

• 研究论文 •

合成聚甲醛二甲基醚反应热力学的理论计算

雷艳华 孙清 陈兆旭 沈俭一*

(南京大学化学化工学院 南京 210093)

摘要 采用密度泛函理论(DFT)方法在 B3LYP/6-31+G(d,p)水平上对聚甲醛二甲基醚(PODE)系列化合物进行了全优化和振动分析计算, 获得了该系列化合物的最优构型及热力学函数值. 通过设计等键反应计算了 PODE 的生成热, 并进一步计算了生成 PODE 的反应平衡常数及转化率, 进而判断这些反应的热力学可行性.

关键词 聚甲醛二甲基醚(PODE); 热力学参数; 热力学平衡转化率; 密度泛函理论(DFT); 等键反应

Theoretical Calculations on the Thermodynamics for the Synthesis Reactions of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers

Lei, Yanhua Sun, Qing Chen, Zhaoxu Shen, Jianyi*

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

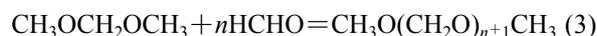
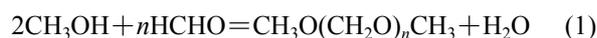
Abstract Fully optimized calculation and frequency analysis for polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE) were carried out using a density function theory (DFT) method at the B3LYP/6-31+G(d,p) level. The structural and thermodynamic parameters of PODE were obtained. In addition, the standard enthalpies of PODE were calculated by designing the isodesmic reactions. Accordingly, the equilibrium constants and equilibrium conversions for the synthesis reactions of PODE were derived, according to which the thermodynamic feasibility for the synthesis of PODE with different feed stocks was assessed.

Keywords polyoxymethylene dimethyl ether (PODE); thermodynamic parameter; thermodynamic equilibrium conversion; density function theory (DFT); isodesmic reaction

聚甲醛二甲基醚(polyoxymethylene dimethyl ethers, 简称 PODE)是一类物质的通称, 其简式可以表示为: $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, 其中 n 为大于等于 1 的整数(一般取值小于 10. 对于不同 n 的 PODE, 下文以 PODE_n 表示). PODE 具有较高的氧含量(42%~51%不等)和十六烷值(30 以上), 可以改善柴油在发动机中的燃烧状况, 提高热效率, 降低污染物排放, 被认为是极具应用前景的柴油添加剂. 据报道^[1,2], 柴油中添加 5%~30% 的 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (PODE1, 二甲氧基甲烷, 简称 DMM, 即 dimethoxymethane), 尾气中 NO_x 含量可降低 7%~10%, 颗粒污染物可降低 5%~35%.

有关 PODE 的研究, 国内尚无文献报道, 仅有一篇

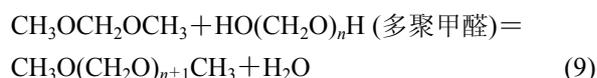
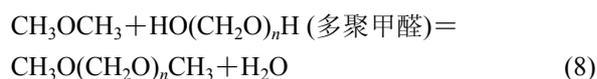
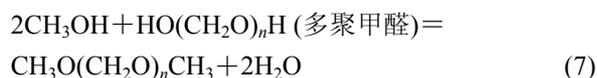
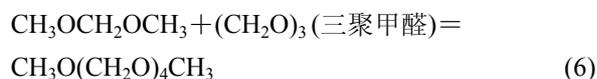
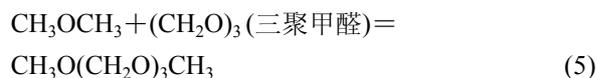
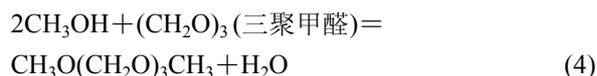
专利涉及 PODE 的合成, 为德国 BASF 公司申请^[3]. 在国际上, 除了各国的合成专利外, 主要集中在 DMM(即 PODE1)的结构研究^[3-6]. PODE 的中间段为低聚甲醛, 两头由甲基封端, 故一般由提供低聚甲醛的化合物(甲醛、三聚甲醛和多聚甲醛等)和提供封端甲基的化合物(甲醇、二甲醚和二甲氧基甲烷等)来合成 PODE, 可能的合成反应如下:



* E-mail: jyshen@nju.edu.cn; Tel.: 025-83594309.

Received July 14, 2008; revised October 27, 2008; accepted December 9, 2008.

