

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-193233

(P2005-193233A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
BO1D 69/00	BO1D 69/00 500	4D006
BO1D 69/10	BO1D 69/10	
BO1D 71/02	BO1D 71/02 500	
BO1D 71/38	BO1D 71/38	
BO1D 71/40	BO1D 71/40	
審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-375998 (P2004-375998)	(71) 出願人	399101854
(22) 出願日	平成16年12月27日 (2004.12.27)		コリア インスティテュート オブ サイ
(31) 優先権主張番号	2004-001065		エンス アンド テクノロジー
(32) 優先日	平成16年1月8日 (2004.1.8)		大韓民国, ソウル 136-130, スン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ブーク, ハウォルコックードン 39-
			1
		(74) 代理人	100078662
			弁理士 津国 肇
		(74) 代理人	100075225
			弁理士 篠田 文雄
		(72) 発明者	姜 龍 洙
			大韓民国ソウル市城北区上月谷洞101
			東亜エコービルアパート107-302
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アルケン系炭化水素分離用の促進輸送分離膜

(57) 【要約】

【課題】 アルケン系炭化水素の透過性と選択性が高く、溶媒の供給がない長時間の乾燥した運転状況と高い温度でも活性を維持するなど、卓越した特性を示す促進輸送分離膜を提供する。

【解決手段】 遷移金属塩、高分子およびイオン性液体で構成された固体高分子電解質層と、多孔性支持膜とを含む、アルケン系炭化水素分離用の促進輸送分離膜。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遷移金属塩、高分子およびイオン性液体で構成された固体高分子電解質層と、多孔性支持膜とを含む、アルケン系炭化水素分離用の促進輸送分離膜。

【請求項 2】

遷移金属塩の陽イオンが、電気陰性度が 1.5 ~ 2.3 である、請求項 1 に記載の促進輸送分離膜。

【請求項 3】

遷移金属が、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt およびこれら金属の複合体からなる群より選択される、請求項 1 に記載の促進輸送分離膜。 10

【請求項 4】

遷移金属塩の陰イオンが、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $AlCl_4^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $C(SO_2CF_3)_3^-$ からなる群より選択される、請求項 1 に記載の促進輸送分離膜。

【請求項 5】

高分子が、主鎖または側鎖に酸素を含む高分子である、請求項 1 に記載の促進輸送分離膜。

【請求項 6】

高分子が、ポリメチレンオキシド (PMO)、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン) (POZ)、ポリアクリラートおよびポリメタクリラート、およびこれらの共重合体、ならびに混合物からなる群より選択される、請求項 5 に記載の促進輸送分離膜。 20

【請求項 7】

イオン性液体が、硝酸 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、トリフルオロメタンスルホン酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸 3-(メチル-N-ブチルピリジニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 3-メチル-N-ブチルピリジニウム、テトラフルオロホウ酸 N-ブチルピリジニウム、テトラフルオロホウ酸 1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、トリフルオロメタンスルホン酸 1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、およびこれらを主鎖または側鎖として有する誘導体、ならびにこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 に記載の促進輸送分離膜。 30

【請求項 8】

多孔性支持体が、通常の複合分離膜を製造するのに用いられる多孔性高分子または多孔性セラミックス支持体である、請求項 1 に記載の促進輸送分離膜。

【請求項 9】

炭化水素混合物が、1 種以上のアルケン系炭化水素と、1 種以上のアルカン系炭化水素または他の気体とを含有している、請求項 1 に記載の促進輸送分離膜。

【請求項 10】

アルケン系炭化水素が、エチレン、プロピレン、ブチレン、1,3-ブタジエン、イソブチレンおよびこれらの混合物からなる群より選択され；アルカン系炭化水素が、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタンおよびこれらの混合物からなる群より選択され；他の気体が、酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、水およびこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 9 に記載の促進輸送分離膜。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルケン系炭化水素の透過性および選択性が改善された促進輸送分離膜に関する。より具体的には、本発明は、遷移金属塩、この遷移金属塩の金属イオンと錯体を形 50

成することができる高分子、およびイオン性液体で構成された固体高分子電解質層ならびに多孔性支持膜からなる促進輸送分離膜に関する。本発明による促進輸送分離膜は、アルケンに対する透過性と選択性が高いだけでなく、長時間の乾燥した運転状況でも、固体高分子電解質中にある金属イオンと高分子リガンドとの錯体が、アルケン系炭化水素の運搬体としての活性を長時間持続する特性を示す。

【背景技術】

【0002】

アルケン系炭化水素は、主として、原油の精製過程で得られるナフサの高温熱分解によって製造されている。産業的に非常に重要であるとともに、現代石油化学産業の基礎をなしているアルケン系炭化水素は、しばしばエタンやプロパンのようなアルカン系炭化水素と同時に形成されるため、アルケン系炭化水素とアルカン系炭化水素との分離技術は、関連する産業において、非常に重要な工程技術である。

