

調和溶媒和モデル(HSM)による CO<sub>2</sub> 化学吸収法の熱力学計算(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>)○寺西慶<sup>1</sup>, 石川敦之<sup>1</sup>, 中井浩巳<sup>1-4</sup>Thermodynamic calculation of CO<sub>2</sub> chemical absorption process  
by harmonic solvation model(HSM)(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>)○Kei Teranishi<sup>1</sup>, Atsushi Ishikawa<sup>1</sup>, Hiromi Nakai<sup>1-4</sup>

## 【緒言】

CO<sub>2</sub> 化学吸収法は、混合ガス中の CO<sub>2</sub> を塩基性吸収液により選択的に分離・回収する技術であり、大規模排出源における CO<sub>2</sub> 排出削減技術として期待されている。現在、塩基性吸収液として 2-aminoethanol (MEA) が広く用いられているが、CO<sub>2</sub> 回収時に要するエネルギーの更なる削減に向け、アミンの研究・開発が行われている。それらの研究・開発において、量子化学計算によるアミン-CO<sub>2</sub> 系反応の理論的検討は有力な手法の 1 つと考えられている。

量子化学計算により化学反応を検討するうえで、エンタルピーや Gibbs エネルギーといった熱力学量を正しく算出することが最も重要な課題といえる。しかし既存の計算法では理想気体モデル(IGM)に基づくため気相の熱力学量は高精度に与えられるが、溶液状態は正しく計算できない。

当研究室では、最近、溶液状態の熱力学量を正しく算出する方法として調和溶媒和モデル(HSM)を提案した。このモデルの有用性は、今までに H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> やエタノールといった小分子の反応に対して明らかにされてきた。本発表では、HSM を用いて、アミン-CO<sub>2</sub> 系反応の熱力学量の検討を行った。

## 【熱力学量計算】

ギブスエネルギーの計算には電子エネルギー、内部エネルギー項およびエンタルピー項が必要になる。HSM では、並進・振動・回転の内部エネルギーおよびエンタルピーを以下のように得る。

$$E_{\text{trans/rot/vib}}^{\text{HSM}} = fRT \sum_i^{3N} \frac{h\nu_i}{k_B T} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\exp(-h\nu_i/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)} \right\} \quad (1)$$

$$S_{\text{trans/rot/vib}}^{\text{HSM}} = R \sum_i^{3N} \left[ \frac{(h\nu_i/k_B T) \exp(-h\nu_i/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)} - \ln \{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)\} \right] \quad (2)$$

ここで式(1)における  $f$  はスケーリングファクターである。

さらに基底関数外挿法を用いることで、高精度な電子エネルギー  $E_{\text{elec}}^{\infty}$  を見積った式(2)。  $E_{\text{HF}}^{\infty}$  および  $E_{\text{CCSD}}^{\infty}$  はそれぞれ Feller[1] および Helgaker ら[2] の外挿の式から得た式(3)。ここで  $E_{\text{HF}}^X$  および  $E_{\text{CCSD}}^X$  は HF/aug-cc-pVXZ ( $X = D, T, Q$ )、CCSD/aug-cc-pVXZ ( $X = D, T$ ) の電子エネルギーを表

す。また  $a, b$  は定数で、 $X$  は基底関数に対応する基数である(D: 2, T: 3, Q: 4, ...)。  $E_{\text{CCSD(T)}^\infty}$  は CCSD/aug-cc-pVDZ と CCSD(T)/aug-cc-pVDZ の電子エネルギー差から得る(式(4))。

$$E_{\text{elec}}^\infty = E_{\text{HF}}^\infty + \Delta E_{\text{CCSD}}^\infty + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^\infty \quad (3)$$

$$E_{\text{HF}}^\infty = E_{\text{HF}}^X - a \exp(-bX) \quad (4)$$

$$E_{\text{CCSD}}^\infty = E_{\text{CCSD}}^X - aX^{-3} \quad (4)$$

$$\Delta E_{\text{CCSD}}^\infty = E_{\text{CCSD}}^\infty - E_{\text{HF}}^\infty \quad (5)$$

$$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^\infty = E_{\text{CCSD(T)}}^D - E_{\text{CCSD}}^\infty \quad (5)$$

### 【アミン-CO<sub>2</sub>系反応の熱力学量の検討】

実際の反応では、Figure 1のようにCO<sub>2</sub>は40 °C程度でアミンと自発的に反応し溶液に吸収され、120 °C程度に加熱することで吸収液から放散する。Figure 2にIGMおよびHSMで計算したMEA-CO<sub>2</sub>系反応におけるGibbsエネルギー変化を示す。IGM (Fig. 2 (a)) では、40 °CでCO<sub>2</sub>が吸収される反応は自発的に進まない。一方HSM (Fig. 2 (b))では40 °CではCO<sub>2</sub>が吸収されカルバメートが生成する吸収反応、また120 °Cでは炭酸イオンからCO<sub>2</sub>が生成する放散反応の双方が自発的に進み、実験傾向と一致する。発表当日はMEA以外のアミンに対してもHSMで計算した熱力学量を議論する。

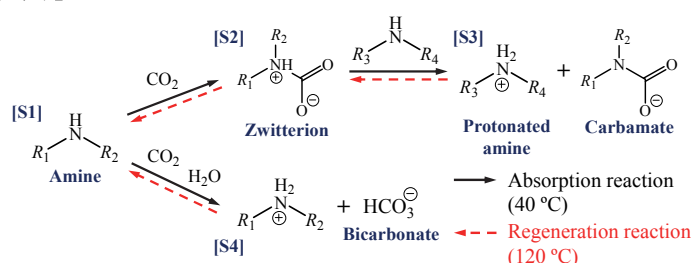


Figure 1. Reaction mechanism of absorption and regeneration processes of CO<sub>2</sub> in amine solution.

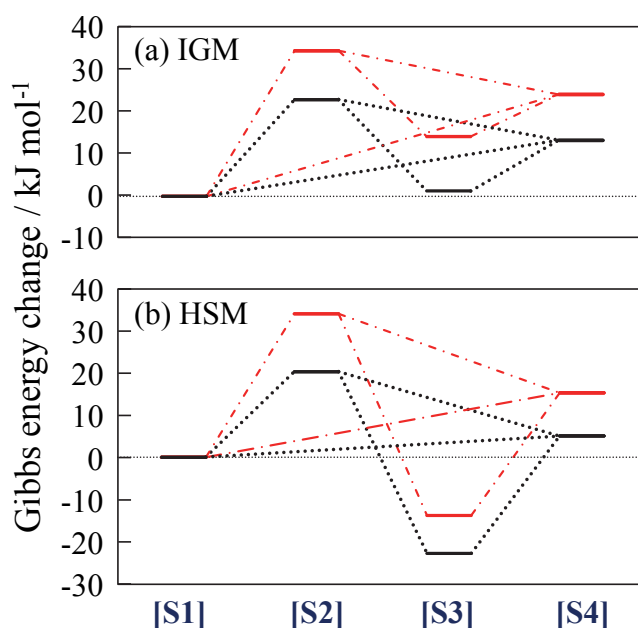


Figure 2. Energy diagram of absorption/regeneration processes of CO<sub>2</sub> in MEA solution, calculated by (a) IGM and (b) HSM.

[1] D. Feller, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6104 (1992).

[2] T. helgaker, W. Klopper, H. Koch and J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9639 (1997).