

二酸化炭素を吸収したアミン水溶液のX線散乱解析

関西電力株式会社 出口 博史

deguchi.hiroshi@c4.kepco.co.jp

地球温暖化問題を背景として、火力発電所排ガスからCO₂を回収する「化学吸収法」の研究が行われている。化学吸収法では、火力発電所排ガスを吸収液（一般にアミン水溶液が用いられる）に接触させてCO₂を吸収し、その後加熱してCO₂を脱離・回収する。吸収液に求められる特性としては、多くのCO₂を高い吸収速度で吸収できるとともに、CO₂の回収に必要な熱エネルギーが小さいことがあげられる。しかし、現状の吸収液の性能は満足できるものではない。

新たな吸収液を効率よく設計・開発するには、CO₂の吸収・脱離機構を理解する必要がある。関西電力(株)では、三菱重工業(株)、山形大学、京都大学と協力して、X線散乱法を吸収液に適用することにより、吸収されたCO₂やそれを取り囲む水分子の状態解析を進めている。図に、典型的な吸収液であるモノエタノールアミン水溶液に対して、CO₂吸収前後の差分をとる解析手法により得られた差分動径分布関数を示す。1.2 Å 付近、2.2 Å 付近に見られるピークは、それぞれ主に吸収されたCO₂の分子内C-O、O...O原子対によるもので、3.5 Å 付近のブロードのピークはCO₂の周辺に存在する水分子をあらわすと考えられる。

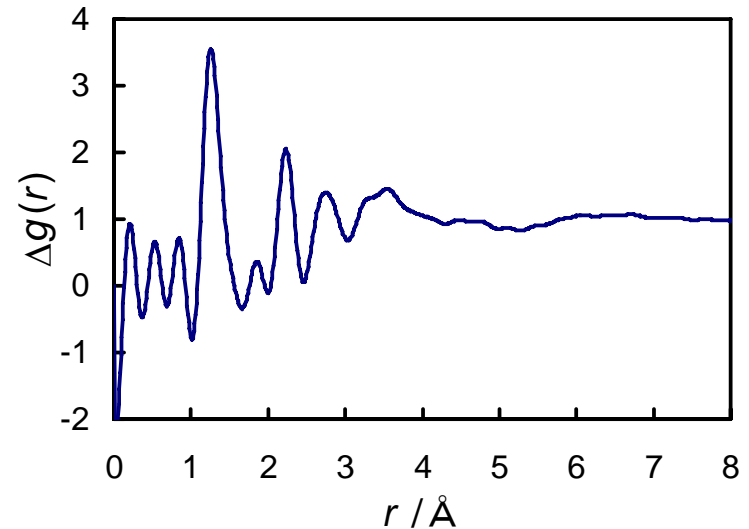


図 CO₂を吸収したモノエタノールアミン水溶液の差分動径分布関数

二酸化炭素を吸収した アミン水溶液のX線解析

出口博史¹, 窪田善之¹, 古川博敏¹, 八木靖幸¹,
三谷育子¹, 今井義博¹, 辰巳雅彦¹, 山崎紀子²,
亘 紀子², 平田琢也³, 松林伸幸⁴, 亀田恭男⁵

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

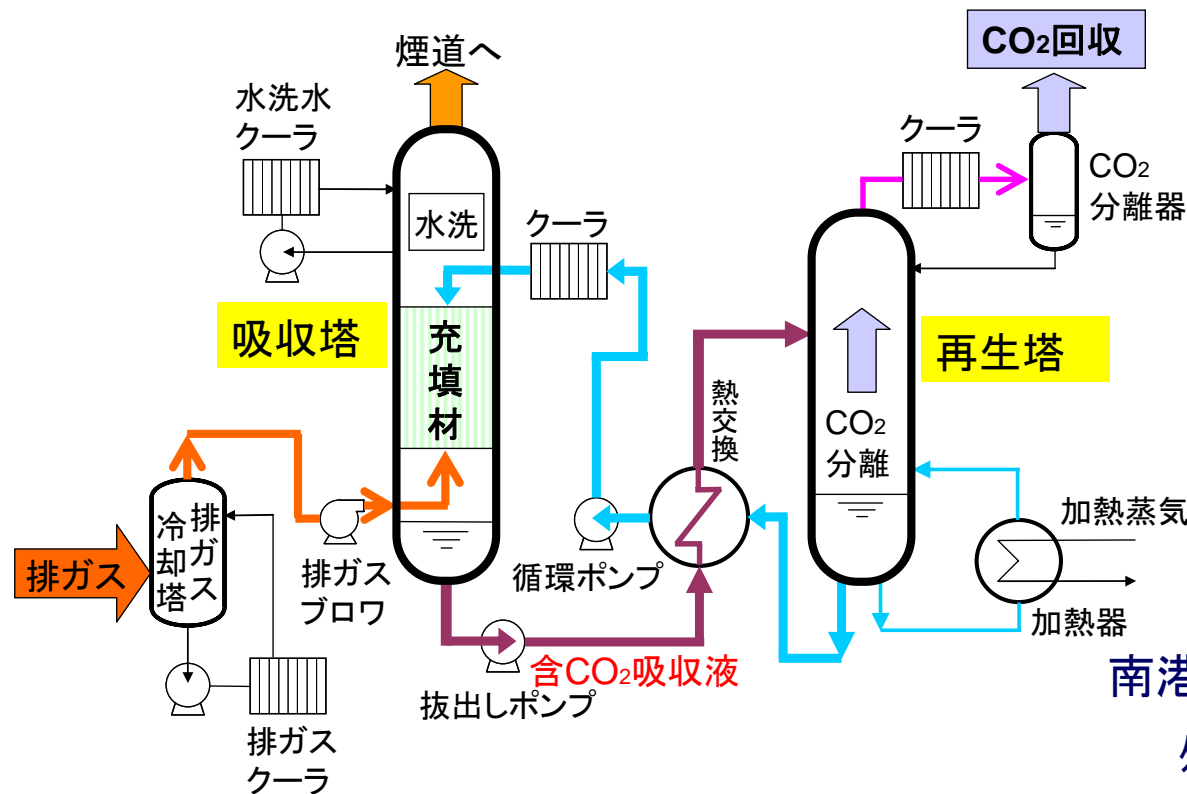
³三菱重工業(株)広島研究所

⁴京都大学化学研究所

⁵山形大学理学部物質生命化学科

化学吸収法とは

排ガスを吸収液に接触させることにより
CO₂を分離・回収する方法



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

処理ガス：天然ガス焚ボイラ排ガス

処理ガス量：600m³N/h(約200kW相当)

