

二酸化炭素を吸収したアミン水溶液のX線散乱解析

関西電力(株)電力技術研究所 出口 博史

地球温暖化対策として、火力発電所からの CO₂ 排出量低減は重要な課題である。化学吸収法は火力発電所排ガスをアミン水溶液に接触させて吸収した後、アミン水溶液を加熱して CO₂ を回収する方法であり、世界で活発な研究開発が行われている。CO₂ の吸収速度や CO₂ を回収するために必要な熱エネルギーはアミンの種類に依存することがわかっているが、CO₂ の吸収反応や脱離反応の機構は不明な点が多い。そこでミクロな観点からアミン水溶液と CO₂ との相互作用を理解するため、代表的なアミン水溶液を対象にX線散乱法を用いて構造解析を行った。

アミンはモノエタノールアミン(MEA)およびジエタノールアミン(DEA)の2種類とし、CO₂ 吸収前および2通りの濃度でCO₂ を吸収させた30wt%水溶液をそれぞれ準備した。X線の波長は $\lambda = 0.03356$ nm、散乱角範囲は $2\theta = 0.5 \sim 80^\circ$ とし、カプトン窓付きの溶液セルに試料水溶液を注入して測定した。

図にMEA水溶液の動径分布関数 $g(r)$ を示す。0.08 nm 付近および0.28 nm 付近には水によるピークが、0.15 nm 付近にはMEAの分子内原子対によるピークが確認できる。0.12 nm 付近および0.22 nm 付近の $g(r)$ の値はCO₂濃度の増加に伴って単調に増加していることから吸収されたCO₂分子に由来する変化と考えられる。このようにCO₂吸収による $g(r)$ の変化を明瞭に観察することが出来た。

