

量子化学计算方法在煤反应性研究中的应用*

王宝俊¹⁾ 张玉贵¹⁾ 秦育红²⁾ 谢克昌³⁾

摘要 介绍了在煤反应性研究中常用的量子化学计算方法和计算原理,总结了量子化学计算方法在煤的两类重要的反应性研究中的应用。这两类反应性是煤裂解过程中化学键和热力学量的变化以及反应动力学,煤在二氧化碳和甲烷作用下表面结构的变化机理和变化动力学。通过对现有相关工作的研究探讨了量子化学计算在煤反应性研究中的特点和作用,发现为量子化学计算合理地建立和选择一个能够反映出被研究过程特点的初始模型,是量子化学计算方法在煤反应性研究中的需要解决的最关键问题。

关键词 煤,量子化学计算,热解,气化,反应性

中图分类号 TQ 530

0 引言

随着量子化学理论的发展和量子化学计算方法以及计算技术的进步,量子化学半经验计算甚至从头计算方法对于深入探索煤的结构和反应性之间的关系成为可能。目前利用PC机,就可以对100个原子的小分子进行从头计算,如果采用半经验计算,则可以处理数千个原子的大分子。近年来的研究表明,量子化学和分子力学相结合对于有机反应机理能提供系统而可信的解释并作出一些指导实践的预测,使化学反应的研究比较方便地在分子水平进入了反应机理层次,对煤的反应性研究方面也有了一定的工作积累。

1 量子化学计算的基本原理

Schrödinger方程是描述微观粒子运动规律的基本方程,描写微观体系在定态下运动规律的Schrödinger方程的表达式为:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

式中: \hat{H} 为Hamilton算符, E 表示体系处于定态下的能量, Ψ 是描述体系定态的状态波函数。可以认为波函数 Ψ 中蕴含了体系所有的微观性质,但是它们之间的具体联系我们并没有完全理解。从原则上

来讲,对薛定谔方程的求解可以获得对分子这样的多电子体系中电子结构和相互作用的全部描述。但是一般性地精确求解Schrödinger方程从数学上来看目前仍然是不可能的,因此采用近似方法是不可避免的。由于引入不同的近似假定,就产生了相应的量子化学计算方法。

量子化学近似计算方法基于三条基本近似条件。^[1]非相对论近似把电子的质量视为其静止质量,使所处理的问题得以简化。Born-Oppenheimer近似(B-O近似)认为电子在核的相对位置固定不变的力场中运动,因此该近似条件也称为定核近似。采用这一近似后可以将描述核运动和电子运动的坐标 R 和 r 分离变量。单电子近似就是假定在多电子体系中的每个单电子波函数 ψ_i 只与它本身的坐标 q_i 有关。在单电子近似下,多电子体系中的每一个电子的波函数满足单电子薛定谔方程:

$$\hat{H}_i\Psi(q_i) = E_i\Psi(q_i) \quad (2)$$

式中: E_i 为单电子的轨道能量,单电子波函数 ψ_i 通常被称为分子轨道(molecular orbit, MO)。如果 Ψ_i 采用原子轨道线性组合(linear combination of atomic orbit, LCAO)来逼近,则方程(2)的形式称为Hartree-Fock-Roothaan方程(HFR方程)。

