

アミン水溶液のCO₂吸収量評価

— CGT-7100およびTOC-Lを評価手段とするCO₂吸収量評価 —

田中美奈子、居原田健志

ユーザーベネフィット

- ◆ CGT-7100とTOC-Lを組みわせることでカーボンリサイクルに不可欠なアミン水溶液によるCO₂分離・回収技術開発に役立つ情報を得ることができます。
- ◆ CGT-7100は試料ガス流量が広範囲なため、実験室スケールからプラントまでさまざまな実験や評価に活用できます。
- ◆ TOC-LによってCO₂吸収液に含まれる溶存CO₂や炭酸水素イオンなどの無機体炭素濃度を測定することができます。

■はじめに

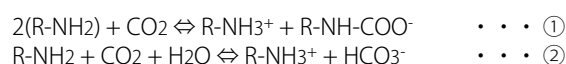
カーボンニュートラル社会実現への取り組みとして、CO₂の分離・回収や再利用、貯留といった技術の探索が盛んに行われています。

CO₂の分離・回収には物理的および化学的なさまざまなアプローチが検討されており、そのひとつにアミン水溶液を用いる技術があります。この技術の主役ともいえるアミンは、速やかにCO₂と反応するのももちろんのこと、吸収後のCO₂回収操作が低コストであること、安定性や安全性に優れることなどが要求されるため、より良い特性の実現を目指した研究開発が行われています。

このような背景のもと、本稿では島津ポータブルガス濃度測定装置CGT-7100と島津全有機体炭素計TOC-Lを評価手段としたアミン水溶液によるCO₂吸収実験をご紹介します。

アミンには2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール[略称AMP、化学式(CH₃)₂C(NH₂)CH₂OH]を使用し、これを純水で希釈して濃度を20 wt%としました。

アミンとCO₂の反応には下記①と②に示したふたつの経路が知られています(1級アミンR-NH₂の場合)。



反応②はCO₂の分離・回収において、アミン分子とCO₂分子が1対1で反応すること(反応①は2対1)、そしてCO₂回収に要する熱エネルギーが反応①より小さい点で優れるとされます。本実験に使用したAMPは反応②が主反応となるアミンのひとつです。^{1,2)}

また、反応②ではAMP水溶液に吸収されたCO₂が炭酸水素イオンHCO₃⁻の形で存在します。本実験ではこのHCO₃⁻濃度をTOC-Lで測定しました。

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HCO₃⁻とCO₃²⁻を溶存CO₂の形に変えた後、清浄なガスで抽出して赤外線式CO₂検出器により定量する仕組みです。この機能によれば、CO₂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HCO₃⁻の炭素量を定量することができます。

■測定方法

本実験の流路系統図を図1に、その様子を図2に示しました。

4.78 vol%CO₂(in N₂)ボンベから流量100 mL/minでインピンジャー(図3)にCO₂ガスを導入し、その出口ガスのCO₂濃度をCGT-7100で連続測定しました。

オーバーフローは、CO₂ボンベから圧送されるCO₂ガス流量とCGT-7100内蔵ポンプが吸引するCO₂ガス流量の差を吸収するもので、流量約30 mL/minとしました。3方弁はインピンジャーをバイパスするためのものです。

