

高分子膜による 二酸化炭素の選択分離

無機廃液処理主任 吉川 正和

1. はじめに

産業革命以来、とりわけ近年における工業の発展に伴い、われわれ人類をも含めた生物の生活環境である、気圏、水圏、土圏の環境が急激に変化し、さまざまな問題を起こすに至っている。この中でも気圏の環境に関して考えた場合、地球温暖化、酸性雨、成層圏オゾン層破壊の三つの地球大気問題があり、これらの問題の早急な解決が待たれている。

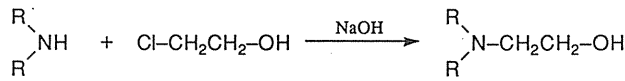
地球温暖化に関して考えた場合、大気中の二酸化炭素(CO₂)濃度の増加によってもたらされる温室効果により地球の温暖化が進行することが危惧されている。このCO₂の大気中への放出を軽減すると共に、炭素資源として再利用することは意義あることである。その研究の一環として、本研究はCO₂の分離回収素材の開発を行った。CO₂の分離回収法として、物理吸収法、化学吸収法、物理吸着法、膜分離法、蒸留法があるが、本研究においては高分子膜に対する種々の気体の膜透過性の相違を利用することにより分離を行う分離膜によるCO₂の選択分離(除去)を検討した。

分離膜によるCO₂の選択透過において、CO₂がルイス酸の分類に従うと硬い酸であること¹⁾に着目し、酸-塩基相互作用をCO₂の認識に利用する目的で、CO₂の膜透過の固定キャリアーとして第3級アミンを選び、これを側鎖に有する膜素材を新たに合成し、得られた高分子より調製される分離膜によるCO₂の選択分離能を評価した。

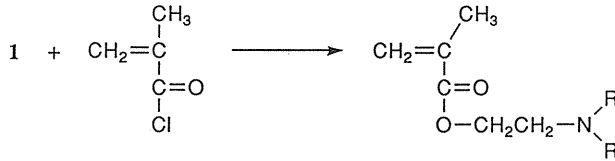
2. 実験

2.1 分離膜素材の合成

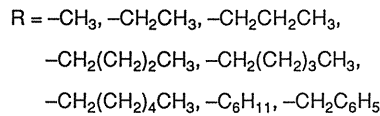
第3級アミンを有する新規な分離膜素材として、2-(N, N-ジアルキル)アミノエトキシカルボニル基に着目し、重合性基としてビニル基をあわせもつ化合物として、メタクリル酸2-(N, N-ジアルキル)アミノエチルを、合成スキームに従って合成した。これらのビニルモノマーとラジカル共重合体を形成させるコモノマーとして、高い製膜性が期待されるアクリロニトリルならびにメタクリル酸2-エチルヘキシルを採用した。アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)をラジカル開始剤に用い、45℃の重合条件でラジカル共重合を行った。



1



2



合成スキーム

2.2 膜性能評価

膜構成マトリックスとしてアクリロニトリルならびにメタクリル酸 2-エチルヘキシルを有する共重合体はそれぞれ、N, N-ジメチルホルムアミドならびにクロロホルムを溶媒に用い、溶媒キャスト法により膜性能評価のための試料膜を作製した。得られた高分子膜の膜厚は 20-30 μm であった。気体透過実験は高真空装置を用い、気体の単独透過を行うことにより、それぞれの気体の透過係数²⁾を測定した。膜への気体収着量の測定は電気天秤 (Cahn 2000) により行った。これらの膜性能評価実験はすべて 25℃ で行った。

3. 結果と考察

3.1 分離膜素材の合成

CO₂ を特異選択的に認識する分子認識部位として脂肪族第 3 級アミンを有するビニルモノマーは、2.1 に示した合成スキームに従うことにより容易に得られた。これらの得られたビニルモノマーの構造は ¹H-NMR ならびに ¹³C-NMR によって確認した。これらのモノマーはメタクリル酸エステル同族体であることから予想されるようにアクリロニトリルならびにメタクリル酸 2-エチルヘキシルとラジカル共重合した。得られた共重合体から良好な高分子膜が調製された。また、膜構成成分としてアクリロニトリルを有する共重合体のガラス転移点は 45℃ 近傍に観察され、一方、メタクリル酸 2-エチルヘキシルをモノマーとしてもつ共重合体のガラス転移点は -10℃ 近傍に認められた。いずれの場合も、メタクリル酸 2-(N, N-ジアルキル)アミノエチルの含量の増加に伴いそのガラス転移点は低下していく傾向を示した。すなわち、膜性能評価実験を実施した 25℃ にお

