

文章编号:0253-9993(2013)08-1471-05

煤中苯硫酚型有机硫与 O₂ 反应机理

邓存宝¹,戴凤威¹,邓汉忠²,王雪峰¹,高 飞¹,张 勋³

(1. 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院,辽宁 阜新 123000;2. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院,辽宁 阜新 123000;3. 辽宁工程技术大学 矿业学院,辽宁 阜新 123000)

摘 要:为研究煤中含硫活性基团在煤炭自燃过程中的影响,利用 Gaussian03 程序,采用密度泛函(DFT)方法,在 B3LYP/6-311G 水平下研究煤中苯硫酚型有机硫与 O₂ 的反应机理。结果表明,此反应主要有 6 条反应路径:Path 1~3 生成产物 SO₂,Path 2 的速控步骤反应能垒分别比 Path 1 和 Path 3 的反应能垒低 85.79 kJ/mol 和 135.94 kJ/mol;Path 4~5 生成产物 SO,Path 4 的速控步骤反应能垒比 Path 5 低 142.46 kJ/mol,比 Path 2 的反应能垒低 6.52 kJ/mol;Path 6 的生成产物 HSO 的反应势垒为 316.60 kJ/mol。因此,Path 4 为主要反应路径,产物 P₂(C₆H₅OH+SO) 为主要产物,SO₂ 为次要产物,HSO 为最难生成的产物。

关键词:苯硫酚;反应机理;密度泛函

中图分类号:TQ530 **文献标志码:**A

The reaction mechanism of thiophenol type organic sulfur in coal with O₂

DENG Cun-bao¹, DAI Feng-wei¹, DENG Han-zhong², WANG Xue-feng¹, GAO Fei¹, ZHANG Xun³

(1. College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 3. School of Mines, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In order to study the influence of the sulfur active groups in coal during coal spontaneous combustion process, using the Gaussian 03 program, under the B3LYP/6-311G level, the reaction mechanism of thiophenol type organic sulfur in coal and O₂ was investigated by the density functional theory (DFT) method. The calculation results show that the reaction follows six reaction paths. Path 1-3 generate SO₂, the rate-controlling step reaction energy barrier in Path 2 is 85.79 kJ/mol and 135.94 kJ/mol lower than that in the reaction Path 1 and Path 3 respectively. Path 4-5 generate SO, the rate-controlling step reaction energy barrier in Path 4 is 142.46 kJ/mol lower than that in the reaction Path 5, and 6.52 kJ/mol lower than that in the reaction Path 2. Path 6 generate HSO, the reaction energy barrier is 316.60 kJ/mol. Therefore, Path 4 is the main reaction path, P₂(C₆H₅OH+SO) is its main product, SO₂ is secondary product, and HSO is the most difficult to generate product.

Key words: thiophenol; reaction mechanism; density functional theory

煤是一种具有芳香性的有机大分子。煤中有机质主要是由碳、氢、氧、氮和硫等元素组成,煤中的有机硫赋存形式主要有 3 种,分别为硫醇、硫醚和噻吩^[1-2]。孙成功等^[3]利用程序升温法(TPR)研究煤中有机硫的形态结构认为在褐煤中主要以脂肪族、芳香族硫醇和硫醚为主,而在烟煤中主要以各种不同芳构化程度的噻吩结构为主^[4]。从 20 世纪 60 年代开始,很多科研工作者从煤结构模型着手研究煤炭自燃

机理^[5-7]。近些年,王继仁等^[8-10]采用量子化学原理,从不同角度研究了煤的活性基团对氧分子的物理吸附和化学吸附,研究结果表明,煤表面侧链基团对氧分子的吸附能大于苯环对氧分子的吸附能。郑楚光等采用量子化学原理研究了噻吩的热解机理^[11]。为研究煤中含硫结构单元在煤燃烧时的反应机理,笔者选取苯硫酚作为研究对象,采用 Gaussian03 程序研究其与 O₂ 的反应机理。

