

平成 30 年 10 月 2 日現在

機関番号：84307

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26420773

研究課題名(和文) 気液界面におけるアミン系塩基性溶液によるCO₂吸収反応機構に関する分子論的研究研究課題名(英文) Study on molecular mechanism of CO₂ absorption reaction by amine-based basic solutions at the gas-liquid interface

研究代表者

山田 秀尚 (Yamada, Hidetaka)

公益財団法人地球環境産業技術研究機構・その他部局等・主任研究員

研究者番号：60446408

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：アミンは燃焼排ガス等からCO₂を分離回収する技術に最も頻繁に利用されている化学種である。これは、アミンとCO₂の適度な反応性が効率の良い「キャッチ&リリース」を可能とするからである。本研究では本反応の本質に迫るべくその反応場依存を検証した。反応場を表す指標として比誘電率を採用し、アミン溶液やイオン液体における当該反応を量子化学計算などで解析した。その結果、中性アミンとCO₂から炭素-窒素結合ができる反応では、エネルギーダイアグラムが比誘電率に顕著な影響を受けるのに対し、アミノアニオンとCO₂から炭素-窒素結合ができる場合は、エネルギーダイアグラムの比誘電率依存性が小さいこと等がわかった。

研究成果の概要(英文)：Amines are the most widely utilized chemicals for post-combustion CO₂ capture, because the reversible reactions between amines and CO₂ through their moderate interaction allow effective "catch and release." We compared aqueous amine solutions and amine-functionalized ionic liquids by investigating their dielectric constants and performing an intrinsic reaction coordinate analysis for the CO₂ absorption process. Quantum mechanical calculations revealed contrasting dependencies of C-N bond formation on the dielectric constant in those solutions. Amines react with CO₂ on an energy surface that is significantly affected by the dielectric constant in conventional aqueous amine solutions, whereas amine-functionalized anions and CO₂ form stable C-N bonds with a comparatively lower activation energy regardless of the dielectric constant.

研究分野：物理化学

キーワード：アミン 法 イオン液体 遷移状態理論 絶対反応速度論 二酸化炭素 反応解析 比誘電率 分子動力学

1. 研究開始当初の背景

純水 (H₂O) の気液界面は酸性か塩基性か？すなわちプロトン (H⁺) とヒドロキシル基 (OH⁻) とのどちらが多いか？という基本的な問いは、理論および実験の両面から広く議論されている。相反する様々な主張を総括し、本問いに答える界面での酸塩基平衡モデルが待望される一方、近年、Hoffmann (Caltech)・江波 (京都大学；本研究課題連携研究者) らのグループは、別の視点から重要な発見に至っている。彼らは「気液界面が酸性か塩基性かの問いは、単に H⁺ と OH⁻ の量だけではなく、反応場に依存した化学種の性質に関わる」との立場で、これまでになかった界面反応性測定装置を開発し、気液界面において酸塩基反応性を直接決定することを可能とした。本装置により、バルク溶液中と気液界面における酸塩基反応性の顕著な違いが、種々の化合物に対して観測されている。例えば、トリメチルアミンは、バルク水溶液中に比べ気液界面でプロトン化され難く、その違いは酸解離定数の差にして約 6 にも相当する。このことは、アミン分子の塩基としての反応性そのものが反応場によって大きく異なっているからであると解釈できる。

酸塩基性の反応場依存に関わる上述の研究・議論は今後も継続し、より普遍的な理論が構築されていくであろう。その成熟を待たずして進めるべきであった応用的な研究テーマが本研究課題である。直面する地球温暖化問題の対策技術として、二酸化炭素分離技術の高度化は今世紀前半に取り組むべき課題である。今後、我々が二酸化炭素をどのように処理あるいは利用していくかに関わらず、二酸化炭素分離材料の重要性は極めて高いと言える。吸収液、吸着剤、分離膜など、様々なタイプの分離材料があるが、実用水準に近い高性能を誇るほとんどの材料で、塩基性化合物アミンと酸性ガス二酸化炭素との化学的相互作用が利用されている。研究代表者は、アミンの分子構造が二酸化炭素の吸収反応特性に及ぼす影響に着目し、量子論に基づく計算化学的手法を活用することで、新規二酸化炭素分離材料を分子レベルで設計し、世界トップクラスの高性能材料を開発してきた。

