

錯体溶液反応を利用した CO₂ 化学吸収技術の開発

京都大学 大学院理学研究科化学専攻 教授 堀毛 悟史

1. 研究背景と目的

二酸化炭素（以後 CO₂）を回収する技術において、現在まで世界的に最も検討されている手法は、モノエタノールアミン（以後 MEA）に代表されるアミン水溶液を用いた化学吸収法である。CO₂ はアミンとカルバメートを形成することで回収され、加熱によって CO₂ を放出、アミンを再生する（図 1A）。本技術は常圧付近での大量処理、回収後の CO₂ 純度が高い（99%以上）等の利点がある。しかし広範な実用化における課題も多い。例えばアミン化学吸収法は主に天然ガス精製への適用例が多いが、CO₂ 再生にかかるエネルギーコストが 50~70% と大きいこと、また大スケールでの連続運用は装置の劣化やアミン揮発に伴う環境汚染などの問題により実現できていない。これら背景から、アミンの新分子設計や CO₂ 回収・放出反応を見直すことによる課題解決が望まれている^{1,2)}。

上記課題を解決する化学吸収法として、本研究では金属イオンとアミンを同時に用いることによる新たな CO₂ 回収・放出の機構開発を目的とする（図 1B）。アミン単体ではなく、アミンと金属イオンが形成した錯体の溶液を吸収液として利用する。そこに CO₂ を反応させ、挿入することで、カルバメート金属錯体が生成することを利用する。この錯形成反応を駆動力とすることで CO₂ 吸収反応の平衡を偏らせ、アミンの分子設計のみでは難しい CO₂ 回収性能の向上および揮発・腐食低減を狙う。より具体的な目標として、(1) 従来検討できなかった多様な反応性を持つアミンの利用 (2) CO₂ 回収率 90%、CO₂ 再生温度 80 °C 以下 (3) 金属イオンとの相互作用でアミン揮発を抑制、高いサイクル性で従来の熱消費量の半減化、の三点を目指すこととした。

アミンを用いた化学吸収法（および物理吸収法）は実績のある手法であり、充填塔を用いたプロセス設計も理論的にも経験則的にもほぼ確立している（図 1C）。化学吸収法を改良する近年の研究は、専らアミンの分子設計による、カルバメート形成機構の制御を軸にした新吸収液の開発が主流であった。かさ高い置換基の導入や二級・三級混合アミン、また高分子量化したアミンが開発され、従来の低分子量アミンと比べて異なる CO₂ 反応性が探索されてきた。しかし分子設計が複雑になると、多段階合成にともなうコストやスケール化といった問題も現れる。本研究で汎用的なアミンを利用しつつ、金属イオンの役割を明確にし、錯体化学的視点のもと CO₂ との反応性制御やトレードオフ（効率回収 ⇌ 低エネルギー放出）の克服を提示できれば、プロセスサイクルとしての CO₂ 活用の新たな技術として高い価値を生む。

