

分类号

密 级

太原理工大学

硕士 学位 论文

题 目 东曲 2 号煤大分子结构模型及其
热反应性研究

英文并列题目 Macromolecular Structural Model and
Thermal Reactivity Study of
Dongqu No.2 Coal

研究生姓名: 李耀高

学 号: 2016520365

专 业: 地质工程

研究方 向: 煤分子地球化学

导 师 姓 名: 王传格

职 称: 讲师

论文提交日期 2019/05

学位授予单位: 太原理工大学

地 址: 山西·太原

太 原 理 工 大 学

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 李静高 日期： 2019.6.10

关于学位论文使用权的说明

本人完全了解太原理工大学有关保管、使用学位论文的规定，其中包括：①学校有权保管、并向有关部门送交学位论文的原件与复印件；②学校可以采用影印、缩印或其它复制手段复制并保存学位论文；③学校可允许学位论文被查阅或借阅；④学校可以学术交流为目的，复制赠送和交换学位论文；⑤学校可以公布学位论文的全部或部分内容（保密学位论文在解密后遵守此规定）。

签 名： 李静高 日期： 2019.6.10

导师签名： 王伟格 日期： 2019.6.10

东曲 2 号煤大分子结构模型及其热反应性研究

摘要

能源是现代社会人类生存和持续发展的重要基础，煤炭作为我国工业体系中最重要的矿物化工燃料，在生产中发挥着无可替代的作用。而炼焦煤为当今我国乃至全世界能源体系结构中的重要组成部分，伴随着我国国民生产总值的提高，科技、经济等多方面的长足发展，如何充分使用我国的丰富煤炭资源生产清洁进行工业生产是如今我国能源利用领域面临的重大挑战，促使科研工作者对煤的高效转化与清洁方面的研究更加深入，因此对深入了解煤的热反应机理提出了更高的要求。

本文以东曲 2 号镜煤为研究对象，利用工业分析和元素分析、FTIR、XRD、XPS、¹³C-NMR 测试数据，通过数据分析软件 Origin7.5、ACD/Labs C-NMR、gNMR 进行东曲 2 号煤的大分子结构模型的构建，采用材料分析软件 Materials Studio 对大分子结构模型进行分子力学、分子动力学以及量子化学模拟，采用基于蒙特卡洛模拟的 ReaxFF 反应力场模拟大分子结构模型在介观尺度下的热解反应，以及有关的能量变化和热解产物的生成性质。最后对样品的 TG/MS 实验结果进行对比分析，在模拟层面与热解实验进行了系统的研究，主要内容如下：

1、对东曲 2 号煤的镜质体进行反射率测定，可得 $R^o_{max}=1.81\%$ ，可知此煤样为变质程度较高的贫瘦煤，在工业中主要以配煤的形式出现。

2、对东曲 2 号煤的结构利用 FTIR 进行表征，可得到煤结构中的甲基、亚甲基、次甲基的比值约为 4:3:2，红外芳碳率为 0.65；利用 XRD 进行表征，可得到芳香层间距为 3.55 Å，堆砌高度为 21.32 Å，堆砌层数为 6.01 层；利用 XPS 分别对 O 元素、N 元素进行表征，可得到样品中无机氧、吸附氧和有机氧三种氧元素存在形式的比例为 1:3:4，吡咯型氮与吡啶型氮的含量之比为 1:1；利用 ¹³C-NMR 进行表征，可得到此样品的核磁芳碳率为 0.65，此处的核磁芳碳率和红外芳碳率一致。

3、利用东曲 2 号煤的结构表征信息，可知此样品的芳香桥碳与周碳之比为 0.35，故在所需要构建的大分子结构模型中添加 3 个芘或其同分异构体，2 个蒽或其同分异构体菲，2 个萘及 1 个苯环，计算得到杂原子中 N 原子存在于 1 个吡咯环及 1 个吡啶环中，O 原子存在于 4 个酚羟基及 1 个羧基中。使用 ACD/Labs 软件对样品的初始大分子结构

模型进行构建并进行 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图模拟计算，将模拟谱图和实验谱图的进行对比后，对模型进行修正得到和实验结果吻合较好的大分子化学结构模型，结构模型的化学分子式为 $\text{C}_{174}\text{H}_{148}\text{O}_5\text{N}_2$ 。

4、采用分子力学和分子动力学方法在 Materials Studio 软件中对一个大分子结构模型进行结构优化退火后，得到能量最小几何构型，优化结果表明经过优化后芳香结构出现了弯曲变形，范德华力能和键伸缩能都有不同程度的降低，而对应的是键角能和键扭转能均出现增加，通过添加边界条件模拟得到密度模拟结果表明大分子结构模型的密度分别 1.45 g/cm^3 。采用 VAMP 模拟模块来计算大分子化学结构模型中的键长、键级和电荷布居数作为主要结构参数，通过对参数的分析可以得到芳香结构中 C-C 键键长相比脂肪烃 C-C 键键长较短，键级较大，故芳香结构化学稳定性相比于脂肪烃较高。而与氧原子相连的脂肪碳带的负电荷携带量较多，且 C-C 键键长较大，故反应性增强，活性较高。

5、在材料化学模拟平台 ADF 软件中分别对大分子结构模型进行不同条件下的热解模拟。(1) 在等温条件下进行热解模拟通过分析可以得出，随着温度升高，模拟系统内的总分子数、总能、势能、键能的变化趋势为随着时间的推移逐渐增大，而旋转能以及范德华能的变化趋势为随着时间的推移逐渐减小；不同的温度下模拟系统内的总分子数、总能、势能、键能、旋转能以及范德华能的变化规律基本一致。(2) 在不同升温速率条件下的热解模拟通过分析可以得出，随着升温速率的变大，模拟体系内的总分子数、总能、势能、键能、旋转能以及范德华能的变化程度越来越大。

6、TG/MS 热解实验中以热解主要产物 CH_4 为例，经分析煤热解过程中主要有三类反应产生 CH_4 ：热解过程中煤中较短的脂肪链地断裂、甲氧基上的甲基脱落、醇类官能团的脱落以及长链脂肪烃的二次裂解出来甲基继而生成 CH_4 ；煤中的与芳香核、环烷烃相连的甲基由于外界高温的作用致使甲基脱落继而生成 CH_4 ；煤中的芳香结构由于缩聚作用生成脂环结构后由于外界高温的作用致使甲基脱落继而生成 CH_4 。

关键词：东曲 2 号煤，大分子结构模型，分子模拟，量子化学模拟，ReaxFF 反应力场，热解模拟

MACROMOLECULAR STRUCTURAL MODEL AND THERMAL REACTIVITY STUDY OF DONGQU No.2 COAL

ABSTRACT

Energy is an important foundation for the survival and sustainable development of human beings in modern society. As the most important mineral chemical fuel in China's industrial system, coal plays an irreplaceable role in production. Coking coal is an important part of the energy system structure in China and the world today. With the improvement of China's gross national product, science and technology, economy and many other aspects, how to make full use of China's abundant coal resources to produce clean industrial Production is a major challenge facing China's energy utilization field today, prompting researchers to deepen their research on the efficient conversion and cleaning of coal. Therefore, it puts forward higher requirements for understanding the thermal reaction mechanism of coal.

This paper takes Dongqu No. 2 mirror coal as the research object, and uses industrial analysis and elemental analysis, FTIR, XRD, XPS, ^{13}C -NMR to test the data, and through the data analysis software Origin7.5, ACD/Labs C-NMR, gNMR the construction of the macromolecular structure model of No. 2 coal, molecular mechanics, molecular dynamics and quantum chemical simulation of the macromolecular structure model using material analysis software Materials Studio, using the ReaxFF reaction force field based on Monte Carlo simulation to simulate the macromolecular structure model Pyrolysis reactions at mesoscopic scale, as well as related energy changes and the formation properties of pyrolysis products. Finally, the TG/MS results of the samples were compared and analyzed. The system was studied at the simulation level and pyrolysis experiments. The main contents are as follows:

1. The reflectivity of the vitrinite of Dongqu No. 2 coal is measured, and the ratio of R_{max}^o is 1.81%. It can be seen that the coal sample is a lean coal with a high degree of metamorphism, and it mainly appears in the form of coal blending in the industry.

2. The structure of Dongqu No. 2 coal is characterized by FTIR. The ratio of methyl, methylene and methine in the coal structure is about 4 : 3 : 2, and the infrared aromatic carbon ratio is 0.65. XRD is used. Characterization, the aromatic layer spacing is 3.55 Å, the stacking height is 21.32 Å, and the number of stacked layers is 6.01 layers. The O and N elements are characterized by XPS to obtain inorganic oxygen, adsorbed oxygen and organic oxygen in the sample. The ratio of the form of oxygen species in the form of 1 : 3 : 4, the ratio of the content of pyrrole-type nitrogen to the content of pyridine-type nitrogen is 1:1; the nucleocarbon aromatic carbon ratio of the sample obtained by ^{13}C -NMR is 0.65, The nuclear magnetic aromatic carbon ratio is consistent with the infrared aromatic carbon ratio.

3. Using the structural characterization information of Dongqu No. 2 coal, it is known that the ratio of aromatic bridge carbon to pericarbon is 0.35, so three hydrazines or their isomers are added to the macromolecular structure model to be constructed. It is calculated that the N atom in the hetero atom exists in one pyrrole ring and one pyridine ring, and the O atom exists in four phenolic hydroxyl groups, and one carboxyl group. The initial macromolecular structure model of the sample was constructed by ACD/Labs software and the ^{13}C -NMR spectrum was simulated. After comparing the simulated spectrum with the experimental spectrum, the model was corrected and the experimental results were in good agreement. The macromolecular chemical structure model, the chemical formula of the structural model is $\text{C}_{174}\text{H}_{148}\text{O}_5\text{N}_2$.

4. Molecular mechanics and molecular dynamics method was used to optimize the structure of a macromolecular structure model in Materials Studio software, and the minimum energy geometry was obtained. The optimization results showed that the aromatic structure showed bending deformation after optimization, and Van der Waals force the bond expansion and contraction energy can be reduced to different extents, and the corresponding bond angle energy, and bond twist energy are increased. The density simulation results obtained by adding boundary conditions show that the density of the macromolecular structure model is 1.45 g/cm³ respectively. The VAMP simulation module is used to calculate the bond length, bond level and charge population in the macromolecular chemical structure model as the main structural parameters. By analyzing the parameters, it can be obtained that the C-C bond bond

length in the aromatic structure is longer than that of the aliphatic hydrocarbon C-C bond. Short, the bond level is larger, so the chemical stability of the aromatic structure is higher than that of aliphatic hydrocarbons. The aliphatic carbon band connected to the oxygen atom has a large amount of negative charge and a large C-C bond length, so the reactivity is enhanced and the activity is high.

5. The pyrolysis simulation of the macromolecular structure model under different conditions was carried out in the material chemistry simulation platform ADF software. (1) Pyrolysis simulation under isothermal conditions It can be concluded from the analysis that as the temperature increases, the trend of total molecular number, total energy, potential energy and bond energy in the simulated system gradually increases with time. The rotational energy and the van der Waals energy trend gradually decrease with time; the total number of molecules, total energy, potential energy, bond energy, rotational energy and van der Waals energy in the simulated system at different temperatures Basically consistent. (2) The pyrolysis simulation under different heating rates can be concluded by analysis. As the heating rate increases, the total number of molecules, total energy, potential energy, bond energy, rotational energy and van der Waals energy in the simulated system The degree of change is getting bigger and bigger.

6. In the TG/MS pyrolysis experiment, taking the main product of pyrolysis CH₄ as an example, there are mainly three types of reactions in the pyrolysis process of coal to produce CH₄: the shorter fatty chain in coal during pyrolysis breaks, methoxy The methylation of the methyl group, the detachment of the alcohol functional group, and the secondary cracking of the long-chain aliphatic hydrocarbon to form the CH₄; the methyl group attached to the aromatic nucleus and the cycloalkane in the coal causes the methyl group to fall off due to the external high temperature; the aromatic structure in coal produces a alicyclic structure due to polycondensation, and the methyl group is detached by the action of high temperature from the outside to form CH₄.

KEY WORDS: Dongqu No. 2 coal, Macromolecular structure model, Molecular simulation, Quantum chemical simulation, ReaxFF reaction force field, Pyrolysis simulation

目 录

摘要	I
ABSTRACT	III
目录	VII
第一章 绪论	1
1.1 中国炼焦煤资源利用现状	1
1.2 煤大分子结构及分子模拟	3
1.2.1 煤大分子结构模型的研究进展	3
1.2.2 煤大分子结构的分子模拟	7
1.3 煤的热解模拟	9
1.3.1 TG/MS 热解模拟	9
1.3.2 ReaxFF 反应力场简介	10
1.3.3 基于 ReaxFF 反应力场的煤热解模拟	11
1.4 主要研究内容及思路	14
1.4.1 研究内容	14
1.4.2 研究思路	15
第二章 样品的制备及测试	17
2.1 样品的采集及制备	17
2.2 样品的测试方法	17
2.2.1 工业分析和元素分析	17
2.2.2 反射率测定	17
2.2.3 FTIR 测试	18
2.2.4 XPS 测试	18
2.2.5 XRD 测试	18
2.2.6 ^{13}C 核磁共振测试	18
2.2.7 TG/MS 测试	19
第三章 东曲 2 号煤结构表征及大分子模型的构建	21
3.1 东曲 2 号煤结构表征	21
3.1.1 FTIR 测试结果分析	21

3.1.2 XPS 测试结果分析.....	28
3.1.3 X 射线衍射测试结果分析.....	30
3.1.4 ^{13}C 核磁共振测试结果分析.....	33
3.2 东曲 2 号煤大分子结构模型构建.....	35
3.2.1 芳香结构单元.....	35
3.2.2 脂肪结构.....	36
3.2.3 杂原子结构.....	37
3.2.4 模型构建及修正.....	37
第四章 东曲 2 号煤大分子模型分子力学与动力学模拟及量子化学计算.....	41
4.1 引言.....	41
4.2 Material studio 软件模拟及力场简介.....	41
4.2.1 Material studio 模块介绍.....	41
4.3 大分子模型最低能量构型.....	45
4.3.1 模拟方法及参数设置.....	45
4.3.2 能量最低构型的结构特征及能量分析.....	47
4.4 大分子模型密度模拟.....	48
4.5 大分子模型量子化学计算.....	51
4.5.1 量子化学计算参数设置.....	51
4.5.2 模型的键长、键级分析.....	52
4.5.3 模型的电荷布居数分析.....	58
第五章 东曲 2 号煤热解过程的 ReaxFF 分子动力学及实验热模拟.....	61
5.1 模拟条件设置.....	61
5.1.1 基于 ReaxFF 反应力场的热解模拟.....	61
5.1.2 TG/MS 热解模拟.....	65
5.2 等温热解模拟.....	65
5.2.1 等温热解终态的系统特征.....	65
5.2.2 等温热解过程能量变化特征.....	68
5.2.3 主要气体产物的生成特征.....	72
5.3 不同升温速率条件下的热解模拟.....	74

5.3.1 500K/ps 升温速率下的热解特征.....	74
5.3.2 50K/ps 升温速率下的热解特征.....	77
5.3.3 5K/ps 升温速率下的热解特征.....	81
5.4 TG/MS 热解模拟分析.....	83
5.4.1 热失重特征.....	83
5.4.2 热解 CH ₄ 、H ₂ 与 CO 生成特征.....	85
5.5 东曲 2 号煤热解 CH ₄ 、H ₂ 及 CO 的生成机理分析.....	86
5.5.1 CH ₄ 的生成机理.....	87
5.5.2 H ₂ 的生成机理.....	88
5.5.3 CO 的生成机理.....	88
第六章 结论与创新点.....	89
参考文献.....	91
致 谢.....	109
攻读学位期间发表的论文.....	111

第一章 绪论

1.1 中国炼焦煤资源利用现状

能源是人类赖以生存和持续发展的重要基础，其中煤炭是化石燃料范畴内最重要的一块拼图^[1-2]。煤炭是我国现阶段最主要的能量来源，近五年来我国的能源消费和生产增速都远低于近期历史平均水平^[3-4]，但我国仍主导着世界煤炭市场，是世界上最大的煤炭生产国和消费国^[5-6]。以 2013 年为例，中国的煤炭消费增长为 4%，不足其过去十年平均水平的一半。表 1 和表 2 分别为 2013 年以来中国的煤炭资源使用统计情况和中国煤炭资源储量统计。

表 1-1 2013-2017 年中国的煤炭资源使用统计

Table1-1 Statistics of Coal Resources Use in China from 2013 to 2017

年份	无烟煤和 烟煤储量	次烟煤和 褐煤储量	总计	储产比 (R/P)	煤炭使用 比重/%	煤炭消费 增长/%	煤炭生产 增长/%
2013	49800	45200	95000	29	65.00	4.00	1.20
2014	53100	47600	100700	30	66.00	4.10	-2.60
2015	62200	52300	114500	31	64.00	-1.50	-2.00
2016	230004	14006	244010	72	62.00	-1.60	-7.90
2017	130851	7968	138819	39	60.40	0.50	3.60

注：储量/产量(R/P)比—上年年底剩余的储量与该年度产量之比；无烟煤和烟煤储量、次烟煤和褐煤储量及总计，单位：百万吨；数据来源：BP 世界能源统计年鉴(2014-2018)。

表 1-2 2013-2017 年中国炼焦煤资源储量统计

Table1-2 Statistics of Coal Resources Reserves in China from 2013 to 2017

年份	查明资源 量/亿吨	增减变 化/%	新增查明资源 储量/亿吨	增减变化 /%	预测资源 量/亿吨	查明资源 率/%
2013	14842.90	4.50	673.0	29.20	36500	29.00
2014	15317.00	3.20	561.0	-16.70	38000	29.60
2015	15663.10	2.30	390.3	-30.40	38796	30.00
2016	15980.01	2.00	606.8	55.50	38796	30.30
2017	16666.73	4.30	815.6	34.400	39000	31.00

注： 数据来源：中国矿产资源报告(2014-2018)

由 2013-2017 年 BP 世界能源统计表 1-1，可以看出在全国范围内从 2013 年至 2016 年无烟煤和烟煤的探明储量逐渐增加，而 2017 年的探明储量有所降低但仍比 2015 年以前要翻一番；而 2013 年至 2015 年次烟煤和褐煤的探明储量每年有很少量的增加，而 2016 和 2017 年的探明储量急剧减小；同时从 2013 年至 2016 年我国的煤炭使用比重始终逐年下降并稳定在 60% 至 67% 之间；对于我国的煤炭消费，2013 年与 2014 年基本持平，2015 年与 2016 年都在上一年的基础上都有 1.5% 左右的减少，而 2017 的煤炭消费^[7]又有 0.5% 的增长；对于我国的煤炭生产，2013 年相对于 2012 年有所增加，而 2014、2015 与 2016 年连续三年煤炭产量都为下降趋势，2017 年有了的反弹。

由 2013-2017 年中国矿产资源报告表 1-2 可以看出，在 2013 年至 2017 年全国的查明炼焦煤资源连续小幅度增加，2013 年的增幅最大高达 4.5%，其次是 2017 年的 4.3%；2013-2017 年的新增查明资源储量呈现先减小后增加的趋势，2016 年的增幅最大达到 55.5%，2014 年与 2015 年的新增查明资源储量有所减少；2013 年至 2017 年的预测资源量逐年小幅度增加，查明资源率在这 5 年来趋于稳定，基本稳定在 30% 左右。

从 BP 世界能源与中国矿产资源的统计报告可以看出，中国的煤炭炼焦煤资源从储量、使用、消费、生产、查明资源、新增查明资源储量和预测资源量在 2013 年至 2017 年的变化来看，我国的能源使用结构比较稳定^[7]，并且依赖煤炭这种一次能源的情况有所改善。

山西省具有丰富的煤炭资源，也是全国开发强度最大的炼焦煤资源基地^[8-9]。参考山西省国土资源厅公布的资料(表 1-3)，截止 2017 年 12 月山西省炼焦煤月度产量为 4203.20 万吨，同比 2014、2015 与 2016 年 12 月份的月度产量增加率为 -9.92%、-9.41% 与 5.14%。自从十八大三中全会以来的能源改革，煤炭行业的寒冬于 2017 年 12 月有一定回暖的趋势，其中贫瘦煤、瘦煤、焦煤、肥煤、1/3 焦煤、气肥煤、气煤的产量同比都有所增加；2015 年 12 月的贫瘦煤、瘦煤、肥煤、1/3 焦煤、气肥煤、气煤的产量同比都有所减小，而焦煤的产量同比有所下降，下降幅度为 4.89%；2016 年 12 月的贫瘦煤、焦煤、肥煤、1/3 焦煤的产量同比都有所增加，而瘦煤、气肥煤、气煤的产量同比都有所下降，下降的幅度为 7.16%、8.25%、22.78%。

表 1-3 山西省炼焦煤分煤种原煤月度产量 (万吨)

Table1-3 Monthly Output of Raw Coal of Coking Coal in Shanxi Province(10,000 t)

时间 煤种	2014.12	2015.12	2016.12	2017.12
贫瘦煤	457.40	485.60	408.90	419.90
瘦煤	279.40	299.40	282.70	293.80
焦煤	1159.80	1071.60	1124.00	1201.10
肥煤	342.60	364.50	327.50	355.60
1/3 焦煤	252.80	308.70	275.20	299.80
气肥煤	167.20	153.40	150.90	161.30
气煤	2239.70	1729.70	1428.70	1471.80
合计	4898.90	4412.90	3997.90	4203.20

1.2 煤大分子结构及分子模拟

1.2.1 煤大分子结构模型的研究进展

上世纪 50 年代，有关煤的基本理论如煤岩学和煤的出现并且迅速发展，煤结构模型、成焦机理、显微组分^[10]等方面的工作也有了理论基础，这些理论可以合理的解释关于煤在开采、利用过程中的理化现象。伴随着计算机科学技术的发展，世界各地的学者不断尝试从微观尺度对煤的物理化学性质进行探索，研究煤的微观分子结构为煤及煤层气^[11]的开发提供理论支持。

关于煤的化学结构模型的构建早有研究，1942 年美国学者 Fuchs^[12]构建了第一个具有代表性，并含有较多数量的缩合态芳香结构的环状物及其周围的含氧官能团的煤大分子结构模型后，为各学者研究煤结构奠定了坚实的基础。20 世纪 60 年代以来，在美苏冷战的影响下，高速发展的现代测试技术如傅里叶变换红外光谱^[13]及核磁共振波谱^[14]在煤化工中得以应用，使各学者可以通过测试得到更为详尽的表征煤结构的信息。1975 年英国学者 Peter H. Given^[15-16]根据一个煤化程度较低样品的结构信息表征，提出了著名的 Given 三维大分子结构模型，该模型由几个长链芳香萘环组成，并且模型中芳香环之间的载体为氢化芳环。这在煤大分子结构发展历程中具有跨时代的历史意义，但此模型的缺点是没有给出有关 S 在模型上的结构信息。1985 年美国学者 W. H. Wiser^[17]在前人

的基础上，第一次提出了具有现代概念的低煤化烟煤的大分子结构 Wiser 模型(图 1-1)，该模型内的芳环结构包含了 1-5 个苯环，芳环之间以脂肪桥建与醚键等作用较弱的键连接，O、N、S 杂原子也被比较正式地结合在了煤结构分子上，如吩噻^[18]等杂原子结构。除此之外，与 Wiser 模型齐名的是美国著名学者 J. H. Shinn^[19-21]于 1984 年提出的 Shinn 模型，此模型的相对分子质量高达 10023，分子式为 $C_{661}H_{561}N_4O_{74}S_6$ ，通过这两个大分子结构模型可以从微观角度研究得到煤的部分化学性质。

