

研究论文

煤相关含氧模型化合物苯甲醚热解 机理的量子化学研究

赵俐娟, 凌丽霞, 章日光, 柳学芳, 王宝俊

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 采用量子化学密度泛函理论方法对煤相关含氧模型化合物苯甲醚热解异构化反应的热力学和动力学进行了分析, 确定了苯甲醚热解异构化生成邻位、对位甲酚的反应路径为两条平行的连串反应, 且分别生成产率相当的邻位和对位甲酚。苯甲醚中 O—CH₃ 键的均裂为决速步骤, 其活化能为 285.90 kJ·mol⁻¹ (1000 K), 从理论上解释了邻位和对位甲基取代的环己二烯酮中间体在反应中的存在。

关键词: 煤; 苯甲醚; 热解; 异构化; 动力学; 密度泛函理论; 量子化学计算

中图分类号: TQ 530.2; O 641.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 0438-1157 (2008) 08-2095-08

Theoretical study on pyrolysis mechanism of O-containing model compound anisole in coal

ZHAO Lijuan, LING Lixia, ZHANG Riguan, LIU Xuefang, WANG Baojun

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: The isomeric pyrolysis mechanism of anisole was investigated using the density functional theory (DFT) of quantum chemistry. Two parallel consecutive reaction paths were determined, which involved the formation of intermediate *o*- and *p*-methyl cyclohexadienone followed by H transfer. The theoretical evidence of this important intermediate was proposed. The mechanism resulted in the formation of the two major products, *o*- and *p*-cresol. The yields of major products were almost the same, which was in accordance with the experimental fact. Kinetic analysis showed that the homolysis of O—CH₃ bond in anisole was the rate-determining step, and the activation energy was 285.90 kJ·mol⁻¹ at 1000 K.

Key words: coal; anisole; pyrolysis; isomerization; kinetics; DFT; quantum chemistry calculation

引 言

氧是煤的三大主要组成元素之一, 在煤中的含量和赋存形态直接影响着煤的性质。煤中氧相当一

部分以醚氧形式存在, 而醚氧键在煤的热解过程中起着重要的作用, 其中烷基-氧键容易受热断裂, 产生游离自由基。煤热解生成的焦油中酚类化合物产率较高^[1], 而酚类化合物的形成与煤相关的甲氧

2007-10-23 收到初稿, 2008-03-10 收到修改稿。

联系人: 王宝俊。第一作者: 赵俐娟 (1982-), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20576087); 国家重点基础研究发展计划项目 (2005CB221203); 山西省自然科学基金项目 (2006011022)。

Received date: 2007-10-23.

Corresponding author: Prof. WANG Baojun. **E-mail:** wangbaojun@tyut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20576087), the National Basic Research Program of China (2005CB221203) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province (2006011022).

基官能团关系密切。本文针对煤中含甲氧基官能团的模型化合物苯甲醚热解异构化生成甲酚的反应机理进行了理论研究。苯甲醚的热裂解首先发生 O—CH₃ 的断裂^[2-5], 生成苯氧基自由基和甲基自由基。其中一部分苯氧基自由基发生单分子分解反应生成环戊二烯和 CO, 这一过程已有较详细的理论研究^[6-7]; 另一部分与甲基自由基再结合, 经由甲基取代的环己二烯酮中间体生成邻位和对位的甲酚^[8-10]产物。苯甲醚热解产物苯酚则主要是由甲酚再反应得到^[10]。所以苯甲醚热解异构化生成甲酚的过程, 是煤中氧在煤热解过程中生成酚类的最重要的过程之一。

根据上述实验和研究结果, 本文以甲基取代的环己二烯酮中间体为主要线索, 用量子化学密度泛函理论方法 (DFT), 对苯甲醚热解生成甲酚的反应路径, 以及可能路径中的反应物、过渡态、中间体和产物进行了详细的分析, 以期从理论上说明煤热解中这一重要过程的反应机理, 为更深层次地了解煤中醚氧结构在热解中的变化提供一种新的研究思路。

