

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、職、氏名	電力技術研究所プロジェクト研究室、副主任研究員、窪田善之 電力技術研究所プロジェクト研究室、研究員、古川博敏
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	TEL : 050-7104-2465 FAX : 06-6494-9703 E-mail : kubota.yoshiyuki@c4.kepco.co.jp
利用課題名	NMRによるアミン水溶液中のモル分率測定
利用目的・内容	<p>火力発電所からのCO₂の分離回収のため、アミン水溶液による化学吸収法が利用される。CO₂吸収時のアミン水溶液中の化学種の種類とその割合が、アミン水溶液のCO₂吸収量や吸収速度に大きな影響を及ぼすことが知られている。これまでの化学種の割合は、化学平衡計算により求められていたが、近年、より精確な化学種の割合を知るためにNMR測定による研究が盛んにおこなわれている。</p> <p>本実験の目的は、NMRの定量分析によりアミン水溶液中の化学種の割合を求める手法をNMRによって確立することである。実験方法は、CO₂を吸収させたアミン水溶液を用いて、溶液の400MHz(溶液)¹³C NMRと¹H NMRを測定する。得られたスペクトル面積から、化学種のモル比を計算することを目的とした。</p> <p>【参 考】</p> <p>1級あるいは2級アミン水溶液にCO₂を吸収させると、CO₂吸収量が少ない領域では、アミンとCO₂が化学反応し、アミンカーバメートという陰イオンとアミンプロトネートという陽イオンが生成する。さらに1級あるいは2級アミン水溶液にCO₂を吸収させると、アミンカーバメートがアミンと重炭酸イオンに解離する反応が始まり、重炭酸イオンの濃度が増える。</p> <p>一方、3級アミン水溶液にCO₂を吸収させると、重炭酸イオンのみを生成する。</p> <p>アミン水溶液へのCO₂の吸収量は、気相のCO₂分圧と温度に左右されるため、これらの条件を制御することによりCO₂吸収量を制御することが可能である。</p>

利用実施時期及び期間	<p>平成24年11月1日 ~ 平成25年3月7日</p> <p>総利用日数：25日 当初計画どおり・当初計画変更 (変更理由)</p>				
利用NMR装置	<p><input type="checkbox"/>950 MHz (超低温プローブ、溶液)</p> <p><input type="checkbox"/>800 MHz (超低温プローブ、溶液) <input type="checkbox"/>700 MHz (固体)</p> <p><input type="checkbox"/>600 MHz (超高感度固体 DNP) <input type="checkbox"/>600 MHz (溶液)</p> <p><input type="checkbox"/>500 MHz (固体) <input type="checkbox"/>500 MHz (溶液) <input checked="" type="checkbox"/>400 MHz (溶液)</p>				
成果の概要	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="384 618 523 1003">実施内容 (実際に 行った作 業の概要 について 記載して 下さい。)</td> <td data-bbox="523 618 1305 1003"> <p>^1H NMR の 90 度パルスを求め、^1H NMR スペクトルを測定した。 ^{13}C NMR の 90 度パルスを求め、^{13}C NMR スペクトルを測定した。 繰り返し時間については、別途測定した縦緩和時間の 5 倍の 値を用いた。 また、アミンと CO_2 が反応した生成物のピークの帰属をする ために HMBC のスペクトルを測定した。^1H スペクトルの面積比 から、アミンとアミンカーバメート (アミンと CO_2 が反応し た生成物) のモル比を得た。^{13}C スペクトルの面積比から、ア ミンカーバメートと重炭酸イオンのモル比を得た。