

文章编号: 0253-2409(2012)10-1188-06

四氢化萘热解中甲基茚满生成机理的密度泛函计算

贾建波¹, 李凤海¹, 曾凡桂², 郭红玉¹

(1. 河南理工大学, 河南 焦作 454000; 2. 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室 地球科学与工程系, 山西 太原 030024)

摘要: 采用量子化学密度泛函方法对四氢化萘热解过程中甲基茚满的生成机理进行计算。结果表明, 热解产物甲基茚满的主要存在形式是 1-甲基茚满; 其主要生成反应途径是, 首先通过自由基和四氢化萘间的氢转移反应生成 β -四氢化萘基, 然后 β -四氢化萘基上的氢化芳环经缩环反应生成 1-甲基茚满。提高温度能促进 1-甲基茚满生成反应的进行, 但对其生成反应路径没有太大影响。

关键词: 四氢化萘; 甲基茚满; 热解机理; 密度泛函理论

中图分类号: O641 **文献标识码:** A

A DFT study on the mechanism of methyl indan formation in tetralin pyrolysis

JIA Jian-bo¹, LI Feng-hai¹, ZENG Fan-gui², Guo Hong-yu¹

(1. Henan Polytechnic University School, Jiaozuo 454000, China;

2. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Department of Earth Science & Engineering, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The mechanism of methyl indan formation during tetralin pyrolysis was investigated by using the density functional theory (DFT). The results showed that 1-methyl indan is the main conformation of methyl indan products from tetralin pyrolysis. As the main route of 1-methyl indan formation during tetralin pyrolysis, β tetralin radical was first formed through H abstraction by radical species from tetralin, which then endures a ring contraction reaction to form 1-methyl indan. High temperature can promote the formation of 1-methyl indan, but has little effect on the formation routes of 1-methyl indan.

Key words: tetralin; methyl indan; pyrolysis mechanism; density function theory

供氢溶剂是煤直接液化中必不可少的溶剂。研究表明, 部分氢化的多环芳烃(如四氢化萘、二氢化萘等)具有很强的供氢性能, 是很好的煤直接液化溶剂^[1], 其中, 四氢化萘常被用作供氢溶剂来研究煤的加氢液化性能^[2~4]。作为供氢溶剂, 四氢化萘不仅提供活性氢, 而且还传递活性氢, 但在煤的液化过程中四氢化萘除了起到上述作用外, 它本身也会发生一定程度的裂解反应^[5,6], 会生成甲基茚满、萘、乙基苯等产物, 其中, 主要产物是甲基茚满。四氢化萘一旦发生裂解反应, 生成萘等产物, 它的供氢能力将会明显地降低。因此, 研究四氢化萘的热解过程有助于了解四氢化萘的供氢机理。四氢化萘的热解过程是一个非常复杂的自由基反应过程^[7,8], 为了了解四氢化萘的热解机理, 世界各国研究者在这方面做了大量的研究工作^[7~15]。尽管如此, 由于四氢化萘热解过程的复杂性, 以及产物的多样性, 使得其热解机理仍不清楚。本研究通过量子化学密度

泛函方法, 对四氢化萘热解主要产物甲基茚满的可能生成途径, 以及各反应途径中反应物、中间体、过渡态和产物进行分析, 揭示甲基茚满的生成机理。

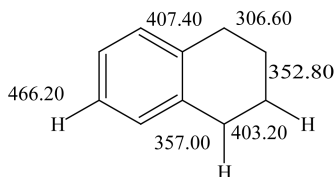
1 反应路径

图 1 给出了四氢化萘中各化学键的裂解能^[7]。由图 1 可知, 裂解过程中最重要的两个反应是氢化芳环上 β 位的 C-C 键和 α 位 C 原子上的 C-H 键的均裂。如果仅从键的裂解能大小来考虑, 最容易发生裂解的位置应该是 β 位的 C-C 键, 但由于 C-C 键均裂所产生的是双自由基, 而双自由基分子内的复合反应的速率很快, 致使 C-C 键断裂的可能性较小^[14]。因此, 本研究在设计四氢化萘裂解时只考虑了氢化芳环上 α 位 C 原子上的 C-H 键的均裂反应。图 2 给出了四氢化萘热解过程中甲基茚满可能的生成反应路径。由图 2 可知, 在这些反应步骤中, step7、step10、step18 和 step21 是双自由基结合反应, 属于无能垒反应, 不存在过渡态。

