

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560705

研究課題名(和文) 低温脱離基を有する高分子膜の低温焼成による高性能CO₂分離膜の開発研究課題名(英文) CO₂ separation membranes prepared by a low temperature pyrolysis of polymeric membranes containing thermally decomposable groups

研究代表者

田中 一宏 (TANAKA KAZUHIRO)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30188289

研究成果の概要(和文)：化石燃料からエネルギーを取り出すときに必ず発生する二酸化炭素の排出抑制を目指して新しい分離膜の開発を行った。固体の膜からナノサイズの成分を抜くことでナノサイズの孔を持つ高分子膜の作製を検討した。期待した膜は得られなかったが透過特性を変えることができた。また、膜に二酸化炭素と結びつく性質を持つ物質を混ぜると二酸化炭素の分離性能が向上した。しかし、目標を越える性能を示す分離膜を得ることはできなかった。

研究成果の概要(英文)：Carbon dioxide is released when fossil fuels are burned. In order to reduce the emission of carbon dioxide to the atmosphere, new gas separation membranes were developed in this study. New techniques were examined to produce polymeric membranes containing sub-nano pores. Although they were not obtained, that technique can change permeation properties of membranes. The selectivity of carbon dioxide was enhanced by incorporating a substance to bind carbon dioxide into a membrane. However, the goal performance was not achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：化学工学、高分子構造・物性、地球温暖化ガス排出削減、ガス分離、環境材料、芳香族ポリイミド

1. 研究開始当初の背景

(1)煙道ガスからの二酸化炭素分離回収技術の開発・実用化は緊急の課題である。化石燃料からエネルギーを取り出す際に発生する二酸化炭素の分離回収には、多くのエネルギーを投入するわけにはいかない。膜分離法は、

相変化を伴わないため、従来の蒸留法や吸着法よりもエネルギー消費が少なく、装置がコンパクトで、操作が簡単という利点を持つ。しかし、膜分離法を二酸化炭素の分離回収に対して実用化するためには、膜性能を一層上げる必要がある。

煙道ガス中の二酸化炭素濃度は 10%程度であり、二酸化炭素を 95%以上の濃度で分離回収するためには、窒素に対する二酸化炭素の分離係数 α が 170 以上の膜が必要である。 α が 4700 と非常に高い促進輸送膜が報告されているが、キャリアが低分子化合物であるため、その漏出防止は容易ではない。キャリアに第 1 級および第 2 級アミンを有する高分子 (ポリエチレンイミン、PEI) を用いて、ポリビニルアルコールと PEI をブレンドしたゲル膜を作製することでキャリアが漏出しない促進輸送膜が開発されている。その分離係数は 160 と高いものの、透過速度は 5 GPU で非常に低い。ここで、1 GPU は $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ である。これは膜厚が $100 \mu\text{m}$ と厚いためであるが、ゲル膜の薄膜化は容易でなく、また、 $1 \mu\text{m}$ の薄膜に成形できたとしても透過速度は 500 GPU 止まりとなる。最近、分子ゲート分離膜と呼ばれる膜が注目されている。アミン dendrimer を既存の多孔質中空糸膜に塗布した膜で、分離係数が 1200 を示す膜も作製されているが、透過速度は 120 GPU である。二酸化炭素分離回収に必要な消費エネルギーおよびコストを下げるためには、さらに高性能な二酸化炭素分離膜の開発が不可欠である。

