机结构体。本发明的金属有机结构体包含金属离子及有机配体。有机配体除了包含用于与金属离子配位的官能团以外,还包含第1官能团、和与第1官能团不同的第2官能团。第2官能团为羟基、硝基或羧基。第2官能团的摩尔数相对于第1官能团的摩尔数与第2官能团的摩尔数的合计值而言的比率为30摩尔%以下。



1. 金属有机结构体,其包含金属离子及有机配体,
所述有机配体除了包含用于与所述金属离子配位的官能团以外,还包含第1官能团、和与所述第1官能团不同的第2官能团,
所述第2官能团为羟基、硝基或羧基,
所述第2官能团的摩尔数相对于所述第1官能团的摩尔数与所述第2官能团的所述摩尔数的合计值而言的比率为30摩尔%以下。
2. 如权利要求1所述的金属有机结构体,其中,所述有机配体包含含有所述第1官能团的第1有机配体、和含有所述第2官能团的第2有机配体。
3. 如权利要求1或2所述的金属有机结构体,其中,所述第1官能团为氨基。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的金属有机结构体,其中,所述有机配体包含二羧酸衍生物。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的金属有机结构体,其中,所述有机配体包含对苯二甲酸衍生物。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的金属有机结构体,其中,所述金属离子包含锆。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的金属有机结构体,其在N,N-二甲基甲酰胺中的Zeta电位为负值。
8. 分离膜,其包含权利要求1~7中任一项所述的金属有机结构体。
9. 如权利要求8所述的分离膜,其具备包含基体和分散于所述基体中的所述金属有机结构体的分离功能层。
10. 如权利要求9所述的分离膜,其中,所述基体包含聚酰亚胺。
11. 如权利要求10所述的分离膜,其中,所述聚酰亚胺包含下述式(1)所示的结构单元,
[化学式1]



所述式(1)中,A为基于Fedors法的溶解度参数大于 $5.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的连接基团,B为基于Fedors法的溶解度参数大于 $8.56(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的连接基团, $R^1\sim R^6$ 彼此独立地为氢原子、卤原子、羟基、磺酸基、碳原子数1~30的烷氧基或碳原子数1~30的烃基, Ar^1 及 Ar^2 为2价芳香族基团,其中, Ar^1 及 Ar^2 在为可具有取代基的亚苯基的情况下由下述式(2)表示,



所述式(2)中, $R^7 \sim R^{10}$ 彼此独立地为氢原子、卤原子、羟基、磺酸基、碳原子数1~30的烷氧基或碳原子数1~30的烃基。

12.如权利要求9~11中任一项所述的分离膜,其中,所述分离功能层中的所述金属有机结构体的含有率为10wt%以下。

13.如权利要求8~12中任一项所述的分离膜,其用于从包含醇和水的混合液体中分离水。

14.权利要求1~7中任一项所述的金属有机结构体的制造方法,所述制造方法包括下述工序:

使包含所述金属离子、和含有所述第1官能团的第1有机配体的所述金属有机结构体的前体与含有所述第2官能团的第2有机配体接触。

15.金属有机结构体的制造方法,其中,所述金属有机结构体包含金属离子及有机配体,

所述有机配体除了包含用于与所述金属离子配位的官能团以外,还包含第1官能团、和与所述第1官能团不同的第2官能团,

所述第2官能团为羟基、硝基或羧基,

所述制造方法包括:

以40℃以上的温度且5分钟以下的时间使包含所述金属离子、和含有所述第1官能团的第1有机配体的所述金属有机结构体的前体与含有所述第2官能团的第2有机配体接触。

金属有机结构体、分离膜及金属有机结构体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属有机结构体、分离膜及金属有机结构体的制造方法。

背景技术

[0002] 金属有机结构体 (Metal-Organic-Framework: MOF) 具有能将低分子化合物摄入至内部的结构, 已被用于催化剂、医药品、化妆品等各种用途中。金属有机结构体有时也被称为多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer: PCP)。

[0003] 金属有机结构体通常是由金属离子及有机配体形成的。有机配体包含用于与金属离子配位的官能团, 利用该官能团而与金属离子配位。以往的金属有机结构体例如被公开于专利文献1中。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1: 日本特表2011-501739号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 本申请的发明人进行了深入研究, 结果首次发现, 在将金属有机结构体添加至分离膜中的情况下, 从分离膜透过的透过流体的通量发生变化。

[0009] 因此, 本发明的目的在于提供适于提高从分离膜透过的透过流体的通量的金属有机结构体。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明提供金属有机结构体, 其包含金属离子及有机配体,

[0012] 所述有机配体除了包含用于与所述金属离子配位的官能团以外, 还包含第1官能团、和与所述第1官能团不同的第2官能团,

[0013] 所述第2官能团为羟基、硝基或羧基,

[0014] 所述第2官能团的摩尔数相对于所述第1官能团的摩尔数与所述第2官能团的所述摩尔数的合计值而言的比率为30摩尔%以下。

[0015] 本发明还提供上述的金属有机结构体的制造方法, 所述制造方法包括:

[0016] 使包含所述金属离子、和含有所述第1官能团的第1有机配体的所述金属有机结构体的前体与含有所述第2官能团的第2有机配体接触。

[0017] 本发明还提供下述的金属有机结构体的制造方法,

[0018] 所述金属有机结构体包含金属离子及有机配体,

[0019] 所述有机配体除了包含用于与所述金属离子配位的官能团以外, 还包含第1官能团、和与所述第1官能团不同的第2官能团,

[0020] 所述第2官能团为羟基、硝基或羧基,

[0021] 所述制造方法包括:

[0022] 以40℃以上的温度且5分钟以下的时间使包含所述金属离子、和含有所述第1官能团的第1有机配体的所述金属有机结构体的前体与含有所述第2官能团的第2有机配体接触。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明,可提供适于提高从分离膜透过的透过流体的通量的金属有机结构体。

附图说明

[0025] [图1]为示意性地表示本发明的一实施方式涉及的分离膜的截面图。

[0026] [图2]为具备本发明的分离膜的膜分离装置的概略截面图。

[0027] [图3]为示意性地表示具备本发明的分离膜的膜分离装置的变形例的立体图。

具体实施方式

[0028] 在本发明的一个方式中,有机配体包含含有第1官能团的第1有机配体、和含有第2官能团的第2有机配体。

[0029] 在本发明的一个方式中,第1官能团为氨基。

[0030] 在本发明的一个方式中,有机配体包含二羧酸衍生物。

[0031] 在本发明的一个方式中,有机配体包含对苯二甲酸衍生物。

[0032] 在本发明的一个方式中,金属离子包含锆。

[0033] 在本发明的一个方式中,金属有机结构体在N,N-二甲基甲酰胺中的Zeta电位为负值。

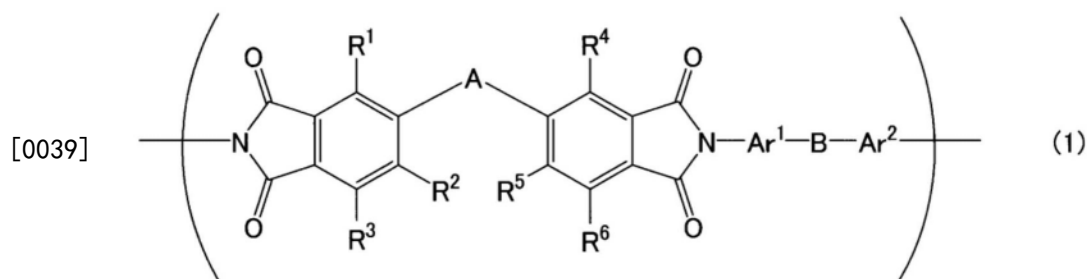
[0034] 在本发明的一个方式中,分离膜包含上述的金属有机结构体。

[0035] 在本发明的一个方式中,分离膜具备包含基体和分散于该基体中的金属有机结构体的分离功能层。

[0036] 在本发明的一个方式中,上述的基体包含聚酰亚胺。

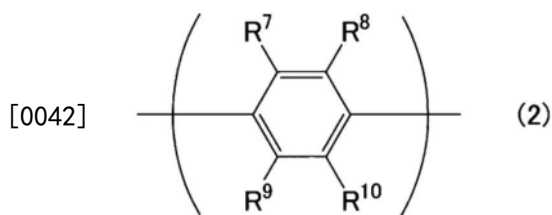
[0037] 在本发明的一个方式中,上述的聚酰亚胺包含下述式(1)所示的结构单元。

[0038] [化学式1]



[0040] 式(1)中,A为基于Fedors法的溶解度参数大于 $5.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的连接基团,B为基于Fedors法的溶解度参数大于 $8.56(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的连接基团, $R^1 \sim R^6$ 彼此独立地为氢原子、卤原子、羟基、磺酸基、碳原子数1~30的烷氧基或碳原子数1~30的烃基, Ar^1 及 Ar^2 为2价芳香族基团。其中, Ar^1 及 Ar^2 在为可具有取代基的亚苯基的情况下由下述式(2)表示。

