



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117980060 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 03

(21) 申请号 202280060804.3

(22) 申请日 2022.05.16

(30) 优先权数据

2021-172533 2021.10.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/020333 2022.05.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/067835 JA 2023.04.27

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 川岛敏行 能见俊祐 榊原康之

房建华 余静秋 郭晓霞

(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 田川婷

(51) Int.Cl.

B01D 71/64 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

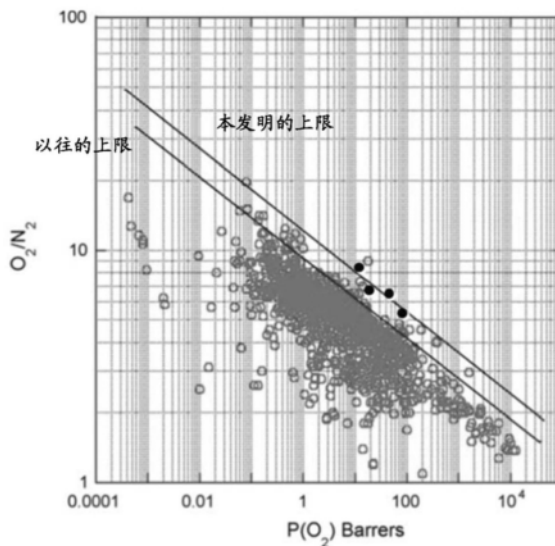
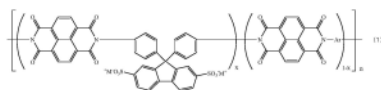
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

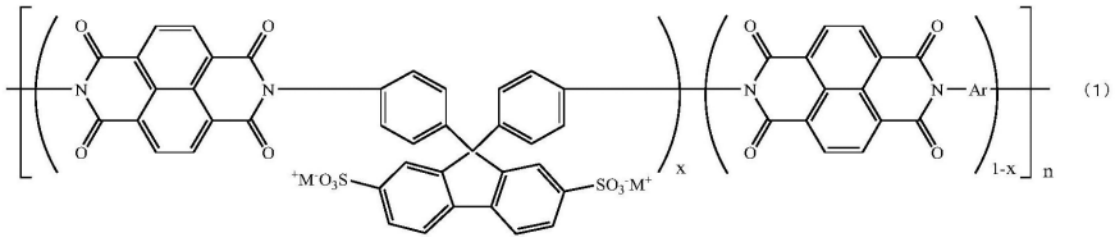
气体分离膜

(57) 摘要

本发明的目的在于提供包含新型磺化聚酰亚胺的、具有优异的气体分离性能的气体分离膜。本发明的气体分离膜包含下述通式(1)表示的磺化聚酰亚胺。式中,Ar为芳基,X超过0且为1以下, M^+ 为 H^+ 或金属阳离子。

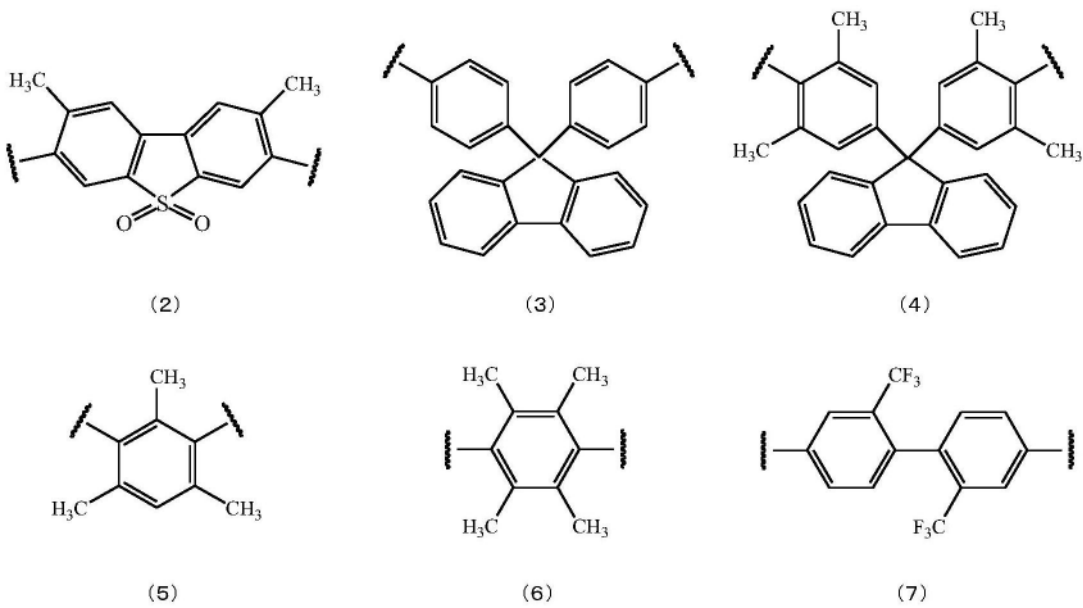


1. 气体分离膜,其包含下述通式(1)表示的磺化聚酰亚胺,
[化学式1]



式(1)中,Ar为芳基,X超过0且为1以下, M^+ 为 H^+ 或金属阳离子。

2. 如权利要求1所述的气体分离膜,其中,所述芳基为下述化学式(2)~(7)表示的芳基中的1种以上,
[化学式2]



3. 如权利要求1或2所述的气体分离膜,其中,所述金属阳离子为1~3价的金属阳离子。

气体分离膜

技术领域

[0001] 本发明涉及包含新型磺化聚酰亚胺的、高性能的气体分离膜。

背景技术

[0002] 目前,化石燃料仍然是主要的能源,由化石燃料的燃烧产生的CO₂排放被认为是目前地球变暖的主要原因。减少CO₂排放对气候的影响的有效方法是:回收CO₂,然后将其转化成有用的化合物(甲醇等)。CO₂的回收可以通过使用胺基溶剂或变压吸附(PSA)等多种方法来实现,但使用了分离膜的气体分离由于具有低能量消耗、低设备投资成本、简易(simple)且简单的操作等多种优点,因此是最有效的方法。除了CO₂的回收之外,使用了分离膜的气体分离技术还发现了产业上的其他用途,如生成氮、从空气中浓缩氧、从天然气中除去CO₂、从氨吹扫蒸汽中回收氢、及烯烃-石蜡分离等。

[0003] 膜分离性能本质上由膜材料自身确定。过去数十年期间,沸石、聚合物、金属有机框架(MOF)及复合材料等多种材料已被广泛研究用于气体分离用途。其中,作为芳香族杂环式聚合物的一种的芳香族聚酰亚胺因其优异的耐热性、高的机械强度和弹性模量、优异的被膜形成能力及优异的耐化学药品性,是最具吸引力的膜材料。数种聚酰亚胺膜已在气体分离用途中被商品化。