CO₂回収率：90%(設計値)

回収CO₂純度：99.9%

回収量：2 t/日

本研究の目的

【化学吸収法の課題】

高いCO₂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

吸収速度や脱離に要するエネルギーは吸収されたCO₂とアミン分子との結合状態やCO₂周辺分子の配位状態の影響を受けると考えられるが、それらの構造はほとんどわかっていない

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】

構造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

本課題では、吸収されたCO₂の周辺に存在する分子に着目して解析を実施

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)_{0.111}(H₂O)_{0.889}(CO₂)_x x=0, 0.058

(DEA)_{0.066}(H₂O)_{0.934}(CO₂)_x x=0, 0.031

(AMP)_{0.080}(H₂O)_{0.920}(CO₂)_x x=0, 0.051

【入射X線波長】

$\lambda = 0.03356$ nm (Si粉末を用いて校正)

吸収されたCO₂の状態

MEA・DEA水溶液

⇒主にamine carbamate

AMP水溶液

⇒ほぼHCO₃⁻あるいはCO₃²⁻

MEA(monoethanolamine) HO-CH₂-CH₂-NH₂

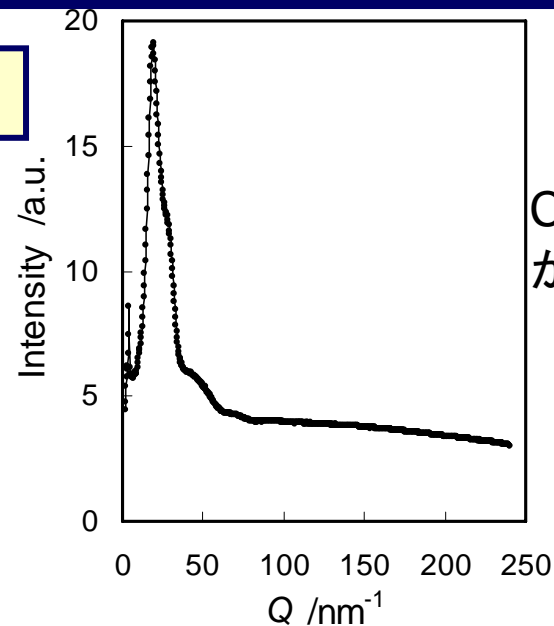
DEA(diethanolamine) HO-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-OH

AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol) HO-CH₂- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

解析の流れ

生データ

吸収補正
規格化
非干渉性散乱の除去



干渉項 $i(Q)$

動径分布関数 $g(r)$

CO₂吸収前後の差分(CO₂のC, Oを含む原子対のみの情報が得られる)

