

二乙烯三胺吸收 CO₂ 分子机理的 半经验量子化学研究

王 越 徐春莹 高 健 朱永春^①

(辽宁省“燃煤 CO₂ 减排及污染物综合控制开放实验室” 沈阳师范大学化学与生命科学学院 沈阳市 110034)

摘 要 以半经验分子轨道的 AM1 方法计算出分子热力学参数,研究了二乙烯三胺吸收二氧化碳过程的热力学。二乙烯三胺吸收二氧化碳包括两个过程:靠分子间作用力的物理吸收和形成甲酸胺的化学吸收。在两个过程中,一个二乙烯三胺吸收两个二氧化碳分子在热力学上最为有利;氨基甲酸分子中羟基氢离子的电离,在质子受体(如水分子)存在下更为有力,与实验结果相一致。

关键词 二氧化碳,二乙烯三胺,吸收力学,AM1 半经验量子力学计算方法。

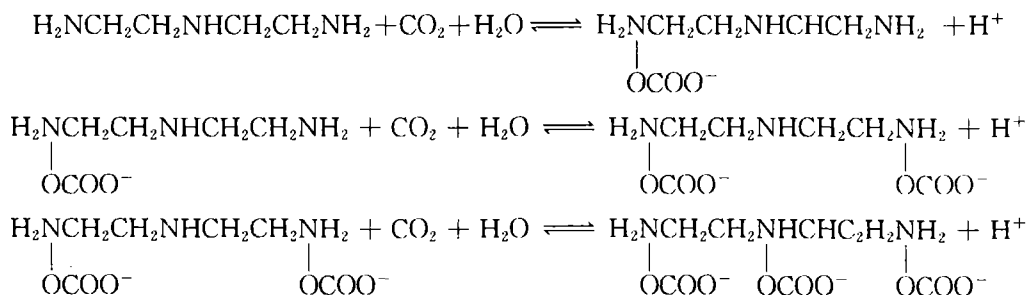
中图分类号:O641.12

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2008)01-0006-04

1 引言

二氧化碳作为重要的“温室效应”气体越来越受到 21 世纪全人类的关注,如何降低二氧化碳排放量成为化学,生物和环境方面的重要课题;另外,目前的碳能源使用后的最终产物是二氧化碳。中国是世界上惟一以煤为主要能源的大国,作为一次能源,煤的利用方式在我国主要是燃烧,而煤的燃烧是造成我国生态环境破坏的最大污染源。我国的能源消费占世界的 8%—9%,但 SO₂ 的排放占世界的 15.1%,排放总量为世界第一位,CO₂ 占 13.2%,总量居世界第二位。二氧化碳也是地球上最丰富的碳资源。如果能实现二氧化碳的回收与综合利用,不仅可以实现二氧化碳的温室效应问题,而且实现碳资源的再生利用。二氧化碳固定是其减排和综合利用的第一步^[1-4]。醇胺等有机胺吸收法,氢氧化钠,氨水等硷性溶液吸收速度快,单位吸收质吸收量大,但对容器有腐蚀,需要密封容器,容易产生新的污染源。张密林等人^[5]研究了在二乙烯三胺吸收二氧化碳,具有吸收效率高,等优点。我们以 pH 计监测了二乙烯三胺水溶液吸收二氧化碳过程,获得以下反应式:



(1)和(2)步反应没有区分性,反应(3)进行较慢。三个反应都伴随着质子的产生,所以随着反应的进行,溶液的 pH 值逐渐减小,通过监测通入二氧化碳过程中吸收液 pH 的变化,可以跟踪反应的

