

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05595

研究課題名（和文）環境調和型溶媒がアミンの酸化劣化に及ぼす反応場効果の検証

研究課題名（英文）Verification of the reaction field effect of environmentally friendly solvents on the oxidative degradation of amines

研究代表者

山田 秀尚（Yamada, Hidetaka）

金沢大学・先端科学・社会共創推進機構・准教授

研究者番号：60446408

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：CO<sub>2</sub>回収はカーボンニュートラル社会のキーテクノロジーとして位置づけられる。現在、排ガス等からCO<sub>2</sub>を回収する際に用いられているアミン溶液では、特にその酸化劣化耐性が実用上の課題となっている。アミン溶液の溶媒は水であることが多いが、有機溶剤やイオン液体などの非水溶媒を用いた溶液の開発も盛んである。そこで、本研究では、アミンの酸化劣化反応について、その溶媒依存に関する詳細を、量子化学計算等によって明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、アミン溶液のアミン分子構造や溶媒種を変えることで、溶液の酸化劣化耐性が大きく改善できる可能性が示唆された。また、量子化学計算によって、アミンの酸化劣化に係るキーリアクションが明らかとなり、さらに、劣化初期過程における一連の反応のエネルギダイアグラムが得られた。以上のような成果が、今後のCO<sub>2</sub>回収技術開発において、液の耐久性向上や回収プロセスのオペレーションコストの低減に繋がることを期待できる。

研究成果の概要（英文）：CO<sub>2</sub> capture is recognized as a key technology for a carbon-neutral society. Currently, the amine solutions used to capture CO<sub>2</sub> from exhaust gases and other sources pose a practical challenge, particularly in terms of their resistance to oxidative degradation. The solvent for amine solutions is often water, but there is also active development of solutions using non-aqueous solvents such as organic solvents and ionic liquids. In this study, we used quantum chemical calculations and other methods to clarify the details of the solvent dependence of the oxidative degradation reaction of amines.

研究分野：化学

キーワード：アミン 遷移状態理論 酸化劣化 溶媒効果 CO<sub>2</sub>回収

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

アミン水溶液は前世紀より天然ガスや産業ガスの CO<sub>2</sub> 除去工程に利用されてきたが、今世紀に明確化した地球温暖化を背景に、その需要が急速に高まっている。すでに、火力発電所等、大規模排出源からの CO<sub>2</sub> 回収は実用段階にあるが(図 1) 近年は分散した中小規模の排出源を含め、あらゆる分野での対応が迫られている。このような情勢の変化によって、従来のアミン水溶液による CO<sub>2</sub> 回収技術の課題、すなわち「再生時の高エネルギー消費」「溶液の揮発性」「アミンの酸化劣化」などのデメリットが顕在化している[1]。

上述の課題の本質は、溶媒である水に帰される部分が多い。当該回収技術では、アミンとの可逆的化学反应によって、CO<sub>2</sub> を混合ガスから選択的に分離する。代表的なアミンであるモノエタノールアミン (MEA) では次の反応が支配的である。



溶媒が水である場合、本反応の生成系はより安定化するため、溶液の再生(逆反応)には高温(約 120°C)で大きなエネルギーを必要とする(図 1)。再生工程が高温であれば、比熱の大きい水の昇温(顕熱)や溶液の蒸発(潜熱)に伴うエネルギー消費が大きくなる。さらに、高温工程はアミンの酸化劣化を促進する。水は「環境調和型溶媒」とされることが多いが、本文脈ではむしろ「環境非調和型」であると言える。そこで、CO<sub>2</sub> 回収用アミン溶液の溶媒を水以外のもの、すなわち有機溶媒やイオン液体に置き換える研究開発が活発に行われている[1]。

