

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2017.08.011

煤中脂肪族硫醚结构氧化过程机理

邓存宝^{1a}, 戴凤威^{1a}, 邓汉忠^{1b}, 王钰博^{1c,2}

(1. 辽宁工程技术大学 a. 安全科学与工程学院; b. 材料科学与工程学院; c. 矿业学院, 辽宁 阜新 123000;
2. 大同煤矿集团有限责任公司, 山西 大同 037003)

摘要:应用 Gaussian 03 程序, 采用密度泛函(DFT)方法, 在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平下研究煤中脂肪族硫醚结构($C_6H_5CH_2SCH_3$)吸附 O_2 分子及氧化反应过程的能量变化, 确定分子间氧化反应机制, 为预防煤炭自燃奠定理论基础。由计算结果可知, 煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构物理吸附 O_2 分子形成复合物 I, 形成过程是一个无势垒的过程, 在热力学上是稳定的。煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构与 O_2 分子的相互作用距离 d_{S-O} 为 2.582 Å, 经 CP 校正后的相互作用能为 -20.60 kJ/mol。分析复合物 I 的电子密度变化, 可确定其相互作用为范德华力, 属于物理吸附。当复合物 I 吸收足够的能量, 将进一步发生化学反应。煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构氧化反应共有 5 条反应路径, Path 4 是反应的主反应路径, 其产物 $P_3(C_6H_5CH_2SOH + CH_2O)$ 是反应的主产物。经分析发现: 煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构易发生初步氧化, 仅需 12.36 kJ/mol 的能量, 物理吸附一个 O_2 分子释放的能量足以提供, 但若深度氧化将 Path 4 进行下去, 需要再从外界吸收相当于物理吸附 5 个 O_2 分子释放的能量。

关键词:煤; 脂肪族硫醚; 量子化学; 吸附; 氧化

中图分类号: X43

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2017)08-090-09

Mechanism of the oxidation process of the aliphatic sulfoether structure in coal

DENG Cunbao^{1a}, DAI Fengwei^{1a}, DENG Hanzhong^{1b}, WANG Yubo^{1c,2}

(1a. College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University; b. College of Materials Science and Engineering; c. College of Mining Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, P.R.China; 2. Datong Coal Mine Group Co. Ltd., Datong 037003, P.R.China)

Abstract: The energy change generated from aliphatic sulfoether structure ($C_6H_5CH_2SCH_3$) in coal adsorbing O_2 and oxidation was studied by using Gaussian 03 program and density functional theory (DFT) method at the B3LYP/6-31G (d, p) level, and the oxidation mechanism was analyzed to provide theoretical basis for preventing coal spontaneous combustion. The results show that the energy of complex I formed from $C_6H_5CH_2SCH_3$ structure in coal adsorbing O_2 is the local least, and the formation is a stable no barrier process in thermodynamics. The interaction distance d_{S-O} between $C_6H_5CH_2SCH_3$ structure in coal

收稿日期: 2017-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274112, 51174108); 山西省科技重大专项(20111101017)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(51274112, 51174108) and Science and Technology Special Project of Shaanxi (20111101017).

作者简介: 邓存宝(1964-), 男, 工学博士, 教授, 博士生导师, 从事矿井火灾防治理论及技术方面的研究, (E-mail) dengcunbao323@163.com;

戴凤威(联系人), 女, 博士研究生, 从事矿井火灾防治理论及技术方面的研究, (E-mail) daifengwei214@163.com。

and O_2 is 2.582 Å, and the interaction energy is -20.60 kJ/mol after CP correction. Analyzing the electron density change of complex I shows the interaction is Van der Waals forces, which belongs to physical adsorption. The complex I will react when it absorbs enough energy. There are five reaction paths in oxidation reaction of $C_6H_5CH_2SCH_3$ structures in coal, Path 4 is the main reaction path, and $P_3(C_6H_5CH_2SOH+CH_2O)$ is its principal product. The analysis shows that $C_6H_5CH_2SCH_3$ structure in coal is easy to be preliminarily oxidized, only 12.36 kJ/mol energy is needed and the energy of physically absorbing an O_2 molecule is enough. But deep oxidation along with Path 4 needs as much as the energy of physically adsorbing 5 O_2 molecules.