[0004] 透过系数和透过选择性是用于评价气体分离性能的2个重要参数。具备高的透过系数和高的透过选择性这两者的膜的开发一直是本领域中最重要研究对象。但是,通常存在此消彼长的问题。即,气体透过系数高的膜有透过选择性变低的倾向,反之也同样。Robeson在1991年首次报道了与气体的膜分离有关的经验性上限关系,并在2008年报道了修订版(非专利文献1)。主要课题是开发出分离性能超出上限的新的膜。

[0005] 聚酰亚胺通常由二酐和二胺单体通过2步反应来合成。在过去数十年间已对聚酰亚胺结构与气体分离性能的关系进行了充分研究。为了获得高的气体分离性能,大多需要新的二酐及/或二胺单体,其合成包括复杂的反应步骤。非常希望开发一种容易的方法,其能够大幅提高气体分离性能,而不需要单体的复杂合成步骤。

[0006] 已确认导入磺酸基等强极性基团是提高聚苯醚、聚醚砜及聚醚酮等多种高分子膜的气体分离性能(通常为选择性)的有效方法。例如,H.Fu等人报道,通过聚苯醚的磺化,O₂/N₂的选择性增加,该增加达到50%,但氧透过系数在磺化的比例达到37%时减少至八分之一~七分之一(非专利文献2)。

[0007] 过去数十年间,磺化聚酰亚胺已被广泛研究用于燃料电池用途。但是,就气体分离进行研究的磺化聚酰亚胺膜极少。YM Lee等人报道,由3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2'-联苯胺二磺酸与间苯二胺合成的5元环磺化聚酰亚胺膜在质子型时对O₂/N₂和He/N₂气体的配对(pair)显示出非常高的选择性,但氧和氮的透过系数非常低,并且当膜转变为金属阳离子型(Li⁺、Na⁺及K⁺)时,选择性大幅降低(非专利文献3)。K.Tanaka等人报道,由1,4,5,8-萘四甲酸二酐和2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)-3-磺基苯基)六氟丙烷合成的6元环磺化聚酰亚胺膜对CO₂/N₂的选择性为36,但CO₂透过系数相当低(非专利文献4)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:L.M.Robeson, The upper bound revisited, J. Membr. Sci. 320 (2008) 390-400

[0011] 非专利文献2:H.Fu等人, J. Appl. Polym. Sci. 51 (1994) 1405-1409

[0012] 非专利文献3:Y.K.Kim等人, J. Membr. Sci. 226 (2003) 145-158

[0013] 非专利文献4:K.Tanaka等人, Polymer 47 (2006) 4370-4377

发明内容

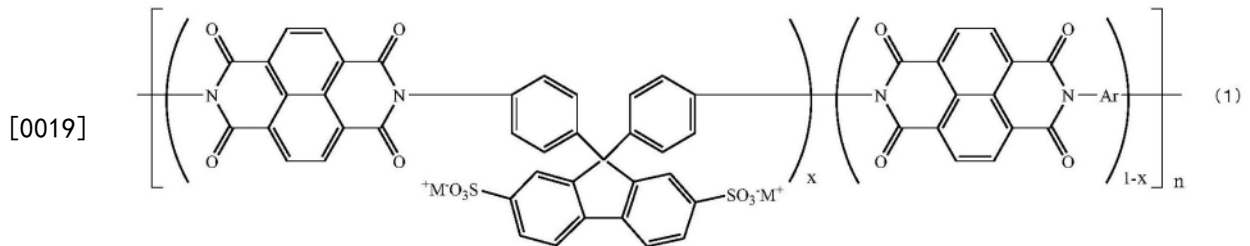
[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 本发明的目的在于提供包含新型磺化聚酰亚胺的、具有优异的气体分离性能的气体分离膜。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明涉及包含下述通式(1)表示的磺化聚酰亚胺的气体分离膜。

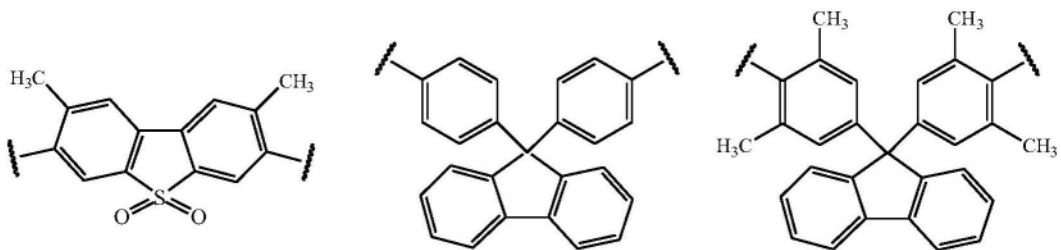
[0018] [化学式1]



[0020] (式中, Ar为芳基, X超过0且为1以下, M⁺为H⁺或金属阳离子。)

[0021] 前述芳基优选为下述化学式(2)~(7)表示的芳基中的1种以上。

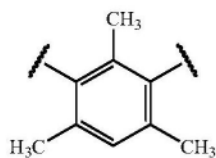
[0022] [化学式2]



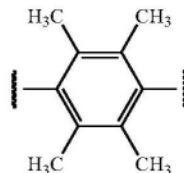
[0023] (2)

(3)

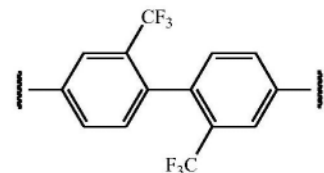
(4)



(5)



(6)



(7)

[0024] 前述金属阳离子优选为1~3价的金属阳离子。发明效果

[0025] 本发明的气体分离膜(磺化聚酰亚胺膜)包含具有特定的化学结构的磺化聚酰亚胺,具有优异的气体分离性能。另外,通过利用阳离子交换处理向磺酸基中引入金属阳离子

子,从而能够容易地提高气体分离性能。

[0026] 本发明的气体分离膜(磺化聚酰亚胺膜)在从各种气体混合物、特别是空气中生成氮或浓缩氧、从烟气中回收CO₂及从天然气中除去CO₂的方面具有优异的分​​离性能。

[0027] 另外,本发明的磺化聚酰亚胺具有以下特征。

[0028] 1) 具有通过高的体积分数来保证高的气体透过系数的高刚性的聚合物骨架。

[0029] 2) 在Al³⁺等多价阳离子型中,独特的离子相互作用诱导的聚合物链堆积能够提供特别的体积分数,因此膜的气体透过性提高。

[0030] 3) 磺酸基对CO₂具有高的亲和性,但对氮或甲烷基本没有亲和性,因此针对CO₂/N₂及CO₂/CH₄气体对,带来高的选择性。

[0031] 4) 通过来源于高极性磺酸根阴离子和金属抗衡离子的强链间相互作用,保证膜的优异的抗塑化及抗老化性能。

[0032] 5) 在2价或3价的金属阳离子型中,抗塑化及抗老化性能通过离子交联的存在而进一步增强。结果,磺化聚酰亚胺膜显示出接近或超过2008年由Robeson提升到的上限的、优异的气体分离性能。

附图说明

[0033] [图1]为示出本发明中选择的若干磺化聚酰亚胺膜(实心黑点)与2008年由Robeson提出的膜(L.M.Robeson,The upper bound revisited,J.Membr.Sci.320(2008)390-400)的O₂/N₂分离性能的比较的图表。

