



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115151335 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 04

(21) 申请号 202180015821.0

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(22) 申请日 2021.02.17

专利代理师 牛蔚然

(30) 优先权数据

2020-054136 2020.03.25 JP

(51) Int.Cl.

B01D 69/12 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.19

B01D 61/36 (2006.01)

B01D 69/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/005888 2021.02.17

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 71/38 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/192745 JA 2021.09.30

B01D 71/52 (2006.01)

B01D 71/54 (2006.01)

B01D 71/64 (2006.01)

(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

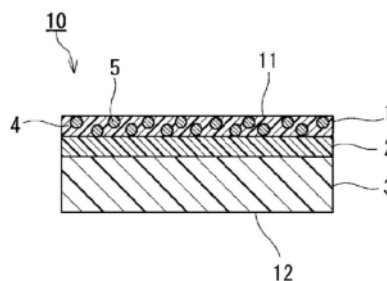
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

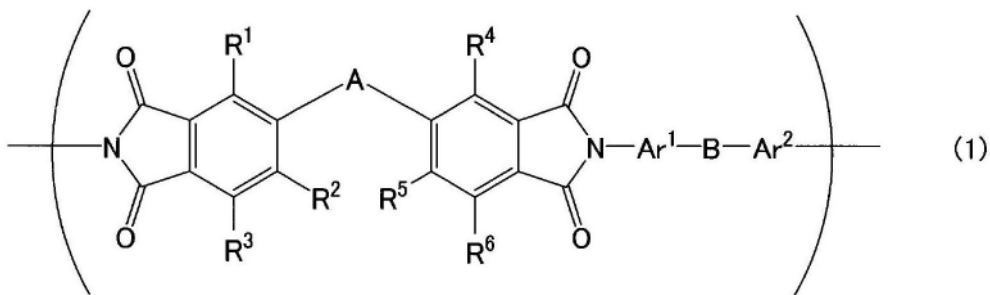
分离膜

(57) 摘要

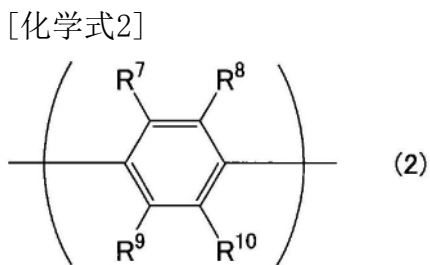
本发明提供分离功能层中的缺陷减少、并且透过流体的通量的降低被抑制的分离膜。本发明的分离膜10在层叠方向上依次具备分离功能层1、中间层2及多孔性支承体3。中间层2的厚度为0.1 μm~2.5 μm。中间层2的厚度与分离功能层的厚度的合计值低于4.0 μm。中间层2例如包含高分子化合物(E)。高分子化合物(E)的汉森溶解度参数与H<sub>2</sub>O的汉森溶解度参数的距离Ra例如低于19MPa<sup>1/2</sup>。



1. 分离膜, 其在层叠方向上依次具备分离功能层、中间层及多孔性支承体, 所述中间层的厚度为 $0.1\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ , 所述中间层的所述厚度与所述分离功能层的厚度的合计值低于 $4.0\mu\text{m}$ 。
2. 如权利要求1所述的分离膜, 其中, 所述中间层包含高分子化合物, 所述高分子化合物的汉森溶解度参数与 $\text{H}_2\text{O}$ 的汉森溶解度参数的距离 $R_a$ 低于 $19\text{MPa}^{1/2}$ 。
3. 如权利要求2所述的分离膜, 其中, 所述高分子化合物包含选自由聚醚嵌段酰胺、聚乙烯醇、聚醚及聚氨酯组成的组中的至少一种。
4. 如权利要求2或3所述的分离膜, 其中, 所述高分子化合物包含聚醚嵌段酰胺。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的分离膜, 其中, 所述分离功能层包含聚酰亚胺。
6. 如权利要求5所述的分离膜, 其中, 所述聚酰亚胺包含由下式(1)表示的结构单元, [化学式1]



所述式(1)中, A是基于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是基于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,  $\text{Ar}^1$ 及 $\text{Ar}^2$ 是2价的芳香族基团; 其中,  $\text{Ar}^1$ 及 $\text{Ar}^2$ 在为可具有取代基的亚苯基的情况下由下式(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。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的分离膜, 其中, 所述分离功能层包含基质、和分散于所述基质的填料。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的分离膜, 其中, 所述分离功能层的所述厚度为 $0.1\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ 。
9. 如权利要求1~8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。
10. 如权利要求1~9中任一项所述的分离膜, 其中, 在使包含乙醇及水的混合液体与所述分离膜的一面接触的状态下对与所述分离膜的另一面邻接的空间进行减压的情况下, 透过所述分离膜的水的通量为 $0.40\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上,

其中,在将所述混合液体的温度设为20℃而测定的情况下,所述混合液体中的所述乙醇的浓度为50体积%,与所述分离膜接触的所述混合液体的温度为60℃,所述空间被减压成所述空间内的压力相对于测定环境中的大气压减小100kPa。

11.如权利要求1~10中任一项所述的分离膜,其中,

水相对乙醇的分离系数 $\alpha$ 为20以上,

其中,所述分离系数 $\alpha$ 是通过在使包含乙醇及水的混合液体与所述分离膜的一面接触的状态下对与所述分离膜的另一面邻接的空间进行减压而测定的,

在将所述混合液体的温度设为20℃而测定的情况下,所述混合液体中的所述乙醇的浓度为50体积%,与所述分离膜接触的所述混合液体的温度为60℃,所述空间被减压成所述空间内的压力相对于测定环境中的大气压减小100kPa。

12.分离膜,其在层叠方向上依次具备分离功能层、中间层及多孔性支承体,

所述中间层包含高分子化合物,

所述高分子化合物的汉森溶解度参数与H<sub>2</sub>O的汉森溶解度参数的距离 $R_a$ 低于 $19\text{MPa}^{1/2}$ 。

## 分离膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及分离膜。

### 背景技术

[0002] 作为从包含醇和水的混合液体中分离水的方法,开发出了渗透气化法(pervaporation method)及蒸气透过法。这些方法特别适合于从包含乙醇和水的混合液体等共沸混合物中分离水。渗透气化法的优点还在于,无需在处理之前将混合液体气化。

[0003] 作为用于浸透气化法的分离膜,可举出在多孔性支承体之上形成有分离功能层的复合膜。在分离膜的领域中,为了减小分离功能层的膜厚,有时在分离功能层与多孔性支承体之间配置中间层(例如,专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开昭61-54222号公报

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 在多孔性支承体之上直接形成分离功能层时,有在分离功能层中产生针孔(pinhole)等缺陷的倾向。若在分离功能层中产生缺陷,则分离膜的性能、特别是分离性能大大降低。

[0009] 在分离功能层与多孔性支承体之间配置有中间层的情况下,在制作分离功能层时,有能够抑制在分离功能层中产生缺陷的倾向。然而,在具备中间层的分离膜中,有透过分离膜的透过流体的通量降低的倾向。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供分离功能层中的缺陷减少、且透过流体的通量的降低被抑制的分离膜。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明提供分离膜,其在层叠方向上依次具备分离功能层、中间层及多孔性支承体,

