

研究论文

苯甲酸和苯甲醛热解机理的量子化学研究

凌丽霞, 赵俐娟, 章日光, 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方法分析了煤相关含氧模型化合物苯甲酸和苯甲醛的热解机理。微观结构分析、热力学和动力学分析结果表明: 煤热解过程中 CO₂ 和 CO 的逸出分别与脱羧和脱羰反应相对应, 而脱羰反应活化能较大, 即 CO 的脱除较 CO₂ 难于发生; 脱羧和脱羰基反应为分子内氢转移协同过程, 煤热解脱羧放出 CO₂ 与交联反应的发生无直接关系。

关键词: 煤; 苯甲酸; 苯甲醛; 热解; 动力学; 密度泛函理论

中图分类号: TQ 530. 2; O 641. 12⁺ 1

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2009) 05 - 1224 - 07

Pyrolysis mechanisms of benzoic acid and benzaldehyde based on quantum chemistry

LING Lixia, ZHAO Lijuan, ZHANG Riguang, WANG Baojun

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

Abstract: The release of CO₂ and CO during coal pyrolysis was investigated by using the density functional theory (DFT) of quantum chemistry, and benzoic acid and benzaldehyde were selected as coal-related oxygen-containing model compounds. By analyzing microscopic structures, thermodynamic and kinetic function changes, it could be concluded that the release processes of CO₂ and CO during coal pyrolysis were related to the decarboxyl and decarbonyl reactions, respectively. The activation energy of decarbonyl reaction was larger than that of decarboxyl reaction, namely, removal of CO was more difficult than that of CO₂. Decarboxyl and decarbonyl reactions were concerted processes *via* intramolecular hydrogen transfer, and cross-linking reactions were not directly related with decarboxylation and the release of CO₂ during coal pyrolysis.

Key words: coal; benzoic acid; benzaldehyde; pyrolysis; kinetics; density functional theory

引 言

氧在煤中主要以水分、无机含氧化合物以及含氧官能团形式存在。煤中氧的这 3 种赋存形态中, 对煤的性质影响最大的是以含氧官能团形式存在的

氧, 在煤的热解过程中呈现出较高的化学活性^[1]。煤中的含氧官能团主要以羧基、羰基、羟基、醚键等形式存在, 随着煤阶的升高其含量逐渐减少。煤热解由煤大分子结构内的弱键断裂所引发^[2], 热解产生的自由基如果从供氢溶剂、外加氢气或自身内

2008 - 10 - 09 收到初稿, 2009 - 01 - 08 收到修改稿。

联系人: 王宝俊。第一作者: 凌丽霞 (1982 -), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20576087, 20776093, 50534070); 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: 2008 - 10 - 09.

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

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20576087, 20776093, 50534070), the National Basic Research Program of China (2005CB221203) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province (2006011022).

在的氢获取足够的氢原子, 则被氢饱和而稳定下来生成挥发分。但是如果这些自由基得不到足够的氢, 则自由基间发生交联聚合形成半焦或焦^[3]。羧基的脱除形成气体小分子的过程与交联反应是否有关引起了研究者的关注。Ibarra 等^[4]通过气相色谱和红外光谱对不同煤阶煤热解释放的小分子气体和交联反应进行研究发现, 在低于 400 °C 时, CO₂ 释放与交联反应有直接的关系。Deshpande 等^[5]研究了不同温度下煤热解的交联行为, 结果表明低温交联与羧基脱除形成 CO₂ 有关。Solomon 等^[6]和 Suuberg 等^[7-8]通过对褐煤的热解研究, 也得到了相同的结论。但也有研究者认为, 脱羧反应与交联反应无关。Eskay 等^[9-10]认为苯甲酸的裂解经由自由基机理的可能性很小。因为反应若为自由基机理, 苯甲酸热解除放出 CO₂ 外, 必然有高活性的芳基自由基产生, 这些中间产物会获得氢或两两结合稳定下来, 产物中会有较多的联芳基化合物, 然而, 从产物的检测中发现的联芳基化合物极少。Manion 等^[11]也通过研究表明, 苯甲酸在萘或四氢萘溶液中的脱羧反应只有少量的交联产物生成, 且在低于 400 °C 时很稳定。由此认为羧酸脱羧过程发生交联反应的可能性很小。虽然脱羧反应机理并不明确, 但羧基的脱除生成 CO₂ 气体是被广泛认同的, 并且实验研究表明^[12], 羧基与 CO₂、羰基与 CO 之间都存在对应关系, 且 CO₂ 和 CO 的产率随有关含氧官能团含量的升高而增加。本文以苯甲酸、苯甲醛作为类煤结构的模型化合物研究煤的脱羧、脱羰反应机理, 用量子化学密度泛函理论 (DFT) 计算的方法, 期望从理论上阐明煤早期的

