



(10) 授权公告号 CN 111032191 B

(45) 授权公告日 2023.01.20

(21) 申请号 201880054160.0

(22) 申请日 2018.08.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111032191 A

(43) 申请公布日 2020.04.17

(30) 优先权数据
2017-158896 2017.08.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/029302 2018.08.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/039242 JA 2019.02.28

(73) 专利权人 东京应化工业株式会社
地址 日本神奈川县
专利权人 株式会社纳米膜技术

(72) 发明人 野口拓也 先崎尊博 绪方寿幸
国武丰喜 藤川茂纪 有吉美帆

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

专利代理师 杨宏军

(51) Int.Cl.
B01D 53/22 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/70 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2010240622 A, 2010.10.28
JP 2015100778 A, 2015.06.04
JP 2013013887 A, 2013.01.24
CN 105120990 A, 2015.12.02
US 6503295 B1, 2003.01.07
G.Firpo et al.. "Permeability
thickness dependence of
polydimethylsiloxane (PDMS) membranes".
《Journal of Membrane Science》. 2015, 第481
卷第1-8页.

审查员 宋雪梅

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

气体分离方法及气体分离膜

(57) 摘要

本发明提供在气体分离膜的两面的压力差为1个大气压以下那样的平稳条件下,能良好地分离混合气体中的微量成分的气体分离方法,和在该气体分离方法中适宜使用的气体分离膜。在使用气体分离膜、从包含浓度为1000质量ppm以下的特定的气体(A)的混合气体中使气体(A)选择性透过的气体分离方法中,通过使用膜厚为1 μm以下的极薄的气体分离膜,从而在气体分离膜的两面的压力差为1个大气压以下那样的平稳条件下,良好地分离气体(A)。

1. 气体分离方法, 其为使用气体分离膜从混合气体中使特定的气体 (A) 选择性透过的
气体分离方法,

所述气体分离方法包括将所述混合气体供给至所述气体分离膜的一个面的步骤,

所述气体分离膜是在牺牲膜的表面涂布包含聚二甲基硅氧烷的溶液之后、从得到的涂
布膜去除溶剂从而在牺牲膜上形成的、并且使牺牲膜溶解于可溶解牺牲膜的液体而得的聚
二甲基硅氧烷膜,

所述气体分离膜的膜厚为200nm以下,

所述混合气体中的所述气体 (A) 的浓度为10000质量ppm以下,

利用所述气体分离膜的所述气体 (A) 的选择性透过在所述气体分离膜的两面处的压力
差为1个大气压以下的条件下进行。

2. 根据权利要求1所述的气体分离方法, 其中, 作为所述气体分离膜, 不包括经氧等离
子体处理的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 膜。

3. 根据权利要求1所述的气体分离方法, 其中, 所述气体分离膜与多孔质的支撑膜层
叠, 并且, 具有在与所述支撑膜的接触面处即便在所述支撑膜中的孔部上也能以平坦的膜
的形式存在的自立性。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的气体分离方法, 其中, 所述气体 (A) 为二氧化碳。

5. 气体分离膜, 其是用于从气体分离膜中选择性透过从而使混合气体中的特定的气体
(A) 的浓度降低的气体分离膜,

所述混合气体中的所述气体 (A) 的浓度为10000质量ppm以下,

利用所述气体分离膜的所述气体 (A) 的选择性透过在所述气体分离膜的两面处的压力
差为1个大气压以下的条件下进行,

所述气体分离膜是在牺牲膜的表面涂布包含聚二甲基硅氧烷的溶液之后、从得到的涂
布膜去除溶剂从而在牺牲膜上形成的、并且使牺牲膜溶解于可溶解牺牲膜的液体而得的膜
厚为200nm以下的由聚二甲基硅氧烷形成的膜,

其中, 所述气体分离膜不包括经氧等离子体处理的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 膜。

6. 根据权利要求5所述的气体分离膜, 在与多孔质的支撑膜层叠的情况下, 所述气体分
离膜具有在与所述支撑膜的接触面处即便在所述支撑膜中的孔部上也能以平坦的膜
的形式存在的自立性。

7. 根据权利要求5或6所述的气体分离膜, 其显示出下述特性: 随着使所述混合气体向
所述气体分离膜的供给量或流量降低, 能使被所述气体分离膜处理后的所述混合气体中的
所述气体 (A) 的浓度降低。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的气体分离膜, 其中, 所述气体 (A) 为二氧化碳。