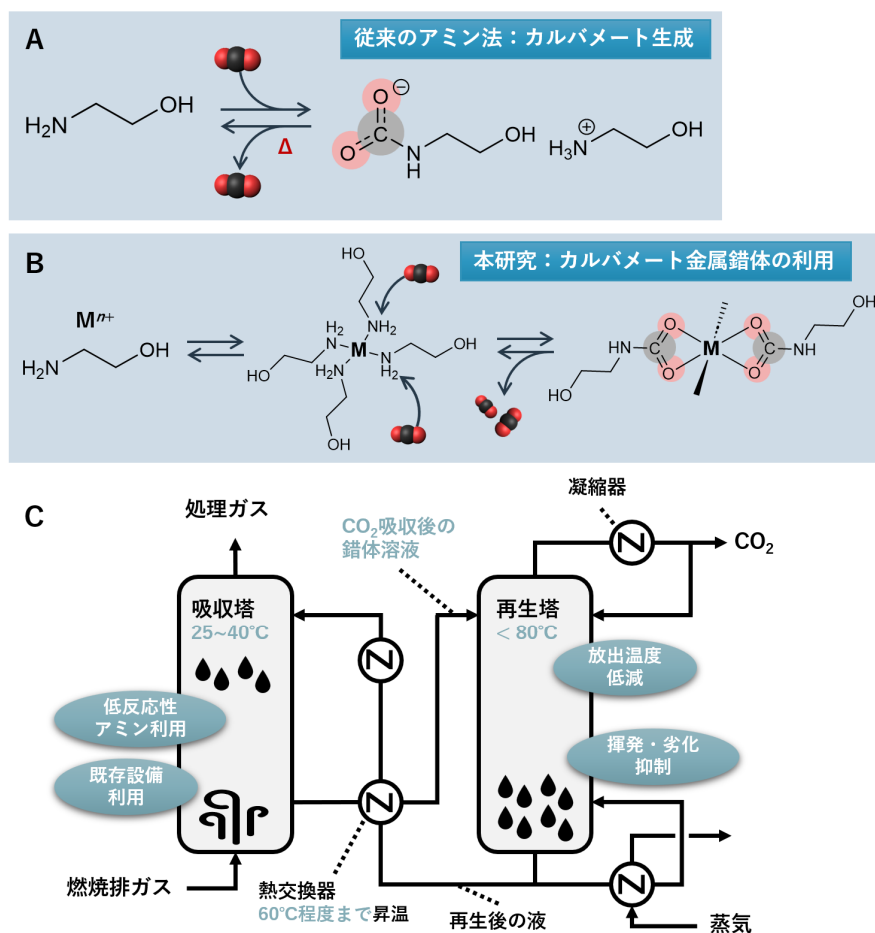


図1 CO₂化学吸収法における (A) 従来のアミン法の例
(B) 本研究で開発する金属イオン (Mⁿ⁺) の錯体形成を利用した手法
(C) アミン吸収法で用いられるプロセス概要図および課題

2. 実験、および結果と考察

2-1. 金属イオンの添加による CO₂回収効率の評価

アミン溶液に金属イオンを共存させることで、カルバメート金属錯体の形成による CO₂ 回収効率への影響を評価した。それぞれバッチ式 CO₂ 回収反応評価系、フロー式 CO₂ 放出反応評価系の装置を立ち上げた (図 2)。それぞれの定量性、正確性は金属炭酸塩を用いて評価を実施し確認した。まず、アミンには CO₂ 回収で広く用いられている MEA を用い、金属塩には有機溶媒への高い溶解性を持ち、かつ配位力の小さい TFSI アニオンを含む各種金属塩を選定した。溶媒においても MEA と金属塩に対する溶解性が高い DMF/i-PrOH を用いた。CO₂ 回収における平衡反応を評価するため、非分散型赤外線 CO₂ センサーを搭載した密閉容器内に反応溶液を設置し、CO₂ 回収挙動を測定した (図 2A)。MEA 2 分子に対して CO₂ が 1 分子量論的に反応する場合を 100% の回収効率として定義したところ、

