

温度応答性をもつアミン系ポリマー吸着剤による CO₂ 吸着

日大生産工(院) ○若林 優太 日大生産工 高橋 大輔

1. 緒論

大気中の CO₂ 濃度が記録的な高水準(約 415 ppm) に達している。そこで、人為的な CO₂ 吸着技術により、大気中の CO₂ をいかに削減するかが世界的な課題となっている。吸着した CO₂ を脱着するための温度は 80～120℃ と高い。吸着剤の劣化と運転コストの観点から、脱着温度の低下が強く望まれている。

従来、CO₂ 吸着には液体アミンによるバブリングが採用されてきた。しかし、揮発性アミンの損失、腐食、再生段階での高いエネルギー消費といった欠点があるため、産業界は代替の回収システムを待ち望んでいる。アミンで官能基化された多孔質材料は、その高い吸着能力と湿式含浸法という簡単な合成手順により、脚光を浴びている。

わずかな温度変化で CO₂ ガスを可逆的に処理できる吸着材料の開発として、約 31℃ に下限臨界溶液温度 (LCST) を有する *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAm) と第三級アミン基を有するアミン系材料を共重合した。その結果温度応答性マイクロゲル粒子の水溶液が、小さな温度間隔の冷却・加熱サイクルで生じる温度相転移を通じて、CO₂ を可逆的に吸脱着できることを報告した¹⁾。

ポリエチレンイミン (PEI) は、低分子量のアミンよりも熱安定性が高く、酸化条件にも

耐性がある。また、水分の存在下で CO₂ 吸着が促進されるという特性も産業用途に魅力的である。分岐ポリエチレンイミン (BPEI) は第一級、第二級、第三級アミンを含み、CO₂ 吸着特性は第一級>第二級>第三級の順である²⁾。BPEI を樹脂に含浸させることで CO₂ 脱着温度を 70℃ まで下げられたことが報告されている³⁾。また、BPEI をイオン液体に共含浸させることで、脱着温度を 50℃ まで下げられることも報告された⁴⁾。ただ、イオン液体は毒性が高く、生分解性が低いため、環境中での使用は魅力的ではない。そこで直鎖状ポリエチレンイミン (LPEI) に焦点を当てた。LPEI の吸着容量は BPEI と比較すると若干低いですが、酸化条件に対する耐性ははるかに優れている。また、BPEI の 3 つの異なるアミンの中で、第一級アミンは最も求核性が高く、p*K*_a 値が最も高い。よって、第二級アミンを有する LPEI はより低温での CO₂ 脱着を可能にする⁵⁾。

そこで、LCST を有するポリエチルオキサゾリン (PEOx) に着目した。Fig.1 に PEOx に対する酸加水分解により調製される PEI/EOx の化学反応式を示す。PEOx は酸加水分解によってオキサゾリン基がはずれエチレンイミンユニットをランダムに持つエチルオキサゾリン (PEI/EOx) に調製できる。LPEI は上限臨界溶液温度 (UCST) を有している。

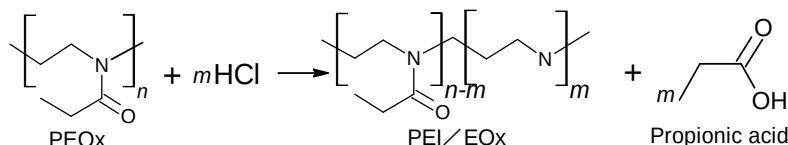


Fig.1 Chemical reaction equation of PEI/EOx prepared by acid hydrolysis of PEOx

CO₂ Adsorption using Temperature-responsive Amine-based Polymer Adsorbents

Yuta WAKABAYASHI and Daisuke TAKAHASHI

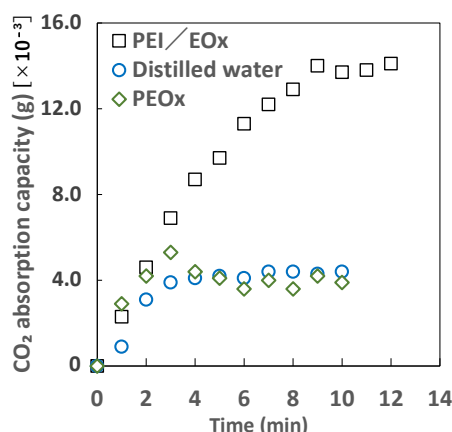


Fig. 2 Evaluation of CO₂ absorption capacity over time at 25°C and pH7 for distilled water, 30 wt% PEI/EOx and 30 wt% PEOx

