

华北电力大学

专业硕士学位论文

混合多胺 CO₂ 吸收剂搭配设计及再生催化
剂筛选

**Design of hybrid polyamine CO₂ absorber pairing
and screening of regeneration catalysts**

于康海

2024 年 5 月

国内图书分类号：X51
国际图书分类号：620

学校代码：10079
密级：公开

专业硕士学位论文

混合多胺 CO₂ 吸收剂搭配设计及再生催化 剂筛选

硕士研究生：于康海
导师：付文锋
企业导师：仲博学
申请学位：能源动力硕士
专业领域：能源动力
培养方式：全日制
所在院系：动力工程系
答辩日期：2024年5月23日
授予学位单位：华北电力大学

Classified Index: X51

U.D.C: 620

Thesis for the Professional Master's Degree

**Design of hybrid polyamine CO₂ absorber pairing
and screening of regeneration catalysts**

Candidate:	Yu Kanghai
Supervisor:	Fu Wenfeng
Enterprise Mentors:	Zhong Boxue
Academic Degree Applied for:	Master of Energy Power
Speciality Field:	Energy and Power
Training Mode:	Full-time
School:	School of Energy Power and Mechanical Engineering
Date of Defence:	May, 2023
Degree-Conferring-Institution:	North China Electric Power University

摘 要

为应对全球气候变暖问题，发展经济、高效的燃煤电厂 CO₂ 减排技术刻不容缓，碳捕集、利用和封存(CCUS)技术被认为是一种有效解决方案。在各种碳捕集技术中，利用有机胺吸收剂的燃烧后化学吸收法是目前最成熟、最常用的技术，但其还存在着吸收容量不足、再生能耗过大等缺陷。针对这一问题，目前有混合多胺溶液和再生催化两个解决方向。但筛选混合多胺耗时耗力，新型催化剂开发不深，为此，本文对吸收解吸反应中的质子转移影响因素展开了系统的研究，通过研究不同体系吸收过程质子转移的能量变化和微观差异，确定了以氢键强度作为反应能垒的描述符，对混合多胺吸收速率进行预测，进行混合多胺的性能实验验证描述符可用性；选择单原子催化剂来催化再生过程，根据反应能筛选出性能更优的催化剂类型，并提出可用的筛选策略。

首先，选择五种典型单胺（MEA、PZ、DEA、DEEA、AMP）互相搭配，计算了共 20 种混合二胺、22 种混合三胺的质子转移反应能垒，通过 IGMH 方法研究转移前复合物相互作用，AIM 方法得到代表氢键强度的参数；寻找可以描述质子转移反应能垒的描述符，并通过混合四胺进行验证。结果表明，二胺体系下 PZ 是最佳的吸收速率促进剂，DEEA 对反应速率有一定抑制；N-H...N 型氢键主导了转移前复合物之间的相互作用，用代表氢键强度参数的电子密度、能量密度、势能密度与电子能垒做拟合，R² 均在 0.85 以上；三胺体系中，较弱氢键决定了质子转移的能垒，用同样的参数做拟合，R² 均在 0.8 以上；计算了五种混合四胺的能垒，用描述符进行预测，在低能垒区间的误差仅在 2kJ/mol 以内，预测效果好，得出 AMP-MEA 作为吸收主体和 PZ-DEEA 作为质子受体这一搭配，是较理想的混合多胺搭配组合。

然后，选择 MEA、PZ、AMP、DEEA 四种单胺，搭配出所计算的部分混合二胺和混合三胺，做完整的吸收解吸实验，用混合二胺和混合三胺的性能结果验证计算结果准确性，测定计算预测得到的混合四胺搭配吸收效果。结果表明，DEEA 因为其独特的反应机理有极好的负载能力但吸收速率慢，AMP 因为空间位阻效应在负载能力和解吸效率有很好表现，PZ 因为其两个 N-H 结构负载能力强、吸收速率快；PZ 的加入可以提升吸收剂负载能力，提高反应速率，与理论计算部分结果相符；DEEA 和 AMP 加入可以显著提高解吸率，降低能耗；预测的 MEA-AMP-PZ-DEEA 混合四胺搭配有较好的性能表现。

最后，在再生催化剂方面，搭建了 10 种单原子催化剂 TM1-N_x-C (TM=Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu, x=3, 4)，以催化 MEA 再生过程为例，计算了完整催化反应的反应能，完整催化反应分为两个循环反应，分别对比不同反应下催化剂的性能，并从氢键强度和催化剂本身性质出发，确定反应能的描述符。结果表明，在循环反应 1 中，单缺位中，Mn-N3-OH 表现出最为卓越的性能，在双缺位条件下，Mn-N4-OH 则展现出最佳的性能；对于循环反应 2，单缺位时，Co-N3-O 的性能表现较为出色；双缺位下，Ni-N4-O 则显示出最优的性能。对于循环反应 1，转移前复合物 O-H...N 的氢键强度可作为预测反应能的有效描述符，R² 达 0.87；而对于循环反应 2，催化剂的固有属性，如 O 原子的 ADCH 电荷以及 TM-O 键长，与反应能显示出较强的相关性，R² 均达 0.91。

关键词：混合多胺 CO₂ 吸收剂；密度泛函理论；质子转移；氢键强度；再生过程催化

Abstract

To tackle the pressing issue of global climate change, it is imperative to devise economically viable CO₂ reduction technologies specifically tailored for coal-fired power plants. Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technology stands out as a promising approach. Among the diverse carbon capture techniques available, the post-combustion chemical absorption method, which employs organic amine absorbents, currently stands as the most developed and widely adopted technology, but it still has shortcomings such as insufficient absorption capacity and excessive regeneration energy consumption. There are currently two directions to address this issue: mixed polyamine solutions and regenerative catalysis. However, screening for mixed polyamines is time-consuming and labor-intensive, and the development of new catalysts is not deep. Therefore, this article systematically studies the factors affecting proton transfer in absorption-desorption reactions. By studying the energy changes and microscopic differences of proton transfer during absorption processes in different systems, a descriptor using hydrogen bond strength as the reaction energy barrier is determined to predict the absorption rate of mixed polyamines, and performance experiments of mixed polyamines are conducted to verify the usability of the descriptor; Select single atom catalysts to catalyze the regeneration process, screen out catalyst types with better performance based on reaction energy, and propose available screening strategies.

Firstly, five typical monoamines (MEA, PZ, DEA, DEEA, AMP) were selected to complement each other, and the proton transfer reaction energy barriers of 20 mixed diamines and 22 mixed triamines were calculated. The pre-transfer complex interactions were studied using the IGMH method, and the parameters representing hydrogen bond strength were obtained using the AIM method; Search for descriptors that can describe the energy barrier of proton transfer reactions and verify them by mixing tetraamines. The results indicate that PZ is the optimal absorption rate promoter in the diamine system, while DEEA has a certain inhibitory effect on the reaction rate; The N-H \cdots N-type hydrogen bonding dominates the interaction between the pre-transfer complexes. The electron density, energy density, and potential energy density, which represent the strength parameters of the hydrogen bonding, are used to fit the electron energy barrier. The R^2 values are all above 0.85; In the triamine system, weak hydrogen bonds determine the energy barrier for proton transfer. Using

the same parameters for fitting, R^2 is above 0.8; The energy barriers of five mixed tetraamines were calculated and predicted using descriptors. The error in the low energy barrier range was only within 2kJ/mol, indicating good prediction performance. It was found that the combination of AMP-MEA as the absorption host and PZ-DEEA as the proton acceptor is an ideal combination of mixed polyamines.

Then, four monoamines, MEA, PZ, AMP, and DEEA, were selected to match the calculated partially mixed diamine and mixed triamine. A complete absorption and desorption experiment was conducted, and the accuracy of the calculation results was verified by the performance results of the mixed diamine and mixed triamine. The predicted absorption effect of the mixed tetramine was measured. The results indicate that DEEA has excellent loading capacity but slow absorption rate due to its unique reaction mechanism, AMP has good performance in loading capacity and desorption efficiency due to steric hindrance effect, and PZ has strong loading capacity and fast absorption rate due to its two N-H structures; The addition of PZ can enhance the loading capacity of the absorbent and increase the reaction rate, which is consistent with the theoretical calculation results; The addition of DEEA and AMP can significantly improve the desorption rate and reduce energy consumption; The predicted MEA-AMP-PZ-DEEA mixed tetramine combination exhibits good performance.

Finally, in terms of regenerating catalysts, 10 single-atom catalysts TM1-N_x-C (TM=Mn, Fe, Co, Ni, and Cu, x=3,4) were constructed. Taking the catalytic MEA regeneration process as an example, the reaction energy of the complete catalytic reaction was calculated. The complete catalytic reaction was divided into two cyclic reactions, and the performance of the catalysts under different reactions was compared. The descriptor of the reaction energy was determined based on the hydrogen bond strength and the properties of the catalyst itself. The results showed that in cyclic reaction 1, Mn-N3-OH exhibited the most outstanding performance in single vacancies, while under double vacancy conditions, Mn-N4-OH exhibited the best performance; For cyclic reaction 2, the performance of Co-N3-O is superior when there is a single vacancy; Under dual vacancies, Ni-N4-O exhibits optimal performance. For cyclic reaction 1, the hydrogen bond strength of the pre-transfer complex O-H...N can serve as an effective descriptor for predicting reaction energy, with an R^2 of 0.87; For cyclic reaction 2, the inherent properties of the catalyst, such as the ADCH charge of the O atom and the TM-O bond length, show a strong correlation with the reaction energy, with R^2 reaching 0.91.

Keywords: Mixed polyamine CO₂ absorbent; Density functional theory; Proton transfer; Hydrogen bond strength; Catalytic regeneration process

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	I
第一章 绪论.....	1
1.1 课题背景及意义.....	1
1.2 碳捕集方法概述.....	2
1.3 国内外研究现状.....	4
1.3.1 混合多胺溶液.....	4
1.3.2 再生过程催化.....	7
1.4 本文研究内容.....	8
第二章 理论框架和分析方法.....	11
2.1 密度泛函理论.....	11
2.2 计算软件和设置.....	13
2.3 能量计算及微观分析.....	14
2.3.1 能量计算.....	14
2.3.2 IGMH 分析方法.....	14
2.3.3 AIM 分析方法.....	16
2.4 实验仪器、药品.....	17
2.5 实验数据处理方法.....	19
2.6 本章小结.....	20
第三章 氢键强度指导混合多胺溶液搭配理论计算.....	21
3.1 计算准备.....	21
3.1.1 模型建立.....	21
3.1.2 醇胺溶液吸收 CO ₂ 的反应机理.....	22
3.1.3 第一步反应计算.....	22
3.2 混合二胺反应能垒描述符搜寻.....	23
3.2.1 反应能垒.....	23
3.2.2 IGMH 弱相互作用分析.....	26
3.2.3 AIM 氢键强度分析.....	28
3.2.4 反应能垒描述符.....	30
3.3 混合三胺反应能垒描述符搜寻.....	31
3.3.1 反应能垒.....	32
3.3.2 IGMH 弱相互作用分析.....	34

3.3.3 AIM 氢键强度分析.....	36
3.3.4 反应能垒描述符.....	37
3.4 基于描述符预测混合四胺的能垒.....	38
3.5 本章小结.....	40
第四章 混合多胺溶液搭配设计实验.....	41
4.1 实验准备.....	41
4.1.1 实验装置连接.....	41
4.1.2 实验流程及要点.....	42
4.2 单胺溶液性能.....	44
4.3 混合二胺溶液性能.....	46
4.4 混合三胺溶液性能.....	49
4.5 混合四胺溶液性能.....	50
4.6 本章小结.....	50
第五章 再生过程催化剂材料筛选及微观分析.....	51
5.1 单原子催化剂结构和性质.....	51
5.2 单原子催化剂催化过程能量分析.....	53
5.2.1 循环反应 1 能量变化.....	54
5.2.2 循环反应 2 能量变化.....	54
5.3 单原子催化剂性能描述符.....	55
5.3.1 循环反应 1 描述符.....	55
5.3.2 循环反应 2 描述符.....	57
5.4 本章小结.....	60
第六章 结论与展望.....	61
6.1 结论.....	61
6.1 展望.....	62
参考文献.....	63
附录.....	75
攻读硕士学位期间发表的论文及其他成果.....	87
致谢.....	89
华北电力大学学位论文答辩委员会情况.....	91

第一章 绪论

1.1 课题背景及意义

随着现代工业文明的发展和工业门类的健全，能源开发和利用如火如荼，随之而来的，是不容忽视的严重全球变暖问题，温室气体排放量逐年上升使得过去八年成为全球有记录以来最暖的八年^[1]。大气中温室气体增多是全球变暖的主要原因，其中 CO₂ 占比最多^[2]。全球气温异常变化给生态环境带来了一系列恶劣影响，如冰川快速消融、海平面不断上升、极端天气频繁发生、生物多样性急剧减少、以及人类健康风险显著提升等。气候危机切实影响到人类的生产和生活。

近十年，世界和我国碳排放数据如图 1-1(a)(b)所示，除了疫情 2020 年，世界碳排放总量维持在高位并持续增长^[3]。2015 年巴黎气候大会上，近 200 个联合国缔约方共同达成了重要共识，一致通过了具有里程碑意义的《巴黎协定》。这一协定以国家自主减排为核心特征，对 2020 年后的国际气候变化治理进行了全面规划^[4]。《巴黎协定》明确设定了三个核心目标。其中，控温目标旨在将全球气温的平均上升幅度限制在远低于工业化前水平 2°C 之内，并进一步努力将这一上升幅度控制在 1.5°C 以下^[5]。2022 年，我国的碳排放数据达到了 11876.9 百万吨，占世界总排放的 30.2%，减排刻不容缓。2020 年 9 月 22 日，中国国家主席习近平在第七十五届联合国大会一般性辩论上发表重要讲话时，提出“中国将提高国家自主贡献力度，采取更加有力的政策和措施，二氧化碳排放力争于 2030 年前达到峰值，努力争取 2060 年前实现碳中和”。这些目标体现了全球及我国对于减缓气候变化的紧迫性和决心。

结合《BP 世界能源统计年鉴 2023》，2022 年世界和我国能源消费结构如图 1-1(c)(d)所示。可以看出，传统化石能源在我国一次能源消费中的占比高达 80.63%，其中煤炭占据主导地位，计算可得我国煤炭消费在化石能源中占比达到 68.79%，这一数字远高于全球的 32.68%。更为严重的是，煤炭在总能源中的占比高达 55.47%，超过了总量的一半，可以预见，我国当前的高碳能源结构在短期内难以改变，因此实现能源结构低碳转型以及达成碳中和目标所面临的任务十分艰巨。

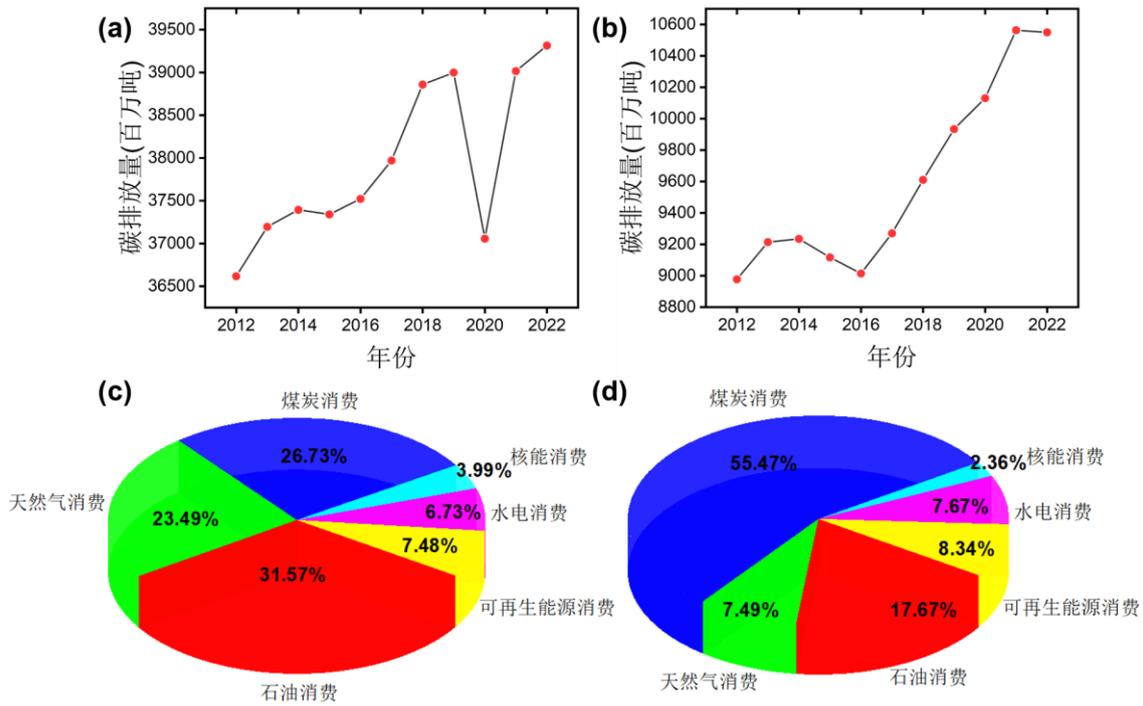


图 1-1 碳排放数据和能源结构 (a) 2012-2022 世界碳排放增长趋势；(b)2012-2022 我国碳排放增长趋势；(c)2022 年世界能源消费结构；(d) 2022 年我国能源消费结构。
 (数据来源：BP 世界能源统计年鉴 2023)

CCUS 技术在这一背景下被广泛研究和应用^[6]。CCUS，即碳捕集、利用与封存（Carbon Capture, Utilization and Storage）技术，是一种旨在减少二氧化碳排放的关键技术。这一技术通过将工业过程、化石能源利用或大气中的二氧化碳捕集下来，进行直接利用或注入地层，以实现二氧化碳的永久减排。目前，我国的能源结构依旧是以火力发电为主，占我国全口径发电量的 58.4%^[7]，燃煤电厂是我国主要的 CO₂ 排放源，针对燃煤电厂这种集中排放源，碳捕集技术能够有效降低 CO₂ 排放量^[8]。

1.2 碳捕集方法概述

CO₂ 捕集就是采用一定的技术途径或策略，将 CO₂ 从 CO₂ 源（燃煤电厂、大气、工业过程等）中分离出来，从提出到现在已有近百年的技术探索，尤其是近二十多年来的深入研究和项目开发，CO₂ 捕集技术已经取得了显著的进展。在工业应用中，为了有效减少烟气中的二氧化碳排放，主要提出了三种不同的方法：燃烧前捕集技术、燃烧后捕集技术以及富氧燃烧技术^[9]。

燃烧前捕集技术一般以整体煤气联合循环（IGCC）技术为基础，IGCC 厂不直接燃烧煤炭，而是在高温条件下与纯氧反应让煤炭气化成煤气，去除杂

质后进行发电，产物包括 CO_2 与 H_2 等，相较于燃烧后碳捕集，IGCC 能够得到浓度和压力更高的 CO_2 ，这让分离过程更加方便，使其成为目前运行成本最廉价的捕集技术^[10]。但由于传统电厂无法适用该技术，且重新建造 IGCC 电站的投资成本过高，其应用受到了很大限制^[11]。

富氧燃烧技术的原理在于提高燃烧空间的氧气浓度，进而增强燃烧速度和燃烧温度，这一操作使后续的烟气净化（如脱硫脱硝、 CO_2 捕集等）处理量减少，同时由于烟气量的减少促进了锅炉的效率得到提升^[12]。但是富氧燃烧技术也存在一定局限性，为了获得高纯度的氧气需要提高空分装置将空气中的 N_2 除去，这个过程需要消耗大量的能量，导致电厂的运营成本增加，同时，已建电厂的富氧燃烧改造难以实现^[13]。

燃烧后捕集 CO_2 技术是一种直接从燃煤电厂排放的烟气中分离并集中收集 CO_2 的方法。该技术的核心特点在于将 CO_2 捕集系统置于燃烧系统之后的尾部烟道，即在除尘、脱硫脱硝处理后的下游环节实施。较于其他技术，燃烧后碳捕集技术无需改造目前已经运行的燃烧方式和设备进行，具有较高灵活性，可以直接应用于已有的以化石燃料为主的发电厂，是目前应用最为广泛的 CO_2 捕集技术^[14]。一般火电厂碳捕集吸收工艺和设备如图 1-2 所示。

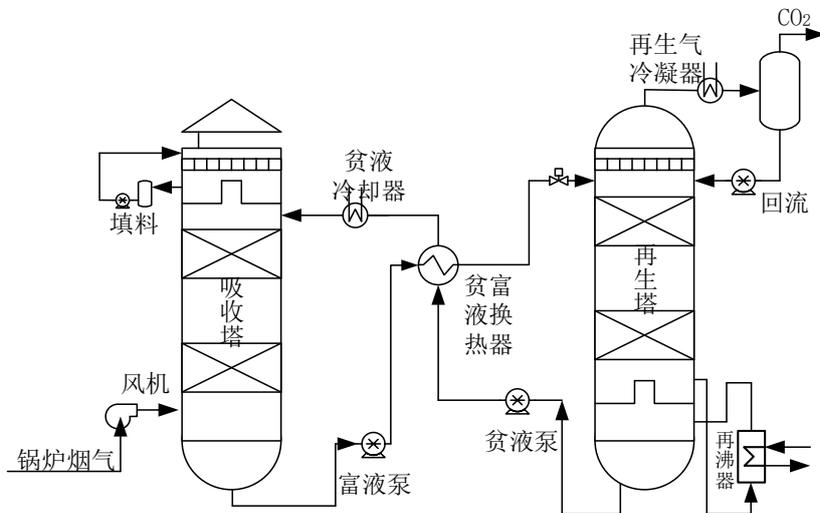


图 1-2 基于 MEA 溶液的捕碳系统流程

燃烧后碳捕集目前研究及应用的主要方法有化学吸收法^[15]、物理吸附法^[16]以及膜分离法^[17]等，其中应用最为广泛的是化学吸收法，其回收率高、稳定性好、工艺流程简单。采用化学吸收法进行捕集，实际上是在吸收剂与烟气接触的过程中，利用吸收剂的碱性与 CO_2 发生化学反应，生成不稳定的反应产物，随后，在特定条件下产物分解再生出高纯度的 CO_2 ，这一过程实现了对 CO_2 的选择性吸收和再生捕集，达到将 CO_2 从烟气中分离的目的。化学吸收法

所使用的常见吸收剂主要包括如下几类：有机胺水溶液、氨水溶液、强碱溶液等，其中利用有机胺溶液的化学吸收法已有一定规模的工业应用。目前，国内外已有大规模的火电厂碳捕集项目，比如：国家能源集团泰州发电有限公司 $50 \times 10^4 \text{t/a}$ 的煤电碳捕集示范项目^[18]；国家能源集团国华电力锦界电厂 $15 \times 10^4 \text{t/a}$ 的燃烧后 CO_2 捕集、驱油与封存全流程示范项目^[19]；河北建滔能源发展有限公司年捕集 $20 \times 10^4 \text{t/a}$ 煤锅炉全烟气低浓度碳捕集工程^[20]等，这些项目为碳捕集应用实践提供了指导意义。

在已开发的有机胺中，根据氨 (NH_3) 中 N 原子上被取代 H 的个数，单胺主要被分为伯胺（化学通式： RNH_2 ）、仲胺 (RNH) 和叔胺 (RN)。伯胺和仲胺因其较高吸收速率和合理的价格而备受青睐。然而，它们也存在一些局限性，如设备易受腐蚀、溶剂易降解和挥发，以及再生能耗较高等问题^[21]；而叔胺与 CO_2 反应热要低于生成氨基甲酸盐的反应热，是因为其结构的氮原子上没有氢原子，与 CO_2 反应生成物是碳酸氢盐^[22]，相比之下，叔胺虽然吸收速率较慢，但具有较低的再生能耗和出色化学稳定性。此外，空间位阻胺因其独特的空间位阻效应，能够加快 CO_2 的吸收速率，并生成不稳定的中间产物，从而有助于降低再生能耗，比如 AMP^[23]，尽管位阻胺价格较高，但其性能优势使其在某些应用中成为优选。环状胺、烯胺等其他类型的可替代胺也为 CO_2 捕获工艺提供了更多选择，除新型胺开发之外，其他创新方法也被提出以增强 CO_2 吸收，比如混合多胺溶液、开发离子液体^[24,25]、利用纳米催化剂^[26]、开发无水吸收剂^[27]等。

1.3 国内外研究现状

1.3.1 混合多胺溶液

为克服生产应用中单胺吸收 CO_2 带来的不同困难，Chakravarty 等人于上世纪八十年代提出了混合多胺的概念^[28]。混合多胺一般通过混合伯/仲胺与叔/位阻胺来实现，该策略有效结合了不同胺的优点，达到高速率、高负荷、低能耗的目标，弥补单胺缺陷，能够显著提升吸收体系的捕集性能。典型的，MDEA 是首个被提出用于与伯胺等动力学有优势的胺相结合以提高 CO_2 吸收速率、降低能耗的叔胺，比如 Naami A^[29]对 23/7%wt 配比混合的 MDEA-MEA 溶液进行中试发现了极佳的传质性能和再生能力；由于 PZ 分子结构中含有 2NH，在同样条件下其对 CO_2 的吸收容量高，反应速率快，因此 PZ 一般被用作吸收促进剂，比如 Yang^[30]等提出了 AMP-PZ 混合水溶剂，提高了单 AMP 的吸收容量，同时再生能耗较 30%wt MEA 降低了 33%^[31]。

为了得到性能更加优异的混合二胺方案，大量实验和模拟研究聚焦不同的性能参数，得到了相应结论。Guo^[32]等人测量了不同 CO₂ 分压和温度条件下的 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇 (AEEA)、AEEA-MDEA 和 AEEA-AMP 溶液的吸收性能，发现 MDEA (或 AMP) 在混合溶剂中含量增加可以加快吸收速率；Khan^[33]等人实验测得 PZ 组分 (10wt%) 的 MDEA+PZ 获得极佳的吸收率和 0.78 mol 的 CO₂ 负载量，含 PZ 组分 (2wt%) 的 MDEA+PZ 可以达到最大再生效率 92.24%；Estrella^[34]研究了 6 种有机胺混合形成的二胺、三胺溶液在不同温度下的密度和黏度，得出了混合有机胺水溶液的密度经验公式和黏度经验公式；Choi^[35]等人发现相同条件下 MEA-AMP 混合溶剂的平衡溶解度比 MEA 提升了 51.2%；Hosseini-Ardali^[36]等人通过使用 Aspen 模拟，以不同比例的 PZ-MDEA 共混物为溶剂，在传统工艺流程图上进行优化，与传统工艺配置中的 MEA 相比显示出更高的能效；Sakwattanapong 和 Jiang 分别研究了二元混合溶剂 MDEA-MEA、DEA-MDEA 和 AMP-MEA，与单一 MEA 相比表现出更好吸收性能和更低再生能耗^[37,38]。Zhang^[39]等人使用 ¹³C NMR 技术研究了负载 CO₂ 的 1DMA2P-MEA 和 MEA-MDEA 混合溶液中的物种形成，发现有机胺混合溶剂中的碳酸氢盐浓度比工业 MEA 溶液中的碳酸氢盐浓度大得多，从再生机理看意味着混合溶剂再生能耗较低；Wang^[40]通过 DFT 计算了 PZ-AEEA 混合胺的反应速率常数与反应机制，揭示了 PZ 促进反应发生的机制。

相变吸收剂也是目前混合胺溶液研究的热门，因其吸收 CO₂ 后出现吸收剂 (贫相) 和吸收产物 (富相) 的分相现象而得名，CO₂ 富集于其中一相成为富液相，仅把富液送入再生塔进行解吸反应，减少总体处理量降低再生能耗。Zhang^[41]等人研究了由三乙烯四胺 (TETA) 和 N,N-二甲基环己胺混合的相变吸收剂，其再生能耗约为 2.07GJ/t CO₂，并通过 ¹³C NMR 分析提出了其相变机制中 TETA 与 CO₂ 反应的两性离子过程至关重要；Wang^[42]等将硫代环丁砜作为相分离剂和物理活化剂加入 DEEA-TETA 吸收剂，二氧化碳负载量提升至 4.92mol/L，再生热降至 1.81GJ/t CO₂，比 5M 单乙醇胺系统低 54.6%；Svendsen^[43]将 MAPA 和 DEEA 混合，构建液-液相变吸收体系，通过中试实验得到该体系的再生能耗约为 2.2-2.4 GJ/t CO₂；Xu^[44]采用 1,4-丁二胺 (BDA) 和 DEEA 混合成两相吸收剂，得到 BDA:DEEA=1:2 时为最佳配比，吸收饱和后大部分 CO₂ 产物在下层富液相，有利于降低能耗。

混合二胺研究表明单胺优势互相协同、缺陷互相弥补，有团队预想混合三胺溶剂捕获 CO₂ 的性能可能更加良好。Rebolledo-Libreros^[45]等人复配出 MDEA-DEA-AMP (32.5wt%:12.5wt%:4,6,10wt%) 溶剂，实验得出 CO₂ 的溶

解度均随温度的升高而降低，随 CO₂ 分压的升高而升高，随着 AMP 浓度的增加而增加；Nwaoha^[46]等人研究了在 90°C 的解吸温度下，不同摩尔比的 DETA（二亚乙基三胺）-MDEA-AMP（1-2：1-2：1.5kmol/m³）混合三胺溶液的再生性能，与 5M MEA 溶液相比，该混合胺溶剂的 CO₂ 解吸的能耗降低了 52.4–55.6%；Nwaoha^[47]的另一项研究中探讨了 MEA-AMP-PZ 混合溶剂的性能，与 5M MEA 相比，这种混合溶剂在再生过程中能耗减少了 50-54.5%，研究了该混合溶剂的吸收热，并借助动力学模型精确预测了它们的比热容^[48]。一年后，Nwaoha 进一步分析了 MEA-AMP-PZ 混合溶剂在水泥厂中的经济技术性能，并通过基于速率的过程模拟评估了 CO₂ 捕获性能，表明该混合溶剂的捕获成本低于 5M MEA 体系，具有显著的经济效益^[49]。Zhang^[50]等人研究了 MEA-MDEA-PZ 溶剂（3M：1.5M：1.5M）在 CO₂ 捕获过程中的协同机制，MDEA 的摩尔比越大产物中有更多的碳酸氢盐和更少的氨基甲酸酯，混合胺溶剂在 CO₂ 平衡溶解度、初始 CO₂ 吸收率和 CO₂ 吸收能力均表现出比 5M MEA 更好的性能，降低了 15.22–49.92% 的再生能耗。

更多已报道的混合多胺搭配及性能见表 1-1。

表 1-1 更多报道的混合胺搭配及实验性能

作者	多胺搭配	吸收性能	解吸性能
黄俊涛 ^[51]	MEA-1DMA2P-PZ	吸收量提高 25–37%	降低能耗 29.4–55.4%
刘珍珍 ^[52]	2.5mAMP+2mMEA	2.13molCO ₂ / kg amine	2.69GJ/tCO ₂
周旭萍 ^[53]	15%PZ+15%AEEA	0.89molCO ₂ / mol amine	3.64GJ/tCO ₂
陆诗建 ^[54]	32% MDEA+3% PZ	0.868molCO ₂ / mol amine	再生率 94.2%
刘记 ^[55]	20% MEA+5% DETA+5% PZ	0.391g CO ₂ / g amine	4.107 GJ/tCO ₂
Hadri N ^[56]	30% MEA	0.59 molCO ₂ / mol amine	4.363 GJ/tCO ₂

上述研究综述表明，混合多胺溶液作为一种创新性的 CO₂ 吸收剂，在近年来的实验研究中具有很大进展，通过不同胺类的协同作用，在吸收容量、再生能耗等重要指标上都体现了极佳的性能，从现实应用看，这一技术可以为工业碳捕集应用提供更高效、更经济的解决方案。

1.3.2 再生过程催化

胺溶液吸收 CO_2 的机理主要是利用胺分子中的氨基和 CO_2 进行化学反应，得到氨基甲酸酯或碳酸氢盐。这一步骤通常是可逆的，通过加热可以使反应逆向进行，从而释放 CO_2 并再生胺溶液。然而，传统的再生方法往往能耗较高，主要因为再生环境的温度一般超过了水的沸点导致吸收剂汽化，为有效解决这一问题，另一种降低再生能耗的方法被提出：通过在富胺溶剂中添加催化剂促进 CO_2 的解吸过程，可以加速氨基甲酸酯的分解，并在较低的温度下释放 CO_2 以降低能耗。研究高效的催化剂以降低再生能耗成为了研究的重点。

