

技術論文

COURSE 50における量子化学計算を活用したCO₂吸収液の開発

Development of CO₂ Chemical Absorbents Aided by Quantum Chemical Calculations in COURSE50 Project

松 崎 洋 市*
Yoichi MATSUZAKI

抄 録

COURSE50 プロジェクトにおいて、高炉ガス中の CO₂ を低コストで分離回収するための化学吸収法の技術開発に取り組んでいる。本研究ではアミン化合物の構造－性能相関に関する基礎研究をベースに複数の新吸収液を開発し、CO₂ 分離回収エネルギーの大幅低減を達成した。新吸収液は 30t-CO₂/d 規模の実ガスパイロット試験において世界トップレベルの性能が実証された。分離回収エネルギーの更なる低減に向け、実用吸収液に有効な新規の CO₂ 吸収促進触媒の開発にも成功した。以上の成果には量子化学計算が大きく貢献した。

Abstract

In the COURSE 50 project, we have developed highly efficient CO₂ absorbents capable of decreasing the energy consumption associated with CO₂ separation. We also developed novel catalysts that effectively promote CO₂ absorption in practical absorbents. These studies have been aided by quantum chemical calculations.

1. 緒 言

我が国の鉄鋼業では COURSE 50（環境調和型プロセス技術の開発／水素還元等プロセス技術の開発）プロジェクトにおいて、高炉から排出される CO₂ を水素還元を増加分で 10%削減するとともに、高炉ガス中の CO₂ を分離回収することで 20%、合計 30%の削減を目指し研究開発を進めている。後者の取組みの一つとして、化学吸収法による CO₂ 分離回収技術の開発を日本製鉄(株)と公益財団法人地球環境産業技術研究機構 (RITE) が共同実施している。CO₂ 分離回収技術にはそれぞれ特徴があり、化学反応を利用する化学吸収法は大量の CO₂ を吸収可能で、スケールアップも容易であるため、高炉や火力発電等の大規模排出源に適用可能である。上記 20%の削減量は、800 万 t/年規模の製鉄所でおおよそ 300 万 t-CO₂/年に相当し、3000t-CO₂/d クラスの実機であれば 3 基で処理可能である。また、高炉や火力発電の排ガスは常圧であり、CO₂ 濃度もそれぞれ 22%、10%前後と低目であるが、化学吸収法はそのような性状の排ガスに対しても有効である。

プロジェクトのフェーズ I-STEP1 (2008–2012) では水

溶液タイプの吸収液について最適化を図り、4 種類の新吸収液 (RN-1～RN-4) を開発した。その成果を活用した化学吸収法システムが日鉄エンジニアリング(株)によって商用化されている。本稿ではまず、その成果の土台となった実験及び計算による基礎研究、実験室スケール連続試験装置を活用した高性能吸収液の開発、実高炉ガスを対象としたパイロット試験について順を追って紹介する。本プロジェクトの特徴は基礎研究において量子化学計算を活用していることであり、CO₂ 吸収反応の機構解明や新規アミン化合物の分子設計、後述する吸収促進触媒の探索などに適用している。量子化学計算をはじめとする計算化学手法は、今日では機能性材料の開発において不可欠なものであり、日本製鉄グループでも様々な課題に適用を進めてきた。

プロジェクトのフェーズ I-STEP2 (2013–2017) では吸収液の更なる性能向上を目指し、非水溶媒の活用、相分離現象の活用、CO₂ 吸収促進触媒などの革新的技術を幅広く検討した。そこで得た有望技術を活用し、フェーズ II-STEP 1 (2018–2022) では吸収液性能の極限的追求に取り組んでいる。現在進行中のそれらの研究開発のうち、本稿では量子化学計算を活用した CO₂ 吸収触媒の開発について紹介

* 先端技術研究所 数理科学研究部 上席主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

する。

2. 本 論

2.1 化学吸収法の原理と課題

図 1 に化学吸収法のプロセスイメージを示す。吸収塔 (absorber) では吸収液 (アミン化合物の水溶液) と排ガスとが向流接触し、後述する化学反応により排ガス中の CO₂ が選択的に吸収される。CO₂ を吸収した液は再生塔 (stripper) へ移送され、そこで 120℃ 程度まで加熱すると逆反応が進行して CO₂ が放出し、吸収液が再生される。回収される CO₂ の純度は通常 99.9% 以上である。再生された吸収液は吸収塔へ戻され、以上のサイクルが連続的に繰り返される。

吸収反応は発熱反応であるため、そのドライビングフォースにより大量の CO₂ を吸収することが可能である。しかし、その一方で、再生塔で消費される熱エネルギー (以下、分離回収エネルギーと呼ぶ) が大きく、そのコストが分離回収コストの大きな要因となっている。分離回収エネルギーの内訳は、反応熱 (Q_R : CO₂ 放散反応は吸熱反応であるため、その分の熱エネルギーを供給する必要がある)、吸収液の昇温熱 (Q_S)、再生塔頂からの蒸気損失熱 (Q_V) である。これらの熱量は吸収液の特性に大きく依存するため、吸収液の改良が分離回収エネルギーの削減にとって鍵となる。図 2 に例示した通り、一般には反応熱の比率が大きく、これを低減することが最も効果的である。また、吸収液単位容積あたりの CO₂ 回収量が増えれば循環させる液量が少なくてすむため昇温熱の削減に繋がる。さらに、吸収液の再生温度を下げることであれば、蒸気損失熱が減ると同時に、製鉄所内の未利用排熱のより多くを利用することが可能となる。しかし、反応熱の削減はつまり反応性を下げることであるため、必然的に CO₂ 吸収速度の低下を招いてしまう。吸収速度が低下すると実回収量が減るため、液量を増やさなければならず、その結果、昇温熱が増加するとともに吸収塔を大型化しなければならない。この本質的なトレードオフ関係を如何に解消するかが吸収液開発のポイントと言える。