1 计算方法

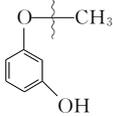
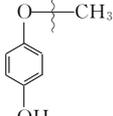
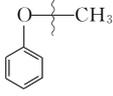
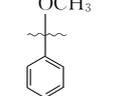
所有的量子化学密度泛函理论方法的计算工作, 均采用 Materials Studio 4.0 中的 Dmol³ 模块完成。计算采用 GGA 方法, 泛函形式为 PW91, 基组为 DND^[11]; 优化收敛参数为 Medium 组合: 能量 2.00×10^{-5} Ha, 力场梯度 4.00×10^{-3} Ha · Å⁻¹ (1Å=0.1 nm), 步长 5.00×10^{-3} Bohr; 数字积分精度和密度多极展开分别采用关键字 Medium 和 Octupole; SCF 收敛控制采用 Medium 组合。所有计算在 Dell Pentium D PC 机上完成。

本文通过一系列含醚氧键的模型化合物中 C—O 键的键裂解能 (bond dissociation energy, BDE) 来验证所选方法的可靠性。计算结果列于表 1 中。键的裂解能是表征分子热稳定性的重要热力学参数^[12]。化学键 R—X 的裂解能定义为 R—X 裂解为 R 和 X 自由基过程中焓的改变量, 采用式 (1) 计算。

$$\begin{aligned} \text{BDE}(\text{R}-\text{X}) &= \Delta_f H^\ominus (\text{R}\cdot) + \\ &\Delta_f H^\ominus (\text{X}\cdot) - \Delta_f H^\ominus (\text{R}-\text{X}) \end{aligned} \quad (1)$$

由表 1 可见计算值与实验值^[13] 非常接近, 这说明上述所选的计算方法是可靠的。

表 1 含醚氧键芳香化合物的键裂解能计算值与实验值
Table 1 Comparison of calculated and experimental BDE values of aromatic compounds with oxide-ether bond

Species	$E_{\text{cal}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_{\text{exp}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	269.3	266.9
	249.9	261.9
	271.3	268.6 ± 7.1
	410.3	416.7 ± 5.9

2 结果与讨论

2.1 反应路径和结构参数分析

为了详细了解苯甲醚热解异构化生成邻位、对位甲酚的反应机理, 首先对反应过程中的所有反应物、产物和推测可能存在的中间体进行了几何优化, 寻找到能量和结构最优点, 再尝试将每个基元反应的反应物和产物进行原子配对, 采用 LST/QST 方法进行过渡态搜索 (TS search), 找到可能的过渡态结构, 并对其进行频率分析 (vibrational analysis) 确认只有唯一虚频, 最后采用 NEB 方法对每步基元反应进行过渡态确认 (TS confirmation), 确认能量曲线最低点分别指向对应的反应物和产物。计算结果显示, 反应存在 3 条可能的连串反应路径 Path1、Path2 和 Path3 (图 1)。

频率分析计算结果表明: 反应物 (R)、产物 (P1、P2) 和中间体 (IM1~IM7) 的力常数矩阵本征值全为正值; 各过渡态 (TS1~TS10) 有且仅有唯一虚频, 且对应的简正振动模式均指向反应体系中相应化学键形成或断裂的方向 (表 2)。反应路径中的反应物 (R)、10 个过渡态 (TS1~TS10)、7 个中间体 (IM1~IM7) 和产物 (P1、P2) 的优化结构参数及其原子编号见图 2。

