



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114340771 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(21) 申请号 202080059486.X

(22) 申请日 2020.08.04

(30) 优先权数据

2019-153442 2019.08.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.02.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/029810 2020.08.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/039309 JA 2021.03.04

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 柏原泰吾 牧口孝祐 青木亚由美

安达龙彦 桑原宏明

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int.Cl.

B01D 71/60 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

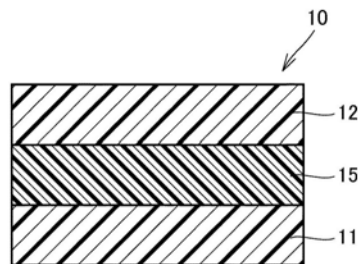
权利要求书1页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

酸性气体分离膜、酸性气体分离装置、酸性气体分离膜的制造方法以及酸性气体分离方法

(57) 摘要

本发明提供一种酸性气体分离膜,是使酸性气体选择性地透过的膜,具有第1多孔层、和使用树脂组合物形成于所述第1多孔层上的树脂组合物层。树脂组合物包含将酸性解离性基团及其盐中的至少一方导入聚胺而得的改性聚胺。酸性解离性基团为选自羧基、磺酸基、氧磺酸基、磷酸基以及氧磷酸基中的至少1种,聚胺为选自聚乙撑亚胺、聚烯丙胺以及聚乙烯胺中的至少1种。



1. 一种酸性气体分离膜,其使酸性气体选择性地透过,其具有第1多孔层、和使用树脂组合物形成于所述第1多孔层上的树脂组合物层,所述树脂组合物包含将酸性解离性基团及其盐中的至少一方导入聚胺而得的改性聚胺,所述酸性解离性基团为选自羧基、磺酸基、氧磺酸基、磷酸基以及氧磷酸基中的至少1种,所述聚胺为选自聚乙撑亚胺、聚烯丙胺以及聚乙烯胺中的至少1种。
2. 根据权利要求1所述的酸性气体分离膜,其中,所述改性聚胺具有所述酸性解离性基团的盐,形成所述酸性解离性基团的盐的阳离子的含量、即阳离子的摩尔数/改性聚胺的质量为 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上,所述阳离子的摩尔数的单位为mol,所述改性聚胺的质量的单位为g。
3. 根据权利要求1或2所述的酸性气体分离膜,其中,形成所述酸性解离性基团的盐的阳离子为选自碱金属离子、铵离子以及鏷离子中的至少1种。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的酸性气体分离膜,其中,所述酸性解离性基团至少包含羧基。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的酸性气体分离膜,其中,所述树脂组合物层还包含吸水性树脂。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的酸性气体分离膜,其中,在所述树脂组合物层的与所述第1多孔层相反的一侧包含第2多孔层。
7. 一种酸性气体分离装置,其具备权利要求1~6中任一项所述的酸性气体分离膜。
8. 一种酸性气体分离膜的制造方法,是选择性地透过酸性气体的酸性气体分离膜的制造方法,所述制造方法包括在第1多孔层上涂上涂布液的工序,所述涂布液包含含有将酸性解离性基团及其盐中的至少一方导入聚胺而得的改性聚胺的树脂组合物,所述酸性解离性基团为选自羧基、磺酸基以及磷酸基中的至少1种,所述聚胺为选自聚乙撑亚胺、聚烯丙胺以及聚乙烯胺中的至少1种。
9. 一种酸性气体分离方法,其中,使至少包含酸性气体的原料气体接触权利要求1~6中任一项所述的酸性气体分离膜而分离所述酸性气体。

酸性气体分离膜、酸性气体分离装置、酸性气体分离膜的制造方法以及酸性气体分离方法

技术领域

[0001] 本发明涉及酸性气体分离膜、酸性气体分离装置、酸性气体分离膜的制造方法以及酸性气体分离方法。

背景技术

[0002] 作为从制造氢、尿素等的工厂设备中合成的合成气体、合成气体的残余废气、天然气、生物气、燃烧废气等中分离二氧化碳等酸性气体的工艺,由于能够实现节能化,因此气体膜分离工艺在近年来受到关注。例如在日本特开2015-188865号公报(专利文献1)中,记载有用于分离二氧化碳的气体分离膜,记载有由包含碱金属化合物和含有阳离子性基团的聚乙烯醇系共聚物的树脂组合物形成的气体分离膜。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2015-188865号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 然而,在用于分离酸性气体的气体分离膜中,有时使用作为能够与酸性气体可逆地反应的物质的载体。在载体为低分子量化合物的情况下,由于添加到形成气体分离膜的树脂组合物中使用,因此有伴随着气体分离膜的使用而从气体分离膜中流出的情况。此种流出可能成为导致气体分离膜的分离子性能随时间推移而降低的原因。

[0008] 本发明提供一种酸性气体分离膜,其具有良好的酸性气体的透过性能,可以期待随时间推移稳定地维持分离性能,并提供酸性气体分离装置、酸性气体分离膜的制造方法以及酸性气体分离方法。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明提供以下所示的酸性气体分离膜、酸性气体分离装置、酸性气体分离膜的制造方法以及酸性气体分离方法。

[0011] (1)一种酸性气体分离膜,其使酸性气体选择性地透过,

[0012] 其具有第1多孔层、和使用树脂组合物形成于所述第1多孔层上的树脂组合物层,

[0013] 所述树脂组合物包含将酸性解离性基团及其盐中的至少一方导入聚胺而得的改性聚胺,

[0014] 所述酸性解离性基团为选自羧基、磺酸基、氧磺酸基、磷酸基以及氧磷酸基中的至少1种,

[0015] 所述聚胺为选自聚乙撑亚胺、聚烯丙胺以及聚乙烯胺中的至少1种。

[0016] (2)根据(1)中记载的酸性气体分离膜,其中,所述改性聚胺具有所述酸性解离性基团的盐,

[0017] 形成所述酸性解离性基团的盐的阳离子的含量(阳离子的摩尔数[mo1]/改性聚胺的质量[g])为 5.0×10^{-3} mo1/g以上。

[0018] (3)根据(1)或(2)中记载的酸性气体分离膜,其中,形成所述酸性解离性基团的盐的阳离子为选自碱金属离子、铵离子以及磷离子中的至少1种。

[0019] (4)根据(1)~(3)中任一项记载的酸性气体分离膜,其中,所述酸性解离性基团至少包含羧基。

[0020] (5)根据(1)~(4)中任一项记载的酸性气体分离膜,其中,所述树脂组合物层还包含吸水性树脂。

[0021] (6)根据(1)~(5)中任一项记载的酸性气体分离膜,其中,在所述树脂组合物层的与所述第1多孔层相反的一侧包含第2多孔层。

[0022] (7)一种酸性气体分离装置,其具备(1)~(6)中任一项记载的酸性气体分离膜。

[0023] (8)一种酸性气体分离膜的制造方法,是使酸性气体选择性地透过的酸性气体分离膜的制造方法,

[0024] 该制造方法包括在第1多孔层上涂上涂布液的工序,

[0025] 所述涂布液包含含有将酸性解离性基团及其盐中的至少一方导入聚胺而得的改性聚胺的树脂组合物,

[0026] 所述酸性解离性基团为选自羧基、磺酸基以及磷酸基中的至少1种,

[0027] 所述聚胺为选自聚乙撑亚胺、聚烯丙胺以及聚乙烯胺中的至少1种。

[0028] (9)一种酸性气体分离方法,其使至少包含酸性气体的原料气体接触(1)~(6)中任一项记载的酸性气体分离膜而分离所述酸性气体。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,可以提供一种酸性气体分离膜,其具有良好的酸性气体的透过性能,能够期待随时间推移稳定地维持分离性能,并可以提供酸性气体分离装置、酸性气体分离膜的制造方法以及酸性气体分离方法。

附图说明

[0031] 图1是示意性地表示本发明的酸性气体分离膜的一例的示意剖视图。

[0032] 图2A是表示使用了本发明的酸性气体分离膜的酸性气体分离膜元件的一例的设有局部展开部分的示意性立体图。

[0033] 图2B是表示使用了本发明的酸性气体分离膜的酸性气体分离膜元件的另一例的设有局部展开部分的示意性立体图。

[0034] 图3是示意性地表示实施例中使用的酸性气体分离装置的示意图。

具体实施方式

[0035] (酸性气体分离膜)

[0036] 图1是示意性地表示酸性气体分离膜的一例的示意剖视图。本实施方式的酸性气体分离膜10是使酸性气体选择性地透过的酸性气体分离膜10,具有第1多孔层11、和使用树脂组合物形成于第1多孔层11上的树脂组合物层15。酸性气体分离膜10可以如图1所示,在树脂组合物层15的与第1多孔层11相反的一侧还具有第2多孔层12。酸性气体分离膜10可以