10

【0003】

現在、エチレン／エタンおよびプロピレン／プロパンのようなアルケン／アルカンの混合物の分離には、古典的な蒸留法が主に用いられている。ところが、アルケン／アルカンの混合物の場合、分離しようとする分子の大きさが類似し、揮発度などのような物理的性質も類似するため、これら混合物の分離には、大規模の設備投資と高いエネルギー費用が要求される。

【0004】

例えば、現在用いられている蒸留法では、エチレン／エタンの分離のためには、120～160段程度の蒸留塔を、 -30°C の温度および約2MPa {20atm}の高圧で運転しなければならず、プロピレン／プロパンの分離のためには、180～200段程度の蒸留塔を、 -30°C の温度および数気圧の高圧において、還流比10以上で運転することが必要である。したがって、大規模な設備投資と高いエネルギー費用が必要とされる既存の蒸留法から代替できる、新たな分離工程の開発が、継続的に要求されてきた。

20

【0005】

設備投資費用と運転費用のかかる、既存の蒸留法から代替できる分離工程として考慮できるのが、分離膜を用いる方法である。分離膜技術は、数十年間、窒素／酸素の分離、窒素／二酸化炭素の分離および窒素／メタンの分離などのような、気体混合物の分離の分野で、注目すべき進展を見せた。

30

【0006】

しかしながら、アルケン／アルカンのような混合物の場合には、それらの分子の大きさと物理的性質が非常に類似するため、従来の気体分離膜では、満足すべき分離性能が得られなかった。アルケン／アルカンのような混合物に対して優れた分離性能が得られる分離膜として、古典的な気体分離膜とは異なる概念に基づいた分離膜、例えば促進輸送分離膜を採用する必要がある。

【0007】

分離膜を用いた混合物の分離工程では、混合物を構成する各成分の透過度の差に応じて分離がなされる。大部分の分離膜素材においては、透過度と選択度が互いに逆相関の関係を有するため、応用に多くの制限が課せられている。ところが、促進輸送現象を応用すれば、透過度と選択度を同時に増加させることができるため、応用範囲を大福に増加させることができる。分離膜に、混合物の中の特定成分と選択的かつ可逆的に反応することができる運搬体が存在する場合、これらの可逆反応により物質伝達がさらに生じて、物質伝達が促進される。したがって、全体の物質伝達は、フィックの法則と運搬体による物質伝達の和で示すことができる。この現象を促進輸送といい、この現象を利用した分離膜を促進輸送分離膜いう。

40

【0008】

促進輸送の概念を用いて製作された膜として、支持液膜を挙げることができる。支持液膜は、物質の移動を促進させることができる運搬体を、水のような溶媒に溶かし、得られた溶液を多孔性薄膜に充填して製造される。このような形態の支持液膜は、ある程度の成

50

功を収めている。

【0009】

例えば、特許文献1および特許文献2は、このような形態の膜を用いて、エチレン／エタンの選択度が400～700程度であり、エチレンの透過度が60 GPU [1 GPU = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$]である支持液膜を製造した。このような透過分離の性能はかなり満足すべきものである。しかしながら、このような支持液膜は、湿潤な状態でのみ促進輸送現象を示す性質があり、時間が経過するにつれて溶媒が損失すると、分離性能が減少して、初期の透過分離性能を長時間持続することができないという、本質的な問題点を有している。

【0010】

このような支持液膜が有する問題点を補完するために、イオン交換樹脂に適切なイオンを置換させることによって促進輸送能力を付与する方法が、特許文献3などにより提案された。しかし、このようなイオン交換樹脂膜も、支持液膜と同様に、湿潤な条件でのみ促進輸送現象を示すという短所がある。

【0011】

もう一つの方法として、ポリビニルアルコールのような水溶性のガラス状の高分子を用いて、錯体を作る方法がある（例えば、特許文献4および特許文献5）。しかし、この場合にも、供給する気体を水中に通して水蒸気で飽和させるか、エチレングリコールや水を用いて膜を膨潤させる場合にのみ、満足な結果を得られるという短所があった。

【0012】

上に例示した全ての場合では、分離膜を、水やこれと類似する溶媒を含有するようにした湿潤な状態を維持しなければならない。このような膜をそれぞれ用いて、アルケン／アルカンのように水のような溶媒を含有しない、乾燥した炭化水素気体混合物を分離する場合には、分離膜からの時間による溶媒の損失が不可避である。したがって、分離膜を常に湿潤な状態で維持するために、溶媒を定期的に補充する方法が考案されなければならない。しかしながら、このような方法は、実際の工程に工業的に適用できる可能性が低い。またこのような種類の膜は、安定でない。