[0013] 前述中间层的厚度为 $0.1\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ ,

[0014] 前述中间层的前述厚度与前述分离功能层的厚度的合计值低于 $4.0\mu\text{m}$ 。

[0015] 此外,本发明提供分离膜,其在层叠方向上依次具备分离功能层、中间层及多孔性支承体,

[0016] 前述中间层包含高分子化合物,

[0017] 前述高分子化合物的汉森溶解度参数与 $\text{H}_2\text{O}$ 的汉森溶解度参数的距离 $R_a$ 低于 $19\text{MPa}^{1/2}$ 。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本发明,能够提供一种分离功能层中的缺陷减少、且透过流体的通量的降低

被抑制的分离膜。

### 附图说明

[0020] [图1]为示意性地示出本发明的一实施方式涉及的分离膜的截面图。

[0021] [图2]为具备本发明的分离膜的膜分离装置的概略截面图。

[0022] [图3]为示意性地示出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

[0023] 本发明的一个方式中,中间层包含高分子化合物,该高分子化合物的汉森溶解度参数与 $H_2O$ 的汉森溶解度参数的距离 $R_a$ 低于 $19MPa^{1/2}$ 。

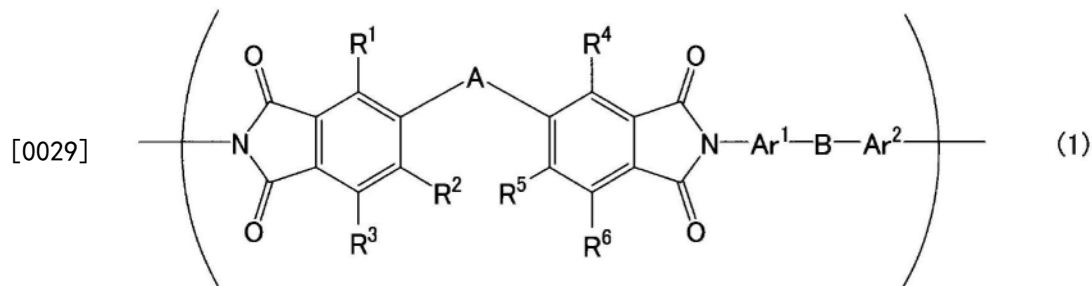
[0024] 本发明的一个方式中,上述高分子化合物包含选自由聚醚嵌段酰胺、聚乙烯醇、聚醚及聚氨酯组成的组中的至少一者。

[0025] 本发明的一个方式中,上述高分子化合物包含聚醚嵌段酰胺。

[0026] 本发明的一个方式中,分离功能层包含聚酰亚胺。

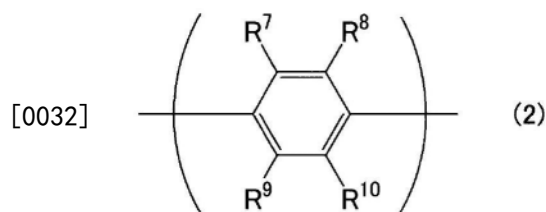
[0027] 本发明的一个方式中,上述聚酰亚胺包含由下式(1)表示的结构单元。

[0028] [化学式1]



[0030] 式(1)中,A是基于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是基于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 $Ar^2$ 是2价的芳香族基团。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式(2)表示。

[0031] [化学式2]



[0033] 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。

[0034] 本发明的一个方式中,分离功能层包含基质、和分散于该基质的填料。

[0035] 本发明的一个方式中,分离功能层的厚度为 $0.1\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ 。

[0036] 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。

[0037] 本发明的一个方式中,在使包含乙醇和水的混合液体与分离膜的一面接触的状态下对与分离膜的另一面邻接的空间进行减压的情况下,透过所述分离膜的水的通量为

0.40kg/m<sup>2</sup>/hr以上。在此,在将混合液体的温度设为20℃而测定的情况下,上述混合液体中的所述乙醇的浓度为50体积%,与分离膜接触的混合液体的温度为60℃,空间被减压成所述空间内的压力相对于测定环境中的大气压减小100kPa。

[0038] 本发明的一个方式中,水相对乙醇的分离系数 $\alpha$ 为20以上。在此,分离系数 $\alpha$ 是通过在使包含乙醇和水的混合液体与分离膜的一面接触的状态下对与分离膜的另一面邻接的空间进行减压而测定的,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50体积%,与分离膜接触的混合液体的温度为60℃,与分离膜的另一面邻接的空间被减压成空间内的压力相对于测定环境中的大气压减小100kPa。

[0039] 以下说明本发明的详细情况,但以下的说明并非旨在将本发明限定至特定的实施方式。

[0040] (分离膜的实施方式)

[0041] 如图1所示,本实施方式的分离膜10在层叠方向上依次具备分离功能层1、中间层2及多孔性支承体3。分离功能层1例如能够使混合液体中所含的水优先或选择性地透过。中间层2例如与分离功能层1及多孔性支承体3的各自直接相接。

[0042] 本实施方式中,中间层2的厚度为0.1 $\mu$ m~2.5 $\mu$ m。中间层2的厚度优选为2.3 $\mu$ m以下,更优选为2.0 $\mu$ m以下,进一步优选为1.5 $\mu$ m以下,特别优选为1.0 $\mu$ m以下。中间层2的厚度也可以为0.5 $\mu$ m以上。中间层2的厚度例如能够通过以下方法来确定。首先,用扫描型电子显微镜观察分离膜10的截面。使用得到的电子显微镜图像,在任意的多处(至少3处)测定中间层2的彼此相对的1对主面之间的距离。可将得到的值的平均值视为中间层2的厚度。需要说明的是,本说明书中,主面是指、中间层2的具有最大面积的面。

[0043] 此外,本实施方式中,中间层2的厚度与分离功能层1的厚度的合计值T低于4.0 $\mu$ m。只要合计值T低于4.0 $\mu$ m,则分离功能层1的厚度没有特别限定,例如为0.1 $\mu$ m~2.5 $\mu$ m,优选为2.3 $\mu$ m以下,更优选为2.0 $\mu$ m以下,进一步优选为1.8 $\mu$ m以下,特别优选为1.5 $\mu$ m以下。分离功能层1的厚度也可以为0.5 $\mu$ m以上。分离功能层1的厚度能够通过针对中间层2所述的方法来确定。

[0044] 中间层2的厚度与分离功能层1的厚度的合计值T优选为3.5 $\mu$ m以下,更优选为3.3 $\mu$ m以下,进一步优选为3.0 $\mu$ m以下,特别优选为2.8 $\mu$ m以下,尤其优选为2.5 $\mu$ m以下。合计值T的下限值没有特别限定,例如为0.5 $\mu$ m,优选为1.0 $\mu$ m,更优选为1.5 $\mu$ m。

[0045] 分离功能层1的厚度相对中间层2的厚度的比R没有特别限定,例如为10以下,优选为5.0以下,更优选为3.0以下,进一步优选为2.0以下,特别优选为1.0以下。比R的下限值没有特别限定,例如为0.1,根据情况可以为0.3,可以为0.5,也可以为0.6。

[0046] 需要说明的是,在以往的分膜中,从充分抑制制造时的缺陷的产生的观点考虑,通常将中间层的厚度调节得比较大。据发明人所知,迄今尚不知有将中间层的厚度调节至2.5 $\mu$ m左右以下的分离膜。