9. 气体分离膜的用途, 其包含:

从气体分离膜中选择性透过从而使混合气体中的特定的气体 (A) 的10000质量ppm以下
的浓度进一步降低,

利用所述气体分离膜的所述气体 (A) 的选择性透过在所述气体分离膜的两面处的压力
差为1个大气压以下的条件下进行,

所述气体分离膜是在牺牲膜的表面涂布包含聚二甲基硅氧烷的溶液之后、从得到的涂
布膜去除溶剂从而在牺牲膜上形成的、并且使牺牲膜溶解于可溶解牺牲膜的液体而得的膜

厚为200nm以下的由聚二甲基硅氧烷形成的膜。

10. 根据权利要求9所述的用途,其中,作为所述气体分离膜,不包括经氧等离子体处理的聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜。

11. 根据权利要求9所述的用途,其中,在将所述气体分离膜与多孔质的支撑膜层叠的情况下,所述气体分离膜具有在与所述支撑膜的接触面处即便在所述支撑膜中的孔部上也能以平坦的膜的形式存在的自立性。

12. 根据权利要求9~11中任一项所述的用途,其显示出下述特性:随着使所述混合气体向所述气体分离膜的供给量或流量降低,能使被所述气体分离膜处理后的所述混合气体中的所述气体(A)的浓度降低。

13. 根据权利要求9~12中任一项所述的用途,其中,所述气体(A)为二氧化碳。

14. 根据权利要求1所述的气体分离方法,其中,所述压力差为0.5个大气压以下。

15. 根据权利要求9所述的用途,其中,所述压力差为0.5个大气压以下。

气体分离方法及气体分离膜

技术领域

[0001] 本发明涉及气体分离方法及气体分离膜。

背景技术

[0002] 以往,出于在各种混合气体中使特定气体的浓度升高或降低的目的,采用使用气体分离膜的气体分离方法。

[0003] 例如,作为可应用于下述利用气体分离膜的气体分离工艺的气体分离膜,提出了由特定构造的聚酰亚胺树脂形成的膜,所述气体分离工艺中,作为分离气体的驱动力,利用由(在配管内的)天然气的流动而产生的压力的(参见专利文献1。)

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:2016-137484号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 然而,对于在空调等用途中的、在气体分离膜的两面的压力差为1个大气压以下那样的平稳条件下良好地分离混合气体中的微量成分的方法并未进行充分研究。

[0009] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其目的在于,提供在气体分离膜的两面的压力差为1个大气压以下那样的平稳条件下能良好地分离混合气体中的微量成分的气体分离方法,和在该气体分离方法中所适宜使用的气体分离膜。

[0010] 用于解决课题的方案

[0011] 本申请的发明人发现:在使用气体分离膜从包含浓度为1000质量ppm以下的特定气体(A)的混合气体中使气体(A)选择性透过的气体分离方法中,通过使用膜厚为1 μ m以下的极薄气体分离膜,从而即便在气体分离膜的两面处的压力差为1个大气压以下那样的平稳条件下,也能够良好地将气体(A)分离,从而完成了本发明。

[0012] 本发明的第1方式为气体分离方法,其为使用气体分离膜从混合气体中使特定的气体(A)选择性透过的气体分离方法,

[0013] 前述气体分离方法包括将混合气体供给至前述气体分离膜的一个面,

[0014] 气体分离膜的膜厚为1 μ m以下,

[0015] 混合气体中的前述气体(A)的浓度为10000质量ppm以下,

[0016] 利用气体分离膜的气体(A)的选择性透过在气体分离膜的两面处的压力差为1个大气压以下的条件下进行。

[0017] 本发明的第2方式为气体分离膜,其是用于从气体分离膜中选择性透过从而使混合气体中的气体(A)的浓度降低的气体分离膜,混合气体中的气体(A)的浓度为10000质量ppm以下,

[0018] 利用气体分离膜的气体(A)的选择性透过在气体分离膜的两面处的压力差为1个

大气压以下的条件下进行,

[0019] 前述气体分离膜为膜厚为 $1\mu\text{m}$ 以下的由聚合物形成的膜。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能够提供在气体分离膜的两面的压力差为1个大气压以下那样的平稳条件下,能良好地分离混合气体中的微量成分的气体分离方法、和在该气体分离方法中所适宜使用的气体分离膜。

