

モノエタノールアミン(MEA), ブチルエタノールアミン(BEA)水溶液の 密度, 粘度測定および CO₂ 添加効果

日大生産工 (院) ○藤田 拳人, 日大生産工 (研究員) 岡田 真紀 日大生産工 保科 貴亮
RITE 山田 秀尚, マレーシア工科大 辻 智也, 日大生産工 日秋 俊彦

1. 緒言

代表的な温室効果ガスである CO₂ の排出量を削減するために, 石炭火力発電所や製鉄所等から大量に排出される CO₂ を分離回収して地中に貯留する, CO₂ 回収貯留 (CCS : CO₂ capture and storage) 技術が注目されている¹⁾. CO₂ を分離する方法の一つに, モノエタノールアミン(MEA) 等のアミンを用いた化学吸収法があり, 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP) 等の立体障害アミンが CO₂ loading が高くなることが報告されている. 本実験では, MEA にブチル基を加えたブチルエタノールアミン (BEA) を用いて, 313.15 K, 常圧下における BEA 水溶液の CO₂ 吸収量, 密度および粘度を測定した. BEA 水溶液の密度および粘度から, 過剰量を求め, MEA とのアルキル鎖長の影響について報告する.

2. 実験

2-1 CO₂ 吸収量測定

本実験で用いた CO₂ 吸収装置を Fig. 1 に示す. 調製した試料 100 mL を容器に入れ, ウォーターバス中で 40 (±0.5) °C で30 min 静置した. CO₂ ガスを流量 0.2 L/min で最大 90 min 通気し, CO₂ を吸収させた. 流量はマスフローコントローラで制御した. 重量法によって溶液の重量を 15 min ごとに測定し, アミン 1 mol あたりに吸収された CO₂ の吸収量 (CO₂ loading, mol/mol) を (1) 式より求めた. またアミン水溶液の濃度は 10 ~ 40 wt% とした.

$$\text{CO}_2 \text{ loading} = \frac{\text{absorbed moles of CO}_2}{\text{moles of amine}} \quad (1)$$

2-2 密度および粘度測定

密度測定には 313.15 (±0.05) K に調整した恒温槽中に U 字管振動子を 2 台浸漬した並列式振動管密度計 (柴山科学製作所製 SS-D-200 Twin Type) を使用した. 乾燥空気と蒸留水の振動周期を測定し, 装置定数を決定した後, 試料溶液の振動周期より試料溶液の密度を求めた. 粘度は Ubbelode 型粘度計を使用し, 313.15 (±0.05) K で測定した. 密度および粘度が既知である試料の落下時間を測定することにより装置定数

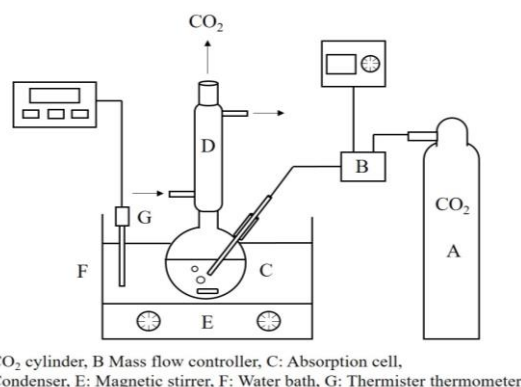


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for CO₂ absorption apparatus.

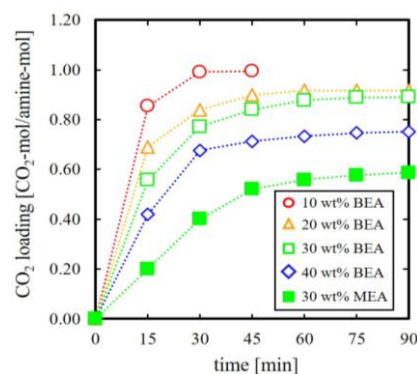


Fig. 2. CO₂ absorption of MEA and BEA aqueous solution at 313.15 K.

を決定し, 落下時間より試料溶液の粘度を求めた.

3. 結果および考察

3-1 BEA 水溶液中への CO₂ 吸収量

313.15 K, 常圧下における MEA 水溶液および BEA 水溶液中への CO₂ loading を Fig. 2 に示した. CO₂ loading は BEA 濃度の増加に伴い減少した. またアミン 30 wt% の水溶液どうしで比較すると BEA 水溶液の方が CO₂ loading が多いことがわかった. アミンの N 原子にアルキル鎖が付くことにより CO₂ loading が変化することを確認した.

Measurement of densities and viscosities, and effect of addition CO₂
for MEA and BEA aqueous solution at 313.15 K
Kento FUJITA, Masaki OKADA, Taka-aki HOSHINA,
Hidetaka YAMADA, Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

3-2 密度および粘度測定

313.15 K, 常圧下における MEA 水溶液および BEA 水溶液の密度および粘度を Fig. 3 に示した. MEA 水溶液の密度は MEA 組成 0.4 付近で極大を示したが, BEA 水溶液は単調に減少した. MEA 水溶液の粘度は MEA 組成 0.8 付近で極大を示したが, BEA 水溶液の粘度は BEA 組成 0.5 付近で極大を示した. CO₂ 吸収に使用した BEA 水溶液は BEA モル分率 0.1 以下であり, BEA 水溶液の密度は MEA 水溶液より小さく, BEA 水溶液の粘度は MEA 水溶液より大きいことがわかった.