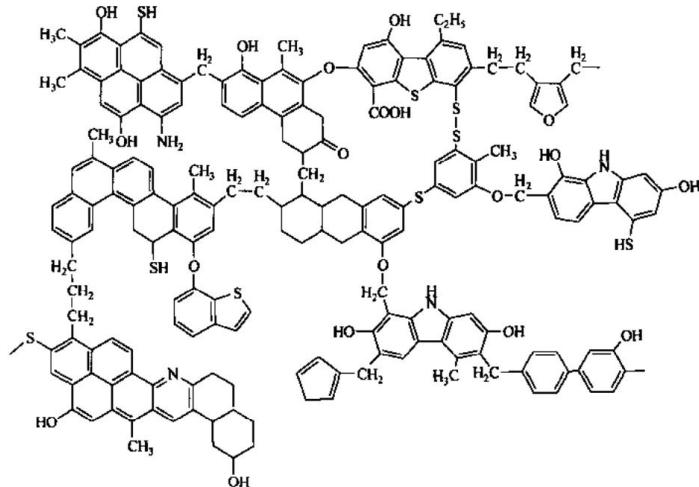


图 1-1 Wiser 模型

Fig. 1-1 Wiser Model

在煤的物理结构模型方面，1954 年 P. B. Hirsch^[22]根据 X 射线衍射图谱^[23-25]的研究结果进行整理分类分析，提出了将不同煤化程度的煤划分为敞开式、液体式以及无烟煤三种物理结构模型，此模型比较直观的解释了煤中的交联结构、无定型结构与孔隙结构，对煤结构的研究具有一定的促进意义。1986 年 Peter H. Given^[26-27]根据 H-NMR 谱图研究结果提出了煤中质子的弛豫时间有差别的现象，提出了著名的 Host-Guest 两相模型(图 1-2)，此模型第一次指出了煤中固定相大分子既有共价键交联结合，也有流动相小分子作用力的物理缔合。从另一方面来看，煤中的主体为多聚集态芳香环，煤阶相近的煤种主体是一致的，而作为客体的流动相小分子糅合在了主体之中。

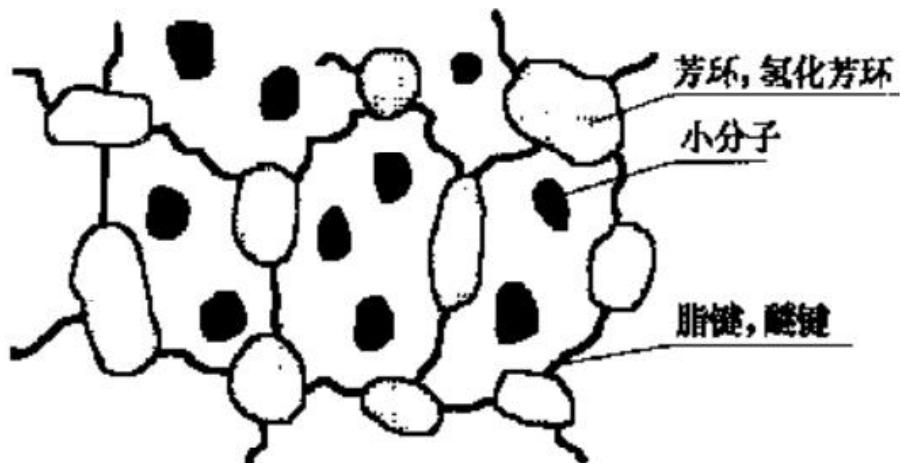


图 1-2 两相模型

Fig. 1-2 Two-phase Model

1992 年日本学者 Nishioka M^[28-30]在溶剂萃取实验的基础上, 提出了基于单相模型的缔合模型(图 1-3) , 此模型构建在连续分子量分布的煤大分子结构上, 此结构认为煤中不存在共价键, 芳香官能团之间以静电力或其他联合力连接, 由于这些力的积累作用可形成体积更大的联合体, 最后再形成多孔的煤。1985 年美国学者 Andrew Oberlin^[31-32]利用高分辨透射电镜为主要工具对煤大分子结构模型进行研究之后, 第一次提出了芳香稠环个数居多的 Oberlin 模型^[33], 此模型近似为 Fuchs 模型与 Hirsch 模型的结合, 其中结构中最大的芳香稠环中最大含有 8 个苯环。1990 年波兰学者 Grigoriew^[34-35]利用基于 X 射线衍射^[36]构建了径向分布函数, 从微观角度研究了煤的内部结构后提出了 Sphere 模型, 此模型一共有两方面特点, 一方面此模型第一次从微观角度构建出具有 20 个苯环的稠环芳香大分子化学结构模型。

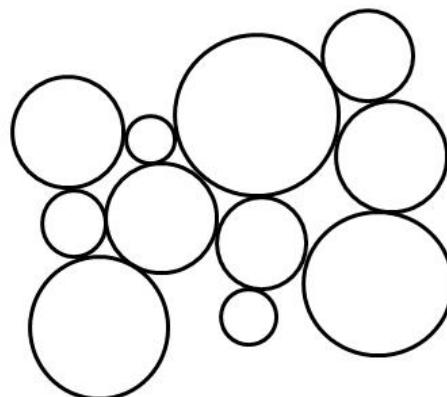


图 1-3 缔合模型

Fig. 1-3 Associated Model

进入到 20 世纪后，集成电路的快速发展及电子计算机(集群)计算能力的大幅度提高，以及一大批优秀的数据处理软件包括 Origin、ACD/Labs 等的相继出现，结合这些现代手段，各学者对煤大分子结构化学模型的研究也进入了一个新的阶段。

贾建波^[37]使用固体 ¹³C-CP/MAS NMR 测试对神东 2⁻²煤镜质组进行 C 原子结构分布特征的表征，得到结构分布特征后，运用 ACD/Labs C-NMR Predictor 软件对样品的大分子结构模型的 ¹³C 化学位移进行计算，通过 Origin7.5 软件拟合后计算得到大分子结构中的芳香桥碳与周碳之比，再根据芳香结构单元的比例，结合元素分析中各元素的比例构建大分子结构模型，经过模型修正最终得到最优的大分子结构模型，此结构模型中芳香碳原子主要包括萘、苯环和含杂原子的芳香环。相建华^[38-39]使用同样的方法分别对成庄无烟煤(图 1-4)和兖州煤进行大分子化学结构模型构建。其中成庄无烟煤大分子结构模型中芳香碳以最多不超过 5 个苯的环状结构为主，脂肪碳以甲基、乙基以及环烷烃为主要形态，杂原子方面其中 O 原子以羧基、羟基以及醚氧基的形式存在，N 原子以吡咯的形式存在；兖州煤大分子结构模型中芳香结构以苯为主，脂肪结构以脂肪侧链、环烷烃和氢化芳环组成，且甲基、亚甲基和次甲基的含量相当，杂原子方面其中 O 原子以羧基、羧基与羟基的形式存在，N 原子以吡啶与吡咯的形式存在，S 原子以噻吩硫型的形式存在。

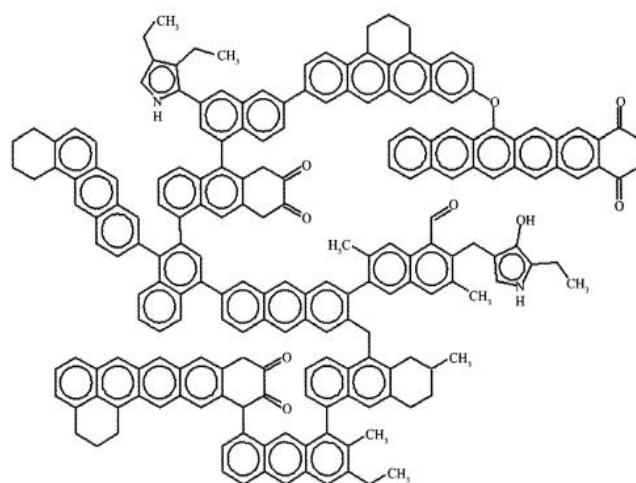


图 1-4 成庄煤样大分子结构模型

Fig. 1-4 Model of Macro-molecular Structure in Chengzhuang Coal Sample

马延平^[40]对样品进行 ¹³C CP/MAS NMR 和 XPS 测试并进行分析，结合元素分析和工业分析，构建大分子模型。运用 ¹³C-NMR 预测软件 ACD / Labs C-NMR Predictor 计算了大分子结构模型的 ¹³C 化学位移。与实验 ¹³C-NMR 谱图相比较，对大分子结构模型

进行修正，获得了¹³C-NMR计算与实验谱图吻合较好的大分子结构模型。此结构模型中芳香结构以蒽为主要组成部分，脂肪结构以脂肪侧链为主要存在形式，杂原子部分O原子以醚键、羟基和羧基的形式存在，N原子以吡啶吡咯的形式存在。张莉^[41]对伊敏五牧场11号原煤进行大分子结构模型构建(图1-5)。构建过程中运用工业分析、元素分析、¹³C-NMR、FTIR、XPS等数据进行分析，在此基础上获取煤大分子结构模型中碳骨架、脂肪以及含氧官能团类型及比例、N原子的赋存形态及比例等结构信息^[42]，通过这些信息来构建与核磁共振谱图吻合较好的大分子结构模型。此结构模型中芳香结构以苯、萘、蒽、菲为芳香结构为主，结构中还有醚键、氢化芳香环以及邻位亚甲基等桥键，甲基和脂肪短链分布在芳香单元的边缘^[43-44]，杂原子部分O原子以酚羟基、羧基、羧基的形式存在，N原子分别以吡啶和吡咯的形式存在。

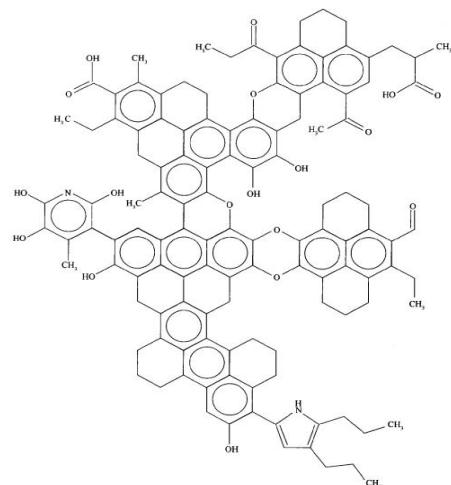


图1-5 伊敏五牧场11号原煤大分子结构模型

Fig. 1-5 Model of Macro-molecular Structure in WMC No.11 Raw Coal

至此，对煤的化学结构模型的研究，已经到了一个趋于稳定成熟的时期。以上介绍的煤结构模型构成了现在学者们构建煤大分子化学结构模型时的基本框架，在此基础上为我们进行全面的大分子结构模型研究奠定了坚实的基础。

1.2.2 煤大分子结构的分子模拟

随着计算机科学和模拟技术的进步，学者们开始尝试从微观尺度对煤的物化性质进行研究，并以此来探讨煤结构中所表现的内在机理，为煤化工的发展提供理论支持。

1947年，AT&T公司的William Shockley发明了电子晶体管^[45-46]并应用到电子计算机上，是电子计算机发展历史中最重要的里程碑事件。1988年，科技日新月异地发展使3500万个晶体管集成在了一块1cm²的硅片上，标志着电子计算机进入了ULSI^[47]大规模

集成的时代。近年来涌现出的新兴科技公司(如 NVIDIA, ARM 公司等)开发出了具有优秀计算能力的 GPU^[48], 使得计算机科学与基础科学相结合的分子模拟技术迅速发展并应用到了许多领域, 譬如药学、生物科学、化学化工、能源和材料等前沿领域。

现代分子模拟技术主要是基于分子蒙特卡洛法^[49-51]和分子动力学法^[52-54]两种方法。模拟技术利用提前在电脑主文件中构建的分子模型与反应环境, 结合一套精心设计的模拟算法, 为了避免量子力学、爱因斯坦相对论对模拟不确定性原理的影响, 体系内的原子运动严格遵循牛顿三大运动定律, 与之对应的是质点体系遵循哈密顿变分运动原理, 用来模拟分子在反应环境中的特定行为, 以此来模拟大分子系统中的物理化学性质。

在煤化工和煤科学的发展过程中, 分子模拟技术具有不可忽视的关键作用。1992 年 G. A. Carlson^[55]开创性地使用 3D 建模技术, 构建了烟煤的第一个立体 3D 结构模型, 并通过对煤大分子结构内部的相互作用力进行模拟, 得到了范德华相互作用和氢键在煤大分子结构形成起到了关键性的作用。1994 年 William D. Provine^[56]采用蒙特卡罗模拟技术, 直接构建了煤大分子的结构并且将其液化, 通过模拟得到分子的主要反应路径及反应机理, 从而用来评估模型的合理性, 最终得到分子结构中醚键和硫醚键在结构中所起到的关键作用。1996 年 Chen Honggang^[57]介绍了煤大分子化学结构模型再计算机辅助模拟技术的最新进展, 其中对煤大分子化学结构模型的构象、能量最小化、能量最低构型、煤的密度、煤的表面积及煤结构的分形维数的构造进行了翔实的描述与分析。1998 年 Toshimasa Takano^[58]hashi 利用萃取实验中的萃取物丙酮可溶物(AS)、丙酮不可溶-吡啶可溶物(PS)和吡啶不可溶物(PI)三个分馏部分建立基于结构参数的结构模型, 并使用 ATD-OT 计算机软件中的分子力学和分子动力学方法, 对构建的煤大分子结构模型进行分子模拟, 详细地介绍了煤大分子结构分子的详细特征以及性质, 计算得到了分子结构的能量最小构型, 并且得到了在煤大分子结构中芳香-芳香相互作用、氢键和静电的相互作用规律。Xiaomin Ma^[59]采用蒙特卡罗模拟技术, 利用经典分子动力学(MD)模拟理论, 通过结合煤中芳香层片层间距, 结合碎块密度泛函理论, 构建了最佳的煤微晶结构模型, 此外还研究了煤中碳含量与电子性质之间的关系。

由前人研究可知, 在漫长的煤变质演化过程中聚集态结构的形成受分子间弱相互作用力的影响, 煤结构中含有大量的芳香层片并且芳香层片中含有大量存在分子间弱相互作用的小分子化合物, 因此通过对煤大分子之间的相互作用力的研究是对表现为聚集型态的煤科学研究的一种重要手段。在煤的大分子结构模拟中, 可以通过模拟动力学、分

子动力学、密度、量子力学方面的模拟工作，得到最低能量构型、周期性边界条件、密度、键级、键能、电荷布居数等表征煤大分子结构在介观尺度下的性质及力学参数，由此来研究煤中的成断键的影响因素、特定官能团的性质、芳香层片层间距的测量、后续模拟过程中的反应过程等。

1.3 煤的热解模拟

1.3.1 TG/MS 热解模拟

在绝对的密闭空间内，煤受热分解为气、液、固相分子或游离的官能团的过程被称为煤的热解。煤的热解是煤清洁、气化、液化等热转化加工中的重要步骤，研究煤的热解对煤化工生产的意义重大。研究中一般使用热重-质谱联用技术(TG/MS)对煤样进行热解模拟^[60-61]，获得各种气相产物的生成速率曲线，由此来研究煤样在热解过程中的性质。

从 1999 年开始，Arenillas A^[62]采用通过草酸钙测定过系统标准基线的热重-质谱联用技术(TG/MS)对三种不同含量挥发分的无烟煤和烟煤进行了热解实验，热解实验通过程序升温测定了挥发性混合物的瞬时变化及所生成的曲线，由此得出了热解实验煤中不同官能团含量的变化及煤阶变化对不同官能团含量具有依赖性的结论。

宋绍勇^[63]采用等温热重法对 7 种变质程度不同的煤进行热解动力学分析，研究发现煤热解过程中的升温速率及煤中各元素的含量对煤的热解有影响，并且由热重曲线特征分析煤的热解不能简单的描述，煤的热解可以使用化学反应模型和二维扩散模型进行描述。文章还结合煤热解原位 XRD 分析，煤热解 FTIR 分析，得到煤热解的反应特征。孙庆雷^[64]采用 TG/MS 技术对神木煤显微组进行了加氢热解，并通过对热解气体产物的分析，得到相比于煤的惰质组，镜质组的具有较大的失重速率，较小的初始热解温度。降文萍^[65]采用 TG/DTA、TG/MS 技术以及 FTIR 对九种经过脱灰、抽提处理，变质程度不同的煤进行测试及热解实验，得到了变质程度不同的煤的结构特征及热解规律：煤化程度越高热解过程中的失重率相对越小，热解时的特征温度点越高，在同一升温速率下煤中的活化能分布^[66]与频率因子具有正线性相关性。白宗庆^[67]采用 TG/MS 技术对在 CH₄ 气氛中的焦炭进行热解实验，研究在此化学环境下焦炭的热解行为以及气体逸出情况，并考察了温度、热持续时间及 CH₄ 产量等关键性因素对焦炭的影响，得到了在实验中焦炭会发生增重，且增重会随着温度升高、热持续时间增长、CH₄ 气体产量提高而增加的

结论。曾凡桂^[68]采用 TG/MS 技术对低阶煤种霍林河褐煤进行热解实验,从而获得了 CH₄^[69-70]的生成速率曲线,使用量子化学理论计算得到 CH₄ 的 4 种生成反应类型,此为在量子化学角度分析煤热解的主要研究方法。李美芬^[71]采用 TG/MS 技术对 7 种低变质程度煤进行热解模拟实验,研究了其热解特征与第一次煤化作用跃变的关系,其中氢气生成的特征温度参数以及动力学参数可以在 CH₄ 生成的参数分析中提供借鉴意义。王民^[72]采用 TG/MS 技术对煤岩进行热解实验,来解决烃源岩热解实验中因为温度较低而无法揭示高演化阶段无法生气的特征,通过实验并分析得到了在热解过程中 CH₄ 的逸出特征,CH₄ 在 300℃ 生成,480℃ 生成速率为最大,在 850℃ 时生成基本结束,同时在反应过程中烷烃气相分子量的降低造成了成气活化能依次增大的结论。范冬梅^[73]采用 TG/MS 技术对三种烟煤进行热解实验,分析了热解过程中温度、升温速率对气相产物的影响及逸出特征,得到升温速率越大,温度越高热解产物越容易析出、反应时间越短的结论。Feng Han^[74]研究了中国西南地区云南省五种褐煤的热分解和析出气体特性,其中官能团对褐煤失重和气相产物演化有显著影响,其关于低温热解的理论不仅对 CO₂、CO、H₂O 适用,也可以推广到煤的其他热解产物中。

1.3.2 ReaxFF 反应力场简介

煤的热解为煤化工中煤转化过程的初始阶段,并且为以后的转化过程其中相当重要的关键性作用,因此研究煤的热解在煤化工中极有意义。但是煤的大分子聚集态结构决定了煤中的活性因子、自由基含量很多的特性,所以在热解实验中煤的热解反应太快导致难以检测到自由基、活性因子的变化,不能深入的了解热解反应的反应机理。

2001 年,德裔美国学者 Adri C.T. van Duin^[75]第一次提出了基于键级反应的 ReaxFF 反应力场,这个理论开创性地使用分子体系内的原子间距来确定键级,再根据原子间的键级^[76]来确定分子体系内化学反应时化学键断键成键时的相互作用,同时也可以在能量的角度定量^[77]来描述体系内的化学反应。反应分子动力学^[78](Reactive Force Fields Molecular Dynamics, ReaxFF MD)是 ReaxFF 反应力场与分子动力学方法的一种分子模拟手段,因此可以用来描述模拟复杂体系时的化学反应。

在反应力场的环境中,经典力场中所描述的原子类型及原子运动的概念已经不适应于这种环境,在此体系下系统中的各个原子之间的连接性也已经消失,取之代替的是任意两个原子之间存在的键级,因为键级的作用在化学键的断裂与生成过程中保持了各原子之间的连接性。在分子动力学的的模拟过程中,化学键发生断裂时键级影响的力和能

量将被归置为零并进行下一轮反应进行循环。相比于经典分子动力学方法和量子化学模拟方法^[79], ReaxFF MD 可以不用预先定义模拟过程中的化学反应路径, 与之代替的是在力场中的随机反应, 反应的随机性加大了模拟的可信度, 因此 ReaxFF MD 在热解模拟方面极具潜力。

在 ReaxFF 反应力场中使用 BO 来表示键级, 将原子之间的相互作用定义为键级函数, 通过键级函数来表示原子之间的相对位置关系称为势, 再由势的函数计算出原子之间的各种能量(式 1-1)。

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{system}} = & \mathbf{E}_{\text{bond}} + \mathbf{E}_{\text{lp}} + \mathbf{E}_{\text{over}} + \mathbf{E}_{\text{under}} \\ & + \mathbf{E}_{\text{val}} + \mathbf{E}_{\text{pen}} + \mathbf{E}_{\text{coa}} + \mathbf{E}_{\text{C2}} \\ & + \mathbf{E}_{\text{triple}} + \mathbf{E}_{\text{tors}} + \mathbf{E}_{\text{conj}} + \mathbf{E}_{\text{H-bond}} \\ & + \mathbf{E}_{\text{vdWaals}} + \mathbf{E}_{\text{Coulomb}} \end{aligned} \quad (\text{式 1-1})$$

式中: E_{bond} 表示键能; E_{lp} 表示孤对电子项; E_{over} 、 E_{under} 表示过配位的能量矫正项; E_{val} 、 E_{pen} 、 E_{coa} 表示价角能量项; E_{C2} 表示修正项; E_{tors} 、 E_{conj} 表示四体作用项; $E_{\text{H-bond}}$ 表示氢键作用项; E_{triple} 表示三键修正项; E_{vdWaals} 表示范德华能; E_{Coulomb} 表示库伦能。

为描述复杂体系的模拟化学反应为目标而提出的 ReaxFF 是基于键级的化学反应力场, 为系统研究凝聚态物质性质以及处理其中的化学反应过程提供了可能。在 ReaxFF 力场中, 键级表示的是原子之间距离和强度的约数, 在分子动力学模拟的每个时间循环中会重新计算。当化学键发生断裂时, 与键级相关的能量和力在反应力场中的值将重置为 0。相比于常规的量子化学和经典分子力学、分子动力学模拟方法, ReaxFF MD 可以在不预先设置化学反应路径的前提下, 可模拟具有反应性的分子体系中的化学反应, 其中包括热解模拟或者燃烧模拟, 且 ReaxFF MD 具有处理较大规模及凝聚态物质剧烈化学反应过程的能力。因此基于键级的化学反应力场 ReaxFF 可为研究大规模凝聚态物质的化学反应过程提供反应过程及理论依据, 因此 ReaxFF MD 模拟方法在热解或燃烧模拟方面的研究极具潜力。

ReaxFF 反应力场经过十几年的快速发展, 目前 ReaxFF MD 的适用范围已覆盖元素周期表中的 30 多种元素, 模拟的范围包括高能物质的爆炸反应, 晶体及晶体表面的相关作用, 热解与燃烧以及其它新材料的开发等多个方面。

1.3.3 基于 ReaxFF 反应力场的煤热解模拟

Salmon^[80]在世界范围内首次将 ReaxFF MD 运用于两个煤大分子结构的热裂解模拟研究中。在煤大分子化学结构模型组成的分子体系的热解模拟过程中, ReaxFF MD 完美

