4月

2014 年

信 晶 孙保民 朱恒毅 等. 煤焦边缘模型异相还原 NO 的 Mayer 键级变化分析 [J]. 煤炭学报 2014 39(4):771-775. doi: 10. 13225/j. enki. jccs. 2013. 1308

Xin Jing Sun Baomin Zhu Hengyi et al. Variation analysis of Mayer bond order during the heterogeneous reduction reaction between NO and char edge models [J]. Journal of China Coal Society 2014 39(4):771-775. doi: 10.13225/j. cnki. jccs. 2013.1308

# 煤焦边缘模型异相还原 NO 的 Mayer 键级变化分析

### 信 晶 孙保民 朱恒毅 ,尹书剑 张振星 ,钟亚峰

(华北电力大学电站设备状态监测与控制教育部重点实验室,北京 102206)

摘 要: 为掌握煤焦对 NO 异相还原反应规律,揭示焦炭氮迁移转化的微观机理,选取 armchair 型含氮煤焦边缘模型和 zigzag 型煤焦边缘模型作为研究对象,基于密度泛函理论计算各个键的 Mayer 键级,研究上述各煤焦边缘模型化合物对 NO 气体异相吸附、还原和解吸的过程。结果表明: NO 气体分子以 side-on 形式与 armchair 型含氮煤焦边缘模型发生异相还原反应,N—O 键的 Mayer 键级 达到最小值 0.984 6,受热时 N—O 键容易发生断裂,最终释放出 N<sub>2</sub> 和 CO; 两个 NO 气体分子与 zigzag 型煤焦边缘模型发生异相还原反应,一个 NO 分子以 side-on 形式吸附在煤焦边缘模型表面, 进而形成一个五元环中间体,此时 O<sub>4</sub>—N<sub>5</sub> 键级为最小值 1.002 5,而另一个 NO 分子会以 O-down 的模式吸附在 C<sub>3</sub> 键位上,反应最终释放 N<sub>2</sub>; Mayer 键级理论可以有效地研究分子水平条件下煤焦 边缘模型对 NO 异相还原反应的机理。

关键词: 煤焦; NO; 异相还原; Mayer 键级

中图分类号: TQ534 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2014) 04-0771-05

## Variation analysis of Mayer bond order during the heterogeneous reduction reaction between NO and char edge models

XIN Jing SUN Bao-min ZHU Heng-yi ,YIN Shu-jian ZHANG Zhen-xing ZHONG Ya-feng

(Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment ,Ministry of Education ,North China Electric Power University ,Beijing 102206 ,China)

**Abstract**: In order to master the rules of heterogeneous reduction between NO and char edge models and to reveal the microcosmic mechanisms of migration and transformation for char nitrogen the processes of heterogeneous adsorption , reduction and desorption of NO on the char edge model compounds in armchair and zigzag configurations were researched. The algorithm of density functional theory was applied to calculate each bond's Mayer bond order. The results indicate that N<sub>2</sub> and CO are released in the process of heterogeneous reduction reaction of NO on the char edge model surface in armchair configuration. The Mayer bond order of N—O is the minimum( 0.984 6) so the bond of N—O is prone to be broken under a certain temperature. N<sub>2</sub> is produced in the process of heterogeneous reduction reaction of two NO molecules on the char edge model in zigzag configuration. One NO molecule is adsorbed on the surface of char edge model in zigzag configuration by the side-on form and then an intermediate with five-membered ring is formed. The Mayer bond order of O<sub>4</sub>—N<sub>5</sub> is the minimum( 1.002 5) at the moment. The other NO molecule is adsorbed to research the heterogeneous reduction reaction mechanisms of NO on the char edge model is surface at the molecular level.