收稿日期:2012-07-26 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50834002)

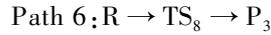
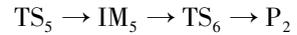
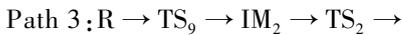
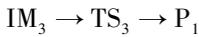
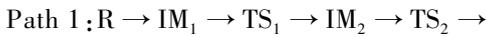
作者简介:邓存宝(1964—),男,山西大同人,教授,博士生导师。Tel:0418-3351702, E-mail: dengcunbao323@163.com。通讯作者:戴凤威(1987—),女,辽宁辽阳人,博士研究生。Tel:0418-3351702, E-mail: daifengwei214@163.com

1 计算方法

全部计算利用 Gaussian03 程序进行。采用密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT), 首先在 B3LYP/6-311G 水平下对反应物、产物、中间体和过渡态分子进行了几何优化, 对每一个驻点进行振动频率分析, 其中稳定构型的全部频率为正, 而过渡态构型有且只有一个虚频。然后, 在同一水平下进行内禀反应坐标 (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC) 计算, 确认反应物、中间体、过渡态和产物的相关性, 证明过渡态的正确连接。在本文的讨论中, 将反应物 ($C_6H_5SH+O_2$) 的总能量设为能量零点。

2 结果与讨论

对于煤中苯硫酚型有机硫与氧的反应, 计算所得的各条反应路径 (Path 1~6) 为



其中包含了 3 种产物、5 种反应中间体和 9 种过渡态。R 表示反应物; P 表示产物; IM 表示反应中间体; TS 表示过渡态。图 1 为反应物和产物的几何构型; 图 2 为中间体和过渡态的几何构型。表 1 列出了反应物、产物、中间体和过渡态的总能量 (Total Energies, TE)、零点振动能 (Zero-Point Vibration Energies, ZPVE) 及相对能量 (Relative Energies, RE)。其中, 相对能量 (RE) = 相对反应物的总能量 - 相对反应物的零点振动能。

2.1 反应物的初始连接

煤炭自燃的论点与学说主要有: 黄铁矿学说、细菌作用学说、吸收水分发热学说、地壳运动导热学说、煤自燃酚基作用学说、煤氧复合作用学说、自由基学说等^[12-13]。大多数学者已经认识到, 煤炭自燃发生

