

基于Guassion16的MDEA-PZ吸收CO₂性能分析

席文洁, 王禧雯, 洪贤康

上海理工大学, 环境与建筑学院, 上海

收稿日期: 2024年10月28日; 录用日期: 2024年11月21日; 发布日期: 2024年11月27日

摘 要

通过Gaussian16软件对甲基二乙醇胺(MDEA)、对二氮己环(PZ)、PZ + MDEA分子范德华表面静电势分布模拟计算, 分析其在不同静电电位范围内的表面静电势和分子表面积分布, 并结合MDEA-PZ二元混合胺体系的CO₂吸收实验结果进行分析。结果表明, PZ直接吸收CO₂生成两性离子的反应最容易发生, 是CO₂捕集的主要反应路径; 两性离子可以与溶液中的碱性物质发生去质子化反应, 其中与MDEA反应的能垒相对最低; MDEA + PZ最佳复配比例为2:1, 且实验结果与计算结果两者一致, 证明量子化学计算应用于混合醇胺吸收剂吸收机理研究的可行性, 为后续工作奠定基础。

关键词

MDEA, PZ, 静电势分析, CO₂吸收性能

Performance Analysis of CO₂ Absorption by MDEA-PZ Based on Guassion16

Wenjie Xi, Xiwen Wang, Xiankang Hong

School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Oct. 28th, 2024; accepted: Nov. 21st, 2024; published: Nov. 27th, 2024

Abstract

A Gaussian16 simulation was conducted to calculate the distribution of the electrostatic potential on the surface of the molecules of MDEA and PZ, as well as the distribution of the molecular surface area. This was done in order to analyze the behaviour of the molecules in different electric field environments. The results of this analysis were then combined with the experimental data from the CO₂

absorption of the MDEA-PZ binary system. The results indicated that PZ was capable of directly absorbing CO₂. The reaction between two-component ions is the most readily occurring, representing the primary pathway for CO₂ capture. Two-component ions are capable of undergoing deprotonation reactions with alkaline substances present in solution, with the potential energy barrier for the reaction with MDEA being relatively low. The optimal ratio for the combination of MDEA and PZ is 2:1, and the experimental results align with the calculated values. The feasibility of quantum chemical calculations applied to the study of the absorption mechanism of mixed alcohol amine absorbers was demonstrated, which laid a foundation for subsequent work.

Keywords

MDEA, PZ, Electrostatic Potential Analysis, CO₂ Absorption Performance

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

如今社会环境,人类工业水平快速发展的过程中向大气排放了大量 CO₂,造成了全球变暖[1],在 2020 年中国首次提出了碳达峰、碳中和概念以及相应的目标中优化 CO₂捕集技术是重点关注领域之一[2]。有机胺的化学吸收法具有吸收迅速、选择性好等特点,广泛应用于 CO₂捕集领域[3][4]。然而,传统有机胺吸收剂通常需要大量能源进行再生,降低再生能耗成为目前研究重点[5]。

目前已经有多位研究人员[6][7]利用量子化学计算工具研究混合醇胺溶液吸收 CO₂的反应机理,确定了多种混合醇胺溶液吸收 CO₂的反应机理,与实验结果相吻合,证明量子化学计算应用于混合醇胺吸收剂吸收/解吸机理研究的可行性。在众多醇胺溶中,MDEA 因其低能耗再生、降解性和腐蚀性较小等特点,成为最常见的 CO₂捕集剂之一[8]。Hwang 等人[9]采用量子化学方法研究了 30% MEA 醇胺溶液吸收 CO₂的反应过程,确定了关键的元素反应和中间物质的形成,发现吸收过程主要是通过两性离子两步反应进行的。单一体系和混合体系中的 PZ 在吸收 CO₂过程中都更倾向于直接与 CO₂反应,混合胺体系中 PZ 会通过两性离子中间体将 CO₂转移到其他胺中,促进彼此之间的相互作用[10][11]。Aroonwilas 等人[12]在研究混合醇胺溶液吸收 CO₂的过程中,发现混合醇胺溶液吸收 CO₂的反应并不是单一醇胺溶液反应的简单加和作用,而是存在着复杂的交互作用。

本研究将使用 Gaussian16,基于 DFT 和过渡态理论,通过 B3LYP/6-31+G(d)对分子几何进行优化,从微观角度分析各可能反应路径中关键分子静电势、键长、键角、Mulliken 电荷分布以及反应所需能垒变化的基础上[13][14],结合实验结果,探讨了 CO₂吸收过程中复配醇胺溶液间的协同作用机制,确定了 MDEA 基复配醇胺溶液直接捕捉 CO₂、PZ 催化 MDEA 吸收 CO₂的主要反应路径。