いてはアクリロニトリルをその膜構成マトリックスとして有する高分子膜はガラス状態を示し、メタクリル酸 2-エチルヘキシルを膜構成成分としてもつ高分子膜はその単独重合体からも予想されるようにゴム状態であった。

3.2 二酸化炭素選択透過性

二酸化炭素選択透過性の結果として、ポリ{メタクリル酸 2-(N, N-ジメチル)アミノエチル-co-アクリロニトリル} ($R = -CH_3; m = 0.199$) 膜の高真空法によって求められた CO_2 , O_2 ならびに N_2 の気体透過係数の供給側圧力依存性を図 1 に示した。 O_2 ならびに N_2 の透過係数は供給側圧力依存性を殆んど示さず一定の値を与えた。一方、 CO_2 のそれは供給側圧力に依存し、供給側圧力の増加に伴い CO_2 の透過係数は減少し、一定のある値に漸近する傾向を示した。図 1 に得られた結果より、 O_2 ならびに N_2 の膜透過機構と

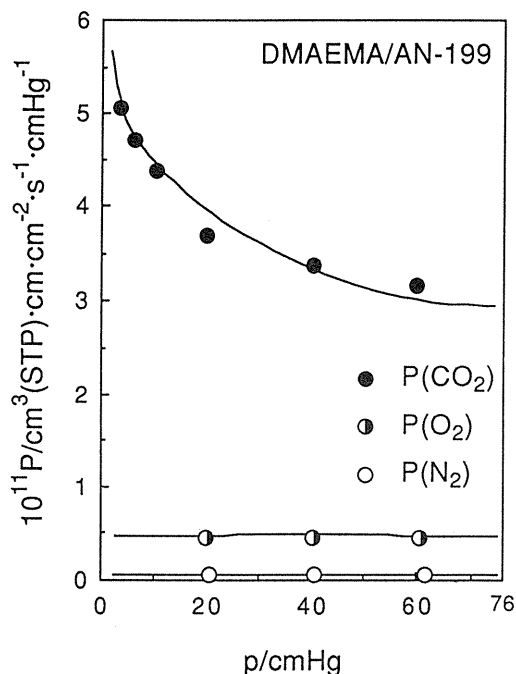


Fig. 1 Pressure dependence of the permeability coefficients of CO_2 , O_2 , and N_2 through DMAEMA/AN-199 membrane at 25°C.

して、①膜中へHenryの法側に従ってこれらの気体は溶解し、これらの気体 (O_2 もしくは N_2) は膜内を自由に拡散した。②Henryの法側に従って溶解した気体は①と同様に膜内を自由に拡散し、一方、Langmuir型吸着により膜内へ取り込まれた気体は完全不動化され膜内拡散しないという二つの可能性が考えられる。その結果、 O_2 ならびに N_2 は供給側圧力依存性を示さなかったと結論される。これに関しては、後述するように気体の収着測定を行うことにより明らかにすることができた。いずれにせよ、既に報告されているポリ(4-ビニルピリジン-co-アクリロニトリル)膜⁸⁾による CO_2 選択透過の結果をも考慮すると、 CO_2 の透過機構は二元収着輸送理論で説明されることに疑問の余地はなく、その収着の内容としてはマイクロポイド界面上の吸着現象のみならず CO_2 -第3級アミン(固定キャリア)間の弱い酸-塩基相互作用による吸着が挙げられる。

本研究では各気体の膜透過性を高真空法によって検討しているため直接に透過実験から各気体間の選択透過性を得ることは不可能である。そこで、供給側の全圧が76.0 cmHg (1.0 atm) のときのCO₂/O₂ならびにCO₂/N₂ 混合気体が膜透過した時のそれぞれの分離係数 β の分圧依存性の理論的予想値を図2に示した。分離係数は次式により算出した。

$$\beta = P_{CO_2} / P_{gas} \quad (gas : O_2, N_2)$$

CO₂が二元収着輸送モデルで膜透過していることから予想されるように、分離係数はCO₂分圧(濃度)の低下に伴い急激に増加した。膜構成マトリックスであるポリアクリロニトリル膜の分離係数が $P_{CO_2} / P_{O_2} = 6.7$ であり $P_{CO_2} / P_{N_2} = 11^4$ であることならびに従来から報告されているCO₂分離膜の分離係数が10-30程度であることから、ここで得られた結果は、膜内に導入された第3級アミンがCO₂に対する固定キャリアーとして有効に機能していることを示唆するものである。

