

文章编号: 0253-9993(2008)03-0299-05

煤自燃生成乙烯反应机理

邓存宝, 王继仁, 张 俭, 邓汉忠

(辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 应用傅里叶变换红外光谱仪实验研究了煤在氧化自燃过程中不同温度下生成的气体产物。当温度达到 120~170 °C 时, 有乙烯生成。采用密度泛函 B3LYP 方法, 在 6-311G 基组水平上研究了煤与氧发生自燃反应生成乙烯的反应体系, 对反应势能面上各驻点的几何构型进行了全优化, 用频率分析方法和内禀反应坐标 (IRC) 方法对过渡态进行了验证。计算结果表明, 煤分子氧化自燃生成乙烯的反应是氧分子攻击煤分子苯环侧链上的丙烯基团—C(25)H₂—C(26)H=C(27)H₂ 中间的 C(25) 原子, 使苯环侧链上丙烯基团生成了带酸的基团(—CH₂—COOH) 和乙烯。由反应活化能可知, 生成乙烯的反应是一个自发式反应。

关键词: 煤自燃; 反应机理; 红外光谱; 密度泛函

中图分类号: TD713.1 **文献标识码:** A

Reaction mechanism of ethylene production during spontaneous combustion of coal

DENG Cun-bao, WANG Ji-ren, ZHANG Jian, DENG Han-zhong

(College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In the process of coal oxidized spontaneous combustion under different temperature the gaseous product was studied by the FTI spectroscopy experiment. When the temperature rises to about 120~170 °C, ethylene was produced. Using the B3LYP method, which studied the reaction system of the coal and the oxygen having the spontaneous combustion reaction and producing methane in the 6-311G base group level, and carried on optimization of all stagnation points geometry configuration on reaction potential energy surface, with the frequency analysis method and the IRC method carried on confirmation to the transient formation. The calculation results indicate that the reaction of coal molecule oxidized spontaneous combustion producing ethylene is the oxygen molecule attacks the C(25) atom in the middle of propylene group —C(25)H₂—C(26)H=C(27)H₂ on the coal molecule benzene ring side chain, which causes the propylene group on the benzene ring side chain to produce the acid group (—CH₂—COOH) and the ethylene. The reaction of coal spontaneous combustion to produce ethylene is a spontaneous reaction judging by the reaction activation energy.

Key words: coal spontaneous combustion; reaction mechanism; infrared spectrum; DFT

据统计, 在我国 600 个大型矿井和重点煤矿中, 半数以上是开采易自燃煤层, 由煤炭自燃引发的火灾占矿井火灾总数的 90% 以上。长期以来, 人们对煤的自燃现象做了大量研究, 提出了多种学说假设和解释^[1-10], 在煤自燃的防治技术方面做了大量工作, 尽管煤炭企业每年都投入巨资用于煤自燃防治, 但煤的自燃仍时有发生, 究其原因, 是由于对煤炭自燃机理不清, 导致防治技术落后造成的。近年, 人们在煤

收稿日期: 2007-09-04 责任编辑: 毕永华

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50474010); “十一五” 国家科技攻关基金资助项目 (2006BAK03B05)

作者简介: 邓存宝 (1964—), 男, 山西大同人, 副教授。Tel: 0418-3351708, E-mail: dengcunbao323@sohu.com

自燃机理方面做了一些研究^[11], 但煤炭氧化自燃生成乙烯化学反应机理尚未见报道. 本文应用实验和理论的方法研究了煤氧化自燃过程中生成乙烯气体的化学反应过程和机理, 为煤自燃机理理论的建立奠定了理论基础.

1 实验与理论计算

1.1 试剂与仪器

应用型号为 SK-2.5-13T 管式电阻炉和 TEN SOR27 型傅里叶变换红外光谱仪联用的方法, 分析大同、铁法、双鸭山和鹤岗矿区的 55 个煤样, 将实验煤样在实验室研磨 50 目以下, 真空干燥 24 h, 并存放在干燥容器中保存.

1.2 实验过程

将质量为 1 g 的煤样放入管式电阻炉水晶玻璃管内, 调节气路流量, 氧气、氮气比例为 23:77, 管式电阻炉的升温速率为 5 °C/min, 得到煤氧化自燃过程中不同温度下煤氧化自燃生成气体的红外光谱图.

