ISSN 2186-5647

6-15

MD シミュレーションによるモノエタノールアミン（MEA），ブチルエタノールアミン（BEA）水溶液の液体構造の解析

日大生産工(研究員) ○岡田 真紀，日大生産工(院) 藤田 拳人，日大生産工 保科 貴亮
RITE 山田 秀尚，マレーシア工科大 辻 智也，日大生産工 日秋 俊彦

1. 緒言

代表的な温室効果ガスである CO_2 の化学吸収液として，アミン水溶液が広く利用されており多くの研究がなされている．現在 CO_2 吸収液として，最も一般的に利用されているアミンはモノメータノールアミン (MEA) であるが，粘性が高いため非常に扱いづらい．当研究室では，純溶媒で MEA よりも粘性の低いブチルエタノールアミン (BEA) に注目し，BEA水溶液の CO_2 吸収量，密度および粘度の測定を行ってきた[1]．しかし Fig. 1 に示すように，組成依存性において水溶液の粘度は 0.5 付近で極大を示し，0.8 付近まで MEA 水溶液と比べて BEA 水溶液の粘度が高くなった．この傾向はアミン濃度が低い水– rich 領域で顕著であり，分子内に導入されたブチル基の影響で水分子の運動が低下したためだと考えられるが，その詳細は分かっていない．

そこで本研究では，希薄 MEA および BEA 水溶液の MD シミュレーションを行い，アミン–水間の相互作用に注目し,それぞれの水溶液の液体構造の違いが，水分子の運動に与える影響について解析した．

2. 計算条件

周期境界条件下の立法セルに水 499 分子，アミン 1 分子のトータル 500 分子用意し，*NVT* = 一定の条件下でシミュレーションを行った．*T* は Nose-Hoover 法を用いて300 K に制御し，*V* は $d = 1.00$ g / cm^{3}として計算した．力場にはOPLS-AA[4]を採用し，運動方程式は速度 Verlet 法により1 step あたり1 fs で解いた．長距離相互作用の計算にはPME使用した．これらの計算条件で GROMACS 5.1.4® を用いて100 ns 分の計算を行い，得られたトラジェクトリを解析した．

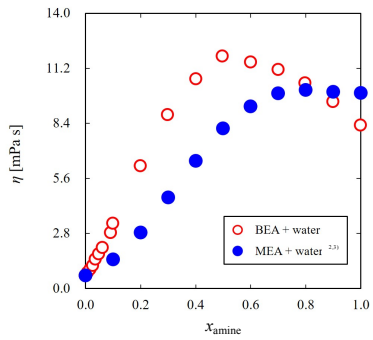

Fig. 1. Composition dependence of viscosities (η) in amine[1)-3)] -water mixtures at 313.5 K.

3. 結果および考察

3-1. 液体構造 (Static properties)

それぞれのアミンの液体構造に関する解析の一例として，Fig. 2 に閾値 10 倍でのアミン分子周囲の水分子の分布を示した．MEA系では，MEA分子全体を取り囲むように水分子の分布が確認され，BEA系では，MEA系同様アミノ基およびヒドロキシ基周囲にプラスして，ブチル基周囲の広い範囲でも水の分布が確認された．

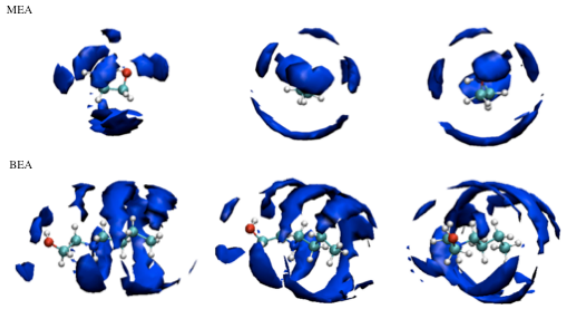

Fig. 2. Spatial distribution function of water around amine in MEA–, BEA – water mixtures (threshold = 10).

