

文章编号:0253-9993(2011)01-0129-06

O₂ 氧化含氮焦炭释放 CO 和 NO 的量子化学研究

张秀霞,周志军,周俊虎,刘建忠,岑可法

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

摘要: 选用简化的含氮焦炭模型,在分子水平上对 O₂ 氧化含氮焦炭释放出 CO 和 NO 的异相反应机理进行研究。采用 B3LYP/6-31G(d) 密度泛函理论方法优化了反应路径上的反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型,得到各结构的相对能量,进而得到整个反应的势能面。研究表明,O₂ 氧化含氮焦炭的第 1 步为在焦炭表面的吸附,吸附反应释放出 414.5 kJ/mol 的热量。CO 和 NO 从 O₂ 吸附产物中释放所需克服的最大能垒分别为 397.4 kJ/mol 和 197.0 kJ/mol。CO 从 O₂ 吸附产物释放后生成的产物可经吸热反应释放出 NO、经放热反应转化为五元含氮杂环或六元含氮杂环。NO 从 O₂ 吸附产物释放后生成的产物可经吸热反应进一步释放出 CO、转化为五元环酮结构或六元环吡喃结构。

关键词: 含氮焦炭;氧气;异相氧化;一氧化氮;一氧化碳;量子化学

中图分类号: TQ534.9 **文献标志码:** A

A quantum chemistry study of CO and NO desorption from oxidation of nitrogen-containing char by oxygen

ZHANG Xiu-xia, ZHOU Zhi-jun, ZHOU Jun-hu, LIU Jian-zhong, CEN Ke-fa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A comprehensive molecular modeling study was carried out to clarify mechanisms for CO and NO desorption from heterogeneous oxidation of nitrogen-containing char by O₂ with a simplified char model. Geometry optimizations of reactants, intermediates, transition states and products were carried out by using density functional theory at the B3LYP/6-31G(d) level. Based on analysis of reaction pathways, energies of optimized geometries were calculated and corrected with zero point energy. The potential energy surfaces were worked out then. The results show that the first step of oxidation is O₂ adsorption on the surface of nitrogen-containing char, which is 414.5 kJ/mol exothermic. Highest energy barriers for CO and NO desorption from O₂ adsorption product are 397.4 kJ/mol and 197.0 kJ/mol, respectively. The product after CO desorption can release NO by endothermic reactions or convert to five- or six-member nitrogen-containing heterocycles by exothermic reactions. Three possible reaction pathways for the product after NO desorption from O₂ adsorption product are desorption of CO with char left, formation of a five-member cyclic ketone and conversion to a six-member pyran, all of which are endothermic reactions.

Key words: nitrogen-containing char; oxygen; heterogeneous oxidation; nitric oxide; carbon monoxide; quantum chemistry

煤燃烧排放的 NO 是造成臭氧层破坏、温室效应、酸雨和光化学烟雾等环境问题的重要来源之一。燃煤生成的 NO 主要来源于挥发分氮的同相氧化和

焦炭氮的异相氧化。已有大量文献致力于研究 NO 的同相生成机理并逐渐明确了其反应机理^[1]。对焦炭氮的异相氧化,由于煤的化学组成和结构及燃烧反

收稿日期:2010-06-09 责任编辑:许书阁

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2008AA05Z304)

作者简介:张秀霞(1986—),女,山东济宁人,博士研究生。E-mail:zhangxx@zju.edu.cn。联系人:周志军,男,副教授。E-mail:zhouzj@zju.edu.cn

应中气固成分的复杂性,很难通过实验测量的方法直接得出焦炭氮与 O_2 反应生成 NO 过程中的中间产物或明确其反应路径。对焦炭氮异相氧化生成 NO 的研究较少,其机理仍不明确^[2-3]。