收稿日期: 2012-03-28; 修回日期: 2012-05-20。

基金项目: 国家自然科学基金(41072116, 40772097, 40572094, 90410018); 国家自然科学基金青年基金(41102092, 41002047); 高等学校博士学科点专项科研基金(20091402110002); 河南理工大学博士基金。

联系作者: 曾凡桂, Tel: 0351-6010468, E-mail: zengfangui@tyut.edu.cn。

图 1 四氢化萘各化学键的裂解能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)Figure 1 Bond dissociation energy of tetralin ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

2 计算过程

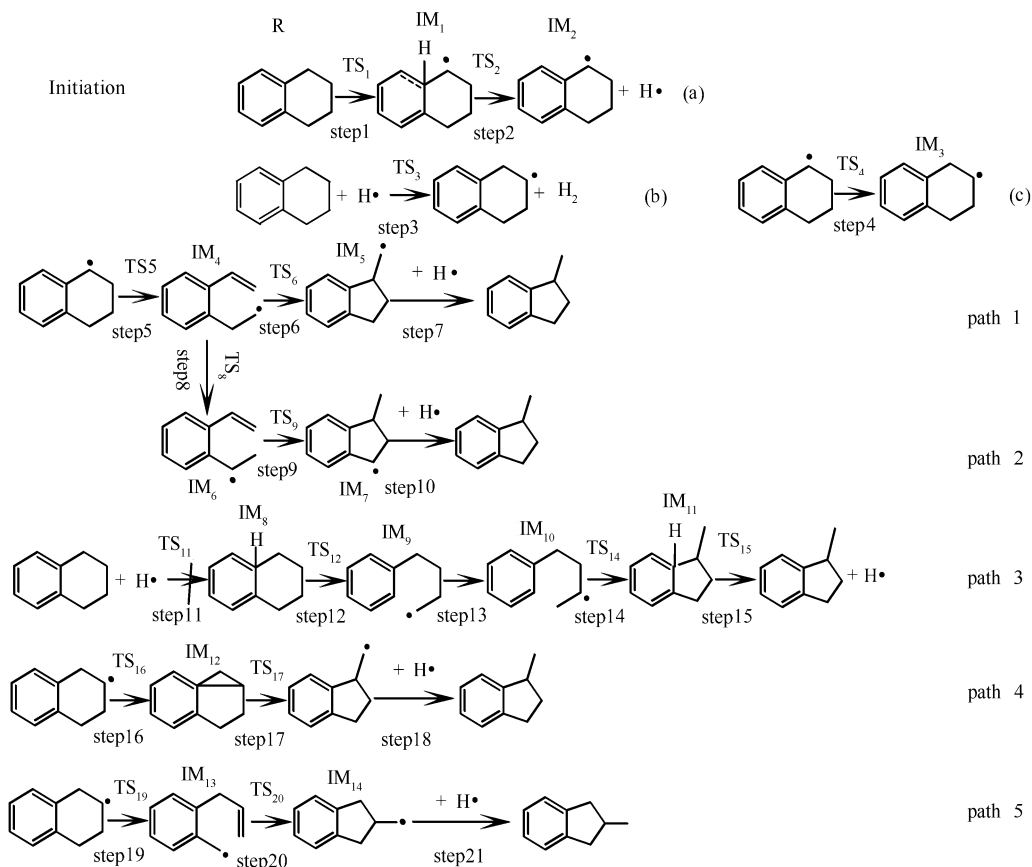


图 2 四氢化萘热解过程中甲基茚满的生成路径

Figure 2 The formation pathways of methyl indane during tetralin pyrolysis

根据 Eyring 化学反应的过渡态理论,对于基元反应,活化焓 $\Delta_r H_m^\ddagger$ 根据式(1)得到,活化能 E_α 可由式(2)得到^[17]。

$$\Delta_r H_m^\ddagger = H_{(\text{TS})} - H_{(\text{R})} \quad (1)$$

$$E_\alpha = \Delta_r H_m^\ddagger + nRT \quad (2)$$

式(1)和式(2)中, $\Delta_r H_m^\ddagger$ 为基元反应的活化焓; $H_{(\text{TS})}$ 为基元中过渡态的焓值; $H_{(\text{R})}$ 为基元反应中反应物的焓值; E_α 为基元反应的活化能; n 为基元反应中反应物的分子数; R 为普适气体常数; T 为反应温度。