地展现了在各种实验研究中观察到的残余结构的失能、解聚和重排的热分解过程，研究表明了甲氧基官能团在反应体系中形成酚类结构的过程，以及木质素侧链上的 C–C 键断裂后产生气态碳氢化合物的反应过程，这些反应与热解实验中的规律推测基本吻合，除此之外笔者还解释了煤热解过程中主要产物的生成机理。Mingjie Gao^[81]采用反应分子动力学模拟 ReaxFF MD 进行了超级煤大分子结构的热解模拟，模拟结果表明在热解早期阶段，CO₂、H₂O、CH₄ 和 H₂ 的主要生成反应途径与羧基、甲氧基密切相关。此热解模拟实验对热解产物气体及焦油产量的过度预测的现象，但对非挥发性产量的预测不足，由此表明 ReaxFF-MD 模拟在一定程度上可有助于揭示煤热解的总体情况和详细反应。Dikun Hong^[82-83]采用反应分子动力学模拟 ReaxFF MD 对准东煤的热解过程进行研究。首先在实验和经典煤模型相结合构建了煤大分子化学结构模型，随后在程序升温模拟条件下温度从 1400-3000 K 进行了热解模拟，研究了热解过程中温度对准东煤的影响。研究表明热解模拟过程中焦油的反应有两条途径，一是焦油碎片与另一个反应生成 C；二是焦油分解产生的自由基对 C 原子进行攻击，导致 C 碎片的变多，同时伴随着 H₂ 和 CO 等主要气体产物的释放；除此之外笔者还采用反应分子动力学模拟 ReaxFF-MD 模拟研究了升温速率在低变质程度煤的热解过程中对挥发分的影响。模拟热解时首先在不同温度下对煤进行一系列的热解模拟，然后从热解完成后的产物中提取新形成的含自由基挥发性化合物碎片，最后在此基础上建立初始的挥发物模型，来研究升温速率对挥发分的影响，通过对不同热解速率下热解过程中热解产物的反应进行分析，揭示了挥发分在系统冷却过程中的反应机理。Bhoi S^[84]在 Intel Xeon E5-1607 处理器上使用基于 ReaxFF 反应力场的热解模拟，模拟过程中将 16 个褐煤分子分别放置于密度分别为 0.08 g/cm³、0.1 g/cm³ 和 0.2 g/cm³，尺寸分别为 60nm*60nm*60nm、56nm*56nm*56nm 和 44nm*44nm*44nm 的 lattice 中，最后采用含有 C/H/O/N/S/B 的力场进行热解模拟，模拟结果表明在高温下的热解过程中，系统中密度对势能减小现象的影响远远小于温度对势能的影响。Bo Chen^[85]采用反应分子动力学模拟 ReaxFF MD 方法模拟了几种常见煤系模型化合物的加氢反应。在模拟过程中，起始加氢反应的活性部位与超不定域性和空间位阻效应有关，由于起始过程中所需的活化能较低，加氢反应主要发生在取代基的芳香族邻位。Zheng M^[86-87]采用基于 GPU 的 ReaxFF MD 对计算机硬件施加的计算能力和内存需求特性进行管理，使用该 MD 对原子范围为 1378 到 27283 的煤进行热解模拟计算。作者还使用采用 GPU 的 GMD ReaxFF MD 和 VarxMD 的反应分析工具，对 500-2500 K

和 1000-2800 K 下的热解过程进行了 ReaxFF 分子动力学模拟，模拟得到了和氮氢化合物有关的详细结构与转化反应。

Castro-Marcano F^[79, 88]采用 ReaxFF 反应力场，再结合 Fringe3D 和 Perl 脚本对伊利诺伊州 6 号煤大分子化学结构模型进行燃烧模拟。Fringe3D 可以生成基于 HRTEM 规律分布的芳香层片结构，Perl 脚本可以合并杂原子和脂肪结构到大分子化学结构模型中。论文中笔者选择 3000–4000 K 的温度条件下进行再模拟，研究结果表明碳的氧化过程主要是由 C 的热解或氧分子与氧自由基和氧自由基的攫氢反应来反应；笔者还采用 ReaxFF 反应力场对伊利诺伊州 6 号煤的大分子化学结构模型进行热解模拟，研究与煤热解有关的结构变化和反应。模拟之前构建了由 728 种不同原子组成的伊利诺伊 6 号煤的大分子结构模型，然后使用 2000K 进行时间持续长度为 250 ps 的热解模拟。热解模拟结果表明，煤热解主要是由羟基的脱落、芳香结构脱氢和含杂原子的交联断裂引起；在硫元素存在的情况下，无机气相物质和焦油的生成速率较高，由此得知硫原子增强了煤的热解反应动力学。ReaxFF 与煤大分子结构模型一起使用可以作为研究煤热解过程中复杂化学过程和转化的有用工具。Hanhui Jin^[89]采用反应分子动力学模拟 ReaxFF 方法对更完善的煤大分子化学结构模型进行超临界水煤气化过程中的热解模拟，模拟结果表明，在模拟过程中会发生水煤气反应，可以观测到成氢路径，即 H⁺是成氢的主要途径，同时随着温度的升高，成氢量增加，煤大分子结构与水分子发生反应前会破碎成小碎片。Wang H^[90]基于 WISER 煤模型^[17]，采用反应分子动力学模拟 ReaxFF 方法模拟研究了煤的加氢热解过程，分析了在此过程中天然气的生成过程及煤中有机硫的脱除过程，并讨论相关的影响因素及反应机理。分析结果表明：在此类热解模拟过程中加氢^[91]可以提高气体产量及产率；随着温度或压力的升高，大分子中的脱硫率先升后降。同时加氢可使噻吩、硫酚中的 S-C 键强度减弱，键离解能下降，容易发生断裂现象，因此加氢热解可有效提高脱硫率，脱硫率的模拟温度依赖性与实验趋势一致。

ReaxFF MD 在碳氢化合物体系上的成功应用，使人们对其在探索复杂体系的化学反应^[92]的应用方面产生了浓厚的兴趣，并尝试将 ReaxFF MD 应用到更为复杂体系中煤的热解机理进行探索。煤的热解为自由基驱动的链式反应过程，ReaxFF MD 能够对该体系中涉及自由基的化学反应进行描述，为煤的热解和燃烧的机理探索提供新的思路。

煤的热解一般遵循有机化合物热解的规律^[70, 72-73]，但是为了从其他角度验证这些规律，因此各研究者不约而同地利用 ReaxFF MD 对相应煤样的大分子结构模型进行热解

模拟研究，并且得到了与实验相似的结果。譬如煤的热解过程由煤中桥键断裂开始，其中含有化学性质活泼杂原子更表现为有限断裂，同时在热解实验中发生的脱氢、氢转移、异构化等反应^[93]都可以在热解模拟中发生。煤的热解实验和热解模拟中均含有 CH₄、CO 和 H₂ 等小分子气体和大量的自由基、官能团。这些在不同煤样的热解实验和模拟中相似的结果，表示 ReaxFF MD 在研究复杂体系中的煤热解具有极大的潜力，并且可以大规模应用于热解或者燃烧模拟中。

由于热解模拟的黑盒效应，在模拟过程中应该通过不断测试，来选择最合适的热解模拟条件。

1.4 主要研究内容及思路

1.4.1 研究内容

本文参考前人的研究，结合新的模拟方法，主要内容包括：

1、首先采用新鲜的东曲 2 号镜煤（以下简称为东曲 2 号煤）样品，分别进行工业分析、元素分析、反射率测定、FTIR 测试、XRD 测试、¹³C 核磁共振测试、XPS 测试以及 TG/MS 测试。

2、通过测试所获得的数据，对东曲 2 号煤的结构信息进行表征，通过这些信息并结合 ACD/Labs、gNMR、origin 软件对东曲 2 号煤平面大分子结构模型进行调整，最终得到与实验谱图基本吻合的最终平面大分子结构模型。

3、采用 Material Studio 6.0 软件对大分子结构模型依次进行能量最低化模拟、退火模拟、周期性边界条件密度模拟、分子力学和分子动力学模拟，最终得到结构模型的稳定构型、能量组成以及模型的最佳模拟密度值。对大分子结构模型进行量子力学模拟，最终得到表征大分子结构模型微观结构的键长、键角以及电荷布居数，并以此分析整个大分子结构模型的化学环境组成。

4、采用基于 ReaxFF 反应力场的 ADF-GUI 软件对大分子结构模型进行等温条件下的热解模拟，得到此条件下的系统特征、能量变化以及主要产物的产生规律，最后再结合温度为 3000K 时的产物产生规律，对此温度下的热解规律进行分析。对大分子结构模型进行不同升温速率条件下的热解模拟，得到 500K/ps、50K/ps 以及 5K/ps 时的热解规律，并三种不同条件下的热解规律进行对比分析。

5、对 TG/MS 测试的测试数据进行处理，得到样品失重及失重速率曲线，由此对热解主要产物 CH₄ 及 H₂ 的逸出规律进行分析，同时总结出东曲 2 号煤的热解反应机理。

1.4.2 研究思路

研究技术路线图如图 1-5 所示。

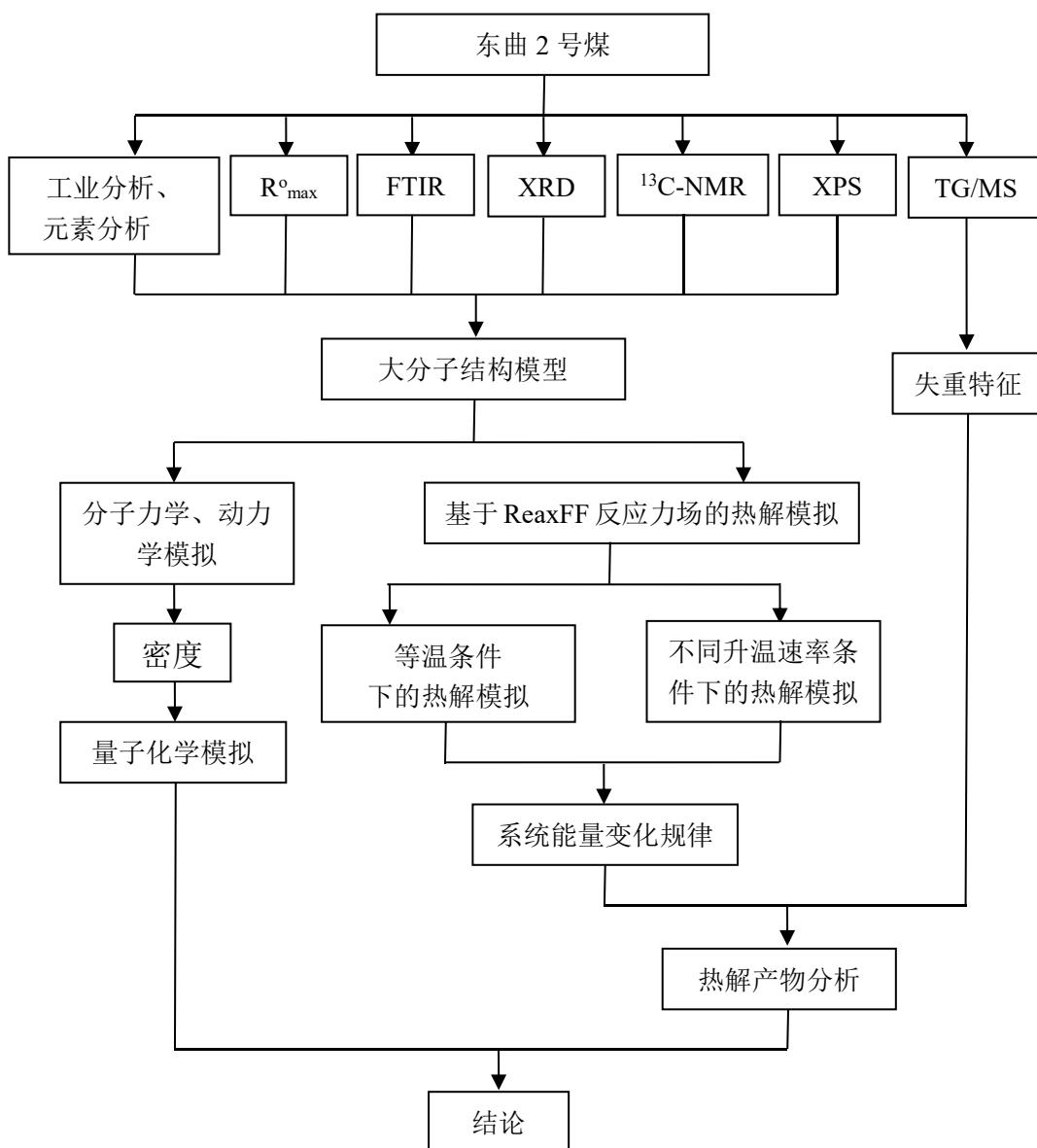


图 1-5 技术路线图

Fig.1-5 Technological route

第二章 样品的制备及测试

2.1 样品的采集及制备

实验煤样采自山西太原西山煤田古交矿区东曲 2 号煤层，采样时选取矿井内部新鲜煤样，成功采集样品后立即装入样品袋内密封，目的是防止样品被污染或氧化。样品测试前，手工剥离样品上的镜煤部分，在玛瑙研钵内手工磨至 200 目后密封干燥保存，以备后续测试使用。

2.2 样品的测试方法

2.2.1 工业分析和元素分析

分别称取 $2\text{g} \pm 0.2\text{g}$ 东曲 2 号煤样品，进行工业分析和元素分析测试。其中工业分析依据国家标准《煤的工业分析方法》(GB/T212-2008) 进行测定，元素分析依据国家标准规定(GB/T476-2008) 进行测定。工业分析和元素分析在德国 EA 公司 Vario EL 型元素分析仪上完成，其中 C、H、N、S 的含量为两次平行样的平均值，O 含量使用差减法获得。测试结果如下表 2-1 所示。

表 2-1 东曲 2 号煤工业分析和元素分析

Table 2-1 Proximate and Ultimate Analysis of Dongqu No.2 Coal

Proximate Analysis w /%			Ultimate Analysis w _{daf} /%				
M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	C	H	O	N	S
0.71	2	17.72	90.31	4.66	2.91	1.56	0.57

2.2.2 反射率测定

反射率测试在德国 Carl Zeiss AG 公司生产的 Zeiss Axioskop 40A 型显微镜上完成，测试依据国家标准(GD/T6948-2008)，在 24℃的室温的条件下对东曲 2 号原煤镜质组反射率进行测定，测试结果为东曲 2 号煤镜质组反射率 $R^o_{max}=1.81\%$ 。东曲 2 号原煤镜质组反射率测定详情如表 2-2 所示。

表 2-2 东曲 2 号煤镜质组反射率测定

Table 2-2 Determination of Vitrinite Reflectivity of Dongqu No.2 Coal

样品	东曲 2 号原煤	依据标准	GB/T6948-2008
反射率类型	R^o_{max}	显微镜型号	Zeiss Axioskop 40A
平均值	1.81	光度计型号	MSP200
标准差	0.0034	浸油(N _e)	1.518
总测点数(个)	50	物镜	50x
标准物质	蓝宝石、钇铝(钆镓)石榴石	室温(°C)	24

2.2.3 FTIR 测试

FTIR 测试在德国 BEUKER 公司生产的 VERTEX70 红外光谱仪上完成, 测试采用 KBr 压片制样法进行制样。将样品与 KBr 以 1 : 100 的质量比混合, 在玛瑙研钵中研磨然后置入磨具中, 在粉末压片机 9Mpa 压力下保持 1min。实验时测试波数范围为 400-4000 cm^{-1} , 分辨率为 2 cm^{-1} , 累计扫描次数 16 次, 同时对比空白 KBr 薄片 18 次扫描背景, 以此获取高质量光谱。

2.2.4 XPS 测试

XPS 测试在英国 VG 公司型号为 ES2CALAB250 型 X 射线光电子能谱仪上完成, 以 C^{1s} (284.6eV) 为基准进行能量校正。使用 $Al K\alpha$ 阳极, 功率为 200 W。全扫描透过能为 150 eV, 步长 0.5 eV, 窄扫描透过能为 60 eV, 步长为 0.05 eV, 基础真空为 10^{-7} Pa。

2.2.5 XRD 测试

XRD 测试在日本理学公司的 D/Max-RINT2500 型 X 射线多晶衍射仪上完成, 测试使用铝框架制样法, 将样品置于特定的盲孔载玻片中压片后放入仪器进行测试。实验条件为: Cu 靶辐射, 电压为 40kV, 发散和防发散狭缝 1.0mm, 接收狭缝 0.2mm, 电流为 100mA, 扫描范围为 5-80°, 连续式扫描方式, 扫描速度 2° /min。测试中强度单位 CPS (计数/秒), 步长 0.01, Cu 靶的对应 X 射线辐射波长为 0.15 nm。

2.2.6 ^{13}C 核磁共振测试

^{13}C 核磁共振测试在美国 Varian 公司的 INOVA300 型超导核磁共振仪上完成。测试条件为: 固体双共振探头, 外径 6mm ZrO_2 转子, 魔角转速为 6 kHz, ^{13}C 检测核的共振频率为 76.425 MHz, 采样时间 0.05 s, 脉宽 4 μs , 循环延迟时间 4 s, 扫描 6000 次。使用交叉极化 (CP) 技术, TOSS 抑制边带, 接触时间 5 ms, 谱宽 3000 Hz。

2.2.7 TG/MS 测试

TG/MS 测试在德国 *NETZSCH* 公司型号为 *STA449 F3-QMS403 D* 的热分析-四级杆质谱仪上完成。其中热重实验前，在干燥环境下称重 10mg 东曲 2 号煤样品，仪器在真空的条件从 40℃ 升温至 1000℃，升温速率为 10℃/min，实验气氛为氮气，吹扫气流速为 80mL/min，保护气流速为 20mL/min，质谱仪器可测气体产物质量范围为 1au-300au。

第三章 东曲 2 号煤结构表征及大分子模型的构建

3.1 东曲 2 号煤结构表征

本文通过对东曲 2 号煤 FTIR、XPS、¹³C-NMR、XRD 测试数据进行分析，以此表征此样品的化学结构并构建其大分子化学结构模型。

3.1.1 FTIR 测试结果分析

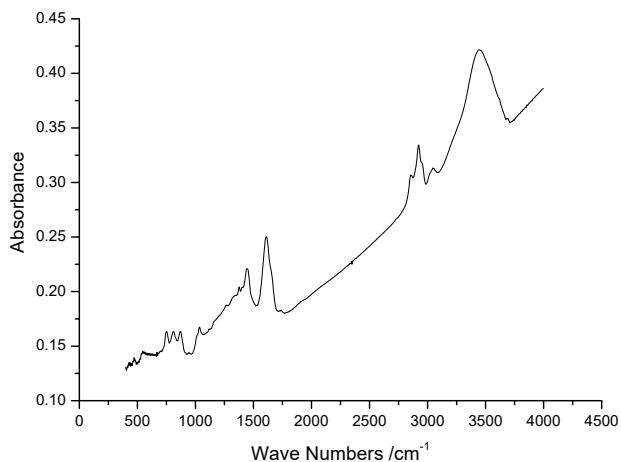


图 3-1 东曲 2 号煤的红外光谱图

Fig.3-1 FTIR Spectrum of Dongqu No.2 Coal

傅里叶转换红外线光谱(Fourier Transform Infrared, FTIR)可以用来侦测不同物质的化学结构，并且是分析化合物结构特征的重要手段^[94]。自从上世纪 90 年代以来，煤的 FTIR 被广泛应用于煤结构研究中，经过多年的发展可以通过 FTIR 数据拟合判断煤结构中特定位置的官能团类型^[95-96]。

对于煤的 FTIR 大致可以划分为四个波段吸收带，分别是位于 900-700cm⁻¹ 波段的芳香烃吸收带，位于 1800-1000cm⁻¹ 波段的各种含氧官能团和部分脂肪烃吸收带，位于 3000-2800cm⁻¹ 波段的脂肪烃吸收带，位于 3600-3000cm⁻¹ 波段的羟基吸收带^[97]。由上图 3-1 为东曲 2 号煤的红外光谱原始图，表 3-1 为煤红外光谱中各个吸收峰的归属。

表 3-1 煤红外光谱中各吸收峰的归属

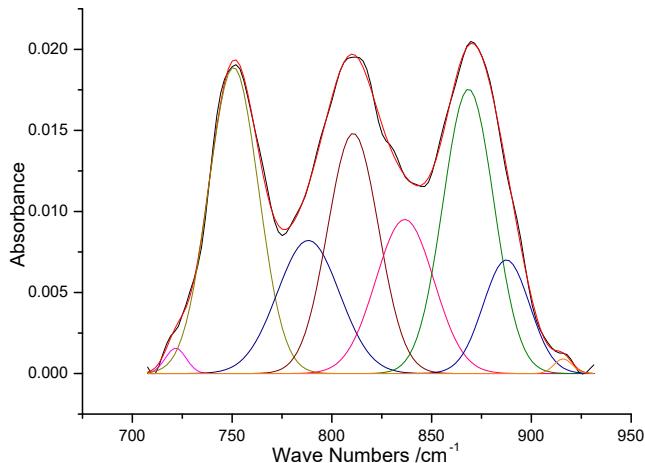
Table 3-1 Attribution of Absorption Peaks of Coal FTIR

波数/cm ⁻¹	波长/μm	各吸收峰的归属
>5000	<2.0	振动峰的倍频或组频
3300	3.0	氢键缔合的-OH(或-NH), 酚类
3030	3.30	芳烃-CH=
2950	3.38	甲基
2920-2860	3.42-3.50	环烷烃或脂肪烃-CH ₃
2780-2350	3.6-4.52	羟基
1900-1780	5.25-5.6	芳香烃(1, 2-取代; 1, 2, 4-取代)
1700	5.9	羰基
1610	6.2	与氢键缔合的羰基; 具有-O-取代的芳烃 C=C
1590-1470	6.3-6.8	大部分的芳烃
1460	6.85	甲基、乙基, 或无机碳酸盐
1375	7.27	甲基
1330-1110	7.5-9.0	酚、醇、醚、脂的 C-O
1040-910	9.6-11.0	灰分
860	11.6	1, 2, 4-; 1, 2, 4, 5-(1, 2, 3, 4, 5)取代芳烃-CH=
833	12.0	1, 4 取代芳烃-CH=
815	12.3	1, 2, 4-(1, 2, 3, 4-)取代芳烃-CH=
750	13.3	1, 2-取代芳烃
700	14.3	单取代或 1, 3-取代芳烃-CH=, 灰分

3.1.1.1 芳香烃吸收带

900-700cm⁻¹ 波段红外光谱反映煤结构中芳香核中近邻氢原子的变形振动区域 [98-101]，代表芳香结构中苯环上的取代方式。

利用数据分析软件 Origin 7.5 对红外光谱上波段为 900-700cm⁻¹ 的谱图进行截取后，采用插件 PFM 重新校订此段基线后，并参考煤的红外光谱归属对此波段的谱图进行分峰拟合处理。分峰拟合结果如图 3-2 所示，分峰拟合后各峰的峰位归属参数详见表 3-2。

图 3-2 900-700cm⁻¹ 波段分峰拟合图Fig.3-2 Curve Fitted of 900-700cm⁻¹ Wave Number表 3-2 900-700cm⁻¹ 波段分峰参数表Table 3-2 Parameters of 900-700cm⁻¹ FTIR Absorbance by Curve-fitting

编号	峰位/cm ⁻¹	半峰宽	面积百分比/%	峰位归属
1	721.75	12.18	0.80	灰分
2	750.69	29.49	23.45	1 取代芳烃
3	788.22	36.72	12.70	2 取代芳烃
4	810.68	30.05	18.75	3 取代芳烃
5	836.55	34.32	13.74	3 取代芳烃
6	868.47	29.86	22.07	4 取代芳烃
7	887.47	27.39	8.09	5 取代芳烃
8	915.90	10.61	0.41	6 取代芳烃