近年来,量子化学计算被引入燃烧领域,量子理论被用于探索燃烧过程中所发生反应的反应机理,从分子水平上对已得出的实验结果进行理论上的分析和验证或预测一些困难实验条件下和实验过程中不能实现的结果,为实验研究提供理论依据。Kyotani 和 Tomita^[4]首次使用分子从头算理论分析了 NO 和 N_2O 在不同焦炭模型上的反应特性。Montoya 等^[5]使用密度泛函理论阐释了 NO 与含氮焦炭反应生成 N_2O 的反应机理。国内亦有学者致力于使用量子化学理论研究煤的分子特性及燃煤过程中的重要反应机理^[6-8]。但焦炭氮异相氧化生成 CO 和 NO 的反应机理鲜见报道。本文使用量子化学理论中的密度泛函方法,对 O_2 氧化焦炭氮释放出 CO 和 NO 的反应进行了分子水平上的研究。

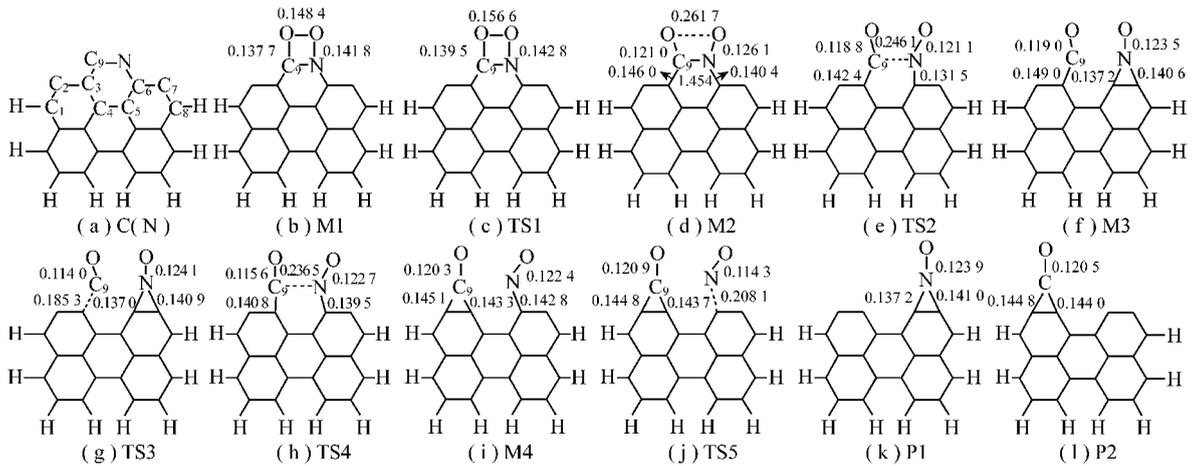


图1 O_2 氧化焦炭氮释放出 NO/CO 路径中反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型(键长单位: nm)

Fig. 1 Geometrical parameters for reactants, products, intermediates and transition states for NO/CO desorption from oxidation of char-N by O_2 (Bond lengths: nm)

1.2 计算方法

采用量子化学 B3LYP 方法,在 6-31G(d) 基组水平上优化得到反应物、过渡态、中间体和产物的几何构型。使用振动分析和内禀反应坐标计算(IRC)确定所得过渡态的合理性并保证过渡态结构与反应物、中间体、产物之间的正确连接。中间体无虚频,过渡态有且仅有一个虚频。在相同计算水平下计算优化所得结构的单点能,在此基础上进行零点能校正,并以此能量计算每一步反应的能垒,得到整个反应的势能面^[14-17]。分子模拟计算在 Gaussian03^[18] 上完成。

微观分子体系的状态是用波函数来描述的,薛定

1 模型选择与计算方法

1.1 模型选择

焦炭等碳氢燃料主要由大量的芳香环结构组成。核磁共振试验发现石墨结构主要由 12 ~ 25 个碳原子簇(3 ~ 7 个苯环)随机连接而成^[9]。Chen 等^[10]通过对不同结构的模型进行计算比较,发现由 6 个苯环组成、具有 armchair 结构的模型是最适合模拟石墨/焦炭的模型之一。XPS 分析表明,原煤及焦炭中的氮主要以吡咯氮(N-5)、吡啶氮(N-6)和季氮氮(N-Q)3 种形式存在。Pels 等^[11]通过 XPS 分析发现煤经高温热解后,残留在焦炭中的氮主要以六元环的吡啶氮(N-6)形式存在。因此,本文采用具有 6 个苯环的 armchair 结构模型模拟焦炭(图 1(a)),为了便于描述,对部分碳原子进行了标号。Sendt 和 Haynes^[12-13]的研究表明, O_2 倾向于以 side-on 模式吸附在焦炭表面,因此本文仅对 side-on 模式的吸附及其后续反应进行研究。

