

文章编号: 0253 - 9993 (2009) 09 - 1239 - 05

煤热化学性质的量子化学研究

王宝俊, 凌丽霞, 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: 针对不同煤阶的典型煤种褐煤、次烟煤、高挥发分烟煤、低挥发分烟煤和无烟煤, 构建了 9 种分子结构模型, 采用量子化学密度泛函计算方法, 研究了煤的稳定性、发热量和燃烧反应热力学函数等热化学性质。结果显示, 煤大分子在含碳量为 85% 附近具有较低的单位结合能、较高的发热量和反应活性。

关键词: 煤; 热化学; 量子化学计算; 分子结构模型

中图分类号: TQ530.2 **文献标识码:** A

Quantum chemistry calculation on thermochemical properties of coal

WANG Bao-jun, LING Li-xia, ZHANG Ri-guang, XIE Ke-chang

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

Abstract: Nine types of molecular structure models for typical coals at different ranks were constructed, which were lignite, sub-bituminous, high volatile bituminous, low volatile bituminous and anthracite. By using density functional method of quantum chemistry, the thermochemical properties of coal, such as the stability, calorific power and thermodynamic functions of combustion reaction were calculated based on these structure models. The results show that coal macromolecule with carbon content about 85% has lower unit binding energy, higher calorific power and higher combustion reactivity.

Key words: coal; thermochemistry; quantum chemistry calculation; molecular structure model

煤的发热量是煤热化学分析中最为重要的性质之一^[1]。对煤的发热量的实验测定已经积累了比较多的实验数据^[2-3], 也提出了一些与煤的组成相关的经验和半经验计算公式^[4]。这些研究结果主要是实验数据的积累、分类和经验公式的拟合, 与煤结构的联系主要是引入煤的元素分析数据对发热量进行修正等表观处理。化学反应的热力学函数变化可以通过高精度的量子化学计算方法得到^[5]。只要选取合适的煤分子结构模型, 就可以从微观层面研究煤的结构和反应性的关系^[6-7]。在研究主要取决于有机分子一级结构的反应时, 常常可以采用较小的芳香分子来表示煤的结构^[8-10]。本文拟构建褐煤、次烟煤、高挥发分烟煤、低挥发分烟煤和无烟煤 5 种代表性煤种的分子结构模型, 采用第一原理的量子化学密度泛函理论 (DFT) 计算方法, 从微观角度研究煤的结构和它的热化学性质。

1 模型的选择和建立

表 1 中前 6 个分子结构是一组得到广泛认可和使用的表示不同煤阶煤的分子结构模型^[11]。对于分子较大的褐煤, 由于其中已经包含了多种单键性质的桥键, 采用氢饱和法处理截断; 对于其他煤分子结构模型, 则主要采用甲基饱和法处理截断。为了简化体量较大的分子结构模型, 对褐煤从不与其他官能团连接

收稿日期: 2008-10-11 责任编辑: 柳玉柏

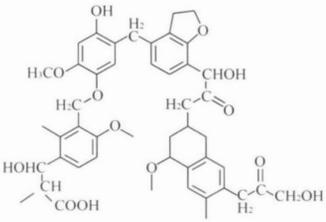
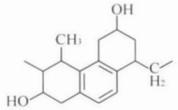
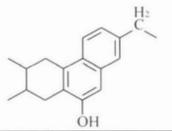
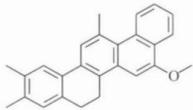
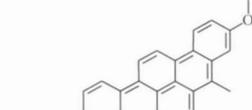
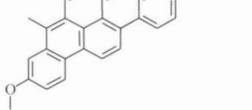
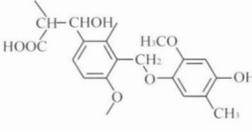
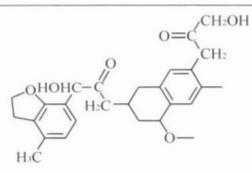
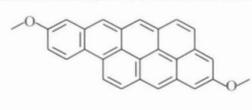
基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 基金资助项目 (2005CB221203); 国家自然科学基金资助项目 (20576087, 20776093, 50534070); 山西省自然科学基金资助项目 (2006011022)