Keywords: coal; aliphatic sulfoether; quantum chemistry; adsorption; oxidation

煤炭氧化自燃不仅会引发矿井火灾,破坏井下绿色开采环境,甚至还将导致瓦斯爆炸,严重威胁工作人员的生命健康,造成煤炭资源的浪费。而高硫煤氧化自燃将产生 SO_x ,更加污染大气环境。煤炭自燃机理及其预防技术的研究已经有数百年的历史,取得了大量的研究成果,形成了矿井火灾防治技术体系,并成功应用于生产实践中,取得了显著的灾害防控效果。近些年,随着相关基础理论与实验技术手段的发展,学者对于煤炭自燃机理的研究也越来越深入。国内外很多学者采用热重及红外光谱实验等方法检测煤低温氧化生成的气体来研究煤的自燃特性^[1-3]。中国矿业大学安全实验室专门研制了一套模拟煤氧化的实验系统,通过拟合气体浓度与温度的变化曲线来研究煤的氧化规律^[4]。王德明等^[5]通过研究煤结构吸附氧气的红外特征来研究煤的吸附机理。王继仁等^[6-8]对煤中多种活性基团吸附氧分子的机理进行了量子化学研究。Bhoi^[9]应用分子动力学方法分析不同条件对褐煤热解与燃烧反应的影响。邓存宝等^[10-11]研究了煤中苯硫酚、噻吩结构的反应机理。目前,未有学者研究煤吸附氧气和氧化反应的能量补给关系。宏观上,现未有能够精确测得这一关系的实验仪器。因此,笔者从微观角度,运用量子化学原理,对煤中脂肪族硫醚结构($C_6H_5CH_2SCH_3$)与 O_2 的吸附和氧化全过程进行研究,从而阐述煤吸附 O_2 分子和氧化反应的能量补给关系,为预防煤的自燃提供理论基础。

1 计算方法

应用 Gaussian 03^[12]程序,采用密度泛函理论(density functional theory, DFT),对煤中脂肪族硫醚结构($C_6H_5CH_2SCH_3$)与 O_2 分子间形成的复合物进行几何构型全优化,并进行了频率计算,所得构型均没有虚频,证明是基态稳定构型。全部计算均在 B3LYP/6-31G(d,p)水平下进行,这是目前关于反应机理研究比较常用的方法基组。采用完全均衡校正方法 CP(Counterpoise Procedure)^[13]对体系的几何构型进行校正,修正由于基函数迭加误差(BSSE)产生的几何构型偏差,从而得到煤中脂肪族硫醚结构($C_6H_5CH_2SCH_3$)与 O_2 分子间形成复合物的几何构型及其分子间相互作用能。在相同水平上,计算煤中脂肪族硫醚结构($C_6H_5CH_2SCH_3$)与 O_2 分子形成的复合物的核外电子分布情况,并利用软件 Multiwfn 3.3^[14]进行电子密度数据处理,绘制复合物的电子密度差 $\Delta\rho$ 图。然后,在相同水平下对煤中脂肪族硫醚结构($C_6H_5CH_2SCH_3$)与 O_2 分子及其反应过程相关的产物、中间体和过渡态进行几何优化,并对反应过程中每一个驻点进行振动频率检验^[15-16],反应过程中稳定构型的全部频率均为正值,过渡态构型有一个频率为负值,其他频率均为正值。同时,需要对过渡态进行内禀反应坐标校验,从而证明反应过程中各驻点之间的相关性,确定过渡态的正确连接^[17-18]。在以下的讨论中,将反应物($C_6H_5CH_2SCH_3 + O_2$)的总能量设为能量零点。

2 结果与讨论

2.1 煤中脂肪族硫醚物理吸附 O_2

应用 Gaussian 程序对煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 中硫醚结构与 O_2 分子相互作用模型进行优化计算,得到 O_2

分子与 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构相互作用的稳定构型 Complex I (见图 1)。相互作用距离 d_{s-o} 为 2.582 \AA , 经 CP 校正确定复合物 I 在热力学上是稳定的。经过计算可知, 此吸附过程释放物理吸附热为 20.60 kJ/mol 。

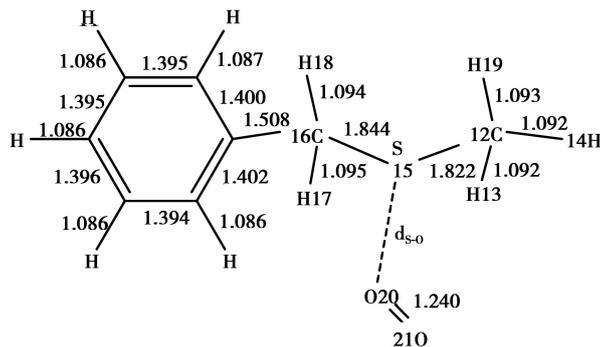


图 1 Complex I 的几何构型(键长单位: \AA)

Fig.1 Geometry of Complex I (Bond lengths: \AA)