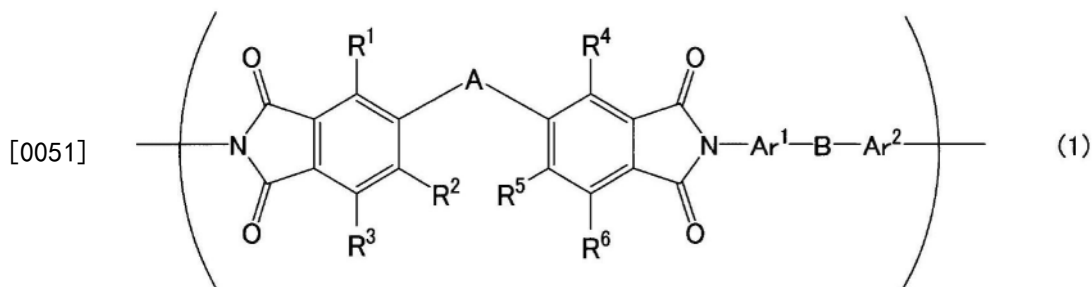
[0047] (分离功能层)

[0048] 分离功能层1例如具有基质4及填料5。填料5分散于基质4,埋入基质4内。在图1所示的方式中,所有的填料5彼此分离。其中,填料5也可以部分地聚集。分离功能层1也可以不含填料5。

[0049] 基质4包含聚酰亚胺是优选的。作为基质4中所含的聚酰亚胺,例如可举出包含由

下式(1)表示的结构单元的聚酰亚胺(P)。

[0050] [化学式3]



[0052] 式(1)中,A为例如基于Fedors法的溶解度参数大于 $5.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的连接基团。本说明书中,有时将“基于Fedors法的溶解度参数”称为SP值。“基于Fedors法的溶解度参数”可以通过下式算出。其中,在下式中, $\delta_i$ 为i成分的原子或原子团的SP值。 $\Delta e_i$ 为i成分的原子或原子团的蒸发能。 $\Delta v_i$ 为i成分的原子或原子团的摩尔体积。

$$[0053] \quad \delta_i [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}] = (\Delta e_i / \Delta v_i)^{1/2}$$

[0054] “基于Fedors法的溶解度参数”的详细情况例如公开于Robert F.Fedors著,“Polymer Engineering and Science”,1974年,第14卷,第2号,P.147—154。

[0055] 在A的SP值大于 $5.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的情况下,有水容易在分离功能层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值的优选例为 $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $12.68(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 等。

[0056] A例如包含选自由氧原子、氮原子、硫原子及硅原子组成的组中的至少一种,优选包含选自由氧原子及氮原子组成的组中的至少一种,特别优选包含氧原子。A例如包含选自由醚基、酯基、酮基、羟基、酰胺基、硫醚基及磺酰基组成的组中的至少一种的官能团,优选包含选自由醚基及酯基组成的组中的至少一种。

[0057] A也可以同时含有上述官能团以及其他基团(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价的烃基。作为2价的烃基,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)基及联苯-4,4'-二基。此外,这些烃基中所含的至少一个氢原子可以被卤原子取代。

[0058] A例如为通式 $-O-R^{19}-O-$ 、或通式 $-COO-R^{20}-OOC-$ 表示的连接基团。在此, $R^{19}$ 及 $R^{20}$ 为碳原子数1~15的2价的烃基。作为2价的烃基,可举出上述的基团。

[0059] A也可以不含上述官能团。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。亚烷基的氢原子的一部分可以被卤原子取代,但优选为未被取代的状态,即直链或具有支链的亚烷基本身。

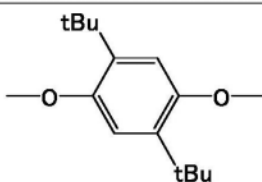
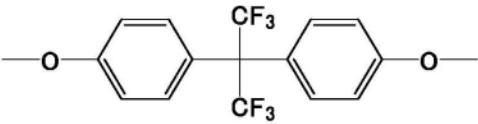
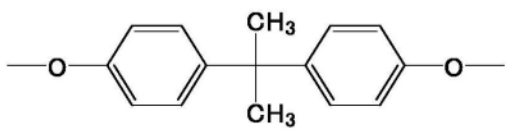
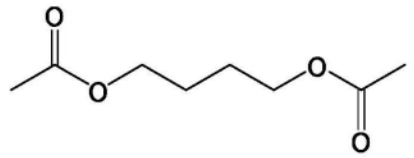
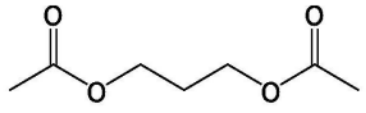
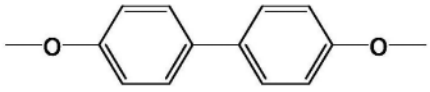
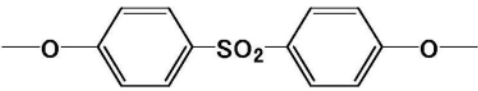
[0060] 式(1)中,在将由A连结的2个邻苯二甲酰亚胺结构连接的键合链之中,构成原子数最少的键合链的原子数例如为2以上,优选为4以上,更优选为6~11。本说明书中,有时将原子数最少的键合链称为“最短的键合链”。作为一例,在A为邻亚苯基的情况下,构成将由A连结的2个邻苯二甲酰亚胺结构连接的最短的键合链的原子数为2。在A为对亚苯基的情况下,

构成将由A连接的2个邻苯二甲酰亚胺结构连接的最短的键合链的原子数为4。

[0061] A可以是下表1及2所示的连接基团1~26中的一个。表1及2中,对于连接基团1~26,还示出了化学结构、SP值、及构成最短的键合链的原子数。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。在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,容易适用分离功能层1的理想的制作方法。

[0062] [表1]

[0063]

	- A -	SP 值 [(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	构成最短的键合链 的原子数
1	- CF <sub>2</sub> -	6.66	1
2	- CHC ( CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -	7.52	1
3	- CH <sub>2</sub> -	8.56	1
4	- ( CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	8.56	5
5	- O - CH <sub>2</sub> - C ( CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - O -	8.65	5
6	- O - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - O -	9.23	7
7	- O - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - O -	9.37	6
8		9.51	6
9		9.62	11
10	- O - CH <sub>2</sub> - O -	10.83	3
11		11.02	11
12		11.52	8
13		12.00	7
14		12.25	10
15		12.29	11

[0064] [表2]

	- A -	SP 值 [(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	构成最短的键合链 的原子数
16		12.40	6
17	- SO <sub>2</sub> -	12.47	1
18		12.68	6
19		13.06	11
[0065] 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

[0066] 式(1)中,B例如为SP值大于 $8.56(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的连接基团。在B的SP值大于 $8.56(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的情况下,有水容易在分离功能层1中渗透的倾向。B的SP值优选为 $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 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,特别优选为 $14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。B的SP值的上限值没有特别限定,例如可以为 $30.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。B的SP值的优选例为 $14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $14.51(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 等。

[0067] B例如包含选自由氧原子、氮原子、硫原子及硅原子组成的组中的至少一种,优选包含选自由氧原子及氮原子组成的组中的至少一种,特别优选包含氧原子。B例如包含选自由醚基、酯基、酮基、羟基、酰胺基、硫醚基及磺酰基组成的组中的至少一种的官能团,优选包含醚基。

[0068] B也可以同时含有上述官能团以及其他基团(例如烃基)。作为烃基,可举出以上针对A所述的基团。B可以与A相同,也可以不同。

[0069] 式(1)中,在将由B连结的 $Ar^1$ 与 $Ar^2$ 连接的键合链之中,构成原子数最少的键合链(最短的键合链)的原子数例如为1以上。构成最短的键合链的原子数的上限值没有特别限定,例如为12。构成最短的键合链的原子数优选为1。

