

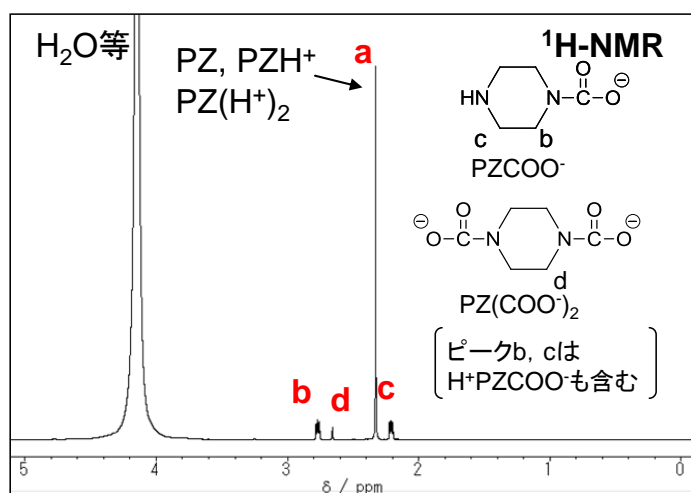
大阪大学蛋白質研究所先端核磁気共鳴装置群利用報告書
(トライアルユース)

利用企業名	関西電力株式会社	
利用者部署、氏名	研究開発室 電力技術研究所 プロジェクト研究室 出口博史	
連絡先 住所	〒661-0974 兵庫県尼崎市若王寺 3丁目 11 番 20 号	
連絡先 電話番号 Fax、E-Mail	電話番号 080-5637-9886 F A X 06-6494-9703 E-MAIL deguchi.hiroshi@c4.kepco.co.jp	
利用課題名	NMR によるアミン水溶液の定量分析	
概要	アミン水溶液は、火力発電所から CO ₂ を分離回収する「化学吸収法」において CO ₂ 吸収液として利用される。CO ₂ 吸収に伴い、アミン水溶液中には様々な化学種が生成され、それらの化学種やモル比は吸収液の性能を考察する上で極めて重要である。本課題では、 ¹ H-NMR、 ¹³ C-NMR を利用して、CO ₂ を吸収したアミン水溶液に存在する化学種のモル比を解析した。	
利用実施時期及び期間	平成25年6月17日 ~ 平成25年11月29日 総利用日数：10日 当初計画どおり・当初計画変更 (変更理由)	
利用NMR装置	<input type="checkbox"/> 950 MHz (超低温プローブ、溶液) <input type="checkbox"/> 800 MHz (超低温プローブ、溶液) <input type="checkbox"/> 700 MHz (固体) <input type="checkbox"/> 600 MHz (超高感度固体 DNP) <input type="checkbox"/> 600 MHz (溶液) <input type="checkbox"/> 500 MHz (固体) <input type="checkbox"/> 500 MHz (溶液) <input checked="" type="checkbox"/> 400 MHz (溶液)	
成果の概要	目的	火力発電所から CO ₂ を分離回収する方法として、アミン水溶液に CO ₂ を吸収させた後、吸収液を加熱して回収する方法(化学吸収法)が期待されている。吸収液性能(CO ₂ 吸収容量、吸収速度等)は、用いるアミンの種類によって大きく変化する。この要因を考察する上で、CO ₂ を吸収したときに吸収液中に存在する化学種やその濃度を把握することが極めて重要である。本課題は、NMR を利用して、アミン水溶液中に存在する化学種のモル比を求めることを目的とする。