在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平下, 作 Complex I 形成过程的逐点势能扫描曲线(图 2)。由图 2 可以看出, 扫描曲线是一条平滑的曲线, 当 15S 与 20O 原子间距离 d_{s-o} 大于 5.450 \AA 时, 复合物的势能基本不发生变化; 从 d_{s-o} 等于 5.450 \AA 开始, 势能随着 d_{s-o} 的缩短而逐渐减小, 在 2.582 \AA 处, 能量达到局部低谷, 这一点的构型即为 Complex I。因此, Complex I 为 O_2 分子与 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构相互作用的稳定构型, 且其吸附 O_2 分子是一个无势垒的过程。

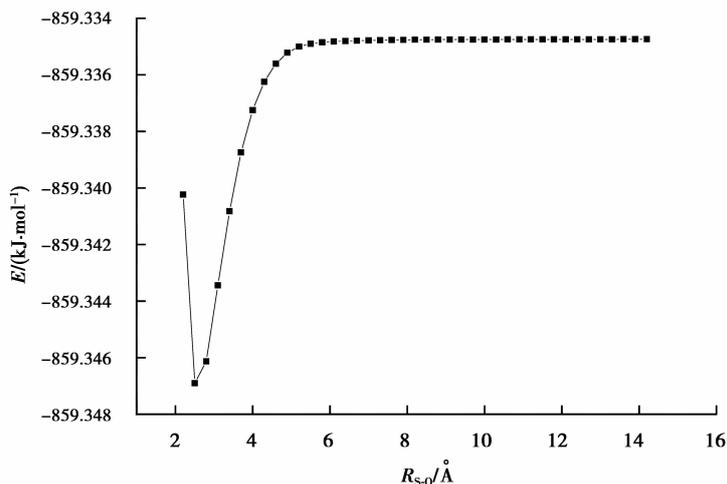


图 2 Complex I 形成过程的逐点势能扫描曲线

Fig.2 Scanning curve of energy point by point for the formation process of Complex I

2.2 电子密度差分析

作 Complex I 与组成它的各片段电子密度差, 分析相互作用能类型。首先在 Gaussview 中观察一下 Complex I 电子密度差等值面图(图 3(a)), 等值面值取 $\pm 5e^{-5}$ 。为了看见内部, 图形选择了半透明表示。紫色为正, 是电子密度增加区域, 增加区域的电荷量记为 0.8988 ; 青色为负, 是电子密度减少区域, 减少区域的电荷量记为 -0.8987 。电子密度差等值面图有些笼统, 特别是可能出现密度差正负等值面相互包裹、遮盖。为了清楚观察到 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 与 O_2 分子的相互作用, 选取 15S、17H 和 20O 3 点确定的平面, 进一步作了 Complex I 的截面等值线图(图 3(b)), 等值线起始值取 $\pm 5e^{-5}$ 。紫红色实线为正, 是电子密度增加区域; 青

色虚线为负,是电子密度减少区域。由图 3(b)可以看出,根据 Pauli 原理, O_2 分子向 S 原子靠近,受双方电子斥力的影响, $20O$ 与 $15S$ 之间的电子被挤走。电子排斥退让,向周边转移,致使两核前锋进一步裸露,进而形成一个低能垒势阱,周围余下的电子会收缩,灵动的电子反而会向其流动,核间共享电子增加,产生了电子与两核间的引力,受到引力作用形成了图 3(a)所示情况,外侧电子向内侧转移,从而达到平衡态。以上分析可确定, O_2 分子与 S 原子间并未形成共价作用。因此,Complex I 分子间的相互作用为范德华相互作用,属于物理吸附。

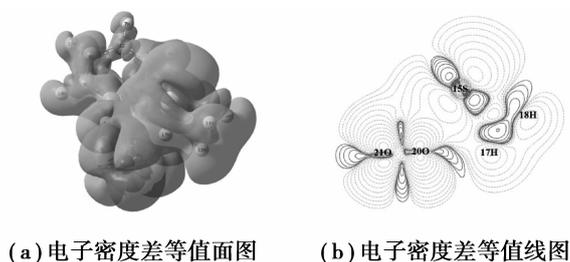


图 3 Complex I 与各片段的电子密度差图

Fig.3 Electron density difference map of Complex I with each fragment

2.3 化学反应路径分析

煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构物理吸附 O_2 形成 Complex I 后,当吸收足够的能量时,将发生化学吸附,并进一步发生化学反应。对于煤中脂肪族硫醚结构($C_6H_5CH_2SCH_3$)与 O_2 的反应,计算所得的各条反应路径如下所示:

Path1: $R \rightarrow \text{Complex I} \rightarrow \text{TS}_1 \rightarrow \text{IM}_1 \rightarrow \text{TS}_2 \rightarrow \text{IM}_2 \rightarrow \text{TS}_3 \rightarrow \text{IM}_3 \rightarrow \text{TS}_4 \rightarrow \text{IM}_4 \rightarrow \text{TS}_5 \rightarrow \text{P}_1 (C_6H_5CH_2OCH_3 + SO)$,