^① 联系人,电话:(024)86593298;E-mail:yongchunzhu@126.com

作者简介:朱永春(1955—),男,吉林省怀德县人,教授,硕士生导师,主要从事电化学和电分析化学研究。

收稿日期:2007-10-27;接受日期:2007-11-15

进行程度,获得反应的动力学信息,吸收液初始和反应完全时 pH 的差值与二氧化碳吸收总量正相关。

在诸多的量子化学计算方法中,AM1 方法为半经验量子化学计算方法^[6,7],功能强大,普及率高,对计算机硬件要求低,运行速度快,在分子的绝对能量计算中不如从头计算法以及密度函数法,而对于同系物的比较以及相对能量的比较研究中能够给出相关的重要信息。本论文利用 winmopac 提供的 AM1 等功能,结合 babel 的分子矩阵文件的转化软件 and 的分子构建和 MM 优化功能,对二乙烯三胺吸收二氧化碳的机理进行了研究,吸收过程经历了物理吸收和化学吸收两个放热过程,与实验结果相一致。

2 计算方法

本文以 PCWIN6 软件进行分子建模和分子力学进行初步优化;BABEL 软件进行输入格式的转换,以 WINMOPAC7. 21 提供的各种优化功能以及 AM1 程序进行相关热力学参数的计算。

3 结果与讨论

3.1 分子间相互作用的热力学研究

当 CO₂ 分子接近二乙烯三胺分子时,首先产生分子间力相互作用,两个 CO₂ 分子与一个二乙烯三胺间相互作用模型如图 1 所示。经 AM1 软件的 EF 分子结构优化后,二乙烯三胺分子中的 N 原子带有部分负电荷(-0.3672),而 CO₂ 分子中的 C 原子带有部分正电荷(0.4370),两分子从位阻较小的一侧相互接近,靠分子间静电相互作用而吸收 CO₂ 分子间的平均距离为 0.2995118nm。一个二乙烯三胺分子与不同数量的 CO₂ 相互作用为放热过程,计算结果列入表 1。

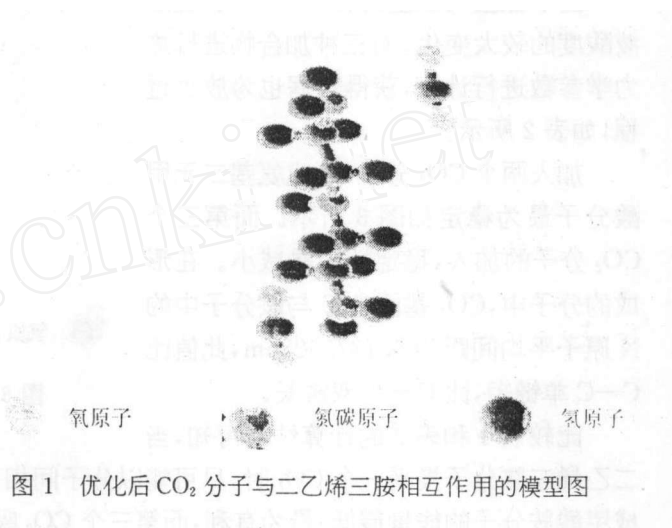


图 1 优化后 CO₂ 分子与二乙烯三胺相互作用的模型图

从表 1 可知,二乙烯三胺与一个 CO₂ 分子作用其焓变最大,分子间距最小,当第二个 CO₂ 的加入,焓变增加近一倍,表明两个氨基或作用的 CO₂ 之间相互影响较小,而第三个 CO₂ 的加入,焓变增加不大,分子间的作用力降低,排斥力增加。C—N 间的平均距离增加,加入两个 CO₂ 最为有利于吸收。

二乙烯三胺与一个 CO₂ 分子相互作用时,改变 CO₂ 中 C 与胺分子中的 N 原子间距,保持其他常数不变,进行能量最小化搜寻和反应坐标计算,获得的体系的生成热对分子间距离作图如图 2 所示。分子间能量最低点为 0.33nm,属于分子间相互作用范畴。从该点向两侧改变距离能量缓慢增加,当原子间距减小到 0.2nm 之后,由于分子间的排斥作用迅速增加,体系的能量也迅速上升。

