

# 与煤结构和煤液化有关的五个模型化合物热解反应动力学的研究

杨晓林 杨惠星 韩德刚

(北京大学化学系)

本文对二苯甲烷、二苯乙烷、二苯醚、苯基苄基醚和二苄醚等五个与煤的化学结构和煤液化有关的模型化合物在供氢溶剂四氢萘中、 $N_2$ 压力为50—60大气压下的热解反应动力学及反应机理进行了研究。结果表明：(1)二苯甲烷和二苯醚在435°C/2h条件下依然比较稳定，这意味着，在实际煤液化过程中，C—C、C—O键的断裂不能靠这些简单结构方式的热解加以解释；(2)二苯乙烷和苯基苄基醚的热解有一级反应特征，其反应机理为自由基过程，反应速度方程和速度常数的理论计算与实验结果完全一致；(3)二苄醚的热解可用分子内氢转移模型得到较好解释，热解产物苯甲醚进一步脱氧生成甲苯，这可能是煤液化中除氧的一条很重要的途径。

模型化合物研究是了解煤液化化学本质的一个重要手段，近年来，这方面的工作有较快的发展。

从现有文献看，关于模型化合物热解和定量反应动力学研究却不很多，从而限制了对模型化合物反应机理的探讨。

为此，我们在研究了四氢萘热解反应动力学的基础上<sup>[1]</sup>，又系统选择了二苯甲烷、二苯乙烷、二苯醚、苯基苄基醚和二苄醚等五个模型化合物，在供氢溶剂四氢萘中（模型化合物约占10%Wt）、 $N_2$ 压力50—60大气压下进行热解实验。反应结果做了定量处理，求得了反应速度方程、浓度~时间解析表达式和相应的动力学参数，确立了热解反应机理。借助热化学动力学计算，通过对反应速度方程和速度常数的理论计算与实验结果的比较，验证了热解反应机理的正确性。

## 实 验 部 分

实验仪器、方法和步骤同文献[1]。

五个模型化合物中，二苯甲烷、二苯醚和二苄醚为市购，其余由北京化工厂指定合成，各化合物纯度均在98%以上。

## 实验结果

### 1. 产物的鉴定

热解产物的鉴定均采用色质联用和色谱标准化合物对比的方法, 定性结果见表1。

表1 模型化合物热解产物

Table 1 Products of the thermolysis of the model compounds

模型化合物 Model compounds	反应条件 Reaction conditions	主要产物 Main products
二苯醚 Diphenyl ether	385°C/6h 435°C/2h	无反应 (no reaction); 微量苯、苯酚 (very small quantities of benzene and phenol)
二苯甲烷 Diphenyl methane	385°C/6h 435°C/2h	无反应 (no reactions) 微量苯、甲苯 (very small quantities of benzene and toluene)
二苯乙烷 Dibenzyl	410—460°C	甲苯和微量异构物 (toluene and very small quantities of isomers)
苯基苄基醚 Phenyl benzyl ether	295—335°C	甲苯、苯酚和少量异构物及芴 (toluene, phenol and small quantities of isomers and fluorene)
二苯醚 Dibenzyl ether	325—365°C	甲苯、苯甲醛和少量苯 (toluene, benzene aldehyde and small quantities of benzene)

### 2. 定量分析

模型化合物与其热解产物及四氢萘在结构上有较大差别, 故需做色谱的重量因子校正, 经对标准溶液分析, 若以四氢萘重量因子为1, 则其它各物与四氢萘的相对重量因子分别为:

甲苯 ~0.97    二苯乙烷 ~1.3  
苯甲醛 ~1.4    苯基苄基醚 ~1.6  
苯酚 ~1.5    二苯醚 ~1.6

由于体系中四氢萘过量, 可视其浓度为常数。各组分浓度均以重量百分数来表示。

### 3. 二苯甲烷和二苯醚热解实验结果

由表1可见, 在435°C/2h条件下, 这二个化合物仍然比较稳定。由于四氢萘热解实验已表明<sup>[1]</sup>, 当温度超过435°C, 四氢萘本身将有较大程度的热解, 而且, 实际煤液化条件也远较此条件温和, 故对这二个模型化合物未做进一步的实验。