我々は 2006 年に、低温脱離基を有するポリイミド膜を 450°C で焼成した膜が高い透過速度と比較的高い選択性を示すことを報告した。この焼成膜はマイクロ孔を有すると考えられる。この膜はセラミックス製多孔質支持体の表面にスルホン化ポリイミド溶液を塗布し、乾燥後、窒素気流下、 450°C で 1 時間熱処理して得たもので、透過速度は 3000 GPU、分離係数は 23 であった。 450°C の熱処理で、側鎖のスルホン酸と CF_3 基は熱分解したが、主鎖はほとんど熱分解していないことを質量分析計付き熱重量分析 (TG-MS) により明らかにした。主鎖の分解が起こる前に側鎖が熱分解を起こし、ガスとなって膜の外に出ることでマイクロ孔が生成し、高い透過速度と比較的高い選択性を発現したと考えられる。この膜の自立膜は折り曲げ可能な柔軟性を有しており、非対称膜の作製による薄膜化が可能と考えられる。そして、この低温脱離基を有する高分子膜を前駆体とした低温焼成膜の非対称膜に、不揮発性キャリアとして用いられる PEI を塗布することで、より高い分離係数を有した高透過性膜が得られると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、低温脱離基を有する耐熱性高分子で非対称膜を作製し、その低温焼成により得られる高透過性膜の表面に PEI を塗布することで高性能な二酸化炭素分離膜を開発することである。

スルホン化ポリイミドの合成は容易ではないため、まず、これ以外の、マイクロ孔を有する高分子膜の前駆体としての低温脱離基含有高分子膜の分子設計指針を明らかにする。次に、その高分子の非対称膜の作製条件を確立する。そして、その表面に PEI を塗布することにより、膜性能がどの程度向上するかを調べる。

マイクロ孔を持つ分離膜と言え、今のところゼオライト膜や炭化膜を代表とする無機膜を指す。本研究では、成形加工性に優れた有機の高分子膜にマイクロ孔を形成させ、これを利用する方法を提案しおり、その着想は斬新で意外性がある。低温脱離基を有する高分子膜を焼成して得られるマイクロ孔を有する膜は非常に透過性の高い、しかし、分離係数はあまり高くない膜素材になると予想される。そこで、二酸化炭素との親和性が極めて強く不揮発性である PEI を表面にのみ塗布することで高い分離係数が得られると考えられる。

3. 研究の方法

(1) 芳香族ポリイミドは通常 400°C まで熱分解を起こさず、溶媒に可溶で成型加工性に優れた高分子材料の中で最も高い耐熱性を示す高分子である。そこで、マイクロ孔を有する高分子膜の前駆体である低温脱離成分を有する高分子膜のマトリックスとして、芳香族ポリイミドを選定した。そして、次のような前駆体膜を合成・製膜した。製膜は、前駆体の高分子溶液をガラス板に流延し溶媒を蒸発させることで行った。この時、蒸発した溶媒を回収できるよう独自に改良したオープンを用いた。

低温脱離成分の導入には、加熱により比較的分解しやすい化学結合であるエステル結合またはシロキサン結合を利用した化学的導入法と、耐熱性の低いオリゴマーであるポリエチレングリコール (PEG) を混合する物理的方法を試みた。

化学的方法により導入する低温脱離基には、ガス分子のサイズに近いアセチル基からより大きなイソ酪酸基、トリメチルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル (t BDMS) 基、そしてアダマンチル (Ad) 基を選んだ。

①前駆体に低温脱離基を化学的に導入するため、ヒドロキシル基を側鎖に持つ芳香族ポリイミド (PI-OH) を合成した。そして、無水酢酸、無水イソ酪酸基、トリメチルシリルクロライド、 t -ブチルジメチルシリルクロライド、またはアダマンタンカルボン酸と種々の条件で反応させた。

②紫外線照射により架橋する芳香族ポリイミド (BTDA-TrMPD) を合成し、その溶液に分子量が 400 または 600 の PEG (PEG400 または PEG600) を混合し、 200°C において溶媒を除

去して製膜した。これとは別に、光架橋ポリイミドの製膜において、溶媒として用いたN-メチルピロリドン (NMP) を完全には脱着させずに少量を膜中に残した前駆体膜も作製した。これら低温脱離成分を物理的に導入した前駆体膜に、高圧水銀ランプから発生する紫外線を5~30分間照射した。低温脱離成分を除去するために、紫外線照射膜を窒素中350~375°Cにおいて熱処理した。