アミン溶液の溶媒を非水溶媒とした場合、反応性が変わり、CO<sub>2</sub> 回収時の消費エネルギーの低減が可能である。研究代表者はこのことを、溶媒の誘電率をパラメータとした量子化学計算モデルを用いて予測した[2]。近年、非水溶媒は回収エネルギーを低減し、低温再生(100°C 以下)を可能とするとの実験報告も多い。イオン液体などの溶媒では揮発性を抑制することもできる。一方、溶媒がアミンの酸化劣化に及ぼす影響については、ほとんど議論されていない。低温再生では酸化反応が抑制される筈だが、温度の考慮だけでは不十分である。なぜなら、溶媒は、アミンと CO<sub>2</sub> との反応に対してのみならず、アミンの酸化においても「反応場」として作用するからである。

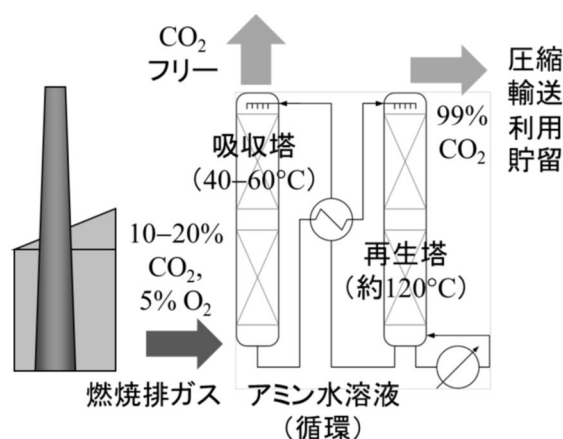


図 1 CO<sub>2</sub> 回収プラント

## 2. 研究の目的

本研究課題の核心的「問い」は、「アミン溶液の溶媒がアミンの酸化反応に及ぼす反応場効果」に対するものである。本研究は対象を「アミンの酸化劣化初期過程」に絞り(図 2) その素反応に反応場(溶媒和)が及ぼす影響を精査する。そのために、アミン-CO<sub>2</sub> 系に対して研究代表者らが構築した理論計算モデルを拡張して適用する[2,3]。誘電率等をパラメータとして各種溶媒を系統的に選び、反応機構を検証し、溶媒がもたらす反応場の効果を理解することを目的とする。

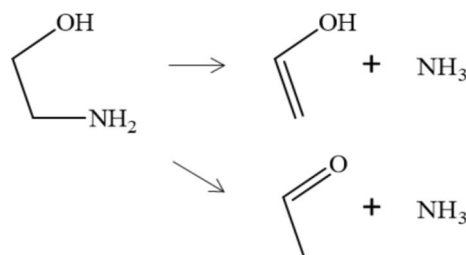


図 2 MEA の酸化劣化初期過程の例

## 3. 研究の方法

密度汎関数法 (B3LYP/6-31g(d)) で構造最適化計算を行った。溶媒効果は、溶媒和モデル SMD[2,3]により考慮した。

## 4. 研究成果

示唆されたエチレングリコール溶媒中での MEA の酸化劣化反応機構を図 3 に示す。MEA ペルオキラジカルが系中で H ラジカルを引き抜くことによって生成する活性種 (MEA-2-OOH) から、脱水反応或いは脱過酸化水素反応を経て、エノール、イミン、或いはエナミンが生成しうる。図 4 では、それらの反応について、遷移状態の解析結果を含めて、エンタルピーの変化を比較した。図 3 に示したように、溶媒分子であるエチレングリコール分子と MEA-2-OOH が分子間水素結合によって 6 員環構造を形成し、その複合体が遷移状態を経て、生成系に至る。

る。その際、特に脱水によって生じるケトン ( $\text{H}_2\text{NC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ ) が安定であることがわかった。また、本解析では、エチレングリコール 1 分子のみを露わに取り扱い、反応場としてのエチレングリコール溶媒は SMD 法で連続体として考慮している。ここで、露わに取り扱ったエチレングリコール分子はそのままにしつつ、反応場を真空とすると、25~34 kcal/mol 程度であった活性化エンタルピーは、51~56 kcal/mol 程度と顕著に増大した。以上のように、アミン酸化過程におけるキリアクションにおいて、溶媒分子は分子レベル及び連続体がもたらす反応場効果のいずれにおいても、大きな影響を与えることが示された。