PEOx は酸加水分解において塩酸の添加量で UCST と LCST の性質を制御できる。

本報告では、LCST を示す高分子である PEOx と EI/EOx の CO₂ 吸着性能を確認するために、CO₂ に対し吸着評価をした。

2. 実験

30 wt の PEOx, BPEI, PEI/EOx 水溶液および蒸留水を 10 mL バイアル瓶に 5 g 調製した。25°Cにおいて、CO₂ ガス流量は最小限でバブリングした。PEOx と PEI/EOx の水溶液、蒸留水の pH は 7, BPEI 水溶液の pH は 9 とした。CO₂ 吸着量変化は電子天秤による質量変化によって評価した。

3. 結果および考察

Fig.2 に PEI/EOx, PEOx 水溶液および蒸留水の質量の経時変化を示す。蒸留水と PEOx は 4 分以降に、EI/EOx は 9 分以降に質量がほぼ一定となった。PEOx は 5.3×10^{-3} g, 蒸留水は 4.4×10^{-3} g, PEI/EOx は 14.0×10^{-3} g の質量変化を示した。以上の結果から溶媒損失がないと考えられる。また PEOx に EI ユニットの付与されたことにより CO₂ 吸着性能が発現したと考えられる。

Fig.3 に時間に対する BPEI 水溶液の質量変化を示す。BPEI は、10 分程度で急激な CO₂

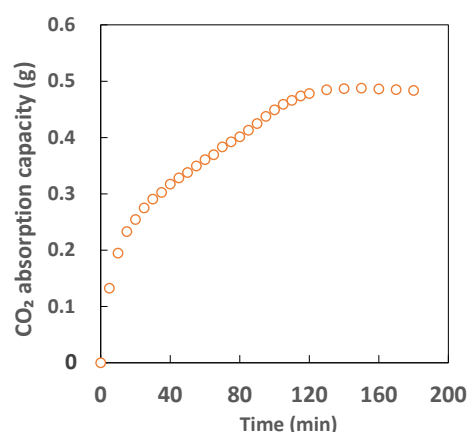


Fig. 3 Evaluation of CO₂ absorption capacity over time at 25°C and pH9 for 30 wt% BPEI

吸着挙動を見せ、120 分程度で最大 0.488 g, 32.5 mg/g の吸着量を示した。Hack ら⁴⁾が、30 wt% BPEI/SiO₂ を用いた場合では、77.5 mg/g の吸着量を示しており、32.5 mg/g と比べ半分以下であった。

4. まとめ

LCST を有する高分子である PEOx と EI/EOx の CO₂ 吸着性能を確認するために、CO₂ に対し吸着評価した。最大吸着量の違いから PEOx を酸加水分解し PEI/EOx として調製することにより、PEOx より高い CO₂ 吸着性能を発現することが示唆された。BPEI と PEI/EOx で有するアミン基が異なるため、それぞれが pH に対しどのような依存性をもつか研究を進める。

参考文献

- 1) Yu, Hoshino. et al *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18177-18180
- 2) Wang, X. Song, C. *Catal. Today* **2012**, 194, 44-52.
- 3) Wang, W. et al *Chem. Eng. J.* **2020**, 399, 125734.
- 4) Weissnar, F. Gau, A. Hack, J. Maeda, N. Meier, D. M. *Energy Fuels* **2021**, 35, 9059-9062.
- 5) Hack, J. et al *Energies* **2022**, 15, 1075.