具体实施方式

[0022] 《气体分离方法》

[0023] 气体分离方法为使用气体分离膜从混合气体中使特定的气体(A)选择性透过的气体分离方法。所述气体分离方法包括:将混合气体供给至气体分离膜的一个面。

[0024] 作为气体分离膜,使用膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下的薄膜。

[0025] 此外,混合气体中的前述气体(A)的浓度为10000质量ppm以下。

[0026] 并且,为利用气体分离膜的气体(A)的选择性透过在气体分离膜的两面处的压力差为1个大气压以下的条件下进行的气体分离方法。在气体分离膜的两面处的压力差可以为0.5个大气压以下,也可以为0.01个大气压以下。

[0027] 根据以上的条件,包含10000质量ppm以下的微量的气体(A)的混合气体透过气体分离膜,从而气体(A)选择性地透过气体分离膜,能够提高透过后的混合气体中的气体(A)的浓度。此外,能够使未透过气体分离膜的混合气体中的气体(A)的浓度降低。

[0028] 混合气体中的气体(A)的浓度可以为5000质量ppm以下、也可以为3000质量ppm以下、也可以为2000质量ppm以下、也可以为1000质量ppm以下。

[0029] 本申请的发明人发现:在使用气体分离膜从以10000质量ppm以下的低浓度包含特定的气体(A)的混合气体中使气体(A)选择性透过的情况下,在气体分离膜的膜厚为 $1\mu\text{m}$ 以下的范围内,膜厚越薄,特定的气体(A)的气体透过率气体透过率(GPU)越显著提高,从而完成了本发明。

[0030] 由膜厚变薄导致的特定的气体(A)的气体透过率(GPU)的增加超出了比例关系、反比例关系,在纵轴为气体(A)的气体透过率(GPU)、横轴为膜厚的坐标平面上,近似为对数函数。

[0031] 作为混合气体中所含的气体(A),从易于利用气体分离膜膜厚的调整来调整气体透过率(GPU)、具有在办公室·医院·工厂·家庭用途中的空调的需求、作为全球变暖对策的应对空气中的二氧化碳浓度提高的需求等出发,优选氧、二氧化碳。此外,从燃料电池等中所使用的燃料气体的纯化、回收的需求出发,为气体(A)也优选氢气。从半导体制造业等制造步骤、分析、冷却等中所使用的He等稀有气体回收的需求出发,也可以将上述的气体分离方法应用于稀有气体的分离·回收。

[0032] 需要说明的是,本申请的说明书以及技术方案的范围内的“气体分离”并不限于利用包含多种气体成分的混合气体透过气体分离膜来进行的多种气体成分的完全分离。

[0033] 本申请的说明书以及技术方案范围内的“气体分离”是指使包含多种气体成分的混合气体从气体分离膜透过,从而使得组成在未透过气体分离膜的供给侧的混合气体与透过气体分离膜的透过侧的混合气体中发生变化。

[0034] 即,在未透过气体分离膜的供给侧的混合气体中,若特定的气体(A)的浓度与分离前的混合气体中的特定的气体(A)的浓度相比降低即可。此外,在透过气体分离膜的透过侧的混合气体中,若特定的气体(A)的浓度与分离前的混合气体中的特定的气体(A)的浓度相比变高即可。

[0035] <气体分离膜>

[0036] 气体分离膜为膜厚为 $1\mu\text{m}$ 以下的平坦的膜。对于气体分离膜而言,为了防止由于混合气体的短路径(日文:シヨートパス)导致的气体分离性能的降低,通常优选不具备具有 1nm 以上的开口直径的贯通孔。

[0037] 气体分离膜的膜厚没有特别限定,考虑气体(A)的气体透过率(GPU)而适宜确定。气体分离膜的膜厚典型地优选 1000nm 以下,更优选 500nm 以下,特别优选 200nm 以下。从气体分离膜的强度的观点出发,气体分离膜的膜厚的下限优选 10nm 以上,更优选 20nm 以上,进一步优选 50nm 以上,特别优选 100nm 以上。