[0041] [化学式2]



[0043] 式(2)中, $R^7 \sim R^{10}$ 彼此独立地为氢原子、卤原子、羟基、磺酸基、碳原子数1~30的烷氧基或碳原子数1~30的烃基。

[0044] 在本发明的一个方式中,分离功能层中的金属有机结构体的含有率为10wt%以下。

[0045] 在本发明的一个方式中,分离膜用于从包含醇和水的混合液体中分离水。

[0046] 以下,对本发明的详细情况进行说明,但以下的说明并非旨在将本发明限定于特定的实施方式。

[0047] (金属有机结构体的实施方式)

[0048] 本实施方式的金属有机结构体S包含金属离子及有机配体。有机配体除了包含用于与金属离子配位的官能团以外,还包含第1官能团、和与第1官能团不同的第2官能团。如后文所述,金属有机结构体S可添加至分离膜来使用。

[0049] 第1官能团例如为与从分离膜透过的透过流体的亲和性高的官能团。作为一例,在分离膜被用于从包含醇和水的混合液体中分离水的情况下,第1官能团优选为除第2官能团以外的极性基团、尤其是亲水性基团。第1官能团的具体例为氨基(尤其是伯氨基)。具备包含氨基的有机配体的金属有机结构体S存在耐久性优异的倾向。

[0050] 第2官能团为羟基、硝基或羧基,优选为羧基。第2官能团存在提高金属有机结构体S在分离膜、尤其是包含聚酰亚胺的分离膜的内部的分散性的倾向。

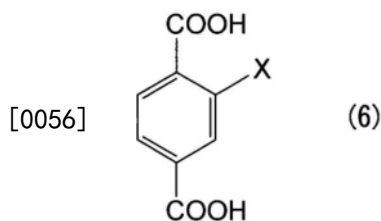
[0051] 在本实施方式中,第2官能团的摩尔数相对于第1官能团的摩尔数与第2官能团的摩尔数的合计值而言的比率P1为30摩尔%以下,优选为25摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为15摩尔%以下。比率P1优选为1摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上。

[0052] 用于与金属离子配位的官能团没有特别限定,例如为羧基。有机配体可以包含2个羧基作为用于与金属离子配位的官能团。即,有机配体可以包含含有第1官能团及第2官能团的二羧酸衍生物,也可以包含含有第1官能团及第2官能团的对苯二甲酸衍生物。金属离子没有特别限定,例如包含过渡金属,优选包含锆。

[0053] 有机配体可以包含含有第1官能团的第1有机配体、和含有第2官能团的第2有机配体。详细而言,第1有机配体为含有第1官能团、和用于与金属离子配位的官能团的烃化合物,优选为含有第1官能团的二羧酸衍生物。第1有机配体的碳原子数没有特别限定,例如为3~25,优选为3~10。第1有机配体可以包含芳香环。在第1有机配体中,芳香环优选由碳原子构成。其中,芳香环可以为包含氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的杂芳香环。芳香环可以为多环式,但优选为单环式。芳香环例如为苯环。

[0054] 第1有机配体优选为含有第1官能团的对苯二甲酸衍生物。这样的第1有机配体例如由下述式(6)表示。需要说明的是,式(6)中,X为第1官能团。

[0055] [化学式3]

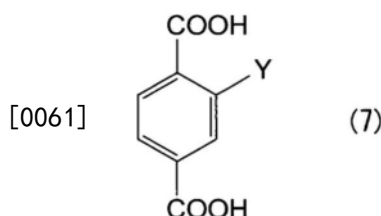


[0057] 第1有机配体的具体例为2-氨基对苯二甲酸。

[0058] 详细而言,第2有机配体为含有第2官能团、和用于与金属离子配位的官能团的烃化合物,优选为含有第2官能团的二羧酸衍生物。第2有机配体可以除了含有第2官能团来代替第1官能团之外与第1有机配体相同。第2有机配体的碳原子数没有特别限定,例如为3~25,优选为3~10。第2有机配体可以包含芳香环。在第2有机配体中,芳香环优选由碳原子构成。其中,芳香环可以为包含氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的杂芳香环。芳香环可以为多环式,但优选为单环式。芳香环例如为苯环。

[0059] 第2有机配体优选为含有第2官能团的对苯二甲酸衍生物。这样的第2有机配体例如由下述式(7)表示。需要说明的是,式(7)中,Y为第2官能团。

[0060] [化学式4]

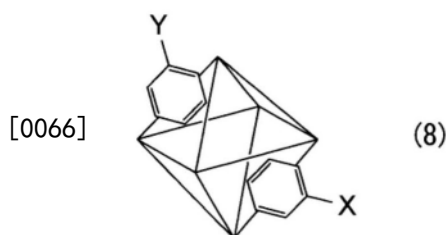


[0062] 第2有机配体的具体例为2-羟基对苯二甲酸、2-硝基对苯二甲酸、偏苯三酸等。

[0063] 在本实施方式中,第2有机配体的摩尔数相对于第1有机配体的摩尔数与第2有机配体的摩尔数的合计值而言的比率P2为30摩尔%以下,优选为25摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为15摩尔%以下。比率P2优选为1摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上。

[0064] 金属有机结构体S例如由下述式(8)表示。式(8)简略地示出由式(6)所示的第1有机配体、式(7)所示的第2有机配体及锆离子构成的UiO-66衍生物。

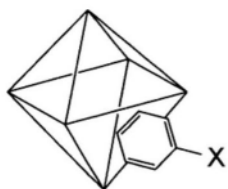
[0065] [化学式5]



[0067] 金属有机结构体S的制造方法例如包括使包含金属离子和第1有机配体的金属有机结构体S的前体与第2有机配体接触。金属有机结构体S的前体例如由下述式(9)表示。式(9)简略地示出由式(6)所示的第1有机配体及锆离子构成的UiO-66衍生物。

[0068] [化学式6]

[0069]



(9)

[0070] 若使金属有机结构体S的前体与第2有机配体接触,则前体所含的一部分第1有机配体置换成第2有机配体。由此,可得到金属有机结构体S。如上所述地通过使有机配体进行交换来制作金属有机结构体的方法作为后合成交换 (Post synthetic exchange, PSE) 法而为人所知。若采用PSE法,则存在下述倾向:从金属有机结构体S的前体所含的第1有机配体中存在于靠近前体外部的位置的第1有机配体置换为第2有机配体。因此,在所得到的金属有机结构体S中,第1有机配体及第2有机配体偏在。详细而言,存在金属有机结构体S中的第1有机配体的含有率从金属有机结构体S的内部向外部逐渐减少的倾向。另一方面,存在金属有机结构体S中的第2有机配体的含有率从金属有机结构体S的内部向外部逐渐增加的倾向。

[0071] 使金属有机结构体S的前体与第2有机配体接触的方法没有特别限定。例如,可以在N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 等有机溶剂中添加金属有机结构体S的前体和第2有机配体,由此使前体与第2有机配体接触。此时,混合液中的金属有机结构体S的前体的浓度没有特别限定,例如为0.1wt%~20wt%。混合液中的第2有机配体的浓度没有特别限定,例如为0.1wt%~20wt%。也可以在使前体与第2有机配体接触的状态下对它们进行加热。加热温度可以根据前体及第2有机配体而适宜地设定,例如为30℃~150℃。加热时间例如为0.01小时~24小时,优选为1小时以下。特别优选金属有机结构体S的前体与第2有机配体的接触以40℃以上的温度且5分钟以下的时间进行。

[0072] 即,从其他方面来看,本发明提供下述制造方法,其为金属有机结构体S的制造方法,

[0073] 金属有机结构体S包含金属离子及有机配体,

[0074] 有机配体除了包含用于与金属离子配位的官能团以外,还包含第1官能团、和与第1官能团不同的第2官能团,

[0075] 第2官能团为羟基、硝基或羧基,

[0076] 该制造方法包括:

[0077] 以40℃以上的温度且5分钟以下的时间使包含金属离子、和含有第1官能团的第1有机配体的金属有机结构体S的前体与含有第2官能团的第2有机配体接触。

[0078] 金属有机结构体S的前体可以利用已知的方法来制作。例如,使金属盐及第1有机配体溶解于DMF、N,N-二甲基乙酰胺 (DMA) 等有机溶剂中。作为金属盐,可举出氯化锆、硝酸氧锆、氧氯化锆等。接下来,在所得到的溶液中添加酸。作为酸,例如可举出:盐酸等无机酸;甲酸、苯甲酸等有机酸。接下来,将溶液设置于高压釜中,实施溶剂热法。由此,可得到金属有机结构体S的前体。

[0079] 金属有机结构体S由于第2官能团而在分离膜中、尤其是聚酰亚胺中的分散性优异。金属有机结构体S在聚酰亚胺中的分散性例如可以根据金属有机结构体S在N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中的Zeta电位来评价。DMF是与聚酰亚胺之间汉森溶解度参数的距离较小的化合物。因此,存在DMF中的金属有机结构体S显示出与聚酰亚胺中的金属有机结构体S的行为

