

CCS 技術の向上を目指した高分子膜による 二酸化炭素分離に関する研究

日大生産工(院) ○安藤 隼
日大生産工 古川 茂樹

1 緒言

産業革命以降、現在に至るまで気温は上昇し続け、現状を改変しない限り、生物の絶滅、食糧不足や異常気象などのリスクが生じる。そのため、気候変動枠組条約締約国会議(COP)により気温上昇を2℃未満に抑える2℃シナリオが制定され、各国で温室効果ガスの排出量を削減が盛んに取り組まれている。

今日、2℃シナリオを具現化するためには二酸化炭素(CO₂)の回収および貯留技術(CCS:Carbon Capture and Storage)の普及が不可欠とされている。一般的にCCSに係わるコストにおいてCO₂の分離・回収に係わるコストは全体の実に7割に達するという報告もあることから、CCSの実用化に向けた律速段階はCO₂の分離・回収にある。分離回収技術としては、吸収、吸着、分離膜などの手法がある。

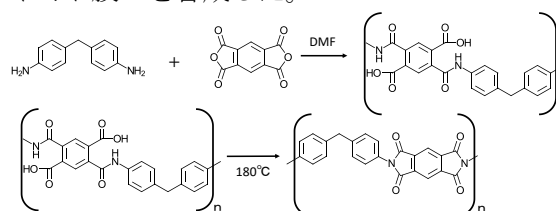
現在、CO₂分離技術の1つとしてCO₂選択性が高いアミン系溶媒を用いたCO₂吸収液がすでに実用化されている。しかし、CO₂脱着の際に比較的高い温度を必要とするため、エネルギーコストがかかってしまう。そのため、多孔質体とアミン系溶媒による複合体²⁾や多孔質ポリマー^{3),4)}、有機金属骨格(MOF)⁵⁾などを用いた、低コストで高効率なCO₂分離のための材料研究が行われている。

そこで本研究では高効率なCO₂の分離として、CO₂を吸着することが知られているアミノ基と、近接する芳香環がCO₂を吸収する⁴⁾という報告から、アミノ基と芳香環を有するポリイミド、ポリウレタンを用いた選択的CO₂分離膜の合成を行う。アミノ基を直接導入することが難しいため、4,4'-メチレンジアニリン(MDA)にニトロ基を導入した試料と二無水ピロメリット酸(PMDA)によって膜を合成し、その後ニトロ基をアミノ基に置換する手法を用いた。

2 実験方法

2-1 ポリイミドフィルムの合成

反応機構をScheme 1に示す。1と2を等モルでDMFに溶解し、一晚撹拌を行った。その後、溶液をガラス盤上に塗付し60℃で減圧乾燥し、前駆体であるポリアミド酸 3を得た。その後、ポリアミド酸を180℃で加熱することでポリイミド膜 4を合成した。



Scheme 1 Synthesis of polyimide

2-2 MDAのニトロ化

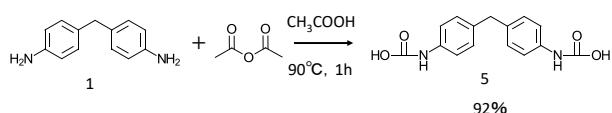
反応機構をScheme 2からScheme 4に示す。1を無水酢酸で溶解し90℃に加熱した。加熱後、酢酸を滴下し90℃で1 h撹拌を行った。その後、反応溶液を水に加え、濾過を行い、*N,N'*-ジアセチル-4,4'-メチレンジアニリン 5を得た。

10℃以下で、5を無水酢酸に溶解させ、発煙硝酸を滴下後、1 h撹拌した。撹拌終了後、氷水に反応溶液を加え、黄色の*N,N'*-ジアセチル-2,2'-ジニトロ-4,4'-メチレンジアニリン 6を得た。

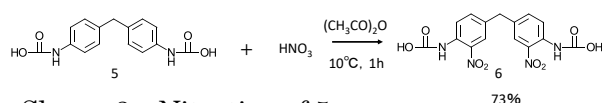
6をメタノールに溶解させ、水酸化カリウムメタノール溶液を滴下し、3 h室温で撹拌させた。撹拌終了後、固体試料を濾別し、橙色の2,2'-ジニトロ-4,4'-メチレンジアニリン 7を得た。

Study on carbon dioxide separation by polymer membrane aiming at
improvement of CCS technology

