

高効率CO₂回収を目指した 低分子オリゴアミン吸収液の開発とその概要

早稲田大学 理工学術院 化学・生命化学科 教授 鹿又 宣弘

1. はじめに

2050年カーボンニュートラルの実現に向け、CO₂排出削減は世界的に喫緊の課題である。特に火力発電所や化学プラントなど大規模排出源からのCO₂回収は、直接空気回収（DAC）と並び、温暖化抑制の鍵を握る。中でも石炭火力発電所から排出される燃焼排ガスのCO₂濃度は12–15%程度と比較的高く¹⁾、効率的に回収する技術の確立が求められている。

一方で、大気中CO₂濃度のわずかな変動が地球規模の気候変化をもたらしてきた。その変動と平均気温との関連性を示す上で古気候の知見は大変有用であり、現在の地球温暖化の深刻さを理解するうえで示唆的である^{2), 3)}。表1に年代別のCO₂濃度と平均気温偏差との関係を示す。例えば約300万年前の鮮新世中期には大気中CO₂濃度が現在に近い水準であり、気温は工業化前と比べ2–3℃高かった。2024年時点では既に工業化前と

比べて+1.6℃上昇していることから⁴⁾、今後全球の平均気温がさらに数度上昇すると見込まれることには説得力がある。一方、約5千万年前の始新世初期にはCO₂濃度が現在よりも3–6倍程度高く、地球平均気温は工業化前より10–18℃高かったと推定されている。この水準は化石燃料依存型の発展シナリオ（SSP5-8.5）で想定される2100年あるいは2300年の予測気候に近い水準であり、これらの事実は、現状の排出が続けば地球がかつて経験した高温状態に到達しかねないことを強く示唆している。

我々の研究室では、これまでに企業との共同研究でアミン水溶液によるCO₂吸収技術の開発に携わり⁵⁾、また環境省プロジェクトにおいてDAC研究にも参画してきた。2020年以降はこれらの知見を基盤に、独自に低分子オリゴアミンを用いる新規吸収液の開発を進めている。本稿では、純液体アミン吸収液とエチレングリコール（EG）溶液の二つの系を中心に研究成果の概要を紹介する。

表1 年代別のCO₂濃度と平均気温偏差

年代		大気中CO ₂ 濃度 [ppm]	全球平均気温偏差 [°C]
始新世初期	約5300–4900万年前	1150 ~ 2500	+ 10 ~ + 18
鮮新世中期	約330–300万年前	360 ~ 420	+ 2.5 ~ + 4.0
工業化前	1850–1900年平均	約280	0 (基準)
現代	1995–2014年平均	360 ~ 397	+ 0.15 ~ + 0.25
	2024年	422.1	+ 1.60

IPCC 第6次評価報告書、コベルニクス気候変動サービス（C3S）を参考に作成

2. CO₂吸収液に用いる低分子オリゴアミンの設計と合成

CO₂の分離・回収を目的としたアミン吸収液の研究は長い歴史をもち、代表的なものとしてモノエタノールアミン (MEA) やジエタノールアミン (DEA) といった低分子アミン水溶液が化学吸収法に広く用いられてきた。しかし、これらの吸収液に用いるアミンは分子量がかなり小さく、アミン揮発が問題となる。また、水溶液としての性質上、アミン再生時に比熱の高い水とともに加熱する必要があり、エネルギー効率の観点でも課題がある。これらの課題に対応するため、低分子オリゴアミンを純液体あるいは非水溶液として用いる新規吸収液の開発を行うこととした。

2.1 オリゴアミン分子の設計

オリゴアミンの分子設計にあたっては、以下の4点を指針とした。

- ①化学吸収法で問題となるアミン飛散を抑制するため分子量を200以上とし、単位重量当たり高いCO₂吸収効率を維持しつつも粘性を抑える目的で分子量を350以下とする。

- ②CO₂との反応性が高い2級アミンに加え、カルバメートのプロトン受容体として塩基性に優れた3級アミンを導入する。また、粘性増加の要因となるヒドロキシ基 (OH) は分子設計から排除する。
- ③大量生産に対応できるように、3工程以内で合成できるアミン分子を標的化合物に設定する。
- ④反応後の構造解析を容易にするため、対称性の高い分子を採択する。

これらの設計指針に基づき、後述する両末端に3級アミンを有するジエチレントリアミン (DETA) およびトリエチレンテトラミン (TETA) を本研究に用いるオリゴアミン分子として選定した。