図 5 には、新たな  $\text{CO}_2$  回収剤として注目を集めるイソホロンジアミン (IPDA) [4] に関する解析結果を示した。

溶媒が水やエチレングリコールの場合、図 3 で示したように、溶媒分子が 6 員環形成による反応促進に寄与するが、ジメチルスルホキシド (DMSO) のような溶媒では、そのような構造を形成しえないため、図 5 に示したような 4 員環を経ることとなる。結果、DMSO では約 210 kcal/mol、水やエチレングリコールでは約 140 kcal/mol と、活性化エンタルピーに大きな溶媒依存が生じた。また、それらの活性化エンタルピーは MEA の場合に比べて有意に大きい。すなわち、アミンの分子構造やアミン溶液の溶媒を変えることで、アミンの酸化劣化を抑制することが可能であることが示唆された。

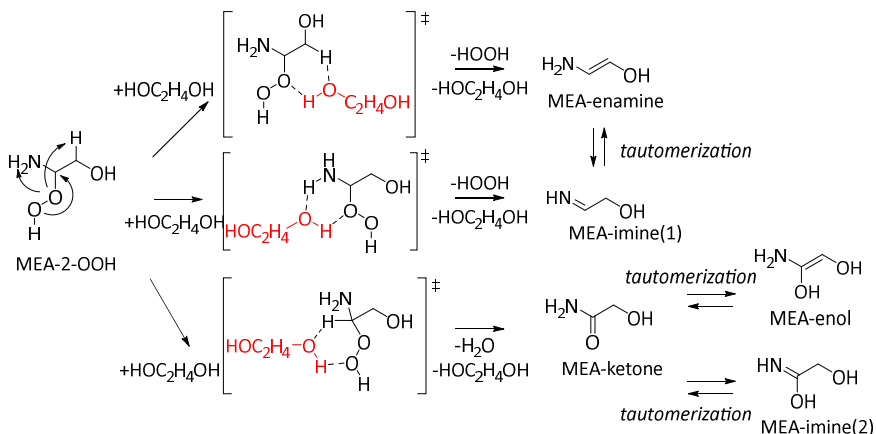


図 3 エチレングリコール溶媒中の MEA の酸化劣化機構

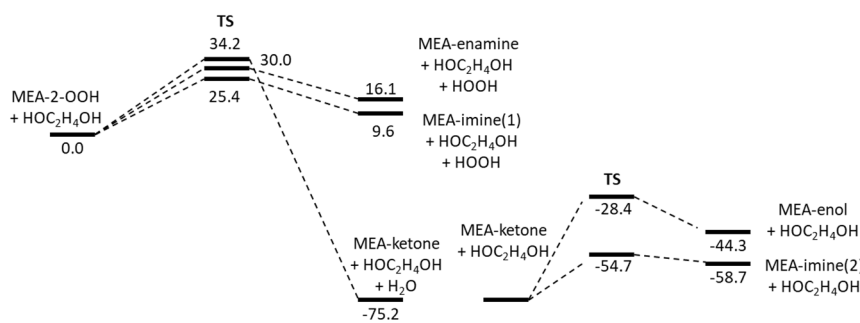


図 4 MEA イミン等の生成反応のエネルギーダイアグラム (溶媒: エチレングリコール; 単位: kcal/mol)