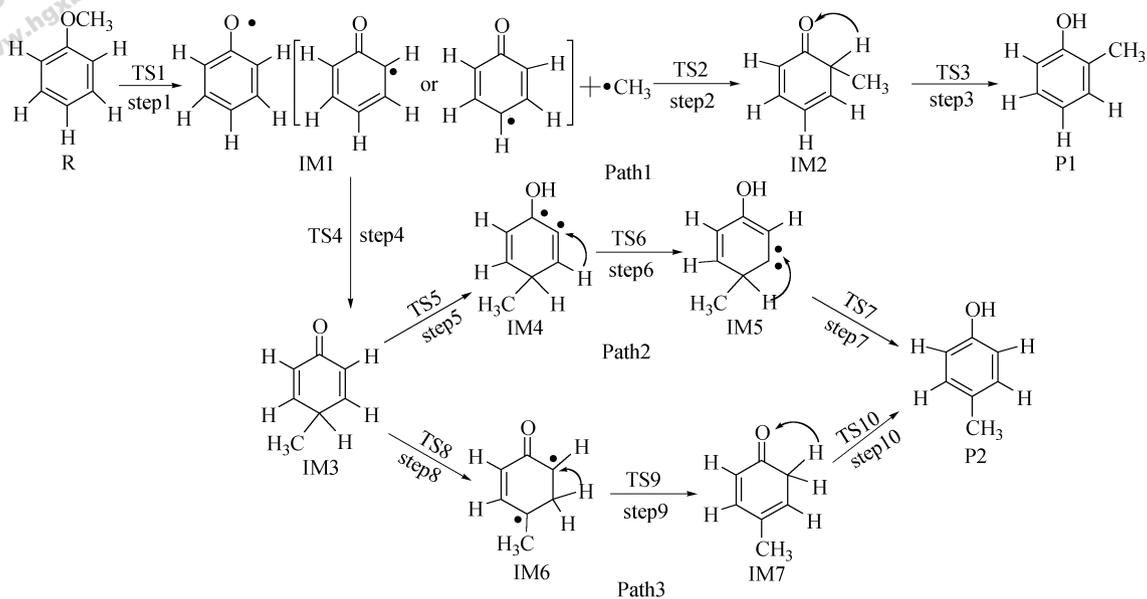
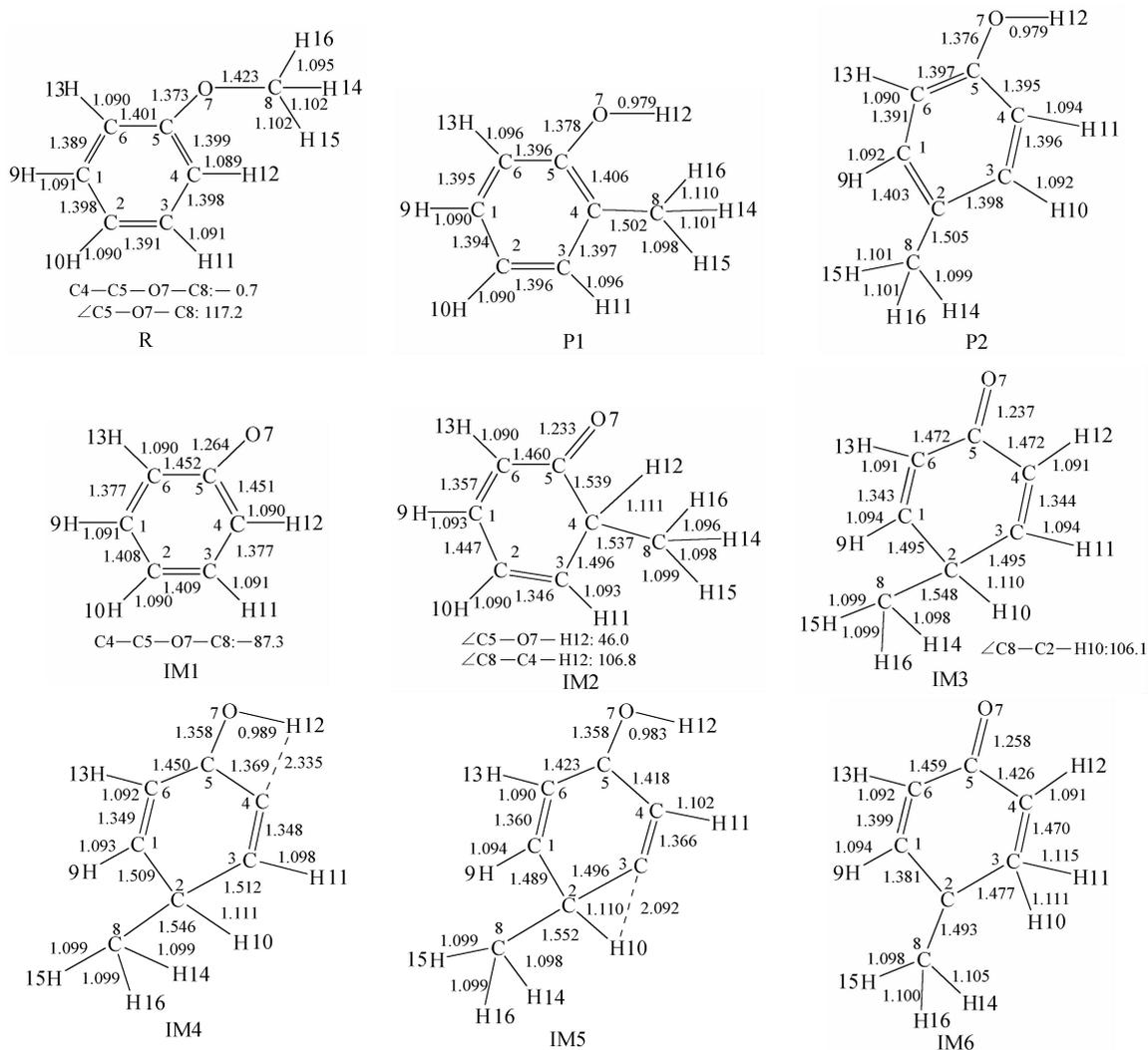


