

# 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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>を吸収し、その後加熱してCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>を高い吸収速度で吸収できるとともに、CO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>の周辺に存在する水分子をあらわすと考えられる。

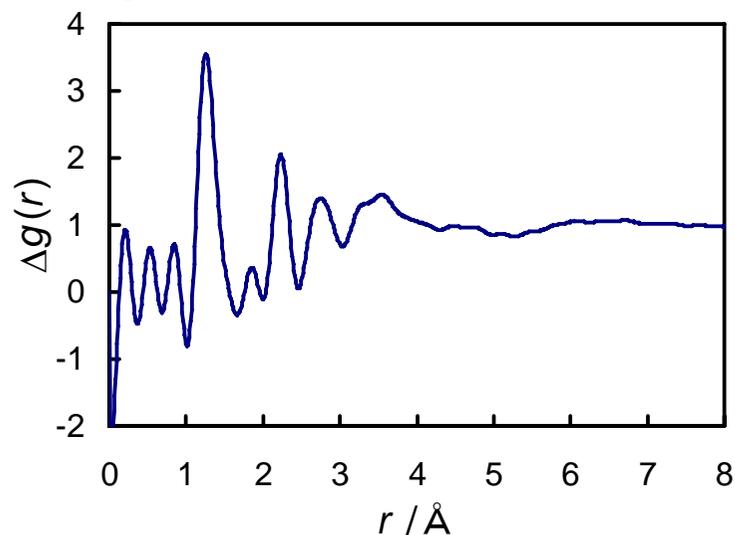


図 CO<sub>2</sub>を吸収したモノエタノールアミン水溶液の差分動径分布関数

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

<sup>1</sup>関西電力(株)電力技術研究所

<sup>2</sup>三菱重工業(株)先端技術研究センター

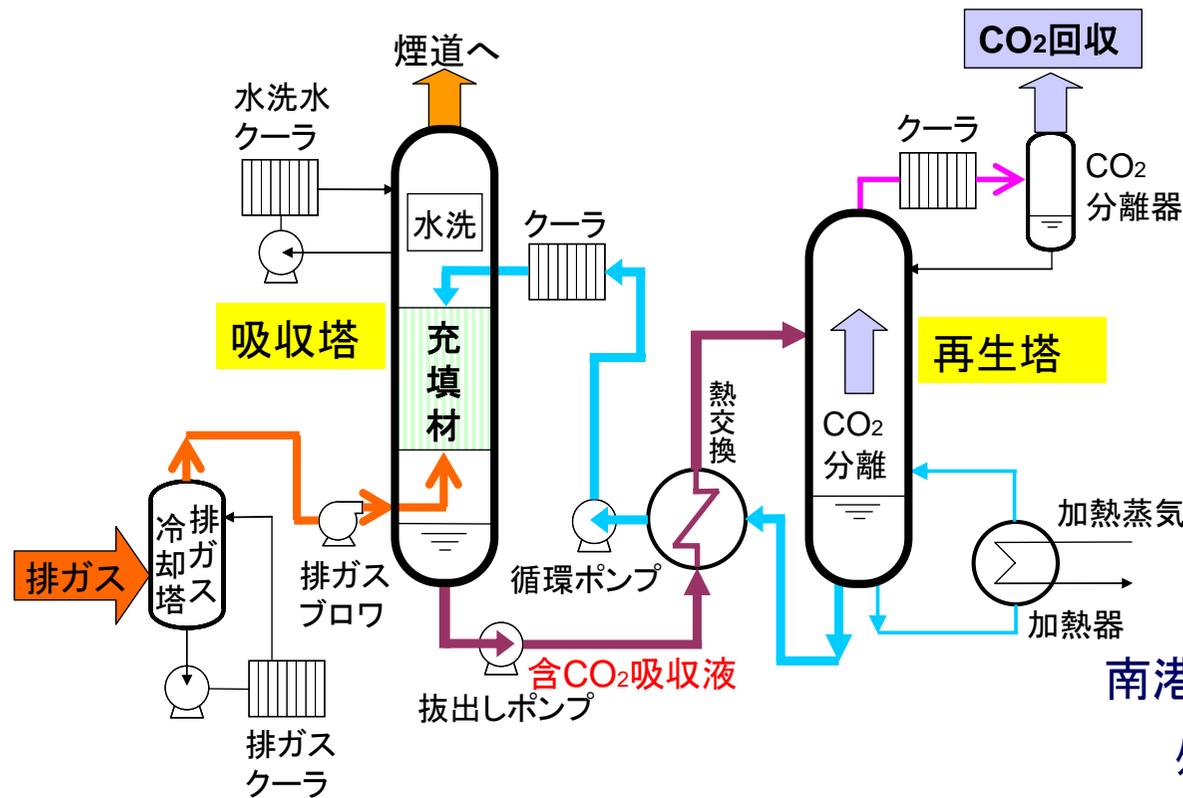
<sup>3</sup>三菱重工業(株)広島研究所

<sup>4</sup>京都大学化学研究所

<sup>5</sup>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  
CO<sub>2</sub>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：600m<sup>3</sup>N/h(約200kW相当)

CO<sub>2</sub>回収率：90%(設計値)

回収CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>吸収速度と低いCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>とアミン分子との結合状態やCO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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】

CO<sub>2</sub>吸収前後の30wt%アミン水溶液

(MEA)<sub>0.111</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.889</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> x=0, 0.058