[0070] B可以为上述表1及2所示的连接基团5~26之中的一个。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。

[0071] 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、支链状中的任意。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。烷氧基或烃基中所含的至少一个氢原子可以被卤原子取代。

[0072]  $R^2$ 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。

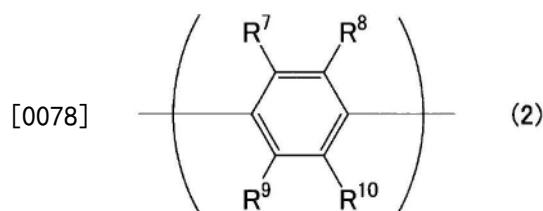
[0073] 式(1)中, $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 为2价的芳香族基团。2价的芳香族基团包含芳香环。式(1)中,邻苯二甲酰亚胺结构的氮原子优选与 $Ar^1$ 中所含的芳香环、或 $Ar^2$ 中所含的芳香环直接键合。式(1)中,B也可以与 $Ar^1$ 中所含的芳香环、及 $Ar^2$ 中所含的芳香环的各自直接键合。

[0074]  $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 中,芳香环优选由碳原子构成。其中,芳香环也可以为包含氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的杂芳香环。芳香环可以是多环式,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,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。

[0075]  $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 中,芳香环可以不具有取代基,也可具有取代基。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,可举出以上针对 $R^1 \sim R^6$ 所述的基团。在芳香环具有多个取代基时,多个取代基可以彼此相同,也可以不同。

[0076]  $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 为可具有取代基的亚苯基、或可具有取代基的萘二基是优选的。 $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 可具有取代基的亚苯基的情况下,可以由下式(2)表示。

[0077] [化学式4]



[0079] 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,可举出以上针对 $R^1 \sim R^6$ 所述的基团。 $R^7 \sim R^{10}$ 优选为氢原子。式(2)表示对亚苯基结构。就具有对亚苯基结构的聚酰亚胺而言,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。

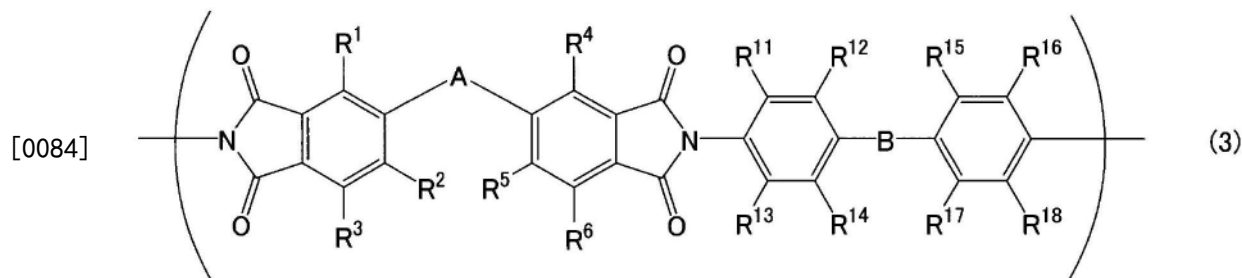
[0080]  $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 中,可具有取代基的萘二基具有例如萘-2,6-二基结构、萘-1,4-二基结构、萘-1,5-二基结构或萘-1,8-二基结构。可具有取代基的萘二基例如为萘-2,6-二基。

[0081]  $Ar^1$ 与 $Ar^2$ 可以相同,也可以不同。作为一例, $Ar^1$ 可以是萘-2,6-二基,且 $Ar^2$ 可以

是对亚苯基。

[0082] 聚酰亚胺(P)中,式(1)表示的结构单元优选为下式(3)表示的结构单元。

[0083] [化学式5]

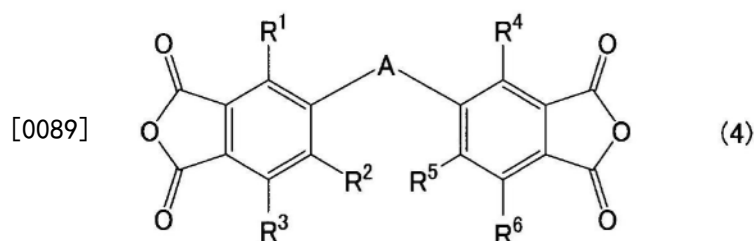


[0085] 式(3)中,A、B及 $R^1 \sim R^6$ 与针对式(1)所述的情况相同。 $R^{11} \sim R^{18}$ 彼此独立地为氢原子、卤原子、羟基、磺酸基、碳原子数1~30的烷氧基、或碳原子数1~30的烃基。作为烷氧基及烃基,可举出针对 $R^1 \sim R^6$ 所述的物质。 $R^{11} \sim R^{18}$ 优选为氢原子。

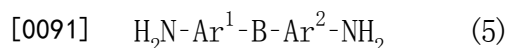
[0086] 聚酰亚胺(P)中的式(1)表示的结构单元的含有率例如为50mol%以上,优选为60mol%以上,更优选为70mol%以上,进一步优选为80mol%以上,特别优选为90mol%以上。式(1)表示的结构单元的含有率也可以为100mol%。

[0087] 式(1)表示的结构单元可以通过下式(4)表示的四羧酸二酐(C)与下式(5)表示的二胺化合物(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。

[0088] [化学式6]



[0090] [化学式7]



[0092] 聚酰亚胺(P)也可以含有来自与四羧酸二酐(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,可以使用已知的物质。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)邻苯二甲酸酐等。

[0093] 聚酰亚胺(P)中,来自四羧酸二酐(C)的结构单元相对于来自四羧酸二酐的所有结构单元的比率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%。

[0094] 聚酰亚胺(P)可以含有来自与二胺化合物(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,可以使用已知的物质。作为其他二胺化合物,可举出亚苯基二胺、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)可以含有来自二氨基苯甲酸(例如,3,5-二氨基苯甲酸)的结构单元。包含来自二氨基苯甲酸的结构单元的聚酰亚胺(P)适于使透过分离膜10的水的通量增加。

[0095] 聚酰亚胺(P)中,来自二胺化合物(D)的结构单元相对于来自二胺化合物的所有结

构单元的比率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%。

[0096] 聚酰亚胺(P)例如可以通过以下方法来制备。首先,使二胺化合物(D)溶解于溶剂而得到溶液。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,向得到的溶液中慢慢添加四羧酸二酐(C)。由此,四羧酸二酐(C)与二胺化合物(D)进行反应,形成聚酰胺酸。四羧酸二酐(C)的添加例如于室温(25℃)以下的温度、在搅拌条件下进行3~20小时。

[0097] 接下来,通过将聚酰胺酸酰亚胺化,由此可以得到聚酰亚胺(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而将聚酰胺酸酰亚胺化的方法。加热处理的温度例如为180℃以上。

[0098] 基质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。基质4例如实质上由聚酰亚胺(P)形成。

[0099] 基质4在分离功能层1中的含有率例如为70wt%以上。基质4的含有率的上限值没有特别限定,可以为99wt%,也可以为95wt%。

[0100] 填料5例如具有亲水性,并且是多孔的。这样的填料5示于在不大幅降低分离膜10的分离性能的情况下增加从分离膜10透过的水的通量。填料5例如包含选自沸石及金属有机结构体(Metal-Organic-Framework:MOF)组成的组中的至少一者。从对水的耐久性的观点出发,填料5包含金属有机结构体是优选的。作为沸石,例如可举出分子筛3A、4A、5A及13X。

