特 集
高温高圧水を利用した
化学プロセスの最前線

ボイラ水処理用アミンの水熱反応 ー基礎研究からの知見と展望ー

吉田 健

Hydrothermal Reactions of Amines for Boiler Water Treatment : Fundamental Insights and Future Perspectives

1. はじめに

高温高圧水の物性と機能を今日最も享受する場のひとつとして，火力や原子力，地熱などの蒸気発電が挙げられる。火力と原子力の発電量の総和は近年では我が国の発電の8割を超える。現在の火力発電は原子あたりの燃焼熱の大きい炭素を主成分とする化石燃料に多くを依存するが，よりグリーンな燃料である水素やアンモニアへの転換と発電効率向上への取り組みが急速に進められている。脱炭素／低炭素型の火力発電は，大規模な負荷追随に対応できる電源として，今後多様化すると見込まれる電源構成のなかで安定供給の要となるであろう。また，脱炭素化を進める上で，ベースロード電源としての原子力の位置付けが改めて議論されており，安全設計を根本から見直した次世代型の原子炉への関心が高まっている。さらに，水－蒸気サイクルは，工場などの産業用ボイラへの利用も極めて多い。水が安価で安全な媒体として欠かせないことの証である。

水－蒸気サイクルの代表例である火力発電プラントに関する重要な課題は，金属表面での腐食防止と熱伝達効率の維持である。近年の再生可能エネルギーの大量導入によるベースロード型から負荷追従型への運転形態の大変革は，腐食の要因となり得る起動停止の頻度を大幅に増加させた。この状況に対応できる水質管理手法のひとつとして注目を集めているのが，金属表面に保護皮膜を形成する皮膜形成アミン（Film Forming Amine, FFA）による水処理である。従来，ボイラ給水処理に脱酸素剤として広く使用されてきたヒドラジンはGHS分類にて「ヒトに対して恐らく発がん性がある化学物質」と区分されており，代替薬品への転換が進められている。欧州での使用実績が先行する皮膜形成アミンは，国際水・蒸気性質協会（IAPWS）の技術手引書（Technical Guidance Document, TGD）でも取り上げられ，世界的な関心を集めている[1, 2]。代表的な皮膜形成アミンの分子構造を**図1**に示す。これらの分子は長鎖アルキル基を持つアミンであり，疎水性の炭化水素鎖と親水性のアミノ基を併せ持つ両親媒性分子である。この特徴的な自己組織化を生み出す分子構造により，金属表面に皮膜を形成し防食効果を発揮する。

皮膜形成アミンの実用面での特性や適用事例については，複数の包括的なレビューが報告されている[3-7]。これらの報告では，FFAによる防食効果のメカニズムとして，金属表面への吸着と保護皮膜の形成が詳しく論じられている。過剰なFFA注入は堆積物形成をもたらすなど，FFAを用いた水処理に固有の留意点が挙げられている一方，適切な水質管理のもとでは良好な防食効果が得られることが示されている。特に産業用発電ボイラで使用されることの多い銅系材料に対しては，従来の水処理方法のアンモニアや中和性アミンによるpH調整において，局所的に過度なpH上昇が銅系材料の腐食を引き起こすことが課題であった[8]。最近，銅合金が使用される産業用発電ボイラにFFAを用いた水処理を適用することで，復水ポンプ出口およびボイラ水中の銅濃度を検出下限値未満に抑制できること，また高溶存酸素環境下での銅合金製ポンプインペラの減肉速度を従来比約1/3に低減できることが報告されている[9]。このことは，FFAは銅合金に対して従来のアンモニア処理が抱えていたジレンマを解決し，効果的な防食を実現しうる

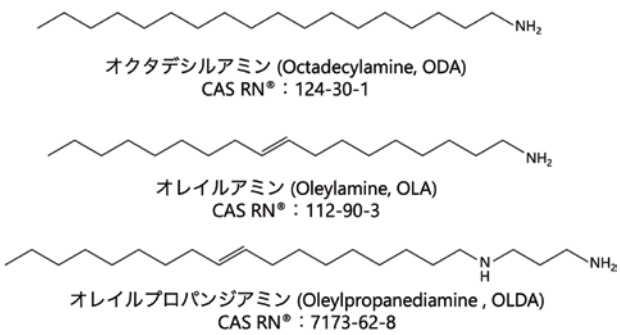

図1　代表的な皮膜形成アミンの分子構造

Ken YOSHIDA（正会員）
2008年　京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 博士後期課程修了
現　在　徳島大学 大学院社会産業理工学研究部 理工学域 応用化学系・准教授
連絡先；〒770-8506　徳島県徳島市南常三島町2-1
E-mail　yoshida.ken@tokushima-u.ac.jp