2.2 両末端に3級アミンを有するDETAおよびTETAの合成

これらの設計方針に基づき、両末端に3級アミン基を有するDETA誘導体 **1a-g** およびTETA誘導体 **2a,e** を合成した。トリアミンであるDETA誘導体の合成は、市販のビスクロロエチルアミンを出発原料とし、公開されている **1a** の合

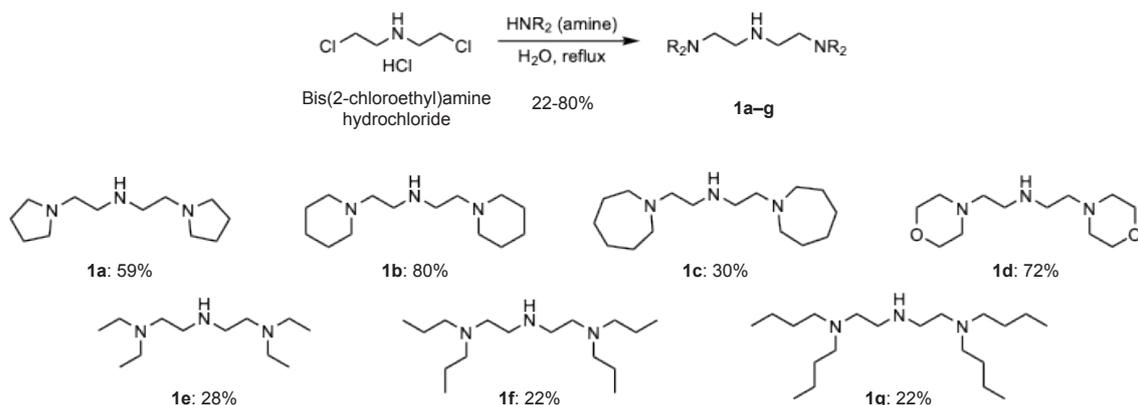


図1 DETA誘導体1a-gの合成

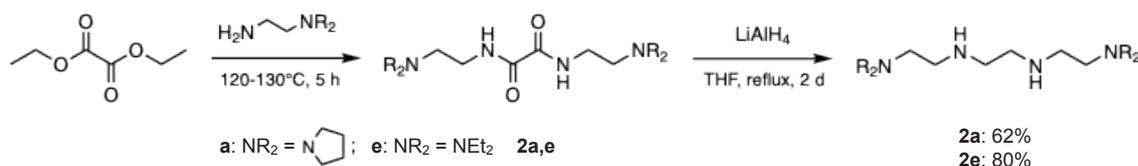


図2 テトラミン2aおよび2eの合成

成法⁶⁾を参考に、鎖状および環状の2級アミンとの置換反応により1工程で合成した(収率22–80%) (図1)。

一方、テトラミンであるTETA誘導体**2a,e**は、Röschらが報告した合成法に基づき⁷⁾、シュウ酸ジエチルとジアミンとの縮合を経て生成する中間体を水素化アルミニウムリチウム(LiAlH₄)で還元することで、それぞれ2工程収率62%, 80%で合成した(図2)。

これらの合成ルートはいずれも工程数が少なく、大量合成に適した合成法であることが特徴である。

3. 純液体オリゴアミン吸収液の開発研究

前述の設計方針に基づき合成したオリゴアミン分子を用い、溶媒で希釈していない純液体そのものを吸収液として、CO₂吸収性能評価を行った。

純液体アミン吸収液の性能評価は、13% CO₂/N₂混合ガスを用いた通気実験により行った。吸収は室温で流量100mL/min, 2時間通気, 重量測定によりCO₂ローディング量を算出した。放散は85℃に加熱し, 300rpmで1時間攪拌しながら重量変化を測定した。実験装置を図3に示す。