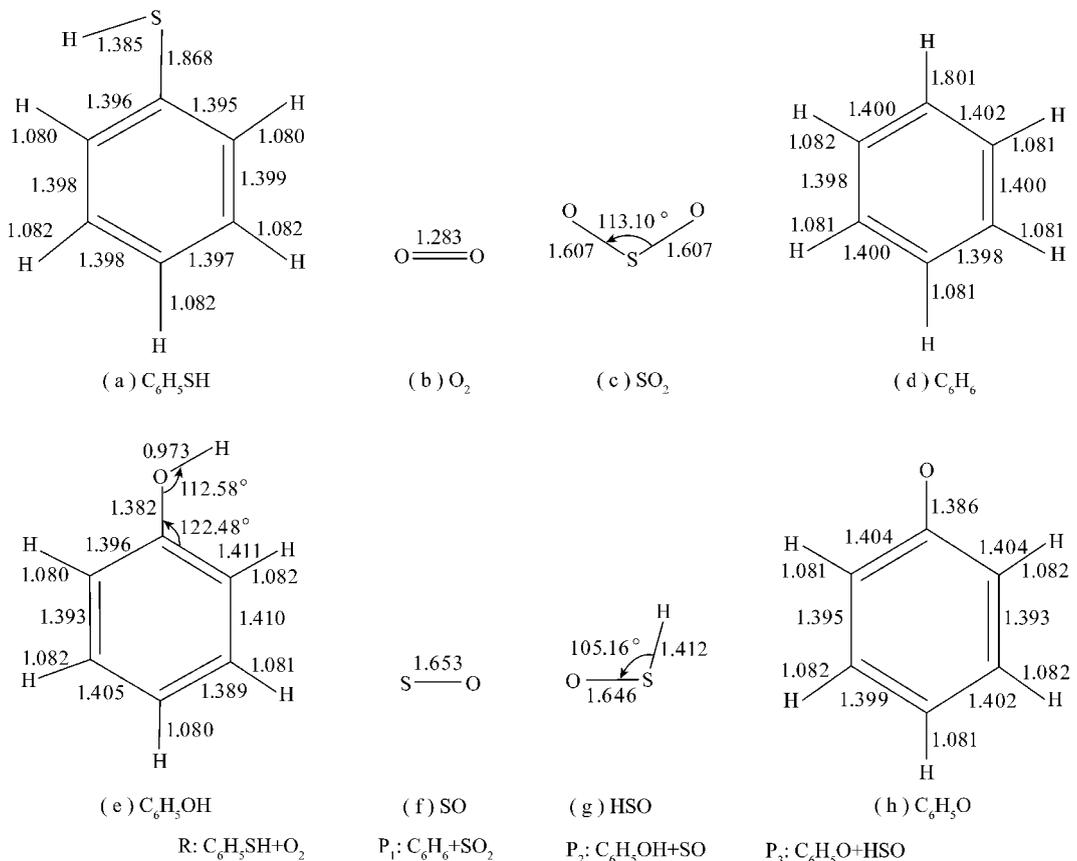


图 1 在 B3LYP/6-311G 水平下计算的反应物和产物的几何构型 (键长单位: 10^{-10} m)

Fig. 1 Geometries of reactants and products at the B3LYP/6-311G level (Bond lengths: 10^{-10} m)