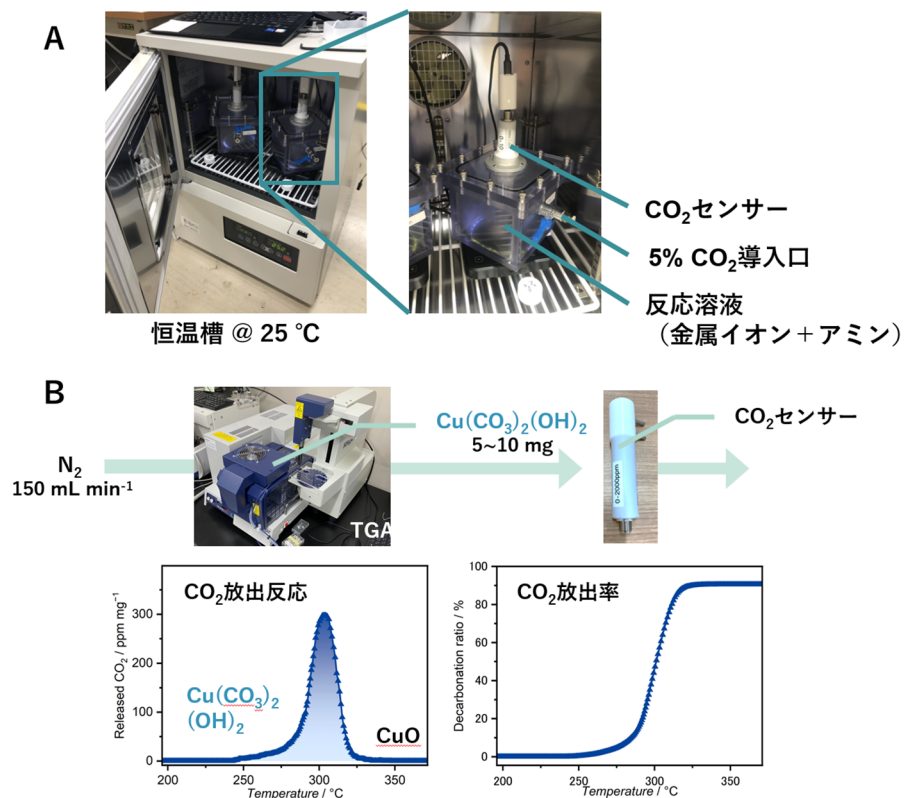


図2 (A) バッチ式：CO₂回収反応を濃度で追跡
(B) フロー式：CO₂放出反応（速度・反応率）を追跡
(例として炭酸銅 Cu(CO₃)₂(OH)₂ を利用した結果を示している)

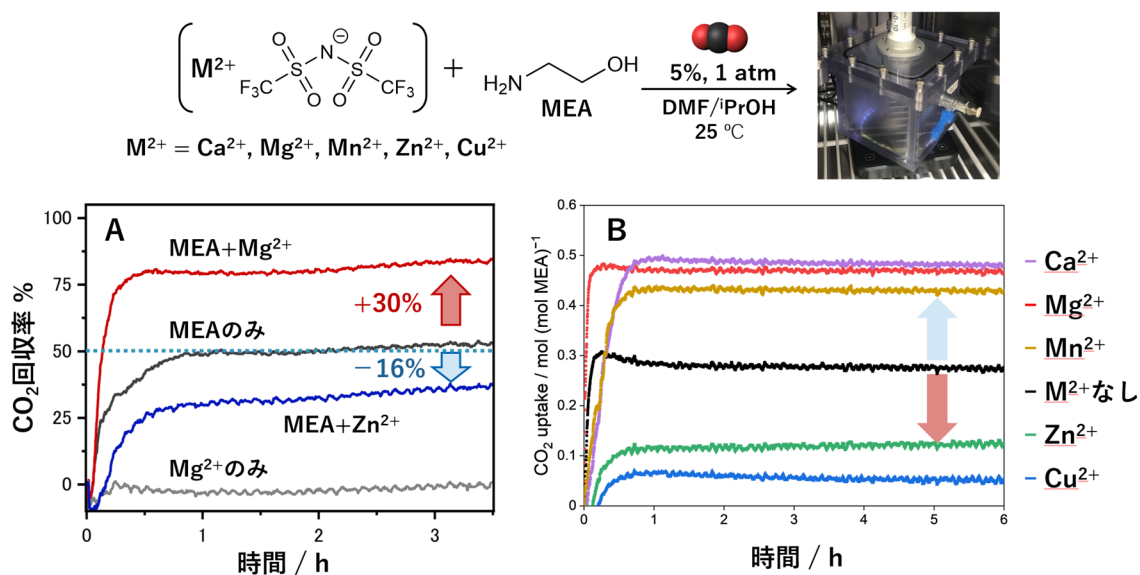


図3 (A) MEA のみ、MEA + Mg²⁺、Mg²⁺のみの時の CO₂ 回収率（溶媒は DMF/*i*-PrOH、室温、CO₂ 5%） (B) CO₂回収量の二価金属イオン依存性