作者简介: 王宝俊 (1964—), 男, 山西太原人, 教授, 博士生导师。Tel: 0351-6111007, E-mail: wangbaojun@tyut.edu.cn

且对分子电子分布影响最小的次甲基 (—CH₂—) 处断开, 形成 2 个简化的分子结构模型: 褐煤 L 和褐煤 R; 对无烟煤采用削减其芳香环的方法, 形成一个简化的分子结构模型: 无烟煤 S

表 1 不同煤阶煤的分子结构模型

Table 1 Molecular structure models of different coal ranks

煤种及分子式	结构单元	元素含量	分子量
褐煤 C ₄₂ H ₄₄ O ₁₃ (氢饱和)		C: 66.66% H: 5.86% O: 27.48%	原子个数: 99 化学键个数: 103 分子量: 756.79
次烟煤 C ₁₈ H ₂₆ O ₂ (甲基饱和)		C: 78.79% H: 9.55% O: 11.66%	原子个数: 46 化学键个数: 45 分子量: 274.40
高挥发分烟煤 C ₁₈ H ₂₂ O (甲基饱和)		C: 84.99% H: 8.72% O: 6.29%	原子个数: 41 化学键个数: 43 分子量: 254.37
低挥发分烟煤 C ₂₆ H ₂₄ O (甲基饱和)		C: 88.60% H: 6.86% O: 4.54%	原子个数: 51 化学键个数: 53 分子量: 352.47
无烟煤 C ₄₂ H ₂₀ O ₂ (氢饱和)		C: 90.63% H: 3.62% O: 5.75%	原子个数: 64 化学键个数: 75 分子量: 556.61
无烟煤 C ₄₄ H ₂₄ O ₂ (甲基饱和)		C: 90.39% H: 4.14% O: 5.47%	原子个数: 70 化学键个数: 81 分子量: 584.66
褐煤 L C ₁₈ H ₂₀ O ₇ (氢饱和)		C: 62.06% H: 5.79% O: 32.15%	原子个数: 45 化学键个数: 46 分子量: 348.35
褐煤 R C ₂₅ H ₂₈ O ₆ (氢饱和)		C: 70.74% H: 6.65% O: 22.61%	原子个数: 59 化学键个数: 61 分子量: 424.49
无烟煤 S C ₂₆ H ₁₄ O ₂ (氢饱和)		C: 87.13% H: 3.94% O: 8.93%	原子个数: 42 化学键个数: 47 分子量: 358.39

注: 结构式中的化学键端点表示与其他分子片断的截断, 用氢饱和或甲基饱和处理.

2 计算参数的选择和评价

所有 DFT 计算工作均使用 Cerius² 中的 Dmol³ 模块完成^[12-13]. 计算任务为几何优化 + 频率分析. 计算采用 LDA 方法, 泛函形式 PWC, 基组 MN; 优化收敛参数采用: 能量 2.00×10^{-5} (Ha), 能量梯度 1.00×10^{-2} (Ha · Bohr⁻¹), 位移 1.00×10^{-2} (Bohr); Hessian 矩阵更新方案采用 BFGS 方案, 数字积分精度采用 Coarse 关键字, 密度多极展开采用 Monopole, SCF 收敛控制采用 Coarse 关键字.

为评价计算参数的可靠性, 选择煤分子片断中常见的 5 种小分子形式 C₆H₅OH (苯酚)、C₁₀H₈ (萘)、C₂H₅OH (乙醇)、CH₃OCH₃ (二甲醚) 和 C₆H₅CH₃ (甲苯), 采用上述计算方法和参数计算了它们的标准焓和等压摩尔热容, 并与实验值^[14-15]进行了对比, 误差较小. 可以认为计算结果能够满足本文所研究的煤分子结构模型的能量相对关系.