図 2 に吸収液性能の推移を示す。フェーズ I-STEP1 では、吸収液及びプロセスの改良により最終的な CO₂ 分離回収エネルギーの目標を MEA 吸収液から半減の 2.0 GJ/t-CO₂ に設定し、水溶液系の新規高性能吸収液の開発を進めてきた (注: 図 2 のプロセス改良分を含まない)。続くフェーズ I-STEP2 では分離回収エネルギーの更なる低減を目指し、上記の革新技術を幅広く検討し、そこで得られた有望なシーズ技術を中心に、フェーズ II-STEP1 においては吸収液性能の極限追及を行い、実用吸収液としては限界に近い 1.6 GJ/t-CO₂ を目指し研究開発を行っている。

2.2 アミン分子構造と CO₂ 吸収・放散特性の関係

CO₂ 吸収液は一般にはアミン化合物の水溶液である。1

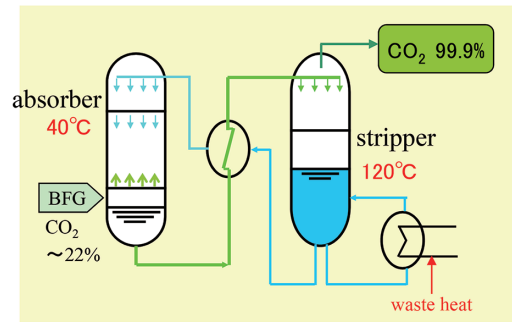
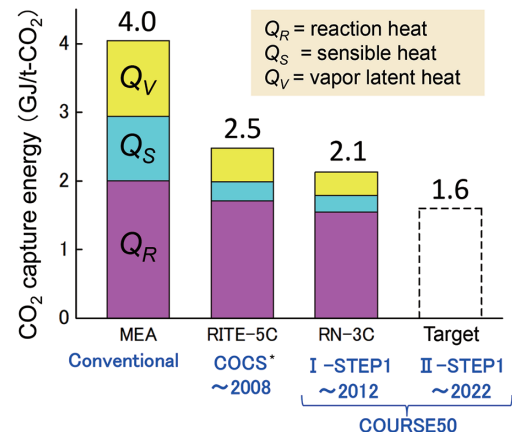


図 1 化学吸収法の設備イメージ
Outline of chemical absorption process



*COCS (Cost Saving CO₂ Capture System by Utilizing Low-grade Waste Heat)

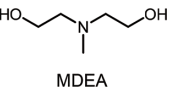
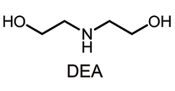
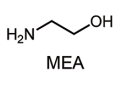
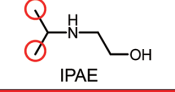
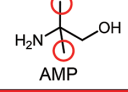
図 2 分離回収エネルギーの内訳と推移
Reducing CO₂ capture energy by developing new absorbents

級アミンまたは 2 級アミンを用いた場合は下記 (1)、(2) の反応が共存し、CO₂ はカルバメート (RR'NCOO⁻) 及びバイカーボネート (HCO₃⁻) として吸収される。3 級アミンの場合は反応 (2) だけが起る。



反応 (1) は CO₂ とアミンのモル比が 1:2、反応 (2) は 1:1 であるため、バイカーボネート形態の方が吸収効率が高い。

図 3 に示す各種アミンの水溶液を用いて CO₂ 吸収・放散実験を実施したり。その結果を同図に合わせて示す。まず、各級数のアミンの代表例である MEA (1 級)、DEA (2 級)、MDEA (3 級) に注目すると、反応熱と吸収速度は実際にトレードオフの関係にあることが確認される。一方、図 3 の赤枠内のアミンは、反応中心である窒素原子の近傍に嵩高い置換基を有しており、立体障害アミンと呼ばれている。CO₂ 回収量に注目すると、MEA に対して立体障害アミンの AMP を使用すると増加がみられ、DEA に対して IPAE を用いた場合も同様である。図 4 は ¹³C-NMR 測定を用いてカルバメートとバイカーボネートの比率を定量した結果であり、立体障害アミンではバイカーボネート形態が支配的であることがわかった。上記の通りバイカーボネート形態は吸収効率が高いため、立体障害アミンでは CO₂ 回収量が