中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院及科技部 973 (No. 2005CB221400)资助项目.



在上述反应中, 由于甲醛以水溶液的状态存在, 含有大量的水, 产物分离可能较困难. 而三聚甲醛和多聚甲醛中含水量低, 后处理简单. 反应(2), (3), (5)和(6)没有水生成, 这些反应若能实现, 则对产物分离十分有利.

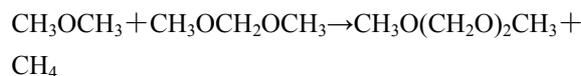
不同 n 值的 PODE 的热力学函数, 除了 PODE1 外 (有生成热报道), 都还没有实验值, 也没有文献报道其热力学函数的计算. 本工作采用 DFT 方法, 在 B3LYP/6-31+G(d, p)水平下, 对各种 PODE 进行了几何构型优化和振动分析计算, 求得它们的标准摩尔熵和标准摩尔恒压热容; 通过设计等键反应, 求得它们的标准生成热和标准吉布斯生成自由能, 并根据热力学公式, 求得反应的平衡常数, 并进而求得反应的平衡转化率(假设等温等压条件, 起始反应物的物质的量比与反应方程式中反应物系数之比一致. 平衡转化率就定义为: 某反应物 A 的起始物质的量($n_{\text{初始}}$)与达到化学平衡后反应物 A 的物质的量($n_{\text{平衡}}$)的差值除以反应物 A 的起始物质的量($n_{\text{初始}}$). 公式为: $\text{Conversion} = (n_{\text{初始}} - n_{\text{平衡}}) / n_{\text{初始}} \times 100\%$, 评估了这些反应的热力学可行性.

$$\begin{aligned} -RT \ln K &= \Delta_r G_m(T) = \\ & \Delta_r H_m(298) - T \Delta_r S_m(298) + \\ & \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \\ & \Delta_r H_m(298) - T \Delta_r S_m(298) - \Delta C_p T \left(\ln \frac{T}{298} - 1 + \frac{298}{T} \right) \end{aligned}$$

1 计算方法

本文所有计算都使用 Gaussian 03 程序^[7], 采用 B3LYP/6-31+G(d, p)基组, 对所涉及的化合物作优化以及频率计算, 得到标准状况时的热力学参数. 热容(C_p), 熵(S)从输出文件中直接读出. 生成热($\Delta_f H$)的计算则采

用设计等键反应的方法, 例如, 对于 PODE2, 可设计如下等键反应:



通过对体系内能的计算, 可求出该等键反应的反应热, 然后根据已知的 CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 和 CH_4 的实验生成热, 求得 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ (PODE2)的生成热.

2 结果与讨论

2.1 PODE 的构型

文献报道^[4], $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 的构型(主链 C—O—C—O—C)随着两个 C—O—C—O 二面角角度的变化而变化, 主要有四种, 如图 1 所示.

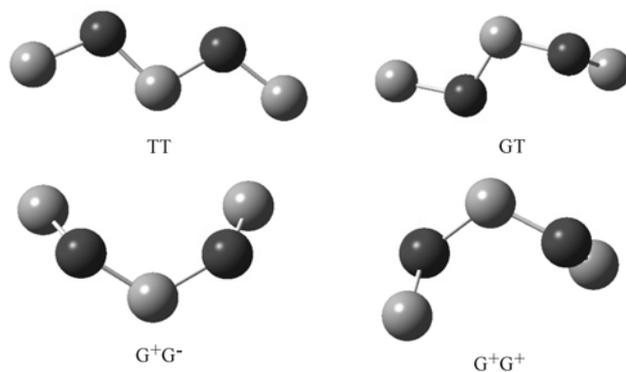


图 1 不同构型的 DMM(图中氢原子未画出)

Figure 1 DMM with different configurations (H atoms not shown)

在 TT 构型中, 五个原子在同一平面内呈锯齿排列, 随着 C—O 键的旋转, DMM 构型发生改变. 在全部为碳原子的烷烃结构中, TT 构型能量最低, 因此是烷烃的最优构型, 但却不是 DMM 能量最低的构型. 表 1 列出了 DMM 的四种构型中二面角的角度及相对能量(以 G^+G^+ 构型的能量为基准). G^+G^+ 构型由于边上两端的碳原子都在平面外, 且位于不同方向, 是 DMM 能量最低的构型, 这种与能量最低的烷烃构型上的区别称为端基异构

表 1 不同构型的 DMM 的二面角及相对能量

Table 1 Dihedral angles and relative energies of DMM with different configurations

构型	G^+G^+	G^+G^-	GT	TT
二面角 $^a/(\circ)$	67.9	84.1	67.1	180.0
	67.9	-84.1	-178.1	180.0
相对能量/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	15.4	9.8	22.9

^a 二面角数据为 Gaussian 优化后的数据, G^+G^+ 构型实验值为 $63.3^{\text{[4]}}$.