图 1 苯甲醚裂解的反应路径

Fig. 1 Pyrolysis paths of anisole



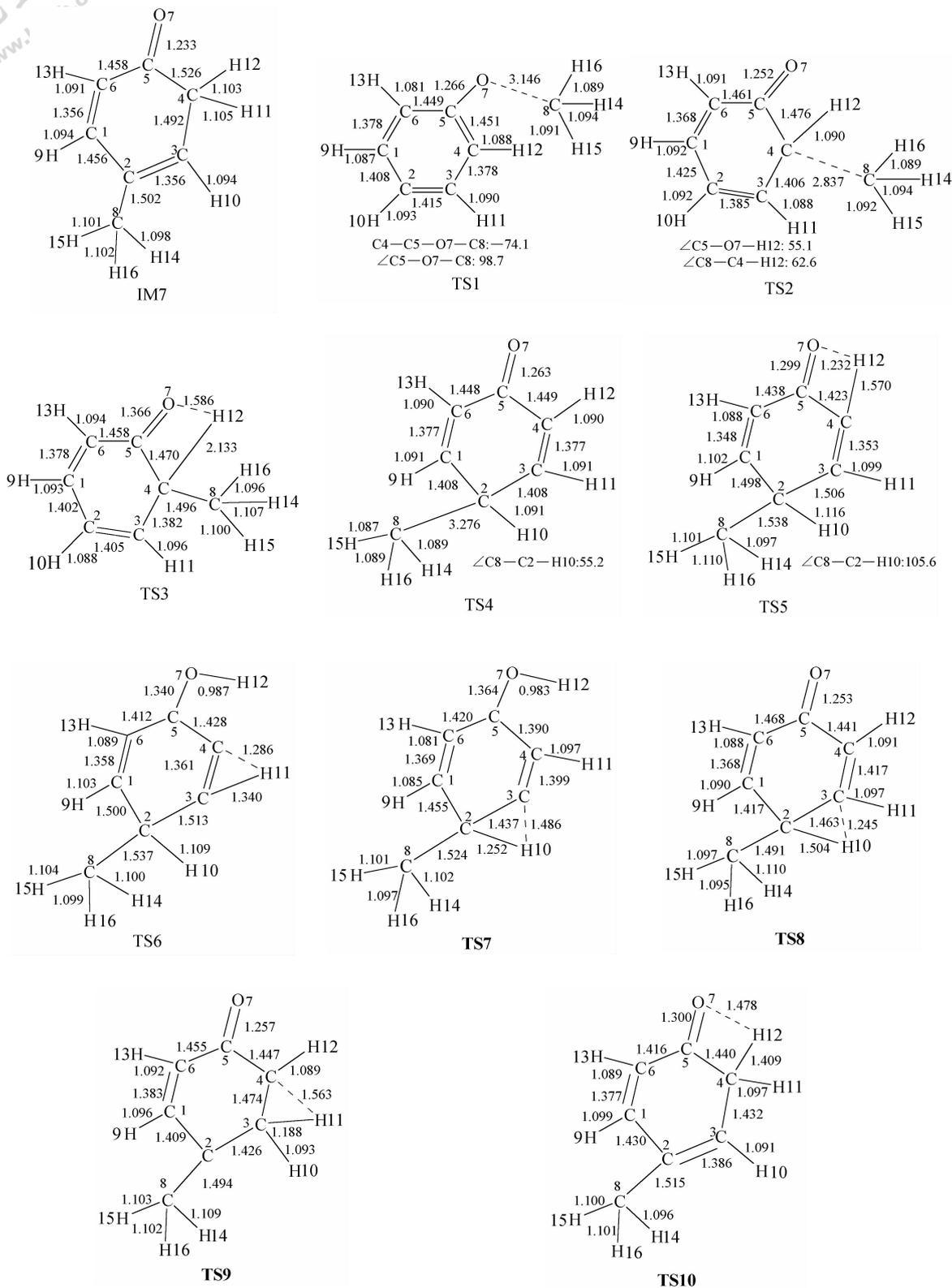


图 2 反应体系中不同物种的立体构型和结构参数

Fig. 2 Stereo configurations and geometrical parameters of different species in reaction system (bond length is in angstrom, and bond angle is in degree)

表 2 反应体系中各过渡态的唯一虚频及对应的振动模式

Table 2 Imaginary frequency of each transition state and bonds corresponding to relative normal vibration

Transition state	Imaginary frequency / cm^{-1}	Bonds corresponding to normal vibration
TS1	-114.14	O7—C8
TS2	-252.92	C4—C8
TS3	-1047.53	C4—H12—O7
TS4	-148.34	C2—C8
TS5	-1510.08	C4—H12—O7
TS6	-1786.59	C3—H11—C4
TS7	-1149.16	C2—H10—C3
TS8	-1080.25	C2—H10—C3
TS9	-816.51	C3—H11—C4
TS10	-1976.34	C4—H12—O7