[0034] [图2]为示出本发明中选择的若干磺化聚酰亚胺膜(实心黑点)与2008年由Robeson提出的膜(L.M.Robeson,The upper bound revisited,J.Membr.Sci.320(2008)390-400)的CO₂/N₂分离性能的比较的图表。

[0035] [图3]为示出本发明中选择的若干磺化聚酰亚胺膜(实心黑点)与2008年由Robeson提出的膜(L.M.Robeson,The upper bound revisited,J.Membr.Sci.320(2008)390-400)的CO₂/CH₄分离性能的比较的图表。

[0036] [图4]为实施例1中合成的BAPFDS的¹H NMR谱图。

[0037] [图5]为各种阳离子形态(H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺)的本发明的SPI-1膜的FT-IR谱图。

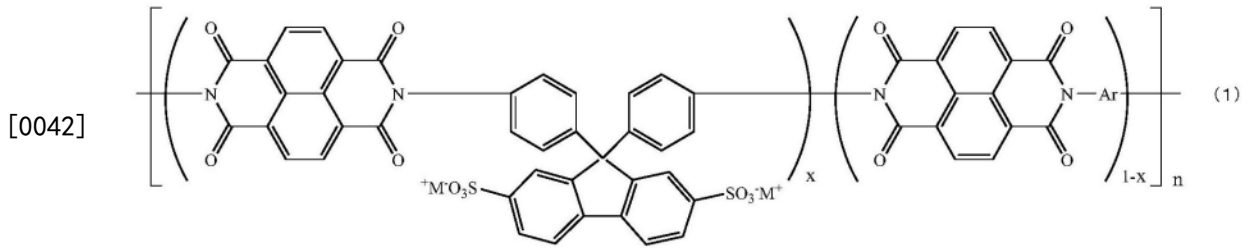
具体实施方式

[0038] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0039] <气体分离膜>

[0040] 本发明的气体分离膜包含下述通式(1)表示的磺化聚酰亚胺。

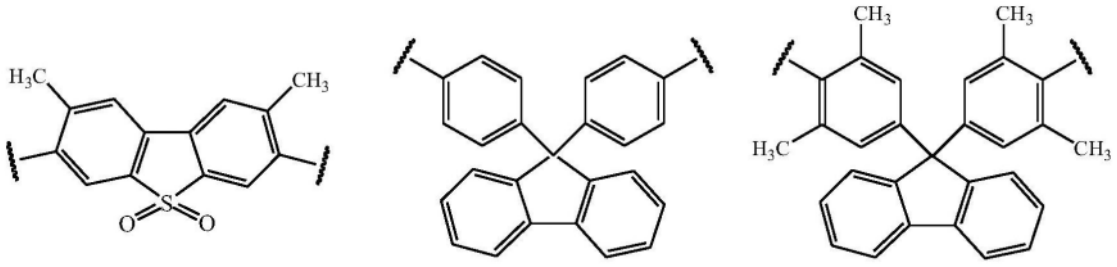
[0041] [化学式3]



[0043] (式中, Ar为芳基, X超过0且为1以下, M⁺为H⁺或金属阳离子。)

[0044] 前述芳基没有特别限制, 优选为下述化学式(2)~(7)表示的芳基中的1种以上。

[0045] [化学式4]

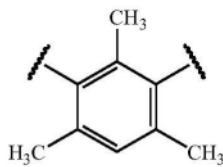


[0046]

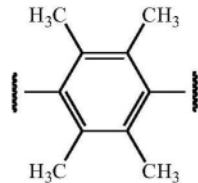
(2)

(3)

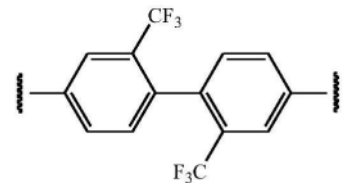
(4)



(5)



(6)



(7)

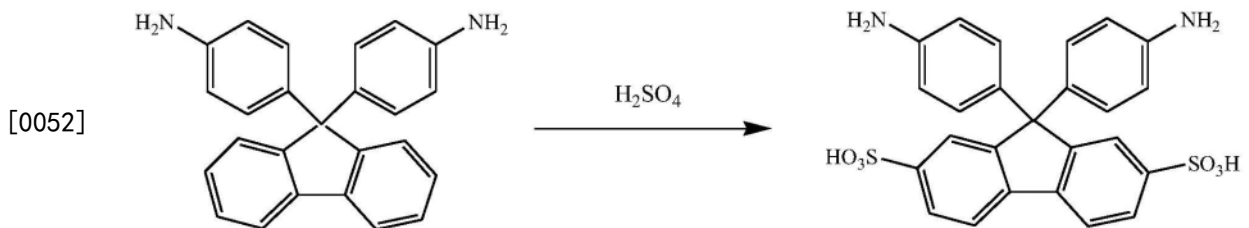
[0047] 前述金属阳离子没有特别限制, 优选为1~3价的金属阳离子, 更优选为2价或3价的金属阳离子, 进一步优选为3价的金属阳离子。作为1价的金属阳离子, 例如, 可举出Li⁺、Na⁺及K⁺等。作为2价的金属阳离子, 例如, 可举出Mg²⁺、Ca²⁺及Zn²⁺等。作为3价的金属阳离子, 例如, 可举出Al³⁺及Fe³⁺等。

[0048] <单体的合成>

[0049] 二酞和未磺化二胺单体均为市售品, 磺化二胺可以由市售的作为二胺单体的9,9-双(4-氨基苯基)芴通过一步反应(磺化)而容易地合成。通过使用这些物质, 本发明的磺化聚酰亚胺的放大生产变得容易。

[0050] 作为磺化二胺的9,9-双(4-氨基苯基)芴-2,7-二磺酸(BAPFDS)可以通过对文献(X.Guo等人, Macromolecules 2002, 35, 6707-6713)中记载的方法加以修改而合成。以下示出磺化反应的具体例。

[0051] [化学式5]