2.2 动力学参数计算

根据过渡态理论,速率常数 (k) 的计算公

2.1 方法选择

所有的量子化学密度泛函 (DFT) 计算均在 Materials studio 4.0 (MS) 的 Dmol3 模块上完成。计算方法选用 GGA, 泛函形式为 BP, 基组选用 DND, 计算过程中所有的收敛参数均选择为 Medium。所有计算都在 Dell Power edge 6850 上完成。上述方法和参数的可靠性,在作者的前期工作中^[16]已得到了验证。

式为^[17]:

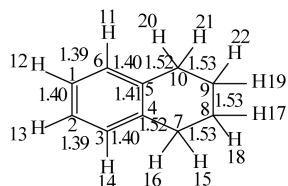
$$k = \frac{k'T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ddagger}{RT}\right) \quad (3)$$

式(3)中, k' 为 Boltzman 常数; h 为 Plank 常数; R 为普适气体常数; T 为反应温度; $\Delta_r G_m^\ddagger$ 为基元反应的活化吉布斯自由能。

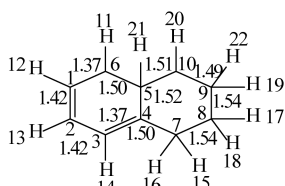
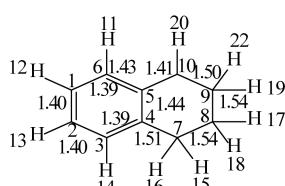
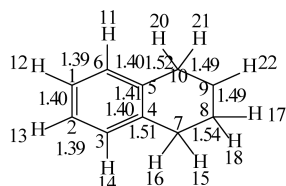
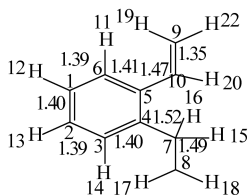
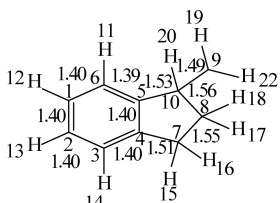
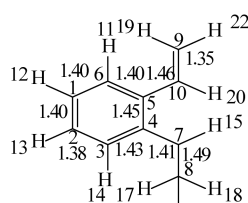