3-3 過剰モル体積と過剰粘度

密度および粘度から各水溶液の過剰モル体積 V_m^E と過剰粘度 η^E を求め, アミン組成依存性を Fig. 4 に示した. いずれの過剰量に対しても Redlich-Kister 式³⁾ による相関線を併記した. MEA および BEA 水溶液の過剰モル体積は, ともに全組成において負に偏倚し, BEA 全組成において MEA 水溶液より低くなった. BEA 水溶液の過剰粘度は, 全組成において正に偏倚したが, MEA 水溶液では, MEA 低組成側で負に偏倚し, MEA 組成の増加に伴い正に偏倚した. BEA 水溶液の場合, 水に BEA が混合すると BEA のアミノ基およびヒドロキシ基と水が引力的な相互作用だけでなく BEA 分子中のブチル基どうしの疎水性相互作用が寄与していると考えられる. BEA 高組成側においても, BEA 分子と水との引力的な相互作用や先述の疎水性相互作用が寄与していると考えられる. MEA 水溶液の MEA 低側では, MEA と水が反応して生じた OH⁻ が増加し, 水溶液中で水と OH⁻ が相互作用するため MEA 水溶液の過剰粘度が負に偏倚したと考えられる.

3-4 CO₂ 吸収後の密度および粘度

313.15 K, 常圧下における CO₂ 吸収量に対する 10 ~ 30 wt% BEA 水溶液の密度および粘度を Fig. 5 に示した. 全濃度において CO₂ 吸収量の増加に伴い, CO₂ 吸収後の密度および粘度は増加し, BEA 濃度が大きいほど密度および粘度の上昇は大きかった. CO₂ が BEA 水溶液中で BEACOO⁻, HCO₃⁻ などの化学種となる. 単位体積に占める化学種の数が増加し, 化学種間の相互作用の寄与の増加が考えられるが, 詳しい考察には NMR などの分光学的手法による化学種の特定が不可欠である.

4. 結言

本研究では 313.15 K, 常圧下における MEA 水溶液と BEA 水溶液の CO₂ 吸収量, 密度および粘度測定を行い, CO₂ 添加効果を調べた. 1 mol あたりの CO₂ loading は, 同濃度の MEA と比較すると BEA の方が多いことがわかった. 密度と粘度から過剰量を求めたところ, アルキル鎖長によって分子間の相互作用が異なることが示唆された. CO₂ 吸収後の BEA 水

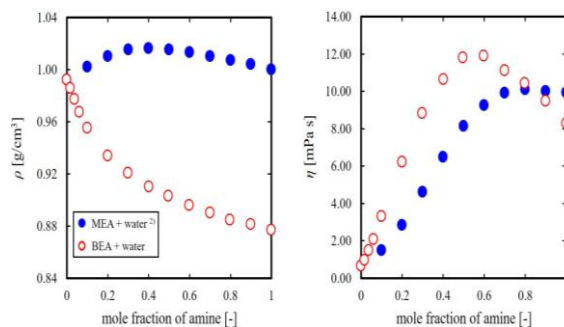


Fig. 3. Densities and viscosities of MEA + water, BEA + water mixtures at 313.15 K.

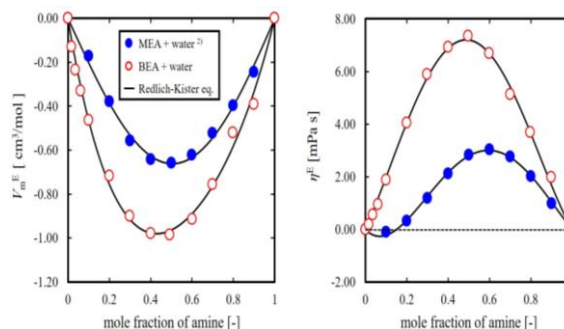


Fig. 4. Excess molar volumes and excess viscosities of MEA + water, BEA + water mixtures at 313.15 K.

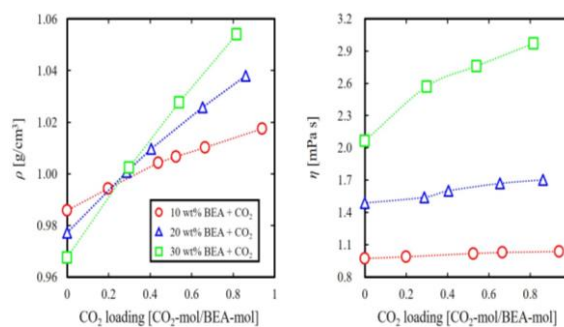


Fig. 5. CO₂ loading dependence of densities and viscosities for BEA + water + CO₂ mixtures at 313.15 K.

溶液の密度および粘度より, CO₂ 吸収量に伴い密度および粘度が増加した. 今後は CO₂ 吸収後の BEA 水溶液の密度および粘度測定するだけでなく, CO₂ 吸収後の密度および粘度の増加に寄与する化学種について調べるために, ¹H-NMR および ¹³C-NMR 測定などをする予定である.

参考文献

- Zhang et al., *Fluid Phase Equilibria*. **311**, 67–75 (2011).
- Ming-Jer Lee and TingKuei Lin *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 336–339. (1995).
- O. Redlich, and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).
- Amundsen et al., *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 3096–3100 (2009).
- Bottinger et al., *Fluid Phase Equilibria*. **263**, 131–143 (2008).
- H. Yamada et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 1617–1623 (2014).