

CCS 技術の向上を目指した高分子による 二酸化炭素吸着材に関する研究

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¹⁾。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。

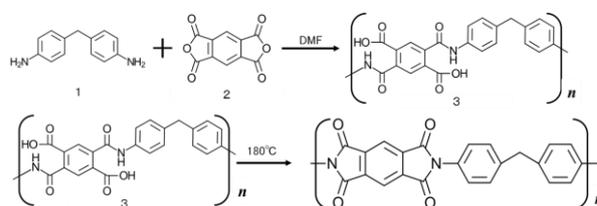
現在、CO₂分離技術の1つとしてCO₂選択性が高いアミン系溶媒を用いたCO₂吸収液がすでに実用化されている。しかし、CO₂脱着の際に比較的高い温度を必要とするため、エネルギーコストがかかってしまう。そのため、多孔質体とアミン系溶媒による複合体²⁾や多孔質ポリマー^{3),4)}、有機金属骨格(MOF)⁵⁾などを用いた、低コストで高効率なCO₂分離のための材料研究が行われている。

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を吸収するという報告から、アミノ基と芳香環を有するポリイミド(PI)、ポリウレタン(PU)を用いた選択的CO₂分離膜の合成を行う。また、MOFのように構造内に空孔を有する分岐型ポリイミドを合成してCO₂吸着の比較を行う。

2 実験方法

2-1 PIの合成

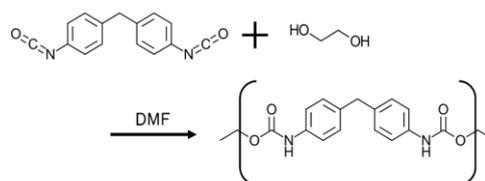
4,4'-メチレンジアニリン(MDA)と無水ピロメリット酸(PMMA)を等モルでDMFに溶解し、一晚攪拌を行った。その後、溶液をガラス盤上に塗付し80℃で減圧乾燥し、前駆体であるポリアミド酸を得た。その後、ポリアミド酸を180℃で加熱することでPIを得た。



Scheme 1 Synthesis of polyimide

2-2 PUフィルムの合成

4,4'-メチレンジフェニルイソシアネート(MDI)とPEGをDMF中で等モルで一晩反応させた。その後、80℃で減圧乾燥しPUを得た。



Scheme 2 Synthesis of polyurethane

2-3 PIアミノ化

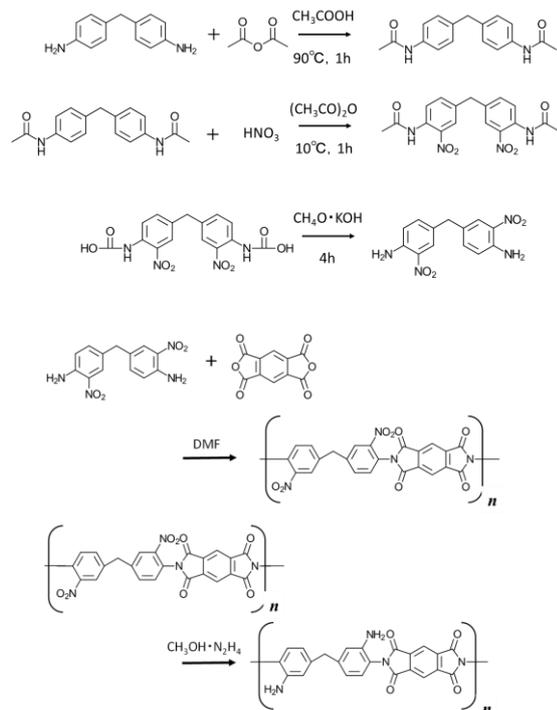
10℃以下で、MDAを無水酢酸に溶解させ、発煙硝酸を滴下後、1 h攪拌した。かくはん終了後、氷水に反応溶液を加え、黄色の固体を得た。その後、得られた固体をメタノールに溶解させ、水酸化カリウムメタノール溶液を滴下し、3 h室温でかくはんさせた。終了後、固体試料

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

Shun Ando, Shigeki Furukawa

をろ別し、橙色の 2,2' -ジニトロ-4,4' -メチレンジアニリン(N-MDA)を得た。N-MDAとPMMAを2-1示した操作によりニトロ化PI膜を得た。

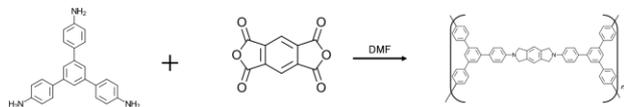
得られた膜をメタノールに溶解させ、ヒドラジン二水和物を滴下後、12 h加熱攪拌した。攪拌終了後、ろ過を行ってろ液を減圧乾燥することで、アミノ化PI膜を得た。



Scheme 3 Amination

2-4 枝分かれ型PIの合成

MDAとPMMAを等モルでDMFに溶解し、攪拌した。攪拌開始から10 min後に、1,3,5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼンを加え、一晩攪拌を行った。その後、2-1で示した操作により膜を合成した。



Scheme 4 Synthesis of two-dimensional crosslink polyimide

3 実験結果および検討

3-1 各高分子のCO₂の吸着挙動

合成した高分子膜のCO₂吸着挙動をFig. 1に示す。ポリアミン構造に比べ、ポリアミド構造の方がCO₂吸着量は多いことが観測された。このことは、構造中のベンゼン骨格の密度差によるものと考えられる。

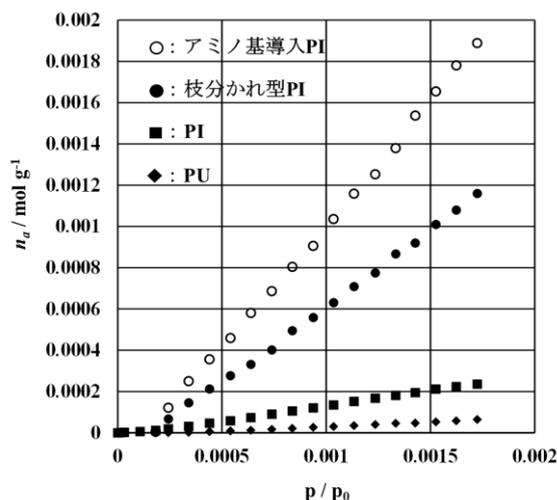


Fig. 1 adsorption isotherm

種々のポリアミド膜では、PIに比べアミノ化PIおよび網目状PIのCO₂吸着量は増大した。最も吸着量の多いアミノ化PIでは、CO₂と親和性の高いアミノ基が影響し吸着量が増大したと示唆される。また、枝分かれ型PIでは構造中におけるベンゼンの密度差によりCO₂吸着量が増大したと考えられる。そのため、アミノ化PIの構造を二次元構造にすることで、CO₂吸着量はさらに増大すると考えられる。また、ポリアミン構造でもモノマーの変化によってCO₂吸着量は変化すると考えられるため、PEG以外のモノマーでの検討も行っている。

4 まとめ

今回、合成した高分子でのCO₂吸着は観測されたが、低圧での測定のため高圧下での吸着量の変化の検討が必要である。また、枝分かれ型構造を有するPIではランダムに重合がおきていると考えられるため、合成法の検討が必要である。

「参考文献」

- 1) 環境省ホームページ:[https://www. Env. go. jp/earth/ccs/attach/mat03.pdf](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