



Study on development of CO₂ reactive ionic liquid-based facilitated transport membranes for CO₂ separation

Kasahara, Shohei

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2014-09-25

(Date of Publication)

2015-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6222号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006222>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 _____ 笠 原 奨 平 _____

専 攻 _____ 応 用 化 学 _____

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Study on development of CO₂ reactive ionic liquid-based
facilitated transport membranes for CO₂ separation

(CO₂反応性イオン液体を用いた CO₂選択透過型促進輸送膜
の開発に関する研究)

指導教員 _____ 松 山 秀 人 _____

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

Prevention of global warming is a critical issue related to the conservation of the global environment, it is a matter that is based on the recognition that common international approach. Carbon dioxide (CO₂) is one of the major contributors to the greenhouse effect, the development of the separation technology has been researched in the world for prevention of global warming. Among several CO₂ separation technologies, membrane separation has attracted attention during last decades because it has some advantages including operational simplicity, high energy efficiency, simple process equipment and low capital cost. In recent years, facilitated transport membranes (FTMs) which include a CO₂ carrier have attracted considerable interests. The CO₂ carrier causes great improvement of CO₂ absorbability of the membrane over other species due to a chemical reaction with CO₂. In addition, other gas absorbabilities are not affected by the CO₂ carrier. Therefore, a CO₂ carrier extremely increases CO₂ absorption selectivity. Moreover, it is expected that the CO₂ permeation properties of the FTMs can be inherently improved by designing the chemical structure of a CO₂ carrier. In previous researches, alkanolamines, alkali carbonates, amino acids or dendrimers were used as a CO₂ carrier of FTMs. However, among these carriers, alkanolamines are volatile liquids, they are lost during membrane separation operation. On the other hand, alkali carbonates, amino acids and dendrimers were crystalline solid. Such solid materials are useful to avoid the loss from the membrane due to volatilization. However, the solid materials are precipitated by volatilization of a solvent. Thus, development of a novel liquid CO₂ carrier without non-volatility are desired.

Ionic liquids is well known as a liquid with non-volatility. The physicochemical properties of the ionic liquids can be easily controlled by combination of their cation and anion because ionic liquids are "designer solvents". I focused amine-functionalized task-specific ionic liquids (aTSILs) which can react with CO₂. Among the aTSILs, amino acid ionic liquid (AAILs) has been widely investigated as an ionic liquid with high CO₂ reactivity. In this study, I fabricated novel CO₂-selective FTMs containing the AAILs (AAIL-FTMs) and investigated a relationship between their gas permeation properties and the physicochemical properties of the ionic liquids. This thesis is divided into the following 7 chapters.

Chapter I. General Introduction

The background of this study as well as the purpose of this study was introduced. A review of the previous works and the scope of thesis are also given.

Chapter II. Fabrication of amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes for CO₂ separation

Novel CO₂-selective FTMs with excellent CO₂ permeability were successfully fabricated with AAILs. A series of tetrabutylphosphonium-type AAILs were synthesized. The AAIL-FTMs containing the AAILs were also prepared. AAILs act as not only a diffusion medium but as a CO₂ carrier and remarkably facilitate CO₂ permeation under dry and low humidity conditions. Among the AAIL-FTMs, FTM containing AAIL with proline as an anion showed the highest CO₂ permeation property under dry condition. As the results of hygroscopicity and water-holding property measurements, it was suggested that the highest performance of the AAIL-FTM containing the proline type AAIL is due to the highest water-holding property of the AAIL. That is to say, it can be said that water included AAILs enhances the CO₂ transport through the AAIL-FTMs.