[0101] 金属有机结构体也称为多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer:PCP)。金属有机结构体例如包含金属离子及有机配体。作为金属离子,可举出Co离子、Ni离子、Zn离子、Mg离子、Zr离子、Cu离子等。有机配体可以不具有极性基团,但优选具有极性基团。作为极性基团,例如可举出醛基、氨基、酰胺基、羟基、羧基及硝基。有机配体例如包含芳香环。作为有机配体所含的芳香环,例如可举出苯环及咪唑环。作为有机配体,例如可举出2-羟基甲基咪唑、2-甲酰基咪唑、对苯二甲酸、2-羟基对苯二甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸及2-氨基对苯二甲酸。

[0102] 作为金属有机结构体,例如可举出ZIF-90、ZIF-91、UiO-66、UiO-66-NH<sub>2</sub>、UiO-66-OH、UiO-66-NO<sub>2</sub>、UiO-66-COOH、HKUST-1及MOF-74(M=Co、Ni、Zn、Mg等)。从增加从分离膜10透过的水的通量的观点出发,金属有机结构体优选包含选自ZIF-90、UiO-66-NH<sub>2</sub>、UiO-66-OH、UiO-66-NO<sub>2</sub>、UiO-66-COOH及MOF-74(Ni)组成的组中的至少1者,更优选包含UiO-66-COOH。

[0103] 作为填料5,适合使用能吸附水的填料。特别地,作为填料5,与乙醇相比更容易吸附水的填料是适合的。在25℃、3.2kPa的水蒸气中水对填料5的吸附量Q2相对在25℃、7.4kPa的乙醇气氛下乙醇对填料5的吸附量Q1而言的比R1例如为2.0以上,优选为3.0以上。比R1的上限值没有特别限定,例如为5.0。比R1有时用作填料5的亲水性的指标。需要说明的是,本说明书中,“吸附量”是指,将1g的填料5所吸附的气体的体积换算为标准状态(298K、

1atm)时的值。

[0104] 乙醇对填料5的吸附量Q1能够通过以下方法来确定。首先,通过将填料5在减压气氛下加热来进行前处理。前处理也可以在真空气氛下进行。前处理的温度例如为100℃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,在MicrotracBEL公司制的BELSORP-maxII等已知的蒸气吸附量测定装置中设置填料5。接下来,在25℃的测定温度下,将气态乙醇导入测定装置内。导入的气态乙醇吸附于填料5。气态乙醇的导入进行至测定装置内的乙醇的压力达到7.4kPa。7.4kPa相当于25℃条件下的乙醇的平衡蒸气压(饱和蒸气压)。在确认由填料5引起的乙醇的吸附达到平衡状态后,确定由填料5引起的乙醇的吸附量。由填料5引起的乙醇的吸附达到平衡状态能够通过测定装置内的乙醇的压力的变化来判断。例如,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,能够判断为由填料5引起的乙醇的吸附达到平衡状态。能够将通过上述方法特定的乙醇的吸附量视为吸附量Q1。

[0105] 水对填料5的吸附量Q2能够通过以下方法来确定。首先,对填料5进行上述的前处理。将该填料5设置于蒸气吸附量测定装置。接下来,在25℃的测定温度下,将水蒸气导入测定装置内。水蒸气的导入进行至测定装置内的水蒸气的压力达到3.2kPa。3.2kPa相当于25℃时的水的平衡蒸气压。确认由填料5引起的水的吸附达到平衡状态后,确定由填料5引起的水的吸附量。能够将所确定的水的吸附量视为吸附量Q2。

[0106] 乙醇对填料5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 $100\text{cm}^3/\text{g}$ 。水对填料5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,也可以为 $550\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。吸附量Q2的上限值没有特别限定,例如为 $800\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0107] 填料5可以是基于水蒸气吸附的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的比R2为0.005以上的填料。比R2有时用作填料5的亲水性的指标。在填料5中,比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R2可以为25以下,可以为10以下,可以为1.0以下,也可以为0.6以下。

[0108] 填料5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,可以为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上。填料5中,基于水蒸气吸附的BET比表面积S2例如为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上,根据情况可以为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上。比表面积S2可以为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下,可以为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以下,可以为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0109] 填料5的形状没有特别限定,例如为粒子状。本说明书中,“粒子状”包括球状、椭圆柱状、鳞片状、纤维状等。填料5的平均粒径没有特别限定,例如为 $5\text{nm}\sim 10000\text{nm}$ 。填料5的平均粒径例如能够通过以下方法来确定。首先,通过透射电子显微镜来观察分离功能层1的截面。在得到的电子显微镜图像中,通过图像处理来算出特定的填料5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5的粒径(粒子的直径)。分别算出任意个数(至少50个)的填料5的粒径,将算出值的平均值视为填料5的平均粒径。

[0110] 分离功能层1中的填料5的含有率例如可以为1wt%以上、5wt%以上、10wt%以上、15wt%以上、20wt%以上。分离功能层1中的填料5的含有率可以为30wt%以下。

[0111] (中间层)

[0112] 中间层2例如包含高分子化合物(E)。本实施方式中,高分子化合物(E)的汉森溶解度参数与H<sub>2</sub>O的汉森溶解度参数的距离Ra低于19MPa<sup>1/2</sup>是优选的。包含这样的高分子化合物(E)的中间层2适于抑制透过分离膜10的的水的通量的降低。此外,该高分子化合物(E)适于抑制制作中间层2时在中间层2中产生缺陷,并且适于将中间层2的厚度调节为2.5μm以下。包含该高分子化合物(E)的中间层2还具有在其表面上能够容易形成包含聚酰亚胺且厚度为2.5μm左右以下的分离功能层1这样的优点。其中,上述距离Ra根据分离功能层1的组成、分离膜的用途等,也可以是19MPa<sup>1/2</sup>以上。

[0113] 即,本发明从另一方面出发,提供分离膜10,该分离膜10在层叠方向上依次具备分离功能层1、中间层2及多孔性支承体3,

[0114] 中间层2包含高分子化合物(E),

[0115] 高分子化合物(E)的汉森溶解度参数与H<sub>2</sub>O的汉森溶解度参数的距离Ra低于19MPa<sup>1/2</sup>。

[0116] 所谓汉森溶解度参数,是指将由Hildebrand导入的溶解度参数分为分散项δD、极化项δP、氢键项δH这3种成分的参数。汉森溶解度参数的详细情况在“Hansen Solubility Parameters; A Users Handbook (CRC Press, 2007)”公开。汉森溶解度参数例如能够使用HSPiP等已知的软件来算出。

[0117] 高分子化合物(E)的汉森溶解度参数与H<sub>2</sub>O的汉森溶解度参数的距离Ra能够由以下式(i)算出。其中,式(i)中,δD<sub>1</sub>、δP<sub>1</sub>及δH<sub>1</sub>分别为高分子化合物(E)的分散项(MPa<sup>1/2</sup>)、极化项(MPa<sup>1/2</sup>)及氢键项(MPa<sup>1/2</sup>)。δD<sub>2</sub>、δP<sub>2</sub>及δH<sub>2</sub>分别是H<sub>2</sub>O的分散项(18.1MPa<sup>1/2</sup>)、极化项(17.1MPa<sup>1/2</sup>)及氢键项(16.9MPa<sup>1/2</sup>)。