同样的行为的倾向。

[0080] 金属有机结构体S在DMF中的Zeta电位例如为负值,优选为 $-1\text{mV}\sim-15\text{mV}$ 。金属有机结构体S的Zeta电位可以利用市售的Zeta电位测定装置来测定。在DMF中的Zeta电位为负值的金属有机结构体S存在不易在聚酰亚胺中聚集的倾向。在分离膜中的聚集得到抑制的金属有机结构体S适于提高从分离膜透过的透过流体的通量。

[0081] 金属有机结构体S例如能够吸附水。特别优选金属有机结构体S较之乙醇而言更容易吸附水。在 25°C 、 3.2kPa 的水蒸气下的水向金属有机结构体S的吸附量 $Q2$ 相对于在 25°C 、 7.4kPa 的乙醇气氛下的乙醇向金属有机结构体S的吸附量 $Q1$ 而言的比值 $R1$ 例如为 2.0 以上,优选为 3.0 以上。比值 $R1$ 的上限值没有特别限定,例如为 5.0 。需要说明的是,在本说明书中,“吸附量”是指将 1g 的金属有机结构体S所吸附的气体的体积换算为标准状态(298K , 1atm)而得到的值。

[0082] 乙醇向金属有机结构体S的吸附量 $Q1$ 可通过以下的方法来确定。首先,在减压气氛下对金属有机结构体S进行加热,由此进行前处理。前处理也可以在真空气氛下进行。前处理的温度例如为 100°C 以上。前处理的时间没有特别限定,例如为 1 小时以上。接下来,将金属有机结构体S设置于MicrotracBEL公司制的BELSORP-maxII等已知的蒸气吸附量测定装置。接下来,于 25°C 的测定温度将气态乙醇导入测定装置内。所导入的气态乙醇吸附于金属有机结构体S。进行气态乙醇的导入直至测定装置内的乙醇的压力达到 7.4kPa 。 7.4kPa 相当于 25°C 时的乙醇的平衡蒸气压(饱和蒸气压)。确认到利用金属有机结构体S进行的乙醇的吸附达到了平衡状态之后,对利用金属有机结构体S进行的乙醇的吸附量进行确定。可以根据测定装置内的乙醇的压力的变化来判断利用金属有机结构体S进行的乙醇的吸附达到了平衡状态。例如,在测定装置内的乙醇的压力的变化在 500 秒内为 40Pa 以下的情况下,可以判断利用金属有机结构体S进行的乙醇的吸附达到了平衡状态。可以将由上述方法确定的乙醇的吸附量视为吸附量 $Q1$ 。

[0083] 水向金属有机结构体S的吸附量 $Q2$ 可通过以下的方法来确定。首先,对金属有机结构体S进行上述的前处理。将该金属有机结构体S设置于蒸气吸附量测定装置。接下来,于 25°C 的测定温度将水蒸气导入测定装置内。进行水蒸气的导入直至测定装置内的水蒸气的压力达到 3.2kPa 。 3.2kPa 相当于 25°C 时的水的平衡蒸气压。确认到利用金属有机结构体S进行的水的吸附达到了平衡状态之后,对利用金属有机结构体S进行的水的吸附量进行确定。可以将所确定的水的吸附量视为吸附量 $Q2$ 。

[0084] 乙醇向金属有机结构体S的吸附量 $Q1$ 例如为 $200\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。吸附量 $Q1$ 的下限值没有特别限定,可以为 $90\text{cm}^3/\text{g}$,也可以为 $100\text{cm}^3/\text{g}$ 。水向金属有机结构体S的吸附量 $Q2$ 例如为 $300\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,根据情况可以为 $350\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,可以为 $450\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,可以为 $500\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,可以为 $550\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。吸附量 $Q2$ 的上限值没有特别限定,例如为 $800\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0085] 对于金属有机结构体S而言,基于水蒸气吸附的BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积 $S2$ 相对于基于氮气吸附的BET比表面积 $S1$ 而言的比值 $R2$ 可以为 0.005 以上。在金属有机结构体S中,比值 $R2$ 例如为 0.01 以上,优选为 0.1 以上,更优选为 0.2 以上,进一步优选为 0.3 以上。比值 $R2$ 可以为 25 以下,可以为 10 以下,可以为 1.0 以下,可以为 0.6 以下。

[0086] 在金属有机结构体S中,基于氮气吸附的BET比表面积 $S1$ 例如为 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下,根据情况可以为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面积 $S1$ 可以为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上,也可以为

400m²/g以上。在金属有机结构体S中,基于水蒸气吸附的BET比表面积S2例如为10m²/g以上,优选为100m²/g以上,更优选为150m²/g以上,根据情况可以为200m²/g以上。比表面积S2可以为1000m²/g以下,可以为600m²/g以下,可以为400m²/g以下。

[0087] (分离膜的实施方式)

[0088] 如图1所示,本实施方式的分离膜10具备分离功能层1。分离功能层1例如能够优先地或选择性地使混合液体所含的水透过。分离膜10可以还具备对分离功能层1进行支承的多孔性支承体2。

[0089] 分离功能层1例如具有填料3及基体4。填料3分散于基体4中,被埋入基体4内。在图1所示的方式中,全部的填料3彼此间隔开。但是,填料3也可以部分聚集。

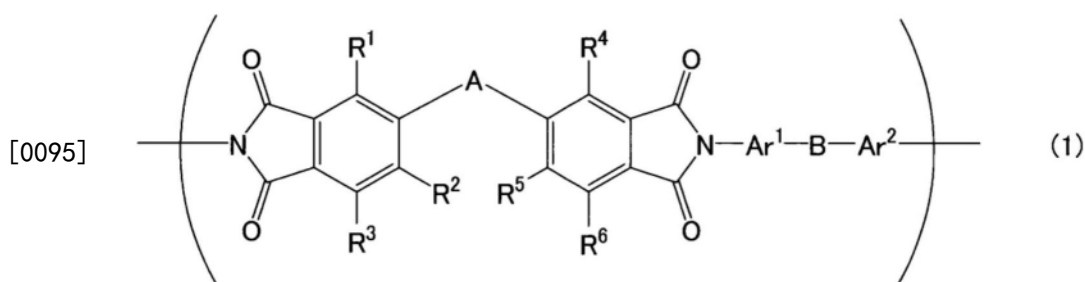
[0090] 填料3包含上述的金属有机结构体S,例如,包含金属有机结构体S作为主成分。在本说明书中,“主成分”是指填料3中以重量为基准计包含最多的成分。填料3中的金属有机结构体S的含有率例如为50wt%以上,优选为80wt%以上,更优选为95%以上。填料3例如实质上由金属有机结构体S形成。但是,填料3也可以包含除金属有机结构体S以外的其他成分。

[0091] 分离功能层1中的金属有机结构体S的含有率例如为1wt%以上,优选为3wt%以上,更优选为5wt%以上。金属有机结构体S的含有率例如为30wt%以下,优选为10wt%以下。金属有机结构体S的含有率为10wt%以下的分离功能层1存在具有高分离性能的倾向。

[0092] 填料3的形状没有特别限定,例如为粒子状。在本说明书中,“粒子状”包括球状、椭圆体状、鳞片状、纤维状等。填料3的平均粒径没有特别限定,例如为5nm~10000nm。填料3的平均粒径例如可通过以下的方法来确定。首先,利用透射电子显微镜对分离功能层1的截面进行观察。在所得到的电子显微镜图像中,通过图像处理而算出所确定的填料3的面积。将具有与算出的面积相同的面积的圆的直径视为该特定的填料3的粒径(粒子的直径)。分别算出任意个数(至少50个)的填料3的粒径,将算出的值的平均值视为填料3的平均粒径。

[0093] 基体4优选包含聚酰亚胺。作为基体4所含的聚酰亚胺,例如可举出包含下述式(1)所示的结构单元的聚酰亚胺(P)。

[0094] [化学式7]



[0096] 式(1)中,A例如为基于Fedors法的溶解度参数大于5.0(cal/cm³)^{1/2}的连接基团。在本说明书中,“基于Fedors法的溶解度参数”有时被称为SP值。“基于Fedors法的溶解度参数”能够由下式算出。其中,在下式中,δ_i为i成分的原子或原子团的SP值。Δ_{ei}为i成分的原子或原子团的蒸发能。Δ_{vi}为i成分的原子或原子团的摩尔体积。

[0097] $\delta_i[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}] = (\Delta_{ei}/\Delta_{vi})^{1/2}$

[0098] “基于Fedors法的溶解度参数”的详细情况例如公开于Robert F.Fedors著的“Polymer Engineering and Science”,1974年,第14卷,第2期,147-154页。

[0099] A的SP值大于 $5.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的情况下,存在水容易向分离功能层1中渗透的倾向。A的SP值优选为 $8.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,更优选为 $11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,进一步优选为 $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。A的SP值的上限值没有特别限定,例如可以为 $30.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。A的SP值的优选例子为 $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $12.68(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 等。

