

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19876

研究課題名（和文）純液体アミンを用いる高効率二酸化炭素吸収・放散システムの構築と機能評価

研究課題名（英文）Development and evaluation of a highly efficient carbon dioxide absorption and desorption system using pure liquid amine

研究代表者

鹿又 宣弘（Nobuhiro, Kanomata）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：40221890

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ジエチレントリアミン誘導体（DETAs）を純液体として用い、高効率なCO₂回収システムの構築と評価を行った。市販原料から7種類のDETAsを合成し、CO₂吸収・放散性能を測定した結果、参照物質であるジエタノールアミン（DEA）に比べて約1.5倍優れたCO₂吸収性能を示した。また、吸収後のCO₂放散率は80%以上、エチル基を有するDETAでは100%に達し、高効率かつ再現性の高いCO₂回収システムの実現が可能となった。さらに、DFT計算およびスペクトル測定の結果から、DETAsがモル比2:1でCO₂を捕捉する安定な会合体を形成し、カルバミン酸が主要生成物であることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、純液体アミンであるジエチレントリアミン誘導体（DETAs）を用いた高効率なCO₂回収システムの構築に成功した点にある。DETAsは、既存のジエタノールアミン（DEA）に比べて約1.5倍のCO₂吸収性能を示し、吸収後のCO₂放散率も80%以上と極めて高い。この結果は、エネルギー消費を抑えながらCO₂回収効率を向上させる可能性を示しており、学術的には新たな吸収材の開発と反応機構の解明に貢献する。また、社会的には、持続可能なCO₂削減技術の実現に寄与し、地球温暖化対策として重要な役割を果たすことが期待される。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to develop a highly efficient CO₂ capture system using neat liquid diethylenetriamines (DETAs). Seven types of DETAs were synthesized, and their CO₂ absorption/desorption performances were measured. The results demonstrated that DETAs had ~1.5 times greater CO₂ absorption than the reference diethanolamine (DEA). Moreover, post-absorption CO₂ release exceeded 80% efficiency, with the DETA having ethyl groups achieving 100% CO₂ release. This indicates the potential for a highly efficient CO₂ capture system. DFT calculations and spectral measurements revealed that DETAs form stable complexes with a 2:1 molar ratio for CO₂ capture, with carbamic acid as the main product. This study showed the potential for CO₂ capture technology using neat liquid amines, representing a significant advance toward carbon capture and storage (CCS) technologies. It also highlighted the importance of molecular design in improving CO₂ capture efficiency.

研究分野：有機化学

キーワード：地球温暖化対策 二酸化炭素回収 CCS ジエチレントリアミン カルバミン酸 純液体吸収液

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

地球温暖化による気候変動は人類にとって緊急の課題であり、特に温室効果ガスである二酸化炭素(CO₂)の排出削減は不可欠である。過去 100 年間での全球平均気温の異常は、19 世紀後半の産業革命前の時代と比較して 0.74°C の上昇を示している¹⁾。1750 年には 278 ppm であった CO₂ 濃度は 2021 年には 415.7 ppm に達し、49% の増加を記録している²⁾。気候変動に関する政府間パネル (IPCC) 第 6 次評価報告書³⁾によると、CO₂ 排出の削減が行われなければ今世紀末には大気中の CO₂ 濃度は 1100 ppm に達し、気温は 3.3-5.7°C 上昇する可能性がある。さらに、2300 年までには CO₂ 濃度が 2100-2200 ppm に達し、気温上昇は 6.6-14.1°C に及ぶと予測されている。これらの CO₂ 濃度と地表の平均気温上昇との相関関係は古気候データによっても裏付けられている³⁾。例えば、約 300 万年前の中期鮮新世においては、現在と同様に大気中の CO₂ 濃度が約 400 ppm であり、気温は 19 世紀末と比較して 2.5-4.0°C 高かった。また、約 5000 万年前の始新世初期には、CO₂ 濃度が 1100-2500 ppm であり、気温は 19 世紀末より 10-18°C 高かったことが知られている。これらの時代は人為的な CO₂ 排出がないため、温室効果が平衡状態に達したときの気温変化を示している。このため、現在全ての CO₂ 排出を停止したとしても、さらに 1-3 °C 程度の気温上昇が容易に予測されることから、カーボンニュートラルの実現が強く求められている。

従来の CO₂ 吸収方法の一つにアミン溶液を用いた化学吸収法がある。しかし、従来のアミン水溶液は CO₂ の吸収と放散の効率が不十分であり、比熱の大きな水を溶媒とするためエネルギー消費も高い。そこで本研究では、アミン水溶液の問題点を克服するため、純液体アミンを用いることを提案する。ここでは、CO₂ 吸収時のカルバメート形成を想定し、対称性のよい 2 級・3 級の複合アミン分子を設計することを着想した。一般に、2 級アミンはカルバメートを形成すると、もう一分子の 2 級アミンがカルバミン酸のプロトン受容体として働くため、CO₂ の吸収量は物質質量比で 50% が限界となる。しかし、3 級アミンが分子内に存在する場合、理論上、対アミン物質質量比で最大 100% の CO₂ を吸収することが可能である。

以上の背景から、本研究は純液体アミンを用いることで、現行の CCS 技術の課題解決に寄与することを目的としている。

2. 研究の目的

低炭素社会および炭素循環社会の構築は、2050 年までに温室効果ガスを実質 100% 削減するという目標に向けた重要な課題である。工場などから排出される CO₂ の大規模回収法として一般的に化学吸収法が用いられており、吸収液には主に混合アミンの水溶液が使用されている。上述の通り、この方法では水溶液の性質上、アミンと結合した CO₂ を分離・回収する放散過程において高いエネルギーが必要となり、熱効率に課題がある。一方で、CO₂ 吸収・放散性能に優れたアミンを水溶液ではなく純液体として用いる CO₂ 回収システムは、エネルギー効率の観点から非常に有望であるが、実用的な開発はおろか研究例もほとんど存在しない。これは、低粘性でありながら単位重量あたりにおいて十分な窒素含有量を有するアミン分子の設計が困難であるためである。

そこで本研究では、カルバメート形成が容易で CO₂ 吸収に優れた 2 級アミン部位とカルバメートのプロトン受容体となる 3 級アミン部位を分子内に持ち、さらにアミン飛散を抑制するに十分な分子量 (分子量 > 200) を有する新たな機能性アミン分子を設計することとした。具体的には、分子の両端に 3 級アミン部位を有するジエチレントリアミン誘導体 (DETAs) を合成し、これらを純液体アミンとして用いる高効率な CO₂ 吸収・放散システムの開発を目指す。これらの目標を達成することにより、温室効果ガス実質 100% 削減というカーボンニュートラルの実現に貢献することを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、エネルギー効率の高い CO₂ 回収システムの構築を目指し、ジエチレントリアミン誘導体 (DETAs) を純液体アミンとして使用するための具体的な方法を以下の通りに進めた。

まず、市販品であるビス(2-クロロエチル)アミン塩酸塩を出発原料として、種々の 2 級アミンを用いてジエチレントリアミン誘導体 (DETAs) を合成した。この合成プロセスは、大量生産に対応できるように 3 工程以内で行うことを設計指針とした。具体的には、ビス(2-クロロエチル)アミン塩酸塩に対して 2 級アミンを置換させ、目的とする 7 種類のアミン **1a-g** を得た。

次に、各 DETAs の CO₂ 吸収および放散性能を評価した。純液体アミン 5 g に対して模擬排気ガス (CO₂ 濃度 13% を含む窒素ガス) を流速 100 mL/min で通気し、吸収液の重量変化を測定することで CO₂ の吸収量を求めた。CO₂ 放散は、CO₂ を吸収したアミン液を 85°C で 1 時間攪拌することで行い、同じく吸収液の重量変化を測定して CO₂ の放散量とアミンの再生効率を評価した。さらに、密度汎関数法 (DFT 法) による計算を用いて、DETAs が CO₂ と結合した後の化学構造を理論的に解析し、吸収および放散メカニズムを詳細に理解した。これにより、実験データとの整合性を確認し、分子設計の指針を得ることとした。

以上の評価法に基づき、優れた CO₂ 吸収・放散性能を持つ機能性アミン分子を探索し、DETAs を純液体として用いた場合の最適化合物を見出すことを目指した。

4. 研究成果

4.1 DETAs の合成

本研究では、市販のビス(2-クロロエチル)アミン塩酸塩を出発原料とする既知の合成法を参考に⁴⁾、ジエチレントリアミン **1a-g** を 1 工程、22-80% 収率で合成した (図 1)。

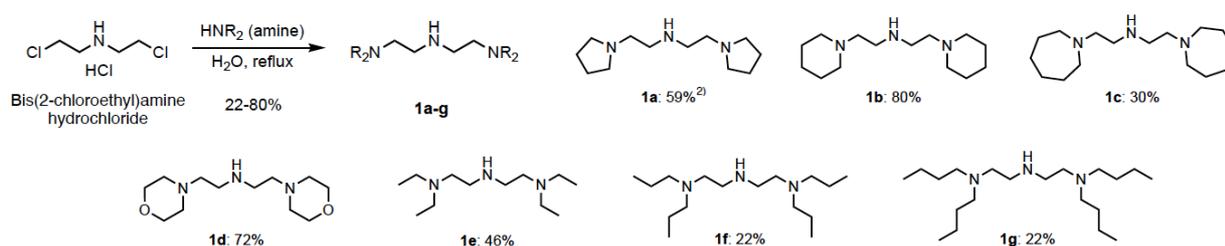


図 1. ジエチレントリアミン誘導体 DETAs の合成

合成された DETAs の化学構造と純度を確認するために、NMR および IR スペクトルによる生成物の解析を行った。NMR では各アミンの特有の化学シフトが確認され、IR では特徴的なカルボニルの振動モードが観測された。これにより、合成した **1a-g** が図 1 記載の分子構造を有し、かつ高純度で合成されていることを確認した。

以上の手法により、ジエチレントリアミン誘導体 **1a-g** を効率的に合成し、CO₂ 吸収液としての基盤を確立することができた。

4.2 CO₂ 吸収・放散性能の評価

本研究では、合成したジエチレントリアミン誘導体 (**1a-g**) の CO₂ 吸収・放散性能を詳細に評価した。測定結果を図 2 に示す。

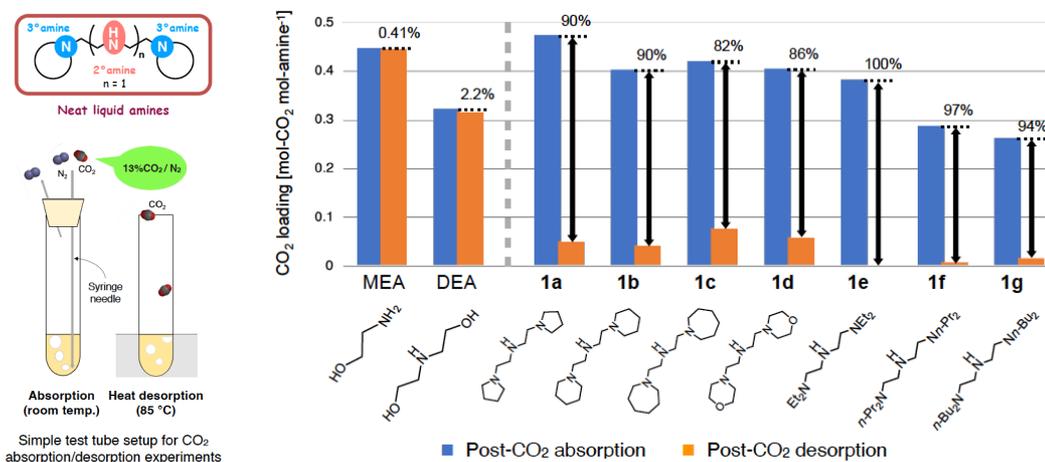


図 2. 純液体アミン **1a-g** による CO₂ 吸収後 (青) および放散後 (橙) の負荷量と放散率

CO₂吸収測定の結果、純液体アミンのうち **1a** が参照アミンあるモノエタノールアミン (MEA) よりも優れた CO₂吸収性能を有し、吸収量は 0.47 mol-CO₂ mol-amine⁻¹ min⁻¹であった。また、**1a-e** が参照アミンであるジエタノールアミン (DEA) よりも優れた CO₂吸収能力を示した (図 2)。次に、CO₂放散実験を行った結果、全ての DETAs が 82-100%の高い再生効率を示した。特に **1a** および **1e** は、それぞれ 90%および 100%の再生効率を達成した (図 2)。参照アミンである MEA および DEA の純液体は放散過程においてほとんど CO₂を放出しなかったことから、**1a-g** のすべてで参照アミンよりも大幅に優れた CO₂放散性能が確認された。

4.3 NMR および IR スペクトル解析

合成された DETAs の CO₂吸収前後の化学構造を詳細に解析するため、**1e** の CO₂吸収前後における¹H および¹³C-NMR スペクトルを測定した (図 3 左)。

CO₂吸収後の¹H-NMR スペクトルでは、吸収前には見られなかったカルバミン酸のプロトンに相当する新たなシグナル ($\delta \approx 9.5$ ppm) が出現し、CO₂付加体の生成が確認された。同様に、¹³C-NMR スペクトルにおいても、CO₂吸収前には存在しないカルボニル炭素に帰属する新たなシグナルが観測された ($\delta \approx 160$ ppm)。これにより、同様に CO₂付加体の形成が確認された。

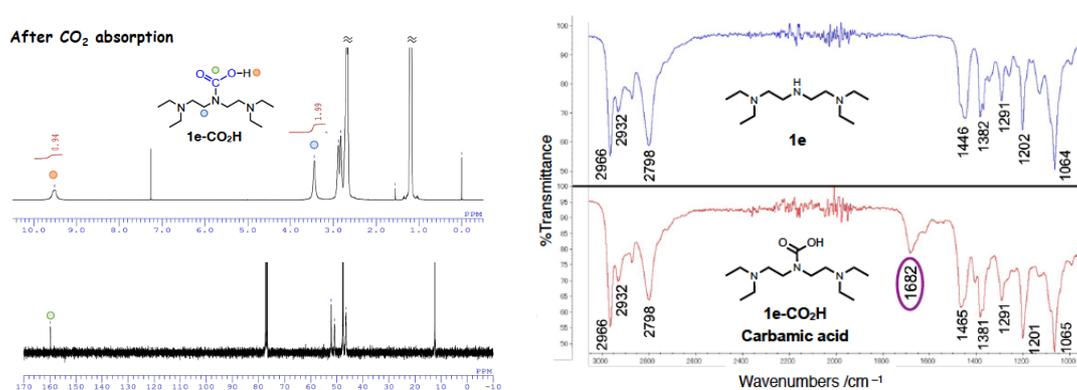


図 3. CO₂吸収後の¹H および¹³C NMR スペクトル (左) と IR スペクトル (右)

続いて、IR スペクトル測定を行い、**1e** の CO₂吸収前後における分子構造の変化を解析した (図 3 右)。吸収後の IR スペクトルには CO₂吸収前には存在しないカルボニルの伸縮振動が出現し、カルバミン酸に特徴的な 1682 cm⁻¹の吸収ピークとして観測された⁵⁾。この吸収帯は、カルバミン酸のカルボニル基に特有のものであり、CO₂の化学吸収による生成物としてカルバミン酸が形成されたことを示している。

以上の NMR および IR スペクトル解析の結果から、**1a-g** は CO₂を吸収してカルバミン酸を生成することが確認された。これにより、今回設計したジエチレントリアミン DETAs が高効率な CO₂吸収液として機能することが明らかとなった。

4.4 DFT 計算結果に基づく CO₂付加体の想定構造

本研究では、ジエチレントリアミン誘導体 (DETAs) と CO₂の相互作用を理論的に解析するため、DFT 計算により吸収後の化学種についての妥当性を評価した。

実験結果より **1a** は参照アミンを越える吸収量を示したものの、CO₂吸収量が 0.5 mol-CO₂ mol-amine⁻¹を超えなかったことから、CO₂付加体と未反応アミンが 1:1 で安定な会合体を形成しているものと予想した。この想定に基づき、DFT 計算により付加体の最安定構造を検証した。

まず、初期配座の絞り込みには Host-Ligand Coordination Search を使用し、その後に詳細な構造最適化とエネルギー計算を行った。具体的には、COFLEX 9.0 を用いた Host-Ligand Coordination Search で初期配座を絞り込んだ後、HF/3-21G での予備最適化を経て ω B97X-D/6-31G*による幾何最適化を行い、最終的には ω B97X-V/6-311+G(2df,2p)を用いてエネルギー計算を行った (図 5)。

計算の結果、**1a** と CO₂の相互作用により生成されるカルバミン酸と **1a** の会合体 (図 6 左) と、カルバメートと **1a** のプロトン付加体の会合体 (図 6 右) の最安定構造が得られた。カルバミン酸と **1a** の会合体の最安定構造は、カルバメートと **1a** のプロトン付加体の会合体よりも 24.74 kJ/mol 安定なことが示され

た。この結果から、純液体 **1a** は CO₂吸収後にカルバミン酸を生成する経路がエネルギー的に有利であり、生成したカルバミン酸が未反応の **1a** と水素結合を形成して安定な会合体を形成することが妥当であることが示された。

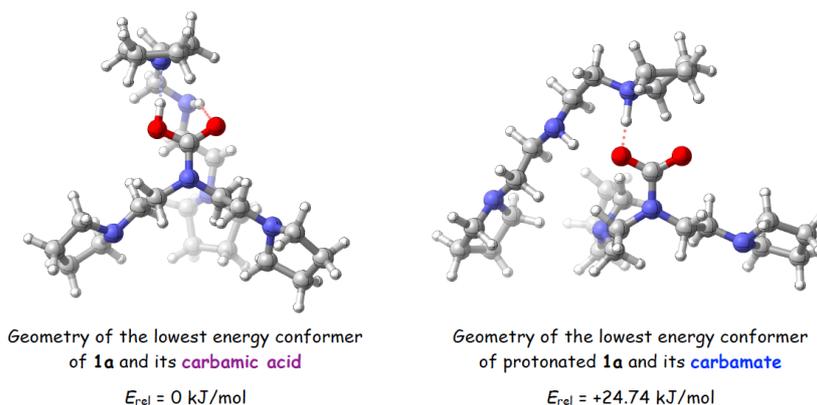


図5. 想定される純液体アミン **1a** の CO₂ 付加会合体と DFT 計算結果、カルバミン酸会合体（左）とカルバメート会合体（右）

4.5 推定反応機構

DETA_s が CO₂ を化学的に吸収する反応機構を以下のように推定した。まず、DETA_s の 2 級アミン部位が CO₂ 分子と反応し、双性イオン中間体を与える。この中間体は短寿命であることが知られており、直ちにカルバミン酸を生成する⁶⁾。この過程は、2 級アミンの求核攻撃により進行し、カルバミン酸が形成される。この反応において、DETA_s は CO₂ と反応してカルバミン酸 (R₂NCOOH) を生成し、生じたカルバミン酸が未反応である DETA_s の 2 級アミン部位および 3 級アミン部位と 2 系統の水素結合を形成することで安定化される。

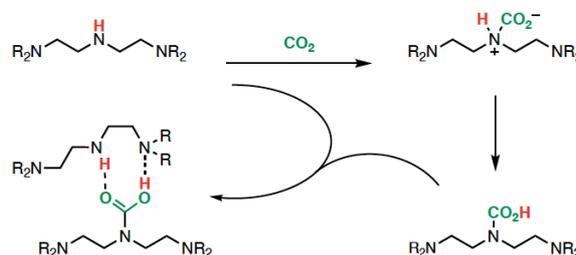


図6. 想定反応機構

この反応機構は実験結果とよく整合しており、DETA_s は理論上 CO₂ と 2:1 の比で反応し、吸収することが示唆された。

以上の DFT 計算結果と推定反応機構により、ジエチレントリアミン誘導体 (DETA_s) の CO₂ 吸収および放散メカニズムが明らかとなり、DETA_s が高効率な CO₂ 吸収材として非常に有望であることが確認された。今後は、これらの知見を基にさらなるアミン分子の改良を行うことで、さらに高効率なアミン吸収液の開発を目指した研究を進めていく予定である。

4.5 参考文献

- 1) Jpn Meteor. Agency, https://ds.data.jma.go.jp/tcc/tcc/products/gwp/temp/ann_wld.html
- 2) Jpn Meteor. Agency, https://www.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2_e.html
- 3) IPCC AR6, <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/chapter/technical-summary/>
- 4) Günther, T.; Fiedel, M.; Glos, M.; Hubel, R.; Schubert, F. Bispyrrolidinylamines as catalysts for the production of polyurethanes, WO2016020138 A1 2016-02-11.
- 5) Foo, G. S.; Lee, J. J.; Chen, C.-H.; Hayes, S. E.; Sievers, C.; Jones, C. W. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 266–276.
- 6) Teranishi, K.; Ishikawa, A.; Nakai, H. *J. Comput. Chem. Jpn.* **2016**, *15*, A15–A29.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 堀莉里花、鹿又宣弘
2. 発表標題 ジエチレントリアミン溶液を用いた模擬燃焼排ガスからのCO2回収性能評価
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒井沙穂、鹿又宣弘
2. 発表標題 大気圧CO2吸収性能に対するアミン分子の効率的スクリーニングシステムの開発
3. 学会等名 第83回有機合成化学協会関東支部シンポジウム - 新津シンポジウム -
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀莉里花、鹿又宣弘
2. 発表標題 ジエチレントリアミンを用いた模擬燃焼排ガスからのCO2回収性能の評価
3. 学会等名 第83回有機合成化学協会関東支部シンポジウム - 新津シンポジウム -
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鹿又宣弘、堀莉里花
2. 発表標題 Efficient CO2 Capture and Release from Simulated Combustion Exhaust Gas Using Neat Liquid Amines and Their Ethylene Glycol Solutions
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 Grand Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池田由菜、堀莉里花、鹿又宣弘
2. 発表標題 ジエチレントリアミン・イオン液体混合吸収液を用いるCO2吸収・放散性能評価
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 堀莉里花、千賀菜央、鹿又宣弘
2. 発表標題 燃焼排気ガスからの効率的なCO2回収を指向したアミン吸収液の開発とその性能評価
3. 学会等名 第52回複素環化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池田由菜、堀莉里花、鹿又宣弘
2. 発表標題 燃焼排気ガスからの効率的なCO2回収を目指したジエチレントリアミン・イオン液体混合吸収液の性能評価
3. 学会等名 第52回複素環化学討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------