

研究论文

气体与煤表面吸附作用的量子化学研究

王宝俊, 凌丽霞, 赵清艳, 章日光, 谢克昌

(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: 选用褐煤、次烟煤、高挥发分烟煤、低挥发分烟煤和无烟煤 5 种煤表面结构模型, 采用量子化学半经验方法 INDO, 从分子水平描述了 CO、O₂、H₂O(g)、CO₂、CH₄ 和 H₂ 等 6 种气体在煤表面的吸附作用, 计算了气体在煤表面的吸附能、吸附距离、吸附作用键级和净电荷变化等微观参数, 用 Morse 函数拟合了气体与煤表面的结合能曲线, 得到了气体吸附作用强弱次序为: CO 和 O₂ 最强, H₂O 和 CO₂ 次之, CH₄ 和 H₂ 最弱。

关键词: 煤; 表面; 气体; 吸附; 量子化学计算

中图分类号: O 647.32

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 04-0995-06

Quantum chemistry study on adsorption of gases on coal surface

WANG Baojun, LING Lixia, ZHAO Qingyan, ZHANG Riguang, XIE Kechang

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

Abstract: Lignite, sub-bituminous coal, high volatile bituminous coal, low volatile bituminous coal and anthracite were chosen as models of coal surface, and the adsorption of six kinds of gases on coal surface were discussed, which were CO, O₂, H₂O(g), CO₂, CH₄ and H₂. The adsorption was described on the molecular level using the semi-empirical quantum chemistry intermediate neglect of differential overlap (INDO) method. The corresponding microscopic parameters, such as adsorption energies, adsorption distances, adsorption bond orders and changes of net charge of gases on coal surface were calculated. The curves of binding energies between gases and coal surface were fitted well using the Morse function. It was indicated that the adsorption of CO and O₂ on coal surface was the strongest, the next was H₂O and CO₂, and the weakest was CH₄ and H₂.

Key words: coal; surface; gas; adsorption; quantum chemistry calculation

引 言

气体分子与煤表面的作用与煤的气化、燃烧等许多重要过程密切相关。如: 煤的气化必须经过气体在煤表面的吸附过程, 煤的燃烧过程首先是氧气

通过气流边界层在灰层中扩散^[1]等。煤是一个高度不均一的混合物, 对于煤进行分子层次的微观理论研究, 必须选择合适的分子模型。目前理论研究所采用的模型主要有: 石墨模型^[2-5]、簇模型^[6]和 Z 形煤表面结构模型^[7-8]。陈昌国等^[9]、孙培德^[10]用

2008-10-06 收到初稿, 2009-01-05 收到修改稿。

联系人及第一作者: 王宝俊 (1964—), 男, 教授。

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: 2008-10-06.

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).

从头算方法在 STO 4-31G 水平上研究了甲烷在石墨 (002) 面的吸附, 得到了吸附体系关于距离 R 的吸附势能曲线 $U(R) = E(R) - E(\infty)$ 。傅爱萍等^[6]采用从头算方法对气态水分子在 C_6H_8 原子簇模拟的石墨 (0001) 面桥位上的吸附进行了研究, 得到了水分子在不同带电情况下的石墨面上的吸附特征。Montoya 等^[11-12]用密度泛函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, 并研究了 CO_2 吸附时的碳氧复合体, 发现在 Z 形面上形成了醚和内酯基类型的碳氧复合体。用石墨和芳香簇模型来模拟煤的表面, 能够反映出煤化程度的影响, 但是不能反映出煤表面上与煤的性质密切相关的含氧结构的影响; 同时, 所截取的石墨层片局部的边缘效应的影响也可能过于明显。Z 形煤表面结构模型和作者以前所采用的边缘结构模型^[13]则有结构形式过于规整的缺点, 在处理气体吸附时所得到的计算结果与已有的实验结果有比较明显的偏差。

本文将在以往研究工作的基础上, 注意考虑煤中含氧官能团等因素, 构建关于气体分子与煤表面作用的结构模型, 用量子化学计算的方法对气体在煤表面的吸附问题进行讨论。

1 模型的选择和计算方法

1.1 煤表面结构模型的构建

本文在褐煤、次烟煤、高挥发分烟煤、低挥发分烟煤和无烟煤结构模型^[14]基础上, 结合 Wender 模型^[15]并适度简化, 用氢饱和处理截断, 得到 5 种煤表面模型 (图 1), 把它们作为煤的代表性基体来研究气体分子与煤表面的吸附作用。模型分子中碳和氧含量见表 1。

