

群知能を用いたアミン-CO₂吸収反応に対する速度論解析

¹早大先進理工, ²早大理工総研, ³京大ESICB

○長門澄香¹, 清野淳司², 中井浩巳^{1,2,3}

Kinetic analysis of amine – CO₂ reaction by swarm intelligence

○Sumika Nagato¹, Junji Seino², Hiromi Nakai^{1,2,3}

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

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

³ ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】

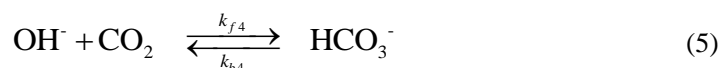
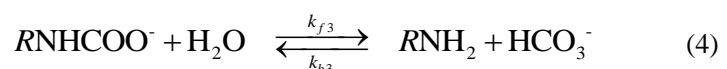
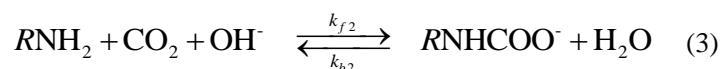
For reduction of CO₂ emissions, the chemical absorption technique is one of the widely-used methods in CO₂ capture and storage. In this technique, the understandings of reaction mechanism in CO₂ absorption to amine are important to design the cost-effective amine solution. We have developed a reaction simulator to predict the tendency of the concentrations of chemical species and the equilibrium constants. In this presentation, we consider a kinetic model for the reactions in amine and CO₂. The reaction rate constants k are predicted from experimental data using the kinetic model and the swarm intelligence. In addition, the time dependence of reaction rates is discussed.

【緒言】

CO₂の貯留・回収の手法のひとつである化学吸収法は、混合ガス中のCO₂をアミンなどの塩基性吸収液により選択的に分離・回収する手法である。エネルギーコストの削減を目指した吸収液を探索するためには、アミンのCO₂吸収特性を理解することが重要である。これまで我々は、系中のすべての反応を平衡と仮定することで、CO₂の吸収傾向や平衡定数 K を求める、反応シミュレータを開発してきた[1]。一方、反応速度に着目することで、平衡論では扱われなかった時間に関する情報を得ることができる。本研究では系中の素反応から得られる速度論モデルに対して、インフォマティクス手法の一つである群知能を用いることで、NMR 実験による化学種濃度の時間変化から、速度定数 k を予測する手法を開発した。さらにこの k から反応速度の時間変化の詳細な情報を取得でき、反応の進行に関する知見が得られた。

【速度論モデル】

本研究では速度論モデル[2]で考慮する反応として、式(1)-(5)に示すCO₂のアミン溶液への吸収に関する可逆反応の素過程を考えた。各反応に対して反応速度論に基づき、各化学種の濃度変化を表す微分方程式が得られる。Figure 1のように、パラメータ k と各化学種の初期濃度 c を与え、連立させた微分方程式を解くことで、各化学種の濃度の時間変化を算出する。



【群知能を用いた k の予測】

本手法では式(1)-(5)に関する速度定数群 k に対して、群知能を用いて様々な値を与え、NMR 実験による化学種濃度の時間変化の誤差が最小となるような k 群を予測した。群知能で与えた k 群における実験値との誤差を求める際に、速度論モデルによる濃度の算出を行なう。ここで正方向の速度定数 k_f 、逆方向の速度定数 k_b 、平衡定数 K について、次のような関係を用いた。

$$K = \frac{k_f}{k_b} \quad (7)$$

これにより、考慮すべきパラメータ数は半数に削減される。

各素反応の平衡定数 K は反応シミュレータにより算出された値を用いた。また各反応の反応速度 r は、それぞれ次式から求められる。

$$r = k_f \prod_i c_i - k_b \prod_j c_j \quad (i, j \text{ はそれぞれ正方向、逆方向の化学種を表す}) \quad (8)$$

【結果】

1 級アミンである MEA (2-monoethanolamine, $R: -(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) に対して k の予測を行った。

Figure 2 に各化学種濃度の時間変化を示す。この結果、実験値の傾向をおおよそ再現できていることが確認され、本手法の妥当性が示された。また各反応の反応速度の結果を Figure 3 に示す。図中の番号は各素反応の式番号に対応している。この結果から、 CO_2 の MEA 吸収液への吸収において、 CO_2 のアミン溶液への吸収、アミンのプロトン化、カルバメートの生成、重炭酸イオンの生成の順に反応が進行しており、実験による知見と一致することが確認された。当日は他の様々な種類のアミンに対する結果も示す。

【参考文献】

[1] 長門澄香, 清野淳司, 佐藤裕, 中井浩巳, “群知能を用いたアミン- CO_2 系吸収反応に対する反応シミュレータの開発” 第 11 回分子科学討論会, 1P091 (2017).

[2] A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Sato, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 1230 (2017).

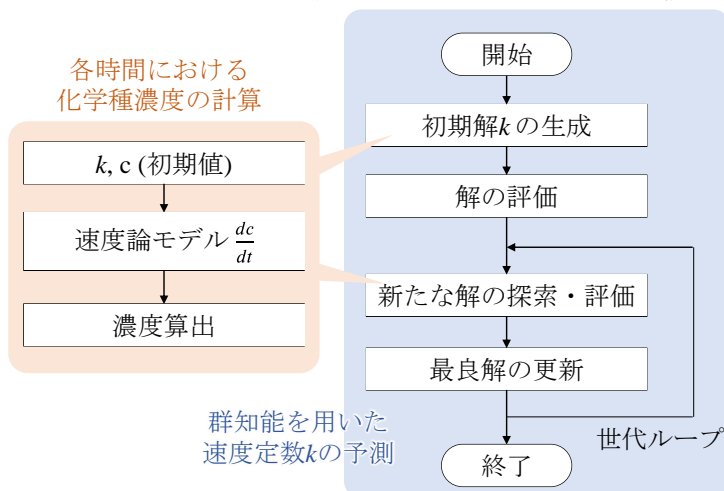


Figure 1. Algorithm for predictions of rate constants (k).

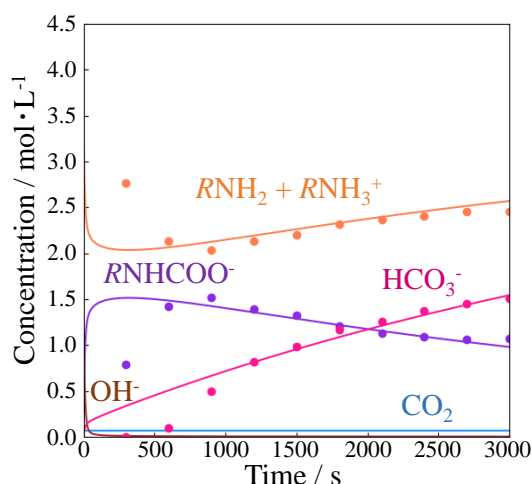


Figure 2. Time dependence of concentrations for MEA. (○: Exptl., —: Predicted value)

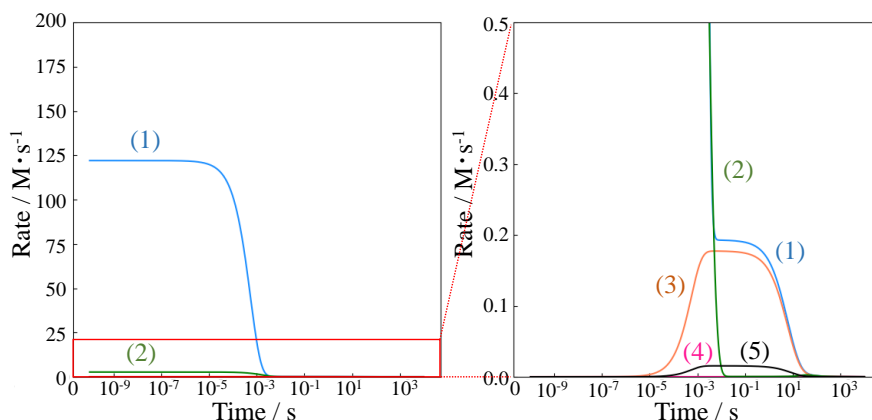


Figure 3. Time dependence of reaction rate for MEA.