作者简介:信 晶(1985—) , 周, 内蒙古乌海人,博士研究生。Tel: 010-61773374, E-mail: xinjing@ ncepu. edu. cn

收稿日期: 2013-09-12 责任编辑: 张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51206047)

Key words: char; nitric oxide; heterogeneous reduction; Mayer bond order

我国是以煤炭为主的能源大国 在我国的能源消费结构中煤炭所占比例最高<sup>[1]</sup>。燃煤电站以煤炭作为主要的动力燃料 在获得一定经济回报的同时也带来不同程度的环境污染。氮氧化物( $NO_x$ )是燃煤电站主要的大气污染物之一  $NO_x$  不仅会引发酸雨和光化学污染,还会对人体的健康带来不可估量的危害<sup>[2-3]</sup>。为此国家环保部在新修订的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)中规定,自 2012-01-01 起火电厂燃煤锅炉  $NO_x$  排放浓度不得超过100 mg/m<sup>3</sup>(特殊燃煤锅炉  $NO_x$  的排放浓度不得超过200 mg/m<sup>3</sup>),这与之前发布的  $NO_x$  排放量限值相比严格了许多。

为了应对如此严格的 NO<sub>x</sub> 排放标准,各类低 NO, 燃烧技术和烟气脱硝工艺<sup>[4]</sup>倍受人们青睐。除 此之外 虽然煤中挥发分氮的转化机理已经相对明 确,但是焦炭氮与不同组分反应的机理仍存在争议, 特别是煤焦对于 NO, 的异相还原作用已引起国内外 学者的不断关注<sup>[5]</sup>。煤焦对 NO 的转化存在两方面 的作用<sup>[6]</sup>:一方面煤焦内部的含氮基团会转化成 NO,或煤焦吸附 NO 前驱体(HCN,NH<sub>3</sub>),为前躯体 转化为 NO 提供场所; 另一方面,煤焦通过吸附作用 使 NO 到其表面并直接和 NO 反应将 NO 还原为 N2、 或煤焦为 NO CO 和 NH 基等之间的还原反应提供场 所。可以看出,上述两方面的作用是一个竞争的过 程 若能从反应微观角度明确煤焦异相还原 NO 的中 间产物和作用机制 就可以指导实践控制相关反应条 件 使反应朝着有利于煤焦异相还原 NO 的方向进 行 最终为 NO<sub>x</sub> 排放控制做出实际贡献。

已有不少文献<sup>[7-8]</sup>报道了煤焦对 NO 的异相还原 反应作用 其普遍规律可概括为

2C( ·) + NO  $\longrightarrow$  C( N) + C( O) ( 或 CO) ( 1)

 $C(N) + NO \longrightarrow N_2 + C(O)(或CO)$  (2) 其中,C(·),C(N),和C(O)分别代表碳活性位、表 面碳氮组分和表面碳氧组分。张超群等<sup>[9]</sup>研究发 现,煤焦与 NO 的异相反应动力学分析主要包括吸 附、解析和表面反应,当温度超过400 ℃时,NO 被化 学吸附在煤焦表面上形成C(N)和C(O)的混合物。 而 Rodriguez 等<sup>[10]</sup>认为,煤焦对 NO 的还原只发生在 温度较高(>1 300 K)的条件下。

由于 NO 与煤焦反应是异相反应加之煤焦结构 复杂,通过试验来探究该反应路径存在一定的难度, 且不同试验环境得到的结果往往不一致。随着量子 化学理论的发展和计算机技术的进步,使得运用量子 化学理论<sup>[2,11]</sup>对煤热解反应性等方面进行计算分析 成为可能。孟韵等<sup>[12]</sup>应用密度泛函理论,以键的 Mulliken 重叠布居数为判据,研究了煤中吡啶型氮和 吡咯型氮的热解过程,得出了吡啶型氮和吡咯型氮热 解时 C—N 键强度较弱,是热解的引发键结论。袁 帅<sup>[13]</sup>通过 Mayer 键级理论探究了结构较为简单的吡 啶型和吡咯型焦炭氮的热解机理,分析出了吡啶型和 吡咯型焦炭氮热解过程。张秀霞<sup>[14]</sup>利用过渡态理论 对 armchair 型含氮煤焦边缘模型和 zigzag 型煤焦边 缘模型异相还原 NO 机理进行研究。但是,结构较为 复杂的煤焦边缘模型与 NO 异相还原反应过程中 Mayer 键级的变化分析及该键级变化如何判断出反 应产物的研究报道较为有限。