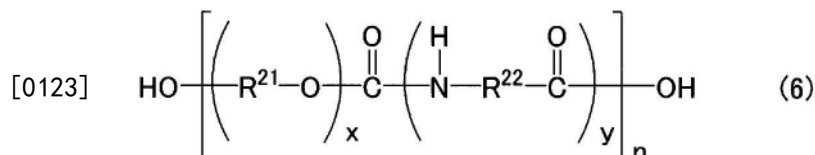
[0118]  $Ra = \{4 \times (\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2\}^{1/2}$  (i)

[0119] 高分子化合物(E)的汉森溶解度参数与H<sub>2</sub>O的汉森溶解度参数的距离Ra优选为18MPa<sup>1/2</sup>以下,更优选为17MPa<sup>1/2</sup>以下,进一步优选为16MPa<sup>1/2</sup>以下,特别优选为15MPa<sup>1/2</sup>以下。在水透过分离膜10的情况下,从抑制高分子化合物(E)因水而溶胀的观点考虑,距离Ra的下限值优选为5MPa<sup>1/2</sup>,更优选为8MPa<sup>1/2</sup>,根据情况,可以为10MPa<sup>1/2</sup>,也可以为13MPa<sup>1/2</sup>。

[0120] 高分子化合物(E)包含例如由聚醚嵌段酰胺、聚乙烯醇(PVA)、聚醚及聚氨酯组成的组中的至少一者。作为聚醚,例如可举出聚乙二醇(PEG)。从在中间层2的表面上能够容易地形成包含聚酰亚胺的分离功能层1的观点出发,高分子化合物(E)包含聚醚嵌段酰胺是优选的。其中,根据情况,高分子化合物(E)也可以含有二甲基聚硅氧烷等有机硅系聚合物。

[0121] 聚醚嵌段酰胺是包含聚醚嵌段PE和聚酰胺嵌段PA的嵌段共聚物。聚醚嵌段酰胺例如由以下的式(6)表示。

[0122] [化学式8]



[0124] 式(6)中,R<sup>21</sup>为碳原子数1~15的2价烷基。R<sup>21</sup>中,2价烷基的碳原子数可以为1~10,也可以为1~5。R<sup>21</sup>中,2价烷基为直链状或支链状的亚烷基是优选的。R<sup>21</sup>的具体例为亚乙基及丁烷-1,4-二基。R<sup>22</sup>为碳原子数1~20的2价烷基。R<sup>22</sup>中,2价烷基的碳原子数可以

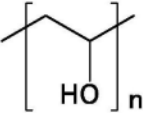
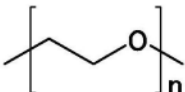
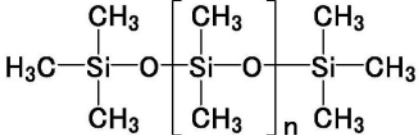
为3~18,也可以为3~15。 $R^{22}$ 中,2价烃基为直链状或支链状的亚烷基是优选的。 $R^{22}$ 的具体例为戊烷-1,5-二基及十一烷-1,11-二基。

[0125] 式(6)中,x与y的比率(x:y)例如为1:9~9:1,优选为5:5~9:1,更优选为6:4~8:2.n为1以上的整数。

[0126] 作为聚醚嵌段酰胺的具体例,可举出Arkema公司制的Pebax(注册商标)2533及1657。

[0127] 将高分子化合物(E)的具体例1~5示于以下的表3。表3中,对于具体例1~5,还示出了汉森溶解度参数及上述距离Ra。

[0128] [表3]

	高分子化合物(E)	结构	$\delta D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	距离 Ra (MPa <sup>1/2</sup> )
1	Pebax 2533	$\text{HO} \left[ \left( \text{C}_4\text{H}_8\text{-O} \right)_x \left( \text{C} \left( \text{O} \right) \left( \text{N} \left( \text{H} \right) \text{C}_{11}\text{H}_{22} \text{C} \left( \text{O} \right) \right)_y \right]_n \text{OH}$ $x:y=8:2$	16.6	5.8	5.3	16.5
2	Pebax 1657	$\text{HO} \left[ \left( \text{C}_2\text{H}_4\text{-O} \right)_x \left( \text{C} \left( \text{O} \right) \left( \text{N} \left( \text{H} \right) \text{C}_5\text{H}_{10} \text{C} \left( \text{O} \right) \right)_y \right]_n \text{OH}$ $x:y=6:4$	17.5	9.0	7.6	12.4
3	PVA		20.0	12.6	22.4	8.1
4	PEG		17.2	9.0	7.3	12.7
5	有机硅 (YSR3200)		14.4	4.5	4.3	19.3

[0130] 中间层2可以含有高分子化合物(E),特别是含有聚醚嵌段酰胺作为主成分,其含有率例如为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。中间层2优选实质上由高分子化合物(E)形成。

[0131] (多孔性支承体)

[0132] 多孔性支承体3只要为能够支承分离功能层1及中间层2的支承体则没有特别限定。作为多孔性支承体3,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;有机硅橡胶;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、聚砜、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3也可以为将上述物质中的2种以上组合所得者。

[0133] 多孔性支承体3具有例如为 $0.01\sim 0.4\mu\text{m}$ 的平均孔径。多孔性支承体3的厚度没有特别限定，例如为 $10\mu\text{m}$ 以上，优选为 $20\mu\text{m}$ 以上，更优选为 $50\mu\text{m}$ 以上。多孔性支承体3的厚度例如为 $300\mu\text{m}$ 以下，优选为 $200\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $75\mu\text{m}$ 以下。

[0134] (分离膜的制作方法)

[0135] 分离膜10例如能够通过以下方法制作。首先，制备含有高分子化合物(E)的涂布液。作为涂布液的溶剂，例如可举出2-丙醇(IPA)等有机溶剂。涂布液中的高分子化合物(E)的浓度没有特别限定，例如为 $1\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$ ，优选为 $3\text{wt}\%\sim 7\text{wt}\%$ 。为了将高分子化合物(E)溶解于涂布液的溶剂，可以预先对溶剂进行加热。溶剂的加热温度只要在溶剂的沸点以下则没有特别限定，例如为 $30^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 。接下来，通过多孔性支承体3之上涂布涂布液而得到涂布膜。通过使涂布膜干燥，形成中间层2。中间层2的厚度能够通过涂布液中的高分子化合物(E)的浓度、及涂布膜的厚度来进行调节。

[0136] 接下来，制备包含填料5与基质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。为了使涂布液中的填料5的分散性提高，可以对涂布液进行超声波处理。接下来，通过将涂布液涂布至中间层2之上而得到涂布膜。通过使涂布膜干燥而形成分离功能层1。由此，可以制作分离膜10。

[0137] 需要说明的是，在基质4包含聚酰亚胺的情况下，涂布液中所含的基质4的材料也可以是聚酰胺酸。此外，在将涂布液涂布至中间层2之上后，可以通过将聚酰胺酸进行酰亚胺化而形成分离功能层1。

[0138] 为了形成薄的分离功能层，考虑将用于形成分离功能层的涂布液的粘度调整为较低，例如为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。包含填料的涂布液还具有粘度降低的倾向。将粘度低的涂布液直接涂布于多孔性支承体的情况下，该涂布液容易浸入多孔性支承体。涂布液浸入多孔性支承体时，难以在多孔性支承体的表面上均匀地形成涂布膜，有在得到的分离功能层中产生缺陷的倾向。此外，在多孔性支承体的表面有缺陷，在该表面上直接涂布用于形成分离功能层的涂布液时，在分离功能层中也容易产生缺陷。