3 结果与讨论

3.1 稳定性分析

结合能的物理含义, 是假定一定个数的自由原子通过化学关系结合为 1 mol 分子所放出的能量. 通过对表 1 中的 9 种不同煤阶煤的分子结构模型进行 DFT 计算, 由下式计算得到结合能 E_b , 即

$$E_b = - [E_c + E_{ZPV} - \sum_i n_i E_{atom}(i)], \quad (1)$$

其中, E_c 为分子结构模型几何构型优化后分子的总能量, Ha; E_{ZPV} 为分子零点振动能, Ha; n_i ($i = C, H, O$) 为分子结构模型中 C, H 和 O 原子的数目; $E_{atom}(i)$ 为对应自由原子的能量. 由于结合能不仅与分子结构模型的性质有关, 还与其大小有关, 所以结合能的绝对大小是没有意义的. 本文引入煤分子结构模型中的化学键个数、原子个数作为反映分子大小的参量, 并用这些量分别去除结合能, 得到单位结合能. 计算结果见表 2

表 2 数据显示单位结合能与煤阶呈现有规律的变化: 煤化程度最低的褐煤

和煤化程度最高的无烟煤的单位结合能较大, 而 C 含量在 85% 附近的高挥发分烟煤单位结合能较小. 这与煤的许多物理化学性质和煤阶变化的关系相符合. 笔者认为, 单位结合能可以反映煤的反应活性, 即单位结合能大的煤反应活性弱, 单位结合能小的煤反应活性强. 褐煤和无烟煤的简化模型与原模型单位结合能的计算结果基本一致, 说明本文对模型分子的简化用于单位结合能的计算上是可行的.

3.2 燃烧反应的热化学分析

DFT 计算可以得到煤的分子结构模型 (包括与燃烧反应有关的小分子) 的热力学函数, 结果见表 3. 表中给出了分子结构模型的总能量 E_c 以及常温和高温下转动、振动和平动对热力学函数熵 S 、焓 H 和 Gibbs 自由能 G 的贡献, 其中 H 和 G 包含了 E_{ZPV} , 可进而计算得到煤的分子结构模型燃烧反应的 S 和 G . 计算发现, S 均为正值且 G 均为负值, 按照热力学理论, 各种煤的快速燃烧反应 (可近似为绝热反应) 和等温等压燃烧反应将是自发的.

煤的发热量可以通过计算分子结构模型的燃烧热, 即如下反应的反应热来得到

表 2 煤的分子结构模型的单位结合能

Table 2 Unit bonding energy of molecular structure models of coal

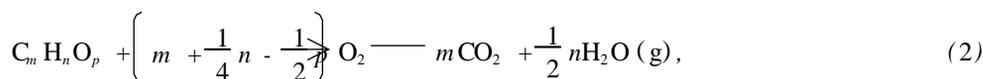
代码	煤模型分子	总能量 E_c / Ha	结合能 E_b / eV	单位结合能 / eV	
				化学键	原子
a	褐煤	-2 579.294 434 1	428.37	4.16	4.33
b	褐煤 L	-1 212.907 211 8	196.76	4.28	4.37
c	褐煤 R	-1 406.838 550 6	206.67	4.27	4.42
d	次烟煤	-841.945 130 5	163.83	3.64	3.56
e	高挥发分烟煤	-765.129 422 2	153.60	3.57	3.75
f	低挥发分烟煤	-1 067.673 336 0	203.68	3.96	3.99
g	无烟煤 (氢饱和)	-1 743.789 050 8	312.90	4.17	4.89
h	无烟煤 (甲基饱和)	-1 822.491 036 9	363.26	4.48	5.19
i	无烟煤 S	-1 137.842 830 5	215.43	4.58	5.13

注: 1 Ha = 2 625.5 kJ/mol; 1 eV = 96.485 3 kJ/mol

表 3 煤的分子结构模型的总能量和热力学函数

Table 3 The total energy and thermodynamic functions of molecular structure models