本文选取 armchair 型含氮煤焦边缘模型和 zigzag 型煤焦边缘模型化合物作为研究对象,通过密度泛函 理论计算各个键的 Mayer 键级大小,研究上述各模型 化合物对 NO 气体异相吸附、还原和解吸的过程,其 中经历 C—N 键断裂、原子电荷变化以及六元环重组 成五元环等过程,最后得到了所选煤焦边缘模型化合 物异相还原 NO 产生  $N_2$  的结论。

煤焦模型和计算方法

#### 1.1 煤焦边缘模型的选择

研究发现,高温热解后的煤焦等碳氢燃料绝大部 分是由大量芳香环结构组成,其中芳香环簇经核磁共 振分析发现是由 3 ~ 7 个小石墨微晶单元堆积而  $d^{[15]}$ 。Espinal 等<sup>[16]</sup>加入了吡啶型氮(N-6)所得到 的简化煤焦模型对煤气化过程中释放 NH<sub>3</sub> 的过程得 到了很好的解释。Sendt 等<sup>[17]</sup>选用由 6 个苯环组合 而成的 armchair 模型来简化模拟煤焦得到了与实验 相吻合的结果。因此本文选用具有 6 个苯环且边缘 具有吡啶型氮的 armchair 煤焦边缘模型( $C_{21}H_8N$ )来 模拟含氮煤焦异相还原 NO 的整个过程,其分子结构 式如图 1(a) 所示,为方便阐述对其中部分原子进行 编号。

Chen 等<sup>[18]</sup>把不同结构的模型进行计算比较发现,由 7 个苯环组成的具有 zigzag 结构的煤焦边缘模型也满足研究需要。Zhang 等<sup>[19]</sup>选用具有 zigzag 结构的  $C_{24}$  H<sub>9</sub>和  $C_{24}$  H<sub>8</sub>N 模型分别进行了煤焦还原 NO 和焦炭氮的氧化机理探究。因此,本文也选用分子式为  $C_{24}$  H<sub>9</sub>的 zigzag 结构模型来模拟煤焦异相还原 NO 的过程,其分子结构式如图 2(a) 所示,为了便于描述也对其中一部分原子进行编号。

0.984 6

相关文献报道发现<sup>[20]</sup>,NO 最倾向以 side-on 模的吸附及后续反应也采取 side-on 模式进行模拟研式吸附在煤焦表面,因此,本文对两种煤焦边缘模型究。









图 1 Armchair 型含氮煤焦边缘模型与 NO 反应过程示意

Fig. 1 Processes diagram of the reaction between NO and the char edge model containing a nitrogen in armchair configuration



图 2 zigzag 型煤焦边缘模型与两个 NO 分子反应过程示意



#### 1.2 计算方法

Mayer 键级的概念是由科学家 Mayer 在 1986 年 提出的<sup>[13,21]</sup>,其基本原理认为: Mayer 键级大小可以 表征分子结构中键的相对强弱<sup>[21]</sup>。因此可通过计算 Mayer 键级大小来判断 NO 气体与煤焦从吸附到还原 过程中各键的断裂位置,进而分析出煤焦对 NO 的异 相还原机理。本文基于密度泛函理论,采用 Dmol<sup>3</sup> 模 块对两种煤焦边缘模型及中间的产物进行结构优化, 之后计算了各个煤焦边缘模型中各键的 Mayer 键级。

Dmol<sup>3</sup> 模块的计算参数设置如下: 泛函及修正方 法为 GGA/BLYP; 计算精度选择 fine; 采用加极化函 数展开的双数值基组( DNP) 处理价电子波函数<sup>[22]</sup>; 自洽场( SCF) 的总能量收敛极限为 1.0×10<sup>-6</sup> Ha; 对 体系中所有原子进行全电子计算,所有计算均考虑自 旋非限制性(Spin: unrestricted)<sup>[23]</sup>; 多重度设为自动(Multiplicity: Auto); 对于反应中涉及的分子均采 用相同水平的理论基组进行计算。

此外,所得简化模型中去掉具有活性位的 C 原 子上的氢,反应过程中只标出主要的 C—C,C—N, C—O和 N—O等键的 Mayer 键级,其他构成分子骨 架的 C—C,C—H,N—H和 O—H 键的 Mayer 键级不 标出。

