

# 超塩基-複素環アミン二成分系の CO<sub>2</sub> 吸収特性に及ぼす混合組成の影響

日大生産工(院) ○夏堀 龍聖 日大生産工 高橋 智輝, 保科 貴亮

## 1. 緒言

近年, 二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の大量排出が引き起こす地球温暖化などの環境問題を背景として, CO<sub>2</sub> の回収・貯留・再資源化技術 (CCUS) の開発および改善の需要が高まっている. そこで, より少ない熱エネルギーで CO<sub>2</sub> を回収できる CO<sub>2</sub>-BOL (CO<sub>2</sub> Binding Organic Liquids) を用いた化学吸収法が提案されている<sup>1)</sup>.

CO<sub>2</sub>-BOLs はプロトンドナーとプロトンアクセプターで構成される非水系有機溶液であり, これらの組み合わせや組成を変化させることで CO<sub>2</sub> 吸収能や物性を調節できることが特徴である. しかしながら, プロトンドナーとプロトンアクセプターの組成変化に対する CO<sub>2</sub> 吸収能については詳細な知見は報告されていないのが現状である.

そこで本研究では, DBU (1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene) と様々な複素環アミンからなる CO<sub>2</sub>-BOLs について, 組成ならびに温度変化に伴う CO<sub>2</sub> 吸収挙動および CO<sub>2</sub> 吸収前の CO<sub>2</sub> 吸収剤の粘性を調査し, 高性能な CO<sub>2</sub>-BOLs に関する設計指針を得ることを目的とした.

## 2. 実験方法

### 2.1. CO<sub>2</sub> 吸収実験

CO<sub>2</sub>-BOLs を構成するプロトンアクセプターとして DBU を, プロトンドナーとして複素環アミンである imidazole, indole, pyrrole の 3 種を用いた. DBU とプロトンドナーの組成比が異なる吸収剤溶液を全量約 2 g となるよう調製し CO<sub>2</sub> 吸収実験に用いた. 常圧, 25 °C および 40 °C, CO<sub>2</sub> 流量 300 mL/min の条件下で吸収剤に CO<sub>2</sub> を通気した. 通気後 30 分間隔で反応セルを CO<sub>2</sub> の供給ラインからはずし, 反応セルの質量を測定した. 通気前後の質量変化から, 吸収剤 1 g あたりの CO<sub>2</sub> 吸収容量を CO<sub>2</sub> absorption (g-CO<sub>2</sub> / g-absorbent) として求めた.

### 2.2. 粘度測定

DBU と imidazole, indole, pyrrole をそれぞれ組成比  $x_{\text{donor}} = 0.3, 0.5, 0.7$  で混合した CO<sub>2</sub> 吸収剤を調製後, 速やかに粘度測定に用いた. 粘度測定にはコーンプレート形状を備えた粘弾性測定装置 (Anton Paar MCR 302) を使用し, コーンプレート直径 75 mm で測定をした. 本測定は各 CO<sub>2</sub> 吸収剤がニュートン流体か否かの確認と, 粘度の組成および温度依存性を確認することを目的とした.

## 3. 結果および考察

### 3.1. CO<sub>2</sub> 吸収容量の組成依存性

DBU と imidazole, DBU と indole, DBU と pyrrole を混合した CO<sub>2</sub> 吸収剤をそれぞれ, DBU-Im, DBU-In, DBU-Pyr と略記し, 25 °C および 40 °C での CO<sub>2</sub> 吸収容量に対するプロトンドナー組成の影響を図 1 に示した.

25 °C において, DBU-Im, DBU-In, DBU-Pyr の CO<sub>2</sub> 吸収容量が最大になるのはそれぞれ  $x_{\text{donor}} = 0.6, 0.5, 0.5$  であり, 40 °C において, 各吸収剤の CO<sub>2</sub> 吸収容量が最大となる組成は全ての吸収剤において  $x_{\text{donor}} = 0.5$  であった. CO<sub>2</sub> 吸収容量が最大となるプロトンドナー組成が  $x_{\text{donor}} = 0.5$  付近であることは, CO<sub>2</sub> 吸収機構が DBU : プロトンドナー = 1 : 1 に近いことを示唆していると考えられる.

### 3.2. CO<sub>2</sub> 吸収容量の温度依存性

DBU-Im の CO<sub>2</sub> 吸収容量は全ての組成において 40 °C よりも 25 °C の値が大きい結果となり, これは  $x_{\text{donor}} = 0.5$  の先行研究<sup>2)</sup>と反対の傾向であった.

DBU-In の CO<sub>2</sub> 吸収容量は  $x_{\text{donor}} = 0.5, 0.6, 0.7$  において, 25 °C よりも 40 °C の値が大きかった. CO<sub>2</sub> 通気前の DBU-In は, その他の吸収剤と比較して, 目視でわかるほど粘性が大きかった. 温度の上昇に伴って DBU-In の粘性が低下し, 物質移動を促進したものと考えられる.

一方で, DBU-Pyr の CO<sub>2</sub> 吸収容量に対する温度依存性は見られなかった. DBU-Pyr は CO<sub>2</sub> の通気量の増加に伴って, 徐々に固化現象が観察された. このことが温度変化させても CO<sub>2</sub> 吸収容量が大きく変化しない要因の一つであると考えられる.