差分干渉項 $\Delta i_{\text{CO}_2}(Q)$

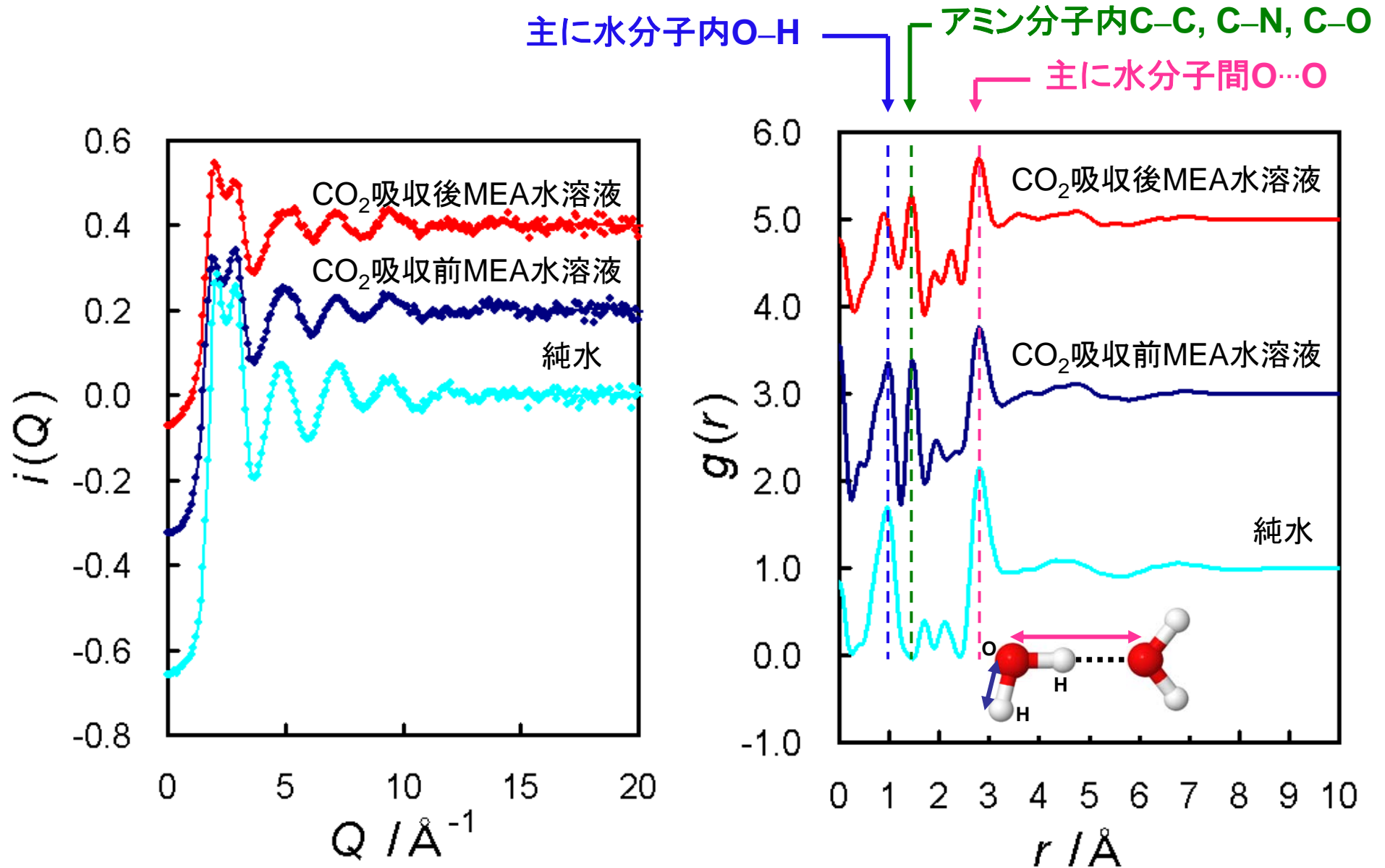
差分動径分布関数 $\Delta g_{\text{CO}_2}(r)$

CO₂を含む分子内干渉項 $\Delta i_{\text{CO}_2}^{\text{intra}}(Q)$ の削除

CO₂とその周辺分子との分子間干渉項 $\Delta i_{\text{CO}_2}^{\text{inter}}(Q)$

差分動径分布関数 $\Delta g_{\text{CO}_2}^{\text{inter}}(r)$

MEA水溶液の干渉項 $i(Q)$, 動径分布関数 $g(r)$

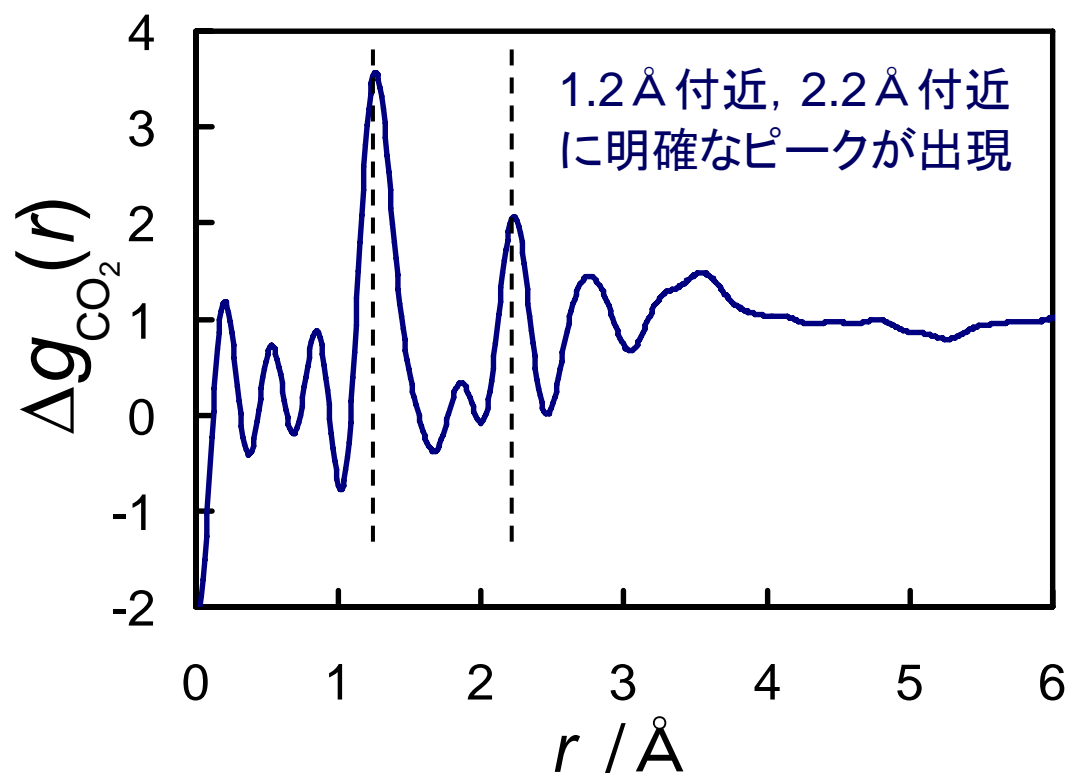


MEA水溶液

CO₂吸収前後の差分動径分布関数 $\Delta g_{\text{CO}_2}(r)$

CO₂吸収前後の差分 ⇒ CO₂吸収前後で変化しない原子対をキャンセル