为了求得体系的单电子波函数,可以先按照LCAO的方法提供一组假设的分子轨道作为初始

* 国家重点基础研究(973)专项资助项目(G1999022101)、山西省自然科学基金资助项目(991017)。

1) 副教授; 2) 讲师; 3) 教授、博士生导师,一碳化学与化工国家重点实验室,太原理工大学,030024 太原

收稿日期: 2002-12-15

的试探函数进行HFR方程求解的第一轮计算;从中得到的一套本征函数 Ψ_i 可以构造出单电子算符 H_i ,从而开始第二轮计算,获得一套新的本征函数。经过反复循环迭代,计算结果将不断收敛和改善。这种方法称为自洽场(self consistent field, SCF)方法。在前述三条基本近似条件之上,从HFR方程出发,不再采用其他近似假定和基本物理常数之外的经验参数,用SCF方法得到分子或其他多电子体系的分子轨道和能量,进而得到体系的相关属性,这种量子化学计算方法称作从头算法(ab initio)。从头算法的方便之处在于它的客观性,在计算原理上没有人为的因素。对于实验参数难以获得的体系(如过渡态、自由基等),几乎可以说是唯一合适的计算方法。但是单电子假定由于没有考虑电子之间的库仑排斥,使得采用SCF方法计算过程中得到偏高的电子排斥能。这种偏差称为电子相关(election correlation)能。电子相关能在体系总能量中所占比例很小($< 1\%$),所以从SCF方法对于体系总能量来说是一种很好的方法。但在煤的反应性的研究中,常常涉及到的是体系之间的能量之差,而这一能量差和电子相关能基本上是一个数量级,因此电子相关能偏差是一个不容忽视的问题。对电子相关作用的修正主要采用组态相互作用方法(configuration interaction, CI)和MP(Møller-Plesset)微扰理论。近年来密度泛函理论(density function theory, DFT)在量子化学计算中得到了广泛的应用,该方法考虑了电子相关作用,处理的体系也比从头算法要大。

在量子化学从头计算中大量的计算集中在电子排斥项的积分处理上。对这些积分采用近似处理以便能够处理更大的分子产生了多种近似处理的方法。为了修正近似处理带来的误差,针对不同的原子或其他条件引入了一些近似参数。由于处理问题的方法不同,形成了不同的半经验量子化学计算方法^[2,3]。

全略微分重叠法(complete neglect of differential overlap method, CNDO)是一种典型的半经验方法,这种方法明确只处理价层电子,内层电子和核被看作刚性的原子实,基本的近似是对所有不同原子轨道积的运用零微分重叠近似。半略微分重叠法(intermediate neglect of differential overlap method, NDO)与CNDO方法不同的是,这种方法保留了单中心积分中单电子微分重叠,取得了比CNDO方法较为精确的结果。忽略双原子微分重叠

(neglect of diatomic differential overlap method, NDDO)保留了全部单电子微分重叠,从理论上可以取得比NDO更精确的结果。基于其他不同的近似计算方法,还有许多半经验的方法,如AM1(Austin model 1), PM3和MNDO(Modified NDO)等等。上述方法主要由Pople从1953年开始建立并逐步发展完成^[4]。HMO(Hückle molecular orbital)是Hückle早在1931年就提出的一种比Pople的方法还要简单而粗略的近似计算方法,该方法采用把 σ 电子和 π 电子分离的方法简化了计算,主要适用于具有离域 π 体系的中性分子。^[5]Hoffmann在HMO的基础上进一步改进扩大了应用范围并提高了计算精度,建立了后来被广泛应用的EHMO(Extended HMO)。^[6]针对不同的体系采用不同的半经验量子化学计算方法的计算结果大都可以和实验数据相符合,从而可以定量地解释煤的很多性质。但是半经验量子化学计算方法毕竟是一种近似方法,不能指望它对每个问题的处理都十分精确和圆满,各种方法的应用范围尚须进一步研究,方法本身也需要进一步改进和完善。在大部分的量子化学商品计算软件中,如Gaussian98和Cerius²等,都包含多种近似计算方法可供选择。

2 煤裂解机理的研究

2.1 煤裂解相关的化学键和热力学性质

煤的裂解首先是一个自由基过程,引发于分子结构中的弱键,如次甲基键、醚键或杂原子键等。对煤的结构模型进行量子化学计算,从化学键的键级和Mulliken重叠布居数等微观参数可以了解裂解最可能发生的位点。

对于Shinn模型局部片段的从头计算结果表明^[7,8],煤分子无论是热解还是加氢裂解,它所包含的苯环都处在一个很稳定的状态,很难发生键的断裂或氢饱和。分子中的C—C单键、C—S单键、C—N单键和C—O单键是弱键,键长较长,键级和原子重叠布居较小,热解时容易断裂而生成甲烷、乙烷、乙烯和苯等物质。这与关于煤裂解的大量积累的实验结果相吻合。Hou等^[9]在选择合适的理论模型后,使用Gaussian98程序在STO-3G基组水平上,根据自由基机理对最优能量构型、键裂解能、前线轨道能量以及模型化合物裂解反应的热化学性质进行了计算,同时选择密度泛函B3LYP/6-31G方