1.3 理论计算方法

采用密度泛函 (DFT) B3LYP/6-311G 水平上对反应物、产物、中间体和过渡态分子进行几何优化, 计算反应各驻点的振动频率, 并通过振动分析, 确认所得的每一个过渡态的真实性, 获得零点振动能 (ZPE), 并在同一水平下进行内禀反应坐标 (IRC) 计算, 讨论反应沿极小能量途径相互作用分子间结构和位能的变化, 由此确定过渡态结构和反应物、中间体、产物之间的正确连接. 应用 Gaussian03 程序在 PC 机上完成.

2 结果与讨论

2.1 煤氧化自燃生成产物红外光谱分析

用傅里叶变换红外光谱仪分析确定不同煤样在氧化自燃过程中在不同温度下生成的气体. 煤样在氧化自燃过程中生成气体的红外光谱 3D 图以及在不同温度下生成的气体红外光谱图如图 1 所示.

将图 1 的红外光谱 3D 图拆分, 得到在不同温度下生成的气体的红外光谱图, 如图 2 所示.

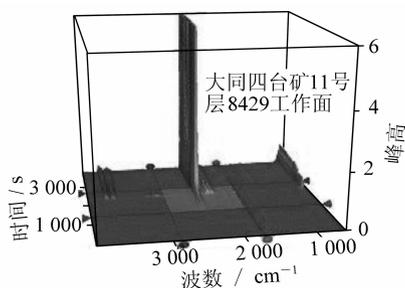


图 1 实验煤样氧化自燃生成气体红外 3D 光谱
Fig. 1 The 3D infrared spectrogram of experimental coal model producing gas

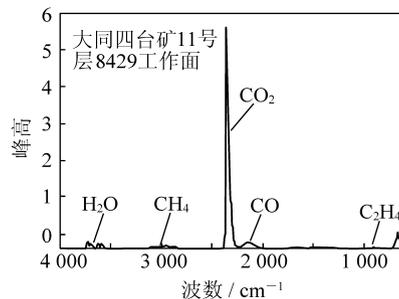


图 2 实验煤样在 165 °C 时生成气体红外光谱
Fig. 2 The infrared spectrogram of the experimental coal model producing gas in 165 °C

由分析拆分后的红外光谱图可以看出, 煤样在氧化自燃过程中生成各种气体时的温度是不同的. 煤氧化燃烧生成的气体产物有 H₂O, CO₂, CO, CH₄ 和 C₂H₄ 等 5 种生成物. 温度升至 120 ~ 170 °C 时, 有甲烷和乙烯生成. 在温度达到 200 ~ 300 °C 时, 水、二氧化碳、一氧化碳、甲烷和乙烯出现强峰. 温度低的时候生成的甲烷是由甲基支链生成的.

2.2 煤易与氧反应的活性部位

优化后煤有机大分子的简化模型如图 3 所示.

前沿轨道 (HOMO 和 LUMO) 及其附近的分子轨道对物质反应活性影响最大, 煤的氧化自燃反应,

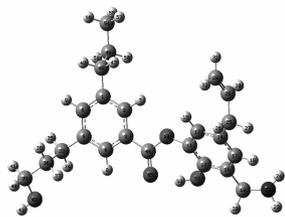


图3 煤分子化学结构

Fig. 3 Coal molecule chemical constitution simplification chart

应当发生在前沿轨道中各基团电子云密度最大之处,当氧分子攻击煤分子时,应发生在最高占有轨道中电子云密度最大的某个基团的原子部位上.煤分子中侧链基团各原子的电荷密度分布见表1.

从简化后的煤分子基本结构单元分子轨道的计算结果可知,煤的氧化自燃反应就发生在电荷密度较大的原子部位,所以 N22, C25, C29, C46, C49, C54, C33, C36 等基团位置的原子在受到氧分子的攻击时,容易发生氧化自燃反应.

煤分子氧化自燃生成乙烯的反应是氧分子攻击煤分子苯环侧链上的丙烯基团—C(25)H₂—C(26)H=C(27)H₂ 中的 C(25)碳原子,使煤分子苯环侧链上丙烯基团生成带酸的基团(—CH₂—COOH)和乙烯.