③ジアミンと酸二無水物の重縮合により得られるポリイミドに対して三官能のモノマーとして機能するメリト酸ヘキサメチルを用いた架橋ポリイミドを作製した。

④低温脱離成分を有する高分子膜の焼成膜の作製に手間取ったため、代替として製膜性に優れたセルロース系高分子膜 (カルボキシメチルセルロース、CMC) を用いてPEIの導入の効果を調べた。CMC水溶液にPEIを所定量混合しブレンド膜を作製し、その二酸化炭素と窒素混合ガスに対する分離係数と透過速度を調べた。

(2) 種々の前駆体膜および熱処理膜の熱分解特性をTG-MSにより評価した。

(3) 前駆体膜、光架橋後熱処理した膜のガス透過速度、PEI担持膜のガス透過速度および分離係数を測定した。各種ガスの透過係数は真空法により測定し、二酸化炭素と窒素の混合ガスに対する透過分離性能は、効率良くデータを収集できるよう改良した既存のキャリアガス法透過実験装置を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) ヒドロキシル基を側鎖に持つ芳香族ポリイミドにアセチル基、イソ酪酸基、 α -ブチルジメチルシリル基、またはアダマンチル基を導入した。ヒドロキシル基に対する導入率は、酢酸残基とイソ酪酸残基の場合100%、 α -ブチルジメチルシリル (tBDMS) 基の場合80%、アダマンチル (Ad) 基の場合89%であった。トリメチルシリル基は導入できなかった。熱や水分により脱離しやすいため反応生成物の精製の過程で脱離したものと考えられる。Ad基を導入したポリイミドは脆く製膜できなかった。Ad基導入の反応において主鎖の分解も同時に起こり分子量が低下したためと考えられる。

アセチル基は200~500°C、イソ酪酸基は280~420°Cのいずれも広い範囲で脱離することが分かった。脱離速度が遅いため前駆体膜には適さなかった。

ポリイミド膜の作製において通常用いられるジメチルアセトアミドやNMPは200°C以上に加熱して真空乾燥することにより除去する。この条件でtBDMS基を80%導入したポリイミドを製膜したところtBDMS基の導入率は17%に減少していた。そこで、より低い温度で除去が可能なテトラヒドロフラン (THF)

を用いて製膜したところ tBDMS 基を 80%と59%含む膜を得ることができた。密度測定から計算した自由体積分離 VF は 80%膜<59%膜<17%膜の順であった。しかし、17%膜よりも置換基を導入していない PI-OH 膜の方が VF は大きかったため、tBDMS 基の脱離による VF の増加ではないと推測された。また、いずれの膜も、そのガス透過速度はマイクロ孔を含まない緻密膜の特徴を示した。この方法によるマイクロ孔を有する高分子膜の作製は難しいと考えた。

(2) より簡便な方法として、低温脱離成分を前駆体ポリイミド溶液に混合し製膜することで物理的な導入を検討した。ポリイミドには光架橋性ポリイミド BTDA-TrMPD を用いた。PEG400 または PEG600 を混合して作製したブレンド膜は透明で、PEG が均一に分散したポリイミド膜を作製できた。

PEG を導入した膜の熱分析の結果から、350°Cにおける熱処理で PEG を膜から除去できることが分かった。用いたポリイミドの5%重量減少が観測される温度は500°Cであり、主鎖の熱分解が起こらない温度でPEGを除去できることが分かった。

PEG400 または PEG600 を10%導入して光架橋後、焼成した膜のガス透過特性を図1に示す。ここで透過係数とは透過速度に膜厚を乗じた値であり、膜素材のガス透過性を示す。PEG400 を用いて作製した膜は、BTDA-TrMPD ポリイミド膜に比べて、分子サイズの大きなメタンや窒素に対する透過係数が高かった。しかし分子サイズの小さなヘリウム、水素、二酸化炭素に対する透過速度は逆に小さかった。また、PEG600 を用いて作製すると、二酸化炭素以外のガスの透過係数が同じ割合で増加した。