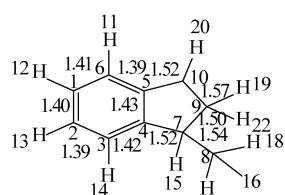
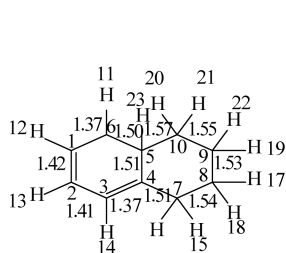
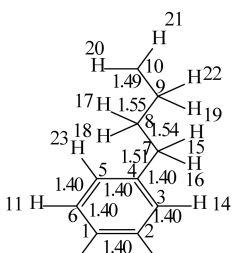
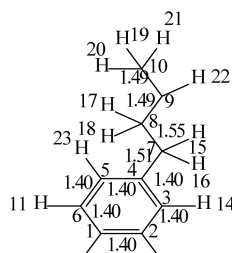
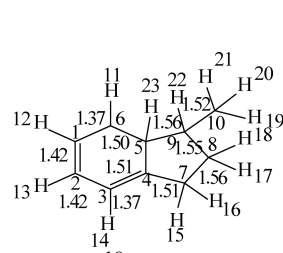
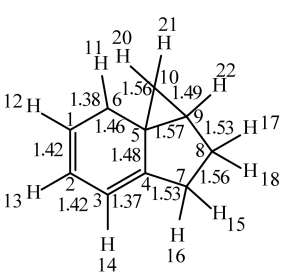
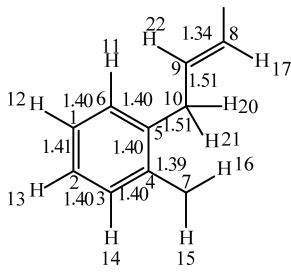
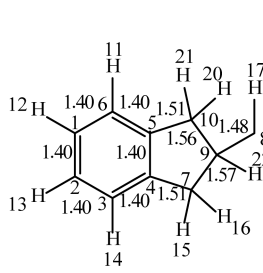
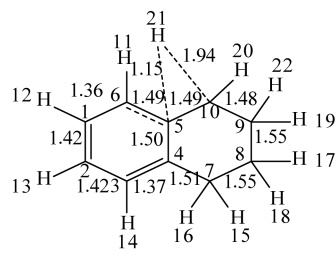
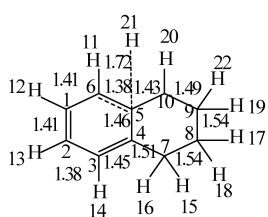
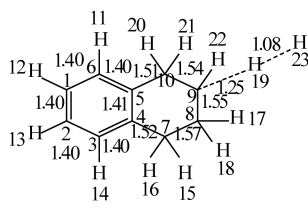
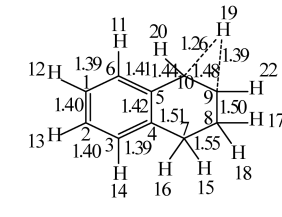
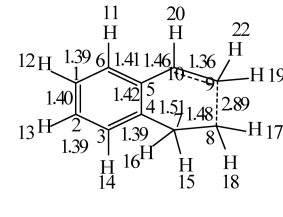
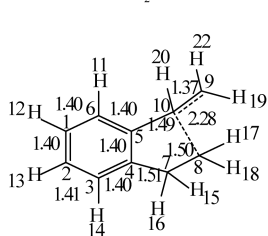
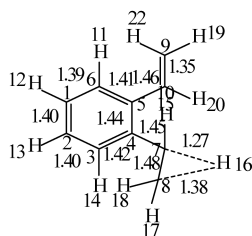
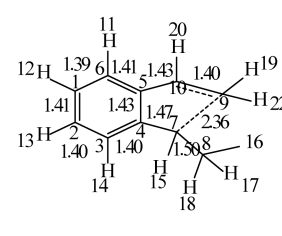
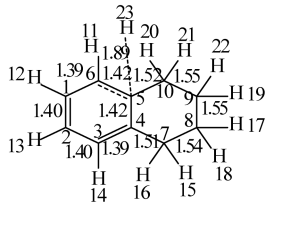
3 结果与讨论