【0013】

特許文献6は、他の方法を用いて開発された促進輸送分離膜を開示している。すなわち該発明によれば、ナフィオン（Nafion）のようなイオン交換膜に、遷移金属イオンを置換した後、グリセリンなどを用いて可塑化する。しかし、この膜は、乾燥した供給物を用いた場合に、エチレン／エタンの選択度が約10程度と低くて実用化できず、時間が経過するにつれて可塑剤が損失する。そして可塑剤が存在しないと、選択性を示さない。

【0014】

これまで説明したとおり、一般的な高分子分離膜を用いては、分子の大きさと物理的性質が類似したアルケン／アルカン混合物を分離することができないので、アルケンのみを選択的に分離することができる促進輸送分離膜の使用が必要である。しかし、既存の促進輸送分離膜は、多孔性膜に運搬体が含まれた溶液を充填させたり、揮発性可塑剤を添加したり、供給気体を水蒸気に飽和させたりするなどの方法を用いて、運搬体の活性を維持させなければならない。このような既存の促進輸送分離膜では、時間が経過するにつれて構成物質が損失するので、膜の安定性が低下し、活性を維持するために周期的に添加する水分などの溶媒を、分離された生成物から再び除去しなければならないなどの問題点によって、実用化することができなかった。

【0015】

したがって、アルケン／アルカン系炭化水素の分離において、設備投資費用とエネルギー費用のかかる既存の蒸留法を代替するためには、選択性と透過性が高く揮発性成分を含有せずに、乾燥した供給気体の条件下で長時間運転しても活性を長時間持続することができる分離膜の開発が、切実に要求されている。

【0016】

【特許文献1】米国特許第3,758,603号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献2】米国特許第3,758,605号明細書

【特許文献3】米国特許第4,318,714号明細書

【特許文献4】米国特許第5,015,268号明細書

【特許文献5】米国特許第5,062,866号明細書

【特許文献6】米国特許第4,614,524号明細書

【非特許文献1】J.P.C.M.Van Dongen, C.D.M.Beverwijk, J.Organometallic Chem.1973, 51, C36

【非特許文献2】H.D.B.Jenkins, CRC Handbook, 74th Ed., 12-13(1993)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0017】

本発明の課題は、高分子電池などに用いられる非揮発性高分子電解質の原理を促進輸送分離膜に導入し、乾燥した状態でもアルケンのような不飽和炭化水素に対する透過性と選択性が高く、運搬体の損失のような安定性の問題がなく、活性を長時間持続できる促進輸送分離膜を製造することである。

【0018】

すなわち、本発明の目的は、アルケン系炭化水素の透過性と選択性が高いだけでなく、溶媒の供給がない長時間の乾燥した運転状況と高い温度でも活性を維持するなど、卓越した特性を示す促進輸送分離膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0019】

本発明者らは、上記の課題を解決するために研究を重ねた結果、運搬体として遷移金属塩を、イオン性液体とともに含む高分子を促進分離膜として用いることにより、その目的を達成し得ることを見出して、本発明を完成させるに至った。

【0020】

すなわち、本発明によるアルケン系炭化水素分離用の促進輸送分離膜は、遷移金属塩、高分子およびイオン性液体で構成され、運転温度で固体である高分子電解質層と、これを支持する多孔性支持膜とを含む。

【発明の効果】

【0021】

30

本発明による促進輸送分離膜は、非揮発性高分子電解質中にある高分子リガンドと金属塩の金属イオンが錯体を形成し、アルケンの二重結合が錯体の金属イオンと選択的かつ可逆的に反応して、アルケンの輸送が促進されるので、アルケン系炭化水素を選択的に分離することができる。

【0022】

特に、本発明による促進輸送分離膜は、イオン性液体を含むことによって、高分子電解質膜中の高分子鎖の動きが向上し、遷移金属塩の陰イオンとの錯体が形成されるので、アルケンの透過度および選択度の向上だけでなく、アルケン／アルカンの促進輸送能力が長時間維持されるという特徴を示す。したがって、本発明においては、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素）を含む高分子を用いても、高分子電解質膜の性能低下がなく、特に遷移金属イオンの遷移金属粒子への還元現象が生じないので、透過分離性能が長時間維持される。

40

【0023】

本発明によるイオン性液体を含む促進輸送分離膜は、高い選択度を示すだけでなく、長時間の運転下でも透過度が低下せず、優れた熱安定性を示す。

【0024】

特に、本発明によってイオン性液体を促進輸送分離膜に含むことにより、これまで運搬体として用いられなかった AgNO_3 を、運搬体として用いることが可能である。その結果、 AgNO_3 の低い還元性により、それを用いた促進輸送分離膜は、長期間安定して用いることができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0026】