2. 研究の目的

上述の背景の下、本研究課題は、アミン系塩基性溶液と二酸化炭素ガス (酸) との反応を対象に、反応場に依存した反応機構と、それに対してアミンの分子構造が及ぼす影響を解明することを目的とする。その為に、量子論に基づく理論解析ならびに、最新の反応性測定手法を駆使した検証を実施する。既存の高性能二酸化炭素吸収剤を中心とした各種アミンに関して、各種反応場での塩基性・分子特性を調べ、反応モデルを構築する。

3. 研究の方法

アミンのプロトン化反応および二酸化炭素との炭素 窒素結合形成反応を、反応場を考慮した量子化学計算手法を用いてモデル化した。反応場を表す指標として比誘電率に着目し、反応場の比誘電率に依存したアミンの反応性 (反応速度や反応熱) を精度良く記述できるモデルを構築した。

上述のモデルを用いて、代表的なアルカノールアミンやアミノ基を有するイオン液体のアニオンに対する二酸化炭素との反応解析を行った。すなわち、遷移状態の構造最適化および極限的反應座標計算を密度汎関数法並びに SMD 溶媒和モデルを用いて実施した (SMD/IEF-PCM/B3LYP)。得られた反応系と生成系に対する一点計算から、活性化エネルギー E_A および反応エネルギー ΔE を次のように評価した。

$$E_A = E_{TS} - E_R \quad (1)$$

$$\Delta E = E_P - E_R \quad (2)$$

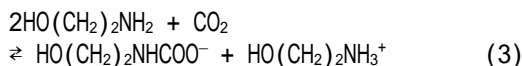
E_{TS} 、 E_R 、 E_P はそれぞれ遷移状態、反応系、生成系の全エネルギーである。基底関数は 6-311++G(d,p) とした [1, 2]。

さらに、分子動力学シミュレーション解析 [3] および絶対反応速度論に基づく反応シミュレーション [4] による理論検討も行い、本系に対するダイナミクスやキネティクスの理解も深めた。

また、エレクトロスプレー質量分析法とマイクロジェット発生を原理を応用した気液界面反応測定実験を実施し、アミン水溶液を対象に、アミン種の気液界面反応性の検証を試みた。

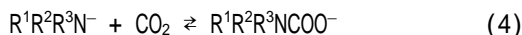
4. 研究成果

排ガスから二酸化炭素を選択的に分離する際、頻繁に利用されるアミンとして代表的なモノエタノールアミン (MEA) は、水溶液中でカルバメートとなって二酸化炭素を捕獲する。



MEA を対象に実施した気液界面反応測定実験の結果からは、溶媒を水とした場合、MEA は界面不活性であることが示唆された。すなわち、MEA は極性溶媒であるバスク水に強く溶媒和しており、反応 (3) も溶媒の極性に顕著な影響を受けるものと考えられる。

イオン液体にアミノ基を導入することで、CO₂ 溶解性を高めた材料も注目されている。アミノ基がアニオン側にあるタイプでは、次の反応が起こると考えられる。



ここで、分子種の電荷に着目すると、アミノ

基の反応性は(3)と(4)で本質的に異なるものと推察される。以下にその比較検証結果を述べる。

グリシンアニオン (Gly⁻) および MEA のそれぞれが、二酸化炭素と炭素 窒素結合を形成する反応について、得られた遷移状態構造を図1に示す。これらの遷移状態に対して算出された活性化エネルギー E_A および反応エネルギー ΔE を表1にまとめた。ここで注目すべきは、MEAで見られる顕著な溶媒和依存性が、Glyにはさほどないという点である。

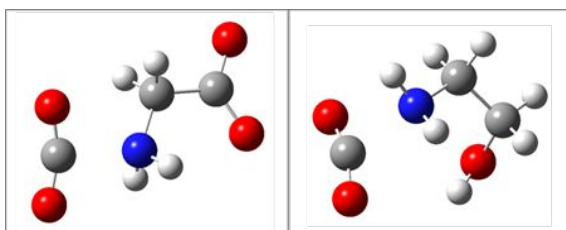


図1 Gly⁻ + CO₂ (左) および MEA + CO₂ (右) の遷移状態構造

表1 活性化エネルギーと反応エネルギー (kJ/mol)