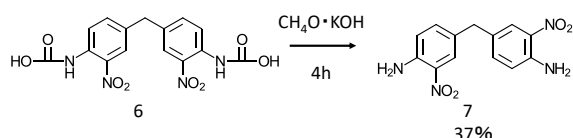
Shun Ando, Shigeki Furukawa



Scheme 2 Acetylation of 1



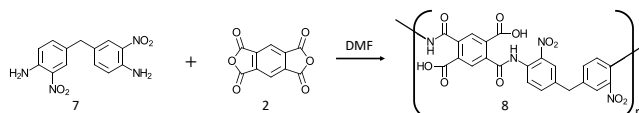
Scheme 3 Nitration of 5



Scheme 4 Deacetylation of 6

2-3 7を用いた高分子化

反応機構をScheme 5に示す。ポリイミド膜の合成と同様に、7と2を等モルで溶解させ、室温で一晩攪拌後、反応溶液を減圧乾燥することで、ニトロ化ポリアミド酸 8を得た。



Scheme 5 Synthesis of nitrated polyamideacid

3 実験結果および検討

3-1 ポリイミドフィルムのIRスペクトル

1, 2を用いて合成したポリイミド膜のIRスペクトルをFig.1に示す。

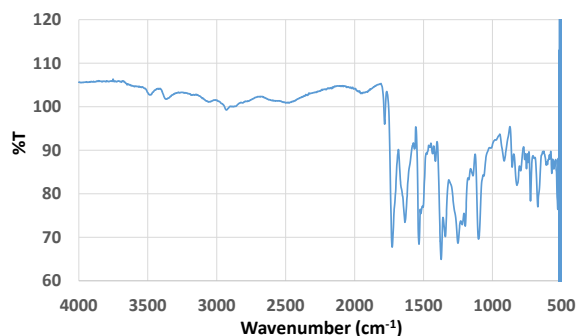


Fig.1 IR spectrum of polyimide film.

3500cm⁻¹~2700cm⁻¹付近にかけてカルボン酸の水酸基の吸収と1600cm⁻¹付近にC=Oの吸収が観測された。そのため、加熱時間が短く前駆体であるポリアミド酸 3が残留したと考えられる。

3-2 のニトロ化の確認

1と反応終了後の7のIR測定の結果をFig.2に示す。

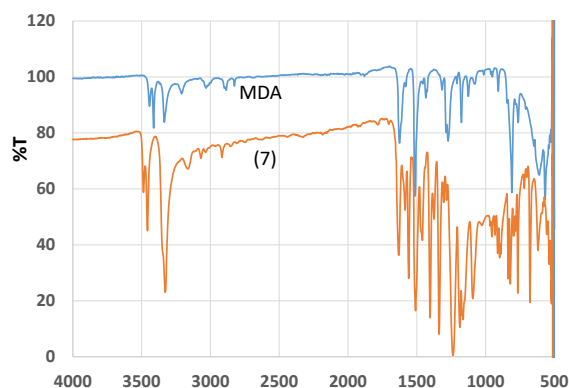


Fig.2 IR spectra of 1 and 7

7では、1では観測されなかった1550cm⁻¹付近に吸収が観測されたため、ニトロ基は導入されていると考えられる。また、その他の吸収ではMDAと同様の吸収が観測されたため、構造が変化していないと示唆される。そのため、合成計画と同じ構造物が合成されたと考えられる。

4 まとめ

ポリイミド膜の合成では、フィルム化には成功したが、閉環反応が完了していないことがIRから読みとれた。そのため、加熱時間の延長もしくは加熱温度の上昇が必要である。

ニトロ基を導入したポリイミド膜の合成では、MDAへのニトロ基の導入はできたが、収率が32%であった。脱アセチル化反応の際に収率が落ちるため、反応の改善が必要である。また、膜の合成からアミノ基への置換反応を行い、ポリイミド膜とアミノ基導入ポリイミド膜でのCO₂吸脱着挙動の検討を行っている。

「参考文献」

- 1) 環境省ホームページ：
<https://www.env.go.jp/earth/ccs/attach/mat03.pdf>
- 2) Mert Atilhan, et al., *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, 61, 2749–2760
- 3) Ruh Ullah, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 20772–20785
- 4) Robert T. Woodward, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 9028–9035
- 5) Jeffrey T. Culp, Lang Sui, Angela Goodman, David Luebke., *J. Coll. Int. Sci.*, **2013**, 393, 278–285.