交联作用与小分子释放的关系。

1 计算方法

所有 DFT 计算工作均采用 Materials Studio 4.0 中的 Dmol³^[13] 模块完成。计算采用 GGA 方法, 泛函形式为 PW91^[14], 基组为 DND^[15]; 优化收敛参数为 Medium 组合, 数字积分精度和密度多极展开分别采用 Medium 关键字和 Octupole, SCF 收敛控制采用 Medium 组合。所有计算在 HP Proliant DL 380 G5 服务器上完成。上述方法和参数的可靠性, 在作者前期的工作中^[16]已经得到了验证。

2 结果与讨论

2.1 反应机理的拟定

首先初步拟定苯甲酸热解释放 CO₂、苯甲醛热解释放 CO 的反应机理, 将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, 找到可能的过渡态结构, 并对其频率分析确认只有唯一虚频, 最后采用 NEB 方法对每步基元反应进行过渡态确认, 确认能量曲线最低点分别指向对应的反应物和产物。对拟定机理的多次修正和计算表明, 两种模型分子分解反应均存在 3 条可能的反应路径 (图 1、图 2)。各过渡态仅有唯一虚频, 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 1)。

容易发现, 两种模型分子热解反应路径具有很高的一致性。path1、path2 均为分子内部的氢转移促使 C—C 键断裂的协同过程, 进而脱除 CO₂、

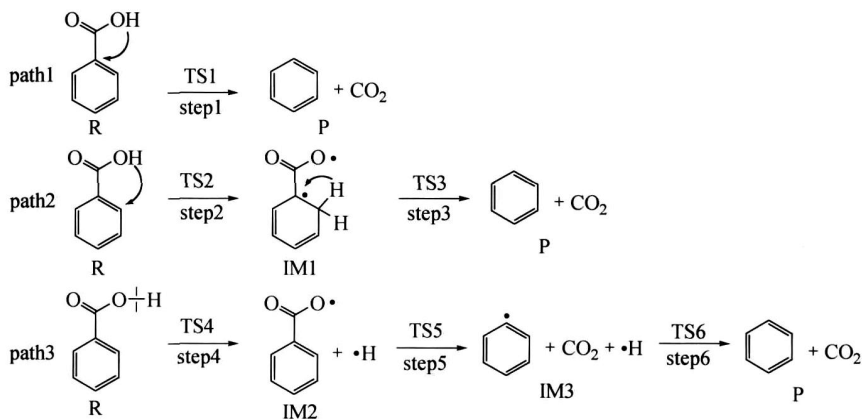


图 1 苯甲酸热解反应路径

Fig. 1 Pyrolysis pathways of benzoic acid

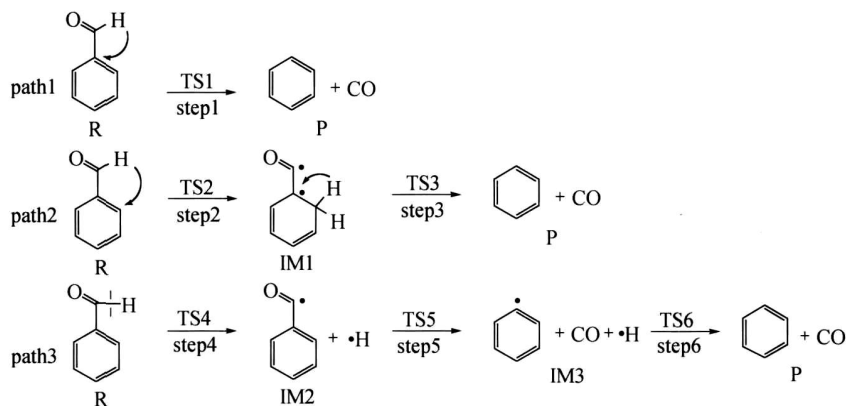


图 2 苯甲醛热解反应路径

Fig. 2 Pyrolysis pathways of benzaldehyde

表 1 苯甲酸和苯甲醛热解反应中各过渡态的唯一虚频及对应的振动模式

Table 1 Imaginary frequency of each transition state and bonds corresponding to relative normal vibration of pyrolysis of benzoic acid and benzaldehyde

Reactant	Transition state	Imaginary frequency/cm ⁻¹	Bond corresponding to normal vibration
benzoic acid	TS1	- 1738. 42	O9- H15- C5
	TS2	- 721. 21	O9- H15- C4
	TS3	- 1040. 70	C4- H15- C5