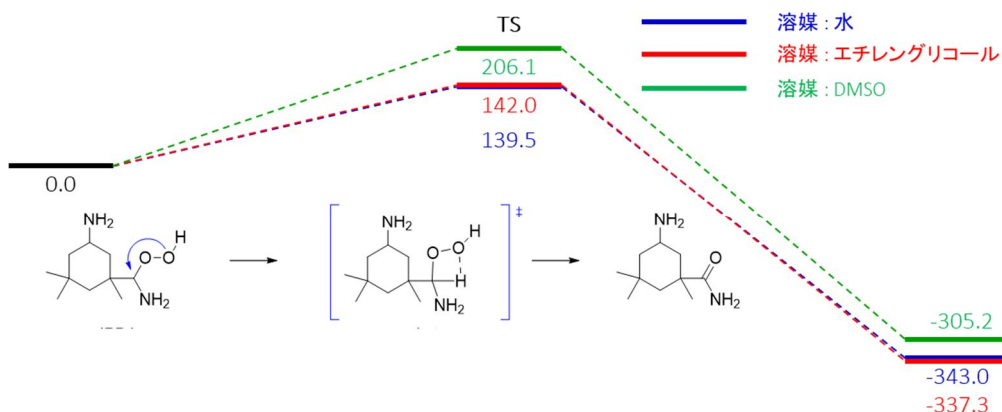


図 5 IPDA の酸化によるケトン生成反応のエネルギーダイアグラムの溶媒依存 (単位: kcal/mol)