1.2 气体与煤表面作用模型

本文考虑与煤的气化过程密切相关的 6 种气体: CH_4 、 CO 、 CO_2 、 O_2 、 $H_2O(g)$ 和 H_2 。用于计算气体与煤表面作用的模型, 由煤表面模型和气

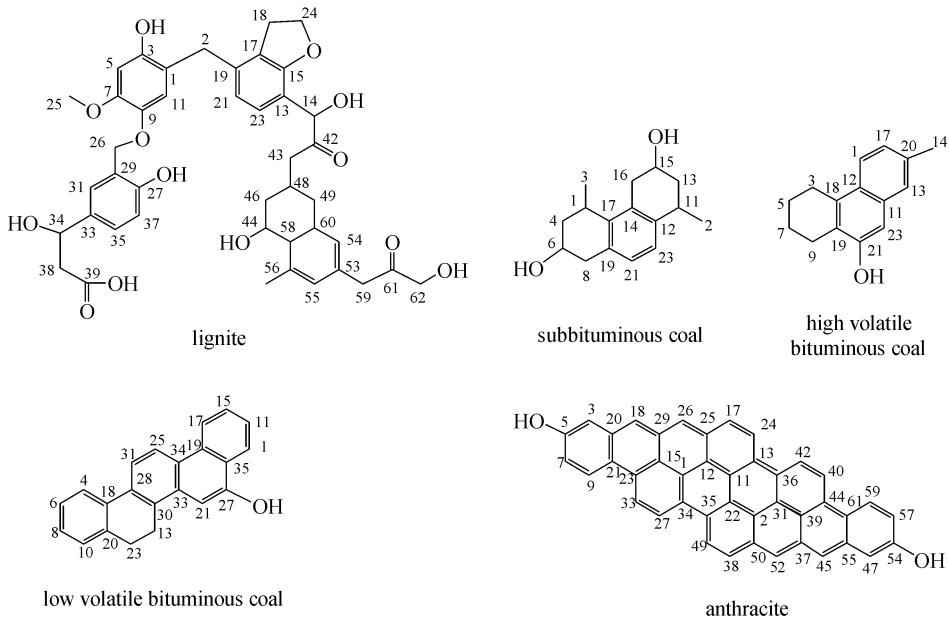


图 1 煤表面模型及碳原子编号

Fig. 1 Models of coal surface and number of carbon atoms

表 1 煤表面模型中碳和氧的含量/%

Table 1 Carbon and oxygen contents of models of coal surface/%

Coal	C	O
lignite	66.7	27.5
subbituminous coal	78.1	13.0
high volatile bituminous coal	84.9	7.5
low volatile bituminous coal	89.2	5.4
anthracite	90.6	5.8

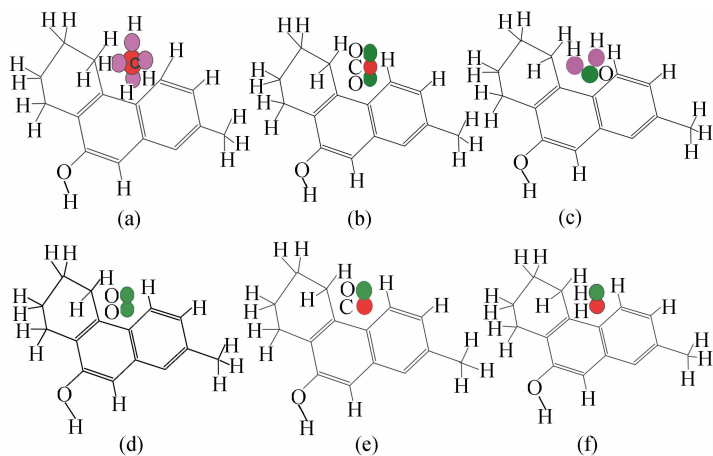


图 2 气体与高挥发分烟煤的吸附模型

Fig. 2 Adsorption models of gases on high volatile bituminous coal

(a) CH₄; (b) CO₂; (c) H₂O; (d) O₂; (e) CO; (f) H₂

体分子两部分构成，它们具有设定的空间位阻最小的构型和相互几何关系，例如 CH₄ 分子与煤表面模型中选定的某个相关碳原子以倒三角锥构型方式发生吸附作用^[16]。气体与高挥发分烟煤吸附作用的构型关系见图 2，与其他煤阶煤的吸附作用构型与之类似。