	TS4	- 227. 43	O9- H15
	TS5	- 286. 39	C5- C7
benzaldehyde	TS1	- 1594. 61	C7- H14- C5
	TS2	- 1603. 24	C7- H14- C6
	TS3	- 1028. 51	C6- H14- C5
	TS4	- 336. 06	C7- H14
	TS5	- 53. 33	C5- C7

CO 小分子气体。而 path3 则为 O—H、C—H 键的断裂，羧基氢、羰基氢的脱除，生成自由基中间体，接着脱除 CO₂、CO 气体的过程，过程中均生成苯基自由基，并与游离的氢自由基结合而稳定下来。

2.2 结构参数分析

反应路径中的反应物、过渡态、中间体和产物的优化结构参数及其原子编号如图 3 和图 4 所示。从图中可见，苯甲酸热解过程中经 H 转移和 H 脱除形成的中间体 IM1 和 IM2 中，O9 原子上的 p 电子和 C7-O8 双键形成 p- 共轭，使得脱除 CO₂ 有利；而苯甲醛热解过程中经 H 转移和 H 脱除形成的中间体 IM1 和 IM2 中，C7 原子上的 p 电子和苯环形成 p- 共轭，使得 CO 脱除比较困难。图中数据支持了本文提出的反应机理。

2.3 热力学计算

通过量子化学计算可以得到苯甲酸和苯甲醛热解反应的热力学函数的变化（表 2）。从表中数据可以发现：对于苯甲酸脱羧反应和苯甲醛脱羰基反应 $r S_m^\ominus$ 均大于零，说明反应在快速热解条件下（近似于绝热反应）均为热力学自发反应。对于反应的 $r H_m^\ominus$ 来说，苯甲酸脱羧反应小于零而苯甲醛脱羰基反应大于零，说明等温等压条件下苯甲酸脱羧反应是放热的而苯甲醛脱羰基反应则是吸热反应。 $r G_m^\ominus$ 的数据显示，在等温等压条件下，苯甲酸的脱羧反应无论是较低反应温度还是较高反应温度均小于零，反应是热力学自发的；升高反应温度对两个反应都可以增加其热力学可行性，但苯甲醛的脱羰基反应在较低反应温度下是热力学禁阻的，必须在较高温度下才具有热力学可行性，估算其反应的转折温度为 400 K，这是一个化学反应比较容易达到的条件。

2.4 动力学计算

按照 Eyring 化学反应的过渡状态理论 (TST)^[17]， $r H_m$ 根据式 (1) 得到，由式 (2) 得到活化能 E_a ，由式 (3) 计算得到速率常数 k ^[18]。

$$r H_m = H(\text{过渡态}) - H(\text{反应物或中间体}) \quad (1)$$

$$E_a = r H_m + nRT \quad (2)$$

$$k = \frac{k_b T}{h} \left(\frac{p^\ominus}{RT} \right)^{1-n} \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (3)$$