法并进行了比较。通过计算,从量子化学的角度证明了煤热解的自由基机理的合理性,同时也从量子化学的角度指出了化合物中弱键的裂解能与化合物的裂解率有直接的关系。从模型化合物的 $C_{al}-C_{al}$ 键和 $C_{ar}-C_{al}$ 键的裂解能数据可以看出,甲基和苯环取代基会削弱 $C_{al}-C_{al}$ 键和 $C_{ar}-C_{al}$ 键的强度,取代基越多,键的裂解能越小。苯环取代基比甲基更使 $C-C$ 键减弱,并且对于同一模型化合物, $C_{al}-C_{al}$ 键的强度减少的程度比 $C_{ar}-C_{al}$ 键要大。

Barckholtz 等^[10]用从头算法在 B3LYP/6-31G(d) 水平上计算了在煤中一些具有代表性的单环芳香化合物中 $C-H$ 和 $C-N$ 键的均裂解离能 (bond dissociation energy, BDE), 这些单环化合物包括一些六元环化合物(苯、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪)和五元环化合物(呋喃、噻吩、吡咯、恶唑)。这些芳香化合物 $C-H$ 键的 BDE 计算值和实验值比较吻合。用同样的计算方法处理了一些煤中具有代表性的多环芳香化合物,包括芳烃(萘、蒽、苝、蔻)和杂环芳香化合物(苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚、苯并唑、喹啉、异喹啉、二苯呋喃、咔唑)。计算结果表明,单环芳香化合物的 BDE 可以用来预测相类似结构的多环芳香化合物的 BDE, 其误差在 $4.187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之内。Cody^[11]等用量子化学密度泛函方法结合 NMR 化学位移数据的测量研究了煤的重要成分木质素衍生物中的醚键(芳基-O-烷基)及其在褐煤到次烟煤成煤过程中的变化,发现木质素衍生物的一级结构即使在相当温和的热变质条件下也不能保持。

2.2 煤裂解的反应机理和动力学性质

量子化学计算在研究煤的模型分子裂解反应机理和预测反应方向方面有许多成功的例子,低级芳香烃作为炭/炭复合材料炭前驱体热解机理方面的研究取得了比较明确的研究结果。

邓伟乔等^[12-14]对沉积碳源有机物甲苯^[15]、间二甲苯^[16]、2,4-二甲基卤代苯^[17]、环己烷^[18]和 $\text{CH}_3\text{ArCH}_2\text{NH}_2$ ^[19]热解反应的裂解机理用量子化学方法从热力学和动力学角度得到了一些与实验相符的结果。这些有机物都与煤分子模型中的局部片段有密切联系,它们的裂解规律对煤的裂解研究有着明显的相关性,也是用量子化学研究煤裂解的重要的入手方法。首先由化学知识对所研究的低级芳香烃列举可能的自由基裂解路径(甲苯的裂解路径如图 1 所示),由 Gaussian98 程序中的半经验方法 UAM1, 从头计算方法在 UHF/3-21G^{*} 水平和考虑