#### 4. 二苯乙烷、苯基苄基醚和二苄醚热解实验结果

图 1—3 分别示出这三个化合物在一定温度下的热解产物分布图（为节省篇幅只给出一个温度），图中点为实验值，实线为满足一定速度方程的拟合曲线。

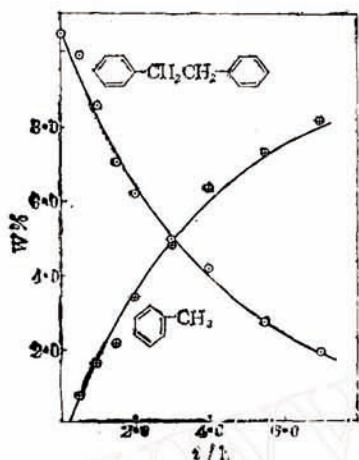


图 1 435°C 二苯乙烷热解产物分布图  
Fig. 1 Products distribution for the thermolysis of dibenzyl at 435°C

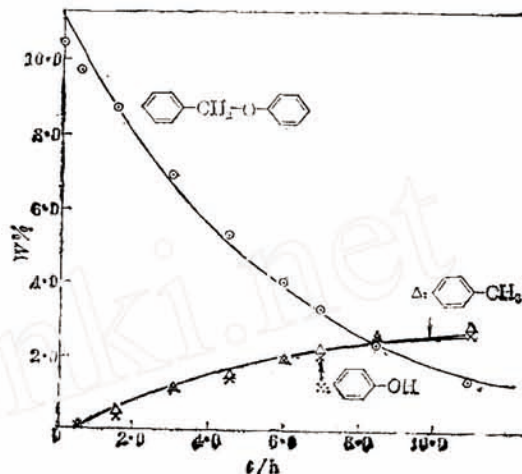


图 2 295°C 苯基苄基醚热解产物分布图  
Fig. 2 Products distribution for the thermolysis of phenyl benzyl ether at 295°C

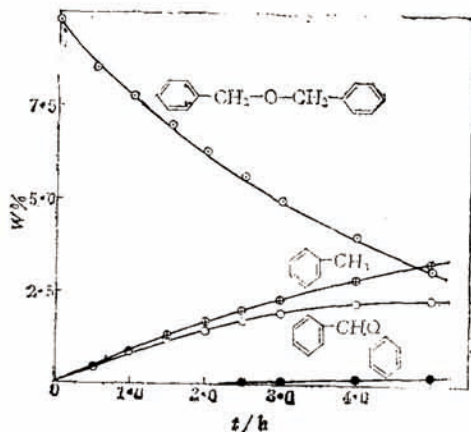


图 3 345°C 二苄醚热解产物分布图  
Fig. 3 Products distribution for the thermolysis of dibenzyl ether at 345°C