</p> </td> </tr> <tr> <td data-bbox="384 1003 523 2098">本課題に より得ら れた成 果、当初 目標と結 果との比 較</td> <td data-bbox="523 1003 1305 2098"> <p>30°C で CO_2 を吸収させたアミン水溶液について、30°C の温 度で ^1H NMR と ^{13}C NMR を測定した。得られた結果から、過去 の論文で報告されている NMR によるアミン水溶液中の化学種 のモル比曲線と同様の曲線が得られた。これにより、NMR に よってアミン水溶液中の分子種のモル比の定量が可能である ことがわかった。</p> <p>最初に、温度の変化によって、CO_2 を吸収させたアミン水溶 液中での化学種のモル分率に変化があるのかを検証する目的 のために、60°C で CO_2 を吸収させたアミン水溶液について、 60°C の温度で、^1H NMR と ^{13}C NMR を測定した。60°C でのアミ ン水溶液中の分子種のモル比曲線は、30°C のものとほとんど 同じであった。</p> <p>次にアミンの濃度の変化による CO_2 を吸収させたアミン水 溶液中での化学種のモル分率に変化があるのかを検証する目 的のために、30°C で希薄なアミン水溶液に CO_2 を吸収させた 試料を調整した。その試料を 30°C の温度で、^1H NMR と ^{13}C NMR を測定した。アミンの濃度を変化させても、水溶液中の分子 種のモル比の曲線に変化がないことがわかった。</p> <p>最後に 2 種類のアミンを混合した水溶液に CO_2 を吸収させ た試料中の分子種のモル比を調べることを目的とし、30°C で 2 種類のアミンを混合した水溶液に CO_2 を吸収させた試料を 調整し、30°C の温度でその水溶液の NMR を測定した。一次元 ^1H NMR と ^{13}C NMR だけでは、測定されたスペクトルの数が多 く複雑であり、アミン水溶液中の分子種の定量的なモル比の 解析が困難であった。そこで、HSQC と HMBC スペクトルを測 定した結果、多くのスペクトルの帰属が可能となり、アミン と CO_2 が反応した生成物と重炭酸イオンのモル比を計算する ことができた。ただし、^1H NMR によるアミンとアミンカーバ メートのモル比の計算では、いくつか存在するアミンとアミ</p> </td> </tr> </table>	実施内容 (実際に 行った作 業の概要 について 記載して 下さい。)	<p>^1H NMR の 90 度パルスを求め、^1H NMR スペクトルを測定した。 ^{13}C NMR の 90 度パルスを求め、^{13}C NMR スペクトルを測定した。 繰り返し時間については、別途測定した縦緩和時間の 5 倍の 値を用いた。 また、アミンと CO_2 が反応した生成物のピークの帰属をする ために HMBC のスペクトルを測定した。^1H スペクトルの面積比 から、アミンとアミンカーバメート (アミンと CO_2 が反応し た生成物) のモル比を得た。^{13}C スペクトルの面積比から、ア ミンカーバメートと重炭酸イオンのモル比を得た。</p>	本課題に より得ら れた成 果、当初 目標と結 果との比 較	<p>30°C で CO_2 を吸収させたアミン水溶液について、30°C の温 度で ^1H NMR と ^{13}C NMR を測定した。得られた結果から、過去 の論文で報告されている NMR によるアミン水溶液中の化学種 のモル比曲線と同様の曲線が得られた。これにより、NMR に よってアミン水溶液中の分子種のモル比の定量が可能である ことがわかった。</p> <p>最初に、温度の変化によって、CO_2 を吸収させたアミン水溶 液中での化学種のモル分率に変化があるのかを検証する目的 のために、60°C で CO_2 を吸収させたアミン水溶液について、 60°C の温度で、^1H NMR と ^{13}C NMR を測定した。60°C でのアミ ン水溶液中の分子種のモル比曲線は、30°C のものとほとんど 同じであった。</p> <p>次にアミンの濃度の変化による CO_2 を吸収させたアミン水 溶液中での化学種のモル分率に変化があるのかを検証する目 的のために、30°C で希薄なアミン水溶液に CO_2 を吸収させた 試料を調整した。その試料を 30°C の温度で、^1H NMR と ^{13}C NMR を測定した。アミンの濃度を変化させても、水溶液中の分子 種のモル比の曲線に変化がないことがわかった。