薛定方程是描述微观体系的基本运动方程。量子化学计算的主要目的就是通过各种方法求解定态薛定方程来获得分子体系的波函数,从而获得分子体系的结构、能量以及其他微观性质。密度泛函理论是一种广泛应用的高精度、高效率求解薛定方程的从头算法,已成为电子结构理论中解决许多难题的强有力有效工具^[19]。

2 计算结果与讨论

2.1 O_2 吸附与 CO、NO 的析出

O_2 氧化焦炭氮释放出 CO 和 NO 反应路径中反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型如图 1 所示,

图 2 给出了整个路径的反应势能面,其中,“M”代表中间体;“TS”代表过渡态;“P”代表产物。O₂异相氧化焦炭氮的第 1 步为 O₂在焦炭表面的吸附,含氮焦炭中的碳原子和氮原子会以 CO 和 NO 的形式从 O₂吸附产物中析出。

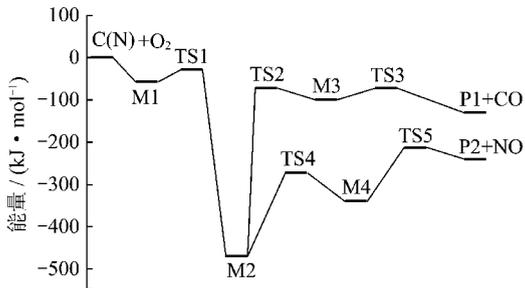


图 2 O₂氧化焦炭氮释放出 NO/CO 路径的反应势能面
Fig. 2 Potential energy surface for pathways of NO/CO desorption from oxidation of char-N by O₂

O₂分子吸附在含氮焦炭表面生成 M1 结构,并释放出 62.1 kJ/mol 的能量。O—O 键由 0.121 6 nm 拉伸到 0.148 4 nm。O₂吸附在焦炭表面后 O—O 键倾向于断裂,M1 仅需克服 28.4 kJ/mol 的能垒经 TS1 将 O—O 键破坏,生成具有表面碳氧组分(—CO)和表面氮氧组分(—NO)的中间体 M2。M1→M2 反应为强放热反应,释放出 352.4 kJ/mol 的热量。M2 为吸附反应的最终产物。O₂吸附在含氮焦炭表面的整个过程共释放出 414.5 kJ/mol 的热量,释放出的热量可用于后续反应中 CO、NO 的释放或其他反应。高温燃烧条件下,CO 和 NO 会从 M2 中释放出来,为气体分子的进一步吸附提供新的碳活性位。

CO 从 M2 中解吸附的过程:M2 克服 397.4 kJ/mol 的能垒形成 TS2,随后将 C₉—N 键破坏生成 M3,在此过程中—NO 官能团发生了游离,形成三元环结构;C₃—C₉的键长由 0.146 0 nm 伸长到 0.149 0 nm, C₉—O 的键长则由 0.121 0 nm 缩短到 0.119 0 nm,该过程为吸热反应,吸收 371.9 kJ/mol 的热量;将 C₃—C₉键破坏并释放出 CO 仅需克服 26.7 kJ/mol 的能垒,同时生成 P1 结构;M3→P1+CO 为放热反应,释放出 77.1 kJ/mol 的热量;整个 C(N)+O₂→P1+CO 反应释放出 119.7 kJ/mol 的热量。