Chapter III. Fundamental investigation of the factors controlling the CO₂ permeability of facilitated transport membranes containing amine-functionalized task-specific ionic liquids

aTSIL-based membranes were prepared with tetrabutylphosphonium amine-functionalized glycinate or 2-cyanopyrrolide ILs. CO₂ permeabilities and viscosity and CO₂ absorbance of ILs were evaluated. Viscosities of glycinate- or methylglycinate-containing ILs drastically increased with CO₂ absorption, probably from hydrogen bonding between their CO₂ complexes. The temperature dependence of the CO₂ permeability of the IL-based membranes was opposite to that of the viscosity of the corresponding ILs. The CO₂ permeability at low temperature under dry conditions was improved by using tetrabutylphosphonium 2-cyanopyrrolide, which barely forms hydrogen bonds among its CO₂ complexes. However, above 363 K, the tetrabutylphosphonium 2-cyanopyrrolide-based membrane had a lower CO₂ permeability than the tetrabutylphosphonium glycinate-based membrane because tetrabutylphosphonium 2-cyanopyrrolide absorbed less CO₂. The major factors controlling CO₂ permeability of aTSIL-FTMs appear to be the viscosity of the CO₂ complex (which is the most important factor) and the amount of CO₂ absorbed.

Chapter IV. Improvements in the CO₂ permeation selectivities of amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes by controlling their gas absorption properties

A series of AAILs composed of different cations of different sizes, including

triethyl(tetradecyl)phosphonium glycinate, tetrabutylphosphonium glycinate and triethyl(pentyl)phosphonium glycinate have been synthesized for the carrier of CO₂ FTM. Their physical properties, including their viscosity, density, molar volume and N₂ absorption amount were investigated. The amount of N₂ absorption decreased as the size of the cation of the AAIL decreased. FTMs containing these AAILs were prepared, and their CO₂ and N₂ permeabilities were measured. The N₂ permeabilities were systematically investigated both experimentally and theoretically with the aim of improving the selectivity of the CO₂ permeation of the AAIL-FTM. As expected, the CO₂ permselectivity was improved using triethyl(pentyl)phosphonium glycinate, which contained the smallest cation of the AAILs investigated in this study. I have proposed a methodology for improving the CO₂ selectivity of AAIL-FTMs based on reducing their N₂ permeabilities.

Chapter V. An amino acid ionic liquid-based facilitated transport membrane with excellent CO₂ permeation properties under humid and/or elevated temperature conditions

AAILs composed of different sizes and numbers of amino groups, including tetrabutylammonium glycinate, tetramethylammonium glycinate and 1,1,1-trimethylhydrazinium glycinate ([a_{N111}][Gly]), were synthesized as CO₂ carriers for a FTM. The physical properties of fabricated AAILs, such as density, viscosity, N₂ and CO₂ absorption capacities, were measured and fractional free volume was calculated by molecular dynamics simulation. The results show that the molar and fractional free volumes decreased with decreasing AAIL size, and this caused decreased N₂ absorption. In contrast, the amount of CO₂ absorption increased with higher numbers of amino groups in the AAILs. The gas permeation properties of FTMs containing the synthesized AAILs were investigated. The CO₂ permeation properties were improved by using [a_{N111}][Gly], which has suitable gas absorption properties, with a small molecular size and two amino groups per ionic pair. The [a_{N111}][Gly]-based membrane showed over 300,000 Barrer of CO₂ permeability and a CO₂/N₂ selectivity of over 5,000 under optimal conditions. Finally, a guideline is proposed for the design of an AAIL with gas absorption properties that are suitable for fabricating a CO₂-selective membrane with excellent CO₂ permeation properties under humid and/or elevated temperature conditions.

Chapter VI. Polymeric ion-gels containing an amino acid ionic liquid for facilitated CO₂ transport media

(氏名： 笠原 奨平 NO. 4)

