

第一原理分子動力学計算によるジエタノールアミン水溶液中での二酸化炭素の反応の自由エネルギー解析

¹関西電力技研, ²コメニウス大理, ³スロバキア科学アカデミー

○窪田善之¹, Tomáš Bučko^{2,3}

Ab initio free-energy calculations on reaction of carbon dioxide in diethanolamine aqueous solution

○Yoshiyuki Kubota¹, Tomáš Bučko^{2,3}

¹Research and Development Center, The Kansai Electric Power Company, Inc., Japan

²Department of Physical and Theoretical Chemistry, Comenius University in Bratislava, Slovakia

³Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Slovakia

【Abstract】 The reaction between carbon dioxide (CO₂) and aqueous diethanolamine (DEA) has been investigated using *ab initio* free-energy calculations to understand the complicated reaction mechanism. The standard *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations observed the proton extraction from an intermediate DEA zwitterion (DEAZW) by DEA only when DEAZW and DEA approached each other. The blue moon ensemble technique predicted the barrier-free proton extraction from DEAZW by DEA, and estimated the free-energy barrier of 16kJ mol⁻¹ for the proton extraction from DEAZW by water molecule. The highest free-energy barrier for the CO₂ absorption process was found to be the formation of DEAZW. The overall free-energy difference reproduced the available experiments. The experimentally estimated kinetic data were compared with the transition state theory (TST) rate constants and diffusion-controlled rate constants. For the CO₂ binding, the TST rate constant reproduced the experimental value within the statistic error of *ab initio* free-energy. The proton transfer from DEAZW to DEA was explained by the diffusion-controlled reaction.

【序】

ジエタノールアミン (DEA) は、モノエタノールアミン (MEA) と同様に二酸化炭素 (CO₂) の吸収液開発時のベンチマーク溶媒としてよく使われている。DEA は2つのエタノール側鎖を有しているため CO₂ 吸収速度が MEA より幾分遅いことが知られている。反応速度の研究から、MEA の見かけの反応速度定数は MEA 濃度の1次に比例するのに対して、DEA のそれは DEA 濃度の1.2~1.5次に比例することが示されている。この反応次数の違いは、律速段階の違いによるものとして考えられている。¹

本研究では、第一原理分子動力学 (AIMD) 計算を使って水溶液中の DEA と CO₂ の各素反応での自由エネルギー障壁を調べる。得られた自由エネルギー障壁から反応全体の自由エネルギー変化を予測し、さらに遷移状態理論と拡散に基づく反応速度定数を計算し、利用可能な実験値と比較する。

【方法 (理論)】

全ての計算は Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 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。

【結果・考察】

DEA と CO₂ の反応全体の自由エネルギープロファイルは Fig. 1 に示される。最も高い自由エネルギー障壁は、DEAZW 生成であることがわかった。自由エネルギー的には、TS3 を経由した DEAZW から水への水素移動より TS2 を経由した DEAZW から DEA への水素移動が好まれることがわかる。反応全体の自由エネルギー変化は、平衡定数から見積もられる実験値を概ね再現した。²

Table 1 は実験と遷移状態理論 (TST) と拡散による速度定数を示す。TST の速度定数は、*ab initio* 自由エネルギーから Eyring 方程式を通して見積もられた。拡散による速度定数は入手可能な拡散係数の実験値から Smoluchowski の式を通して見積もられた。DEAZW 生成過程については、TST の速度定数が拡散のそれより小さく、*ab initio* 自由エネルギーの誤差の範囲内で実験値に近いことがわかった。DEAZW から DEA への水素移動については、拡散の速度定数が TST のそれより小さく、実験値に近かった。DEA 種の低い濃度と立体効果のため、この過程では拡散が律速になっていると考えられる。他方、DEAZW から水への水素移動は、拡散による寄与はないため、TST の速度定数と実験値が比較された。TST の速度定数は実験値を大幅に過大評価した。この不一致に関しては、当日、詳細に議論される。

【参考文献】

[1] G. F. Versteeg and M. H. Oyevaar, *Chem. Eng. Sci.* **44**, 1264–1268 (1989).

[2] Y. Kubota and T. Bucko, *J. Chem. Phys.* submitted.

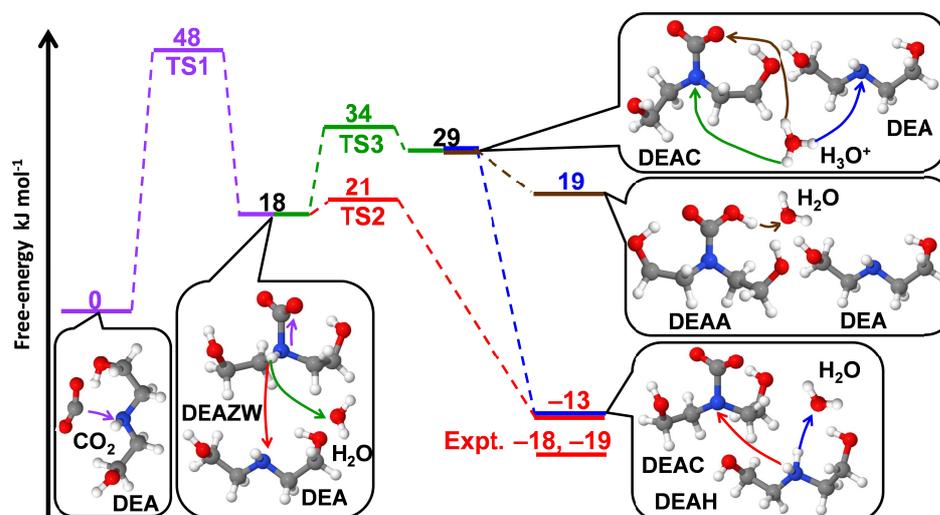


Fig. 1. Free-energy profile for reaction of CO₂ in DEA aqueous solution at 300 K.

Table 1. Experimental and computed kinetic data at 300 K.

		$k_{\text{DEAZW}}^{\text{a}}$	$k'_{\text{B,DEA}}^{\text{b}}$	$k'_{\text{B,H}_2\text{O}}^{\text{c}}$
Expt.		803-5121	218-2420	0.10-1.95
Calc.	TST	5522–136463	$3.74 \cdot 10^7$ – $5.09 \cdot 10^{10}$	$2.04 \cdot 10^5$ – $2.77 \cdot 10^8$
	Diffusion	$4.89 \cdot 10^6$	2442	–

^aRate constant for formation of DEAZW ($\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$).

^bRate constant relevant to the proton extraction from DEAZW by DEA ($\text{l}^2 \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$).

^cRate constant relevant to the proton extraction from DEAZW by H₂O ($\text{l}^2 \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$).