図3ならびに図4に、膜内に導入された第3級アミン含量の膜透過性能への影響を示した。膜内の第3級アミン含量の増加に伴いCO₂の透過係数は上昇し(図3)、CO₂のN₂に対する分離係数も増大する傾向が観察された(図4)。これらの

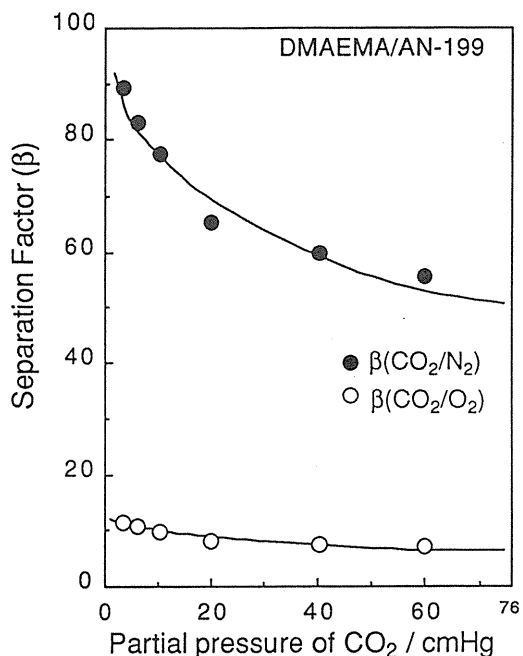


Fig. 2 Predicted permeabilities for CO₂ relative to O₂ or N₂ as a function of partial pressure of CO₂ for case of a negligible downstream pressure at 25°C for DMAEMA/AN-199 membrane. (Total upstream pressure was 76.0cmHg.)

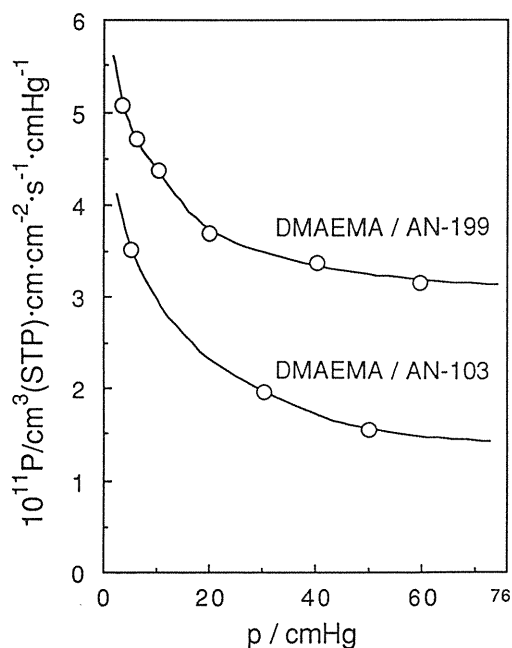


Fig. 3 Pressure dependence of the permeability coefficients of CO₂ through DMAEMA/AN-199 and DMAEMA/AN-103 membranes at 25°C.

事実も膜内へ導入された第3級アミンがCO₂ 選択分離の固定キャリアーとして機能していることを支持するものである。図5に一例としてDMAEMA/AN-199膜のCO₂ 吸着等温線を示した。溶解量は圧力の低い領域において急激に増加し、ある圧力以上においてはほぼ直線的に増大した。これは、二元収着輸送理論に従ってCO₂ が膜透過していることを支持するものである。一方、O₂ ならびにN₂ も、マイクロポイド界面への吸着量は極めて少ないが二元収着していることが明らかになった(表1)。この吸着実験の結果より、O₂ ならびにN₂ も二元収着輸送理論に従って膜透過しているが、Langmuir型吸着により膜内へ取り込まれた気体の透過の全膜透過係数への寄与は極めて低く、その結果、図1に見られるようにO₂ ならびにN₂ の透過係数は供給側圧力依存性を殆ど示さず見かけ上は一定の値を与えたと結論した。二元収着輸送理論に従って解析したパラメータを表1にまとめて示しているが、膜構成マトリックスであるポリアクリロニトリルと比較して、DMAEMA/AM-199膜はCO₂ に対して高い親和性を示すことがK_D 値ならびにb値よりわかる。これは膜中へ導入された第3級アミン(固定キャリアー)がCO₂ に対して酸-塩基相互作用によって特異的に相互作用し、その結果として高いCO₂ 親和性を示したと考えられる。