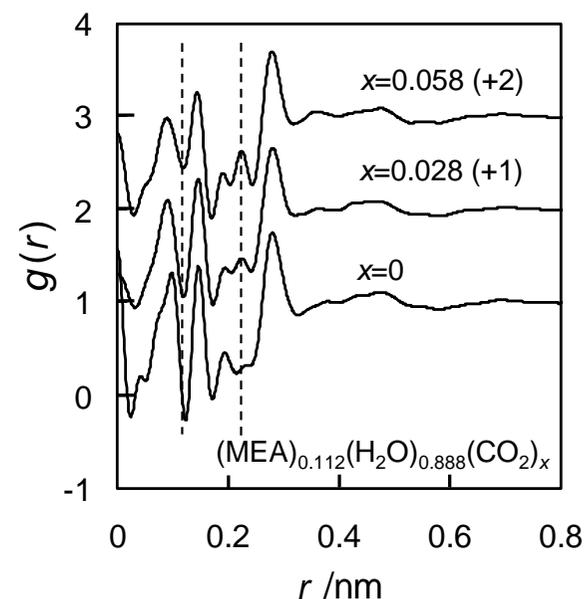


図 CO₂ 吸収前後の30wt%MEA水溶液の動径分布関数

二酸化炭素を吸収したアミン 水溶液のX線散乱解析

出口博史¹、窪田善之¹、八木靖幸¹、三谷育子¹、
今井義博¹、辰巳雅彦¹、亘 紀子²、平田琢也³、
亀田恭男⁴

¹関西電力(株)電力技術研究所

²三菱重工業(株)先端技術研究センター

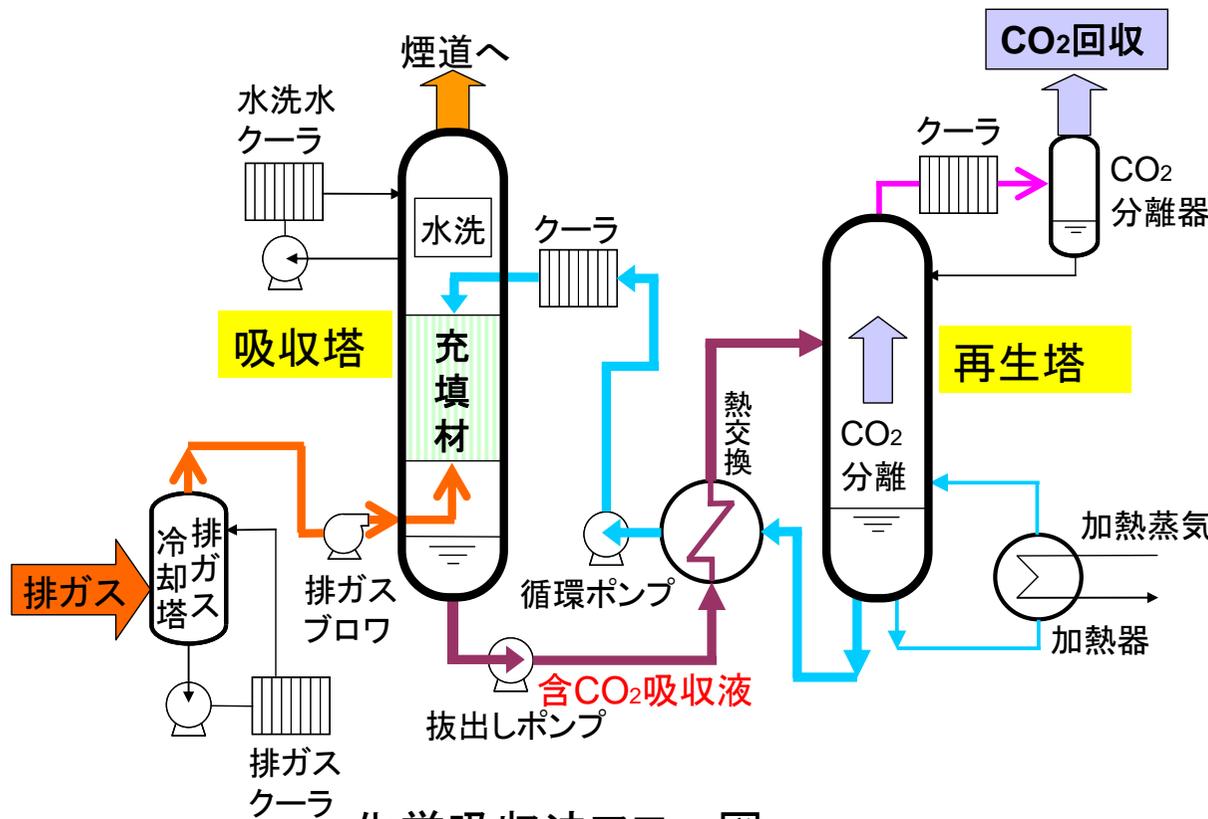
³三菱重工業(株)広島研究所

⁴山形大学理学部物質生命化学科

背景

電気事業者からの二酸化炭素排出量は約30%を占め、火力発電所からの二酸化炭素回収技術開発は地球温暖化問題解決に向けた重要な課題

関西電力(株)は、三菱重工業(株)と協力して、火力発電所から二酸化炭素を回収する「化学吸収法」の研究開発を1990年代から実施



化学吸収法フロー図
(吸収液としてアルカノールアミン水溶液が用いられる)

南港発電所排煙脱炭パイロットプラント

本研究の目的

【化学吸収法の課題】

高い吸収速度と低いCO₂脱離エネルギーの両方を満たす吸収液の開発

しかし CO₂の吸収や脱離の詳細な機構は不明

【従来の吸収液の分析手法】

NMR: 存在している物質とその濃度が得られる

