

群知能を用いたアミン-CO₂系吸収反応に対する 反応シミュレータの開発

¹早大先進理工, ²早大理工研, ³IHI基盤研, ⁴JST-CREST, ⁵京大ESICB
○長門澄香¹, 清野淳司², 佐藤裕³, 中井浩巳^{1,2,4,5}

Amine-CO₂ reaction simulator by swarm intelligence

○Sumika Nagato¹, Junji Seino², Hiroshi Sato³, Hiromi Nakai^{1,2,4,5}

¹ Department of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

² Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan

³ Research Laboratory, IHI Corporation, Japan

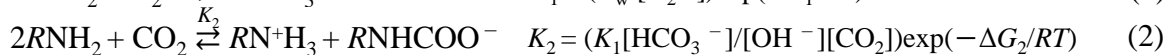
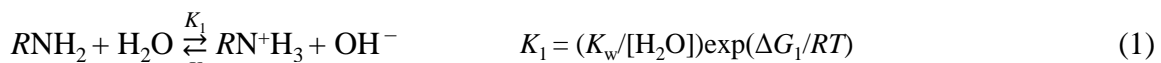
⁴ JST-CREST, Japan

⁵ ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 For reduction of CO₂ exposure, the chemical absorption technique is one of the widely-used methods in CO₂ capture and storage. In this technique, the understandings of reaction mechanism in CO₂ absorption are important to design the cost-effective amine solution. We developed a reaction simulator to reproduce or to predict the concentrations of chemical species with respect to the CO₂ loading for primary, secondary, and tertiary amines, diamines, and mixed amines. This simulator also enables to evaluate the reaction free energies for the carbamate and bicarbonate formations through their equilibrium constants by fitting the NMR results. A systematic investigation of the reaction free energies leads to three categories of amine solutions.

【緒言】 CO₂ 貯留・回収技術のひとつの手法である化学吸収法は、温度の変化によるアミン吸収液と CO₂ の反応性の違いを利用し、CO₂ の吸収/放散を経て分離・回収を行う。この手法においてエネルギーコストの削減を目指した吸収液の探索が行われており、そのためにはアミンの CO₂ 吸収特性を理解することは重要である。この吸収特性を理解するために、実験では NMR を用いたアミン-CO₂ 吸収反応における化学種濃度の経時変化が報告されている^[1]。これまで我々は、系中の反応のすべてを平衡と仮定する平衡モデル^[2]に基づき、平衡定数 K から化学種濃度のローディング依存性を、NMR 実験のローディング依存性から K を予測する反応シミュレータを開発してきた^[3]。本研究では、混合系も含めた任意のアミンに対して適用できるように拡張した。さらに、反応自由エネルギー ΔG とローディング依存性との相関を種々のアミン溶液に対して系統的に調査した。

【反応シミュレータ】 本研究の反応シミュレータでは、アミンと CO₂ の反応を平衡と仮定し、素反応の K を与えることで化学種濃度のローディング依存性を得る。NMR 実験のローディング依存性からの誤差が最小となるような K を、インフォマティクスのひとつである群知能を用いて探索する。混合アミンでは、単一のアミンに対してそれぞれの K を予測し、それを用いて混合アミンのローディング依存性を得る。 K から反応自由エネルギー ΔG が算出できる。アミンのプロトン化反応やカルバメート生成反応は次のようになる。



【結果】Figure 1 に 1 級アミンの MEA と 3 級アミンの MDEA の混合アミンの化学種濃度のローディング依存性を示す。NMR による実験を良く再現していることがわかる。NMR の実験結果のフィッティングから得られた ΔG を Figure 2 に示す。この結果、フィッティングに用いた群知能は大局的な最適解を導き、熱力学的実験による結果^[4]を満足する値を与えることが示された。

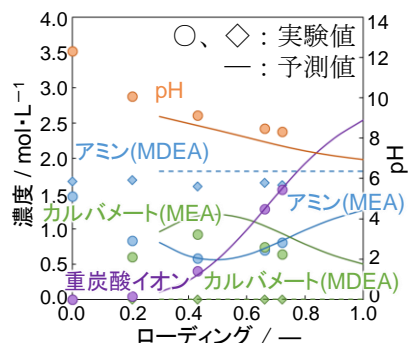


Figure 1. Loading dependency for MEA and MDEA mixed amine.