针对这一问题，最初，Feng^[57]等通过在吸收后胺溶液中滴入少量的弱酸来降低解吸环境的 pH 值，达到降低能耗的效果，但这一行为因弱酸与贫液难以分离反而对吸收剂的吸收性能造成了不良影响。后来，Idem 教授^[58,59]等创新地将两种固体酸催化剂（布伦斯特酸 HZSM-5 和路易斯酸 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）添加到 MEA 吸收剂中，在显著提高了 CO_2 的循环容量和吸收效率的同时，还降低了 27.5%~37.3% 的热负荷，并极大促进了解吸过程。之后，大量的以金属氧化物为主体的催化剂研究开始发展。

Yu^[60]开发了一种简便合成的稳健催化剂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以促进双相溶剂（如 TETA）和 DEEA 混合物）的再生，实验结果表明，在加入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后，二氧化碳再生速率提高到原来的 2.4 倍，相对能耗降低了 41.6%；Zhang^[61]等制备了过渡金属氧化物（CuO、NiO 和 Fe_2O_3 ）改性的介孔分子筛（KIT-6）催化剂用于催化 MEA 溶液的再生过程，提高了 CO_2 解吸速率，降低了能耗；Bhatt^[62-64]等测试金属氧化物催化剂（ Ag_2O 、 Nb_2O_5 、NiO、CuO 和 MnO_2 ）催化再生 MEA 溶液，结果表明所有催化剂均改善了 MEA 的再生性能，其中 Ag_2O 表现最佳，解吸的二氧化碳提高了 3.6 倍，解吸速率也更快；Bairq^[65]合成的 CMK-3 改性的催化剂显著降低了二氧化碳解吸所需的能量要求，与空白运行的单乙醇胺相比，CMK-3- SiO_2 提高解吸率 195% 并降低能量要求 37.41%；Chu^[66]等发现当三氧化钨（ WO_3 ）的添加浓度为 0.1mol/L 时，二氧化碳解吸效率可提高 18.8%。

除了金属氧化物，其他被证实性能优异的新类型催化剂也引入胺溶液再生。Huang^[67]采用水热法合成了 $\beta\text{-SBA-15}(\text{BS})$ ，并以此为载体制备新型的 Zr@BS 和 Fe-Zr@BS 催化剂用于胺溶剂再生，结果表明 Fe-Zr@BS 催化剂的催化性能优于其他催化剂，解吸率提高了 212%，能耗降低了 33%；Li^[68]等提出磺基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）来增强 Co-N-C 活性中心，合成了基于 COF 的 SAC 固体超强酸催化剂用于实现高效的催化溶剂再生，S-Co/NC 催化剂具有优异的反应动力学和反应

速率，比空白反应提高了 733%；Zhang X^[69]等提出了新颖酸碱双功能 Fe_2O_3 修饰 MCM-41 (M-Fe) 催化剂系统极大地提高了 CO_2 解吸性能至 206.3-337.1%；Xu 等提出了固体酸催化剂质子化的 Zeolite Socony Mobil-5 (HZSM-5) 将能耗降低 23.9%^[70]。

目前报道出的大部分再生催化剂都是金属氧化物或者改性的 COF，其催化原理本质上是酸性催化剂通过提供酸性质子，参与到氨基甲酸酯的分解反应，促进质子转移，有效降低活化能，进而降低再生温度和减少能耗。

1.4 本文研究内容

针对吸收剂本身的研究，主流的思路聚焦在开发新型吸收剂和混合胺溶液两条路径上，针对再生能耗高这一问题，大部分研究也着力开发有效降低能耗的催化剂上。通过大量文献调研总结出在混合多胺和再生催化剂研究上存在的问题有：

(1) 目前混合多胺的研究都局限在实验室里，对某种特定的搭配进行研究，想要快速筛选出工业可用的混合多胺搭配耗时耗力，目前没有一个高效的描述符来快速确定吸收剂的部分吸收性能；

(2) 胺溶液吸收 CO_2 的反应机理已被大部分团队证实，但很少研究聚焦在不同多胺机理中差异的质子转移过程，在量子化学计算方面，也很少有证实氢键强度与质子转移过程有无相关关系；

(3) 目前再生催化领域研究的催化剂类型还不够丰富，同时单原子催化剂被大部分团队证明有极好的催化效果^[71,72]，但其在 CO_2 吸收再生方面催化效果还未被研究，同时，催化效果与什么性质有关，如何增强催化能力，也是需要解决的理论问题。

针对上述存在的混合多胺溶液应用和再生催化剂开发的研究问题，本文围绕混合多胺搭配的理论指导和再生催化剂筛选办法两个问题，聚焦于反应机理中质子转移部分这一差异点，利用量子化学计算软件和波函数分析，从氢键强度出发，探寻影响质子转移过程的影响因素，得到新型高效且便捷使用的描述符，以期望通过加快质子转移过程得到更高性能的混合多胺搭配和单原子再生催化剂。研究思路和文章脉络如下图 1-3 所示：

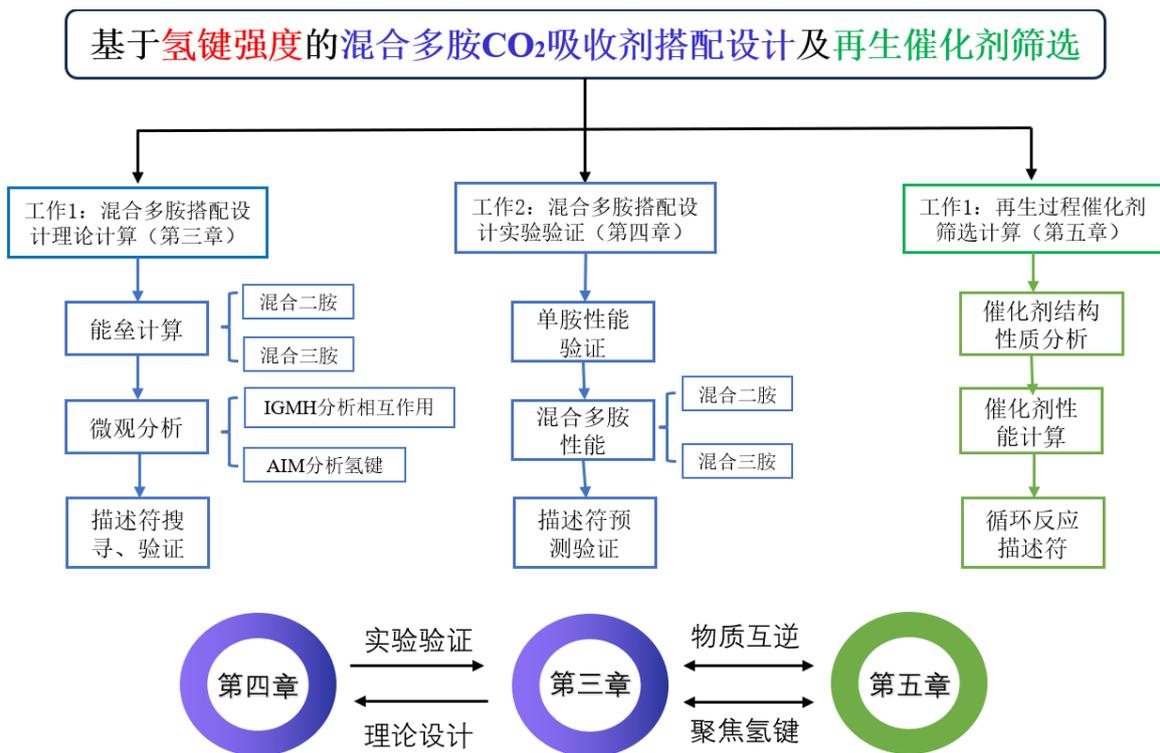


图 1-3 本文研究思路框架

文章的具体内容如下：

(1) 利用密度泛函理论计算了 20 种混合二胺、22 种混合三胺的质子转移反应能垒，确定了不同体系下的最佳搭配设计；通过 IGMH 方法计算了转移前复合物的弱相互作用，确定了 N-H...N 型氢键主导了其相互作用，并用 AIM 方法得到代表氢键强度的参数；运用线性拟合，证明了氢键强度和电子能垒之间具有极好的相关性，并计算了五种混合四胺的反应能垒进行了验证，结果表明氢键强度的参数可以进行质子转移反应能垒的预测；

(2) 对 MEA、PZ、AMP、DEEA 四种单胺和所计算的部分混合二胺和混合三胺，做完整的吸收解吸实验，用单胺实验结果验证实验操作和实验流程的准确性进行验证，用单体系混合二胺和混合三胺的性能结果验证计算结果的准确性，测定了预测的好性能的混合四胺的吸收效果；

(3) 搭建了 10 种单原子催化剂，以 MEA 为例，利用密度泛函理论计算了其催化反应的反应能，筛选出性能较好的催化剂；并用同样的思路，从氢键强度和催化剂本身性质出发，运用线性拟合办法，得到了两个循环反应的描述符，其与反应能之间有良好的相关性。

第二章 理论框架和分析方法

随着电子科学和数学应用的迅速发展，理论计算应用到化学领域也逐渐成熟，密度泛函理论、第一性原理、分子动力学等理论的发展也加速了计算化学的成熟，其中，密度泛函理论是一种以电子密度取代波函数为变量来描述多电子体系能量、电子结构的方法，常被用于研究各种材料的内在属性和应用潜力，在先进化学材料的预测和开发中有着重要的应用，通过实验性能测试、理论计算和分析方法结合起来，用于新型材料的开发和筛选成为更优的研究。

2.1 密度泛函理论

密度泛函理论 (Density Functional Theory, 简称 DFT) 是一种以电子密度为基本变量，旨在描述和预测多粒子体系的基态性质的理论框架，是现代量子化学计算的核心理论之一，目前已成为研究分子原子层次理论科学的有效手段^[73]。该理论的核心问题是求解 Schrödinger 方程中的波函数，薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ ，是描述微观粒子运动的二阶偏微分方程 (ψ -波函数、 E -体系能量、 \hat{H} -哈密顿量)，解方程可以得到波函数和对应的能，从而了解微观系统的性质。但是，由于波函数既包含原子核又包含电子的坐标，所以方程难以求解。科学家对其进行了一些简化处理。

在 1927 年，Thomas 和 Fermi^[74]分别采用量子统计的方法研究了均匀电子气体体系，这是一个电子间无相互作用并且电子密度均匀分布(处处相等)的理想模型,将体系波函数简化为基态下的电子密度 (\vec{n})，通过电子密度来表达体系的性质，从而将原本复杂的三维波函数问题转化为电子密度的三维问题。该模型的方程式为：

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) d^3r + Z \int \rho \frac{\rho(r)}{|r|} d^3r + \int d^3r \rho^{\frac{4}{3}}(r) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (2-1)$$

等号右边依次是局域动能表达、外场势能表达式、电子交换作用表达式、电子间的库仑相互作用能，方程忽略了电子之间的相互交换作用，不能直接用在化学领域。

在五十年代，Slater 考虑了电子间的交换相互作用，并在 Thomas 和 Fermi 的基础上对外电子势场求平均，进一步简化了问题。然而，这一阶段的密度泛函理论并未考虑关联作用。直到后来的 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程的出现，密度泛函理论才得以发展和广泛应用。

1964年, Hohenberg 和 Kohn^[75]在非均匀电子气模型基础上建立了一套更为精确的密度泛函理论, 提出了两个基本定理, 为计算多粒子体系电子结构性质奠定了基础^[76]。其中:

第一定理(唯一性定理)指出, 在不考虑自旋的情况下, 对于给定的外势场 $V(r)$, 多粒子关联体系的所有基态性质, 都可以由基态电子的密度分布 $\rho(r)$ 唯一确定; 第二定理(最小能量定理)则证明, 对于任意给定的外势场, 体系真实的基态能量 E_0 是电子密度函数的泛函的最小值, 体系基态能量对应的电子密度是基态的电子密度 $n_0(\vec{r})$ 。

基于此, 体系的总可以描述为:

$$E(\rho, V) = \int V(r)\rho(r)dr + T[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2-2)$$

等式右边从左到右依次是电子在外场中的电子势能、动能项、电子间的库伦作用项和交换关联相互作用项。

Hohenberg-Kohn 定理虽然确立了体系能量与基态电子密度之间的泛函关系, 但并未给出具体的能量泛函表达式。为解决 Hohenberg-Kohn 定理中的动能泛函, Kohn 和沈吕九在 1965 年提出了 Kohn-Sham 方程^[77], 这一方程为 DFT 计算提供了基础框架。通过将复杂多粒子体系的相互作用用一个无相互作用的简单体系来模拟, 方程给出了无相互作用体系基态电子密度的能量泛函。在此过程中, 多粒子体系中的相互作用项被整合到交换关联泛函中, 从而构建了体系能量与基态电子密度泛函之间的明确表达式。

$$\begin{aligned} E_{KS}[n(\vec{r})] &= T_S[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{ext}[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr' \\ &\quad + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + Exc[n(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2-3)$$

该方程将多电子体系的基态问题转化为单电子问题, 从而可以使用自洽场方法求解。Kohn-Sham 方程的核心是引入了一个无相互作用的参考系统, 使得真实的相互作用系统可以通过一个交换相关势来描述。

但在 Kohn-Sham 方程中, 交换关联泛函是未知的, 需要通过近似方法来求解。交换关联泛函表示多电子转化为多个无相互作用的单电子过程中所有的计算误差之和。目前常用的交换关联泛函包括局域密度近似(LDA)、广义梯度近似(GGA)和杂化泛函等, 泛函精度越高计算成本越高。杂化泛函是另一种改进 DFT 计算精度的方法, 它通过将 Hartree-Fock 交换能与 DFT 交换能进行混合来引入精确的交换能。杂化泛函中最著名的是 B3LYP。

B3LYP 泛函是将近似交换能泛函 B88 和近似关联能泛函 LYP 相结合作为 EXC,混入适当的精确交换 E_X^{exact} 得到的,其表达式为

$$E_X^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{exact} + b\Delta E_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSDA} \quad (2-4)$$

在此式中, $a \approx 0.2$, $b \approx 0.7$, $c \approx 0.8$ 。其中, 参数 a 表示该泛函的离域程度, 常被称为杂化系数, 参数 b 和 c 则反映了在 GGA 近似下梯度校正的影响。泛函名称 B3LYP 中, “B”和“LYP”分别代表交换能泛函 B88 和关联能泛函 LYP, 而“3”则指示了包含的参数数量。

2.2 计算软件和设置

本论文所有的计算都基于 Frank Neese 研究小组开发的计算软件 ORCA 5.0.3^[78]。ORCA 5.0.3 采用了先进的量子力学算法, 能够精确模拟分子体系的电子结构和反应过程, 支持多种量子化学方法能够满足不同研究需求; 初始结构的搭建和计算结果的可视化使用了 Gaussview5.0 软件和 Avogadro 软件; 使用 VMD^[79]程序对波函数分析结果进行可视化和绘图; 使用北京科音自然科学研究中心卢天开发的 Multiwfn 程序进行波函数分析^[80], Multiwfn 支持多种主流的量子化学计算软件输出的波函数文件, 内置了丰富的波函数分析方法, 比如电子密度分析、自然键轨道 (NBO) 分析、分子轨道分析、电荷分解分析 (CDA) 等。

在计算水平设置方面, 论文使用 B3LYP 广义函数结合 ma-def2-TZVP(-f) 基组(包括色散修正 DFT-D3)进行结构优化和频率分析^[81-84], 这是一种被证明对小型有机系统精确计算的计算水平, 特别是对于分子的结构优化和振动频率计算; ma-def2-TZVP(-f)属于 def2 系列基组的一部分, 其在描述电子密度时能提供良好的平衡, 特别是在描述核附近的紧密电子和远离核的弥散电子之间, 能够更准确地模拟分子的电子结构和性质。考虑到体系包含阴离子和弱相互作用引入了弥散函数, 同时加入了 RIJCOX 方法加快反应速度^[85]。

采用(Nudged Elastic Band Method) NEB-TS 方法计算质子传递过程的反应过渡态^[86]。通过检查过渡态虚频振动的方向来验证其搜寻结果的准确性: 过渡态结构频率需有且仅有一个足够大的虚频, 且该虚频的振动方向连接反应物和生成物; 反应发生在水溶液中, 因此要在计算中引入溶剂模型。隐式溶剂模型不具体描述溶质附近的溶剂分子的具体结构和分布, 而是把溶剂环境简单地当成可极化的连续介质来考虑, 可以表现溶剂的平均效应, 因此被广泛用于量子化学和分子模拟领域。本文采用 SMD (Solvation Model Based on Density) 溶剂化模型^[87], 因为它具有更好的非极性部分函数形式和参数过程。

2.3 能量计算及微观分析

2.3.1 能量计算

动力学上反应速率可以用电子能垒 E_b (kJ/mol) 反映, 并由方程给出

$$E_b = E_{TS} - E_{IS} \quad (2-5)$$

其中, E_{TS} ——过渡态的电子能量, kJ/mol;

E_{IS} ——反应物的电子能量, kJ/mol。

自由能垒 G_b (kJ/mol) 可以反映反应的难易程度, 逆向也可以反映再生的难度和耗热。由公式决定:

$$G_b = G_{TS} - G_{IS} \quad (2-6)$$

其中, G_{TS} ——反应过渡态的自由能, kJ/mol;

G_{IS} ——反应物的自由能, kJ/mol。

反应热(kJ/mol)由下式给出:

$$G_h = G_{FS} - G_{IS} \quad (2-7)$$

其中 G_{FS} ——产物的自由能, kJ/mol。

结构计算引入隐式溶剂模型会导致体系的势能面发生改变, 和势能面直接相关的, 比如单点能、极小点和过渡态结构、IRC、振动频率等也都会受到影响。因此溶剂化模型下体系的自由能 G (kcal/mol) 需要专门进行高精度计算, 由下式给出:

$$G = (E_{-gas-1} - G_{co}) + (E_{-sol} - E_{-gas-2}) + 1.89 \quad (2-8)$$

其中,

E_{-gas-1} ——气相 PWPB95^[88]水平下的单点能量, kcal/mol;

G_{co} ——液相 B3LYP 水平下进行 freq 计算时得到的自由能修正量;

E_{-sol} , E_{-gas-2} ——分别 wB97M-V^[89]水平下得到的液相和气相单点能量, 这两个能量值之差为溶质的溶解自由能, kcal/mol;

1.89 kcal 的值表示溶质分子在 1atm 气相状态下转移到溶剂中形成 1M 的溶剂化状态所经历的自由能变。

2.3.2 IGMH 分析方法

IGMH(Independent gradient model based on Hirshfeld partition)是基于 Hirshfeld 的独立梯度模型^[90], 这是卢天团队提出的对 2017 年 IGM 方法的重要改良。分子间的相互作用对于理解物质的性质、反应机制和材料设计至关重要。独立梯度模型则是基于分子中原子间相互作用能的梯度变化, 通过计算梯

度的大小和方向来评估原子间的相互作用强度和方向性，结合了量子化学计算和分子几何分析，提供了一种直观的方式来描述分子间的相互作用。

阐述 IGM 模型的基本思想。首先，定义 g 函数为：

$$\delta g(r) = g^{IGM}(r) - g(r) \quad (2-9)$$

其中：

$$g(r) = \left| \sum_i \nabla \rho_i^{free}(r) \right| \quad (2-10)$$

$$g^{IGM}(r) = \sum_i \left| \nabla \rho_i^{free}(r) \right| \quad (2-11)$$

r 为笛卡尔坐标向量， ρ_i^{free} 表示原子 i 在自由状态下的球平均密度。

定义片段间相互作用的散射效应为：

$$\delta g^{inter}(r) = g^{IGM,inter}(r) - g^{inter}(r) \quad (2-12)$$

其中， $g^{IGM,inter}$ 是所有片段密度梯度大小的和， g^{inter} 是所有片段密度梯度叠加的大小的和。该参数能够合理地揭示片段间的相互作用，从其定义中理解。其分量 g^{inter} 考虑了所研究片段密度梯度之间的符号抵消效应，而另一个分量 $g^{IGM,inter}$ 则完全忽略了这种抵消效应，显然它们的差异应该能够揭示片段在重叠区域内的相互作用。

最后为了揭示片段内部的相互作用，将互补效应定义为：

$$\delta g^{intra}(r) = \delta g(r) - \delta g^{inter}(r) \quad (2-13)$$

IGM 是纯粹基于原子在自由状态下的密度来定义的，即它是一种亲分子近似方法。考虑采用具有实际意义的电子密度来代入以上思路，即 Hirshfeld 划分，Hirshfeld 划分是一种基于电子密度的空间分割方法，它将分子中的电子密度空间划分为各个原子的贡献区域。这种划分方法既考虑了原子核的吸引作用，也考虑了电子云的排斥作用，也将实际的电子结构和化学环境考虑在内，因此能够较为准确地描述分子中原子间的相互作用。用这种方法得到的原子密度表示为：

$$\rho_i^{Hirsh}(r) = \rho(r) \omega_i(r) \quad (2-14)$$

$$\omega_i(r) = \frac{\rho_i^{free}(r)}{\rho_i^{pro}(r)} = \frac{\rho_i^{free}(r)}{\sum_j \rho_j^{free}(r)} \quad (2-15)$$

在 IGMH 的框架下，可以用来定量分析原子对两个片段之间相互作用的贡献。分别属于片段 A 和片段 B 的原子 i 和 j 之间的指数表示为：

$$\delta G_{i,j}^{pair} = \int \delta g_{i,j}(r) dr = \int [g_{i,j}^{IGM}(r) - g_{i,j}(r)] dr \quad i \in A, j \in B \quad (2-16)$$

其中：

$$g_{i,j}(r) = |\nabla \rho_i(r) + \nabla \rho_j(r)| \quad (2-17)$$

$$g_{i,j}^{IGM}(r) = |\nabla \rho_i(r)| + |\nabla \rho_j(r)| \quad (2-18)$$

可以定义原子对片段间相互作用的贡献百分比为：

$$\delta G_{i,j}^{pair}(\%) = \frac{\delta G_{i,j}^{pair}}{\sum_{k \in A} \sum_{l \in B} G_{k,l}^{pair}} \times 100\% \quad (2-19)$$

也可以利用原子效应用来定量测量原子对碎片间相互作用的重要性，例如，片段 A 中原子 i 对片段 A 和片段 B 相互作用的贡献为：

$$\delta G_i^{atom} = \sum_{j \in B} \delta G_{i,j}^{pair} \quad (2-20)$$

原子贡献的百分比为：

$$\delta G_i^{atom}(\%) = \frac{\delta G_i^{atom}}{\sum_{j \in A} \delta G_j^{atom}} \times 100\% \quad (2-21)$$

2.3.3 AIM 分析方法

AIM (Atoms in Molecules) 理论是由加拿大著名理论化学家教授 Bader 及其研究组于上世纪六十年代创建并发展起来的^[91,92]。主要是根据电子密度的拓扑性质分析化学键，分子稳定性及化学活性等，将分子的整体性质与构成分子的各个原子的性质紧密联系起来。拓扑分析主要是指获取临界点，以及获得连接临界点的拓扑路径。

临界点(Critical point, CP)是电子密度梯度的模为 0 的点，分四类，以(3,X)表示。电子密度 $\rho(r)$ 在三维空间的三个方向上的二阶导数构成了电子密度的 Hessian 矩阵，该矩阵的本征值个数为 3，并且满足 $\nabla^2 \rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ ， λ 为该点处电子密度 Hessian 矩阵的本征值。对于分子中的三维空间，临界点可以分为四类：

(3,-3)，所有本征值为负值，对应函数的局部极大点。电子密度函数在此临界点处为极大值，此点称为吸引子，通常出现在离原子核很近的位置。

(3,-1), 对应函数的二阶鞍点, 两个本征值为正。函数在一个方向曲率为正, 另两个方向为负。电子密度函数沿键径在此临界点处达到极小值, 通常出现在有相互作用的两个原子之间, 也被称为键临界点(BCP)。

(3,+1), 对应函数一阶鞍点, 两个本征值为负, 如同势能面上的过渡态。对于电子密度函数, 通常出现在环体系平面中, 如苯环的中心。

(3,+3), 对应函数的局部极小点, 所有本征值为负。电子密度函数在此临界点处为极小值, 通常出现在笼状体系中。

拓扑路径是连接临界点的路径。一般比较关注的是(3,-1)与(3,-3)之间的路径, 沿着(3,-1)的 Hessian 矩阵本征值为正的本征向量方向分别向前和向后出发, 顺着梯度方向不断前进就能找到两个(3,-3), 而经过的轨迹就是拓扑路径。对于电子密度函数, 这样的拓扑路径近似于化学键, 因此称为键径。

2.4 实验仪器、药品

CO₂ 吸收过程和解吸过程实验所用的所有实验仪器型号的商家来源如表 2-1 所示:

表 2-1 实验仪器型号及来源

实验仪器	型号	来源
电子分析天平	FA1604A	上海精天电子仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海新苗医疗器械制造有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
质量流量控制器 (MFC)	CS200A	北京七星华创电子股份有限公司
质量流量计 (MFM)	CS22A	北京七星华创电子股份有限公司
三口球型烧瓶	200ml	天津市奥淇洛谱商贸有限公司
锥形瓶	25ml	天津市奥淇洛谱商贸有限公司
超声波清洗仪	KQ400E	昆山市超声仪器有限公司
冷凝管	——	天津市奥淇洛谱商贸有限公司
干燥管	——	天津市奥淇洛谱商贸有限公司
转子	——	天津市奥淇洛谱商贸有限公司
其它	一次性滴管、搅拌棒等	

电子分析天平的量程为 0-500g, 其精度达 $\pm 0.1\text{mg}$, 质量流量控制器(MFC)和质量流量计(MFM)的规格为 0-200mL/min, 精度为 $\pm 1.0\% \text{S.P.} (\geq 35\% \text{F.S.},$ 满量程值)、 $\pm 0.35\% \text{F.S.} (< 35\% \text{F.S.})$, 线性精度为 $\pm 0.5\% \text{F.S.}$, 重复精度为 $\pm 0.2\% \text{F.S.}$, 响应时间 $\leq 1\text{s}$, 确保了流量测量的准确性和稳定性。实验中, CO₂

的进气流量由 MFC 精确控制，固定为 100mL/min。装置出气口排出的 CO₂ 的体积流量由 MFM 测量并记录。所有连接管均使用聚四氟乙烯管，这种材料的热稳定性和化学稳定性可以得到良好的保持，保证气体通路的密封性。集热式恒温加热磁力搅拌器的温度控制精度为±0.1K。部分实验器材如图 2-1 所示。

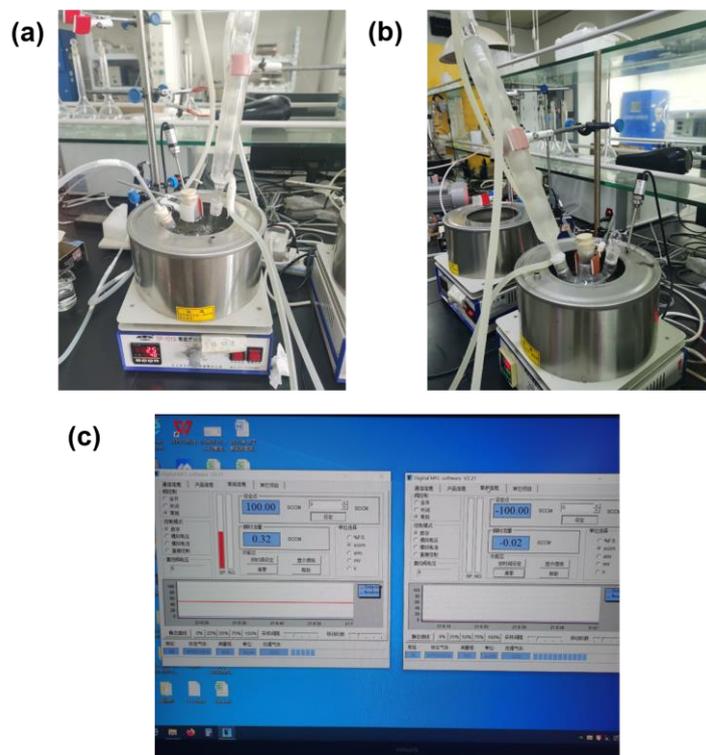


图 2-1 实验部分器材 (a) 集热式恒温加热磁力搅拌器，水浴，吸收实验用；(b) 集热式恒温加热磁力搅拌器，油浴，解吸实验用；(c) 质量流量控制器（MFC）

本实验所用的所有试剂来源如表 2-2 所示：

表 2-2 实验试剂及供应商

药品名称	分子质量	纯度	供应商
单乙醇胺（MEA）	61.08	>99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
哌嗪（PZ）	194.23	>99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
二乙氨基乙醇（DEEA）	117.19	>99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
2-氨基-2-甲基-1-丙醇	89.14	>99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
去离子水	18	——	华北电力大学环境工程系实验室

2.5 实验数据处理方法

吸收容量（也称负载）代表着胺溶液在特定条件下所能达到的最大气体吸收量，在本研究中，是指单位摩尔胺吸收剂的 CO_2 吸收量，即吸收的 CO_2 摩尔量与吸收剂中胺的摩尔量的比值。本实验利用纯 CO_2 气体进行吸收实验，负载计算方式如下：

定义 CO_2 的吸收量为 m_{xs}

$$m_{xs} = 273.15 \times \frac{44}{22.4} \times \left[\frac{v_0 C_0 t}{T_0} - \frac{\sum v_i C_i \Delta t}{T_1} \right] \quad (2-22)$$

其中： m_{xs} —— CO_2 的吸收量，g；

v_0 ——进气流量，ml/min；

v_i —— i 时刻出气流量，ml/min；

C_0 ——进气的 CO_2 体积浓度，%；

C_i —— i 时刻出气的 CO_2 体积浓度，%；

t ——反应时间；

T_0 和 T_1 ——进气和出气的温度，K。

CO_2 负载(mol CO_2 /mol amine)的定义如下：

$$\alpha = \frac{m_{xs}/44}{\sum m_i/M_i} \quad (2-23)$$

其中： m_i ——混合溶液各部分的质量，g；

M_i ——混合溶液各部分的摩尔质量。

CO_2 最大解吸量是指单位摩尔吸收剂解吸前、后的 CO_2 容量之差，即吸收剂经过再生后解吸出的 CO_2 量。由以下公式得出：

$$m_{jx} = 273.15 \times \frac{44}{22.4} \times \frac{\sum v_i C_i \Delta t}{T_1} \quad (2-24)$$

其中， m_{jx} —— CO_2 的吸收量，g。

CO_2 单位解吸量 β (mol CO_2 /mol amine)的定义如下：

$$\beta = \frac{m_{jx}/44}{\sum m_i/M_i} \quad (2-25)$$

利用 CO_2 最大解吸量与吸收负载之间的比值，可以有效地评估胺溶液的再生效果，定义解吸率 θ ：

$$\theta = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2-26)$$

本研究采用相同解吸时间下的耗电量作为能耗进行相对分析。在进行每组实验之前，将进行再生实验的油浴锅升温至 90℃，电表计数清零后，恒温加热一个小时，记录此时的电表数据作为空白组，同样进行再生实验时也记录下一个小时所耗费的电量，将二者之差作为该组的相对能耗数据。具体计算公式如下：

$$q = Q - Q_0 \quad (2-27)$$

其中， Q 是再生实验组的耗电量， Q_0 是空白组的耗电量。

2.6 本章小结

本章介绍了论文所采用的研究理论、计算公式以及实验用品、数据计算，阐述了密度泛函理论的主要内容，列举了论文理论计算部分所用软件及其实现功能，解释了微观分析方法 IGMH 和 AIM 的主要思想，给出了论文所用到的自由能垒、电子能垒和溶液条件下的溶质自由能等主要计算公式，为理论计算部分的研究工作奠定基础；还列举了论文实验部分工作所需的器材和药品，给出了所用实验数据的计算公式和原始数据来源，为论文的实验研究做好准备。

