

## 第一原理分子動力学計算による水溶液中のCO<sub>2</sub>と ジエタノールアミンの反応

<sup>1</sup>関西電力技研, <sup>2</sup>コメニウス大理, <sup>3</sup>スロバキア科学アカデミー.

○窪田善之<sup>1</sup>, Tomáš Bučko<sup>2,3</sup>

### *Ab initio* molecular dynamics study of the reaction of CO<sub>2</sub> with aqueous diethanolamine

○Yoshiyuki Kubota<sup>1</sup>, Tomáš Bučko<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Research and Development Center, The Kansai Electric Power Company, Japan

<sup>2</sup>Department of Physical and Theoretical Chemistry, Comenius University in Bratislava,  
Slovakia

<sup>3</sup>Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Slovakia

**【Abstract】** The reaction of carbon dioxide with aqueous diethanolamine (DEA) has been investigated using *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations. The standard AIMD simulations predicted two different final products: the ionic product of DEA carbamate ion and the protonated DEA, and the molecular product of DEA carbamic acid and DEA molecule. The free-energy barriers for the elementary reactions were computed to elucidate the final product using both blue moon ensemble and metadynamics approaches. The stable DEA zwitterion intermediate was observed in the standard AIMD simulations, and was supported by the free-energy profile of blue moon ensemble technique. For deprotonation of the protonated DEA, the predicted free-energy barrier reproduced the value estimated by the acid dissociation constant for the protonated DEA. The free-energy calculations indicated that formation of ionic product should be dominant over formation of DEA carbamic acid. The highest free-energy barrier was found to be the CO<sub>2</sub> binding for the CO<sub>2</sub> absorption and the deprotonation of the protonated DEA for the CO<sub>2</sub> desorption.

**【序】** ジエタノールアミン (DEA) は、水溶液中で CO<sub>2</sub> との反応により DEA カーバメートイオン (DEAC) と水素化 DEA (DEAH) が生成することが知られている[1]。Rinker らは、DEA 水溶液中での CO<sub>2</sub> の反応について CO<sub>2</sub> 吸収速度と CO<sub>2</sub> 吸収容量の両方の実験結果を満たす反応機構として、(1)と(2)式のように DEA ツヴィッターイオン (DEAZW) を経由するツヴィッターイオン (ZW) 機構を提案した[2]。



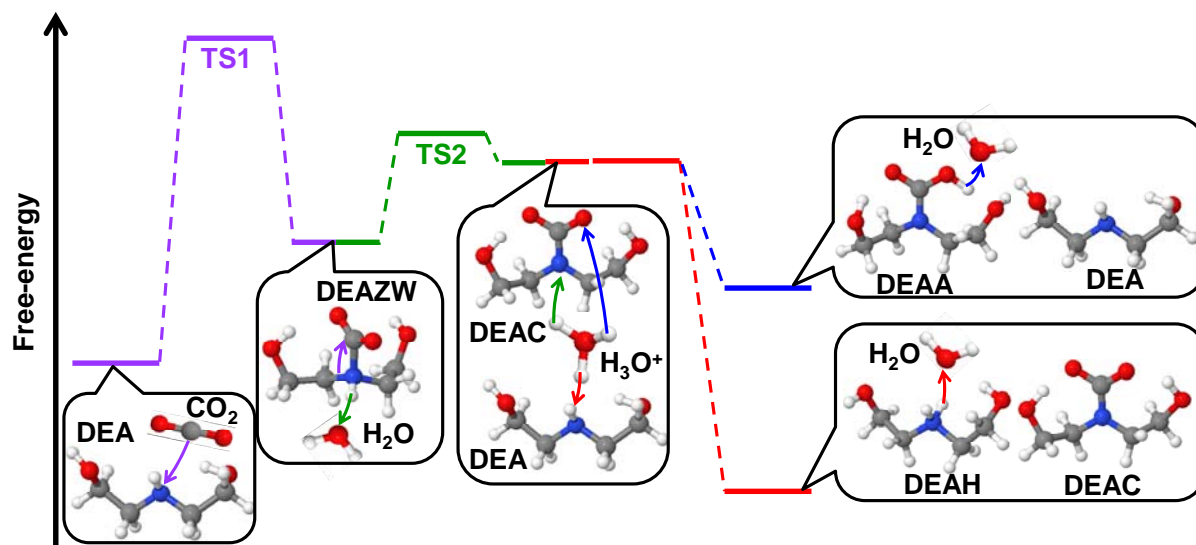
ここで、R は HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。B は R<sub>2</sub>-NH あるいは H<sub>2</sub>O である。Sumon らは第一原理分子動力学 (AIMD) 計算を使って、いくつかのアミン ZW の水溶液中での挙動を調べ、多くのアミン ZW では脱水素反応が起きるが、DEAZW は何の反応も起きないことを報告した[3]。AIMD の予測は、Rinker らの ZW 機構を定性的に支持する。本研究では、自由エネルギーの観点から水溶液中の DEA と CO<sub>2</sub> の反応を調べる。