⇒ 吸収されたCO₂のC原子, O原子を含む原子対のみの情報が残る



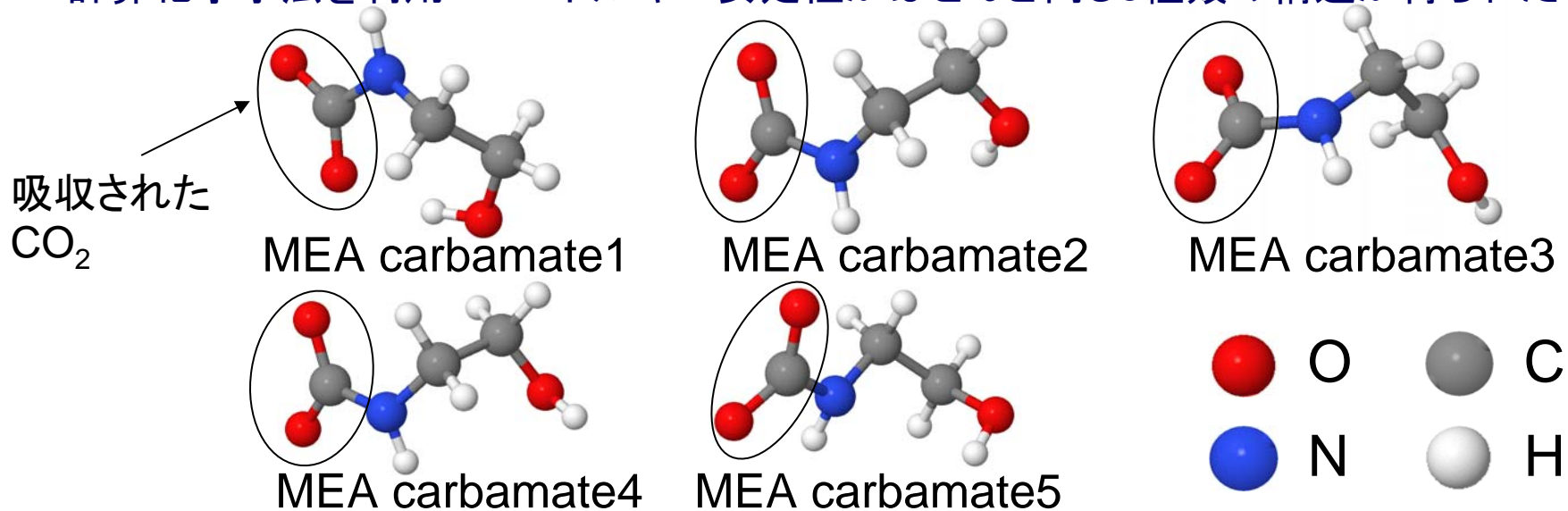
この差分動径分布関数から吸収されたCO₂を含む分子の分子内干渉項を除去することで、CO₂とその周辺分子との分子間動径分布関数が得られる

CO₂を含む分子の構造モデル

CO₂を吸収したMEA水溶液試料では、吸収されたCO₂の86%がMEA carbamateとして、13%がHCO₃⁻またはCO₃²⁻として存在していることをNMRにより確認(残る1%分は無視)

MEA carbamateの分子構造

計算化学手法を利用 ⇒ エネルギー安定性がほとんど同じ5種類の構造が得られた



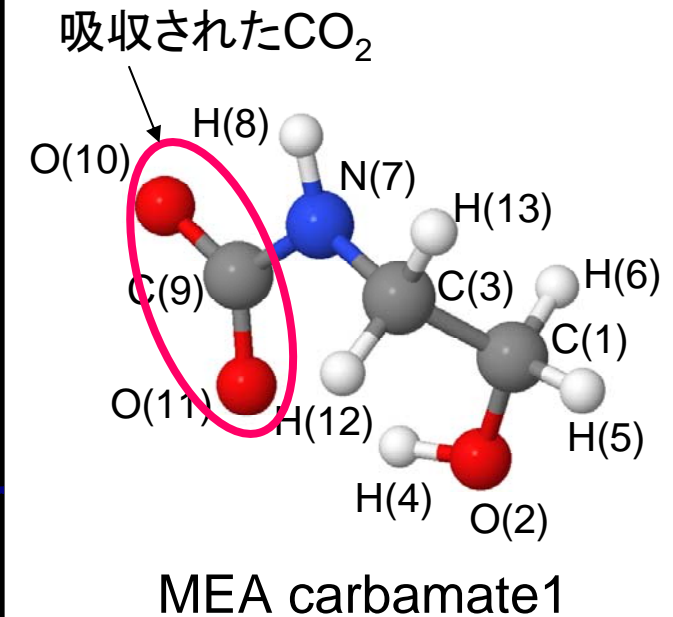
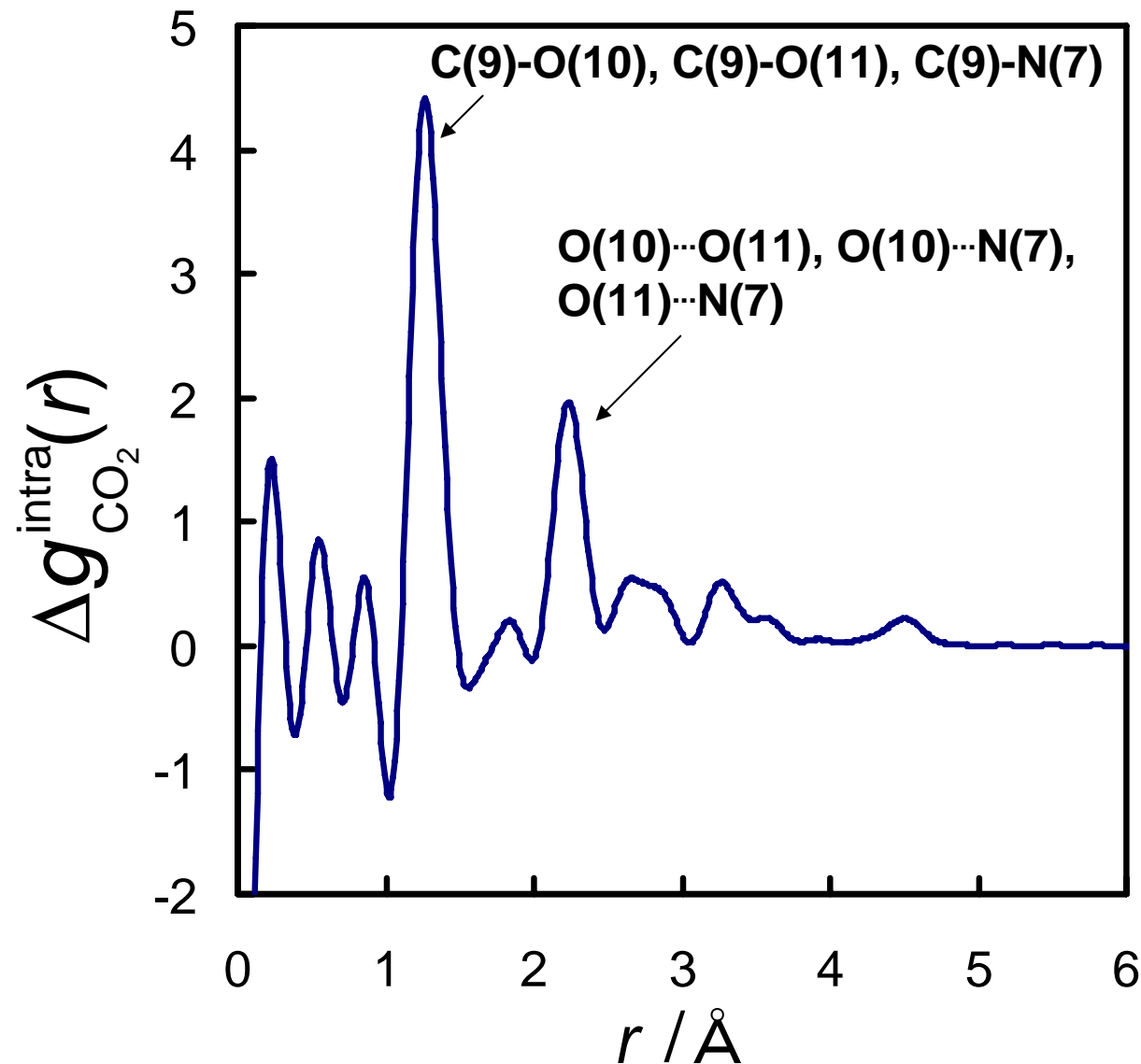
HCO₃⁻ / CO₃²⁻ の分子構造