从图 3-2 中可以看出将 900-700cm⁻¹ 波段的红外谱图分峰拟合为 8 个高斯肩峰，结合本波段的分峰拟合参数表 3-2 可知，东曲 2 号煤芳香结构中的苯环上氢原子共有 5 种取代方式，其中以 3 取代为主，占比约 32%，1、4 取代次之，分别占比为 23.45%、22.07%。

3.1.1.2 含氧官能团吸收带

1800-1000cm⁻¹ 波段红外光谱反映煤结构中各种含氧官能团的振动，同时还包括少量脂肪烃以及芳香烃中 C=C 双键的伸缩振动^[102-103]。煤中的含氧官能团主要有羧基、酚羟基、羰基、甲氧基和醚氧键，其中甲氧基和羧基在煤变过程的早中期就已消失，东曲 2 号煤变质程度达到了瘦煤阶段 ($R^0_{\max}=1.81$)，因此煤样品中不包含羧基和甲氧基。

利用数据分析软件 Origin 7.5 对东曲 2 号煤红外谱图上 $1800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 波段的含氧官能团吸收带进行分峰拟合处理，分峰拟合结果如图 3-3 所示，分峰拟合后各峰的峰位归属参数详见表 3-3。

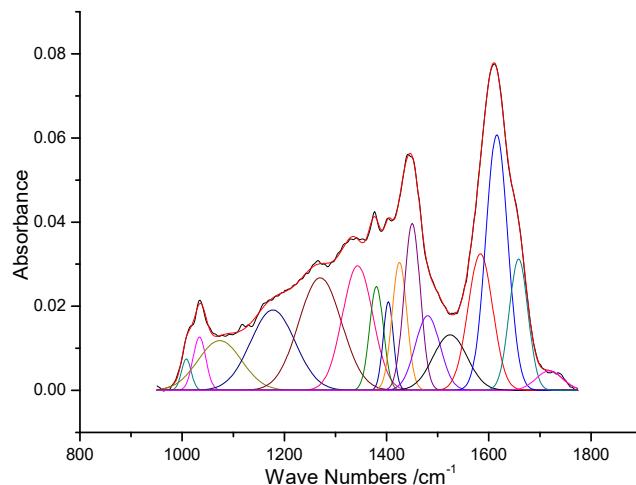


图 3-3 $1800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 波段分峰拟合

Fig.3-3 Curve Fitted of $1800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ Wave Number

表 3-3 $1800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 段红外吸收峰分峰参数表

Table 3-3 Parameters of $1800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ FTIR Absorbance by Curve-fitting

编号	峰位/ cm^{-1}	半峰宽	百分比/%	峰位归属
1	1008.16	22.58	0.81	灰分
2	1033.83	29.54	1.81	灰分
3	1073.60	99.86	5.69	酚、醇、醚、苯氧基、酯中 C-O 伸缩振动
4	1177.46	102.34	9.44	同上
5	1270.01	98.46	12.72	同上
6	1343.33	69.78	9.97	同上
7	1380.15	31.78	3.78	同上
8	1403.33	23.43	2.38	$\text{CH}_2\text{-C=O}$
9	1425.16	33.87	4.97	$-\text{CH}_3$ 对称弯曲振动
10	1450.14	36.96	7.08	同上
11	1480.34	56.86	4.87	$-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 不对称变形振动
12	1524.25	78.26	4.98	同上
13	1583.51	56.84	8.91	芳香烃的 C=C 骨架振动
14	1615.60	50.35	14.77	同上
15	1658.26	42.84	6.46	羧酸的 C=O 的伸缩振动

16	1718.28	61.10	1.34	同上
----	---------	-------	------	----

从图 3-3 中可以看出将 $1800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 波段的红外谱图分峰拟合为 16 个高斯肩峰，结合表 3-3 可知， $1800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 波段拟合后 $1380\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 段吸收峰源于煤中含氧官能团中的 C-O 键的伸缩振动以及其他灰分的影响，如 $1270\text{-}1073\text{cm}^{-1}$ 为醚氧峰， $1380\text{-}1343\text{cm}^{-1}$ 为酚羟基； $1524\text{-}1425\text{cm}^{-1}$ 段吸收峰源于 $-\text{CH}_3$ 对称弯曲振动以及 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 不对称变形振动； $1615\text{-}1583\text{cm}^{-1}$ 段吸收峰的出现归因于煤中芳香结构化合物中的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架上的伸缩振动； $1800\text{-}1658\text{cm}^{-1}$ 段吸收峰属于羧基或羰基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动。

3.1.1.3 脂肪烃吸收带

$3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ 波段红外光谱主要反映了煤结构中脂肪烃 $-\text{CH}_x$ 对称或不对称的伸缩振动^[104-105]。利用数据分析软件 Origin 7.5 对东曲 2 号煤红外谱图上 $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ 波段脂肪烃吸收带进行分峰拟合处理，分峰拟合如图 3-4 所示，分峰拟合后各峰的峰位归属参数详见表 3-4。

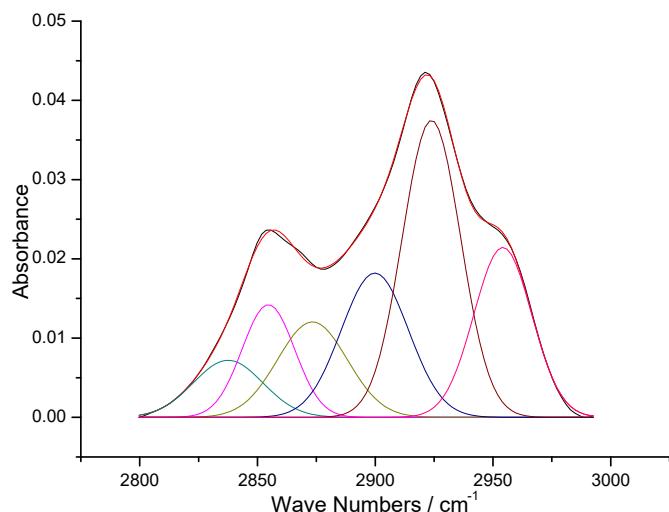


图 3-4 $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ 波段分峰拟合图

Fig. 3-4 Curve Fitted of $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ Wave Number

表 3-4 3000-2800cm⁻¹ 段红外吸收峰分峰参数表Table 3-3 Peaks Parameters of 3000-2800cm⁻¹ FTIR Absorbance by Curve-fitting

编号	峰位/cm ⁻¹	半峰宽	面积百分比/%	峰位归属
1	2837.53	34.72	7.39	对称的-CH ₂ -
2	2854.62	26.21	11.08	对称的-CH ₂ -
3	2873.34	34.85	12.48	对称的-CH ₃
4	2899.85	33.56	18.17	-CH=
5	2923.88	29.14	32.46	不对称的-CH ₂ -
6	2954.18	28.92	18.42	不对称的-CH ₃

从图 3-4 中可以看出将 3000-2800cm⁻¹ 波段的红外谱图分峰拟合为 6 个高斯肩峰，结合表 3-4 可知，3000-2800cm⁻¹ 段红外光谱包含三个显著的吸收峰，峰位分别为 2854.62cm⁻¹、2923.88 cm⁻¹ 和 2954.18 cm⁻¹。2854.62cm⁻¹ 吸收峰反映的是脂肪烃中对称的-CH₂- 的伸缩振动，2923.88 cm⁻¹ 吸收峰反映的是脂肪烃中不对称的-CH₂- 的伸缩振动，2954.18cm⁻¹ 吸收峰反映了-CH₃ 的非对称伸缩振动。

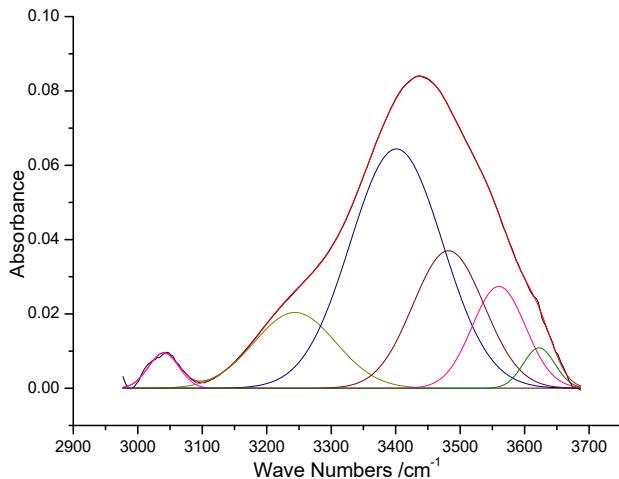
样品 FTIR 数据分析中对称的-CH₂- 含量为 18.47%，不对称的-CH₂- 含量为 32.46%，对称的-CH₃ 含量为 12.48%，不对称的-CH₃ 的含量为 18.42%，而-CH=的含量为 18.17%，由此可得知东曲 2 号煤中-CH₃、-CH₂-与-CH=之比近似为 3:5:2。

3.1.1.4 羟基吸收带

煤是具有聚集态的复杂结构的物质，氢键是煤变演化过程中促使煤大分子之间相互结合地重要化学作用，因此在煤大分子聚集态的研究中不能忽视氢键对整体结构的作用。在煤中氢键的作用促使形成了羟基，羟基的化学性质活泼，对煤的理化性质具有重要影响，因此研究煤中的羟基具有重要意义。

煤中的羟基类型包括五种：自由羟基、环状羟基、与醚连接的羟基、与苯环连接的羟基、羟基间的氢键形成的羟基^[106-107]。煤中存在的自由羟基不能排除水的影响，在煤变演化的早期，可能由于煤中的含氧官能团较多，造成氢键对整体的作用较为明显，随着时间的推移煤阶变得越来越高，这种影响越来越弱，因此形成羟基的氢键作用变弱。

利用数据分析软件 Origin 7.5 对东曲 2 号煤红外谱图上 3600-3000cm⁻¹ 波段的含氧官能团吸收带进行分峰拟合处理，分峰拟合如图 3-5 所示，分峰拟合后各峰的峰位归属参数详见表 3-5。

图 3-5 3600-3000cm⁻¹ 波段分峰拟合图Fig.3-5 Curve Fitted of 3600-3000cm⁻¹ Wave Number表 3-5 3600-3000cm⁻¹ 段红外吸收峰分峰参数表Table 3-5 Peaks Parameters of 3600-3000cm⁻¹ FTIR Absorbance by Curve-fitting

编号	峰位/cm ⁻¹	半峰宽	面积百分比/%	峰位归属
1	3040.18	55.64	2.33	苯环 C-H
2	3243.77	149.10	13.48	环状氢键
3	3401.19	169.02	48.25	羟基-醚氢键
4	3481.90	129.96	21.31	羟基-羟基氢键
5	3559.99	97.55	11.84	羟基-π氢键
6	3622.35	57.86	2.78	自由氢键

从图 3-5 中可以看出将 3600-3000cm⁻¹ 波段的红外谱图分峰拟合为 6 个高斯肩峰，结合表 3-5 可知，东曲 2 号煤中含量最多的氢键类型为羟基-醚氢键，其中含量高达 48.25%，其次是羟基-羟基氢键，其含量为 21.31%，结合样品的性质推测出现这种情况的主要原因为样品中含有的醚氧基和酚羟基较多，在煤的演化过程中不同煤分子之间的酚羟基相互作用可连接形成此类氢键，与之相对应的是在样品中的羟基-π氢键含量则比较少，含量为 11.84%。

煤的芳碳率指的是芳香结构在煤中所占的比重，是表征煤结构的关键信息，其中煤的红外芳碳率可由(式 3-1)-(式 3-3)求得。

$$f_a = 1 - \frac{C_{al}}{C} \quad (式 3-1)$$

$$\frac{C_{al}}{C} = \left(\frac{H_{al}}{H} \times \frac{H}{C} \right) \Big/ \frac{H_{al}}{C_{al}} \quad (式 3-2)$$

$$\frac{H_{al}}{H} = \frac{A_{(3000-2800)cm^{-1}}}{A_{(900-700)cm^{-1}} + A_{(3000-2800)cm^{-1}}} \quad (式 3-3)$$

式中：

f_a 为红外芳碳率；

C_{al}/C 是脂肪碳占总碳的相对含量；

H/C 为氢碳原子数之比，利用元素分析结果计算得到；

H_{al}/H 代表脂肪氢含量与总氢含量的比值；

H_{al}/C_{al} 代表脂肪簇团中的氢碳原子数目比，取经验值为 1.8。

$$\frac{H_{al}}{H} = \frac{A_{(3000-2800)cm^{-1}}}{A_{(900-700)cm^{-1}} + A_{(3000-2800)cm^{-1}}} = 3.58 / (3.58 + 2.53) = 0.57 ;$$

$$\frac{C_{al}}{C} = \left(\frac{H_{al}}{H} \times \frac{H}{C} \right) / \frac{H_{al}}{C_{al}} = (0.57 + (4.66 / 90.31)) / 1.8 = 0.35 ;$$

$$f_a = 1 - \frac{C_{al}}{C} = 1 - 0.35 = 0.65 ;$$

由此可计算得到东曲 2 号煤的红外芳碳率为 0.65。

3.1.2 XPS 测试结果分析

X 射线光电子能谱(XPS)在测试中对受测样品的结构不具有破坏性，根据这一点其是研究煤中微量元素赋存形态的有效手段^[108]。根据测试过程中光电子吸收峰的峰位，根据各个峰的归属，即判断出可出样品中的存在元素及同种元素不同的赋存形态^[109-110]。

本文通过对东曲 2 号煤进行 XPS 测试，并利用测试数据对 XPS 谱图进行分峰拟合，来表征 O 与 N 两种杂原子^[111]元素在样品中的赋存形态。

3.1.2.1 氧元素

张卫^[106]认为无机氧、有机氧和吸附氧为煤中 O 元素的三种赋存形态，其中-COOH、-C=O-、-OH 和 C-O-C 为有机氧的四种赋存形态。

利用数据分析软件 Origin 7.5 对东曲 2 号煤 O^{1s} XPS 谱图进行分峰拟合处理，分峰拟合结果如图 3-6 所示，分峰拟合后氧原子存在形式及含量详见表 3-5。

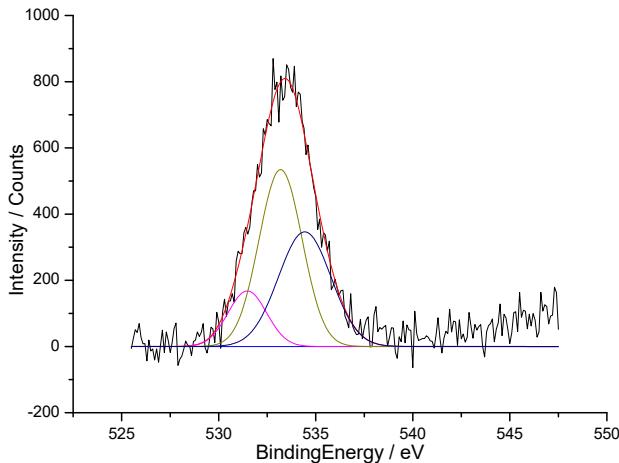


图 3-6 氧原子的 XPS 分峰拟合图

Fig.3-6 Curve-fitted of Oxygen Atom

表 3-6 氧原子的存在形式及含量

Table 3-5 Oxygen Atom Form and Content

Energy / eV	Oxygen Form	Content w _{mol} %
531.48	无机氧	13.58
533.19	C=O	48.26
534.43	吸附氧	38.16

从图 3-6 中可以看出将 O^{1s} XPS 谱图分峰拟合为 3 个高斯肩峰，结合表 3-6 可以看出，东曲 2 号煤镜煤中在 531.48eV 的无机氧的含量为 13.58%；534.43eV 吸附氧的含量为 38.16%；533.19eV 有机氧的含量为 48.26%，三种氧元素存在形式之比大约为 1 : 3 : 4。由于东曲 2 号煤的变质程度较高，因此样品中已不含有羧基，氧元素主要存在于羰基中 [112-113]。

3.1.2.2 氮元素

成煤植物、微生物含有的蛋白质、氨基酸、叶绿素及生物碱等是煤中的氮元素主要来源^[114]，且氮元素几乎全部以吡咯型氮(N-5)、吡啶型氮(N-6)、氮氧化物(N-X)和质子化氮(N-Q)等有机物的形式存在，此外还有一定量的吡啶酮和不饱和芳香氨基^[115-117]。其中，吡啶与吡咯由于化学性质不活泼可在煤变质过程中保持稳定，因此煤中氮元素最主要的存在形式是吡咯型氮和吡啶型氮^[118]，氮氧化物和质子化氮的含量较少。

利用数据分析软件 Origin 7.5 对东曲 2 号煤 N^{1s} XPS 谱图进行分峰拟合处理，分峰拟合结果如图 3-7 所示，分峰拟合后氮原子存在形式及含量详见表 3-7。

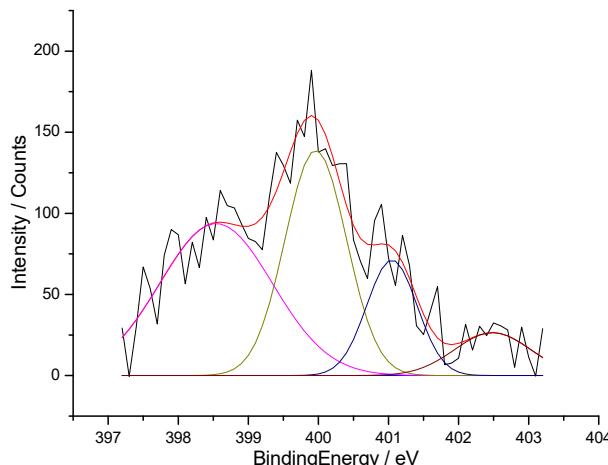


图 3-7 氮原子的 XPS 分峰拟合

Fig.3-7 Curve-fitted of Nitrogen Atom

表 3-6 氮原子的存在形式及含量

Table 3-6 Nitrogen Atom Form and Content

Energy / eV	Sulfur From	Content W _{mol} / %
398.54	吡啶型氮(N-6)	41.90
399.96	吡咯型氮(N-5)	35.57
401.05	季氮(N-X)	14.96
402.49	氮氧化物(N-Q)	7.581

从图 3-7 中可以看出将 N^{1s} XPS 谱图分峰拟合为 4 个高斯肩峰，结合表 3-7 可以看出，东曲 2 号煤的 N^{1s} XPS 谱图中在 398.54eV 和 499.96eV 两个位置分别存在一个吸收峰，由表 3-7 可知这两个吸收峰分别归属于吡啶型氮(N-6)和吡咯型氮(N-5)，且二者的总含量超过了煤中氮元素总量的 77%，吡咯型氮与吡啶型氮的含量之比为 1:1。

3.1.3 X 射线衍射测试结果分析

X 射线衍射法(X-Ray Diffraction, XRD)是目前测定晶体结构^[119]的重要手段，使用 XRD 研究煤结构的历史很长，早在上世纪 30 年代年美国学者 Mahadevan 首次使用 XRD 对煤的性质进行研究。X 射线衍射分析能观测和揭示煤的基本结构单元信息以及碳原子排列的序性^[120]，是研究煤中的芳香层片堆砌高度及延展度的有效手段^[121]。

煤的 XRD 的原理为 X 射线穿透过煤结构内部芳香层片时会产生衍射角。根据此衍射角的大小，X 射线衍射图所显示的波形、波峰的大小，可以计算出表示芳香层片单层之间的距离 d_{002} ，芳香层片的平均堆砌高度 L_c ，芳香层片的延展度 L_a ，芳香层片的堆砌

层数 N_{ave} ^[122]。最终可由这些参数计算得到煤中芳香层片的排列规律及结构信息。

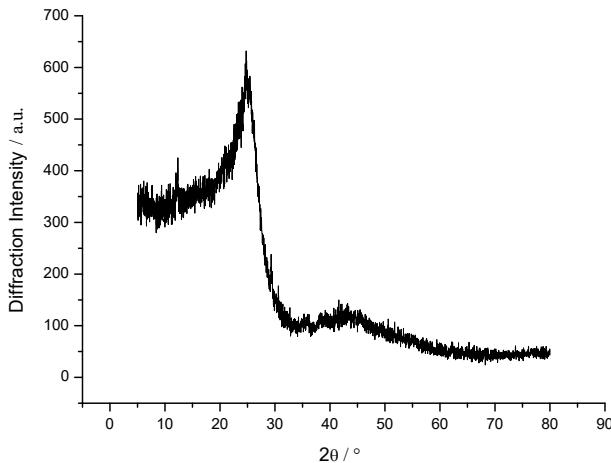


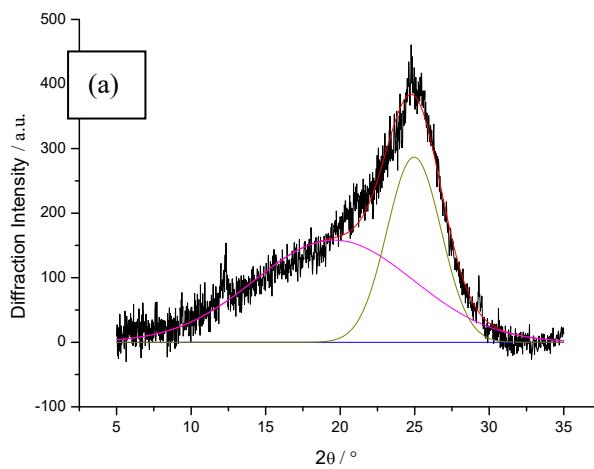
图 3-8 东曲 2 号煤 XRD 原始谱图

Fig.3-8 XRD Original Spectrum of Dongqu No.2 coal

在煤的 XRD 图谱中, $2\theta=25^\circ$ 的 002 峰实际是由 002 带和 γ 带叠加形成的, 002 带与芳香层片的堆垛有关, γ 带则与煤中脂肪烃有关, 尤其受脂肪侧链、环烷烃的影响^[123]。

由图 3-8 可知, XRD 图谱中有两个明显的衍射峰, $2\theta=25^\circ$ 的 002 峰的峰型比较尖锐, 衍射强度很大, $2\theta=43^\circ$ 左右的 100 峰峰型比较低缓, 衍射强度较小。

利用数据分析软件 Origin 7.5 对 XRD 谱图进行分峰拟合处理, 处理时主要选取 2θ 为 5° - 35° 的 002 峰部分和 2θ 为 35° - 50° 的 100 峰共两部分, 002 峰和 100 峰分峰拟合如图 3-9 所示, 分峰参数见表 3-7。



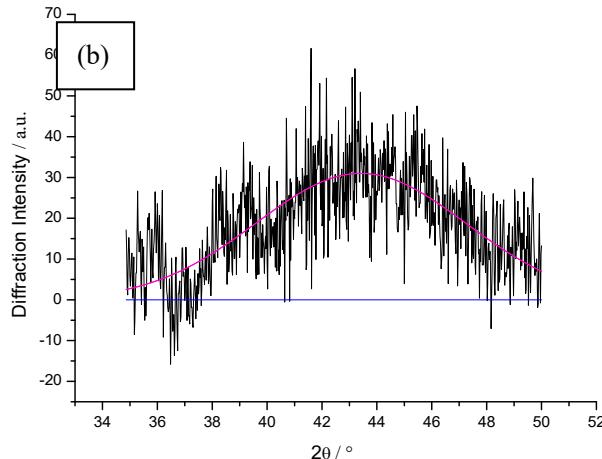


图 3-9 XRD 图谱分峰拟合, a : 5°-35°的 002 峰, b : 35°-50°的 100 峰

Fig.3-9 Curve-fitted of XRD Spectrum, a : 5°-35° Diffraction Peak, b : 35°-50° Diffraction Peak

表 3-7 XRD 分峰参数表

Table 3-7 Parameters by Curve-fitting of XRD

Number	2θ/°	FWHM	Peak Type
γ Band	19.58	12.57	Gaussian
002 Peak	24.96	4.27	Gaussian
100 Peak	43.42	9.00	Gaussian