M2 释放出 NO 的反应路径与释放出 CO 的路径相似。首先 M2 克服 197 kJ/mol 的能垒形成 TS4,将 C₉—N 键破坏,生成具有三元环结构的 M4。该过程为吸热反应,需吸收 131.8 kJ/mol 的热量。N—O 键长由 0.126 1 nm 缩短到 0.122 4 nm,这说明 C₉—N 键断裂后 N—O 键得到了增强。C₆—N 键的断裂需要克服 126.7 kJ/mol 的能垒,释放出 NO 并生成 P2。

M4→P2+NO 反应为吸热反应,需吸收 43.8 kJ/mol 的热量。整个 C(N)+O₂→P2+NO 反应共释放出 239.6 kJ/mol 的热量。

由图 2 可以看出,O₂氧化含氮焦炭释放 CO 和 NO 的速率决定步均为 C₉—N 键的断裂。计算得到在 CO 析出反应中,破坏 C₉—N 键所需克服能量为 397.4 kJ/mol。Huettinger 等^[20]通过程序升温解吸附得到 CO 的解吸附能在 334 ~ 355 kJ/mol;Montoya 等^[21]使用密度泛函理论对 zigzag 结构含氧焦炭模型的模拟得到 CO 释放所需克服能量为 396 kJ/mol。本文计算结果与现有试验值及理论值基本相符。计算得到在 NO 析出反应中,破坏 C₉—N 键所需克服势垒为 197 kJ/mol。Garcia 等^[22]的研究表明,NO 从焦炭上的解吸附能在 190 kJ/mol 左右,本文计算结果与其结果符合较好。

比较 CO 和 NO 释放路径的反应势能面可以看出,CO 的释放需要克服更高的能垒,从能量角度看,相同条件下 NO 比 CO 更容易释放,这主要是因为 CO 释放所需活化能较高。

2.2 P1 的转化

P1 可进一步释放出 NO 并形成新的碳活性位或经一系列转化生成其他结构的表面碳氮组分,其反应路径中的中间体、过渡态和产物的几何结构如图 3 所示,反应势能面如图 4 所示。P1 可克服 47.5 kJ/mol 的能垒将 C₇—N 键破坏,经 P1—TS1 生成中间体 P1—M1。该过程释放出 55.1 kJ/mol 的热量。P1—M1 有 3 条可转化的路径:① 克服 152.2 kJ/mol 的势垒经 P1—TS2 释放出 NO,生成的 P—P 结构残留在焦炭表面为气体的进一步吸附提供碳活性位;② P1—M1 中的 O 原子受到 C₃原子的吸引,克服 21.3 kJ/mol 的能垒发生环化反应,生成稳定的六元环结构 P1—P2;③ P1—M1 可经 P1—TS4 与 P1—M2 互相转化。P1—M2 中的 N 原子受到 C₃原子的吸引,克服 24.6 kJ/mol 的能量生成五元环结构 P1—P1。P1—M2 亦可克服 142.8 kJ/mol 的能量,经历 C₆—N 键的断裂,释放出 NO,同时生成 P—P 结构。

P1、P1—P1 和 P1—P2 可看作 NO 以不同方式吸附在焦炭表面的产物。屈文麒等^[8]的研究表明,NO 以 N-down 形式吸附在焦炭表面生成 P1 结构释放出 16.4 kJ/mol 的热量,同时也说明 NO 从 P1 结构的解吸附过程为吸热过程,本文计算得到 P1 释放出 NO 生成 P—P 需吸收 19.4 kJ/mol 的热量,与屈文麒等^[8]的结果符合较好。整个 P1→P1—P1 反应释放出 153.4 kJ/mol 的热量,说明 P1—P1 结构比 P1 结构更加稳定,即 P1—P1 形式的 NO 吸附产物比 P1 形式的

吸附更加稳定。整个 P1 → P1-P2 反应共释放出 168.6 kJ/mol 的热量。P1 到 P1-P2 转化为放热反应说明 P1-P2 中 NO 的 side-on 吸附方式更加稳定,