本発明において分離しようとする炭化水素混合物は、1種以上のアルケン系炭化水素と、1種以上のアルカン系炭化水素または他の気体とを含有する混合物であって、上記アルケン系炭化水素とは、オレフィン類だけでなく、ジオレフィン類のような複数の二重結合を含むものを包含し、エチレン、プロピレン、ブチレン、1,3-ブタジエン、イソブチレン、イソプレンなどが例示され；上記アルカン系炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタンなどが例示され；上記他の気体としては、酸素、窒素、二酸化炭素、水素、一酸化炭素および水などが例示されるが、いずれもこれらに限定されるものではない。

10

【0027】

本発明に用いられる固体高分子電解質層は、運搬体として作用する遷移金属塩と、イオン性液体とを添加した、非揮発性の高分子で構成されている。電解質内の遷移金属塩は、単に分散または混合しているものでなく、高分子中で金属の陽イオンと陰イオンに解離されている。これは、遷移金属イオンが、高分子との相互作用によって錯体を形成することができないためである。したがって、本発明による分離膜は、既存の膜とは異なり、運搬体が活性を維持するために水を必要とせず、乾燥した状態のアルケン系炭化水素の輸送を選択的に促進させる。

20

【0028】

本発明による促進輸送分離膜において、アルケン系炭化水素を選択的に分離するのに実質的に影響を及ぼすものは、運搬体として作用する遷移金属塩とイオン性液体とを添加した高分子で構成された電解質である。この特徴によって、アルケン系炭化水素を、これに対応するアルカン系炭化水素から選択的に透過分離する特性が決定される。

【0029】

遷移金属塩は、金属陽イオンと、塩を形成する陰イオンとで構成されているので、高分子中でイオンに解離され、金属陽イオンは、アルケン系炭化水素の二重結合と可逆的に反応して錯体を形成して、促進輸送に直接参与するようになる。すなわち、電解質内で金属陽イオンは、上記陰イオン、高分子、アルケン系炭化水素と、相互作用のもとに置かれるようになる。これらのそれぞれをよく選定してこそ、選択性と透過性が高い分離膜を得られるようになる。また、選択された高分子と形成された金属錯体の安定性も、長期間運転に用いるのに重要な役割をする。

30

【0030】

遷移金属が、溶液中でアルケン系炭化水素と可逆反応する事実はよく知られている（例えば、非特許文献1）。運搬体としての遷移金属イオンの性能は、アルケンと形成する π -錯体の大きさにより決定されるが、該 π -錯体の大きさは、電気陰性度によって決定される。電気陰性度は、一つの原子が他の原子と結合した時、共有した電子を引きつける相対的な強度の尺度である。表1に、遷移金属の電気陰性度の値を示す。

【0031】

40

【表 1】

表 1 :
遷移金属の電気陰性度

遷移金属	S c	V	C r	F e	N i	C u
電気陰性度	1. 4	1. 6	1. 7	1. 8	1. 9	1. 9
遷移金属	Y	N b	M o	R u	P d	A g
電気陰性度	1. 3	1. 6	2. 2	2. 2	2. 2	1. 9
遷移金属	L a	T a	W	O s	P t	A u
電気陰性度	1. 0	1. 5	2. 4	2. 2	2. 3	2. 5

10

【0032】

金属原子の電気陰性度が大きいと、該金属原子が他の原子と結合した時、電子をより強く引き寄せる。金属の電気陰性度が過大であると、アルケンの π 電子と非可逆反応をする可能性が多く、促進輸送の運搬体として適当ではない。反対に金属の電気陰性度が低い場合、アルケンとの相互作用が小さくて、運搬体としての役割を果たせない。

20

【0033】

したがって、遷移金属イオンがアルケンと可逆的に反応するためには、遷移金属の電気陰性度が1.5～2.3程度の範囲が好ましく、1.6～2.3の範囲がさらに好ましく、1.8～2.3の範囲が特に好ましい。この範囲にある好ましい遷移金属としては、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Ptまたはこれらの金属の複合体などがある。

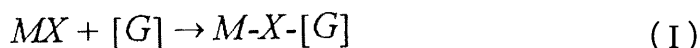
【0034】

遷移金属塩の陰イオンは、遷移金属イオンとアルケン系炭化水素の可逆的反応性を増加させるために、特に遷移金属と錯体を形成したアルケンが、流出物側から脱離を容易にする逆反応の速度を増加させるために、重要な役割を果たす。遷移金属がアルケンの運搬体の役割を果たすためには、遷移金属塩MXは、高分子表面で溶媒和され、反応式Iのように錯体を作らなければならない。

30

【0035】

【化1】



【0036】

ここで、[G]とM-X-[G]は、それぞれ高分子の作用基と錯体を示す。

【0037】

遷移金属塩を形成することができる陰イオンが高分子表面で溶媒和する傾向の差は、一般に高分子の比誘電率の差により左右される。一般に高分子の極性が小さな場合、大部分の陰イオンは、溶解安定性が低下する。この際、遷移金属塩の格子エネルギーが小さいほど、陰イオンが陽イオンと強いイオン対を作ろうという傾向が減るので、陰イオンの溶解安定性の低下が緩和される。