すべてHCO₃⁻と仮定し、NaHCO₃単結晶のX線回折構造解析報告値を採用

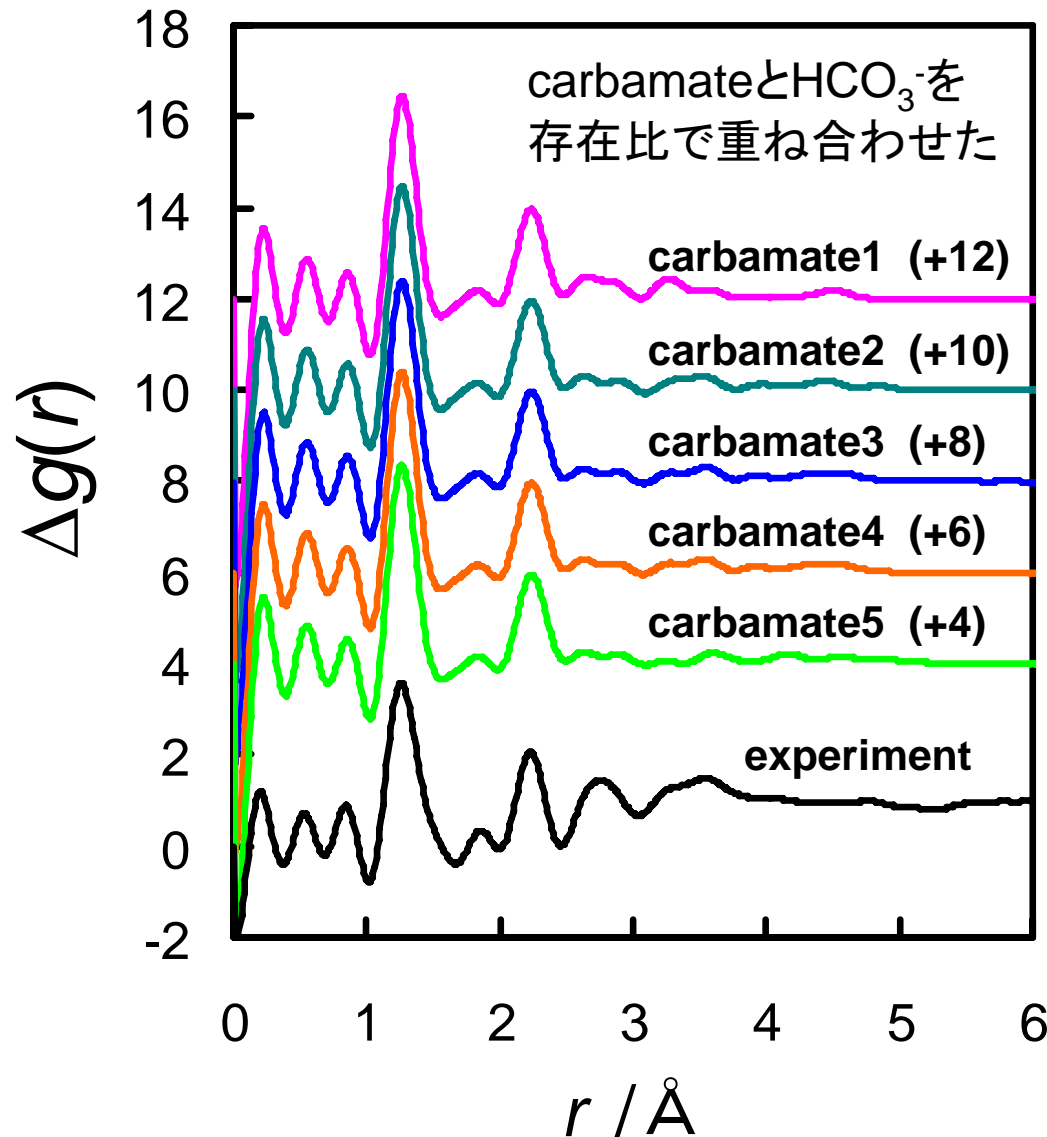
R. L. Sass et al, Acta. Cryst. 15, 77(1962)

