CO_2 化学吸収法に対するアミン混合溶液の理論設計

（早大先進理工[1]・早大理工総研[2]・京大 ESICB[3]）○清水 伊織[1]・長門 澄香[1]・藤波 美起登[1]・中井 浩巳[123]

Theoretical Design of Blended Amine Solution for CO_2 Chemical Absorption Method

([1]*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University*, [3]*Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University*) ○Iori Shimizu,[1] Sumika Nagato,[1] Mikito Fujinami,[1] Hiromi Nakai[123]

Chemical absorption method, which is one of the practical techniques to reduce CO_2 emission, uses amine solution to separate CO_2 from the exhaust gas. The discovery of efficient blended amine solution is desired to decrease thermal costs in the CO_2 regeneration process. The present theoretical study evaluates the thermal energies for 34 amines and their pairs, by estimating the enthalpy changes by the density functional tight-binding molecular dynamics (DFTB-MD) simulations and changes in amount of substance by the equilibrium model analysis, respectively.

Keywords : quantum mechanical molecular dynamics; carbon dioxide capture and storage; chemical absorption method

化学吸収法はアミン-CO_2 反応を利用した CO_2 排出量削減手法である。化学吸収法に用いられるアミン溶液には、CO_2 の吸収速度が速く、かつ、CO_2 再生過程の熱コストが小さいことが求められる。それを達成するために、2 成分混合アミン溶液がしばしば用いられる[1]。本研究では、34 種のアミンについて、2 成分混合アミン溶液におけるアミン-CO_2 反応の熱コストを評価し、化学吸収法に適したアミンの組を探索することを目指した。

化学吸収法では、次式に示すように CO_2 はカルバメート（RR'NCOO$^-$）および重炭酸イオン（HCO_3^-）としてアミン溶液に吸収される。

$$R^1R^2R^3N + R^4R^5NH + CO_2 \rightleftarrows R^1R^2R^3NH^+ + R^4R^5NCOO^- \quad (1)$$

$$R^1R^2R^3N + CO_2 + H_2O \rightleftarrows R^1R^2R^3NH^+ + HCO_3^- \quad (2)$$

本研究では、混合アミン溶液における熱コストを次式の反応エンタルピーで評価した。

$$Q = \Delta H_{car}\Delta n_{car} + \Delta H_{bic}\Delta n_{bic} + Q_{rest} \quad (3)$$

ここで、{ΔH_{car}, ΔH_{bic}}は(1),(2)式の反応エンタルピーであり、密度汎関数強束縛分子動力学 (DFTB-MD) 法を用いて算出した。{Δn_{car}, Δn_{bic}}はカルバメートおよび重炭酸イオンの物質量変化であり、化学平衡を仮定したモデルにより見積った。

Table 1 に、Piperazine (PZ) および *N*-Methyldiethanol-amine (MDEA) の、ΔH_{car}, ΔH_{bic} を示す。Figure 1 に、混合系における CO_2 濃度に依存したカルバメートおよび重炭酸イオンの物質量変化を示す。横軸はアミン全量に対する CO_2 の吸収割合 (ローディング) を、縦軸は物質量を表す。ローディング幅 0.3〜0.6 での Q は −5.13 kJ/mol と求まった。

Table 1. ΔH of each amine [kJ/mol].

	ΔH_{car}	ΔH_{bic}
PZ	-89.1	-67.5
MDEA	-	-65.8

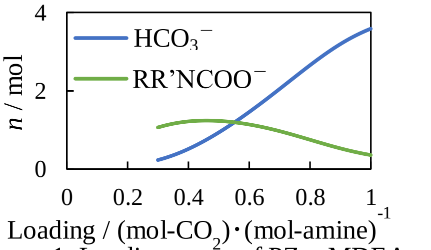

Figure 1. Loading curve of PZ + MDEA.

[1]S.Bishnoi and G. T. Rochelle, *AlChE J*, **48**, 2788(2002).