第三章 氢键强度指导混合多胺溶液搭配理论计算

在比较单胺溶液吸收剂与混合多胺时，发现混合多胺能够结合不同单胺的优势，因此受到实验研究与中试的广泛关注。然而，通过实验筛选特定工业条件下适用的混合多胺搭配，既耗时又费力。因此，从化学微观角度解析不同混合溶液的反应差异，对指导混合多胺的搭配设计具有重要意义。为了实现这一目标，本章借助密度泛函理论(DFT)，详细计算混合多胺在吸收二氧化碳时的质子转移过程。这一研究旨在寻找有效的描述符，以快速确定混合多胺的搭配设计。

3.1 计算准备

3.1.1 模型建立

在充分考虑单胺类型、实验热点和工业示范规模等因素下^[93]，选择了 MEA（单乙醇胺，伯胺）、DEA（二乙醇胺，仲胺）、DEEA(二乙氨基乙醇、叔胺)、PZ（哌嗪、环状二元仲胺）和 AMP（2-氨基-2-甲基-1-丙醇、空间位阻胺）五种单胺模型进行本章计算。首先计算得到了各自最稳定的单胺、两性离子结构，检查结构无虚频，通过 Multiwfn 计算出各结构的静电势分布^[94]，如图 3-1（a）（b）和附图 1。结合两性离子和单胺静电势分布和质子转移方向搭建反应的初始结构。

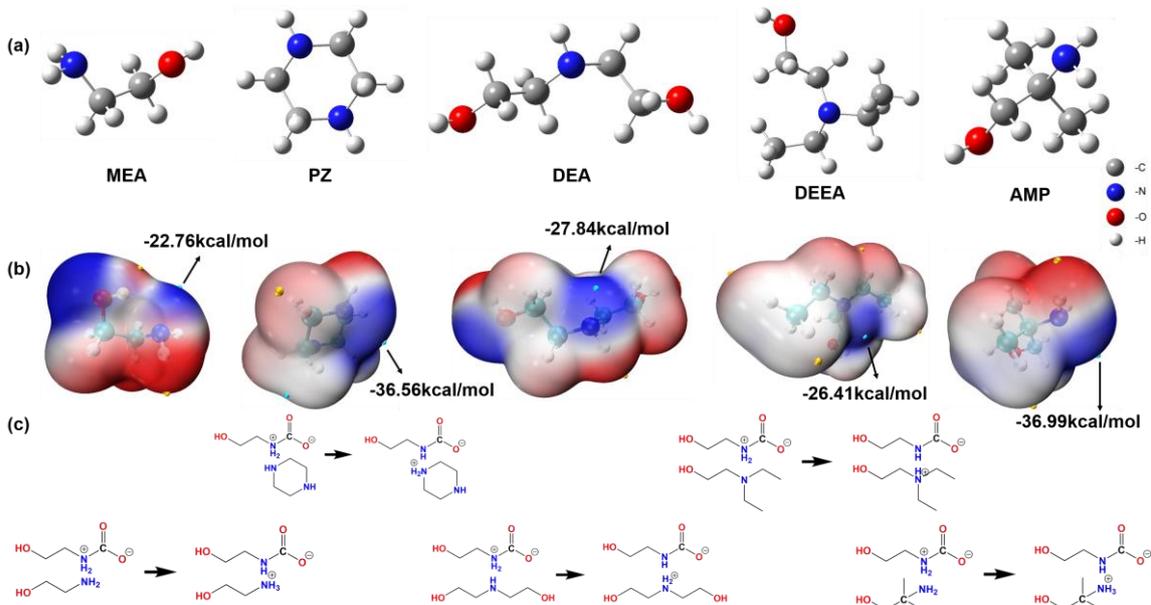


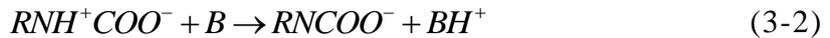
图 3-1 (a)优化后的单胺结构；(b)单胺的静电势分布；

(c)质子转移机理分子式，以 MEA^+COO^- 主导体系为例

3.1.2 醇胺溶液吸收 CO_2 的反应机理

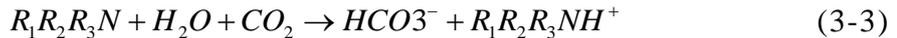
在本研究中采用了已被大量实验和理论计算所证实的两步反应机理^[95,96]：首先，单胺与 CO_2 发生反应，生成不稳定的两性离子结构；随后，N 上不稳定的质子转移到溶液中游离的单胺上，形成稳定的正负离子对。

这一机理适用于伯胺与仲胺，混合多胺同样遵循这一反应机制：



在式 3-2 中，B 为去质子化的碱性物质，比如 H_2O ， OH^- ，但是在胺溶液中， OH^- 的浓度低，水分子的碱性不够强，所以 B 为胺分子。

值得注意的是，叔胺与该反应机制存在显著差异。由于叔胺分子结构中不存在与氮原子直接相连的氢原子，叔胺与 CO_2 的反应需要水的参与，生成碳酸氢盐或碳酸盐^[97]。具体反应过程遵循以下机制：



因此在本次计算中，仅将叔胺作为质子受体进行处理。

在 B3LYP 水平下，计算得到了各反应物和生成物的结构，通过检查结构无虚频，保证能量最低为稳定结构，用 NEB-TS 方法得到各反应的过渡态，下文中，IS 表示反应物，FS 表示产物，TS 表示过渡态。

3.1.3 第一步反应计算

为了初步对比四个吸收单胺的性能差异，论文计算了它们各自与 CO_2 反应第一步的能量变化。将反应的能量变化见图 3-2，从自由能垒看，生成两性离子的过程是反应的决速步（高于表 3-1 中自我转移的自由能垒），两性离子能量高于反应物，是其结构不稳定的依据。根据电子能垒可以推测单胺这一步的反应速率，具体数据和顺序为： $\text{MEA}(9.51) < \text{DEA}(5.45) < \text{AMP}(3.40) < \text{PZ}(1.99)$ 。

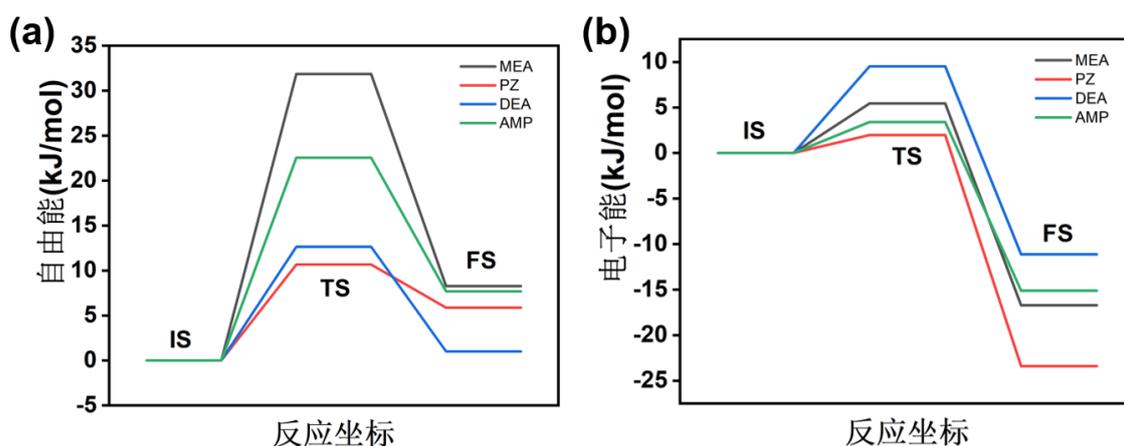


图 3-2 单胺生成两性离子能量变化

3.2 混合二胺反应能垒描述符搜寻

3.2.1 反应能垒

计算了以 MEA^+COO^- 、 PZH^+COO^- 、 $\text{DEAH}^+\text{COO}^-$ 、 $\text{AMPH}^+\text{COO}^-$ 为主导的质子转移体系共二十种，通过公式得到了各自的自由能、自由能垒和电子能垒，各反应过渡态的虚频均大于 400 cm^{-1} 甚至超过 1000 cm^{-1} ，表明该过渡态的形成趋势很明显。

表 3-1 混合二胺体系质子转移过程能量数据

质子供体	质子受体	电子能垒 kJ/mol	自由能垒 kJ/mol	反应能 kJ/mol	过渡态 虚频 cm^{-1}
MEA^+COO^-	MEA	2.01	1.13	31.52	-788.40
	PZ	0.21	1.71	38.24	-522.06
	DEA	0.67	0	26.74	-786.09
	DEEA	1.69	1.26	41.56	-425.99
	AMP	0.69	0	26.33	-791.72
PZH^+COO^-	MEA	8.31	0.76	15.28	-1106.81
	PZ	5.42	2.66	24.08	-1107.57
	DEA	10.93	6.96	14.11	-1185.89
	DEEA	16.07	20.81	13.86	-1310.9
	AMP	9.25	9.97	14.21	-1182.97
$\text{DEAH}^+\text{COO}^-$	MEA	12.89	14.3	51.52	-1167.71
	PZ	11.05	6.99	40.47	-1141.42
	DEA	14.15	12.09	16.83	-1137.21
	DEEA	17.5	9.57	67.41	-1288.16

接下表

续表 3-1

质子供体	质子受体	电子能垒 kJ/mol	自由能垒 kJ/mol	反应能 kJ/mol	过渡态 虚频 cm^{-1}
DEAH ⁺ COO ⁻	AMP	14.56	12.08	42.27	-1160.35
	MEA	5.28	4.02	10.7	-1025.84
	PZ	2.5	1.28	23.96	-958.05
AMPH ⁺ COO ⁻	DEA	5.96	2.89	17.86	-1035.7
	DEEA	13.34	12.75	21.72	-1233.7
	AMP	7.23	8.73	16.83	-1089.18

从自由能垒的角度分析可以区别不同反应发生的难易程度^[98]。为了方便对比不同体系间的能垒差异，混合二胺组合所有质子转移反应自由能变化汇总图 3-3 所示，具体数据见表 3-1。对于 MEAH⁺COO⁻体系来说，搭配受体 DEEA 时能垒最低，为 0kJ/mol，是 MEA 吸收体系中最好的质子受体。对于其他胺类，MEA 是 PZH⁺COO⁻吸收体系中最好的质子受体，能垒为 0.76kJ/mol，DEAH⁺COO⁻吸收体系下 PZ 做质子受体的能垒最低，为 6.99kJ/mol。在 AMPH⁺COO⁻体系中，PZ 同样是最佳质子受体，能垒为 1.28kJ/mol。同时横向比较四种体系，可以看 MEAH⁺COO⁻体系下转移过程最容易发生，但相反方向看，AMP 再生的能垒较低，这与目前所有的研究结果保持一致，也是领域内公认的看法。

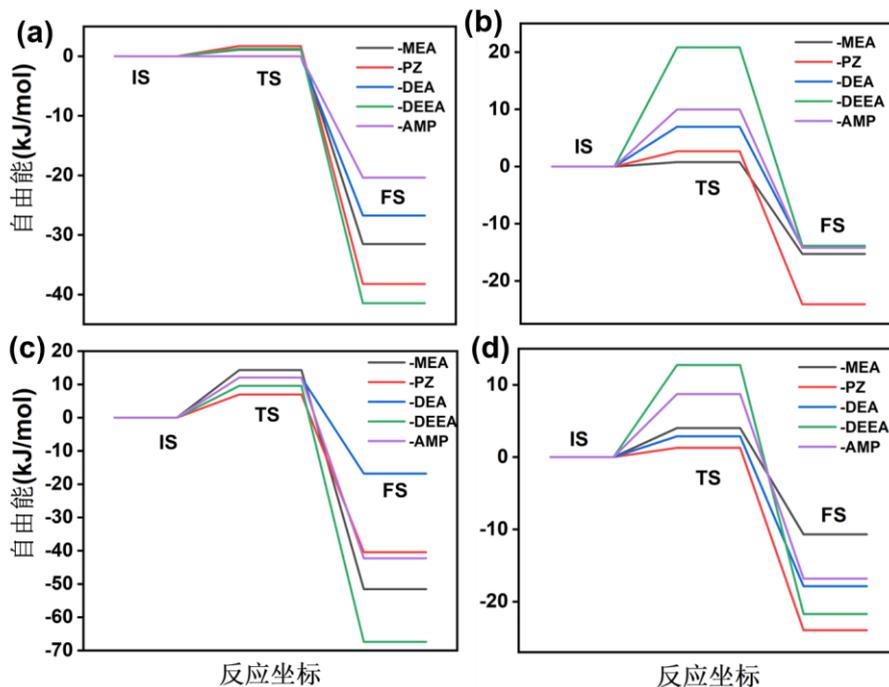


图 3-3 质子转移过程自由能变化 (a)MEAH⁺COO⁻主导体系 (b)PZH⁺COO⁻主导体系
(c)DEAH⁺COO⁻主导体系 (d)AMPH⁺COO⁻主导体系

自由能垒计算的数据与文献报道^[99]的趋势一致（图 3-4）。

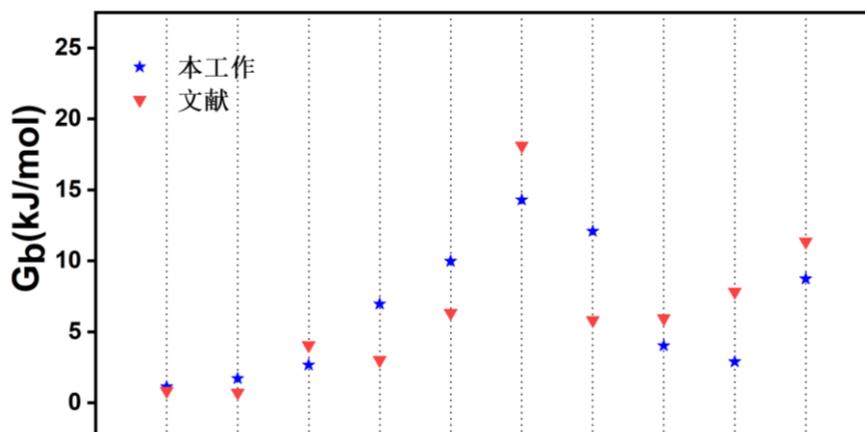


图 3-4 本工作部分自由能垒与文献值对比

从电子能垒的角度分析可以得知不同反应的速率差异^[100]。混合二胺所有质子转移反应电子能垒如图 3.5 所示。在 MEA^+COO^- 吸收体系中，与 PZ 配对反应速率最高，能垒最低，为 0.21kJ/mol 。另一方面，当自我配对时，能垒最高，反应速率受影响最大。同样，对于其他胺，PZ 体系下与其本身单胺搭配的反应速度最快，能垒为 5.42kJ/mol 。DEAH⁺COO⁻ 吸收体系下，与 PZ 搭配时的转移反应能垒最低为 11.05kJ/mol ，AMP 吸收体系下与 PZ 搭配的能垒最低 (1.05kJ/mol)，说明对于研究的所有单胺，PZ 与其搭配时吸收速率最高。然而，对于 PZ、AMP 和 DEA, DEEA 作为其受体的效率一般较低，其能垒分别为 16.07kJ/mol 、 17.5kJ/mol 和 13.34kJ/mol 。四种单胺吸收体系横向相比，在 MEA 体系下，总反应速度更快，其组合能垒通常更低。

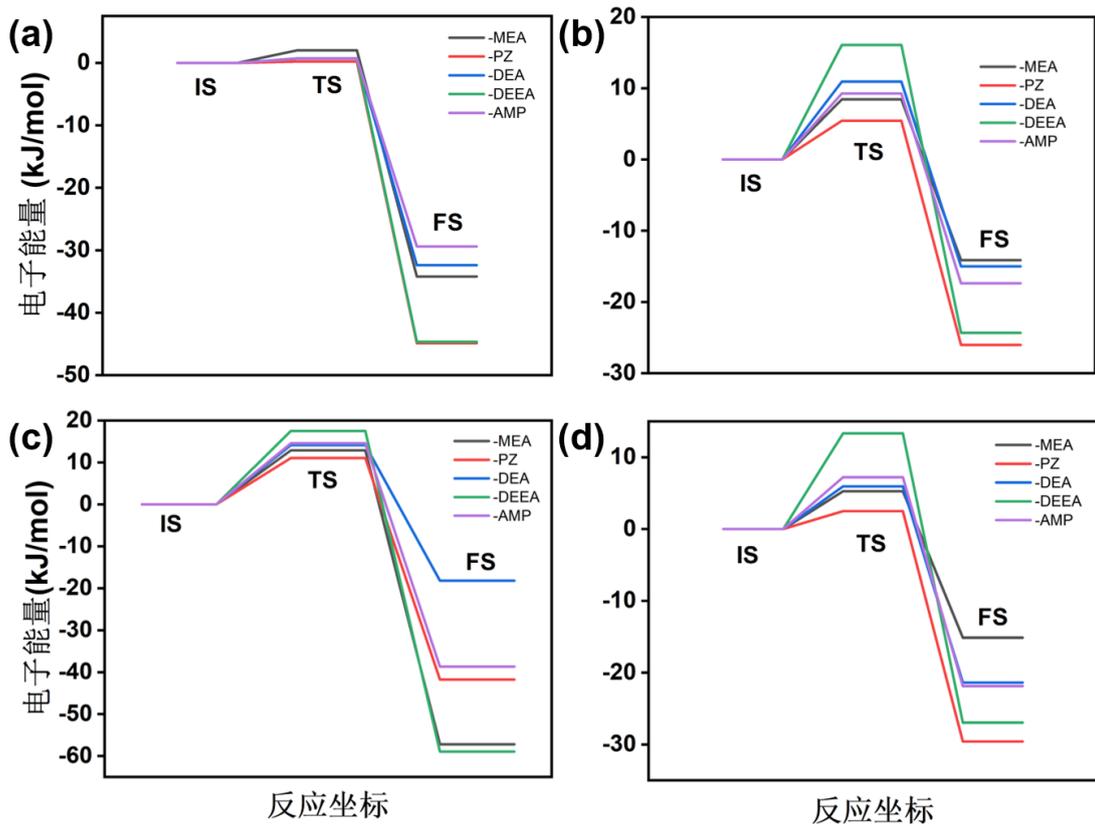


图 3-5 质子转移过程电子能变化 (a)MEAH⁺COO⁻主导体系 (b)PZH⁺COO⁻主导体系 (c)DEAH⁺COO⁻主导体系 (d)AMPH⁺COO⁻主导体系

为了能够明显看出不同胺在不同体系下的促进或抑制作用，对四种吸收体系的能垒进行处理，以各体系下单胺的能垒为零基准线，其他配对胺的能垒与其作差，将结果绘成附图 2, 3。从体系中单胺反应的能垒来看，混合二胺反应的能垒与其相比。从图中可以看出，PZ 的促进效果最好。

根据能量势垒可知，MEA 吸收体系的吸收能力最高，而 AMP 系统在解吸过程中消耗的能量最少，这与前人的研究结果一致。此外，在混合体系中，PZ 提供了最好的反应动力学，并且是大多数胺下最可能发生的，这得到了文献报道^[101]的支持，而 DEEA 的加入可能会导致混合溶液吸收速率变缓。

3.2.2 IGMH 弱相互作用分析

为了探究不同体系转移反应的能垒差异原因，将研究目光聚焦在两性离子与受体单胺配合物上的微观差异，对其进行了 IGMH 分析和弱相互作用可视化。以 MEAH⁺COO⁻主导下的体系为例，将可视化结果展示在图 3-6(isosurface=0.004)，可以看到，两个分子中间存在明显的氢键作用和一部分范德华力，有的体系中存在稍微的排斥力分布在氢键周围。MEAH⁺COO⁻与质

子受体形成的配合物中最重要的相互作用是质子 H 与受体原子 H 之间的氢键，这种相互作用可以强烈的观察到。其他可视化图形组合如附录图 4 所示。通过颜色分布，很明显，氢键主导了配合物的相互作用。

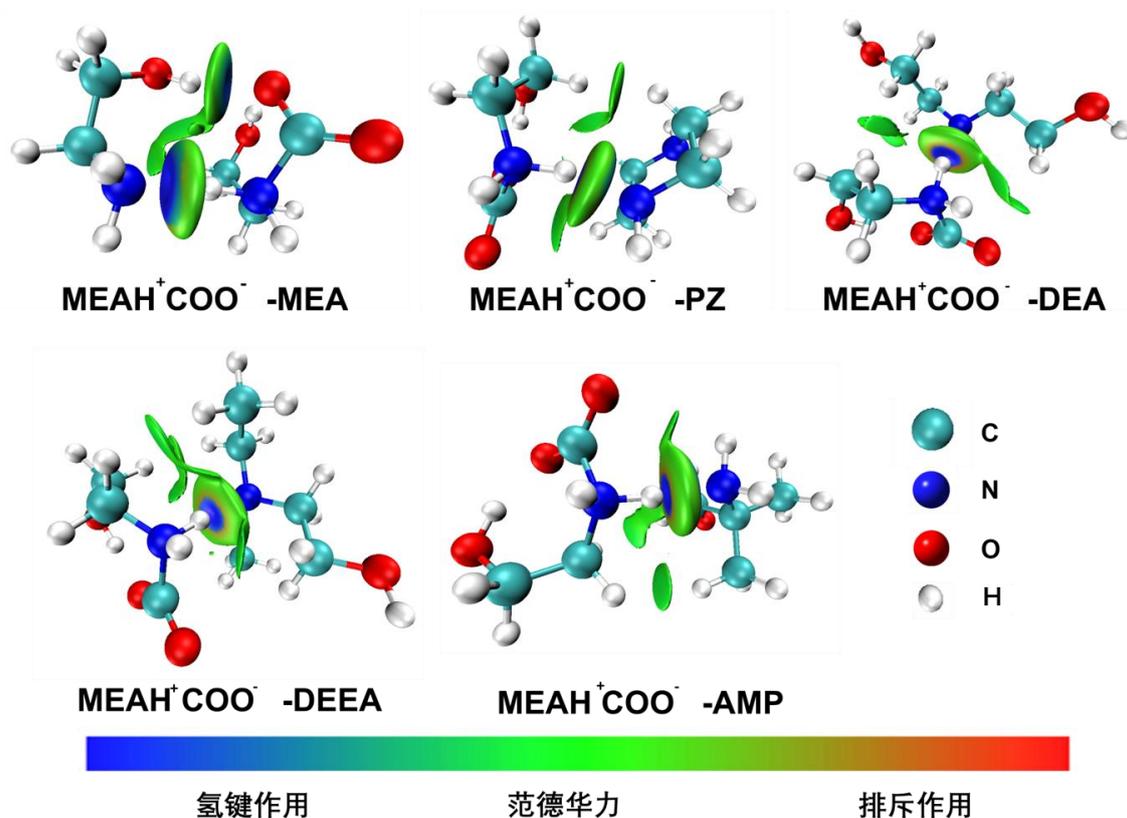


图 3-6 混合二胺质子转移前配合物 IGMH 分析弱相互作用(以 MEAH⁺COO⁻体系为例)

为了探究各部分原子及原子对对相互作用的贡献，从数据上直观的确定微观作用差距，计算了每个原子和原子对的 δg 的值，通过百分比的形式展示其贡献并将数据可视化。以 MEAH⁺COO⁻为例，原子对和单个原子对之间相互作用的贡献百分比如图 3-7 所示。从数据上来看，N-H...N 相互作用占原子对贡献的很大一部分。这种原子对的贡献百分比远远高于其他原子对，五个不同搭配下这一占比值分别为 13.43、12.85、36.57、9.64、16.41%。相对应的，大多数其他原子对的贡献小于 1%，极少数情况下超过 5%。如图所示，从单个原子角度看，供体的质子 H 和受体的原子 N 在体系中贡献最大，其中 H 约占总贡献的 30%，N 约占总贡献的 25%-54.13%。其他原子的贡献相对较小，大多在 10% 以下。这表明质子 H 和受体原子 N 是系统在每个分子部分相互作用的主要贡献者。其他体系下的原子对贡献见附图 5，在其他体系下，H-N 原子对对相互作用的贡献大部分超过了 10%，同时，其他原子对最多不超过 H-N 原子对的一半，其余原子对大部分不超过 1%，可以得出同样的结论。

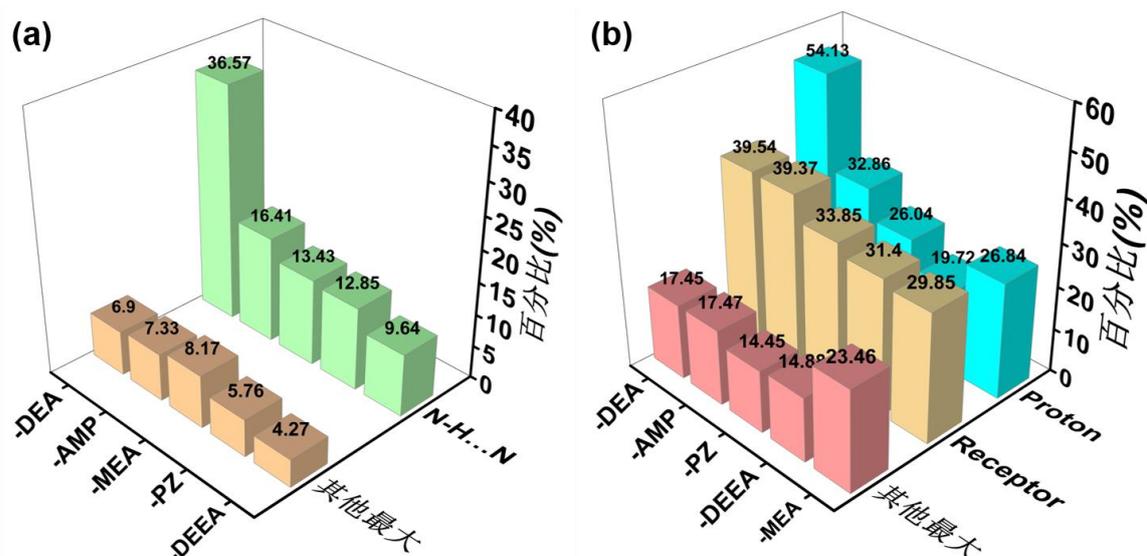


图 3-7 IGMH 分析得到片段间原子对和各片段原子对相互作用的贡献百分比
(以 MEAH⁺COO⁻ 主导的体系为例)

基于这些发现，可以推断，两个分子之间的相互作用主要依赖于 N-H...N 氢键，具体来说，氢键是影响配合物相互吸引的关键因素^[102]，从而影响反应。从这个角度研究反应能垒在思路上是可行的。

3.2.3 AIM 氢键强度分析

为更直观的从数据上得到配合物之间的微观差距，进一步，用 AIM 分析方法分析该体系的拓扑路径，得到了所有相关的 (3, -1) 点的实函数数据。将 AIM 分析出的键径和拓扑点可视化，提供分子内部的电子密度分布和直观的键和状态展示，如图，红圈圈出来的点即为被研究的氢键 BCP 点。分析软件界面选择实函数，精度选择 high，输出所有拓扑点的数据，将所有被研究的 (3, -1) 点的可用数据列于表 3-2，这些参数可以用来体现氢键强度^[103,104]。

表 3-2 氢键 (3, -1) 临界点参数

质子供体	质子受体	ρ (a.u.)	$E_{(r)}$ (a.u.)	ELF (a.u.)	$V_{(r)}$ (a.u.)
MEAH ⁺ COO ⁻	MEA	0.05714	-0.01408	0.30963	-0.04882
	PZ	0.05702	-0.01431	0.32273	-0.04812
	DEA	0.06467	-0.01906	0.36325	-0.05690
	DEEA	0.06577	-0.02047	0.39585	-0.05965
	AMP	0.06176	-0.01693	0.33837	-0.05387
PZH ⁺ COO ⁻	MEA	0.05202	-0.01092	0.27625	-0.04312

接下表

续表 3-2

质子供体	质子受体	ρ (a.u.)	$E(r)$ (a.u.)	ELF (a.u.)	$V(r)$ (a.u.)
PZH ⁺ COO ⁻	PZ	0.05312	-0.0117	0.29104	-0.04414
	DEA	0.04227	-0.00602	0.22879	-0.03178
	DEEA	0.03134	-0.00179	0.17669	-0.02015
	AMP	0.04689	-0.00809	0.24825	-0.03736
DEAH ⁺ COO ⁻	MEA	0.04331	-0.00632	0.22462	-0.03370
	PZ	0.04981	-0.00988	0.26892	-0.04044
	DEA	0.04314	-0.00651	0.23195	-0.03290
	DEEA	0.0353	-0.00318	0.1967	-0.02404
AMPH ⁺ COO ⁻	AMP	0.04382	-0.00662	0.23013	-0.03397
	MEA	0.05753	-0.01414	0.30514	-0.04965
	PZ	0.05768	-0.01465	0.32168	-0.04894
	DEA	0.05283	-0.00909	0.26275	-0.03841
	DEEA	0.03647	-0.00244	0.18329	-0.02250
	AMP	0.04748	-0.00848	0.25061	-0.03810

以 MEAH⁺COO⁻ 吸收体系为例，图 3-8，五个 BCP 处的电子密度均超过了 0.057，参考对比 AIM 最新的氢键分类标准(表 3-3)，大部分氢键的电子密度均超过了 0.05，表明研究的 N-H...N 属于中强氢键，供体的 H 原子与受体的 N 原子之间存在强大的相互作用，在特定条件下将会对分子之间的性质和行为产生影响，其他可视化图形组合如附录图 6 所示。

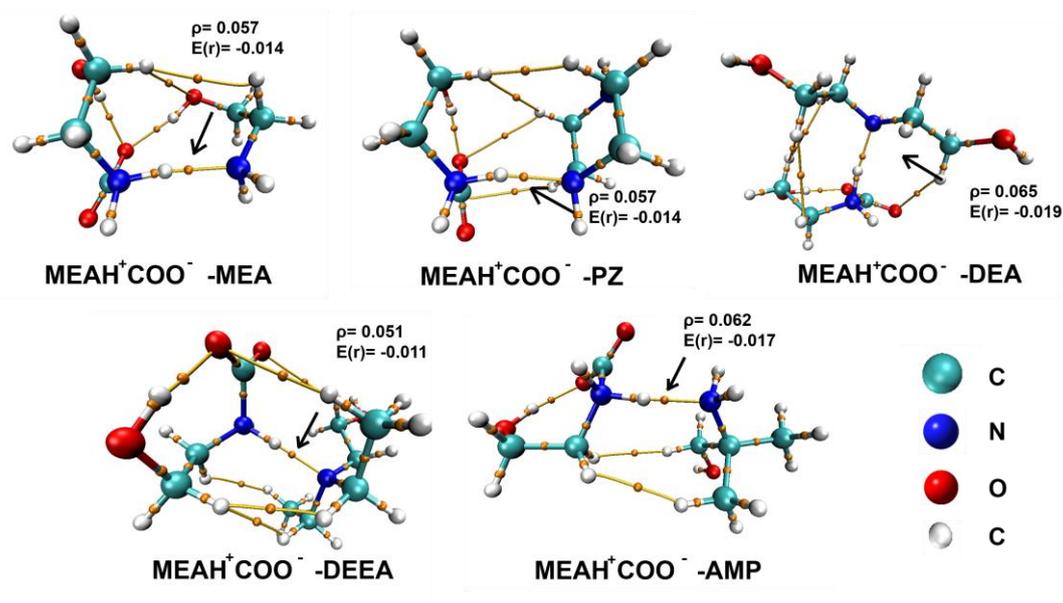


图 3-8 质子转移前配合物 AIM 分析 (3, -1) 临界点可视化(以 MEAH⁺COO⁻体系为例)

此外，分析发现，以 $\text{MEAH}^+\text{COO}^-$ 为主的体系 **HB** 整体强度大于其他 3 种，其 $\rho\text{-BCP}$ 值均大于 0.057。反之， $\text{DEAH}^+\text{COO}^-$ 主导的体系则相对较弱，其值小于 0.05。这与计算得到的反应能垒数据的趋势一致。

表 3-3 建议的氢键分类标准^[105]

	强	中等	弱
电子密度 ρ_{BCP}	>0.05	0.02-0.05	0.02-0.002
能量密度 E_{BCP}	$E_{\text{BCP}} < 0$	$E_{\text{BCP}} < 0$	$E_{\text{BCP}} > 0$
氢键键能(kJ/mol)	63-167	17-63	<17