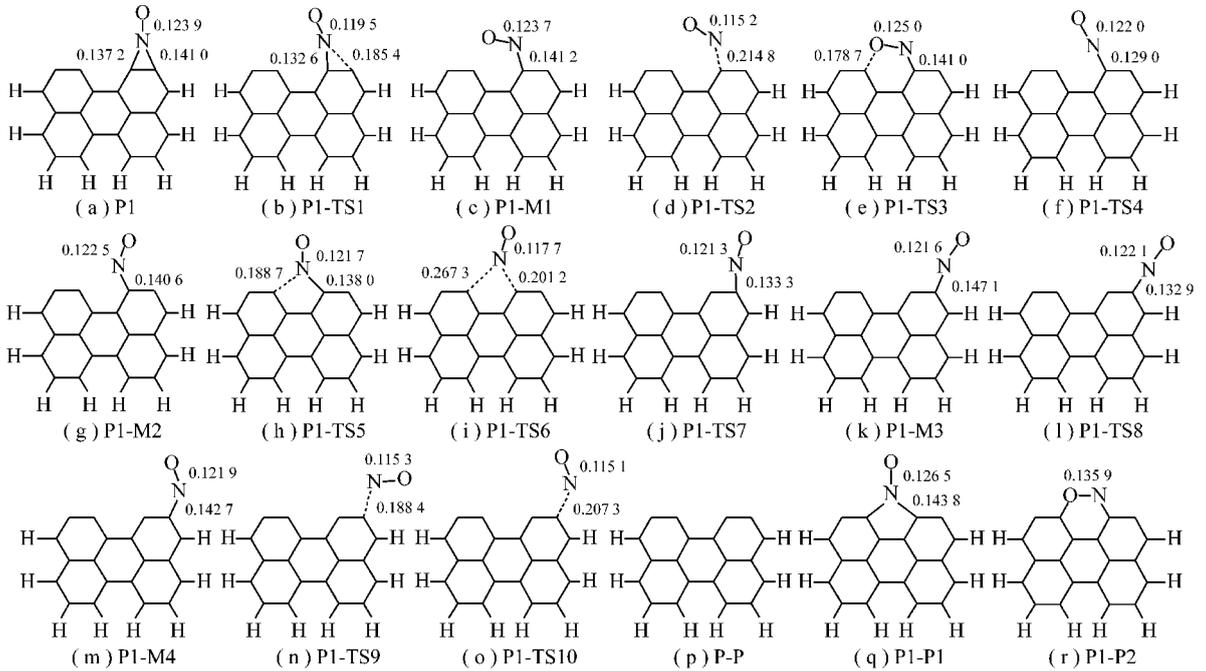


图3 P1转化过程中的中间体、过渡态和产物的几何结构(键长单位: nm)

Fig. 3 Geometrical parameters for intermediates, transition states and products for P1 conversion (Bond lengths; nm)

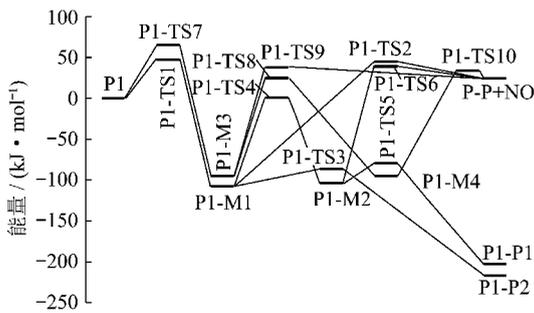


图4 P1转化路径的势能面

Fig. 4 Potential energy surface for P1 conversion

2.3 P2的转化

M2 释放出 NO 生成的 P2 可经一系列反应释放出 CO 并形成新的碳活性位, 或转化为其他表面碳氧结构。P2 转化过程中的中间体、过渡态和产物的几何结构如图 5 所示, 整个反应势能面如图 6 所示。P2 可翻越 86.1 kJ/mol 的能垒将 C₂-C₉ 键断裂, 经 P2-TS1 生成 P2-M1。该过程为吸热反应, 需吸收 75.7 kJ/mol 的热量。P2-M1 可经 3 条路径分别生成不同的产物: ① P2-M1 可翻越 73.8 kJ/mol 的能垒, 经历 C₃-C₉ 键的断裂, 经 P2-TS2 释放出 CO 并生成 P-P 结构, 整个 P2 → P-P + CO 反应为吸热反应, 吸收 139.3 kJ/mol 的热量; ② C₉ 原子受到 C₆ 原子的吸引, 可克服 29.4 kJ/mol 的能垒, 经 P2-TS3 生成五元环的环酮结构 P2-P1, 该环化过程为放热反应, P2-M1