これらの構造から分子内干渉項を計算し、実験値から差し引いた

MEA carbamate1の構造から計算された 分子内動径分布関数 $\Delta g_{\text{CO}_2}^{\text{intra}}(r)$



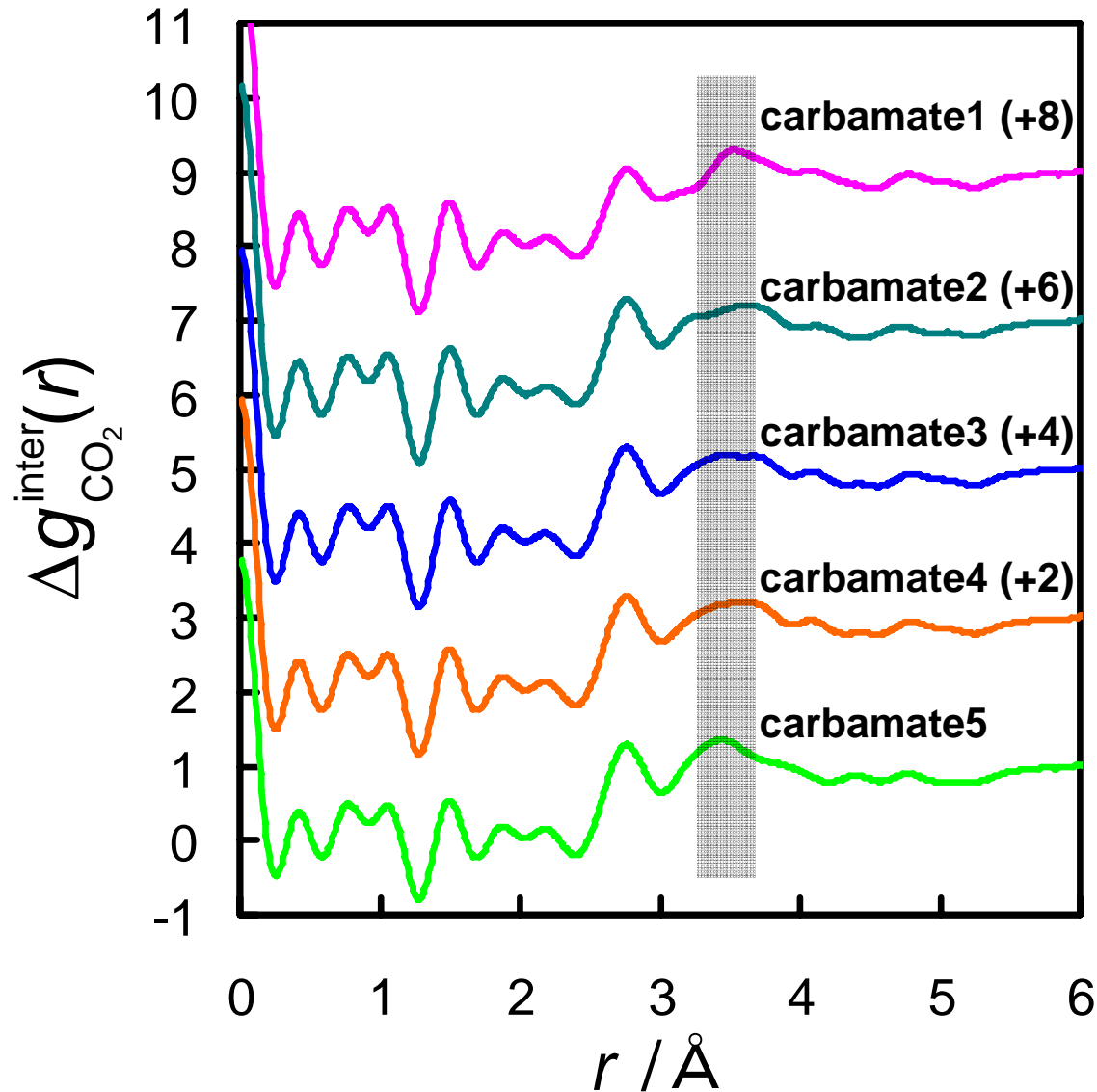
MEA水溶液において実験で得られた動径分布関数と、計算された分子内動径分布関数との比較