#### 2 计算结果与讨论

### 2.1 armchair 型含氮煤焦边缘模型异相还原 NO

NO 气体分子与 armchair 型含氮煤焦边缘模型发 生还原反应后释放  $N_2$  和 CO 的整个反应路径如图 1(b)~(g) 所示。图1(b)为 NO 气体分子以 side-on 形式吸附在 armchair 型含氮煤焦边缘,可以观察到吸 附后 N-O 键的 Mayer 键级最小(0.984 6),因此受 热时 N-O 键容易发生断裂;将 N-O 键断开后进行 结构优化 再次进行 Mayer 键级的计算得到图 1(c)。 从图 1(c) 可知 ,C3-N4(0.644 2) 键的键级最小 ,容 易发生断裂; 当 C<sub>3</sub>—N<sub>4</sub> 键断开后进行几何优化可以 得到两种稳定的中间体,分别为图1(d)和(f)。其中 图 1(e) 为  $C_3$ — $N_4$  键断裂后  $N_4$  与  $C_6$  成键时的不稳 定中间体结构,将其结构优化可以得到图1(f)。从 图 1(d) 看出,C1-C3(0.978 8),C2-C3(0.924 2), N<sub>4</sub>--C<sub>5</sub>(1.013 8) 键级相对较小,热解过程中容易发 生断裂释放出 CO 和 N<sub>2</sub>,生成含有5个苯环的煤焦边 缘模型图 1(g)。从图 1(f)发现 C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>(1.003 5), C3-C5(1.028 3), N4-C6(1.050 3) 键级相对较小, 热解过程中容易发生断裂释放出 CO 和 N,同样生成 具有 5 个苯环稳定结构的化合物( 图 1( g) ) 。此过程 与张秀霞[14] 用过渡态原理分析所得到的结论相吻 合 进而验证了通过 Mayer 键级判断 NO 被煤焦异相 还原的准确性。

#### 2.2 zigzag 型煤焦边缘模型异相还原 NO

煤焦表面不仅可以和一个 NO 发生反应使煤焦 中的氮被还原为 N<sub>2</sub>,还会和周围环境中多个 NO 分 子发生吸附、还原,最终释放 N<sub>2</sub>的反应。为了研究上 述过程的转化机制,本节模拟了 zigzag 型煤焦边缘模 型和两个 NO 发生异相还原的过程。

zigzag 型煤焦边缘模型与 NO 的反应路径如图 2 所示,其中对 3 个主要的活性碳点位进行编号。该还 原反应第 1 步为一个 NO 分子以 side-on 形式吸附在 煤焦边缘模型表面进而形成一个五元环中间体(图 2(b))此时  $O_4$ — $N_5$  键级最小(1.002 5),两者之间 趋于分离;此后第 2 个 NO 分子会以 O-down 的模式 吸附在  $C_3$  键位上,生成稳定的中间体(图 2(c)); O<sub>4</sub>—N<sub>5</sub> 键断裂后 N<sub>5</sub> 与 N<sub>7</sub> 相互吸引形成六元环,结 构优化形成稳定的中间体 M3(图 2(d));从 M3 可以 看到 O<sub>6</sub>—N<sub>7</sub> 的 Mayer 键级为最小值 0.256 7,先发生 断裂 继续进行结构优化得到稳定中间体 M4(图 2(e));从 M4 观察到 C<sub>2</sub>—N<sub>5</sub> 键级最小(0.955 8) 热 解时容易发生断裂释放出来 N<sub>2</sub>;释放出 N<sub>2</sub> 后剩余的 物质经优化得到稳定结构(图 2(f))。整个还原过程 中的断键位置、中间体、产物与张秀霞<sup>[14]</sup>采用的过渡 态理论分析的结果相一致。

#### 2.3 两类边缘模型比较

从 NO 气体分子吸附的过程进行比较, armchair 型含氮煤焦边缘模型由于本身含有一个 N 原子,因 此可与一个 NO 气体分子发生异相还原反应, N 和 O 同时被吸附在活性点位上; 而 zigzag 型煤焦边缘模型 由于未含氮, 故需要两个 NO 气体分子与之反应,虽 然也是顶端吸附,但由于活性点位限制,第 2 个 NO 气体分子采用了 O-down 的模式来吸附。