2. 装置与数据处理

2.1. 实验试剂

N-甲基二乙醇胺(MDEA),山东畅荣化工科技有限公司;对二氮己环(PZ)化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硫酸(H₂SO₄),国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制;所用气体为高纯 CO₂、N₂,99.99%,上海浦江特种气体有限公司。

2.2 实验装置

如图 1 所示, 为所使用的 CO₂ 吸收反应装置。

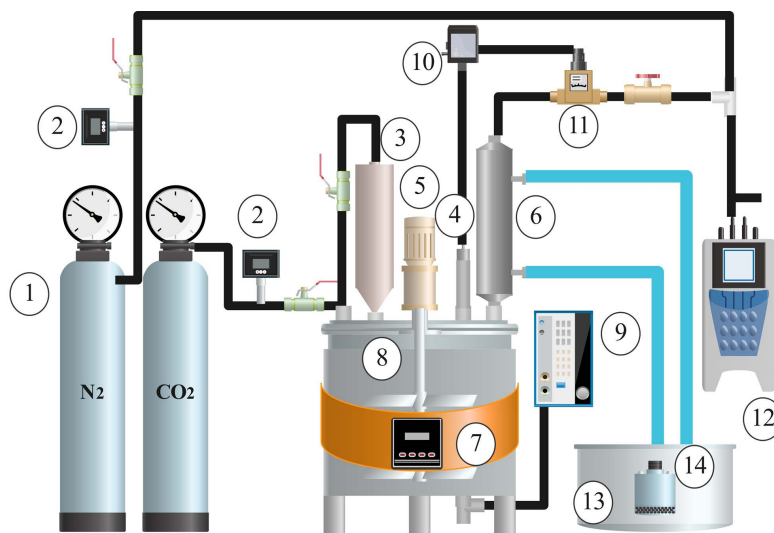


Figure 1. CO₂ absorption experimental setup. 1—cylinder, 2—mass flow controller, 3—liquid filling tank, 4—pressure transmitter, 5—electric stirring device, 6—condenser, 7—electric heating jacket, 8—reaction tank, 9—thermocouple, 10—PID controller, 11—proportional valves, 12—flue gas analyzer, 13—thermostatic barrel, 14—circulating pumps

图 1. CO₂ 吸收实验装置图。1、钢瓶；2、质量流量控制器；3、加液罐；4、压力变送器；5、电动搅拌装置；6、冷凝器；7、电加热套；8、反应罐；9、热电偶；10、PID 控制器；11、比例阀；12、烟气分析仪；13、恒温桶；14、循环水泵

2.3. 数据处理

2.3.1. 数据处理方法

CO₂ 吸收速率 v_{CO_2} :

单位时间内, 单位体积吸收液在单位面积上吸收 CO₂ 速率, $\text{molCO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \text{吸收液} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

$$v_{\text{CO}_2} = \frac{Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}}{V_0 \times 22.4 \times A \frac{273}{T + 273}} \quad (1)$$

$$Q_{\text{out}} = \frac{Q_{\text{N}_2, \text{in}} * \omega}{1 - \omega} \quad (2)$$

式中, Q_{in} 表示 CO₂ 的进气流量(L/min); Q_{out} 表示 CO₂ 的出气流量(L/min); V_0 表示吸收液体积, L; T 为室温, °C; $Q_{\text{N}_2, \text{in}}$ 表示吸收实验 N₂ 的进气流量(L/min); ω 表示 CO₂ 烟气分析仪的示数(%); A 表示反应器内的气液接触面积, m²。

CO₂ 吸收量 M_{CO_2} :

吸收过程中, 不同时刻的吸收速率不同, 因此根据对吸收速率进行积分可算出吸收剂的吸收量 M_{CO_2} , $\text{molCO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \text{吸收液}$, 计算公式如下:

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{\int_0^t V_{\text{CO}_2} dt}{V \times 22.4} \times \frac{273}{T + 273} \quad (3)$$

式中, t 为吸收反应进行的时间, min。

CO₂解吸速率 γ_{CO_2} :