(DEA)<sub>0.066</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.934</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> x=0, 0.031

(AMP)<sub>0.080</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.920</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> x=0, 0.051

## 【入射X線波長】

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

吸収されたCO<sub>2</sub>の状態

MEA・DEA水溶液

⇒主にamine carbamate

AMP水溶液

⇒ほぼHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>あるいはCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

MEA(monoethanolamine) HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>

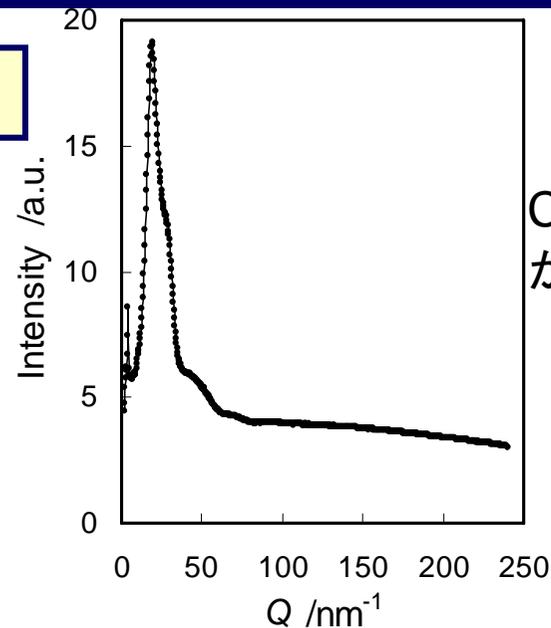
DEA(diethanolamine) HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH

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

# 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  $g(r)$

CO<sub>2</sub>吸収前後の差分(CO<sub>2</sub>のC, Oを含む原子対のみの情報が得られる)