3.2.4 反应能垒描述符

基于以上研究，可以合理地推测氢键强度与能垒密切相关，且成反比关系。为了进一步探讨这一点，用代表 **HB** 强度能垒的所有参数与反应的电子能垒进行了相关性分析。从图 3-9(a)可以看出，氢键 **BCP** 处的电子密度值与电子能垒之间具有良好的线性关系，相关系数的平方 (R^2) 达到了 0.88。随着 ρ_{BCP} 的增大， E_b 减小，与预想一致。氢键的本质是两个原子之间的相互作用，其中 **HB** 越强表示质子与质子受体之间的相互作用越强。虽然各体系的传递距离差异较小，但以 $\text{MEAH}^+\text{COO}^-$ 为主的体系键的强度大，会让传递时间较短，表现出比其他体系更快的反应速率与反应的发生程度。可以看出，以 $\text{MEA}^+\text{HCOO}^-$ 主导的体系分布在氢键强能垒低的区域，而 $\text{DEAH}^+\text{COO}^-$ 体系正相反。

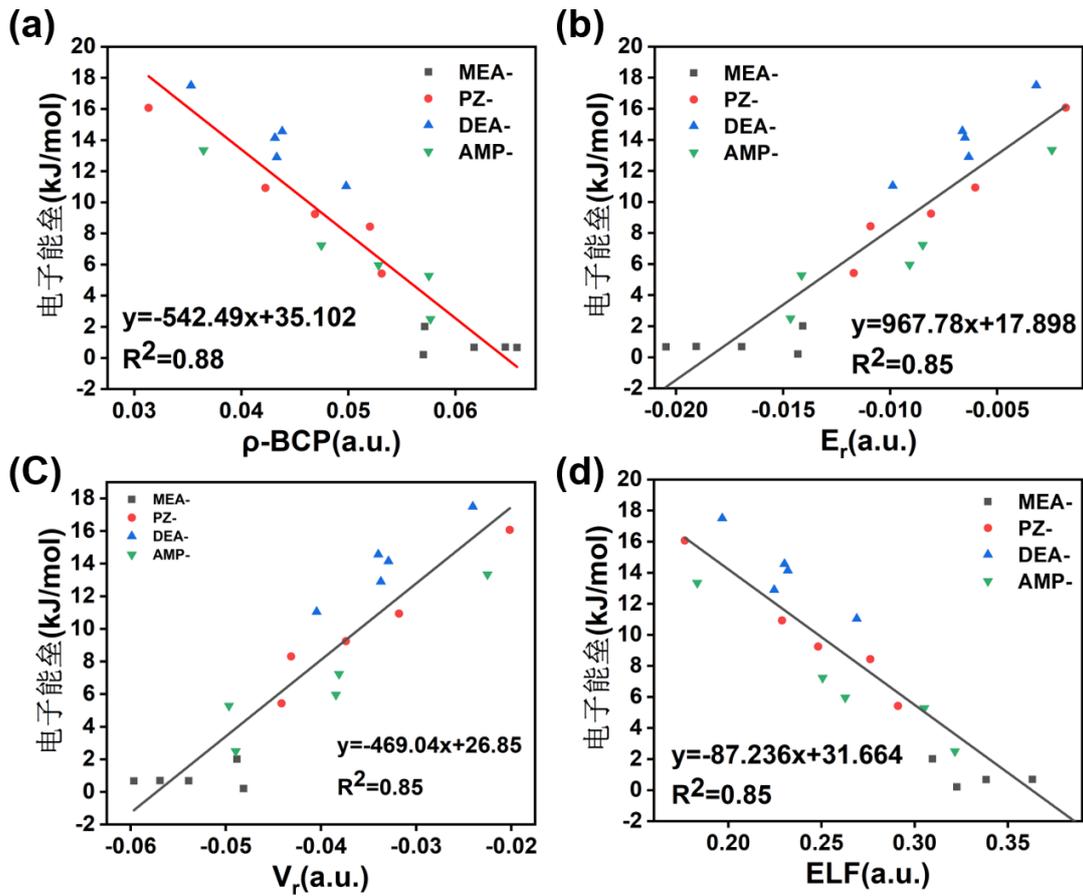


图 3-9 代表氢键强度的参数与反应电子能垒的相关性分析；(a)为 BCP 处的电子密度，(b)为能量密度(c)为势能密度，(d)为电子局域函数值。不同的图标代表不同的主导体系，比如黑色方块代表 MEA^+COO^- 主导的体系。

同样，可以从中考察其他参数与能量势垒之间的相关性， E_r 、ELF 和 V_r 值也影响能量势垒的变化，并呈线性比例关系。因此，更强的氢键导致更快的质子转移过程。这 3 个关系的 R^2 值均为 0.85，表明氢键强度的参数都可以用于描述反应的能垒。因此，为了确定具有快速吸收速率的多胺搭配，需要确保质子转移过程前的配合物，在质子供体和受体之间可以形成的更强的氢键。

3.3 混合三胺反应能垒描述符搜寻

目前大多数关于混合三胺吸收剂的实验研究都集中在不同配对或更多胺的组合上，以利用不同胺的益处。为了获得不同种组合下的最佳配对，本文考虑了两种情况下的 20 多种配对，分为两个相同的质子供体（两性离子）传递给不同的受体（单胺）和两个不同的质子供体转移给相同的受体。混合三胺的所有设计组合见表 3-4。

3.3.1 反应能垒

将所有的体系计算得到的自由能垒、电子能垒的数据列于表 3-4，以及这些体系中体系最优构型的氢键分析。

表 3-4 混合三胺所有体系部分重要数据

吸收组合	质子受体	自由能垒 (kJ/mol)	电子能垒 (kJ/mol)	ρ (a.u.)	$E_{(r)}$ (a.u.)
Two AMPs	MEA+DEEA	13.15	9.99	0.03809	-0.0044
	PZ+DEEA	5.80	1.38	0.04658	-0.0132
	DEA+DEEA	4.44	3.02	0.04756	-0.0115
Two MEAs	PZ+DEEA	5.19	-1.90	0.06509	-0.0193
	DEA+DEEA	0.26	-1.34	0.06113	-0.0168
	AMP+DEEA	0	-1.10	0.06692	-0.0206
Two DEAs	MEA+AMP	5.63	11.06	0.04678	-0.0081
	MEA+DEEA	26.91	18.47	0.02152	0.0008
	AMP+DEEA	26.46	17.97	0.02196	0.0006
Two PZs	MEA+DEEA	0	1.29	0.06243	-0.0170
	MEA+DEA	0.38	7.55	0.04695	-0.0081
MEA+AMP	Two PZs	0	-2.16	0.05122	-0.0107
	Two DEAs	0.26	-0.39	0.05203	-0.0112
	Two DEEAs	0.81	0.86	0.04669	-0.0084
DEA+PZ	PZ+DEEA	14.80	13.99	0.03511	-0.0031
	Two DEEAs	14.12	17.49	0.03326	-0.0023
	MEA+PZ	11.86	13.16	0.04085	-0.0051
MEA+PZ	Two AMPs	0	0.27	0.06453	-0.0186
	Two DEAs	2.55	-0.61	0.06673	-0.0202
PZ+AMP	Two DEAs	1.06	3.51	0.05209	-0.0112
	Two DEEAs	10.47	8.59	0.03821	-0.0044
	Two MEAs	1.77	3.92	0.05101	-0.0104

聚焦 MEA 和 AMP 吸收的不同搭配混合的能量变化见图 3-10，两个 MEA^+COO^- 吸收，从热力学角度来看，AMP 和 DEEA 作为质子受体的组合是最佳匹配，其能量势垒为 0 kJ/mol，明显低于其他组合，反应可以自发进行。对于 MEA+AMP 复合吸收类型，从动力学和热力学的角度来看，使用两个 pz 来接受质子是最佳选择，反应易发生，速率快。有研究表明，与标准的单 MEA 吸收相比，AMP - PZ - MEA 三溶剂共混物具有更高的循环容量、初始解吸速率和更低的热负荷(50-54.5%)^[48]。小型中试试验证明，AMP-PZ-MEA 三溶剂混合物具有较低的捕集成本，这表明在 90% 的二氧化碳捕集效率下，AMP-PZ-MEA 的捕集成本低于 MEA^[49]。在两个 AMP^+COO^- 联合吸收的情

况下，DEA+DEEA 搭配反应最容易发生，与 PZ+DEEA 搭配能得到最佳的反应速率。三种类型的比较表明，混合胺溶液可以利用个单独胺的优势。MEA+AMP 吸收比 AMP 组合具有更低的能量势垒。此外，在相反方向上，产物与反应物的相对能量也降低，有利于再生。MEA+AMP 吸收比 AMP 组合具有更低的能量势垒，这得到了文献支持。

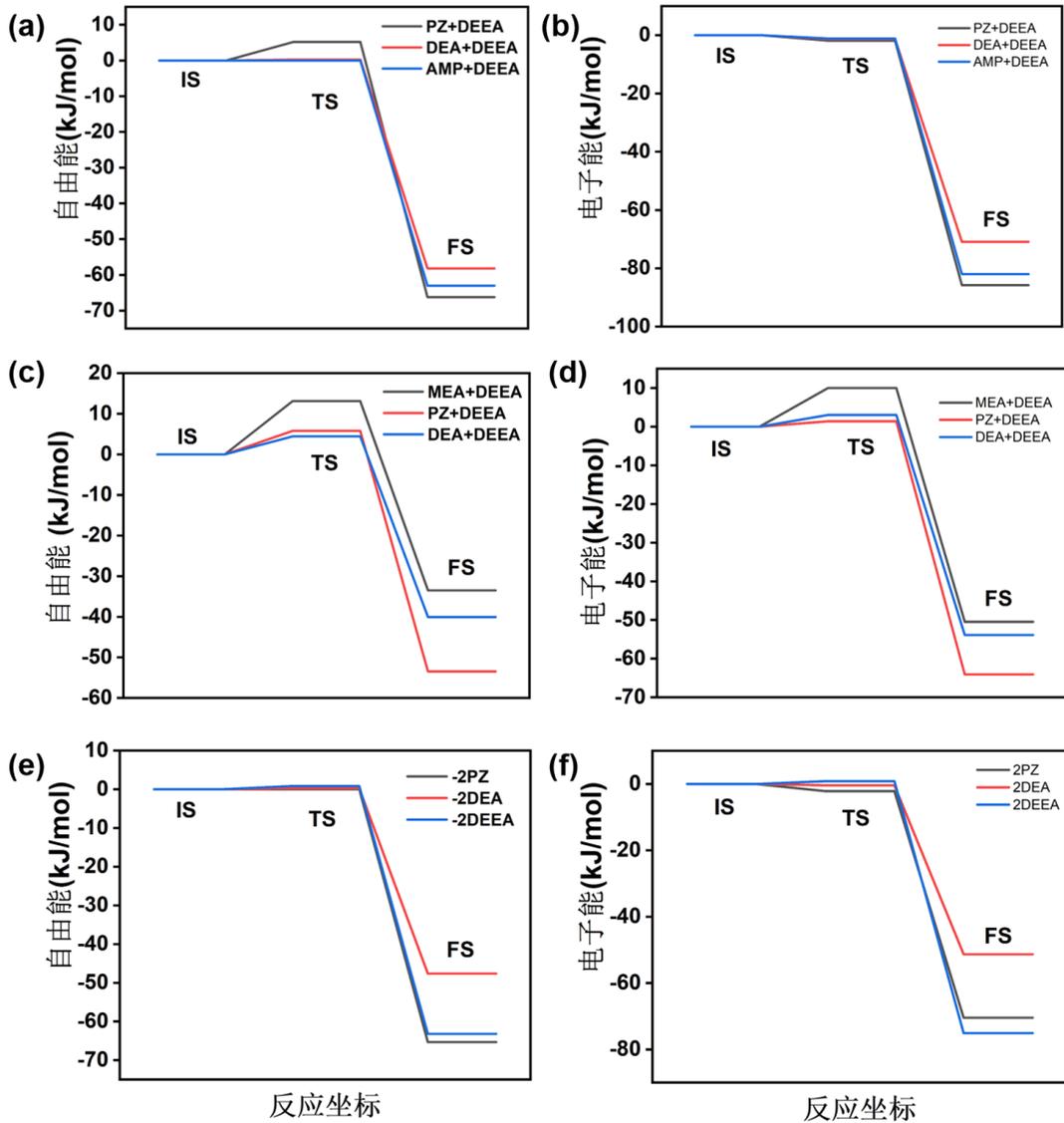


图 3-10 列举混合三胺体系质子转移过程能量变化 (a)(b)分别为 2MEA+COO⁻主导体系下的自由能变化和电子能量变化；(c)(d)分别为 2AMPH+COO⁻主导体系下的自由能变化和电子能量变化；(e)(f)分别为 MEAHCOO+AMPHCOO 主导体系下的自由能变化和电子能量变化

对于其他体系，结果可以看出，两个 DEAH⁺COO⁻体系下，用 MEA+AMP 去接受质子在热力学和动力学上均是最佳搭配，但是整体来看，该体系的能垒明显高于其他体系，吸收速率慢；两个 PZH⁺COO⁻体系下用 MEA+DEEA 做质

子受体最佳，但该体系样本较少；DEA 和 PZ 搭配吸收体系下，用 MEA+PZ 做质子受体最好，但整体的能垒略高，不适合去工业使用；在 PZ+AMP 混合吸收体系中，2DEA 作为质子受体在热力学和动力学上表现稍好一点；对于 MEA+PZ 混合吸收体有不同的结果：2AMP 有更好的热力学表现，2DEA 有更好的动力学表现。

3.3.2 IGMH 弱相互作用分析

用同样的研究思路将混合三胺所有体系的弱相互作用图示化，以 $2\text{MEA}^+\text{COO}^-$ 和 $2\text{AMP}^+\text{COO}^-$ 主导体系为例，见图 3-11(isosurface=0.004)，可以看出每个大体系下有两个发生质子转移的部分，每个部分的质子供体和质子受体之间都有明显的氢键作用，从颜色分布看，氢键作用最为强烈，范德华力均匀微弱的分布在两个分子之间。其他可视化图形组合如附录图 7 所示，均能观察到同样的结果。

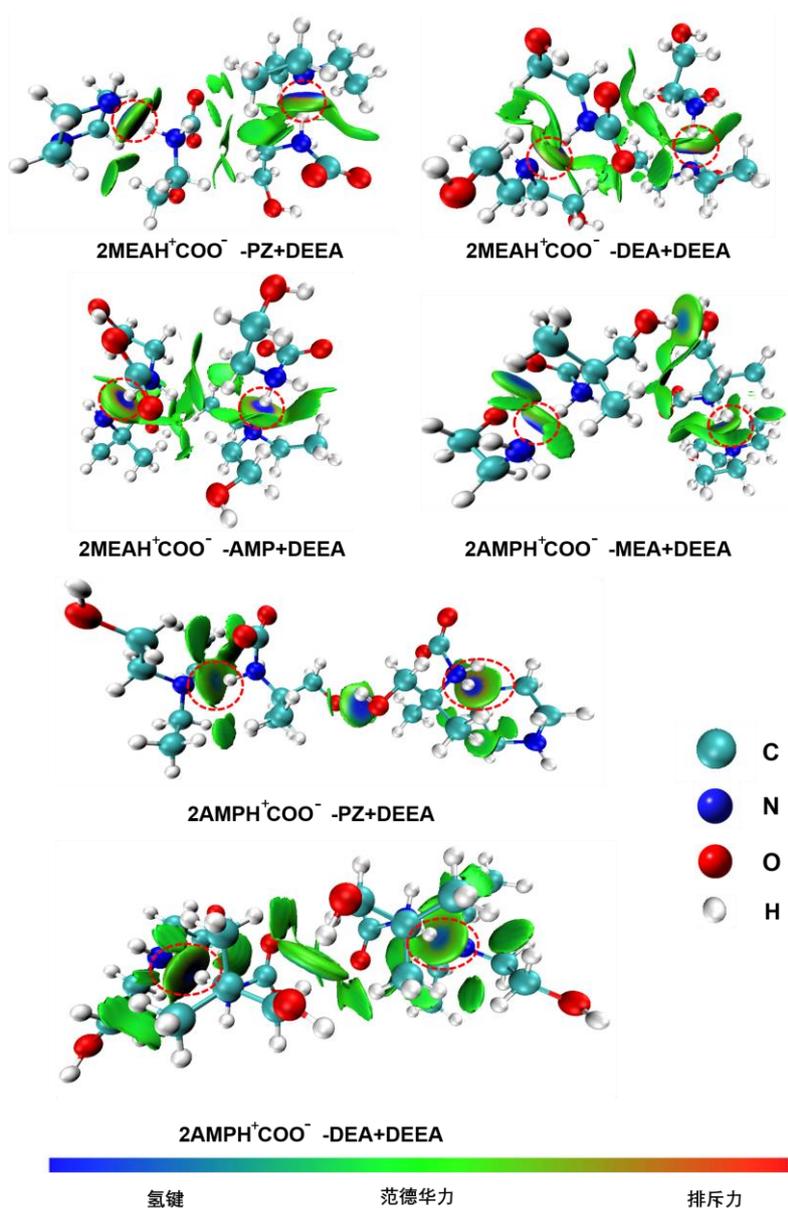


图 3-11 混合三胺质子转移前配合物 IGMH 分析弱相互作用(以 2MEAH⁺COO⁻和 2AMPH⁺COO⁻体系为例)

同样将 N-H...N 原子对对相互作用的贡献数据可视化如图 3-12，聚焦每个部分的氢键作用占比，可以看到大部分在各自转移体系部分都超过了 10%，其他所有原子对的贡献里最大都不及其一半，除此之外还有大部分原子对的贡献不及 1%。

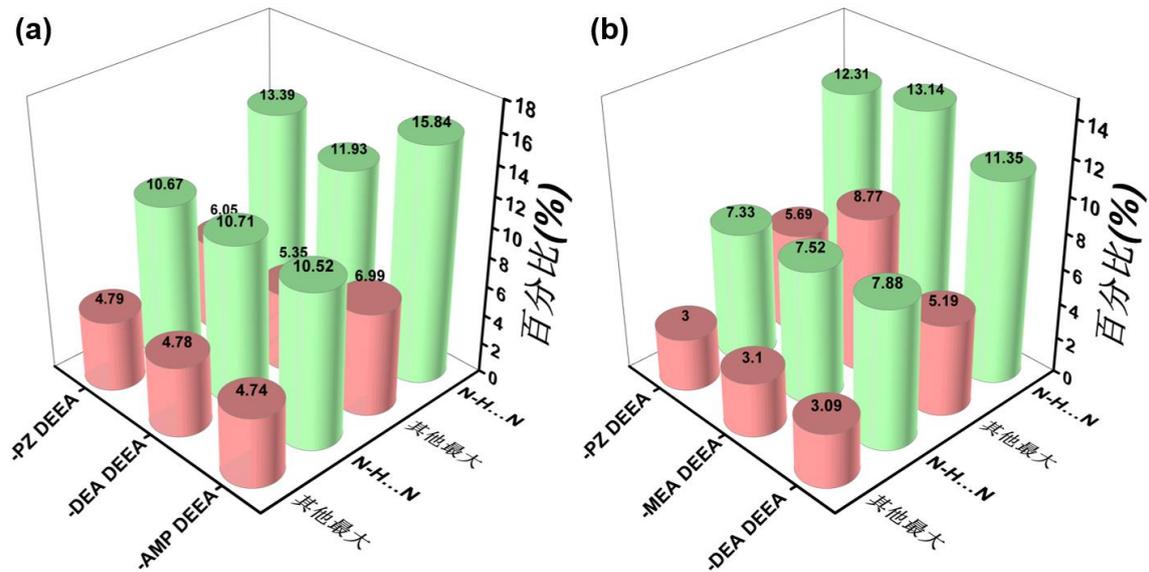


图 3-12 IGMH 分析得到片段间原子对和各片段原子对相互作用的贡献百分比

(a)以 2MEA⁺COO⁻主导的体系为例

(b)以 2AMP⁺COO⁻主导的体系为例

通过色彩和数据，可以得到与混合二胺相同的结论： $N-H\cdots N$ 型氢键主导了转移前配合物的相互作用。不同的是，两个独立的转移部分之间也存在氢键作用或很强的范德华力让整体的体系结构更加稳定。

3.3.3 AIM 氢键强度分析

将目光聚焦在两部分质子转移反应的发生处，对混合三胺所有体系做 AIM 计算，生成所有的键径和拓扑点并可视化，如图 3-13 和附录图 8。以低能垒的 2MEA⁺COO⁻和 2AMP⁺COO⁻体系为例，大部分 (3, -1) 点的电子密度值超过了 0.060，对比氢键分类，可以看出要研究的大部分氢键都属于是强氢键，少部分属于中等强度。同时，高能垒的 2DEAH⁺COO⁻体系的弱 (3, -1) 点处的电子密度值却仅在 0.021 左右，因此同样可以预想在三胺体系中氢键强弱也影响着能垒的高低。

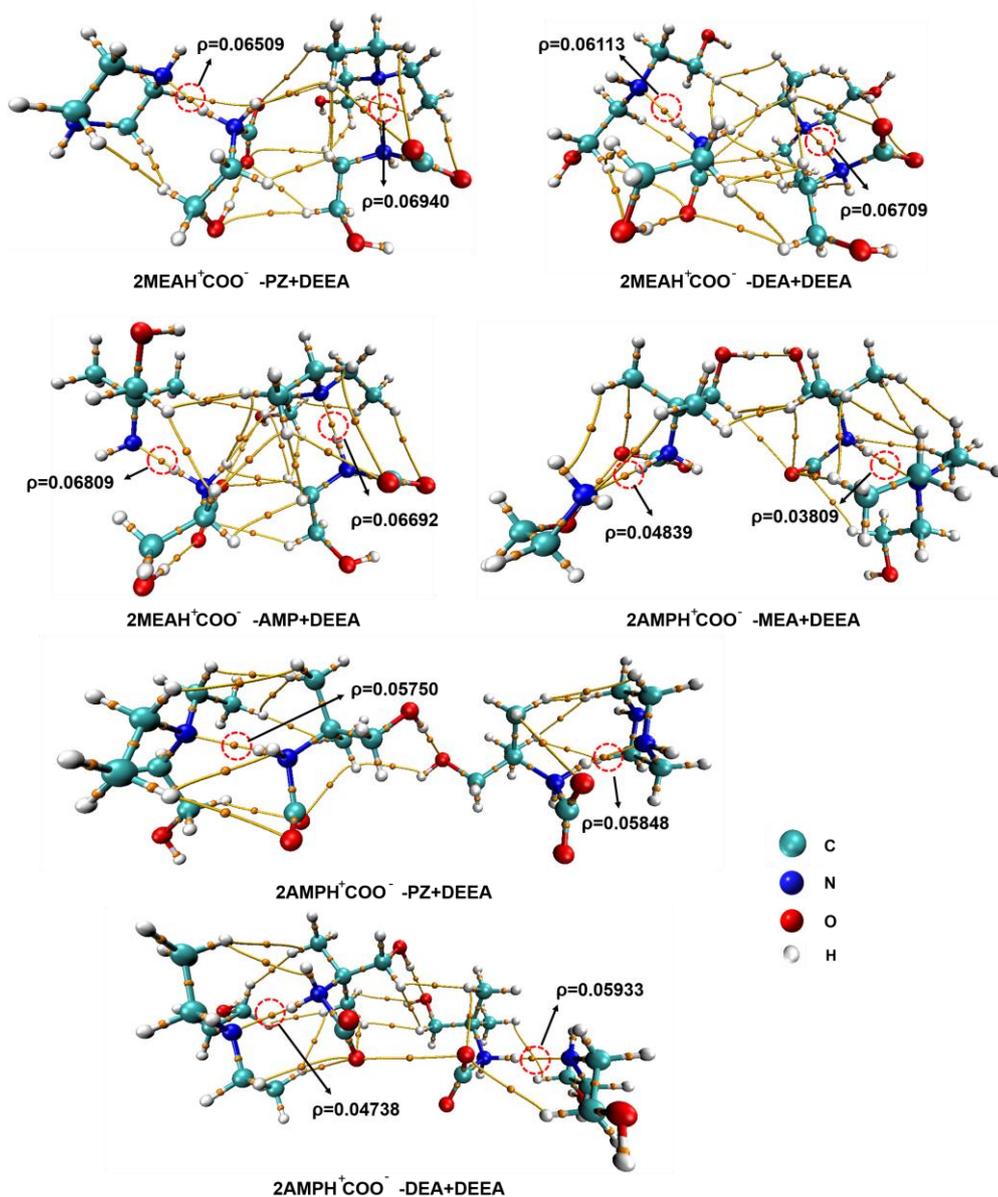


图 3-13 质子转移前配合物 AIM 分析 (3, -1) 临界点可视

3.3.4 反应能垒描述符

混合三胺的质子转移过程有两个，需要计算两个氢键。根据本章中的混合二胺描述符的分析结果，选择强度较弱的氢键进行进一步分析，考虑其可能影响它那部分导致相对具有更高的能垒，在整个反应中起着至关重要的作用，主导整体的基元反应。采用相同的方法与电子能垒建立线性相关性，如图 3-14 所示，可以得出与混合二胺同样的结论，混合三胺体系下氢键强度与电子能垒有很强的相关性。两个质子转移中较弱的氢键强度会影响反应的能垒，与在二胺分析中观察到的趋势相似，较强的氢键对应于较低的总能垒。计算得到的电

子密度、能量密度和势能密度与电子能垒的 R^2 值均大于 0.8，表明两者之间存在较强的线性相关性。

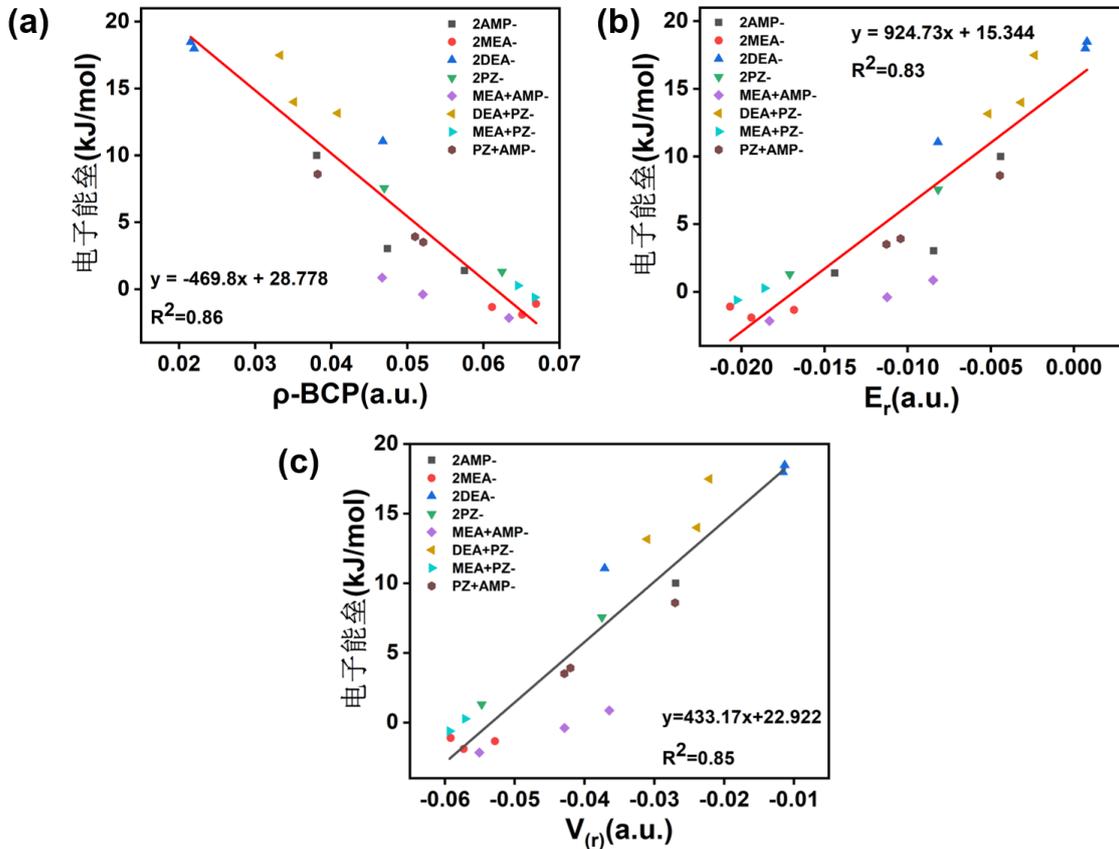


图 3-14 代表氢键强度的参数与反应电子能垒的相关性分析；(a)为 BCP 处的电子密度，(b)为能量密度，(c)为势能密度。不同的图标代表不同的主导体系，比如黑色方块代表 2AMP+COO⁻主导的体系。

因此，在进行混合三胺的搭配设计时，首先要充分考虑吸收主体，考虑实际需求挑选合适的单胺，然后通过计算氢键强度来挑选最好的吸收促进剂，即能与吸收主胺的两性离子形成很强氢键的单胺或其他质子受体。

3.4 基于描述符预测混合四胺的能垒

利用伯胺、仲胺的吸附速率快，空间位阻胺、叔胺的低再生能量消耗的优点，建立了五组混合四胺吸收溶液，进行了计算了能垒数据和氢键强度。表 3-5 给出了能量势垒和必要参数的详细组合。同时，利用混合三胺得到的描述符公式，代入较弱氢键的数据计算电子能垒，量化软件计算得到的能垒可作为参考数据。

表 3-5 混合四胺所有体系数据

吸收组合	质子受体	自由能垒 (kJ/mol)	电子能垒 (kJ/mol)	ρ (a.u.)	$E(r)$ (a.u.)
PZ+MEA	AMP+DEEA	0	2.35	0.05315	-0.0122
MEA+AMP	PZ+DEEA	2.89	0.33	0.05327	-0.0124
PZ+DEA	MEA+DEEA	28.83	25.10	0.02058	0.0010
PZ+AMP	MEA+DEEA	1.83	3.99	0.05268	-0.0116
MEA+PZ	AMP+DEEA	0.73	0.08	0.05711	-0.0139

同时，利用混合三胺得到的描述符公式，代入较弱氢键的数据计算电子能垒，作为计算数据。当将参考数据与计算数据进行比较时，观察到较好的预测精度(如图所示)。在能垒较低的范围，预测值与计算值的差值在 2kJ/mol 以内。

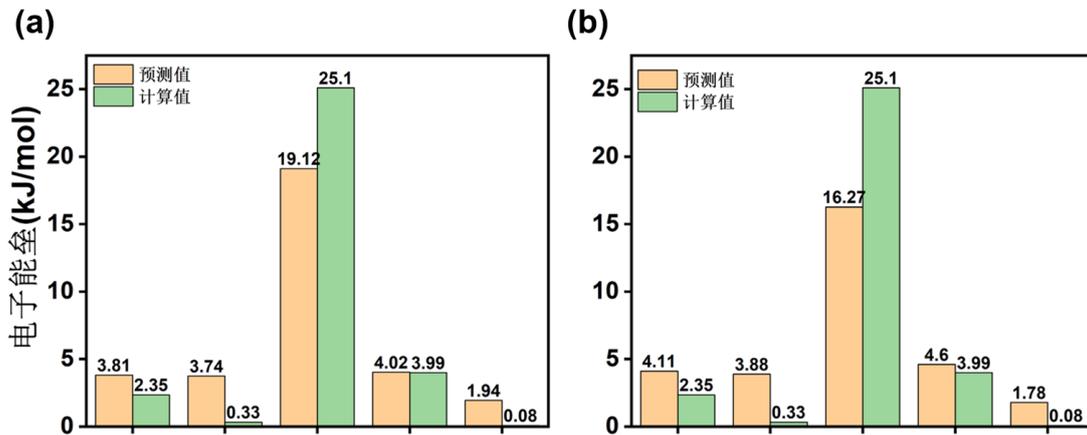


图 3-15 用 ρ 和 $E(r)$ 分别计算和预测了二次复合电子能势垒的值。注:从左至右为 PZ, MEA 吸收 CO₂, AMP-DEEA 接受质子;AMP-MEA 吸收 PZ-DEEA 接受, PZ-DEA 吸收 DEA-DEEA 接受;PZ-AMP 吸收, MEA, DEEA 接受;MEA, PZ 吸收, AMP, DEEA 接受。