IM1→IM2 和 IM1→IM3 是双自由基结合过程, 由于苯氧基自由基存在 3 种共振形式^[14] (图 3), 使得 IM1 容易在邻位、对位上与甲基自由基进行耦合, 形成甲基取代的环己二烯酮中间体 IM2 和 IM3。这两个中间体是本文提出的反应机理的重要实验依据和反应体系中的重要物种。其后, 它们经历不同的分子内氢转移过程生成邻位甲酚 (P1) 和对位甲酚 (P2)。电子自旋密度分析可以证实上述分析。

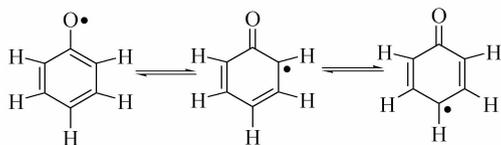


图 3 苯氧基自由基 3 种共振形式

Fig. 3 Three types of resonance structure of phenoxy radical

苯氧基自由基电子自旋密度分布列于表 3 中。由表 3 可知苯氧基自由基中 C2、C4、C6 和 O7 原子的电子自旋密度较大, 即氧原子及其邻位和对位碳原子上未成对电子出现的概率较高, 是与甲基自由基发生自由基耦合反应的主要结合位点^[15], 这与前面苯氧基自由基 3 种共振形式相符, 并且与实验测得结果相吻合^[8]。

表 3 苯氧基自由基电子自旋密度分布

Table 3 Electron spin density distribution of phenoxy radical

Atom	Spin
C1	-0.100
C2	0.354
C3	-0.099
C4	0.261
C5	-0.030
C6	0.261
O7	0.390

在 Path2 和 Path3 中, 本文尝试了构建一步法直接氢转移过程, 即对位 C 上的 H10 直接转移到 O 上。但是经过仔细的搜寻始终没有找到这一过程的过渡态, 可能是由于对位 C2 距 O 较远, 且六元环具有一定刚性, 不容易经过一个桥键结构将对位碳上的 H 转移到 O 上。所以本文构建了如图 1 中 Path2 和 Path3 所示的三步氢原子转移反应路径, 即邻位碳上的氢原子或对位碳上的氢原子分别先转移到相邻碳原子上, 进而渐次转移最终形成对位甲酚 P2。