1.3 计算方法

通过平移调整气体分子在煤表面模型上的位置，可以形成针对煤表面模型中的每个碳原子的复合结构。通过调整气体分子与煤表面模型的距离 R ，可以计算吸附能等微观参数。本文将对这些复合结构一一进行计算。由于模型分子原子数和反复计算次数都较多，采用第一原理计算将导致过大的计算量，同时考虑本文侧重于计算结果的相对比较，故采用半经验量子化学计算方法。本文采用 MSI Cerius² (V4.0) 中 ZINDO • INDO/1 模块，在 SGI OCTANE 2 工作站完成计算。首先用分子力学模块 Minimizer 对构建的煤表面模型进行能量最小化处理，在此基础上再采用 INDO/1^[17] 对构型进行优化，电子状态 RHF，电荷为零，收敛指标为能量梯度（收敛阈为 5×10^{-4} ）。气体分子的结构参数均为实验测定值^[18]，在计算中不再进行优化处理。

在构型优化的基础上采用相同的参数设置，计算各种煤表面模型的单点能 E_i （下角标 i 表示本文所研究的 5 种煤表面模型）、气体分子的单点能 E_j （下角标 j 表示本文所研究的 6 种气体）以及气体分子与煤表面模型复合结构的单点能 $E_c(R)$ ，其中

R 为气体小分子与煤表面模型的距离 (nm)。根据公式

$$E(R) = E_c(R) - (E_i + E_j) \quad (1)$$

可得到结合能 $E(R)$ 。由大到小取多个 R ，可对应得到多个结合能 $E(R)$ 。多次计算后可以得到结合能曲线 $E(R)-R$ ，最低点所对应的结合能即为吸附能 E_{ad} 。在计算吸附能的过程中，还可以得到相关吸附作用的键级和净电荷变化等微观参数。

2 结果与讨论

2.1 吸附能

对本文选择的 6 种气体和 5 种煤表面模型分别组成的 30 种复合结构进行单点能计算，可以得到针对每个煤表面模型中每个碳原子的结合能曲线 $E(R)-R$ ，进而得到气体与各碳原子位点的吸附能。煤表面模型上各碳原子位点由于有不同的化学环境，其吸附能是不同的。但对某个煤表面模型各碳原子位点的吸附能求平均，可以反映煤表面模型整体的吸附性质。参与平均的位点均为碳原子，其他原子（如氧原子等）对煤表面模型分子吸附性质的影响，则认为通过它们对碳原子的影响来反映。例如，针对高挥发分烟煤可以计算得到与表面模型中碳原子一一对应的 15 个吸附能，它们的平均值即为关于某种气体的平均吸附能。以上有关假定和处理方法可以概括为“多点计算，整体平均”。按照这种方法可以得到各种气体的平均吸附能与煤阶的关系（图 3）。

从图中可以看出，O₂ 与各煤表面模型的吸附

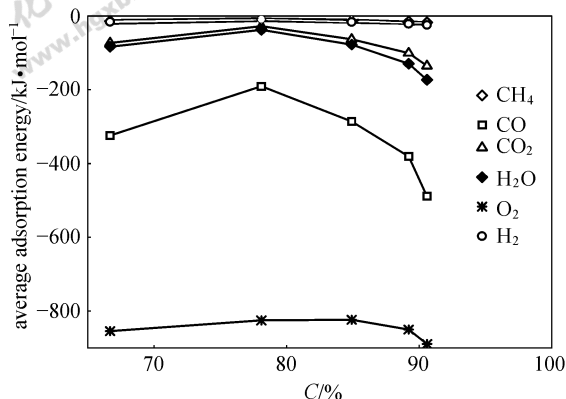


图 3 气体的平均吸附能

Fig. 3 Average adsorption energy of gases

能均明显地比其他气体大得多,这可能与 O₂ 比较特殊的电子结构^[19] (两个氧原子通过一个 σ 键和两个三电子 π 键结合) 有关系;其次是 CO;再次是吸附能相差不大的 H₂O(g) 与 CO₂;吸附能最小的是 H₂ 和 CH₄,这两种气体的吸附作用非常接近。