效应^[4-6]. 同样, 对于 $n > 1$ 的 PODE, $G^+G^+G^+$ 构型是能量最低的构型^[8,9]. 因此, 本文中所有有关 PODE 的计算, 均采用该构型.

2.2 PODE 的热力学函数

利用等键反应求物质的生成热已有很多报道^[10-13], 一般精度在 $\pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内. 为验证该方法在合成 PODE 反应中的可行性, 我们使用生成热已知的 DMM(即 PODE1)作为标准, 设计如下等键反应:



计算得到的 DMM 的生成热为 $-344.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而实验值^[14]为 $-348.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可见计算值与理论值接近. 因此, 通过等键反应计算 PODE 的热力学数据应具有较高的可信度.

图 2 和图 3 列出了 PODE 合成反应中可能涉及到并且有实验数据的各种物质的 S 与 C_p 的实验值^[14](实心图标)及计算值(空心图标)随温度的变化情况. 从图中可以看出, 空心图标与实心图标重叠, 说明计算值与实验值很接近. 对于 C_p , 三聚甲醛(trioxane)在高温部分、二甲醚在低温部分时, 计算值与实验值的误差稍大, 但误差也分别只有 3.6 和 $3.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 甲醇、甲醛和水的计算值则非常接近实验值, 误差小于 $1.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 三聚甲醛与二甲醚在不同温度下的熵值没有见诸文献, 因此未在图 2 中与计算值比较. 一般而言, 通过量子力学计算物质的热力学函数, 当分子较小时, C_p 和 S 的计算结果与实验结果高度一致, 但随着分子的增大, 误差增大^[15]. 由于本文涉及的化合物的分子量都不大, 产生的误差较小. 例如, 对于在本体系中分子量相对较大的三聚甲醛, 在 298 K 下, S 的实验值和计算值均为 $288.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而 C_p 分别为 85.2 和 $82.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 计算误差较小.

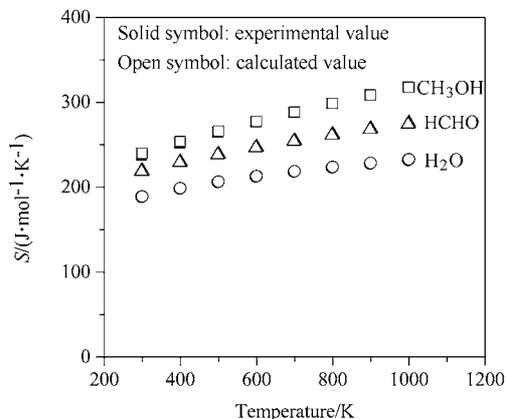


图 2 甲醇、甲醛及水之熵(S)的实验值^[14]与计算值比较

Figure 2 Comparison of calculated and experimental entropies (S) for methanol, formaldehyde and water

Since calculated values are exactly equal to the experimental ones, the solid symbols are shaded by the open symbols in this plot

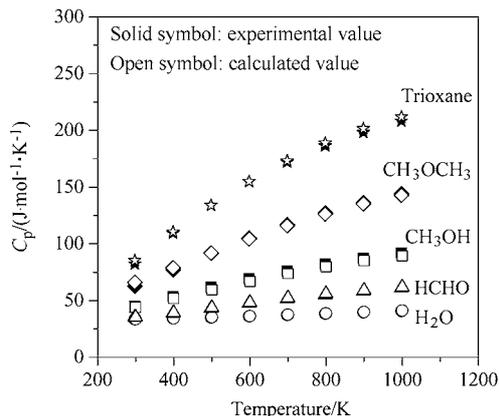


图 3 三聚甲醛、二甲醚、甲醇、甲醛及水之热容(C_p)的实验值^[14]与计算值比较

Figure 3 Comparison of calculated and experimental heat capacities (C_p) for trioxane, dimethyl ether, methanol, formaldehyde and water