The AAIL-FTMs have a serious disadvantage. The prepared AAIL-FTMs were supported ionic liquid membranes (SILMs), which were prepared by impregnating AAILs in porous polymeric supports as liquid state. Since AAILs were merely held in the porous supports by capillary force, they would easily leak by applied pressure. To overcome this disadvantage, I fabricated a polymeric ion-gel including a large amount of AAIL by free radical polymerization of vinyl monomers. In this study, tetrabutylphosphonium proline ([P₄₄₄₄][Pro]) was used as a typical AAIL because the [P₄₄₄₄][Pro]-FTM showed good CO₂ permeation property. Among different types of vinyl monomers, 1-vinyl-2-pyrrolidone, 2-hydroxyethyl methacrylate and N,N'-dimethylacrylamide could be achieved to form AAIL-gels. It was suggested that a monomer with high electron density on its vinyl group would be preferable to form well-grown polymer network in AAILs. AAIL-gel containing 50wt% of [P₄₄₄₄][Pro] showed tough mechanical strength and held AAIL within their polymer network during compression by thumb pressure. To investigate the effect of polymer network on CO₂ permeation through the AAIL-gel membrane, I measured CO₂ permeability with different polymer contents of AAIL-gel membranes. From the results, it was suggested that AAIL-gel had a potential to fabricate a tough AAIL-gel FTM with high CO₂ permeability.

Chapter VII. Conclusions

The conclusions of this dissertation were summarized.

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	笠原 奨平		
論文 題目	Study on development of CO ₂ reactive ionic liquid-based facilitated transport membranes for CO ₂ separation (CO ₂ 反応性イオン液体を用いた CO ₂ 選択透過型促進輸送膜の開発に関する研究)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	松山 秀人
	副 査	教 授	西山 覚
	副 査	教 授	森 敦紀
	副 査		
	副 査		印
要 旨			
近年、CO ₂ 排出を主原因とする地球温暖化が深刻化しており、CO ₂ 分離回収技術開発に関する研究が世界中で行われている。様々な CO ₂ 分離技術の中で、膜分離法は体積効率の高い省エネルギー技術として注目されており、CO ₂ 選択分離膜に関する研究が盛んに行われている。最近では、CO ₂ と選択的に反応する化合物 (CO ₂ キャリア)を含有する促進輸送膜が高い CO ₂ 選択透過性を有する分離膜として多数報告されている。これまでの促進輸送膜に関する研究では、CO ₂ キャリアとして、アルカノールアミン、アルカリ炭酸塩、アミノ酸、 dendroliマーなどが用いられてきた。しかし、これらのキャリア (あるいは溶媒)は揮発性を有しており、揮発によるキャリア損失やキャリア析出が起こるという問題があった。それゆえ、不揮発性液体である新規 CO ₂ キャリアの開発が望まれていた。			
不揮発性液体としてはイオン液体がよく知られている。イオン液体は不揮発性に加え、高い熱的・化学的安定性を有する独特な液体である。さらに、イオン液体は優れた分子設計性を有しており、カチオンとアニオンの組み合わせにより様々な物性を発現させることができる。本研究では、イオン液体に CO ₂ 反応性官能基としてアミノ基を導入した CO ₂ 反応性イオン液体に注目した。CO ₂ 反応性イオン液体の中でも、アニオンにアミノ酸を有するアミノ酸イオン液体 (AAIL)は高い CO ₂ 反応性を有するイオン液体として報告されている。本研究では AAIL を用いた新規 CO ₂ 選択透過型促進輸送膜 (AAIL-FTM)の創製からはじめ、反応性イオン液体を用いた CO ₂ 分離膜について詳細に研究した。			
第 1 章は緒言であり、既存の CO ₂ 分離膜に関して概説した。また、現状の促進輸送膜の課題を挙げ、CO ₂ 反応性イオン液体の有用性について述べた。さらに、本論文の研究目的と研究概要を述べた。			
第 2 章では、AAIL を CO ₂ キャリア兼拡散媒体として用いた新規 CO ₂ 促進輸送膜の創製について述べた。AAIL を既往の報告をもとに中和法により合成し、多孔質支持膜に含浸させて AAIL 含浸液膜を創製した。創製した AAIL 含浸液膜のガス透過性に関する検討の結果、AAIL 含浸液膜の CO ₂ 透過係数は CO ₂ 分圧に依存することが明らかとなった。このことから AAIL は膜内で CO ₂ キャリアとして機能し、CO ₂ を促進輸送機構により透過することが明らかとなった。また、従来の促進輸送膜は低湿度条件では CO ₂ キャリア機能が低下し、CO ₂ 選択透過性が極めて乏しいことが欠点として挙げられているが、本研究で創製した AAIL-FTM はドライ条件を含む広範な湿度条件において機能し、従来の促進輸送膜よりも高い CO ₂ 選択透過性を示すことが明らかとなった。			