2025年1月29日受理

著作権法により無断での転載等は禁止されています

ことを示している。

高温高圧水に有機物を水処理剤として添加するうえでは，当然ながらその安定性ならびに反応した場合の生成物の種類と量の情報が求められる。しかしながら，高温高圧の水・蒸気環境下でのアミンの反応挙動の基礎については，未解明の点が多い。実機プラントでは，アミンの分解生成物としてギ酸や酢酸が検出される事例が報告されているが，物質の制御に不可欠である反応経路にはほとんど言及されていなかった[10]。また，アミンの水熱反応に関する基礎研究も限定的である。バイオマス分野でのアミノ酸の分解反応[11, 12]や，地球科学分野でのアミン関連物質の反応[13]など，関連する知見は存在するものの，発電プラントの運転条件に即した系統的な研究は少ないのが現状である。

本稿では，アミンの水熱反応に関する最近の研究成果を紹介し，プラントの水質管理への応用展開について考察する。実験室での基礎的な反応解析から得られた知見と，実機条件での反応との関連について述べ，効果的な水処理技術の確立に向けた展望を示す。

2. アミンの水熱反応の基礎的解明

アミンの水熱反応に関する基礎研究は，その重要性にもかかわらず，これまで限られた情報しか得られていなかった。バイオマス変換の分野では，タンパク質の水熱分解反応におけるアミノ酸の反応の研究が行われ，その過程でアミンが中間体として生成することが報告されている[11, 12]。また，メチルアミンの水熱酸化反応については，Savageらによる環境浄化プロセスの観点からの詳細な報告例がある[14]。

発電プラントでの応用に関連する研究としては，主に原子力発電での使用を想定した条件で，中和性アミンと呼ばれる低分子のアミンの反応研究が行われてきた。しかし，その多くは300℃以下の温度域での検討であり[15, 16]，300℃を超える火力発電プラントの運転温度域での系統的な研究は極めて限られていた。一方，地球科学の分野では，Robinsonらがベンジルアミンなどをモデルとして，地質学的な長時間スケールでの有機窒素化合物の反応過程を，実験室で再現可能な速さで見る手段として，高温水反応を研究している例がある[17]。

このような状況において，筆者らのグループでは最も基本的な直鎖アルキルアミンであるエチルアミンの水熱反応をモデル反応とし，化学結合を識別しながら反応機構を系統的に解明することに取り組んだ。エチルアミンの水熱反応では，C-N結合の開裂による加水分解が最も基本的な反応である。この反応機構を詳細に理解するため，^{14}N NMR

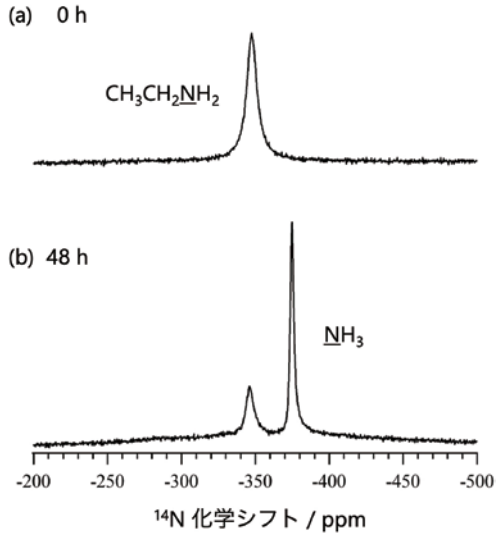

図2　エチルアミン水溶液の^{14}N NMRスペクトル：(a) 超臨界水反応前（反応時間0時間），および (b) 400℃，0.20 g cm^{-3}で48時間処理後のもの。文献[18]より一部改変して転載。

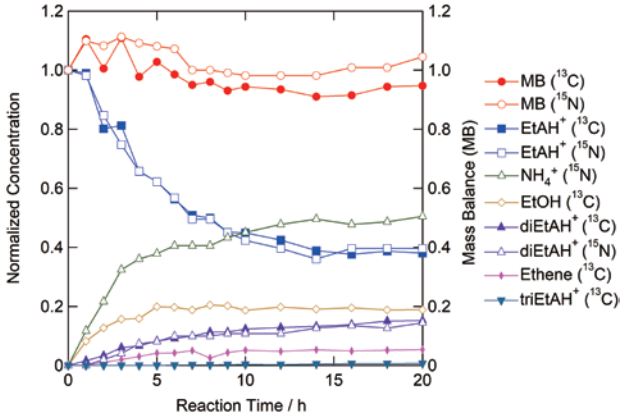

図3　300℃におけるエチルアンモニウムの水熱反応における反応物および生成物の濃度の時間変化。濃度は，対象化合物の濃度を反応物の初期濃度で割った規格化濃度で表す。図中の略号は以下を表す：MB（Mass Balance），EtA$^+$（エチルアンモニウム），NH_4^+（アンモニウム），EtOH（エタノール），diEtA$^+$（ジエチルアンモニウム），triEtA$^+$（トリエチルアンモニウム）。文献[19]より一部改変して転載。