了电子相关效应的密度泛函 UB3LYP/3-21G^{*} 方法

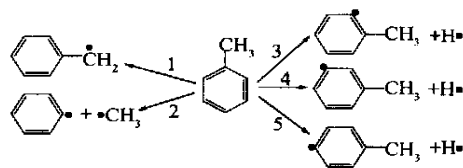


图 1 甲苯裂解反应路径设计

Fig 1 Design of toluene pyrolysis reaction path

对设计路径的热力学和动力学进行了计算。研究工作对化合物中可能产生热裂解的化学键作了模拟均裂的热力学量及振动频率计算,计算得到了各设计反应路径的热力学函数 ΔU^0 , ΔH^0 , ΔG^0 和 ΔS^0 ; 对热力学支持的主反应路径,用 QST2 方法进行了过渡态的寻找和优化,并通过振动频率分析和内禀反应坐标方法对过渡态进行了验证,得到了主反应的活化能和过渡态的热力学函数 ΔE^0 , ΔH^0 , ΔG^0 和 ΔS^0 ; 用过渡态理论,计算得到了这些路径在一定温度范围内的速率常数。在计算中,用密度泛函方法 UB3LYP/3-21G^{*} 得到的标准反应焓变 ΔH^0 与实验值吻合较好,说明其较适合低级芳香烃热裂解反应的热力学量的计算。更早一些的工作采用了计算量较小的 AMPAC 软件中的 AM1 方法处理了以叔丁基醚 ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-O-R}$) 为模型的煤中醚类的热分解反应^[20],由这样一套理论计算方法所得到的主反应路径、热力学变量和表观活化能等结果与实验数据对比有较好的一致性,对煤热解的量子化学基础研究有重要意义。

在传统的反应模型中,认为煤热解主要是由于单元结构之间共价桥键的断裂,如 $C-C$ 键和 $C-O$ 键。然而事实上不仅桥键的裂解能,而且非共价键,如氢键和 $\pi-\pi$ 键之间的相互作用,对煤的转化和挥发分产率有重要作用。为了分析煤中两个邻近羟基的相互作用,Kamo 等^[21]对两个消除反应模型体系(见图 2)的热解进行了量子化学研究。

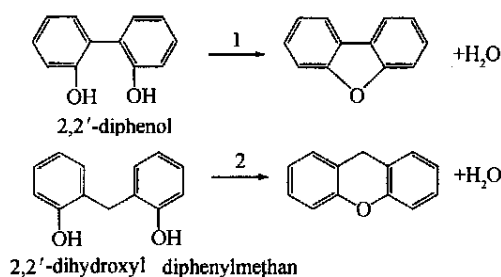


图 2 邻近羟基的消除反应模型

Fig 2 Elimination model of adjacent hydroxyl groups

应用 Gaussian98 在 HF/STO-3G 水平计算了脱氢反应的位能面, 使用密度泛函 B3LYP/6-31 方法计算了所涉及的化学物种的生成热和振动频率, 并用内禀反应坐标方法确定过渡态的结构。对图 2 中的反应 1, 实验得到的速率方程为 $k_{\text{exp}} = 10^{13.3} \exp(-271 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT)$, 计算得到的速率方程为 $k_{\text{cal}} = 10^{13.3} \exp(-266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT)$, 可见实验计算得到的反应活化能和速率常数与实验测定结果比较吻合。

3 气体分子在煤表面的作用研究

3.1 煤的 CO₂ 气化机理

气体分子与煤表面的作用情况与煤的气化和燃烧等过程密切相关。煤、焦或高炭材料都可以认为是由大小不等、堆积高度不同的石墨微晶或芳香层片组成, 它们在高温作用下都有芳香核逐渐变大而向石墨转化的趋势^[22], 所以常常用石墨结构来模拟煤发生化学反应时的局部表面。

Chen 等^[23]将 CNDO 半经验分子轨道方法计算用于石墨结构模型中连接有一 O 和—O—K 的 Z 型表面和椅型表面。石墨的主要活性点居于两类边界面上, Z 型面和椅型面(图 3 中粗线所示), 图 3 中是 Structure 1, 3 和 2, 4 分别是非催化和碱金属氧化物催化下的反应中间体。计算工作使用印第安纳大学量子化学程序交换中心提供的 QCPE NO. 584 完成。图 3 所示模型是该程序所能处理的最大的结构, 计算使用的键角采用固定值(120°), 键长均采用几何优化后的数值, 面外氧原子(即被吸附的氧)取垂直于石墨结构基面的方向。对模型各位碳原子净电荷的计算表明, 氧原子连接到模型边界对于 Z 型面和椅型面来说都使得电子分布总量减少, 表现为正的净电荷; 但是在碱金属催化情况下, 钾原子连接到氧原子上形成 C—O—K 基团时, 各位点电子分布增加, 表现为负的净电荷。在 Z 型面上连接 C—O—K 基团时这种电子密度的增加作用而使净电荷变负表现得更为明显, 尤其是 Z 型面上连接着两个 C—O—K 基团的桥碳原子(图 3 中箭头指示的碳原子), 净电荷达到了-0.468。所以在气化过程中这一位点将最容易与气化剂的氧原子结合。模型中桥碳附近 C—C 键键能的计算结果显示, 桥碳原子结合氧原子后各 C—C 键键能均有大致相同程度的降低, 有利于气化反应的发生。计算结果显示