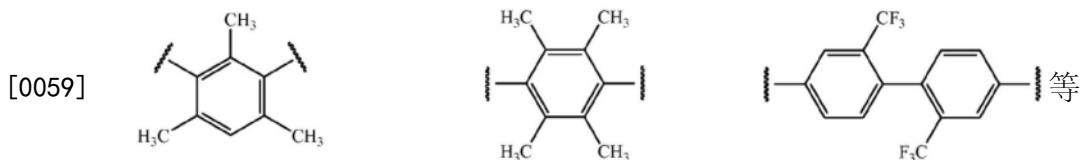
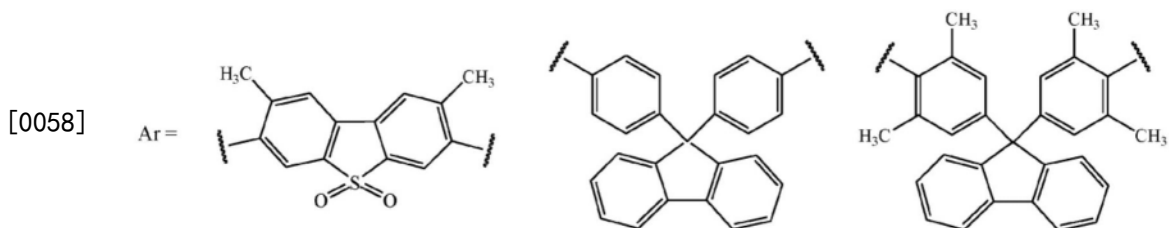
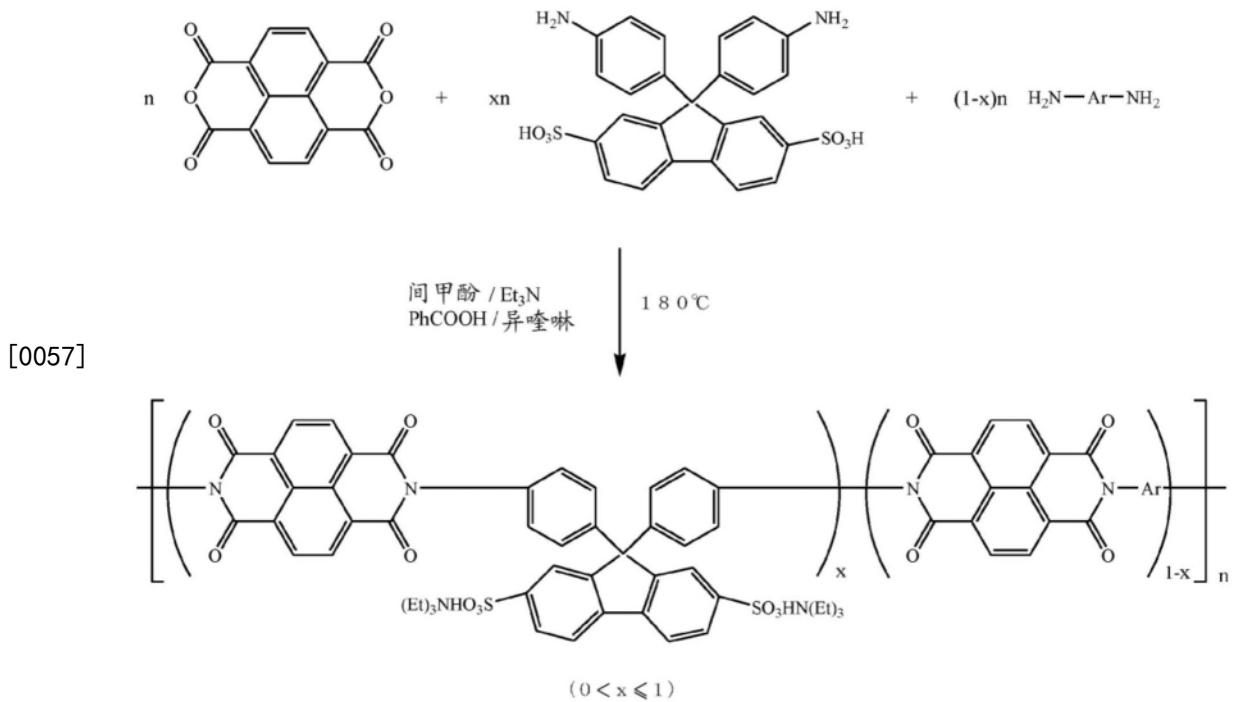


[0053] 详细的合成步骤如下所示。向具备机械搅拌装置、氮气入口及氮气出口的干燥四颈烧瓶中加入9,9-双(4-氨基苯基)芴及浓硫酸。于室温对混合物进行机械搅拌直至固体完全溶解。将反应混合物于80~150℃加热,于该温度维持1~20小时。冷却至室温后,将反应混合物注入冰水中。通过过滤来收集所得的沉淀物,并再次溶解于氢氧化钠水溶液中,接着再次进行过滤,除去不溶性杂质。将滤液酸化,通过过滤来收集沉淀物,用去离子水彻底进行清洗,最后在真空中,于120℃干燥10小时。9,9-双(4-氨基苯基)芴的浓度控制在5~80w/v%的范围内。浓硫酸定义为硫酸含量大于95%的物质。

[0054] <磺化聚酰亚胺的合成>

[0055] 磺化聚酰亚胺利用以往的一锅高温聚合法合成。以下示出聚合反应的具体例。

[0056] [化学式6]

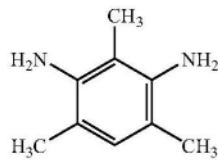


[0060] 详细的聚合步骤如下所述。在氮气流下,向具备磁力搅拌装置、氮气入口、氮气出口及冷凝器的干燥三颈瓶中,加入磺化二胺BAPFDS、有机溶剂及有机碱。搅拌混合物,使固体完全溶解。接着,将未磺化二胺、1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTDA)及苯甲酸加入烧瓶中,将反应混合物于室温搅拌30分钟,接着连续于80℃加热1~6小时及于180℃加热1~10小时。将反应混合物冷却至室温,接着加入异喹啉。将反应混合物再次于180℃进一步加热2~10

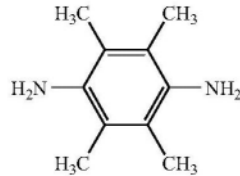
小时。冷却至室温后,将高粘度的聚合物溶液注入甲醇中。通过过滤来收集所得的纤维状沉淀物,用甲醇彻底进行清洗,进行真空干燥,以三乙基铵盐的形态得到磺化聚酰亚胺。

[0061] 未磺化二胺优选为下述所示的、2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺(TrMPD)、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺(TeMPD)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(BTFBz)、3,7-二氨基-2,8-二甲基二苯并噻吩砜(DBBT)、9,9-双(4-氨基苯基)芴(BAPF)及9,9-双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)芴(BADMPF)。

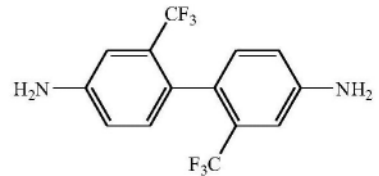
[0062] [化学式7]



TrMPD

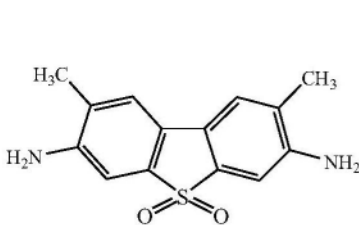


TeMPD

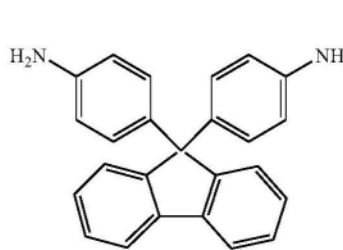


BTFBz

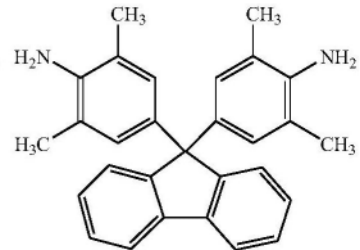
[0063]