为片状,也可以为管状,优选为片状。

[0037] 作为选择性地透过酸性气体分离膜10的酸性气体,可以举出二氧化碳(CO₂)、硫化氢(H₂S)、硫化羰、硫氧化物(SO_x)、氮氧化物(NO_x)、氯化氢等卤化氢等。作为酸性气体,优选为二氧化碳及硫化氢中的至少一方,更优选为二氧化碳。

[0038] 以下,对形成酸性气体分离膜10的各构件进行说明。

[0039] (树脂组合物层)

[0040] 树脂组合物层15是使酸性气体选择性地透过的分离功能层。树脂组合物层15是使用树脂组合物形成的层,例如可以设为凝胶状的层。树脂组合物层15的厚度只要根据对酸性气体分离膜10要求的分离性能适当地选择即可,通常优选为0.1μm以上且600μm以下的范围,更优选为0.5μm以上且400μm以下的范围,特别优选为1μm以上且200μm以下的范围。

[0041] (改性聚胺)

[0042] 形成树脂组合物层15的树脂组合物中,作为使酸性气体选择性地透过的载体,包含将酸性解离性基团及其盐中的至少一方导入聚胺而得的改性聚胺。酸性解离性基团为选自羧基(-COOH)、磺酸基(-SO₃H)、氧磺酸基(-O-SO₃H)、磷酸基(-P(O)(OH)₂)以及氧磷酸基(-O-P(O)(OH)₂)中的至少1种。所谓酸性解离性基团的盐,是酸性解离性基团的质子由碱金属离子、铵离子以及磷离子等阳离子替换而形成盐的基团。聚胺为选自聚乙撑亚胺、聚烯丙胺以及聚乙烯胺中的至少1种。

[0043] 通过使树脂组合物中含有的改性聚胺包含酸性解离性基团及其盐,可以提高树脂组合物层15的吸水性。另外认为,在形成酸性解离性基团的盐的阳离子为选自后述的碱金属离子、铵离子以及磷离子中的至少1种的情况下,可以提高与树脂组合物层15中的酸性气体的亲和性。因而,通过使树脂组合物层15含有包含酸性解离性基团和/或其盐的改性聚胺,可以提高酸性气体的透过性能。

[0044] 酸性气体分离膜10中,通过使用改性聚胺作为载体而使树脂组合物层15中含有酸性解离性基团和/或其盐。由于改性聚胺是向作为高分子量化合物的聚胺中导入了酸性解离性基团和/或其盐的物质,因此认为即使长时间使用酸性气体分离膜10,也不易从树脂组合物层15中流出。由此,可以抑制由酸性气体分离膜10带来的酸性气体的分离性能随时间推移而降低的情况,可以期待能够随时间推移稳定地维持的酸性气体的分离性能。与之不同,推测在含有低分子胺化合物和/或其盐、碱金属化合物等低分子化合物作为载体的情况下,由于分离酸性气体的条件的影晌,伴随着酸性气体分离膜的使用而从树脂组合物层中流出,由酸性气体分离膜带来的酸性气体的分离性能容易随时间推移而降低。

[0045] 如上所述,酸性解离性基团的盐是酸性解离性基团与碱金属离子、铵离子以及磷离子等阳离子形成盐的物质。作为形成酸性解离性基团的盐的碱金属离子,优选为选自锂离子、钠离子、钾离子、铷离子以及铯离子中的至少1种,更优选为铯及铷中的至少一方。上述阳离子可以是碱金属离子、铵离子、或磷离子中的任一者,也可以是2种以上。

[0046] 作为形成酸性解离性基团的盐的铵离子,没有特别限定,优选为选自2-羟基乙基三甲基铵离子;双(2-羟基乙基)二甲基铵离子;三(2-羟基乙基)甲基铵离子;四甲基铵离子、四乙基铵离子、四丙基铵离子、四丁基铵离子、N,N,N-四甲基-1-金刚烷基铵离子、十四烷基三甲基铵离子、十六烷基三甲基铵离子、甲基三丁基铵离子、三正辛基甲基铵离子等四烷基铵离子;苄基三甲基铵离子、苄基三丁基铵离子、苄基二甲基十八烷基铵离子等苄基三

烷基铵盐;苯基三甲基铵离子;二苯基二甲基铵离子;咪唑鎓离子类中的至少1种。

[0047] 作为咪唑鎓离子,可以例示出1-丁基-3-甲基咪唑鎓离子、1-乙基-3-甲基咪唑鎓离子、1-乙基-3-己基咪唑鎓离子、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓离子、1,3-二甲基咪唑鎓离子、1-苄基-3-甲基咪唑鎓离子、1,3-二金刚烷基咪唑鎓离子、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑鎓离子、1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑鎓离子、1,3-二叔丁基咪唑鎓离子、1,3-二异丙基咪唑鎓离子、1,3-二环己基咪唑鎓离子等。

[0048] 形成酸性解离性基团的盐的铵离子更优选为2-羟基乙基三甲基铵离子。

[0049] 作为形成酸性解离性基团的盐的磷离子,没有特别限定,然而优选为选自四丁基磷离子、甲基三丁基磷离子、四正己基磷离子、四正辛基磷离子、四乙基磷离子、三丁基十二烷基磷离子、四(羟基甲基)磷离子等四烷基磷离子中的至少1种。

[0050] 聚胺例如通过利用化学修饰导入酸性解离性基团而成为改性聚胺,形成改性聚胺的聚胺骨架。如上所述,聚胺选自聚乙撑亚胺、聚烯丙胺以及聚乙烯胺中。这些聚胺具有良好的耐热性,因此也可以合适地用于在高温条件下使用的酸性气体分离膜10的树脂组合层15。

[0051] 作为聚胺使用的聚乙撑亚胺可以具有直链结构,也可以具有支链结构。聚乙撑亚胺可以通过将乙撑亚胺开环聚合而得到,可以包含能够与乙撑亚胺共聚的构成单元(其中,乙撑亚胺以外的构成单元小于形成聚乙撑亚胺的全部构成单元数的50mol%)。聚乙撑亚胺优选为乙撑亚胺的均聚物。

[0052] 聚乙撑亚胺的分子量(Mw)没有特别限定,然而为了抑制从树脂组合层中的流出,优选为高分子量体。分子量通常为1000以上,优选为5000以上,更优选为10000以上,进一步优选为50000以上。分子量通常为5000000以下,优选为2000000以下。

[0053] 作为聚胺使用的聚烯丙胺是作为构成单元包含烯丙胺的聚合物。聚烯丙胺可以是包含能够与烯丙胺共聚的构成单元的共聚物(其中,烯丙胺以外的构成单元小于形成聚烯丙胺的全部构成单元数的50mol%)。聚烯丙胺优选为烯丙胺的均聚物。

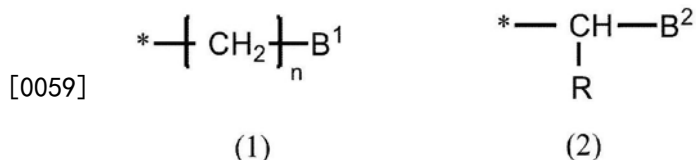
[0054] 聚烯丙胺的分子量(Mw)没有特别限定,然而为了抑制从树脂组合层中的流出,优选为高分子量体。分子量的下限通常为1000以上,优选为5000以上,更优选为10000以上。分子量通常为5000000以下,优选为2000000以下。

[0055] 作为聚胺使用的聚乙烯胺是作为构成单元包含乙烯胺的聚合物。聚乙烯胺例如可以在将N-乙烯基羧酸酰胺、N-乙烯基甲酰胺聚合后进行水解而制造。可以包含能够与乙烯胺共聚的构成单元(其中,乙烯胺以外的构成单元小于形成聚乙烯胺的全部构成单元数的50%mol)。聚乙烯胺优选为乙烯胺的均聚物。

[0056] 聚乙烯胺的分子量(Mw)没有特别限定,然而为了抑制从树脂组合层中的流出,优选为高分子量体。分子量的下限通常为1000以上,优选为5000以上,更优选为10000以上。分子量通常为5000000以下,优选为2000000以下。

[0057] 改性聚胺优选具有下面给出的式(1)或式(2)所示的结构。该情况下,在改性聚胺的形成聚胺的氮原子处可以键合选自式(1)及式(2)所示的结构中的1个结构,也可以键合2个结构。

[0058] [化1]