- [1] H. Yamada, Polym. J. **53**, 93-102 (2021).  
 [2] H. Yamada, J. Phys. Chem. B **120**, 10563-10568 (2016).  
 [3] H. Yamada et al., J. Phys. Chem. A **115**, 3079-3086 (2011).  
 [4] S. Kikkawa et al., ACS Environ. Au **2**, 354-362 (2022).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kuroki Nahoko, Suzuki Yuki, Kodama Daisuke, Chowdhury Firoz Alam, Yamada Hidetaka, Mori Hirotohi	4. 巻 127
2. 論文標題 Machine learning-boosted design of ionic liquids for CO2 absorption and experimental verification	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2022 ~ 2027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c07305	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Yuki, Kodama Daisuke, Mori Hirotohi, Kuroki Nahoko, Chowdhury Firoz Alam, Yamada Hidetaka	4. 巻 61
2. 論文標題 CO2/hydrocarbon selectivity of trihexyl(tetradecyl)phosphonium-based ionic liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 16584 ~ 16592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.2c02281	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Vu Quyen Thi, Yamada Hidetaka, Yogo Katsunori	4. 巻 62
2. 論文標題 Stability of polyamine based adsorbents to gas impurities for CO2 capture	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 2442 ~ 2445
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ito Fuminori, Sugimoto Rie, Mori Misato, Yamada Hidetaka	4. 巻 33
2. 論文標題 Development of a polyvinyl alcohol/sodium polyacrylate composite polymer membrane with cesium carbonate as a mobile carrier for high performance CO2 capture	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymers for Advanced Technologies	6. 最初と最後の頁 1677 ~ 1684
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pat.5630	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagumo Ryo, Omori Kohei, Muraki Yukihiro, Iwata Shuichi, Mori Hideki, Yamada Hidetaka	4. 巻 60
2. 論文標題 Correlation between macroscopic diffusion rates and microscopic interactions in ethylene glycol-based solvents	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 13368 ~ 13376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.1c02033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Fuminori, Yamada Hidetaka	4. 巻 44
2. 論文標題 Physical properties of microspheres prepared by blending poly(lactide-co-glycolide) and poly lactide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of Materials Science	6. 最初と最後の頁 20-1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12034-020-02310-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Fuminori, Nishiyama Yuriko, Sugimoto Rie, Mori Misato, Yamada Hidetaka	4. 巻 58
2. 論文標題 High performance CO <sub>2</sub> -facilitated transport membrane fabricated by compounding amine-terminated dendrimer in composite of polyvinyl alcohol and water-absorbing agent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Macromolecular Science, Part A	6. 最初と最後の頁 849 ~ 859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/10601325.2021.1961589	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山田秀尚	4. 巻 18
2. 論文標題 何故、大気からCO <sub>2</sub> を回収すべきか	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 研究開発リーダー	6. 最初と最後の頁 42 ~ 44
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山田秀尚	4. 巻 1
2. 論文標題 二酸化炭素分離回収の技術動向	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 化学装置	6. 最初と最後の頁 37～42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Hidetaka	4. 巻 53
2. 論文標題 Amine-based capture of CO2 for utilization and storage	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 93～102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-00400-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okamoto Kazuhiro, Muta Kensuke, Yamada Hidetaka, Higuma Ryosuke, Ashikari Yosuke, Nagaki Aiichiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Elucidation of the kinetic stabilities of carbenoid species by integration of theoretical and experimental studies	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Reaction Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 1173～1178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3RE00648D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ito Fuminori, Yamada Hidetaka	4. 巻 63
2. 論文標題 Effect of process conditions on CO2 permeance and selectivity of polyvinyl alcohol/sodium polyacrylate membrane	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polymer-Plastics Technology and Materials	6. 最初と最後の頁 1319～1328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/25740881.2024.2329971	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山田秀尚	4. 巻 87
2. 論文標題 空気からのCO2回収・貯留のライフサイクルアセスメント	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 化学工学	6. 最初と最後の頁 278～278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 11件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 H. Yamada
2. 発表標題 Amine-Based Capture of CO2 for Utilization and Storage
3. 学会等名 e-ASIA Joint Research Program International Environment Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Q. T. Vu, H. Yamada, K. Yogo
2. 発表標題 Polyamine-Based Adsorbents for CO2 Capture
3. 学会等名 16th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Hoshina, K. Fujita, M. Okada, T. Takahashi, T. Tsuji, H. Yamada
2. 発表標題 Carbon Dioxide Absorption Effect on Electric Conductivities for Aqueous Solution of 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)ethanol, and 2-(Butylamino)ethanol at 313.2 K
3. 学会等名 19th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田秀尚
2. 発表標題 空気からのCO2回収 (DAC) をめぐる最新動向、課題と展望
3. 学会等名 化学工学会第88年会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 黒木菜保子、鈴木祐輝、児玉大輔、Firoz A. Chowdhury、山田秀尚、森寛敏
2. 発表標題 電子状態インフォマティクス・合成・精密測定による高CO2吸収性イオン液体の実現
3. 学会等名 第45回ケモインフォマティクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田秀尚
2. 発表標題 CO2分離回収・資源化による炭素循環
3. 学会等名 CO2分離回収・資源化コンソーシアム第5回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Yamada
2. 発表標題 Physical Chemistry of Amine-Based Carbon Dioxide Separation
3. 学会等名 9th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (招待講演)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 高原優、上田哲也、山田秀尚、江波進一、原田明、藪下彰啓
2. 発表標題 二酸化炭素分離・回収技術に使用されるエタノールアミンとオゾンの水溶液中での反応速度
3. 学会等名 第26回大気化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田秀尚
2. 発表標題 CO2分離回収による炭素循環
3. 学会等名 分離技術会年会2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田秀尚
2. 発表標題 CO2回収技術基盤を強化するアミン-CO2系の研究
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田秀尚
2. 発表標題 計算化学を用いたアミン系CO2分離材料の解析と設計
3. 学会等名 日本膜学会第46年会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岡本和紘、牟田健祐、山田秀尚、樋熊亮輔、芦刈洋祐、永木愛一郎
2. 発表標題 高速フロー反応によるハロゲン含有C1カルベノイド種の包括的反応性に関する研究
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 山田秀尚
2. 発表標題 CO2回収技術（吸収法・吸着法・膜分離法）の基礎、動向と展望
3. 学会等名 第32回吸着シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田秀尚
2. 発表標題 アミンを用いたCO2分離回収技術の基礎、動向と展望
3. 学会等名 化学工学会分離プロセス部会講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田秀尚
2. 発表標題 二酸化炭素回収・利用・貯留（CCUS）をめぐる動向と展望
3. 学会等名 第123回バイオマス・新エネルギー利用研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Yamada
2. 発表標題 Amine-Based Capture of CO2 for Utilization and Storage
3. 学会等名 70th Annual Meeting of Taiwan Institute of Chemical Engineers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 山田秀尚ほか	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 336
3. 書名 脱炭素と環境浄化に向けた吸着剤・吸着技術の最新動向	

1. 著者名 山田秀尚ほか	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 586
3. 書名 CO2の分離・回収・貯留技術の開発とプロセス設計	

1. 著者名 山田秀尚ほか	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 234
3. 書名 メタネーションとグリーン水素の最新動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------