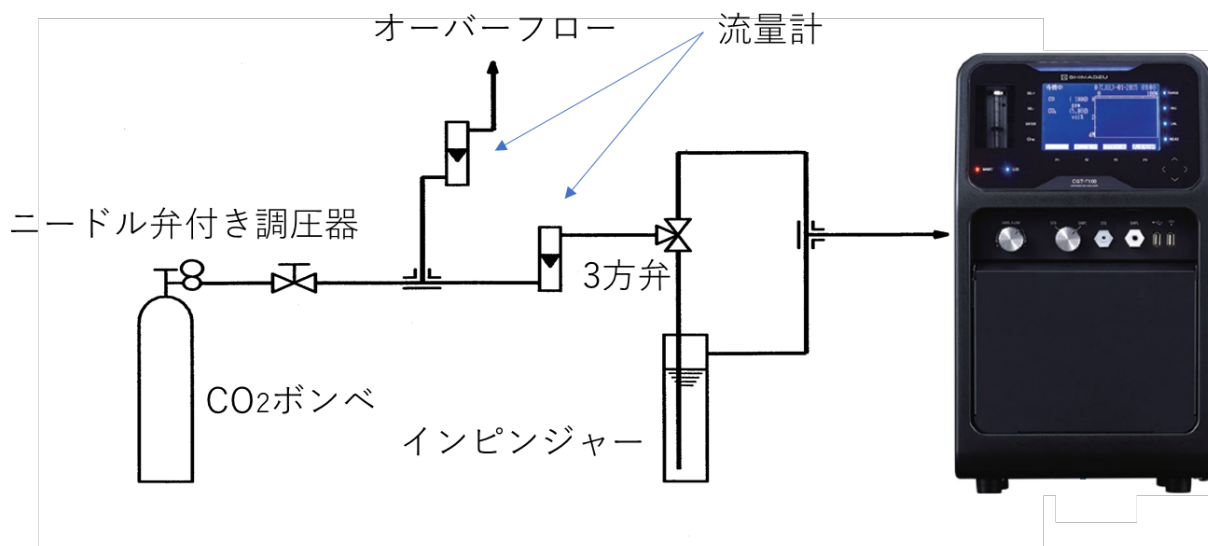


図1 本実験の流路系統図

表1 測定条件

分析計	: CGT-7100	TOC-L
測定成分	: CO ₂	IC
レンジ	: 10 vol%	1000 mg/L
ガス流量	: 100 mL/min	—
試料注入量	: —	28 μL
AMP濃度	: 20 wt%	
AMP水溶液量	: 20.6mL	
室温	: 26℃	

■ 測定結果と考察

図4にCGT-7100によるCO₂濃度測定結果を示しました。図4に赤色矢印①と②で示したのがCO₂ガスをインピンジャーに通じた区間で、それ以外は3方弁によってインピンジャーをバイパスしました。

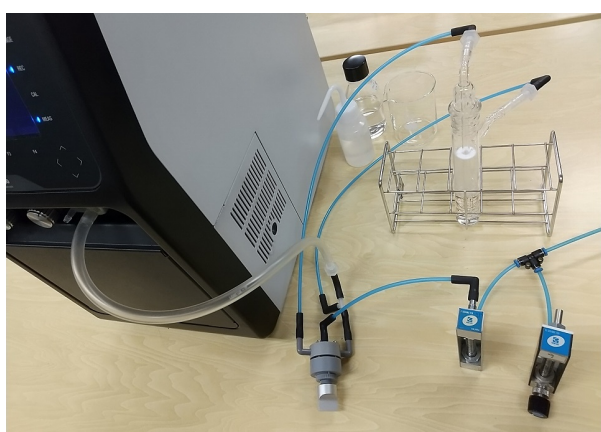


図2 実験の様子

CO₂ガスをインピンジャーに通してもCO₂濃度が0 vol%にならないことから、本実験の条件ではCO₂ガスとAMP水溶液の気液接触効率(攪拌を含む)や反応速度がCO₂完全吸収には不十分であることが分かります。また、通気時間と共にCO₂濃度が上昇する、つまりCO₂吸収能が低下するのは、反応②が進むにつれて未反応のAMP濃度が低下するためだと考えられます。これは①と②の通気操作のCO₂濃度変化が黒色矢印③でつながれる連続したカーブになることから示唆されます。