所要计算的 XRD 参数有芳香层间距(d_{002})、芳香层片的延展度(L_a)、堆砌高度(L_c)、堆砌层数(N_{ave})和层间距 d_{002} 可通过(式 3-4)-(式 3-7)得出^[124]。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad (\text{式 3-4})$$

$$L_c = \frac{K_1 \cdot \lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad (\text{式 3-5})$$

$$L_a = \frac{K_2 \cdot \lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}} \quad (\text{式 3-6})$$

$$N_{ave} = \frac{L_c}{d_{002}} + 1 \quad (\text{式 3-7})$$

式中: λ —X 射线的波长, (nm); θ_{002} 、 θ_{100} —002 峰和 100 峰所对应的衍射角度, (°); β_{002} 、 β_{100} —002 峰和 100 峰所对应的半峰宽值, (rad); K_1 、 K_2 —微晶形状因子, $K_1=0.94$, $K_2=1.84$ 。

将东曲 2 号煤的 XRD 分峰参数代入到 (式 3-1) - (式 3-4), 计算得出煤的结构参数, 计算结果见表 3-8。

表 3-8 XRD 结构参数表

Table 3-8 Structure Parameters of XRD

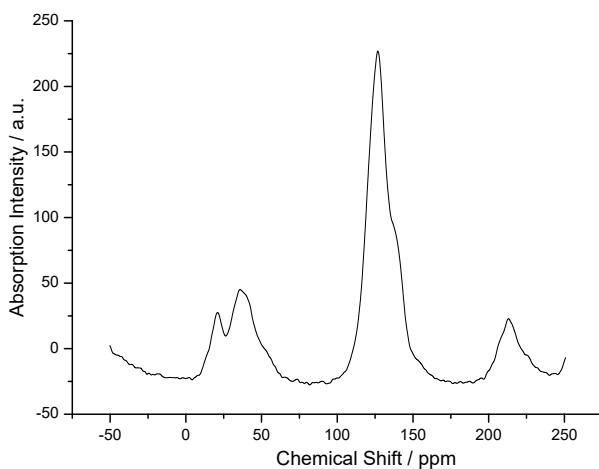
层间距 d_{002} / (Å)	延展度 L_a / (Å)	堆砌高度 L_c / (Å)	堆砌层数/ N_{ave}
3.55	19.62	21.32	6.01

由表 3-8 可知, 样品的层间距 d_{002} 大小为 3.55 Å 略大于石墨的层间距 3.35 Å, 由于堆砌层数为 6.01 层, 故堆砌高度为 $3.55 \times 6.01 = 21.32$ Å, 基本符合客观规律。由于东曲 2 号煤样品的煤变质程度较高, 与芳环相连的脂肪侧链相对含量较高, 所以造成延展度 L_a 较大。

3.1.4 ^{13}C 核磁共振测试结果分析

^{13}C 固体核磁共振可以有效表征有机材料结构组成, 是研究复杂性有机物结构与组成的重要工具。在煤的研究中, $^{13}\text{C-NMR}$ 主要用来研究煤中碳、氢原子的主要分布, 煤的芳香度及芳香结构等关键信息^[125-126]。近年来的实验设备的更新及实验环境的改善, 使日新月异的技术得以在测试中最有效利用, 如 $^{13}\text{C-NMR}$ 测试中的交叉极化、偶极相移等技术都得以在实际研究中应用^[127]。

$^{13}\text{C-NMR}$ 可以直接提供煤大分子结构的骨架信息, 得到煤中芳香结构单元的比例信息, 为煤大分子结构模型的构建提供重要依据。

图 3-10 东曲 2 号煤的 $^{13}\text{C-NMR}$ 核磁谱图Fig.3-10 $^{13}\text{C-NMR}$ Spectrum of Dongqu No.2 coal

由图 3-10 可以看出 $^{13}\text{C-NMR}$ 核磁谱图的化学位移范围是 0-250ppm, 核磁图谱主要包括四个吸收峰, 分别是位于 0-25ppm 的甲基、亚甲基峰; 位于 25-60ppm 的季碳和

次甲基峰；位于 90-165ppm 的芳香碳峰；位于 175-220ppm 的羰基碳峰^[128]。其中位于 90-165ppm 的芳香碳峰的吸收强度明显大于脂肪碳吸收峰，表明煤结构中芳香结构比重很大，脂肪碳可能起到连接芳香结构的作用^[129]。

由于煤结构的复杂性，需要在 ¹³C-NMR 核磁谱图中进行分峰拟合处理，得到各个碳化学位移归属的归属，利用数据分析软件 Origin 7.5 对东曲 2 号煤 ¹³C 核磁谱图进行分峰拟合处理，分峰拟合结果如图 3-11 所示，分峰拟合后模拟参数及峰位归属详见表 3-9。

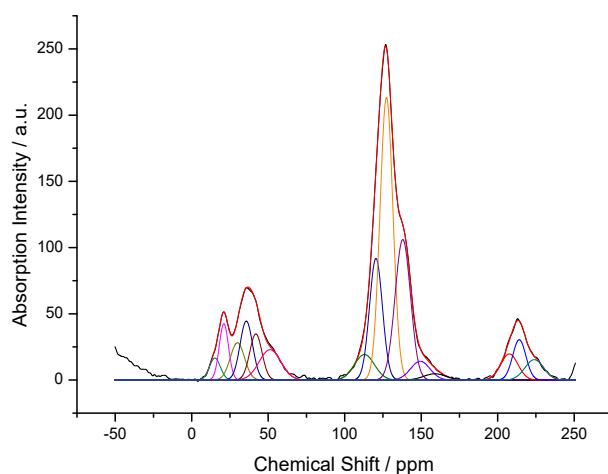


图 3-11 ¹³C-NMR 分峰谱图

Fig.3-11 Curve-fitted ¹³C-NMR Spectrum

表 3-9 ¹³C-NMR 分峰模拟参数

Table 3-9 Parameters of ¹³C-NMR by Curve-fitting

编号	峰位/ppm	半峰宽	面积百分比/%	峰位归属
1	15.16	8.35	1.84	脂甲基
2	21.01	7.11	4.01	芳甲基
3	29.88	10.85	4.06	与脂甲基相连的亚甲基
4	35.69	9.60	5.68	亚甲基
5	41.92	9.41	4.35	次甲基
6	51.18	16.62	5.06	氧接亚甲基碳
7	112.92	15.37	3.93	质子化芳碳
8	120.43	9.92	12.10	质子化芳碳
9	127.31	9.91	28.06	质子化芳碳
10	137.97	11.81	16.63	桥接芳碳
11	149.40	14.82	2.79	侧支芳碳
12	158.97	16.98	1.06	氧取代芳碳
13	207.59	13.16	3.44	羰基碳

14	214.11	10.10	4.08	羧基碳
15	223.92	14.33	2.93	羧基碳

对 ^{13}C -NMR 核磁谱图分峰处理之后，根据各个官能团的峰位归属和面积百分比计算出表征煤化学结构信息的 12 个结构参数^[130-132]，详见表 3-10。

表 3-10 东曲 2 号煤结构参数表

Table 3-10 Parameters of Dongqu No.2 coal

芳香碳部分	芳香碳类型	脂肪碳部分	脂肪碳类型	
F_a (100-220)	总碳	0.75	$f_{al}(-90)$	总碳
f_a' (100-165)	芳环碳	0.65	$f_{al}^H(-36)$	亚甲基或次甲基碳
$f_a^C(165-)$	羧基碳	0.10	$f_{al}^*(36-50)$	甲基碳或季碳
$f_a^H(100-129)$	质子化芳碳	0.44	$f_{al}^O(50-90)$	氧连碳
$f_a^N(129-165)$	非质子化芳碳	0.21		
$f_a^P(150-165)$	酚羟基或醚氧连碳	0.01		
$f_a^S(135-150)$	烷基取代碳	0.03		
$f_a^B(129-137)$	芳香桥碳	0.17		

由表 3-13 可知，东曲 2 号煤的 f_a' 为 0.65 即此样品的核磁芳碳率为 0.65，此结果与 FTIR 所计算得到的红外芳碳率 0.65 一致，验证了 ^{13}C -NMR 核磁谱图数据拟合的正确性。

3.2 东曲 2 号煤大分子结构模型构建

本文采用加拿大 ACD 公司研发的一款将化学结构与分析化学信息结合并进行全面化学数据分析和管理的软件 ACD/Labs (Advanced Chemistry Development)，本软件广泛应用于化学、材料、食品安全等需要构建化学模型的领域，本文的大分子结构模型构建主要使用 ACD/Labs 软件。

3.2.1 芳香结构单元

构建大分子模型过程中，主要通过计算东曲 2 号煤的芳香桥碳与周碳之比来确定分子模型的芳香结构^[133]，且桥碳与周碳之比用 X_{BP} (式 3-8)表示。

$$X_{BP} = \frac{f_a^B}{(f_a^H + f_a^P + f_a^S)} \quad (\text{式 3-8})$$

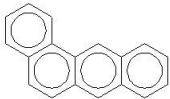
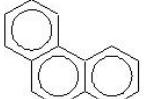
结合表 3-10 由式 3-5 可计算得到 $X_{BP}=0.35$ ，即东曲 2 号煤中芳香桥碳与周碳之比为 0.35。由桥碳与周碳的定义，可计算得到苯的桥碳与周碳之比为 0；萘的桥碳与周碳之

比为 0.25；三苯环聚合而成的蒽及其同分异构体菲的桥碳与周碳之比为 0.4；四苯环聚合而成的芘及其同分异构体的桥碳与周碳之比为 0.5；同理可得五苯环聚合物的桥碳与周碳之比为 0.57。由于 $0.25 < 0.35 < 0.4$ ，所以东曲 2 号煤构模型芳香骨架以蒽环为主，萘环和苯环为辅。

通过调整结构模型中苯环、萘环和蒽环的数学组合，使模型 X_{BP} 接近 0.35，并最终确定了结构模型中芳香骨架组合，结果见表 4-1。

表 3-11 东曲 2 号煤芳香结构类型和数量

Table 3-11 Types and Quantities of Aromatic Unit Structure of Dongqu No.2 Coal

芳香结构类型	数量	芳香结构类型	数量
	4 Ring		1 Ring
	3 Ring		2 Ring
	2		$< 3.0 \text{ \AA}$
	2		1

由表 3-11 计算可知，东曲 2 号煤的芳香结构类型和数量的组合中的桥碳与周碳之比为 0.345，比较接近从 $^{13}\text{C-NMR}$ 核磁谱图中提取出的 $X_{BP}=0.35$ ，故此组合可以应用于大分子结构模型的构建中。

考虑到构建过程中 ACD/Labs C-NMR Predictor 软件的计算能力的限制，碳原子总数不能超过 255 个，由芳香结构单元中芳香结构的类型和数量，计算可得东曲 2 号煤中芳香族碳原子的总个数为 117，再根据芳碳率为 0.67，计算得出模型中碳原子总数为 174。

3.2.2 脂肪结构

环烷烃、脂肪侧链、氢化芳环以及甲乙丙基是煤中脂肪结构最主要的存在形式，为了解这些结构在煤中的存在形式一般使用 FTIR 测试结果进行表征。

随着煤变质程度的提高煤中的脂肪侧链减少，有文献中指出当煤中的 C 含量为 80.4% 时，脂肪侧链中的 C 原子的平均数目为 2.2；当 C 含量为 84.3% 时，脂肪侧链中的 C 原子的平均数目为 1.8。

对于东曲 2 号煤中的芳香结构，由 FTIR 的结果分析可知，所构建的大分子模型中

苯环上氢原子的取代方式共有 5 种，其中以 3 取代为主，其次是 1 取代、4 取代，由此可知此煤样中芳香结构上有更多的甲基与亚甲基。通过 ^{13}C -NMR 测试结果分析可知，大分子模型中芳香结构占比 75%。而对于脂肪结构，模型中的脂肪占比为 25%

综上可知，所构建的大分子模型中脂肪结构与芳香结构的主要存在形式为脂肪侧链与环烷烃，除此之外还含有少量的环戊烷。

3.2.3 杂原子结构

从元素分析中各元素的比例可以计算出各元素的原子个数比，由此得出 O、N 原子个数分别为 5 个、2 个。

(1) 氧原子

煤中的含氧官能团一共有五种，分别是羧基、羰基、羟基、甲氧基和醚氧基。在煤变质过程中，随着煤变质程度的提高煤中不稳定的含氧官能团逐渐从煤的主体结构中脱落，东曲 2 号煤的变质程度比较高，所以煤中已经不含有甲氧基、羰基和醚氧基，因此在构建大分子模型的过程中不再向分子中加入甲氧基、羰基和醚氧基。

由 XPS 对东曲 2 号煤中 O^{1s} 的解析，可得 C-O 和 C=O 的含量之比为 4:1，经计算模型中 O 原子个数为 5，因此在模型中加入 4 个酚羟基，1 个羧基。

(2) 氮原子

东曲 2 号煤中 N 元素主要存在形式为吡啶型氮和吡咯型氮。由 XPS 对东曲 2 号煤中 N^{1s} 的解析，由元素分析可知 N 元素的质量分数为 1.56%，可得吡咯型氮和吡啶型氮含量比值约为 1:1，经计算模型中氮原子个数为 2，因此在模型中加入 1 个吡咯环和 1 个吡啶环。

(3) 硫原子

煤中 S 元素的主要赋存形态为以硫醚及杂环醚形式存在的有机硫^[134-136]。由东曲 2 号煤的元素分析可知在样品中的 S 元素的含量为 0.57%，根据原子总数计算得出的 S 原子的个数小于 1，考虑到简化后续分子模拟过程中反应，故不在模型中添加 S 原子。

3.2.4 模型构建及修正

计算预期所构建的东曲 2 号煤大分子结构模型的分子式为 C₁₇₄H₁₀₆O₅N₂，在此基础上通过对不同芳香结构的组合进行尝试，并利用利用 ACD/Labs C-NMR Predictor 软件中的 Predictor 模块对模型进行初步的 ^{13}C -NMR 化学位移计算，并将化学位移计算结果导入到波谱模拟软件 gNMR 中，通过计算模型的 ^{13}C -NMR 图谱，使用 origin 软件对

^{13}C -NMR 图谱数据做与实验 ^{13}C -NMR 图谱等高处理，并与其进行比对。通过在构建分子模型过程中不断调整各结构单元、官能团的连接方式，使得 ^{13}C -NMR 模拟图谱与实验图谱很好地吻合^[137-140]。

图 3-12 为东曲 2 号煤大分子结构模型的初始平面结构模型，并将模型模拟得到的 ^{13}C -NMR 模拟图谱导入 origin7.5 软件中与实验图谱对比，如图 3-13 所示。

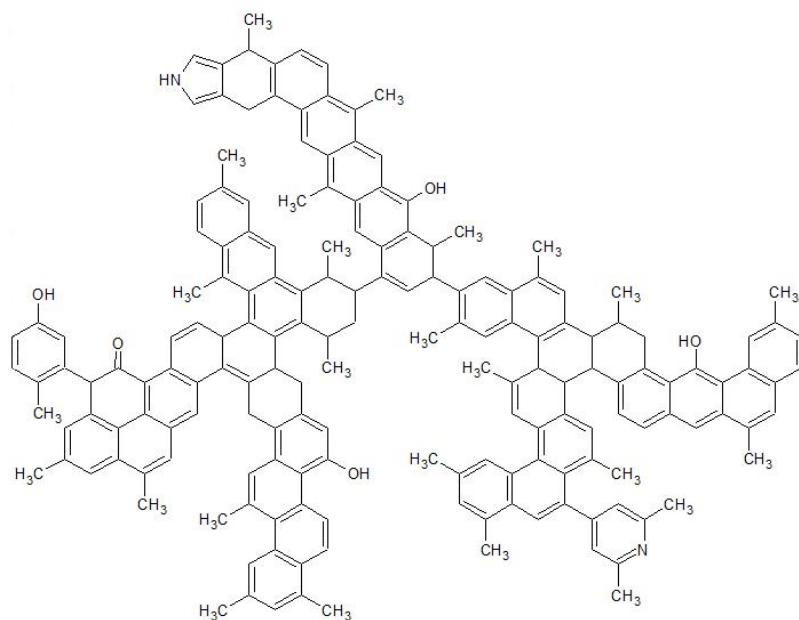


图 3-12 东曲 2 号煤大分子平面结构模型

Fig.3-12 Macromolecular Planar Structure Model of Dongqu No.2 Coal

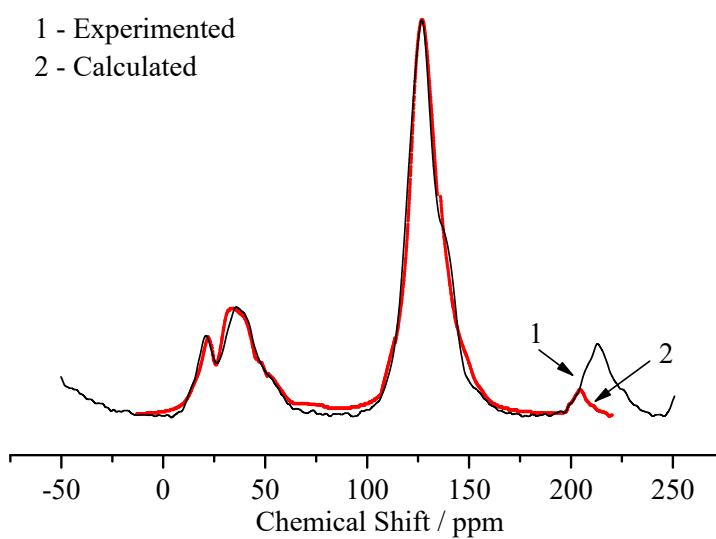


图 3-13 东曲 2 号煤大分子平面结构模型 ^{13}C -NMR 计算图谱与实验图谱对比图

Fig.3-13 ^{13}C -NMR Computational Atlas and Experimental Atlas of Macromolecular Planar Structure

Model of Dongqu No.2 Coal

由图 3-13 可知，模型的模拟计算谱图与实验谱图基本上吻合很好，25-40ppm 的计算谱图稍高于实验谱图，表明模型中的次甲基、亚甲基的数量略高于真实值，200ppm 之后的较大差异是因为 ^{13}C -NMR 实验过程中边带效应的影响，使得实验谱图中的羧基峰吸收强度大于计算谱图，故会出现此现象。

东曲 2 号煤大分子化学结构模型构建完成后，计算结构模型的结构信息及各元素含量，结果见表 4-2。

表 3-12 模型结构信息及元素含量

Table 3-12 Model Structure Information and Element Content

样品	分子式	元素含量/(w%)				相对分子量	芳香度/%
		C	H	O	N		
东曲 2 号 煤	$\text{C}_{174}\text{H}_{148}\text{O}_5\text{N}_2$	89.04	6.36	3.41	1.19	2347	66.5

由表 3-12 可知，模型构建完成后的分子式为 $\text{C}_{174}\text{H}_{148}\text{O}_5\text{N}_2$ ，与预期所构建的东曲 2 号煤大分子结构模型的分子式 $\text{C}_{174}\text{H}_{106}\text{O}_5\text{N}_2$ 中的 H 原子数量有些出入，这是因为在元素分析过程中，由于 H 元素性质比较活泼受外界影响比较大^[14]，故所测得的 H 元素的含量并不完全准确，故可以忽略不计 H 原子数量的影响。

第四章 东曲2号煤大分子模型分子力学与动力学模拟及量子化学 计算

4.1 引言

自1946年世界上第一台电子计算机诞生以来，人类文明进入了一个新的发展阶段。20世纪80年代中期兴起的计算机分子模拟技术逐渐被引入到了物理、化工、生物、制药、催化剂等前沿科学领域。因为计算机分子模拟在分子水平对结构进行研究的优越性，越来越受到工业界、学术界的广泛重视^[142-143]。与传统对物质的性质研究方法相比，计算机分子模拟通过对物质分子模型的精确控制，对模拟条件的无差别设置，揭示物质分子模型的理化性质的微观本质，发现并解释模拟实验的现象；除此之外还可以较严格地从分子的微观角度来预测真实物质的宏观性质，并以此分析现象和机理之间的内在联系。同时相比于传统实验方法，计算机模拟具有许多优点，如在计算机分子模拟过程中可以尽最大程度环保节能，避免有害物质的产生，并可以节省人力物力^[144-145]。

本文运用的分子模拟方法有：分子力学模拟方法、分子动力学模拟方法及量子化学模拟方法^[146-147]。

4.2 Material studio 软件模拟及力场简介

4.2.1 Material studio 模块介绍

Materials Studio 是美国 Accelrys 公司在 2000 年开发的材料模拟计算软件，此软件作为一种软件环境采用了 Server/Client 结构模式，这一结构模式可以在计算机服务器上进行比较复杂的计算，最终把结果返回到桌面上。Materials Studio 采用分类模块，涵盖分子力学^[148-150]、分子动力学、量子化学^[151-154]、分析工具等方面材料领域最为领先的模拟方法，同时提供 Forcite、Amorphous Cell、VAMP 等核心模块。以下为 Forcite 模块、Amorphous Cell 模块、VAMP 模块三个模块的介绍：

(1) Forcite 模块：此模块为世界上比较先进的分子力学和分子动力学模拟工具，其可对分子体系或周期性材料体系进行能量分布计算或空间结构几何优化。Forcite 模块采

用新的几何优化算法来调用 Dreiding、UFF(通用力场)和 COMPASS 等核心力场用于模拟计算。除此之外模块还提供了梯度下降法、共轭梯度法、准牛顿法等常用算法以及电荷分配算法、轨迹追踪的算法文件，模块还灵活提供了使用这些算法的封装工具。

Forcite 模块中计算体系内的内聚能密度为此模块中的关键运算，通常体系内的混合能量为正，计算内聚能密度的步骤如下(式 4-1)-(式 4-4)。

$$\frac{\Delta E_{mix}}{V} = \phi_A \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_A + \phi_B \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_B - \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_{AB} \quad (\text{式 4-1})$$

$$\chi = \frac{1}{\phi_A \phi_B} \left(\frac{\Delta E_{mix}}{k_B T} \right) \quad (\text{式 4-2})$$

$$\chi = \frac{v}{k_B T} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (\text{式 4-3})$$

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} \quad (\text{式 4-4})$$

式中： ΔE_{mix} 为系统中的混合能量密度； E_{coh} 为系统中的实时能量密度； ϕ_A 和 ϕ_B 是系统 A 和 B 的体积分数； χ 表示系统中的混合能量； V 为用于 χ 的参考体积； δ 为密度参数。

(2) Amorphous Cell 模块：此模块采用蒙特卡罗方法，建立在复杂无定相系统搭建的基础上，并且可以根据此模块来搭建不同组分的高分子共混、溶液、复合材料等模型，在化工及复合材料等领域模拟计算具有突出的辅助作用。Amorphous Cell 模块可以研究材料的性质有：内聚能密度(CED)、末端距半径、回旋半径、X 射线或中子散射曲线、扩散系数等。除此之外，Amorphous Cell 模块还提供包括小分子与聚合物的任意混合体系的建模方法、限制性剪切模拟方法、多温多相循环模拟等分子引擎支持。

Amorphous Cell 模块的原理为，定义分子的自由度（如位置、方向和任何扭转）并对其进行赋值操作。在对每一个新的位置、方向或扭转的位置进行赋值操作时，反应系统内部的反应晶胞会自动生成多个新的赋值空间，在每个新的反应空间内系统都会自动检查与旧的反应空间的相关性，对于所有新的反应空间系统都会初始化系统能量 E_i ，此能量为新的反应空间中放置的原子与旧反应空间中的原子之间所有相互作用的能量总和。