DBBT



BAPF



BADMPF

[0064] 作为前述有机溶剂,例如,可举出间甲酚、对氯苯酚,但不限于此。作为前述有机碱,例如,可举出三乙胺、吡啶,但不限于此。二酐(NTDA)与全部二胺(BAPFDS+未磺化二胺)的摩尔比优选控制在1:1,全部二胺x中的磺化二胺BAPFDS的摩尔分数在 $0 < x \leq 1$ 的范围内。总单体浓度优选控制在8~30w/v%。有机碱与BAPFDS的摩尔比优选控制在2~3:1。苯甲酸与NTDA的摩尔比优选控制在0.5~3:1。异喹啉与NTDA的摩尔比优选控制在0.5~3:1。

[0065] <磺化聚酰亚胺的溶解度>

[0066] 本发明的磺化聚酰亚胺良好地溶解于间甲酚、1-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)及二甲基亚砜(DMSO)等多种有机溶剂中。

[0067] <磺化聚酰亚胺膜的形成>

[0068] 磺化聚酰亚胺膜例如可利用以下的方法形成。将前述磺化聚酰亚胺溶解于适宜的有机溶剂中,得到5%以下的均质溶液。将得到的聚合物溶液流延于玻璃板上,于60~150℃加热0.5~10小时,使有机溶剂蒸发。将流延状态的膜从玻璃板剥离,浸渍在适宜的非溶剂中,将残留流延溶剂完全除去,最后于室温或150℃以内的高温使其干燥。得到的磺化聚酰亚胺膜为三乙基铵盐的形态。作为前述“适宜的有机溶剂”,例如,可举出间甲酚、1-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)及二甲基亚砜(DMSO)等。前述“非溶剂”为不溶解磺化聚酰亚胺的溶剂,例如,可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、丙酮及乙酸乙酯等。

[0069] <质子交换>

[0070] 通过将三乙基铵盐的形态的磺化聚酰亚胺膜于室温或90℃以内的高温在盐酸或

硫酸水溶液中浸渍充分长的时间(通常为5~48小时),从而完全转变为质子的形态。将磺化聚酰亚胺膜取出,用去离子水彻底进行清洗,除去微量的残留游离酸。使磺化聚酰亚胺膜于室温或150℃以内的高温干燥一定时间(通常1~24小时)。盐酸或硫酸溶液的浓度可变,优选为0.01~1.0M的范围。

[0071] <金属阳离子交换>

[0072] 将质子形态的磺化聚酰亚胺膜于室温在所选的盐溶液中浸渍充分长的时间(通常1~48小时),将磺化聚酰亚胺膜完全转变为金属阳离子形态。将磺化聚酰亚胺膜取出,用去离子水彻底进行清洗,除去微量的残留游离盐。使磺化聚酰亚胺膜于室温或150℃以内的高温干燥一定时间(通常1~24小时)。作为前述盐,例如,可举出LiCl、NaCl、KCl、AgNO₃、MgCl₂、CaCl₂、BaCl₂、NiCl₂、ZnCl₂、CuCl₂、Pb(NO₃)₂、Al(NO₃)₃及Fe₂(SO₄)₃等,但不限于此。盐溶液的浓度可变,优选为0.01~1.0M的范围。

[0073] <气体分离膜的形状>

[0074] 就本发明的气体分离膜而言,其形状不受任何限制。即,可以为平膜状、圆筒状、或螺旋元件状等可想到的一切膜形状。

[0075] <气体透过试验>

[0076] 纯气体透过试验使用GTR-1ADFE气体吸附系数及扩散系数试验机(日本),在35℃、上游压力0.1~0.5MPa的范围内实施。测定基于真空时滞法(vacuum time lag method),气体透过系数(P)根据时滞(θ)的5~10倍时间的稳定状态的渗透通量来确定。有效膜面积设为15.2cm²。

[0077] <气体分离性能>

[0078] 图1~3为示出本发明中选择的若干气体分离膜(磺化聚酰亚胺膜)与2008年由Robeson提出的膜(L.M.Robeson, The upper bound revisited, J. Membr. Sci. 320 (2008) 390-400)的O₂/N₂、CO₂/N₂及CO₂/CH₄分离性能的比较的图表。可知本发明的气体分离膜具有接近或超过2008年由Robeson提出的膜的上限的、优异的气体分离性能。

[0079] 实施例

[0080] 以下举出实施例对本发明进行说明,但本发明不受这些实施例任何限定。

[0081] 实施例1

[0082] (9,9-双(4-氨基苯基)芴-2,7-二磺酸(BAPFDS)的合成)

[0083] 向具备机械搅拌装置、氮气入口及氮气出口的500mL的干燥四颈烧瓶中加入50g的9,9-双(4-氨基苯基)芴及200mL的浓硫酸。于室温对混合物进行机械搅拌,直至固体完全溶解。将反应混合物于100℃加热,于该温度维持5小时。冷却至室温后,将反应混合物注入2kg的冰水中。通过过滤来收集所得的沉淀物,再次溶解于氢氧化钠水溶液中,接着再次进行过滤,除去不溶性杂质。将滤液酸性化,通过过滤来收集沉淀物,用去离子水彻底进行清洗,最后在真空中,于120℃干燥10小时,得到66.4g的砖红色固体产物(收率:91%)。将作为产物的BAPFDS的¹H NMR谱图示于图4。需要说明的是,在DMSO-d₆中,为了溶解产物而添加了少量的三乙胺。峰归属的结果与产物的化学结构一致。

[0084] 实施例2

[0085] (三乙基铵盐形态的磺化聚酰亚胺(SPI-1)的合成)

[0086] SPI-1通过1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTDA)、实施例1中合成的BAPFDS与3,7-二氨

基-2,8-二甲基二苯并噻吩砜 (DBBT) 的无规缩聚来合成。BAPFDS与DBBT的摩尔比控制在1:1。详细的合成步骤如下所述。

[0087] 向具备磁力搅拌装置、氮气入口和氮气出口及冷凝器的100mL的干燥三颈烧瓶中,一边流入氮气一边加入1.016g (2mmol) 的BAPFDS、18mL的间甲酚、及0.65mL的三乙胺。搅拌混合物,使固体完全溶解。接着,将0.5487g (2mmol) 的DBBT、1.073g (4mmol) 的NTDA及0.976g 的苯甲酸加入烧瓶中,将反应混合物于室温搅拌30分钟后,连续于80℃加热4小时、进而于180℃加热5小时。将反应混合物冷却至室温,接着加入1.032g的异噻啉。将反应混合物再次于180℃进一步加热10小时。冷却至室温后,用5mL的间甲酚将高粘度的聚合物溶液稀释,然后注入甲醇中。通过过滤来收集所得的纤维状沉淀物,用甲醇彻底进行清洗,进行真空干燥,得到三乙基铵盐形态的磺化聚酰亚胺 (SPI-1)。在DMSO中的聚合物浓度为0.5g/dL的情况下,SPI-1的粘度在31℃时降低1.26dL/g。