3.2 形成氨基多元甲酸的热力学研究

在含有二乙烯三胺的水溶液中通入 CO₂,溶液中的酸度不断增加,而且与二乙烯三胺的浓度有

表 1 二乙烯三胺与不同数量的 CO₂ 分子作用计算结果

分子组分	分子生成热 (kal · mol ⁻¹)	相互作用焓变 (kal · mol ⁻¹)	C—N 平均距离 (nm)
CO ₂	-79.82896		
DETA	-8.87368		
DETA—CO ₂	-91.98492	-3.28228	0.2757678
DETA—2CO ₂	-174.78429	-6.25269	0.2995118
DETA—3CO ₂	-256.28348	-7.92328	0.3226629

关,表明二乙烯三胺与二氧化碳形成了加成产物:氨基甲酸,为具有两性的分子。其分子结构如图 3 所示。

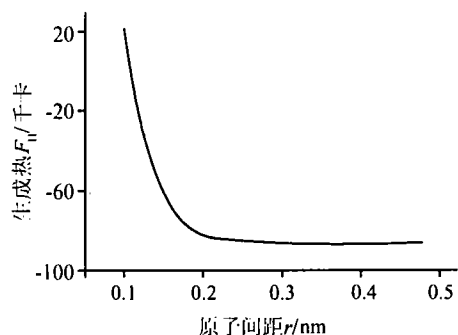


图 2 二乙烯三胺与一个 CO_2 分子相互作用时,体系生成热与反应坐标间关系

由于氨基与羧基的相互作用,引起溶液酸度的较大变化。对三种加合物进行热力学参数进行计算,获得数据也为放热过程,如表 2 所示。

加入两个 CO_2 分子,形成氨基二元甲酸分子最为稳定如图 3 所示。而第三个 CO_2 分子的加入,稳定性明显减小。在形成的分子中, CO_2 基团上 C 与胺分子中的 N 原子平均间距为 0.1375528nm,此值比 C—C 单键短,比 C=C 双键长。

比较表 1 和表 2 的计算结果可知,当二乙烯三胺分子接受一个 CO_2 时,尽可能以分子间相互作用为主的吸收过程,当第二个 CO_2 时,形成甲酸胺分子的能量最低,最为有利,而第三个 CO_2 吸收时,物理吸收更为有利。

当改变—COOH 基团与胺中 N 原子的距离时,在 0.14nm 处出现最低点,之后快速上升,如图 4a 所示。当距离增加到 0.28nm 后,—COOH 基团完全脱离分子,产生生成热的突然下降。

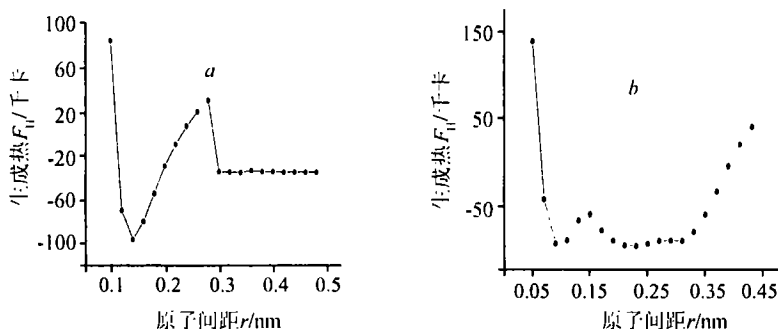


图 4 二乙烯三胺与二氧化碳形成了氨基甲酸的(a)和电离出氢离子(b)的体系生成热随反应坐标间关系

改变—COOH 基团中 H 原子与 O 原子间距离,出现三个较负的能量点,如图 4b 所示。第一个低能点出现在 0.090nm,为羟基形成的最佳距离,随 O—H 键长的增加,O—H 键断裂,产生氢离子,并于其他电负性原子接近,体系的生成热下降。距离增加到 0.30nm 之后,体系的生成热迅速上

表 2 二乙烯三胺与不同数量的 CO_2 分子作用形成不同的氨基甲酸的计算结果

分子组分	分子生成热 ($\text{kal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	相互作用焓变 ($\text{kal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	C—N 最小距离 (nm)
CO_2	-79.82896		
DETA	-8.87368		
DETA-COOH	-91.531	-3.09267	0.388062
DETA-2COOH	-178.89164	-10.36004	0.1375528
DETA-3COOH	-250.8556	-2.4951	0.1376614