Tertiary amine	Secondary amine	Primary amine
 MDEA	 DEA	 MEA
	 IPAE	 AMP

Sterically hindered amine

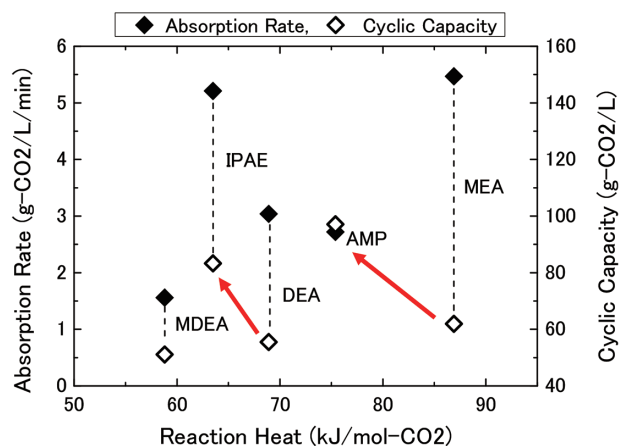


図3 (上) アミンの分子構造と(下) CO₂ 吸収・放散特性
(Upper) Molecular structure of amine compounds
(Lower) CO₂ absorption characteristics of aqueous amine solutions

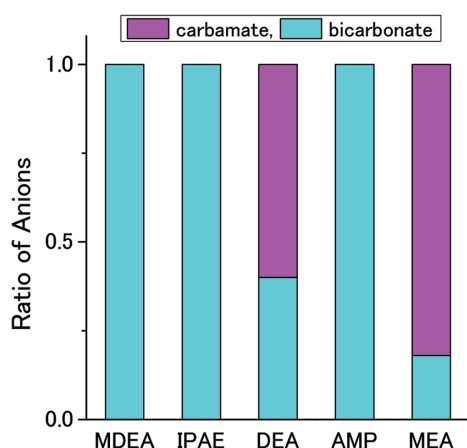


図4 ¹³C-NMR による生成物比の定量
¹³C-NMR speciation of reaction products

増加すると考えられる。

2.3 立体障害アミンの反応機構に関する量子化学計算

立体障害アミンでカルバメートが生成しにくい理由として、カルバメートが立体障害により不安定化しているため(3)式(= (2)-(1))の加水分解反応が容易に進行しバイカーボネートへ変化するから、というのがこれまでの定説であった²⁾。



しかし、AMP カルバメートの X 線構造解析によると、N-

C 結合長の有意な伸長は見られず³⁾、メチル基からの大きな立体反発が働いているとは考えにくい。さらに、我々の量子化学計算によると、反応(3)の活性化エネルギーは MEA、AMP とも非常に大きく、ほとんど進行しないことが判明している^{4,5)}。一方、立体障害以外の要因を指摘する研究もあり、半経験的分子軌道計算を用いた解析によると、メチル基の電子供与性によって N 原子がより“軟らかい”塩基となるため、“硬い”酸である CO₂ との親和性が低下すると指摘している⁶⁾。また、最近の第一原理分子動力学シミュレーションからは、N 原子周辺の溶媒和が MEA より AMP の方が強固であり、それが CO₂ のアクセスを阻害すると同時に H₂O の脱プロトン化による OH⁻ イオンの生成を促進するため、カルバメートよりもバイカーボネートの生成が速度論的に有利になるという機構が提案されている⁷⁾。立体障害アミンは、その優れた特性により吸収液成分として極めて重要であるが、以上の通りその性能発現機構の理解は未だ十分とは言えない。

そこで我々は、最近の実験及び計算結果をもとに以下の方針で立体障害アミンの性能発現機構を検討することにした。まず、NMR 測定によると AMP のカルバメートはモルローディング 0.5 までは実際に生成しており、それ以降は減少を続け、最終的にはバイカーボネートのみが存在することが確認されている⁸⁾。これは、カルバメートがバイカーボネートへ変換されることを示唆しているが、上記の通り、その変換は(3)式の反応がダイレクトに起こるのではなく、(1)式の逆反応によって一旦フリーの CO₂ が生成し、続いて反応(2)が進行すると考えられる⁴⁾(図5)。なお、反応(1)は実際には双性イオン中間体を経由する2段階反応であることがわかっており、図5には(-1a)、(-1b)と記載した(マイナス符号は逆反応の意味)。本研究では、図5の反応経路について経路上の各素反応の化学平衡を量子化学計算によって解析し、N 原子近傍の置換基がどのように全体の化学平衡をバイカーボネートへシフトさせるのかを検討した⁹⁾。

量子化学計算には Gaussian 09 プログラム¹⁰⁾を用い、分子構造の最適化計算は MP2/6-311++G(d,p)、最適化構造におけるエネルギー計算は CCSD(T)/6-311++G(2df,2p) で行い、溶媒効果は SMD 連続誘電体モデルにより考慮した。

まず、反応(3)の 30℃における自由エネルギー変化 ΔG を計算し、実験値と比較することで計算精度の検証を行った。ΔG (単位 kcal/mol) の計算値 (MEA:4.32, AMP:1.28) は、実験値 (MEA:4.56, AMP:<1.45) と良く一致しており、本手法は以下の解析にも有効と考えられる。

次に、実際の反応経路上の各素反応について ΔG を計算した。なお、G の計算には理想気体モデルを用いたため、反応前後で分子数が変化するケースでは並進エントロピーの影響が過大評価される。そのため、以下では ΔΔG = ΔG(AMP) - ΔG(MEA) に注目するが、MEA と AMP の違い