[0038] 气体分离膜的膜厚、例如能够由包含以下的1)~6):的操作的方法而确定。

[0039] 1) 准备如下的n个膜的试样:所述试样由与气体分离膜的材料相同的材料形成,各个膜厚不同,并且各个膜厚在 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下的范围内,

[0040] 2) 使用气体分离膜,在与从混合气体分离气体(A)时的操作条件相同的条件下,对于n个前述试样进行气体(A)的气体透过率(GPU)的测定,

[0041] 3) 将对于n个试样的、膜厚与在气体透过率的测定中所得到的气体(A)的气体透过率(GPU)绘制为如下的坐标平面形状,所述坐标平面形状中纵轴为涉及气体透过率的轴、横轴为涉及膜厚的轴,

[0042] 4) 基于绘制为坐标平面的、涉及试样的n个坐标数据,进行对数近似,取得与膜厚与气体(A)的气体透过率的关系相关的近似线,

[0043] 5) 当将气体(A)的所期望的气体透过率设为Y(GPU)时,求出规定的分离条件下的、所取得的近似线中的气体透过率为Y(GPU)的膜厚X,

[0044] 6) 在 $1\mu\text{m}$ 以下并且X以下的范围内确定气体分离膜的膜厚。

[0045] 上述的气体分离膜优选显示出如下特性:随着使混合气体向气体分离膜的供给量或流量降低,能使被气体分离膜处理后的混合气体中的气体(A)的浓度降低。

[0046] 使混合气体向气体分离膜的供给量或流量降低时,混合气体在气体分离膜附近的滞留时间变长。此时,气体分离膜与分离对象的混合气体的接触时间也延长。其结果,由于透过气体分离膜的气体(A)的量增加,存在被气体分离膜所处理的混合气体中的气体(A)的浓度变低的情况。

[0047] 需要说明的是,如后所述,气体分离膜优选作为由气体分离膜和支撑膜形成的层叠体来使用。作为支撑膜,可举出网、无纺布,例如海绵那样在内部具有多个空孔的多孔质膜、在面内存在多个贯通孔等的多孔质膜。其中,特别优选使用多孔质膜。

[0048] 此外,气体分离膜作为由气体分离膜和支撑膜形成的层叠体来使用的情况下,气体分离膜具有在与支撑膜的接触面处即便在支撑膜中的孔部上也能以平坦的膜的形式存在的自立性。

[0049] 气体分离膜通过具有所述自立性,从而在将气体分离膜作为由气体分离膜和支撑膜形成的层叠体使用的情况下,也容易发挥期望的气体分离性能。

[0050] 气体分离膜的材质没有特别限定。从加工的难易度等出发,作为气体分离膜的材质优选聚合物。聚合物根据透过气体分离膜的气体的种类而适宜选择。

[0051] 作为适宜的聚合物,例如,可举出有机硅树脂、聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚苯并噁唑、环氧树脂,以及丙烯酸树脂等。

[0052] 此外,还优选异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物的氢化物、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物的氢化物、异戊二烯-苯乙烯共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物的氢化物、乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物、丙烯-苯乙烯共聚物、乙烯-苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯-1-丁烯-苯乙烯共聚物、以及聚苯乙烯等苯乙烯系聚合物。

[0053] 进而,还优选乙烯-降冰片烯共聚物、丙烯-降冰片烯共聚物、乙烯-四环十二烯共聚物、丙烯-四环十二烯共聚物、乙烯-丙烯-降冰片烯共聚物、以及乙烯-丙烯-四环十二烯共聚物等环状烯烃系共聚物。

[0054] 上述的聚合物为共聚物的情况下,可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物。此外,聚合物为包含源自苯乙烯的单元的嵌段共聚物的情况下,优选在分子链的两端具有源自苯乙烯的单元的嵌段的嵌段共聚物。进而,上述的优选聚合物也可以为在分子链的两末端或单个末端具有羟基。

[0055] 在上述的聚合物之中,从良好的气体分离性能、形成期望的膜厚的气体分离膜的难易度、以及气体分离膜的机械强度等观点出发,优选有机硅树脂。作为有机硅树脂,优选聚二甲基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷等聚有机硅氧烷,更优选聚二甲基硅氧烷。

[0056] 气体分离膜以与支撑膜的层叠体的方式使用的情况下,优选气体分离膜主面的面积与层叠体主面的面积一致。在对层叠体的使用没有妨碍的范围内,气体分离膜主面的面积与层叠体主面的面积也可以不同。