を用いた分析を行った[18]。**図2**に示すように，反応によって生成するNH_3を直接観測することに成功し，加水分解による脱アミノ基反応が初期の主要な反応経路であることを明確に示すことができた。

反応の全体像をより詳細に理解するため，^{13}C-^{15}N同位体標識化合物を用いた分析も行った[19]。**図3**は，反応時間に対する各化学種の濃度変化を示している。この結果から，アンモニアの生成が化学量論的であることが確認され，仮に副生成物としてしばしば懸念される酸性物質が生成したとしても，系は常に中性から弱アルカリ性に保たれることが示された。

より詳細な解析から，反応経路の全体像が**図4**のように明らかになった。特筆すべきは，プロトン付加が反応性に

著作権法により無断での転載等は禁止されています

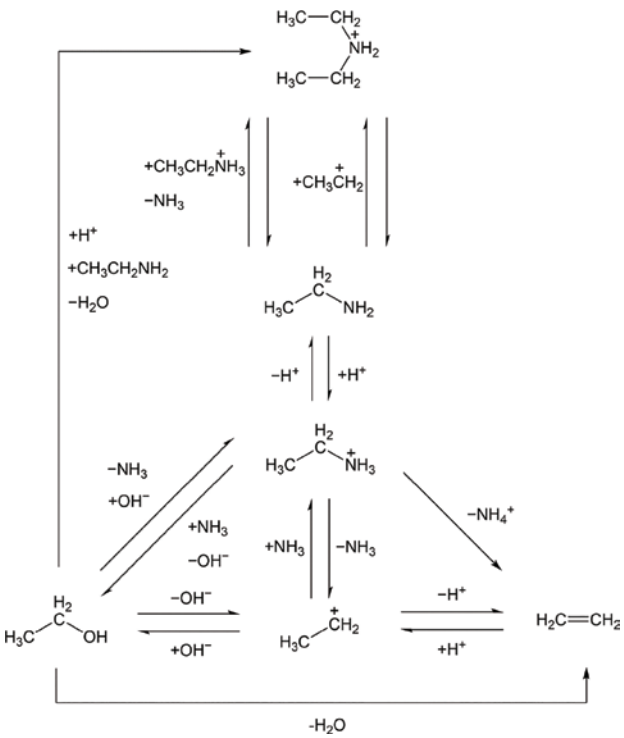

図4　亜臨界および超臨界水中におけるエチルアミンおよびエチルアンモニウムの反応経路。文献[19] より転載。

決定的な影響を与えることである。エチルアミンのプロトン付加体（$EtAH^+$）は中性分子（EtA）と比べて約50倍も反応性が高い。この知見は実用的な観点から極めて重要である。なぜなら，ボイラ水のpHは塩基性に管理されるのが常であり，したがって水－蒸気サイクルへの応用においてはアミンの分解速度は抑制されることを意味するからである。

さらに，実用的な脂肪族アミンにより近いモデル分子として，オクチルアミンについても同様の検討を行った。**図5**に示すように，オクチルアミンの反応ではより複雑な生成物分布が観察された。特に興味深いのは，塩酸塩として調製したプロトン付加体（$OctAH^+$）からはさまざまな位置異性体のオクテンが主生成物として得られる一方，中性分子からは1-オクテンと1-オクタノールが選択的に生成することである。このような反応性の劇的な違いは，水－蒸気サイクルの水質管理で重要なpHの影響で説明できる。プロトン付加体が存在する弱酸性の条件では，酸触媒効果により異性化が加速され，オクテンの異性体は実際にほぼ平衡での存在比に近くなる。一方，オクチルアミンが主に中性分子として存在する弱塩基性条件下では，C-N結合の切断のみならず，続いて起こるオクタノールおよびオクテンの異性化の反応も抑制されることがわかった。

実用的な観点から特に重要な発見は以下の3点である。第一に，主生成物がアルコール類とアルケン類であり，いずれも強い腐食性を持たないことである。第二に，アンモニアの生成が化学量論的であることから，系の弱アルカリ性が維持されることである。第三に，pH制御により分解速度を制御できることである。これらの知見は，発電プラ

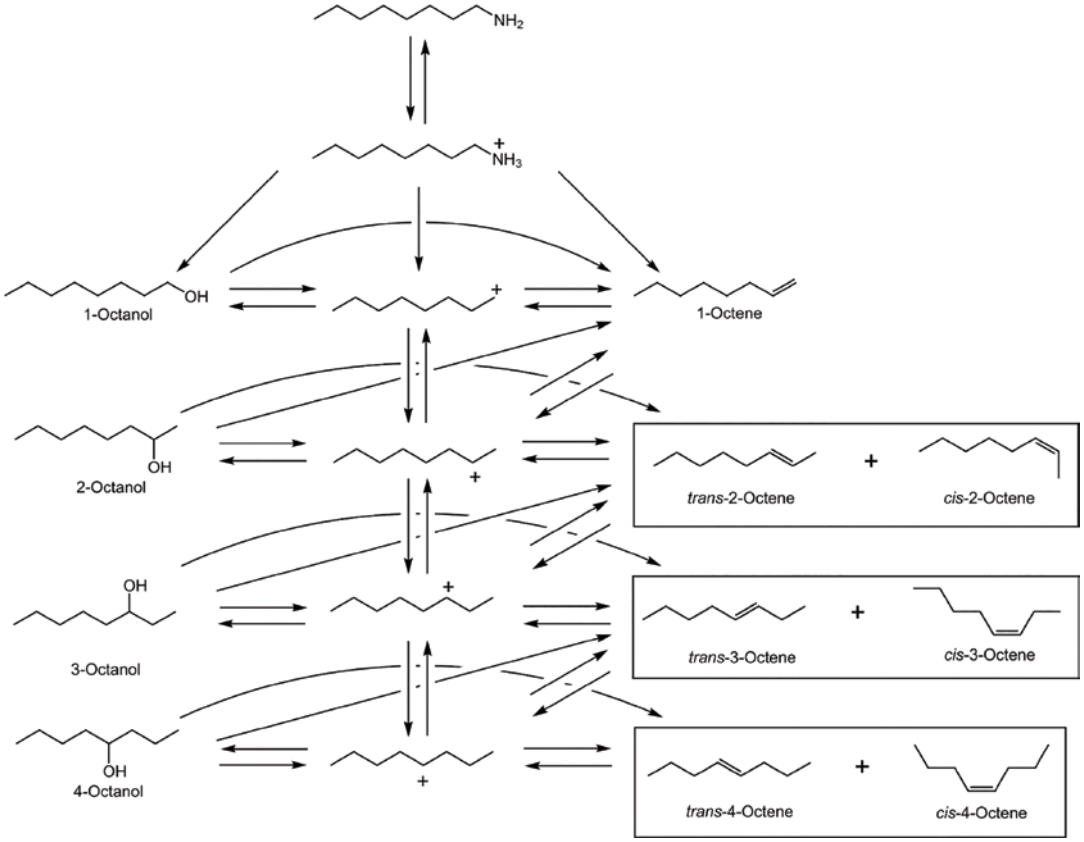

図5　亜臨界および超臨界水中におけるオクチルアミンおよびオクチルアンモニウムの反応経路。文献[19] より転載。

著作権法により無断での転載等は禁止されています

ントでの皮膜形成アミンの使用において，重要な指針を与える。例えば，系のpHを室温換算で9-10程度の弱アルカリ性に維持することで，アミンの分解を効果的に抑制できる。また，分解が起こったとしても，生成物による悪影響は限定的であると予測される。

このように，同位体標識化合物を用いたNMR分析により，水熱条件下でのアミンの反応機構が詳細に解明された。これらの基礎的知見は，皮膜形成アミンのより効果的な実用化に向けて，重要な科学的基盤を提供するものである。

3. 総括と展望

本稿では，発電プラントや産業用ボイラの水－蒸気サイクルで使用される皮膜形成アミンについて，その水熱反応の基礎的な解明に関する最近の研究成果を紹介した。エチルアミンとオクチルアミンをモデル化合物として，同位体標識化合物とNMR分析を組み合わせることで，反応機構の詳細な理解が進んだ。特に，プロトン付加が反応性を大きく促進すること，生成物が主にアルコール類とアルケン類であること，アンモニアが化学量論的に生成することなど，実用上重要な知見が得られた。

これらの知見は，国際的な技術指針であるIAPWS TGD[1, 2]の今後予定される更新においても重要な科学的根拠を提供するものである。現在，IAPWSでは皮膜形成アミンに関する新たな研究ニーズの洗い出しを進めており，本研究で示された反応機構や制御因子に関する知見は，より詳細で有用な技術指針の策定に貢献すると期待される。国内においても，2021年改定のJIS B 8223「ボイラの給水，ボイラ水及び蒸気の質」の最新版の解説に皮膜形成アミンに関する記述が追加される[20, 21]など，その重要性が認識されている。今後は，本研究で得られた基礎的知見をさらに発展させ，より広範な運転条件に対応した裏付けデータを充実させていく必要がある。

さらに，皮膜形成アミンの応用の可能性として，その撥水性を活用した新たな展開も期待される。熱伝達率を向上させる手段のひとつとして滴状凝縮が知られる[22]。皮膜形成アミンが撥水性を付与することによる滴状凝縮が化学工場や樹脂工場などでの熱伝達率の向上に有効であったとの報告もある[23]。本研究で得られた水熱反応に関する基礎的理解が重要な指針となるであろう。

今後は，より実機に近い条件での反応挙動の解明や，実プラントでの長期的な安定性評価など，基礎と応用の両面からの研究の継続的進展が必要とされる。また，環境負荷低減や省エネルギーによる地球環境への調和の観点からも，皮膜形成アミンの新たな可能性の開拓が期待される。

謝辞

本稿の執筆にあたり，日本水・蒸気性質協会の関係者から有益なコメントをいただいた。また，本稿で紹介した水熱反応研究の一部は同協会からの研究助成金により実施した。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

1) The International Association for the Properties of Water and Steam. *Application of Film Forming Substances in Fossil, Combined Cycle, and Biomass Power Plants*, Technical Guidance Document IAPWS TGD8-16 (2019)
2) The International Association for the Properties of Water and Steam. *Application of Film Forming Substances in Industrial Steam Generators*, Technical Guidance Document IAPWS TGD11-19 (2019)
3) Betova, I., M. Bojinov and T. Saario：*Film-Forming Amines in Steam/Water Cycles-Structure, Properties, and Influence on Corrosion and Deposition Processes*; VTT, Espoo, Finland (2014)
4) Hater, W.：*PowerPlant Chem.*, **23**, 162-175 (2021)
5) 吉田 健：火力原子力発電, **73** (7), 32-39 (2022)
6) 立花 秀一；伊藤 賢一：火力原子力発電, **73** (11), 67-74 (2022)
7) Jero, D., N. Caussé and N. Pébère：*npj Materials Degradation*, **8** (1), 111 (2024)
8) 火力原子力発電技術協会“火力発電プラントにおける水質管理ハンドブック 第二版”(2024)
9) 森 信太郎, 内田 和義：銅と銅合金, **63** (1), 158-161 (2024)
10) Sylwestrzak, E. *et al.*：*VGB powertech*, **96** (8), 69-74 (2016)
11) Sato, N. *et al.*：*Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (13), 3217-3222 (2004)
12) Klingler, D., J. Berg and H. Vogel：*J. Supercrit. Fluids*, **43** (1), 112-119 (2007)
13) Robinson, K. J. *et al.*：*Geochimica et Cosmochimica Acta*, **372**, 62-80 (2024)
14) Benjamin, K. M. and P. E. Savage：*J. Supercrit. Fluids*, **31** (3), 301-311 (2004)
15) Gilbert, R. and C. Lamarre：*Can. J. Chem. Eng.*, **67** (4), 646-651 (1989)
16) Domae, M. and K. Fujiwara：*J. Nucl. Sci. Technol.*, **46** (2), 210-215 (2009)
17) Robinson, K. J. *et al.*：*ACS Earth Space Chem.*, **5** (8), 1997-2012 (2021)
18) Yoshida, K., H. Yoshioka, N. Ushigusa and M. Nakahara：*Chem. Lett.*, **50** (2), 316-319 (2021)
19) Yoshida, K. *et al.*：*J. Phys. Chem. A*, **127** (17), 3848-3861 (2023)
20) JIS B 8223：2021“ボイラの給水，ボイラ水及び 蒸気の質”(2021)
21) 椿﨑 仙市：火力原子力発電, **73** (2), 125-134 (2022)
22) 棚沢 一郎：日本舶用機関学会誌, **13** (1), 27-34 (1978)
23) 田中 一平, 小松 充：紙パ技協誌, **76** (6), 534-538 (2022)

著作権法により無断での転載等は禁止されています