Path2: $R \rightarrow \text{Complex I} \rightarrow \text{TS}_1 \rightarrow \text{IM}_1 \rightarrow \text{TS}_2 \rightarrow \text{IM}_2 \rightarrow \text{TS}_3 \rightarrow \text{IM}_3 \rightarrow \text{TS}_6 \rightarrow \text{IM}_5 \rightarrow \text{TS}_7 \rightarrow \text{IM}_6 \rightarrow \text{TS}_8 \rightarrow \text{IM}_7 \rightarrow \text{TS}_9 \rightarrow \text{P}_2 (C_6H_5CHSO + CH_3OH)$,

Path3: $R \rightarrow \text{Complex I} \rightarrow \text{TS}_{10} \rightarrow \text{IM}_8 \rightarrow \text{TS}_{11} \rightarrow \text{IM}_9 \rightarrow \text{TS}_{12} \rightarrow \text{IM}_{10} \rightarrow \text{TS}_{13} \rightarrow \text{IM}_{11} \rightarrow \text{TS}_{14} \rightarrow \text{P}_2 (C_6H_5CHSO + CH_3OH)$,

Path4: $R \rightarrow \text{Complex I} \rightarrow \text{TS}_{10} \rightarrow \text{IM}_8 \rightarrow \text{TS}_{11} \rightarrow \text{IM}_9 \rightarrow \text{TS}_{12} \rightarrow \text{IM}_{10} \rightarrow \text{TS}_{13} \rightarrow \text{IM}_{11} \rightarrow \text{TS}_{15} \rightarrow \text{IM}_{12} \rightarrow \text{TS}_{16} \rightarrow \text{IM}_{13} \rightarrow \text{TS}_{17} \rightarrow \text{P}_3 (C_6H_5CH_2SOH + CH_2O)$,

Path5: $R \rightarrow \text{Complex I} \rightarrow \text{TS}_{10} \rightarrow \text{IM}_8 \rightarrow \text{TS}_{11} \rightarrow \text{IM}_9 \rightarrow \text{TS}_{12} \rightarrow \text{IM}_{10} \rightarrow \text{TS}_{13} \rightarrow \text{IM}_{11} \rightarrow \text{TS}_{15} \rightarrow \text{IM}_{12} \rightarrow \text{TS}_{16} \rightarrow \text{IM}_{13} \rightarrow \text{TS}_{18} \rightarrow \text{IM}_{14} \rightarrow \text{TS}_{19} \rightarrow \text{IM}_{15} \rightarrow \text{TS}_{20} \rightarrow \text{IM}_{16} \rightarrow \text{TS}_{21} \rightarrow \text{P}_4 (C_6H_5CHSCHOH + H_2O)$ 。

其中,反应路径中各个驻点的表示符号分别为:反应物 R,反应中间体 IM,过渡态 TS,产物 P。经过量子化学分析,得到各驻点的相对能量,按照反应进程绘制 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 与 O_2 的反应势能面剖面图如图 4 所示。表 1 列出了反应物、产物、中间体和过渡态的总能量、零点振动能及相对能量。其中,相对能量 RE 为相对反应物的总能量减去相对反应物的零点振动能。

煤中脂肪族硫醚结构($C_6H_5CH_2SCH_3$)和 O_2 的反应过程是复杂的多步反应。根据 Gaussian 03 程序计算结果可知, $C_6H_5CH_2SCH_3$ 与 O_2 的初始结合方式主要有两种,第一种:反应物 R 形成 Complex I 后, O_2 分子不断向 S 原子靠近,经过过渡态 TS_1 异构化为中间体 IM_1 ,此过程需要克服的化学势垒为 31.61 kJ/mol,形成 IM_1 的过程需要吸收 8.96 kJ/mol,在热力学上这是不利的过程;第二种:反应物 R 形成 Complex I 后,如图 5 所示, O_2 分子一侧与 S 原子连接,另一侧与甲基上的 H 原子相连,经过过渡态 TS_{10} 异构化为中间体 IM_8 ,此过程需要克服的势垒为 12.36 kJ/mol,形成中间体 IM_8 能够释放 26.81 kJ/mol 的热量,热力学稳定性高,因此,预测此种结合是此反应的主要反应入口。 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 物理吸附一个 O_2 分子释放的能量足够供给反应物 R 克服势垒形成中间体 IM_8 ,充分说明煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构的氧化反应很容易发生。