CO₂解吸速率 γ_{CO_2} 指单位时间内, 吸收液(富液)中 CO₂ 的析出量, molCO₂·L⁻¹吸收液·min⁻¹, 其表达式为:

$$\gamma_{\text{CO}_2} = \frac{Q_{\text{N}_2} \times \omega}{(1 - \omega) \times 22.4 \times V_1} \quad (4)$$

式中, Q_{N_2} 代表解吸实验中 N₂ 的进气流量, L/s; V_1 为解吸液体积, L。

CO₂解吸量 α_{CO_2} :

解吸过程中, 不同时刻的解吸速率不一样, 因此根据对解吸速率进行积分可算出吸收液的解吸量 α_{CO_2} , molCO₂·L⁻¹吸收液, 计算公式如下:

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{\int_0^t \gamma_{\text{CO}_2} dt}{V \times 22.4} \times \frac{273}{T + 273} \quad (5)$$

2.3.2. 计算研究方法

采用的是 Gaussian16 版, 并采用 GaussView 6.0.16 作为 Gaussian 的图形显示界面, 提供功能如构建计算模型、可视化计算结果(包括能量、优化过程、IRC 曲线、振动分析、电荷分布等)、提交计算任务和片段设置、绘制函数等值面和轨道、光谱绘制(UV-Vis、IR 等)。

并选用 SMD 模型考虑溶剂中水的影响, 模拟工况设置为 298.15 K 和 1atm。因为计算方法和基组的选取直接决定了量子化学计算的精度和耗时, 故选用“B3LYP/6-31+G(d)”方法对每一个结构都进行了构型优化和频率分析, 将频率计算得到的.out 文件所得结果导入 GaussView, 在“results”中选择“vibrations”来查看虚频个数, 反应物和产物没有虚频, 过渡态有且仅有一个虚频, 且虚频振动方向指向反应方向。然后用更高级别的方法、基组(本章使用的是 M06-2X/6-311++G(d,p))进行单点能的计算, 最后使用 IRC 计算来验证优化后的过渡态结构与反应物和产物之间的正确联系。

反应过程中的吉布斯自由能(G)通过以下公式得到:

$$G = G_o + G_s + 1.89 \quad (5)$$

式中, G_o 表示溶质在 1atm 气相下的自由能, G_s 表示隐式溶剂模型下计算的溶解自由能, 1.89 kcal/mol 意味着气体 1atm→1M 浓度改变对应的自由能变。

3. 结果与讨论

3.1. PZ-MDEA 捕集 CO₂ 反应路径分析

表 1 为复配溶液反应吸收方程及能垒, 可以看出 PZ-MDEA 吸收二氧化碳所涉及的全部反应过程, 图 2 为 PZ + MDEA 直接捕集 CO₂ 的能量变化图, 可以清楚的看到 PZ 直接与 CO₂ 反应生成两性离子所需的能量最少, 为 3.51 kJ/mol, 而 MDEA、PZ 与溶解 CO₂ 反应生成碳酸氢盐和质子化胺的反应涉及到多次成键和断键, 耗能高, 反应活化能分别为 32.77 kJ/mol 和 31.74 kJ/mol, 对比发现均高于 PZ 直接吸收 CO₂ 所需的活化能。因此, PZ 直接吸收 CO₂ 生成两性离子(PZH⁺COO⁻)是 PZ-MDEA 混合醇胺溶液捕集 CO₂ 最主要的反应路径。

图 3 为 PZH⁺COO⁻去质子化反应的反应能垒图路径 5 和路径 6 的反应活化能分别为 3.46、5.42 kJ/mol, PZH⁺COO⁻与 MDEA 反应的能垒更低说明两性离子与 MDEA 的反应更容易发生, 而且 PZ 的添加大大降低了 MDEA 质子化所需的活化能。路径 6 的发生所需克服的反应能垒为 153.79 kJ/mol, 远高于式 R4 和式 R6, 故反应较难发生。通过对比可以看出式 R6 所需的活化能最低, 对两性离子去质子化反应速率具有主要贡献作用。基于反应平衡状态分析发现其产物 PZCOO⁻还会抑制式 R4 的进行。因此 PZ-MDEA 混合醇胺溶液吸收 CO₂ 的反应主要是通过 PZ 活化 MDEA 吸收 CO₂, 使 MDEA 利用率和 CO₂ 吸收速率得到提高。