在苯甲醚的 3 条热解反应路径中, 苯环的六元环共轭体系均经历了破坏和再形成的过程; 同时可以发现分子内氢转移过程普遍存在于机理各路径中, 并且在苯甲醚热解异构化过程中起了重要的作用。例如, 由图 2 可以看到: Path1 的 IM2 中醚键相邻碳原子上的 H12 由 C4 转移到 O7 上, 经历过渡态 TS3, 其 O7—H12 和 C4—H12 键长分别为 1.586 Å 和 2.133 Å, O7、H12 和 C4 三个原子形成三元环状结构; 然后, H12 和 O7 距离逐渐减小形成 H12—O7 键, H12 与 C4 的距离逐渐增加, 发生键断裂形成产物 P1。

2.2 热力学函数分析

从表 4 各路径总反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可以看出, 苯甲醚热裂解异构化反应在一般热解温度下, 无论绝热快速热解条件, 还是等温等压条件均为热力学可行的反应, 且反应温度的提高是热力学有利的。

反应体系总共涉及 7 个氢原子转移步骤 (step3、step5~step10), 这些步骤的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与分子的 Π 体系明显相关: 凡有利于离域 Π 体系形成的步骤, 其 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 如 step3、step7、step9 和 step10; 凡是破坏已有的离域 Π 体系的步骤, 其 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 如 step5、step6 和 step8。

对分子数有变化的步骤 (step1、step2 和 step4), 其 $\Delta_r S_m^\ominus$ 绝对值较大: 分子数增加的过程 step1, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$; 分子数减小的自由基耦合过程 step2 和 step4, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ 。其他过程均为分子内异构变化, 其 $\Delta_r S_m^\ominus$ 绝对值均较小。

2.3 动力学函数分析

按照 Eyring 化学反应的过渡状态理论 (TST)^[16], 对于基元反应, $\Delta_r H_m^\ddagger$ 根据式 (2) 得到, 由式 (3) 可得到活化能 E_a , 由式 (4) 计算得到速率常数 k ^[17]。

表 4 苯甲醚热解中各反应步骤的热力学变化

Table 4 Thermodynamic function change of every reaction step during anisole pyrolysis

Reaction step	$\Delta_r H_m^\ddagger$ (including ZPE) /kJ · mol ⁻¹		$\Delta_r S_m^\ddagger$ /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹		$\Delta_r G_m^\ddagger$ /kJ · mol ⁻¹	
	298.15 K	1000 K	298.15 K	1000 K	298.15 K	1000 K
	Path1					
step1	269.01	263.04	44.78	37.48	255.66	225.56
step2	-238.99	-231.74	-33.60	-23.75	-228.97	-207.99
step3	-75.04	-74.66	-13.68	-12.83	-70.97	-61.84
total	-45.02	-43.36	-2.51	0.90	-44.27	-44.26
Path2						
step1	269.01	263.04	44.78	37.47	255.66	225.56
step4	-241.83	-234.83	-39.24	-29.84	-230.13	-204.99
step5	238.90	241.45	4.18	8.95	237.65	232.50
step6	30.42	32.01	0.54	3.42	30.26	28.58
step7	-340.70	-343.30	0.48	-4.07	-340.84	-339.23
Path3						
step1	269.01	263.04	44.78	37.48	255.66	225.56
step4	-241.83	-234.83	-39.23	-29.84	-230.13	-204.99
step8	119.32	123.24	22.60	29.99	112.55	93.24
step9	-131.64	-135.09	-16.01	-22.34	-126.83	-112.75
step10	-59.07	-58.00	-1.39	0.65	-58.65	-58.64
total	-44.20	-41.63	10.73	15.94	-47.40	-57.57

表 5 苯甲醚各热裂解路径的活化焓、活化能和速率常数

Table 5 Activation entropy, activation energy and rate constant of three pyrolysis paths