Since calculated values are mostly equal to the experimental ones, most solid symbols are shaded by the open symbols in this plot

表 2 列出了标准状态下不同 PODE 化合物的热力学计算值. 结果表明, PODE 中每增加一个 CH_2O 结构单元, 其生成热绝对值约增大 $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

表 2 标准状态下 PODE 的热力学函数值

Table 2 Thermodynamic values of PODE ($n=1\sim 5$) at standard conditions

物质	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$C_p / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
PODE1 (DMM)	-344.6	323.8	95.6
PODE2	-504.7	381.0	128.6
PODE3	-664.8	438.8	161.5
PODE4	-823.6	494.1	194.3
PODE5	-983.7	551.2	227.2

2.3 PODE 合成反应

根据甲醇、甲醛、三聚甲醛、水和 PODE 的热力学函数, 可以计算不同气相反应中, 合成 PODE 的反应平衡常数, 并进而求得热力学平衡转化率. 图 4~14 给出了有关反应的平衡转化率随温度与压力的变化情况, 其中, 反应物计量比同反应方程式中的系数配比(p^* 表示标准压力, 即一个大气压).

由于反应(1)~(9)均为放热反应, 因此 PODE 合成的反应转化率都随着反应温度的升高而降低, 因此反应温度不宜过高, 最好不要超过 393 K .

图 4 为反应(1)的平衡转化率随温度的变化关系, 其中甲醇与不同数目的甲醛反应, 生成链长不同的 PODE, 由图可见, 随着链长的增加, 平衡转化率降低, 例如在 373 K 附近, 生成 PODE1 的平衡转化率可达 72% , 而生

成 PODE4 的平衡转化率只有 35%。提高反应压力, 这些反应的转化率提高, 如图 5 所示, 在 2 MPa 时, 它们的转化率几乎都达到了 90%。

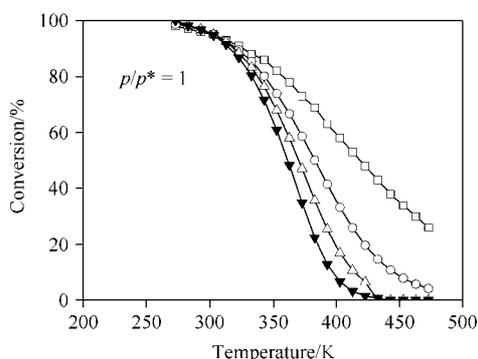


图 4 由甲醇与甲醛反应合成 PODE[反应(1)]的平衡转化率随温度的变化

Figure 4 Temperature dependent equilibrium conversions of the reactions for the synthesis of PODE from methanol and formaldehyde [Reaction (1)]

□— $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{PODE1} + \text{H}_2\text{O}$; ○— $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_2\text{O} = \text{PODE2} + \text{H}_2\text{O}$; △— $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{CH}_2\text{O} = \text{PODE3} + \text{H}_2\text{O}$; ▼— $2\text{CH}_3\text{OH} + 4\text{CH}_2\text{O} = \text{PODE4} + \text{H}_2\text{O}$

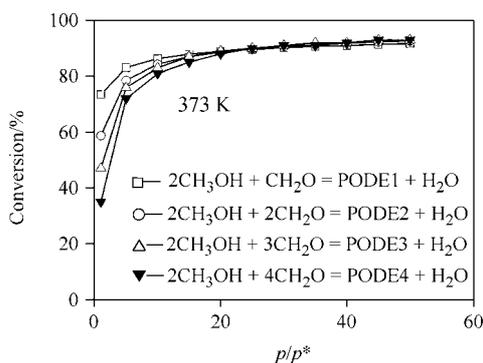


图 5 由甲醇与甲醛反应合成 PODE[反应(1)]的平衡转化率随压力的变化

Figure 5 Pressure dependent equilibrium conversions of the reactions for the synthesis of PODE from methanol and formaldehyde [Reaction (1)]

图 6~9 为甲醛与 DME 或 DMM 反应[反应(2)和(3)]的平衡转化率随温度及压力的变化关系, 在常压及 373 K 时, 两个反应的转化率都低于 10%。但提高压力至 3 MPa 时, DME 与甲醛生成 PODE4 的转化率达到 80%, 而 DMM 与甲醛生成 PODE3 的转化率也达到了 60%。