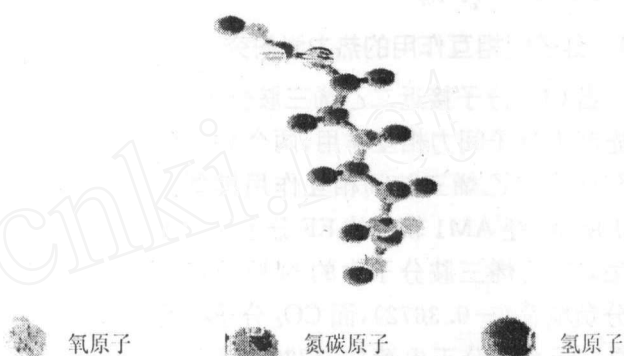


图 3 优化后 CO_2 分子与二乙烯三胺形成氨基二元甲酸分子的模型

升。此结果表明,体系电离出氢离子后能量较低,从而为二乙烯三胺水溶液通入 CO₂ 能够迅速放出氢离子,使溶液的酸度上升。计算结果与实验结果一致。

4 结 论

上述研究结果表明,二乙烯三胺溶液吸收二氧化碳是一个物理和化学复合吸收过程,物理吸收为化学吸收奠定了基础,化学吸收改变了物理吸收的分子形态,从而进一步促进了物理吸收,为二乙烯三胺溶液吸收二氧化碳提供了理论依据。同时也表明,Winmopac7.21 软件不仅能够计算简单小分子,而且也能很好地应用于分子间相互作用的计算,为许多分子的化学反应等化学和物理过程的研究提供简单易用的有用工具。

参考文献

- [1] 李天成,冯霞,李鑫钢. 二氧化碳处理技术现状及其发展趋势[J]. 化学工业与工程, 2002, 19(2): 191—196.
- [2] Adisorn Aroonwilas, Amornvadee Veawab Characterization and Comparison of the CO₂ Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column [J]. *Ind. Eng. Chem. RES.*, 2004, 43(9): 2228—2237.
- [3] 董长勋. PH 法用于乙醇胺吸收二氧化碳的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2003, 6(19): 687—690.
- [4] 殷捷,陈玉成. CO₂ 的资源化研究进展[J]. 环境科学动态, 1999, (4): 20—23.
- [5] 景晓燕,宿辉,张密林. 三乙烯四胺吸收 CO₂ 的初探[J]. 化学与粘合, 2000, (2): 58—60.
- [6] Bingham R C, Dewar M J S, Lo D H. Ground States of Molecules. XXV. MINDO/3. Improved Version of the MINDO Semiempirical SCF-MO Method[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97(6): 1285—1293.
- [7] Dewar M J S, Zuebis E G, Healy E F. Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. 76. AM1: New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107(13): 3902—3909.

Study on the Thermodynamics of Carbon Dioxide Absorption in Diethelenetriamone by AM1 Semiempirical Quantumchemical Method

WANG Yue XU Chun-Ying GAO Jian ZHU Yong-Chun

(Open Laboratory of Liaoning Province on CO₂ Mitigation and Comprehensive Controls of Pollutants in Coal Combustion,
Chemistry Department, College of Chemistry and Life Sciences, Shenyang Normal University,
Shenyang, Liaoning 110034, P. R. China)

Abstract The absorption of carbon dioxide in diethelenetriamone (DETA) was studied by AM1 semiempirical quantumchemical method in winmopac 7.21. Some thermodynamic parameters related to the absorption process were obtained. The absorption of CO₂ in DETA includes two steps: the physical absorption through molecular interaction between CO₂ and DETA, and chemical absorption by formation of fumar amines. The two CO₂ molecules absorbed by one DETA is favorable in the process and hydrogen ion dissociated from hydroxy group in formic amine is favorable in the present of proton acceptors (such as water molecules), which is accord well with experimental results.

Key words Carbon Dioxide, Diethelenetriamone, Absorption Thermodynamics, AM1 Semiempirical Quantumchemical Method.