[0060] [式(1)及式(2)中,

[0061] B^1 及 B^2 表示上述的酸性解离性基团及其盐中的一方。

[0062] R表示可以具有取代基的碳数1以上且15以下的1价的烃基,该烃基中的任意的碳原子的1个、或2个以上可以被各自独立地置换为氮原子、硫原子、或氧原子。

[0063] n表示1以上且5以下的整数。

[0064] *在上述的改性聚胺中表示与形成聚胺的氮原子的键合端。]

[0065] 在本说明书中,所谓烃基,是指仅由碳原子和氢原子形成的基团,可以是脂肪族烃基,也可以是芳香族烃基。1价的芳香族烃基可以是仅由芳香环结构形成的基团,也可以是包含芳香环结构和芳香环结构以外的结构的基团。

[0066] 本说明书中,1价的烃基中的任意的碳原子的1个、或2个以上被各自独立地置换为氮原子、硫原子、或氧原子的基团的碳数是指由这些原子置换前的碳数,1价的烃基具有取代基时的碳数是指具有取代基前的碳数。

[0067] 式(1)中的 B^1 及式(2)中的 B^2 是上述的酸性解离性基团及其盐中的一方。具体而言, B^1 及 B^2 各自独立地为羧基(-COOH)、磺酸基(-SO₃H)、氧磺酸基(-O-SO₃H)、磷酸基(-P(O)(OH)₂)、氧磷酸基(-O-P(O)(OH)₂)、或它们的盐。 B^1 及 B^2 优选各自独立地为羧基、或者羧基的碱金属盐或铵盐等羧基的盐。

[0068] 式(1)中的n表示1以上且5以下的整数,然而优选为1以上且3以下的整数,更优选为1或2。

[0069] 作为式(2)中的R中的1价的烃基,可以举出1价的饱和烃基、1价的不饱和脂肪族烃基、1价的芳香族烃基。

[0070] 作为1价的饱和烃基,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、或己基等直链状烷基;异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、或新戊基等支链状烷基;环丙基、环戊基、或环己基等脂环式饱和烃基等。

[0071] 作为1价的不饱和脂肪族烃基,可以举出乙烯基、丙烯基、丁烯基、或戊烯基等1价的链式不饱和烃基;环丙烯二基、环戊烯二基、或环己烯二基等1价的脂环式不饱和烃基等。

[0072] 作为1价的芳香族烃基,可以举出苯基、联苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、茛基、苜基、吡咯基、吡啶基、吡啶基等。

[0073] 作为式(2)中的R的可以具有取代基的碳数1以上且15以下的1价的烃基的取代基,例如可以举出-OH、-COOH、-CONH₂、-NH₂、-SH以及-CN等。其中,优选为选自-OH、-COOH、-NH₂以及-CN中的至少1种。

[0074] 式(2)中的R优选为-(CH₂)_m-NH₂、-(CH₂)_m-OH、-(CH₂)_m-NH-C(NH)-NH₂[m表示1以上且5以下的整数。],例如可以举出-(CH₂)₄-NH₂、-CH₂-OH、-(CH₂)₃-NH-C(NH)-NH₂等。

[0075] 式(1)及式(2)中的*为与氮原子的键合端,该氮原子是在改性聚胺中为了获得改性聚胺而使用的聚胺中含有的氮原子。

[0076] 在改性聚胺具有酸性解离性基团的盐的情况下,形成该酸性解离性基团的盐的阳

离子的含量优选为 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上,更优选为 $7.5 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上,也可以为 $10 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上,通常为 $20 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以下,也可以为 $15 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以下。通过使阳离子的含量为上述的范围,可以提高酸性气体的透过性能。

[0077] 阳离子的含量以形成改性聚胺的酸性解离性基团的盐的阳离子的摩尔数[mol]/改性聚胺的质量[g]来表示。此处,改性聚胺的质量[g]设为将改性聚胺所具有的酸性解离性基团假定为未中和的形态时的改性聚胺的质量[g]。

[0078] 改性聚胺中含有的酸性解离性基团及其盐可以是1种,也可以是2种以上。改性聚胺所具有的酸性解离性基团优选包含羧基。聚胺优选为聚乙撑亚胺或聚烯丙胺。树脂组合物中含有的改性聚胺可以是1种,也可以是2种以上。

[0079] 具有酸性解离性基团的改性聚胺例如可以通过对聚胺化学修饰具有酸性解离性基团的化合物而得到。作为具有酸性解离性基团的化合物,可以举出溴乙酸、1,3-丙磺酸内酯、溴甲基膦酸、溴甲基磺酸等。

[0080] 具有酸性解离性基团的盐的改性聚胺例如可以通过如下操作来获得,即,首先,得到具有酸性解离性基团的改性聚胺,将所得的聚胺与用于将酸性解离性基团制成盐形态的包含选自碱金属离子、铵离子以及磷离子中的至少1种阳离子的化合物混合等。或者,也可以通过如下操作来获得,即,对聚胺利用具有将酸性解离性基团的质子用烷基置换了的结构的化合物(例如具有烷基酯部位的化合物)进行化学修饰,并将上述烷基用包含上述阳离子的化合物水解而得到。作为包含阳离子的化合物,可以举出以后述的碱性化合物来例示的化合物。在树脂组合物包含具有酸性解离性基团的盐的改性聚胺、以及后述的碱性化合物和/或吸水性树脂的情况下,用于形成改性聚胺的酸性解离性基团的盐的包含阳离子的化合物可以是与用于形成吸水性树脂的酸性解离性基团的盐的包含阳离子的化合物和/或碱性化合物相同的化合物,也可以是不同的化合物。

[0081] 对于改性聚胺的含量,在其酸性解离性基团全都是未中和的状态下,在将树脂组合物的重量设为100重量%时,优选为15重量%以上,更优选为20重量%以上,优选为50重量%以下,更优选为35重量%以下。若大于50重量%,则涂布性变差,若小于15重量%,则无法获得充分的酸性气体分离性能。

[0082] (树脂组合物中含有的其他成分)

[0083] 树脂组合物可以在改性聚胺以外,还包含吸水性树脂、碱性化合物、介质、表面活性剂、通过与酸性气体的水合反应来促进树脂组合物层的透过的水合反应催化剂等作为添加剂。

[0084] (吸水性树脂)

[0085] 吸水性树脂可以对酸性气体分离膜10的树脂组合物层15赋予适度的保水性。作为吸水性树脂,是指上述的改性聚胺以外的在聚合物分子内具有亲水性的官能团的聚合物。作为亲水性的官能团,可以举出羧基、磺基、磷酸基等酸性解离性基团;酸性解离性基团的碱金属盐;酸性解离性基团的铵盐;酸性解离性的磷盐;羟基;氰基;氧亚烷基;缩丁醛基;乙酰基;氨基;酰胺基;硅醇基;铵基;异氰酸酯基等。吸水性树脂优选为通过水或以水为主成分的(包含50重量%以上的水的)介质之类的水系介质而发生溶胀的聚合物、或者具有溶解于或均匀地分散于水系介质中的性质的聚合物。

[0086] 形成吸水性树脂的构成单元可以是1种,也可以是2种以上。在吸水性树脂包含2种

以上的构成单元的情况下,上述的亲水性的官能团只要包含于任一构成单元中即可,也可以包含于所有的构成单元中。上述的亲水性的官能团可以在1个构成单元中包含1个或2个以上,在包含2个以上的官能团的情况下,上述的亲水性的官能团可以是相同的官能团,也可以包含2种以上的官能团。

[0087] 作为吸水性树脂,优选为具有羟基的聚合物、具有酸性解离性基团的聚合物、具有氧亚烷基的聚合物、或具有羟基、酸性解离性基团以及氧亚烷基中的2种或3种的聚合物。

[0088] 具有羟基的聚合物没有特别限定。具有羟基的聚合物可以由具有1种羟基的构成单元形成,也可以由具有2种以上的羟基的构成单元形成,也可以由具有羟基的构成单元与不具有羟基的构成单元的组合形成。

[0089] 作为具有羟基的聚合物,可以举出聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酸羟基乙酯、聚(甲基)丙烯酸羟基丙酯、聚(甲基)丙烯酸羟基丁酯等,优选为聚乙烯醇。本说明书中所谓“(甲基)丙烯酸酯”,表示选自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯中的至少1种。对于“(甲基)丙烯酸类”等表述也相同。

[0090] 聚乙烯醇、包含乙烯醇单元的共聚物可以通过将来自于脂肪酸的乙烯基酯的结构单元的至少一部分皂化而得到。聚乙烯醇通常可以通过将聚乙酸乙烯酯水解而得到。作为聚乙烯醇,例如可以举出能够从株式会社Kuraray获取的“Kuraray Poval(注册商标)”、能够从日本VAM&Poval株式会社获取的“J-Poval(注册商标)”。