3.1 反应物、中间体和过渡态的几何结构参数

图 3 给出了反应物、中间体和过渡态经过几何结构优化后的结构参数。反应物和中间体经频率分析确认没有虚频,过渡态经过频率分析后只有一个虚频,并利用 NEB 方法对各个过渡态进行了确认。



R

IM₁IM₂IM₃IM₄IM₅IM₆IM₇IM₈IM₉IM₁₀IM₁₁IM₁₂IM₁₃IM₁₄TS₁TS₂TS₃TS₄TS₅TS₆TS₇TS₈TS₉

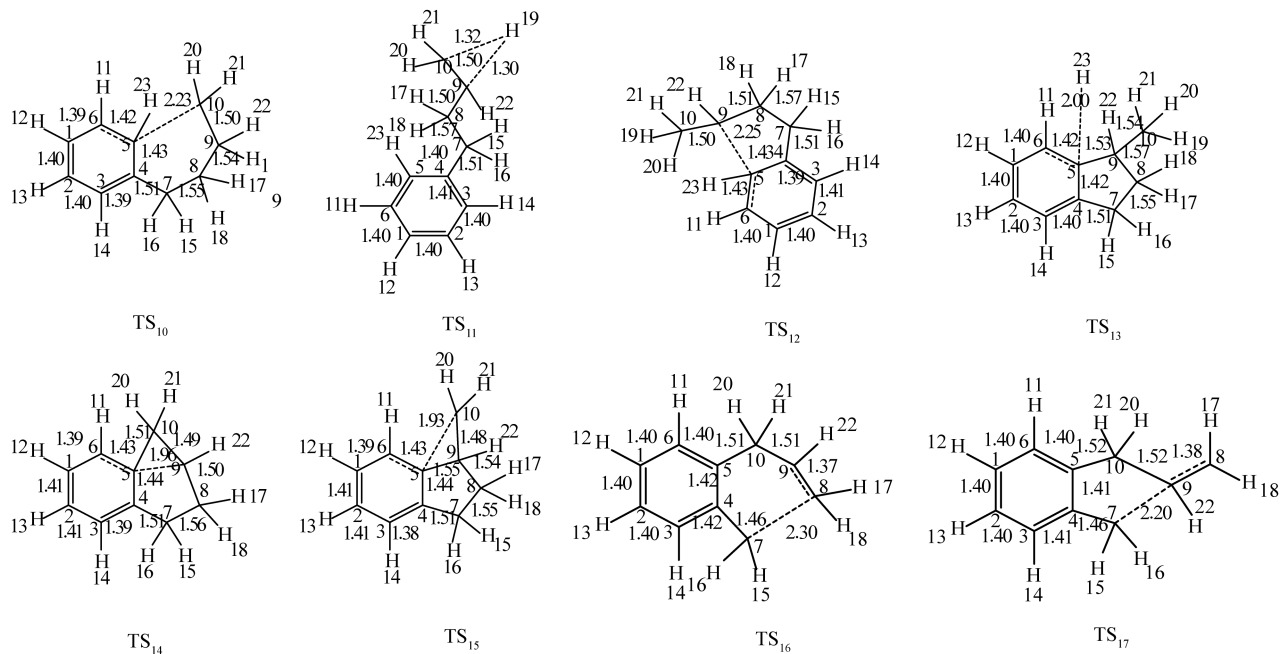


图 3 四氢化萘热解过程中反应物、中间体和过渡态的结构参数[键长: Å]

Figure 3 Geometrical parameters of reactant, intermediate and transition state during tetralin pyrolysis [bond length: Å]

3.2 各反应路径的势能变化

活化能及过渡态唯一的虚频值。

表 1 给出了各反应路径在标准状态下所对应的

表 1 各反应路径的活化能及过渡态的唯一虚频值

Table 1 Calculated activation energies of pyrolysis reactions and imaginary frequency of each transition state

	TS ₁	TS ₂	TS ₃	TS ₄	TS ₅	TS ₆	TS ₈	TS ₉	TS ₁₁
$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	347.63	55.66	23.02	199.29	214.85	19.23	121.97	128.01	25.33
$\text{Freq}(\text{I}) / (\text{I} \cdot \text{cm}^{-1})$	-502	-775	-941	-1601	-166	-417	-1753	-613	-730
	TS ₁₂	TS ₁₃	TS ₁₄	TS ₁₅	TS ₁₆	TS ₁₇	TS ₁₉	TS ₂₀	
$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	68.82	170.06	69.16	182.86	89.25	27.75	127.33	73.72	
$\text{Freq}(\text{I}) / (\text{I} \cdot \text{cm}^{-1})$	-391	-1643	-372	-539	-361	-411	-495	-442	

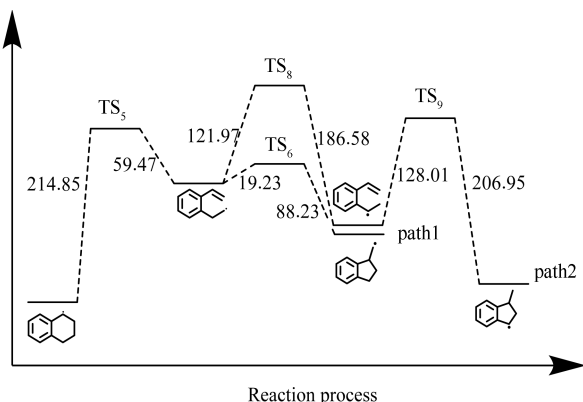


图 4 反应路径 1 和 2 反应进程的势能剖面图

Figure 4 Potential energy profiles along reaction paths for path 1 and path 2 (kJ/mol)