40

【0038】

したがって、本発明の促進輸送分離膜において、遷移金属塩の溶媒和が容易に起きるようにし、溶解安定性を増大させるためには、遷移金属塩の陰イオンは、与えられた遷移金属の陽イオンに対して、格子エネルギーが小さなものを選ぶのが望ましい。表2に、代表的な遷移金属塩の格子エネルギーを示す。

【0039】

50

【表 2】

表 2:

金属塩の格子エネルギー [kJ/mol] ^{a)}

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Cu ⁺	Co ²⁺	Mo ²⁺	Pd ²⁺	Ni ²⁺	Ru ³⁺
F ⁻	1036	923	823	967	1060 ^{b)}	3018			3066	
Cl ⁻	853	786	715	915	996	2691	2733	2778	2772	5245
Br ⁻	807	747	682	904	979	2629	2742	2741	2709	5223
I ⁻	757	704	649	889	966	2545	2630	2748	2623	5222
CN ⁻	849	739	669	914	1035					
NO ₃ ⁻	848	756	687	822	854 ^{b)}	2626			2709	
BF ₄ ⁻	705 ^{b)}	619	631	658 ^{b)}	695 ^{b)}	2127			2136	
ClO ₄ ⁻	723	648	602	667 ^{b)}	712 ^{b)}					
CF ₃ SO ₃ ⁻	779 ^{b)}	685 ^{b)}	600 ^{b)}	719 ^{b)}	793 ^{b)}					
CF ₃ CO ₂ ⁻	822 ^{b)}	726 ^{b)}	658 ^{b)}	782 ^{b)}	848 ^{b)}					

^{a)} 非特許文献2参照

^{b)} $M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \rightarrow MX_{(g)}$ のようなイオン対形成に対する錯化エネルギーを、6-311+G*の基本組関数を使用した密度関数理論 (Density Function Theory, DFT) のBecke3LYP方法 (Becke3/6-311+G*/Becke3/6-311+G*) を使用して計算した後、計算された値を文献 ^{a)} に記載されている格子エネルギーとの線形回帰により、相関係数が0.94以上の良好な直線性があることを確認した。したがって、文献に記載されていない塩の格子エネルギーは、上記で得られた相関関係を用いて推定した。

【0040】

表2に示す種々の金属塩中、これに該当するものとしては、Ag⁺やCu⁺と、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CN⁻、NO₃⁻、BF₄⁻とを組合せて構成される塩を挙げることができるが、本発明において適用できる陰イオンは、表2で例示したものに限定されるものではない。

【0041】

一般に陰イオンの溶解安定性は、F⁻<<Cl⁻<Br⁻<I⁻~SCN⁻<ClO₄⁻~CF₃SO₃⁻<BF₄⁻~AsF₆⁻の順であるが、右側にあるものほど格子エネルギーが小さく、金属塩の陽イオンと強いイオン対を作ろうとする傾向が減少している。このように格子エネルギーが小さくて、本発明が目的とする促進輸送分離膜に適合した数多くの種類の陰イオンは、電池や電気化学キャパシタなどのような電気化学装置にすでに広く用いられている。このような種類の陰イオンとしては、SCN⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AlCl₄⁻、N(SO₂CF₃)₂⁻、C(SO₂CF₃)₃⁻などがあるが、ここで例示した陰イオン以外にも多くの種類の陰イオンがあり、本発明の目的に符合する陰イオンは、ここで例示したものに限定するものではない。

【0042】

10

20

30

40

50

また、本発明の促進輸送分離膜には、遷移金属の単一塩だけでなく $(M_1)_x (M_2)_x \cdot X_y$ や $(M_1)_x (X_1)_y (M_2)_x \cdot (X_2)_y$ 、または有機塩—遷移金属塩のような遷移金属の複合塩（ここで、 M_1 、 M_2 は、陽イオンを示し； X 、 X_1 、 X_2 は、陰イオンを示し； x 、 x' 、 y 、 y' は、原子価を示す）、または有機塩—遷移金属塩のような遷移金属の複合塩と、1種を越える塩との物理的混合物も使用できる。