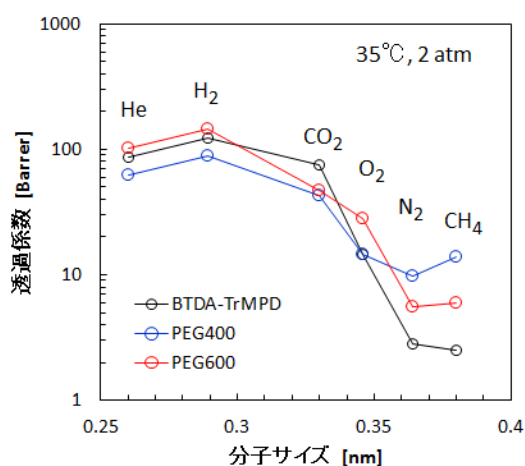


図1 BTDA-TrMPD ポリイミド膜、そのポリイミドと PEG400 または PEG600 のブレンド膜を紫外線で架橋した後熱処理した膜のガス透過特性

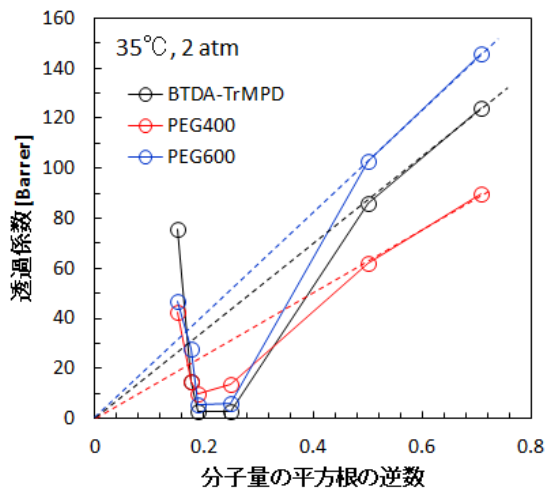


図2 ガスの分子量の平方根の逆数への透過係数のプロット

図2に、これらの透過係数を各ガスの分子量の平方根に対するプロットを示す。いずれの膜も一つの直線上には乗らず、メソ孔において観測される Knudsen 型の透過は起きていないと考えられる。このことから PEG を 10% 導入して光架橋後熱処理を行うことで高分子鎖間の隙間、いわゆる自由体積のサイズの分布を変えることができたと考えられる。しかし、透過係数の増加は小さく、また、部分的に透過係数が減少したことから、目的としたマイクロ孔を有する高分子膜にはなっていないと推測される。

また、PEG400 を 20% 導入して光架橋と熱処理を行った膜はクヌーセン拡散を示したことから、過剰に導入するとメソ孔が生成することが分かった。

(3) 上記のように架橋することで特異な自由体積分布を持つ膜を作製できる可能性のあることが分かったので、メリト酸ヘキサメチル (MHM) を用いて高密度架橋ポリイミド膜の作製を試みた。MHM と二官能モノマーの混合溶液から通常のポリイミドの製膜手順により膜を作製できた。この膜は溶媒に不溶であったことから架橋膜が得られたと考えられる。二官能モノマーのみで作製したポリイミド膜と比べて高い分離係数を示したが、その差は大きくなかった。従って、この方法によるマイクロ孔を持つ高分子膜の作製はできなかった。

(4) PEI を導入する適当な熱処理膜を作製することができなかったため、製膜性に優れた CMC を用いて PEI 導入の効果を調べた。PEI の含有量が 10%、30%、そして 50% のブレンド膜を作製した。その二酸化炭素と窒素の混合ガスに対する透過分離特性を共存する水蒸気分圧、すなわち湿度を変えて測定した。そ