四氢化萘的热解是一个自由基反应过程,因此,整个反应起始于自由基的生成反应。由图 2 可知,反应(a)是整个反应的引发反应,其活化能 E_a 为

347.63 kJ/mol,是整个反应过程的控速步骤。(b)和(c)是 β -四氢化萘基的生成反应,比较它们的活化能 E_a 值可知,氢转移反应(b)比自由基异构化反应(c)更易于发生,因此,在热解反应中 β -四氢化萘基的生成主要来自于氢转移反应。

根据表 1 中给出的各反应步骤的活化能数据,绘制甲基茚满生成路径的势能剖面图,见图 4~6,对于无能垒的反应步骤 step7、step10、step18 和 step21,在势能剖面图中未列出。

图 4 是反应路径 1 和 2 反应进程的势能剖面图。从图 4 可知,这两个反应首先发生 α -四氢化萘的 β 位 C-C 键均裂反应,然后再通过自由基和不饱和双键的加成反应生成产物 1-甲基茚满,两个反应路径的控速步骤均为 step5, E_a 值为 214.85 kJ/mol,但由于反应路径 2 中要经由 IM₄ 到 IM₆ 的异构化过程,导致该步骤的活化能较高,因此,比较反应路

径1和2, α -四氢化萘基更易于以反应路径1方式进行裂解, 生成1-甲基茚满。

图5是反应路径3反应进程的势能剖面图。由图5可知, 在该反应进程中, 四氢化萘首先在氢自由基的参与下发生 α 位的C-C裂解反应, 然后经过自由基的异构化, 最后生成反应产物1-甲基茚满, 整个反应过程的控速步骤为step15, E_a 值为182.86 kJ/mol。

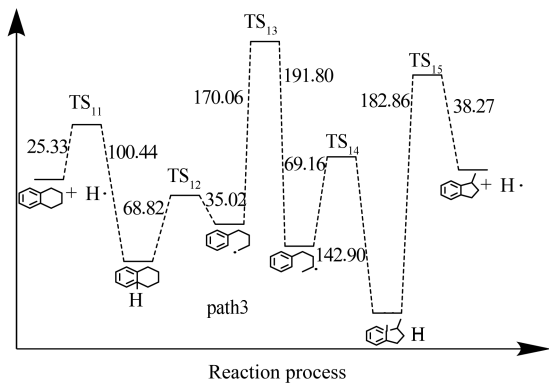


图5 反应路径3反应进程的势能剖面图

Figure 5 Potential energy profiles along reaction paths for path3 (kJ/mol)

图6是反应路径4和5反应进程的势能剖面图。这两个反应路径均以 β -四氢化萘基作为反应的起点, 其中, 反应路径4以氢化芳环缩聚方式进行, 生成产物为1-甲基茚满, 而反应路径5以氢化芳环开环方式进行, 生成产物为2-甲基茚满。反应路径4的控速步骤反应为step16, E_a 值为89.25 kJ/mol; 反应路径5的控速步骤反应step19, E_a 值为127.33 kJ/mol。由此可见, β -四氢化萘基主要以环缩聚的方式进行反应, 产物为1-甲基茚满。

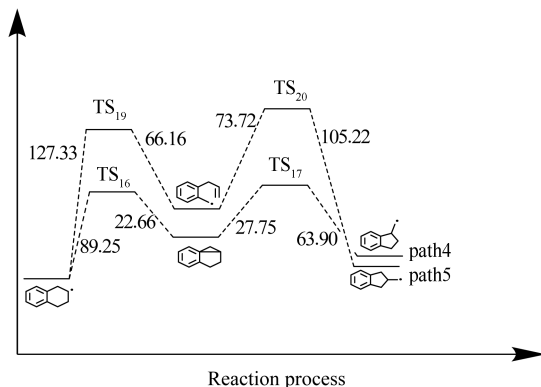


图6 反应路径4和5反应进程的势能剖面图

Figure 6 Potential energy profiles along reaction paths for path4 and path5 (kJ/mol)

表2 各反应步骤在不同温度下的速率常数

Table 2 Calculated rate constant of elementary reactions at different temperature