[0100] A包含例如选自自由氧原子、氮原子、硫原子及硅原子组成的组中的至少1者,优选包含选自自由氧原子及氮原子组成的组中的至少1者,特别优选包含氧原子。A包含例如选自自由醚基、酯基、酮基、羟基、酰胺基、硫醚基及磺酰基组成的组中的至少1种官能团,优选包含选自自由醚基及酯基组成的组中的至少1者。

[0101] A可以一并包含上述官能团和其他基团(例如烃基)。烃基的碳原子数没有特别限制,例如为1~15。该碳原子数可以为1~3,也可以为6~15。烃基的价数也没有限制,优选为2价烃基。作为2价烃基,例如可举出亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基、1,4-亚苯基、2,5-二叔丁基-1,4-亚苯基、1-甲基-1,1-乙烷二基双(1,4-亚苯基)及联苯-4,4'-二基。进而,这些烃基所含的至少1个氢原子可以被卤原子取代。

[0102] A例如为通式 $-O-R^{19}-O-$ 或通式 $-COO-R^{20}-OOC-$ 所示的连接基团。此处, R^{19} 及 R^{20} 为碳原子数1~15的2价烃基。作为2价烃基,可举出上述的基团。

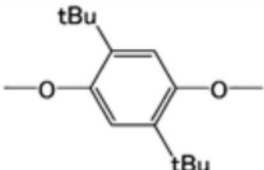
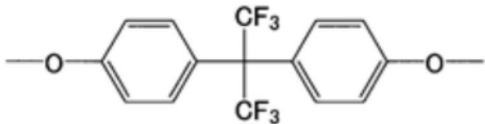
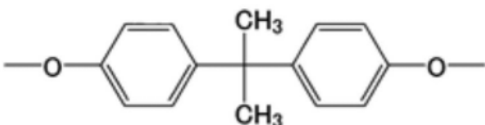
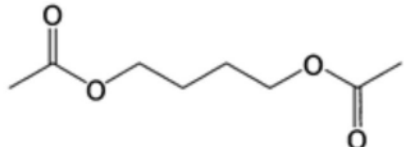
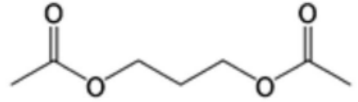
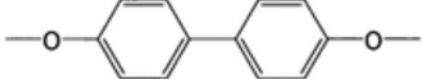
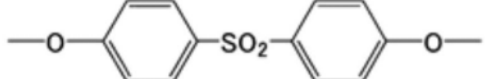
[0103] A也可以不包含上述的官能团。作为这样的A,例如可举出亚烷基。亚烷基的碳原子数没有特别限制,例如可以为1~15,也可以为1~5。亚烷基可以为支链状,但优选为直链状。对于亚烷基而言,虽然其氢原子的一部分可以被卤原子取代,但优选为未取代的状态,即直链的亚烷基或具有支链的亚烷基本身。

[0104] 式(1)中,在将由A连接的2个邻苯二甲酰亚胺结构连结的键合链中,构成原子数最少的键合链的原子的数量例如为2以上,优选为4以上,更优选为6~11。在本说明书中,原子数最少的键合链有时被称为“最短键合链”。作为一例,在A为邻亚苯基的情况下,构成将由A连接的2个邻苯二甲酰亚胺结构连结的最短键合链的原子的数量为2。在A为对亚苯基的情况下,构成将由A连接的2个邻苯二甲酰亚胺结构连结的最短键合链的原子的数量为4。

[0105] A可以为以下的表1及2所示的连接基团1~26中的1者。表1及2中,针对连接基团1~26,还示出化学结构、SP值及构成最短键合链的原子的数量。A优选为连接基团11或连接基团18,特别优选为连接基团18。A为连接基团11或连接基团18时,聚酰亚胺(P)易于溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、1,3-二氧杂环戊烷等极性有机溶剂中,易于应用分离功能层1的期望的制造方法。

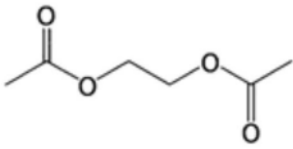
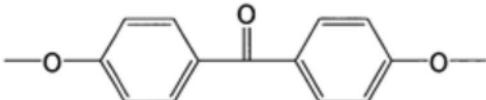
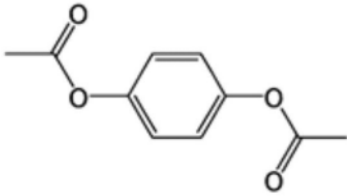
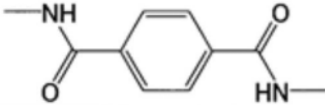
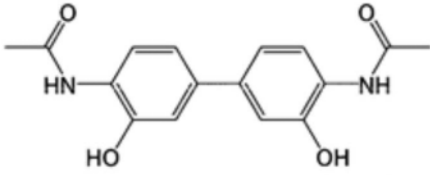
[0106] [表1]

[0107]

	-A-	SP值 [(cal/cm ²) ^{1/2}]	构成最短键合链的 原子的数量
1	-CF ₂ -	6. 6 6	1
2	-CHC (CH ₃) ₃ -	7. 5 2	1
3	-CH ₂ -	8. 5 6	1
4	-(CH ₂) ₅ -	8. 5 6	5
5	-O-CH ₂ -C (CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	8. 6 5	5
6	-O-(CH ₂) ₅ -O-	9. 2 3	7
7	-O-(CH ₂) ₄ -O-	9. 3 7	6
8		9. 5 1	6
9		9. 6 2	11
10	-O-CH ₂ -O-	10. 8 3	3
11		11. 0 2	11
12		11. 5 2	8
13		12. 0 0	7
14		12. 2 5	10
15		12. 2 9	11

[0108] [表2]

[0109]

	-A-	SP值 [(cal/cm ³) ^{1/2}]	构成最短键合链的 原子的数量
16		12.40	6
17	-SO ₂ -	12.47	1
18		12.68	6
19		13.06	11
20		13.55	8
21	-O-	14.51	1
22	-S-	16.79	1
23		18.19	8
24	-CO-	19.60	1
25		20.74	12
26	-CONH-	29.02	2

[0110] 式(1)中,B例如为SP值大于8.56 (cal/cm³)^{1/2}的连接基团。B的SP值大于8.56 (cal/cm³)^{1/2}的情况下,存在水容易向分离功能层1中渗透的倾向。B的SP值优选为9.0 (cal/cm³)^{1/2}以上,更优选为11.0 (cal/cm³)^{1/2}以上,进一步优选为12.0 (cal/cm³)^{1/2}以上,特别优选为14.0 (cal/cm³)^{1/2}以上。B的SP值的上限值没有特别限定,例如可以为30.0 (cal/cm³)^{1/2}。B的SP值的优选例子为14.0 (cal/cm³)^{1/2}、14.51 (cal/cm³)^{1/2}等。

[0111] B包含例如选自由氧原子、氮原子、硫原子及硅原子组成的组中的至少1者,优选包含选自由氧原子及氮原子组成的组中的至少1者,特别优选包含氧原子。B包含例如选自由醚基、酯基、酮基、羟基、酰胺基、硫醚基及磺酰基组成的组中的至少1种官能团,优选包含醚基。

[0112] B可以一并包含上述官能团和其他基团(例如烃基)。作为烃基,可举出针对A而在上文中记载的基团。B可以与A相同,也可以不同。

[0113] 式(1)中,在将由B连接的 Ar^1 和 Ar^2 连结的键合链中,构成原子数最少的键合链(最短键合链)的原子的数量例如为1以上。构成最短键合链的原子的数量的上限值没有特别限定,例如为12。构成最短键合链的原子的数量优选为1。

[0114] B可以为上述的表1及2所示的连接基团5~26中的1者。B优选为连接基团9、连接基团16或连接基团21,特别优选为连接基团21。

[0115] 式(1)中, $R^1 \sim R^6$ 彼此独立地为氢原子、卤原子、羟基、磺酸基、碳原子数1~30的烷氧基或碳原子数1~30的烃基。 $R^1 \sim R^6$ 优选为氢原子。 $R^1 \sim R^6$ 的烷氧基或烃基可以为直链状、支链状中的任一者。烷氧基或烃基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~10,特别优选为1~5。作为烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基等。作为烃基,可举出甲基、乙基、丙基等。烷氧基或烃基所含的至少1个氢原子可以被卤原子取代。

[0116] R^2 及 R^3 、以及 R^5 及 R^6 可以彼此键合而形成环结构。环结构例如为苯环。

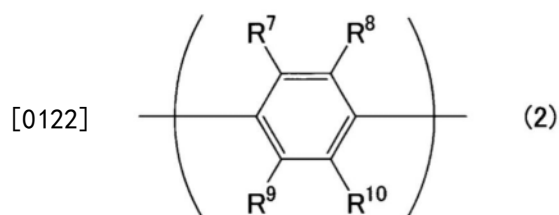
[0117] 式(1)中, Ar^1 及 Ar^2 为2价芳香族基团。2价芳香族基团包含芳香环。式(1)中,邻苯二甲酰亚胺结构的氮原子优选与 Ar^1 所含的芳香环或 Ar^2 所含的芳香环直接键合。式(1)中,B可以与 Ar^1 所含的芳香环及 Ar^2 所含的芳香环分别直接键合。