**【方法 (理論)】** 全ての計算は Vienna *ab initio* simulation package (VASP5.4.1)[4,5]を使って、Born–Oppenheimer 分子動力学計算によりカノニカル NVT アンサンブルで実行された。温度は Nosé–Hoover 熱浴により 300 K に制御された。MD の時間ステップは

1 fs とした。電子状態計算は密度汎関数理論計算により実行された。イオンのポテンシャルは PAW 法を、交換相関項は一般化勾配近似を、van der Waals 相互作用は Grimme の DFT-D2 を用いた。DEA 水溶液は、希薄溶液として溶質分子を各 1 分子と水約 100 分子を繰り返し立方体セル内に入れて構築された。反応の自由エネルギーはメタダイナミクスとブルームーン・アンサンブル法により計算された[6]。

**【結果・考察】** 最初に水溶液中での DEAZW の安定性について調べた。Sumon らの結果と同様に、我々の AIMD 計算でも DEAZW は何も変化しなかった。一方、DEAC のすぐ隣にヒドロニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) を置いた水溶液では、DEAC はすぐさま水素イオンを受け取り、DEAZW に変化した。次に  $\text{DEAC} + \text{H}_3\text{O}^+$  の水溶液に DEA を 1 分子付加した水溶液を構築し、AIMD 計算を実行した。その結果、Grothuss 機構を経由して、DEAH が生成する場合と DEA カルバミン酸が生成する場合の 2 種類の反応ルートが予測された。最終生成物を明らかにするために、素反応過程の自由エネルギーが計算された。DEAZW の安定性は、 $\text{CO}_2$  脱離に対してはその自由エネルギー障壁の大きさによって、脱水素に対しては、DEAC との自由エネルギー差によって説明される。DEAH の脱水素の自由エネルギー障壁は、DEAH の酸解離平衡定数から見積もられるそれを再現した[7]。自由エネルギー計算は、最終生成物が実験結果と一致して、 $\text{DEAC} + \text{DEAH}$  であると予測した[1]。最も高い自由エネルギー障壁は、 $\text{CO}_2$  吸収過程では DEA への  $\text{CO}_2$  結合であり、 $\text{CO}_2$  脱離過程では DEAH の脱水素であった。

DEA と  $\text{CO}_2$  の反応機構は、モノエタノールアミン (MEA) と  $\text{CO}_2$  のそれと比較できる[8]。両者の違いは、ZW の安定性の違いだけである。この違いが DEA と MEA の間の反応全体の自由エネルギー差の違いをもたらすことがわかった。



**Fig. 1** Schematic free-energy profile of overall reaction of  $\text{CO}_2$  with aqueous DEA  
Schematic structures of molecules relevant to reactions are shown in the balloons.

#### 【参考文献】

- [1] G. F. Versteeg *et al.*, *Chem. Eng. Comm.* **144**, 113–158 (1996).
- [2] E. B. Rinker *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 1107–1114 (1996).
- [3] K. Z. Sumon *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1151–1156 (2014).
- [4] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, R558 (1993).
- [5] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [6] T. Bučko, *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 064211 (2008).
- [7] V. E. Bower *et al.*, *J. Res. Natl. Bur. Stands.-A, Phys. Chem.* **66A(1)**, 71–75 (1962).
- [8] Y. Kubota *et al.*, *J. Chem. Phys.* **146**, 094303 (2017).