差分干渉項  $\Delta i_{\text{CO}_2}(Q)$

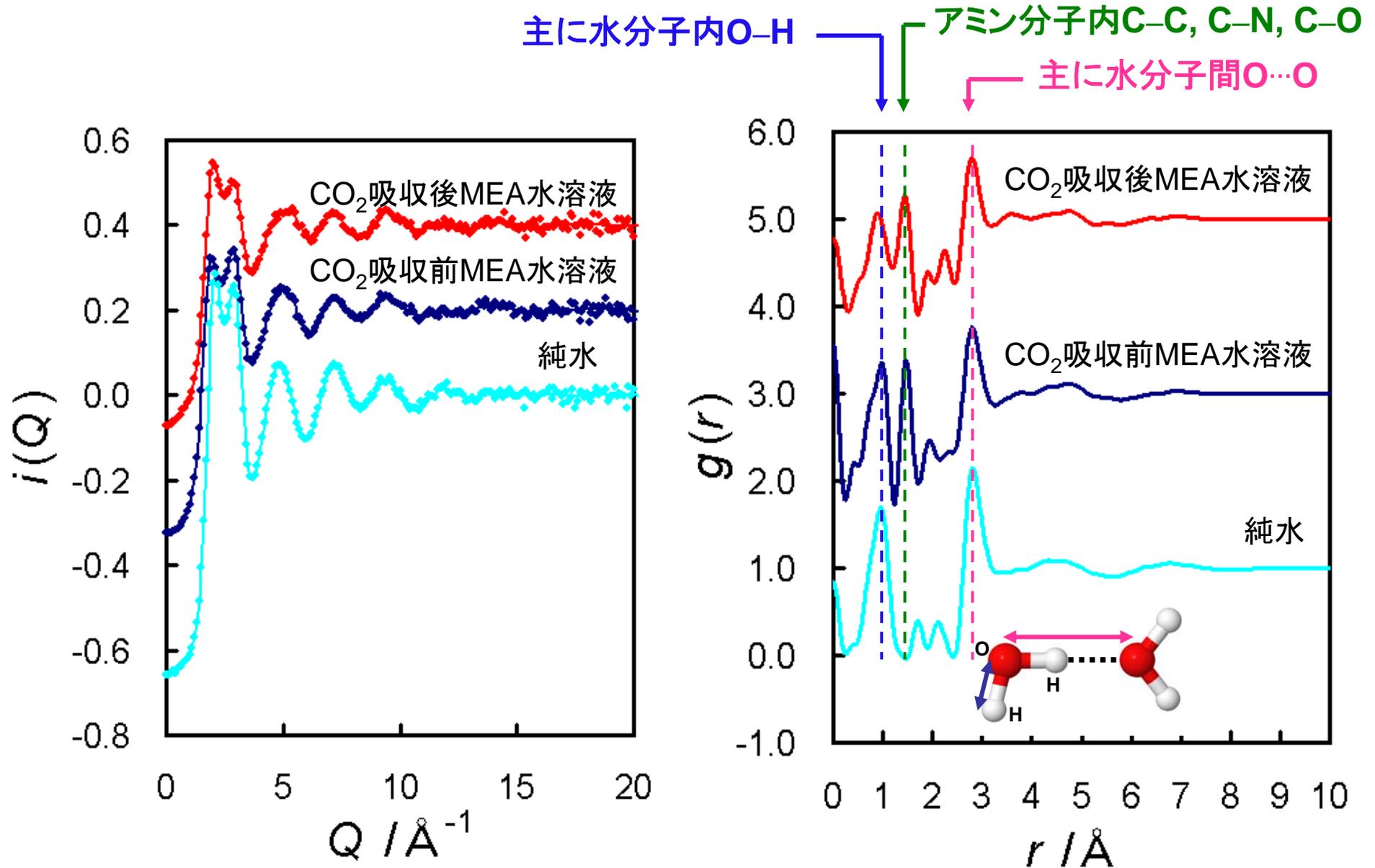
差分動径分布関数  $\Delta g_{\text{CO}_2}(r)$

CO<sub>2</sub>を含む分子内干渉項  $\Delta i_{\text{CO}_2}^{\text{intra}}(Q)$  の削除

CO<sub>2</sub>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 $g(r)$

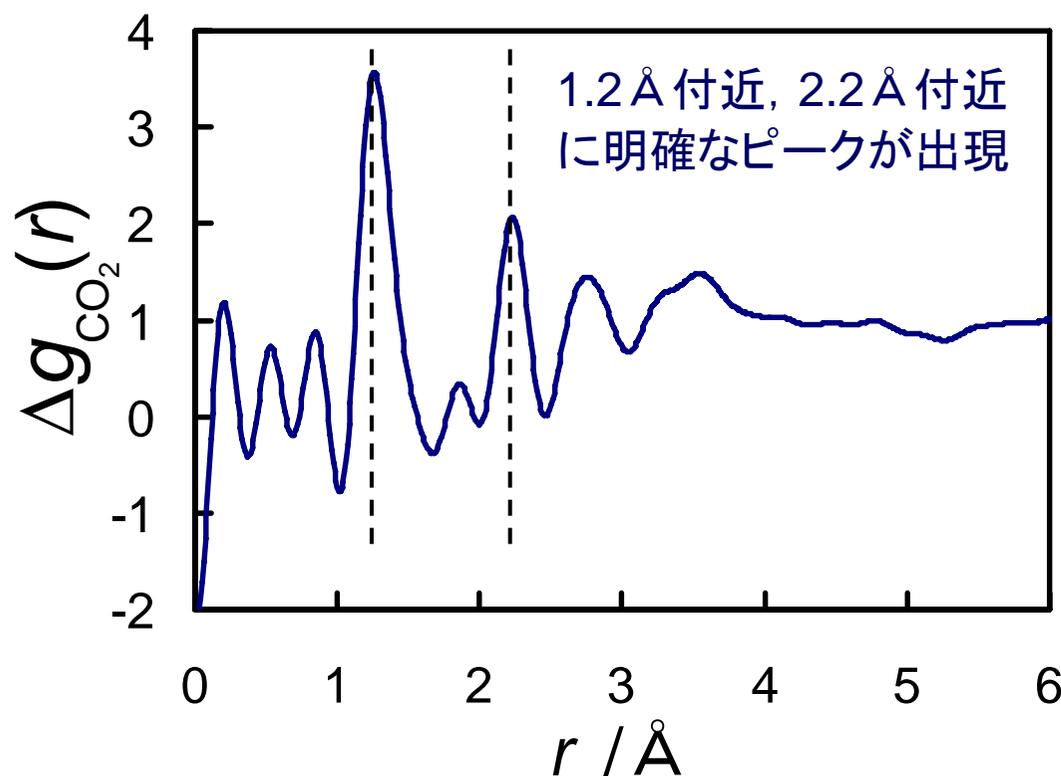


# MEA水溶液

## CO<sub>2</sub>吸収前後の差分動径分布関数 $\Delta g_{\text{CO}_2}(r)$

CO<sub>2</sub>吸収前後の差分 ⇒ CO<sub>2</sub>吸収前後で変化しない原子対をキャンセル

⇒ 吸収されたCO<sub>2</sub>のC原子, O原子を含む原子対のみの情報が残る



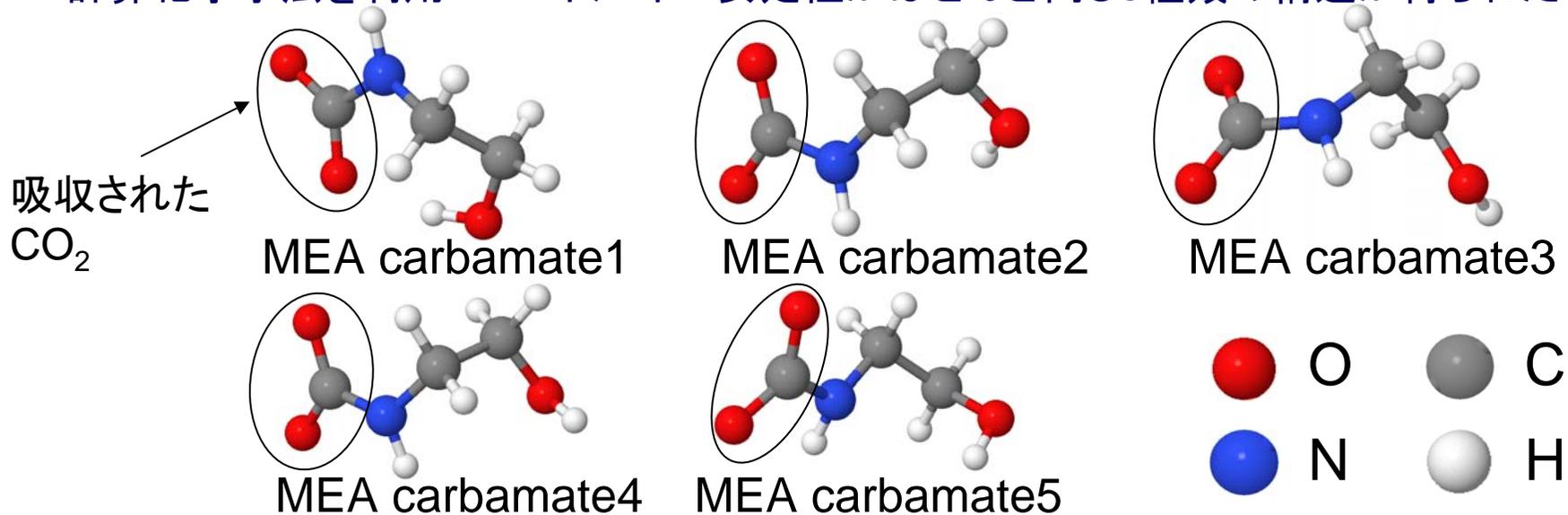
この差分動径分布関数から吸収されたCO<sub>2</sub>を含む分子の分子内干渉項を除去することで、CO<sub>2</sub>とその周辺分子との分子間動径分布関数が得られる

