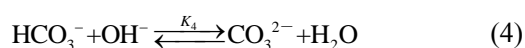


アミンへの CO<sub>2</sub> 吸収反応に対する反応シミュレータの開発(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, 京大 ESICB<sup>4</sup>)○長門澄香<sup>1</sup>, 寺西慶<sup>1</sup>, 清野淳司<sup>2</sup>, 中井浩巳<sup>1,4</sup>Reaction simulator for CO<sub>2</sub> absorption in amine aqueous solutions(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.<sup>1</sup>, RISE, Waseda Univ.<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>4</sup>)○Sumika Nagato<sup>1</sup>, Kei Teranishi<sup>1</sup>, Junji Seino<sup>2</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,4</sup>

**【緒言】**地球温暖化の原因となる CO<sub>2</sub> の排出量の削減の手段として、CO<sub>2</sub> 貯留回収 (CCS) 技術が注目されている。この CCS 技術の中でも、混合ガス中の CO<sub>2</sub> をアミンなど塩基性吸収液によって選択的に分離・回収する化学吸収法が広く用いられている。この手法では CO<sub>2</sub> と吸収液間の温度による反応性の違いを利用する。これまで化学吸収法におけるエネルギーコストの削減のために、最適なアミンの探索が行われてきた。この探索を効率的に行うためには CO<sub>2</sub> のアミンへの吸収特性を予測することは重要である。そのため化学種濃度や CO<sub>2</sub> 吸収特性のローディング依存性に関する幾つかのモデル[1-5]がこれまで開発されてきた。本研究では平衡モデル[4,5]を改良し、広く 1 級から 3 級アミンまで扱える反応シミュレータの開発を目指した。

**【インフォマティクスを用いた反応シミュレータの開発】**化学吸収法で起こる主な素過程は以下の 5 つの化学反応である。



1 級、2 級アミンでは式(2)のカルバメート生成反応が起こるが、3 級アミンでは起こらず、結果として重炭酸イオンとしてのみ CO<sub>2</sub> を吸収することができる。また式(1), (2)はアミン種に依存するが、式(3), (4), (5)は依存しない。式(3), (4), (5)に対する反応熱および平衡定数は実験値を用いた。系中のアミン総濃度  $C_A$  は一定なので、

$$C_A = [\text{RNH}_2] + [\text{RN}^+\text{H}_3] + [\text{RNHCOO}^-] \quad (6)$$

が成り立つ。また、電気的中性条件より次式が成り立つ。

$$[\text{RN}^+\text{H}_3] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{RNHCOO}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (7)$$

CO<sub>2</sub> のローディング量  $L$  は、次式のようにアミン総濃度に対する割合で定義される。

$$L = \frac{[\text{CO}_2^*] + [\text{RNHCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{RNH}_2] + [\text{RN}^+\text{H}_3] + [\text{RNHCOO}^-]} \quad (8)$$

本研究では本反応シミュレータの精度を検証するために、群知能の一つである人口蜂コロニー (ABC) アルゴリズムと式(1)-(8)を用いて、様々な  $K_1$  と  $K_2$  を与え、NMR 実験による化学種濃度の変化の誤差が最小となるように予測した。本反応シミュレータによるアルゴリズムを図 1 に示す。また、図 2 に 1 級アミンである MEA (2-aminoethanol, R; -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH) に対する化学種濃度の

変化の結果を示す。この結果、実験値を再現できていることから、反応シミュレータは正しく化学種濃度や CO<sub>2</sub> 吸収特性のローディング依存性を予測できることがわかる。