[0057] <气体分离膜的制造方法>

[0058] 气体分离膜的制造方法若为能使用期望的材料来制造期望膜厚的气体分离膜的方法则没有特别限定。

[0059] 作为优选方法,可举出在以下说明的、在基板与气体分离膜之间形成牺牲膜的方法。牺牲膜为在不使基板和气体分离膜溶解的液体中可溶的膜。通过仅使牺牲膜在液体中溶解,从而能够使非常薄的气体分离膜从基板剥离而不使该非常薄的气体分离膜破损。

[0060] 首先,在由硅、玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯等形成的基板上形成牺牲膜。牺牲膜的形成方法没有特别限定,优选将牺牲膜形成用的涂布液涂布到基板上的方法。作为将液态的牺牲膜形成用的材料涂布到基板上的方法,例如,可举出使用辊涂机、逆向涂布机,棒涂机等接触转印型涂布装置;旋转器(Spinner,旋转式涂布装置)、帘涂机等非接触型涂布装置的方法。利用加热等方法使涂布后所形成的涂布膜干燥,从而形成牺牲膜。牺牲膜的膜厚没有特别限定,从使牺牲膜快速地溶解的观点出发,优选0.1~100 μm ,更优选0.5~50 μm 。

[0061] 作为牺牲膜的材料,可举出聚乙烯醇树脂、糊精、明胶、骨胶、酪朊、虫胶、阿拉伯树胶、淀粉、蛋白质、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠、聚乙烯基甲醚、甲基乙烯基醚与马来酸酐的共聚物、醋酸乙烯酯与衣康酸的共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、醋酸纤维素、羟乙基纤维素以及藻酸钠等。这些材料可以为在同种液体中可溶的多种材料的组合。从牺牲膜的强度、柔软性的观点出发,牺牲膜的材料也可以包含甘露多糖(日文:マンノン)、黄原胶以及瓜尔胶等橡

胶成分。

[0062] 使牺牲膜的材料溶解于可溶解牺牲膜的液体中,制备牺牲膜形成用的涂布液。溶解牺牲膜的液体若为不使基板和气体分离膜劣化或溶解的液体则没有特别限定。作为使牺牲膜溶解的液体的例子,可举出水、酸性或碱性的水溶液、有机溶剂以及有机溶剂的水溶液,在它们之中,优选水、酸性或碱性的水溶液以及有机溶剂。

[0063] 作为使牺牲膜的材料溶解的液体的适宜的例子,可举出有机溶剂。作为有机溶剂,可举出内酯类、酮类、多元醇类、环式醚类以及酯类的有机溶剂、芳香族系有机溶剂、醇系溶剂、萜系溶剂、烃系溶剂、石油系溶剂等。这些有机溶剂可以仅使用一种,也可以组合使用多种。

[0064] 作为内酯类的有机溶剂,可举出 γ -丁内酯等。作为酮类的有机溶剂,可举出丙酮、甲乙酮、环庚酮、环己酮、甲基正戊酮、甲基异戊酮或2-庚酮等。作为多元醇类的有机溶剂,可举出乙二醇、二乙二醇、丙二醇、或二丙二醇等。

[0065] 作为多元醇类的有机溶剂,可以为多元醇的衍生物,例如,可举出具有酯键的化合物(例如,乙二醇单醋酸酯、二乙二醇单醋酸酯、丙二醇单醋酸酯、或二丙二醇单醋酸酯等)、或具有醚键的化合物(例如,上述多元醇类或上述具有酯键的化合物的单甲基醚、单乙基醚、单丙基醚、或单丁基醚等单烷基醚或单苯基醚)等。它们之中,优选丙二醇单甲基醚醋酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲基醚(PGME)。

[0066] 作为环式醚类的有机溶剂,可举出二噁烷等。作为酯类的有机溶剂,可举出乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、或乙氧基丙酸乙酯等。

[0067] 作为芳香族系有机溶剂,可举出茴香醚、乙基苄基醚、甲酚甲基醚、二苯基醚、二苄基醚、苯乙醚、丁基苄基醚、乙基苯、二乙基苯、戊基苯、异丙基苯、甲苯、二甲苯、伞花烃、或均三甲基苯等。