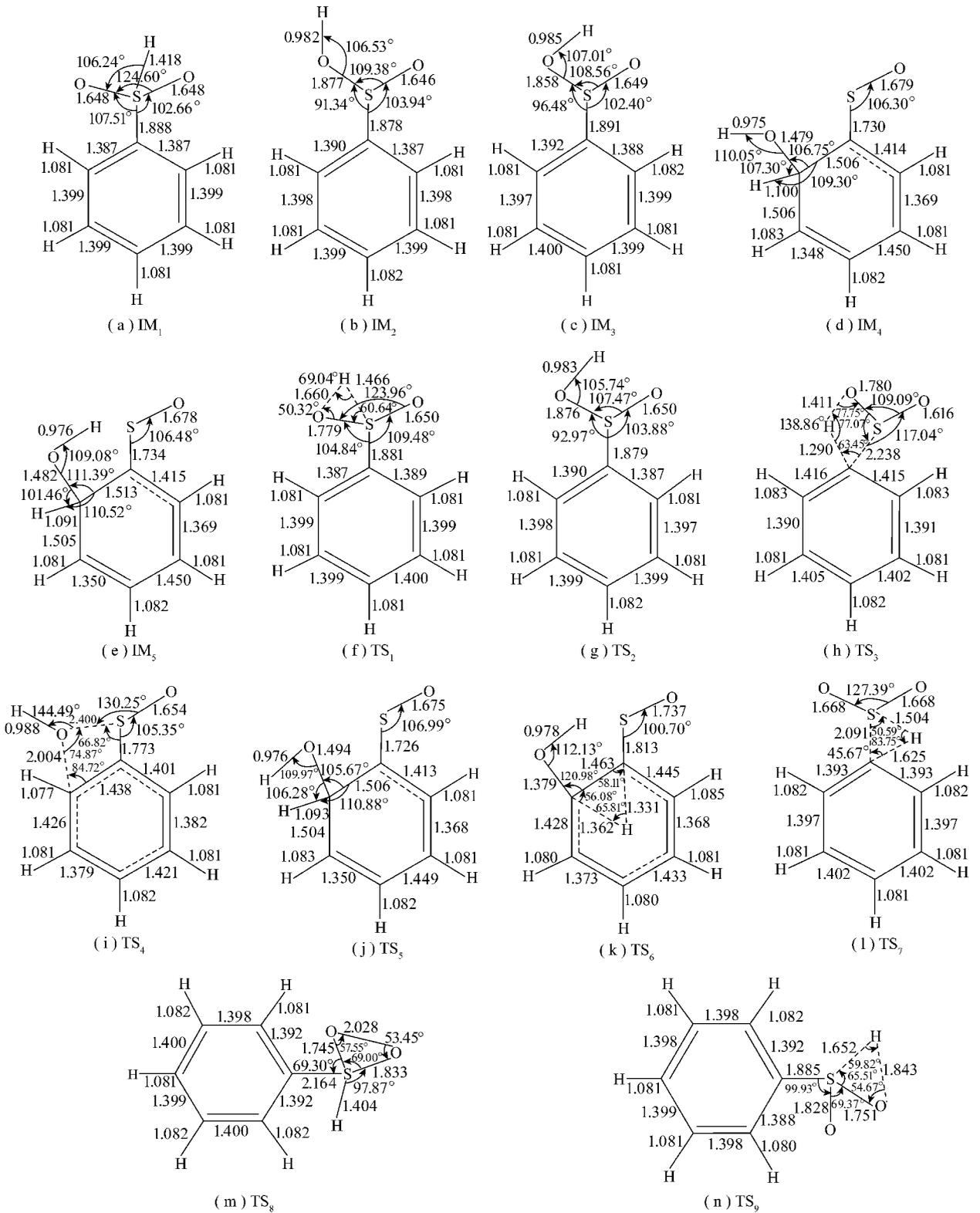


图 2 在 B3LYP/6-311G 水平下计算的中间体和过渡态的几何构型(键长单位:10⁻¹⁰ m)

Fig. 2 Geometries of intermediate and transition states at the B3LYP/6-311G level(Bond lengths:10⁻¹⁰ m)

的根本原因是吸收热量使煤升温。通过实验发现煤从低温氧化到燃烧是一个吸氧放热的过程^[14-16],除了煤中的含碳物质氧化放热外,还有煤的硫化矿物的氧化、水对煤的湿润热、煤的有机物质和无机物质的

水解热、地应力和开采应力使煤破碎产生绝热空气的压缩热等都会对煤的自燃升温过程起一定作用。因此,当煤得到足够的能量,反应物(C₆H₅SH+O₂)即可发生复杂的多步反应(图 3)。

表 1 苯硫酚与 O₂ 反应的反应物、产物、中间体和过渡态的总能量(TE)、零点振动能(ZPVE)以及相对能量(RE)

Table 1 Total energies(TE), zero-point vibration energies(ZPVE), and relative energies(RE) of reactants, products, intermediate, and transition states for the thiophenol and O₂ reaction

种类	TE	ZPVE	RE
R	-2 049 721. 93	272. 22	0
P ₁	-2 049 876. 72	280. 36	-162. 92
P ₂	-2 049 917. 00	283. 12	-205. 97
P ₃	-2 049 876. 09	276. 79	-158. 73
IM ₁	-2 049 661. 64	277. 94	54. 57
IM ₂	-2 049 917. 91	281. 89	-205. 65
IM ₃	-2 049 921. 74	281. 54	-209. 13
IM ₄	-2 049 857. 85	283. 54	-147. 24
IM ₅	-2 049 868. 14	284. 96	-158. 95
TS ₁	-2 049 550. 87	268. 84	174. 43
TS ₂	-2 049 917. 48	280. 52	-203. 85
TS ₃	-2 049 667. 35	269. 24	57. 56
TS ₄	-2 049 759. 23	277. 78	-42. 85
TS ₅	-2 049 855. 60	282. 50	-143. 95
TS ₆	-2 049 708. 10	270. 62	15. 43
TS ₇	-2 049 491. 65	267. 03	235. 47
TS ₈	-2 049 407. 24	270. 31	316. 60
TS ₉	-2 049 414. 03	263. 29	316. 84