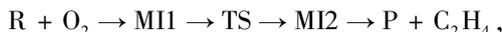
表1 煤分子的前沿轨道分析

Table 1 Coal molecule front orbit analysis

轨道能级	—CH ₂ —NH ₂		—CH ₂ —CH=CH ₂		—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃		—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ OH	
	电荷		电荷		电荷		电荷	
HOMO	C19	-0.259 383	C25	-0.526 093	C46	-0.445 192	C33	-0.442 479
-0.188 48	N22	-0.718 480	C28	-0.048 712	C49	-0.325 277	C36	-0.333 787
			C29	-0.339 711	C54	-0.518 703	C39	-0.090 654

2.3 各驻点几何构型

煤氧化自燃最终生成 C₂H₄ 的反应是一个非常复杂的物理化学反应过程,其分步反应过程为



式中, R 为反应物; MI 为中间体; TS 为过渡态; P 为产物.

煤分子氧化自燃生成乙烯的反应体系,理论计算所得的各反应的微观机理及优化了的反应物、中间体、过渡态及产物的分子构型及构型参数如图4所示.图4为反应通道涉及的反应物、过渡态、中间体和产物在 B3LYP/6-311G 计算水平上的优化构型.煤分子氧化自燃生成乙烯的整个反应过程中的反应部位分子结构变化参数见表2.

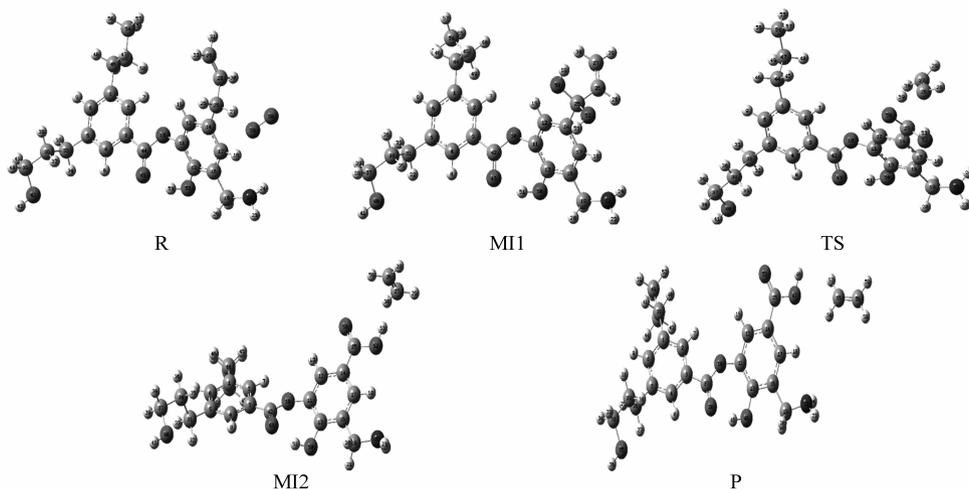


图4 反应中的反应物、中间体、过渡态和产物构型

Fig. 4 The reactant, intermediate, transient formation and product configuration in the reaction

表 2 煤分子氧化自燃生成乙烯反应过程中含丙烯基侧链中间体过渡态结构变化

Table 2 Side chain intermediate containing propylene group transient formation structural change table in the reaction process of coal molecule oxidized spontaneous combustion producing ethylene

项 目	MI1	TS1	MI2
R (14, 25)	1.521 1	1.461 4	1.469 7
R (25, 26)	1.514 9	2.121 3	3.889 1
R (25, 58)	1.447 5	1.380 5	1.242 9
R (25, 52)	1.452 6	1.367 9	1.376 7
R (26, 27)	1.331 1	1.342 4	1.335 2
R (52, 53)	0.975 3	0.977 0	0.981 5
R (58, 59)	0.974 6	1.252 0	2.872 9

由 MI1→TS→MI2 的变化, 由表 1 计算结果可以看出, —C(25)(OH)₂—C(26)H=C(27)H₂ 基团的 C(25)—C(26) 键长发生了较大的变化. 由中间体 MI1→TS→MI2 的反应过程中, —C(25)O(52)H(53)O(58)H(59)—C(26)H(28)=C(27)H(29)H(30) 基团键长都发生了变化. 其它键长变化不大. 从优化结果来看, —C(25)O(58)H(59) 基团中的 —O(58)—H(59) 基团中的氢向基团 —C(26)H=C(27)H₂ 方向摆动, 正在向生成 C₂H₄ 的方向发展. 沿摆动方向有且仅有一个大的虚频为 2 255.08i cm⁻¹.