对实验数据做曲线拟合，可求得热解主要产物的微分反应速度方程和解析浓度~时间表式，结果列于表 2。

表2 模型化合物热解速度方程及浓度~时间解析表达式

Table 2 Rate equations and concentration~time expressions

模型化合物 Model compounds	主要产物 Main products	速度方程 Rate equations	浓度~时间表达式 Con.~time expressions
二苯乙烷 (DB) dibenzyl	二苯乙烷	$-\frac{d[DB]}{dt} = k_1[DB]$	$[DB] = [DB]^0 e^{-k_1 t}$
	甲苯(T) toluene	$\frac{d[T]}{dt} = k_2[DB]$	$[T] = \frac{k_2}{k_1}[DB]^0(1 - e^{-k_1 t})$
苯基苯基醚 (PhBE) Phenyl benzyl ether	苯基苯基醚	$-\frac{d[PhBE]}{dt} = k_3[PhBE]$	$[PhBE] = [PhBE]^0 e^{-k_3 t}$
	甲苯	$\frac{d[T]}{dt} = k_4[PhBE]$	$[T] = \frac{k_4}{k_3}[PhBE]^0(1 - e^{-k_3 t})$
	苯酚(Ph) phenol	$\frac{d[Ph]}{dt} = k_5[PhBE]$	$[Ph] = \frac{k_5}{k_3}[PhBE]^0(1 - e^{-k_3 t})$
二苯醚 (DBE) dibenzyl ether	二苯醚	$-\frac{d[DBE]}{dt} = k_6[DBE]$	$[DBE] = [DBE]^0 e^{-k_6 t}$
	苯甲醛 benzyl aldehyde	$\frac{d[BA]}{dt} = k_9[DBE] - k_8^0[BA]$	$[BA] = \frac{k_9[DBE]^0}{(k_6 - k_8^0)}(e^{-k_8^0 t} - e^{-k_6 t})$
	甲苯	$\frac{d[T]}{dt} = k_7[DBE] + k_8^0[BA]$	$[T] = \left(\frac{k_7 + k_9}{k_6}\right)[DBE]^0(1 - e^{-k_6 t}) - \frac{k_9[DBE]^0}{(k_6 - k_8^0)}(e^{-k_8^0 t} - e^{-k_6 t})$
		$k_8^0 = k_8[Tetralin]$	

经上述曲线拟合, 可求得各温度下的反应速度常数, 并可进一步求得反应指前因子和活化能。图 4 为各反应速度常数对温度倒数的阿伦尼乌斯曲线, 表 3 为经回归分析求得的动力学参数。

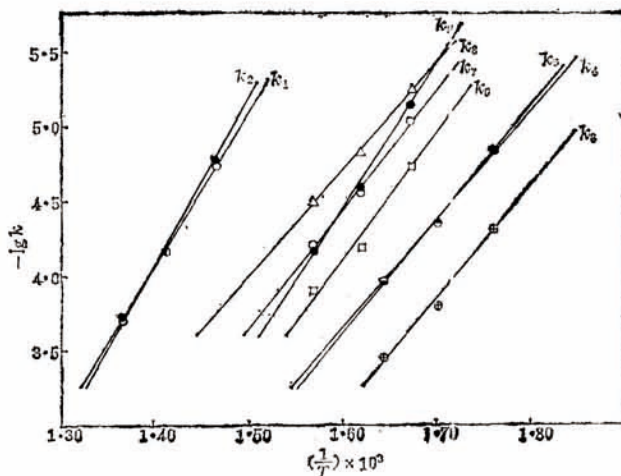


图 4  $\lg k \sim \frac{1}{T}$   
Fig. 4

表3 模型化合物热解反应动力学参数

Table 3 Reaction Parameters of the thermolysis of the model compounds

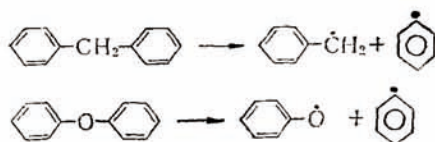
速度常数 Rate constants	实验值 (exp.)		文献值 (ref.)	
	lgA	Ea/kJ mol <sup>-1</sup>	lgA	Ea/kJ mol <sup>-1</sup>
k <sub>1</sub>	10.5	198.6	10.9	201.1
k <sub>2</sub>	10.8	203.1	—	—
k <sub>3</sub>	8.7	141.3	—	—
k <sub>4</sub>	8.2	141.7	—	—
k <sub>5</sub>	8.4	143.8	—	—
k <sub>6</sub>	8.7	153.0	8.7	150.5
k <sub>7</sub>	8.0	148.4	—	—
k <sub>8</sub>	6.4	132.9	7.0	133.8
k <sub>9</sub>	10.5	178.5	—	—