Elementary reaction	$\Delta_r H_m^\ddagger$ /kJ · mol ⁻¹		E_a /kJ · mol ⁻¹		lnk	
	298.15 K	1000 K	298.15 K	1000 K	298.15 K	1000 K
	Path1					
step1	272.64	277.59	275.11	285.90	-81.53	-3.72
step3	198.77	198.64	201.25	206.95	-51.73	5.78
Path2						
step1	272.64	277.59	275.11	285.90	-81.53	-3.72
step5	270.92	268.99	273.40	277.30	-80.84	-2.69
step6	262.13	261.54	264.61	269.85	-77.29	-1.79
step7	34.22	30.43	36.70	38.74	14.65	26.01
Path3						
step1	272.64	277.59	275.11	285.90	-81.53	-3.72
step8	154.57	152.93	157.05	161.24	-33.90	11.27
step9	27.37	22.04	29.85	30.35	17.42	27.02
step10	195.10	193.92	197.58	202.23	-50.25	6.34

$$\Delta_r H_m^\ddagger = H(\text{TS}) - H(\text{R}) \quad (2)$$

$$E_a = \Delta_r H_m^\ddagger + nRT \quad (3)$$

$$k = \frac{k_b T}{h} \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{1-n} \exp\left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (4)$$

式中 T 为反应温度； k_b 、 h 、 p^0 和 R 分别为 Boltzmann 常数、Planck 常数、标准大气压和普适气体常数； n 为基元反应反应物的分子数。计算得到的反应路径中各反应的活化焓、活化能和反应速率常数列于表 5。

图 4 为苯甲醚热解反应各反应路径中不同物种的驻点能量关系。从图中可以看出，Path1 和 Path3 经自由基耦合形成甲基取代的环己二烯酮中间体后，分别生成产物 P1 和 P2 所经历的最大能垒相同（最高点 TS1），而由 Path2 生成 P2 需经历大得多的能垒（最高点 TS6）。对比从 IM3 生成 P2 的两条路径 Path2 和 Path3，也容易发现，由对位 C2 上的氢原子渐次转移最终形成对位甲酚（P2）的路径 Path3 对离域 Π 体系破坏较小，反应较为

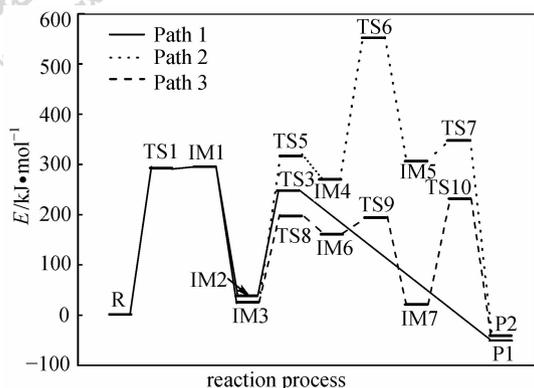


图 4 各反应路径中不同物种的驻点能量

Fig. 4 Energy for every stationary points of different species in three reaction paths

容易。加之邻位甲酚 (P1) 和对位甲酚 (P2) 两种产物的能量接近, 因此动力学分析认为, Path1 和 Path3 分别是苯甲醚热解异构化反应生成邻位和对位甲酚的动力学有利的路径。

由表 5 数据可以看出, 各反应步骤中 step1 活化能最大, 在 1000 K 时为 $285.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这一能垒实际上是 Path1 和 Path3 所经历的能垒, 与实验测得值 $275.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [2] 很接近。故反应机理中的 step1, 即 O—CH₃ 键断裂均为反应的决速步骤。

综上所述, 无论从热力学还是动力学数据分析, 均认为生成邻位、对位甲酚的反应路径反应速率相当, 因而产物中两种酚类的比例相差不大, 产率应基本相近, 这与 Mulcahy 等 [8] 将甲基自由基与苯酚在 445~547 K 下反应, 得到主要产物为邻位和对位甲酚且产率比接近 1 的实验结果相吻合。

3 结 论

(1) 确定了苯甲醚热解异构化路径中存在的 10 个过渡态和 7 个中间体结构, 并且给出了苯甲醚热解异构化从微观结构上可能的 3 条反应路径;