钾原子的存在使得 Z 型面结构中桥碳上聚集了高密度的负电荷, 对气化反应表现出催化作用, 解释了钾的存在下气化反应活化能基本相同但反应速率加快的原因。Structure 1 中的桥碳原子没有高密度的负电荷, 因而气化反应速率要慢一些。从 CNDO 半

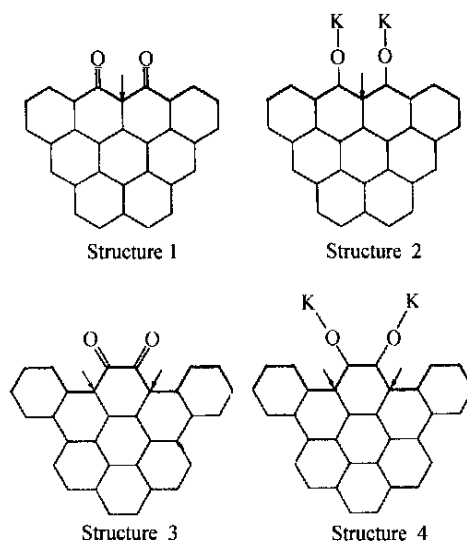


图 3 Z 型(Structure 1, 2)和椅型(Structure 3, 4)表面的石墨结构模型

Fig. 3 Model substrates with zigzag face (Structure 1, 2) and armchair face (Structure 3, 4) on graphite

经验分子轨道方法计算的结果可以推断, 气化剂氧原子化学吸附到 Z 型表面桥碳的数量和速率决定了气化反应的速率。这一结论对研究煤的气化有重要的意义。椅型结构的计算结果与 Z 型结构有很大的不同, Structure 3 是各相关 C—C 键键能最低的结构, C—O—K 基团的引入反而使得 Structure 4 的化学键稳定了, 这不利于气化。这一结论与已有的实验结果相吻合。

Chen 等^[24]还使用 MOPAC V6 进一步计算了 Z 型面模型中桥碳原子附近 C—C 键的裂解能、键级和整个模型的净电荷, 计算结果显示不同的碱金属对气化反应的催化作用没有明显的差别, 反应的活化能数值非常接近, 平面内半醌型碳原子 C_r(O) 和平面外氧原子所连接的碳原子 C(O) 之间的 C_r(O)-C(O) 键之断裂速率为气化反应的定速步骤。运用几何优化的结果显示, 吸附氧原子位于石墨平面外、桥碳原子的上方(见第 5 页图 4)。

Bennett^[25]等用 C₁₈ 平面原子簇模型模拟石墨(002)面, 采用 EHMO 和 CNDO/2 研究了 H, C, O, N, F 等多种原子的吸附, 计算表明它们在石墨表面上的吸附位置是不相同的。Montoya 等^[26, 27]用密度

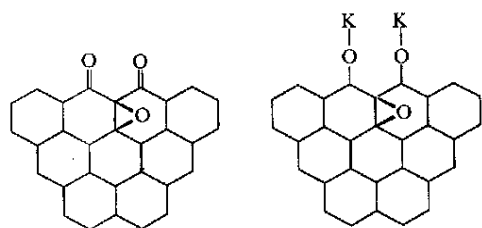


图 4 吸附氧原子的位置

Fig 4 Site of adsorbed oxygen atom

泛函量子化学计算方法研究了煤的气化过程中 CO 脱附时表面羰基和氧复合体的变化, 研究了发生脱附反应的煤表面的不同结构 (椅型、Z 型和未梢型) 与 TPD 峰的对应关系, 讨论了 CO₂ 吸附时的碳氧复合体, 发现在 Z 型面上形成了醚和内酯基类型的碳氧复合体, 并且低温气化过程对内酯类型复合体的形成更为有利

