

## ユーザーベネフィット

- ◆ TOC-Lを使用してアミン溶液による温室効果ガスCO<sub>2</sub>の分離・回収プロセスを評価することができます。
- ◆ アミン溶液をIC測定することにより、溶存CO<sub>2</sub>や炭酸水素イオン濃度などの無機炭素濃度を求めることができます。
- ◆ TOC/TN測定することによりアミン溶液の濃度管理をすることもできます。

## ■はじめに

近年問題となっている地球温暖化は大気中の温室効果ガスの増加によるものであり、その中でもCO<sub>2</sub>の影響は地球規模で生態系への影響が懸念されています。その対策としてカーボンニュートラル実現のため、CO<sub>2</sub>を分離・回収し、有価物に転換して再利用する技術（CCSまたはCCUS）が研究されています。

CO<sub>2</sub>の回収手法としては、化学吸収法、物理吸収法、膜分離法などがあり排出源のCO<sub>2</sub>濃度や圧力などの物性により最適な方法が選択されます。

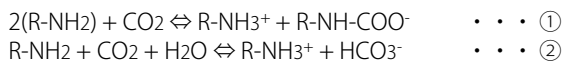
中でもCO<sub>2</sub>と化学反応により強く結合するアミン溶液を用いた化学吸収法は高い反応性があるので、燃焼排ガスなど低分圧CO<sub>2</sub>にも適用できる利点があり、様々な研究が進められています。

今回は島津全有機体炭素計TOC-Lに全窒素ユニットTNM-Lを付加して、アミン溶液のCO<sub>2</sub>吸収量測定およびアミン溶液のTN測定とTOC測定をしましたのでご紹介します。

## ■測定方法

アミン溶液として2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール[略称AMP、化学式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OH] およびモノエタノールアミン[略称MEA、化学式HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] の2種類を準備しました。AMPは純水で希釈することにより20wt%に、MEAは30wt%に調製しました。

アミンとCO<sub>2</sub>の反応には下記①と②に示した2つの経路が知られています(1級アミンR-NH<sub>2</sub>の場合)。



MEAは安価でCO<sub>2</sub>との反応性が高いことから広く利用されていますが、①の反応が主のためにアミン分子とCO<sub>2</sub>分子の量論比が2対1で、CO<sub>2</sub>との反応熱が大きくなりCO<sub>2</sub>回収に多くのエネルギーを消費します。

一方、AMPはアミノ基周辺にかさ高い置換基が結合しているため①が起こりにくくなり②が主反応となります。②の反応はアミン分子とCO<sub>2</sub>分子の量論比が1対1なので、CO<sub>2</sub>回収エネルギーの消費量を抑えることができ、さらにAMPはCO<sub>2</sub>吸収速度が大きい特長があります。

今回はこれら2種類のアミン溶液に、図1のようにCO<sub>2</sub>を流し吸収させて試料を準備しました。



図1 アミン溶液へのCO<sub>2</sub>吸収実験の様子

アミン溶液20.6 mLをインピンジャーに入れ、4.74 vol%CO<sub>2</sub>(in N<sub>2</sub>)ポンペから流量100 mL/minでCO<sub>2</sub>ガスを約2時間流し入れCO<sub>2</sub>を吸収させました。アミン溶液に吸収されたCO<sub>2</sub>の一部は②の反応により炭酸水素イオンとして存在します。

これらの試料をTOC-Lで評価しました。TOC-Lは試料中の有機体炭素(Total Organic Carbon : TOC)と無機体炭素(Inorganic Carbon : IC)を分別して定量する機能を備えています。IC測定は、試料を酸性化することで試料中のHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を溶存CO<sub>2</sub>の形に変えた後、清浄なガスで抽出して赤外線式CO<sub>2</sub>検出器により定量する仕組みです。この仕組みを利用し、CO<sub>2</sub>吸収液に大量に含まれるアミン由来の炭素の影響を受けずにHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の炭素量を定量することができます。また、オプションの全窒素ユニットTNM-Lを付加すると試料の全窒素(Total Nitrogen : TN)を測定することができますので、アミン溶液の濃度管理をすることができます。

TOC-Lを使用して、IC測定することによりアミン溶液に吸収されたCO<sub>2</sub>量を、TOCおよびTN測定することによりアミン溶液の全窒素濃度および全有機体炭素濃度を求めました。

## ■ 測定条件

アミン溶液にCO<sub>2</sub>を吸収させる前後でIC、TN、TOC濃度を測定しました。試料は、IC測定では100倍に、TNとTOC測定では500倍に純水で希釈して使用しました。測定条件を表1に示します。

表1 測定条件

分析計	: 全有機体炭素計TOC-L <sub>CPH</sub> +全窒素測定ユニット TNM-L
触媒	: TOC/TN触媒
測定項目	: IC、TN、TOC (=酸化通気処理によるTOC)
検量線	: IC: 200mgC/L 炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム水溶液による1点検量線 TN: 200mgN/L 硝酸カリウム水溶液による1点検量線 TOC: 400mgC/L フタル酸水素カリウム水溶液による1点検量線
注入量	: 40 μL
試料	: AMP (2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール) 濃度20 wt%溶液 MEA (モノエタノールアミン) 濃度30 wt%溶液
CO <sub>2</sub> 吸収条件	: 試料約20mLに4.74Vol% CO <sub>2</sub> (in N <sub>2</sub> ) ガスを100mL/minで約2時間吸収
試料希釈倍率	: IC測定: 100倍 TN測定: 500倍 TOC測定: 500倍

表2からCO<sub>2</sub>ガスを吸収させることにより、AMP溶液もMEA溶液もIC濃度は1000倍以上に大きく増加していることがわかります。アミン溶液がCO<sub>2</sub>ガスを吸収し、CO<sub>2</sub>が炭酸水素イオンとして溶液中に溶解することによりIC濃度が増加していることがわかります。

一方、TOCとTN濃度は大きな変化はありませんでした。今回のCO<sub>2</sub>ガス吸収実験ではアミン溶液の濃度には大きな影響がなかったことがわかります。

## ■ まとめ

TOC-Lを使用することにより、アミン溶液に吸収されたCO<sub>2</sub>量を定量することができ、さらにアミン溶液の濃度を管理できることがわかりました。現在、カーボンニュートラルの実現に向けて低コストで省エネルギーのCO<sub>2</sub>分離・回収技術のさまざまな研究が進められています。その中でもアミン溶液による化学吸着法は注目されている方法で、その研究にTOC計が役立つことが期待されます。

## ■ 測定結果

CO<sub>2</sub>ガスを吸収させる前後のアミン溶液のIC、TN、TOC測定結果を表2に示します。各測定値は希釈倍率による補正をした値です。

表2 測定結果

試料	IC測定値(%C)	
	AMP溶液	MEA溶液
CO <sub>2</sub> 吸収前	0.00118	0.0006
CO <sub>2</sub> 吸収後	1.26	1.07

試料	TN測定値(%N)	
	AMP溶液	MEA溶液
CO <sub>2</sub> 吸収前	3.37	7.18
CO <sub>2</sub> 吸収後	3.34	7.08

試料	TOC測定値(%C)	
	AMP溶液	MEA溶液
CO <sub>2</sub> 吸収前	11.7	12.2
CO <sub>2</sub> 吸収後	11.4	12.1



図2 島津全有機体炭素計TOC-Lと全窒素測定ユニットTNM-L