[0068] 作为醇系溶剂,若可以溶解牺牲膜则没有特别限定,例如,可举出甲醇、乙醇等。

[0069] 作为萜系溶剂,例如,可举出香叶醇、橙花醇、沉香醇、柠檬醛、香茅醇、薄荷醇、异薄荷醇、新薄荷醇、 α -萜品醇、 β -萜品醇、 γ -萜品醇、萜品烯-1-醇、萜品烯-4-醇、二氢松香醇醋酸酯、1,4-桉树脑、1,8-桉树脑、冰片、香芹酮、紫罗酮、侧柏酮(ツヨン)、樟脑等。

[0070] 作为烃系溶剂,可举出直链状、分支状或环状的烃。作为该烃系溶剂,例如,可举出己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷等碳数3~15的直链状的烃;甲基辛烷等碳数4~15的分支状的烃;对薄荷烷、邻薄荷烷、间薄荷烷、二苯基薄荷烷、1,4-萜二醇、1,8-萜二醇、茨烷(日文:ボルナン)、降冰片烷、蒎烷、侧柏烷、类萜(日文:カラン)、长叶烯、 α -萜品烯、 β -萜品烯、 γ -萜品烯、 α -松萜、 β -松萜、 α -侧柏酮(α -ツジヨン)、 β -侧柏酮(β -ツジヨン)等环状的烃。

[0071] 此外,作为石油系溶剂,例如,可举出环己烷、环庚烷、环辛烷、萘、十氢化萘(decalin)、四氢化萘(tetralin)等。

[0072] 接着,在牺牲膜的表面涂布包含气体分离膜的材料溶液之后,从涂布膜去除溶剂,从而在牺牲膜上形成气体分离膜。并且,通过使牺牲膜溶解于可溶解牺牲膜的液体,从而可以将气体分离膜从基板剥离、回收。

[0073] <层叠体>

[0074] 层叠体由前述的气体分离膜和支撑该气体分离膜的支撑膜形成。

[0075] 支撑膜优选为由多孔质体形成的多孔质膜。通过将多孔质膜用作支撑膜,从而能够以非常薄的气体分离膜不发生断裂的方式将气体分离膜支撑于支撑膜,并且以混合气体到达气体分离膜的方式,使混合气体在层叠体的内部流通。

[0076] 以下,对于作为支撑膜所使用的多孔质膜进行说明。

[0077] 多孔质膜的材质没有特别限定,可以为有机材料,也可以为无机材料。从容易形成具有期望的孔径、孔隙率的多孔质膜的方面出发,作为多孔质膜的材质,优选有机材料。对于所述有机材料,典型而言为聚合物。

[0078] 作为聚合物,例如,可举出聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯(聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚芳酯等)、FR-AS树脂、FR-ABS树脂、AS树脂、ABS树脂、聚苯醚、聚苯硫醚、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、氟系树脂(聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等)、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺双马来酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、有机硅树脂、BT树脂、聚甲基戊烯、超高分子量聚乙烯、FR-聚丙烯、(甲基)丙烯酸树脂(聚甲基丙烯酸甲酯等)以及聚苯乙烯等。

[0079] 在聚合物之中,从容易得到热或化学上稳定且机械强度优异的多孔质膜的方面出发,优选聚偏二氟乙烯、聚醚砜、聚酰亚胺、以及聚酰胺酰亚胺。

[0080] 需要说明的是,作为多孔质膜的材质,可以将2种以上的树脂混合来使用。

[0081] 多孔质膜的制造方法没有特别限定。作为适宜的多孔质膜的例子,例如,可举出国际公开第2014/175011号、日本特开2014-214767号公报中记载的多孔质膜。

[0082] <层叠体的制造方法>

[0083] 层叠体的制造方法若为可以进行层叠出而不会使气体分离膜和支撑膜的各自破损的方法则没有特别限定。

[0084] 例如,在通过使用前述的牺牲膜的方法来制造气体分离膜时,通过使牺牲膜溶解在可溶解性膜的液体中,从而将从基板脱离的气体分离膜载置于支撑膜上,接着使其干燥,从而可以制造支撑体。

[0085] <气体分离方法>

[0086] 气体分离方法为使用前述的气体分离膜的气体分离方法,若为分离对象的混合气体包含浓度为10000质量ppm以下的气体(A),在气体分离膜的两面处的压力差为1个大气压以下的条件下使气体(A)选择性透过的方法则没有特别限定。