另外发现，氢键过弱时预测的效果略差。两个具有高能垒但氢键较弱的基团组合时，受体 N 与质子 H 之间的正交角较小，导致两者之间的氢键作用不强甚至被周围的范德华力影响，这可能会影响预测效果。但总体的结果表明，氢键越弱，能垒越高，这与本工作预想的趋势一致，因此，本章提出的混合三胺的电子能垒描述符是可用的。根据计算即预测的混合四胺的能量势垒，认为使用 AMP-MEA 作为 CO₂ 吸收主体，PZ-DEEA 接受质子，是较理想的组合吸收胺对。与单独使用 MEA 或 AMP 相比，这种配对具有潜在的优势，例如在实际生产场景中，可以获得更快的反应速率和更低的再生能量。

3.5 本章小结

针对实验筛选高效混合多胺搭配费时费力的问题，本章聚焦于混合多胺不同搭配之间的反应能垒差异，旨在寻找出新型高效的描述符快速确定反应能垒低的多胺搭配。计算了 20 种混合二胺体系的电子能垒和自由能垒，采用 IGMH 分析方法显示 N-H \cdots N 型氢键主导了转移前配合物的相互作用，使用 AIM 分析得到该氢键强度的参数，并与电子能垒做了线性拟合；基于混合二胺的结果计算了 22 种混合三胺的反应能垒，并用同样的思路寻找影响反应能垒的影响因素；用混合四胺的计算结果与预测结果做了对比，做了描述符的验证。本章创新性的提出了氢键的电子密度、能量密度、势能密度等可以代表氢键强度的能垒描述符，为快速确定吸收速率快、再生能耗低等优点的混合多胺搭配提供理论指导。

本章的主要结论如下：

(1) 通过计算能垒得到了混合二胺各自体系的最佳搭配：PZ 是最佳的吸收速率促进剂，而 DEEA 对反应速率有一定的抑制；

(2) 通过 IGMH 分析得到了 N-H \cdots N 型氢键主导了转移前复合物之间的相互作用。用可以代表氢键强度的参数（电子密度、能量密度、势能密度和 ELF）去跟电子能垒做拟合， R^2 均在 0.85 以上；对于三胺体系，有两个氢键，较弱的氢键决定了质子转移的能垒，用电子密度、能量密度和势能密度做线性拟合， R^2 均在 0.8 以上；

(3) 计算了五种混合四胺的数据，用描述符的公式进行预测，在低能垒区间的误差仅在 2kJ/mol 以内，预测效果好，得出了认为 AMP-MEA 作为吸收主体和 PZ-DEEA 作为质子受体这一搭配，是较理想的混合多胺搭配组合。

第四章 混合多胺溶液搭配设计实验

上一章提出了各混合二胺和三胺体系下的最佳搭配可用来指导混合多胺搭配的氢键强度描述符，并在此基础上预测提出了混合四胺 MEA-AMP 吸收，PZ-DEEA 作为质子受体的搭配有不错的吸收性能。为了验证理论计算结果的正确性，本章将利用提到过的几种单胺进行互相混合搭配实验，重点关注吸收剂的负载、速率、再生率等关键性能。

4.1 实验准备

本章要分别配置 30wt% 的 MEA、AMP、PZ 和 DEEA 单胺溶液；30wt% 的 1:1MEA/PZ、MEA/AMP、MEA/DEEA、AMP/PZ、AMP/DEEA 和 PZ/DEEA 混合二胺溶液，30wt% 的 1:1:1MEA/AMP/DEEA、MEA/AMP/PZ、MEA/PZ/DEEA、AMP/PZ/DEEA 混合三胺溶液；30wt% 的 1:1:1:1MEA/PZ/AMP/DEEA 混合四胺溶液。均做两次完整的吸收解吸实验，测定并绘制不同混合溶液的吸收、解吸曲线，研究所有吸收剂的吸收、解吸能力，利用相对耗电量代表解吸能耗，分析对比其效果。

为了确保实验结果的可靠性和对比性，设定了严格的实验条件。所有实验的吸收温度均保持为 313.15K，解吸温度固定为 363.15K；进口进气量精确控制在 100ml/min；吸收实验进行 100 分钟，解吸实验的时间严格设定 60 分钟。以下是详细的实验步骤：

4.1.1 实验装置连接

(1) 按照图 4-1 所示顺序，将所有实验装置精确连接，确保气密性良好。使用封带将进气口、冷凝管连接处以及瓶口塞密封。确保密封紧密，防止气体泄漏。

(2) 进入下一步实验前，设定质量流量控制器 (MFC) 参数，确保 CO_2 的进气量稳定在 100ml/min。同时，设置恒温加热磁力搅拌器 (水浴) 温度为 313.15K，恒温加热磁力搅拌器 (油浴) 温度为 363.15K。将两个搅拌器的转速均设定为 1000r/min。为保证冷凝效果，需确保冷凝水温度足够低。打开水泵，使冷凝管充水。

(3) 开启进气阀，持续向三口烧瓶通入 CO_2 。等待 20 分钟，观察质量流量计 (MFM) 数据。确保数据稳定在 100ml/min (± 2) 持续五分钟，以确认实验装置的气密性良好。

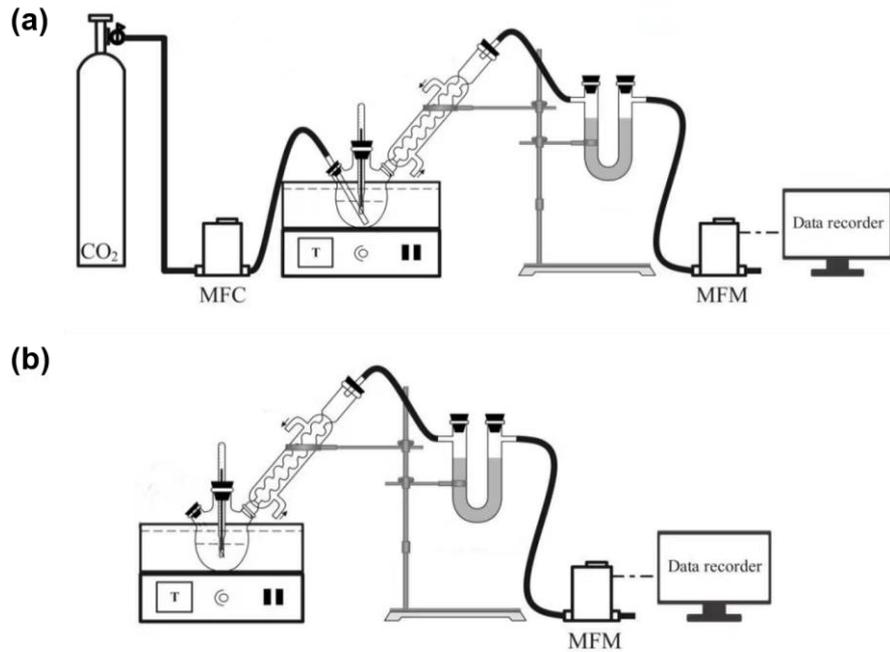


图 4-1 实验装置连接示意图 (a)吸收装置；(b)解吸装置

4.1.2 实验流程及要点

首先需要配置不同系列的单胺、混合胺溶液，以 30%MEA 和 1:1MEA/PZ 溶液为例说明配置方法。

(1) MEA 配置：在烧瓶中，使用高精度电子分析天平精确称量 12g 单乙醇胺和 28g 去离子水。轻轻摇晃，确保混合均匀，得到 30wt% 的单乙醇胺溶液 (MEA)，总量为 40g。使用塑料薄膜将烧瓶封口，以备后用，如图 4-2 (a)。

(2) 1:1MEA/PZ 配置：使用高精度电子分析天平精确称量 6g 哌嗪粉末和 28g 去离子水。将烧瓶放入超声波清洗器中，启动超声波以助溶解。使用搅拌棒搅拌，确保哌嗪粉末完全溶解于水中，无沉淀。再精确称量 6g MEA 加入烧瓶中，继续搅拌，使 MEA 与溶液混合均匀。这样，我们得到了 30wt% 的 MEA 与哌嗪 (MEA:PZ=1:1) 混合溶液，总量为 40g。使用塑料薄膜将烧瓶封口，以备后用，如图 4-2 (b)。

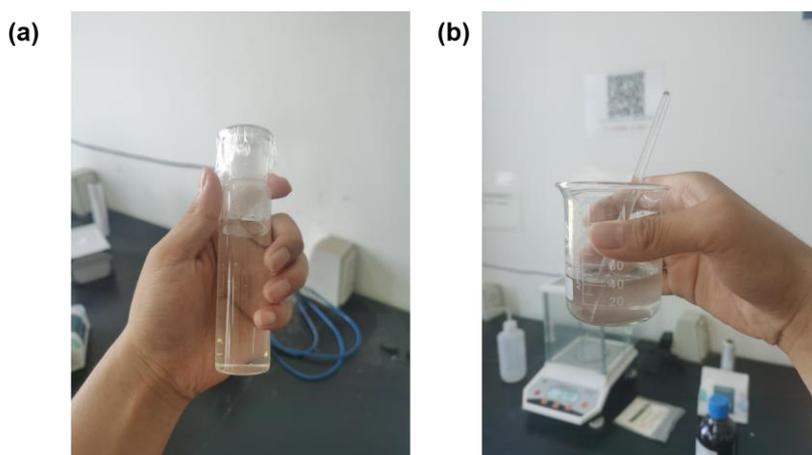


图 4-2 配置好的胺溶液示图 (a) 质量分数 30%MEA 溶液;

(b) 质量分数 30%MEA、PZ1: 1 混合溶液

配置好溶液后，首先进行一次吸收实验，具体流程如下：

(1) 开始实验之前，对装置进行预通气处理，持续 20 分钟。确保质量流量计 (MFM) 的数据稳定在 $100\text{ml}/\text{min}$ (± 2)，并维持这一状态至少五分钟。打开电脑端的 MFM 软件，创建吸收数据 Excel 文件，设置数据记录间隔为 1 次/秒，激活记录数据。为确保数据的准确性和得到具体的进气量，先进行 7 分钟的空瓶记录；

(2) 小心地打开三口烧瓶的橡胶塞，迅速将预先配置好的吸收剂倒入瓶中。随后，紧密盖上瓶塞，并开始吸收过程。记下这一刻的北京时间，作为实验的起始时间，磁力搅拌器的转速会影响吸收 CO_2 到饱和的时间，为统一实验条件保证准确性，所有实验转速均设定在 $1000\text{r}/\text{min}$ ；

(3) 吸收时间持续 100min，MFM 示数维持在 100 附近，进气量与出气量平衡，认为 CO_2 吸收达到饱和状态，关闭激活停止记录实验数据，吸收过程结束。

吸收结束后的溶液成为富液，此时已达到 CO_2 吸收平衡状态，随后将在高温下进行富液解吸实验，具体流程如下：

(1) 吸收过程结束后，首先将进气管从装置中拔出，然后迅速塞紧橡胶塞。接着，关闭 CO_2 气阀。特别注意，一定要先拔出进气管再关闭气阀，以防止吸收液倒流进入进气管；

(2) 将恒温加热磁力搅拌器 (油浴) 的用电量数据清零。创建一个新的解吸数据 Excel 文件，并设置数据记录间隔为 1 次/秒。激活记录数据功能后，开始对解吸过程中加热释放出的 CO_2 流量进行记录。同时，迅速将吸收实验完

成后三口烧瓶放入恒温加热磁力搅拌器（油浴）中，并启动用电量数据记录功能。倒计时一小时，开始解吸过程。

（3）倒计时结束后，MFM 的示数基本降至 0ml/min (± 3)，关闭激活停止记录数据，解吸过程结束。

4.2 单胺溶液性能

吸收能力是评估 CO₂ 吸收剂性能的关键指标之一，它表示在特定的压力和温度下吸收剂最大的吸收能力，吸收能力越强意味着更低的吸收成本。本节研究了单胺 MEA、PZ、AMP、DEEA 的吸收性能。每组单胺做两次实验，常压条件下，四个单胺所有的吸收数据如表 4-1 所示：

表 4-1 单胺溶液吸收 CO₂ 的性能表现

胺溶液	最大吸收量(g)	负载	解吸量(g)	单位解吸量	解吸率(%)	相对耗电量
MEA	4.659	0.539	1.400	0.162	30.05	0.015
	4.694	0.543	1.349	0.156	28.72	0.014
PZ	2.525	0.929	0.975	0.359	39.50	0.013
	2.454	0.903	1.006	0.370	39.75	0.013
AMP	4.768	0.805	2.624	0.443	55.30	0.009
	4.703	0.794	2.583	0.436	54.91	0.008
DEEA	4.217	0.936	2.879	0.639	68.30	0.010
	4.262	0.946	2.712	0.602	63.63	0.009

各自选择吸收过程更稳定的吸收组，作吸收量-时间的过程图，将四者合并到一个图里展示，可以看出，在负载能力上 DEEA>PZ>AMP>MEA，具体数据对比为 0.936>0.929>0.805>0.543，吸收速率上（从负载曲线的斜率看），具体的顺序为 PZ>AMP>DEEA>MEA，但后三者速率都比较慢，相差不大：

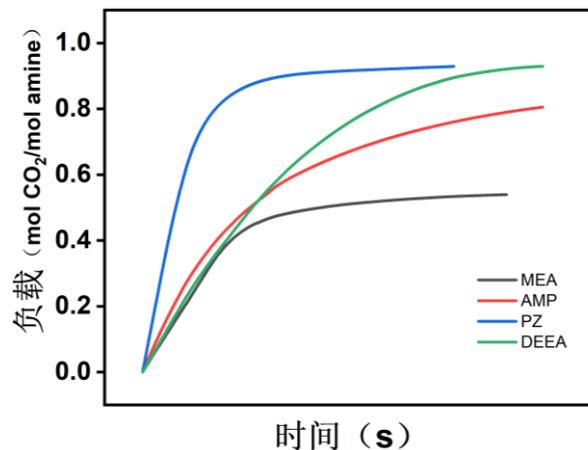


图 4-3 单胺吸收负载

DEEA 结构上支链略长，影响与 CO₂ 的接触导致反应变慢，其与 CO₂ 反应为 1:1 吸收，在相同分子量下吸收量更多；AMP 因为其空间位阻效应，生产的氨基甲酸根离子的稳定性很低^[106]，使其很容易重新水解成 AMP 和碳酸氢根离子，增加了溶液中游离状的 AMP，因此负载高于 MEA，但空间位阻也影响反应速率；PZ 有两个 N-H 反应位点，因此吸收速率最快，吸收负载大，近似是 MEA 的两倍。

吸收速率与第三章计算的三者吸收 CO₂ 机理的决速步电子能垒大小顺序一致，证明了计算的准确性，同时为验证实验可靠性，将单胺吸收量与同实验条件的文献值进行了对比，结果如表 4-2 所示。可以看出，本文实验数据与文献数据接近，实验数据可靠。

表 4-2 实验与文献数据对比

胺	本工作	文献值	偏差值
MEA	0.54	0.59 ^[107]	8%
AMP	0.80	0.78 ^[107]	2.5%
PZ	0.93	0.91 ^[107]	2.1%
DEEA	0.94	0.95 ^[108]	1.1%

解吸（即再生）能力是评价 CO₂ 吸收剂是否经济、有效的重要指标。在本实验中意味着在常压、90℃的条件下释放出所吸收 CO₂ 的量和比例。解吸实验同样做两次，将实验结果列于表，选择上述吸收对比数据解析组绘制解吸-时间图 4-4：

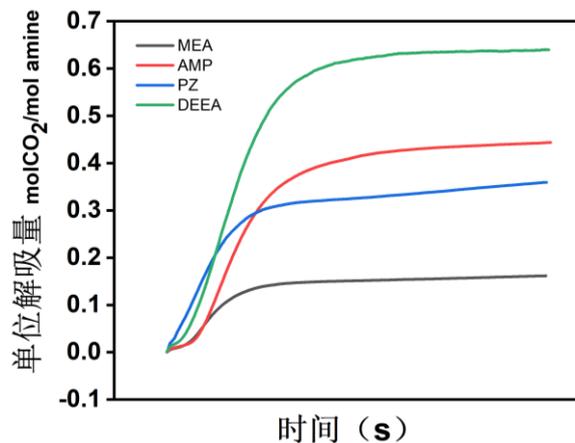


图 4-4 单胺溶液单位解吸量

相对耗电量体现了胺再生能耗，通过对比可以得到，再生能耗上，具体顺序为：AMP≈DEEA<PZ<MEA，在解吸量上，具体顺序为:DEEA>AMP>PZ>MEA,具体数据对比为：0.639>0.443>0.367>0.162，在 90℃的条件下，四者的解析率为：DEEA>AMP>PZ>MEA,具体数据对比为：68.3%>55.3%>39.5%>30.5。可以得到，DEEA 具有最佳的解吸率和极低的解

析能耗，因为其产物是更易分解的碳酸盐；AMP 由于位阻效应生成的氨基甲酸酯盐不稳定，同样的温度下加热产出了更多的 CO₂，同时大大降低了再生能耗；而 MEA 的解吸效果最差，能耗高解吸率低。实验 90℃ 的条件远低于目前主流的工业应用温度 120℃，所以整体的解吸率偏低。

4.3 混合二胺溶液性能

配置等量的 30wt% 的 1:1MEA/PZ、MEA/AMP、MEA/DEEA、AMP/PZ、AMP/DEEA 和 PZ/DEEA 混合二胺溶液，均在相同的实验条件下做两次完整的吸收解吸实验。

常压条件、40℃ 下，CO₂ 在所有配置的混合二胺吸收剂中的性能数据如表 4-3 所示。

表 4-3 混合二胺溶液吸收 CO₂ 的性能表现

胺溶液	最大吸收量(g)	负载	解吸量(g)	单位解吸量	解吸率(%)	相对耗电量
MEA-PZ	3.772	0.664	1.454	0.256	38.55	0.014
	3.778	0.665	1.551	0.273	41.05	0.015
MEA-AMP	4.239	0.582	1.296	0.178	30.58	0.011
	4.174	0.573	1.872	0.257	44.85	0.010
MEA-DEEA	3.656	0.556	1.663	0.253	45.50	0.013
	3.932	0.598	1.736	0.264	44.15	0.013
AMP-PZ	3.219	0.745	1.910	0.442	59.33	0.013
	3.143	0.790	1.931	0.447	56.58	0.012
AMP-DEEA	4.526	0.868	2.847	0.546	62.90	0.011
	4.495	0.862	2.951	0.566	65.66	0.011
PZ-DEEA	2.756	0.763	1.651	0.457	59.90	0.010
	2.864	0.793	1.687	0.467	58.89	0.011

选择两组中吸收更稳定的数据，将 MEA/PZ、MEA/AMP、MEA/DEEA 和单 MEA 四者的吸收量-时间过程图绘制在一起如图 4-5 (a)：

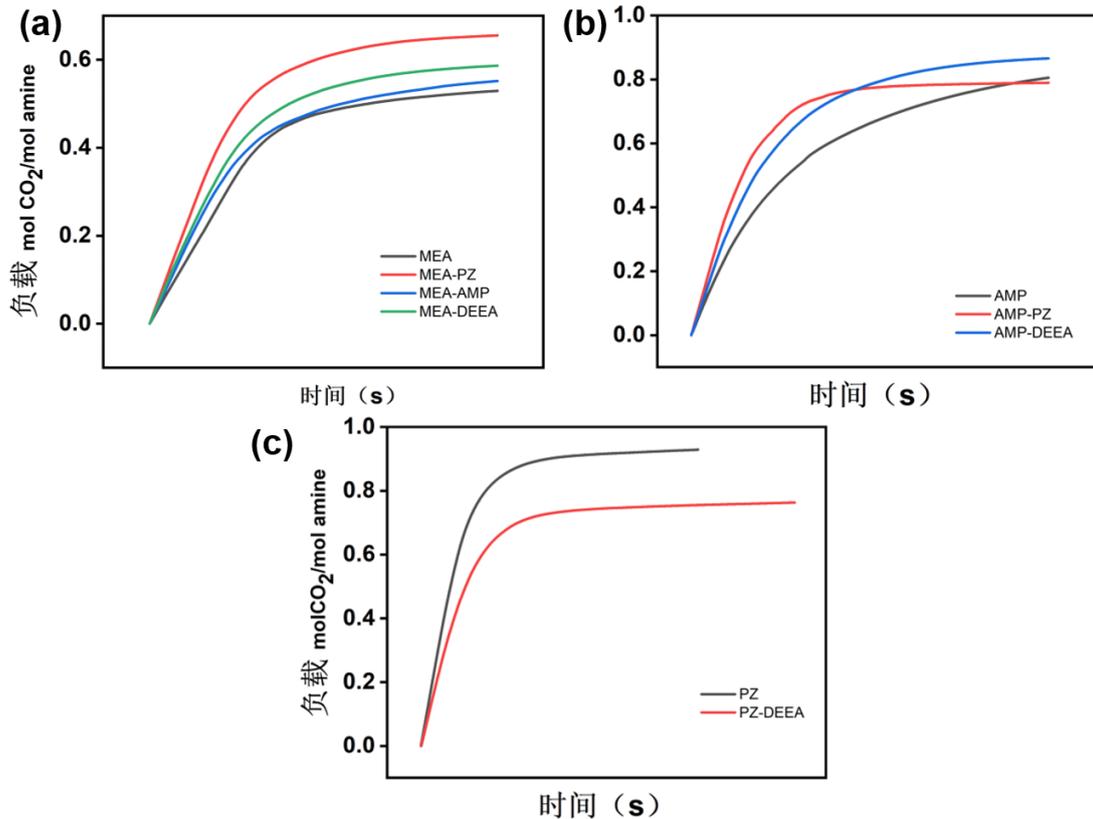


图 4-5 混合二胺负载能力 (a) MEA 混合系列;
(b) AMP 混合系列 (c) PZ 混合系列

可以看出吸收速率排序： $MEA-PZ > MEA-AMP > MEA$ ，第三章中计算的高精度电子能垒： $MEA-PZ(0.21) < MEA-AMP(0.68) < MEA(2.01)$ ，实验与计算顺序一致。吸收负载上： $MEA-PZ(0.665) > MEA-DEEA(0.598) > MEA-AMP(0.582) > MEA(0.539)$ ，其他胺的加入都可以提升 MEA 的负载能力，其中 PZ 的加入在大大提升吸收剂负载能力的同时，也显著提高了反应速率，这与报道一致^[109]。DEEA 在溶液中可能更倾向于生成碳酸氢盐，不作为质子受体。

选择两组中吸收更稳定的数据，将 AMP/PZ、AMP/DEEA、单 AMP 三者的吸收量-时间过程图绘制在一起如图 4-5 (b)：可以看出：吸收速率排序： $AMP-PZ > AMP$ ，第三章计算高精度电子能垒： $AMP-PZ(1.05) < AMP(2.5)$ ，计算顺序与实验顺序一致，可以得出 PZ 的加入让吸收能力更佳，PZ 是良好的速率促进剂。吸收负载 $AMP-DEEA > AMP > AMP-PZ$ 。对于 PZ，在加入 DEEA 后，吸收速率和负载上均没有比单胺更好的表现。

常压条件，温度 90℃ 下，CO₂ 吸收结束后的各吸收剂解吸数据如表 4-3 所示，

选择 2.3.1 对比分析的吸收组后续数据，将 MEA/PZ、MEA/AMP、MEA/DEEA 和单 MEA 四者的解吸量-时间过程图绘制在一起如图 4-6 (a)：

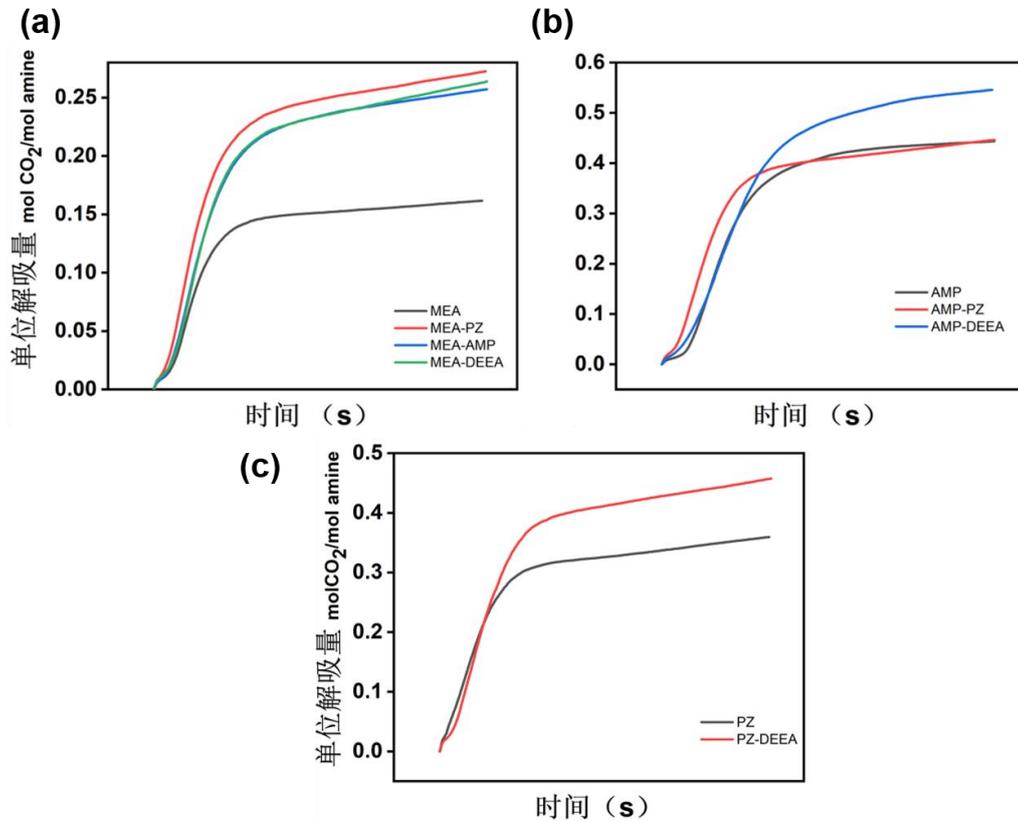


图 4-6 混合二胺解吸能力 (a) MEA 混合系列；
(b) AMP 混合系列 (c) PZ 混合系列

可以看出，加入 AMP 和 DEEA 后，都能显著提升 MEA 的解吸率，降低解吸能耗。

选择 2.3.1 对比分析的吸收组后续数据，将 AMP/PZ、AMP/DEEA、单 AMP 三者解吸量-时间过程图绘制在一起如图 4-6 (b)，可以看出，加入 PZ 之后对解吸率的影响不大，但是明显提高了解吸能耗，加入 DEEA 之后，显著提高了解吸率，但解吸能耗也稍微有提高。对于 PZ，与 DEEA 混合之后的解吸率明显提高。

综合来看，PZ 可以加快吸收速率和负载，DEEA 可以显著提高解吸率，这与它的吸收机理有关。

4.4 混合三胺溶液性能

常压条件、40℃下，CO₂在所有配置的混合三胺吸收剂中的吸收解吸性能如表 4-4 所示。

表 4-4 混合三胺溶液吸收 CO₂ 的性能表现

胺溶液	最大吸收量(g)	负载	解吸量(g)	单位解吸量	解吸率(%)	相对耗电量
MEA-AMP-PZ	3.768	0.654	1.573	0.273	41.74	0.010
MEA-AMP-DEEA	3.757	0.652	1.608	0.279	42.79	0.010
MEA-PZ-DEEA	4.037	0.635	1.990	0.313	49.29	0.009
AMP-PZ-DEEA	4.012	0.631	1.869	0.294	46.59	0.008
MEA-AMP-PZ-DEEA	3.269	0.618	1.222	0.231	37.38	0.013
MEA-AMP-DEEA-DEEA	3.380	0.639	1.317	0.249	38.97	0.012
AMP-PZ-DEEA-DEEA	3.537	0.807	2.038	0.465	57.62	0.010
AMP-PZ-DEEA-DEEA	3.528	0.805	1.626	0.371	46.08	0.010

选择各吸收实验中吸收过程稳定的数据组，绘制四组混合三胺的吸收解吸-时间如图 4-7，实验结果表明，在吸收负载和速率上，AMP-PZ-DEEA 组合有最好的表现，其他三个组合的吸收表现相差不大，其中，MEA-AMP-DEEA 组合性能略差一点；在解吸层面，MEA-AMP-DEEA 和 AMP-PZ-DEEA 有更好的表现，解吸率高且能耗低，但 MEA-PZ-DEEA 解吸能力相比之下就略差。

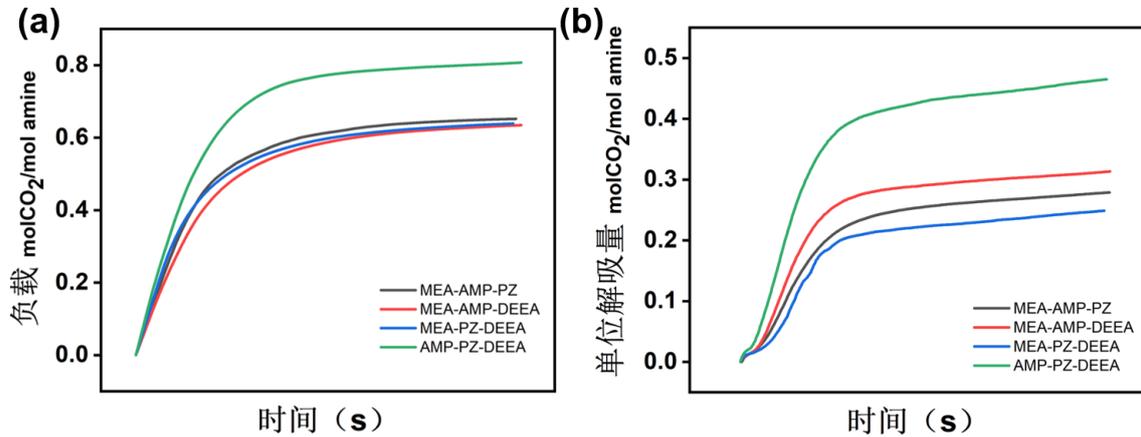


图 4-7 混合三胺性能 (a) 吸收性能；

(b) 解吸性能

4.5 混合四胺溶液性能

配 30wt% 的 1:1:1:1MEA-PZ-AMP-DEEA 混合四胺溶液，均在相同的实验条件下做两次完整的吸收解吸实验。常压条件、40℃下，CO₂ 在所有配置的混合四胺吸收剂中的吸收解吸性能如表 4-5 所示，由数据可知，该搭配负载达到了 0.631mol CO₂/mol amine，90℃下解吸率超过了 43%，经对比，各项性能指标均超过了 30%MEA，属于性能较好的吸收剂。

表 4-5 混合四胺溶液吸收 CO₂ 的性能表现

胺溶液	最大吸收量(g)	负载	解吸量(g)	单位解吸量	解吸率 (%)	相对耗电量
MEA-AMP-PZ-DEEA	3.438	0.631	1.487	0.273	43.26	0.010
	3.421	0.628	1.520	0.279	44.43	0.010