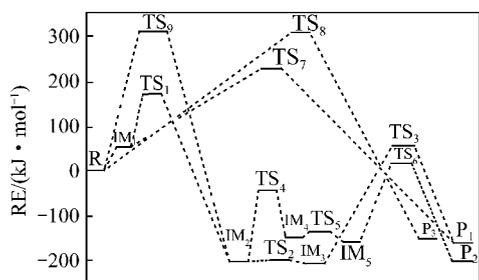


图 3 在 B3LYP/6-311G 水平下反应势能面剖面

Fig. 3 Schematic profile of the potential energy surface at the B3LYP/6-311G level

煤中苯硫酚型有机硫与氧结合主要有 3 种方式:

- ① 两个 O 原子同时进攻 S 原子形成稳定的中间体 IM₁;
- ② 两个 O 原子与 S 原子共同形成环状结构的过渡态 TS₈;
- ③ 两个 O 原子进攻 S 原子,但是,形成的是不稳定的过渡态 TS₉。

2.2 反应路径分析

(1) 苯硫酚氧化生成 SO₂ 的路径。

Path 1: 反应物 R 吸热形成中间体 IM₁, 这一过程需吸收 54.57 kJ/mol 的能量(图 3)。从图 2 可以看出, 中间体 IM₁ 经过 H 原子的 S—O 邻位迁移形成更稳定的中间体 IM₂, IM₁→IM₂ 中间经过过渡态 TS₁, 这一过程的势垒为 119.86 kJ/mol(图 3), 中间体 IM₂

很容易异构化为中间体 IM₂。中间体 IM₂ 经过一个旋转过渡态 TS₂ 很容易异构化为中间体 IM₃, 由 IM₂→IM₃ 的势垒为 1.80 kJ/mol。中间体 IM₃ 经过 S—C 键拉长的过渡态 TS₃(S—C 的键长为 2.238×10⁻¹⁰ m), 同时 H 原子在 O—C 之间的迁移, 得到产物 P₁, IM₃→P₁ 的势垒很高(266.69 kJ/mol), 在反应路径的竞争中处于劣势。

Path 2 和 Path 1 这两条反应路径的主要区别是从中间体 IM₁ 出发经过不同的过渡态分解为产物 P₁。在 Path 2 中, 中间体 IM₁ 经过 H 原子的 S—C 邻位迁移形成较稳定的产物 P₁, 由 IM₁→P₁ 中间经过过渡态 TS₇, 这一过程的势垒为 180.90 kJ/mol, 与 Path 1 中的过渡态 TS₃ 相比更容易产生。

Path 3: 反应物 R 中的 S 原子与 O₂ 分子结合, 经过过渡态 TS₉, 得到中间体 IM₂, 由 R→IM₂ 的过程需要克服的势垒为 316.84 kJ/mol。

Path 1 反应速控步骤为过渡态 TS₃(势垒为 266.69 kJ/mol); Path 2 反应速控步骤为过渡态 TS₇(势垒为 180.90 kJ/mol); 路径 Path 3 反应速控步骤为过渡态 TS₉(势垒为 316.84 kJ/mol)。显然, 生成 SO₂ 的 3 条路径中, Path 2 速控步骤的反应能垒比 Path 1 和 Path 3 的反应能垒低 85.79 kJ/mol 和 135.94 kJ/mol。因此, Path 2 优于其他两条反应路径。

