

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05584

研究課題名(和文)ドライオン液体による二酸化炭素吸収性能評価

研究課題名(英文)Carbon dioxide absorption performance of Dry Ionic Liquids

研究代表者

佐藤 満 (Satoh, Mitsuru)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：10143679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：化石燃料から放出される二酸化炭素の回収材として現在産業的に用いられているのは、低分子アミンの濃厚水溶液であるが、二酸化炭素の分離と吸収材の再生のため行う100℃以上の高温処理のため吸収材の劣化や大気中への放散が起きるのが克服すべき課題となっている。本研究課題では、高温下でも化学的に安定でほとんど蒸発しない二酸化炭素吸収性イオン液体を用い、それを「ドライ物質」と呼ばれる粉末形状とすることにより、吸収速度を画期的に上昇させることに世界で初めて成功した。最終的に、アミノ酸系イオン液体を利用することで、低分子アミン系と同等以上の吸収性能と優れたリサイクル性を併せ持つ新規吸収材の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Concentrated aqueous solutions of low molecular weight amines are industrially utilized as absorbent for carbon dioxide gas from the fossil fuel. However, this absorption material contains a problem to be solved that it suffers degradation and liberation to the air during the thermal treatment at a temperature higher than 100℃ which is done for collection of carbon dioxide and recycle of the absorbent. In the present subject we utilized carbon dioxide-absorbing ionic liquids (IL) which are stable and hardly evaporate during the thermal treatment, and for the first time succeeded in dramatic acceleration of the absorption speed by transforming the IL into a powdery material called "Dry Matter". Finally, we successfully developed a novel carbon dioxide absorption material that unites equal or superior performance and recyclability to those of the small amines by employing amino acid-derived ILs.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：二酸化炭素吸収材料

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素吸収材料として現在産業レベルで使われている低分子アミン水溶液では、100 以上での材料再生時に、アミンの分解や大気中への放出をさけることができず、よりエコフレンドリーな吸収材料の開発が必要とされている。

これらの問題を回避する吸収材料として常温で液体でありながら実質的に蒸発せず、熱安定性に優れたイオン液体が注目されている。イオン液体の中には二酸化炭素を化学的に吸収できるものも多いが、一般に粘性が高く、吸収速度が遅いという欠点がある。

一方、我々は世界に先駆けて、マイクロオーダーのイオン液体液滴の周りをナノオーダーの疎水化シリカ微粒子でコーティングすることにより「ドライ物質」(DM)の一種である粉末状の「ドライイオン液体」(D-IL)とすることに成功している。D-IL は非常に大きな表面積を有するため、吸収速度の大幅な向上が期待される。

2. 研究の目的

上記をふまえ、二酸化炭素吸収性イオン液体を DM 形態(粉末状)とする手法を確立し、調製した D-IL につき吸収性能評価、リサイクル性能評価を行い、産業レベルでの高性能二酸化炭素吸収材料の設計指針を示すことを目的とする。

3. 研究の方法

二酸化炭素吸収能力の高いイオン液体を選択し、疎水化シリカ微粒子(旭化成ワッカーシリコン、Wacker HDK^RH18)を 15wt% 用いての D-IL の調製条件を探った。調製が困難な場合は、粉末状とする上での水の添加効果を調査した。水を加えて調製した D-IL の吸収性能を向上させるため、アミノ基含有高分子を添加した系での DM を調製した。これらの調製した DM につき二酸化炭素吸収を低圧(~1atm)条件で測定し、物質あたりと質量あたりの吸収能力、吸収速度の3点により能力評価した。吸収測定は、25 インキュベーター中に設置した耐圧ガラスシリンダーへ測定サンプルを入れ、そこへ導入した二酸化炭素の圧力低下を観測することにより行った。また、産業レベルより低温(80)条件下で吸収二酸化炭素を脱離させることにより、より厳しい条件下でリサイクル性能を評価した。

4. 研究成果

(1) 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([bmim][ace])を用いた D-IL 調製と二酸化炭素吸収性能評価

優れた二酸化炭素吸収能力を持つことが知られている[bmim][ace]を用いてD-ILの調製を試みたが、表面張力が低いため成功しなかった。そこで水を添加した系で試みたところ、水分含量を 60%とすることで粉末状の

DM が得られた。このサンプルと水を加えないバルク系で二酸化炭素吸収実験を行ったところ、前者で 0.29mol/mol と優秀であったのに対し、後者では 0.037mol/mol と吸収能の大幅な劣化が観察された。この原因はこのイオン液体の二酸化炭素吸収機構で重要な酢酸イオンによるイミダゾール環からの水素引き抜きが、酢酸アニオンの水和により妨害されるためと推定された。