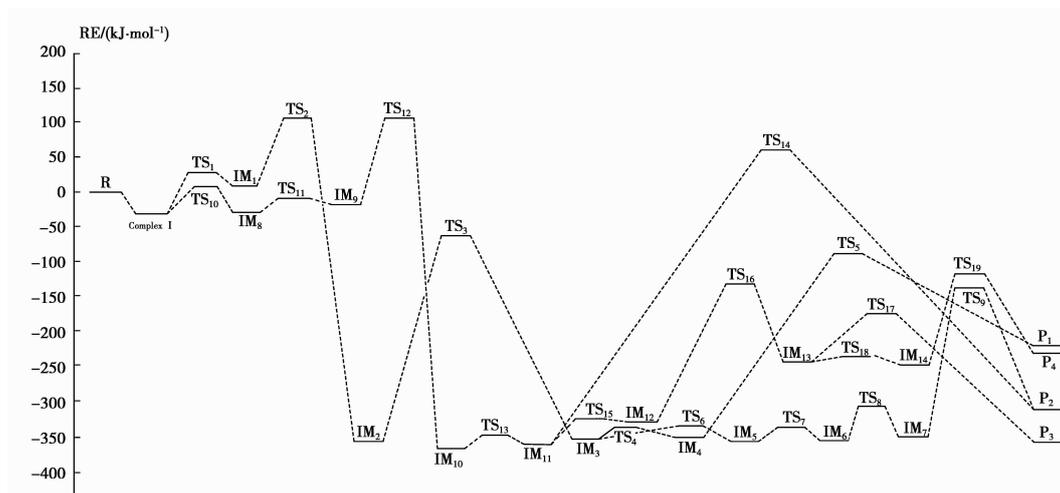


图 4 在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平下 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 与 O_2 反应的反应势能面剖面图

Fig.4 Schematic profile of the potential energy surface for $C_6H_5CH_2SCH_3$ and O_2 at the B3LYP/6-31G(d,p) level

表 1 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 与 O_2 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 on the reaction for $C_6H_5CH_2SCH_3$ and O_2 kJ/mol

驻点	TE	ZPVE	RE	驻点	TE	ZPVE	RE
R	-2 256 191.14	422.67	0.00	TS ₁	-2 256 156.07	426.13	31.61
Complex I	-2 256 215.92	427.84	-29.94	TS ₂	-2 256 079.61	424.70	109.50
P ₁	-2 256 398.15	436.37	-220.71	TS ₃	-2 256 244.69	428.85	-59.73
P ₂	-2 256 492.11	430.47	-308.77	TS ₄	-2 256 520.30	435.50	-341.99
P ₃	-2 256 542.02	429.01	-357.22	TS ₅	-2 256 273.89	428.29	-88.37
P ₄	-2 256 421.94	421.43	-229.56	TS ₆	-2 256 517.05	435.87	-339.11
IM ₁	-2 256 174.23	430.61	8.96	TS ₇	-2 256 519.99	435.56	-341.73
IM ₂	-2 256 529.02	438.12	-353.33	TS ₈	-2 256 486.60	434.99	-307.77
IM ₃	-2 256 524.72	436.31	-347.22	TS ₉	-2 256 330.73	418.59	-135.51
IM ₄	-2 256 524.10	436.62	-346.91	TS ₁₀	-2 256 182.69	418.76	12.36
IM ₅	-2 256 528.38	436.21	-350.78	TS ₁₁	-2 256 198.30	426.86	-11.36
IM ₆	-2 256 527.95	436.18	-350.32	TS ₁₂	-2 256 084.64	421.31	107.86
IM ₇	-2 256 524.95	436.16	-347.29	TS ₁₃	-2 256 524.61	437.32	-348.12
IM ₈	-2 256 212.22	428.41	-26.81	TS ₁₄	-2 256 137.96	415.86	59.99
IM ₉	-2 256 203.29	428.46	-17.94	TS ₁₅	-2 256 501.18	435.37	-322.74
IM ₁₀	-2 256 539.73	438.77	-364.69	TS ₁₆	-2 256 320.95	422.72	-129.86
IM ₁₁	-2 256 536.64	438.15	-360.98	TS ₁₇	-2 256 362.66	423.93	-172.78
IM ₁₂	-2 256 504.73	437.16	-328.09	TS ₁₈	-2 256 424.12	433.67	-243.98
IM ₁₃	-2 256 424.61	434.20	-244.99	TS ₁₉	-2 256 421.02	431.83	-239.04
IM ₁₄	-2 256 424.46	433.78	-244.43	TS ₂₀	-2 256 423.61	430.74	-240.54
IM ₁₅	-2 256 424.03	431.62	-241.84	TS ₂₁	-2 256 316.80	415.64	-118.63
IM ₁₆	-2 256 430.92	433.16	-250.28	—	—	—	—