本文计算得到煤表面模型与 CH₄ 的吸附能平均值为 14.6 kJ · mol⁻¹,这与 Lukovits^[20] 和 Phillips 等^[21] 通过研究 CH₄ 与石墨表面的作用得出的吸附能分别为 11.8 kJ · mol⁻¹ 和 13.8 kJ · mol⁻¹ 基本一致。Busch 等^[22] 和周胜国等^[23] 对煤与 CH₄ 和 CO₂ 的等温吸附进行了研究,结果表明煤对 CO₂ 的吸附能大于 CH₄;Clarkson 等^[24] 通过实验并采用吸附速率模型计算也得出 CO₂ 在煤表面的吸附比 CH₄ 大的结论;李建武等^[25] 的研究认为,煤表面对 H₂O(g) 的吸附作用大于对 CH₄ 的吸附;徐龙君等^[26] 关于煤对气体的吸附量研究表明,气体的吸附活性为 H₂ < CH₄ < CO₂。这些实验结果从不同侧面给本文计算结果提供了证据。

2.2 吸附距离和吸附作用键级

吸附距离和吸附作用键级可以从对应于最大结合能的复合结构单点能计算输出数据中得到。采用与计算平均吸附能相同的数据处理方法可以得到气体的平均吸附距离、平均吸附作用键级与煤阶的关系(图 4、图 5)。

从图中可以看出,CO 与各煤表面模型的吸附距离均明显地比其他气体小,这可能与 CO 的比较特殊的电子结构^[19] ($\text{C} \equiv \text{O} :$) 有关系;吸附距离较大一些的是 O₂;最大的是 H₂O(g)、CO₂、H₂ 和 CH₄,这 4 种气体的吸附距离较为接近。从

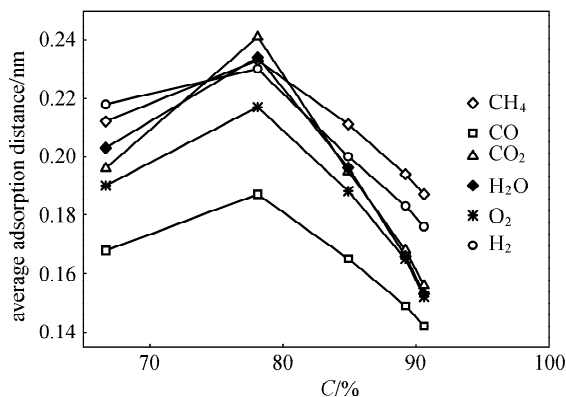


图 4 气体的平均吸附距离

Fig. 4 Average adsorption distance of gases

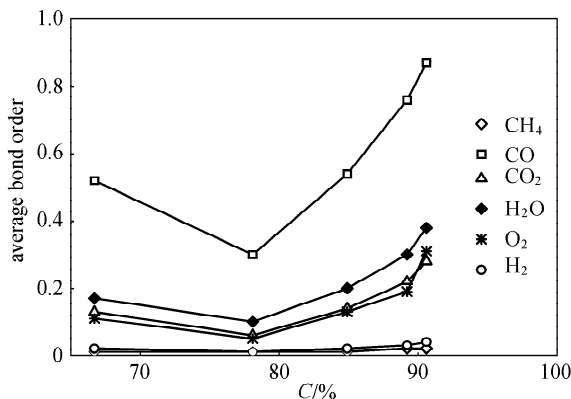


图 5 气体的平均吸附作用键级

Fig. 5 Average adsorption bond orders of gases

气体与煤表面模型形成的吸附作用键级来看,CO 形成的键级最大,可认为接近或达到了化学吸附作用的强度;H₂O(g)、CO₂ 和 O₂ 形成的键级比较接近,为物理吸附作用的强度;H₂ 和 CH₄ 形成的键级最小,属于弱的分子间作用。

2.3 净电荷的变化

表 2 中列出了气体发生吸附作用时所引起的吸附点碳原子净电荷变化的算术平均值。从表中可以看出:煤表面模型在吸附了 CH₄ 和 H₂ 后,碳原子的净电荷的变化幅度很小,仅在 10⁻³ 数量级上。而对于 CO、CO₂、H₂O(g) 和 O₂,吸附后碳原子的净电荷变化则比较明显。

从以上分析可以看出,对于气体分子来说,吸附作用的强弱显然与其分子极性有关,非极性分子 H₂ 和 CH₄ 吸附作用较弱;但同样是非极性的 O₂ 却因为其特殊的电子结构而有较强的吸附作用。从图 3~图 5 的变化趋势可见,在煤表面模型碳含量 80% 附近有一个最高点或最低点。对于煤阶的变化,这种形状的曲线是人们所熟悉的,煤的许多物

表 2 气体发生吸附时碳原子净电荷变化的算术平均值

Table 2 Arithmetical mean of net charge changes of carbon atoms when gases are adsorbed