T/K	298	575	675	775	875	975
k_{step1}	1.54×10^{-47}	4.52×10^{-18}	2.50×10^{-13}	8.54×10^{-10}	4.54×10^{-7}	6.81×10^{-5}
k_{step2}	5.18×10^2	3.04×10^7	1.85×10^8	7.17×10^8	2.06×10^9	4.82×10^9
k_{step3}	2.16×10^4	2.90×10^6	6.68×10^6	1.27×10^7	2.11×10^7	3.21×10^7
k_{step4}	1.15×10^{-22}	9.92×10^{-6}	5.22×10^{-3}	5.52×10^{-1}	2.03×10^1	3.58×10^2
k_{step5}	3.76×10^{-24}	7.36×10^{-6}	6.71×10^{-3}	1.08×10^0	5.74×10^1	1.25×10^3
k_{step6}	4.06×10^9	1.96×10^{11}	3.85×10^{11}	6.74×10^{11}	9.82×10^{11}	1.39×10^{12}
k_{step8}	2.33×10^{-8}	5.90×10^2	2.93×10^4	5.45×10^5	5.31×10^6	3.30×10^7
k_{step9}	4.12×10^{-11}	2.70×10^0	1.45×10^2	2.80×10^3	2.75×10^4	1.69×10^5
k_{step11}	7.91×10^3	6.86×10^5	1.42×10^6	2.47×10^6	3.80×10^6	5.38×10^6
k_{step12}	6.38×10^1	5.74×10^7	5.65×10^8	3.17×10^9	1.22×10^{10}	3.63×10^{10}
k_{step13}	4.30×10^{-17}	1.09×10^{-2}	2.27×10^0	1.20×10^2	2.58×10^3	2.98×10^4
k_{step14}	7.68×10^0	6.25×10^6	5.82×10^7	3.12×10^8	1.16×10^9	3.33×10^9
k_{step15}	1.49×10^{-18}	6.71×10^{-3}	2.56×10^0	2.27×10^2	7.71×10^3	1.34×10^5
k_{step16}	1.46×10^{-2}	6.22×10^5	1.11×10^7	9.62×10^7	5.19×10^8	2.01×10^9
k_{step17}	6.56×10^9	1.89×10^{12}	5.01×10^{12}	1.06×10^{13}	1.92×10^{13}	3.12×10^{13}
k_{step19}	1.09×10^{-12}	4.09×10^0	4.39×10^2	1.44×10^4	2.17×10^5	1.91×10^6
k_{step20}	3.16×10^1	7.01×10^7	8.09×10^8	5.18×10^9	2.23×10^{10}	7.34×10^{10}

综上所述, 给出的五个反应路径可以分为两类, 一类是氢化芳环的开环反应; 一类是氢化芳环的缩环反应。经过上述分析可知, β -四氢化萘基经过氢

化芳环的缩环反应是生成甲基茚满的主要反应路径, 而且产物甲基茚满主要以1-甲基茚满形式存在, 这与实验结果相一致^[13]。

3.3 温度对反应速率常数的影响

为了了解热解温度对甲基茛满生成反应的影响,表2给出了各反应在不同温度下的速率常数。由表2可知,自由基引发反应控速步骤 step1 的速率常数 k_{step1} 在所有温度下始终最小,说明 step1 是整个反应的控速步骤,受温度影响较小;反应路径 1 ~ 5 各控速步骤的速率常数的大小顺序与活化能的分析结果一样,而且不受温度的影响,但随着温度的升高,速率常数都有显著的增加。这说明提高温度能促进四氢化萘的热解,但不改变热解主产物 1-甲基

茛满的生成途径。

4 结论

对四氢化萘热解中甲基茛满生成机理的 DFT 计算,结果表明,四氢化萘热解产物中甲基茛满主要是以 1-甲基茛满的形式存在;热解产物甲基茛满主要通过 β -四氢化萘基氢化芳环的环缩聚反应生成;热解过程中 β -四氢化萘基主要通过自由基和四氢化萘间的氢转移反应生成;提高温度有利于促进四氢化萘热解,但对甲基茛满生成机理影响不大。