(形態例: カーバメートアミン、プロトネートアミン、炭酸水素イオン、…)

→ 反応を知るには有効であるが、分子構造に関する情報は得られない

IR・Raman分光: 分子の振動モードに関する情報が得られる

→ 分子構造は振動モードから組み立てる必要があり、ダイレクトに構造が得られるわけではない

CO₂の吸収速度や脱離エネルギーは、吸収されたCO₂の構造やそれを取り囲む水分子の配位状態の影響を受けている可能性があり、これらの構造がわかれば効率的な吸収液開発に寄与できる可能性あり

【本研究の目的】

配座情報が直接得られるX線散乱法を適用し、CO₂を吸収したアミン水溶液の構造に関する知見を得る

実験

【利用したビームライン】

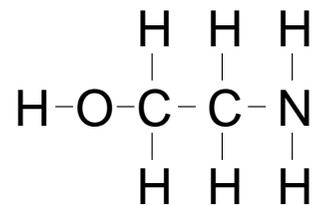
SPring-8 サンビーム BL16XU

【試料】

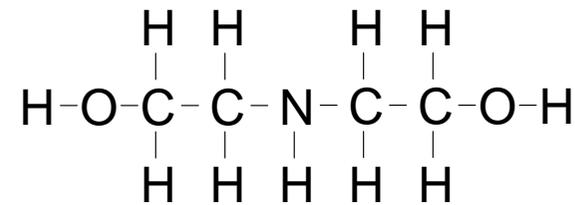
CO₂吸収前後の30wt%アミン水溶液

(MEA)_{0.112}(H₂O)_{0.888}(CO₂)_x x=0, 0.028, 0.058

(DEA)_{0.068}(H₂O)_{0.932}(CO₂)_x x=0, 0.016, 0.032



モノエタノールアミン (MEA)