在新的反应空间中所有新插入的原子 i 的能量为 E_i ，由玻尔兹曼分布计算相关性的

权重 W_i , 其定义如式 4-5 所示。

$$W_i = \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{式 4-5})$$

式中: k_B 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。

反应空间中待插入的原子的相关性概率 P_i 为单个原子 W_i 除以所有 W_i 之和, 其定义如式 4-6 所示。

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_{j=1}^M P_j} \quad (\text{式 4-6})$$

反应空间中待插入的原子的相关性累积概率 Q_i 为顺序求 P_j 的和得出, 如式 4-7 所示。

$$Q_i = \sum_{j=1}^i P_j \quad (\text{式 4-7})$$

最终再由反应空间中的所有的有效位置中抽选出一个有效位置, 并提供该位置的最终位置, 计算出其在反应空间中的能量 E 。抽选时应用高斯分布, 由于高斯分布具有对称性, 所以这种抽选的结果为一种更加科学的方法, 符合玻尔兹曼分布的统计学规律。

(3) VAMP 模块: VAMP 模块为从头计算和分子动力学的连接工具, 此模块通过半经验计算来确定分子波函数。分子波函数通过基于力场的分子力学和量子力学方法可以推导反应空间中的分子性质, 如能量、偶极矩等, 适用于有机和无机的分子体系。

VAMP 模块一方面可以为后续的程序模拟提供初始结构并对其进行精确的结构优化, 另一方面还可以为分子动力学提供模拟参数。

分子波函数由分子自旋轨道组成的斯莱特行列式建立, 其中分子轨道是以原子轨道的线性组合形式获得的, 原子轨道通常用高斯函数来描述, 使得对两个电子积分的计算更加便捷, 分子轨道高斯函数定义如式 4-8 所示。

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (\text{式 4-8})$$

4.2.2 Material studio 力场简介

由于模拟不是现实世界吸附、热解、燃烧等化学反应, 而是通过蒙特卡罗方法、经验反应力场等模拟方程进行模拟计算, 所以说力场是模拟实验的核心。本文介绍 Materials Studio 模拟实验中的关键力场 COMPASS、UFF 和 Dreiding 力场。

(1) COMPASS 力场: COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Study) 力场是一个对凝聚态材料进行原子水平模拟的功能的力场。

使用 COMPASS 力场以在高温、高压下比较精确地预测出孤立或凝聚态系统中各分子的构型、振动及理化性质并对其进行印证运算。

COMPASS 力场的参数化计算过程可分为两个阶段：从头算参数化和经验优化。第一阶段参数化集中在部分电荷和价态参数，使用从头算静电电位得到原子部分电荷。第二阶段的重点为优化力场以与实验数据产生的一致性，可以基于气相实验数据调整一些关键的价态参数。

对于反映系统内的具有共价化合键的参数，COMPASS 力场可以计算包括分子结构、分子偶极矩、振动频率和构象能量等属性；

COMPASS 力场在共价分子中如常见的有机物，小的无机分子和聚合物具有覆盖性，对于这些分子系统，力场通过参数化来预测分离和凝聚相中包括分子的分子结构，振动频率，构象能量，偶极矩，液体结构，晶体结构，状态方程和内聚能密度等性质，除此之外 COMPASS 力场可预测各种固态包括晶胞结构，晶格能，弹性常数和振动频率的特性。

COMPASS 力场原理如(式 4-9)-(式 4-11)所示。

$$\begin{aligned}
 E_{total} = & \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] + \sum_\theta [H_2(\theta - \theta_0)^2 \\
 & + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4] + \sum_\phi [V_1(1 - \cos \phi) + V_2(1 - \cos 2\phi) \\
 & + V_3(1 - \cos 3\phi)] + \sum_x K_x \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{hh'}(b - b_0)(b' - b'_0) \\
 & + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) \\
 & + \sum_b \sum_\phi (b - b_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_\theta \sum_\phi (\theta - \theta_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_\theta \sum_{\theta'} \sum_\phi K_{\theta\theta'\phi}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos \phi + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \\
 & + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^9 + 3\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^6 \right]
 \end{aligned} \tag{式 4-9}$$

$$r_{ij}^0 = \left(\frac{(r_i^0)^6 + (r_j^0)^6}{2} \right)^{1/6} \tag{式 4-10}$$

$$\epsilon_{ij} = 2\sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \frac{(r_i^0)^3 + (r_j^0)^3}{(r_i^0)^6 + (r_j^0)^6} \tag{式 4-11}$$

(2) UFF 力场：UFF 力场的适用范围完全覆盖了周期表，其适用范围极其广泛，包

括预测有机分子，无机物与金属络合物的几何结构和构型能量差异。使用范围为有机金属系统及其他力场的系统。

UFF 力场的原理为一个纯对角谐波力场，通过谐波项及傅立叶余弦展开的角度弯曲来描述，及余弦—傅立叶展开式的扭转项和反转相来描述分子体系内的键缩合与键拉伸。

(3) Dreiding 力场: Dreiding 力场对有机物、生物和主要无机分子模拟具有良好的适用性，但对于几何构型、构象能量、分子间结合能与晶体堆积其只有中等计算能力。Dreiding 力场不会像 UFF 力场一样自动生成反应参数，但对于一般力常数和几何参数的模拟为简单的交叉计算规则。

Dreiding 力场本质上为一个具有谐波价项纯对角力场，波函数通过傅里叶变换展开扭转项，其中波函数的形式通过计算可以用于反演，其根据 Wilson 方程的来定义平面外部结构情况。

由于煤的结构比较复杂，煤大分子结构模型的特殊性，大分子在模拟期间分子内部与分子间存在较多的作用力，Dreiding 力场在预测分子间或分子内部作用力时要比 COMPASS 力场和 UFF 力场更加擅长，模拟也具有更高的可信度，所以本文中在 Materials Studio 中进行的模拟实验，包括但不仅限于分子力学模拟、分子动力学模拟、密度模拟以及量子力学模拟都选用 Dreiding 力场进行，以获取最接近现实状态的模拟结果。

4.3 大分子模型最低能量构型

4.3.1 模拟方法及参数设置

在 ACD/Labs C-NMR Predictor 中将构建好的大分子结构模型的.sk2 文件转换格式为.mol 文件，随后将.mol 后缀的结构模型导入 Material Studio 软件中，首先对模型进行加氢饱和处理，再使用 Material Studio 封装好的 Clean 插件将模型进行初步优化，直至模型在反应空间中使用肉眼看不再变形^[43-44]。分子力学模拟采用 Modules 栏中的 Forcefield 模块的 Geometry Optimization 任务进行模拟，具体参数步骤设置如表 4-1 所示。

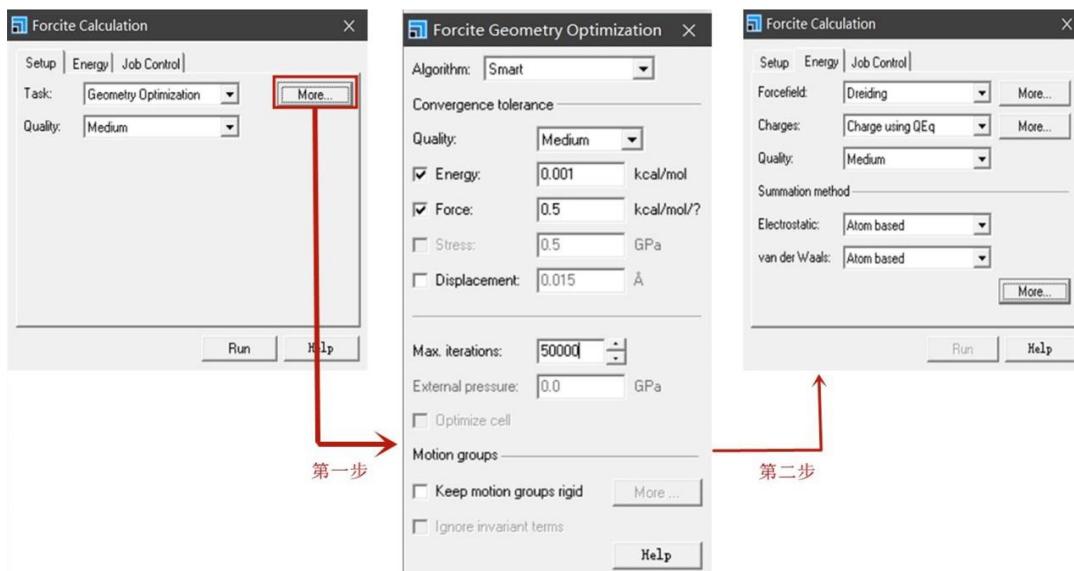


图 4-1 分子力学模拟参数设置

Fig.4-1 Parameters Setting of Molecular Mechanics Simulation

由上述步骤经过分子力学模拟后的模型是经过力场作用的模型，理论认为模型受到温度影响其中还有剩余能量的作用，此时模型并非东曲 2 号煤大分子结构模型的最低能量构型，故还需对经过分子力学模拟过后的大分子结构模型进行退火模拟，即分子动力学模拟(Anneal)。分子动力学模拟采用 Modules 栏中的 Forcite 模块的 Anneal 任务进行模拟，具体参数步骤设置如图 4-2 所示。

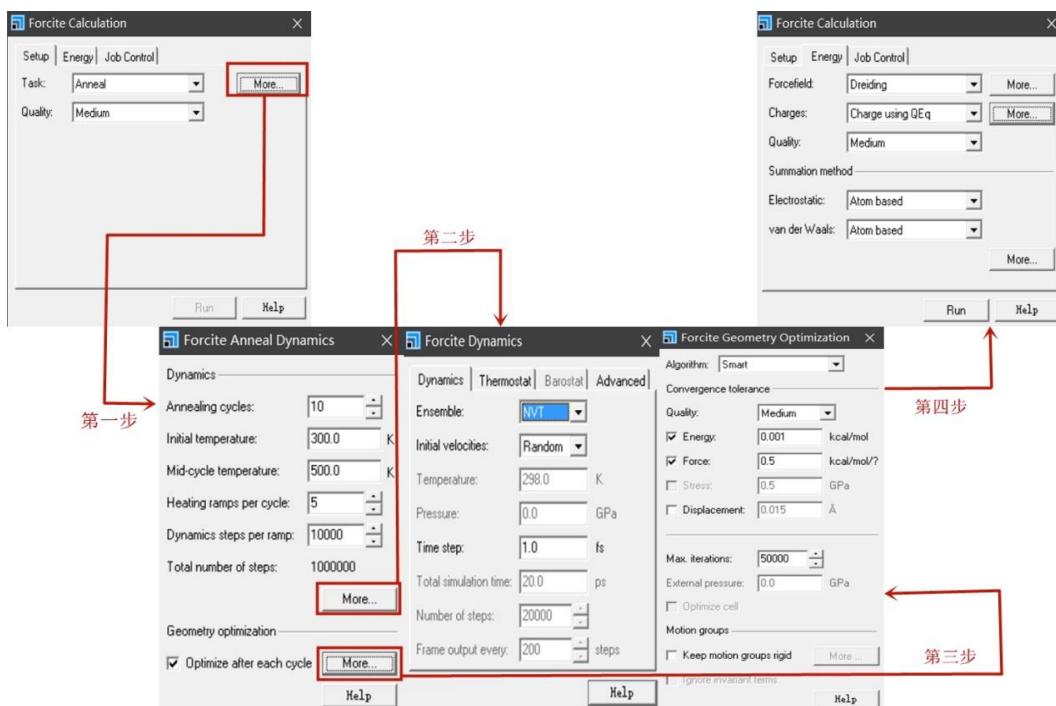


图 4-2 分子动力学模拟参数设置

Fig.4-2 Parameters Setting of Molecular Dynamics Simulation

4.3.2 能量最低构型的结构特征及能量分析

经过分子动力学 Anneal 任务模拟后，东曲 2 号煤大分子模型的最小能量构型的主视图与侧视图如图 4-3 所示，能量组成如表 4-1 所示。

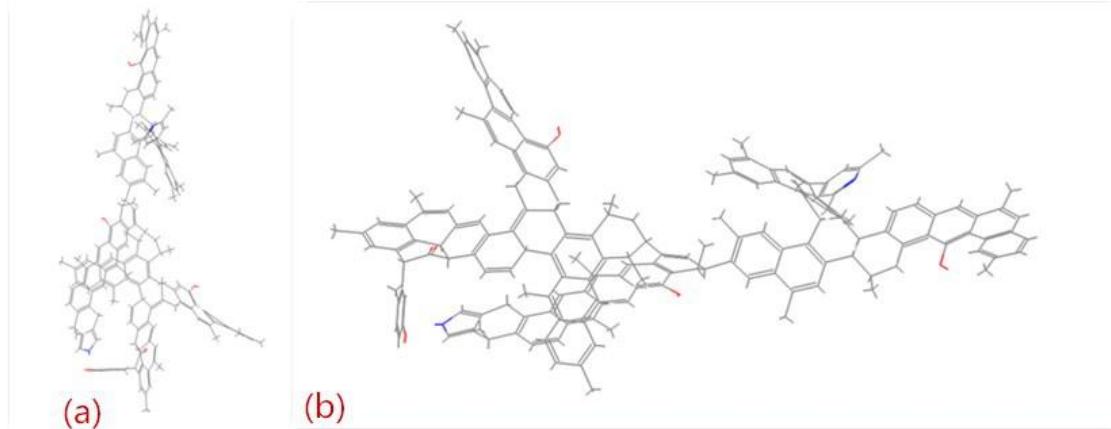


图 4-3 能量最小构型, (a)-主视图, (b)-侧视图

Fig.4-3 Energy- minimum Configuration, (a)-Main View, (b)-Side View

大分子结构模型只有在最低能量的条件下才不会因为熵增而没有保持立体结构的稳定性。由图 4-3 与图 3-12 对比可知，东曲 2 号煤大分子结构模型经过分子力学、分子动力学模拟之后，大分子内部的空间结构明显变形。其中脂肪结构中环烷烃较多发生弯曲变形，脂肪链扭转幅度更大；而芳香结构中苯环扭转程度较大，萘环、菲环的扭转程度依次减小。

表 4-1 分子模拟前后的能量对比

Table 4-1 Energy Comparison Before and After Molecular Simulation

优化条件	Total energy (kcal /mol)	Valence Energy(kcal /mol)				Non-bond Energy(kcal /mol)		
		E_B	E_A	E_T	E_I	E_H	E_{van}	E_E
初始条件	10037.16	2296.98	74.11	131.49	8.19	0	7567.06	-40.66
分子力学优化	824.83	108.51	121.36	176.33	3.88	0	461.345	-46.58
动力学优化	758.25	106.86	103.91	184.24	4.92	0	448.59	-48.28

由表 4-1 可知，东曲 2 号煤大分子在分子力学优化前的总能为 10037.16kcal/mol，在经过分子力学优化、分子动力学优化之后，总能下降为 758.25kcal/mol，下降的幅度达到 92.45%，由此可见初始时大分子的结构的不稳定性。在经过分子动力学优化之后，大分子中的键能 E_B 由 2296.98 kcal/mol 下降为 106.86kcal/mol，范德华能 E_{van} 由 7567.06kcal/mol 下降为 448.59kcal/mol，而对于扭转角能 E_T 则由 131.49kcal/mol 增加到

184.24kcal/mol, 键角能 E_A 由 74.11kcal/mol 增加到 103.91kcal/mol, 说明了在此过程中, 大分子结构内部扭转变形更加严重, 即脂肪链、桥键、芳香层片变形更加为严重, 分子间与分子间的作用力变小, 分子结构变得更加稳定, 所以才有总能与范德华能大幅度减小, 而扭转角能与键角能由一定程度的提高。其他的能量如键反转能 E_I 和电子能 E_E 对分子结构影响很小, 所以几乎没有变化。

4.4 大分子模型密度模拟

煤的密度是反应煤物理性质如镜质组反射率的重要指标, 建立的煤大分子结构模型的密度与煤样品所测得的密度对比可以衡量所建模型的合理性, 所以本文通过模拟的方法来计算大分子结构在周期性边界条件下的密度。所谓的周期性边界条件, 实际上是晶体结构中用来理想化晶体规则化排列的晶胞。

本文模拟采用 Modules 栏中的 Amorphous Cell 模块添加周期性边界条件后进行密度模拟。在密度模拟过程中需要设置一系列不同的密度值得到系统总能量, 在最合适的能量下对应的则是最佳的密度, 本文设置初始密度为 0.5g/cm³, 为了模拟简便起见设置密度间隔为 0.05g/cm³, 终止密度设置为 1.8g/cm³, 由此可见需要进行 26 次密度模拟计算, 具体参数步骤设置如图 4-4 所示。

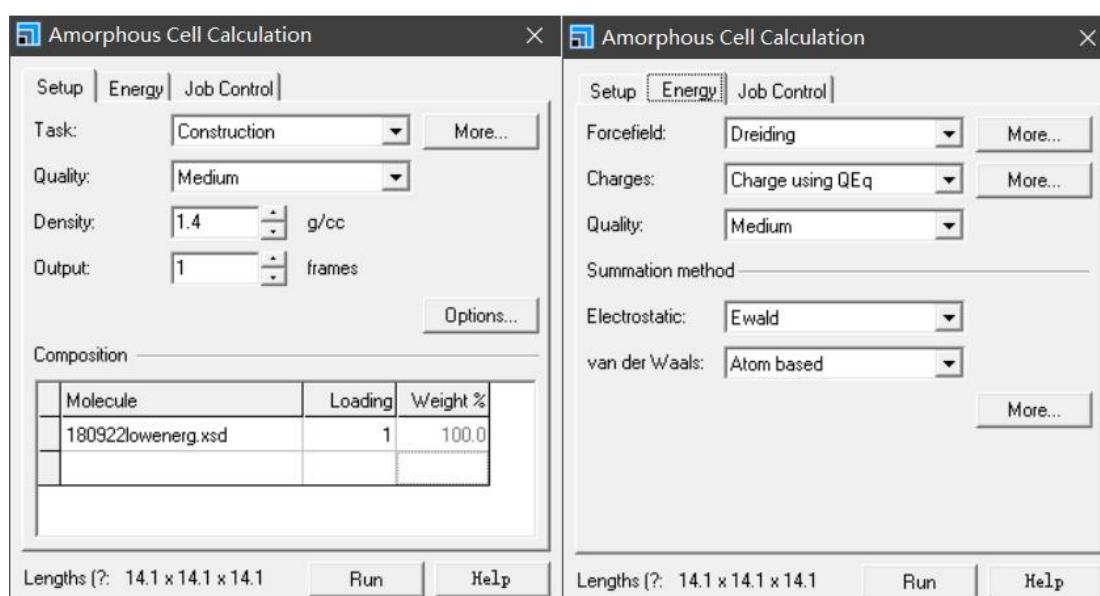


图 4-4 密度模拟参数设置

Fig.4-4 Parameters Setting of Density Simulation

图 4-4 中 Density 为所需要模拟的密度, Molecule 为所需要模拟的分子的结构模型。

力场 Forcefiled 选择 Dreiding 力场，键级选择 Charge using QEq。经密度模拟后得到分子模型的系统能量随密度变化的关系如图 4-5 所示。

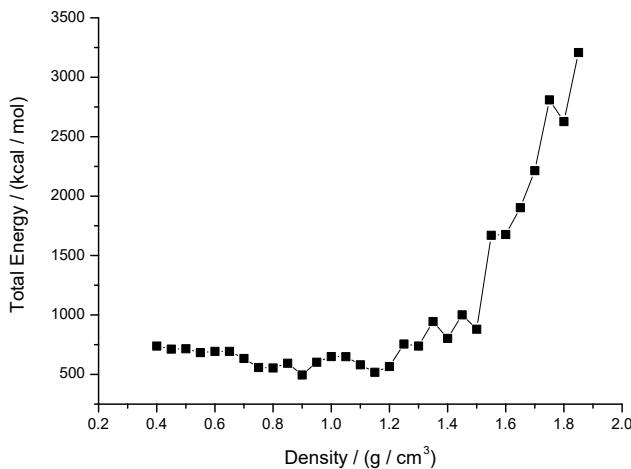


图 4-5 模型能量与密度之间的关系图

Fig.4-5 Relationship between Total Energy and Density

由前人研究^[43-44]可知，当系统的总能量最低时大分子结构对应的密度不能反映结构在此化学环境下的真实密度，反而经过能量最低时的最低能量所对应的密度最接近分子结构的真实密度，这是因为在介观状态下由电子的填充、运动的作用，大分子并不能构成理想晶体，由最大熵原理可知分子结构具有的最低能量时一定对应分子内部单个原子的最低能量，也就是电子构型的最低能量，此时分子的密度并不是分子结构的密度，只有当经过最低能量时，分子体系内部的原子上的电子填充才会趋于稳定，此时最低能量对应的密度才最接近真实的密度。

由图 4-5 可知，东曲 2 号煤的密度在小于 $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 时，系统内分子的总能量变小趋势但总体来说比较平缓，密度在大于 $0.95 \text{ g}/\text{cm}^3$ 时系统的总能量开始增大，并且在密度为 $1.80 \text{ g}/\text{cm}^3$ 时系统的总能量达到最大值。当模拟密度在 $1.20 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.55 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之间，系统中的总能量开始发生波动，选取第一次局部能量最低时的密度 $1.45 \text{ g}/\text{cm}^3$ 为大分子结构模型的最终密度，此时对应的晶胞尺寸为 $14.1 \text{ \AA} \times 14.1 \text{ \AA} \times 14.1 \text{ \AA}$ 。

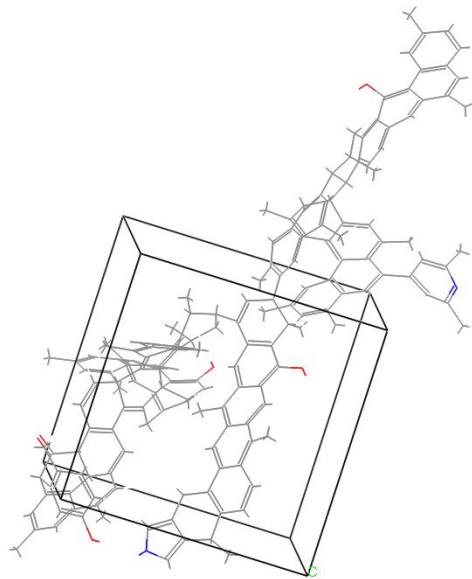


图 4-5 周期边界条件下的能量最优几何构型

Fig.4-5 Energy-Optimization Conformation within Periodic Boundary Condition

图 4-5 的立体模型为东曲 2 号煤大分子结构模型，在密度为 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 时添加的周期边界条件，大分子结构模型在密度为 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 时周期边界条件下的能量组成见表 4-2。

表 4-2 添加周期边界条件前后结构模型的能量组成

Table 4-2 Energy (kcal /mol) Composition of Structural Models Before and After Adding Periodic

Boundary Conditions

周期边 界条件	Total Energy	Valence Energy				Non-bond Energy		
		E_B	E_A	E_T	E_I	E_H	E_{van}	E_E
无	758.25	106.86	103.91	184.24	4.92	0	448.59	-48.28
有	1057.45	87.25	207.87	389.65	56.41	-0.22	435.31	-48.81

由表 4-2 可以看出，在添加周期边界性条件晶胞之后，大分子的能量都有变化，比如说系统的总能量由 758.25kcal/mol 增加到 1057.45kcal/mol ，这是由于在经过能量最低点后寻找到的与密度对应的局部最低能量比未添加周期性边界条件下的能量要高；键能 E_B 由 106.86 kcal/mol 降低到了 87.25 kcal/mol ，范德华能 E_{van} 由 448.59kcal/mol 降低到了 435.31kcal/mol ，这是由于添加周期性边界条件后，大分子排列更加整齐，分子间的作用力变小造成了与这种作用力相关的键能和范德华能都有所减小；而对于键角能 E_A 由 103.91 kcal/mol 增加到 207.87 kcal/mol ；键扭转能 E_T 由 184.24 kcal/mol 增加到 389.65 kcal/mol ；键反转能 E_I 由 4.92 kcal/mol 增加到 56.41 kcal/mol ；氢键能 E_H 由 0 kcal/mol

