

CO₂ 分離回収材の反応 (4) 核磁気共鳴分光分析

(地球環境産業技術研究機構¹/新日鐵住金²)○山田秀尚^{1*}・後藤和也¹・東井隆行¹・松崎洋市²

Reactions of materials for CO₂ separation and capture (4) NMR spectral analysis

(RITE¹ / NSSMC²) ○Hidetaka Yamada,^{1*} Kazuya Goto,¹ Takayuki Higashii,¹ Yoich Matsuzaki²

【緒言】

CO₂ 回収貯留 (Carbon dioxide Capture and Storage: CCS) は、火力発電所や製鉄所などから放出される燃焼排ガスや高炉ガスから、CO₂ を分離回収し、地中等に封入する技術であり、IPCC (気候変動に関する政府間パネル) は CCS を地球温暖化対策のキーテクノロジーとして位置づけている。分離に用いる材料として、吸収液、吸収剤、分離膜などがあるが、特にアミノ基と CO₂ との化学的あるいは物理的相互作用を利用する材料が多い。この際、アミノ基の窒素原子と CO₂ の炭素原子との結合生成、或いはアミノ基のプロトン受容性がもたらすカルボネートの生成などが、CO₂ の分離機構において中心的な役割を果たす[1-3]。

アミノ基を持つ化学種、すなわちアミンと CO₂ の反応性は、材料がもたらす分子環境、分離過程における温度・CO₂ 分圧等の諸条件などに支配される。これらを理解する上で、材料に取り込まれた CO₂ の化学形態を同定することが有益である。そのような目的に適した手法として、¹³C-NMR が挙げられる。ただし、¹³C-NMR ではプロトンデカップリングに伴う核オーバーハウザー効果によって、定量性を失う場合があり、高精度の定量測定を行うには、慎重にパルスパラメータを決める必要がある[4]。

本研究では、CO₂ ローディングの異なる化学吸収液 (アミン水溶液) を対象に、¹³C-NMR によって、溶液中 CO₂ の化学形態を同定し、高精度定量測定を実施し、CO₂ 吸収反応機構について議論する。

【方法】

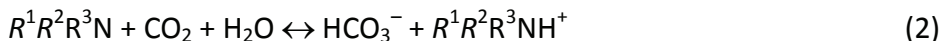
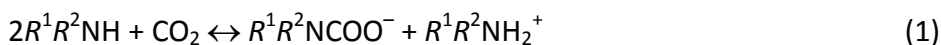
アミン水溶液 (試料 1) に常温・常圧下で飽和量の CO₂ ガスを吸収させ (試料 2)、試料 1 と試料 2 を混合し、CO₂ ローディング (mol CO₂/mol amine) の異なる試料を調製した。二重管内部に試料を、外側にロック溶媒 (C₆D₆) および内部標準 (Si(CH₃)₄) を封入し、DRX500 型 NMR 装置 (ブルカー・バイオスピン) で分析した。緩和時間測定は反転回復法で、定量測定は逆ゲート付きデカップリングで実施した。

【結果と考察】

図 1 に、2-(エチルアミノ)エタノール水溶液 (30wt%) に CO₂ を吸収させた試料において同定された化学種を、図 2 には、これらの化学種の定量測定結果を、CO₂ ローディングの異なる各試料に対して示す。これら同定された化学種において、炭素 13 のスピン-核子緩和時間は 1 s から 12 s の範囲内に測定された。定量測定のパルスパラメータは、その結果に基づき決定

されたものである[4]。

アミン水溶液による CO₂ 吸収は、主にカルバメートイオン生成反応あるいは重炭酸イオン生成反応によることが知られている[5-8]。



2-(エチルアミノ)エタノールは 2 級アミンであり、その水溶液では、カルバメートイオンと重炭酸イオンの生成反応が並行して進行する。本測定の結果から、低ローディング領域では反応(1)が、高ローディング領域においては反応(2)が優勢であり、カルバメートイオン濃度は、ローディング 0.5 mol CO₂/mol amine 付近を境に、増加から減少に転じることがわかった (図 2)。

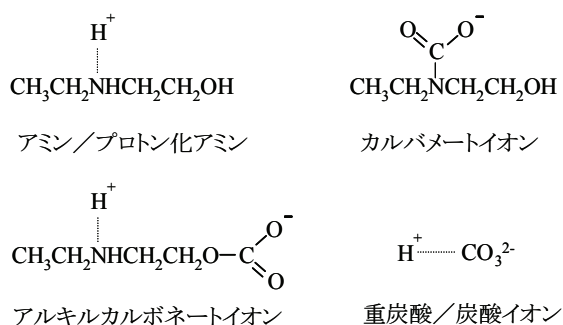


図 1. 2-(エチルアミノ)エタノール/CO₂/H₂O 系の化学種

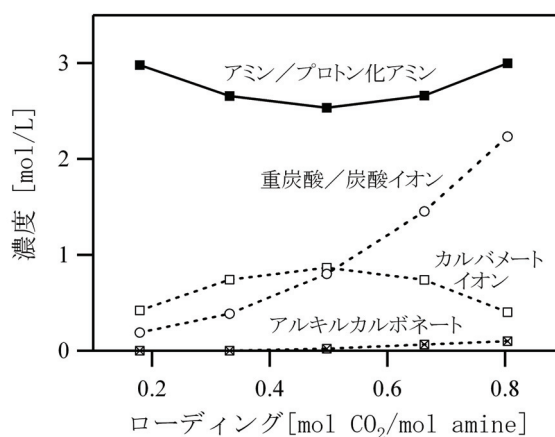
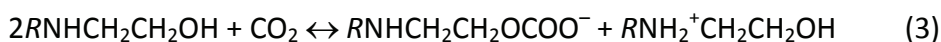


図 2. 2-(エチルアミノ)エタノール/CO₂/H₂O 系の化学種分布 (313 K)

さらに、本研究で実施した高精度の測定から、第 3 の吸収形態として、微量ながらアルキルカルボネートが生成していることが確認された (図 1 および図 2)。



ここで R はエチル基を表す。

本研究は新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) プロジェクト「環境調和型製鉄プロセス技術開発 (COURSE50)」において実施した。

[1] 山田他, CO₂ 分離回収材の反応 (1) 分離技術会年会 (2013). [2] 山田他, CO₂ 分離回収材の反応 (2) 化学工学会第 45 回秋季大会 (2013). [3] 山田他, CO₂ 分離回収材の反応 (3) 化学工学会第 45 回秋季大会 (2013). [4] H. Yamada et al. *Int. J. Greenhouse Gas Control* (2013). [5] H. Yamada et al. *J. Mol. Model.* (2013). [6] H. Yamada et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2010). [7] F. A. Chowdhury et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013). [8] H. Yamada et al. *J. Phys. Chem. A* (2011).

*e-mail address: hyamada@rite.or.jp