[0118] 在 Ar^1 及 Ar^2 中,芳香环优选由碳原子构成。其中,芳香环可以为包含氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的杂芳香环。芳香环可以为多环式,但优选为单环式。芳香环的碳原子数没有特别限定,例如可以为4~14,也可以为6~10。作为芳香环,例如可举出苯环、萘环、蒽环、菲环、呋喃环、吡咯环、吡啶环及噻吩环。

[0119] 在 Ar^1 及 Ar^2 中,芳香环可以不具有取代基,也可以具有取代基。作为芳香环的取代基,例如可举出卤原子、羟基、磺酸基、碳原子数1~30的烷氧基及碳原子数1~30的烃基。作为烷氧基及烃基,可举出针对 $R^1 \sim R^6$ 而在上文中记载的基团。芳香环具有多个取代基时,多个取代基彼此可以相同,也可以不同。

[0120] Ar^1 及 Ar^2 优选为可具有取代基的亚苯基或可具有取代基的萘二基。 Ar^1 及 Ar^2 在为可具有取代基的亚苯基的情况下可以由下述式(2)表示。

[0121] [化学式8]



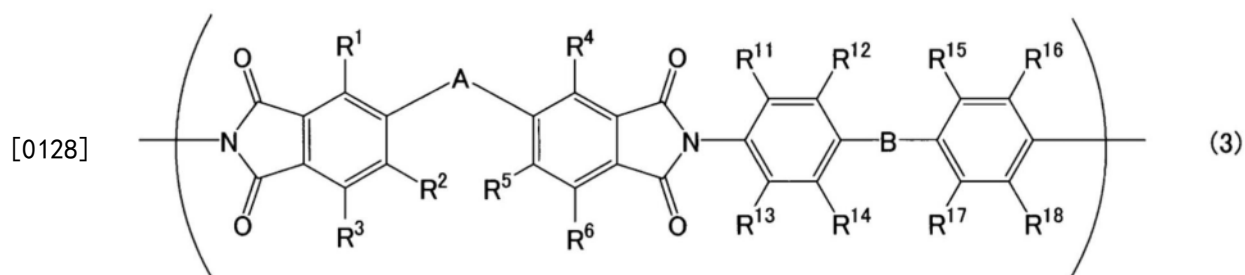
[0123] 式(2)中, $R^7 \sim R^{10}$ 彼此独立地为氢原子、卤原子、羟基、磺酸基、碳原子数1~30的烷氧基或碳原子数1~30的烃基。作为烷氧基及烃基,可举出针对 $R^1 \sim R^6$ 而在上文中记载的基团。 $R^7 \sim R^{10}$ 优选为氢原子。式(2)表示对亚苯基结构。具有对亚苯基结构的聚酰亚胺与具有邻亚苯基结构或间亚苯基结构的聚酰亚胺相比,立体体积不大,适于提高分离膜的分离性能。

[0124] 在 Ar^1 及 Ar^2 中,可具有取代基的萘二基例如具有萘-2,6-二基结构、萘-1,4-二基结构、萘-1,5-二基结构或萘-1,8-二基结构。可具有取代基的萘二基例如为萘-2,6-二基。

[0125] Ar^1 与 Ar^2 可以相同,也可以不同。作为一例,可以是 Ar^1 为萘-2,6-二基、且 Ar^2 为对亚苯基。

[0126] 在聚酰亚胺(P)中,式(1)所示的结构单元优选为下述式(3)所示的结构单元。

[0127] [化学式9]

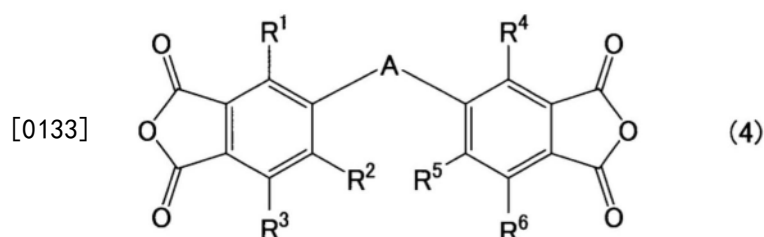


[0129] 式(3)中,A、B及 $R^1 \sim R^6$ 与针对式(1)而在上文中记载的基团相同。 $R^{11} \sim R^{18}$ 彼此独立地为氢原子、卤原子、羟基、磺酸基、碳原子数1~30的烷氧基或碳原子数1~30的烃基。作为烷氧基及烃基,可举出针对 $R^1 \sim R^6$ 而在上文中记载的基团。 $R^{11} \sim R^{18}$ 优选为氢原子。

[0130] 聚酰亚胺(P)中的式(1)所示的结构单元的含有率例如为50mol%以上,优选为60mol%以上,更优选为70mol%以上,进一步优选为80mol%以上,特别优选为90mol%以上。式(1)所示的结构单元的含有率也可以为100mol%。

[0131] 式(1)所示的结构单元可通过下述式(4)所示的四羧酸二酐(C)与下述式(5)所示的二胺化合物(D)的反应而得到。式(4)中,A及 $R^1 \sim R^6$ 与式(1)相同。式(5)中,B、 Ar^1 及 Ar^2 与式(1)相同。

[0132] [化学式10]



[0134] [化学式11]

[0135] $H_2N-Ar^1-B-Ar^2-NH_2$ (5)

[0136] 聚酰亚胺(P)可以包含源自与四羧酸二酐(C)不同的其他四羧酸二酐的结构单元。其他四羧酸二酐没有特别限定,可使用已知的四羧酸二酐。作为其他四羧酸二酐,可举出均苯四甲酸二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)双邻苯二甲酸酐等。

[0137] 在聚酰亚胺(P)中,源自四羧酸二酐(C)的结构单元相对于源自四羧酸二酐的全部结构单元而言的比率p1例如为50mol%以上,优选为70mol%以上,更优选为90mol%以上。比率p1也可以为100mol%。

[0138] 聚酰亚胺(P)可以包含源自与二胺化合物(D)不同的其他二胺化合物的结构单元。其他二胺化合物没有特别限定,可使用已知的二胺化合物。作为其他二胺化合物,可举出苯二胺、二氨基苯甲酸、二氨基联苯、二氨基二苯基甲烷等。作为一例,聚酰亚胺(P)可以包含源自二氨基苯甲酸(例如,3,5-二氨基苯甲酸)的结构单元。包含源自二氨基苯甲酸的结构单元的聚酰亚胺(P)适于增加从分离膜10透过的水的通量。

[0139] 在聚酰亚胺(P)中,源自二胺化合物(D)的结构单元相对于源自二胺化合物的全部结构单元而言的比率p2例如为50mol%以上,优选为70mol%以上,更优选为90mol%以上。

比率p2也可以为100mol%。

[0140] 聚酰亚胺(P)例如可通过以下的方法来制作。首先,使二胺化合物(D)溶解于溶剂,得到溶液。作为溶剂,例如可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、1,3-二氧杂环戊烷等极性有机溶剂。接下来,向所得到的溶液中缓缓添加四羧酸二酐(C)。由此,四羧酸二酐(C)及二胺化合物(D)进行反应,形成了聚酰胺酸。四羧酸二酐(C)的添加例如可于室温(25℃)以下的温度在搅拌条件下进行3~20小时。

[0141] 接下来,通过将聚酰胺酸进行酰亚胺化,能够得到聚酰亚胺(P)。作为酰亚胺化的方法,例如可举出化学酰亚胺化法及热酰亚胺化法。化学酰亚胺化法是使用脱水缩合剂将聚酰胺酸进行酰亚胺化的方法。化学酰亚胺化法可以在室温条件下进行,也可以在加热条件下进行。作为脱水缩合剂,例如可举出乙酸酐、吡啶及三乙胺。热酰亚胺化法是通过加热处理将聚酰胺酸进行酰亚胺化的方法。加热处理的温度例如为180℃以上。

[0142] 基体4中的聚酰亚胺(P)的含有率例如为50wt%以上,优选为60wt%以上,更优选为70wt%以上,进一步优选为80wt%以上,特别优选为90wt%以上。基体4例如实质上由聚酰亚胺(P)形成。

[0143] 分离功能层1中的基体4的含有率例如为70wt%以上。基体4的含有率的上限值没有特别限定,可以为99wt%,也可以为95wt%。

[0144] 分离功能层1的厚度没有特别限定,例如为50μm以下,优选为30μm以下,更优选为20μm以下。分离功能层1的厚度可以为1μm以上,可以为5μm以上,可以为10μm以上。