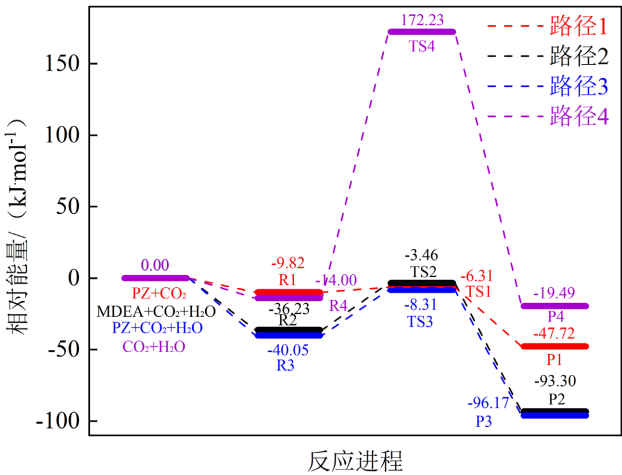


Figure 2. Reaction energy base diagram of CO₂ capture
图 2. CO₂ 捕集的反应能垒图

Table 1. Absorption reaction equation and energy barrier of the compound solution
表 1. 复配溶液吸收反应方程及能垒

序号	反应方程	反应能垒(kJ/mol)
R1	$\text{MDEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MDEAH}^+ + \text{HCO}_3^-$	32.77
R2	$\text{PZ} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{PZH} + \text{COO}^-$	3.51
R3	$\text{PZ} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PZH}^+ + \text{HCO}_3^-$	31.74
R4	$\text{PZH}^+ \text{COO}^- + \text{PZ} \rightleftharpoons \text{PZH}^+ + \text{PZCOO}^-$	5.42
R5	$\text{PZH}^+ \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PZCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	153.79
R6	$\text{PZH}^+ \text{COO}^- + \text{MDEA} \rightleftharpoons \text{MDEAH}^+ + \text{PZCOO}^-$	3.46

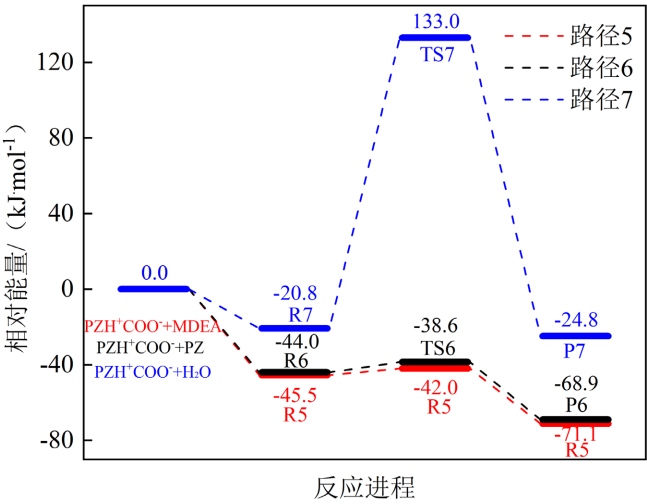


Figure 3. Reaction energy base diagram of PZH + COO-deprotonation reaction
图 3. PZH + COO-去质子化反应的反应能垒图

3.2. PZ-MDEA 静电势分析

采用通过 Gaussian16 对分子范德华表面静电势分布进行计算，并对分子范德华表面静电势进行计算分析，选用 B3LYP/6-31+G(d)优化反应路径上的所有分子几何构型，并通过绘制填色图的方式实现电势分布可视化，该过程通过 Multiwfn 软件实现。常用的范德华表面定义为电子密度为 0.001 的等值面，因此首先在分子表面利用格点数据产生电子密度为 0.001 的等值面，再填入不同的颜色实现电子密度可视化区分，最终将颜色格式设置为过度以实现原子位置与电子密度的同步可视化。为了了解 PZ、MDEA、PZ + MDEA 分子表面的反应活性，分析了 PZ、MDEA、PZ + MDEA 在不同静电电位范围内的表面静电势和分子表面积分布。

结果分别如图 4 所示，蓝色区域静电势值为负，红色为正。PZ 的两个 N 原子都具有较强的电负性，N 原子上的 H 原子则展现了极强的正电性。MDEA 分子中也展现出类似的电负性特征，分子链段末端的 O 原子展现出较强的电负性，而羟基末端的 H 原子处出现较强的正电势，而内曲的 N 原子电负性较弱。PZ 中强正电势的点位数量与 MDEA 中强负电势的点位数量之比为 1:2，因此，复配体系中单体的组成应为 2 个 PZ 分子与 1 个 MDEA 分子互相连接形成的重复单元为最佳。