[0091] 聚(甲基)丙烯酸羟基乙酯、聚(甲基)丙烯酸羟基丙酯、聚(甲基)丙烯酸羟基丁酯等可以通过将具有羟基的单体聚合而得到。作为具有羟基的单体,可以举出(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等。

[0092] 具有酸性解离性基团的聚合物的酸性解离性基团是指能够在介质中放出质子(H^+)的官能团,例如可以举出羧基(-COOH)、磺酸基(-SO₃H)、氧磺酸基(-O-SO₃H)、酚性羟基、磷酸基(-P(O)(OH)₂(磷酰基))、氧磷酸基(-O-P(O)(OH)₂(磷酰氧基))等。广为人知的是,酚性的羟基作为能够放出质子的酸性解离性基团,与一般的羟基不同。吸水性树脂所具有的酸性解离性基团可以仅为1种,也可以为2种以上。酸性解离性基团优选为羧基、磺酸基、酚性羟基,更优选为羧基。

[0093] 作为具有酸性解离性基团的聚合物,可以举出聚(甲基)丙烯酸、聚苯乙烯磺酸、聚乙烯基磺酸、苯酚甲醛树脂、间苯二酚甲醛树脂、聚乙烯基膦酸、聚苯乙烯膦酸、聚乙烯基磷酸、聚羟基苯乙烯、聚乙烯基苯酚等,优选为聚(甲基)丙烯酸。

[0094] 作为具有氧亚烷基的聚合物的氧亚烷基,可以举出氧亚甲基、氧亚乙基、氧亚丙基、氧亚丁基等。吸水性树脂所具有的氧亚烷基可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0095] 作为具有氧亚烷基的聚合物,可以举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚烷撑二醇,优选为聚乙二醇。

[0096] 吸水性树脂可以进行交联,也可以混合使用交联聚合物和非交联聚合物。本说明书中,所谓“交联聚合物”,是指进行了化学交联或物理交联的聚合物。所谓“化学交联”,是指基于共价键的分子间或分子内交联。交联形态没有特别限制,例如可以举出利用具有与吸水性树脂的交联基反应的乙烯基、环氧基的交联剂的交联;使吸水性树脂的碳链(主链)中产生自由基、形成碳-碳共价键的交联法等。所谓“物理交联”,是指利用氢键、配位键、离子键、螺旋形成、亲疏水相互作用等的交联形态。对于化学交联、物理交联,例如记载于《普

及版凝胶手册、株式会社NTN发行、2003年(第二版)》中。

[0097] 作为交联聚合物,例如可以举出(甲基)丙烯酸系的吸水性交联聚合物、(甲基)丙烯酰胺系的吸水性交联聚合物、乙烯醇系的吸水性交联聚合物、环氧乙烷等环氧烷烃系的吸水性交联聚合物、磺酸系的吸水性交联聚合物、天冬氨酸系的吸水性交联聚合物、谷氨酸系的吸水性交联聚合物、藻酸盐系的吸水性交联聚合物、淀粉系的吸水性交联聚合物、纤维素系的吸水性交联聚合物。

[0098] 交联聚合物优选为具有羧基的(甲基)丙烯酸系的吸水性交联聚合物、乙烯醇系的吸水性交联聚合物、环氧烷烃系的吸水性交联聚合物。

[0099] 具有羧基的(甲基)丙烯酸系的交联聚合物可以还具有不同于羧基的其他酸性解离性基团。作为其他酸性解离性基团,例如可以举出磺基、磷酸基、氧磷酸基。其他酸性解离性基团可以通过使具有该基团的单体与上述的(甲基)丙烯酸等一起聚合、或者对利用聚合得到的吸水性交联聚合物加成具有其他酸性解离性基团的单体或聚合物来导入交联聚合物。

[0100] 具有羧基的(甲基)丙烯酸系的非交联聚合物可以在包含来自于(甲基)丙烯酸的构成单元的基础上,还包含来自于选自马来酸、富马酸、巴豆酸及它们的盐、乙烯醇、以及(甲基)丙烯酰胺中的至少一种的构成单元。

[0101] 具有酸性解离性基团的非交联聚合物更优选为具有羧基的非交联聚(甲基)丙烯酸。

[0102] 作为吸水性树脂,可以在上述的具有羟基的聚合物、具有酸性解离基团的聚合物之外,使用具有羟基及酸性解离性基团的共聚物。作为此种共聚物,例如可以举出聚乙烯醇-聚(甲基)丙烯酸共聚物等。共聚物可以是无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物及接枝共聚物的任意者。

[0103] 作为吸水性树脂,例如可以举出选自聚(甲基)丙烯酸、聚乙烯醇、聚乙烯醇-聚(甲基)丙烯酸共聚物、聚乙烯醇的烷基醛改性体(例如、聚乙烯基缩丁醛等)、在主链末端具有羟基的聚环氧乙烷、在主链末端具有羟基的聚环氧丙烷、在主链末端具有羟基的聚环氧乙烷-聚环氧丙烷共聚物、聚乙二醇、聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚乙烯基吡咯烷酮以及聚(甲基)丙烯酸羟基烷基酯中的至少1种。所谓主链,是指聚合物的重复结构单元相连的链。

[0104] 在吸水性树脂具有酸性解离性基团的情况下,酸性解离性基团的质子优选由金属离子、铵离子或磷离子等阳离子替换而形成盐。酸性解离性基团的盐是酸性解离性基团与金属离子、铵离子、磷离子等阳离子形成盐的物质。作为形成酸性解离性基团的盐的金属离子,优选为碱金属离子,更优选为选自锂离子、钠离子、钾离子、铷离子以及铯离子中的至少1种,进一步优选为铯及铷中的至少一方。作为铵离子及磷离子,可以例示出作为上述的形成改性聚胺的酸性解离性基团的盐的阳离子例示的例子。上述阳离子可以为铵离子、磷离子、或碱金属离子中的任一者,也可以为2种以上。

[0105] 树脂组合物可以含有1种吸水性树脂,也可以含有2种以上。吸水性树脂被基于化学结构的差异来区分,所谓2种以上的吸水性树脂,是指包含2种以上的官能团种类、官能团数、交联结构、交联度、交联的有无、分子量分布等不同的吸水性树脂。对于树脂组合物中的吸水性树脂的合计含量,在将树脂组合物中的固体成分浓度设为100重量%时,优选为1重量%以上,更优选为5重量%以上,进一步优选为10重量%以上,通常为60重量%以下,也可

以为40重量%以下。

[0106] (碱性化合物)

[0107] 碱性化合物在酸性气体分离膜10的树脂组合物层15中,可以提高与酸性气体的亲和性,因此被认为能够促进树脂组合物层15中的酸性气体的运输而提高分离性能。作为碱性化合物,可以举出选自碱金属盐、铵盐、磷盐以及胺化合物组中的至少1种。

[0108] 碱金属盐中含有的碱金属元素优选为选自锂、钠、钾、铷以及铯中的至少1种,更优选为铯及铷中的至少一方。

[0109] 作为碱金属盐,可以举出碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属氢氧化物、碱金属的氢化物以及碱金属的醇盐等。碱金属盐优选为选自碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐以及碱金属氢氧化物中的至少1种,更优选为选自碳酸铯、碳酸氢铯、氢氧化铯、碳酸铷、碳酸氢铷以及氢氧化铷中的至少1种。

[0110] 作为铵盐,优选阴离子部位为氢氧化物离子的铵盐,例如可以举出2-羟基乙基三甲基氢氧化铵;双(2-羟基乙基)二甲基氢氧化铵;三(2-羟基乙基)甲基氢氧化铵;四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、N,N,N-四甲基-1-金刚烷基氢氧化铵、十四烷基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵、甲基三丁基氢氧化铵、三正辛基甲基氢氧化铵等四烷基氢氧化铵;苄基三甲基氢氧化铵、苄基三丁基氢氧化铵、苄基二甲基十八烷基氢氧化铵等苄基三烷基氢氧化铵;苯基三甲基氢氧化铵;二苯基二甲基氢氧化铵等。这些对应的氢氧化物可以利用阴离子交换等公知的方法由能够获取的对应的季铵的卤化物盐获得。

[0111] 作为磷盐,优选阴离子部位为氢氧化物离子的磷盐,可以举出四丁基氢氧化磷、甲基三丁基氢氧化磷、四正己基氢氧化磷、四正辛基氢氧化磷、四乙基氢氧化磷、三丁基十二烷基氢氧化磷、四(羟基甲基)氢氧化磷等。这些对应的氢氧化物可以利用阴离子交换等公知的方法由能够获取的对应的磷盐的卤化物盐获得。