[0088] 实施例3

[0089] (三乙基铵盐形态的磺化聚酰亚胺 (SPI-2) 的合成)

[0090] 除了将BAPFDS与DBBT的摩尔比控制在1:2以外,利用与实施例2同样的方法合成SPI-2。在DMSO中的聚合物浓度为0.5g/dL的情况下,SPI-2的粘度在31℃时降低1.62dL/g。

[0091] 实施例4

[0092] (三乙基铵盐形态的磺化聚酰亚胺 (SPI-3) 的合成)

[0093] 除了将BAPFDS与DBBT的摩尔比控制在2:1以外,利用与实施例2同样的方法合成SPI-3。在DMSO中的聚合物浓度为0.5g/dL的情况下,SPI-3的粘度在31℃时降低1.34dL/g。

[0094] 实施例5

[0095] (三乙基铵盐形态的磺化聚酰亚胺 (SPI-4) 的合成)

[0096] 作为未磺化二胺,使用BTFBz来代替DBBT,将BAPFDS与BTFBz的摩尔比控制在1:1,除此以外,利用与实施例2同样的方法合成SPI-4。在DMSO中的聚合物浓度为0.5g/dL的情况下,SPI-4的粘度在31℃时降低2.12dL/g。

[0097] 实施例6

[0098] (磺化聚酰亚胺膜的形成)

[0099] 将实施例2~5中合成的磺化聚酰亚胺各自溶解于NMP中,得到5%的均质溶液。将得到的聚合物溶液流延于玻璃板上,于80℃使NMP蒸发6小时。将得到的流延膜从玻璃板剥离,浸渍于甲醇中,将残留NMP完全除去,最后在120℃的真空烘箱中干燥10小时,得到磺化聚酰亚胺膜。得到的磺化聚酰亚胺膜为三乙基铵盐的形态。

[0100] 实施例7

[0101] (质子交换)

[0102] 将三乙基铵盐形态的磺化聚酰亚胺膜于室温在0.1M盐酸水溶液中各自浸渍合计24小时,将它们完全转变为质子形态。将膜取出,用去离子水彻底进行清洗,将微量的残留游离酸除去。然后,将膜于120℃干燥10小时。

[0103] 实施例8

[0104] (金属阳离子交换)

[0105] 将质子形态的磺化聚酰亚胺膜于室温在0.1M的各盐溶液 (LiCl、NaCl、KCl、CaCl₂、Al(NO₃)₃) 中浸渍24小时,确认了膜完全转变为金属阳离子形态。将膜取出,用去离子水彻底

进行清洗,将微量的残留游离酸除去。然后,将膜于120℃干燥10小时。

[0106] (FT-IR谱图)

[0107] 图5为各种阳离子形态(H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+})的本发明的SPI-1膜的FT-IR谱图。3400 cm^{-1} 附近的非常宽的谱带来自膜所吸收的水分。根据1710 cm^{-1} (C=O不对称伸缩)、1668 cm^{-1} (C=O对称伸缩)及1342 cm^{-1} (C-N伸缩)的特征吸收谱带,确认了形成6元的酰亚胺环。1095 cm^{-1} (S=O不对称伸缩)及1030 cm^{-1} (S=O对称伸缩)的特征吸收谱带来自磺酸基。由图5可知,除了3400 cm^{-1} 附近的宽谱带处的强度略微不同以外,即使金属阳离子不同,谱图也相同。

[0108] 实施例9

[0109] (气体分离性能)

[0110] 将35℃及0.1MPa(上游压力)中的、质子形态及金属阳离子形态的磺化聚酰亚胺膜的透过系数和选择性示于表1。

[0111] [表1]

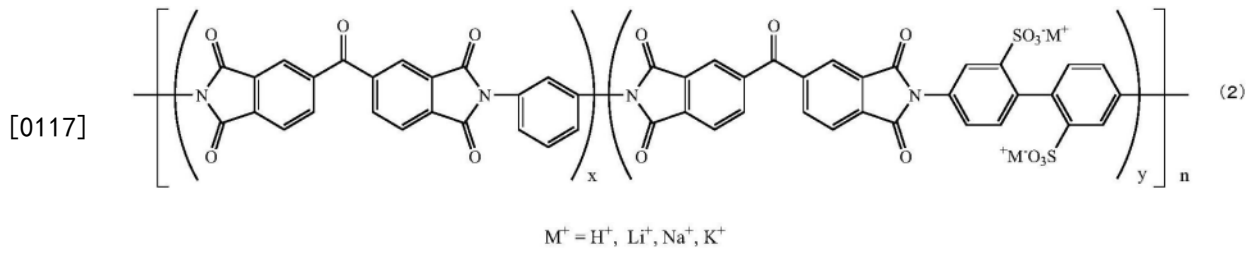
膜	阳离子	透过系数(单位:Barrer)				选择性(-)		
		CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂
SPI-1	Al ³⁺	320	46.2	7.07	9.31	45.3	34.4	6.53
	Ca ²⁺	141	19.1	3.03	2.92	46.5	48.3	6.63
	Mg ²⁺	96.3	15.8	2.63	2.03	36.6	47.4	6.01
	K ⁺	136	17.1	3.62	7.08	37.6	49.5	4.72
	Na ⁺	131	18.3	3.56	6.55	36.8	52	5.14
	Li ⁺	100	11.9	2.23	1.78	44.8	56.2	5.34
	H ⁺	247	37	8.10	7.00	30.5	35.3	4.57
SPI-2	Al ³⁺	461	74.3	14.3	12.8	32.2	36.0	5.20
	Ca ²⁺	280	41.5	8.74	8.30	32.0	33.7	4.75
	K ⁺	373	45.8	10.5	10.5	34.2	35.5	4.20
	Li ⁺	188	25.8	5.58	4.46	33.7	42.2	4.62
SPI-3	Ca ²⁺	94.3	11.4	2.00	1.59	47.2	59.3	5.70
	K ⁺	87.6	9.53	1.77	1.51	49.5	58.0	5.38
	Na ⁺	86.5	11.0	1.32	1.29	65.5	67.1	8.33
SPI-4	H ⁺	180	28.4	5.87	5.30	30.7	34.0	4.84

[0112] [表1]
[0113] 1 Barrer = $10^{-10} cm^3 (STP) cm^{-1} s^{-1} cmHg^{-1}$

[0114] 比较例1

[0115] 由Y.K.Kim等人报道的5元环磺化聚酰亚胺具有下述通式(2)表示的化学结构(Y.K.Kim等人, J. Membr. Sci. 226 (2003) 145-158)。

[0116] [化学式8]