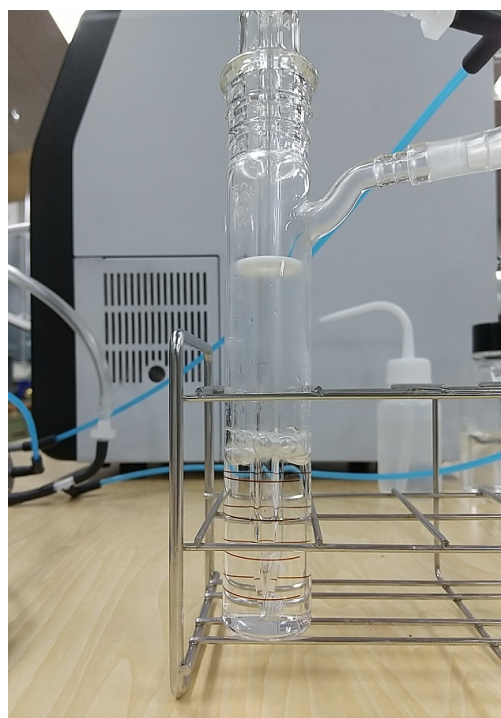


図3 インピンジャー内の通気の様子

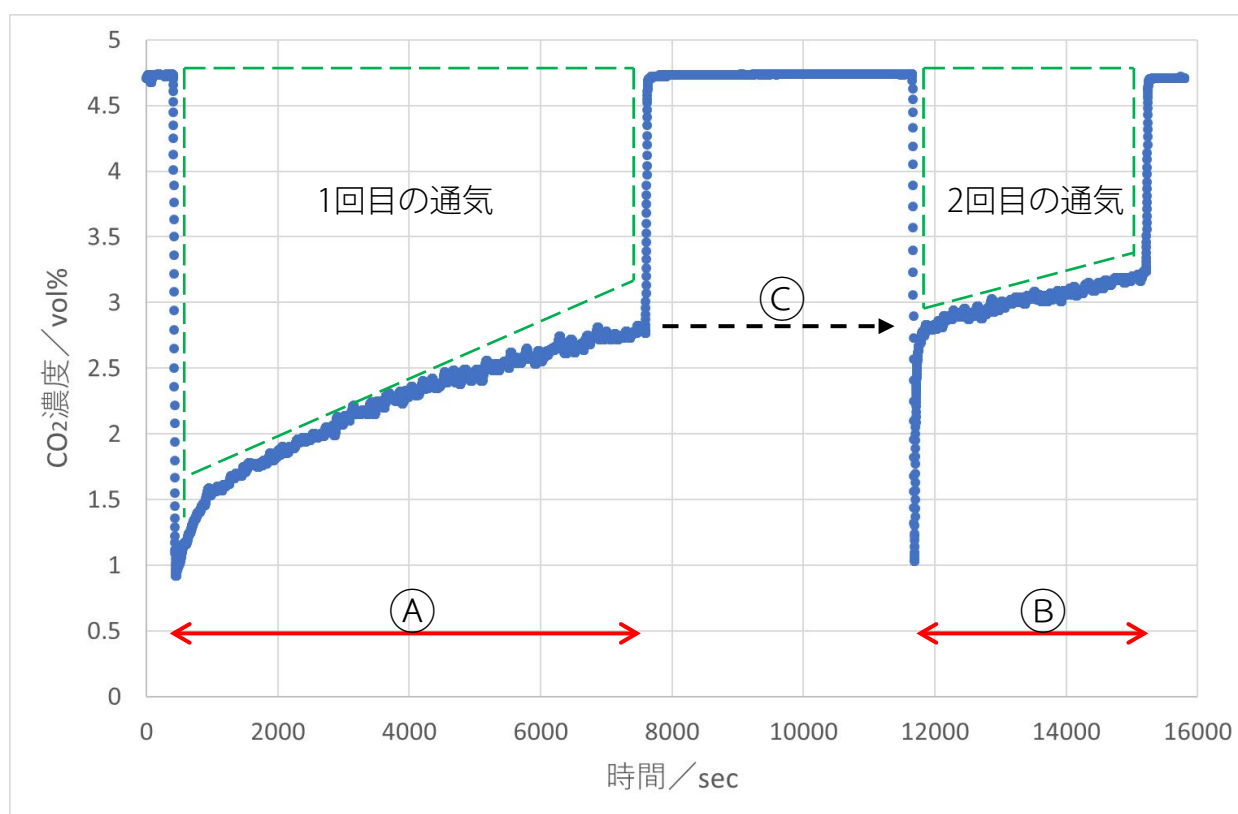


図4 CGT-7100によるCO₂濃度測定結果

次に、図4の緑色点線で囲まれた部分をAMP水溶液に吸収されたCO₂量とみなし、表計算ソフトによる面積演算でこれを求めたところ24,231 vol%・secとなりました。これがすべて反応②によってAMP水溶液中でHCO₃⁻の形で存在すると仮定すると、そのIC濃度は10,502 mg/Lとなります(下式参照)。