式中 T 为反应温度； k_b 、 h 、 p^\ominus 和 R 分别为 Boltzmann 常数、Planck 常数、标准大气压和摩尔气体常数； n 为基元反应反应物分子数。苯甲酸、苯甲醛热解反应路径中各反应活化焓、活化能和反应速率常数见表 3。

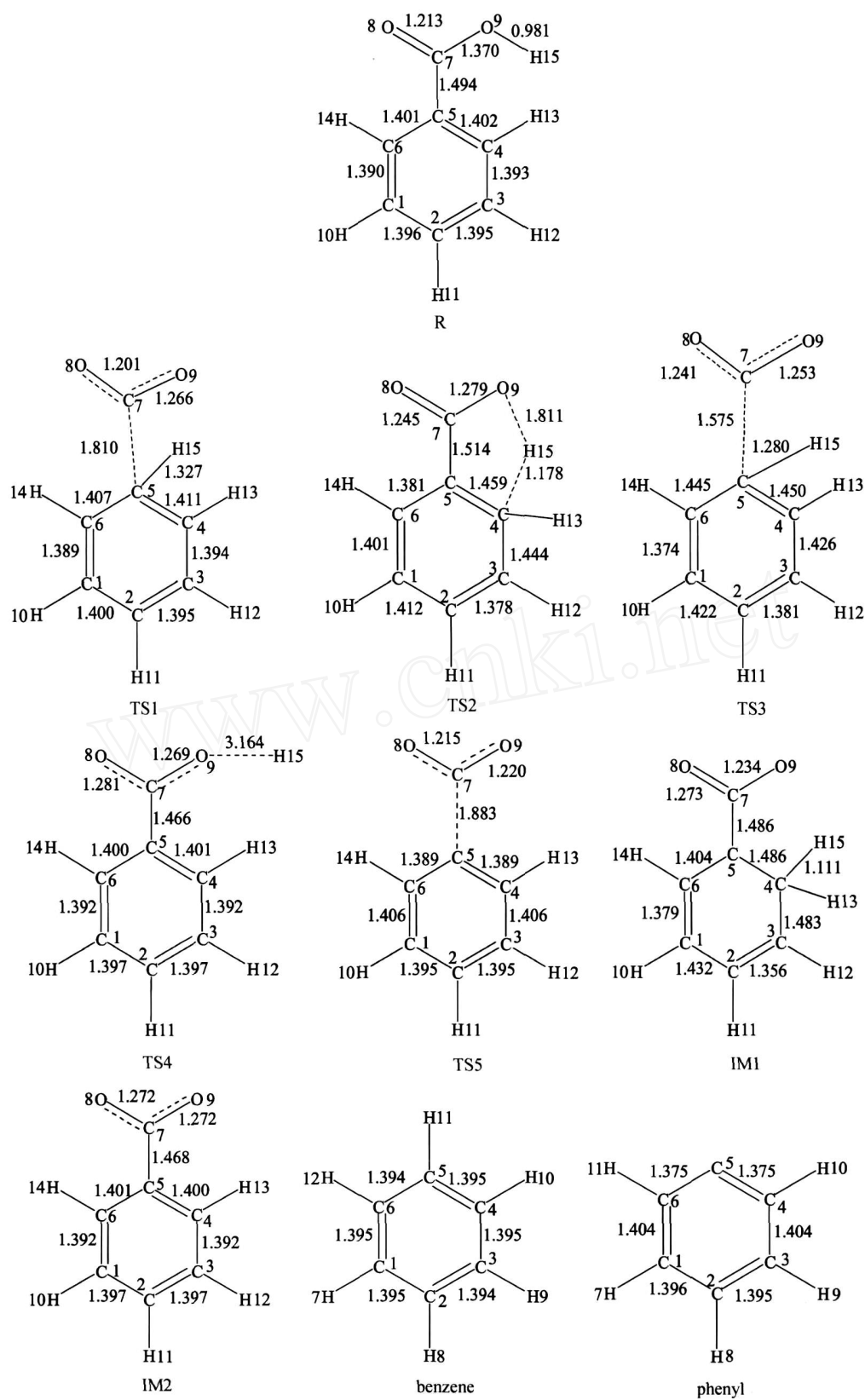


图 3 苯甲酸热解过程中各物种的立体构型和结构参数

Fig. 3 Stereo configurations and geometrical parameters of different species of pyrolysis of benzoic acid (bond length is in angstrom)