[0118] 前述磺化聚酰亚胺通过3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2'-联苯胺二磺酸及间苯二胺的无规缩聚来合成。间苯二胺与2,2'-联苯胺二磺酸的摩尔比控制在9:1和8:2。关于He/N₂及O₂/N₂,报道了质子型、锂离子型、钠离子型及钾离子型的磺化聚酰亚胺膜的分离性能,将其数据示于表2。根据本申请发明人的了解,前述文献基本是唯一报道各种金属阳离子对磺化聚酰亚胺膜的气体分离性能的影响的出版物。在文献中,Y.K.Kim等人报道,由3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2'-联苯胺二磺酸及间苯二胺合成的5元环磺化聚酰亚胺膜在质子型时对O₂/N₂及He/N₂气体对具有相当高的选择性,但O₂和He的透过系数非常低。此外报道了,当膜转变为金属阳离子形态(Li⁺、Na⁺及K⁺)时,选择性大幅降低。

[0119] [表2]

[0120] M-SPI前体在25℃时的气体透过性及选择性

M-SPI 前体	透过性 (Barrer ^a)			选择性	
	He	O ₂	N ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂
H-SPI 1091	13.12	0.56	0.06	219	9.3
Li-SPI 1091	14.51	0.93	0.17	85.4	5.5
Na-SPI 1091	16.49	1.24	0.23	71.7	5.4
K-SPI 1091	18.63	1.36	0.27	69.0	5.0
Li-SPI 1082	17.20	1.22	0.49	35.1	2.5
Na-SPI 1082	19.57	1.49	0.70	27.9	2.1
K-SPI 1082	22.23	1.61	0.98	22.7	1.6

[0122] ^aBarrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.

[0123] 注:膜H-SPI 1091为质子型的磺化聚酰亚胺,间苯二胺与2,2'-联苯胺二磺酸的摩尔比为9:1。膜K-SPI 1082为钾离子型的磺化聚酰亚胺,间苯二胺与2,2'-联苯胺二磺酸的摩尔比为8:2。

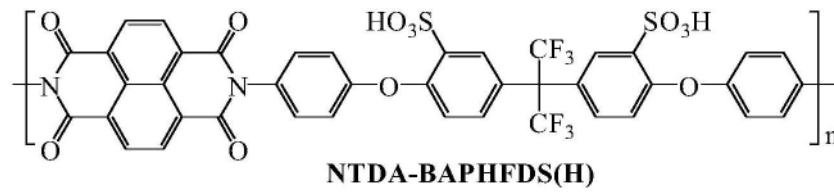
[0124] 阳离子形态的前述5元环磺化聚酰亚胺膜显示出非常低的氧透过系数,仅显示中等程度或非常低的O₂/N₂选择性。H-SPI 1091是唯一O₂/N₂选择性(9.3)高的物质,但氧透过系数最低(0.56Barrer)。此外,经过金属阳离子交换处理,选择性大幅降低。本发明的O₂/N₂分离性能明显远优于由Y.K.Kim等人报道的5元环磺化聚酰亚胺膜。

[0125] 比较例2

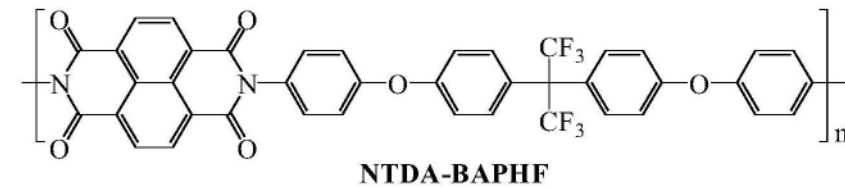
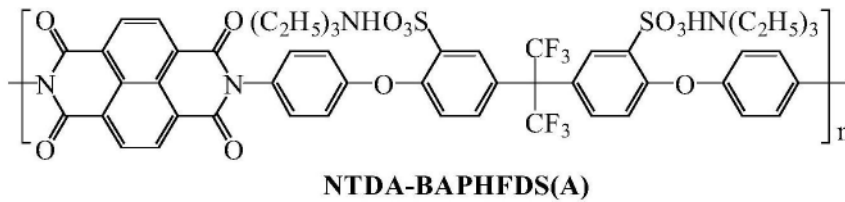
[0126] 以下示出由K.Tanaka等人(K.Tanaka等人,Polymer 47(2006)4370-4377)报道的6元环磺化聚酰亚胺的化学结构和对应的未磺化聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺由1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTDA)和2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)-3-磺基苯基)六氟丙烷(BAPHFDS)合成,未磺化物由NTDA及2,2-双(4-(4-氨基苯氧基))六氟丙烷(BAPHF)合成。关于H₂/CH₄、CO₂/N₂及O₂/N₂,报道了三乙基铵盐型和质子型这两种磺化聚酰亚胺膜及对应的未磺化聚酰亚胺膜的分离

性能(1atm、35℃),将其数据示于表3。没有报道金属阳离子交换膜的数据。

[0127] [化学式9]



[0128]



[0129] [表3]

[0130]

	透过系数 $P(10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{s cmHg}))$					选择性		
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	$P_{\text{H}_2}/P_{\text{CH}_4}$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$	$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$
BAPHF	50	21	4.4	0.72	0.48	100	29	6.1
BAPHFDS(H)	52	13	2.8	0.37	0.16	330	36	7.8
BAPHFDS(A)	29	14	2.3	0.42	0.40	72	34	5.5

[0131] 由K.Tanaka等人报道的膜虽然对H₂/CH₄、CO₂/N₂及O₂/N₂显示出适度高的选择性,但CO₂及O₂的透过系数相当低,显示出远低于本发明的分离性能。