Coal	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O(g)	O ₂	H ₂
lignite	-0.003	0.136	0.091	0.103	0.065	0.001
subbituminous coal	-0.003	0.066	0.043	0.066	0.034	0.000
high volatile bituminous coal	-0.003	0.098	0.072	0.111	0.075	0.001
low volatile bituminous coal	-0.003	0.135	0.146	0.172	0.114	0.005
anthracite	-0.003	0.104	0.168	0.193	0.168	0.003

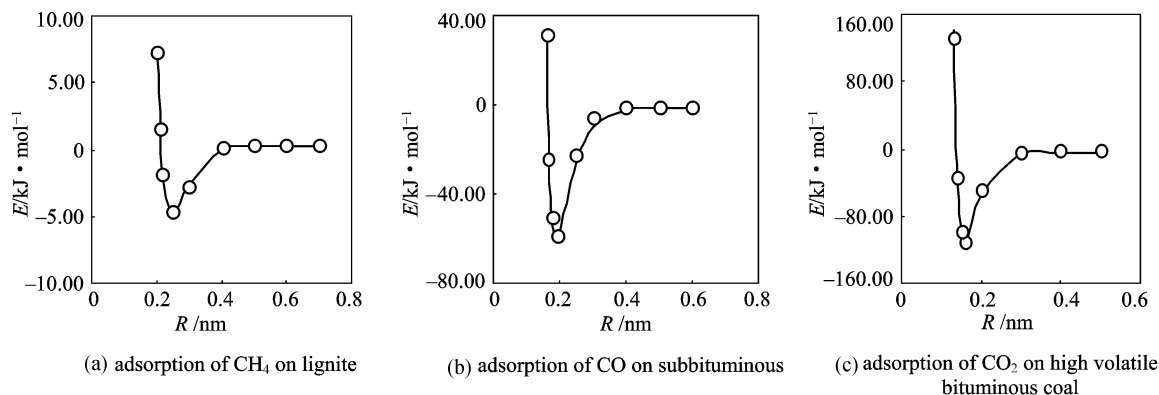


图 6 用 Morse 函数拟合结合能

Fig. 6 Curve fitting of bonding energy by using Morse function

○ quantum chemistry calculated data; — Morse function fitting data

理性质和化学性质都有这种特点。计算数据还显示，气体与芳环碳原子之间的吸附作用大于与非芳环碳原子之间的吸附作用。

2.4 Morse 函数拟合

Morse 函数常用来描述分子间势能变化，其函数形式为

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

式中 $U(R)$ 为气体吸附势能函数； D_e 为势能最小值； β 为与 Morse 函数形状有关的常数， β 值大说明分子间在较近的距离才能发生作用； R 为气体分子与吸附固体表面的距离； R_e 为势能最小值的分子间距离。

本文对煤表面模型中典型位点与气体相互作用，采用 Morse 函数对结合能曲线进行了拟合。首先以量子化学计算得到的结合能曲线为依据，估计 D_e 、 R_e 及 β 值，再通过尝试法调整这 3 个参数使 Morse 函数的曲线与计算得到的结合能曲线达到最佳相关性（图 6）。从图中计算点与拟合曲线良好的吻合程度可以看出，Morse 函数可以方便地拟合气体与煤表面模型吸附作用的结合能曲线。

3 结 论

(1) 本文所选择的包含含氧官能团的煤表面模型，可以作为量子化学计算的基础来描述气体在煤表面的吸附作用；对微观参数采用“多点计算，整体平均”的处理方法，可以比较准确和全面地描述较大的模型分子与较小的气体分子之间的作用。

(2) 根据气体在煤表面的吸附能、吸附距离、吸附作用键级和净电荷变化给出的基本信息，本文讨论的 6 种气体按照吸附作用强弱大致可以分为三组：强作用组为 CO 和 O₂，其作用接近或达到化学吸附；中等作用组为 H₂O(g) 和 CO₂，其作用为物理吸附；弱作用组为 CH₄ 和 H₂，其吸附作用非常微弱。这些计算结论与已有的众多实验结果相吻合。

(3) 量子化学计算所得到的气体与煤表面结合能曲线可以用 Morse 函数很好地拟合。

References

- [1] Chen Peng (陈鹏). Properties, Classification and Utilization of Chinese Coal (中国煤炭性质、分类和利用). Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 252