对化学反应生成的中间体 MI1, MI2 和过渡态 TS 的几何结构进行全优化, MI1 和 MI2 没有虚频, TS 有且只有一个虚频为 2 255.08i cm⁻¹, 说明反应生成的中间体和过渡态是合理的.

2.4 IRC 反应路径分析

对反应通道分别进行 IRC 路径分析, 用密度泛函理论、B3LYP/6-311G 方法, 以 Saddle Point 为中心, 步长为 0.05 Born/s, 分别向前向后寻找 50 个点. 其结果表明, 在各个反应过程中, 苯环侧链上丙烯基团各原子间键长、键角和二面角的变化及化学键的断裂和形成与机理分析相一致, 通过分析和对各驻点的几何构形的全参数优化, 进一步证实所找的中间体和过渡态是正确的, 也证明了煤氧化自燃生成乙烯的反应通道是合理的. 反应过程中位能沿反应坐标 (IRC) 的变化如图 5 所示, 从位能图中容易看出, 在反应进程形成过渡态 TS1 时, 体系的能量最高, 这也说明了反应过渡态的合理性.

2.5 反应位垒的计算

从表 3 可以看到, 反应物和氧气反应, 首先放出 488.77 kJ/mol 能量形成中间体 MI1, MI1 吸收 336.14 kJ/mol 能量形成过渡态 TS1, TS1 不稳定放出 359.26 kJ/mol 能量形成中间体 MI2, MI2 吸收 13.31 kJ/mol 能量形成产物 P 与乙烯.

图 6 为基于 B3LYP/6-311G 计算方法加上零点能校正后所得到的反应位能剖面, 图中标示的能量值是把反应物 C₂₃H₂₉NO₄ + O₂ 总能量作为零点的相对值. 从图 6 中可看出, 生成产物 C₂₁H₂₅NO₆ + C₂H₄ 反应的经过中间体 MI1 到过渡态 TS1 再到达中间体 MI2 的过程, 反应位垒为 336.14 kJ/mol. 中间体 MI2 在热力学上是稳定的. 同时可以看到, 中间体 MI2 在动力学上不是很稳定, 它继续反应生成产物 C₂₁H₂₅NO₆ + C₂H₄ 的活化位垒为 13.31 kJ/mol 能量. 另外, 位能剖面图显示出, 反应物 R 到 MI1 放出的热

据化学反应机理理论和量子化学计算反应过程可知, 在煤的氧化自燃过程中, 氧分子攻击煤分子中的侧链基团 —C(25)H₂—C(26)H=C(27)H₂ 中的 C(25) 原子, 氧分子吸引 —C(25)H₂ 中的 2 个 H 原子, 使得 C(25)H₂ 中的 C—H 键变长拉断, 并与氧原子形成 O—H 化学键, 再经反转等复杂的变化过程, C(25) 与 —O—H 基团中的氧相互吸引, 生成 —C(25)(OH)₂—C(26)H=C(27)H₂ 基团, 从而生成较为稳定的中间体 MI1. 随着能量的积累, 化学反应在向产物进行的过程中, —C(25)(OH)₂ 基团中的化学键发生了复杂的变化, 形成过渡态 TS1.

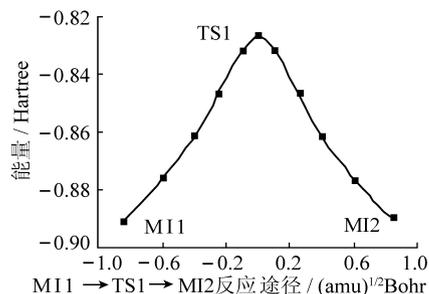


图 5 由 MI1→TS1→MI2 过程反应位能沿反应坐标 (IRC) 的变化

Fig. 5 Reaction potential energy change along with reaction coordinates (IRC) by the process MI1→TS1→MI2

表3 反应的反应物、过渡态、中间体和产物总能量
Table 3 The reactant, transient formation, intermediate and product total energy in the reaction