</p> <p>最後に 2 種類のアミンを混合した水溶液に CO_2 を吸収させ た試料中の分子種のモル比を調べることを目的とし、30°C で 2 種類のアミンを混合した水溶液に CO_2 を吸収させた試料を 調整し、30°C の温度でその水溶液の NMR を測定した。一次元 ^1H NMR と ^{13}C NMR だけでは、測定されたスペクトルの数が多 く複雑であり、アミン水溶液中の分子種の定量的なモル比の 解析が困難であった。そこで、HSQC と HMBC スペクトルを測 定した結果、多くのスペクトルの帰属が可能となり、アミン と CO_2 が反応した生成物と重炭酸イオンのモル比を計算する ことができた。ただし、^1H NMR によるアミンとアミンカーバ メートのモル比の計算では、いくつか存在するアミンとアミ</p>
実施内容 (実際に 行った作 業の概要 について 記載して 下さい。)	<p>^1H NMR の 90 度パルスを求め、^1H NMR スペクトルを測定した。 ^{13}C NMR の 90 度パルスを求め、^{13}C NMR スペクトルを測定した。 繰り返し時間については、別途測定した縦緩和時間の 5 倍の 値を用いた。 また、アミンと CO_2 が反応した生成物のピークの帰属をする ために HMBC のスペクトルを測定した。^1H スペクトルの面積比 から、アミンとアミンカーバメート (アミンと CO_2 が反応し た生成物) のモル比を得た。^{13}C スペクトルの面積比から、ア ミンカーバメートと重炭酸イオンのモル比を得た。</p>				
本課題に より得ら れた成 果、当初 目標と結 果との比 較	<p>30°C で CO_2 を吸収させたアミン水溶液について、30°C の温 度で ^1H NMR と ^{13}C NMR を測定した。得られた結果から、過去 の論文で報告されている NMR によるアミン水溶液中の化学種 のモル比曲線と同様の曲線が得られた。これにより、NMR に よってアミン水溶液中の分子種のモル比の定量が可能である ことがわかった。</p> <p>最初に、温度の変化によって、CO_2 を吸収させたアミン水溶 液中での化学種のモル分率に変化があるのかを検証する目的 のために、60°C で CO_2 を吸収させたアミン水溶液について、 60°C の温度で、^1H NMR と ^{13}C NMR を測定した。60°C でのアミ ン水溶液中の分子種のモル比曲線は、30°C のものとほとんど 同じであった。</p> <p>次にアミンの濃度の変化による CO_2 を吸収させたアミン水 溶液中での化学種のモル分率に変化があるのかを検証する目 的のために、30°C で希薄なアミン水溶液に CO_2 を吸収させた 試料を調整した。その試料を 30°C の温度で、^1H NMR と ^{13}C NMR を測定した。アミンの濃度を変化させても、水溶液中の分子 種のモル比の曲線に変化がないことがわかった。</p> <p>最後に 2 種類のアミンを混合した水溶液に CO_2 を吸収させ た試料中の分子種のモル比を調べることを目的とし、30°C で 2 種類のアミンを混合した水溶液に CO_2 を吸収させた試料を 調整し、30°C の温度でその水溶液の NMR を測定した。一次元 ^1H NMR と ^{13}C NMR だけでは、測定されたスペクトルの数が多 く複雑であり、アミン水溶液中の分子種の定量的なモル比の 解析が困難であった。そこで、HSQC と HMBC スペクトルを測 定した結果、多くのスペクトルの帰属が可能となり、アミン と CO_2 が反応した生成物と重炭酸イオンのモル比を計算する ことができた。ただし、^1H NMR によるアミンとアミンカーバ メートのモル比の計算では、いくつか存在するアミンとアミ</p>				

		ンカーバメートのメチレン基のスペクトルの選択により、アミン水溶液中の分子種のコル比が左右される。ここでは、2種類のアミンの仕込みのコル比に最も近いメチレン基のスペクトルを採用し、2種類の混合アミン水溶液中の分子種のコル比を計算した。
社会・経済への波及効果の見通し		なし
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		なし
その他		（上記の項目以外でご意見等お願いします。） スタッフの多大なご協力のおかげで、NMR 測定のコル技術および解析技術が身に付いた。

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。