$$\begin{aligned}
 \text{IC (mg/L)} &= 24,231 \text{ (vol\% \cdot sec)} \\
 &\times (100/60) \times (1/100) \quad \leftarrow \text{CO}_2\text{量(mL)に換算} \\
 &\times (1/22.4) \quad \leftarrow \text{CO}_2\text{モル数(mmol)に換算} \\
 &\times 12 \quad \leftarrow \text{炭素質量(mg)に換算} \\
 &\times (1000/20.6) \quad \leftarrow \text{AMP吸収液量の補正} \\
 &= 10,502 \text{ mg/L}
 \end{aligned}$$

図4の実験終了後のAMP水溶液を純水で20倍希釈したものをTOC-LでIC測定した結果を図5に示しました。この測定結果561.6 mg/Lを20倍して元のAMP水溶液のIC濃度を求めると11,232 mg/Lとなり、上述のCGT-7100測定値から得たCO₂吸収量に近い値となりました。

このことから、AMPが主に反応②によってCO₂と反応した可能性が示されました。

■まとめ

- 本実験により、
- ・ CGT-7100によるAMP水溶液のCO₂吸収挙動のリアルタイム観察
 - ・ TOC-LによるAMP水溶液中CO₂の定量
- という2種類の分析計の活用法をご紹介します。

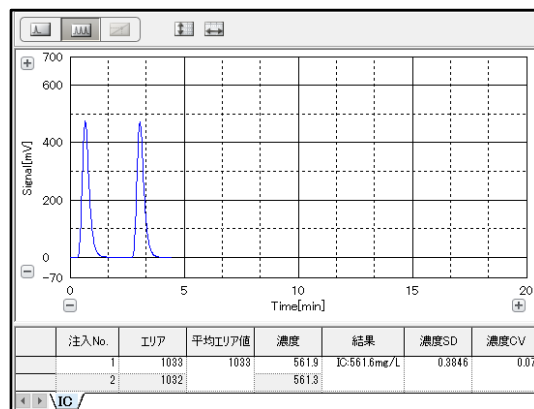


図5 TOC-Lによる20倍希釈AMP水溶液のIC測定結果

ここで紹介したように、CGT-7100ではアミン水溶液や吸収反応器の挙動に関する情報を、またTOC-LではCO₂吸収反応や吸収量に関する情報を得ることができます。したがって、これら2種類の分析計を組み合わせることでCO₂吸収操作の条件検討や評価における重要な情報を容易かつ詳細に得ることができます。

またTOC-Lのオプション機器であるマニュアル試料注入キットを用いれば、ガスタイトシリンジに採取した気体に含まれるCO₂濃度を測定することができます。これはたとえばCO₂分離・回収システム各部のCO₂濃度を抜き取り測定するような用途に適しています。

実験室スケールからプラントまで、CO₂分離・回収技術の研究開発にCGT-7100とTOC-Lをぜひ活用ください。

[参考文献]

- 1) CO₂化学吸収法に対する計算化学研究：エネルギー・環境問題への挑戦，寺西慶，石川敦之，中井浩巳，J. Comput. Chem. Jpn., Vol. 15, No. 2, pp. A15-A29 (2016).
- 2) 地球温暖化対策技術としてのCO₂回収技術，飯嶋正樹，遠藤崇彦，島田大輔，三菱重工技報 Vol.47, No.1 (2010).



島津全有機体炭素計TOC-L



島津ポータブルガス濃度測定装置CGT-7100

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00223-JP 初版発行：2021年8月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。

<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。

新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2021