3.2 甲烷在煤表面的作用

甲烷与煤表面的作用是煤层气研究中的一个基础性问题 陈昌国等^[28-30] 等用从头计算法在 STO4-31G 水平上研究了甲烷在煤表面的吸附 在计算中, 选取了图 5a 所示的石墨 (002) 面中虚线圆包括的局部芳香体系为计算模型, 并采用了原子簇计算中经常采用的方法添加了 6 个补偿氢原子以饱和碳原子的 σ 键, 如图 5b 所示 给定甲烷分子与石墨 (002) 面的典型相对位置取向 (主要考虑甲烷分子呈正三角锥和到三角锥吸附在煤表面的情况)、甲烷分子 C—H 键投影与煤芳香核 C—C 键之间的夹角 φ (见图 5c) 和甲烷的氢原子到煤表面的距离 R , 可以计算出整个吸附体系关于距离 R 的能量 $E(R)$, 最后由一系列的 $E(R)$ 可以得到吸附势能曲线 $U(R) = E(R) - E(\infty)$. 用 Morse 函数可以很好的拟合上述 $U(R)-R$ 势能曲线:

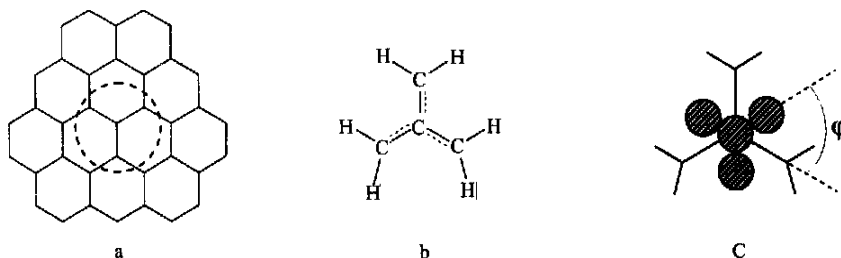


图 5 甲石墨 (002) 面模型 (a) 和煤表面模型 (b) 及甲烷分子在煤表面的取向 (c)

Fig 5 Model of surface (002) of graphite (a), model of coal surface (b) and the orientation of methane molecule on coal surface (c)

$$U(R) = D_e [1 - e^{\beta(R_e - R)}]^2 - D_e \quad (4)$$

相应的 Morse 参数列于表 1 式中: D_e 为势能的最小值, R_e 为势能最小值对应的分子间距, β 对于甲烷分子同种位置取向是常数 计算表明, 甲烷分子在煤表面以正三角锥重迭式吸附为最稳定 从其最大的相互作用势能的数值看, 吸附为典型的物理吸附, 甲烷分子在煤表面的吸附是各相异性的 甲烷在煤表面的吸附势能曲线参数的计算结果与计算所采用的芳香簇模型的大小有关, 芳香簇体系越大, D_e 的绝对值越大, 而 R_e 越小 Lukovits^[31] 用每层 133 个碳原子、共 4 层的芳香簇模型的计算结果为 $D_e = -11.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R_e = 0.354 \text{ nm}$; Phillips 等采用的模型芳香簇更大, 其计算结果为 $D_e = -13.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R_e = 0.328 \text{ nm}$. 还有研究工作用分子动力学和半经验量子化学计算联用的方法, 通过研究甲烷、氧与煤表面的作用讨论了甲烷和煤在空气中燃烧的过程, 计算得到了反应的热力学和动力学参数以及实现这样过程的最佳温度^[32]

表 1 吸附势能曲线的 Morse 参数

Table 1 Morse parameters of adsorption potential curve

Adsorption parameter		$D_e / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R_e / nm	β / nm^{-1}
Upright trigonal pyramid	Eclipsed form ($\varphi = 0^\circ$)	- 2.65	0.309	20.1
	Cross form ($\varphi = 60^\circ$)	- 1.31	0.324	20.1
Reversed trigonal pyramid	($\varphi = 0^\circ; 60^\circ$)	- 1.95	0.330	16.5