(2) アミノ酸系イオン液体(AA-IL)を用いた DM 調製と二酸化炭素吸収性能評価

二酸化炭素吸収能力が水分の存在により劣化しにくいことが知られている AA-IL を用いて各種実験を行った。用いたアミノ酸はグリシン(Gly)、アラニン(Ala)、リシン(Lys)の3種で、水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液との当量中和により、それぞれ含水率 55%,54%,60%の AA-IL 水溶液([N₂₂₂₂][Gly], [N₂₂₂₂][Ala], [N₂₂₂₂][Lys])を調製し、DM 調製を試みたところ、すべて粉末状サンプルが得られた。

得られた3種のサンプルにつき二酸化炭素吸収能力を測定した。図1に[N₂₂₂₂][Gly]のバルク系を含む4サンプルの吸収実験結果を示す。バルク系の横軸のスケールが異なることに注目すると DM 系サンプルの吸収速度はバルク系より約 50 倍早いことがわかる。また、リシン系で特に吸収量が大きいのは、リシン一分子あたり二個のアミノ基を有するためと思われる。Mol/mol での吸収能力

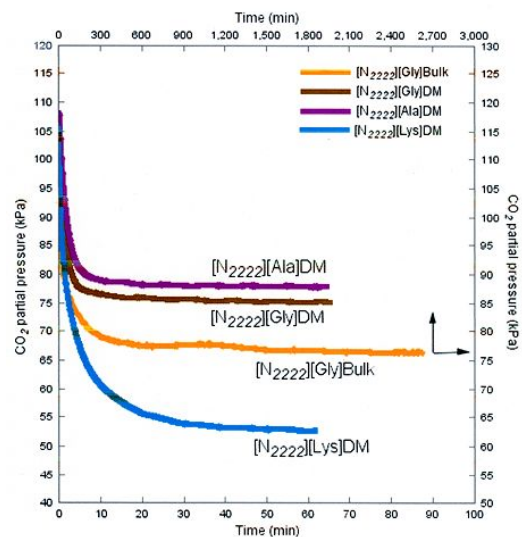


図1 AA-IL の二酸化炭素吸収実験

は、図の凡例順に 0.63,0.59,0.69,1.4 と得られた。産業的に用いる場合、吸収材料の質量ベースでの吸収能力が重要となる。その際、含水率は低い方がよいため、調製した DM へ 40 と 80 で赤外線照射して含水率を低下させた。これらのサンプルについて得られた吸収性能をモルベースと質量ベースと比較して図2に示す。どちらの指標でも中程度の含水率で吸収性能の低下がみられるが、こ

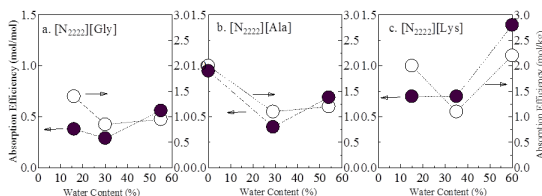


図2 吸収性能の含水率依存性の比較 (○: mol/mol, ●: mol/kg)

の原因は不明である。注目すべきは [N₂₂₂₂][Ala]系で、含水率0の系で特に高い吸収性能を示しており、産業用途に利用可能な系であることがわかった。

(3) AA-IL系DMのリサイクル性能評価

上記3種のAA-ILで調製したDMのリサイクル性能を評価した。通常の吸収測定後、各サンプルを80℃で熱処理することにより吸収されていた二酸化炭素を脱着させた。この操作に伴い、水分も蒸発するため、二酸化炭素再吸収実験の前に、各サンプルを温度25℃、湿度100%に保ったインキュベーター内に6時間放置することで、水分含量の回復を図った。実際、この操作によりGlyとAla系では当初の含水率の90%以上まで、Lys系では70%以上回復することがわかった。この様にして測定した吸収性能の回復率を表1-3に示す。いずれの場合も、80%程度の吸収性

表1 Gly系DMのリサイクル性能

Gly	含水率 (wt%)	Recovery (%)
1回目	55	—
2回目	52	85
3回目	51	88

表2 Ala系DMのリサイクル性能

Ala	含水率 (wt%)	Recovery (%)
1回目	55	—
2回目	52	80
3回目	51	79

表3 Lys系DMのリサイクル性能

Lys	含水率 (wt%)	Recovery (%)
1回目	60	—
2回目	46	77
3回目	42	72

能は保持できることがわかった。より高温での熱処理を採用すれば、100%に近い吸収性能の回復が期待できることから、AA-ILを用いたDMは吸収速度、吸収性能、リサイクル性能に優れた画期的な二酸化炭素吸収材料として極めて有望であることがわかった。

