

4P033

密度汎関数法および連続体溶媒モデルによる

二酸化炭素-アミン水溶液系における反応自由エネルギー計算

(地球環境産業技術研究機構¹, 新日鐵(株)先端技術研究所²)

○山田 秀尚¹, 清水 信吉¹, 岡部 弘道¹, 藤岡 祐一¹, 松崎 洋市²

[背景] ガス中の CO₂ をアミン水溶液等に選択的に吸収させた後、加熱して分離回収する化学吸収法は代表的な CO₂ 分離回収技術である。アミン水溶液が CO₂ を吸収する際には、(1) カルバメートイオン生成反応もしくは(2) 炭酸水素イオン生成反応が起きる[1]。



ここで、B は 1 級もしくは 2 級アミンを表わしている。反応 (1) では CO₂ とアミンにより C-N 結合が形成され、カルバメートイオンが生成する。その際、アミノ基から脱離するプロトンは他のアミンをプロトン化する。一方、炭酸水素イオン生成にともないアミンがプロトン化される反応 (2) は炭酸とアミンの酸・塩基反応とみなすことができる。一般には反応 (1) と (2) の起こる割合はアミンによって異なり、また CO₂ の吸収量に応じて変化する。CO₂ 分離回収プロセスへの適応を考える場合、反応 (1) からは吸収速度が大きい、反応 (2) からは吸収容量が大きく、放散に必要な熱が少ないという利点が期待できる。したがって、これらの反応が起こる割合(反応分岐比)は、吸収液の性能を決める重要な因子である。計算化学により反応分岐比の予測法が確立されれば、新規吸収液設計における有用なツールとなる。本研究では量子化学に基づいた自由エネルギー計算により反応分岐比解析を行う。

[方法] 本研究は炭酸イオン CO₃²⁻ の存在が無視できる条件で行う。さらに簡略化のため、濃度と活量を等しいとし、H₂O 濃度は一定とする。すると、反応分岐比すなわちカルバメートイオンと炭酸水素イオンの生成比 r ($\equiv [B'COO^-]/[HCO_3^-]$) は次式で表わすことができる。

$$\log r = \text{pH} - \text{p}K_a + \log \left\{ \frac{[B'COO^-] + [HCO_3^-]}{[H_2O]} \exp \frac{-(\Delta G_1 - \Delta G_2)}{RT} \right\} \quad (3)$$

ただし、pK_a はプロトン化アミン BH⁺ の酸解離定数、R は気体定数、T は絶対温度である。ΔG₁、ΔG₂ は (1) および (2) の反応自由エネルギーであり、その差が反応分岐比を決定している。本研究ではこれを COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) 法により計算する[2]。その結果をいくつかの代表的アミン水溶液に関する実測値と比較し、予測モデルの検証を行う。計算では、各分子の最安定配座を MMFF 力場による分子力学計算で求め、これを初期構造として BP/TZVP レベルで密度汎関数法による構造最適化を行った。連続体溶媒モデルの一つである COSMO 法により分子の表面電荷分布を求め、これをもとに水溶液中での各分子の自由エネルギーを統計熱力学的に計算した。プログラムとして Spartan ('06)、TURBOMOLE (Ver. 1.0)、COSMO therm (Ver. 3.2)を用いた。実験では、CO₂ を吸収させたアミン水溶液について、pH

測定、全有機体炭素計による吸収量測定、 ^{13}C 核磁気共鳴分光法による逆ゲート付デカップリングモードでの生成比測定を実施した。

[結果] 結果を図1に示す。実測で生成比 r が最も大きい、すなわち炭酸水素イオン生成に比べカルバメートイオン生成が優位であるのは MEA ($r=4.2$) であった。最も r が小さいのは AMP ($r=0.039$) であった。MAE、EAE、PAE、BAE などの2級アルカノールアミンでは、その間の値であった ($r=0.36\sim 0.94$)。この結果に対しては、アミノ基に結合している置換基の嵩高さによる立体障害でカルバメートイオン生成反応が起き難くなるという定性的説明が可能である。ただし、実際には立体因子と合わせて電子的因子が反応性を決めている。量子化学計算では、これらの総合的評価が可能である。COSMO-RS法で炭酸水素イオン生成とカルバメートイオン生成の反応ギブスエネルギー差を計算した結果は、MEAで4.2、AMPで1.5、MAE、EAE、PAE、BAEでは約2.5 [kcal/mol]であった。計算結果も反応性の傾向を良く再現している。式(3)に示したように、 r は反応ギブスエネルギー差だけでなく、プロトン化アミンの $\text{p}K_{\text{a}}$ 、溶液の pH、 CO_2 吸収量にも依存する。これらの測定値と反応ギブスエネルギー差の計算値を用いて、式(3)の左辺を横軸、右辺を縦軸にプロットしたものが図1である。決定係数は0.7であり、十分に正の相関を与えている。プロットされたアミンは次のように3グループに分けることができる：①カルバメート生成が優位で吸収容量が小さい MEA、DEA、DIPA；②炭酸水素イオン生成が優位で吸収容量が大きい AMP、PP；③中間的な性質の MAE、EAE、PAE、BAE。以上のように、本研究で採用した計算方法をアミン水溶液の CO_2 吸収反応解析に適用することで、アミンの特性の違いを反映した結果が得られることが示された。

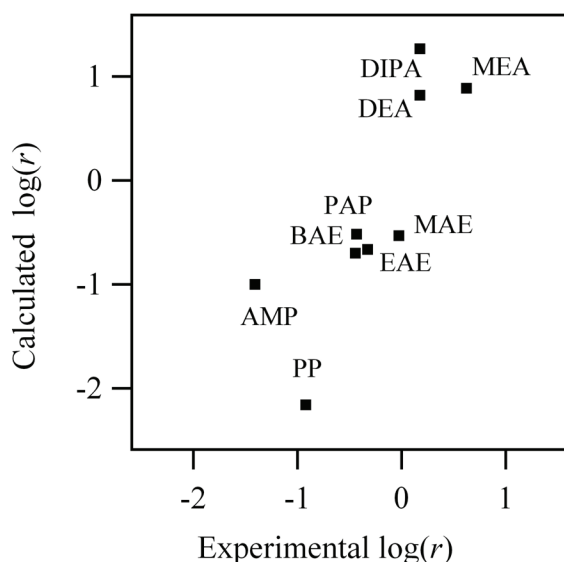


図1. 予測と実測の比較：モノエタノールアミン (MEA)；ジエタノールアミン (DEA)；ジイソプロパノールアミン (DIPA)；2-(メチルアミノ)エタノール (MAE)；2-(エチルアミノ)エタノール (EAE)；2-(プロピルアミノ)エタノール (PAE)；2-(ブチルアミノ)エタノール (BAE)；2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)；ピペリジン (PP)； $r = [\text{B}'\text{COO}^-]/[\text{HCO}_3^-]$.

[文献] [1] E. F.da Silva, H. F. Svendsen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** 2479 (2006).

[2] F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **48**, 369 (2004).