[0087] 在所述气体分离方法中,可以没有特别限制地使用利用气体分离膜进行气体分离的公知的气体分离装置。

[0088] 实施例

[0089] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0090] [实施例1]

[0091] 根据以下的方法制造由气体分离膜和支撑膜形成的层叠体。

[0092] 首先,使用旋涂器将浓度15质量%的聚羟基苯乙烯的乙醇溶液涂布到玻璃基板上。接着,使涂布膜干燥,形成由聚羟基苯乙烯形成的膜厚为1 μ m的牺牲膜。

[0093] 使用旋涂器将浓度2.3质量%的聚二甲基硅氧烷(Dow Corning Corporation制SYLGARD(注册商标)184SILICONE ELASTOMER KIT)的正己烷溶液涂布到所形成的牺牲膜

上。接着,使涂布膜干燥,形成膜厚150nm的气体分离膜。

[0094] 接着,使由玻璃基板、牺牲膜、以及气体分离膜形成的层叠体浸渍于乙醇中。通过牺牲膜在乙醇中溶解,从而使气体分离膜从玻璃基板剥离。将在乙醇中脱离的气体分离膜载置于作为支撑膜的多孔质聚酰亚胺膜上,使其干燥,从而得到由气体分离膜和支撑膜形成的层叠体。

[0095] 作为支撑膜,使用由源自3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐和4,4'-二氨基二苯基醚的聚酰亚胺树脂形成,且孔隙率为70体积%的东京应化工业制的聚酰亚胺多孔膜。

[0096] 对于以层叠体的方式而得到的气体分离膜,从气体分离膜的单面供给二氧化碳、氮、氢、氦以及氩,使用气体透过率测定装置(堀场制作所公司制、高精度精密膜流量计SF-2U)测定所透过的气体的标准温度以及标准大气压下的流量值(ml/min)。此时,气体分离膜两面处的压力差为0.1~1个大气压,气体透过部面积为0.785cm²。根据所得到的流量值算出气体透过率(GPU)。需要说明的是,GPU利用通常所使用的下式而算出。

[0097] 气体透过率(GPU) = $7.5 \times 10^{-12} \times m^3 \text{ (STP)} / m^2 \times Pa \times s$

[0098] 其结果,二氧化碳的气体透过率为6572GPU。氮的气体透过率为660GPU。氢的气体透过率为1786GPU。氦的气体透过率为1458GPU。氩的气体透过率为1464GPU。二氧化碳与氮的透过的选择性以二氧化碳/氮计为10.0。二氧化碳与氢的透过的选择性以二氧化碳/氢计为3.7。此外,对于二氧化碳以外的其他气体的透过的选择性而言,以氦/氮计为1.6,以氩/氮计为2.0,以氢/氮计为2.7。

[0099] 此外,对于以层叠体方式而得到的气体分离膜持续供给混合气体4000小时之后,测定各气体的气体透过率,结果二氧化碳的气体透过率未大幅降低,二氧化碳与氮的透过的选择性、以及二氧化碳与氢的透过的选择性几乎未发生变化。即,实施例1中得到的气体分离膜发挥长时间稳定的气体分离性能。

[0100] [实施例2、实施例3以及比较例1]

[0101] 将气体分离膜的膜厚变更为表1中记载的膜厚,除此以外与实施例1同样操作,以层叠体的方式得到气体分离膜。

[0102] 对于所得到的气体分离膜,利用与实施例1同样的方法,测定二氧化碳的气体透过率、和二氧化碳与氮的透过的选择性。将二氧化碳的气体透过率记载于表1。

[0103] 此外,二氧化碳与氮的透过的选择性在实施例2~4、以及比较例1的气体分离膜中,以二氧化碳/氮计约为10.0的大致同样的值。

[0104] [表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
膜厚	150nm (0.15μm)	700nm (0.7μm)	1.0μm	4.4μm
二氧化碳的气体透过率 (GPU)	3213	1779	1308	951

[0106] 根据表1可知,在膜厚1.0μm以下的范围内,伴随膜厚变薄,二氧化碳的气体透过率急剧上升。此外,膜厚超过1.0μm的情况下,二氧化碳的气体透过率低。

[0107] [实施例4]