[0145] 多孔性支承体2只要为能够支承分离功能层1的支承体,则没有特别限定。作为多孔性支承体2,例如可举出无纺布;多孔聚四氟乙烯;芳香族聚酰胺纤维;多孔金属;烧结金属;多孔陶瓷;多孔聚酯;多孔尼龙;活性炭纤维;胶乳;硅酮;硅橡胶;包含选自聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯、聚碳酸酯、聚砒、聚醚醚酮、聚丙烯腈、聚酰亚胺及聚苯醚组成的组中的至少1者的透过性(多孔)聚合物;具有连续气泡或独立气泡的金属发泡体;具有连续气泡或独立气泡的聚合物发泡体;二氧化硅;多孔玻璃;网筛等。多孔性支承体2也可以为将上述物质中的2种以上组合所得者。

[0146] 多孔性支承体2具有例如0.01~0.4μm的平均孔径。多孔性支承体2的厚度没有特别限定,例如为10μm以上,优选为20μm以上,更优选为50μm以上。多孔性支承体2的厚度例如为300μm以下,优选为200μm以下,更优选为75μm以下。

[0147] 分离膜10可通过将分离功能层1形成于多孔性支承体2之上而制作。分离功能层1例如可通过以下的方法来制作。首先,制备包含填料3和基体4的材料的涂布液。作为涂布液的溶剂,可以使用1,3-二氧杂环戊烷等有机溶剂。也可以对涂布液进行超声波处理以提高填料3在涂布液中的分散性。接下来,将涂布液涂布于多孔性支承体2之上,由此得到涂布膜。通过使涂布膜干燥,可形成分离功能层1。由此,能够制作分离膜10。

[0148] 需要说明的是,基体4包含聚酰亚胺的情况下,涂布液所含的基体4的材料可以为聚酰胺酸。在该情况下,可以通过在将涂布液涂布于多孔性支承体2之上后,使聚酰胺酸进行酰亚胺化从而形成分离功能层1。

[0149] 作为本实施方式的分离膜10的用途,例如可举出从包含醇和水的混合液体中分离水的用途。在该用途中,分离膜10适于提高从分离膜10透过的水的通量。其中,分离膜10的用途不限于从上述的混合液体中分离水的用途。在本说明书中,所谓“水的通量”,是指在分

离膜10的膜面积为 1m^2 的情况下、在1小时内从分离膜10透过的水的重量。作为一例,在使由乙醇及水形成的混合液体接触分离膜10的一个面的状态下,对与分离膜10的另一个面相邻的空间进行减压时,从分离膜10透过的水的通量 F 例如大于 $0.36\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$,优选为 $0.40\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上,更优选为 $0.45\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上,进一步优选为 $0.50\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上。水的通量 F 的上限值没有特别限定,例如为 $1.00\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 。

[0150] 详细而言,水的通量 F 可通过以下的方法来测定。首先,在使由乙醇及水形成的混合液体接触分离膜10的一个面(例如分离膜10的分离功能层侧的主面11)的状态下,对与分离膜10的另一面(例如分离膜10的多孔性支承体侧的主面12)相邻的空间进行减压。由此,可得到透过了分离膜10的透过流体。上述操作中,在将混合液体的温度设为 20°C 而测定的情况下,混合液体中的乙醇的浓度为 $50\text{vol}\%$ ($44\text{wt}\%$)。与分离膜10接触的混合液体的温度为 60°C 。与分离膜10的另一个面相邻的空间以空间内的压力比测定环境中的大气压小 100kPa 的方式被减压。接下来,对透过流体的重量及透过流体中的水的重量比率进行测定。基于所得到的结果,能够确定水的通量 F 。

[0151] 在上述的水的通量 F 的测定条件中,分离膜10的水相对于乙醇的分离系数 α 例如为20以上,优选为30以上,更优选为35以上,进一步优选为40以上。分离系数 α 的上限值没有特别限定,例如为500。分离系数 α 为20以上的分离膜10充分地适于从包含醇和水的混合液体中分离水的用途。

[0152] 需要说明的是,分离系数 α 可由下式算出。下式中, X_A 及 X_B 分别为混合液体中的水的体积比率及醇的体积比率。 Y_A 及 Y_B 分别为透过了分离膜10的透过流体中的水的体积比率及醇的体积比率。

[0153] 分离系数 $\alpha = (Y_A/Y_B) / (X_A/X_B)$

[0154] 本实施方式的分离膜10适于提高透过流体的通量。特别地,在从包含醇和水的混合液体中分离水的情况下,分离膜10适于提高从分离膜10透过的水的通量。该特性起因于分离膜10所含的金属有机结构体 S 。

[0155] 需要说明的是,上述的金属有机结构体 S 也可以以除分离膜10以外的其他形态用于从包含醇和水的混合液体中分离水的用途。例如,若直接在包含醇和水的混合液体中添加上述的填料3,则填料3优先地或选择性地吸附混合液体所含的水。由此,能够从混合液体中分离水。如上所述,包含金属有机结构体 S 的填料3也可以作为针对水的吸附剂来发挥功能。若对吸附了水的填料3进行干燥处理,则能够重复使用填料3。

[0156] (膜分离装置的实施方式)

[0157] 如图2所示,本实施方式的膜分离装置100具备分离膜10及罐20。罐20具备第1室21及第2室22。分离膜10配置于罐20的内部。在罐20的内部,分离膜10将第1室21和第2室22隔开。分离膜10从罐20的1对壁面中的一个壁面延伸至另一个壁面。

[0158] 第1室21具有入口21a及出口21b。第2室22具有出口22a。入口21a、出口21b及出口22a各自例如为形成于罐20的壁面的开口。

[0159] 使用了膜分离装置100的膜分离例如通过以下的方法来进行。首先,经由入口21a,将包含醇和水的混合液体30供给至第1室21。由此,能够使混合液体30接触分离膜10的一个面。混合液体30的醇例如为与水共沸的低级醇。醇优选为乙醇,但也可以为异丙醇(IPA)。混合液体30中的醇的浓度例如为 $10\text{wt}\%$ 以上,优选为 $20\text{wt}\%$ 以上。分离膜10尤其适于从醇的

浓度为中等程度(20wt%~80wt%,尤其是30wt%~70wt%)的混合液体30中分离水。其中,混合液体30中的醇的浓度可以为80wt%以上。混合液体30可以实质上由醇及水形成。混合液体30的温度可以高于所用的醇的沸点,但优选低于醇的沸点。混合液体30的温度例如为25℃以上,优选为40℃以上,更优选为60℃以上。混合液体30的温度可以为75℃以下。

[0160] 接下来,在使混合液体30接触分离膜10的一个面的状态下,对与分离膜10的另一个面相邻的空间进行减压。详细而言,经由出口22a对第2室22内进行减压。膜分离装置100可以还具备用于对第2室22内进行减压的泵(未图示)。第2室22以第2室22内的空间比测定环境中的大气压小例如10kPa以上、优选50kPa以上、更优选100kPa以上的方式进行减压。

[0161] 通过对第2室22内进行减压,能够在分离膜10的另一个面侧得到水的含有率高于混合液体30的透过流体35。即,透过流体35被供给至第2室22。透过流体35例如包含水作为主成分。其中,透过流体35除了水之外还可以包含少量的醇。透过流体35可以为气体,也可以为液体。透过流体35经由出口22a排出至罐20的外部。

[0162] 混合液体30中的醇的浓度从第1室21的入口21a朝向出口21b逐渐上升。在第1室21中处理后的混合液体30(浓缩流体36)经由出口21b排出至罐20的外部。

[0163] 本实施方式的膜分离装置100优选用于渗透气化法。然而,膜分离装置100也可以用于其他的膜分离方法、例如蒸气透过法。即,在上述膜分离方法中,可以替代混合液体30而使用包含气态醇和气态水的混合气体。本实施方式的膜分离装置100适于流通式(连续式)的膜分离方法。其中,本实施方式的膜分离装置100可以用于间歇式的膜分离方法。

[0164] (膜分离装置的变形例)

[0165] 如图3所示,本实施方式的膜分离装置110具备中心管41及层叠体42。层叠体42包含分离膜10。膜分离装置110为螺旋型的膜元件。

[0166] 中心管41具有圆筒形状。在中心管41的表面形成有用于使透过流体35流入中心管41的内部的多个孔。作为中心管41的材料,例如可举出丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚树脂(ABS树脂)、聚苯醚树脂(PPE树脂)、聚砜树脂(PSF树脂)等树脂;不锈钢、钛等金属。中心管41的内径处于例如20~100mm的范围内。

[0167] 层叠体42除了分离膜10之外,还包含供给侧流路件43及透过侧流路件44。层叠体42卷绕于中心管41的周围。膜分离装置110可以还具有外包装件(未图示)。

[0168] 作为供给侧流路件43及透过侧流路件44,例如可以使用由聚苯硫醚(PPS)或乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)形成的树脂制网状物。

[0169] 使用了膜分离装置110的膜分离例如通过以下的方法来进行。首先,将混合液体30供给至经卷绕的层叠体42的一端。对中心管41的内部空间进行减压。由此,透过了层叠体42的分离膜10的透过流体35移动至中心管41的内部。透过流体35经由中心管41排出至外部。用膜分离装置110处理后的混合液体30(浓缩流体36)从经卷绕的层叠体42的另一端排出至外部。由此,能够从混合液体30中分离水。