Effect of Mixed Composition on CO<sub>2</sub> Absorption Properties of  
Superbase-Heterocyclic Amine Binary Systems  
Ryusei NATSUHORI, Tomoki TAKAHASHI and Taka-aki HOSHINA

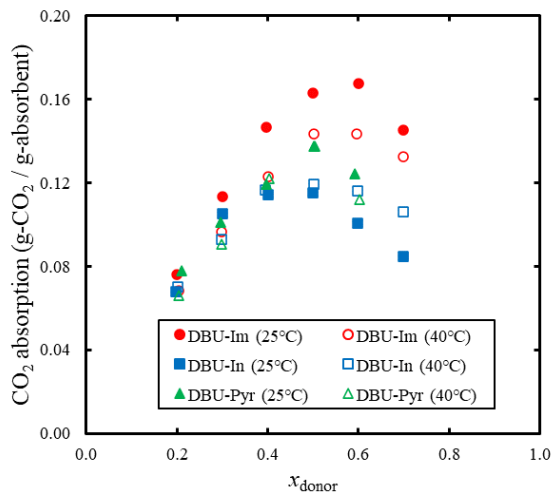


図1 CO<sub>2</sub> 吸収容量と組成の影響

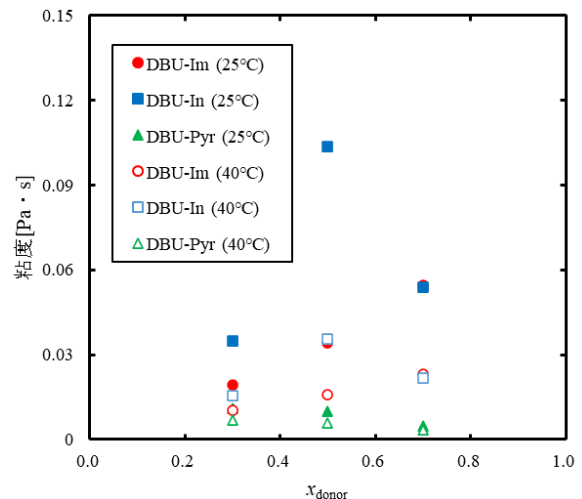


図3 各吸収剤の粘度と組成の関係

### 3.3. CO<sub>2</sub> 吸収剤の粘度測定結果

DBU と imidazole, indole, pyrrole をそれぞれ組成比  $x_{\text{donor}} = 0.5$  で混合した DBU-Im, DBU-In, DBU-Pyr の 25 °C, 40 °C における粘度測定実験結果を図2に示した。

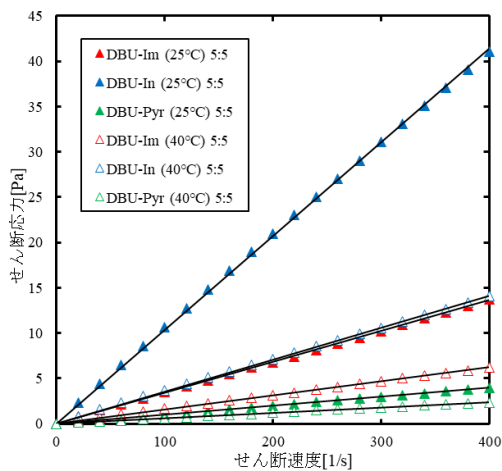


図2 各吸収剤の粘度測定実験結果

各 CO<sub>2</sub> 吸収剤 の  $x_{\text{donor}} = 0.3, 0.7$  における粘度測定実験結果から図2と同様に、せん断速度 [s<sup>-1</sup>] とせん断応力 [Pa] の比例関係が確認され、ニュートン流体であることがわかったため、せん断速度 [s<sup>-1</sup>] に対するせん断応力 [Pa] の比から粘度 [Pa·s] を求めた。求めた各吸収剤の粘度と組成の関係を図3に示した。

全ての吸収剤において、25 °C よりも 40 °C の粘度が低くなる傾向を示した。DBU-Im は  $x_{\text{donor}}$  の増加に伴い粘度が増加する傾向を示し、DBU-Pyr は  $x_{\text{donor}}$  の増加に伴い粘度が減少する傾向を示した。しかし、DBU-In は他の CO<sub>2</sub> 吸収剤と異なる傾向を示した。DBU-In は  $x_{\text{donor}} = 0.5$  において最も高い粘度を示しており、25 °C と 40 °C の粘度の差が著しく大きい。これは DBU と indole の相互作用が他のプロトドナーと比較して強いことを示唆しており、CO<sub>2</sub> 吸収プロセスに大きく影響していると考えられる。

### 4. 結言

本研究では DBU-Im, DBU-In, DBU-Pyr の CO<sub>2</sub> 吸収容量と粘度の組成依存性および温度依存性を調査した。

DBU-In の  $x_{\text{donor}} = 0.5$  で最大の粘度を示すことはプロトンアクセプターとプロトドナーの相互作用力、溶媒構造、CO<sub>2</sub> との反応機構に密接に関係していると考えられるため、より高性能な CO<sub>2</sub>-BOLs の設計指針を得るためにはさらなる研究が必要である。

今後は密度測定や CO<sub>2</sub> 吸収後の吸収剤の粘度測定に研究を展開していきたい。

### 参考文献

- 1) D. J. Heldebrant *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, **171**, 794-800 (2010).
- 2) Zhu, X. *et al.*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 8192-8198 (2017).