結果を図4に示す。いずれのDETA誘導体も良

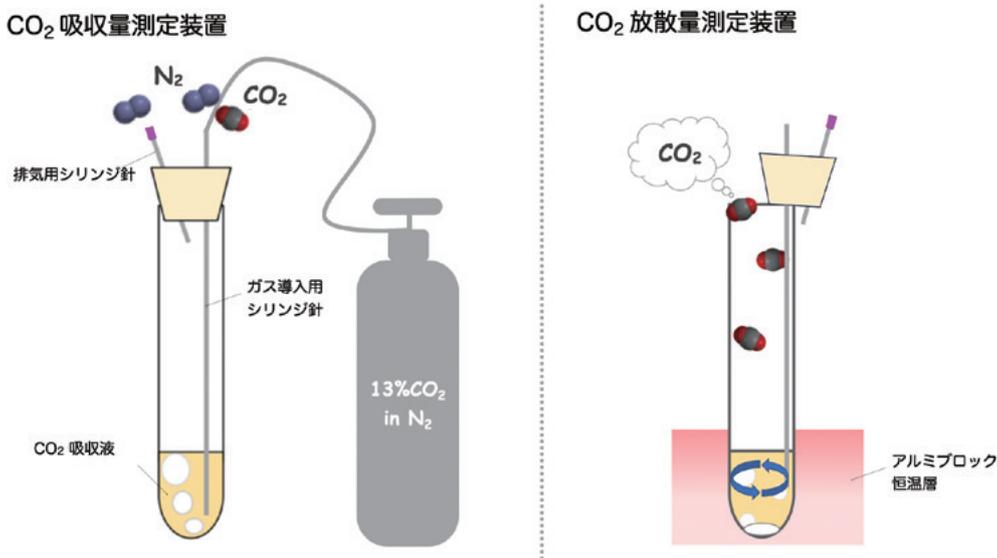


図3 CO₂吸収量測定および放散量測定の装置概要

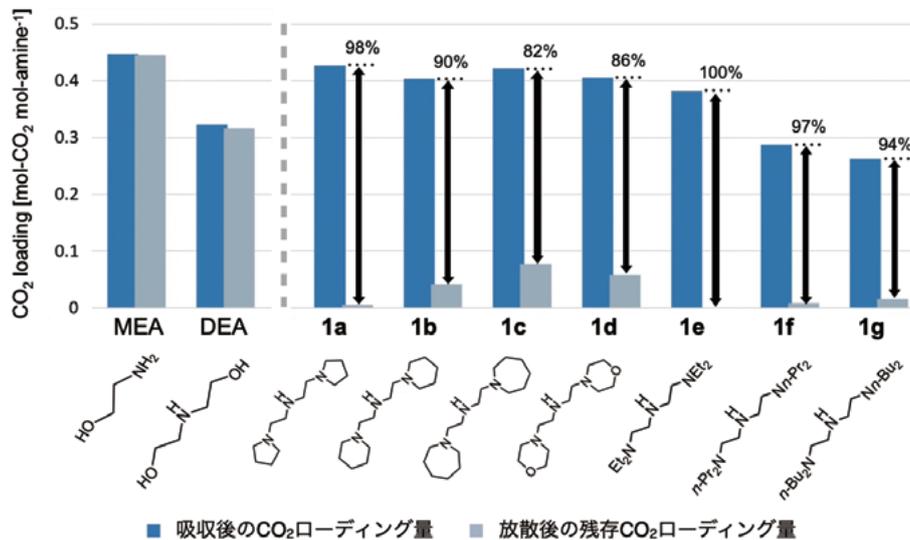


図4 純液体DETA 1a–gを用いたCO₂吸収後・放散後ローディング量と放散率

好なCO₂吸収量を示し、吸収量の多いアミンでは参照物質であるMEAの吸収量に迫るものであったが、最大吸収量は0.5mol-CO₂/mol-amineを下回った。その一方で、アミンの再生率を表す放散率は極めて高く、特に末端5員環を有する**1a**やエチル基を持つ**1e**では化学吸収したCO₂をほぼ全量放出することが明らかとなった。これは、1級アミンであるMEAや両端にヒドロキシ基を有するDEAが純液体としてはほとんどCO₂を放散しないことと好対照である。

本吸収液のIRスペクトル測定において、1680cm⁻¹付近にC=O伸縮振動が確認され、化学吸収種の主成分がカルバミン酸(>NCO₂H)であることが示された⁸⁾。さらに配座解析を含むDFT計算により、生成したカルバミン酸が未反応アミンと会合体を形成し、それ以上の吸収を阻害することが示唆された。このことから、本系においてはアミン分子2モルでCO₂分子1モルを化学吸収する機構が支持された。この結果は、純液体吸収液における吸収性能の限界を示すと同時に、会合を解消し得る溶媒での希釈によってさらなる吸収量向上が期待できることを示すものである。

4. オリゴアミン／EG混合溶液の開発研究

純液体アミンの限界を克服するため、新たにオリゴアミン非水溶液を調整し、CO₂吸収・放散性能評価を行うこととした。種々検討の結果、溶媒には比熱が水より小さく、高沸点で蒸気圧が低いエチレングリコール(EG)を選択した。オリゴアミンとEGのモル比を1:9とした混合液を調製し、純液体吸収液の場合と同様、簡易な測定装置(図3)を用い、吸収時間を3時間、放散温度を100℃としてCO₂吸収・放散性能を評価した。結果を図5に示す。