25 °C、5% CO₂ 雰囲気下で、MEA 単独では約 50%の回収効率を示した（図 3A）。次に Mg²⁺を共存させたところ、CO₂ 回収率が大幅に向上し、80%を超えることが確認された。一方で MEA を用いず Mg²⁺のみでは全く CO₂ 回収挙動が見られなかったことから、金属と MEA の共存による相乗効果が確認された。

次に様々な二価金属イオンを試したところ（図 3B）、Zn²⁺や Cu²⁺添加系では回収効率が 20～30%へと低下した。一方、Ca²⁺を共存させた系では、Mg²⁺と同様、大幅な回収効率向上が見られた（図 3B）。これらの結果は、CO₂ 回収効率が添加した金属イオンの化学硬度に相関することを示している。すなわち、硬い酸（Mg²⁺や Ca²⁺）では回収効率が向上し、柔らかい酸（Zn²⁺や Cu²⁺）では効率が低下する傾向が見られた（図 4）。

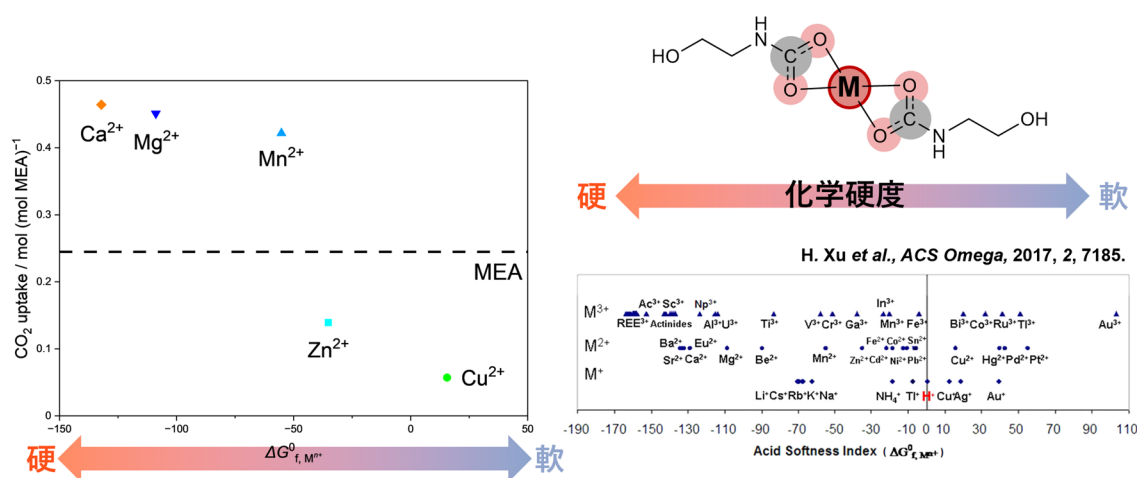


図 4 CO₂回収効率と二価金属イオンの化学硬度との関係

この傾向は、酸素原子に対する親和性の違いによって説明できる。硬い酸は酸素との親和性が高く、柔らかい酸は窒素との親和性が高い。カルバメートは酸素原子を配位部位として有するため、酸素親和性の高い金属イオンとの錯形成が促進され、結果として CO₂ 回収効率の向上につながると考えられる。さらに、1 価の金属イオン（Li⁺, Na⁺, K⁺）に対しても同様の検討を行った結果、同様の化学硬度と CO₂ 回収効率の相関が確認できた。これらの反応は、Li⁺添加系を除き、いずれも固体生成を伴わない均一系で進行したことから、プロセスとして溶液系で実施できることが示された。