各carbamate構造とHCO₃⁻構造から計算された、吸収されたCO₂を含む分子の分子内動径分布関数

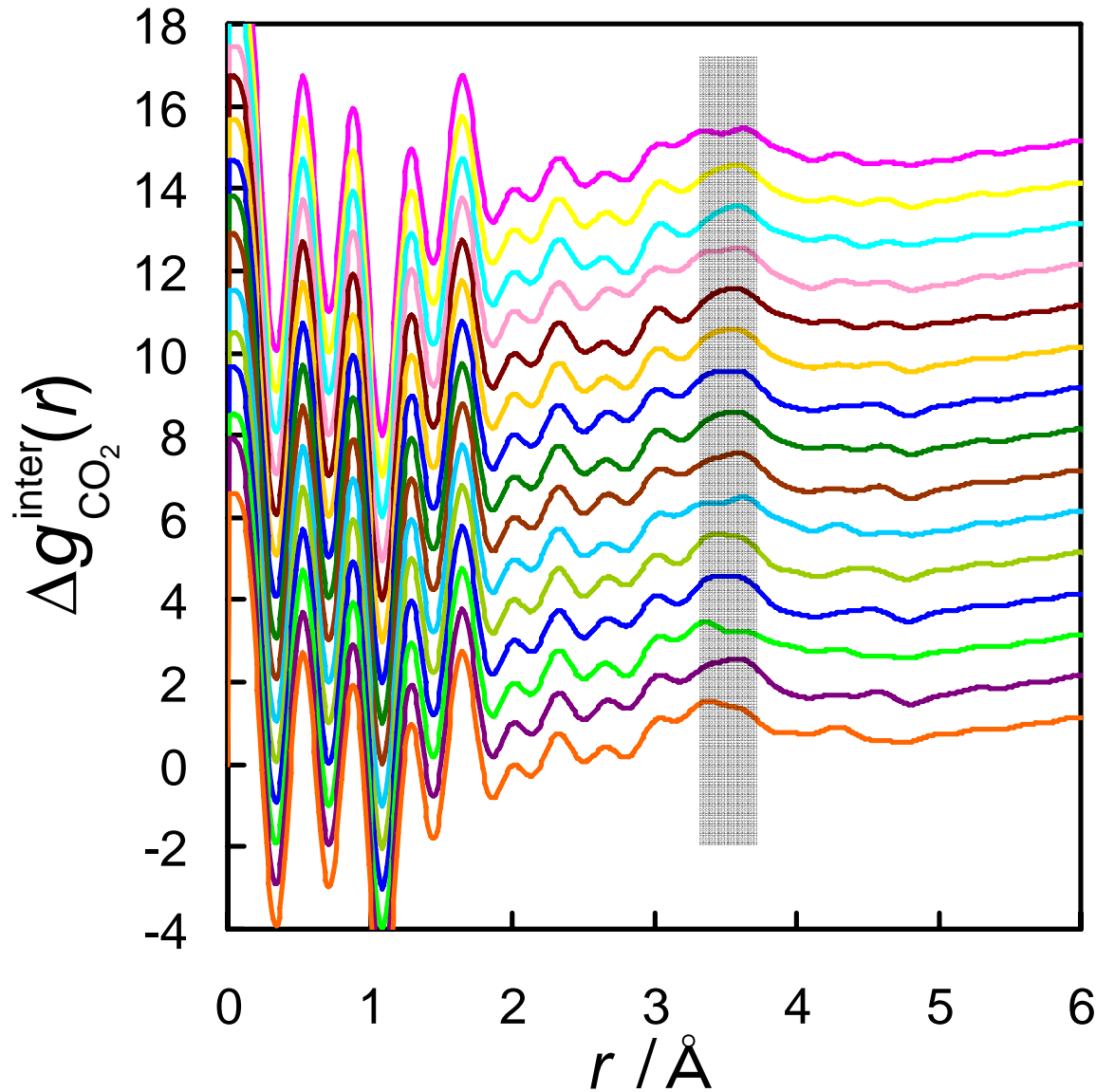
どのcarbamate構造を採用した場合でも、分子内干渉に起因する強いピーク(1.2 Å, 2.2 Å)は概ね実験値を再現

MEA水溶液に吸収されたCO₂とその周辺分子との 分子間差分動径分布関数 $\Delta g_{\text{CO}_2}^{\text{inter}}(r)$



どのようなcarbamate構造を仮定しても、3.5 Å付近にブロードのピークが存在

DEA水溶液に吸収されたCO₂とその周辺分子による 分子間差分動径分布関数 $\Delta g_{\text{CO}_2}^{\text{inter}}(r)$



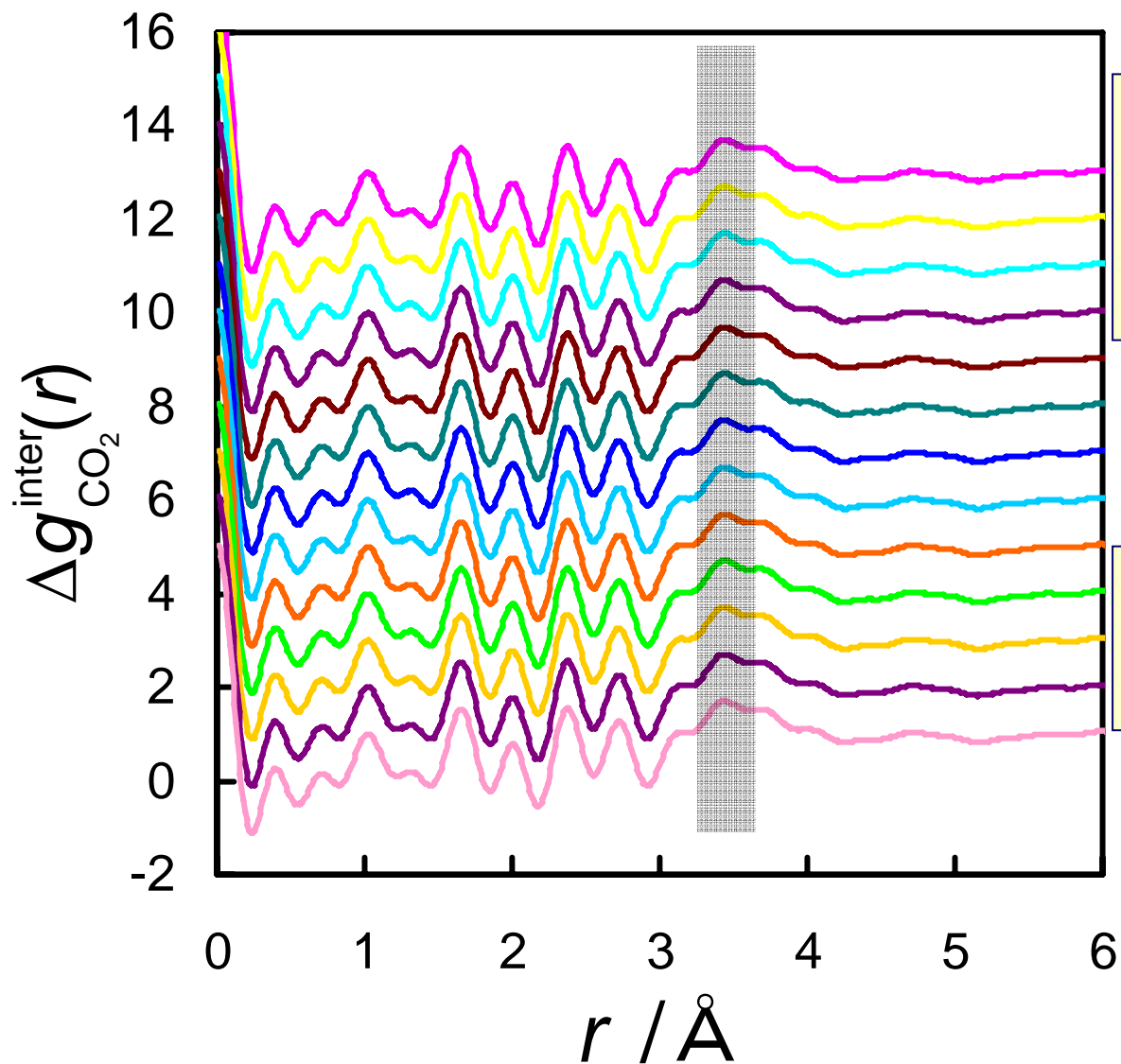
計算化学手法により得られた
DEA carbamate構造は15通り
それぞれの構造を仮定して計
算