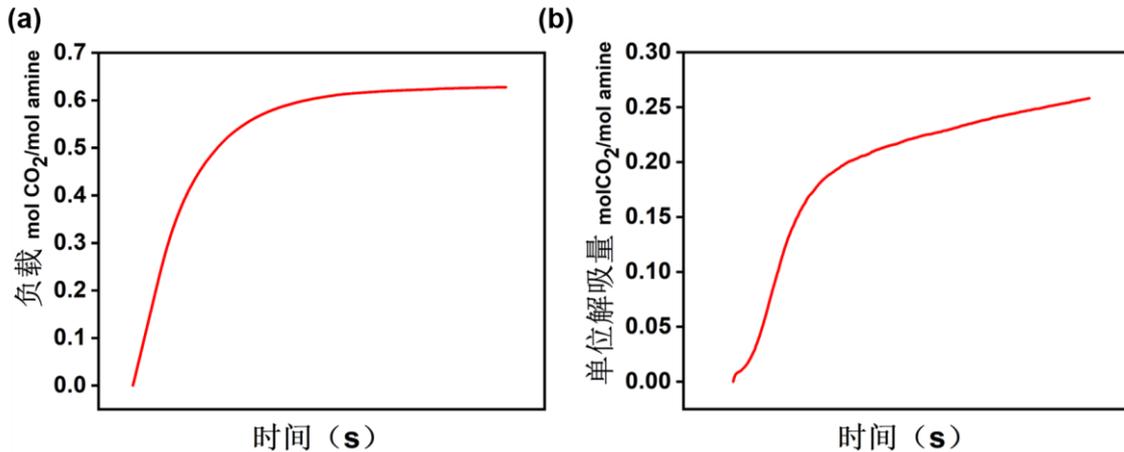


图 4-8 混合四胺性能 (a) 吸收性能； (b) 解吸性能

4.6 本章小结

根据上一章 DFT 理论计算结果和基于氢键强度对电子能垒的预测，本章对计算用到的四种单胺及搭配出的混合多胺进行吸收解吸实验研究，测试不同搭配的性能，对前文的理论预测进行实验验证。本章的主要结论如下：

(1) DEEA 因为其独特的反应机理有极好的负载能力但吸收速率慢，AMP 因为空间位阻效应在负载能力和解吸效率有很好表现，PZ 因为其两个 N-H 结构负载能力强、吸收速率快；

(2) PZ 的加入可以提升吸收剂负载能力，提高反应速率，与理论计算部分结果相符；DEEA 和 AMP 加入可以显著提高解吸率，降低能耗；

(3) 预测的 MEA-AMP-PZ-DEEA 有较好的性能表现。

第五章 再生过程催化剂材料筛选及微观分析

胺溶液作为工业用 CO₂ 吸收剂，其最大的问题还是再生过程的高能耗，目前已有的研究提出了开发无水吸收剂、微波再生、催化等方法。本章针对这一问题，将碳基单原子催化剂引入再生催化过程，搭建了 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 的单缺位、双缺位共十种催化剂，利用密度泛函理论，计算了再生过程两部分反应的反应能，对催化剂的催化效果做了对比，受第三章研究启发，聚焦转移前催化剂基底和离子之间的相互作用，结合氢键分析和催化剂本身性质，分别提出两部分反应的描述符。

5.1 单原子催化剂结构和性质

本章侧重于寻找催化效果好的碳基单原子催化剂和搜寻与催化效果相关的描述符。碳空位和 N 掺杂都是简单的催化剂改性方法，通过调控碳空位的数量和 N 掺杂的程度可以获得具有不同性质的催化剂构型。结合文献研究^[110]和课题组其他工作，本文选择 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 五种金属作为研究对象，选择单缺位 N 掺杂石墨烯和双缺位 N 掺杂石墨烯两种基底，以 TM₁-N₃-C、TM₁-N₄-C (TM 为金属原子) 两种搭建方式共搭建十种催化剂，考虑不同的自旋多重度并进行结构优化，选择能量最低的结构作后续计算，能量结果见附表 2。催化剂结构效果见图 5-1。

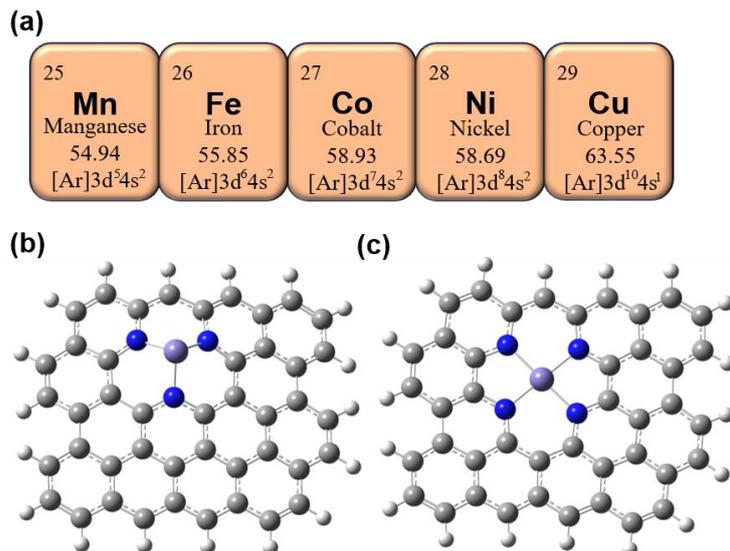


图 5-1 单原子催化剂基底结构 (a)5 种 3d 金属原子；(b) 结构优化后的 TM₁-N₃-C 结构的俯视图；(c) 结构优化后的 TM₁-N₄-C 结构的俯视图

可以看出优化后的单缺位基底的催化剂 TM 原子与石墨烯基底不在同一平面内，这与双缺位构型有差异。十种催化剂对应的 TM-N 平均键长、静电势等信息汇总在附表 3，由附表数据可得，本文所计算的催化剂键长数据同文献值^[111]（VASP,PBE 水平下）吻合良好,保证催化剂结构计算结果的可靠性。

通过 H₂O 分子在催化剂表面的分解反应（图 5-2）得到用于再生催化的构型脱氢 step1 结构和脱氢 step2 结构。并计算催化剂表面静电势，统计信息见表 5-1。

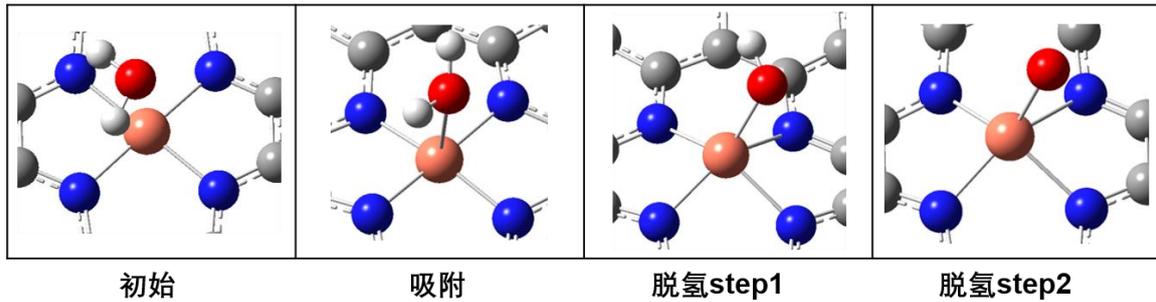
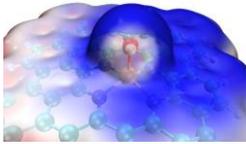
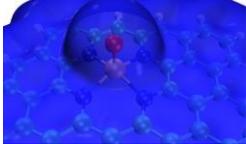


图 5-2 H₂O 在单原子催化剂表面分解过程

表 5-1 再生催化剂表面反应位点的静电势

催化剂类型		
	-OH ESP (kcal/mol)	-O ESP (kcal/mol)
Mn-N3	31.97	-140.45
Fe-N3	16.77	-117.47
Co-N3	17.39	-144.13
Ni-N3	15.7	-173.34
Cu-N3	15.65	-172.06
Mn-N4	20.37	-125.94
Fe-N4	16.34	-135.94
Co-N4	11.72	-179.3
Ni-N4	7.31	-132.31
Cu-N4	7.96	-168.14

5.2 单原子催化剂催化过程能量分析

催化再生过程本质上是降低质子转移的难度，加快质子转移的速率。结合吸收过程提出了催化过程机理如图 5-3，吸收产物中的 MEAH^+ 将 N 上的 H 转移到催化剂循环基底 2 的 O 原子上，形成催化剂循环基底 1， MEAH^+ 还原为单个 MEA 分子； MEACOO^- 把催化基底 1 的 OH 基的 H 夺去生成不稳定的中间产物两性离子 $\text{MEAH}^+\text{COO}^-$ ，在适当温度下分解为一个 MEA 分子和 CO_2 ，基底 1 形成基底 2，完成一次完整的催化循环。

结合上节计算的循环基底 1，2 和反应物离子的静电势分布和质子转移方向搭建反应的初始结构。

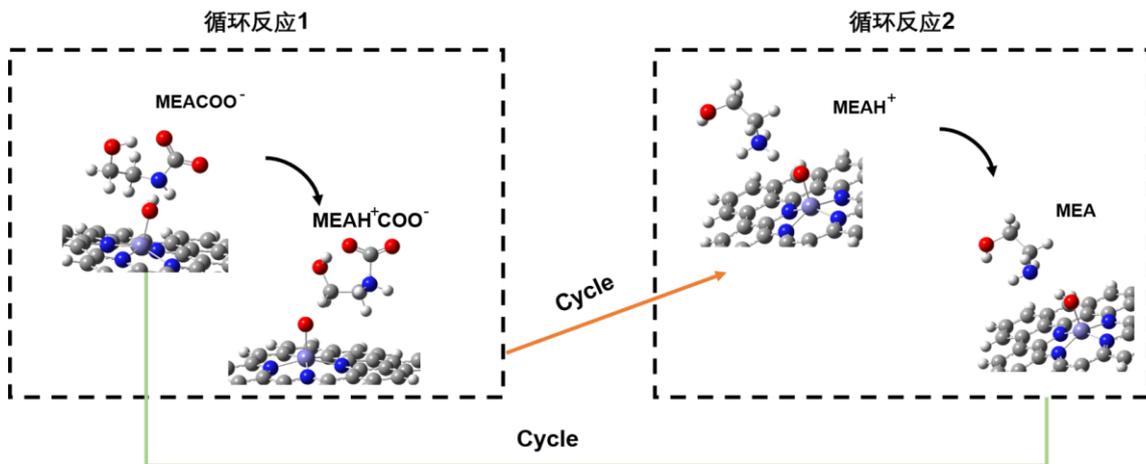


图 5-3 催化反应机理

BEP 关系是催化反应中体现关联基元反应的活化能 E_a 和相应反应能变的经验规则理论，该理论搭建了动力学和热力学之间的桥梁，常常被用估算反应活化能，被大量研究所证明，其一般表达形式^[112,113]为

$$E_a = \alpha \Delta E + \beta \quad (4-1)$$

其中 α 和 β 分别为 BEP 关系的斜率和截距。可以看出活化能与反应能之间存在良好的线性关系，所以本工作中用反应能的大小对比不同的催化剂在再生层面的催化性能差异。反应能公式：

$$\Delta E = E_{FS} - E_{IS} \quad (4-2)$$

其中， E_{FS} ——产物能量，eV；

E_{IS} ——反应物能量，eV。

5.2.1 循环反应 1 能量变化

为了便于对比循环反应 1 质子转移过程的能量变化，在图 5-4 中汇总了 MEACOO^- 在 10 种催化剂表面转移过程的能量变化，可以看出 MEACOO^- 在所有催化剂表面转移质子都是 $\Delta E > 0$ 的吸热过程，这一反应的趋向是生成不稳定的产物，根据 BEP 关系，反应能越低，反应的活化能越低，催化剂的性能就越好。从反应能看，单缺位中，Mn-N3-OH 具有最好的性能，反应能为 0.4eV，明显低于其他，然后是 Fe-N4-OH，反应能也比较低；双缺位中 Mn-N4 具有最好的性能，反应能为 0.77eV，Fe-N4 性能较好，反应能为 0.97eV；对特定原子，其单缺位催化剂的性能优于双缺位的。

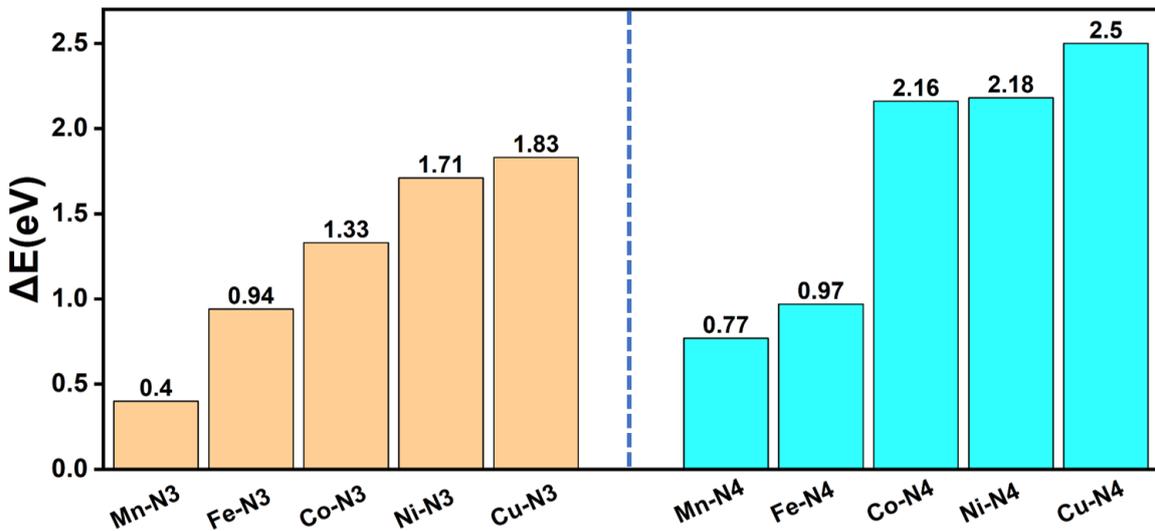


图 5-4 循环反应 2 的反应能

5.2.2 循环反应 2 能量变化

为了便于对比循环反应 2 质子转移过程的能量变化，在图 5-5 中汇总了 MEAH^+ 在 10 种催化剂表面转移过程的能量变化，可以看出 MEAH^+ 在所有催化剂表面转移质子都是 $\Delta E < 0$ 的无能垒自发过程（放热），可得知这一反应的趋向是自发生成更稳定的产物。从反应能看，单缺位中，Co-N3-O 具有较好的性能，反应能为 -2.33eV，明显高于其他，双缺位中 Ni-N4-O 具有最好的性能，反应能为 -2.67eV，Co-N-O4 性能较好；对特定原子，其双缺位催化剂的性能优于单缺位的。

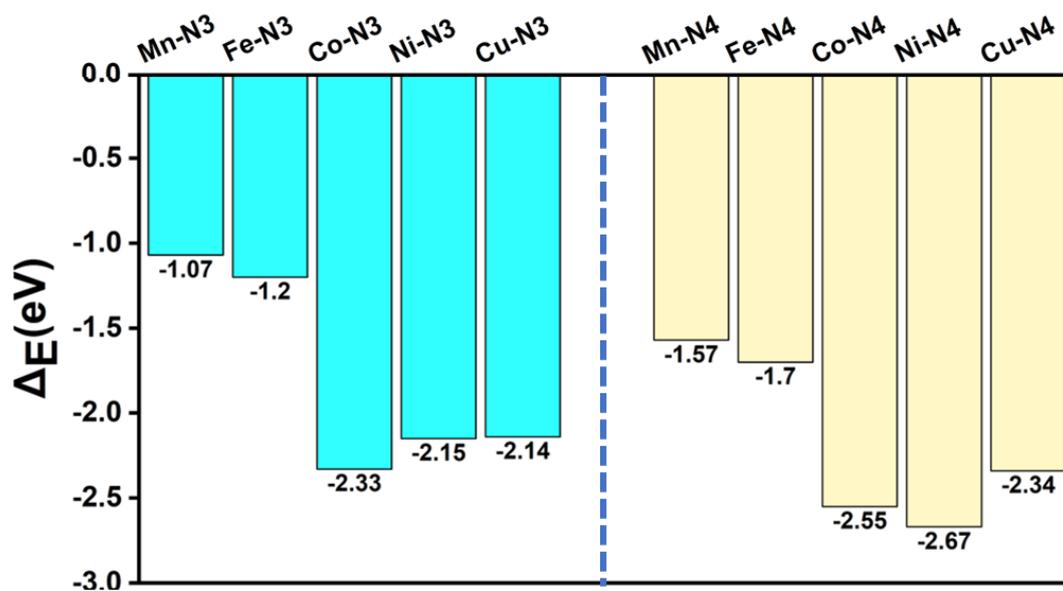


图 5-5 循环反应 2 的反应能

5.3 单原子催化剂性能描述符

5.3.1 循环反应 1 描述符

催化反应过程中伴随着电子转移，研究电子转移对理解反应有着重要意义。绘制了循环反应 1 质子转移前后复合物的电子密度差图如图 5-6(a)(b)，其中绿色和蓝色分别对应密度差=0.004 和-0.004 的等值面，表示电子密度增加和减少的主要区域。从 (a) 图可以看出，在产生氢键过程中，H 原子失去微量电子，说明在形成反应物的过程中 H 原子与催化剂之间发生了极微弱的电子转移；质子转移到 MEACOO 的 O 原子上后，从电子密度差分图可以看出 O 原子被一大块绿色区域包围，而 H 原子被一小块蓝色区域包围，N 原子被一小块绿色区域包围，这表明在质子转移过程中，电子从 H 原子转移到 N 原子上，伴随着催化剂基底 O 原子得电子。

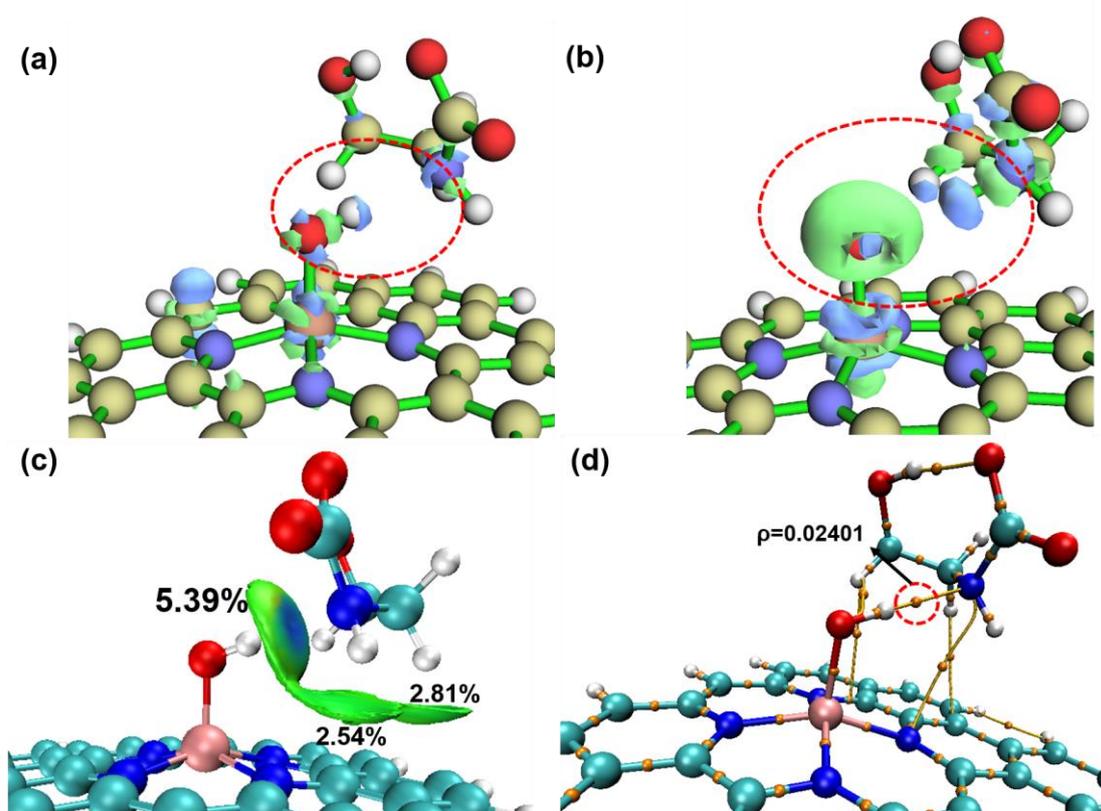


图 5-6 循环反应 1 转移前复合物微观分析

(a)反应物 IS 电子密度差等值面图；(b)产物 FS 电子密度差分等值面图
(isovalue=0.004)；

(c) IGMH 分析相互作用可视化；(d) AIM 分析 BCP 点可视化。

均以 Fe-N4-OH 催化 MEACOO⁻ 反应为例。

用第三章同样的研究思路分析催化剂与离子之间的相互作用。以 Fe-N4-OH 催化 MEACOO⁻ 反应为例，对转移前结构进行 IGMH 可视化如图 5-6 (c)，可以看到分子之间形成了氢键作用和部分范德华力，从数据看 H-N 原子对两者之间的相互作用贡献 5.39%，比其他部分较大，两个分子之间的相互作用主要依赖于 O-H⁺⋯N 氢键；后续对其进行 AIM 分析如图 5-6 (d)，得到该点处的电子密度值为 0.02401，其余组合的相关数据见表，可以看出这类氢键属于偏弱一点的氢键。

表 5-2 氢键占比及体系氢键参数

催化剂	O-H ⁺ ⋯N 占比 (%)	ρ (a.u.)	$V(r)$ (a.u.)
Mn-N3	6.38	0.03181	-0.02303
Fe-N3	6.02	0.02698	-0.01823
Co-N3	4.87	0.01960	-0.01145

接下表

续表 5-2

催化剂	O-H...N 占比 (%)	ρ (a.u.)	$V_{(r)}$ (a.u.)
Ni-N3	5.18	0.01802	-0.01013
Cu-N3	5.48	0.02100	-0.01259
Mn-N4	5.19	0.02445	-0.01567
Fe-N4	5.39	0.02401	-0.01524
Co-N4	4.43	0.01806	-0.01005
Ni-N4	4.79	0.01386	-0.01106
Cu-N4	3.12	0.00891	-0.00424

推测氢键强度与反应能密切相关，且成反比关系。为了进一步探讨这一点，用代表 HB 强度能垒的所有参数与反应的反应能进行拟合。从图 5-7(a)可以看出，氢键 BCP 处的电子密度值与反应能之间具有良好的线性关系， R^2 达到了 0.87。随着 ρ -BCP 的增大， ΔE 减小。 $V_{(r)}$ 值也影响反应能的变化，并呈线性比例关系 ($R^2=0.83$)。

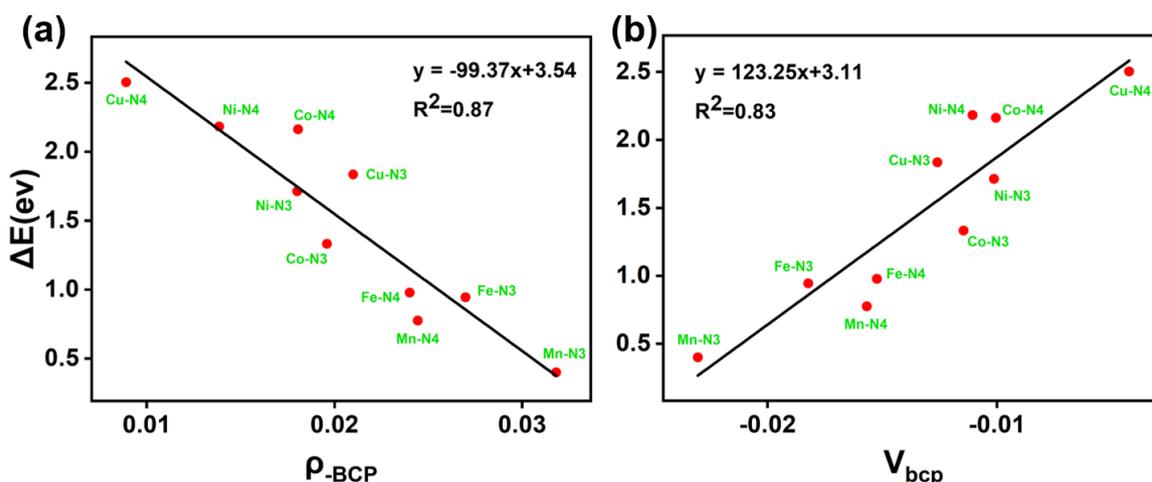


图 5-7 代表氢键强度参数与反应能的相关性分析 (a) 电子密度；
(b) 势能密度

上述的相关性分析表明转移前复合物 O-H...N 氢键强度与反应能之间具有较好的相关性，如果想得到性能较好的催化剂，可以通过寻求可以与吸收产物形成更强氢键的构型。

5.3.2 循环反应 2 描述符

为了直观感受质子转移过程前后的电子转移情况，绘制了循环反应 2 质子转移前后复合物的电子密度差图如图 5-8(a)(b)，其中绿色和蓝色分别对应密度差=0.004 和-0.004 的等值面，表示电子密度增加和减少的主要区域。从 (a)

图可以看出，在产生氢键过程中，H 原子失去少量电子，O-H 中间区域电子增加，说明在形成反应物的过程中 H 原子与催化剂之间发生了一定的电子转移，比循环反应 1 的氢键形成过程失电子多；质子转移到基底的 O 原子上后，从电子密度差分图可以看出 H 原子被一大块蓝色区域包围，与之相连的 O 原子被绿色区域包围，这表明在质子转移过程中，大量电子从 H 原子转移到催化剂的 O 原子上，比循环反应 1 的电子转移情况剧烈得多，同时伴随着 MEA 本身 N 原子失电子，因此推测循环反应 2 要比循环反应 1 易发生的多，实际计算表现确实如此，大部分反应物结构在优化过程中自发形成了产物，这意味着反应物极其不稳定，质子转移极易发生。

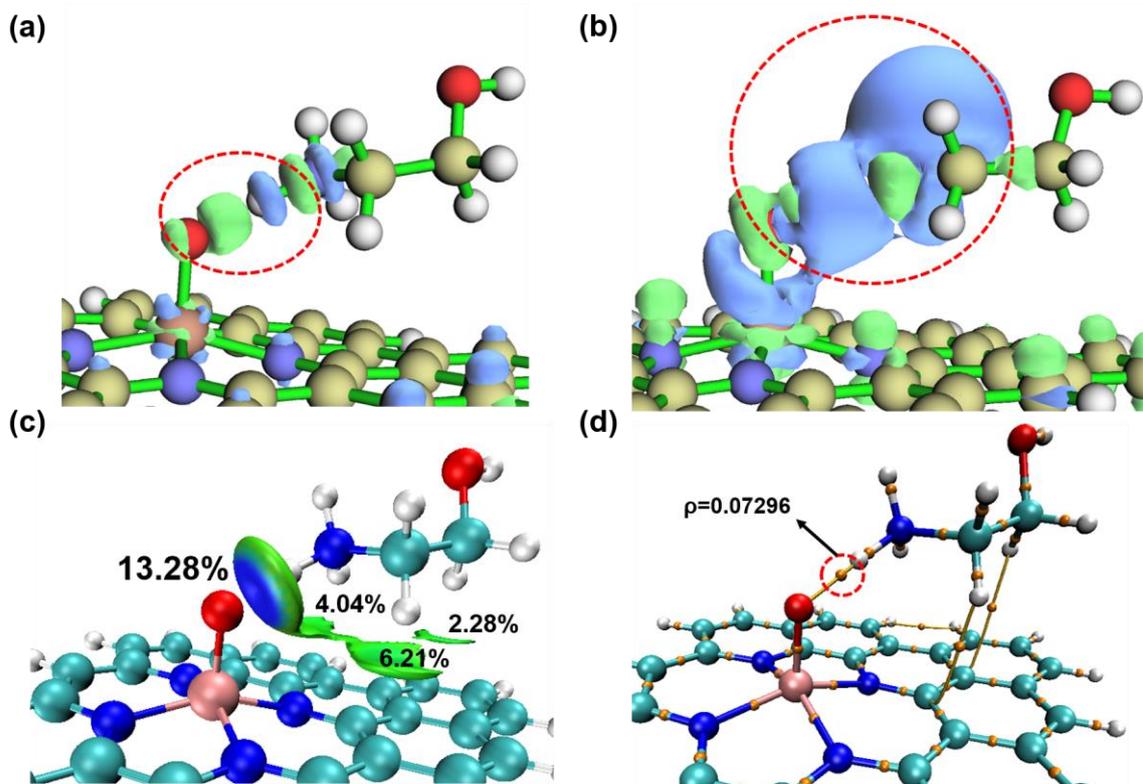


图 5-8 图 5-6 循环反应 1 转移前复合物微观分析
 (a)反应物 IS 电子密度差等值面图； (b) 产物 FS 电子密度差分等值面图
 (isovalue=0.004) ；

(c) IGMH 分析相互作用可视化； (d) AIM 分析 BCP 点可视化。

均以 Fe-N4-O 催化 MEAH⁺反应为例

以 Fe-N4-O 催化 MEAH⁺反应为例，对转移前结构进行 IGMH 可视化（图 c），可以看到分子之间形成明显的氢键作用和部分范德华力，从占比数据看 O-H 原子对两者之间的相互作用贡献达到了 13.28%，远大于其他部分，两

个分子之间的相互作用主要依赖于 N-H...O 氢键；后续对其进行 AIM 分析（图 d），得到该点处的电子密度值为 0.07296，可以看出该处的氢键极强，几乎达到了共价作用的区间，这一步质子转移极易发生可能因为在转移前短时间内形成了极强的氢键。

除了本文所聚集的氢键作用之外，处于接受质子位点的氧原子的活性强度是催化剂本身影响吸氢效果的重要因素。为了精确得到各催化剂 O 原子的活性差异，本文采用原子偶极矩校正的 Hirshfeld 布居(ADCH)电荷来计算 O 原子的电荷分布，原子偶极矩是对原子空间内电子密度各向异性分布最重要的描述 ADCH 电荷分析就具有良好的物理意义，在研究分子的电荷分布、转移方面有广泛的应用^[114]。ADCH 计算结果见表 5-3，另外为了探求催化剂结构是否与催化效果有关，统计了金属原子-O 原子的键长 (M-O) 于表 5-3，可以看出 Ni-N4-O 催化剂的 O 原子活性最强。

为了探究催化效果与催化剂性质之间的关系，将 O 原子的 ADCH 电荷与 M-O 键长与反应能作线性拟合，结果如图 5-9 所示。从图中可以看出，这两个参数与反应能拟合效果很好， R^2 均达到了 0.91，这说明 O 的 ADCH 电荷和 TM-O 键长可以很好的描述催化剂在循环反应 2 的催化效果。可以作为描述符来预测催化再生过程的催化活性。如果想得到对这一步反应性能较好的催化剂，可以通过寻求基底有更强活性的 O 原子的构型。

表 5-3 循环反应 2 催化剂基底性质

催化剂	O 的 ADCH 电荷	TM-O 键长
Mn-N3	-0.47	1.62
Fe-N3	-0.51	1.60
Co-N3	-0.67	1.67
Ni-N3	-0.87	1.71
Cu-N3	-0.96	1.76
Mn-N4	-0.52	1.61
Fe-N4	-0.61	1.66
Co-N4	-0.98	1.834
Ni-N4	-0.99	1.832
Cu-N4	-0.92	1.77

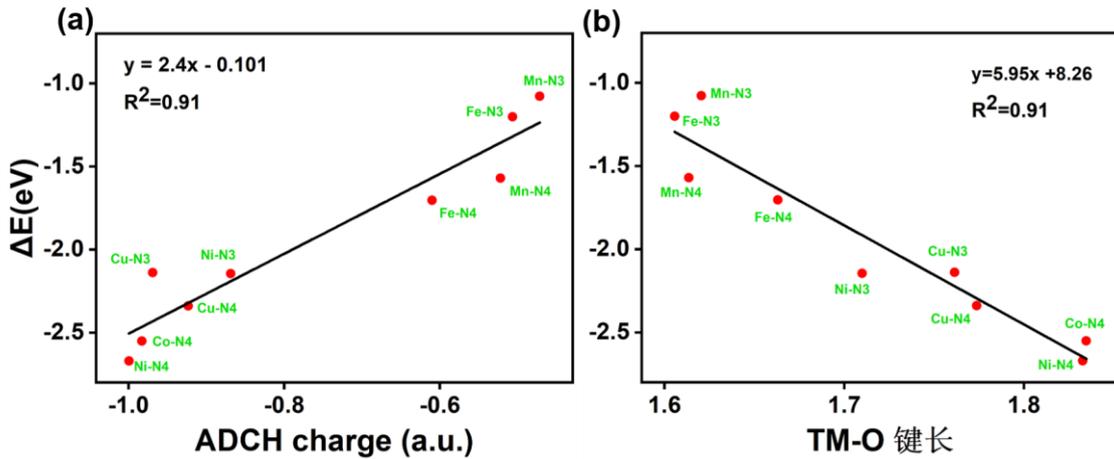


图 5-9 代表催化剂性质参数与反应能的相关性分析 (a) O 原子的 ADCH 电荷；
(b) 结构描述符 TM-O 键长

5.4 本章小结

本章采用密度泛函理论，研究了 10 种 TM_1-N_x-C (TM=Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu, $x=3, 4$) 构型的单原子催化剂对胺吸收 CO_2 产物的再生催化效果。根据吸收过程提出了完整的催化过程，分别对计算了不同催化剂催化过程循环反应 1, 2 的反应能，并进行了微观电子分析和相互作用分析，搜寻能够准确描述反应能的描述符。本章的主要结论如下：