煤 种	总能量 E_c /Ha	$S^0/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$		$H^0/(kJ \cdot mol^{-1})$		$G^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	
		298.15 K	1 000 K	298.15 K	1 000 K	298.15 K	1 000 K
褐煤	- 2 579.294 434 1	745.735	1 942.418	1 978.802	2 726.545	1 756.460	784.128
褐煤 L	- 1 212.907 211 8	429.969	1 037.992	875.674	1 206.113	724.911	168.117
褐煤 R	- 1 406.838 550 6	561.058	1 284.203	1 195.306	1 646.488	1 028.779	362.284
次烟煤	- 841.945 130 5	428.898	802.261	1 141.491	1 373.063	1 013.616	570.802
高挥发分烟煤	- 765.129 422 2	431.822	785.111	986.683	1 205.611	857.933	420.500
低挥发分烟煤	- 1 067.673 336 0	499.339	976.349	1 172.445	1 467.392	1 023.565	491.043
无烟煤(氢饱和)	- 1 743.789 050 8	636.160	1 390.038	1 273.409	1 740.623	1 083.735	350.586
无烟煤(甲基饱和)	- 1 822.491 036 9	764.199	1 744.435	1 368.666	1 975.287	1 140.776	230.852
无烟煤 S	- 1 137.842 830 5	544.037	1 095.070	786.868	1 127.249	624.663	32.179
O ₂	- 149.186 794 3	201.627	238.455	21.527	43.175	- 38.589	- 195.656
H ₂ O(g)	- 75.837 797 3	195.008	241.120	66.547	93.751	8.406	- 147.369
CO ₂	- 186.993 316 2	216.547	255.412	36.016	59.091	- 28.547	- 196.317



由表 3 可得到反应的 E_c 。考虑反应前后的 H^0 ，可把 H^0 作为修正值，通过下式得出反应的燃烧热： $H_c = E_c + H^0$ 。

煤分子结构模型的燃烧反应热 H_c 的绝对值用分子量折算为 MJ/kg 后即为相关煤种的发热量 (表 4)。从表中发热量计算值与实验值^[1]的比较，可以发现 9 种煤的分子结构模型的发热量随煤阶的变化关系与实验数据较好地吻合，其中高挥发分烟煤和低挥发分烟煤的发热量比较准确地落到了实验数值范围内。褐煤和无烟煤发热量与实验数据相比则有比较明显的差别，但它们的简化模型与原模型发热量的计算结果比较一致。这说明本文对文献分子结构模型的简化在发热量计算上是可行的。从发热量与煤阶的关系 (图 1) 可以发现，计算发热量的变化趋势符合煤的发热量和其他性质的一般变化规律^[1]，在含碳量为 85% 附近煤的发热量最大。

4 结 论

(1) 本文建立的关于煤的热化学性质的分子结构模型采用 DFT 计算方法，可以针对不同煤阶煤的稳定性、发热量和燃烧反应热力学函数等热化学性质，得到与实验事实一致的结果。

(2) 完全从煤的微观结构出发定义并计算得到单位结合能，可以反映煤的反应活性，即单位结合能大的煤

表 4 煤分子结构模型的计算发热量与煤的实验发热量^[1]

Table 4 Calculated and experimental calorific values of structure models of coal

煤 种	计算发热量 / (MJ · kg ⁻¹)		$Q_{gr, v, daf}$ / (MJ · kg ⁻¹)	
	- E_c	- H_c		
		298.15 K		1 000 K
褐煤	19.672	19.676	19.923	
褐煤 L	16.635	16.582	16.770	25.12 ~ 30.56
褐煤 R	19.680	19.650	19.936	
次烟煤	36.242	36.731	36.626	32.24 ~ 35.59
高挥发分烟煤	36.449	36.848	36.857	35.17 ~ 37.05
低挥发分烟煤	34.567	34.895	35.038	34.96 ~ 36.63
无烟煤(氢饱和)	25.944	26.097	26.496	
无烟煤(甲基饱和)	22.106	22.174	22.731	32.24 ~ 36.22
无烟煤 S	21.320	21.315	21.781	

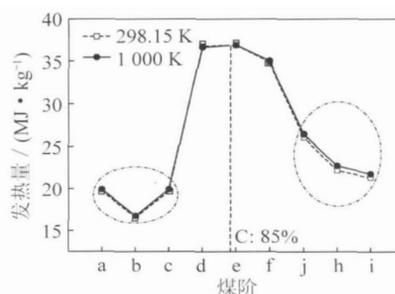


图 1 发热量与煤阶的关系

Fig. 1 The relationship between the calorific value and coal rank

反应活性弱, 单位结合能小的煤反应活性强.