[0132] 产业上的可利用性

[0133] 本发明的气体分离膜能够用作从混合气体中使特定的气体透过而分离的分离膜。

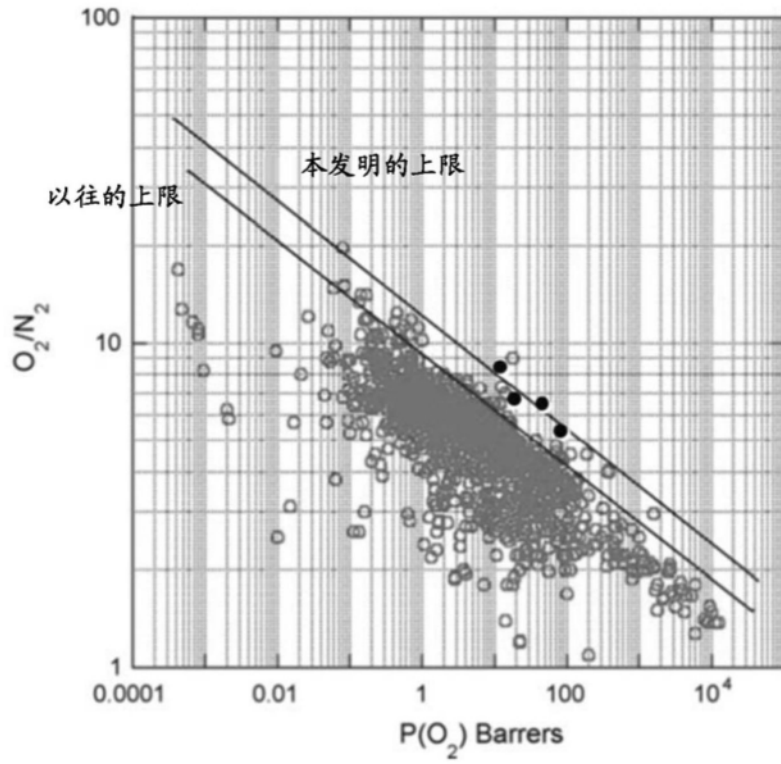


图1

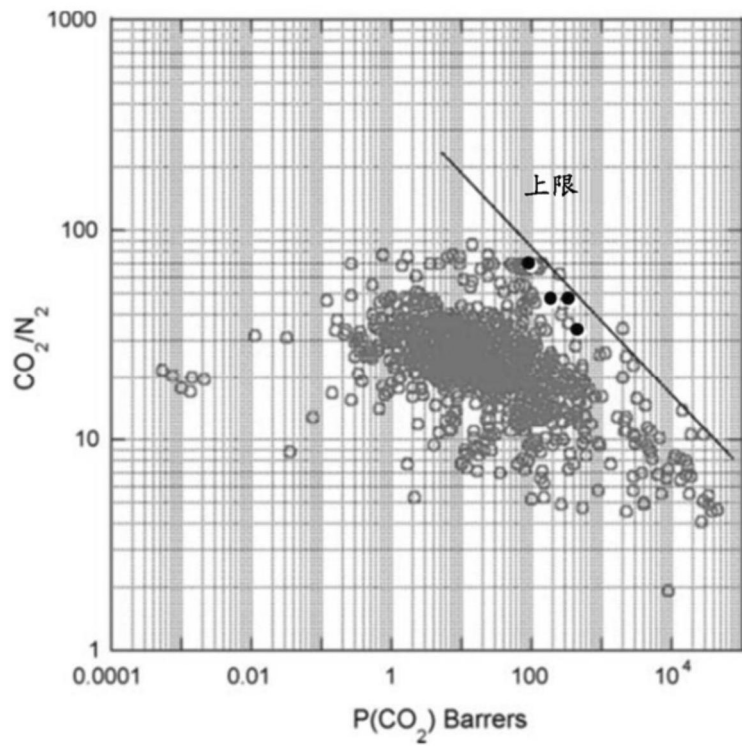


图2

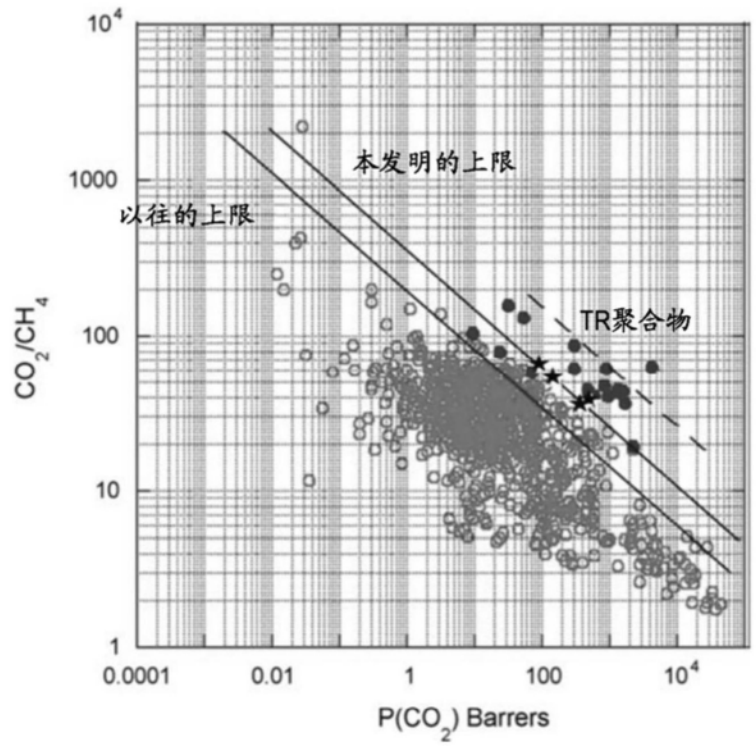


图3

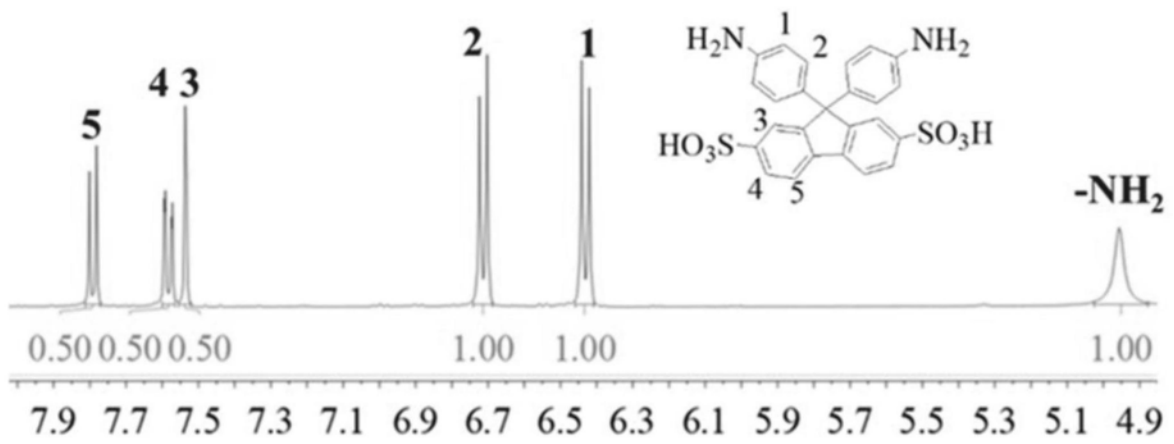


图4

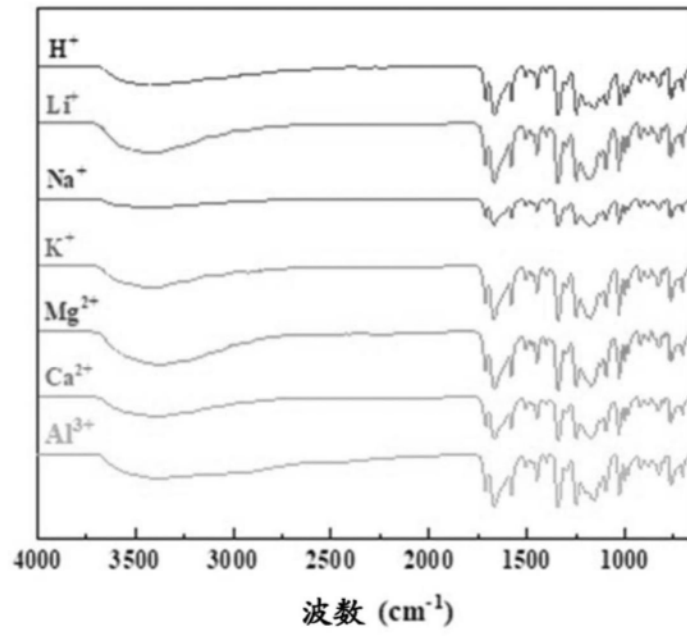


图5