[0112] 作为胺化合物,可以举出氨基酸;例如烷醇胺(例如单乙醇胺)、3-氨基-1-丙醇等具有一个伯氨基的胺类;二乙醇胺、2-甲基氨基异丙醇等具有一个仲氨基的胺类;三乙醇胺等具有一个叔氨基的胺类;乙二胺等具有2个伯氨基的胺类;N,N'-双(2-羟基乙基)乙二胺等具有2个仲氨基的胺类;吡咯烷、哌啶、吗啉、N-甲基吗啉、硫代吗啉、六亚甲基亚胺等具有一个环式氨基的胺类;哌嗪、2-甲基哌嗪、1-甲基哌嗪、1,4-二甲基哌嗪等具有2个环式氨基的胺类;二亚乙基三胺、四亚乙基五胺等具有多个氨基的胺类。

[0113] 作为氨基酸,可以举出甘氨酸、N-甲基甘氨酸、N,N-二甲基甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸、脯氨酸、牛磺酸、二氨基丙酸、2-氨基丙酸、2-氨基异丁酸、3,4-二羟基苯基丙氨酸等氨基酸类。

[0114] 优选的胺化合物为选自氨基酸或其盐中的至少一种,更优选为甘氨酸或N-甲基甘氨酸。

[0115] (介质)

[0116] 作为介质,例如可以举出水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇等质子性极性溶剂;甲苯、二甲苯、己烷等无极性溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等非质子性极性溶剂;等。介质可以单独使用1种,也可以在相容的范围中并用2种以上。它们当中,优选包含选自水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇

中的至少1种的介质,更优选包含水的介质。

[0117] (表面活性剂)

[0118] 作为表面活性剂没有特别限定,例如可以使用聚氧乙烯聚氧丙二醇类、聚氧乙烯烷基苯基醚类、聚氧乙烯烷基醚类、氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂等以往公知的表面活性剂。表面活性剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。通过包含表面活性剂,涂布液中含有的物质的分散性提高,涂布性提高。

[0119] (水合反应催化剂)

[0120] 作为促进与酸性气体的水合反应的水合反应催化剂,优选包含含氧酸化合物,更优选包含选自14族元素、15族元素以及16族元素中的至少1种元素的含氧酸化合物,进一步优选包含选自亚碲酸化合物、亚硒酸化合物、亚砷酸化合物以及正硅酸化合物中的至少1种。

[0121] (第1多孔层及第2多孔层)

[0122] 为了不成为向酸性气体分离膜10的树脂组合物层15供给的原料气体、特别是原料气体中含有的成分当中的酸性气体的扩散阻力,第1多孔层及第2多孔层优选为气体透过性高的具有多孔性的层。

[0123] 第1多孔层及第2多孔层优选各自包含树脂材料。第1多孔层及第2多孔层中含有的树脂材料例如可以举出聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃系树脂;聚四氟乙烯(PTFE)、聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等含氟树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂;聚苯乙烯(PS)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)、聚砜(PSF)、聚丙烯腈(PAN)、聚苯醚(PPO)、聚酰胺(PA)、聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚醚酮(PEEK)、高分子量聚酯、耐热性聚酰胺、芳族聚酰胺、聚碳酸酯等树脂材料等。它们当中,从抗水性的方面出发,优选为聚烯烃系树脂或含氟树脂,优选为PTFE、PE、PP。包含树脂材料的第1多孔层及第2多孔层可以实施电晕处理或等离子体处理等表面处理。通过实施表面处理,可以提高在第1多孔层涂布包含上述的树脂组合物的涂布液的涂布性,可以提高涂布液的膜与层叠于该膜的该第2多孔层的亲和性。

[0124] 另外,第1多孔层及第2多孔层中含有的材料除了可以举出上述的树脂材料以外,还可以举出金属、玻璃、陶瓷等无机材料,可以包含这些无机材料和上述的树脂材料双方。形成第1多孔层的材料与形成第2多孔层的材料各自可以是相同材料,也可以是不同材料。

[0125] 出于对第1多孔层、第2多孔层额外地赋予强度等目的,可以在第1多孔层及第2多孔层的不与气体分离功能层接触的面再层叠多孔体。作为多孔体,可以合适地使用作为第1多孔层及第2多孔层例示的树脂材料及无机材料、包含它们双方的材料的无纺布或织布等。

[0126] (酸性气体分离膜的制造方法)

[0127] 酸性气体分离膜10的制造方法包括准备包含上述的树脂组合物的涂布液的工序(以下有时称作“准备工序”)、和在第1多孔层11上涂上涂布液的工序(以下有时称作“涂布工序”),是在第1多孔层11上形成树脂组合物层15的方法。

[0128] 准备工序是准备使用树脂组合物涂布于第1多孔层11上的涂布液的工序。准备工序中,例如可以将树脂组合物与介质混合而准备涂布液。作为介质,可以使用上述的介质。在树脂组合物包含上述的作为其他成分的介质的情况下,可以使用树脂组合物作为涂布液。准备工序也可以包含用于除去所准备的涂布液中含有的气泡的脱泡工序。脱泡工序例

如可以举出通过对涂布液进行搅拌、过滤等而施加剪切的方法、对涂布液进行真空脱气或减压脱气的方法、加热涂布液而进行脱气的方法等。

[0129] 涂布工序是将准备工序中准备的涂布液涂布于第1多孔层11上的工序。涂布工序可以利用缝形模头涂布、旋涂法、棒涂、模头涂布、刮板涂布、气刀涂布、凹版涂布、辊涂、喷涂、浸涂、逗点型辊涂法、轻触涂布法、丝网印刷、喷墨印刷等来进行。

[0130] 涂布工序优选包括从在第1多孔层11上涂上涂布液而形成的涂布液的膜中除去介质的工序。除去介质的工序可以举出利用加热等从涂布液的膜中蒸发除去介质的方法等。

[0131] 在酸性气体分离膜10依次包含第1多孔层11、树脂组合物层15以及第2多孔层12的情况下，酸性气体分离膜10的制造方法可以具有在涂布液的膜的与第1多孔层11相反的一侧层叠第2多孔层12的工序。可以在层叠第2多孔层12后，进行进一步除去涂布液的膜中的介质的工序。

[0132] (酸性气体分离膜元件)

[0133] 酸性气体分离膜可以用于螺旋型、平膜型、中空纤维型、管型、褶皱型、板框型等公知的酸性气体分离膜元件。

[0134] 图2A及图2B是表示使用了酸性气体分离膜的酸性气体分离膜元件的一例的设有局部展开部分的示意性立体图。螺旋型的酸性气体分离膜元件1、1a如图2A及图2B所示，具有：

[0135] 包含酸性气体的原料气体所流过的供给侧流路构件3、

[0136] 将流过供给侧流路构件3的原料气体中含有的酸性气体选择性地分离并使之透过的酸性气体分离膜10、

[0137] 透过酸性气体分离膜10的包含酸性气体的透过气体所流过的透过侧流路构件4、

[0138] 用于防止原料气体与透过气体的混合的密封部、和

[0139] 收集流过透过侧流路构件4的透过气体的中心管5，

[0140] 可以具备将供给侧流路构件3、酸性气体分离膜10、和透过侧流路构件4各自层叠至少1层以上而得的元件用层叠体卷绕于中心管5的卷绕体。卷绕体可以为圆筒状、方筒状等任意的形状。中心管5在其外周面具有使由透过侧流路构件4形成的透过气体的流路空间与中心管5内部的中空空间连通的多个孔50。

[0141] 为了防止卷绕体的开卷、塌卷，酸性气体分离膜元件1a可以还具备外周胶带、图2B所示的防缩板55等固定构件，为了确保对于施加于酸性气体分离膜元件1a的内压及外压所致的负荷的强度，可以在卷绕体的最外周具有外包层(加强层)。

[0142] (酸性气体分离膜模块)

[0143] 酸性气体分离膜元件1、1a可以用于酸性气体分离膜模块。酸性气体分离膜模块具有1个以上的酸性气体分离膜元件1、1a。酸性气体分离膜模块具备用于向酸性气体分离膜10供给原料气体的原料气体供给口(图2B所示的与供给侧端部51连通的部分)、用于将透过了酸性气体分离膜10的透过气体排出的透过气体排出口(图2B所示的与排出口52连通的部分)以及用于将没有透过酸性气体分离膜10的原料气体排出的非透过气体排出口(图2B所示的与排出侧端部53连通的部分)。上述的原料气体供给口、非透过气体排出口及透过气体排出口可以设于酸性气体分离膜元件1、1a的主体，也可以设于收纳酸性气体分离膜元件1、1a的容器(以下有时称作“外壳”)。