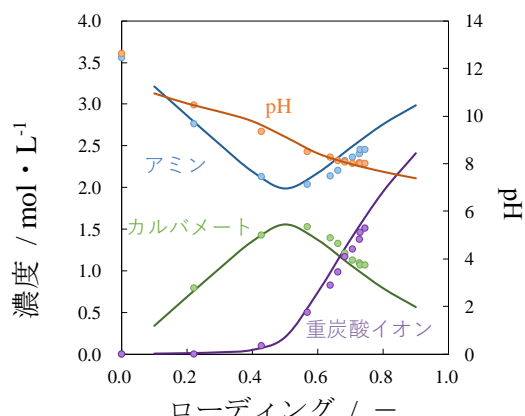
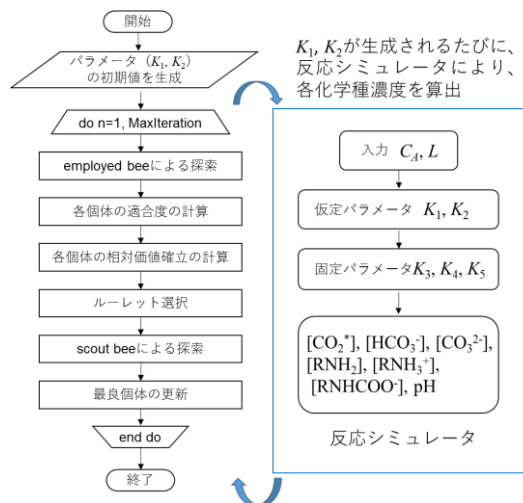


図 2. MEA の化学種濃度のローディング依存性 (○ : 実験値、— : 予測値)

**【量子化学計算を用いた反応シミュレータ】** さらに任意のアミン種に対して反応シミュレータを適用できるように拡張を行った。 $K$  と反応自由エネルギー  $\Delta G$  の関係を用いることで、量子化学計算により算出した。計算条件として、アミン分子の周りにあらかわな水分子を 10 分子考慮し、PCM/ $\omega$ B97X-D/6-31++G\*\*を用いた。表 1 に MEA における式(1)、(2)の反応に対して、量子化学計算により算出した  $\Delta G$  (計算値) と実験の化学種依存性から予測された  $\Delta G$  (予測値) を示す。この結果、式(1)では計算値は予測値から約 2 kJ/mol の誤差である。一方、式(2)は約 15 kJ/mol と誤差が大きい。そこで、本研究では様々なアミンについて考慮し、式(2)の  $\Delta G$  に対して +15 kJ/mol の補正を行った。図 3 に AMP について、 $\Delta G$  の計算値を用いた反応シミュレータによる化学種濃度の変化の予測を示す。この結果、実験値を再現することが確認された。発表当日は 2 級、3 級アミンやジアミンなど、他のアミン種に対する結果についても議論する予定である。

表 1.  $\Delta G$  の計算値・予測値 (kJ/mol)

	予測値	計算値
式(1)	36.05	37.70
式(2)	-17.58	-32.11

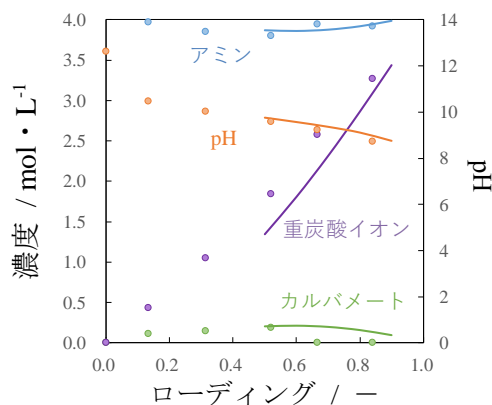


図 3. AMP の化学種濃度のローディング依存性 (○ : 実験値、— : 計算値)

**【謝辞】** 本研究では IHI 基盤研の佐藤裕氏の助力により研究が推進された。また、早大先進理工の古川行夫教授からローディング依存性の実験値を提供頂いた。

**【参考文献】**

[1] Deshmukh, R. D.; Mather, A. E. *Chem. Eng. Sci.* **1981**, 36, 355. [2] Mason, J. W.; Dodge, B. F. *Trans. AIChE* **1936**, 32, 27. [3] Danckwerts, P. V.; McNeil, K. M. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1967**, 45, T32. [4] Kent, R. L.; Eisenberg, B. *Hydrocarbon Process.* **1976**, 55, 97. [5] Park, S. H.; Lee, K. B.; Hyun, J. C.; Kim, S. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1658.