錯形成による CO₂ 回収効率の向上に対するアミンの適応性を検討した。第一級ジアミンであるエチレンジアミンを用いた系では、種々の金属イオンを添加したにもかかわらず、CO₂ 回収効率は低下した（アミン単独：80%、金属イオン共存系：40～60%）。これは、エチレンジアミンが金属イオンに対してキレート配位を形成しやすく、アミンの非共有電子対が金属との結合に使用されることで、CO₂ への反応性が低下したためと考えられる。一方、キレート配位をとらない第二級環状アミンであるピペリジンでは、Mg²⁺を共存させることで、同様の条件下において CO₂ 回収効率の向上が確認された（アミン単独：50%、金

属イオン共存系：80%)。この結果は、アミンと金属イオンの配位様式が CO_2 との反応性に強く影響を与えることを示している。

2-2. カルバメート金属錯体の形成の確認

反応として推定される溶液中でのカルバメート錯体の形成を確認するため、 CO_2 雰囲気下で溶液 NMR 測定を行った (図 5A)。ガス雰囲気制御のため、耐圧性 NMR チューブと $^{13}\text{CO}_2$ ラベルガスを用いた。MEA と CO_2 の反応により、カルバメート由来の炭素ピークが 160 ppm に観測された。 Mg^{2+} および Zn^{2+} 共存系では、それぞれ 161–163 ppm、164 ppm 付近にピークが現れ、金属イオンとの配位結合による電荷移動を示唆する低磁場シフトが確認された。 Mg^{2+} 添加系ではカルバメート由来ピークの分裂が見られ、カルバメートが複数の配位環境を示すことが示唆された。また、 Li^+ 添加系では反応の進行に伴い、結晶性の白色固体 (Li-1 と呼称) の生成が確認された。Li-1 の構造は 3 次元電子線回折により同定され、 Li^+ が四面体配位構造を取り、MEA と CO_2 から形成されたカルバメート分子が架橋することで、二次元的な集積構造を形成していることが明らかとなった (図 5B)。これらの結果から、溶液系・固体系いずれにおいてもカルバメートと金属イオンの配位結合の形成が CO_2 回収効率に影響を及ぼすことが示された。