(1) 对于循环反应 1，单缺位中，Mn-N3-OH 具有最好的性能；双缺位中 Mn-N4-OH 具有最好的性能，对特定原子，其单缺位催化剂的性能优于双缺位的；对循环反应 2，单缺位中，Co-N3-O 具有较好的性能，双缺位中 Ni-N4-O 具有最好的性能，对特定原子，其双缺位催化剂的性能优于单缺位；

(2) 催化反应过程中伴随着电子转移，在循环反应 1 质子转移过程中，电子从 H 原子转移到 N 原子上，催化剂基底 O 原子得电子；在循环反应 2 质子转移过程中，大量电子从 H 原子转移到催化剂的 O 原子上，MEA 本身 N 原子失电子，而且比循环反应 1 的电子转移情况剧烈得多；

(3) 对于循环反应 1，转移前复合物 O-H...N 氢键强度与反应能之间具有较好的相关性，氢键 BCP 处的电子密度值与反应能之间具有良好的线性关系， $R^2=0.87$ 。 $V_{(r)}$ 值与反应能也呈线性比例关系 ($R^2=0.83$)；对于循环反应 2，催化剂本身性质与反应能之间具有较好的相关性，基底 O 原子的 ADCH 电荷和 TM-O 键长可以很好的描述催化剂在循环反应 2 的催化效果， R^2 均为 0.91。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本文主要围绕混合多胺搭配设计研究和再生过程催化剂筛选两个主题进行研究。通过对两个领域的文献调研发现，在化学吸收剂领域，实验筛选特定的搭配耗时耗力，理论研究上没有给出一个可用的确定策略；在再生催化剂领域，理论研究层面还没有给出优异性能的催化剂计算结果，也没有搭建合理高效的筛选策略。针对这两个核心问题，本文提出了氢键强度这一研究思路，贯穿始终，研究了混合多胺、再生催化这两个部分。混合多胺部分，首先利用密度泛函理论计算了 20 种混合二胺、22 种混合三胺的质子转移反应能垒，得到不同体系下的最佳搭配设计；通过 IGMH 方法确定 N-H \cdots N 型氢键主导了转移前复合物相互作用，并用 AIM 方法得到代表氢键强度的参数；运用线性拟合，确定了可以描述质子反应能垒能垒的描述符，并计算了五种混合四胺的反应能垒进行验证；然后对 MEA、PZ、AMP、DEEA 四种单胺和所计算的部分混合二胺和混合三胺做完整的吸收解吸实验，用单体系混合二胺和混合三胺的性能结果验证计算结果准确性，测定计算预测混合四胺的吸收效果。再生催化部分，搭建了十种单原子催化剂 TM₁-N_x-C (TM= Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu, x=3, 4)，以催化 MEA 再生过程为算例，利用密度泛函理论计算了催化反应的反应能，对比不同催化剂的性能，并用同样的思路，从氢键强度和催化剂本身性质出发，确定反应能的描述符。本研究提供了氢键强度和质子转移之间的线性关系，为后续混合多胺的设计与再生催化剂筛选提供了新思路。本文得到的主要结论如下：

(1) 通过计算能垒得到了混合二胺和三胺各自体系的最佳搭配，理论上证明了 PZ 是最佳的吸收速率促进剂，但 DEEA 对反应速率有一定的抑制；N-H \cdots N 型氢键主导了转移前复合物之间的相互作用。用可以代氢键强度的参数（电子密度、能量密度、势能密度和 ELF）去跟电子能垒做拟合，R² 均在 0.85 以上；三胺体系中，较弱氢键决定了质子转移的能垒，用电子密度、能量密度和势能密度做线性拟合，R² 均在 0.8 以上；计算了五种混合四胺的反应能垒，用描述符进行预测，在低能垒区间的误差仅在 2kJ/mol 以内，预测效果好，得出了认为 AMP-MEA 作为吸收主体和 PZ-DEEA 作为质子受体这一搭配，是较理想的混合多胺搭配组合；

(2) 吸收剂性能实验中, DEEA 因为其独特的反应机理有极好的负载能力但吸收速率慢, AMP 因为空间位阻效应在负载能力和解吸效率有很好表现, PZ 因为其两个 N-H 结构负载能力强、吸收速率快; PZ 的加入可以提升吸收剂负载能力, 提高反应速率, 与理论计算部分结果相符; DEEA 和 AMP 加入可以显著提高解吸率, 降低能耗; 预测的 MEA-AMP-PZ-DEEA 混合四胺搭配有较好的性能表现。

(3) DFT 计算优化了催化剂构型, 验证了计算的准确性, 得到了各反应的反应能, 对于循环反应 1, 单缺位中, Mn-N3-OH 具有最好的性能; 双缺位中 Mn-N4-OH 具有最好的性能, 对循环反应 2, 单缺位中, Co-N3-O 具有较好的性能, 双缺位中 Ni-N4-O 具有最好的性能; 对于循环反应 1, 转移前复合物 O-H...N 氢键强度可作为反应能的描述符, 对于循环反应 2, 催化剂本身性质 (O 原子的 ADCH 电荷、TM-O 键长) 与反应能之间具有较好的相关性。

6.1 展望

由于时间原因和实验设备、药品和计算方法的问题, 本文还有很多不足之处需要改进, 还有许多未研究的内容需要涉及。

(1) 本文第三章仅在理论上从吸收速率的角度确定不同胺的搭配, 然而在实际过程中还需要考虑粘度、相变、循环稳定性等实际情况, 这些在理论上是由哪些参数确定、在结构上具体怎样的体现都是需要解决的问题, 除了速率外, 还需要在理论上确定其他参数的影响因素, 综合考虑所有影响工业应用的限制;

(2) 在混合多胺实验方面, 仅仅做了吸收速率、吸收容量和再生率等比较基础的数据, 而且在实验中没有具体确定吸收过程发生了哪些反应, 反应产物的比例没有确定, 可以通过碳谱分析确定, 另外, 混合胺溶液如何确定比例才能发生更期望的反应也是需要实验研究确定;

(3) 本文仅研究了五种金属两种基底的催化剂效果, 催化剂类型单一, 需要扩大计算本来确保描述符的正确性, 通过调控寻求氢键加强方式, 后续工作可以聚焦于实验验证单原子催化剂对再生过程的催化作用并探究反应温度、反应物浓度等因素对催化效果的影响。

参考文献

- [1] World Meteorological Organization. Provisional Statement on the Global Climate 2022[R]. 2022.
- [2] Lacis, A.A.; Schmidt, G. A.; Rind, D.; Ruedy, R. A. Atmospheric CO₂: Principal control knob governing earth's temperature[J]. Science.2010,330,356-359.
- [3] 马晓敏. 《世界能源统计年鉴 2023》中文编译版发布[N]. 中国矿业报,2023-11-23(002)
- [4] 梁晓菲;吕江,气候变化《巴黎协定》及中国的路径选择研究[M].北京:知识产权出版社,2019.
- [5] Daniel Klein. The Paris Agreement on Climate Change Analysis and Commentary: OXFORD University Press[M], 2017 (377)
- [6] Bartosz D, Renata K. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. Fuel 2023; 342.
- [7] 中电联发布《中国电力行业年度发展报告 2023》[J].现代建筑电气,2023,14(07):67.
- [8] Oexmann J, Hensel C, Kather A. Post-combustion CO₂-capture from coal-fired power plants: Preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate[J]. International journal of greenhouse gas control, 2008, 2(4): 539-552.
- [9] Kanniche M, Gros-Bonnivard R, Jaud P, et al. Pre-combustion, post-combustion, and oxy-combustion in thermal power plants for CO₂ capture[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(1): 53-62.
- [10]于利红,李滕,李彩艳等.整体煤气化联合循环发电系统发展现状[J].山东化工,2020,49(22):109+111.
- [11]Sanpasertparnich T, Idem R, Bolea I, et al. Integration of post-combustion capture and storage into a pulverized coal-fired power plant [1. International Journal of Greenhouse Gas Control,2010,4: 499-510.
- [12]谭力,李诗媛,李伟,等.循环流化床高浓度富氧燃烧试验研究[J].中国电机工程学报,2014,34(5):763-769.

- [13]Buhre B J P, Elliott L K, Sheng C D, et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation[J].Progress in Energy and Combustion Science,2005,31:283-307
- [14]Barzagli F, Mani F, Peruzzini M. A comparative study of the CO₂ absorption in some solvent-free alkanol amines and in aqueous monoethanolamine (MEA)[J]. Environmental. Science & Technology, 2016, 50: 7239~7246.
- [15]Rochelle GT. Amine scrubbing for CO₂ capture [J]. Science, 2009, 35:1652-1653
- [16]Li B, Zhang Z, Li Y, et al. Enhanced binding affinity, remarkable selectivity, and high capacity of CO₂ by dual functionalization of a right-type metal-organic framework[J] Angewandte Communications, 2012,51:1412-1415
- [17]Lv Y, Yu X, Jia J, et al. Fabrication and characterization of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membranes for carbon dioxide absorption[J]. Applied Energy,2012,90:167-174.
- [18]李偲, 龚海艇, 杨阳, 等. 燃煤烟气碳捕集系统压缩、干燥与液化设备选型研究[J]. 洁净煤技术, 2023, 29 (12) : 110-118.
- [19]顾永正, 王天堃, 黄艳等. 燃煤电厂二氧化碳捕集利用与封存技术及工程应用[J]. 洁净煤技术, 2023,29(4):98-108.
- [20]杨勇.中国碳捕集、驱油与封存技术进展及发展方向[J].石油学报,2024,45(01):325-338.
- [21]Bernhardsen I M, Knuutila H K. A review of potential amine solvents for CO₂ absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity, and pKa f. International Journal of Greenhouse Gas Control,2017.6127.48.
- [22]Rinker E B, Sami S A, Sandall O C. Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of N-methyl diethanolamine [J]. Chemical Engineering Science, 1995, 50(5): 755–768.
- [23]Jo E, Jhon Y H, Choi S B, et al. Crystal structure and electronic properties of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) carbamate[J]. Chemical Communications, 2010, 46:9158~9160.
- [24]Bates E D, Mayton R D, Ntai I, et al. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(6): 926-927.

- [25]Zhang J M, Zhang S J, Dong K, et al. Supported absorption of CO₂ by tetrabutyl phosphonium amino acid ionic liquids[J]. Chemistry-a European Journal, 2006, 12(15): 4021-4026.
- [26]Lee, G., Li, Y.C., Kim, JY. et al. Electrochemical upgrade of CO₂ from amine capture solution. Nat Energy 6, 46–53 (2021).
- [27]任恩泽,张宏宇,梁力友等.乙醇胺-醇无水吸收剂捕集 CO₂ 性能研究[J].天然气化工(C1 化学与化工),2021,46(S1):68-73+121.
- [28]Chakravarty T, Phukan U K, Weiland R H. Reaction of acid gases with mixtures of amines [J]. Chemical Engineering Progress, 1985, 81:4(4): 32–36.
- [29]Naami A, Sema T, Edali M, et al. Analysis and predictive correlation of mass transfer coefficient $K_{G\alpha v}$ of blended MDEA-MEA for use in post-combustion CO₂ capture. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 19: 3-12.
- [30]Yang Z Y, Soriano A N, Caparanga A R, et al. Equilibrium solubility of carbon dioxide in (2-amino-2-methyl-1-propanol+ piperazine+ water). The Journal of Chemical Thermodynamics, 2010, 42(5): 659-665.
- [31]Mangalapally H P, Hasse H, Pilot plant study of two new solvents for post-combustion carbon dioxide capture by reactive absorption and comparison to monoethanolamine. Chemical Engineering Science, 2011, 66(22): 5512-5522.
- [32]Guo C, Chen S, Zhang Y. Solubility of carbon dioxide in aqueous 2-(2-aminoethylamine)ethanol(AEEA) solution and its mixtures with N-methyldiethanolamine/2-amino-2-methyl-1-propanol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58(2): 460–466.
- [33]Khan A A, Halder G N, Saha A K. Experimental investigation on efficient carbon dioxide capture using piperazine (PZ)activated aqueous methyl diethanolamine (MDEA) solution in a packed column[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017,64:163-173.
- [34]Álvarez, Estrella, et al. Densities and viscosities of aqueous ternary mixtures of 2-(methylamino)ethanol and 2 - (methylamino)ethanol with diethanolamine, triethanolamine, N-methyl diethanolamine, or 2 -amino-1-methyl-1-propanol from 298.15 to 323.15 K. Journal of Chemical & Engineering Data 51 (2006): 955-962.

- [35]Choi W-J, Seo J-B, Jang S-Y, et al. Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(7): 907–913.
- [36]Hosseini-Ardali S M, Hazrati-Kalbibaki M, Fattahi M, et al. Multi-objective optimization of post-combustion CO₂ capture using methyl diethanolamine (MDEA) and piperazine (PZ) bi-solvent [J]. *Energy*, 2020, 211.
- [37]Sakwattanapong R, Aroonwilas A, Veawab A. Behavior of reboiler heat duty for CO₂ capture plants using regenerable single and blended alkanol amines [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(12): 4465–4473.
- [38]Jiang W, Luo X, Gao H, et al. A comparative kinetics study of CO₂ absorption into aqueous DEEA/MEA and DMEA/MEA blended solutions [J]. *AIChE Journal*, 2018, 64(4): 1350–1358.
- [39]Zhang R, Liang Z, Liu H, et al. Study of the formation of bicarbonate ions in CO₂-loaded aqueous single 1DMA2P and MDEA tertiary amines and blended MEA–1DMA2P and MEA–MDEA amines for low heat of regeneration [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(12): 3710–3717.
- [40]Wang T, Liu F, Kun Ge, Fang M, Reaction kinetics of carbon dioxide absorption in aqueous solutions of piperazine, N-(2-aminoethyl) ethanolamine and their blends, *Chemical Engineering Journal*, 2017, 123–131.
- [41]Zhang S, Shen Y, Shao P, et al. Kinetics, thermodynamics, and mechanism of a novel biphasic solvent for CO₂ capture from flue gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3660–3668.
- [42]Wang L, Liu S, Wang R, et al. Regulating phase separation behavior of a DEEA–TETA biphasic solvent using sulfolane for energy-saving CO₂ capture [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 12873–12881.
- [43]Pinto D D D, Zaidy S A H, Hartono A, et al. Evaluation of a phase change solvent for CO₂ capture: Absorption and desorption tests[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 28(9): 318~327.

- [44] Xu Z, Wang S, Chen C. CO₂ absorption by biphasic solvents: Mixtures of 1,4-butanediamine and 2-(diethylamino)-ethanol[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 16: 107~115.
- [45] Rebolledo-Libreros M an E, Trejo A. Gas solubility of CO₂ in aqueous solutions of N-methyl diethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 218(2): 261–267.
- [46] Nwaoha C, Saiwan C, Supap T, et al. Carbon dioxide (CO₂) captures the performance of aqueous tri-solvent blends containing 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and methyl diethanolamine (MDEA) promoted by diethylenetriamine (DETA) [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 53292–53304.
- [47] Nwaoha C, Saiwan C, Tontiwachwuthikul P, et al. Carbon dioxide (CO₂) capture: Absorption-absorption capabilities of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ), and monoethanolamine (MEA) tri-solvent blends [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 33742–33750.
- [48] Nwaoha C, Idem R, Supap T, et al. Heat duty, the heat of absorption, sensible heat, and heat of vaporization of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), Piperazine (PZ), and Monoethanolamine (MEA) tri-solvent blend for carbon dioxide (CO₂) capture [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 17026–17035.
- [49] Nwaoha C, Beaulieu M, Tontiwachwuthikul P, et al. Techno-economic analysis of CO₂ capture from a 1.2 million MTPA cement plant using AMP-PZ-MEA blend [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 78400–78412.
- [50] Zhang R, Zhang X, Yang Q, et al. Analysis of the reduction of energy cost by using MEA-MDEA-PZ solvent for post-combustion carbon dioxide capture (PCC) [J]. *Applied Energy*, 2017, 2051002–2051011.
- [51] 黄俊涛.三元混合胺 MEA-1DMA2P-PZ 水溶液捕获二氧化碳的研究[D].湘潭大学,2021.
- [52] 刘珍珍.燃煤烟气二氧化碳捕集吸收剂的研究及工艺优化运行模拟[D].浙江大学,2021.
- [53] 周旭萍.氨基酸盐和混合 CO₂ 吸收剂的综合特性研究[D].浙江大学,2016.

- [54]陆诗建,刘建武,喻健良等.基于 MDEA 复合吸收剂捕集 EOR 产出气中二氧化碳[J].天然气化工,2019,44(06):79-85+92.
- [55]刘记.基于有机胺的多元混合体系吸收 CO₂ 的实验研究[D].华中科技大学,2019.
- [56]El Hadri N, Quang D V, Goetheer E L V, et al. Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO₂ capture process. *Applied Energy*, 2017, 185: 1433-144
- [57]Feng B, Du M, Dennis T J, et al. Reduction of Energy Requirement of CO₂ Desorption by adding Acid into CO₂-Loaded Solvent[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(1): 213-219.
- [58]Shi H, Naami A, Idem R, et al. Catalytic and non-catalytic solvent regeneration during absorption-based CO₂ capture with single and blended reactive amine solvents[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 26: 39-50.
- [59]Bhatti U H, Shah A K, Hussain A, et al. Catalytic activity of facilely synthesized mesoporous HZSM-5 catalysts for optimizing the CO₂ desorption rate from CO₂-rich amine solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 123439.
- [60]Yu Y, Shen Y, Wang K, et al. A facile synthesized robust catalyst for efficient regeneration of biphasic solvent in CO₂ capture: characterization, performance, and mechanism, *Separation and Purification Technology*, 319 (2023).
- [61]Zhang R, Li T, Zhang Y, Ha J, et al. CuO modified KIT-6 as a high-efficiency catalyst for energy-efficient amine solvent regeneration, *Separation, and Purification Technology*, 300 (2022).
- [62]Bhatti U H, Nam S, Park S, et al. Performance and mechanism of metal oxide catalyst-aided amine solvent regeneration[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9):12079-12087.
- [63] Bhatti U H, Sivanesan D, Lim D H, et al. Metal oxide catalyst-aided solvent regeneration: A promising method to economize post-combustion CO₂ capture process[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 93: 150-157.
- [64] Bhatti U H, Shah A K, Kim J N, et al. Effects of transition metal oxide catalysts on MEA solvent regeneration for the post-combustion carbon

- capture process[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7): 5862-5868.
- [65] Bairq, Gao H, F.A.M. Murshed, Modified Heterogeneous Catalyst-Aided Regeneration of CO₂ Capture Amines: A Promising Perspective for a Drastic Reduction in Energy Consumption, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8 (2020) 9526-9536.
- [66] Chu F, Liu, X, Gao, Q, Zhong, L, Xiao, G, Wang, Q. Selective Mechanisms of WO₃ Catalyzing CO₂ Desorption and Inhibiting NH₃ Escape. Sustainability. 2023, 15, 13044.
- [67] Huang Y, Zhang X, Luo X, et al. Catalytic Performance and Mechanism of Meso-Microporous Material β -SBA-15-Supported FeZr Catalysts for CO₂ Desorption in CO₂-Loaded Aqueous Amine Solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021,60(6): 2698-2709.
- [68] Li Y, Yuan B, Xing L et al. Sulfonic-coordinated Co-N-C solid acid catalysts for high-performance solvent regeneration for efficient carbon capture, 07 March 2023.
- [69] Zhang X, Huang Y, Yang J, et al. Amine-based CO₂ capture aided by acid-basic bifunctional catalyst: Advancement of amine regeneration using metal modified MCM-41, Chemical Engineering Journal, Volume 383,2020,123077,1385-8947.
- [70] Xu Y, Jin B, Jiang H, et al. Investigation of the regeneration of a CO₂-loaded ammonia solution with solid acid catalysts: A promising alternative for reducing regeneration energy, Fuel Processing Technology, Volume 205,2020,106452, 0378-3820.
- [71] Liu J. Catalysis by supported single metal atoms[J]. Acs Catalysis, 2017, 7(1): 34-59.
- [72] Liu C, Li H, Liu F, et al. Intrinsic activity of metal centers in metal-nitrogen-carbon single-atom catalysts for hydrogen peroxide synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(52): 21861-21871.
- [73] 李震宇, 贺伟, 杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. 化学进展, 2005(02):192-202.
- [74] Myers W D, Swiatecki W J. Nuclear properties according to the Thomas-Fermi model. Nuclear Physics A, 1996, 601(2):141-167.

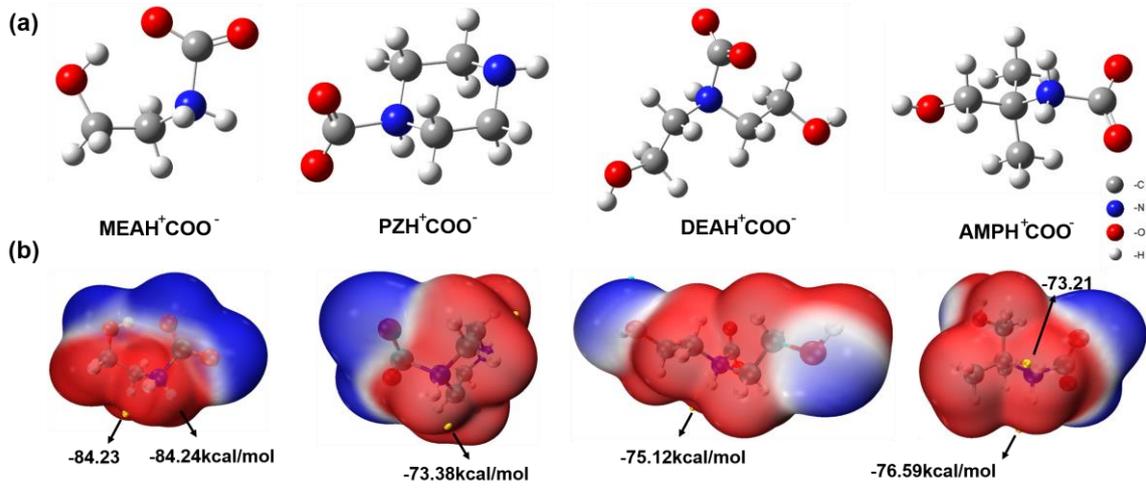
- [75]Hohenberg P, Kohn W, Inhomogeneous electron gas [J]. *Physical Review*, 1964,136:B864-B871.
- [76]类淑来.石墨烯物性的第一性原理研究[D].中国科学技术大学,2013.
- [77]Kohn W, Sham I, J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J].*Physical Review*,1965.140:A1133-A1138.
- [78]Neese. F, Wennmohs.F, Becker. U, Riplinger. C, The ORCA quantum chemistry program package, *J Chem Phys*, 152 (2020) 224108.
- [79]William Humphrey, Andrew Dalke, Klaus Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, *Journal of Molecular Graphics*, 1996, Pages 33-38.
- [80]Lu T, Chen F, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *J Comput Chem*, 33 (2012) 580-592.
- [81]Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; & Frisch, M. J. Ab initio computation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* 1994, 98 (45), 11623-11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>
- [82] Weigend F, Ahlrichs R, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys Chem Chem Phys*, 7 (2005) 3297-3305.
- [83] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J Chem Phys*, 132 (2010) 154104.
- [84] Lu X, Fang D, et al, QM/MM free energy simulations: recent progress and challenges, *Mol Simul*, 42 (2016) 1056-1078.
- [85]Neese F, Wennmohs F, Hansen A, Becker U, Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange, *Chemical Physics*, 356 (2009) 98-109.
- [86]Asgeirsson V, Birgisson B O, et al, Nudged Elastic Band Method for Molecular Reactions Using Energy-Weighted Springs Combined with Eigenvector Following, *J Chem Theory Comput*, 17 (2021) 4929-4945.
- [87] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; & Truhlar, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113 (18), 6378-6396.

- [88] Goerigk L, Grimme S. Efficient and Accurate Double-Hybrid-Meta-GGA Density Functionals—Evaluation with the Extended GMTKN30 Database for General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2011 7 (2), 291-309.
- [89] Mardirossian N, Head-Gordon M, omegaB97M-V: A combinatorially optimized, range-separated hybrid, meta-GGA density functional with VV10 nonlocal correlation, *J Chem Phys*, 144 (2016) 214110.
- [90] Lu T, Chen Q. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems. *J Comput Chem*. 2022 Mar 30;43(8):539-555.
- [91] Richard F. W. Bader, Chérif F. Matta, and Fernando Cortés-Guzmán, Where To Draw the Line in Defining a Molecular Structure. *Organometallics* 2004 23 (26), 6253-6263.
- [92] Savin A, Silvi B, Colonna F. Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds. *Canadian Journal of Chemistry*. 2001, 74(6): 1088-1096.
- [93] Meng F, Meng Y, Research progress of aqueous amine solution for CO₂ capture: A review, *Renewable, and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 112902, ISSN 1364-0321.
- [94] Lu T, Chen F, Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm, *J. Mol. Graph. Model.*, 38, 314-323 (2012).
- [95] Shen Y, Chen H, Wang J, Zhang S, Jiang C, Ye J, Wang L, Chen J. Two-stage interaction performance of CO₂ absorption into biphasic solvents: Mechanism analysis, quantum calculation, and energy consumption. *Appl Energy* 2020;260.
- [96] Han B, Zhou C, Wu J, Tempel DJ, Cheng H. Understanding CO₂ Capture Mechanisms in Aqueous Monoethanolamine via First Principles Simulations. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2011;2:522–6.
- [97] Donaldson TL, NguyenYN. Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1980, 19(3): 260-266

- [98]Tran K.V.B., Ando R, Yamaguchi T, Machida H, Norinaga K, Carbon Dioxide Absorption Heat in Liquid–Liquid and Solid–Liquid Phase-Change Solvents Using Continuous Calorimetry, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (2020) 3475-3484.
- [99]Zhang, T.; Yu, Y.; Zhang, Z., An interactive chemical enhancement of CO₂ capture in the MEA/PZ/AMP/DEA binary solutions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2018, 74, 119-129.
- [100]Shen Y, Gong Y, Sun L, Chen P, Zhang Q, Ye J, Wang L, Zhang S, Machine learning-driven assessment of the relationship between activator properties in phase change solvent and its absorption performance for CO₂ capture, *Separation, and Purification Technology*, 309 (2023).
- [101]Sharif M, Zhang T, Wu X, Yu Y, Zhang Z. Evaluation of CO₂ absorption performance by molecular dynamic simulation for mixed secondary and tertiary amines[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*,2020,97.
- [102]Li F, Liu C, et al. Intermolecular Halogen and Hydrogen Bonding-Controlled self-assembly of Network Structures. *Chin J Org Chem* 2023;43, 2:(705).
- [103]Lipkowski, P.; Grabowski, S.J.; Robinson, T.L.; Leszczynski, J. Properties of the C–H···H Dihydrogen Bond: An ab Initio and Topological Analysis. *J. Phys. Chem. A* 2004,108, 10865–10872.
- [104]Fuster F, Grabowski S.J, Intramolecular hydrogen bonds: the QTAIM and ELF characteristics, *J Phys Chem A*, 115 (2011) 10078-10086.
- [105]P Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P., Hydrogen bonding in ionic liquids, *Chem Soc Rev*, 44 (2015) 1257-1288.
- [106]Saha A K, Bandyopadhyay S S, Biswas A K. Kinetics of Absorption of CO₂ into Aqueous Solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol[J]. *Chem. Eng. Sci*,1995, 50: 3587 -3598.
- [107]El Hadri N, Quang D V, Goetheer E L V, et al. Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO₂ capture process. *Applied Energy*, 2017, 185: 1433-1449.
- [108]陈娜. 二氧化碳在化学溶剂 DEEA 中气液平衡模型研究[D].湖南大学,2021.

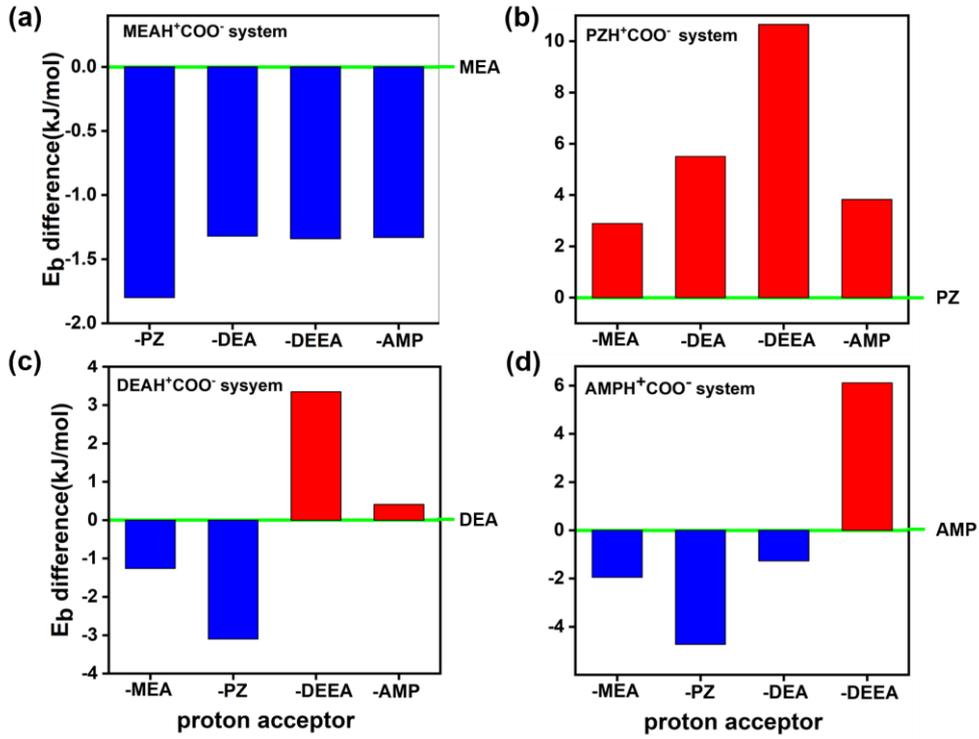
- [109]Håkon, Dag A. Zulkifli Idris. Viscosity Measurement and Correlation of Unloaded and CO₂-Loaded Aqueous Blend of Monoethanolamine and Piperazine. *ournal of Chemical & Engineering Data*. 2021 66 (10), 3853-3858.
- [110]Zhao Lu, Zhang Yun, Huang Lin, et al. Cascade anchoring strategy for general mass production of high-loading single-atomic metal-nitrogen catalysts[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1278.
- [111]杨维结.碳基单原子铁催化剂催化氧化燃煤烟气 NO 和 Hg⁰ 的研究[D]. 华北电力大学(北京),2019.
- [112]王荆林,王海丰, 胡培君.不同晶体结构金属氧化物催化小分子分解的 BEP 关系[J].*华东理工大学学报(自然科学版)*,2018,44(05):707-714.
- [113]J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, Jacobsen, Universality in Heterogeneous Catalysis, *Journal of Catalysis*,2002,275-278.
- [114]卢天, 陈飞武. 原子电荷计算方法的对比[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(01), 1-18.