[0144] 外壳可以形成用于将流过酸性气体分离膜模块内的原料气体封入的空间,例如可以具有不锈钢等的筒状构件、和用于阻塞该筒状构件的轴向两端的阻塞构件。外壳可以是圆筒状、方筒状等任意的筒状形状,然而由于酸性气体分离膜元件1、1a通常为圆筒状,因此优选为圆筒状。另外,在外壳的内部,可以设置用于防止向供给侧端部51供给的原料气体与没有透过酸性气体分离膜元件中装备的酸性气体分离膜10的非透过气体的混合的间隔件。

[0145] 在外壳内配置2个以上的酸性气体分离膜元件1、1a的情况下,向各酸性气体分离膜元件1、1a供给的原料气体可以并联地供给,也可以串联地供给。此处,所谓并联地供给原料气体,是指至少将原料气体分配后导入多个酸性气体分离膜元件1、1a,所谓串联地供给原料气体,是指至少将从前段的酸性气体分离膜元件1、1a排出的透过气体和/或非透过气体导入后段的酸性气体分离膜元件1、1a。

[0146] (酸性气体分离装置)

[0147] 酸性气体分离装置具有酸性气体分离膜10。酸性气体分离装置例如可以通过具备至少1个酸性气体分离膜模块来具备酸性气体分离膜10。酸性气体分离装置中装备的酸性气体分离膜模块的排列及个数可以根据所要求的处理量、酸性气体的回收率、设置酸性气体分离装置的场所的大小等来选择。

[0148] (酸性气体分离方法)

[0149] 酸性气体分离方法是使至少包含酸性气体的原料气体与酸性气体分离膜10接触而分离酸性气体的方法。作为使原料气体与酸性气体分离膜10接触的方法,例如可以使用具备上述的酸性气体分离膜模块的酸性气体分离装置来进行。

[0150] 酸性气体分离方法可以利用如下方法等来进行,即,通过将向酸性气体分离膜10的供给侧供给的原料气体的压力利用压缩机等升压而使供给侧的气体分压高于透过侧(酸性气体分离膜10的排出透过气体的一侧)的气体分压的方法;通过将酸性气体分离膜10的透过侧设为减压状态而使供给侧的气体分压高于透过侧的气体分压的方法(减压法);通过向酸性气体分离膜10的透过侧供给用于与透过气体一同地排出的吹扫气体而增加透过气体量的方法(吹扫法);组合了这些方法中的2种以上的方法等。

[0151] 酸性气体分离方法例如可以利用后述的实施例中记载的1段分离法来进行,也可以利用日本专利第5858992号公报的图4、图5、图7以及图9中记载的2段分离法、或图11中记载的3段分离法来进行。

[0152] 对于原料气体中含有的酸性气体如上所述。作为原料气体中含有的酸性气体以外的非酸性气体,可以举出选自氢、烃、氮以及一氧化碳中的至少1种。在原料气体中优选包含水。原料气体的相对湿度没有特别限定,例如可以设为30%RH以上且100%RH以下,也可以为50%RH以上且100%RH以下,也可以为70%RH以上且100%RH以下。

[0153] 实施例

[0154] 以下,给出实施例及比较例而对本发明进一步具体说明,然而本发明不受这些例子限定。

[0155] [合成例1]

[0156] 将聚烯丙胺的15质量%水溶液(Nittobo Medical公司制、PAA-15C、分子量15000)30.0g用蒸发装置浓缩,除去水分。向其中加入甲醇150mL、三乙基胺55.0mL,得到均匀溶液。在室温条件下向其中滴加甲醇15.0mL、溴乙酸甲酯(东京化成工业公司制)7.3mL的混合物,

得到包含凝胶状的聚合物的浆料。通过抽吸过滤来过滤该浆料,将过滤收集的凝胶状聚合物用甲醇清洗(100mL×2次),再次抽吸过滤后,将所得的固体在80℃干燥3小时,由此得到甲氧基羰基甲基改性聚烯丙胺(8.9g、收率87%)。甲氧基羰基甲基改性聚烯丙胺具有向聚烯丙胺导入了 $*-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ [*表示与形成聚烯丙胺的氮原子的键合端。]所示的结构的结构。

[0157] [合成例2]

[0158] 将合成例1中得到的甲氧基羰基甲基改性聚烯丙胺13.1g、用于将甲氧基羰基甲基的甲基酯部位水解并制成盐形态的胆碱(东京化成工业公司制、47重量%水溶液)78.5g、水30g混合,在室温条件下搅拌3小时。抽吸过滤所得的悬浮液,将过滤收集的固体用水10mL清洗2次并进行减压干燥,由此得到作为用于将羧基制成盐形态的阳离子具有2-羟基乙基三甲基铵阳离子的盐形态的羧基甲基改性聚烯丙胺(19.4g、收率88%)。

[0159] [合成例3]

[0160] 将聚乙撑亚胺的50质量%溶液(BASF公司制、Lupasol P、分子量75万)43.7g、水43g、氢氧化钠的28重量%水溶液52.9g混合、搅拌。在室温条件下向其中滴加氯乙酸钠43.1g与水94.2g的混合物而得到水溶液。接下来,将所得的水溶液使用MICRO ACILYZER S1(ASTOM公司制)施加电渗析而脱盐,将所得的水溶液减压干燥后,在100℃彻夜干燥,由此得到羧基改性聚乙撑亚胺(7.7g、收率46.4%)。羧基改性聚乙撑亚胺具有向聚乙撑亚胺导入了 $*-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ [*表示与形成聚乙撑亚胺的氮原子的键合端。]所示的结构的结构。

[0161] [合成例4]

[0162] 将聚乙烯胺的10质量%水溶液(三菱化学公司制、PVAM-0595B、分子量7万)10.0g用蒸发装置浓缩,除去水分。向其中加入甲醇100mL、三乙基胺16.2mL,得到均匀溶液。在室温条件下向该均匀溶液中滴加甲醇5.0mL、溴乙酸甲酯(东京化成工业公司制)2.1mL的混合物,得到包含凝胶状的聚合物的浆料。通过抽吸过滤来过滤该浆料,将过滤收集的凝胶状聚合物用甲醇清洗(100mL×2次),再次抽吸过滤后,将所得的固体在80℃干燥3小时,由此得到甲氧基羰基甲基改性聚乙烯胺(2.1g、收率78%)。甲氧基羰基甲基改性聚乙烯胺具有向聚乙烯胺导入了 $*-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ [*表示与形成聚乙烯胺的氮原子的键合端。]所示的结构的结构。

[0163] [实施例1]

[0164] 将合成例1中得到的甲氧基羰基甲基改性的聚烯丙胺1.14g、水22.9g以及用于将甲氧基羰基甲基水解并制成Cs盐形态的羧基的50重量%的氢氧化铯水溶液2.65g混合、搅拌。与羧基形成盐的阳离子(Cs)的含量为 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上。相对于该混合物,混合非交联聚丙烯酸(住友精化制、AQUPAANA)0.11g、交联聚丙烯酸(住友精化制、AQUPEC)0.54g、用于将非交联及交联聚丙烯酸的羧基制成Cs盐形态的50质量%氢氧化铯水溶液2.5g、水14.0g、10重量%的表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制“Surflon S-242”)0.20g并搅拌,由此得到涂布液。

[0165] 将所得的涂布液涂布于疏水性PTFE多孔膜(住友电工FINE POLYMER公司制“POREFLON HP-010-50”、膜厚50 μm 、细孔直径0.1 μm 、40g/m²)上,形成涂膜后,在所得的涂膜上层叠与上述相同的疏水性PTFE多孔膜。使用干燥器,将涂膜在大气气氛中的温度100℃左右的条件下干燥15分钟左右,由此形成凝胶状的树脂组合物层,制作出具有疏水性PTFE多

孔膜/树脂组合物层/疏水性PTFE多孔膜的层结构的酸性气体分离膜(树脂组合物层的厚度:23 μm)。

[0166] (实施例2)

[0167] 将合成例2中得到的具有2-羟基乙基三甲基铵阳离子的盐形态的羧基甲基改性的聚烯丙胺5.72g、水90g混合、搅拌,由此制备出6重量%的、作为羧基的平衡阳离子具有2-羟基乙基三甲基铵阳离子的盐形态的羧基甲基改性聚烯丙胺水溶液。在羧基甲基改性聚烯丙胺中形成盐的阳离子(2-羟基乙基三甲基铵阳离子)的含量为 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上。