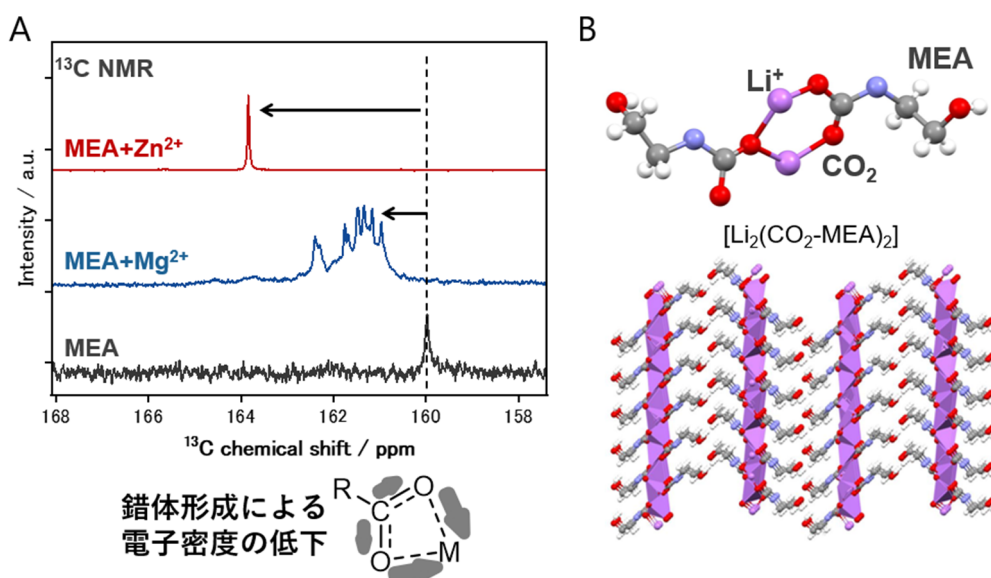


図 5 液相ならびに固相でのカルバメート錯体形成
(A) 金属イオン共存下における CO_2 雰囲気溶液 ^{13}C NMR スペクトル
(B) Li^+ とカルバメートからなる Li-1 の結晶構造

2-3. CO₂放出挙動の評価

固相および液相において、CO₂ 放出挙動を評価するための測定系を構築した (図 2B)。液相系では、ブレイクスルー型反応容器に加熱機構を組み合わせることで、捕捉された反応溶液から放出される CO₂ 濃度を定量的に評価可能なシステムとした。一方、固相系においては、熱重量分析装置 (TGA) と CO₂ センサーを組み合わせた評価系を立ち上げ、加熱に伴って放出される CO₂ を ppm オーダーで検出・定量できるようにした。5% CO₂ を含むフローガスと反応させた反応溶液 (DMSO、25 °C) に対して、窒素ガスに切り替えることで系内の残留 CO₂ を除去した後、加熱操作により反応溶液の CO₂ 放出温度を評価した。MEA 単独では、加熱に伴い 40 °C 付近から CO₂ の放出が始まり、100 °C まで持続的に放出が確認された (図 6A)。一方、Mg²⁺ を添加した系では、130 °C を超えた時点で初めて CO₂ 放出が観測された (図 6B)。

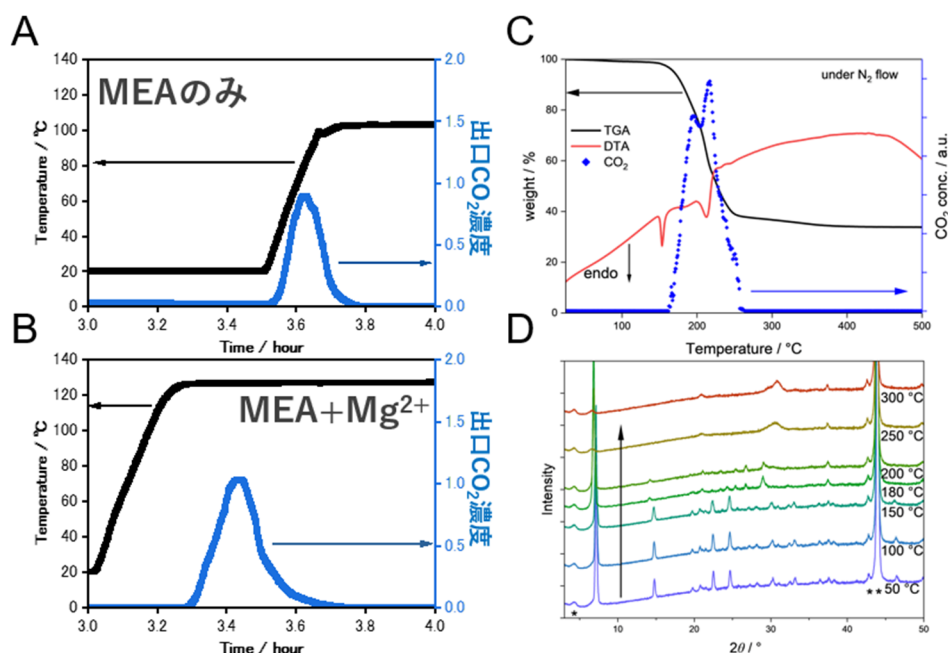


図 6 5% CO₂ と反応した (A) MEA のみ、および (B) Mg²⁺ 共存下、それぞれの試料における CO₂ 放出挙動 (DMSO 溶媒中、窒素下で実施された) (C) 窒素下における Li-1 の CO₂ 放出挙動 (D) Li-1 における温度可変 PXRD パターン