[0139] 本实施方式中，用于形成分离功能层1的涂布液并非涂布于多孔性支承体3，而是涂布在中间层2之上，因此该涂布液不易浸入多孔性支承体3。因此，即使在涂布液的粘度较低的情况下、在多孔性支承体3的表面存在缺陷的情况下，也能够充分地抑制在分离功能层1中产生缺陷。作为一例，在本实施方式中，分离功能层1的每 $1000\text{cm}^2$ 表面的分离功能层1中的缺陷的数量例如为10个以下，优选为5个以下，更优选为2个以下，进一步优选为0个。

[0140] (分离膜的特性)

[0141] 本实施方式的分离膜10中，可适当地调整中间层2的厚度、及中间层2的厚度与分离功能层1的厚度的合计值T。由此，可抑制透过分离膜10的透过流体的通量的降低。作为一例，在使包含乙醇和水的混合与液体分离膜10的一面接触的状态下，对与分离膜10的另一面邻接的空间进行减压时，透过分离膜10的水的通量F例如为 $0.30\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上，优选为 $0.35\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上，更优选为 $0.40\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上，进一步优选为 $0.45\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上，特别优选为 $0.50\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上。水的通量F的上限值没有特别限定，例如为 $1.00\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 。

[0142] 详细而言，水的通量F可以通过以下方法测定。首先，在使包含乙醇和水的混合液

体与分离膜10的一面(例如分离膜10的分离功能层侧的主面11)接触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)邻接的空间进行减压。由此,得到透过了分离膜10的透过流体。在上述操作中,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50体积%(44wt%)。与分离膜10接触的混合液体的温度为60℃。与分离膜10的另一面邻接的空间被减压成空间内的压力相对于测定环境中的大气压减小100kPa。接下来,测定透过流体的重量、及透过流体中的水的重量比率。基于得到的结果,可以确定水的通量F。

[0143] 在上述水的通量F的测定条件中,分离膜10的水相对乙醇的分离系数 $\alpha$ 例如为20以上,优选为40以上,更优选为45以上,根据情况,可以为50以上,可以为60以上,还可以为65以上。分离系数 $\alpha$ 的上限值没有特别限定,例如为500。分离系数 $\alpha$ 为20以上的分离膜10充分适于从包含醇和水的混合液体中分离水的用途。

[0144] 需要说明的是,分离系数 $\alpha$ 可以由下式算出。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。

[0145] 分离系数 $\alpha = (Y_A/Y_B) / (X_A/X_B)$

[0146] 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,有透过分离膜10的水的通量高的倾向。其中,分离膜10的用途不限于从上述混合液体中分离水的用途。

[0147] (膜分离装置的实施方式)

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 使用了膜分离装置100的膜分离例如通过以下的方法进行。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与分离膜10的一个面接触。混合液体30的醇例如为与水共沸的低级醇。醇优选为乙醇,也可以为异丙醇(IPA)。混合液体30中的醇的浓度例如为10wt%以上,优选为20wt%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。

[0151] 接下来,在使混合液体30与分离膜10的一个面接触的状态下,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为10kPa以上,优选为小50kPa以上,更优选为小100kPa以上的方式进行减压。

[0152] 通过对第2室22内进行减压,可在分离膜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。

[0153] 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。

[0154] 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。

[0155] (膜分离装置的变形例)

[0156] 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。

[0157] 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的内径处于例如为20~100mm的范围。

[0158] 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)。

[0159] 作为供给侧流路件43及透过侧流路件44,例如可使用包含聚苯硫醚(PPS)或乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)的树脂制网状物。

[0160] 使用了膜分离装置110的膜分离例如通过以下的方法进行。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。

[0161] 实施例

[0162] 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。

[0163] (例1)

[0164] 首先,通过使聚醚嵌段酰胺(Arkema公司制的Pebax(注册商标)2533)溶解于80℃的IPA来制备涂布液。涂布液中的聚醚嵌段酰胺的浓度为3wt%。接下来,通过将涂布液涂布在多孔性支承体之上来得到涂布膜。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多孔层和PET无纺布的层叠体)。涂布膜形成在RS-50的PVDF多孔层之上。使用涂布器,以155μm的间隙进行涂布液的涂布。接下来,通过使涂布膜干燥,形成厚度0.5μm的中间层。

[0165] 接下来,作为四羧酸二酐,准备双(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并咪唑-5-羧酸)乙烯(式(4)中A为连接基团18且R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>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Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>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,得到溶液。在室温条件下向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。聚酰亚胺中,来自3,5-二氨基苯甲酸的结构单元相对来自二胺化合物的所有结构单元的比率为10mol%。

[0166] 接下来,将聚酰亚胺溶解于1,3-二氧杂环戊烷,得到溶液。接下来,在包含分子筛4A(中村超硬公司制的Zeol4A(粒径300nm))的分散液中添加聚酰亚胺的溶液,将其混合。将得到的涂布液涂布在中间层之上,由此得到涂布膜。通过使涂布膜干燥,形成厚度1.25 $\mu\text{m}$ 的分离功能层。分离功能层中的聚酰亚胺的含有率为80wt%,分子筛4A的含有率为20wt%。由此,得到例1的分离膜。

[0167] (例2~5及8~11)

[0168] 将分离功能层的厚度及中间层的厚度变更为表4所示的值,除此以外,通过与例1相同的方法得到例2~5及8~11的分离膜。需要说明的是,中间层的厚度通过涂布液中的聚醚嵌段酰胺的浓度来调节。分离功能层的厚度通过涂布液中的固态成分浓度来调节。

[0169] (例6及12)

[0170] 作为聚醚嵌段酰胺,使用Arkema公司制的Pebax(注册商标)1657,并且将分离功能层的厚度及中间层的厚度变更为表4所示的值,除此以外,通过与例1相同的方法得到例6及12的分离膜。

[0171] (例7)

[0172] 未制作中间层,以及将分离功能层的厚度变更为表4所示的值,除此以外,通过与例1相同的方法得到例7的分离膜。

[0173] (例13)

[0174] 首先,制备包含有机硅系聚合物的涂布液。该有机硅系聚合物的汉森溶解度参数与 $\text{H}_2\text{O}$ 的汉森溶解度参数的距离 $R_a$ 为 $19\text{MPa}^{1/2}$ 以上。涂布液中的有机硅系聚合物的含有率为2wt%。接下来,通过将涂布液涂布在多孔性支承体之上而得到涂布膜。作为多孔性支承体,使用日电公司制的UF膜(超滤膜)RS-50(PVDF多孔层和PET无纺布的层叠体)。涂布膜形成在RS-50的PVDF多孔层之上。使用涂布器,以130 $\mu\text{m}$ 的间隙进行涂布液的涂布。接下来,通过使涂布膜干燥而形成厚度1.8 $\mu\text{m}$ 的中间层。

[0175] 接下来,尝试通过与例1同样的方法,在中间层之上制作厚度0.5 $\mu\text{m}$ 的分离功能层,但得到的层上产生很多缺陷(每1000 $\text{cm}^2$ 的表面有20个以上),无法得到分离膜。

[0176] [分离功能层中的缺陷数]