参考文献

- [1] 张晓静. 煤炭直接液化溶剂的研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 26-29.
(ZHANG Xiao-jing. Study on solvents for direct coal liquefaction[J]. Clean Coal Technology, 2011, 17(4): 26-29.)
- [2] 王绍清, 唐跃刚, Harold H Schobert, 郭琴, 王凤娟. 富含树皮体和半丝质体媒的液化反应性和 ^{13}C -核磁共振分析的研究[J]. 燃料化学学报. 2010, 38(2): 129-133.
(WANG Shao-qing, TANG Yue-gang, SCHOBERT H H, GUO Qin, WANG Feng-juan. Liquefaction reactivity and ^{13}C -NMR of coals rich in barkinite and semi-fusinite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(2): 129-133.)
- [3] 徐蓉, 王国龙, 鲁锡兰, 李洋洋, 张德祥. 神华煤液化残渣的加氢反应动力学[J]. 化工学报, 2009, 60(11): 2749-2754.
(XU Rong, WANG Guo-long, LU Xi-lan, LI Yang-yang, ZHANG De-xiang. Hydrogenation kinetics of Shenhua coal liquefaction residue [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2009, 60(11): 2749-2754.)
- [4] LI X, HU S X, JIN L J, HU H Q. Role of iron-based catalyst and hydrogen transfer in direct coal liquefaction[J]. Energy Fuels, 2008, 22(2): 1126-1129.
- [5] HOOPER J R, HENDRIK A J, BATAERD J, EVANS D G. Thermal dissociation of tetralin between 300 and 450 °C [J]. Fuel, 1979, 58(2): 132-138.
- [6] CURRAN G. P, STRUCK R T, GORIN E. Mechanism of hydrogen-transfer process to coal and coal extract[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1967, 6(2): 166-173.
- [7] BOUNACEUR R, SCACCHI G, MARQUAIRE P M, DOMIN F. Mechanistic modeling of the thermal cracking of tetralin[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(11): 4152-4165.
- [8] POUTSMA M. L. Progress toward the mechanistic description and simulation of the pyrolysis of tetralin[J]. Energy Fuels, 2002, 16(4): 964-996.
- [9] POUTSMA M L. Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal[J]. Energy Fuels, 1990, 4(2): 113-131.
- [10] YEN Y K, FURLANI D E, WELLER S W. Batch autoclave studies of catalytic hydrodesulfurization of coal[J]. Ind Eng Chem Prod Dev, 1976, 15(1): 24-28.
- [11] BENJAMIN B M, HAGAMAN E W, RAAEN V F, COLLINS C J. Pyrolysis of tetralin[J]. Fuel, 1979, 58(5): 386-390.
- [12] PENNINGER J M L. New aspects of the mechanism for the thermal hydrocracking of indane and tetralin[J]. Int J Chem Kinet, 1982, 14(7): 761-780.
- [13] 杨晓林, 杨惠星, 韩德刚. 四氢萘($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$)热解反应动力学研究[J]. 物理化学学报, 1985, 1(3): 249-257.
(YANG Xiao-lin, YANG Hui-xing, HAN De-gang. Kinetics and mechanism of thermolysis of tetralin[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1985, 1(3): 249-257.)
- [14] 杨晓林, 应立明, 覃志伟. 四氢萘热解反应机理研究[J]. 化学学报, 1990, 48(5): 441-446.
(YANG Xiao-lin, YING Li-ming, TAN Zhi-wei. The study of mechanism for the thermolysis of tetralin[J]. Acta Chimica Sinica, 1990, 48(5): 441-446.)
- [15] 杨晓林, 杨惠星, 韩德刚. 四氢萘热解中间产物及其反应机理的进一步研究[J]. 物理化学学报, 1985, 1(6): 571-574.
(YANG Xiao-lin, YANG Hui-xing, HAN De-gang. The study of the intermediates reactions and the reaction mechanism in the thermolysis of tetraline [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1985, 1(6): 571-574.)
- [16] 贾建波, 曾凡桂, 李美芬, 谢克昌. 煤中芳核侧链模型化合物丁基萘的初次热解[J]. 化工学报, 2009, 60(12): 3082-3088.
(JIA Jian-bo, ZENG Fan-gui, LI Mei-fen, XIE Ke-chang. Initial pyrolysis mechanism of aliphatic group on aromatic cluster in coal structure by using butyl anthracene as model compound[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2009, 60(12): 3082-3088.)
- [17] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 806-811.
(FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1993: 806-811.)