	実験内容	<p>アミン水溶液として 0.7 mol/kg のピペラジン水溶液を取り上げ、CO₂ を 30℃で吸収させた。CO₂ 吸収量は 5 通りに変化させた。これらの CO₂ を吸収した水溶液および吸収前水溶液を試料とし、¹³C-NMR と ¹H-NMR を 30℃で測定した。対応する化学種のピーク面積から化学種のモル比を計算した。</p> <p>ピペラジン(以降、PZ と記す)は化学式 (NH)₂(CH₂)₄ で表される環状アミンの 1 つである。PZ 水溶液中の CO₂ は、PZ 分子と結合していない形態 (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻) と、PZ と結合した形態 (PZCOO⁻, PZ(COO⁻)₂, H⁺PZCOO⁻) がある。また PZ には、そのままの PZ 以外に、H⁺ と結合した PZH⁺, PZ(H⁺)₂ の形態がある。このように水溶液中には多くの化学種が存在するため、NMR スペクトル上のピークの帰属を正確に行うために、HSQC と HMBC も測定した。</p>
	結果及び考察	<p>得られたスペクトルの例として、図 1 に CO₂ を吸収したピペラジン水溶液 (濃度 0.7 mol/kg) の ¹H-NMR スペクトルを示す。ピーク a は PZ および H⁺ と結合した PZ に、ピーク b と c は CO₂ が 1 分子結合した PZ 分子のそれぞれ異なったメチレン基に、ピーク d は PZ(COO⁻)₂ に帰属することができた。これらのピーク面積から、対応する化学種のモル比を求めた。なお、ピーク b と c はほぼ同じピーク面積を有しており、妥当であった。</p> <p>同様に ¹³C-NMR からは、吸収された CO₂ のうち PZ と結合していない種 (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻) と、PZ と結合した PZCOO⁻ のモル比を求めた。</p> <p>¹H-NMR と ¹³C-NMR を組み合わせることにより、全体として化学種のモル分率を求めることができる。これを CO₂ 吸収量に対してプロットしたものを図 2 に示す。図 2 から、PZ 水溶液に吸収された CO₂ のうち半分以上が PZ と結合した状態で存在すること、それらのモル分率は CO₂ 吸収量に対してほぼ直線的に増加すること、PZ に CO₂ が 2 分子結合した分子の濃度は小さいこと、などがわかる。このようなモル分率の CO₂ 吸収量に対する変化は、過去に報告されている変化とほぼ一致した。</p> <p>NMR は、CO₂ 吸収液中の化学種のモル比を実測する手法として非常に有効であることがわかった。</p>
社会・経済への波及効果の見通し		
成果公開時期の希望	<input type="checkbox"/> 即時公開 <input type="checkbox"/> 論文・特許公開後 (最大 2 年後まで)	
利用周辺環境に関する希望	装置制御用 PC にプリンターが接続されていれば便利と思います。	
その他	(上記の項目以外でご意見等お願いします。) 測定にあたり、スタッフの方々には親切に対応していただきました。	

本報告書については、印刷または必要な編集・加工を行った上で公開します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての資料作成または発表をお願いする場合があります。

スペクトルまたは図の添付欄



【試料名】

CO₂ を吸収したピペラジン水溶液 (濃度 0.7 mol/kg)。吸収した CO₂ 濃度は 0.58 mol-CO₂/mol-PZ。

【パルスプログラム名】

zg30

【測定パラメータ】

NS 32
DS 8
SW 10.01 ppm
AcqTime 32.7156 s
PD 10 s

図1 CO₂ を吸収したピペラジン水溶液 (濃度 0.7 mol/kg) の ¹H-NMR スペクトル。吸収した CO₂ 濃度は 0.58 mol-CO₂/mol-PZ。

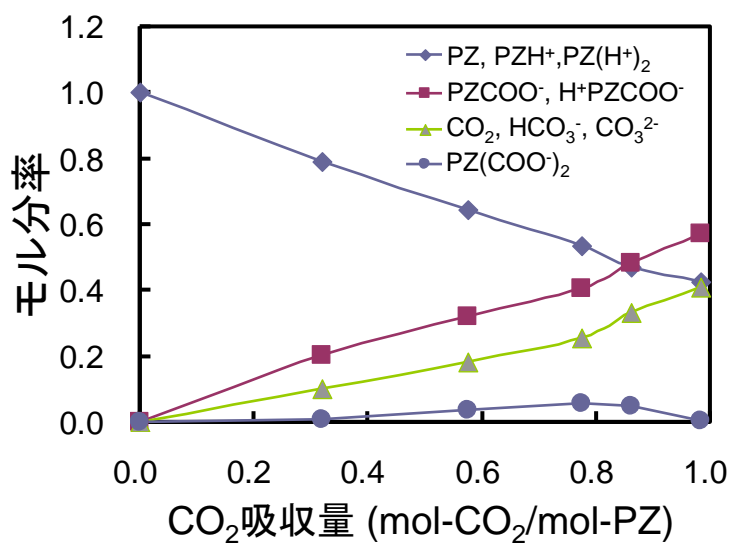


図2 CO₂ 吸収量に対する各化学種の組成比の変化