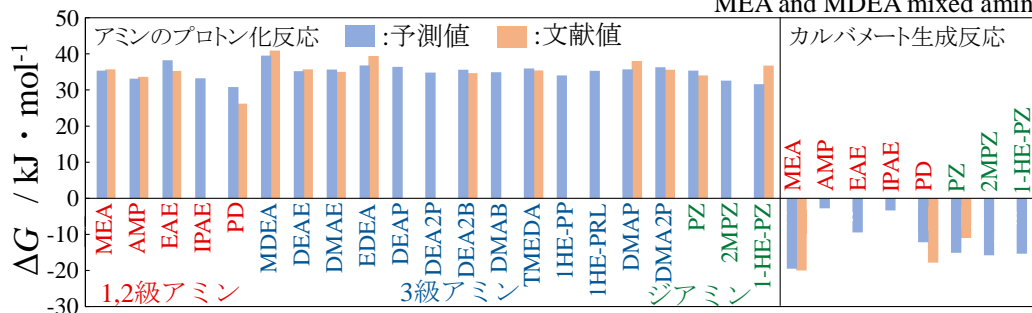


Figure 2. Predicted and reported ΔG values for protonation reaction and formation of carbamate.

【 ΔG とローディング依存性の形状の相関】

Table 1 に 5 種類のアミンについて、重炭酸イオンおよびカルバメート生成反応の ΔG ($\Delta G_B, \Delta G_C$) を示す。全 21 種類のアミン溶液に対して反応自由エネルギーを系統的に検討した結果、ローディング依存性の形状は Figure 3 に示す 3 種類に分類できることがわかった。

Table 1. Predicted ΔG values for formations of bicarbonate and carbamate (in kJ/mol).

分類	アミン		$ \Delta G_B $	$ \Delta G_C $
I	MEA	1級	6.8	18.7
II	PD	2級	12.9	11.9
	1-HE-PZ	ジアミン	7.6	6.7
III	AMP	1級	14.3	4.9
	MDEA	3級	4.9	—

分類 I $|\Delta G_B| < |\Delta G_C|$: カルバメート生成ののちに重炭酸イオンが生成する

分類 II $|\Delta G_B| \approx |\Delta G_C|$: カルバメートと重炭酸イオンが同程度生成する

分類 III $|\Delta G_B| > |\Delta G_C|$: 重炭酸イオンの生成のみが進行する

ただし、分類 III には、3 級アミンのように本質的にカルバメートが生成しない場合も含まれる。

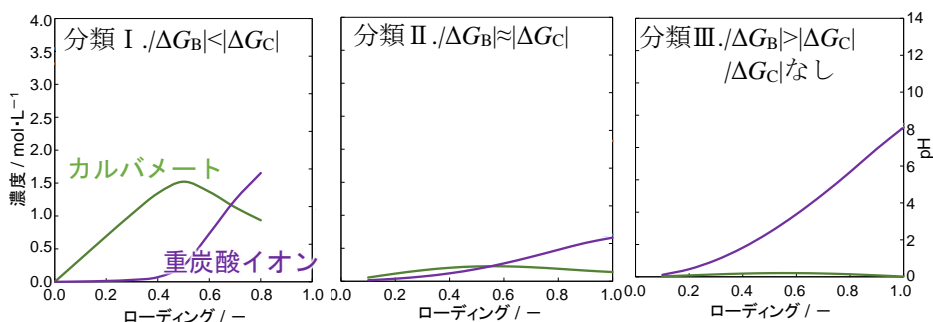


Figure 3. Three classes of loading dependencies for chemical species.

【謝辞】本研究では早大先進理工の古川行夫教授から実験値を提供頂きました。また、本研究成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業の結果得られたものです。

【参考文献】 [1] M. Nitta, K. Hayashi, Y. Furukawa, *et al.*, *Energy Procedia*, **63**, 1863 (2014). [2] S. H. Park, K. B. Lee, J. C. Hyun, and S. H. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1658 (2002). [3] 長門澄香, 寺西慶, 清野淳司, 中井浩巳, “アミンへの CO₂ 吸収反応に対する反応シミュレータの開発” 第 10 回分子科学討論会, 3P138 (2016). [4] A. V. Rayer, K. Z. Sumon, L. Jaffari, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **59**, 3805 (2014).