【0043】

遷移金属の複合塩の例としては、 $RbAg_4I_5$ 、 Ag_2HgI_4 、 $RbAg_4I_4CN$ 、 $AgHgSI$ 、 $AgHgTeI$ 、 Ag_3SI 、 $Ag_6I_4WO_4$ 、 $Ag_7I_4AsO_4$ 、 $Ag_7I_4PO_4$ 、 $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$ 、 $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$ 、 $Rb_3Cu_7Cl_{10}$ 、 AgI —（ヨウ化テトラアルキルアンモニウム）、 AgI — $(CH_3)_3SI$ 、 $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3I-CuI$ 、 $C_6H_{12}N_4 \cdot 4CH_3Br-CuBr$ 、 $C_6H_{12}N_4 \cdot 4C_2H_5Br-CuBr$ 、 $C_6H_{12}N_4 \cdot 4HCl-CuCl$ 、 $C_6H_{12}N_2 \cdot 2CH_3I-CuI$ 、 $C_6H_{12}N_2 \cdot 2CH_3Br-CuBr$ 、 $C_6H_{12}N_2 \cdot 2CH_3Cl-CuCl$ 、 $C_5H_{11}NCH_3I-CuI$ 、 $C_5H_{11}NCH_3Br-CuBr$ 、 $C_4H_9ON \cdot CH_3I-CuI$ などを挙げるができる。しかし、本発明の趣旨の範囲内で、ここで例示した複合塩や塩の混合物の場合と類似した数多くの組合せを作ることができるので、本発明は、上記に例示した場合に限定されるものではない。

【0044】

本発明による高分子電解質に用いられる高分子は、本発明で用いられる遷移金属塩の金属イオンと錯体を形成することができる高分子である。特に高分子の主鎖または側鎖に、金属塩と錯体を形成することができる酸素を含む高分子が、本発明において好ましく用いられ、このような高分子の例としては、ポリメチレンオキシド（PMO）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリ（2-エチルー2-オキサゾリン）（POZ）、ポリアクリラート、ポリメタクリラート、およびこれらの共重合体ならびに混合物などがあるが、これに限定されるものではない。

【0045】

本発明で用いられるイオン性液体は、100℃以下において液体で存在するイオン性塩を指す。これは、高分子電解質の中に含まれて可塑剤の役割をし、高分子鎖の運動を増加させることにより、イオン性液体の陽イオンが遷移金属塩の陰イオンと錯体を形成するのを助け、また金属塩の陽イオンの活性度も増加させる。

【0046】

このようなイオン性液体の代表的な例としては、硝酸1-ブチルー3-メチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸1-エチルー3-メチルイミダゾリウム、トリフルオロメタンスルホン酸1-エチルー3-メチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸3-（メチルーN-ブチルピリジニウム、トリフルオロメタンスルホン酸3-メチルーN-ブチルピリジニウム、テトラフルオロホウ酸N-ブチルピリジニウム、テトラフルオロホウ酸1-ブチルー2，3-ジメチルイミダゾリウム、トリフルオロメタンスルホン酸1-ブチルー2，3-ジメチルイミダゾリウムなどのイミダゾリウム系列があるが、これに限定されるものではない。また、これらそれぞれのイオン性液体、またはこれらイオン性液体成分を主鎖もしくは側鎖とする誘導体、あるいはこのようなイオン性液体の物理的混合物など、どのような形態でも、本発明の目的から逸脱しないかぎり適用できる。

【0047】

本発明で用いられる多孔性支持膜は、透過性がよく、十分な機械的強度を維持することができるものであれば、どのようなものでも使用できる。例えば、一般的な多孔性高分子膜やセラミック膜をいずれも使用でき、支持膜の形状も、平板型、チューブ型、管型など、どのようなものでも用いることができる。

【0048】

本発明における促進輸送分離膜は、高分子電解質溶液を多孔性支持膜上に塗布し、ついで乾燥することによって製造することができる。高分子電解質溶液は、遷移金属塩、高分子およびイオン性液体を、溶媒に溶解させて調製する。この過程で用いられる溶媒は、遷

10

20

30

40

50

移金属と高分子およびイオン性液体を溶解することができ、かつ支持膜に損傷を与えないものであれば、どのようなものでも使用可能である。

【0049】

支持膜上に電解質コーティング溶液を塗布する方法は、すでによく知られているように様々なものがあり、簡便には、ブレード／ナイフコーティング法、マイヤーバーコーティング法、浸漬コーティング法、エア－ナイフコーティング法のような方法を用いることができる。

【0050】

支持膜上に形成する固体電解質の乾燥後の厚さは、透過性を増大させるために、なるべく小さいことが望ましい。しかし、固体電解質層の乾燥厚さが小さ過ぎると、多孔性支持膜の気孔を防ぎきれなかったり、運転時に圧力差により穿孔を生じて、選択性が低下するおそれがある。したがって、固体電解質層の乾燥厚さは、0.05～10 μmが好ましく、より好ましくは0.1～3 μmが適切である。

10

【0051】

このようにして製造した促進輸送膜のもう一つの特徴は、アルケンに対する高い選択透過性である。本発明によって製造される促進輸送膜は、すでに報告されたアルケン系炭化水素に対する選択性を越える非常に高い選択度を示し、固体電解質が金属塩と非揮発性の高分子で構成されているので、完全に乾燥した状態でも活性を維持する。また、運転の際に揮発し得る成分がないので、長期運転の安定性が高く、実際にアルカン／アルケン分離工程に適用するのに適している。