図5に示す結果より、CO₂最大吸収量は純液体を大幅に上回り、DETA **1a-e**/EG溶液では最大1.27mol-CO₂/mol-amineであった。また、TETA **2a,e**/EG溶液ではCO₂の最大吸収量はさらに増加し、最大1.73mol-CO₂/mol-amineにまで達した。このことから、2級アミン部位がCO₂吸収において主たる役割を果たしていることが示された。一方、放散率については**1a-e**で80%台と純液体よりは低下するものの、**1f,g**においては純液体に匹敵する90%台後半の高い値を示した。DETA誘導体**1f,g**のEG溶液は吸収前に相分離した2相系と

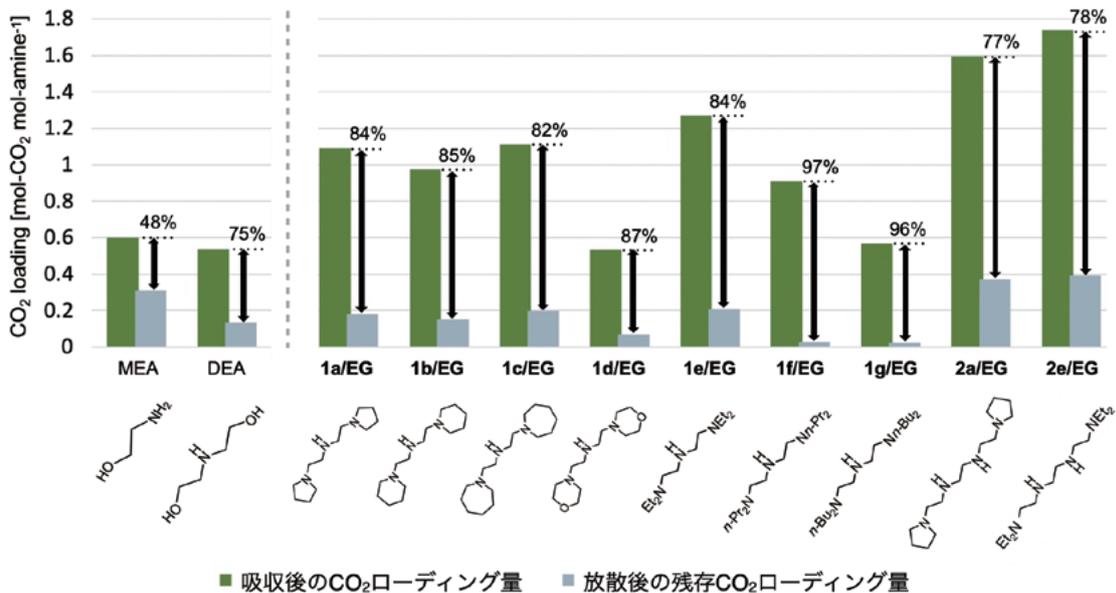


図5 DETA **1a-g**およびTETA **2a,e**のEG溶液を吸収液とするCO₂吸収後・放散後ローディング量と放散率

なり、他との同列での比較は難しいため、現在別のプロジェクトとして詳細を検討中である。テトラミン**2a,e**の放散率は77-78%にとどまるものの、吸収後と放散後のCO₂ローディング差は大きく、**2e**においてはこれらのアミン溶液のなかで最大であった。

吸収後のIRスペクトル解析では等価なC-O結合の吸収が複数観測され、主成分がカルバメート (>NCO₂⁻) とEGカーボネート (-OCO₂⁻) であることが判明した⁹⁾。両末端に3級アミンを有する**1a-g**は、いずれも中央に2級アミン部位が一つだけ存在するため、アミン自体によるCO₂吸収量は最大でも1mol-CO₂/mol-amineを超えないはずであるが、末端3級アミンの一つが塩基としてEGを活性化してカーボネートを形成することで、CO₂の化学吸収量を押し上げたことが明らかとなった。先行研究として、環状2級アミンである2-ピペリジンエタノール (2-PE) のEG溶液を用いたCO₂吸収結果がYangらにより報告されている¹⁰⁾。しかし、2-PEは2級アミン部位の隣接炭素に置換基としてヒドロキシエチル基を有することから、比較的立体障害が大きく、そのためアミン自体はカルバミン酸やカルバメートを形成せず、EGを活性化する塩基としてのみ機能することが知られている。我々が開発した本吸収液で用いたオリゴアミンはいずれも鎖状構造の2級アミン周辺に置換基を持たないことから、立体障害の少ないアミノ基としてカルバミン酸、あるいはカルバメート形成に寄与することが示された。