Analyzing the liquid structures
in MEA and BEA aqueous solutions by MD simulation.
Masaki OKADA, Kento FUJITA, Taka-aki HOSHINA,
Hidetaka YAMADA, Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

どちらの系においてもヒドロキシ基，アミノ基周囲で見られる水の分布は水素結合によるものであると考えられる．MEA系ではヒロドキシ基およびアミノ基の水素結合をメインとし，MEA分子周囲に均一に水分子が分布しているが，BEA系においてはヒロドキシ基およびアミノ基の水素結合由来の分布も存在し，さらにブチル基周囲を取り囲むように水分子が存在する．

3-2. 水分子の運動性 (Dynamical properties)

水分子の運動性の解析として，水分子の OH ベクトルに対する再配向相関関数 ($C_R(t)$) を計算した．$C_R(t)$ は NMR の再配向相関時間 (τ_c) と対応するルジャンドル多項式 $P = 2$ を使用した．

Fig. 4 に示した通り，MEA 系では各環境での $C_R(t)$ の減衰の変化は僅かであるのに対し，BEA 系では明らかにアミノ基周囲で減衰が遅くなっており，アミノ基周囲での水の運動性の低下がみられた．また Fig. 4 で示した，様々な環境下での水分子の $C_R(t)$ の違いをより明確にする為に，式 (1) を用いて τ_c を計算した．

$$\tau_C = \int_0^\infty C_R(t)dt \qquad (1)$$

MEA –水系では (a) Total (b) アミノ基周囲，(c) ヒドロキシ基周囲，(d) 重心周囲，(e) bulk（アミンの第一溶媒和圏に存在していない水分子）の τ_c を，BEA –水系では (a) - (e) に加えて (f) ブチル基周囲の水分子の τ_c を Table 1 に示した．

MEA 系では bulk の水分子の τ_c と比べ，アミノ基およびヒドロキシ基周囲で 1.4，CoM 配位で 1.3 と僅かであるが増加する．これは MEA − 水間の相互作用により第一溶媒和圏内の水分子の運動は，bulk と比べ全体的に低下することを示している．

一方，BEA 系では，bulk の水分子の τ_c と比べ，ヒドロキシ基で 1.4 と MEA 系と同じ値を示したが，アミノ基周囲で 1.8 と MEA 系と比べ大きな値となった．またブチル基周囲でも 1.4 と bulk の値と比べて増加した．MEA 系同様，第一溶媒和圏内の水分子の運動は，bulk と比べ低下するが，MEA 系と比べ特にアミノ基周囲で増加する．また興味深いことに bulk と比べ，ブチル基周囲の水分子の運動性が低下している．これは 3-1 項で示したブチル基を取り囲むように分布した水分子は bulk と異なる水素結合構造をしており，その構造は bulk よりも水の運動性を低下させることを示している．

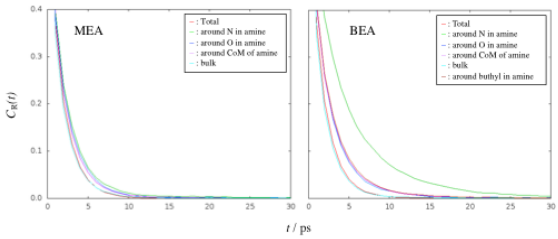

Fig. 5. Reorientational correlation functions ($C_R(t)$) of water at various environment in MEA – and BEA – water mixtures.

Table 1. Reorientational correlation times (τ_c) of water at various environment. ((a) – (f) : see text)

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
MEA	1.3	1.4	1.4	1.3	1.2	−
BEA	1.3	1.8	1.4	1.5	1.2	1.4

* τ_c = 1.3 ps in neat water.

4. 結言

MEA 系では水の水素結合構造を大きく変化させることなく水と相互作用し，水素結合を基本とした均一な構造をもち，それらは水分子の運動性を劇的に変化させることはない．一方 BEA 系ではブチル基導入によるアミノ基周囲での BEA–水間の水素結合の強化およびブチル基周囲での bulk の水とは異なる水素結合構造により水の運動性は劇的に低下される．

これらの液体構造の違いにより起因される水分子の運動性の低下が水– rich 領域で，MEA 水溶液と比べ BEA 水溶液の粘度が増加する原因である．

5. 参考文献

1) Kento Fujita et. al., 第 83 年会 化学工学会予稿集 (2018).

2) Trine G. Amundsen et al., *J. Chem. Eng. Data*, **54,** 3096-3100. (2009).

3) Ralph H. Weiland et al., *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 378-382, (1998).

4) W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225.