氏名	笠原 奨平
第3章では、CO₂反応性イオン液体の物性とその含浸液膜のガス透過性との関係について検討した。AAILの粘度はCO₂を吸収することで増大することが報告されている。本検討では、FT-IR分析によりAAILのCO₂吸収に伴う粘度増大の原因がAAIL-CO₂錯体間水素結合によるものであることを実験的に明らかにした。また、この錯体間水素結合にはAAILのアミノ基上の水素が関与していることを明らかとし、脱プロトン化したアミンを有するCO₂反応性イオン液体を用いることでCO₂吸収に伴う粘度増大を抑制することに成功した。さらに、反応性イオン液体の物性を用いた理論解析により、反応性イオン液体含浸液膜のガス透過性は、低温ドライ条件のような水素結合が形成されやすい条件では粘度による影響が支配的であり、高温あるいは湿潤条件のような水素結合が形成されにくい条件ではガス吸収性の影響が大きくなることが明らかとなった。 第4章では、CO₂反応性イオン液体を用いた促進輸送膜のCO₂選択透過性を向上させる手法について述べた。イオン液体のガス物理吸収量はそのイオン液体のモル体積に依存することが報告されている。本検討では、イオン液体を構成するカチオンのサイズを制御することでモル体積を制御し、イオン液体のガス物理吸収量を制御することに成功した。本検討より、AAILのカチオンサイズを小さくすることでAAIL-FTMのCO₂選択透過性を向上させることができることを明らかにした。 第5章では、これまでの章において得られた知見をもとに、CO₂分離膜として好適なガス吸収特性を有するAAILについて検討した。第3章より、高温あるいは湿潤条件におけるAAIL-FTMのガス透過性はAAILのガス吸収特性に支配されることが明らかとなった。本検討ではそのような条件においてCO₂飽和吸収量が大きく、かつN₂吸収量の小さいAAILを設計および合成した。合成した新規AAILを用いたAAIL-FTMは広範な条件において極めて高いCO₂選択透過性を示した。 第6章では、AAILを溶媒とする高分子ゲルの創製について述べた。本研究で用いてきたAAIL-FTMは含浸液膜であるため耐圧性に乏しい。本検討ではAAIL-FTMの耐圧性向上のため、自立型AAIL高分子ゲル膜の創製を目指した。AAILを溶媒とする高分子ゲルに関する報告はこれまでに一切無いため、本検討ではまずAAILの高分子ゲル化を試みた。¹H-NMRおよびReact-IR分析により、AAIL中の求核性官能基がモノマーのビニル基を失活させること、さらにAAIL中ではモノマーの重合速度が遅いことが明らかとなり、これらの複合的な要因によりAAILの高分子ゲル化が困難であることが示唆された。以上の知見をもとに詳細な検討を行った結果、AAILを溶媒とする高分子ゲルの創製に成功した。本検討ではさらにAAIL高分子ゲル膜を作製し、そのガス透過性について検討を行った。得られたAAIL高分子ゲル膜は高いCO₂選択透過性を示した。 第7章は結言であり、本研究の結論を述べ、まとめを行った。 本研究は、CO₂反応性イオン液体を用いた新規CO₂選択透過型促進輸送膜について、そのCO₂反応性イオン液体の種々物性とCO₂反応性イオン液体含浸膜のガス透過性能との関係を研究したものであり、ガス分離膜分野の新たな可能性について重要な知見を得たものとして価値ある集積である。提出された論文は工学研究科学論文評価基準を満たしており、学位申請者の笠原奨平は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。	