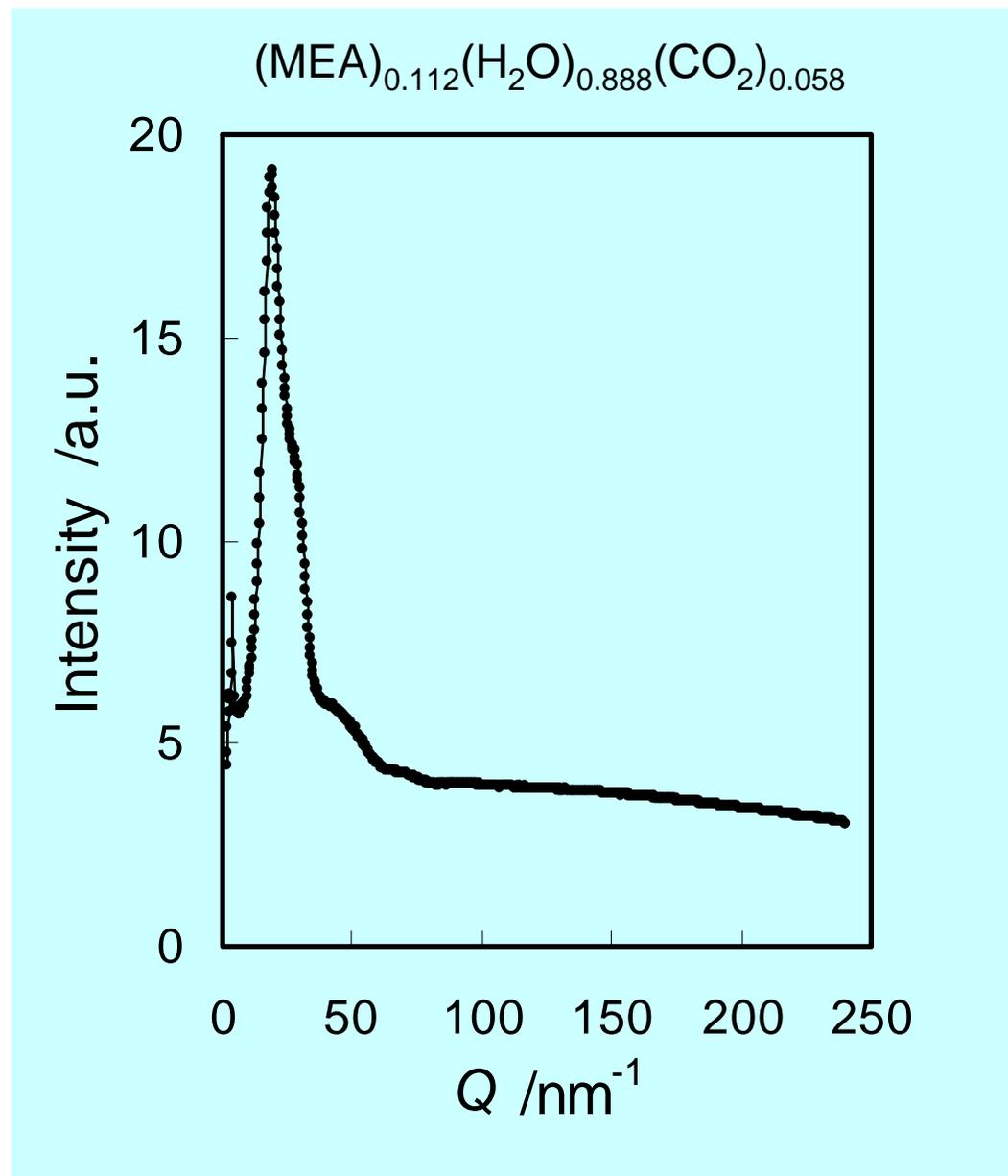


ジエタノールアミン (DEA)