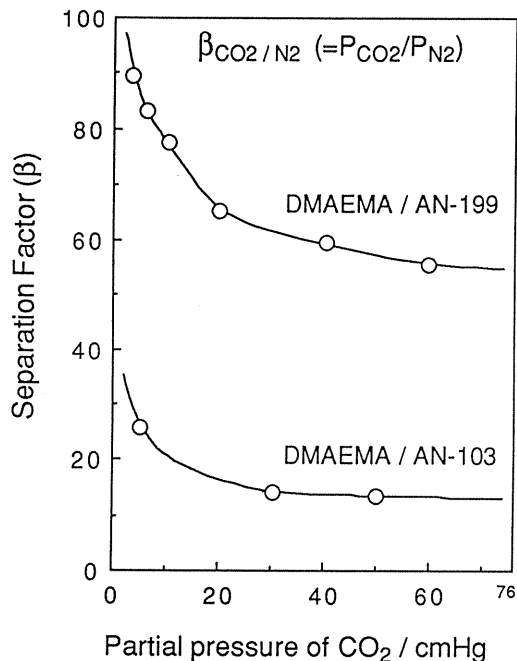


Fig. 4 Predicted permeabilities for CO₂ relative to N₂ as a function of partial pressure of CO₂ for case of a negligible downstream pressure at 25°C for DMAEMA/AN-199 and DMAEMA/AN-103 membranes. (Total upstream pressure was 76.0cmHg.)

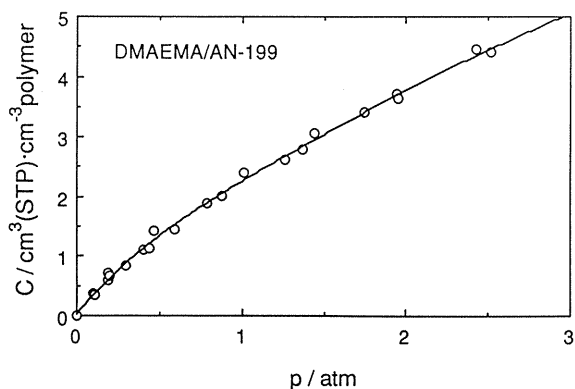


Fig. 5 Sorption isotherm for CO₂ at 25°C.

Table 1 Dual-Mode sorption parameters for gases at 25°C

	DMAEMA/AN-199			PAN ^{a)}
	CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
K _D ^{b)}	1.55 × 10 ⁻²	5.26 × 10 ⁻⁴	2.32 × 10 ⁻⁴	2.71 × 10 ⁻³
C _H ^{c)}	2.02	9.57 × 10 ⁻²	4.32 × 10 ⁻²	3.67
b ^{d)}	1.57 × 10 ⁻²	2.77 × 10 ⁻³	9.32 × 10 ⁻³	2.45 × 10 ⁻³
(C _H)/(Carrier)	2.79 × 10 ⁻²	1.32 × 10 ⁻³	5.94 × 10 ⁻⁴	-
D _D ^{e)}	3.11 × 10 ⁻¹⁰	8.44 × 10 ⁻⁹	2.09 × 10 ⁻⁹	-
D _H ^{e)}	1.49 × 10 ⁻⁹	4.01 × 10 ⁻¹¹	2.81 × 10 ⁻¹⁰	-

a) D. R. Paul, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **83**, 294 (1979).

b) cm³(STP)/cm³-polymer cmHg

c) cm³(STP)/cm³-polymer

d) 1/cmHg

e) cm²/s

4. まとめ

CO₂ 選択透過（分離）を目的とした新規な分離膜素材として、CO₂ 認識に酸-塩基相互作用を利用する目的で第3級アミンを固定キャリアーとして有する種々のビニルポリマー、ポリ{メタクリル酸2-(N,N-ジアルキル)アミノエチル-*c*o-アクリロニトリル}等を合成した。これらの高分子より調製される膜による気体透過性能を検討した結果、従来からあるCO₂分離膜に比較して高いCO₂選択透過性を示すことを明らかにした。本研究によって得られた結果より、固定キャリアー（第3級アミン）含量、アルキル基（R）の種類、操作圧力、操作温度等を検討することにより、さらに高効率、高選択的な二酸化炭素選択分離が得られることが期待される。（この内容の一部は Chem. Lett., 243(1994) に報告した。）（繊維学部高分子学科 助教授）

参考文献

- 1) R. G. Pearson, J. Chem. Educ., **45**, 581 (1968).
- 2) 透過係数の単位として cm³ (STP) · cm / cm² · s · cmHg を用いた。
- 3) M. Yoshikawa et al., J. Appl. Polym. Sci., **35**, 145 (1988).
- 4) D. R. Paul, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **83**, 294 (1979).