[0168] 将该水溶液32.0g、非交联聚丙烯酸(住友精化制、AQUPAANA)0.11g、交联聚丙烯酸(住友精化制、AQUPEC)0.54g、水5.0g、10重量%的表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制)0.22g、用于将非交联及交联聚丙烯酸的羧基中和的50质量%氢氧化铯水溶液2.49g混合、搅拌,由此得到涂布液。使用该涂布液,与实施例1同样地制作出酸性气体分离膜(树脂组合物层的厚度:17 μm)。

[0169] (实施例3)

[0170] 将合成例3中得到的羧基改性的聚乙撑亚胺1.78g、水2.74g、50质量%的氢氧化铯水溶液6.4g混合、搅拌,由此制备出Cs盐形态的羧基改性的聚乙撑亚胺水溶液。与羧基形成盐的阳离子(Cs)的含量为 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上。接下来,向该水溶液中混合聚乙二醇2000(东京化成工业公司制)1.39g、10重量%的表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制“Surflon S-242”)0.035g并搅拌,由此得到涂布液。使用该涂布液,与实施例1同样地制作出酸性气体分离膜(树脂组合物层的厚度:100 μm)。

[0171] (实施例4)

[0172] 将合成例4中得到的甲氧基羧基甲基改性聚乙烯胺1.0g、水58.0g、50质量%的氢氧化铯水溶液2.7g混合、搅拌,由此制备出Cs盐形态的羧基改性的聚乙烯胺水溶液。与羧基形成盐的阳离子(Cs)的含量为 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上。接下来,向该水溶液中混合10重量%的表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制“Surflon S-242”)0.035g并搅拌,由此得到涂布液。使用该涂布液,与实施例1同样地制作出酸性气体分离膜(树脂组合物层的厚度:24 μm)。

[0173] (比较例1)

[0174] 将水81.81g、非交联聚丙烯酸(住友精化制、AQUPAANA)0.22g、交联聚丙烯酸(住友精化制、AQUPEC)1.08g、用于将非交联及交联聚丙烯酸的羧基制成盐形态的50质量%氢氧化铯水溶液4.98g、聚乙撑亚胺的50质量%溶液(BASF公司制、Lupasol P)1.52g、10重量%的表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制“Surflon S-242”)0.39g混合、搅拌,由此得到涂布液。使用该涂布液,与实施例1同样地制作出酸性气体分离膜(树脂组合物层的厚度:19 μm)。

[0175] (比较例2)

[0176] 将水46.59g、非交联聚丙烯酸(住友精化制、AQUPAANA)0.22g、交联聚丙烯酸(住友精化制、AQUPEC)1.08g、用于将非交联及交联聚丙烯酸的羧基制成盐形态的50质量%氢氧化铯水溶液4.98g、聚烯丙胺的15质量%水溶液(Nittobo Medical公司制、PAA-15C)6.73g、10重量%的表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制“Surflon S-242”)0.39g混合、搅拌,由此得到涂布液。使用该涂布液,与实施例1同样地制作出酸性气体分离膜(树脂组合物层的厚度:20 μm)。

[0177] (比较例3)

[0178] 将水1.63g、50质量%氢氧化铯水溶液2.55g、聚乙二醇2000(东京化成工业公司制)1.43g、羧甲基壳聚糖(脱乙酰基化度90%;AK Scientific公司制)3.93g、10重量%的表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制“Surflon S-242”)0.035g混合、搅拌,由此得到涂布液。使用该涂布液,与实施例1同样地制作出酸性气体分离膜(树脂组合物层的厚度:1040 μ m)。

[0179] (比较例4)

[0180] 将聚乙烯胺的21质量%水溶液(BASF公司制、Lupasol NW3)41.0g、水10.3g混合、搅拌。在室温条件下向其中滴加环氧丙烷(东京化成工业公司制)5.8mL,搅拌1天后,进行脱气,由此得到羟基丙基改性(以下有时称作“丙二醇改性”)聚乙烯胺水溶液。丙二醇改性聚乙烯胺具有向聚乙烯胺导入了 $^*-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ [*表示与形成聚乙烯胺的氮原子的键合端。]所示的结构的结构。

[0181] 接下来,将水7.0g、上述步骤中得到的丙二醇改性聚乙烯胺3.0g、10重量%的表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制“Surflon S-242”)0.010g混合、搅拌,由此得到涂布液。使用该涂布液,与实施例1同样地制作出酸性气体分离膜(树脂组合物层的厚度:28 μ m)。

[0182] (比较例5)

[0183] 将聚乙撑亚胺的50质量%水溶液(BASF公司制、Lupasol P、分子量75万)17.2g、水34.5g混合、搅拌。在室温条件下向其中滴加1,2-环氧丁烷(东京化成工业公司制)10.31mL,搅拌2天,由此得到羟基丁基改性(以下有时称作“丁二醇改性”)聚乙撑亚胺28.5质量%水溶液。丁二醇改性聚乙撑亚胺具有向聚乙撑亚胺中导入了 $^*-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ [*表示与形成聚乙撑亚胺的氮原子的键合端。]所示的结构的结构。

[0184] 接下来,将水4.64g、聚乙二醇2000(东京化成工业公司制)2.78g、上述步骤中得到的丁二醇改性聚乙撑亚胺水溶液10.0g、10重量%的表面活性剂(AGC Seimi Chemical公司制“Surflon S-242”)0.012g混合、搅拌,由此得到涂布液。使用该涂布液,与实施例1同样地制作出酸性气体分离膜(树脂组合物层的厚度:163 μ m)。

[0185] [气体分离性能评价]

[0186] 使用图3所示的具备酸性气体分离膜单元61的酸性气体分离装置,评价了实施例及比较例中制作出的酸性气体分离膜10的气体分离性能。具体而言,将实施例及比较例中制作出的酸性气体分离膜10切割为恰当的大小而制成平膜形状,将其分别固定于不锈钢制的酸性气体分离膜单元61的供给侧室62与透过侧室63之间。将混合气体(CO_2 :101mL/分钟、He:199mL/分钟、水(液):326 μ L/分钟)穿过流量调整器MFC向供给侧室62供给,将吹扫气体(Ar:30mL/分钟、水(液):42 μ L/分钟)向透过侧室63供给(水分别经由送液泵68、70供给)。使用设于冷阱64、66的下游侧的背压调整器65、69,将供给侧室62的背压调整为125kPa(绝对压),将透过侧室63的背压调整为0kPa(表压)。对将从透过侧室63中排出的吹扫气体中的水蒸气用冷阱66除去后的气体流量基于气相色谱67的分析结果进行定量,由此算出透过气体中含有的 CO_2 及He的渗透率[$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{kPa})$]。需要说明的是,酸性气体分离膜单元61保持为96 $^\circ\text{C}$ 。将结果表示于表1中。表1中所谓“泄漏”,表示发生了泄漏而无法测定渗透率。

[0187] 表1

	吸水性树脂		聚胺			渗透率 [mol/(m ² ·sec·kPa)]	
	树脂	阳离子*1	改性/ 未改性	种类	阳离子*2	CO ₂	He
[0188] 实施例 1	PAA	Cs离子	改性	PAAm	Cs离子	1.9 × 10 ⁻⁵	5.0 × 10 ⁻⁷
实施例 2	PAA	Cs离子	改性	PAAm	NH ₄ 离子*3	1.7 × 10 ⁻⁵	4.4 × 10 ⁻⁷
实施例 3	PEG	—	改性	PEI	Cs离子	2.4 × 10 ⁻⁵	1.2 × 10 ⁻⁶
实施例 4	—	—	改性	PVAm	Cs离子	4.8 × 10 ⁻⁵	7.5 × 10 ⁻⁷
比较例 1	PAA	Cs离子	未改性	PEI	—	泄漏	
比较例 2	PAA	Cs离子	未改性	PAAm	—	1.1 × 10 ⁻⁵	2.4 × 10 ⁻⁷
比较例 3	PEG	—	改性	壳聚糖	Cs离子	泄漏	
比较例 4	—	—	改性*4	PVAm	—	5.0 × 10 ⁻⁶	2.8 × 10 ⁻⁷
比较例 5	PEG	—	改性*5	PEI	—	5.9 × 10 ⁻⁶	3.9 × 10 ⁻⁶