Kyotani 等^[4] 使用从头算法对 NO 在焦炭表面吸附的研究也表明, side-on 模式的吸附比 P1 形式的吸附更加稳定。

→P2-P1 共释放出 28.7 kJ/mol 的热量; ③ O 原子在焦炭模型平面内绕 C₉ 原子旋转, 与 C₆ 原子结合, 生成六元杂环吡喃结构 P2-P2。整个过程需要克服 176.8 kJ/mol 的能垒, 并吸收 73.6 kJ/mol 的热量。此外, P2 也可翻越 70.7 kJ/mol 的能垒将 C₃-C₉ 键断裂, 生成 P2-M2。CO 由 P2-M2 中析出需要克服 96.8 kJ/mol 的能垒, 将 P-P 遗留在焦炭表面, 继续与烟气中的 O₂ 或其他气体发生反应。

由图 6 的反应势能面看出, 上述 3 条转化路径中没有过高的反应势垒, 因此 3 条反应路径都是可行的。P2、P2-P1 和 P2-P2 可看作 CO 在焦炭上 3 种不同的吸附方式。与 NO 分子的吸附不同, CO 以 C 原子朝下与焦炭表面两相邻 C 原子生成 3 元环结构 (P2) 的吸附最为稳定; 其次为生成五元环环酮结构形式的吸附 (P2-P1) 较为稳定; 对 CO 分子而言, side-on 形式的吸附 (P2-P2) 最不稳定。

3 结 论

使用量子化学理论中的密度泛函方法, 选用合理简化的焦炭模型, 对 O₂ 氧化含氮焦炭释放出 CO 和 NO 的反应进行了分子水平上的研究, 得到了 O₂ 吸附及吸附产物后续转化的可能的反应路径。O₂ 氧化含氮焦炭的第 1 步为在焦炭表面的吸附, 吸附反应释放

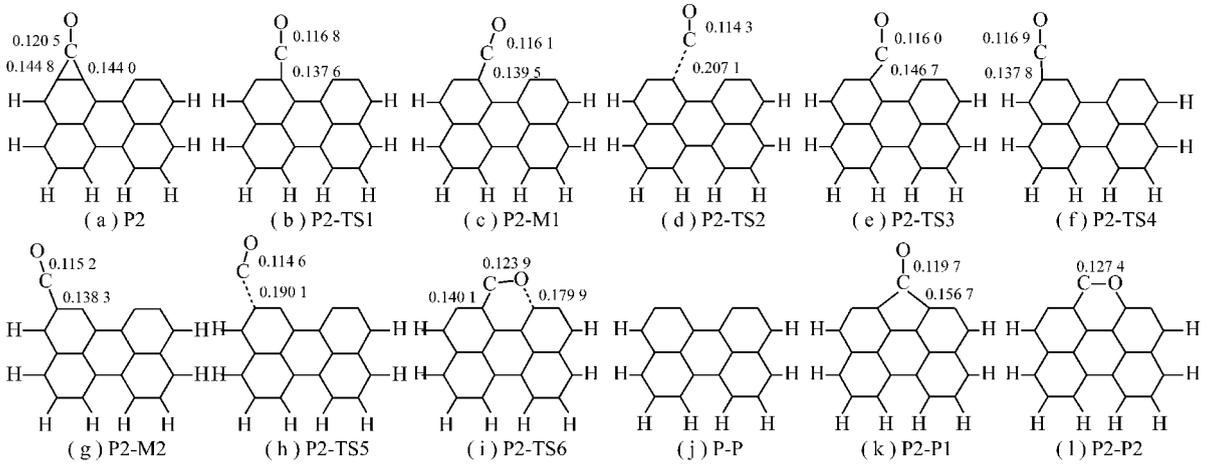


图 5 P2 转化过程中的中间体、过渡态和产物的几何结构(键长单位: nm)

