

ポリエチレンイミン/エチルオキサゾリンの調製および CO₂ 吸脱着評価

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)に達しており、気候変動を押し進めていることから、CO₂濃度の削減が世界的な課題となっている。回収したCO₂を工業的に有用なメタンなどの原材料として活用するためにCO₂を脱着させる必要があるが、化学吸収法において使用している低分子アミンからのCO₂脱着では、80~120℃の高温を要することによる揮発性アミンの損失、装置の腐食、および脱着時の高いエネルギー消費といった課題がある。そのため、産業界では新たなCO₂回収材料やシステムの開発が求められている。

Yue¹⁾らは、少ない温度変化でCO₂を可逆的に吸脱着できる材料を開発した。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と第三級アミン基を有するアミン系モノマーとの共重合体であるマイクロゲル粒子は、冷却・加熱のわずかな温度サイクルにより温度応答性を示し、CO₂の可逆的吸脱着が可能であることを報告している。

Wang²⁾らは、第一級、第二級、第三級アミン基を有する分岐型ポリエチレンイミン (BPEI) のCO₂吸着能力が第一級>第二級>第三級アミン基の順に低下することを報告した。また、BPEI をシリカに含有することで脱着温度を約70℃まで低下できることを報告している³⁾。

Hack⁴⁾らは、第二級アミン基を有する LPEI

が BPEI に比べ吸着量が高く、より低温での CO_2 の脱着が可能であることを報告した。

LCST を有する高分子であるポリエチルオキサゾリン (PEOx) は、酸加水分解によってオキサゾリン基が離れ、第二級アミン基をもつ EI ユニットをランダムに有するポリエチレニン/エチルオキサゾリン (PEI/EOx) を調製することができる (Fig.1)。須田⁵⁾は、酸加水分解時に添加する塩酸量により EI 組成を制御でき、低 EI 組成では LCST、高 EI 組成では上限臨界溶液温度 (UCST) を示すことを報告した。本研究では、LPEI の構造をもち、EI 組成および温度応答性を制御できる PEI/EOx を使用した。この PEI/EOx の CO₂ 吸脱着特性を明らかにするため、温度、EI 組成および pH の CO₂ 吸脱着量への影響を評価した。

2. 実験

〈コロイド滴定による EI 組成評価〉

調製した PEI/EOx の EI 組成をコロイド滴定によって算出した。0.15 wt% PEI/EOx 水溶液 1.00 mL, 蒸留水 30 mL, トルイジンブルー溶液 2~3 滴をコニカルビーカーに秤りとった。その溶液に N/400 PVSX 溶液を滴下し、溶液が青色から赤紫色へと変化した点を滴定終点として EI 組成を算出した。

〈PEI/EO_x 水溶液の CO₂ 吸脱着量評価〉

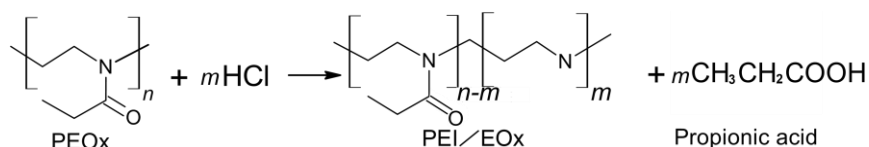


Fig.1 Chemical reaction of PEI/EOx prepared by acid hydrolysis of PEOx

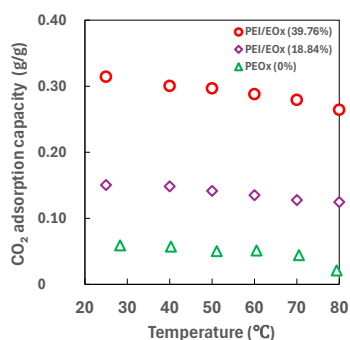


Fig. 2 CO₂ absorption capacity of PEI/EOx with different EI compositions at various temperatures. Experimental Condition : pH13.00, EI composition 0%, 18.84%, 39.76%, Concentration of solution 10wt%.

pH13, 濃度 10 wt%一定において, 各 EI 組成の PEI/EOx 水溶液を 10 mL バイアル瓶に 5 g 採取した。25~80°Cにおいて, 4 mL/min の CO₂ ガス流量でバブリングし, 質量変化から CO₂ 吸収量を評価した。

同様に, 温度 25°C, 濃度 10 wt%一定において, pH を 8~13 に調整した PEI/EOx 水溶液の CO₂ 吸収量を評価した。

CO₂ 吸収後の PEI/EOx 水溶液に N₂ をバブリングし, 質量変化から CO₂ 脱着量を評価した。

3. 結果および考察

コロイド滴定の結果, 調製した PEI/EOx 中の EI 組成が 18.84, 24.43, 39.76, 61.75% であることが分かった。

Fig.2 に, EI 組成の異なる PEI/EOx 水溶液の CO₂ 吸収量の温度依存性を示す。温度の上昇に伴い CO₂ 吸収量は減少し, 25°C付近で最大吸収量を示した。また, EI 組成の増加に伴い CO₂ 吸収量が増加した。18.84%と 39.76%の 10 wt% PEI/EOx 水溶液の CO₂ 吸収量から PEOx 水溶液分を引いた CO₂ 吸収量は, 0.0913 g/g, 0.2551 g/g だった。18.84%と 39.76% PEI/EOx 水溶液はそれぞれ 1.064×10^{-3} mol, 2.587×10^{-3} mol の EI ユニットを含んでおり, それらの EI ユニットに対する CO₂ 吸収量である 0.0936 g/g, 0.2277 g/g と近かった。

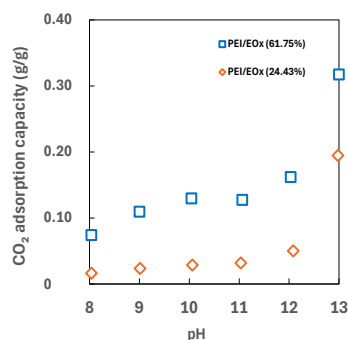


Fig. 3 CO₂ absorption capacity of PEI/EOx aqueous solutions with different initial pH values. Experimental Condition : pH 8~13, EI composition 24.43%, 61.75%, Concentration of solution 10 wt%.

Fig.3 に測定開始前の PEI/EOx 水溶液の pH と CO₂ 吸収量の関係を示す。測定開始前の pH の上昇に伴い CO₂ 吸収量が増加した。また CO₂ 吸収後, pH が 7~8 付近まで下がった。(1) 式に第二級アミン基と CO₂ の反応式を示す。

$$R_2NH + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons R_2NH_2^+ + HCO_3^- \quad (1)$$
CO₂ 吸収量の増加は, 測定開始前の pH 上昇によりアミン基の脱プロトン化が進み, CO₂ と反応可能な非プロトン化アミン基の割合が増加したためと考えられる。

また, CO₂ 脱着速度評価において, 30°C一定で PEI/EOx 水溶液の質量を測定した結果, CO₂ の脱着が確認できた。

4. まとめ

PEI/EOx は 39.76% EI 組成, pH13 および 25°Cといった条件で, CO₂ 吸収量が高かった。CO₂ 吸収した PEI/EOx から CO₂ の脱着が確認された。

参考文献

- 1) M. Yue, *Polymer Journal*,. **2017**, 49, 601-606.
- 2) X. Wang, *Catal. Today* **2012**, 194, 44-52.
- 3) W. Wang, *Chem. Eng. J.* **2020**, 399, 125734.
- 4) J. Hack, *Energies* **2022**, 15, 1075.
- 5) 須田将史, 日本大学大学院生産工学研究科修士論文 **2005**