を議論するには十分である。図5に示す各素反応の $\Delta\Delta G$ を見ると、MEAと比較してAMPではカルバメート-バイカーボネート平衡が後者側へ移動するのは、(1b)の平衡が双性イオンへシフトすることが最大の要因であることがわかった。素反応(1b)の平衡はフリーアミンとカルバメートの塩基度差で決まるため、このことは2個のメチル基がもたらす塩基度の増大はフリーアミンよりもカルバメートにおいてより顕著であることを意味する。このようなメチル基の影響は、立体障害ではなく電子効果によるものと考えられる。なぜなら、計算で最適化したカルバメートのN-C結合長はMEA(1.409Å)とAMP(1.410Å)でほとんど同じであるが、N原子の電子状態の挙動は上記の塩基度の傾向と一致しているからである。即ち、量子化学計算によると、メチル基によるN原子上の負電荷の増加はフリーアミン(0.123)よりカルバメート(0.149)の方が大きく、孤立電子対軌道エネルギーの上昇もフリーアミン(0.108eV)よりカルバメート(0.112eV)の方が大きい。これらはいずれもカルバメートの方が塩基度の増大が大きいことに対応する。他の素反応については、素反応(1a)はMEAと比較してAMPの方がやや双性イオン側へシフトするが、素反応(2)はAMPの方がバイカーボネート側へシフトし、(1b)ほどではないがカルバメートからバイカーボネートへの平衡

シフトに寄与している。

メチル基の影響に関する以上の解析は最安定構造に基づくものであるが、立体効果に関しては配座変化等のダイナミックスも考慮する必要がある。本研究では、影響が大きいと予想されるカルバメートや双性イオンのOCO部位の回転(図5)に注目した。図6はOCO部位の回転に伴うエネルギー変化の計算結果であり、カルバメートではそのような動きは抑制されているが、双性イオンでは回転のエネルギー障壁は3kcal/mol程度であることがわかった。そこで、双性イオンの配座を検討した結果、図6右に示す構造ではメチル基のH原子とOCO部位のO原子が1.435Åまで接近することがわかった。O原子とH原子のvan der Waals半径の和(2.6Å)よりもかなり短い距離である。この構造は、図6左グラフの横軸180°に相当し、他部位の配座変化も含めた最安定配座からのエネルギー増加は約10kcal/molであるから、約40℃の操業温度においても瞬間的にこのような配座を取る可能性は十分にあり、その時にはメチル基からの立体反発によってCO₂がはじき出されるかもしれない。第一原理分子動力学計算によるとMEAカルバメートからのCO₂放散反応は双性イオンを経由することが報告されている¹¹⁾。同様のシミュレーションをAMPで行ったとき、上記のようなメチル基の動的効果が観測されるか興味深いと

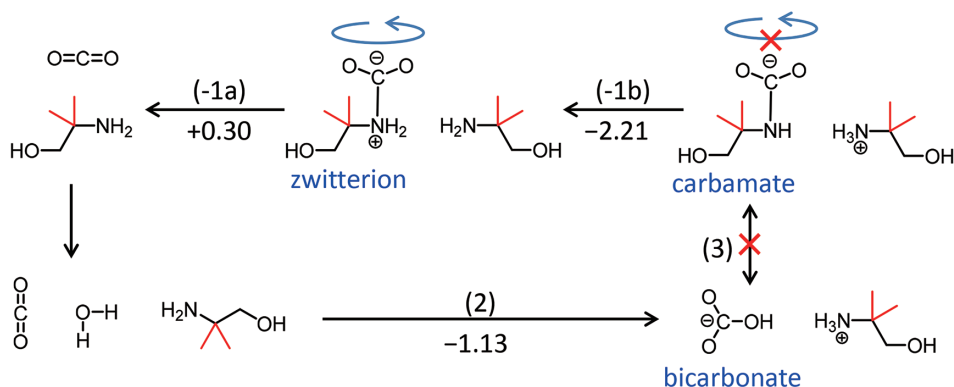


図5 カルバメートからバイカーボネートへの変換反応経路
Reaction pathway from carbamate to bicarbonate

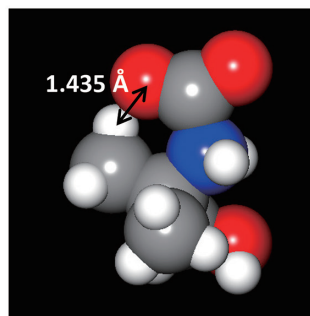
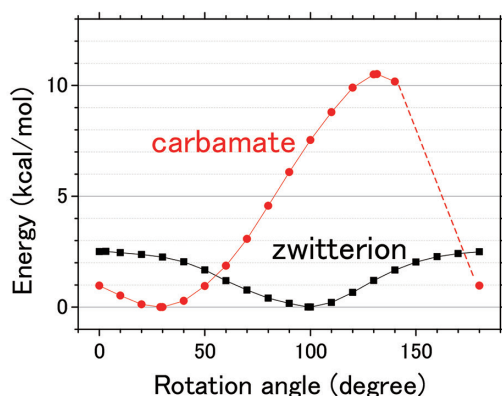


図6 (左) OCO 部位の回転に伴うエネルギー変化、(右) AMP 双性イオンの立体反発構造
(Left) Calculated potential energy with respect to rotation of OCO moiety
(Right) Calculated structure of AMP zwitterion with hindered conformation

表 1 RN 吸収液の実験室スケール性能
Lab-scale performances of RN-series absorbents

Absorbents	Absorption rate (g/L/min)	Cyclic capacity* (g/L)	Reaction heat (kJ/mol-CO ₂)	CO ₂ capture energy (GJ/t-CO ₂)	
				CAT-LAB	Math. model
RN-1B	4.2	152	71	2.81	2.3
RN-2F	4.6	155	71	2.76	2.3
RN-3C	4.5	149	68	2.52	2.1
RN-4B'	4.3	154	68	2.36	2.0
RITE-5C	5.0	132	75	3.03	2.5
MEA 30wt%	5.5	62	87		4.0

* Difference in CO₂ loading between 40°C and 120°C under equilibrium condition.