[0170] 实施例

[0171] 以下,通过实施例及比较例来更详细地说明本发明,但本发明不限于此。

[0172] (例1)

[0173] 首先,使氯化锆(ZrCl_4 ;Nacalai Tesque公司制)1.54g和2-氨基对苯二甲酸(东京化成工业公司制)1.21g溶解于DMF(Nacalai Tesque公司制)68.8mL中。向所得到的溶液中

加入浓盐酸 (Nacalai Tesque公司制) 0.66mL, 充分地搅拌。接下来, 将溶液设置于高压釜 (100mL) 中, 利用溶剂热法 (100℃, 24h) 进行结晶化。对于所生成的粉体, 放置冷却至室温 (25℃) 后, 利用离心分离机 (6000rpm) 进行分离操作。利用甲醇对该粉体进行3次清洗, 由此, 从粉体中除去未反应的原料。将所得到的黄色粉末添加至甲醇100mL中, 搅拌一夜。利用离心分离机 (6000rpm) 对该粉末进行分离, 于70℃进行干燥。由此, 得到例1的金属有机结构体 (UiO-66 (Zr) -NH₂)。

[0174] 对于例1的金属有机结构体, 通过¹H-NMR测定及X射线衍射 (XRD: X-ray diffraction) 测定来分析结构。在¹H-NMR测定中使用了日本电子公司制的JNM-ECS400。在XRD测定中使用了Rigaku公司制的全自动水平多目的X射线衍射装置Smart Lab。

[0175] 对于例1的金属有机结构体, 通过以下的方法测定了在DMF中的Zeta电位。首先, 向DMF30mL中加入金属有机结构体5mg, 制作悬浮液。对悬浮液进行超声波处理 (20min), 由此使金属有机结构体均匀地分散于DMF中。对于该悬浮液, 使用Zeta电位・粒径测定系统 (大塚电子公司制的ELSZ-DN2) 测定Zeta电位3次, 将其平均值确定为金属有机结构体在DMF中的Zeta电位。

[0176] 进而, 对包含例1的金属有机结构体的分离膜的特性进行评价。分离膜通过以下的方法来制作。首先, 作为四羧酸二酐, 准备双 (1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-羧酸) 乙烯 (式 (4) 中A为连接基团18且R¹~R⁶为氢原子的化合物)。作为二胺化合物, 准备4,4'-二氨基二苯醚 (式 (5) 中B为连接基团21且Ar¹及Ar²为对亚苯基的化合物) 及3,5-二氨基苯甲酸。接下来, 使二胺化合物溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮中, 得到溶液。在室温条件下向所得到的溶液中添加四羧酸二酐, 由此得到聚酰胺酸。接下来, 使用三乙胺及乙酸酐将聚酰胺酸进行化学酰亚胺化, 由此得到聚酰亚胺。化学酰亚胺化在N-甲基-2-吡咯烷酮中在60℃的条件下进行。在聚酰亚胺中, 源自3,5-二氨基苯甲酸的结构单元相对于源自二胺化合物的全部结构单元而言的比率为10mol%。

[0177] 接下来, 使聚酰亚胺溶解于1,3-二氧杂环戊烷, 得到溶液。接下来, 向包含例1的金属有机结构体的分散液中添加聚酰亚胺的溶液。通过将所得到的混合液涂布于多孔性支承体上而得到涂布膜。作为多孔性支承体, 使用日东电工公司制的UF膜 (超滤膜) RS-50 (PVDF多孔层与PET无纺布的层叠体)。涂布膜形成于RS-50的PVDF多孔层上。接下来, 通过使涂布膜干燥, 从而形成分离功能层。分离功能层中的金属有机结构体的含有率为5wt%。由此, 得到特性评价用的分离膜。

[0178] 接下来, 通过以下的方法, 测定分离膜的分离系数 α 和透过了分离膜的水的通量。首先, 将分离膜设置于金属池中, 用O型环密封以免发生泄漏。接下来, 向金属池内注入250mL的混合液体, 以使混合液体与分离膜的分离功能层侧的主面接触。混合液体实质上由乙醇及水形成。在将混合液体的温度设为20℃而测定的情况下, 混合液体中的乙醇的浓度为50vol%。接下来, 通过热水浴将金属池加热至60℃。确认金属池内的混合液体的温度为60℃后, 对与分离膜的多孔性支承体侧的主面相邻的金属池内的空间进行减压。此时, 该空间以空间内的压力比测定环境中的大气压小100kPa的方式被减压。由此, 得到气态透过流体。使用-196℃的液氮, 对气态透过流体进行冷却, 由此将透过流体进行液化。使用气相色谱, 对液态透过流体的组成进行分析。基于透过流体的组成、透过流体的重量等, 算出分离膜的分离系数 α 和透过了分离膜的水的通量F。

[0179] (例2)

[0180] 将例1的金属有机结构体 (UiO-66 (Zr) -NH₂) 0.5g、及2-羟基对苯二甲酸 (东京化成工业公司制) 0.5g添加至DMF33mL中,于室温搅拌10分钟。将所得到的悬浮液加热至120℃,进行5分钟(0.08小时)搅拌。将悬浮液放置冷却至室温后,利用离心分离机(6000rpm)回收悬浮液中的粉体。将所得到的黄色粉末添加至甲醇100mL中,搅拌一夜。利用离心分离机(6000rpm)回收粉体,于70℃进行干燥。由此,得到例2的金属有机结构体 (UiO-66 (Zr) -NH₂, OH)。对于例2的金属有机结构体,通过与例1相同的方法进行结构分析、DMF中的Zeta电位测定及分离膜的特性评价。进而,基于金属有机结构体的¹H-NMR测定的结果,算出金属有机结构体中的第2官能团(羟基)的摩尔数相对于第1官能团(氨基)的摩尔数与第2官能团的摩尔数的合计值而言的比率P1。

[0181] (例3)

[0182] 除了将分离功能层中的金属有机结构体的含有率变更为10wt%之外,通过与例2相同的方法进行分离膜的特性评价。

[0183] (例4)

[0184] 将例1的金属有机结构体 (UiO-66 (Zr) -NH₂) 0.5g、及2-硝基对苯二甲酸 (东京化成工业公司制) 1.68g添加至DMF33mL中,于室温搅拌10分钟。将所得到的悬浮液加热至120℃,进行5分钟(0.08小时)搅拌。将悬浮液放置冷却至室温后,利用离心分离机(6000rpm)回收悬浮液中的粉体。将所得到的黄色粉末添加至甲醇100mL中,搅拌一夜。利用离心分离机(6000rpm)回收粉体,于70℃进行干燥。由此,得到例4的金属有机结构体 (UiO-66 (Zr) -NH₂, NO₂)。对于例4的金属有机结构体,通过与例1相同的方法进行结构分析、DMF中的Zeta电位测定及分离膜的特性评价。进而,基于金属有机结构体的¹H-NMR测定的结果,算出金属有机结构体中的第2官能团(硝基)的摩尔数相对于第1官能团(氨基)的摩尔数与第2官能团的摩尔数的合计值而言的比率P1。

[0185] (例5)

[0186] 将例1的金属有机结构体 (UiO-66 (Zr) -NH₂) 0.5g、及偏苯三酸 (Nacalai Tesque公司制) 0.58g添加至DMF33mL中,于室温搅拌10分钟。将所得到的悬浮液加热至120℃,进行5分钟(0.08小时)搅拌。将悬浮液放置冷却至室温后,利用离心分离机(6000rpm)回收悬浮液中的粉体。将所得到的黄色粉末添加至甲醇100mL中,搅拌一夜。利用离心分离机(6000rpm)回收粉体,于70℃进行干燥。由此,得到例5的金属有机结构体 (UiO-66 (Zr) -NH₂, COOH)。对于例5的金属有机结构体,通过与例1相同的方法进行结构分析、DMF中的Zeta电位测定及分离膜的特性评价。进而,基于金属有机结构体的¹H-NMR测定的结果,算出金属有机结构体中的第2官能团(羧基)的摩尔数相对于第1官能团(氨基)的摩尔数与第2官能团的摩尔数的合计值而言的比率P1。

[0187] (例6)

[0188] 除了对已加热至120℃的悬浮液进行24小时搅拌之外,通过与例5相同的方法得到例6的金属有机结构体 (UiO-66 (Zr) -NH₂, COOH)。对于例6的金属有机结构体,通过与例1相同的方法进行结构分析及分离膜的特性评价。进而,基于金属有机结构体的¹H-NMR测定的结果,算出金属有机结构体中的第2官能团(羧基)的摩尔数相对于第1官能团(氨基)的摩尔数与第2官能团的摩尔数的合计值而言的比率P1。

[0189] (例7)