【入射X線波長】

$\lambda = 0.03356 \text{ nm}$ (Si粉末を用いて校正)

生データ例と解析手順



<解析手順>

吸収補正

組成による規格化

非干渉性散乱の削除

干渉項($i(Q)$)の導出

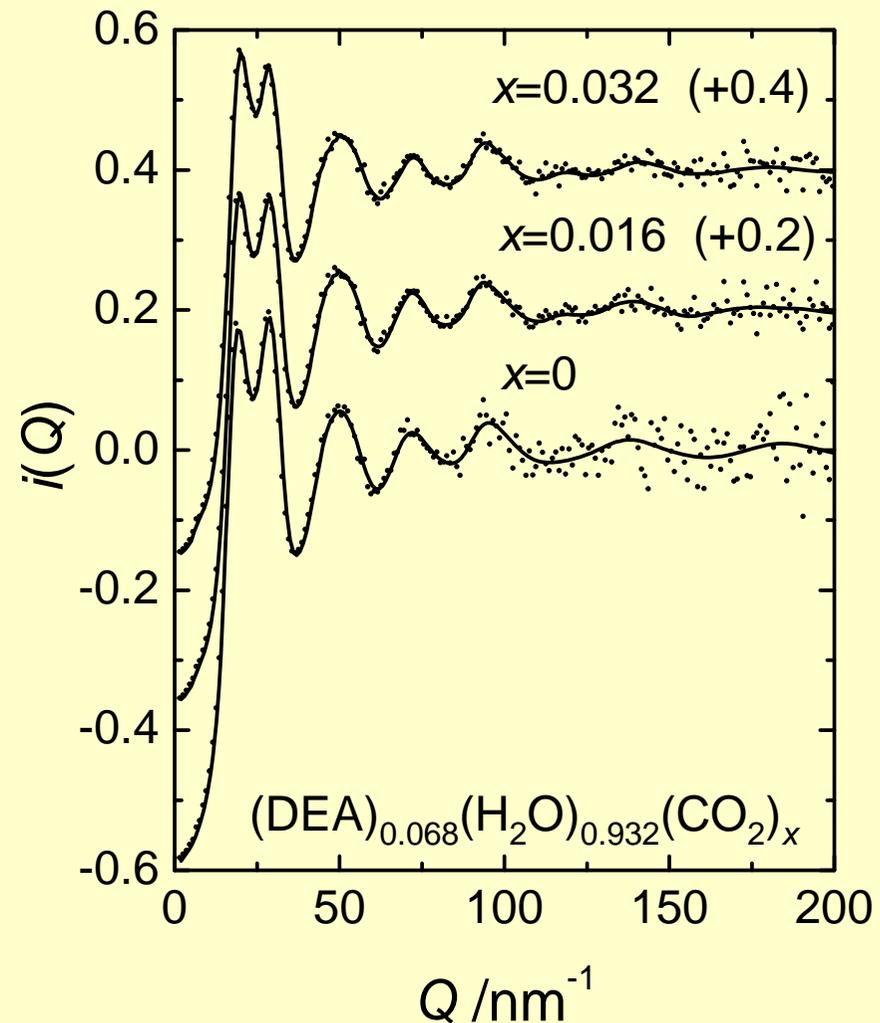
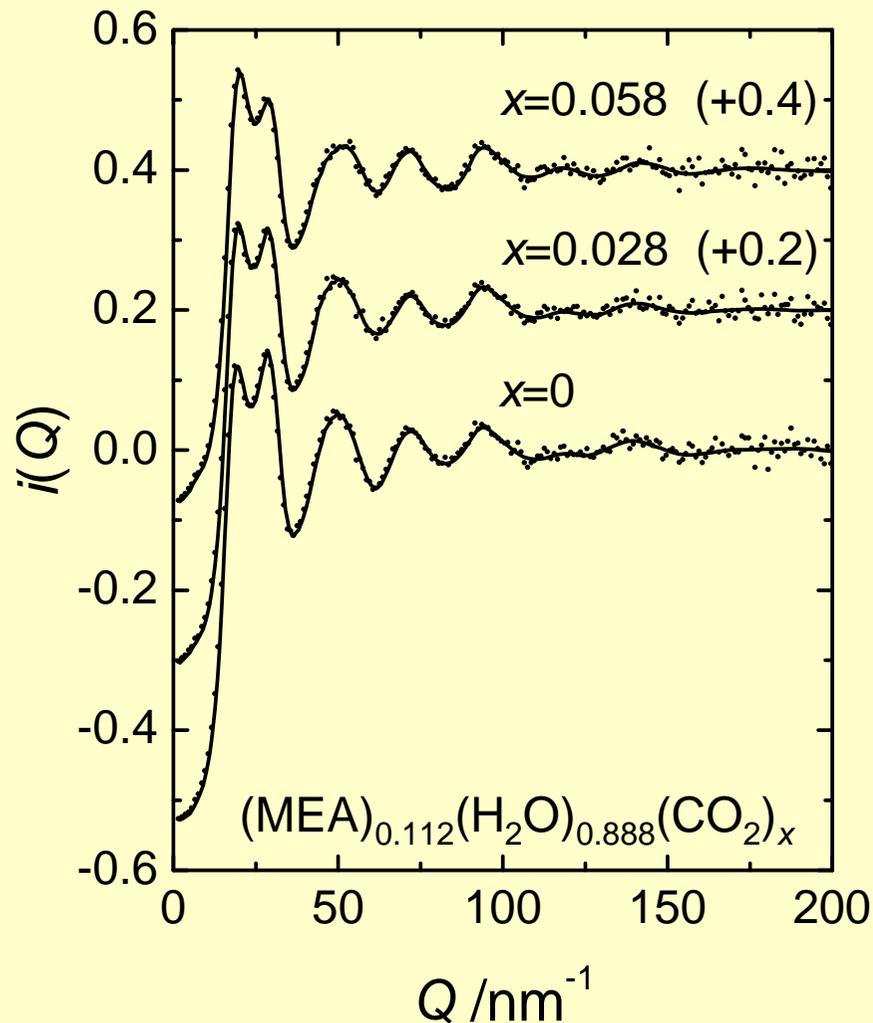
$$i(Q) = \left[I_{\text{eu}}(Q) - \langle f^2 \rangle \right] / \langle f \rangle^2$$