錯体を形成した系で CO₂ の放出温度が高くなる理由としては、酸素親和性の高い Mg²⁺ とカルバメートとの間に形成された配位結合により、カルバメート構造が熱的に安定化されたことが挙げられる。CO₂ 捕捉エネルギーの増大に伴い、回収効率の向上と放出温度の上昇が両立することは、熱力学的な観点からも妥当である。一方で、MEA 単独では加熱に伴い連続的に CO₂ が放出されるのに対し、錯体では特定の温度に達するまで CO₂ 放出が起こらない。結晶性固体である Li-1 については、前述の CO₂ センサーを搭載した TGA

装置を用いて CO₂ 放出挙動を評価した。Li-1 は窒素下において 180～240 °C の範囲で CO₂ を放出し、その放出過程では二つのピークが重なり合う形で現れた (図 6C)。CO₂ 放出に伴う構造変化を直接観察するため、温度可変粉末 X 線回折 (PXRD) 測定を実施した。180 °C までは PXRD パターンに大きな変化は見られなかったが、180～200 °C の範囲で新たな結晶相の形成が確認された (図 6D)。TGA および温度可変 PXRD の結果から、Li-1 は二段階の CO₂ 放出反応に対応して結晶構造が変化していることが明らかとなった。

2-4. 水溶液および無溶媒環境における CO₂ 回収・放出特性の評価

配位力の小さな有機溶媒中では顕著な金属イオン添加効果が見られたため、同様の検討を水溶液および無溶媒 (つまりアミンのみ) の環境においても実施した。水溶液中においては、DMF/i-PrOH で見られた向上効果が観測されない結果となった (図 7A)。