(2) 苯硫酚氧化生成 SO 的路径。

Path 4: 中间体 IM₁ 经过 H 原子的 S—O 邻位迁移形成更稳定的中间体 IM₂, IM₁→IM₂ 中间经过过渡态 TS₁, 这一过程的势垒为 119.86 kJ/mol, 中间体 IM₁ 很容易异构化为中间体 IM₂。中间体 IM₂ 经过 O—S 键拉长的过渡态 TS₄(O—S 键长达到 2.400×10⁻¹⁰ m), 异构化为中间体 IM₄, 由 IM₂→IM₄ 的势垒为 162.80 kJ/mol。中间体 IM₄ 经过一个旋转过渡态 TS₅ 很容易异构化为中间体 IM₅, 由 IM₄→IM₅ 的势垒为 3.29 kJ/mol。中间体 IM₅ 经过 H 原子的 C—C 邻位迁移异构化为产物 P₂, 中间经过过渡态 TS₆, 由 IM₅→P₂ 的势垒为 174.38 kJ/mol。

Path 5 与 Path 4 相比, 由反应物 R→IM₂ 的过程经过过渡态 TS₉, 这一过程需要克服的势垒较高(316.84 kJ/mol)。

Path 4 反应速控步骤为过渡态 TS₆(势垒为 174.38 kJ/mol)。生成 SO 的两条路径中, Path 4 反应速控步骤的反应能垒比 Path 5 的反应能垒低 142.46 kJ/mol。因此, Path 4 优于 Path 5。Path 4 与生成 SO₂ 的路径 Path 2 相比, 其速控步骤的反应能垒低 6.52 kJ/mol。因此, Path 4 优于 Path 2。

(3) 苯硫酚氧化生成 HSO 的路径。

Path 6: 这一反应路径为基元反应, 反应物 R 中的 S 原子与 O₂ 分子结合, 经过一过渡态 TS₈, 异构化得到产物 P₃, 由 R→P₃ 的势垒为 316.60 kJ/mol。

Path 6 反应速控步骤的反应能垒为 316.60 kJ/mol。与生成 SO₂ 的路径 Path 2 和生成 SO 的路径 Path 4 相比, Path 6 是最难的一条反应路径。

3 结 论

(1) 经过计算可知, 煤中苯硫酚型有机硫与氧的反应主要有 6 条反应路径。其中, 路径 Path 4 (R→IM₁→TS₁→IM₂→TS₄→IM₄→TS₅→IM₅→TS₆→P₂) 是最容易发生的反应路径, 其次就是路径 Path 2 (R→IM₁→TS₇→P₁)。

(2) 煤中苯硫酚型有机硫与氧的反应主要有 3 种产物, 分别为 SO₂, SO, HSO。其中, SO 是反应的主要产物, SO₂ 是反应的次要产物, HSO 是反应最难生成的产物。

(3) 煤中苯硫酚结构与氧气发生氧化反应, 至少需要从外界吸收 174.43 kJ/mol 的能量。

参考文献:

[1] Gryglewicz G, Jasieńko S. Sulfur groups in the cokes obtained from coals of different ranks[J]. *Fuel Process. Technol.*, 1988, 19(1): 51-59.

[2] Miura K, Mae K, Shimada M, et al. Analysis of formation rates of sulfur-containing gases during the pyrolysis of various coals[J]. *Energ. Fuel*, 2001, 15(3): 629-636.

[3] 孙成功, 李保庆, Snape C E. 煤中有机硫形态结构和热解过程变迁特性的研究[J]. *燃料化学学报*, 1997, 25(4): 358-362.

Sun Chenggong, Li Baoqing, Snape C E. Characterization of organic sulfur forms in some chinese coals by high pressure TPR and sulphur transfer during hydropyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1997, 25(4): 358-362.

[4] 谢建军, 杨学民, 吕雪松, 等. 煤热解过程中硫氮分配及迁移规律研究进展[J]. *化工进展*, 2004, 23(11): 1214-1218.

Xie Jianjun, Yang Xuemin, Lü Xuesong, et al. Progress on transformation behavior of sulfur and nitrogen during coal pyrolysis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2004, 23(11): 1214-1218.