图 10 为甲醇与三聚甲醛生成 PODE3[反应(4)]的平衡转化率随温度的变化关系, 在 373 K 及常压下反应的转化率为 27%。而 373 K 下, 反应压力为 3 MPa 时, 反应的转化率增加为 55%, 如图 11 所示。

图 12~13 为反应(5)和(6), 即三聚甲醛与 DME 或

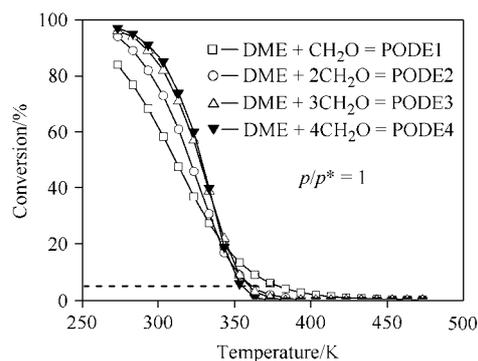


图 6 由 DME 与甲醛反应合成 PODE[反应(2)]的平衡转化率随温度的变化

Figure 6 Temperature dependent equilibrium conversions of the reactions for the synthesis of PODE from DME and formaldehyde [Reaction (2)]

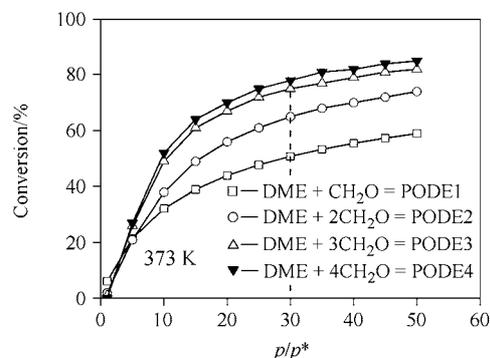


图 7 由 DME 与甲醛反应合成 PODE[反应(2)]的平衡转化率随压力的变化

Figure 7 Pressure dependent equilibrium conversions of the reactions for the synthesis of PODE from DME and formaldehyde [Reaction (2)]

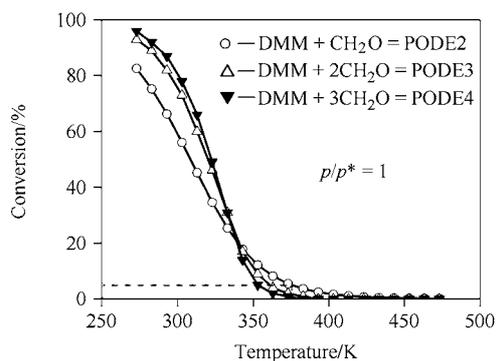


图 8 由 DMM 与甲醛反应合成 PODE[反应(3)]的平衡转化率随温度的变化

Figure 8 Temperature dependent equilibrium conversions of the reactions for the synthesis of PODE from DMM and formaldehyde [Reaction (3)]

DMM 反应生成 PODE 的平衡转化率随温度及压力的变化关系, 常压及不同温度下, 这些反应的平衡转化率都

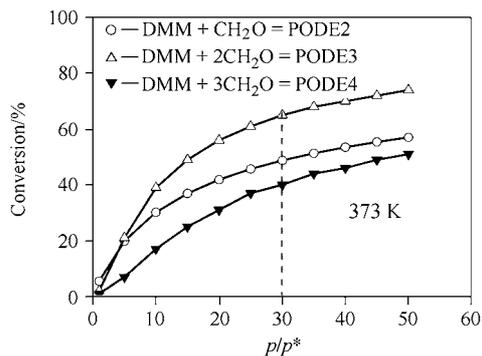


图9 由DMM与甲醛反应合成PODE[反应(3)]的平衡转化率随压力的变化

Figure 9 Pressure dependent equilibrium conversions of the reactions for the synthesis of PODE from DMM and formaldehyde [Reaction (3)]

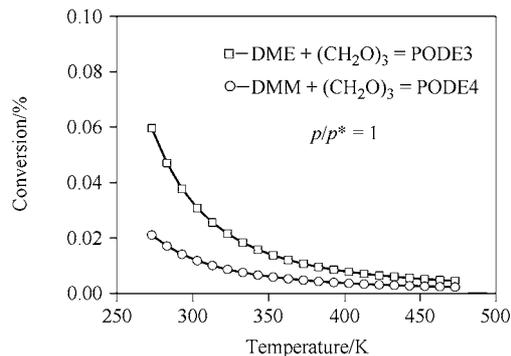


图12 由DME及DMM与三聚甲醛反应合成PODE[反应(5)~(6)]的平衡转化率随温度的变化

Figure 12 Temperature dependent equilibrium conversions of the reactions for the synthesis of PODE from DME, DMM and trioxane [Reactions (5) and (6)]