增加到-0.22 kcal/mol，此四种能量是系统内总能量增大的主要因素，这是因为在周期性边界条件下分子受到的制约更为严重，因此分子内部的桥键、脂肪链和芳香层片扭转、变形加剧，所以造成了键角能 E_A 、键扭转能 E_T 、键反转能 E_I 、以及氢键能 E_H 这几种能量增大。

4.5 大分子模型量子化学计算

量子化学模拟以密度泛函理论^[155-156](Density Functional Theory, DFT)和半经验近似计算方法为基础，使用分子结构体系内部的电子密度泛函对分子内部的各个原子进行计算，从而得到例如，键长、键级、电荷布居数等微观方面的性质，这是分子力学模拟以及分子动力学模拟不能做到的。通过对大分子结构模型进行量子化学计算，可以从介观尺度上研究煤结构内部不同官能团及不同原子的性质。

4.5.1 量子化学计算参数设置

量子化学模拟采用 Modules 菜单栏中的 VAMP 模块的 Geometry Optimization 任务进行模拟，计算的任务有大分子模型键键级及电荷布居数，值得注意的是模拟过程中应该选择 UHF 力场，Standard 收敛方案，Medium 收敛标准，具体参数步骤设置如图 4-6 所示。

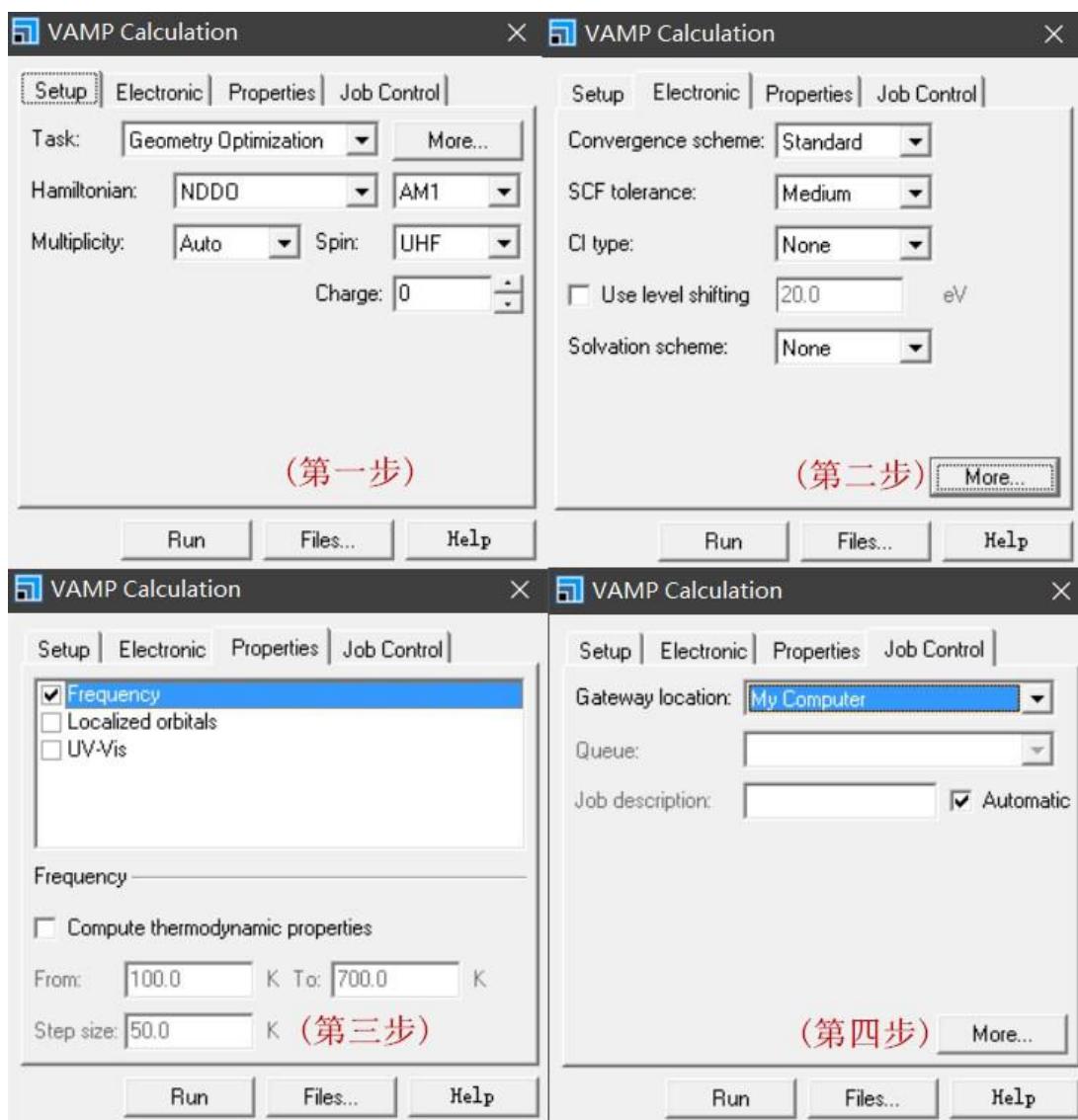


图 4-6 量子化学模拟计算参数设置

Fig.4-6 Parameter Setting of Quantum Chemical Simulation

4.5.2 模型的键长、键级分析

有机化合物中主要的化学键为共价键，而键长、键角、键能是表征共价键强度的三个最重要的参数，本文通过量子化学模拟的到东曲 2 号煤的大分子结构模型的键长，考察各类化学共价键的强弱，以此来分析此模型的性质。

键长指的是成键两个原子之间的平均核心间离，在微观体系中由于各原子的电负性及各原子所处的化学环境不同，造成了同是 C-C 共价键，但不同化学环境下 C-C 键的键长各有差别，总体来说键长与化学共价键之间的关系为，键长越小，键能越大，共价键的强度越大；共价键的数目越多，键长越小^[157]。

图 4-7 为带原子序号的东曲 2 号煤的大分子模型。

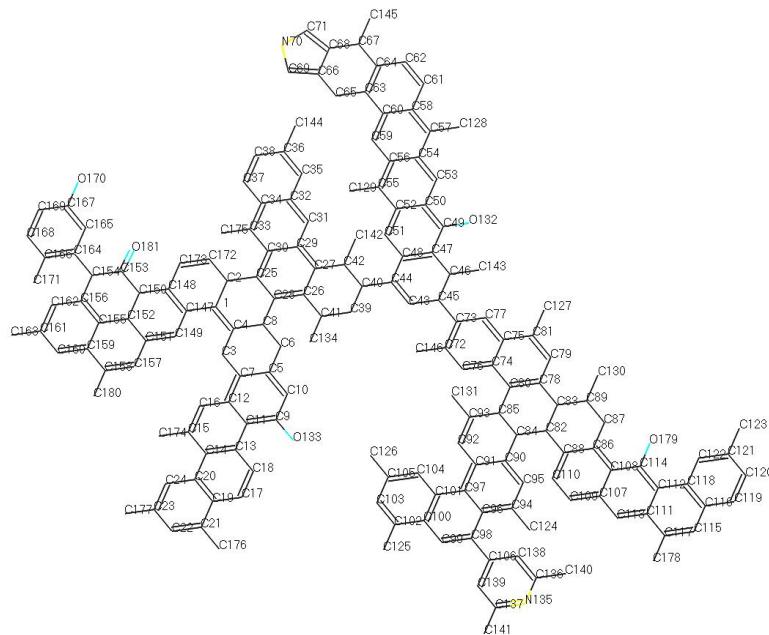


图 4-7 东曲 2 号煤的大分子模型(标注有原子序号)

Fig.4-7 Macromolecular Model of Dongqu No. 2 Coal (Labeled with Atomic Number)

对大分子结构模型中各个原子之间的键长进行了模拟计算后统计分析，结果见表 4-3。

表 4-3 模型中原子键长分布

Table 4-3 Bond Length Parameter Formed by Atoms in Model

化学键	键长/Å	化学键	键长/Å	化学键	键长/Å	化学键	键长/Å
C2-C1	1.50	C46-C45	1.53	C89-C83	1.53	O132-C49	1.38
C3-C7	2.55	C47-C46	1.50	C90-C84	1.50	O133-C9	1.38
C4-C1	1.39	C48-C47	1.43	C91-C90	1.42	C134-C41	1.52
C4-C3	2.51	C49-C47	1.41	C92-C91	1.44	C136-N135	1.36
C5-C10	1.40	C50-C49	1.43	C93-C92	1.37	C137-N135	1.36
C6-C5	1.49	C51-C48	1.40	C93-C85	2.54	C138-C106	1.40
C6-C8	1.54	C52-C51	1.42	C94-C90	1.42	C139-C106	1.40
C7-C5	1.41	C53-C50	1.41	C95-C94	1.40	C140-C136	1.50
C8-C4	1.50	C54-C53	1.41	C95-C90	1.40	C141-C137	1.50
C8-C28	1.50	C55-C52	1.42	C96-C94	1.42	C142-C42	1.51
C10-C9	1.40	C56-C55	1.42	C96-C97	1.44	C143-C46	1.52
C11-C9	1.42	C57-C54	1.42	C97-C91	1.43	C144-C36	1.48
C11-C12	1.43	C58-C57	1.42	C98-C96	1.43	C145-C67	1.52
C12-C7	1.42	C59-C56	1.41	C99-C98	1.39	C146-C72	1.48
C13-C11	1.44	C60-C59	1.41	C100-C99	1.42	C147-C1	1.43
C14-C13	1.43	C60-C58	1.44	C101-C100	1.43	C148-C147	1.42
C15-C14	1.43	C61-C58	1.42	C101-C97	1.44	C149-C147	1.42
C16-C15	1.39	C62-C61	1.38	C102-C100	1.42	C150-C148	1.41
C18-C13	1.40	C63-C60	1.43	C103-C102	1.39	C151-C149	1.39

C18-C17	1.38	C64-C63	1.40	C104-C101	1.41	C152-C151	1.41
C19-C17	1.42	C65-C63	1.49	C105-C104	1.40	C152-C150	1.43
C20-C19	1.43	C66-C65	1.47	C106-C98	1.47	C153-C150	1.51
C21-C19	1.42	C67-C64	1.50	C107-C108	1.42	C154-C153	1.52
C22-C21	1.39	C68-C66	1.44	C108-C86	1.43	C155-C152	1.50
C23-C22	1.41	C68-C67	1.47	C109-C107	1.42	C156-C155	1.40
C24-C23	1.40	C69-C66	1.40	C110-C109	1.38	C156-C154	1.50
C25-C2	1.50	N70-C69	1.39	C110-C88	1.41	C157-C151	1.42
C28-C25	1.43	C71-N70	1.39	C111-C117	1.41	C158-C157	1.39
C27-C26	1.42	C71-C68	1.40	C112-C111	1.43	C159-C155	1.42
C28-C26	1.41	C73-C45	2.59	C113-C111	1.40	C160-C159	1.41
C29-C27	1.43	C73-C72	1.42	C114-C108	1.42	C161-C160	1.40
C30-C29	1.43	C74-C76	1.41	C114-C112	1.42	C162-C156	1.40
C30-C25	1.43	C75-C74	1.44	C116-C115	1.42	C163-C161	1.48
C31-C29	1.41	C76-C72	1.40	C117-C115	1.38	C164-C154	1.50
C32-C31	1.41	C77-C73	1.39	C118-C116	1.43	C165-C164	1.40
C33-C30	1.42	C79-C78	1.40	C118-C112	1.44	C166-C164	1.41
C34-C33	1.42	C80-C74	1.42	C119-C116	1.42	C167-C165	1.40
C34-C32	1.43	C80-C78	1.41	C120-C119	1.39	C168-C166	1.40
C35-C32	1.42	C80-C74	1.43	C121-C120	1.41	C169-C168	1.39
C36-C35	1.39	C81-C79	1.39	C122-C121	1.40	O170-C167	1.38
C37-C34	1.42	C82-C88	2.47	C122-C118	1.41	C171-C166	1.48
C38-C36	1.42	C83-C78	1.49	C123-C121	1.48	C172-C2	1.48
C38-C37	1.39	C83-C82	1.53	C124-C94	1.48	C173-C172	1.37
C39-C41	2.48	C84-C82	1.53	C125-C102	1.48	C174-C15	1.48
C40-C39	1.52	C85-C84	1.55	C126-C105	1.48	C175-C33	1.48
C41-C26	1.50	C85-C80	1.50	C127-C81	1.48	C176-C21	1.48
C42-C27	1.50	C87-C86	1.49	C128-C57	1.48	C177-C23	1.48
C44-C43	1.37	C88-C82	1.50	C129-C55	1.48	C178-C117	1.48
C44-C48	2.44	C88-C86	1.41	C130-C89	1.52	O179-C114	1.38
C45-C43	1.48	C89-C87	1.52	C131-C93	1.48	C180-C158	1.48
						O181-C153	1.43

在化学界键级又被称为键序，指的是分子轨道中相邻两个成键原子之间强度，此强度可以来衡量共价化学键的强弱程度^[158]。在分子中，形成共价键时成键轨道上的电子被定义为成键电子，其使体系内部的能量减小，有利于体系内部生成稳定的共价化学键；反键轨道上的电子被定义为反键电子，其使体系内部的能量升高，不利于体系内部生成稳定的共价化学键，基于此理论把原子间的键级定义为成键电子数与反键电子数的差值的一半^[159-160]。除此之外键级与化学共价键之间的关系为，键级越大，化学共价键越稳定；当键级为零时原子之间不能成键^[161]。

对大分子结构模型中各个原子之间的键级进行了模拟计算后统计分析，结果见表4-4。

表 4-4 模型中碳原子键级分布

Table 4-4 Bond Order Parameter Formed by Atoms in Model

化学键	键级	化学键	键级	化学键	键级	化学键	键级
C2-C1	1.30	C46-C45	0.98	C89-C83	1.41	O132-C49	1.27
C3-C7	0.94	C47-C46	1.32	C90-C84	1.32	O133-C9	1.24
C4-C1	1.42	C48-C47	1.37	C91-C90	0.98	C134-C41	1.21
C4-C3	0.92	C49-C47	1.45	C92-C91	1.36	C136-N135	1.22
C5-C10	1.46	C50-C49	1.35	C93-C92	1.38	C137-N135	1.22
C6-C5	1.24	C51-C48	0.99	C93-C85	0.93	C138-C106	1.32
C6-C8	1.39	C52-C51	1.32	C94-C90	1.20	C139-C106	1.33
C7-C5	1.27	C53-C50	1.00	C95-C94	1.24	C140-C136	1.42
C8-C4	1.43	C54-C53	1.38	C95-C90	1.28	C141-C137	1.24
C8-C28	1.38	C55-C52	0.99	C96-C94	1.17	C142-C42	1.19
C10-C9	1.25	C56-C55	1.20	C96-C97	1.30	C143-C46	1.22
C11-C9	1.42	C57-C54	1.21	C97-C91	1.22	C144-C36	0.99
C11-C12	1.34	C58-C57	1.24	C98-C96	1.11	C145-C67	1.19
C12-C7	1.27	C59-C56	1.23	C99-C98	1.43	C146-C72	0.98
C13-C11	1.24	C60-C59	1.38	C100-C99	1.26	C147-C1	0.97
C14-C13	1.12	C60-C58	1.48	C101-C100	1.19	C148-C147	0.97
C15-C14	1.15	C61-C58	1.42	C101-C97	1.29	C149-C147	0.98
C16-C15	1.27	C62-C61	1.15	C102-C100	1.40	C150-C148	1.53
C18-C13	1.36	C63-C60	1.23	C103-C102	0.98	C151-C149	1.27
C18-C17	1.23	C64-C63	1.26	C104-C101	1.20	C152-C151	1.18
C19-C17	1.28	C65-C63	1.26	C105-C104	0.97	C152-C150	1.24
C20-C19	1.31	C66-C65	1.42	C106-C98	1.23	C153-C150	1.19
C21-C19	0.99	C67-C64	1.28	C107-C108	1.21	C154-C153	1.56
C22-C21	1.20	C68-C66	1.38	C108-C86	1.23	C155-C152	1.34
C23-C22	1.18	C68-C67	1.32	C109-C107	1.42	C156-C155	1.20
C24-C23	1.05	C69-C66	1.38	C110-C109	0.97	C156-C154	1.38
C25-C2	1.20	N70-C69	1.23	C110-C88	1.32	C157-C151	1.22
C28-C25	1.23	C71-N70	1.23	C111-C117	1.28	C158-C157	1.21
C27-C26	1.34	C71-C68	1.42	C112-C111	1.44	C159-C155	1.12
C28-C26	1.23	C73-C45	0.92	C113-C111	0.97	C160-C159	1.41
C29-C27	1.51	C73-C72	1.16	C114-C108	1.21	C161-C160	0.97
C30-C29	1.31	C74-C76	1.39	C114-C112	1.33	C162-C156	0.97
C30-C25	0.98	C75-C74	1.26	C116-C115	0.97	C163-C161	1.22
C31-C29	0.96	C76-C72	0.99	C117-C115	1.26	C164-C154	1.21
C32-C31	0.97	C77-C73	1.51	C118-C116	0.98	C165-C164	1.41
C33-C30	1.32	C79-C78	1.21	C118-C112	1.33	C166-C164	1.25
C34-C33	0.97	C80-C74	1.26	C119-C116	1.22	C167-C165	1.38

C34-C32	1.29	C80-C78	0.99	C120-C119	1.25	C168-C166	1.35
C35-C32	1.33	C80-C74	1.32	C121-C120	1.15	C169-C168	1.25
C36-C35	1.27	C81-C79	1.32	C122-C121	1.11	O170-C167	1.29
C37-C34	0.97	C82-C88	0.91	C122-C118	1.21	C171-C166	1.37
C38-C36	1.28	C83-C78	1.52	C123-C121	1.37	C172-C2	0.99
C38-C37	0.95	C83-C82	1.61	C124-C94	0.98	C173-C172	1.39
C39-C41	0.91	C84-C82	1.20	C125-C102	1.42	C174-C15	0.97
C40-C39	0.99	C85-C84	1.32	C126-C105	1.43	C175-C33	0.96
C41-C26	0.93	C85-C80	1.27	C127-C81	1.23	C176-C21	0.98
C42-C27	0.92	C87-C86	1.25	C128-C57	1.25	C177-C23	0.99
C44-C43	1.39	C88-C82	1.71	C129-C55	1.26	C178-C117	0.98
C44-C48	0.93	C88-C86	1.43	C130-C89	1.24	O179-C114	1.27
C45-C43	1.46	C89-C87	1.26	C131-C93	1.47	C180-C158	1.52
						O181-C153	1.35

由东曲 2 号煤大分子结构模型中的原子成键的键长和键级分布表 4-3 与表 4-4 可知，由统计可知结构中的脂肪 C 键包括脂肪碳单 C、脂肪 C 双键、甲基芳 C 键，其余还包括芳香 C 键、羟基、羧基以及 C-N 键。其中脂肪 C 单键中键长较大的为 C73-C45、C3-C7、C3-C4、C39-C41、C44-C48、C93-C85、C82-C88，其键长分别为 2.59 Å、2.55 Å、2.51 Å、2.48 Å、2.44 Å、2.54 Å、2.47 Å，键级分别为 0.92、0.94、0.92、0.91、0.93、0.93、0.91，此 7 个脂肪 C 单键的平均键长高达 2.4 Å 以上，对比于分子模型发现，此 5 个脂肪 C 单键所对应的位置为结构中的桥键以及部分远离大分子质心连接在环烷烃上的甲基、乙基，对比可知在这些位置的 C-C 键键长较长，键级较大，所以键能较小，在模拟过程中容易发生断裂。

甲基芳 C 键中键长较大的为 C130-C89、C134-C41、C143-C46、C145-C67、C142-C42，其键长分别为 1.52 Å、1.52 Å、1.52 Å、1.52 Å、1.52 Å，键级分别为 1.24、1.21、1.22、1.19、1.19。此 5 个甲基芳 C 键所对应的甲基为距离大分子质心较远的甲基，由此可知在这些位置的 C-C 键键长较长，所以键能较小，化学性质比较活泼，在受外界影响的条件下容易从苯环上脱落，但此 5 个化学键长比较大的甲基芳 C 键的键级很稳定，但平均键级比键长较大脂肪 C 单键的键级要大，证明键级并不是影响甲基芳 C 键化学性质的主要因素。

对于脂肪 C 双键共有 8 个键，其分别为 C4-C1、C44-C43、C69-C66、C71-C68、C93-C92、C173-C172、C138-C106、C139-C106，其键长分别为 1.39 Å、1.37 Å、1.40 Å、1.40 Å、1.37 Å、1.37 Å、1.40 Å、1.340 Å，键级分别为 1.42、1.39、1.38、1.42、1.38、1.39、1.32、1.33。由化学共价键的基本性质，C=C 的化学性质比 C-C 更容易断裂，C=C

的化学性质更加活泼，对比 8 个脂肪 C 双键与脂肪 C 单键、甲基芳 C 键的键长与键级进行对比，可以看出脂肪 C 双键的键长要比脂肪 C 单键、甲基芳 C 键的平均键长要小，而平均键级比其他二者要大，所以说键长对脂肪 C 双键的化学性质影响较小，而键级才是影响脂肪 C 双键化学性质的主要因素。

除此之外大分子结构中的芳香 C 键由于苯环的化学性质比较稳定，所以其键长都稳定在 1.40 Å 左右，造成这种现象的原因是结构中化学环境的影响，此点可从芳香 C 键不相等的键级中可以看出。

表 4-5 模型中 C=O、C-O 和 C-N 键的键长和键级

Table 4-5 Bond Length and Bond Order Parameter of C=O、C-O and C-N in Model

化学键	键长/Å	键级	化学键	键长/Å	键级
O132-C49	1.38	1.27	N70-C69	1.39	1.23
O133-C9	1.38	1.24	C71-N70	1.39	1.23
O170-C167	1.38	1.29	C136-N135	1.36	1.22
O179-C114	1.38	1.27	C137-N135	1.36	1.22
O181-C153	1.43	1.35			

表 4-5 为东曲 2 号煤大分子结构模型中 C-X 的杂原子键，杂原子键包括羰基 C=O、苯酚羟基 C-O 与 C-N 键三种类型，其中 O132-C49、O133-C9、O170-C167 与 O179-C114 为 C-O 单键，其键长为 1.38 Å、1.38 Å、1.38 Å、1.38 Å，键级为 1.27、1.24、1.29、1.27；O181-C153 为 C-O 双键键长为 1.43 Å，键级为 1.35。对比此五个 C-O 键可以看出，C-O 单键的键长均为 1.38 Å，由于化学环境的不同键级稍微有一点区别，但是差距很小，C-O 双键的不仅键长大于 C-O 单键，键级也大于 C-O 单键的键级，所以 C-O 双键的化学性质比 C-O 单键更加活泼，在外界作用的影响下更容易发生断裂。

C-N 键的来源于吡咯环和吡啶环上，其中 N70-C69、C71-N70 为吡咯上的 C-N 键键长都为 1.39 Å，键级都为 1.23，而吡啶上的 C136-N135、C137-N135 上的 C-N 键键长都为 1.36 Å，键级都为 1.22。由对比可以看出，吡咯上的 C-N 键的键长要比吡啶上的 C-N 键键长要大，键级要比吡啶上的 C-N 键键级要大，所以在一定程度上吡咯上的 C-N 键要比吡啶上的 C-N 键的化学性质活泼，但是二者的化学性质都比较稳定。