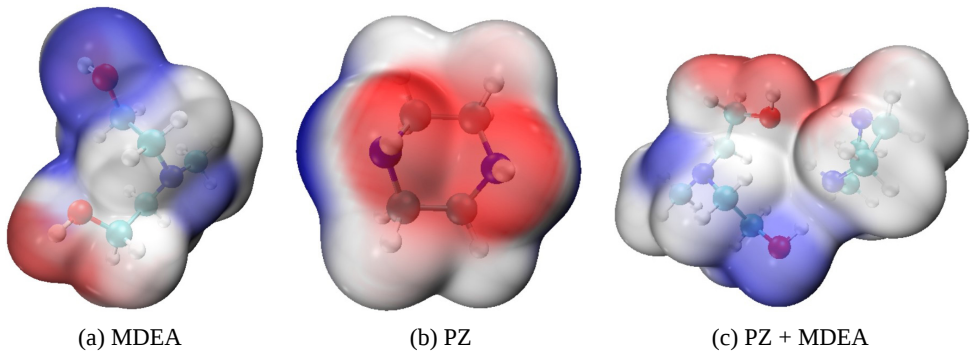


Figure 4. Electrostatic potential diagram of the molecular surface
图 4. 分子表面静电势图

3.3. PZ + MDEA 配比对 CO₂ 吸收性能影响

图 5 展示了不同 PZ + MDEA 配比对 CO₂ 负载和吸收速率的影响。可以看到，CO₂ 吸收速率和 CO₂

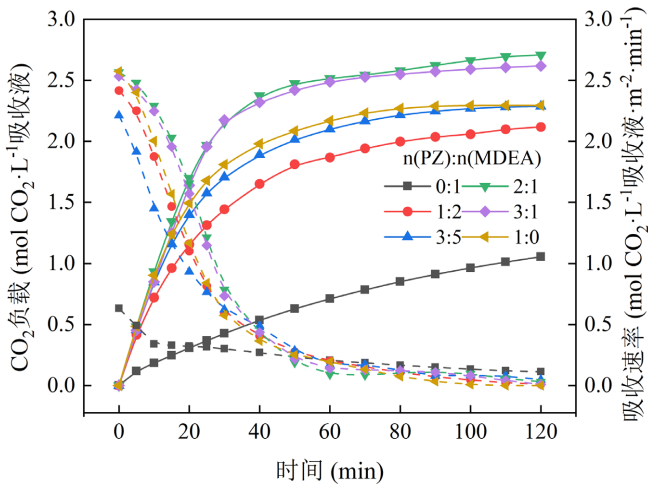


Figure 5. Effect of PZ + MDEA ratio on CO₂ loading and absorption rate
图 5. PZ + MDEA 配比对 CO₂ 负载和吸收速率的影响

负载会先随 PZ 占比的增加而增大, 直至 $n(\text{PZ}):n(\text{MDEA})$ 增大到 2:1 时, 吸收速率达到最高值, 为 $2.57 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{min})$, CO_2 负载达到 $2.71 \text{ mol}/\text{L}$, 分别比单一 MDEA 增长了 307.94%和 158.09%, 吸收速率与 PZ 相近, 但速率下降趋势更缓慢吸收时间长, 负载比 PZ 增加了 18.34%。当 PZ 比例进一步增加至 3:1 时, CO_2 吸收速率和负载反而下降。这说明在 $n(\text{PZ}):n(\text{MDEA})$ 为 2:1 时, PZ-MDEA 混合醇胺溶液达到了实验范围内的最佳 CO_2 吸收效果。

PZ-MDEA 混合醇胺溶液在不同配比下的 CO_2 吸收速率和负载均高于单一 MDEA, 且达到饱和状态所需的时间也较 MDEA 明显缩短, 这是由于在 PZ 与 MDEA 的混合溶液中, 由于 PZ 直接与 CO_2 的反应活化能较低, 反应 R5 可快速捕集溶液中的 CO_2 生成两性离子, 并通过反应 R6 直接与 MDEA 反应, 使 MDEA 完成质子化, 从而使 MDEA 在 MDEA + PZ 复合体系中可摆脱单一胺条件下 CO_2 水解的限速步骤, 因此大大加快溶液的吸收速率, 同时去质子化反应 R6 的主要产物 PZCOO^- 与溶液中的 PZH^+ 和 H_2O 反应可以实现 PZ 的循环再生, 保持 CO_2 的高效吸收, 同步提高复配溶液体系的吸收容量。