(3) 基于煤的微观结构的热化学计算结果与实验数据和已有的煤化学结论基本吻合, 说明煤在含碳量为 85% 处的许多物理和化学性质具有极大值或极小值的特点是煤分子的本质微观结构特点决定的; 也说明尽管煤的组成和结构十分复杂, 但是应用量子化学计算的方法, 通过合理的煤分子结构模型来研究煤的反应特征是可行的.

参考文献:

- [1] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 22 - 42, 89.
Xie Kechang Coal structure and its reactivity [M]. Beijing: Science Press, 2002: 22 - 42, 89.
- [2] 陈文敏. 煤的发热量和计算公式 (2版) [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1993: 89.
Chen Wenmin Coal caloric power and its calculation formula (2nd ed) [M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 1993: 89.
- [3] 吕永康. 等离子体热解煤制乙炔及热力学和动力学分析 [D]. 太原: 太原理工大学, 2003: 68 - 73.
Lü Yongkang Acetylene production from coal in plasma pyrolysis and analysis of the thermodynamics and kinetics [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2003: 68 - 73.
- [4] 虞继舜. 煤化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 61.
Yu Jishun Coal chemistry [M]. Beijing: Metallurgy Industrial Press, 2000: 61.
- [5] 王宝俊, 魏贤勇, 谢克昌. 用密度泛函方法研究 N - 甲基吡咯烷酮与二硫化碳的反应 [J]. 化工学报, 2004, 55 (4): 569 - 574.
Wang Baojun, Wei Xianyong, Xie Kechang Study on reaction of N - Methyl - 2 - Pyrrolidinone with carbon disulfide using density functional theory [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, 55 (4): 569 - 574.
- [6] Ades H F, Subbaswamy K R. Theoretical modeling of colliquifaction reactions of coal and polymers [J]. Fuel Processing Technology, 1996, 49: 207 - 217.
- [7] Sato Y, Inaba A, Uemasu I. Molecular orbital study of the effect of hydrogen donating solvent on the coal liquefaction [A]. ICCS [C]. 1985, 1: 730 - 733.
- [8] 降文萍, 崔永君, 张群, 等. 不同变质程度煤表面与甲烷相互作用的量子化学研究 [J]. 煤炭学报, 2007, 32 (3): 292 - 295.
Jiang Wenping, Cui Yongjun, Zhang Qun, et al The quantum chemical study on different rank coals surface interacting with methane [J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32 (3): 292 - 295.
- [9] 王继仁, 邓存宝, 邓汉忠. 煤与瓦斯突出微观机理研究 [J]. 煤炭学报, 2008, 33 (2): 131 - 135.
Wang Jiren, Deng Cunbao, Deng Hanzhong Study on the microscopic mechanism for coal-gas outburst [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33 (2): 131 - 135.
- [10] 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.
- [11] 朱培之, 高晋生. 煤化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 129.
Zhu Peizhi, Gao Jinsheng Coal chemistry [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984: 129.
- [12] Delley B. An all electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. J. Chem. Phys., 1990, 92 (1): 508 - 517.
- [13] Delley B. From molecules to solids with the Dmol³ approach [J]. J. Chem. Phys., 2000, 113 (18): 7756 - 7764.
- [14] David R L. CRC hand book of chemistry and physics (82nd ed) [M]. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [15] Atkins P, Paul J D. Physical chemistry (7th ed) [M]. Oxford: Oxford University Press, 2002: 1076 - 1084.