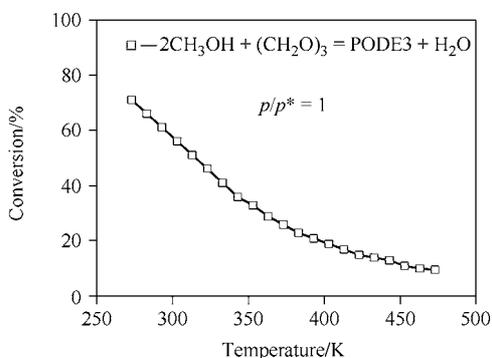


图10 由甲醇与三聚甲醛反应合成PODE[反应(4)]的平衡转化率随温度的变化

Figure 10 Temperature dependent equilibrium conversion of the reaction for the synthesis of PODE from methanol and trioxane [Reaction (4)]

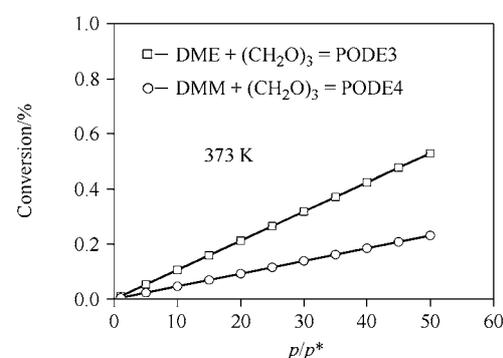


图13 由DME及DMM与三聚甲醛合成PODE[反应(5)~(6)]的平衡转化率随压力的变化

Figure 13 Pressure dependent equilibrium conversions of the reactions for the synthesis of PODE from DME, DMM and trioxane [Reactions (5) and (6)]

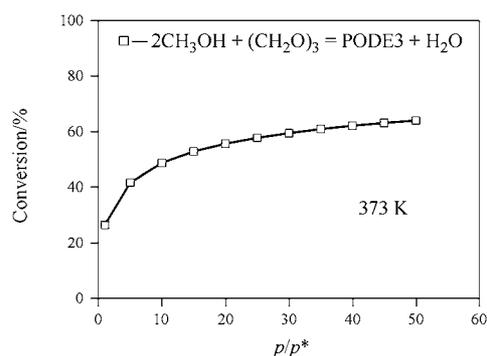


图11 由甲醇与三聚甲醛反应合成PODE[反应(4)]的平衡转化率随压力的变化

Figure 11 Pressure dependent equilibrium conversion of the reaction for the synthesis of PODE from methanol and trioxane [Reaction (4)]

低于0.1%。提高压力, 转化率提高, 但仍低于1%。因此这两个反应是热力学不可行的。

图14 是反应(7)~(9), 即多聚甲醛分别与甲醇、DME和DMM反应生成PODE的平衡转化率与温度的变化关系。为便于与环状三聚甲醛比较, 对于直链的多聚甲醛取 $n=3$ 。在373 K时转化率分别为92%, 77%和70%, 是热力学可行的反应。由于是等分子反应, 压力大小对平衡转化率没有影响。

需要指出的是, 第一, 热力学参数的计算误差将放大平衡转化率计算的误差, 尤其当反应的平衡常数(K)在1左右时($\Delta G=0$)。图15比较了使用实验^[14]测定与理论计算得到热力学常数所得的DME与甲醛合成DMM的反应的平衡转化率, 可以看出, 虽然量子力学计算得到的反应的 ΔH 仅比实验测定值小 $3.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (相对误差1%), 但在低温时, 两者的平衡转化率仍有明显差别。第二, PODE还可以通过液相反应合成, 但凝聚态或溶液体系中物质的热力学性质的精确理论计算尚有困难, 因此本文没有涉及。第三, 本文中我们只通过理论计算