[0108] 以将气体透过试验用元件内的空间隔开为大致均等的二个空间的方式,将实施例

1中得到的层叠体固定于气体透过试验用元件内。

[0109] 需要说明的是,以气体分离膜处于相对于混合气体的供给方向的上游侧的方式,将层叠体固定于气体透过试验用元件。

[0110] 关于气体透过试验用元件的条件如以下所述。气体透过部面积为供给于层叠体的混合气体与层叠体能接触的面积。

[0111] 气体透过部面积:0.785cm²

[0112] 元件内空间体积:0.163cm³

[0113] 气体透过试验用元件具备:与气体透过试验用元件内的、比层叠体靠混合气体的供给方向上的上游侧的空间分别连接的、对供给气体(其为分离对象的混合气体)进行供给的气体供给路、和回收残存气体的残存气体回收路。

[0114] 此外,气体透过试验用元件具备:与气体透过试验用元件内的、比层叠体靠混合气体的供给方向上的下流侧的空间分别连接的、氮气供给路和透过气体回收路。

[0115] 从残存气体回收路回收供给于层叠体的混合气体之中的、未透过层叠体的残留气体。

[0116] 为了将透过膜的气体在气体检测器中进行吹扫的目的,从氮气供给路供给氮气。

[0117] 从透过气体回收路回收透过层叠体的混合气体即透过气体。

[0118] 作为供给气体使用包含1000质量ppm的二氧化碳的氮气。在试验时,以100sccm的流量从氮气供给路一直供给氮气。

[0119] 在100sccm、50sccm、以及10sccm的条件下供给供给气体,进行混合气体的分离试验。

[0120] 在混合气体分离时的、层叠体的两面处的压力差为0.001个大气压。

[0121] 针对在进行混合气体的分离时所回收的残存气体,测定二氧化碳浓度,根据供给气体中的二氧化碳浓度算出在各流量下的未透过层叠体的残存气体中的二氧化碳去除率。将各个流量的二氧化碳去除率记载于下表2中。

[0122] [表2]

[0123]	混合气体流量(sccm)	100	50	10
	二氧化碳去除率(%)	13	21	45

[0124] 根据表2可知,使用具备膜厚为1μm以下的气体分离膜的层叠体,在气体分离膜的两面处的压力差为1个大气压以下的条件下进行分离,从而能够从氮中良好地去除二氧化碳。此外,可知供给到层叠体的混合气体的流量越低,则二氧化碳的去除率越高。

[0125] [比较例2]

[0126] 变更为实施例1中得到的层叠体、使用具备比较例1中得到的膜厚4.4μm的气体分离膜的层叠体,以及以100sccm、80sccm、60sccm、40sccm、20sccm、以及10sccm的流量供给混合气体,除此以外与实施例4同样地操作,进行混合气体的分离试验。

[0127] 其结果,在任意流量下的试验中,透过气体中的二氧化碳浓度均大致与供给气体中的二氧化碳浓度相同。当然,即便使流量降低,也不能降低残存气体中的二氧化碳浓度。

[0128] [实施例5~7、以及比较例3]

[0129] 将供给气体的流量设为100scc,将供给气体中的二氧化碳浓度如下表3所述那样变更,除此以外与实施例4同样地进行混合气体的分离试验。

[0130] 针对在进行混合气体的分离时所回收的透过气体,测定二氧化碳浓度,根据供给气体中的二氧化碳浓度(质量ppm)和透过气体中的二氧化碳浓度(质量ppm)算出透过层叠体的透过气体中的二氧化碳浓缩倍率(透过气体中的二氧化碳浓度(质量ppm)/供给气体中的二氧化碳浓度(质量ppm))。

[0131] 将各个流量的二氧化碳去除率记载于下表3中。

[0132] [表3]

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 3
[0133] 供给气体中二氧化碳浓度 (质量 ppm)	400	500	1000	50000
二氧化碳浓缩倍率	6.1 倍	6.9 倍	6.3 倍	5.2 倍

[0134] 根据表3可知,使用具备膜厚为1 μ m以下的气体分离膜的层叠体,在气体分离膜的两面处的压力差为1个大气压以下的条件下进行分离,从而能够从二氧化碳浓度为1000质量ppm以下的混合气体中良好地去除二氧化碳。