从模型的反应过程进行比较, armchair 型含氮煤 焦边缘模型的吸附过程包括六元环的开环以及五元 环的重组,这与文献[14]描述过程相符;但 zigzag 型 煤焦边缘模型没有经历这样的过程。

结 论

(1) NO 气体分子与 armchair 型含氮煤焦边缘模 型发生异相还原反应的第 1 步为 NO 气体分子以 side-on 形式吸附在模型化合物含氮点位上 N—O 键 的 Mayer 键级达到最小值 0.984 6,受热时 N—O 键 容易发生断裂 最终释放出来  $N_2$  和 CO。

(2) 两个 NO 气体分子与 zigzag 型煤焦边缘模型 发生异相还原反应的第1步为一个 NO 分子以 sideon 形式吸附在煤焦边缘模型表面进而形成一个五元 环中间体 此时  $O_4$ — $N_5$  键级为最小值 1.002 5,而第 2 个 NO 分子会以 O-down 的模式吸附在  $C_3$  键位上, 反应最终释放  $N_2$ 。

(3) 在煤分子热解过程中,其内部所包含的苯环 处于一个相对稳定的状态,很难发生键的断裂,但位 于煤分子边缘(side-on)的 C—C 单键、C—N 单键是 弱键。通过密度泛函算法计算这些边缘弱键点位的 Mayer 键级,将 Mayer 键级较小的键位认为是较易断 键的点位,这样的处理方法行之有效。通过 Mayer 键 级的变化分析可以快速明确整个反应的可能产物,以 此用于预测相类似化合物可能的反应路径,为下一步 煤焦对 NO 异相还原特性试验及 NO<sub>x</sub> 控制提供理论 参考。

#### 参考文献:

[1] 付兴民 涨玉秀,郭战英,等. 炼焦煤尾煤热解特性及动力学研究[J]. 煤炭学报 2013 38(2): 320-325.

Fu Xingmin Zhang Yuxiu ,Guo Zhanying ,et al. Characteristics and kinetics of the pyrolysis of coking coal tailings [J]. Journal of China Coal Society 2013 38(2): 320–325.

- [2] 张秀霞 周志军 周俊虎 等. O<sub>2</sub> 氧化含氮焦炭释放 CO 和 NO 的 量子化学研究[J]. 煤炭学报 2011 36(1):129-134. Zhang Xiuxia Zhou Zhijun Zhou Junhu *et al.* A quantum chemistry study of CO and NO desorption from oxidation of nitrogen-containing char by oxygen [J]. Journal of China Coal Society ,2011 ,36(1): 129-134.
- [3] 苏亚欣 苏阿龙 成 豪. 金属铁直接催化还原 NO 的实验研究
   [J]. 煤炭学报 2013 38(S1): 206-210.
   Su Yaxin Su Along Cheng Hao. Experimental study on direct cata-

lytic reduction of NO by metallic iron [J]. Journal of China Coal Society 2013 38(S1): 206–210.

- [4] 李 兵 涨立强 蔣海涛 等. 粉末活性炭低温吸附氧化 NO 动力 学研究[J]. 煤炭学报 2011 36(12): 2092-2096.
  Li Bing Zhang Liqiang Jiang Haitao et al. Study on kinetics of adsorption and oxidation of NO over powder activated carbon[J]. Journal of China Coal Society 2011 36(12): 2092-2096.
- [5] Molina A ,Murphy J J ,Winter F ,et al. Pathways for conversion of char nitrogen to nitric oxide during pulverized coal combustion [J]. Combustion and Flame 2009 ,156(3):574-587.
- [6] Thomas K M. The release of nitrogen oxides during char combustion[J]. Fuel ,1997 ,76(6):457-473.
- [7] Glarborg P Jensen A D Johnsson J E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems [J]. Progress in Energy and Combustion Science 2003 29(2):89-113.
- [8] Pevida C ,Arenillas A ,Rubiera F et al. Heterogeneous reduction of nitric oxide on synthetic coal chars [J]. Fuel 2005 84(17): 2275-2279.
- [9] 张超群 *法*秀民 ,黄庠永 ,等. 煤焦吸附 NO 特性与红外光谱分析 [J]. 化工学报 2007 *5*8(3):581-586.