附录

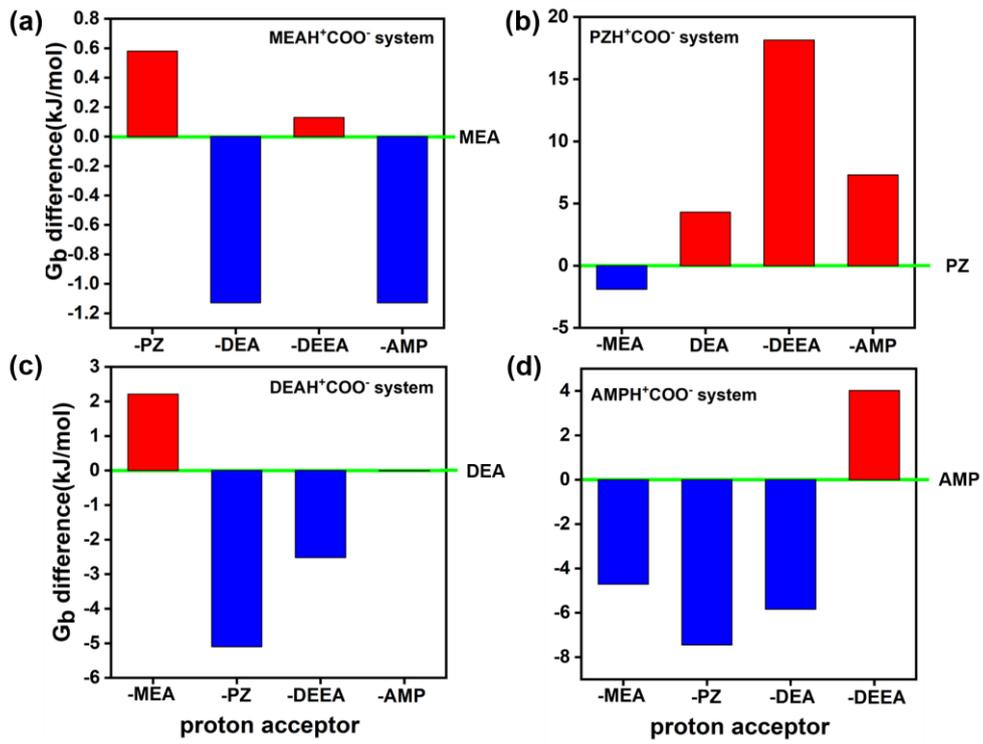


附图 1 (a) 两性离子优化后结构

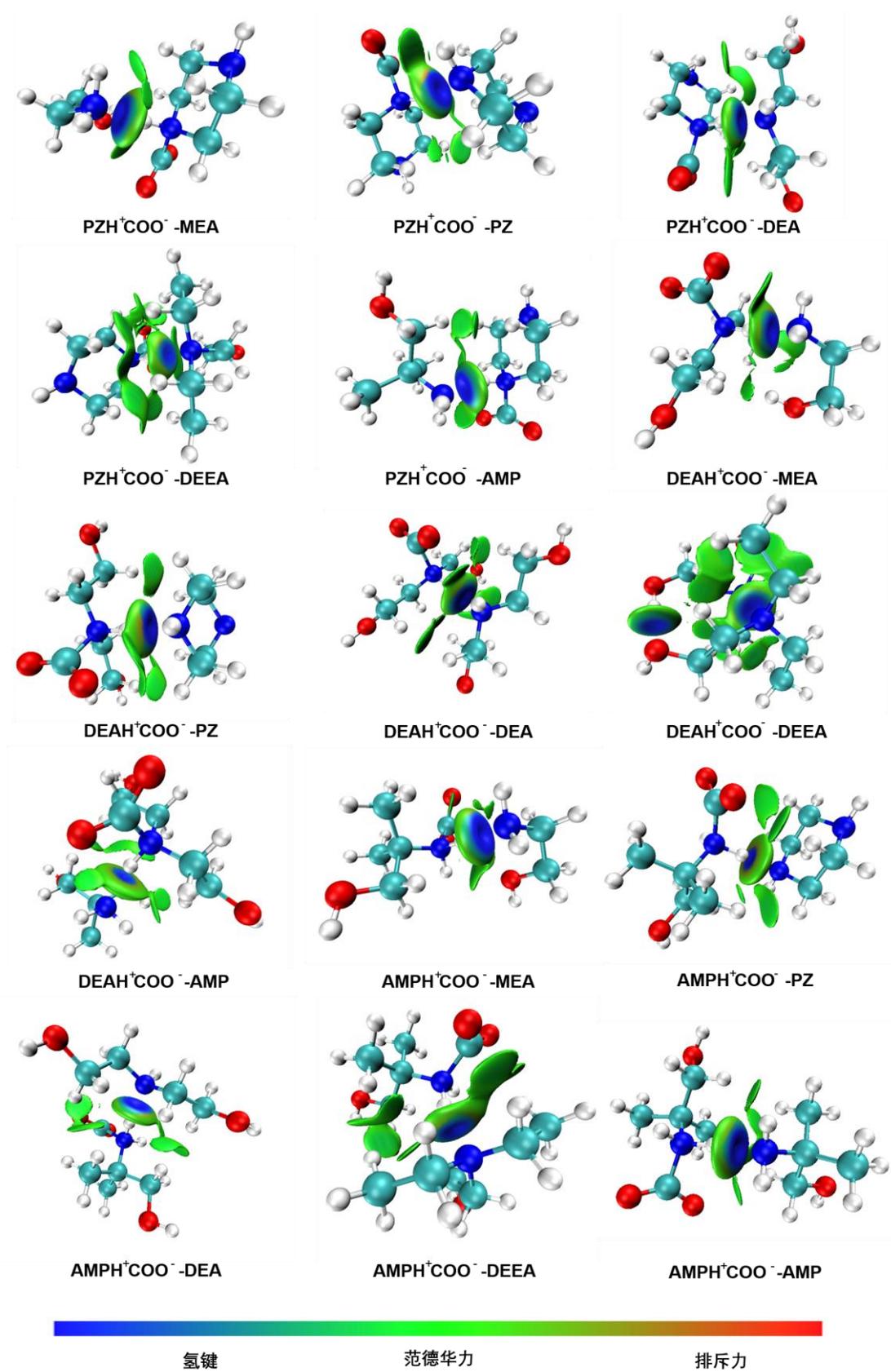
(b) 两性离子静电势分布



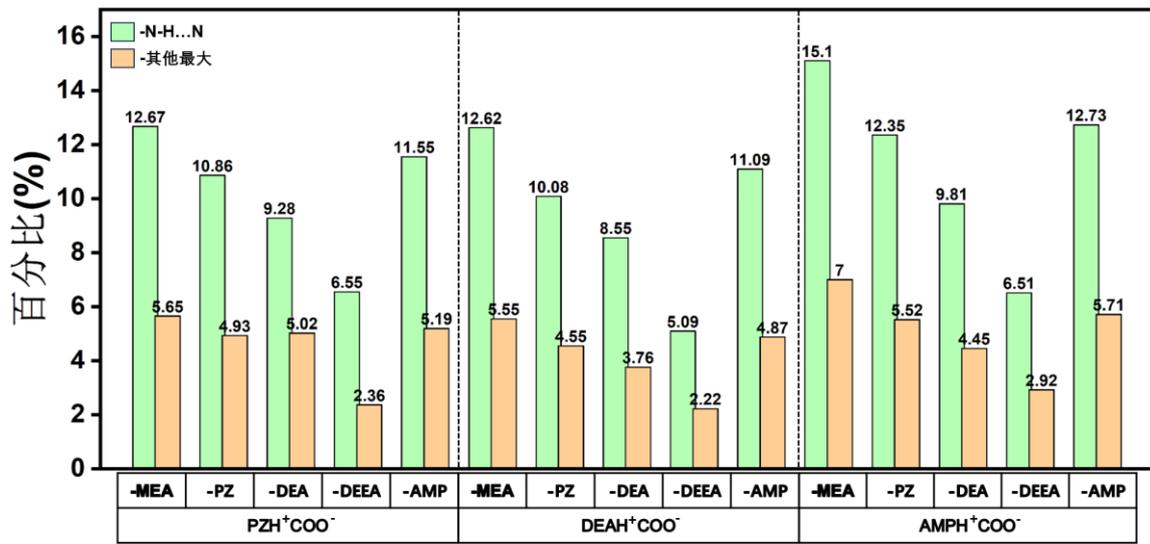
附图 2 混合二胺质子转移电子能垒与其本身转移能垒差值图



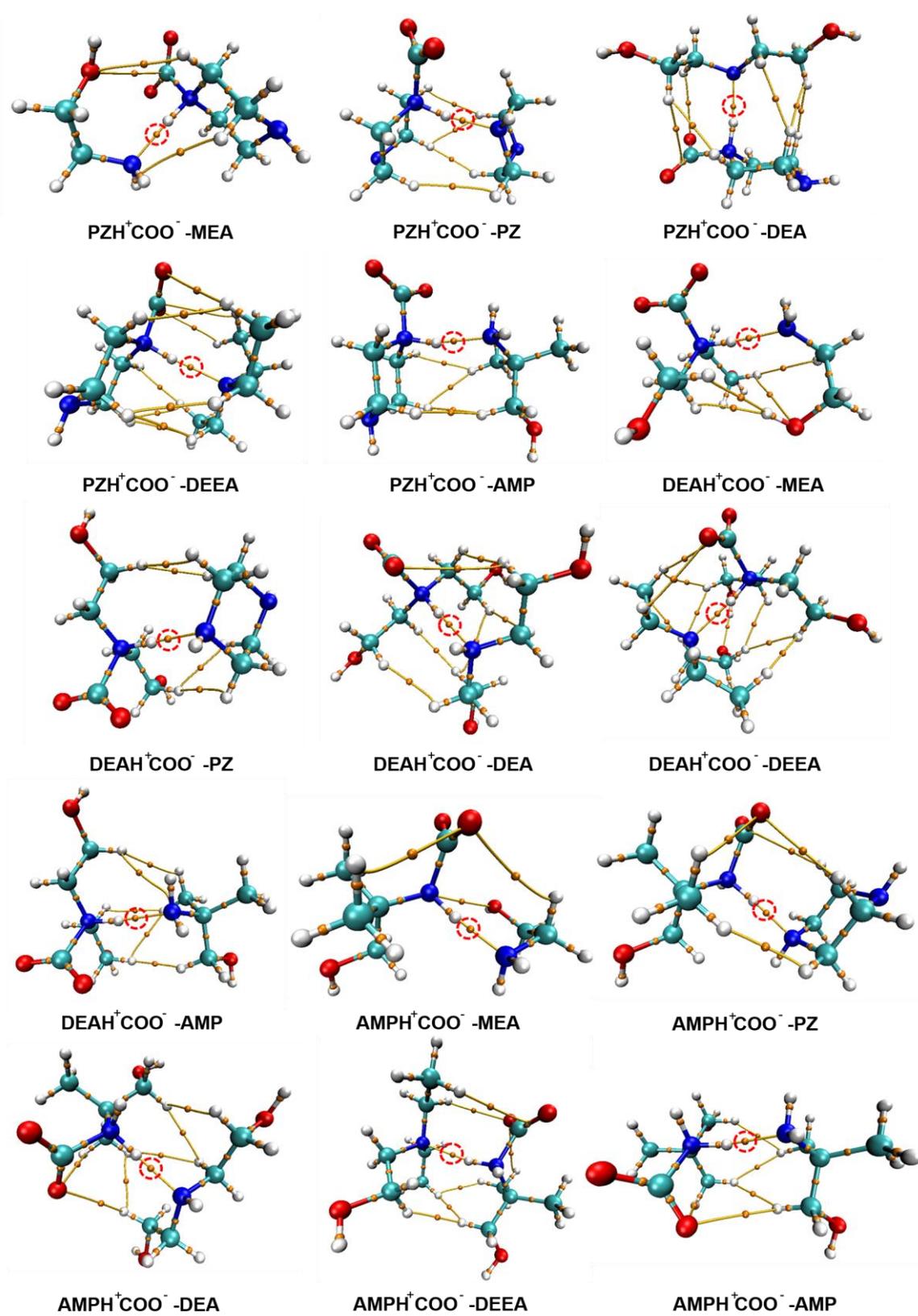
附图 3 混合二胺质子转移自由能垒与其本身转移能垒差值图



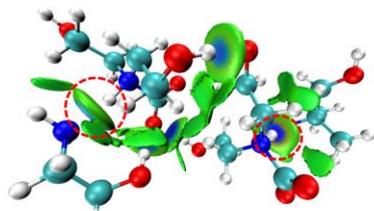
附图 4 混合二胺其他组合转移前配合物 IGMH 可视化



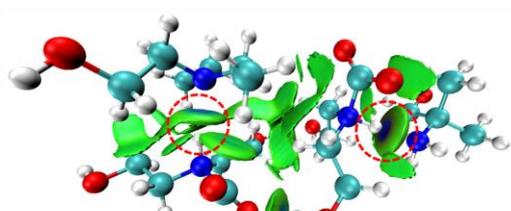
附图 5 混合二胺其他组合转移前配合物原子对对相互作用的贡献百分比



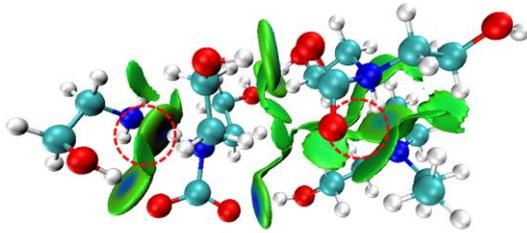
附图 6 混合二胺其他组合 AIM 可视化



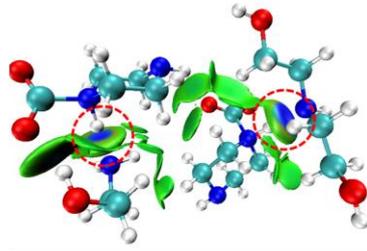
2DEAH⁺COO⁻ -MEA+AMP



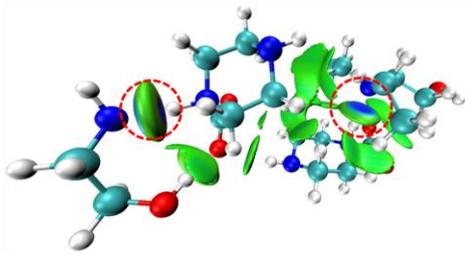
2DEAH⁺COO⁻ -AMP+DEEA



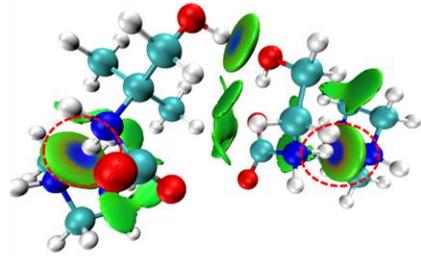
2DEAH⁺COO⁻ -MEA+DEEA



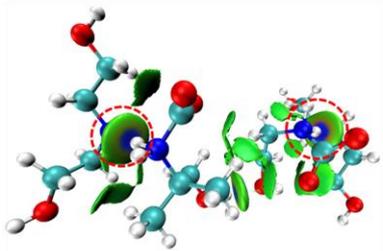
2PZH⁺COO⁻ -MEA+DEA



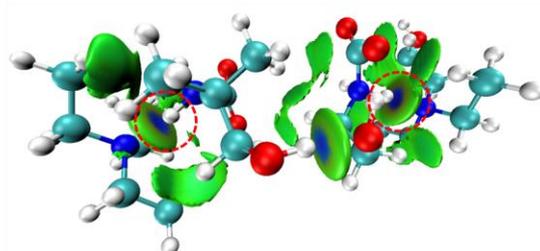
2PZH⁺COO⁻ -MEA+DEEA



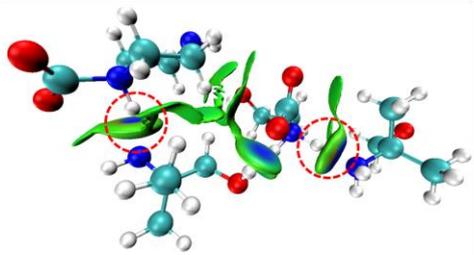
MEAH⁺COO⁺ +AMPH⁺COO⁻ -2PZ



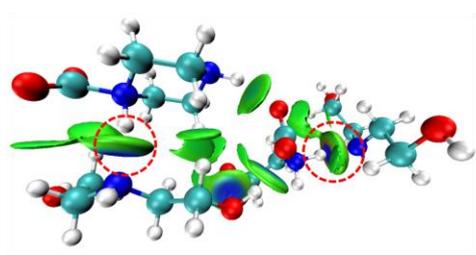
MEAH⁺COO⁺ +AMPH⁺COO⁻ -2DEA



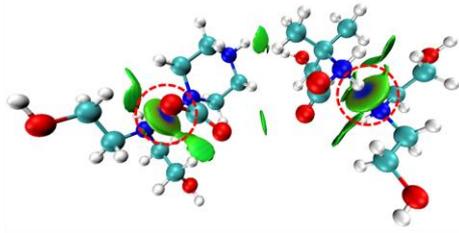
MEAH⁺COO⁺ +AMPH⁺COO⁻ -2DEEA



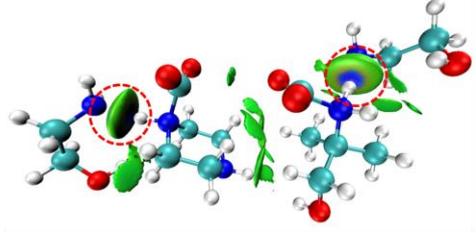
MEAH⁺COO⁺ +PZH⁺COO⁻ -2AMP



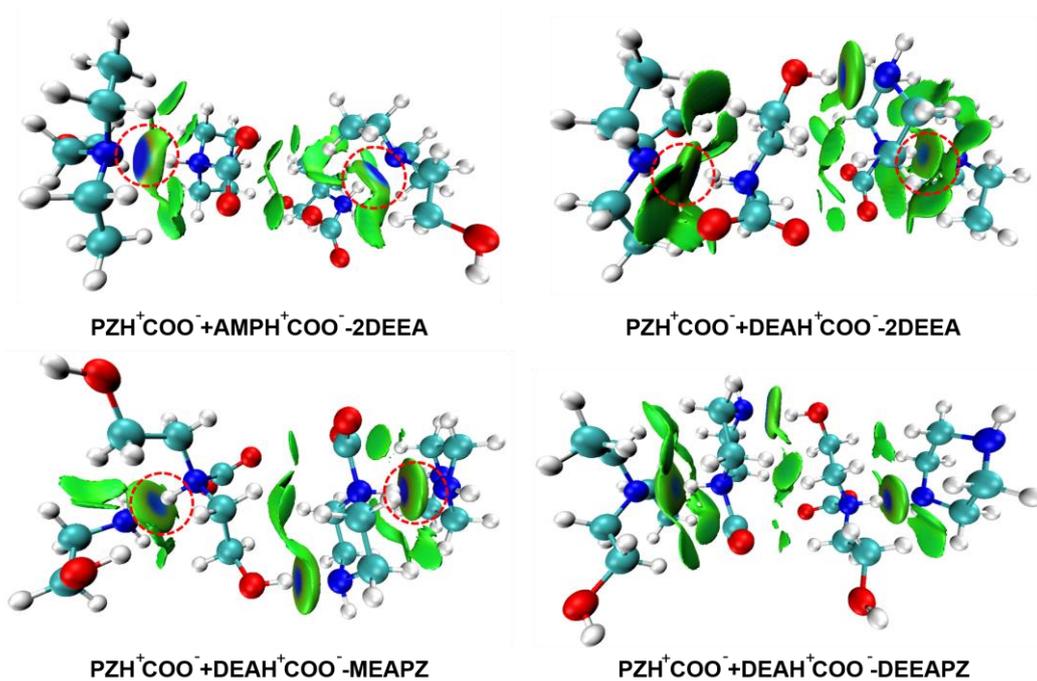
MEAH⁺COO⁺ +PZH⁺COO⁻ -2DEA



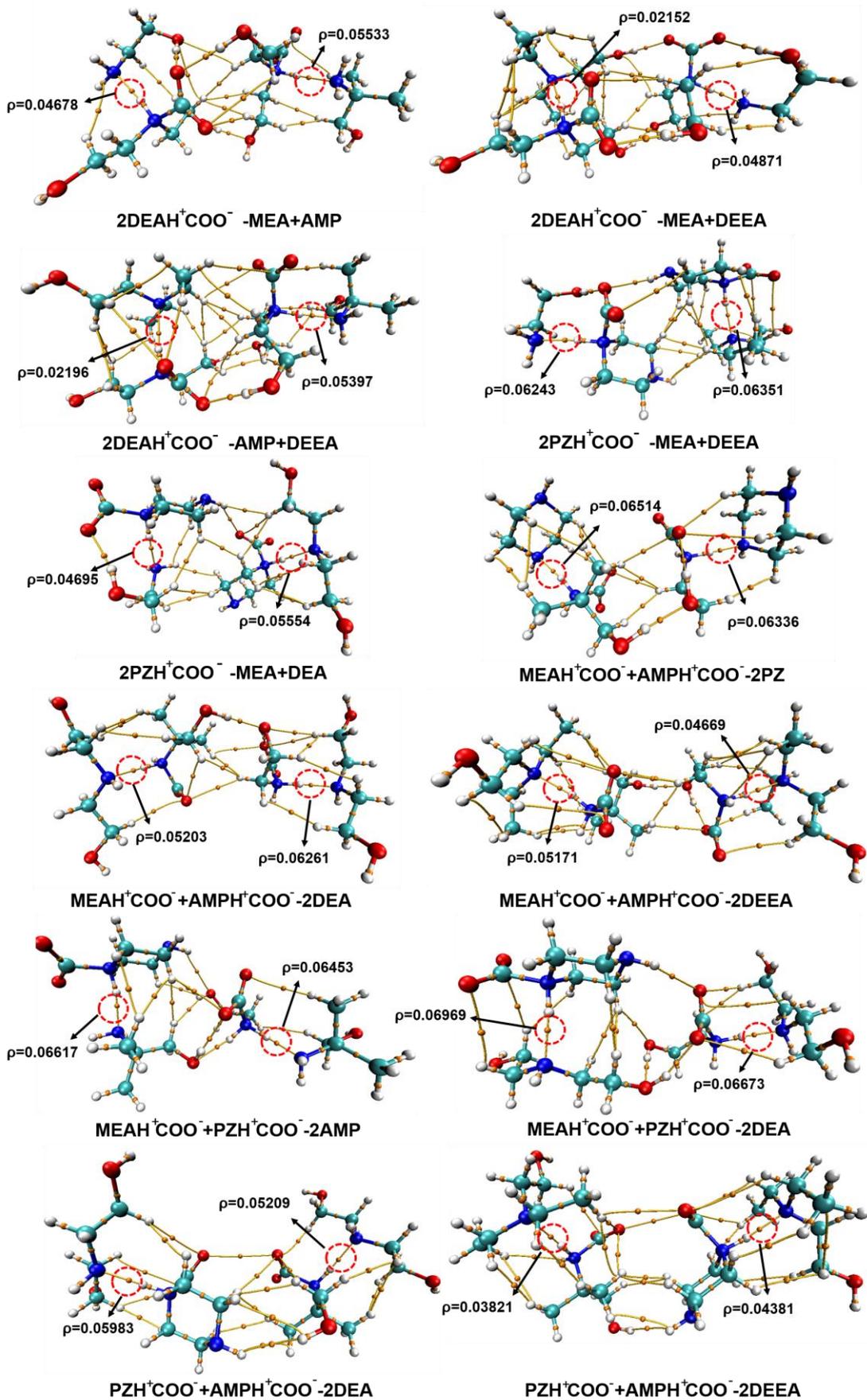
PZH⁺COO⁺ +AMPH⁺COO⁻ -2DEA

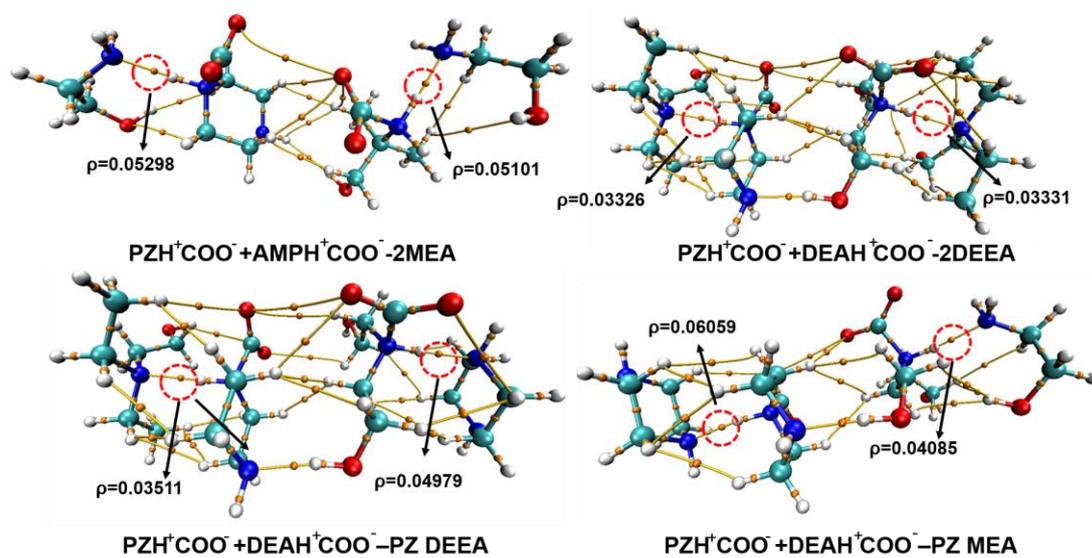


PZH⁺COO⁺ +AMPH⁺COO⁻ -2MEA



附图 7 混合三胺其他组合 IGMH 可视化





附图 8 混合三胺其他组合 AIM 可视化

附表 1 混合三胺体系所有氢键参数

吸收组合	质子受体	ρ	$E_{(r)}$	$V_{(r)}$			
Two AMPs	MEA+DEEA	0.04839	0.03809	0.00905	-0.00440	-0.03905	-0.02694
	PZ+DEEA	0.05750	0.05849	-0.01439	-0.01502	-0.04905	-0.04989
	DEA+DEEA	0.05933	0.04738	-0.01557	-0.00843	-0.05110	-0.03843
Two MEAs	PZ+DEEA	0.06509	0.06940	-0.01940	-0.02235	-0.05729	-0.06193
	DEA+DEEA	0.06113	0.06709	-0.01683	-0.02083	-0.05281	-0.05905
	AMP+DEEA	0.06809	0.06692	-0.02116	-0.02068	-0.06078	-0.05916
Two DEAs	MEA+AMP	0.04678	0.05533	-0.00818	-0.01287	-0.03712	-0.04666
	MEA+DEEA	0.04871	0.02152	-0.00927	0.00079	-0.03904	-0.01133
	AMP+DEEA	0.05397	0.02196	-0.01209	0.00069	-0.04505	-0.01156
Two PZs	MEA+DEEA	0.06243	0.06351	-0.01709	-0.01753	-0.05472	-0.05502
	MEA+DEA	0.04695	0.05554	-0.00817	-0.01304	-0.03749	-0.04669
MEA+AMP	Two PZs	0.06336	0.06514	-0.01831	-0.01074	-0.05504	-0.04187
	Two DEAs	0.06261	0.05203	-0.01784	-0.01124	-0.05440	-0.04285
	Two DEEAs	0.05171	0.04669	-0.01145	-0.00847	-0.04156	-0.03644
DEA+PZ	PZ+DEEA	0.04980	0.03511	-0.00984	-0.00317	-0.04043	-0.02388
	Two DEEAs	0.03326	0.03331	-0.00236	-0.00249	-0.02211	-0.02206
	MEA+PZ	0.04085	0.06059	-0.00515	-0.01624	-0.03102	-0.05244
MEA+PZ	Two AMPs	0.06453	0.06617	-0.01861	-0.00779	-0.05709	-0.03639
	Two DEAs	0.06673	0.06969	-0.02028	-0.00484	-0.05931	-0.02900
PZ+AMP	Two DEAs	0.05983	0.05209	-0.01562	-0.01127	-0.05041	-0.04165
	Two DEEAs	0.04381	0.03821	-0.00696	-0.00445	-0.03309	-0.02702
	Two MEAs	0.05298	0.05101	-0.01135	-0.01043	-0.04417	-0.04201

附表 2 催化剂初始能量计算

催化剂	自选多重度	能量	催化剂	自选多重度	能量
Mn-N3	1	-3002.521	Mn-N4	2	-2981.167
	3	-3002.548		4	-2981.205
Fe-N3	2	-3115.277	Fe-N4	1	-3093.872
	4	-3115.221		3	-3093.922
Co-N3	1	-3234.315	Co-N4	2	-3212.988
	3	-3234.360		4	-3212.975
Ni-N3	2	-3359.915	Ni-N4	1	-3338.545
	4	-3359.915		3	-3338.532
Cu-N3	1	-3492.081	Cu-N4	2	-3470.686
	3	-3492.071		4	-3470.674

附表 3 本工作与文献数据对比

催化剂类型	TM-N 平均键长(A)	金属位点 ESP (kcal/mol)
Mn-N3	1.84(2.00 ^[111])	54.84
Fe-N3	1.88(1.87 ^[111])	44.33
Co-N3	1.83(1.83 ^[111])	60.47
Ni-N3	1.86(1.85 ^[111])	38.49
Cu-N3	1.98(1.94 ^[111])	17.16
Mn-N4	1.92(1.91 ^[111])	20.47
Fe-N4	1.90(1.89 ^[111])	10.3
Co-N4	1.89(1.88 ^[111])	10.93
Ni-N4	1.88(1.88 ^[111])	/
Cu-N4	1.93(1.92 ^[111])	4.26

攻读硕士学位期间发表的论文及其他成果

(一) 已发表（或正式接受的）学术论文

- [1] Fu Wenfeng, Yu Kanghai, Song Hao, Zhang Kai, Yang Weijie, Design strategy of polyamine for CO₂ absorption guided by a novel descriptor of hydrogen bond strength, Fuel,2024,130393,ISSN 0016-2361,SCI 收录号:001124381100001, 除导师外第一作者。

致谢

求学漫漫二十余载，所获颇丰；
寻知不舍千百日夜，感悟极深。

旅途始于一个乡村学校，几方小小的平房里，夏天暴雨时用破脸盆接屋顶漏的水，冬天总希望能蜷缩在几片生锈的暖气片旁边抵御窗户钻进来的风，在起皮的木桌子上度过憧憬未来的六年；小县城的二中，在三年县级公交和摩托的往返里，在希望和打击的交替下，承载了一个农村孩子最初的理想；高中总是人怀念又不想回去的，在学业压力和青春悸动中，用高考失利给这三年画上不那么完美的句号。后经历异彩纷呈的四年大学和研究生三年，在体验社会真实和人情冷暖后，匆匆又慢慢的结束了求学旅途。

感谢伟大的中华人民共和国和伟大的中国共产党。

感谢我的家人。感谢开着小店起早贪黑、无言支持着我学业的父母，让我知道在我身后，永远有当年裹着棉衣骑着摩托摸黑打工的父亲和推着电动拎着重物进城陪读的母亲，因为你们，我总敢在未知的明天坚定地走每一步；感谢我的弟弟，你永远是个初一偷偷找我分享好吃的、抱着我想家哭鼻子的傻小子，你不知道你曾给我多大的力量，因为你，我知道这人生路我永远不会是一个人；感谢已经佝偻着身躯的爷爷奶奶，让你们安度晚年是我的心心念念，麦子快要熟了，希望又是你们的丰收年；感谢我的女朋友 DLM，枯燥的两年科研因为有你变得那么生动有趣，在追求学术的旅途，你是最亲密的伙伴，谢谢你为了我们做的一切付出。

感谢付文锋老师和杨维结老师。付老师，是您严谨的学术态度，为我指明了研究的方向，并在我遇到困惑和挑战时给予了耐心的指导和鼓励；杨老师，是您专业的理论知识为我的论文提供了很大帮助。你们作为教师的典范，其高尚风范令人深深敬仰。你们认真严谨的学术态度，使我深刻领悟到何为真正的科学研究者。两位恩师对学术的执着追求和对生活理想的热爱，是学生一生都值得去感悟和学习的宝贵财富。

感谢这二十余年在身边的挚友。祝愿你们人生坦荡、前途明亮。

最后，感谢永不言弃，得偿所愿的自己。

2024年5月20日
于教四楼435

华北电力大学学位论文答辩委员会情况

	姓名	职称	工作单位	学科专长
答辩主席	张学镭	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理
答辩委员 1	王惠杰	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理
答辩委员 2	张旭涛	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理
答辩委员 3	许小刚	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理
答辩委员 4	赵宁	教授级 高工	华北电力科学 研究院有限责 任公司	动力工程及工程热 物理