動径分布関数($g(r)$)の導出

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{Q_{\text{max}}} Qi(Q) \sin(Qr) dQ$$

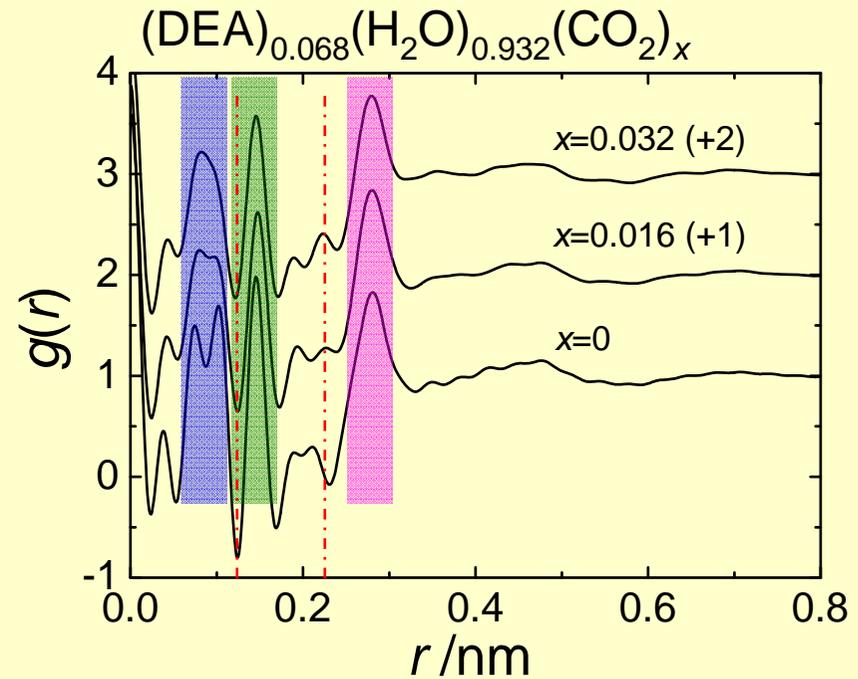
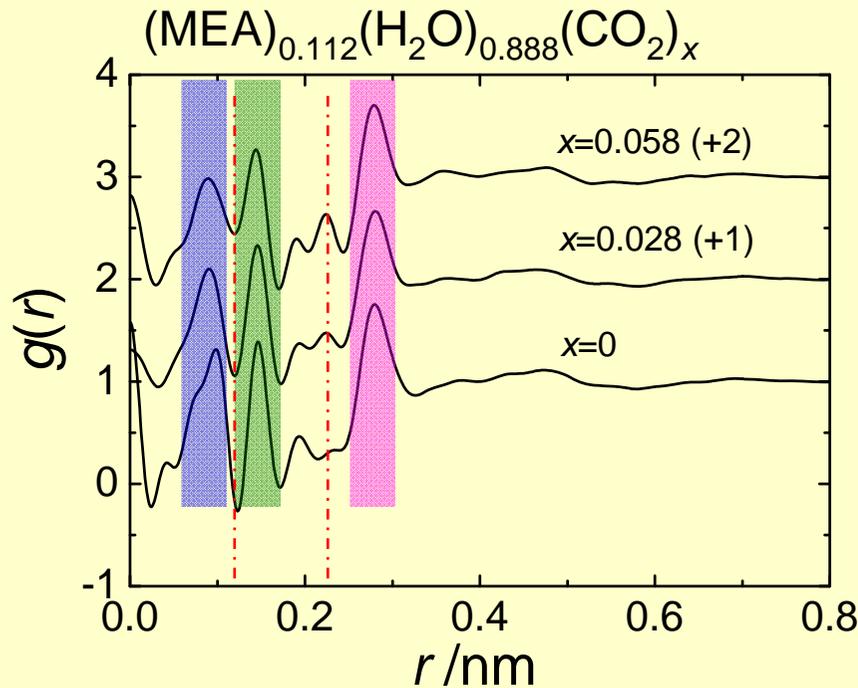
(ρ は平均原子数密度を示す)