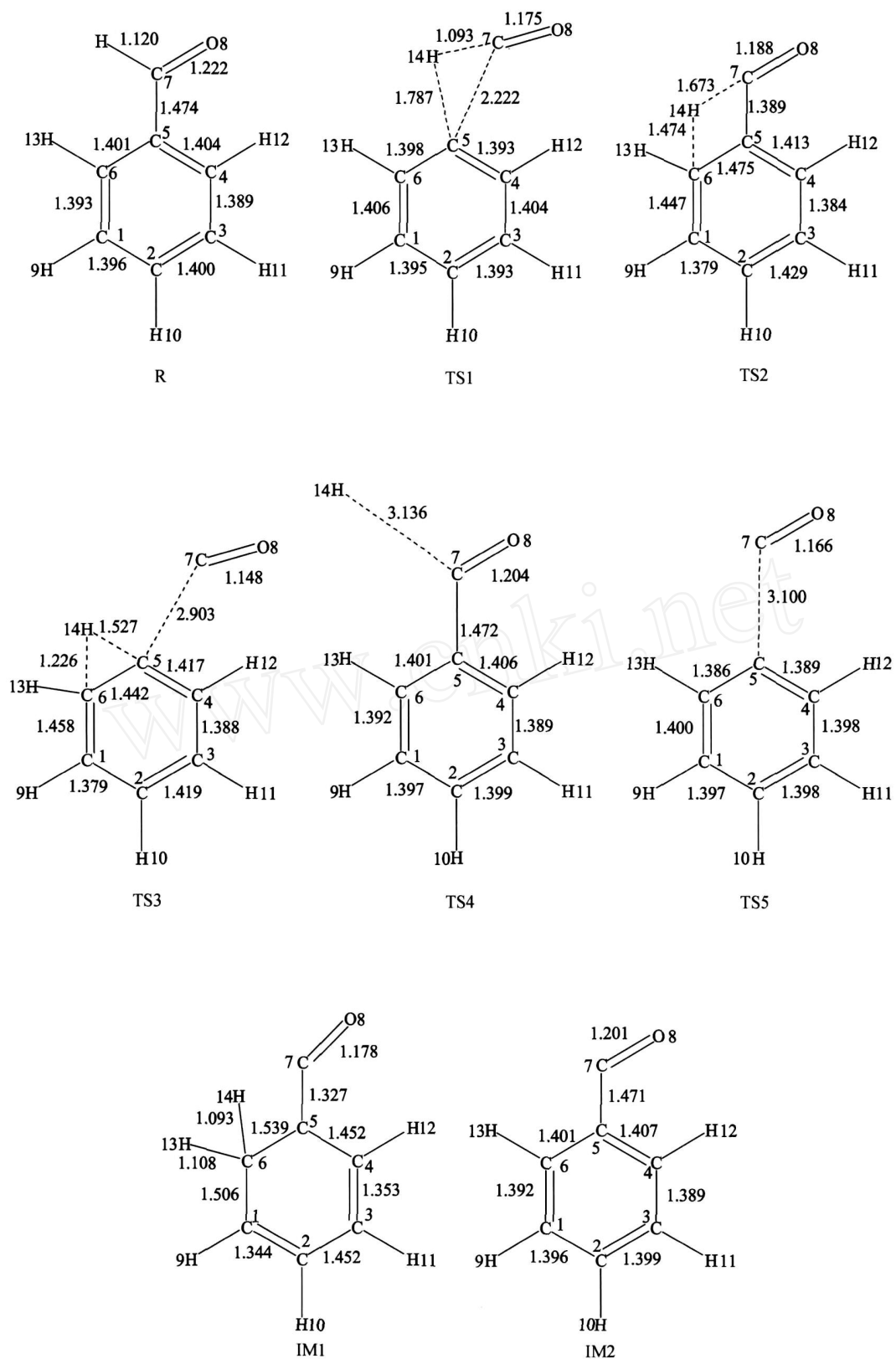


图 4 苯甲醛热解过程中各物种的立体构型和结构参数

Fig. 4 Stereo configurations and geometrical parameters of different species of pyrolysis of benzaldehyde (bond length is in angstrom)

表 2 苯甲酸和苯甲醛热解反应热力学函数的变化

Table 2 Thermodynamic function changes of benzoic acid and benzaldehyde pyrolysis

Reactant	E	$r S_m^\ominus / J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		$r H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$r G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		298.15 K	1000 K	298.15 K	1000 K	298.15 K	1000 K
benzoic acid	- 39.78	59.47	51.35	- 42.53	- 47.73	- 60.26	- 99.08
benzaldehyde	67.30	153.00	145.50	61.35	56.11	15.74	- 89.40

表 3 苯甲酸和苯甲醛热解路径中各步骤的活化焓、活化能和速率常数

Table 3 Activation enthalpy, activation energy and rate constant of every step during benzoic acid and benzaldehyde pyrolysis

Reactant	Elementary reaction	$r H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\ln k$	
		298.15 K	1000 K	298.15 K	1000 K	298.15 K	1000 K
benzoic acid	step1	256.73	255.24	259.21	263.56	- 75.11	- 1.03