[0189] 表中的缩略语表示下述含义。

[0190] PAA: 非交联聚丙烯酸及交联聚丙烯酸

[0191] PEG: 聚乙二醇

[0192] PAAm: 聚烯丙胺

[0193] PEI: 聚乙撑亚胺

[0194] *1: 形成吸水性树脂所具有的酸性解离性基团的盐的阳离子

[0195] *2: 形成改性聚胺所具有的酸性解离性基团的盐的阳离子

[0196] *3: 2-羟基乙基三甲基铵阳离子

[0197] *4: 丙二醇改性

[0198] *5: 丁二醇改性

[0199] 如上所述,可知实施例中得到的酸性气体分离膜具有良好的渗透率。另外,实施例中得到的酸性气体分离膜由于使用包含向聚胺中导入了酸性解离性基团的改性聚胺的树脂组合物形成树脂组合物层,因此不易从树脂组合物层流出改性聚胺,可以期待能够随时间推移稳定地维持酸性气体的分离性能。

[0200] 附图标记说明

[0201] 1、1a气体分离膜元件,3供给侧流路构件,4透过侧流路构件,5中心管,10酸性气体分离膜,11第1多孔层,12第2多孔层,15树脂组合物层,50孔,51供给侧端部,52排出口,53排出侧端部,55防缩板,61气体分离膜单元,62供给侧室,63透过侧室,64冷阱,65背压调整器,66冷阱,67气相色谱,68送液泵,69背压调整器,70送液泵。

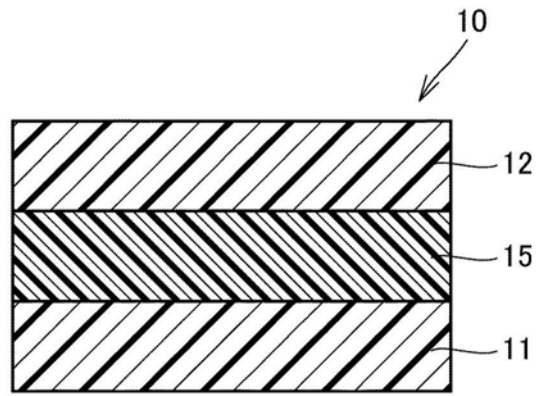


图1

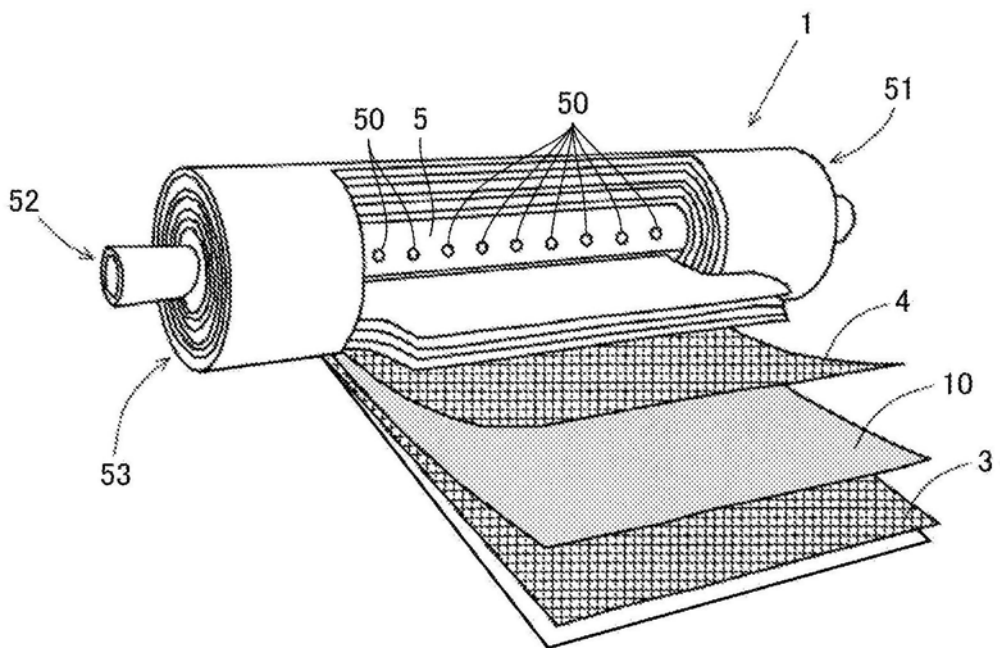


图2A

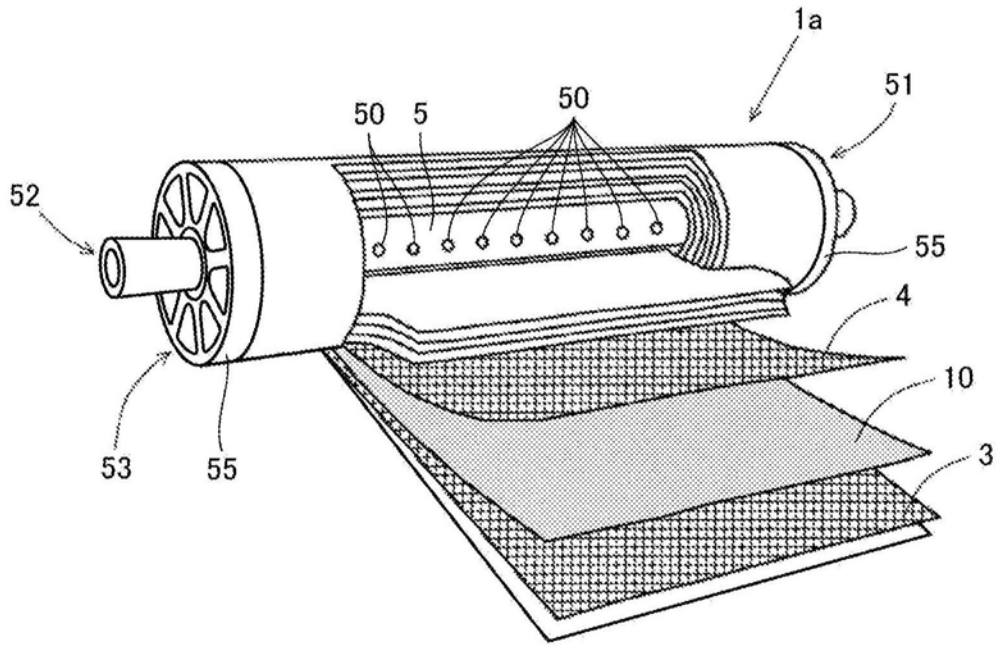


图2B

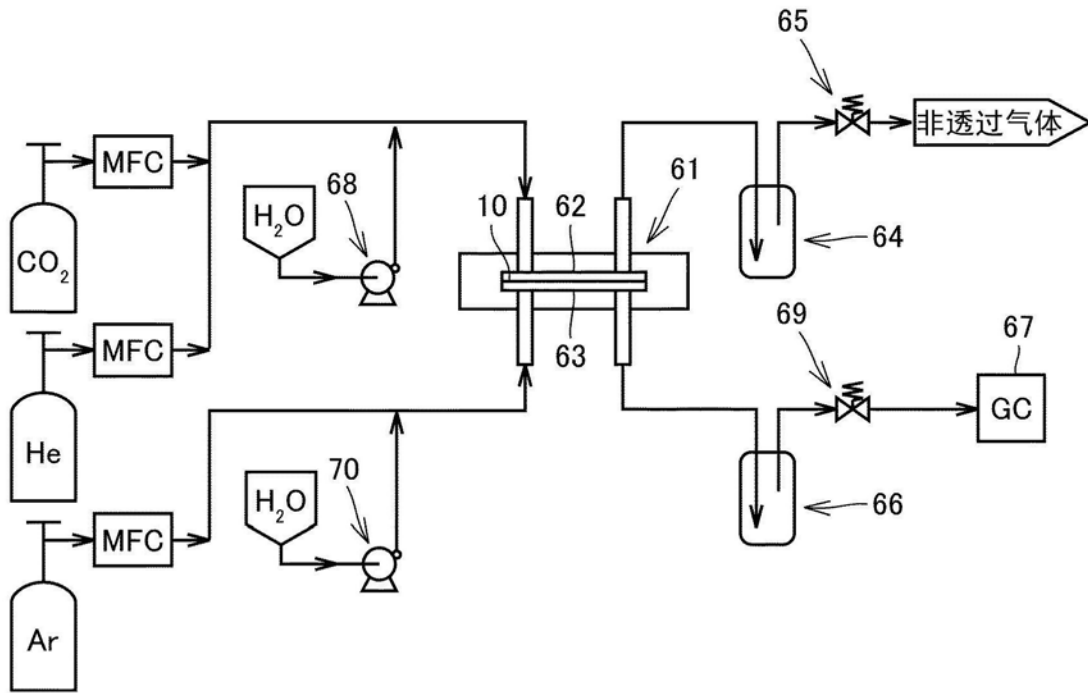


图3