## 讨 论

### 1. 二苯甲烷和二苯醚

由表 1 可见, 在 435°C/2h 时, 这二个化合物仍然较稳定, 而一般煤液化条件为 435°C, 氢气压力 70atm, 反应时间 0.5--2h, 因此, 在煤液化过程中所断裂的 C—C、C—O 键, 不能靠这样简单结构方式的裂解来解释。

从理论上分析, 若二者键断裂为自由基过程, 则由于在裂解时, 苯环离域能受到破坏, 裂解反应将有较高的活化能。经热化学动力学计算, 反应:

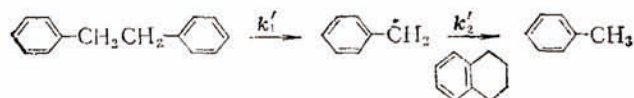


的活化能分别为 351.1 和 380.4 kJ mol<sup>-1</sup>。

从文献结果看<sup>[2]</sup>, Kamiya 氢解实验, 450°C/2h 时二苯醚热解转化率为 2%; 450°C/0.5h 时二苯甲烷的转化率仅为 1.7%。

### 2. 二苯乙烷和苯基苄基醚

二苯乙烷是最常使用的模型化合物之一, 关于它的热解反应机理, 根据 Cronauer 提出的自由基反应模型<sup>[3]</sup>:



对甲苯自由基的浓度做稳态假设, 可得:

$$-\frac{d[\text{DB}]}{dt} = \frac{d[\text{T}]}{dt} = k'_1[\text{DB}]$$

与实验结果相比, 这一速度方程与实验速度方程一致。反应机理预期实验速度常数  $k_1 = k_2$ , 由表 3 可见, 这一预期与实验结果也一致。

根据上述反应机理, 对速度常数做理论估算, 并与实验值比较, 这无疑是对反应机理的正确性是一个检验。我们借助热化学动力学计算 (主要参考了 Stein 的工作<sup>[4]</sup>, 下同苯基苄基醚), 对 $k'_1$ 做了计算:

$$\lg k'_1 = 16 - \frac{65.2}{\theta} \quad (\theta = 0.01458T/K)$$

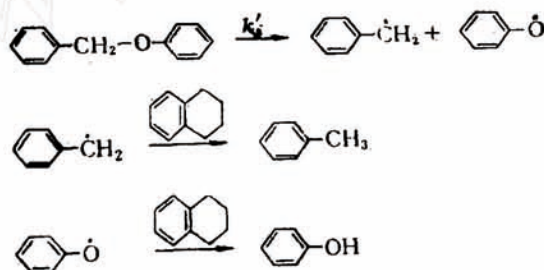
由表 4 可见, 计算值 $k'_1$ 与实验值 $k_1$ 十分接近。

表4 二苯乙烷热解反应速度常数计算值与实验值的比较

Table 4 Comparison of calculated and experimental rate constants of the thermolysis of dibenzyl

速度常数 Rate constants	410	435	460
$k_2/s^{-1}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$6.9 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-4}$
$k'_1/s^{-1}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-4}$
$k_1/k'_1$	1.23	0.92	0.55

鉴于苯基苄基醚热解主要产物为甲苯和苯酚, 而且产物中有少量异构物生成, 因此, 我们提出如下反应机理:



做稳态假设, 同样可推得与实验结果完全一致的速度方程 ( $k'_3$ 与 $k_4$ 相对应)。经热化学动力学计算:

$$\lg k'_3 = 14.7 - \frac{50.8}{\theta}$$

计算值 $k'_3$ 与实验值 $k_4$ 的比较见表 5:

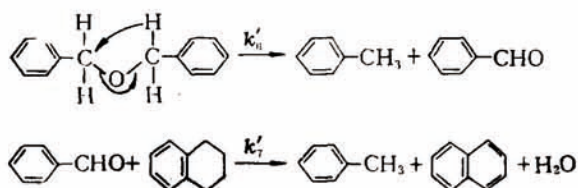
表5 苯基苄基醚热解反应速度常数计算值与实验值的比较

Table 5 Comparison of calculated and experimental rate constants of the thermolysis of phenyl benzyl ether