4 结束语

量子化学在煤化学中的应用, 从研究孔隙度、表面积、密度及氢键力和范德华力等静态性质, 到探索煤的反应性, 可以说是一个比较大的进步. 但是, 应

该看到量子化学在煤的反应性研究中仍然处于比较粗糙的阶段,有许多困难和不足还是非常明显的。量子化学所直接处理的体系必须是确定的,有均一的分子结构;但是煤的分子结构却复杂多样并因其起源、年代和历史的不同而有很大的区别,而且煤的结构具有非均一性,要想准确获得全面反映煤这样一种高度复杂混合物的特性的结构是比较困难的。这就迫使我们必须采用和接受平均分子结构的概念,而无法顾及甚至无法考察这种方法带来得偏差;必须采用和接受更具主观性的理论模型化合物,而无法顾及它距离煤分子的真实情况更远;必须采用和接受针对煤的某一方面的特性而特别构造的煤结构模型,而无法顾及这一模型可能难以反映煤其他一

般特性^[33]。虽然量子化学处理本身是比较精确的,并且随着计算技术的进步其精度和速度将更高,但在煤结构研究中提供给量子化学计算的原始模型的准确性和科学性相对与量子化学本身来说,尚有很大的不足;另一方面,量子化学可以很好的处理有限的分子,也可以比较方便地处理周期性的无限分子,但对于无定形的、非周期性物质有明显的困难^[34];而煤的结构恰恰大都是高度无定形的,没有明显的周期性。可以说多种量子化学计算方法和计算机的硬件水平已经为煤的反应性研究提供了较为完备的研究手段,大量有关煤反应性的实验性研究又积累了丰富的原始素材,如何合理地解决煤化学和量子化学之间的接口将是一个非常重要的问题。

参 考 文 献

- [1] 杨 频,高 飞 生物无机化学原理 北京: 科学出版社,2002 463-465
- [2] 王志中,李向东 半经验分子轨道的理论与实践 北京: 科学出版社,1981 4-14
- [3] Pople J A. 分子轨道近似方法理论 江元生译 北京: 科学出版社,1976 64-74
- [4] Dewar M S J. 戴树珊,刘有德译 有机化学分子轨道理论 北京: 科学出版社,1997 114-124
- [5] Heilbronner E, Bock H. 休克尔分子轨道模型及其应用 王宗睦,陈荫遗译 北京: 科学出版社,1982 104-110
- [6] Dewar M S J. 有机化学分子轨道理论 戴树珊,刘有德译 北京: 科学出版社,1997 549-552
- [7] Shinn J H. From Coal to Single-stage and Two-stage Products: a Reactive Model of Coal Structure Fuel, 1984, 63: 1187-1196
- [8] Hou Xijuan, Yang Jianli, Gu Yongda *et al.* Theoretical Study on the Reactivity of Coal Structure ICCS, 1999, 1: 295-298
- [9] 侯新娟,杨建丽,李永旺 煤大分子的量子化学研究 燃料化学学报,1999, 27(增刊): 142-148
- [10] Barckholtz C, Barckholtz T A, Hadad C M. C-H and N-H Bond Dissociation Energies of Small Aromatic Hydrocarbons J Am Chem Soc, 1999, 121(3): 491-500
- [11] Cody G D, Saghri-Szabo G. Calculation of the C-13 NMR Chemical Shift of Ether Linkages in Lignin Derived Geopolymers: Constraints on the Preservation of Lignin Primary Structure With Diagenesis Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1999, 63(2): 193-205
- [12] 邓伟乔,韩可利,黄建华等 苯在高温下热解机理的探讨 化学物理学报,1998, 11(4): 339-347
- [13] 王 惠,翟高红,冉新权等 炭材料用碳源化合物热解机理的理论研究 无机化学学报,2000, 16(6): 880-887
- [14] 王 惠,翟高红,冉新权等 炭前驱体热解机理的理论研究 无机材料学报,2001, 16(2): 230-236
- [15] 王 惠,杨海峰,翟高红等 碳源甲基苯热裂解机理的密度泛函动力学研究 化学学报,2001, 59(1): 17-21
- [16] 乔占平,王 惠,赵立文等 甲基苯热裂解机理的理论研究 燃料化学学报,2002, 30(1): 49-53
- [17] 王 惠,罗瑞盈,杨延清等 2,4-二甲基卤代苯热解机理的理论研究 西北大学学报(自然科学版),2001, 31(1): 33-36
- [18] 翟高红,王 惠,杨海峰等 环己烷的热解机理 物理化学学报,2001, 17(4): 348-355
- [19] 王 惠,翟高红,杨海峰等 炭前驱体 $\text{CH}_3\text{ArCH}_2\text{NH}_2$ 热解反应的热力学和动力学 DFT 研究 高等学校化学学报,2001, 22(5): 800-804
- [20] 洪三国,傅孝愿 叔-丁基醚热分解反应的量子化学研究 高等学校化学学报,1994, 15(9): 1381-1384
- [21] Kamo T, Bi Jicheng, Yamagushi H *et al.* Theoretical and Experimental Study of Influence of Non-Covalent Bond in Thermal Decomposition of Coal Model Compounds ICCS, 1999, 1: 279-282
- [22] 王曾辉,高晋生 炭素材料 上海: 华东化工学院出版社,1991 31
- [23] Chen S G, Yang R T. The Active Surface Species in A Alkali-Catalyzed Carbon Gasification: Phenolate(C-O-M) Groups vs Clusters(Particles). Journal of Catalysis, 1993, 141: 102-113
- [24] Chen S G, Yang R T. Unified Mechanism of A Alkali and A Alkaline Earth Catalyzed Gasification Reactions of Carbon by CO_2 and H_2O . Energy & Fuels, 1997, 11: 421-427