从反应过程的势能面剖面图图4可以看出,影响 Path1 反应进程的2个速控步骤分别为过渡态 TS_3 和 TS_5 ,第一速控步骤 TS_3 的化学势垒为 293.60 kJ/mol,第二速控步骤 TS_5 的化学势垒为 258.54 kJ/mol。影响 Path 2 反应进程的2个速控步骤分别为 TS_3 和 TS_9 ,第一速控步骤与 Path1 相同,第二速控步骤过渡态 TS_9 的化学势垒为 211.79 kJ/mol。Path2 的第二速控步骤反应能垒比 Path1 的第二速控步骤反应能垒低 46.75 kJ/mol。因此,Path2 优于路径 Path1。Path 3 的速控步骤反应能垒比 Path 2 和 Path 1 的速控步骤反应能垒高 127.38 kJ/mol。因此,Path 3 在路径的竞争中处于劣势。Path 4 的2个速控步骤分别为 TS_{16} 和 TS_{12} ,第一速控步骤 TS_{16} 的化学势垒为 198.23 kJ/mol,第二速控步骤 TS_{12} 的势垒为 125.79 kJ/mol。Path 4 的第一速控步骤需要克服的势垒比 Path 2 的第一速控步骤需要克服的势垒低 95.37 kJ/mol。因此,Path 4 优于 Path 2。Path 5 的第一速控步骤与 Path 4 相同,同为过渡态 TS_{16} (势垒为 198.23 kJ/mol), Path 5 的第二速控步骤为过渡态 TS_{21} (势垒为 131.65 kJ/mol)。Path 5 的第二速控步骤需要克服的势垒比 Path 4 的第二速控步骤需要克服的势垒高 5.86 kJ/mol。因此,Path 4 优于 Path 5。则 Path 4 是反应的主反应路径,其产物 P_3 ($C_6H_5CH_2SOH+CH_2O$) 是反应的主产物。

图5列出了 Path4 反应过程中各个驻点的几何构型。在受热条件下, O_2 分子与煤中硫醚结构经过足够能量的碰撞形成高势能的过渡态 TS_{10} ,过渡态不稳定迅速异构化为中间体 IM_8 ,此过程需要克服的势垒为 12.36 kJ/mol。中间体 IM_8 是一个过氧化物结构,非常不稳定,极易裂解。接下来,甲基中与 O_1 原子相连接的 H 原子以 O_1-O_2 键为轴顺时针旋转异构化为中间体 IM_9 ,此过程的过渡态 TS_{11} 需要克服的化学势垒为 15.46 kJ/mol,构型的二面角 $D(HO_1O_2S)$ 发生了很大的变化,中间体 IM_8 的二面角 $D(HO_1O_2S)$ 为 88.63° ,经过异构化后二面角 $D(HO_1O_2S)$ 变为 -115.54° 。然后,过氧化物 IM_9 上的 $H-O_1$ 基经过过渡态 TS_{12} 从 O_2 原子一侧向 C_1 原子逐步迁移,异构化为中间体 IM_{10} ,由 $IM_9 \rightarrow IM_{10}$ 的过程需要克服的势垒为 125.79 kJ/mol。从结构上看,中间体 IM_{10} 相对来说已经很稳定了,但与 S 连接的 O_2 原子的电子并未达到饱和。因此,在受热条件下中间体 IM_{10} 会继续异构化,其上 S 原子以 $S-C_2$ 键为轴顺时针旋转,经过过渡态 TS_{13} 克服 16.57 kJ/mol 的化学势垒异构化为中间体 IM_{11} 。中间体 IM_{11} 上的 O_1-H 基经过过渡态 TS_{15} 以 C_1-O_1 键为轴逆时针旋转,克服 38.25 kJ/mol 的化学势垒异构化为中间体 IM_{12} ,其二面角 $D(HO_1C_1S)$ 由原来的 -33.27° 变为 81.25° 。中间体 IM_{12} 上的一个 C_2-H 键拉长,同时此 H 原子与 O_2 原子作用力加强,经过过渡态 TS_{16} ,H 原子迁移形成中间体 IM_{13} ,这一过程需克服的势垒为 198.23 kJ/mol。此时,中间体 IM_{13} 上的 C_2 原子为不饱和碳,对 O_1 原子上的 H 原子产生了作用力,同时 C_1-S 键拉长,经过过渡态 TS_{17} ,分解为产物 P_3 ,中间体 IM_{13} 的 C_1-S 键的键长为 1.865 Å,而过渡态 TS_{17} 的 C_1-S 键的键长为 1.993 Å, $IM_{13} \rightarrow P_3$ 的过程需要克服的势垒为 72.21 kJ/mol。