# CO<sub>2</sub>を含む分子の構造モデル

CO<sub>2</sub>を吸収したMEA水溶液試料では、吸収されたCO<sub>2</sub>の86%がMEA carbamateとして、13%がHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>またはCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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



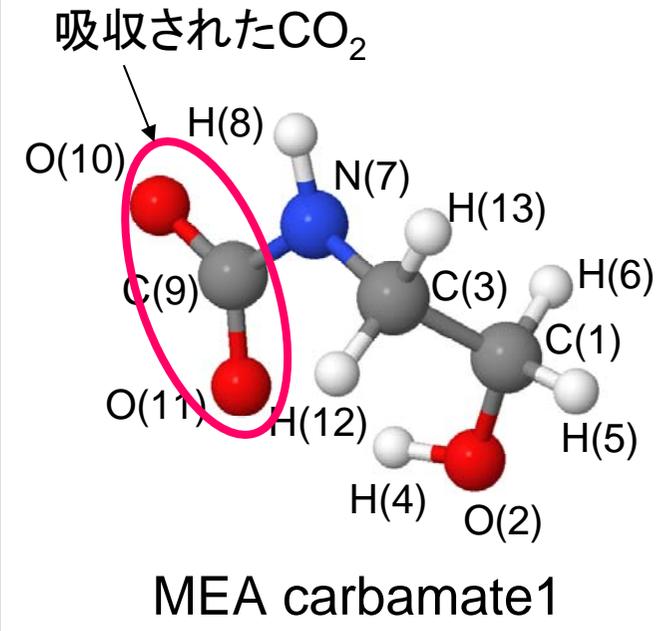
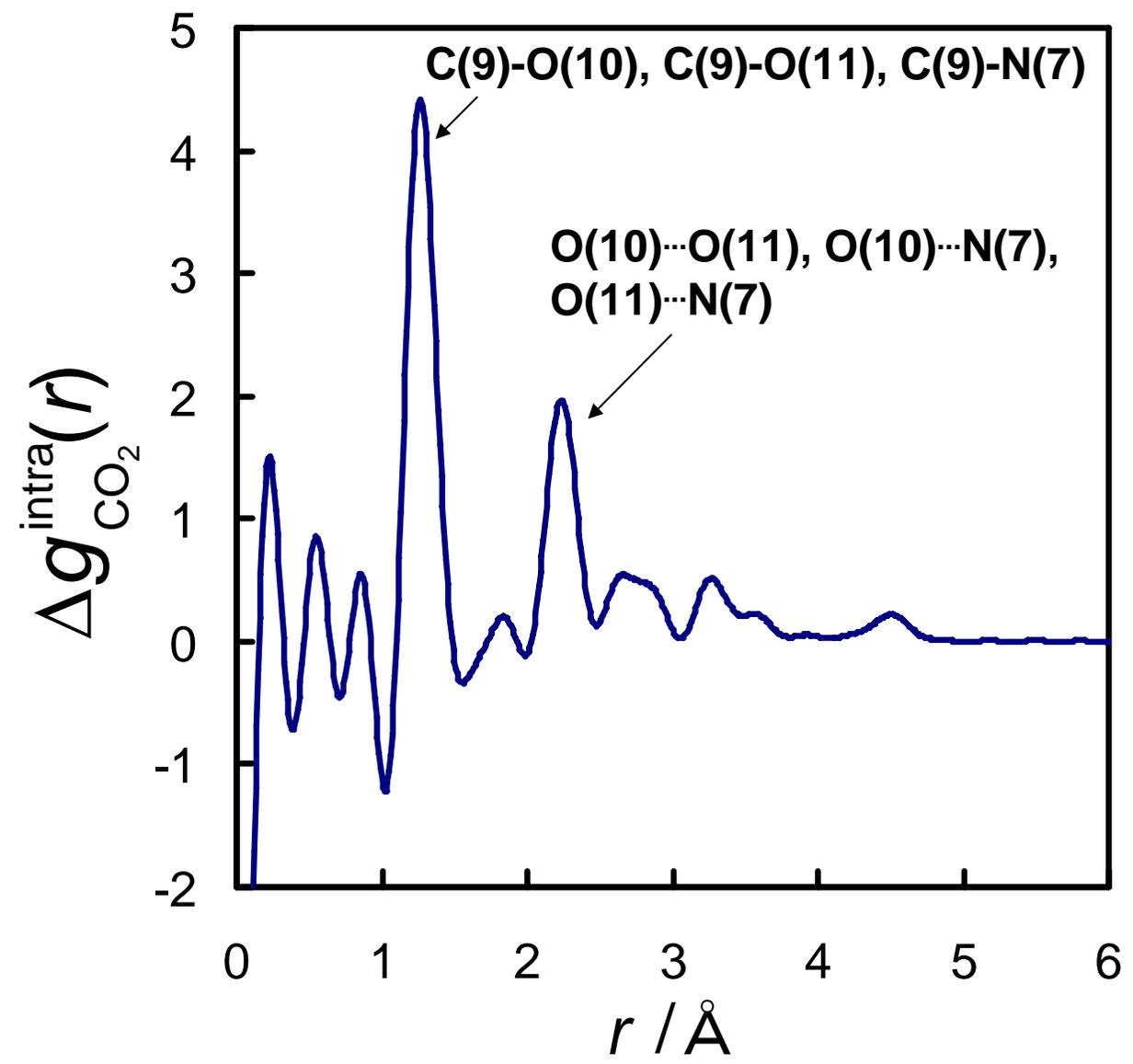
## HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の分子構造

すべてHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>と仮定し、NaHCO<sub>3</sub>単結晶のX線回折構造解析報告値を採用

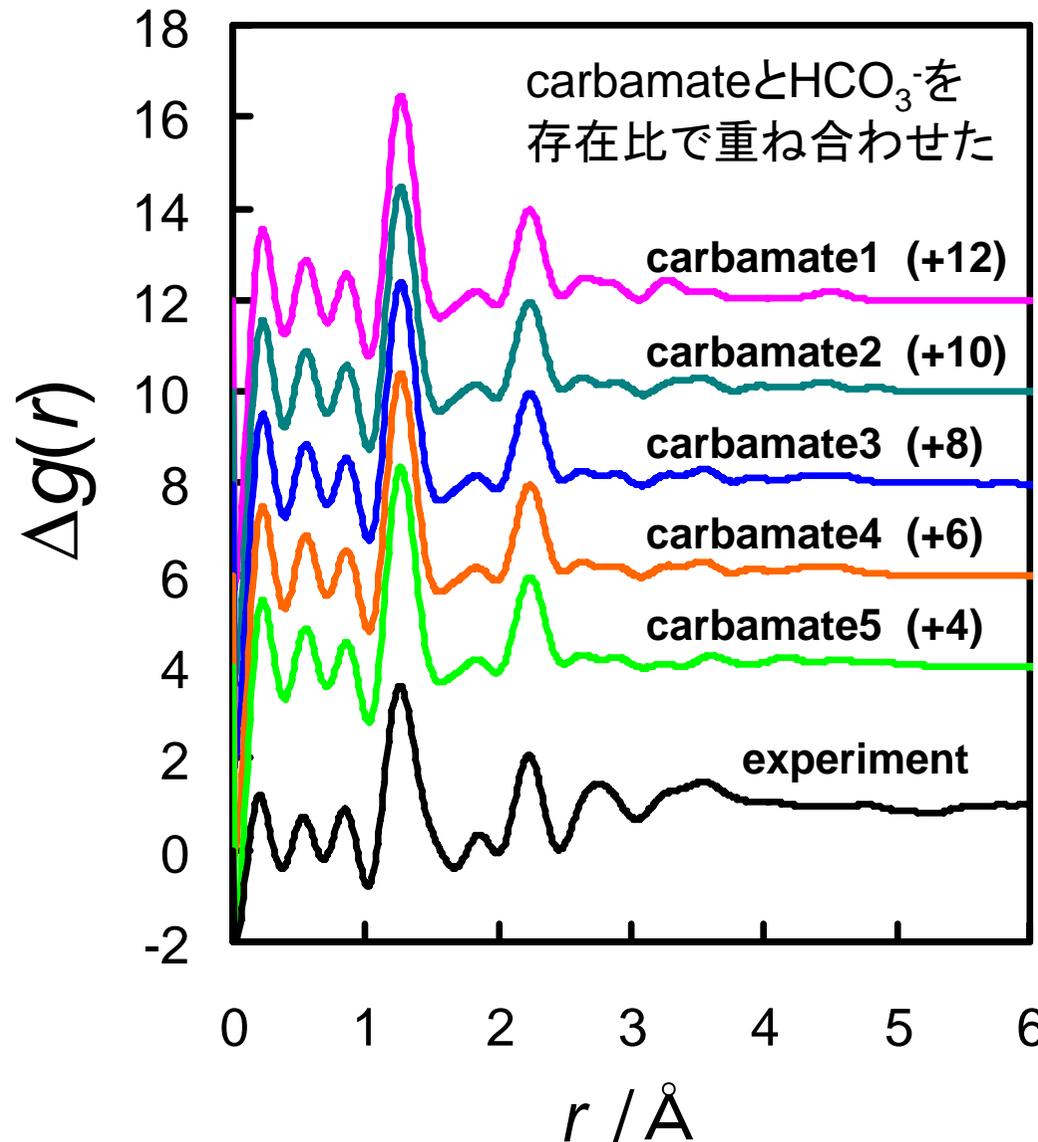
R. L. Sass et al, Acta. Cryst. 15, 77(1962)