[0190] 首先,将硝酸氧锆 ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Nacalai Tesque公司制) 1.80g和偏苯三酸 3.27g加入DMF 54mL及苯甲酸 36.4g的混合液中,进行搅拌从而使它们溶解。接下来,将溶液设置于高压釜(100mL)中,利用溶剂热法(150℃, 24h)进行结晶化。对于所生成的粉体,放置冷却至室温后,利用离心分离机(6000rpm)进行分离操作。利用甲醇对该粉体进行3次清洗,由此,从粉体中除去未反应的原料。利用离心分离机(6000rpm)回收所得到的粉末,添加至甲醇40mL中,搅拌一夜。利用离心分离机(6000rpm)对该粉末进行分离,于70℃进行干燥。由此,得到例7的金属有机结构体(UiO-66(Zr)-COOH)。对于例7的金属有机结构体,通过与例1相同的方法进行结构分析、DMF中的Zeta电位测定及分离膜的特性评价。

[0191] (例8)

[0192] 将例1的金属有机结构体(UiO-66(Zr)-NH₂) 0.5g、及对苯二甲酸(Nacalai Tesque公司制) 1.25g添加至DMF 33mL中,于室温搅拌10分钟。将所得到的悬浮液加热至120℃,进行5分钟(0.08小时)搅拌。将悬浮液放置冷却至室温后,利用离心分离机(6000rpm)回收悬浮液中的粉体。将所得到的黄色粉末添加至甲醇100mL中,搅拌一夜。利用离心分离机(6000rpm)回收粉体,于70℃进行干燥。由此,得到例8的金属有机结构体(UiO-66(Zr)-NH₂, H)。对于例8的金属有机结构体,通过与例1相同的方法进行结构分析、DMF中的Zeta电位测定及分离膜的特性评价。进而,基于金属有机结构体的¹H-NMR测定的结果,算出金属有机结构体中的对苯二甲酸的摩尔数相对于2-氨基对苯二甲酸的摩尔数与对苯二甲酸的摩尔数的合计值而言的比率。

[0193] [表3]

[0194]

	金属有机结构体						分离膜的评价		
	种类	第1官能团	第2官能团	修饰时间(h)*1	比率P1(摩尔%)*2	DMF中的Zeta电位(mV)	金属有机结构体的含有率(wt%)	分离系数α	水的通量F(kg/m ² /hr)
例1	UiO-66-NH ₂	-NH ₂	-	-	-	5.0	5	47.3	0.36
例2	UiO-66-NH ₂ , OH	-NH ₂	-OH	0.08	6.8	-3.0	5	37.5	0.41
例3	UiO-66-NH ₂ , OH	-NH ₂	-OH	0.08	6.8	-3.0	10	47.5	0.48
例4	UiO-66-NH ₂ , NO ₂	-NH ₂	-NO ₂	0.08	5.0	-2.0	5	34.2	0.45
例5	UiO-66-NH ₂ , COOH	-NH ₂	-COOH	0.08	12.6	-8.0	5	42.2	0.54
例6	UiO-66-NH ₂ , COOH	-NH ₂	-COOH	24	46.7	-	5	34.7	0.30
例7	UiO-66-COOH	-	-COOH	-	-	-37.0	5	48.8	0.29
例8	UiO-66-NH ₂ , H	-NH ₂	-	0.08	11.1(*3)	18.0	5	51.0	0.23

[0195] (*1) 在PSE法中对经加热的悬浮液进行搅拌的时间

[0196] (*2) 金属有机结构体中的第2官能团的摩尔数相对于第1官能团的摩尔数与第2官能团的摩尔数的合计值而言的比率

[0197] (*3) 金属有机结构体中的2-氨基对苯二甲酸的摩尔数和对苯二甲酸的摩尔数

[0198] 如由表3可知的那样,与其他金属有机结构体相比,包含第2官能团(羟基、硝基或羧基)且比率P1被调整为30摩尔%以下的例2~5的金属有机结构体适于提高从分离膜透过的透过流体(水)的通量F。在例2~5中,分离膜的分离系数 α 为20以上,是实用上充分的值。需要说明的是,在例1~8中,特性评价用的分离膜中的分离功能层的厚度被统一为1~1.5 μ m。在不添加金属有机结构体的情况下制作特性评价用的分离膜的情况下,分离膜的分离系数 α 为66.6,水的通量F为0.21kg/m²/hr。

[0199] 产业上的可利用性

[0200] 本实施方式的金属有机结构体适于分离膜的填料。该分离膜在从包含醇和水的混合液体中分离水的用途、尤其是生物乙醇的纯化中是有用的。

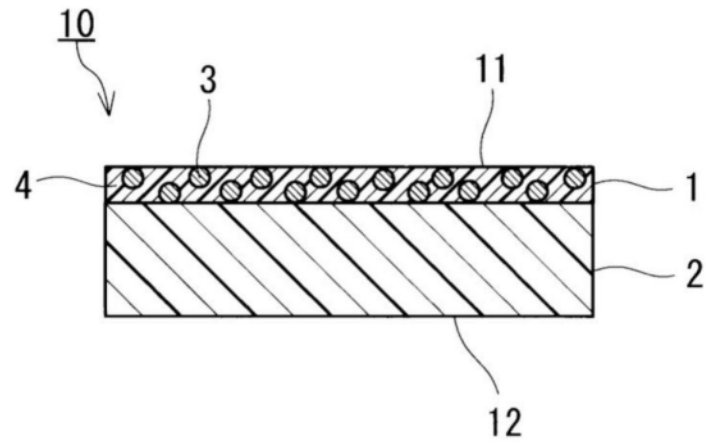


图1

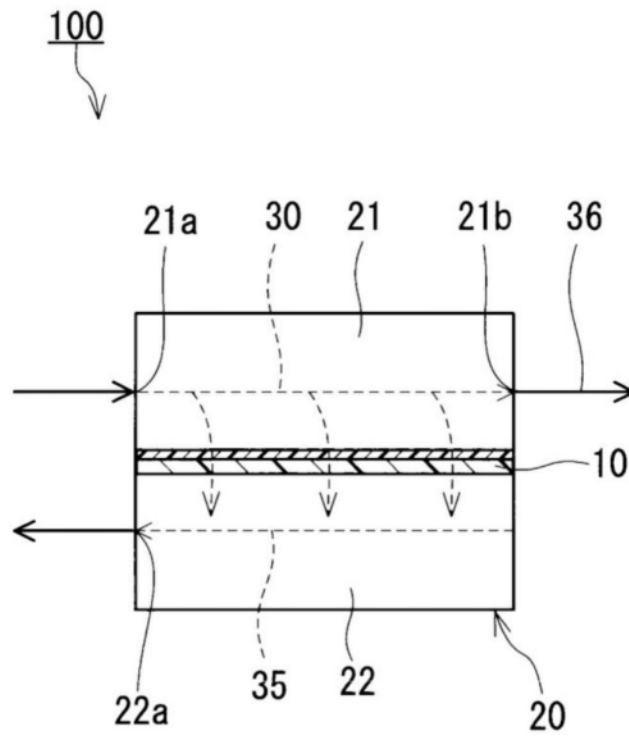


图2

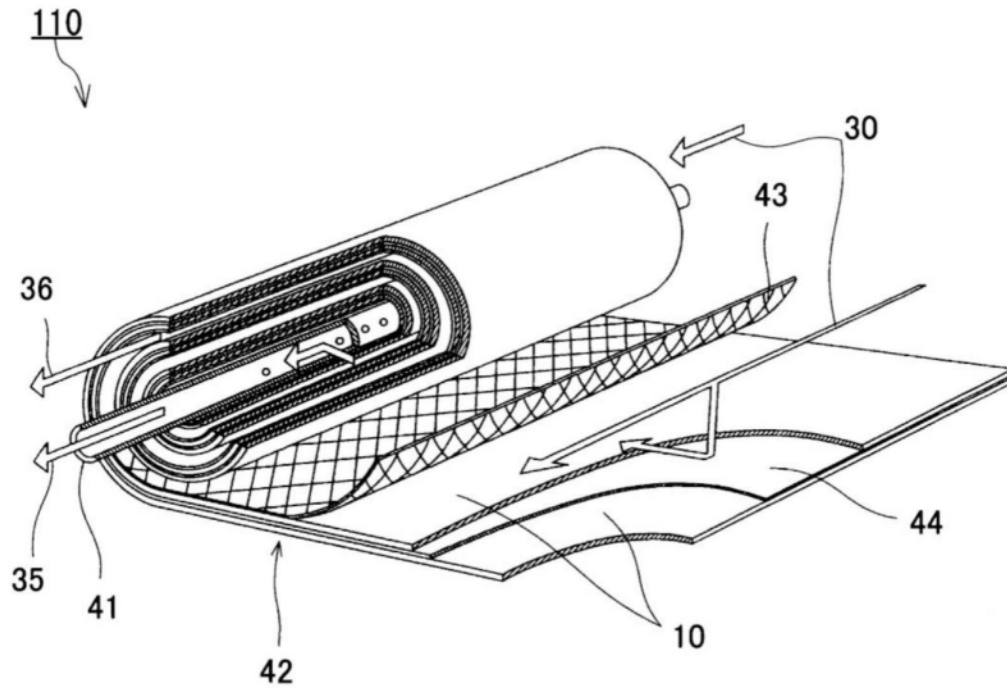


图3