20

【0052】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0053】

ポリ（2－エチル－2－オキサゾリン）（POZ）、（重量平均分子量＝500，000，Aldrich Co.）0.2 gを水0.8 gに溶かして、均一で透明な高分子溶液（高分子濃度20重量％）を得た。

【0054】

この溶液に、 $[C=O] : [Ag] : [イオン性液体] = 1 : 1 : 0.1$ のモル比になるように、硝酸銀（ $AgNO_3$ ，99.999%，Aldrich Co.）0.34 gと、硝酸1－ブチル－3－メチルイミダゾリウム0.04 gを添加した。このようにして製造した溶液を、ポリスルホン多孔性膜（Track etched membrane，0.1 μm，Saehan）上に、マイヤーバーを用いてコーティングした。高倍率の走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した結果、実際の分離層の厚さは約1.5 μm程度であった。このようにして製造した分離膜を、常温の乾燥オーブン中で2時間、真空オーブン中で48時間保管して、完全に乾燥させた。

30

【0055】

また、比較のために、イオン性液体である硝酸1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムを含まない以外は同一の分離膜を、上記と同様にして製造した。

40

【0056】

このようにして製造したそれぞれの分離膜についての分離性能の評価を、常温でプロピレン／プロパン混合気体（50：50体積％）を用いて実施した。透過した気体の透過度は、バブル流量計で測定し、組成比は、気体クロマトグラフィーによって測定した。測定した結果を、透過度の単位としてGPU $[1 GPU = 1 \times 10^{-6} cm^3 (STP) / cm^2 \cdot s \cdot cmHg]$ を用いて、表3に示す。

【0057】

【表 3】

表 3

圧 力 kPa {psig}	POZ/AgNO ₃ /イオン性液体		POZ/AgNO ₃	
	混合気体透過度 (GPU)	混合気体選択度 (プロピレン/ プロパン)	混合気体透過度 (GPU)	混合気体選択度 (プロピレン/ プロパン)
170 {10}	5.4	32.4	<0.1	1.4
239 {20}	5.2	31.0	<0.1	1.2
308 {30}	4.6	28.8	<0.1	1.3
377 {40}	4.2	27.9	<0.1	1.2

10

【0058】

表 3 に示すように、全ての使用圧力において、イオン性液体が添加された場合に、分離膜性能（透過度および選択度）が大きく向上することが分かった。

【実施例 2】

20

【0059】

実施例 1 で製造された分離膜について、常温で長時間の運転性能を評価した。すなわち、分離性能の評価を、上端部の圧力が 377 kPa {40 psig} で、透過部の圧力が大気圧（101 kPa {0 psig}）という条件で、プロピレン/プロパン混合気体（50：50 体積%）を用いて実施し、透過した気体の透過量をバブル流量計で、組成比を気体クロマトグラフィーでそれぞれ測定することにより、分離膜の長時間運転性能を評価した。測定結果を表 4 に示す。

【0060】

【表 4】

表 4

時 間 (h)	POZ/AgNO ₃		POZ/AgNO ₃ /イオン性液体	
	混合気体透過度 (GPU)	混合気体選択度 (プロピレン/ プロパン)	混合気体透過度 (GPU)	混合気体選択度 (プロピレン/ プロパン)
2	<0.1	1.5	6.1	32.1
6	<0.1	1.2	6.2	33.2
12	<0.1	1.7	5.8	31.8
24	<0.1	1.4	5.9	31.9
48	<0.1	1.1	5.7	32.0
72	<0.1	1.1	6.1	31.4
96	<0.1	1.2	6.0	32.7
120	<0.1	1.3	6.0	33.1
144	<0.1	1.1	6.1	32.6

10

20

【0061】

表 4 に示すように、イオン性液体を含まない POZ/AgNO₃ 分離膜の場合、選択度が 2 以下、透過度が 0.1 GPU 未満を示すのに対して、イオン性液体を含む POZ/AgNO₃ 分離膜は、初期から選択度が 30 以上、透過度が 5 GPU 以上を示し、150 時間程度の長時間運転でも、性能はほとんど劣らずに維持されることが分かった。

【実施例 3】

30

【0062】

表 5 に示すような、イオン性液体のモル比を多様に変えた分離膜を、実施例 1 に記載された方法で製造した後、それぞれの分離膜について、透過度および選択度を、実施例 2 に記載された方法で測定した。その結果を表 5 に示す。

【0063】

【表 5】

表 5

モル比 (POZ/AgNO ₃ /イオン性液体)	混合気体透過度 (GPU)	混合気体選択度 (プロピレン/プロパン)
1 : 1 : 0	<0. 1	1. 3
1 : 1 : 0. 0 1	1. 3	3. 2
1 : 1 : 0. 0 2	2. 1	5. 5
1 : 1 : 0. 0 3	3. 4	9. 1
1 : 1 : 0. 0 5	4. 1	11. 4
1 : 1 : 0. 1	6. 1	33. 2
1 : 1 : 0. 2	4. 8	28. 7
1 : 1 : 0. 3	4. 2	27. 6
1 : 1 : 0. 5	3. 8	18. 8