- [2] Llanos J L, Fertitta A E, Flores E S, Bottani E J. SO₂ physisorption on exfoliated graphite. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 8448-8453
- [3] Alejandro M, Truong T N, Sarofim A F. Spin contamination in Hartee-Fock and density functional theory wavefunctions in modeling of adsorption on graphite. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**: 6108-6110
- [4] Betoncini C, Odetti H, Bottani E J. Computer simulation of phenol physisorption on graphite. *Langmuir*, 2000, **16**: 7457-7463
- [5] Yang S B, Hu H Q, Chen G H. Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area. *Carbon*, 2002, **40**: 277-284
- [6] Fu Aiping (傅爱萍), Feng Dacheng (冯大诚), Deng Conghao (邓从豪). The quantum chemical study of molecular water adsorption on the bridge site of graphite surface (0001). *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 1998, **19** (5): 792-795
- [7] Marchon B, Tysoe W T, Carrazza J, Heinemann H, Somorjai G A. Reactive and kinetic properties of carbon monoxide and carbon dioxide on a graphite surface. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 5744-5749
- [8] Alejandro M, Truong T N, Sarofim A F. Application of density functional theory to the study of the reaction of NO with char-bound nitrogen during combustion. *J. Phys. Chem.*, 2000, **104**: 8409-8417
- [9] Chen Changguo (陈昌国), Wei Xiwen (魏锡文), Xian Xuefu (鲜学福). *Ab initio* study on the interaction between CH₄ and the coal surface. *Journal of Chongqing University: Natural Science Edition* (重庆大学学报: 自然科学版), 2000, **23** (3): 77-79
- [10] Sun Peide (孙培德). Study on the mechanism of interaction for coal and methane gas. *Coal (煤)*, 2000, **9** (1): 18-21
- [11] Montoya A, Truong T. CO desorption from carbonyl surfaces species in the gasification of coal. *Prepr. Symp. -Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2001, **46** (1): 215-216
- [12] Montoya A, Mondragon F. 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
- [13] Wang Baojun (王宝俊). Study on quantum chemistry of coal structure and reactivity [D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology, 2006: 75
- [14] Xie Kechang (谢克昌). Coal Structure and Its Reactivity (煤的结构与反应性). Beijing: Science Press, 2002: 89
- [15] Yan Ronglin (严荣林), Qian Guoyin (钱国胤). Molecular structure of coal and gases produced by coal oxidation. *Journal of Coal Science & Engineering (煤炭学报)*, 1995, **20** (6): 58-64
- [16] Sun Peide. Study on the mechanism of interaction for coal and methane gas. *Journal of Coal Science & Engineering*, 2001, **7** (1): 58-63
- [17] Cerius² Quantum Chemistry. San Diego: Molecular Simulations Inc., 1999: 175-182
- [18] Inorganic Chemistry Teaching Research Section of Tianjin University (天津大学无机化学教研室). Inorganic Chemistry (无机化学). 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 1992: 10
- [19] Yin Jingzhi (尹敬执), Shen Panwen (申泮文). Basic Inorganic Chemistry (基础无机化学). Beijing: People's Education Press, 1980: 326-328
- [20] Lukovits I. Harmonic force field between the (001) surface of graphite and adsorbed methane. *Vib. Spectros*, 1990, **1**: 135-144
- [21] Phillips J M, Hammerbacher M D. Methane adsorbed on graphite (I): Intermolecular potentials and lattice sums. *Phys. Rev.*, 1984, **B29** (10): 5859-5864
- [22] Busch A, Gensterblum Y, Krooss B M. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry argonne premium coals: pure components and mixtures. *Int. J. Coal Geol.*, 2003, **55**: 205-224
- [23] Zhou Shengguo (周胜国), Hou Ruiyun (侯瑞云), Guo Shumin (郭淑敏). Test method of coal absorption isothermal for bi-composition gas. *Journal of Jiaozuo Institute of Technology* (焦作工学院学报), 1996, **15** (6): 83-87
- [24] Clarkson C R, Bustin R M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study (2): Adsorption rate modeling. *Fuel*, 1999, **78**: 1345-1362
- [25] Li Jianwu (李建武), Bai Gongzheng (白公正), Lei Baolin (雷宝林), Li Jing (李静), Zhao Junfeng (赵俊峰). Adsorption characteristics and controlling factors of coal seams in Tu-Ha basin. *Coal Geology & Exploration (煤田地质与勘探)*, 2001, **29** (2): 30-32
- [26] Xu Longjun (徐龙君), Zhang Daijun (张代钧), Xian Xuefu (鲜学福). Adsorption characteristic of coal and its application. *Coal Conversion (煤炭转化)*, 1997, **20** (2): 26-31