[5] 李金亮, 陆 伟, 徐 俊. 化学阻化剂防治煤自燃及其阻化机理分析[J]. *煤炭科学技术*, 2012, 40(1): 50-53.

Li Jinliang, Lu Wei, Xu Jun. Coal spontaneous combustion prevention and cure with chemical retarder as well as analysis on retarding mechanism[J]. *Coal Science and Technology*, 2012, 40(1): 50-53.

[6] Kriehko A A, Gagarin S G. New ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation Processes[J]. *Fuel*,

1990, 69(7): 885-891.

[7] 邓存宝. 煤的自燃机理及自燃危险性指数研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2006.

Deng Cunbao. Study on coal spontaneous combustion mechanisms and the spontaneous combustion danger index[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2006.

[8] 邓存宝, 王继仁, 邓汉忠, 等. 氧在煤表面—CH₂—NH₂ 基团上的化学吸附[J]. *煤炭学报*, 2009, 34(9): 1234-1238.

Deng Cunbao, Wang Jiren, Deng Hanzhong, et al. Chemical adsorption of O₂ adsorbed in the coal surface —CH₂—NH₂ group[J]. *Journal of China Coal Society*, 2009, 34(9): 1234-1238.

[9] 邓存宝, 王雪峰, 王继仁, 等. 煤表面含 S 侧链基团对氧分子的物理吸附机理[J]. *煤炭学报*, 2008, 33(5): 556-560.

Deng Cunbao, Wang Xuefeng, Wang Jiren, et al. Physical adsorption mechanism of coal surface containing sulfur group adsorption to more oxygen molecule[J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(5): 556-560.

[10] 邓存宝, 王继仁, 叶 兵, 等. 煤表面对单氧分子的物理吸附机理[J]. *中国矿业大学学报*, 2008, 37(2): 171-175.

Deng Cunbao, Wang Jiren, Ye Bing, et al. Physical mechanism of a single oxygen molecule adsorbs to the coal surface[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2008, 37(2): 171-175.

[11] 黄 充, 张军营, 陈 俊, 等. 煤中噻吩型有机硫热解机理的量子化学研究[J]. *煤炭转化*, 2005, 28(2): 33-35.

Hang Chong, Zhang Junying, Chen Jun, et al. Quantum chemistry study on the pyrolysis of thiophene functionalities in coal[J]. *Coal Conversion*, 2005, 28(2): 33-35.

[12] Humphreys D. The spontaneous heating of coal and its relation to petrography composition [D]. Brisbane: The University of Queensland, 1976.

[13] 李增华. 煤炭自燃的自由基反应机理[J]. *中国矿业大学学报*, 1996, 25(3): 111-114.

Li Zenghua. Mechanism of free radical reactions in spontaneous combustion of coal[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 1996, 25(3): 111-114.

[14] 陆 伟, 胡千庭. 煤低温氧化结构变化规律与煤自燃过程之间的关系[J]. *煤炭学报*, 2007, 32(9): 939-944.

Lu Wei, Hu Qianting. Relation between the change rules of coal structures when being oxidized and spontaneous combustion process of coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2007, 32(9): 939-944.

[15] 文 虎, 徐精彩, 李 莉, 等. 煤自燃的热量积聚过程及影响因素分析[J]. *煤炭学报*, 2003, 28(4): 370-374.

Wen Hu, Xu Jingcai, Li Li, et al. Analysis of coal self-ignite heat accumulating process and its effect factor[J]. *Journal of China Coal Society*, 2003, 28(4): 370-374.

[16] 李金帅, 王德明, 仲晓星, 等. 低温阶段程序升温法对煤氧化过程影响的研究[J]. *中国安全科学学报*, 2011, 21(5): 72-76.

Li Jinshuai, Wang Deming, Zhong Xiaoxing, et al. Effect of temperature rising programmed test on process of coal oxidation in low temperature stage[J]. *China Safety Science Journal*, 2011, 21(5): 72-76.