Zhang Chaoqun Jiang Xiumin Huang Xiangyong et al. Characteristics of adsorption of NO gas on coal char and FTIR analysis [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(3):581–586.

- [10] Rodriguez-Mirasol J , Ooms A C , Pels J R , et al. NO and N<sub>2</sub>O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions
   [J]. Combustion and Flame ,1994 ,99(3-4):499-507.
- [11] 王宝俊,凌丽霞,章日光,等. 煤热化学性质的量子化学研究
  [J]. 煤炭学报 2009 34(9):1239-1243.
  Wang Baojun, Ling Lixia Zhang Riguang et al. Quantum chemistry calculation on thermochemical properties of coal [J]. Journal of China Coal Society 2009 34(9):1239-1243.
- [12] 孟 韵 居学海 ,肖鹤鸣. 密度泛函理论研究煤中有机氮的热解

机理[J].南京理工大学学报(自然科学版) 2008 32(2):241-247.

Meng Yun Ju Xuehai ,Xiao Heming. Density function theory studies on reaction mechanism of organic nitrogen during coal pyrolysis [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology( Natural Science) 2008 32(2):241-247.

[13] 袁 帅. 煤、生物质及其混合物的快速热解及过程中氮的迁移[D]. 上海: 华东理工大学 2012.

Yuan Shuai. Rapid pyrolysis of coal ,biomass ,and coal/biomass blends ,and nitrogen evolution during rapid pyrolysis [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology 2012.

[14] 张秀霞. 焦炭燃烧过程中氮转化机理与低 NO<sub>x</sub> 燃烧技术的开发[D]. 杭州: 浙江大学 2012.

Zhang Xiuxia. Nitrogen conversion mechanism during char combustion and development of low  $NO_x$  technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University 2012.

- [15] Perry S T ,Hambly E M ,Fletcher T H ,et al. Solid-state 13C NMR characterization of matched tars and chars from rapid coal devolatilization [J]. Proceedings of the Combustion Institute 2000 28(2): 2313-2319.
- [16] Espinal J F , Truong T N Mondragón F. Mechanisms of NH<sub>3</sub> formation during the reaction of H<sub>2</sub> with nitrogen containing carbonaceous materials [J]. Carbon 2007 45(11): 2273-2279.
- [17] Sendt K, Haynes B S. Density functional study of the chemisorption of O<sub>2</sub> on the zigzag surface of graphite [J]. Combustion and Flame, 2005 ,143(4):629-643.
- [18] Chen N, Yang R T. Ab initio molecular orbital calculation on graphite: selection of molecular system and model chemistry [J]. Carbon , 1998 36(7-8): 1061-1070.
- [19] Zhang X Zhou Z Zhou J et al. Density functional study of NO desorption from oxidation of nitrogen containing char by O<sub>2</sub> [J]. Combustion Science and Technology 2012 ,184(4):445-455.
- [20] Kyotani T ,Tomita A. Analysis of the reaction of carbon with NO/ N<sub>2</sub>O using Ab initio molecular orbital theory [J]. The Journal of Physical Chemistry B ,1999 ,103(17): 3434-3441.
- [21] Mayer I. Bond orders and valences from ab initio wave functions
   [J]. International Journal of Quantum Chemistry ,1986 ,29 (3): 477-483.
- [22] Kovacevic N ,Kokalj A. DFT study of interaction of azoles with Cu(111) and Al(111) surfaces: role of azole nitrogen atoms and dipole-dipole interactions [J]. The Journal of Physical Chemistry C 2011 ,115(49): 24189-24197.
- [23] 吴 刚 郝宁眉 廉兵杰 等. 吡啶类缓蚀剂及其在 Al(111) 表 面吸附行为的密度泛函理论分析[J]. 化工学报 2013 64(7): 2565-2572.

Wu Gang Hao Ningmei Lian Bingjie et al. Density functional theory analysis on pyridine corrosion inhibitors and adsorption behavior on Al (111) [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China) 2013 64(7): 2565–2572.