(4) ポリアミン共存系

AA-IL水溶液を用いたDMでは、二酸化炭素吸収能の低い水分を多く含むため、質量ベースでの吸収能が低くなることは避けられない。この点を改善するため、二酸化炭素と化学的に反応するアミノ基を含むポリマーを加えたDMを調製し、その吸収性能とリサイクル性について検討した。

ポリアミンとしてポリアリルアミン(PAIAm)とポリエチレンイミン(PEI)のそれぞれ10%と30%水溶液を用い、GlyやLys系ILとの混合溶液(含水率60%)を用いてDM調製を試みた。PEI/Lys系では粉末状DMが調製できたが、PAIAm系ではGly系のみ粉末となった。両サンプルにつき吸収性能評価を行ったところ、どちらもポリマー単独系、イオン液体単独系の吸収性能から見積もられる理論値を上回る結果となった。この原因としては、水よりもILの方が、ポリアミンの吸収性能を高めるためと推定される。

これらのDMサンプルのリサイクル性能を評価したところ、PAIAm/Gly系で約20%、PEI/Lys系で約50%となり、ポリアミンを加えない場合に比べて大きく低下した。特にPAIAm系の場合、リサイクル測定のための熱処理により、水に不溶のゲル状物質となった。これはポリマー側鎖のアミノ基と二酸化炭素の熱反応により尿素結合が生成されたためと考えられる。この結合生成は不可逆なので、当然二酸化炭素吸収能力は失われ、リサイクル性能低下をもたらしたと推定される。

(5) ポリアミン共存系のドライゲル調製と性能評価

加熱処理にともなう尿素結合生成を防ぐため、あらかじめ化学架橋を導入してアミノ基の接近を妨害する手法を試みた。PAIAm、PEIともに架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルを5mol%加えたLys系でDM調製を試みたが、PEI系のみ10%で粉末状DMの調製に成功した。このドライゲルサンプル(含水率57%)につき二酸化炭素吸収性能を測定したところ、モルベースで1.4、質量ベースで2.0と、溶液系とほぼ同程度の性能であった。同サンプルのリサイクル性能を評価したところ吸収能の回復率は約70%であった。加熱処理後の水分含量の回復が溶液系に比べて劣ったため(57%→34%)吸収性能の回復度も低かったものと推定される。ゲルとすることで機械的強度は向上させることができるため、産業用途の二酸化炭素吸収材料としてのゲル状DMの利用は有

望であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Masaya Miyake, Mitsuru Satoh, CO₂ absorption performance of “Dry Matter” prepared with amino acid-based ionic liquids, Green and Sustainable Chemistry, 査読有、Vol.7, 2017, 203-216

<https://doi.org/10.4236/gsc.2017.73016>

Mayuko Ishihara, Masaya Miyake, Mitsuru Satoh, CO₂ absorption by “Dry Ionic Liquids”, Green and Sustainable Chemistry, 査読有、Vol.6, 2016, 167-181

<http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2016.64016>

〔学会発表〕(計 6 件)

佐藤 満、アミノ酸系ドライ物質を用いた二酸化炭素吸収材料の調製と性能評価
第 27 回日本 MRS 年次大会、2017

西山 昂希、三宅 雅也、佐藤 満、アミノ酸イオン液体を利用した新規ドライ物質の調製と CO₂ 吸収材料としての性能評価、第 55 回高分子と水に関する討論会、2017

西山 昂希、三宅 雅也、佐藤 満、アミノ酸系イオン液体を利用した新規ドライ物質の調製と CO₂ 吸収材料としての性能評価、第 66 回高分子討論会、2017

三宅 雅也、西山 昂希、佐藤 満、ポリアミン含有ドライイオン液体の調製と二酸化炭素吸収性能評価、第 66 回高分子年次大会、2017

三宅 雅也、佐藤 満、高分子含有ドライイオン液体の二酸化炭素吸収性能評価、第 54 回高分子と水に関する討論会、2016

三宅 雅也、佐藤 満、高分子含有ドライイオン液体の二酸化炭素吸収性能評価、第 65 回高分子討論会、2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 満 (SATOHI Mitsuru)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：10143679

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし