

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19859

研究課題名（和文）精密周波数制御マイクロ波を用いたアミン吸収剤の再生による高効率CO₂回収研究課題名（英文）Efficient regeneration of CO₂-rich amine solutions by frequency-controlled microwaves

研究代表者

椿 俊太郎 (Tsubaki, Shuntaro)

九州大学・農学研究院・准教授

研究者番号：90595878

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：アミンを用いた化学吸収法において、吸収液の加熱によるCO₂脱離に多大なエネルギーを必要とする。本研究は、マイクロ波による分子高選択的な加熱により、アミン吸収液やポリエチレンジアミン（PEI）吸収液からのCO₂脱離の促進を実証した。アミンおよびPEI水溶液の複素誘電率を測定し、CO₂吸収により誘電正接（ $\tan \delta$ ）が大きく向上することを見出した。CO₂リッチアミンではカルバメートや重炭酸イオンの形成により導電率が向上し、 $\tan \delta$ が高まることが示された。また、マイクロ波（2.45 GHz）や高周波（200 MHz）の照射により、急速昇温とCO₂の脱離加速が可能であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気中へのCO₂排出抑制による地球温暖化防止のため、CO₂分離回収における技術革新と、分離回収コストの飛躍的低下が求められる。アミン吸収液による化学吸収法は大規模実証試験が進み、実用化が進むCO₂分離回収技術であるが、CO₂を含んだリッチ吸収剤からのCO₂の脱離と再生に多大なエネルギーを必要とする。本課題ではアミン吸収液に高選択的に作用するマイクロ波に着目し、吸収剤自身のマイクロ波吸収性の向上により、急速なCO₂脱離を実現した。今後、簡便なCO₂の回収方法として応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：A large amount of energy is required to desorb CO₂ by heating the absorbent solution in chemical absorption methods using amines. This study demonstrated the acceleration of CO₂ desorption from amine and polyethyleneimine (PEI) absorbent solutions by molecular selective heating using microwaves. We measured the complex dielectric constants of amine and PEI aqueous solutions and found that the dielectric loss tangent ($\tan \delta$) was greatly improved by CO₂ absorption. CO₂-rich amines showed improved conductivity and increased $\tan \delta$ due to the formation of carbamate and bicarbonate ions. We also demonstrated rapid temperature increases and accelerated desorption of CO₂ by microwave (2.45 GHz) or radio-frequency (200 MHz) irradiation.

研究分野：触媒化学

キーワード：マイクロ波 高周波 化学吸収法 アミン吸収剤

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気中への CO₂ 排出抑制による地球温暖化防止のため、CO₂ 分離回収における技術革新と、分離回収コストの飛躍的低減が求められる。アミン吸収液による化学吸収法は大規模実証試験が進み、実用化が進む CO₂ 分離回収技術であるが、CO₂ を含んだリッチ吸収剤からの CO₂ の脱離と再生に多大なエネルギーを必要とする。

一方、既往のエネルギー多消費型の化学プロセスに対して、マイクロ波加熱を用いて物質選択的な高速加熱による熱的非平衡状態を形成することで、反応促進や温度低下による省エネルギー化が期待される。また、再生可能エネルギーの普及に伴い、化石資源に依存しない電化プロセスが求められている。上記の背景のもと、応募者らはマイクロ波によって化学反応を制御する手法の研究開発を進めるとともに、化学反応に適した新マイクロ波化学反応装置を開発し、CO₂ やバイオマス等を利活用する技術へ展開してきた。

我々は既往の研究において、マイクロ波により CO₂ 脱離が促進されることを実証した。アミン系吸収剤が CO₂ を吸収することでマイクロ波応答性が高まるとともに、マイクロ波の局所的な集積が CO₂ 脱離を促進することを見出した。そこで、CO₂ 吸収特性とマイクロ波吸収特性を両立したアミン吸収剤の開発と、より高選択的にアミン吸収液に作用するマイクロ波装置の開発により、さらに CO₂ 脱離を促進する。本方法により、理論的なエネルギー量での CO₂ 回収が可能になると着想した。

上記の背景の下、本課題では吸収剤に高選択的に作用するマイクロ波帯域に着目し、吸収剤自身のマイクロ波吸収性の向上と新規マイクロ波加熱装置の開発を組み合わせることで、効率的な CO₂ 回収システムを構築することを目的とした。従来、マイクロ波化学には 2.45 GHz という固定された周波数が用いられてきたが、分子とマイクロ波の相互作用は周波数に大きく依存するため、真に有効な周波数を用いていない。近年、マイクロ波加熱の著しい技術革新が起きており、従来のマグネトロンに代わり、窒化ガリウム (GaN) を搭載した半導体増幅器が普及してきた。半導体発振器はマグネトロンと比較して、周波数や出力、位相を厳密かつ自在に制御することができる。被照射物の誘電特性と共振する周波数のマイクロ波を入力することで、高い加熱効率が得られる。反応に最適な周波数のマイクロ波を照射することにより、これまでにない低消費電力なマイクロ波化学プロセスが実現できると期待される。さらに、高周波帯域のマイクロ波は浸透深さが大きいいため、水に対して 2 cm 程度しか浸透しない従来の 2.45 GHz よりもスケールアップが容易である。また、波長が長く平行平板間に容易に閉じ込めやすいため、簡単に漏洩防止することができる。

2. 研究の目的

本研究において CO₂ 吸収特性とマイクロ波吸収特性を両立したアミン吸収剤と、より高選択的にアミン吸収液に作用するマイクロ波装置の開発によって、CO₂ のさらなる脱離促進を図る。本方法を用いて、理論的なエネルギー量での CO₂ 回収を目標とした。本目標達成のため、下記の 3 項目に取り組んだ。

- (1) マイクロ波によるリッチ吸収剤の脱離促進の分子機構の解明
- (2) CO₂ 吸収性とマイクロ波応答性に優れた CO₂ 吸収剤設計
- (3) 二酸化炭素吸収剤に高密度なマイクロ波を印加するマイクロ波化学反応装置の開発

3. 研究の方法

(1) マイクロ波によるリッチ吸収剤の脱離促進の分子機構の解明

マイクロ波によって、CO₂ を含んだリッチ吸収剤が選択的かつ局所的に加熱されることを実証する。マイクロ波はリッチ吸収剤のみに作用し、選択加熱や脱離平衡の移動が生じると考えられる。そこで、アミン吸収液の複素誘電率や導電率、分子構造などに依存した、CO₂ 吸収特性およびマイクロ波吸収特性を明らかにし、これによりアミン吸収液のマイクロ波吸収機構を明らかにした。具体的には、CO₂ 吸収液として、モノエタノールアミン (MEA) もしくは 2- (エチルアミノ) エタノール (EAE) の水溶液 (20 wt%) を用い、CO₂ (30%) および N₂ (70%) の混合気体を吸収させて CO₂ リッチアミンを得た。その後、N₂ パージを行った後にアルミブロック式ヒーターおよび 200 MHz 平行平板型高周波誘電加熱装置で加熱し、CO₂ を脱離させた。また、同軸プローブ法を用いてアミン吸収液の複素測定率を測定した。

(2) CO₂ 吸収性とマイクロ波応答性に優れた CO₂ 吸収剤設計

量子化学計算に基づいて CO₂ 吸収性の予測と設計が可能である。そこで、種々の置換基の導入により吸収剤分子の双極子モーメントや誘電損失、導電性を調節し、マイクロ波応答性を系統的に調べた。さらに、これらの分子の CO₂ 吸収性ととの相関性から、CO₂ 吸収性とマイクロ波応答性に優れた CO₂ 吸収剤設計の指針を得た。その他に、アミンの CO₂ 吸収によるイオン化を、pKa などのパラメーターで整理し、これに基づいて、アミンのマイクロ波吸収特性 (導電性) と CO₂ 吸収能の評価を行った。

(3) CO₂脱離マイクロ波照射装置の開発

CO₂を含むリッチ吸収剤は従来の 2.45 GHz よりも、低周波数で応答することを見出している。そこで、本反応に最適な周波数を吸収剤に照射する高周波装置として、200 MHz (150 ~ 250 MHz) の広帯域で高周波誘電加熱が可能な装置を開発した(図 1,2)。本装置は、S₁₁で常時反射をモニタリングし、最適な高周波周波数を印加することが可能な発振器を備えている。これにより、常時鋭い共振状態において、リッチアミン吸収液の高周波加熱が可能である。

4. 研究成果

CO₂を高周波で脱離させた高周波加熱と伝熱加熱(通常加熱)比較した。高周波を照射した場合、ブロックヒーターと比較して脱離量は 1.26 倍以上、脱離速度は 1.35 倍以上に向上し、高周波加熱は CO₂脱離を促進させることが示された。さらに、MEA に比べ EAE では脱離量は 1.36 倍以上、脱離速度は 1.48 倍以上に向上した。これは、MEA に比べ EAE はエチル基により塩基性が高いことや、アミノ基周りの立体障害によりカルバメート生成に対するバイカーボネート生成比が大きくなることに起因していると考えられた。また、複数のアミンの誘電正接ならびに導電率を測定したところ、第一級、第二級、第三級アミンの順で誘電正接が大きくなった。これは、CO₂吸収能の高い第一級アミンの方が第三級アミンに比べ、生成しているイオン種(カルバメート・重炭酸イオン)が多いことによる。加えて、立体障害の少ない第一級アミンは、CO₂吸収速度と導電率の両方が高く、高周波加熱に適した CO₂吸収剤であることが示された。これより、第一級アミンが CO₂吸収と高周波吸収の両方に優れた吸収剤であり、高周波-化学吸収法として有効であることを実証した。

(4) 本課題の意義

本課題では吸収剤に高選択的に作用するマイクロ波帯域に着目し、吸収剤自身のマイクロ波吸収性の向上と新規マイクロ波加熱装置の開発を組み合わせることで、高い効率での CO₂脱離促進を実証した。従来、マイクロ波化学には 2.45 GHz という固定された周波数が用いられてきたが、分子とマイクロ波の相互作用は周波数に大きく依存するため、真に有効な周波数を用いていない。近年、マイクロ波加熱の著しい技術革新が起きており、従来のマグネトロンに代わり、窒化ガリウム(GaN)を搭載した半導体増幅器が普及してきた。半導体発振器はマグネトロンと比較して、周波数や出力、位相を厳密かつ自在に制御することができる。被照射物の誘電特性と共振する周波数のマイクロ波を入力することで、高い加熱効率を得られる。さらに、高周波帯域のマイクロ波は浸透深さが大きいため、水に対して 2 cm 程度しか浸透しない従来の 2.45 GHz よりもスケールアップが容易である。また、波長が長く平行平板間に容易に閉じ込めやすいため、簡便に漏洩防止することができることを実証した(表 1)。

表 1, 従来法に対する高度に制御した本研究成果の優位性

	従来法 (外部加熱)	従来のマイクロ波	本研究
加熱方法	電気炉や水蒸気	マグネトロン (2.45 GHz)	半導体式 (最適周波数)
反応温度	120 ~ 140	80-100	80-100
発振パワー	-	~ 数 kW (連続照射)	数 10W

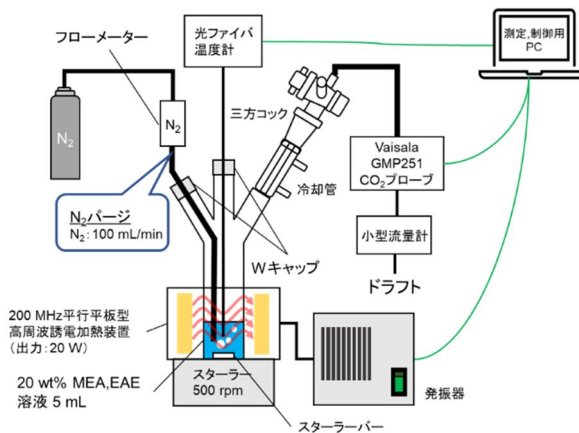


図 1, アミン吸収液の S₁₁ モニタリング型高周波 CO₂脱離システム

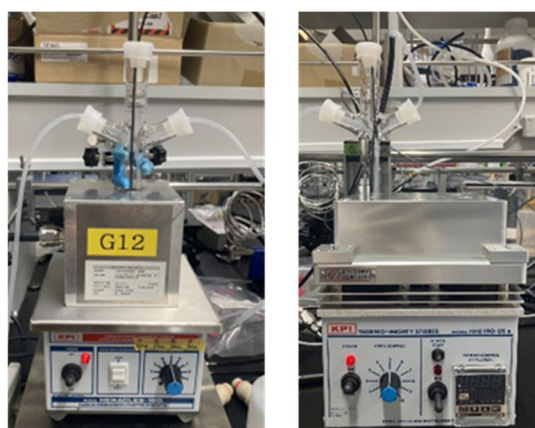


図 2, 高周波 CO₂脱離システムと比較のブロックヒーター(通常加熱)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tsubaki Shuntaro, Matsuzawa Tomoki, Higuchi Tomoki, Fujii Satoshi, Wada Yuji	4. 巻 433
2. 論文標題 Determining the influence of microwave-induced thermal unevenness on vanadium oxide catalyst particles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 133603 ~ 133603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2021.133603	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 榎 俊太郎	4. 巻 11月号
2. 論文標題 電界集中型マイクロ波を用いた有機炭素資源の急速熱分解	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ペトロテック	6. 最初と最後の頁 709-713
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 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 榎 俊太郎、松崎 一真、井倉 則之、平岡 雅規	4. 巻 228
2. 論文標題 ミナミアオノリ由来“ウルバン”の生産と利用	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 FFIジャーナル	6. 最初と最後の頁 155 ~ 161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34457/ffij.228.2_155	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 榎 俊太郎	4. 巻 36
2. 論文標題 マイクロ波による固体触媒の局所高温制御 Control of local high temperature at the solid catalysts by microwaves	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 放射光	6. 最初と最後の頁 3-9
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 榎 俊太郎	4. 巻 60
2. 論文標題 マイクロ波による触媒反応制御 学理とその応用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 化学と生物	6. 最初と最後の頁 272-277
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21件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Shuntaro Tsubaki
2. 発表標題 How to obtain good XAFS spectrum under microwave heating? In situ and operando spectroscopy for understanding microwave material interaction
3. 学会等名 IMPI, Fall Webinar Series, Part I: Understanding Microwave Material Interaction (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原 理佳子, 榎 俊太郎, 山田 秀尚, 井倉 則之
2. 発表標題 マイクロ波によるポリエチレンイミンの選択加熱によるCO2 脱離の加速
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 Haque Md Azizul, 竹下 奈津美, 榎 俊太郎, 杉山 武晴, 井倉 則之
2. 発表標題 Microwave-assisted selective heating of W/O emulsions and its application to microreactor for enzymatic reaction
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 榎 俊太郎, 古川 森也, 藤井 知, 丹羽 尉博, 田 旺帝
2. 発表標題 強電磁場ミリ波リアクターと合金触媒を用いた触媒的バイオマス熱分解反応の加速
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 榎 俊太郎
2. 発表標題 マイクロ波による触媒反応制御
3. 学会等名 JACI環境技術部会講演会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 榎 俊太郎
2. 発表標題 精密制御マイクロ波を用いたフードテック
3. 学会等名 第36回CES21講演会「食品分野 × 化学工学の新展開 -単位操作からスマートシステムまで-」化学工学会関西支部（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 榎 俊太郎
2. 発表標題 マイクロ波による局所高温場形成のその場観察
3. 学会等名 日本表面真空学会 東北・北海道支部 関東支部 合同セミナー（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 橋 俊太郎
2. 発表標題 マイクロ波を用いた触媒の局所温度制御
3. 学会等名 石油学会中国・四国支部 第41回支部講演会 & 第12回次世代天然ガス利用を考える若手勉強会 ジョイントシンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松崎 一真, 橋 俊太郎, 杉山 武晴, 巽 大輔, 平岡 雅規, 井倉 則之
2. 発表標題 未利用海藻資源を用いた硫酸化多糖の高速マイクロ波抽出
3. 学会等名 日本食品科学工学会 西日本支部大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuma Matsuzaki, Shuntaro Tsubaki, Takeharu Sugiyama, Masanori Hiraoka, Noriyuki Igura
2. 発表標題 Microwave and radiofrequency-assisted extraction of sulfated polysaccharides from Ulva seaweed
3. 学会等名 19th international conference on Microwave and Hight-Frequency Applications(AMPERE2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shuntaro Tsubaki, Jun Fukushima, Masateru Nishioka, Hisahiro Einaga, Takeharu Sugiyama, Wang-Jae Chun, Ken-ichi Kimijima, Masao Kimura, Yuji Wada, Makoto Yasuda
2. 発表標題 In situ analysis of microwave-boosted catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass
3. 学会等名 19th international conference on Microwave and Hight-Frequency Applications(AMPERE2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shuntaro Tsubaki
2. 発表標題 Exotic Microwave Catalysis for Ultra-rapid Lignocellulose Conversion
3. 学会等名 Taiwan-Japan Symposium on Reaction Control (TJSReC) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 橋 俊太郎
2. 発表標題 マイクロ波化学のサイエンス ~食品から触媒まで~
3. 学会等名 第60回 化学関連支部合同九州大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shuntaro Tsubaki
2. 発表標題 Approaches to the Theory and Applications of Microwave-Controlled Chemical Reactions
3. 学会等名 IMPI57 Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 橋俊太郎, 大田 駿介, 井倉 則之, 中村 崇司, 福島 潤, 君島 堅一, 木村 正雄, 田 旺帝
2. 発表標題 マイクロ波 in situ XRDによるリグノセルロースの触媒的熱分解加速機構の解明
3. 学会等名 第12回 JACI / GSC シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 橋俊太郎、福島潤、西岡将輝、永長久寛、杉山武晴、田旺帝、君島堅一、和田雄二、安田誠
2. 発表標題 マイクロ波の固体触媒局所加熱によるバイオマスの触媒的急速熱分解反応の加速
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 橋 俊太郎
2. 発表標題 マイクロ波駆動触媒反応 - 原理と応用 -
3. 学会等名 石油学会 第47回九州・沖縄支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuntaro Tsubaki
2. 発表標題 The Microwave-controlled Catalytic Reactions: Its Theory and Application
3. 学会等名 The 4th Global Congress on Microwave Energy Applications（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuntaro Tsubaki, Noriko Ohara, Yuki Hamada, Jun Fukushima, Masateru Nishioka, Takeharu Sugiyama, Hisahiro Einaga, Wang-Jae Chun, Yuji Wada, Makoto Yasuda
2. 発表標題 Fast catalytic pyrolysis of lignocellulose by tuned microwave
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuntaro Tsubaki, Taishi Ano, Anyue Liu, Satoshi Fujii, Ken Motokura, Wang-Jae Chun, Yuji Wada
2. 発表標題 The microwave-induced local high temperature at Pt nanoparticles observed by in situ EXAFS
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shuntaro Tsubaki, Yuki Nakasako, Masateru Nishioka, Noriko Ohara, Satoshi Fujii, Yuji Wada
2. 発表標題 Fast pyrolysis of lignocellulosic biomass using a frequency-auto-tracking solid-state microwave generator
3. 学会等名 18th International Conference on Microwave and High Frequency Applications AMPERE 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 化学反応装置および化学反応方法	発明者 椿 俊太郎、藤井 知	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-134605	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

九州大学大学院農学研究院食品製造工学分野研究室ホームページ http://www.agr.kyushu-u.ac.jp/lab/fpe/
--

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
研究 分 担 者	山田 秀尚 (Yamada Hidetaka) (60446408)	金沢大学・先端科学・社会共創推進機構・准教授 (13301)	

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		
スペイン	University of Vigo		