速度常数 Rate constants	295	315	335
$k_4/s^{-1}$	$1.48 \times 10^{-5}$	$4.47 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-4}$
$k'_3/s^{-1}$	$1.44 \times 10^{-5}$	$6.63 \times 10^{-5}$	$2.78 \times 10^{-4}$
$k_4/k'_3$	1.03	0.68	0.40

### 3. 二苄醚:

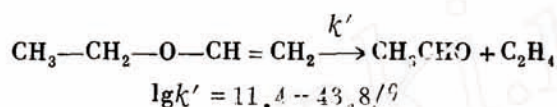
关于二苄醚热解反应机理, 根据Cronauer提出的分子内氢转移模型<sup>[5]</sup>:



可得到与实验结果完全相同的速度方程, 且有

$$k_6 = k_7 = k_9 = k'_6 \quad k_8 = k'_7$$

由于热化学数据缺乏所限, 我们借用下列反应的速度常数<sup>[6]</sup>:



来代替 $k'_6$ , 对上述机理中氢转移步骤的速度常数 $k'_6$ 做一估算, 并与相应实验值 $k_6$ 做一粗略的比较, 结果见表6.

表3 二苄醚热解反应速度常数计算值与实验值的比较

Table 6 Comparison of calculated and experimental rate constants of the thermolysis of dibenzyl ether

速度常数 Rate constants	温度 Temperature /°C		
	325	345	365
$k_6$	$1.9 \times 10^{-5}$	$6.4 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$
$k_6^*$	$1.3 \times 10^{-7}$	$7.1 \times 10^{-7}$	$3.4 \times 10^{-6}$
$k'_6$	$2.5 \times 10^{-5}$	$8.2 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-4}$
$k_6/k'_6$	0.76	0.78	0.52

( $k_6^*$  为假设二苄醚是以自由基裂解方式进行时所计算得到的速度常数, 从计算结果看, 自由基机理似不合理。)

由上可见, 二苄醚热解用分子内氢转移模型得到较好解释, 而热解产物苯甲醛进一步脱氧生成甲苯, 这可能是煤液化过程中除氧的一条很重要的途径。

### 参 考 文 献

- [1] 杨晓林、杨惠星、韩德刚, *Acta, phys.-Chem. Sinica*, 1 (3), 249 (1985)
- [2] Kamiya, Y., et al., "Coal Liquefaction Fundamentals", p.291, 1980.
- [3] Cronauer, D.C., et al., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18, 153 (1979)
- [4] Stein, S.E., "New Approaches in Coal Chemistry" p.77, 1981.
- [5] Cronauer, D.C., et al., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17, 291 (1978)
- [6] Benson, S.W., "Thermochemical Kinetics" p.114, 1976.

# KINETICS AND MECHANISM OF THE THERMOLYSIS FOR FIVE MODEL COMPOUNDS RELATED TO COAL STRUCTURE AND COAL LIQUEFACTION

Yang Xiaolin    Yang Huixing    Han Degang

(*Chemistry Department, Peking University*)

## ABSTRACT

The kinetics and mechanism of the thermolysis for five model compounds were studied in tetralin under  $N_2$  pressure about 50-60 atm. The results show that:

(1) Diphenyl methane and diphenyl ether are stable under 435°C for 2 hours reaction, which implies that the cracking of C—C and C—O bonds in coal liquefaction is not similar to one of these compounds.

(2) The reaction of thermolysis of dibenzyl and phenyl benzyl ether are first order and can be explained by free radical mechanism. Experimental rate constants are well consistent with the results of thermochemical kinetics calculation.

(3) The thermolysis of dibenzyl ether is well explained by the intramolecular hydrogen transfer model. Benzyl aldehyde produced by reaction is further deoxygenated. This is probably a very important deoxygenation process in coal liquefaction.