4. 结论

本研究基于 Gaussian16 软件对 PZ-MDEA 混合胺的实验结果对 PZ + MDEA 混合胺吸收 CO_2 的性能进行研究, 得出以下结论:

(1) 基于 Gaussian16 选用 B3LYP/6-31+G(d)方法和基组优化反应路径, 确定 PZ-MDEA- H_2O - CO_2 体系中主要反映路径为 PZ 直接吸收 CO_2 生成两性离子(PZH^+COO^-), 并通过 PZ 活化 MDEA 吸收 CO_2 。

(2) 通过 Gaussian16 对分子范德华表面静电势分布进行计算得出 PZ 中强正电势的点位数量与 MDEA 中强负电势的点位数量之比为 1:2, 该配比得到的复配单元组成与实验结果一致。

(3) PZ-MDEA- H_2O - CO_2 体系中, PZ:MDEA 最佳配比为 2:1, 吸收速率为 $2.57 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{min})$, CO_2 负载为 $2.71 \text{ mol}/\text{L}$, 较单一 MDEA 分别增长了 3.1 倍和 1.6 倍。

参考文献

- [1] Zhong, Z., Liao, Y. and Fu, D. (2020) Study on CO_2 Capture by Aails-Mdea Aqueous Solution in Packed Tower. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **450**, Article 012081. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/450/1/012081>
- [2] 何书申, 赵兵涛, 俞致远. 基于胺法的旋流喷淋气液吸收烟气 CO_2 的性能[J]. 上海理工大学学报, 2016, 38(1): 25-30+37.
- [3] 杨菲, 刘苗苗, 陆诗建, 等. 适用于烟气 CO_2 捕集的相变吸收剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(2): 113-120.
- [4] 黄修淞, 王淑娟, 许俊杰. CO_2 捕集与电化学还原利用集成系统研究综述[J]. 燃烧科学与技术, 2022, 28(06):679-686.
- [5] 康顺吉, 沈喜洲, 向丽. MDEA 及其复合胺溶液对 CO_2 吸收与解吸研究进展[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2019, 44(4): 124-130.
- [6] Yamada, H., Shimizu, S., Okabe, H., Matsuzaki, Y., Chowdhury, F.A. and Fujioka, Y. (2010) Prediction of the Basicity of Aqueous Amine Solutions and the Species Distribution in the Amine- H_2O - CO_2 System Using the COSMO-RS Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 2449-2455. <https://doi.org/10.1021/ie901185v>
- [7] 王婷婷. 计算研究溶剂及胺结构对有机胺吸收 CO_2 化学的影响[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [8] 王敏, 王展旭. 液-液相变溶剂捕集 CO_2 烟气技术的研究进展[J]. 化学工程师, 2018, 32(6): 52-56.
- [9] Hwang, G.S., Stowe, H.M., Paek, E. and Manogaran, D. (2015) Reaction Mechanisms of Aqueous Monoethanolamine with Carbon Dioxide: A Combined Quantum Chemical and Molecular Dynamics Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 831-839. <https://doi.org/10.1039/c4cp04518a>
- [10] 武洁, 周月桂, 金旭东, 等. 胺溶液吸收 CO_2 的量子化学分析[J]. 工程热物理学报, 2015(3): 668-672.
- [11] Wang, T., Liu, F., Ge, K. and Fang, M. (2017) Reaction Kinetics of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Solutions

- of Piperazine, N-(2-Aminoethyl) Ethanolamine and Their Blends. *Chemical Engineering Journal*, **314**, 123-131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.129>
- [12] Aroonwilas, A. and Tontiwachwuthikul, P. (1997) High-Efficiency Structured Packing for CO₂ Separation Using 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP). *Separation and Purification Technology*, **12**, 67-79. [https://doi.org/10.1016/s1383-5866\(97\)00037-3](https://doi.org/10.1016/s1383-5866(97)00037-3)
- [13] 林海周, 罗海中, 裴爱国, 等. 燃煤电厂烟气 MDEA-PZ 混合胺法碳捕集工艺模拟分析[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 457-466.
- [14] Akeeb, O., Wang, L., Xie, W., Davis, R., Alkasrawi, M. and Toan, S. (2022) Post-Combustion CO₂ Capture via a Variety of Temperature Ranges and Material Adsorption Process: A Review. *Journal of Environmental Management*, **313**, Article 115026. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115026>