ころである。

カルバメートとバイカーボネートの生成比に関しては、以上述べた置換基効果の他、アルコールアミンのアルコール鎖長も大きく影響することがわかっている。¹³C-NMR 測定により、アルコール鎖が長くなるほどカルバメートの生成比は低下することが明らかとなり、カルバメートの分子内水素結合に注目した解析を、量子化学計算を用いて行っている¹²⁾。また、鎖状アミンと環状アミンの CO₂ 吸収・放散特性を検討した実験的研究についても報告している¹³⁾。

2.4 新規高性能吸収液の開発

前節で述べた基礎的実験と量子化学計算から、吸収液の特性改善に立体障害アミンが有効であることがわかったので、本系アミンについて更なる最適化を行い¹⁴⁾、2種類以上のアミンのブレンドによる性能調整等も行いながら吸収液組成を最適化することにより、合計4種類のRNシリーズの新吸収液を開発した。それらの特性を従来の吸収液(MEA, RITE-5C)と比較して表1に示す。RITE-5C吸収液はCOURSE50以前にRITEが開発してきた中で最高の性能を持つものである¹⁵⁾。そのRITE-5Cと比較してもRNシリーズの吸収液は大きなCO₂回収量を持ち、反応熱も低い特性を有している。また、図7の気液平衡測定によるCO₂吸収量の温度依存性を見ると、RNシリーズの吸収液は従来の吸収液(RITE-5C)と比較してより低温で再生が可能であることがわかった。

実験室スケールの連続試験装置CAT-LAB(図8, CO₂回収能力:5kg-CO₂/d)を用いてRNシリーズ吸収液の性能評価を実施した。放散塔への熱供給は電気ヒーターを用いており、電力計で測定したりボイラーへの投入エネルギーをCO₂回収量で除することで分離回収エネルギーを算出した。また、実験室での物性評価試験で測定したCO₂-吸収液の気液平衡特性と反応熱を用いて、CO₂分離回収プロセスの熱/物質収支計算モデルを構築し、CO₂分離回収エネルギー低減についての新吸収液のポテンシャルを評価した。本計算においては、放散塔を気液平衡データに基づく段計算(熱/物質収支計算)により解析しており、本評価方法

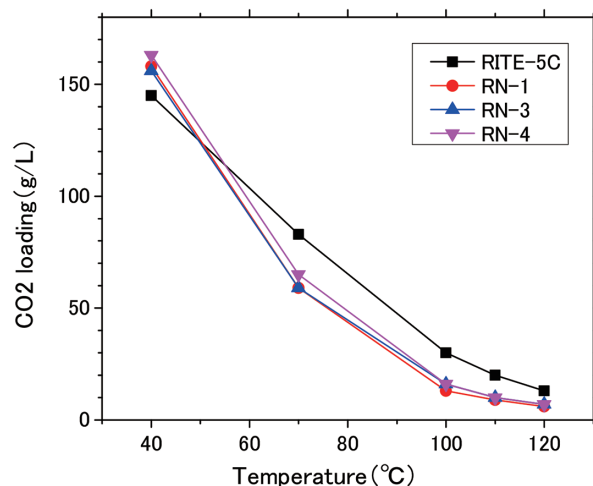


図7 CO₂ 吸収量の温度依存性
Temperature dependence of CO₂ loading

を“平衡モデル”と呼ぶ。

CAT-LAB 及び平衡モデルによる CO₂ 分離回収エネルギーの評価結果を表1に示す。RN-1 から開発ステージが進み RN-2, 3, 4 になるほど CO₂ 分離回収エネルギーの低下を達成した。なお、ここに示す CAT-LAB データは放散塔リボイラー温度(吸収液の再生温度)が 100°C 以上の運転条件で取得したものであるが、上述の RN 吸収液の特性により、再生温度を 100°C 以下にすると分離回収エネルギーはさらに減少することが判明しており、それらの試験結果については最新の吸収液の性能と併せて別の機会に報告する予定である。表1の平衡モデル計算の結果によれば、RN-4 吸収液は CO₂ 分離回収エネルギー 2.0GJ/t-CO₂ を達成するポテンシャルを有している。

2.5 ベンチ・パイロット試験

上記の実験室スケール試験の結果を受け、高炉の実排ガスを使用したベンチスケール(CAT1;CO₂回収能力1t-CO₂/d)及びパイロットスケール(CAT30;CO₂回収能力30t-CO₂/d)の試験を、フェーズI-STEP1において日鉄エンジニアリングが実施した¹⁶⁾。試験に供した吸収液は、RN-1 及び RN-3 吸収液である。CAT30 試験において RN-3C 吸収液の分離回収エネルギーは 2.34GJ/t-CO₂、再生温度は従来吸収