Fig. 5 Geometrical parameters for intermediates, transition states and products for P2 conversion (Bond lengths: nm)

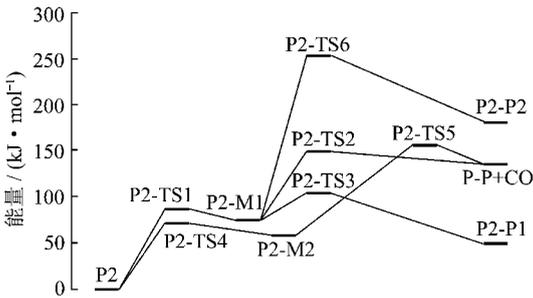


图 6 P2 转化路径的势能面

Fig. 6 Potential energy surface for P2 conversion

出 414.5 kJ/mol 的热量,形成表面碳氧组分和表面氮氧组分。CO 和 NO 从 O₂ 吸附产物中释放所需克服的最大能垒分别为 397.4 kJ/mol 和 197 kJ/mol,与文献值^[20-22]符合较好。CO 释放后生成的产物 P1 可经 3 条路径进行转化:① 吸收 19.4 kJ/mol 的热量释放出 NO;② 释放 153.4 kJ/mol 的热量生成五元含氮杂环;③ 释放 168.6 kJ/mol 的热量转化为 NO 以 side-on 形式吸附在焦炭表面的六元环结构吸附产物。NO 从 O₂ 吸附产物中释放后生成的产物 P2 亦可经 3 条路径进行转化:① 吸收 139.3 kJ/mol 的热量释放出 CO;② 吸收 47.1 kJ/mol 的热量生成五元环酮结构;③ 吸收 179.5 kJ/mol 的热量生成 CO 以 side-on 形式吸附在焦炭表面的六元环结构吸附产物。

参考文献:

[1] 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.
 [2] Molina A, Eddings E G, Pershing D W, et al. Char nitrogen conversion: implication to emissions from coal-fired utility boilers[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, 26(4-6): 507-531.
 [3] 贾 琼, 车得福, 刘银河, 等. 焦炭与原煤混烧和分别燃烧时 NO

生成的差异性[J]. 煤炭学报, 2008, 33(2): 193-196.
 Jia Qiong, Che Defu, Liu Yinhe, et al. The difference in NO emission between blend combustion and split combustion of char/coal [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(2): 193-196.
 [4] Kyotani T, Tomita A. Analysis of the reaction of carbon with NO/N₂O using ab initio molecular orbital theory [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(17): 3 434-3 441.
 [5] Montoya A, 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]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104(36): 8 409-8 417.
 [6] 邓存宝, 王继仁, 邓汉忠, 等. 氧在煤表面—CH₂—NH₂ 基团上的化学吸附[J]. 煤炭学报, 2009, 34(9): 1 234-1 238.
 Deng Cunbao, Wang Jiren, Deng Hanzhong, et al. Chemical adsorption of O₂ adsorbed in the coal surface —CH₂—NH₂ group [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(9): 1 234-1 238.
 [7] 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): 1 239-1 243.
 Wang Baojun, Ling Lixia, Zhang Riguan, et al. Quantum chemistry calculation on thermochemical properties of coal [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(9): 1 239-1 243.
 [8] 屈文麒, 刘 晶, 袁锦洲, 等. NO 对未燃尽炭吸附汞影响的机理研究 [J]. 工程热物理学报, 2010, 31(3): 523-526.
 Qu Wenqi, Liu Jing, Yuan Jinzhou, et al. Effect of nitric oxide on mercury adsorption capacity on unburned carbon [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(3): 523-526.
 [9] Perry S T, Hamblly E M, Flecher 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): 2 313-2 319.
 [10] 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): 1 061-1 070.
 [11] Pels J R, Kapteijn F, Moulijn J A, et al. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis [J]. Carbon, 1995, 33(11): 1 641-1 653.
 [12] Sendt K, Haynes B S. Density functional study of the chemisorption

of O₂ on the zigzag surface of graphite[J]. Combustion and Flame, 2005, 143(4):629-643.