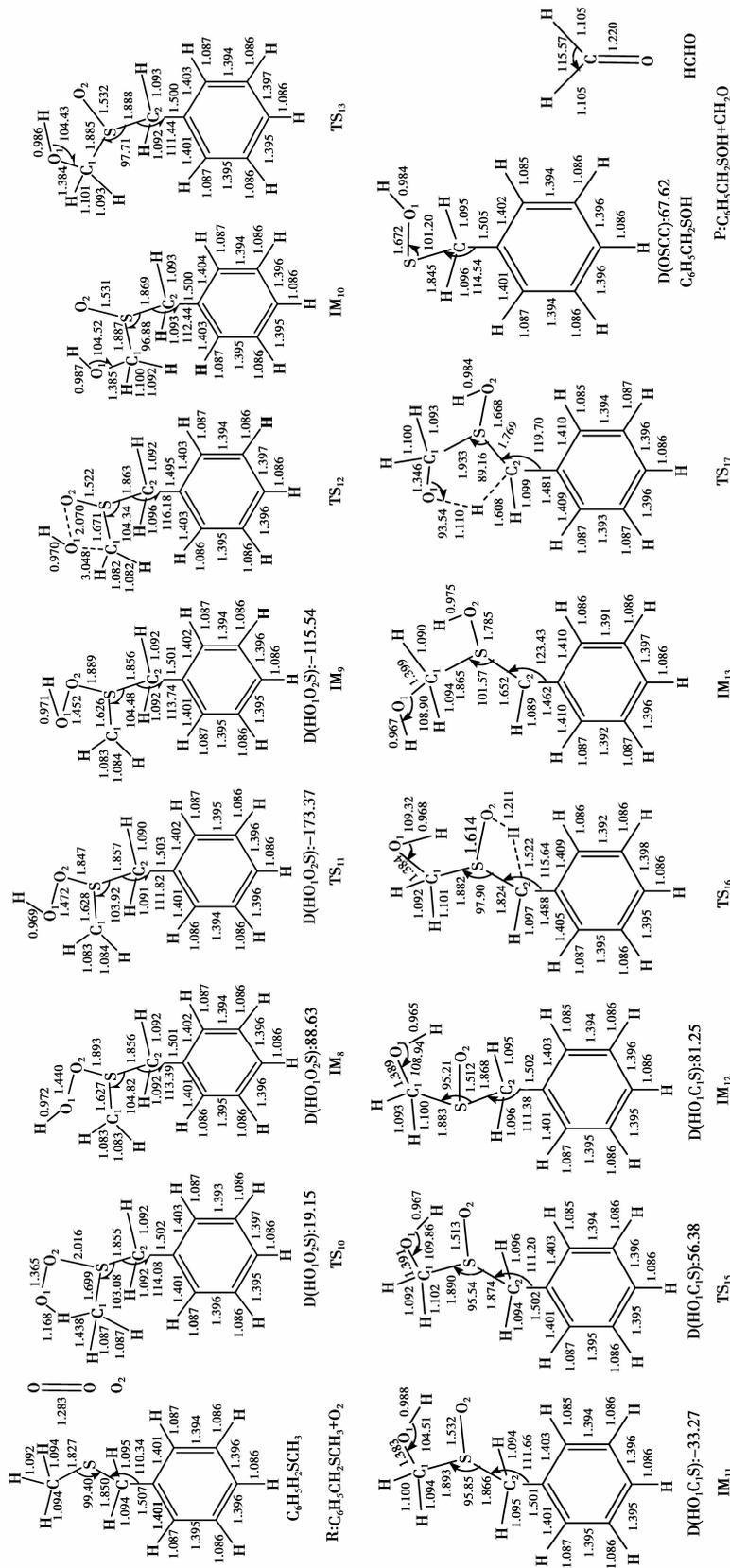


图 5 Path 4 反应历程的各驻点的几何构型(键长单位: 10^{-1} nm, 角度的单位: 度)

主反应路径要通过速控步骤来判定,但路径发生难易跟每个驻点都息息相关。由以上分析确定 Path 4 是 5 条反应路径中最优的一条,但其能否实现,需要深入分析。由图 4 可知,Path 4 中除 TS_{10} 和 TS_{12} 以外每一驻点的势能都低于反应物 R,且产物 P_3 的势能要比反应物 R 低 357.22 kJ/mol,这表明:整个反应过程是放热反应,但包括吸收外部热量克服反应势垒部分,吸热部分正是整个过程的重大障碍。反应物越过过渡态 TS_{10} 需要 12.36 kJ/mol 的能量,比物理吸附 1 个 O_2 分子释放的能量还低。但是,中间体 IM_9 越过过渡态 TS_{12} 需要克服的势垒为 125.79 kJ/mol,形成中间体 IM_9 释放了 17.94 kJ/mol 的能量,还需外界给予 107.86 kJ/mol,相当于物理吸附 5 个 O_2 分子释放的能量。因此,煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构易发生初步氧化,但若要深度氧化将 Path 4 进行下去,总共需要从外界吸收相当于物理吸附 6 个 O_2 分子释放的能量,才能跃过 TS_{12} 这一驻点,继续进行后面的放热氧化步骤。