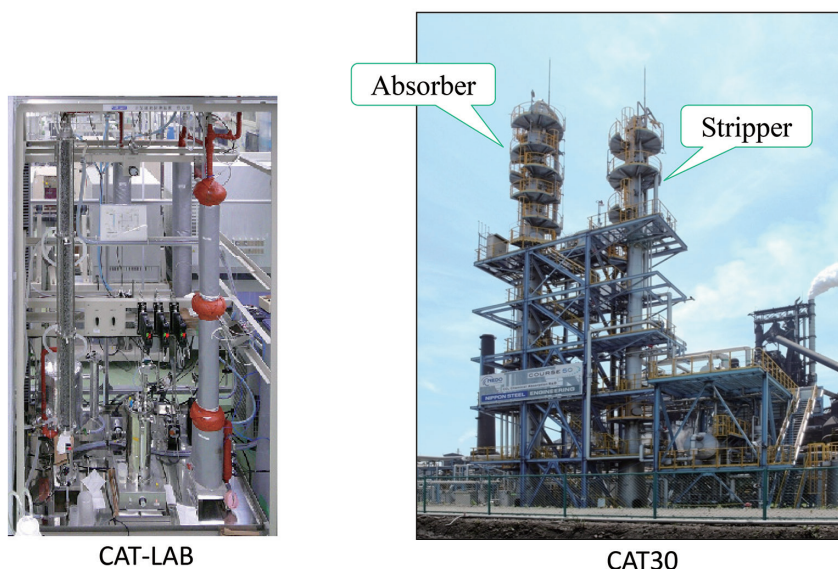


図8 (左) 実験室スケール連続試験装置 (5kg-CO₂/d), (右) パイロット試験設備 (30t-CO₂/day)
Test equipments in chemical absorption process

液の 120℃ を 95℃ まで低温化できることが確認された。さらに、2000 時間に及ぶ CAT30 試験において分離回収エネルギーの増加は見られず、RN-1 及び RN-3 吸収液は極めて高い耐久性を有することが実証された。また、操業面でも問題はなく、設備に対する腐食性は従来の MEA を用いた吸収液と比較してはるかに軽微であることも確認された。以上の試験を経て、RN 吸収液は日鉄エンジニアリングの ESCAP (Energy Saving CO₂ Absorption Process) に採用され、その商用機は現在 2 号機まで稼働している。

2.6 次世代型吸収液の開発

上記開発の中で、従来型の吸収液では分離回収エネルギーの削減に限界が見えてきた。そこで、様々な革新技術を検討し、見出した有望技術に集中することで分離回収エネルギーの更なる低減を目指している。特に分離回収エネルギーの多くを占める反応熱を削減するため非水溶媒を用いて溶媒和を緩和し、反応熱を極限まで低減する検討を行っている¹⁷⁾。しかし、その一方で反応熱の低減は必然的に反応速度(吸収速度)の低下を招くため、その対策として触媒が益々重要となってくる。以下に量子化学計算を活用した触媒探索について述べる。

2.7 吸収促進触媒の探索¹⁸⁾

炭酸脱水酵素は CO₂ 吸収反応を加速することが知られており、それを用いた CO₂ 分離回収プロセスも検討されている。しかし、酵素は高温での安定性に問題があるため、我々は酵素の活性中心を模倣した金属錯体に注目した。そのような金属錯体は既に多数報告されており、その代表例である ZC (図9) は希薄溶液での優れた触媒効果が報告されている^{19,20)}。そこでまず ZC を用いてイソプロピルアミノエタノール 30wt% 水溶液への添加効果を評価したところ、

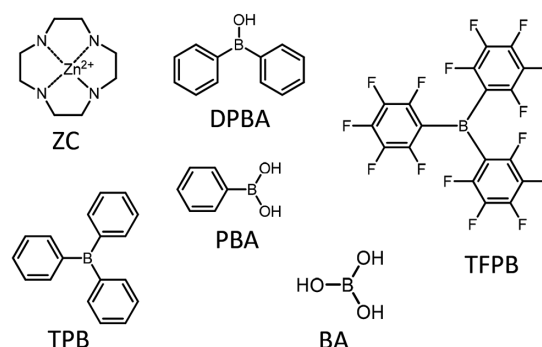


図9 触媒の分子構造
Molecular structures of catalysts

予想に反し吸収速度の向上は全く見られなかった。

炭酸脱水酵素や ZC の触媒反応については図10の機構が提案されており、ZC の場合の律速過程は (4) (生成した HCO₃⁻ が触媒から脱離し、フリーの触媒が再生) と考えられている²¹⁾。そのことと、高濃度アミンの吸収液では HCO₃⁻ が大量に生成することを考慮すると、ZC の触媒効果が発現しなかったのは、いわゆる生成物被毒によるものと推察される^{22,23)}。

従って、触媒効果が発現するためには、HCO₃⁻ よりも OH⁻ との親和性がより強い触媒を用いなければならない。触媒中の金属原子はルイス酸であり、活性種 OH⁻ や生成物 HCO₃⁻ の酸素原子はルイス塩基であることに着目すると、酸-塩基相互作用に関する HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 原理が適用できる。即ち、OH⁻ の方が HCO₃⁻ より硬い塩基であるため、OH⁻ との親和性をより強くしたければ硬いルイス酸が有効なはずである。

そこでまず、硬い酸としてよく知られている TFPB (図9) について ZC と同じ試験を行ったところ、図11に示す通り吸収速度の向上は見られなかった(吸収速度は吸収曲線の