(2) 通过电子自旋密度等微观结构参量和共振结构理论的分析, 给出了苯甲醚热解异构化形成甲基取代的环己二烯酮中间体的理论依据;

(3) 反应路径的热力学和动力学分析表明, 经由甲基取代的环己二烯酮中间体生成甲酚实际存在两条平行的连串反应路径, 两条路径分别生成产率相当的邻位和对位甲酚, 苯甲醚中 O—CH₃ 键的断裂步骤是反应的决速步骤。

References

- [1] Pang Yanyuan (庞雁原), Du Minghua (杜铭华), Dai Hewu (戴和武). Mechanism and model of phenols production during multistage rotary furnace (MRF) pyrolysis. *Coal Conversion* (煤炭转化), 1995, **18** (1): 75-81
- [2] Lin C Y, Lin M C. Thermal decomposition of methyl phenyl ether in shock waves: the kinetics of phenoxy reactions. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 425-431
- [3] Schlosberg R H, Szajowski P F, Dupre G D, Danik J A, Kurs A, Ashe T R, Olmstead W N. Pyrolysis studies of organic oxygenates (III): High temperature rearrangement of aryl alkyl ethers. *Fuel*, 1983, **62**: 690-694
- [4] Isabel W C E Arends, Robert L, Peter M. Kinetic study of the thermolysis of anisole in a hydrogen atmosphere. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 7914-7925
- [5] Friderichsen A V, Shin E J, Evans R J, Nimlos M R, Dayton D C, Ellison G B. The pyrolysis of anidole (C₆H₅OCH₃) using a hyperthermal nozzle. *Fule*, 2001, **80**: 1747-1755
- [6] Olivella S, Solé A, García-Raso A. Ab initio calculations of the potential surface for the thermal decomposition of the phenoxy radical. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 10549-10556
- [7] Liu R F, Morokuma K, Mebel A M, Lin M C. Ab initio study of the mechanism for the thermal decomposition of the phenoxy radical. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 9314-9322
- [8] Mulcahy M F R, Williams D J. Reactions of free radicals with aromatic compounds in the gaseous phase. *Aust. J. Chem.*, 1965, **18**: 20-38
- [9] Mackie J C, Doolan R K, Nelson P F. Kinetics of the thermal decomposition of methoxybenzene (anisole). *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 664-670
- [10] Pecullan M, Brezinsky K, Glassman I. Pyrolysis and oxidation of anisole near 1000 K. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 3305-3316
- [11] Zhang Riguan (章日光), Huang Wei (黄伟), Wang Baojun (王宝俊). Theoretical calculation for interaction of CO₂ with ·H and ·CH₃ in synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2007, **28** (7): 641-645
- [12] Sun Qinglei (孙庆雷), Li Wen (李文), Chen Haokan (陈皓侃), Li Baoqing (李保庆). Molecular modeling of coal macerals by using quantum chemistry. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2004, **32** (3): 282-286
- [13] Luo Yuran (罗渝然). Handbook of Bond Dissociation

- Energies (化学键能数据手册). Beijing: Science Press, 2005: 206
- [14] Mulcahy M F R, Williams D J. Reaction of phenoxy radicals with methyl radicals in the gaseous phase. *Nature*, 1963, **24**: 761-762
- [15] Cao Yang (曹阳), Cai Chun (蔡春), Lü Chunxu (吕春绪), Zhou Xinli (周新利), Luo Jun (罗军), Yuan Shujun (袁淑军). A density function study on the molecules possessing radical pair characteristics. *Journal of Molecular Science* (分子科学学报), 2003, **19** (1): 1-7
- [16] Fu Xiancai (傅献彩), Shen Wenxia (沈文霞), Yao Tianyang (姚天扬). *Physical Chemistry* (物理化学). 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 1990: 798-812
- [17] Wang Baojun (王宝俊), Wei Xianyong (魏贤勇), Xie Kechang (谢克昌). Study on reaction of *N*-methyl-2-pyrrolidinone with carbon disulfide using density functional theory. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (4): 569-574