	step2	221.78	219.01	224.26	227.33	- 61.01	3.33
	step3	90.48	87.68	92.95	96.00	- 8.04	19.12
	step4	478.46	482.22	480.94	490.54	- 164.56	- 28.30
	step5	40.66	37.99	43.14	46.31	12.05	25.10
benzaldehyde	step1	362.49	363.09	364.97	371.41	- 117.78	- 14.00
	step2	323.16	323.09	325.64	331.41	- 101.91	- 9.19
	step3	290.48	291.73	292.96	300.04	- 88.73	- 5.42
	step4	360.07	364.90	362.55	373.22	- 116.80	- 14.20
	step5	145.34	143.27	147.82	151.58	- 30.17	12.43

从表 3 可知, 苯甲酸分子的羧基 O—H 键均裂后脱 CO₂ 的反应路径 path3 中活化能比较大, 即氢自由基的脱除比较困难。在相同反应条件下, path1 和 path2 中的分子内氢转移协同反应 CO₂ 的脱除较易进行。由于 path1 和 path2 活化能相差不大, 可作为竞争的路径同时存在。所以煤中脱羧反应经由自由基机理的可能性不大, 因而经自由基结合发生交联反应的可能性很小。也就是说, 理论计算支持了认为 CO₂ 的释放与煤的交联反应无关的研究工作^[9-11]。path2 中的 step2 反应速率常数较小, 为该路径的定速步骤。

苯甲醛脱羧反应路径的特点与苯甲酸脱羧反应很相似, path1 和 path2 的分子内氢转移协同反应 CO 的脱除较易进行, 可作为竞争的路径同时存在; path3 即氢自由基的脱除比较困难。但与苯甲酸脱羧反应路径相比, 苯甲醛脱羧反应的活化能明显较大, 从动力学角度来看, 在较高温度热解条件下才能发生脱羧反应释放 CO。这从理论上解释了煤热解时 CO₂ 的逸出大约在 100 时开始, 随温度升高 CO₂ 的量也随之增加, 600 以上 CO₂ 逸出量减少; 而 CO 的最大逸出量发生在 700 左右^[19]。动力学分析的结果与反应过程中主要中间体结构参数分析以及热力学计算结论相吻合。