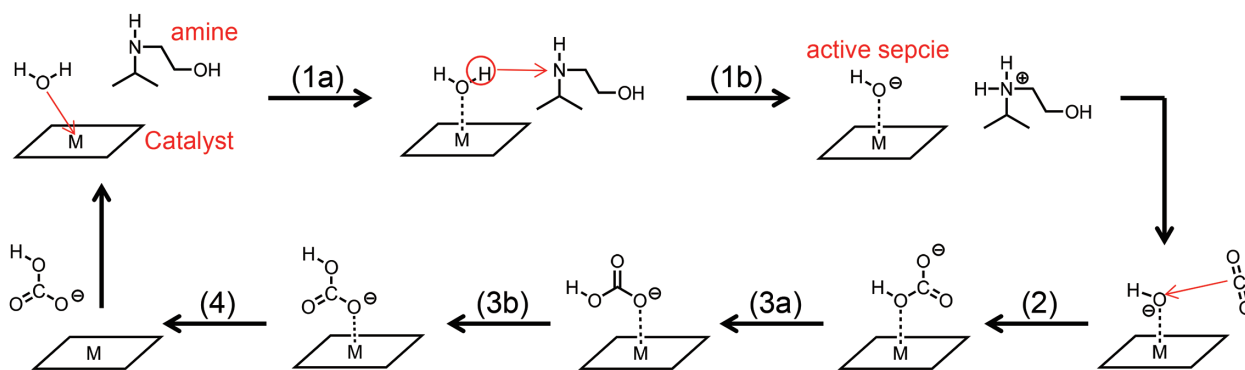


図 10 触媒反応機構
Illustration of catalytic reaction cycle of catalysts

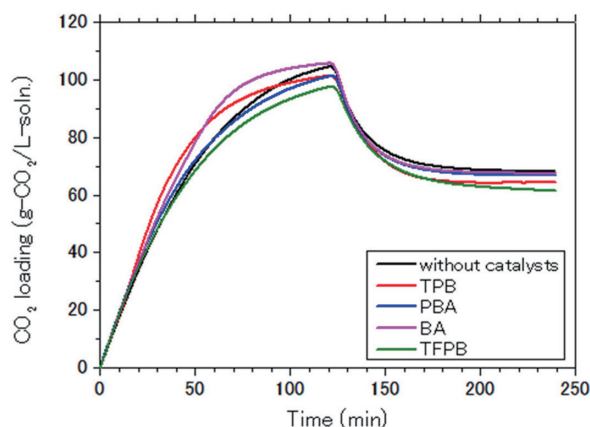


図 11 触媒添加及び無添加吸収液の CO₂ 吸収・放散特性
CO₂ absorption-regeneration profiles for amine absorbents with and without catalysts

勾配)。ここで我々は、触媒効果が発現するための条件を整理し、量子化学計算を用いて触媒探索の方向を定めることにした。触媒効果が発現する条件は、①反応生成物より活性種の方が熱力学的に安定、②活性種と CO₂ の反応速度が大きい、ことである。①については、活性種における OH⁻ イオンの有効結合エネルギーを $G_b^{eff}(\text{OH}^-) \equiv -(\Delta G[1a] + \Delta G[1b])$ ($\Delta G[1a]$, $\Delta G[1b]$ は図 10 反応 (1a), (1b) の自由エネルギー変化) と定義し、 $G_b(\text{HCO}_3^-) - G_b^{eff}(\text{OH}^-)$ を指標とした。 $G_b(\text{HCO}_3^-)$ は HCO₃⁻ と触媒の結合エネルギーである。②については図 10 反応 (2) の活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger$) を指標とした。

TFPB について両指標を計算した結果、ZC と比較して耐被毒性は確かに向上するが、CO₂ との反応性は著しく低下することがわかった。実際、TFPB の $\Delta G^\ddagger$ はアミンによる CO₂ 吸収反応の $\Delta G^\ddagger$ とほとんど同じである。このことは、上記要件 (1) と (2) がトレードオフ関係にあること、即ち、酸として硬いほど耐被毒性は向上するが CO₂ との反応性は低下することを示唆する。そこで次に TFPB より軟らかいほう素化合物にターゲットを絞り、図 9 の TPB, DPBA, PBA, BA (ほう酸) について触媒性能の指標を量子化学計算によって予測した。その結果、図 12 に示す通り上記の

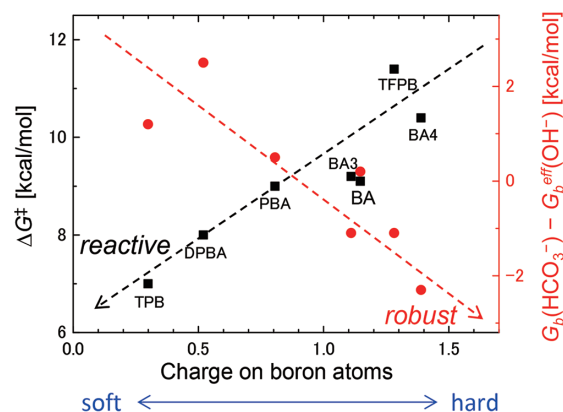


図 12 量子化学計算による触媒性能の支配因子
Calculated key reaction characteristics plotted against hardness of boron centers