10

20

【0064】

表 5 に示すように、イオン性液体を含まない高分子分離膜は促進現象を示さないが、イオン性液体のモル比が次第に増加するに従い、透過度と選択度が増加し、モル比 0. 1 で最高の値を示した。

【実施例 4】

【0065】

POZ の代わりにポリエチレンオキシド (PEO)、(重量平均分子量 = 1×10^6 , Aldrich Co.) を用い、実施例 1 と同様にして分離膜を製造した。実施例 2 と同一の方法および条件により、上記の分離膜の長時間運転性能を評価した。その結果を表 6 に示す。

30

【0066】

【表 6】

表 6

時 間 (h)	PEO/AgNO ₃		PEO/AgNO ₃ /イオン性液体	
	混合気体透過度 (GPU)	混合気体選択度 (プロピレン/ プロパン)	混合気体透過度 (GPU)	混合気体選択度 (プロピレン/ プロパン)
2	22.1	1.4	5.2	11.5
6	21.8	1.2	5.5	12.0
12	20.2	1.3	5.4	11.3
24	21.3	1.2	5.6	11.8
48	21.4	1.3	5.0	11.5
72	22.1	1.3	5.1	11.2
96	18.5	1.2	5.2	11.0
120	15.2	1.4	5.3	11.5
144	11.1	1.3	5.4	12.0

10

20

30

【0067】

表 6 に示すように、イオン性液体を含まない PEO/AgNO₃ 分離膜の場合、運転初期には高い透過度を示したが、透過度は運転時間と共に低くなり、選択度は約 1.4 以下であって、選択性をほとんど示さなかった。それに対して、イオン性液体を含む PEO/AgNO₃/イオン性液体分離膜は、運転初期から 10 を越える選択度を示し、透過度は多少低い、長時間の運転の間にも安定性を示した。

【実施例 5】

【0068】

実施例 1 で製造した分離膜を、オープン中で、表 7 に示す温度で 30 分間加熱した後、分離膜の性能を、実施例 2 に記載した方法で測定した。その結果を表 7 に示す。

【0069】

【表 7】

表 7

温度 (℃)	POZ/AgNO ₃ /イオン性液体		POZ/AgNO ₃	
	混合気体透過度 (GPU)	混合気体選択度 (プロピレン/ プロパン)	混合気体透過度 (GPU)	混合気体選択度 (プロピレン/ プロパン)
室温	6. 1	33. 2	<0. 1	1. 5
50	5. 8	33. 0	<0. 1	1. 4
80	5. 2	29. 7	<0. 1	1. 2
100	5. 1	27. 0	<0. 1	1. 3

10

【0070】

銀塩は一般に高い温度で容易に還元されるが、表 7 に示すように、イオン性液体を含む分離膜は、100℃まで加熱されたにもかかわらず、性能がほぼ変化なく維持された。イオン性液体を含まない分離膜は、分離透過性能がほとんどなく、温度を上昇させた後にも特に差異がなかった。

20

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明の促進輸送分離膜は、アルケン系炭化水素を、共存するアルカン系炭化水素より、容易に、かつ選択性よく分離するのに極めて有用である。本発明の促進輸送分離膜は、たとえばエチレンをエタンから、プロピレンをプロパンから、ブチレン、イソブチレン、1, 3-ブタジエンなどをブタンからそれぞれ分離するなど、ナフサの熱分解のような石油化学工程の生成ガスから、樹脂やゴムの原料モノマーを効率よく分離・精製するのに用いられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D 71/44	B 0 1 D 71/44	
B 0 1 D 71/46	B 0 1 D 71/46	

(72)発明者 鄭 範 錫
大韓民国ソウル市城北区吉音洞 三星来美安アパート 1 1 4-3 0 2

(72)発明者 金 鍾 鶴
大韓民国ソウル市道峰区雙門3洞 漢陽アパート 6-1 0 0 3

(72)発明者 元 宗 玉
大韓民国ソウル市東大門区清凉里洞 韓信アパート 1 0 3-6 0 2

(72)発明者 車 國 憲
大韓民国ソウル市瑞草区盤浦4洞 盤浦現代ビラA-3 0 4

(72)発明者 姜 相 旭
大韓民国ソウル市東大門区龍頭2洞 1 0 2-1 8 8、4階

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA01 MA02 MA03 MA08 MA09 MA31 MB03 MB04 MB06
MC03X MC37X MC38X MC40X MC44X MC45X MC62X MC90 NA46 NA64
PB62 PB63 PB64 PB65 PB66 PB67 PB68 PB70