得られた分布関数は暴れているが、どのようなDEA
carbamate構造を仮定しても、
3.5 Å 付近のブロードのピーク
は確認できる

AMP水溶液に吸収されたCO₂とその周辺分子による

分子間差分動径分布関数 $\Delta g_{\text{CO}_2}^{\text{inter}}(r)$



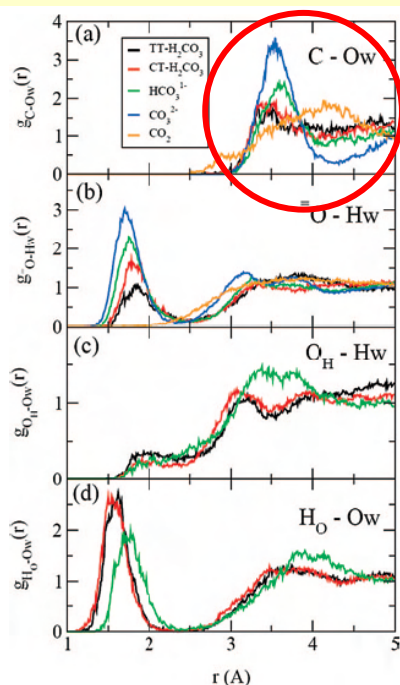
計算化学手法により得られたAMP carbamate構造は13通り
それぞれの構造を仮定して計算



どのようなAMP carbamate構造を仮定しても、3.5 Å 付近のブロードのピークは確認できる

分子動力学シミュレーションによる報告例

水中の HCO_3^- および CO_3^{2-} のCは水分子と水素結合を形成し, $\text{C}(\text{HCO}_3^-) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ および $\text{C}(\text{CO}_3^{2-}) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 原子間距離は 3.5 \AA と報告

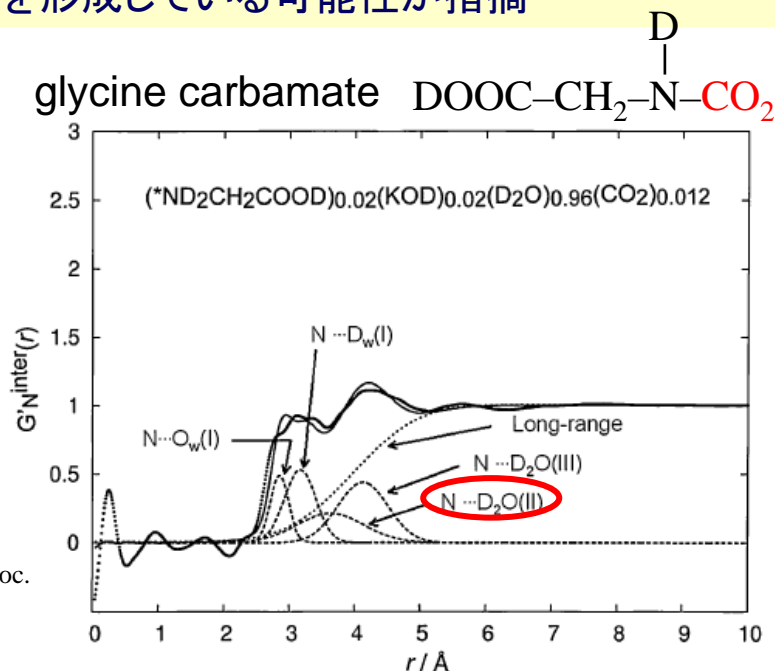


Kumar et al., J. Phys. Chem. B 113, 794–802 (2009)

Kameda et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol. 82, No. 12 (2009)

中性子散乱実験による報告例

水中のglycine carbamateのNから 3.7 \AA の位置に水分子が存在し, この水分子は CO_2 と水素結合を形成している可能性が指摘



AMP水溶液中の $\text{CO}_2 \Rightarrow$ ほぼ $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

3.5 \AA 付近のピークは吸収された CO_2 と水素結合を形成している水分子を示す

MEA, DEA水溶液中の $\text{CO}_2 \Rightarrow$ 主にcarbamate

3.5 \AA 付近のピークは吸収された CO_2 と水素結合を形成している水分子示す

炭酸, carbamateどちらで吸収されるにしても, CO_2 は水分子と水素結合を形成していることを実験的に裏付けた

まとめ

CO₂吸収前後のMEA水溶液, DEA水溶液, AMP水溶液に対し, SPring-8 BL16XUを用いてX線散乱実験を行った。

その結果, 吸収されたCO₂は, amine carbamate, HCO₃⁻ / CO₃²⁻ どちらの形態で吸収される場合でも, 水分子と水素結合を形成していることを実験的に裏付けることができた。