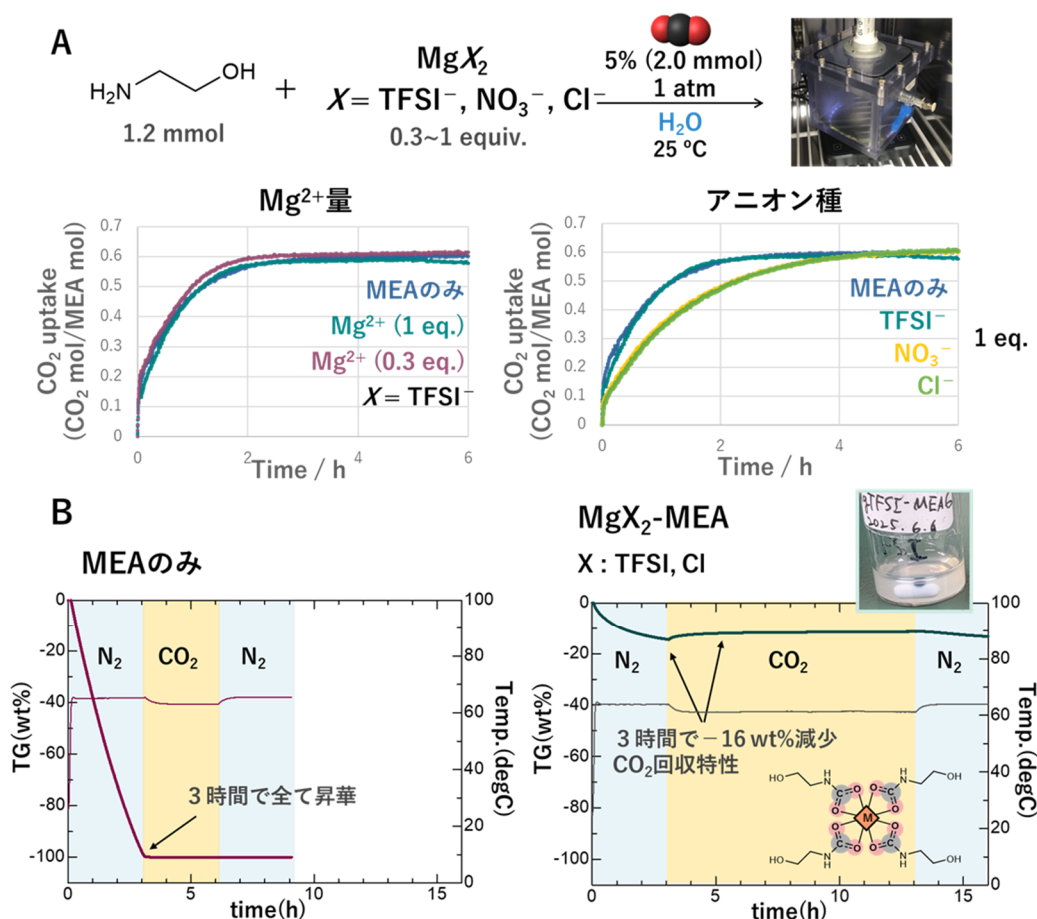


図 7 (A) 水溶液系における MEA、MEA+Mg²⁺ のバッチ系 CO₂ 回収率 (25 °C で 5% CO₂ と反応) (B) 無溶媒系における MEA、MEA+Mg²⁺ のフロー系での揮発性と 100% CO₂ の回収反応の評価

Mg²⁺を例とし、それらの濃度やアニオン種を変化させ、CO₂回収特性の変化を観測したところ、いずれも MEA のみの挙動と変化がないことが確認された。これは金属イオンの水和反応が優先されてしまうためと考えられる。一方、無溶媒環境における評価においては、特に CO₂ 放出特性において金属イオンの有無で大きな変化が見られた (図 7B)。MEA のみの場合、MEA 自体の揮発性が非常に高く、窒素下、60 °Cにおいて三時間以内に全て (100%) 揮発する。一方 Mg²⁺を共存させたところ、同様の条件において揮発は大幅に抑制され、その量は 16%にとどまった。また三時間の窒素フローの後 CO₂ (5%) に切り替えたところ、速やかな回収特性を示したことから、有機溶媒で観察された回収効率の向上特性も維持されていることが示唆された。

3. まとめ

モノエタノールアミン (MEA) に代表されるアミン溶液に金属イオンを溶解、共存した状態を用いることで、CO₂回収、放出特性をアミン単体と比較して向上できることを示した。回収や放出の量、温度、速度については、いずれも適した評価装置を立ち上げることによって議論を行った。また各種分光および X 線回折測定を行うことで、実際これらの回収、放出反応は金属カルバメート錯体の形成と分解を伴うことを示した。研究開始当初に掲げた目的については、全ての達成はできていないものの、以下のようなまとめとなった。すなわち (1) 従来検討できなかった様々なアミンの利用可能性を金属イオンの共存で実証、(2) CO₂回収率 90%は達成した一方、再生温度は向上し、80 °C以下の放出温度は実現できていない。金属イオンの種類、濃度等を検討することが必要である。(3) アミンの揮発については金属イオンの共存により大幅に抑制することに成功した。本検討では、金属や様々な分子・イオンが共存する多成分系であり複雑であるが³⁾、その反応機構を計算化学の力も導入して明らかにすることで、さらに独自の技術として検討を深めてゆくことが期待される。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成のもと実施いたしました。この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Jahandar Lashaki, M.; Khiavi, S.; Sayari, A. *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48, 3320.
- 2) Kikkawa, S.; Amamoto, K.; Fujiki, Y.; Hirayama, J.; Kato, G.; Miura, H.; Shishido, T.; Yamazoe, S. *ACS Environmental Au*, 2022, 2, 354.
- 3) Kadota, K.; Horike, S. *Acc. Chem. Res.* 2024, 57, 3206.