3 结 论

1) 煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构物理吸附 O_2 分子形成 Complex I,其相互作用距离 d_{s-o} 为 2.582 Å,经 CP 校正后的相互作用能为 -20.60 kJ/mol,在热力学上是稳定的,相互作用为范德华力。

2) 煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构氧化共有 5 条反应路径,Path 4 是反应的主反应路径,其产物 $P_3(C_6H_5CH_2SOH+CH_2O)$ 是反应的主产物。

3) 煤中 $C_6H_5CH_2SCH_3$ 结构易发生初步氧化,仅需 12.36 kJ/mol 的能量,物理吸附 1 个 O_2 分子释放的能量足以提供,但若要深度氧化将 Path 4 进行下去,需要再从外界吸收相当于物理吸附 5 个 O_2 分子释放的能量。

参考文献:

- [1] Baris K, Kizgut S, Didari V. Low-temperature oxidation of some Turkish coals[J]. Fuel, 2012, 93(1):423-432.
- [2] Fujitsuka H, Ashida R, Kawase M, et al. Examination of low-temperature oxidation of low-rank coals, aiming at understanding their self-ignition tendency[J]. Energy and Fuels, 2014, 4(28): 2402-2407.
- [3] 秦汝祥, 庞文华, 陶远, 等. TG 实验条件对煤氧化燃烧特性的影响分析[J]. 中国安全生产科学技术, 2014, 10(5): 154-158.
QIN Ruxiang, PANG Wenhua, TAO Yuan, et al. Effect of TG wxperimental conditions on the oxidative combustion characteristics of coal[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2014, 10(5): 154-158. (in Chinese)
- [4] 仲晓星, 王德明, 尹晓丹. 基于程序升温的煤自燃临界温度测试方法[J]. 煤炭学报, 2010, 35(Z1):128-131.
ZHONG Xiaoxing, WANG Deming, YIN Xiaodan. Test method of critical temperature of coal spontaneous combustion based on the temperature programmed experiment[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(Sup1):128-131. (in Chinese)
- [5] Xin H H, Wang D M, Dou G L, et al. The infrared characterization and mechanism of oxygen adsorption in coal[J]. Spectroscopy Letters, 2014, 47(9): 664-675.
- [6] 王继仁, 邓存宝, 邓汉忠, 等. 煤表面对氧分子物理吸附的微观机理[J]. 煤炭转化, 2007, 30(4):18-21.
WANG Jiren, DENG Cumbao, DENG Hanzhong, et al. Coal surface physical adsorption to oxygen molecules mechanism[J]. Coal Conversion, 2007, 30(4):18-21. (in Chinese)
- [7] 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 Cumbao, 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. (in Chinese)
- [8] 刘仲田. 煤对氧分子的吸附机理研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2007.

- LIU Zhongtian. Coal adsorption to oxygen molecules mechanism research[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2007. (in Chinese)
- [9] Bhoi S, Banerjee T, Mohanty K. Molecular dynamic simulation of spontaneous combustion and pyrolysis of brown coal using ReaxFF[J]. Fuel, 2014, 136(6): 326-333.
- [10] 戴凤威. 煤中含 S 活性基团与 O₂ 的反应机理[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2013.
DAI Fengwei. Reaction mechanism on S-active groups in coal and O₂[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2013. (in Chinese)
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, revision C.02[J]. Journal of Computational Chemistry, 2004, 24(14): 1748-1757.
- [12] Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors[J]. Molecular Physics, 1970, 100(4): 65-73.
- [13] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [14] Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, et al. A generalized synchronous transit method for transition state location[J]. Computational Materials Science, 2003, 28(2): 250-258.
- [15] Malick D K, Petersson G A, Jr J A M. Transition states for chemical reactions I. Geometry and classical barrier height[J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 108(14): 5704-5713.
- [16] Bakken V, Helgaker T. The efficient optimization of molecular geometries using redundant internal coordinates[J]. Journal of Chemical Physics, 2002, 117(20): 9160-9174.
- [17] Ayala P Y, Schlegel H B. A combined method for determining reaction paths, minima, and transition state geometries[J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 107(2): 375-384.

(编辑 王维朗)