	$\epsilon = 78$		$\epsilon = 1$	
	E_A	ΔE	E_A	ΔE
Gly ⁻ + CO ₂	8.6	-19.2	-13.3	-21.9
MEA + CO ₂	14.8	-9.3	33.6	96.1

MEA の場合、二酸化炭素と炭素 窒素結合を形成する反応の生成系は双性イオン $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 + \text{CO}_2$ であり、中性分子から構成される反応系に比べて溶媒との静電相互作用が強くなる。



したがって、この反応は溶媒の極性が高いほど有利である。一方、真空中では、遷移状態、生成系ともに反応系に比べて大きく不安定であり、実質、反応は進行しないということが、計算結果から予測される。

他方、Gly の場合、二酸化炭素と炭素 窒素結合を形成する反応、すなわち反応(4)では、反応系、生成系ともに1価の陰イオンであり、溶媒による安定化効果は反応の前後でさほど変わらないものと考えられる。その結果、真空中においても、水溶液の場合と同程度の反応エネルギーを示している。活性化エネルギーはMEAの場合に比べて有意に低く、遷移状態が大きな分極を伴わないことが示唆された。

上述の傾向は、他の分子種間での比較でも確認しており、アミノ基含有アニオンと通常の中性アミンとの比較において、一般的にいえるということがわかった。高性能のCO₂分離回収材に求められる要件として、高い反応

性(低活性化エネルギー)と低い発熱性が挙げられるが、これらはトレードオフの関係にある場合が多い。イオン液体に関する本解析結果は、そのようなトレードオフを回避できる可能性を示しているといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

- [1] Comparison of Solvation Effects on CO₂ Capture with Aqueous Amine Solutions and Amine-Functionalized Ionic Liquids
H. Yamada
J. Phys. Chem. B 120, 10563-10568 (2016).
- [2] Modeling of CO₂ Solubility in Tertiary Amine Solvents Using pKa
H. Machida, S. Yamamoto, H. Yamada
J. Chem. Eng. Data 61, 2144-2148 (2016).
- [3] A Molecular Dynamics Simulation Study on CO₂ Physical Absorption Mechanisms for Ethylene Glycol-Based Solvents Using Free Energy Calculations
R. Nagumo, Y. Muraki, S. Iwata, H. Mori, H. Takaba, H. Yamada
Ind. Eng. Chem. Res. 55, 8200-8206 (2016).
- [4] 遷移状態理論に基づくキネティクスシミュレーターの開発と溶液のガス吸収反応系への適用
山口徹、山田秀尚、堀憲次
化学工学論文集、43、111-116 (2017).
- [5] CO₂分離回収材の化学
山田秀尚
CO₂削減、省エネに関する新技術、採用事例、規制対応、第2章、第5節、技術情報協会 (2017).
- [6] The Chemistry of Amine-Based CO₂ Capture (Keynote, Invited)
H. Yamada
International Conference on Chemical Science and Technology for Sustainable Development
8-9 November 2017
Vietnam National University, Hanoi, Vietnam.
- [7] A Study of the Chemical Reactions Involved in Amine-Based CO₂ Capture (Invited)
H. Yamada
I2CNER (International Institute for Carbon-Neutral Energy Research)
International Workshop 2017
3 February 2017
Kyushu University, Fukuoka, Japan.

〔雑誌論文〕(計5件)

〔学会発表〕(計15件)

〔図書〕(計1件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rite.or.jp/chemical/member/profile/yamada.html>

<http://mswebs.naist.jp/LABs/rite/files/yamada.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田秀尚 (YAMADA HIDETAKA)

公益財団法人地球環境産業技術研究機構・主任研究員

研究者番号：60446408

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

江波進一 (ENAMI SHINICHI)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター・主任研究員

研究者番号：00589385

(4)研究協力者

保科貴亮 (HOSHINA TAKAAKI) 日本大学

南雲亮 (NAGUMO RYO) 名古屋工業大学

町田洋 (MACHIDA HIROSHI) 名古屋大学

山口徹 (YAMAGUCHI TORU) 山口大学