- [25] Bennett A J, McCarroll B, Messmer R P. Molecular Orbital Approach to Chemisorption on Atomic H, C, N, O and F on Graphite. *Phys Rev*, 1971, B3(3): 397-402
- [26] Montoya A, Truong T, Mondragon F *et al*. CO Desorption from Carbonyl Surfaces Species in the Gasification of Coal. *Prepr Symp Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 2001, 46(1): 215-216
- [27] Montoya A, Mondragon F, Truong T N. CO₂ Adsorption on Carbonaceous Surfaces: A Combined Molecular Modeling and Experimental Study. *Prepr Symp Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 2001, 46(1): 217-219
- [28] 陈昌国, 魏锡文, 鲜学福. 用从头计算研究煤表面与甲烷分子相互作用. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2000, 23(3): 77-79
- [29] 孙培德. 煤与甲烷气体相互作用机理的研究. *煤*, 2000, 9(1): 18-21
- [30] Sun Peide. Study on the Mechanism of Interaction for Coal and Methane Gas. *J Coal Science & Engineering*, 2001, 7(1): 58-63
- [31] Lukovits I. Harmonic Force Field Between the (001) Surface of Graphite and Adsorbed Methane. *Vib Spectros*, 1990, 1: 135-144
- [32] Stefanik Y V, Kopilets V I, Bilets'kaya G A. Computer Simulation of the Process of Coal and Methane Interaction with Air. *Geol Geokhim Goryuch Kopaln*, 2001(1): 86-91
- [33] 谢克昌. 煤的结构与反应性. 北京: 科学出版社, 2002. 85-86, 181-184
- [34] Frisch A, Frisch M J. Gaussian 98 User's Reference. Pittsburgh: Gaussian Inc 1999. 11-15

APPLICATION OF QUANTUM CHEMISTRY CALCULATION TO INVESTIGATION OF COAL REACTIVITY

Wang Baojun Zhang Yugui Qin Yuhong and Xie Kechang

(State Key Laboratory of Coal Chemistry and Technology, Taiyuan University of Technology, 030024 Taiyuan)

ABSTRACT The methods of quantum chemistry calculation generally used in the investigation on reactivity of coal are introduced in this paper. The applications of quantum chemistry calculation to the two kinds of important coal reactivity are summarized, one is the change of chemical bonds and thermodynamic parameters and the reaction kinetics during pyrolysis of coal, the other is the reaction mechanism and kinetics of coal surface structure under the action of carbon dioxide and methane. Through studies on relative work now available, the characteristics and function of quantum chemistry calculation in the investigation for coal reactivity are discussed, and it is found that the key problem about the application of quantum chemistry calculation to the investigation on the coal reactivity is how to reasonably establish and select an initial model which can represent the characteristics of the researched processes.

KEY WORDS coal, quantum chemistry calculation, pyrolysis, gasification, reactivity