[13] Sendt K, Haynes B S. Density functional study of the chemisorption of O₂ on the armchair surface of graphite[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(2):2 141-2 149.

[14] Becke A D. Density-functional thermochemistry I; the effect of the exchange-only gradient correction[J]. Journal of Chemical Physics, 1992, 96(3):2 155-2 160.

[15] Becke A D. Density-functional thermochemistry II; the effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction[J]. Journal of Chemical Physics, 1992, 97(12):9 173-9 177.

[16] Becke A D. Density-functional thermochemistry III; the role of exact exchange[J]. Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7):5 648-5 852.

[17] Gonzalez C, Schlegel H B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates[J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(14):5 523-5 527.

[18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision D.01[CP]. Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2004.

[19] 刘靖疆. 基础量子化学与应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.

[20] Huttinger K J, Nill J S. A method for the determination of active sites and true activation energies in carbon gasification (II): experimental results[J]. Carbon, 1990, 28(4):457-465.

[21] Montoya A, Mondragon F, Truong T N. First-Principles kinetics of CO desorption from oxygen species on carbonaceous surface[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(16):4 236-4 239.

[22] Garcia P, Molina A, Mondragon F. Desorption activation energy distribution function of nitric oxide chemisorbed on carbonaceous materials at 373 K[J]. Carbon, 2005, 43(7):1 445-1 452.

2010 年刊登论文第一作者的单位分布排行(按发文数量排序)

序号	第一作者单位	序号	第一作者单位	序号	第一作者单位	
1	中国矿业大学	14	淮北矿业(集团)有限责任公司	15	淮南职业技术学院	
2	中国矿业大学(北京)		冀中能源集团有限责任公司		江南大学	
3	中国煤炭科工集团有限公司		兰州大学		开滦(集团)有限责任公司	
4	重庆大学		山东工商学院		兰州理工大学	
5	山东科技大学		上海海事大学		辽宁科技大学	
	太原理工大学		神华神东煤炭集团有限责任公司		龙岩学院	
6	安徽理工大学		沈阳航空航天大学		南京师范大学	
	河南理工大学		四川大学		南开大学	
7	北京科技大学		武汉理工大学		青岛科技大学	
	辽宁工程技术大学		西北工业大学		山东电力研究院	
8	中南大学		中国海洋大学		山东农业大学	
9	西安科技大学		中国石油大学(北京)		山西潞安矿业集团有限责任公司	
10	大连理工大学		15		安徽工程大学	上海理工大学
	山东大学				安徽工程科技学院	西北农林科技大学
	浙江大学	安徽建筑工业大学		西南科技大学		
11	湖南科技大学	北方工业大学		湘潭大学		
	同济大学	长安大学		15	新疆大学	
12	中国石油大学(华东)	长江大学			徐州工程学院	
	北京师范大学	长江科学院			徐州师范大学	
13	东南大学	常州联力自动化科技有限公司			燕山大学	
	合肥工业大学	重庆邮电大学			浙江省电力试验研究院	
	黑龙江科技学院	成都信息工程学院			中国地质大学	
	南华大学	大连大学			中国地质大学(北京)	
	清华大学	东北电力大学			中国航天科技集团公司	
	兖矿集团有限公司	贵州大学			中国计量学院	
	中国科学院 武汉岩土力学研究所	河北工业大学			中国科学技术大学	
	中国科学院 研究生院	河海大学	中国科学院 地球化学研究所			
	中国石油大学	后勤工程学院	中国科学院 地质与地球物理研究所			
	北京交通大学	华北水利水电学院	中国科学院 新疆理化技术研究所			
14	北京理工大学	华南理工大学	中国煤炭学会			
	大同煤矿集团有限责任公司	华中科技大学	中国神华煤制油化工有限公司			
	河北工程大学	淮南矿业(集团)有限责任公司	中联煤层气国家工程研究中心有限责任公司			
	华东理工大学	淮南师范学院	中南林业科技大学			