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 $\Delta g_{\text{CO}_2}^{\text{intra}}(r)$



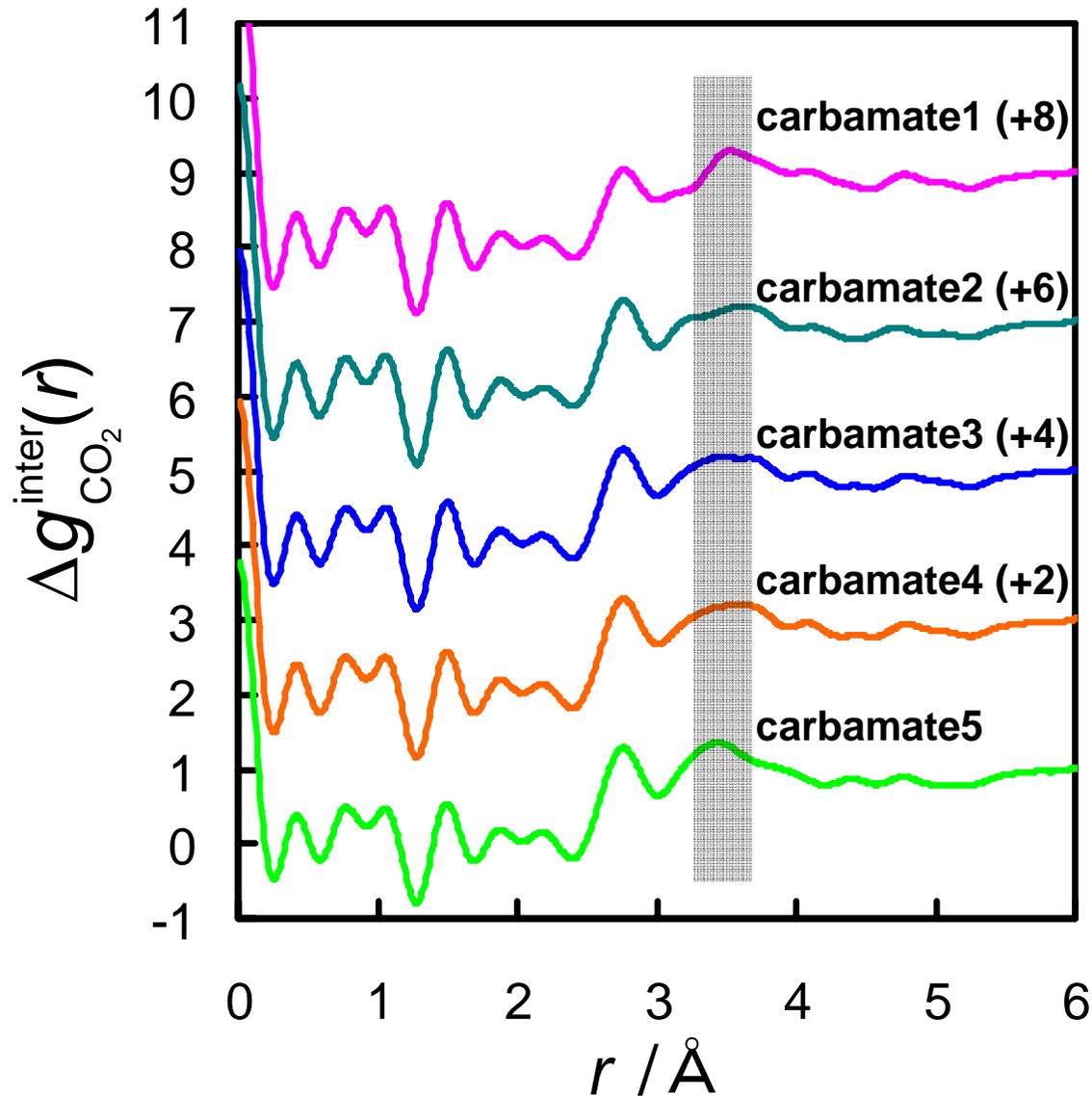
# MEA水溶液において実験で得られた動径分布関数と、計算された分子内動径分布関数との比較



各carbamate構造とHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>構造から計算された、吸収されたCO<sub>2</sub>を含む分子の分子内動径分布関数