トレードオフ関係が確かに成立しており、これらのほう素化合物は TFPB よりも CO₂ との反応性向上が期待できることがわかった。そこで市販品を入手可能な TPB, PBA, BA について触媒効果の検証実験を行った。その結果、図 11 に示す通りいずれも吸収速度の向上効果が確認され、50%飽和吸収時の速度向上は TPB が最大であった。一方、BA は TPB と比較して吸収後半での効果が大きいという特徴がみられる。TPB は水に不溶だが、BA は水溶性であるため液中により均一に分散していると考えられる。一般に CO₂ 吸収とともに吸収液の粘度が上昇するため、CO₂ との反応確率の面で水溶性の触媒は有利なのではないかと考えている。

3. 結 言

COURSE50 プロジェクトで RITE と共同実施している CO₂ 吸収液の開発について、フェーズ I-STEP1 の成果を中心に、その後実施した触媒開発も含めて紹介した。化学吸収法は既に実用化されている技術ではあるが、より一層の普及を図るためには分離回収コストの更なる削減が求められている。現在、本プロジェクトでは吸収液の性能を極限まで追求し、2022 年度までに分離回収エネルギーを限界

近くまで低減することを目指している。

本稿ではまた、量子化学計算の社会実装という面を強く意識し、地球温暖化対策の中でそれを如何に活用しているかを詳述した。持続可能な社会を構築するためには、環境問題やエネルギー問題等の解決が待ったなしの状況である。それらの解決には化学が中心的な役割を担っており、その理論的基盤が量子化学である以上、量子化学計算の重要性は言を待たないであろう。その貢献は今後益々増えていくはずであり、筆者もその一翼を担いたいと考えている。

謝 辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものである。

参考文献

- 1) Chowdhury, F.A., Goto, K., Yamada, H., Matsuzaki, Y., Yamamoto, S., Higashii, T., Onoda, M.: *Energy Procedia*. 114, 1716-1720 (2017)
- 2) Sartori, G., Savage, D.W.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 22, 239-249 (1983)
- 3) Jo, E., Jhon, Y.H., Choi, S.B., Shim, J-G., Kim, J-H., Lee, J.H., Lee, I-Y., Jang, K-R., Kim, J.: *Chem. Commun.* 46, 9158-9160 (2010)
- 4) Yamada, H., Matsuzaki, Y., Higashii, T., Kazama, S.: *J. Phys. Chem. A* 115, 3079-3086 (2011)
- 5) Matsuzaki, Y., Yamada, H., Chowdhury, F.A., Higashii, T., Onoda, M.: *J. Phys. Chem. A* 117, 9274-9281 (2013)
- 6) Chakraborty, A.K., Bischoff, K.B., Astarita, G., Damewood, J.R.: *J. Am. Chem. Soc.* 110, 6947-6954 (1988)
- 7) Stowe, H.M., Vilčiauskas, L., Paek, E., Hwang, G.S.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 29184-29192 (2015)
- 8) Ciftja, A.F., Hartono, A., Svendsen, H.F.: *Chem. Eng. Sci.* 107, 317-327 (2014)
- 9) Matsuzaki, Y., Yamada, H., Chowdhury, F.A., Yamamoto, S., Goto, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 3549-3554 (2019)
- 10) Frisch, M.J. et al.: *Gaussian 09, Revision E.01*; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009
- 11) Ma, C., Pietrucci, F., Andreoni, W.: *J. Chem. Theory Comput.* 11, 3189-3198 (2015)
- 12) Yamada, H., Matsuzaki, Y., Chowdhury, F.A., Higashii, T.: *J. Mol. Model.* 19, 4147-4153 (2013)
- 13) Chowdhury, F.A., Yamada, H., Higashii, T., Matsuzaki, Y., Kazama, S.: *Energy Procedia*. 37, 400-406 (2013)
- 14) Yamada, H., Matsuzaki, Y., Okabe, H., Shimizu, S., Fujioka, Y.: *Energy Procedia*. 4, 133-139 (2011)
- 15) Goto, K., Okabe, H., Shimizu, S., Onoda, M., Fujioka, Y.: *Energy Procedia*. 1, 1083-1089 (2009)
- 16) Hayashi, M., Mimura, T.: *Energy Procedia*. 37, 7134-7138 (2013)
- 17) Chowdhury, F.A., Goto, K., Yamada, H., Matsuzaki, Y.: *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 99, 103081 (2020)
- 18) Matsuzaki, Y., Yamamoto, S., Yamada, H., Chowdhury, F.A., Goto, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 13016-13023 (2020)
- 19) Zhang, X., van Eldik, R., Koike, T., Kimura, E.: *Inorg. Chem.* 32, 5749-5755 (1993)
- 20) Zhang, X., van Eldik, R.: *Inorg. Chem.* 34, 5606-5614 (1995)
- 21) Koziol, L., Valdez, C.A., Baker, S.E., Lau, E.Y., Floyd, W.C., III, Wong, S.E., Satcher, J.H., Jr, Lightstone, F.C., Aines, R.D.: *Inorg. Chem.* 51, 6803-6812 (2012)
- 22) Nakata, K., Shimomura, N., Shiina, N., Izumi, M., Ichikawa, K., Shiro M.: *J. Inorg. Biochem.* 89, 255-266 (2002)
- 23) O'Donnelly, K., Oliver, T., Woscholski, R., Long, N.J., Barter, L.M.C.: *ACS Catal.* 9, 1353-1365 (2019)



松崎洋市 Yoichi MATSUZAKI
先端技術研究所 数理科学研究部
上席主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511