の結果を図3に示す。いずれの膜においても、湿度の増加に伴い透過係数と分離係数とともに増加した。PEI をブレンドすることにより分離係数は増加した。同じ透過係数で比較した場合、PEI を 30%ブレンドすることにより分離係数が4倍以上増加することが分かった。この時、二酸化炭素の透過係数は減少しており、分離係数の増加は窒素の透過係数の減少によるものであった。これらの透過係数の減少は PEI のアミノ基の塩析効果によるものと推測される。二酸化炭素はアミノ基との親和性が高くアミノ基による促進輸送の効果により透過係数の減少が抑えられ、分離係数が増加したと考えられる。図3の結果は二酸化炭素濃度が 19% の混合ガスのため、分離係数の増加は限定的であったが、より低い二酸化炭素濃度の範囲においてより高い分離係数を示すと考えられる。PEI の導入は二酸化炭素の分離性を増加させる効果があることが分かった。しかし、PEI の含有量の増加に伴い膜の強度は低下し、50%ブレンドした混合膜は透過実験ができる強度を得ることができなかった。より高い分離性の向上には、ブレンド以外の方法で PEI をより高濃度で導入する必要があると考えられる。

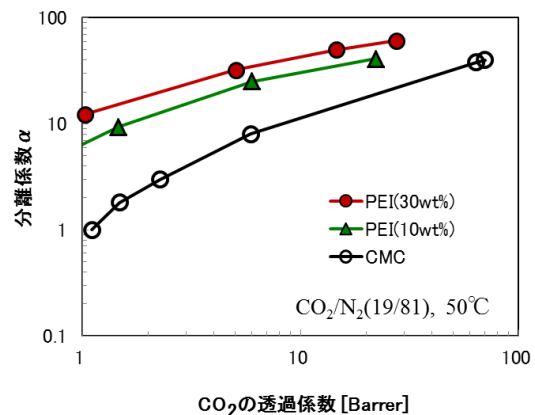


図3 CMC と PEI のブレンド膜の二酸化炭素と窒素混合ガスに対する透過分離特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 8 件)

① 浅田 哲弘、田中 一宏、喜多 英敏、「メリト酸ヘキサメチルを用いた架橋ポリイミド膜の作製と気体透過性」、第 3 回化学工学 3 支部合同徳島大会、2010 年 10 月 23 日、徳島市 (徳島大学)

② 行森 靖高、田中 一宏、喜多 英敏、「セル

ロース系高分子膜の二酸化炭素透過分離挙動」、化学工学会 第 42 回秋季大会、2010 年 9 月 7 日、京都市（同志社大学、今出川キャンパス）

③ 山上 耕平、植村 一広、田中 一宏、喜多 英敏、「シリル基を有するポリイミド膜の作製と気体透過選択性」、化学工学会第 74 年会、2009 年 3 月 20 日、横浜国立大学（横浜）

④ 山上耕平、植村一広、喜多英敏、田中一宏、「ポリイミド膜の気体透過性に及ぼす側鎖置換基の影響」、第 57 回高分子討論会、2008 年 9 月 24 日、大阪市立大学（大阪）

⑤ 小澤 政範、植村 一広、喜多 英敏、田中 一宏、「ポリイミド膜の気体透過分離特性に及ぼす共存水蒸気の影響」、第 57 回高分子討論会、2008 年 9 月 24 日、大阪市立大学（大阪）

⑥ Kazuhiro Tanaka, Islam Md. Nurul, Hidetoshi Kita, Ken-ichi Okamoto, "Preparation and Gas Permeation Properties of Composite Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Polyimides with Thermally Decomposable Groups", International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2008 年 7 月 15 日, Honolulu, Hawaii, USA

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 一宏 (TANAKA KAZUHIRO)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30188289

(2) 研究分担者

喜多 英敏 (KITA HIDETOSHI)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：10177826

(3) 連携研究者

なし