導出された干渉項 $i(Q)$



$Q=200 \text{ nm}^{-1}$ 程度まで分子構造に起因する振動が観察

導出された動径分布関数 $g(r)$

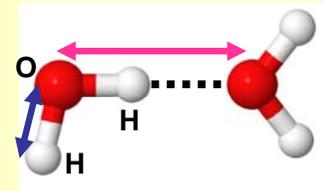


主なピークの帰属

■ 主に水分子内のO-H ペア

■ 主に水分子間のO-O ペア

■ アミン分子内のC-C、C-N、C-O ペア



MEA、DEAともに $r = 0.12 \text{ nm}$ および 0.22 nm での $g(r)$ の値は CO_2 吸収量とともに単調に増加

→ 吸収した CO_2 に由来すると考えられる

動径分布関数の差分化 $\Delta g(r)$

CO₂吸収量の異なる干渉項どうしの差をとることにより、吸収されたCO₂を含む原子ペアからの寄与を強調

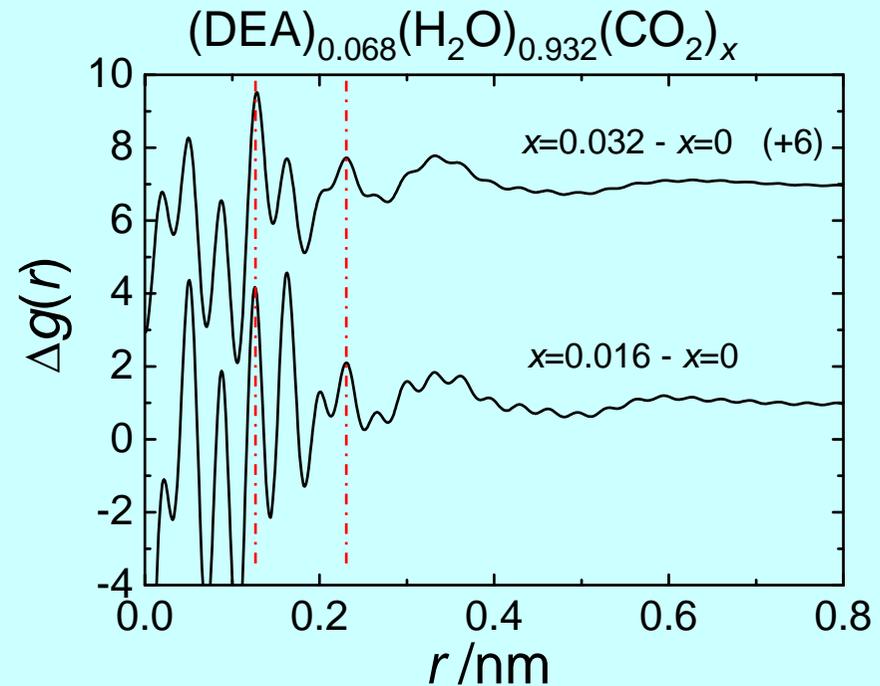
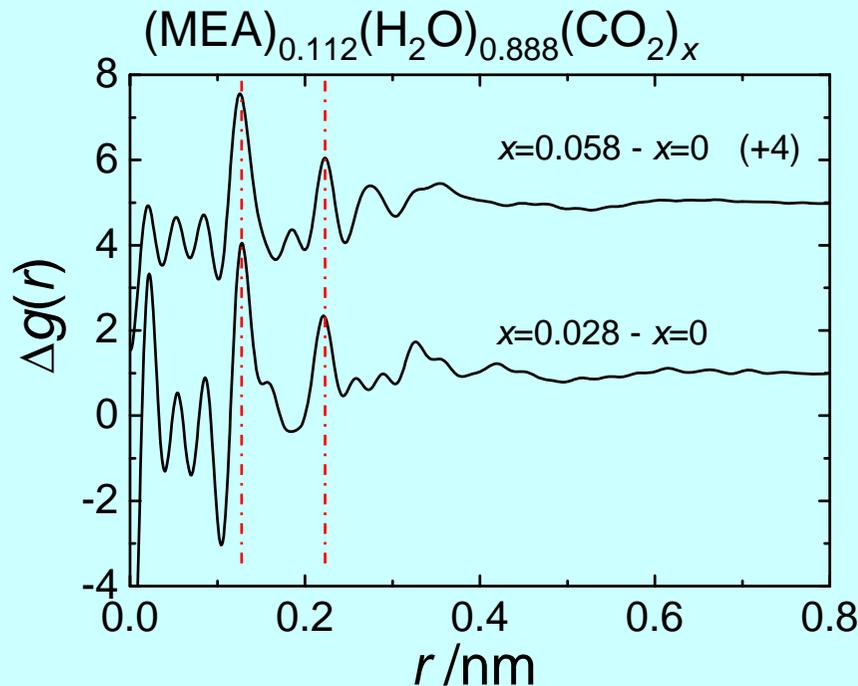
干渉項の差分

$$\Delta i_{\alpha-\beta}(Q) = \frac{i_{\alpha}(Q)\langle f \rangle_{\alpha}^2 - i_{\beta}(Q)\langle f \rangle_{\beta}^2}{\langle f \rangle_{\alpha}^2 - \langle f \rangle_{\beta}^2}$$

差分動径関数

$$\Delta g_{\alpha-\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{Q_{\max}} Q \Delta i_{\alpha-\beta}(Q) \sin(Qr) dQ$$

(α 、 β はそれぞれCO₂吸収前後を示す)



CO₂吸収量増大に伴う $r=0.12$ nm、 0.22 nmでの変化は明瞭なピークとなって観察

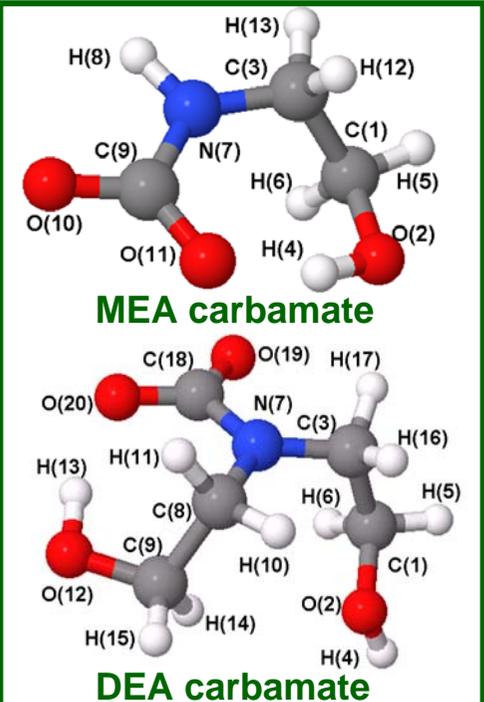
$\Delta g(r)$ で現れたピークの同定

NMRにより組成が判明している2試料を対象に、分子構造シミュレーションにより $\Delta g(r)$ を計算し、実験結果と比較(計算は原子間距離が0 - 0.3 nmのペアを対象)