[0177] 针对例1~12的分离膜,通过以下方法确认分离功能层中的缺陷数。首先,通过将染色材料溶解于乙醇来制作染色液。将该染色液涂布在分离功能层之上。此时,染色液在存在缺陷(针孔)的部位处浸入分离功能层,将分离功能层的该处染色。接下来,用乙醇清洗分离功能层的表面。通过目视确认染色液浸入分离功能层的部位(染色部位)的数量。由此,确定分离功能层的每1000 $\text{cm}^2$ 的表面的分离功能层中的缺陷数。

[0178] [分离膜的特性]

[0179] 针对例1~12的分离膜,通过以下的方法,测定透过分离膜的水的通量 $F$ 和分离系数 $\alpha$ 。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。混合液体中的乙醇的浓度在将混合液体的温度设为20 $^{\circ}\text{C}$ 进行测定的情况下为50体积%。接下来,通过热水浴将金属池加热至60 $^{\circ}\text{C}$ 。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相对于测定环境中的大气压减小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(GL Sciences公司制的GC-3200)来分析液体的透过流体的组成。基于透过流体的组成、透过流体的重量等,算出透过分离膜的水的通量F、和分离膜的分离系数 $\alpha$ 。需要说明的是,在例7中,分别准备多个切出分离功能层中不存在缺陷的部分而得的样品、及切出分离功能层中存在缺陷的部分而得的样品,对各样品进行上述测定。表4中,例7的水的通量F是对多个样品确定到的水的通量的平均值(0.57kg/m<sup>2</sup>/hr)。此外,表4中示出了针对例7的多个样品确定到的分离系数 $\alpha$ 的最小值(9.2)及最大值(85.5)。

[0180] [表4]

	中间层的材料	分离功能层的厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	中间层的厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	中间层及分离功能层的厚度的合计值 T[ $\mu\text{m}$ ]	分离功能层中的缺陷数 [个/1000cm <sup>2</sup> ]	分离性能	
						水的通量 F[kg/m <sup>2</sup> /hr]	分离系数 $\alpha$
例 1	Pebax2533	1.25	0.5	1.75	0	0.54	60.5
例 2	Pebax2533	2.5	0.5	3.0	0	0.46	70.1
例 3	Pebax2533	0.7	1.43	2.13	0	0.58	56.3
例 4	Pebax2533	1.37	1.43	2.8	0	0.50	48.5
[0181] 例 5	Pebax2533	0.7	2.5	3.2	0	0.51	47.0
例 6	Pebax1657	1.0	1.5	2.5	0	0.60	76.0
例 7	Pebax2533	1.05	0	1.05	20	0.57	9.2 ~ 85.5
例 8	Pebax2533	4.09	0.5	4.59	0	0.22	76.0
例 9	Pebax2533	5.5	0.5	6.0	0	0.20	60.9
例 10	Pebax2533	1.5	2.5	4.0	0	0.31	45.3
例 11	Pebax2533	1.0	4.2	5.2	0	0.33	38.5
例 12	Pebax1657	1.5	3.3	4.8	0	0.35	80.0

[0182] 由表4可知,在中间层的厚度为0.1 $\mu\text{m}$ ~2.5 $\mu\text{m}$ 、并且中间层的厚度与分离功能层的厚度的合计值T低于4.0 $\mu\text{m}$ 的例1~6的分离膜中,与例7~12的分离膜相比,分离功能层中的缺陷减少,并且水的通量F的降低得到抑制。需要说明的是,在例1~6的分离膜中,分离系数 $\alpha$ 为20以上,是实用上充分的值。

[0183] 产业上的可利用性

[0184] 本实施方式的分离膜适于从包含醇和水的混合液体中分离水。特别是,本实施方式的分离膜对生物乙醇的纯化有用。

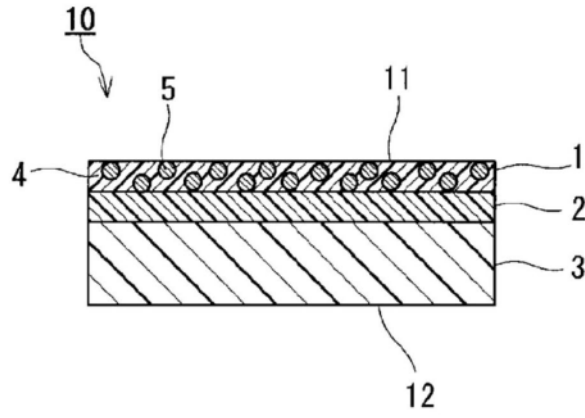


图1

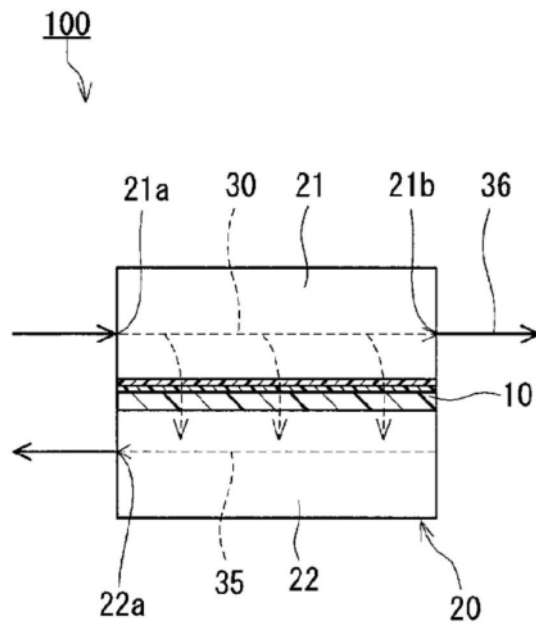


图2

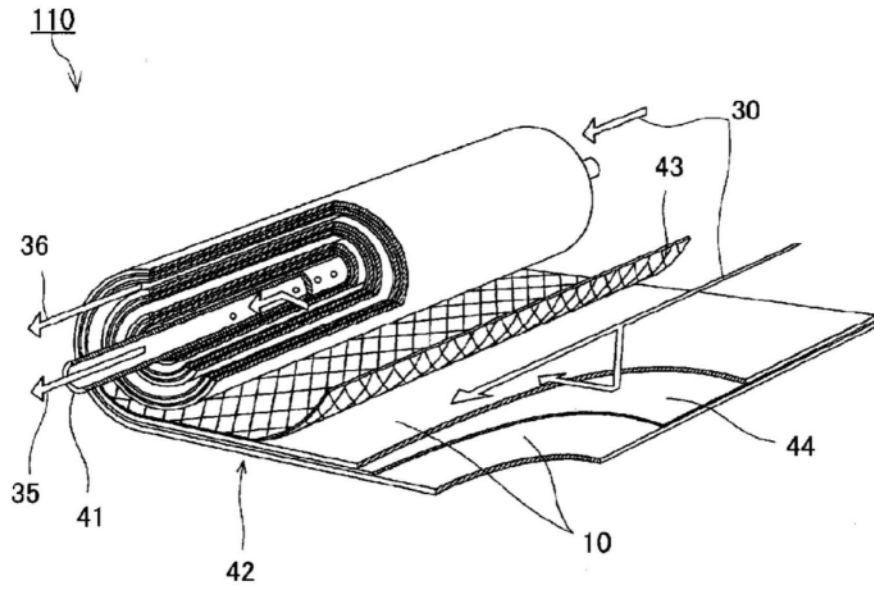


图3