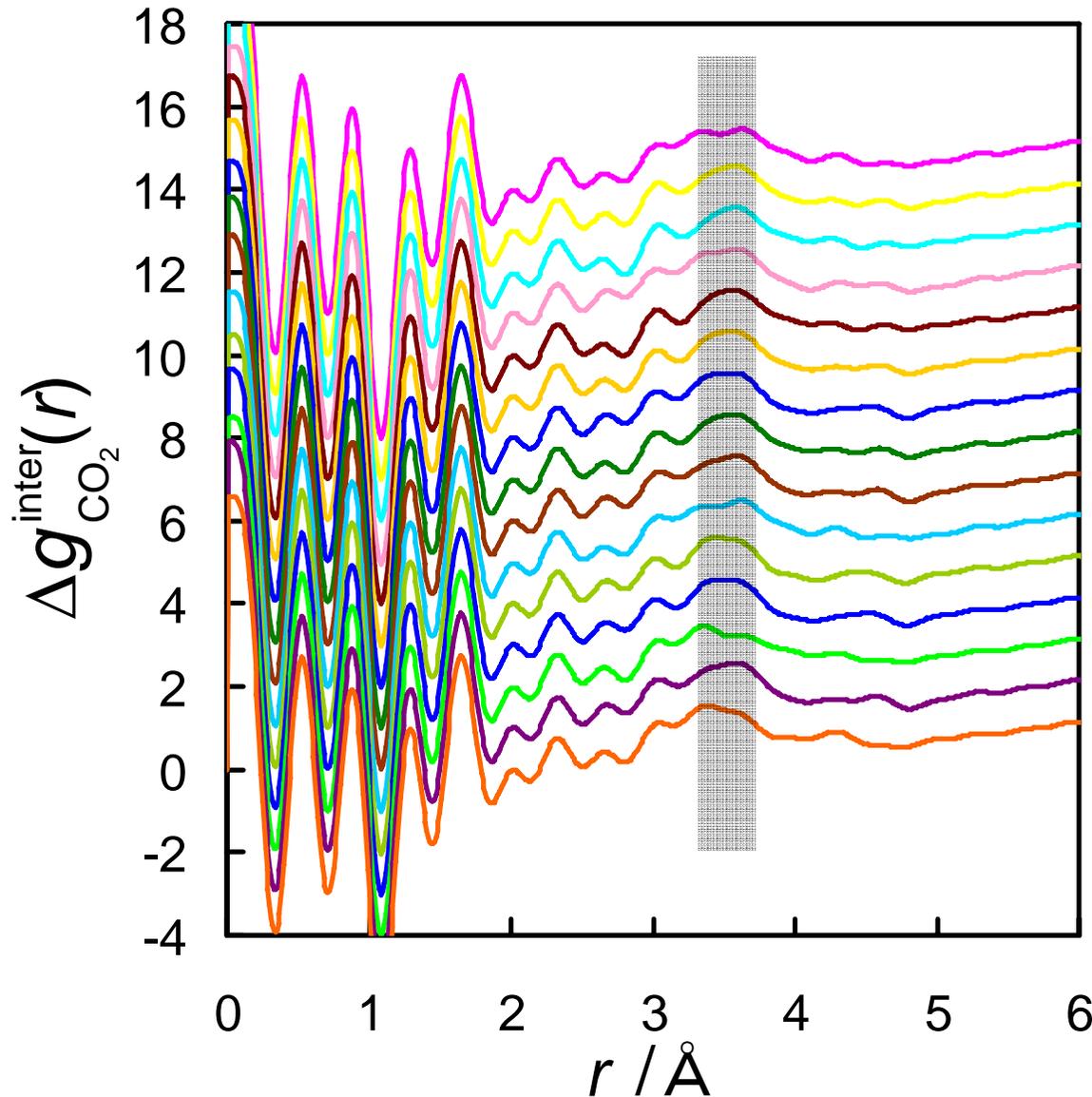
どのcarbamate構造を採用した場合でも、分子内干渉に起因する強いピーク(1.2 Å, 2.2 Å)は概ね実験値を再現

# MEA水溶液に吸収されたCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>とその周辺分子による 分子間差分動径分布関数 $\Delta g_{\text{CO}_2}^{\text{inter}}(r)$



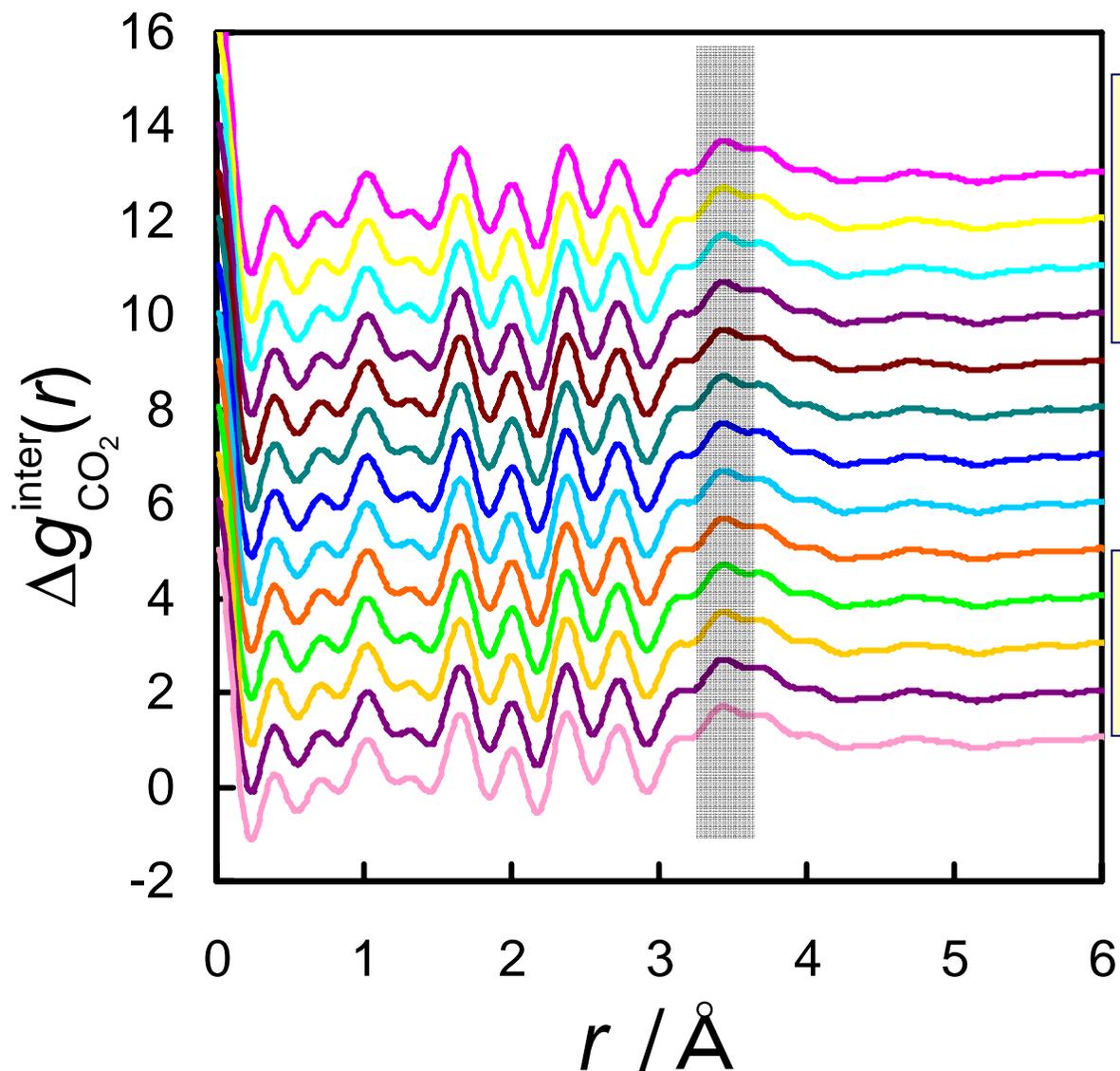
計算化学手法により得られた  
DEA carbamate構造は15通り  
それぞれの構造を仮定して計  
算