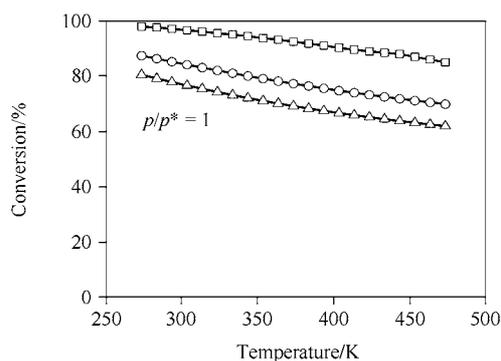


图 14 由甲醇、DME 及 DMM 与多聚甲醛合成 POE[反应(7)~(9)]的反应平衡转化率随温度的变化

Figure 14 Temperature dependent equilibrium conversions of the reactions for the synthesis of POE from methanol, DME, DMM and paraformaldehyde [Reactions (7)~(9)]

□— $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} = \text{POE3} + 2\text{H}_2\text{O}$; ○— $\text{DME} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} = \text{POE3} + \text{H}_2\text{O}$; △— $\text{DME} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} = \text{POE4} + \text{H}_2\text{O}$

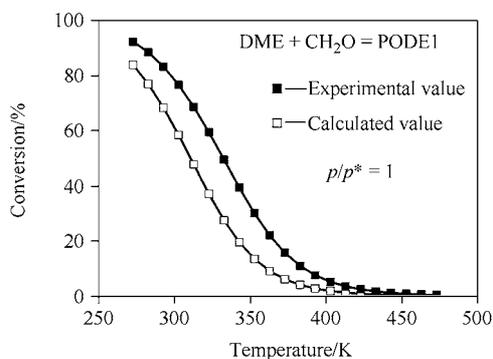


图 15 DME 与甲醛合成 POE1 的平衡转化率随反应温度的变化: 实验值^[14]与计算值的比较

Figure 15 A comparison of calculated and experimental values of thermodynamic constants on the equilibrium conversion of the reaction of synthesis of POE1 from DME and formaldehyde

判别了反应的热力学可行性, 要进一步研究反应是否具有实用价值, 还需要考虑反应动力学即化学反应速率问题.

3 结论

采用 DFT B3LYP/6-31+G(d,p)方法结合等键反应设计, 计算了聚甲醛二甲基醚(POE)化合物的各种热力学函数, 根据热力学函数计算了不同 POE 合成反应(不同起始反应物)的平衡转化率, 判断了这些反应的热力学可行性. 结果表明, 以甲醇与甲醛(或三聚甲醛、多聚甲醛), 以及 DME(或 DMM)与多聚甲醛为原料合成 POE 在热力学上可行; 以 DME(或 DMM)与三聚甲醛

为原料合成 POE 在热力学上不可行; 以 DME(或 DMM)与甲醛为原料合成 POE 在加压情况下具有热力学可行性.

References

- Shen, W.; Zhang, A. L.; Han, W. J. *J. Tsinghua Univ.* **2007**, *47*, 441 (in Chinese). (申威, 张阿玲, 韩维建, 清华大学学报, **2007**, *47*, 441.)
- Gary, P. H.; Michael, J. S. *US 6160186*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 350085].
- Schelling, H.; Stroefler, E.; Pinkos, R.; Haunert, A.; Tebben, G. D.; Hasse, H.; Blagov, S. *CN 101048357*, **2007** [*Chem. Abstr.* **2006**, *144*, 432473].
- Wiberg, K. B.; Murckot, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4821.
- Huang, Y. R.; Knippenberg, S.; Hajgato, B.; Francois, J. P.; Deng, J. K.; Deleuze, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5879.
- Smith, G. D.; Jaffe, R. L. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9072.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.04, Gaussian, Pittsburgh, PA, **2003**.
- Smith, G. D.; Jaffe, R. L. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9078.
- Cramer, C. J.; Kelterer, A. M. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1194.
- Peterson, S.; Good, D. A.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 916.
- Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063.
- Qiu, L.; Xiao, H. M.; Gong, X. D.; Ju, X. H.; Zhu, W. H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3797.
- Zeng, X. L.; Liu, H. X.; Liu, H. Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1797 (in Chinese). (曾小兰, 柳红霞, 刘红艳, 化学学报, **2007**, *65*, 1797.)
- Davad, R. L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed., Taylor & Francies Group, Boca Raton, **2007**~**2008**, Chapter 5.
- Cheng, H.; Parekh, V. S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1568.

(A0807141 Li, L.; Lu, Z.)