TETA吸収液もDETA吸収液と同様にカルバメートが主生成物であるが、詳細なNMRの解析により、TETAのジカルバメートが相当量生成することが判明している。この化学種の生成がTETAのCO₂吸収量を大きく引き上げた要因である。

5. おわりに (まとめ・展望)

本研究では、低分子オリゴアミンとしてDETAおよびTETAを用いた新規吸収液の開発について、純液体系とEG溶液系を中心に紹介した。純液体

吸収液ではカルバミン酸とアミンの会合により吸収量が制限される一方で高い放散率を示し、それらのEG溶液では会合形成が抑制され、高い吸収量と初期速度の向上を達成した。

さらなる知見として、オリゴアミンのEG溶液は純液体と比較して粘度が低下し、見かけの初期吸収速度は純液体の約1.4倍に向上した。この点は、短時間サイクルでの実用的CO₂輸送量の増加に直結する。加えて、我々は添加剤の導入によりさらなる初期吸収速度の向上が可能であることを見出しており、実用化への展望を拓きつつある。今後は、吸収液組成の最適化に加え、添加剤によるさらなる反応速度改善を進めることで、短時間サイクルでのCO₂回収システムを構築する予定である。これらの研究をすすめることにより、高効率かつ低エネルギーで運用可能な次世代吸収液技術の確立に貢献できるものと考えている。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金・挑戦的研究 (萌芽) (課題番号 22K19876) 「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」により支援を受けた。この場をお借りして謝辞とさせていただきます。

参 考 文 献

- 1) Wawrzyńczak, D.; Majchrzak-Kuceba, I.; Pevida, C.; Bonura, G.; Nogueira, R.; de Falco, M., Eds., *The Carbon Chain in Carbon Dioxide Industrial Utilization Technologies: A Case Study*, CRC Press, Boca Raton (2022).
- 2) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Climate Change 2021: The Physical Science Basis*, Cambridge University Press, Cambridge (2021).
- 3) Zachos, J. C.; Dickens, G. R.; Zeebe, R. E., An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics, *Nature*, **451**, 279-283 (2008).
- 4) Copernicus Climate Change Service (C3S), Global climate highlights 2024, 2024-01-10, <https://climate.copernicus.eu/global-climate-highlights-2024> (2024).
- 5) 佐藤 裕, 鹿又 宣弘, 由渕 武, 特開2018-140981, 特許第6860147号 (2018).
- 6) Günther, T.; Fiedel, M.; Glos, M.; Hubel, R.; Schubert, F., Bispyrrolidinylamines as catalysts for the production of polyurethanes, WO2016020138 A1 (2016).
- 7) Rösch, A.; Herzog, C. M.; Schreiner, S. H. F.; Görls, H.; Kretschmer, R., Tetraamine ligands: synthesis and coordination chemistry, *Dalton Trans.*, **49**, 13818-13828 (2020).

- 8) Foo, G. S.; Lee, J. J.; Chen, C.-H.; Hayes, S. E.; Sievers, C.; Jones, C. W., Elucidation of structure–function relationships in polyamine sorbents for CO₂ capture, *ChemSusChem*, **10**, 266–276 (2017).
- 9) Dijkstra, Z. J.; Doornbos, A. R.; Weyten, H.; Ernsting, J. M.; Elsevier, C. J.; Keurentjes, J. T. F., Infrared spectroscopy of carbamate anions and carbamic acids under supercritical conditions, *J. Supercrit. Fluids*, **41**, 109–114 (2007).
- 10) Yang, D.; Lv, M.; Chen, J., Efficient CO₂ capture using amine–ethylene glycol systems: carbonate versus carbamate pathways, *Chem. Commun.*, **55**, 12483–12486 (2019).

筆者紹介



鹿又 宣弘

早稲田大学 理工学術院
化学・生命化学科 教授
面不斉有機分子触媒, シクロファン研
究, CO₂分離回収用アミン分子の開発
を中心に研究を行っている。

1990年早稲田大学理工学研究科博士後期課程修了。工学博士

日本化学会, 有機合成化学協会, アメリカ化学会など

「断つ・保つ」[®]で明るい未来へ

さまざまな地球環境負荷の低減が求められています。
私たちはいろいろなステージで、
安全で快適な暮らしを作り出す製品・サービスを提供します。
ニチアスは、そんな明るい未来の実現に貢献していきます。



 ニチアス