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CO<sub>2</sub>とその周辺分子による

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



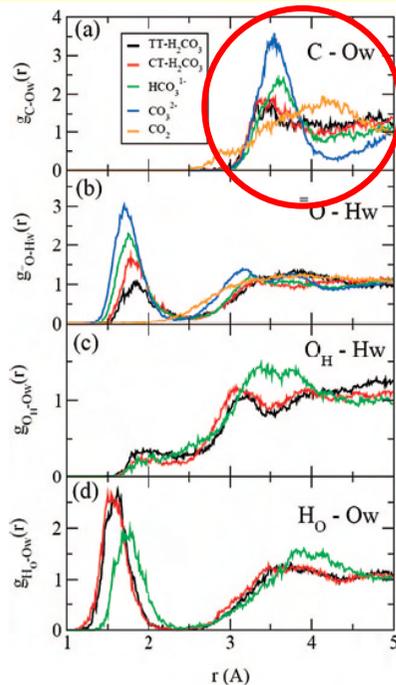
計算化学手法により得られたAMP carbamate構造は13通り  
それぞれの構造を仮定して計算



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 $\text{HCO}_3^-$ および $\text{CO}_3^{2-}$ 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 $3.5 \text{ \AA}$ と報告

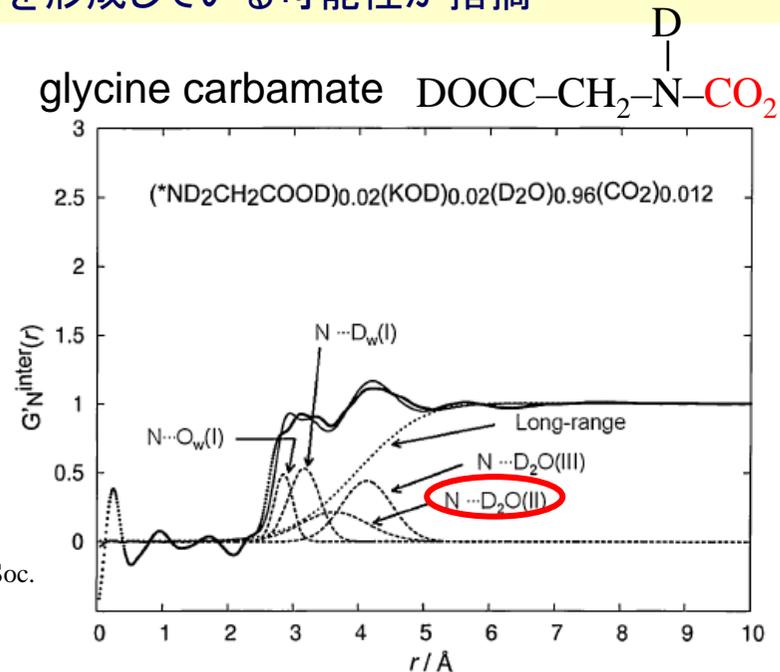


Kumar et al., J. Phys. Chem. B 113, 794–802 (2009)

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 $3.7 \text{ \AA}$ の位置に水分子が存在し, この水分子は $\text{CO}_2$ 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 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

$3.5 \text{ \AA}$  付近のピークは吸収された $\text{CO}_2$ 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

$3.5 \text{ \AA}$  付近のピークは吸収された $\text{CO}_2$ 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,  $\text{CO}_2$ 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

---

CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>は, amine carbamate, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 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。