项 目	E(B3LYP) /Hartree	ZPE(B3LYP) /Hartree	E + ZPE /Hartree	E _{rel} /(kJ·mol ⁻¹)
R	-1 249.511 518 69	0.480 887	-1 249.030 632	0
O ₂	-150.259 126 81	0.003 273	-150.255 854	
MI1	-1 399.946 227 08	0.473 577	-1 399.472 650	-488.77
TS1	-1 399.825 449 12	0.480 827	-1 399.344 622	336.14
MI2	-1 399.967 614 13	0.486 156	-1 399.481 458	-359.26
P	-1 321.369 423 57	0.433 639	-1 320.935 785	13.31
C ₂ H ₄	-78.591 776 63	0.051 175	-78.540 602	

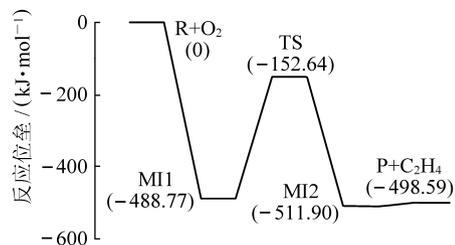


图6 经 B3LYP 能量校正后的反应位能剖面

Fig. 6 Sketch map of the corrected reaction potential energy profile by the B3LYP energy

能,能够为 MI1 到 TS1 的反应提供足够的能量,所以煤自燃氧化生成乙烯的反应通道是正确的。

3 结 论

(1) 由分析煤氧化自燃生成产物的红外光谱图可以看出,不同的煤样在氧化自燃过程中生成各种气体的温度是不同的。

(2) 煤氧化燃烧生成的气体产物有 H₂O, CO₂, CO, CH₄ 和 C₂H₄ 等 5 种生成物。

(3) 根据分子轨道理论,煤分子氧化自燃生成乙烯的反应是氧分子攻击煤分子苯环侧链上的丙烯基团—C(25)H₂—C(26)H=C(27)H₂ 中间的 C(25)碳原子,使煤分子苯环侧链上丙烯基团生成了带酸的基团(—CH₂—COOH)和乙烯。煤氧化自燃最终生成乙烯的分步反应过程:



(4) 由反应位能剖面图可知,煤自燃生成乙烯反应是一个自发式反应。

参考文献:

- [1] Bowespc. Self-heating: evaluating and controlling the hazards [M]. Amsterdam. Netherlands; Elsevier Science Publisher, 1984.
- [2] Shimmjh. Study of coal molecular structure [J]. Fuel, 1984, 63 (11): 1 187 ~ 1 196.
- [3] Nordon P, Young B C, Bainbridge N W. The rate of oxidation of char and coal inrelation to their tendency to self-heat [J]. Fuel, 1979, 58 (4): 443 ~ 449.
- [4] Garcia P. The use of differential scanning calorimetry to identify coals susceptible to spontaneous combustion [J]. Thermo-chimica Acta, 1999, 336 (1/2): 41 ~ 46.
- [5] Wang H, Dlugogorski B Z, Kennedy E M. Analysis of the mechanism of the low-temperature oxidation of coal [J]. Combust Flame, 2003, 134 (1/2): 107 ~ 117.
- [6] Krishnaswamy S K, Bhat S, Gunn RD, et al. Low temperature oxidation of coal 1; a single-particle reaction-diffusion model [J]. Fuel, 1996, 75 (2): 333 ~ 343.
- [7] Clemens A H, Matheson T W. The role of moisture in the selfheating of low-rank coals[J]. Fuel, 1996, 75(5): 891 ~ 895.
- [8] Haihui Wang, Bogdan Z, Dlugogorski, et al. Coal oxidation at low temperatures; oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modeling [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29 (3): 487 ~ 513.
- [9] Krishnaswamy S K, Gunn R D, Agarwal P K. Low Temperature oxidation of coal 2: an experimental and modeling investigation using a fixed-bed isothermal flow reactor [J]. Fuel, 1996, 75 (2): 344 ~ 352.
- [10] Jones J C. Evidence from Microcalorimetry for irreversible chemisorption of oxygen in a low-rank coal [J]. Fuel, 1997, 76 (12): 1 189 ~ 1 172.
- [11] Shi Ting, Wang Xiaofang, Deng Jun, et al. The mechanism at the initial stage of the room-temperature oxidation of coal [J]. Combustion and Flame, 2005, 140: 332 ~ 345.