3 结 论

(1) 确定了苯甲酸脱羧反应和苯甲醛脱羧反应各路径中的 10 个过渡态和 6 个中间体的结构, 确定了煤中含羧基模型化合物苯甲酸热解脱除 CO₂ 和含羧基的模型化合物苯甲醛热解脱除 CO 的反应具有相似的反应机理, 分别存在两条竞争路径, 均为分子内氢转移协同反应。

(2) 由中间体结构、热力学和动力学数据分析可知, 苯甲醛热解脱羧反应较苯甲酸热解脱羧反应困难, 需要在较高的温度下才能进行。

(3) 苯甲酸热解脱羧放出 CO₂ 和苯甲醛热解脱羧放出 CO 不是自由基反应, 煤热解脱羧放出 CO₂ 与交联反应的发生并无直接关系。

References

- [1] Dai Zhongshu (戴中蜀), Zheng Yunhui (郑昀晖), Ma Lihong (马立红). Structural change of low rank coal by deoxygen under pyrolysis at low temperature. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 1999, 27 (3): 256-261
- [2] Xie Kechang (谢克昌). Coal Structure and Its Reactivity (煤的结构与反应性). Beijing: Science Press, 2002: 212
- [3] Liu Shengyu (刘生玉). Fundamental study on pyrolysis of Chinese steam coals and model compounds containing oxygen [D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology,

- 2002: 3
- [4] Ibarra J V, Moliner R, Gavilan M P. Functional group dependence of cross-linking reactions during pyrolysis. *Fuel*, 1991, 70 (3): 408-413
- [5] Deshpande G V, Solomon P R, Serio M A. Crosslinking reactions in coal pyrolysis. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 1988, 33 (2): 310-321
- [6] Solomon P R, Serio M A, Deshpande G V, Kroo E. Cross-linking reactions during coal conversion. *Energ. Fuel*, 1990, 4: 42-54
- [7] Suuberg E M, Lee D, Larsen J W. Temperature dependence of crosslinking processes in pyrolysing coals. *Fuel*, 1985, 64: 1668-1671
- [8] Suuberg E M, Unger P E, Larsen J W. Relation between tar and extractables formation and cross-linking during coal pyrolysis. *Energ. Fuel*, 1987, 1: 305-308
- [9] Eskay T P, Britt P F, Buchanan A C. Does decarboxylation lead to cross-linking in low-rank coals. *Energ. Fuel*, 1996, 10 (6): 1257-1261
- [10] Eskay T P, Britt P F, Buchanan A C. Pyrolysis of coal compounds containing aromatic carboxylic acids, the role of carboxylic acids in cross-linking reaction in low-rank coals// Proceedings of ICCS '97. Essen, Germany, 1997: 1356-1385
- [11] Manion J A, McMillen D F, Malhotra R. Decarboxylation and coupling reactions of aromatic acids under coal-liquefaction conditions. *Energ. Fuel*, 1996, 10: 776-788
- [12] Zhu Xuedong (朱学栋), Zhu Zbin (朱子彬), Han Chongjia (韩崇家), Tang Lihua (唐黎华). Fundamental study of coal pyrolysis (): Functional group and pyrolysis products. *Journal of East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报), 2000, 26 (1): 14-17
- [13] Delley B. From molecules to solids with the Dmol³ approach. *J. Chem. Phys.*, 2000, 113: 7756-7764
- [14] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M P, Singh D J, Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 1992, 46: 6671-6687
- [15] Zhang Riguang (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
- [16] Zhao Lijuan (赵俐娟), Ling Lixia (凌丽霞), Zhang Riguang (章日光), Liu Xuefang (柳学芳), Wang Baojun (王宝俊). Theoretical study on pyrolysis mechanism of O-containing model compound anisole in coal. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, 59 (8): 2095-2102
- [17] 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
- [18] 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
- [19] Zhao Lihong (赵丽红), Guo Huiqing (郭慧卿), Ma Qinglan (马青兰). Study on gaseous products distributions during coal pyrolysis. *Coal Conversion* (煤炭转化), 2007, 30 (1): 5-8