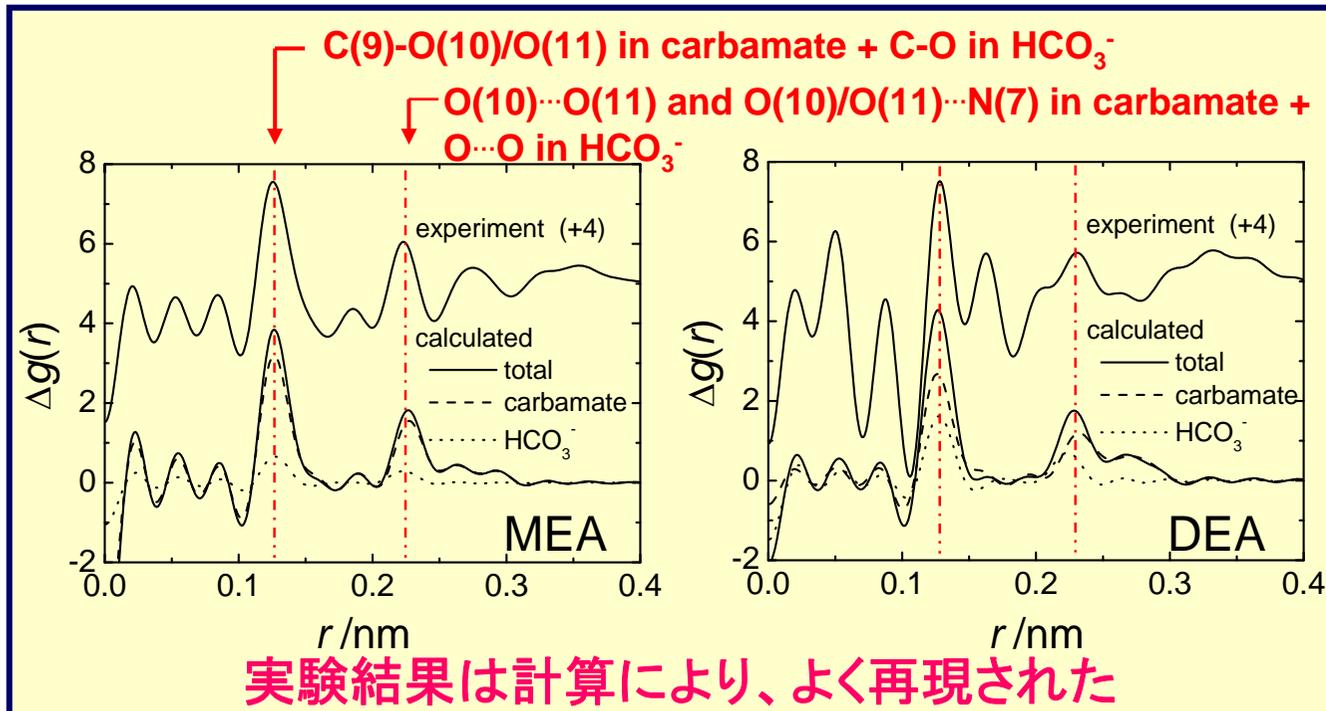
組成

試料	(MEA) _{0.112} (H ₂ O) _{0.888} (CO ₂) _{0.058}			(DEA) _{0.068} (H ₂ O) _{0.932} (CO ₂) _{0.032}		
成分	carbamate	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	carbonate	carbamate	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	carbonate
モル比率	0.86	0.13	0.01	0.69	0.29	0.02

- carbamate → 分子構造シミュレーションにより構造を推定
- HCO₃⁻、CO₃²⁻ → HCO₃⁻単結晶のXRD構造解析文献値を採用
- carbonate → 無視



CONFLEX Ver. 6.2を用い、MMFF94s力場とGB/SA modelを利用



- SPring-8 BL16XUビームラインを用いたアミン水溶液X線回折実験により、吸収されたCO₂に由来するピークが明瞭に観察できた。
- 実験で得られた差分動径分布関数は、NMRの結果とシミュレーションで得られたカーバメート分子構造を用いた計算でよく再現され、測定の信頼性は高いと考えられる。