对比东曲 2 号煤中的脂肪 C 单键、脂肪 C 双键、甲基芳 C 键、羰基 C 键、羟基 C 键、C-N 键以及芳香 C 键可以看出，在复杂的化学环境中，并不能单纯的以键长或者键级单方面判定共价键的化学性质，而应该结合具体的化学环境再结合键长或者键级来具体分析。

4.5.3 模型的电荷布居数分析

电荷布居数又称马利肯布居数(Mulliken Population)，这种方法指的是将原子外的电子电荷分配给分子中的各原子及其轨道、化学键的方法，电荷布居数可以揭示化学键的电负性本质，此布局数可以预测分子中不同原子之间不同的电负化学性质^[162]。本文通过分子轨道理论所计算得到的波函数转化为直观的可视化信息，用来研究分子结构中的电子转移、电荷布居数等化学性质。对大分子结构模型中各个原子的电荷布居数进行了模拟计算后统计分析，结果见表 4-6。

表 4-6 模型电荷布居数

Table 4-6 Charge Distribution of Model

原子 编号	原子 类型	电荷 数目									
1	C	-0.19	46	C	-0.03	91	C	-0.02	136	C	-0.12
2	C	-0.19	47	C	-0.03	92	C	-0.03	137	C	-0.03
3	C	-0.18	48	C	-0.08	93	C	-0.07	138	C	-0.03
4	C	-0.04	49	C	0.17	94	C	-0.18	139	C	-0.06
5	C	-0.17	50	C	-0.17	95	C	-0.18	140	C	-0.05
6	C	-0.02	51	C	-0.08	96	C	-0.18	141	C	-0.06
7	C	-0.19	52	C	-0.03	97	C	-0.06	142	C	-0.05
8	C	-0.18	53	C	-0.03	98	C	-0.08	143	C	-0.18
9	C	-0.01	54	C	-0.17	99	C	-0.07	144	C	-0.07
10	C	-0.17	55	C	-0.18	100	C	-0.04	145	C	-0.21
11	C	-0.02	56	C	-0.17	101	C	-0.02	146	C	-0.14
12	C	-0.03	57	C	-0.07	102	C	-0.17	147	C	-0.21
13	C	-0.18	58	C	-0.03	103	C	-0.07	148	C	-0.16
14	C	-0.004	59	C	-0.15	104	C	-0.06	149	C	-0.08
15	C	-0.06	60	C	-0.04	105	C	-0.04	150	C	-0.34
16	C	-0.07	61	C	-0.17	106	C	-0.05	151	C	-0.15
17	C	-0.07	62	C	-0.04	107	C	-0.03	152	C	-0.25
18	C	0.06	63	C	-0.07	108	C	-0.18	153	C	0.17
19	C	-0.3	64	C	-0.3	109	C	-0.07	154	C	-0.18
20	C	-0.01	65	C	-0.31	110	C	-0.09	155	C	-0.32
21	C	-0.02	66	C	-0.31	111	C	-0.17	156	C	-0.17
22	C	-0.2	67	C	-0.17	112	C	-0.05	157	C	-0.18
23	C	-0.16	68	C	-0.17	113	C	-0.16	158	C	-0.01
24	C	-0.21	69	C	-0.34	114	C	-0.02	159	C	-0.06
25	C	-0.07	70	N	-0.06	115	C	-0.17	160	C	-0.17
26	C	-0.14	71	C	-0.03	116	C	-0.07	161	C	-0.06
27	C	-0.04	72	C	-0.01	117	C	-0.17	162	C	-0.12
28	C	-0.16	73	C	-0.05	118	C	-0.07	163	C	-0.15

29	C	-0.18	74	C	-0.03	119	C	-0.13	164	C	-0.18
30	C	0.27	75	C	-0.17	120	C	-0.24	165	C	-0.19
31	C	0.3	76	C	-0.04	121	C	-0.21	166	C	-0.19
32	C	-0.39	77	C	-0.1	122	C	-0.08	167	C	0.18
33	C	-0.34	78	C	-0.18	123	C	-0.33	168	C	-0.06
34	C	-0.31	79	C	-0.18	124	C	-0.16	169	C	-0.18
35	C	-0.31	80	C	-0.09	125	C	-0.33	170	O	-0.07
36	C	-0.06	81	C	-0.08	126	C	-0.18	171	C	-0.07
37	C	-0.17	82	C	-0.18	127	C	-0.16	172	C	-0.08
38	C	-0.17	83	C	-0.04	128	C	-0.24	173	C	-0.18
39	C	-0.12	84	C	-0.02	129	C	-0.06	174	C	-0.18
40	C	-0.12	85	C	-0.16	130	C	-0.05	175	C	-0.29
41	C	0.003	86	C	-0.05	131	C	-0.03	176	C	0.27
42	C	-0.119	87	C	-0.17	132	O	-0.02	177	C	0.31
43	C	-0.18	88	C	-0.08	133	O	-0.18	178	C	-0.39
44	C	-0.02	89	C	-0.07	134	C	-0.07	179	O	-0.33
45	C	-0.13	90	C	-0.05	135	N	-0.14	180	C	-0.3
									181	O	-0.21

在模拟电荷布居数中，电荷布居数统计的是分子中电负性等相关信息，所以从表 4-6 可以看出，基本上所有原子的电荷布居数都为负值，并且由于化学环境的影响，脂肪结构中的 C 原子的电负性比芳香结构中 C 原子的电负性要大，个别电负性为正的的原子为芳香结构中 C 原子。

在元素周期中，O 原子、N 原子的电负性比 C 原子的电负性大，所以 C-O 键与 C-N 键成键过程中，C 原子周围的电子与 O 原子、N 原子周围的电子形成电子云，并有远离 C 原子转移到 O 原子、N 原子的趋势，从而表现出 C-O 键与 C-N 键的 C 原子有可能表现出极弱的电负性或者一定程度上的电正性，及电荷布居数为正的现象，这一点可以从三个与 O 原子相连的 C49、C153、C167 的电荷布居数分别为 0.17、0.17、0.18 都为正值，C9 与 C114 的电荷布居数为 -0.01、-0.02，可以看出 C9 与 C114 的电负性非常弱。

第五章 东曲 2 号煤热解过程的 ReaxFF 分子动力学及实验热模拟

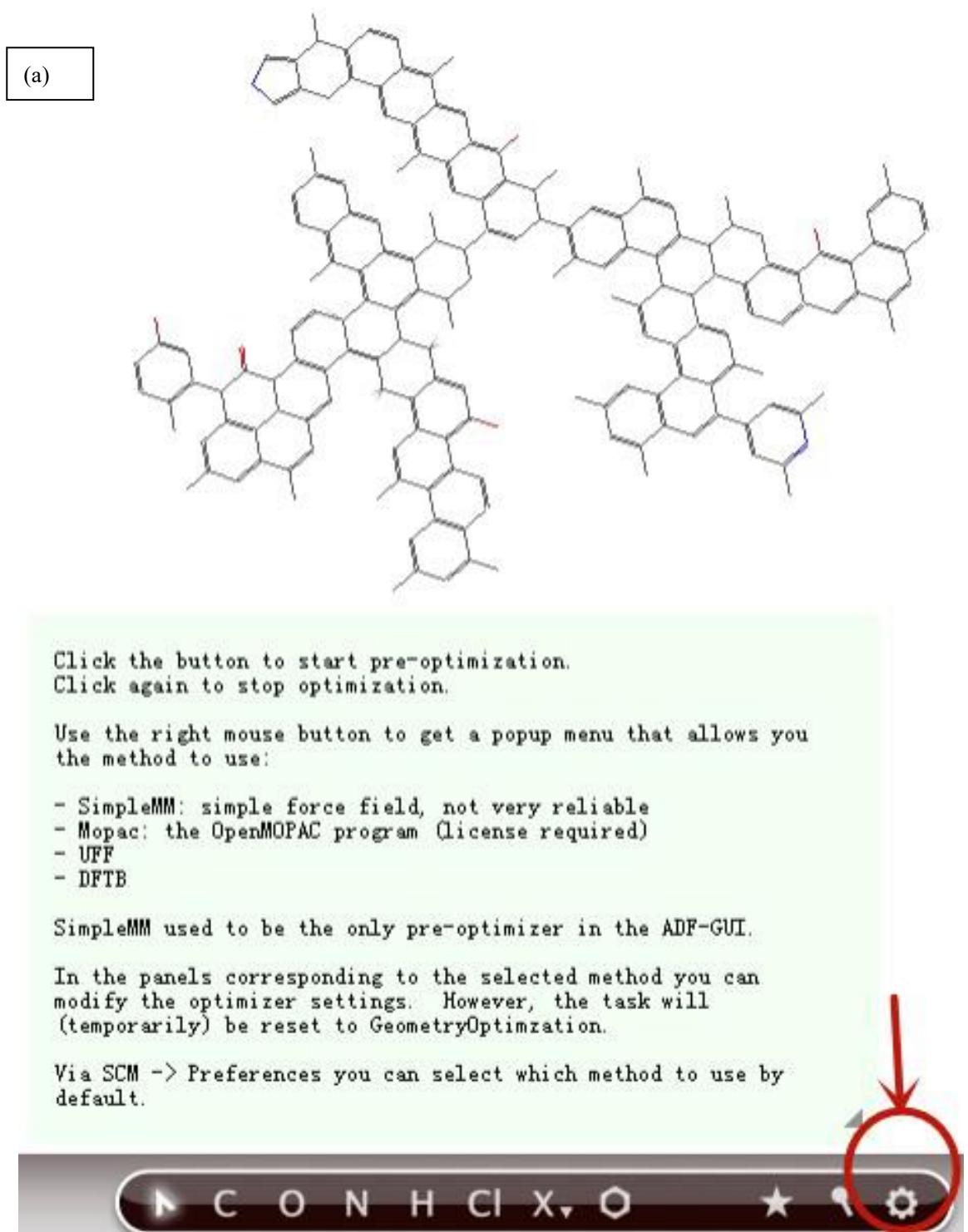
本文采用基于键级的化学反应力场 ReaxFF 为研究大分子的反应性质及探索了解其中可能存在的化学反应过程提供了更加便捷的方法。相比经典 MD 方法仅处理体系的物理过程，基于反应力场的 ReaxFF MD^[163-165]可以随时更新大分子结构内各个原子间的连接性，依次模拟体系中各原子间化学键的断裂和生成随时间的演变^[166-168]。除此之外，本文还讨论了 TG/MS 热解实验过程中的热失重特征及 CH₄、H₂ 的生成特征^[169-182]。

5.1 模拟条件设置

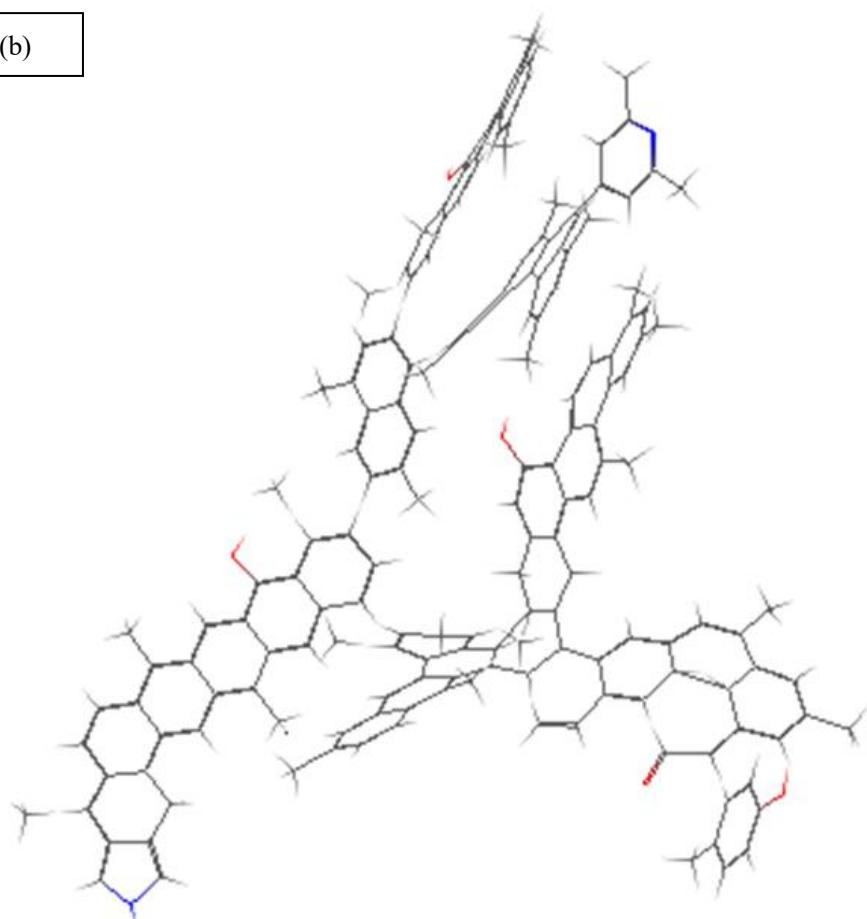
5.1.1 基于 ReaxFF 反应力场的热解模拟

为研究等温条件和程序升温条件下的煤热解规律及反应机理，本论文所有的 ReaxFF 模拟均在荷兰 SCM 公司的化学材料计算软件中的 ADF-GUI/ReaxFF 模块下进行。

等温模拟过程分为五步：(1) 对东曲 2 号煤大分子结构模型进行加氢处理，为了防止大分子内部化学键被反应力场影响断裂，使用 ADF-GUI 中 ReaxFF 模块内置的 pre-optimization 操作(图 5-1_a)经过 3 次 50steps 的迭代优化，得到单个大分子的最低能量构型(图 5-1_b)；(2) 采用周期性边界条件，在边长 5nm*5nm*5nm 的 lattice 中随机放入 5 个优化过后的东曲 2 号煤大分子结构模型，选择 Velocity Verlet+Berendsen (NVT) 系综(图 5-1_c)，在常温常压条件下模拟，设置模拟步数为 100000steps，设置时间步长为 0.1fs，设置反应时间为 10ps，设置温度阻尼常数为 0.1ps，设置反应力场为 HE.ff，对此体系进行能量最低化模拟；(3) 在第 2 步的基础上选择 NPT 系综(图 5-1_d)，设置模拟温度为 300K，设置模拟步数为 40000steps，设置时间步长为 0.25fs，设置温度阻尼常数为 0.1ps，设置反应力场为 HE.ff，此步的目的是为了保证系统内的充足稳定性；(4) 再次选择 Velocity Verlet+Berendsen(NVT)系综(图 5-1_e)，设置模拟温度为 300K，设置模拟步数为 40000steps，设置时间步长为 0.25fs，设置温度阻尼常数为 0.1ps，反应力场为 HE.ff，此步的目的是让反应系统在保温操作下为开始充分反应做准备；(5) 选择 Velocity Verlet+Berendsen (NVT) 系综，设置模拟步数为 600000steps，在常压下模拟温度分别为 2600K、2800K、3000K、3200K、3400K，设置时间步长为 0.25fs，设置温度阻尼常数为 0.1ps，反应力场为 HE.ff，对此体系下的所有煤大分子进行热反应性模拟计算。



(b)



(c)

ReaxFF Main Model Details

Task: Energy Minimization

Force field: HE.ff

Number of iterations: 100000
Start with: 0 non-reactive iterations
Time step: 0.1 fs

Method: Velocity Verlet + ↗

Temperature: 300.0 K
Damping constant: 100.0 fs

Pressure: 0.0 MPa
Damping constant: 500.0 fs

(d)

ReaxFF Main Model Details

Task: Energy Minimization

Force field: HE.ff

Number of iterations: 40000
Start with: 0 non-reactive iterations
Time step: 0.25 fs

Method: NPT ↗

Temperature: 300.0 K
Damping constant: 100.0 fs

Pressure: 0.0 MPa
Damping constant: 500.0 fs

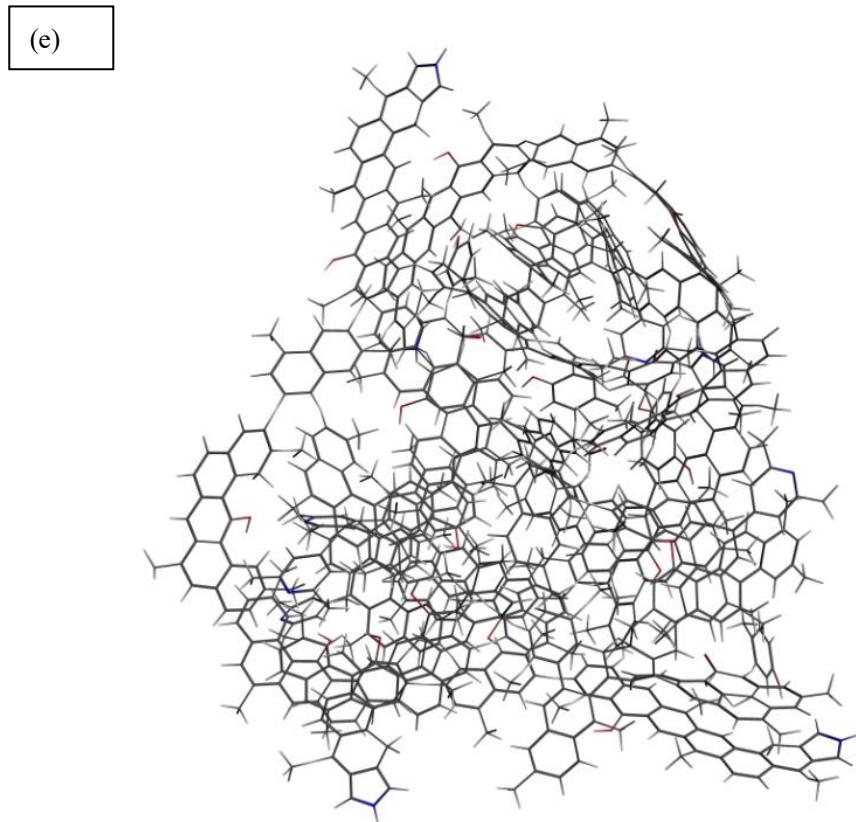


图 5-1 模拟过程中的基础关键步骤及分子状态

Fig.5-1 Basic Key Steps and Molecular State in the Simulation Process

不同升温速率条件下的程序升温模拟过程分为五步：(1) 对东曲 2 号煤大分子结构模型进行加氢处理，为了防止大分子内部化学键被反应力场影响断裂，使用 ADF-GUI 中 ReaxFF 模块内置的 pre-optimization 操作经过 3 次 50steps 的迭代优化，得到单个大分子的最低能量构型；(2) 采用周期性边界条件，在边长 5nm*5nm*5nm 的 lattice 中随机放入 5 个优化过后的东曲 2 号煤大分子结构模型，选择 Velocity Verlet+Berendsen (NVT) 系综，在常温常压条件下模拟，设置模拟步数为 100000steps，设置时间步长为 0.1fs，设置反应时间为 10ps，设置温度阻尼常数为 0.1ps，反应力场为 HE.ff，对此体系进行能量最低化模拟；(3) 在第 2 步的基础上选择 NPT 系综，设置模拟温度为 300K，设置模拟步数为 40000steps，设置时间步长为 0.25fs，设置温度阻尼常数为 0.1ps，反应力场为 HE.ff，此步骤的目的是为了保证反应系统内化学环境会保持稳定性；(4) 再次选择 Velocity Verlet+Berendsen(NVT) 系综，设置模拟温度为 300K，设置模拟步数为 40000steps，设置时间步长为 0.25fs，设置温度阻尼常数为 0.1ps，反应力场为 HE.ff，此步的目的是使反应系统在保温操作下为开始充分反应做准备；(5) 选择 Velocity

Verlet+Berendsen (NVT) 系综, 设置常压下模拟升温速率分别为 5K/ps、50K/ps、500K/ps, 从 1400K 升温至 3000K, 时间步长为 0.25fs, 温度阻尼常数为 0.1ps, 反应力场为 HE.ff, 对分子团进行热反应性模拟计算。

由于在程序升温模拟过程中, 设置的程序升温温度升高为固定值 1600K, 故在模拟过程中, 5K/ps、50K/ps、500K/ps 的升温设置条件如表 5-1 所示。

表 5-1 不同升温速率条件下的升温设置条件

Table 5-1 Setting Conditions of Temperature Increase under Different Temperature Increase Rates

升温速率/时间	时间/ps	时间步长/fs	模拟步数/steps	升温速率/空间尺度
5K/ps	320		1280000	0.00125K/step
50K/ps	32	0.25	128000	0.0125K/step
500K/ps	3.2		12800	0.125K/step

5.1.2 TG/MS 热解模拟

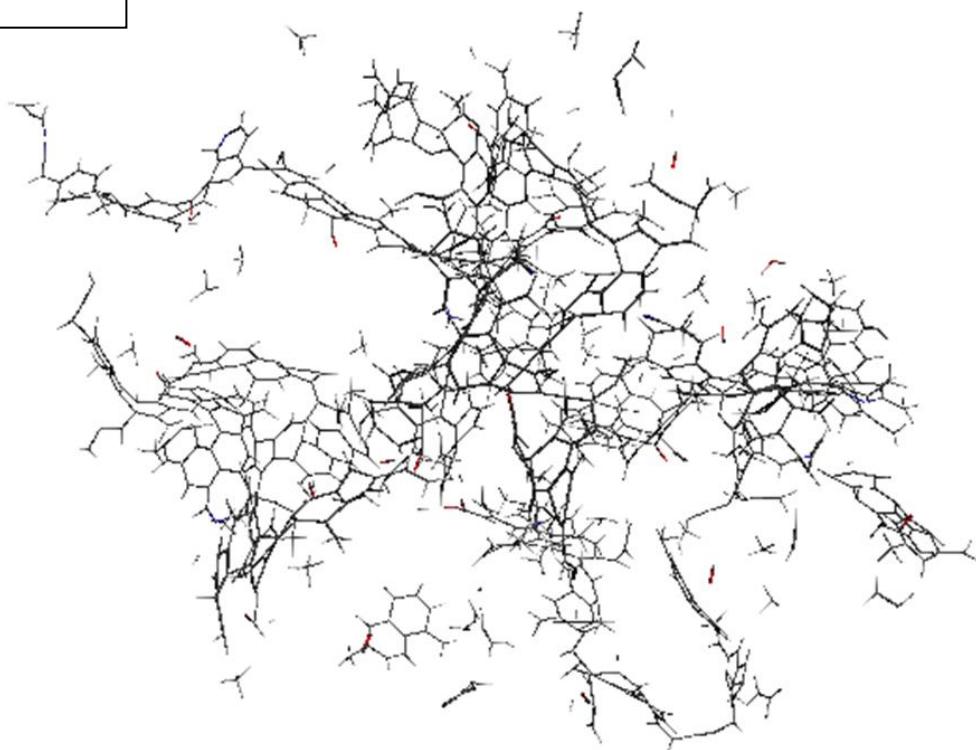
TG/MS 热解模拟使用德国 NETZSCH 公司型号为 STA449 F3-QMS403 D 的热分析-四级杆质谱仪, 通过使用此实验仪器提供的 TG/STA-QMS 联用系统, 同时可以得到实验样品的质量变化信息与样品在热解反应过程中释放的气体成分信息, 通过对逸出气体进行质谱分析, 可以动态实时跟踪热解过程中气体产物的生成过程及浓度变化^[183-185], 从而对逸出的气体进行定性鉴别及定量分析^[186-187], 对实验样品的热解反应机理进行比较深入的研究。

5.2 等温热解模拟

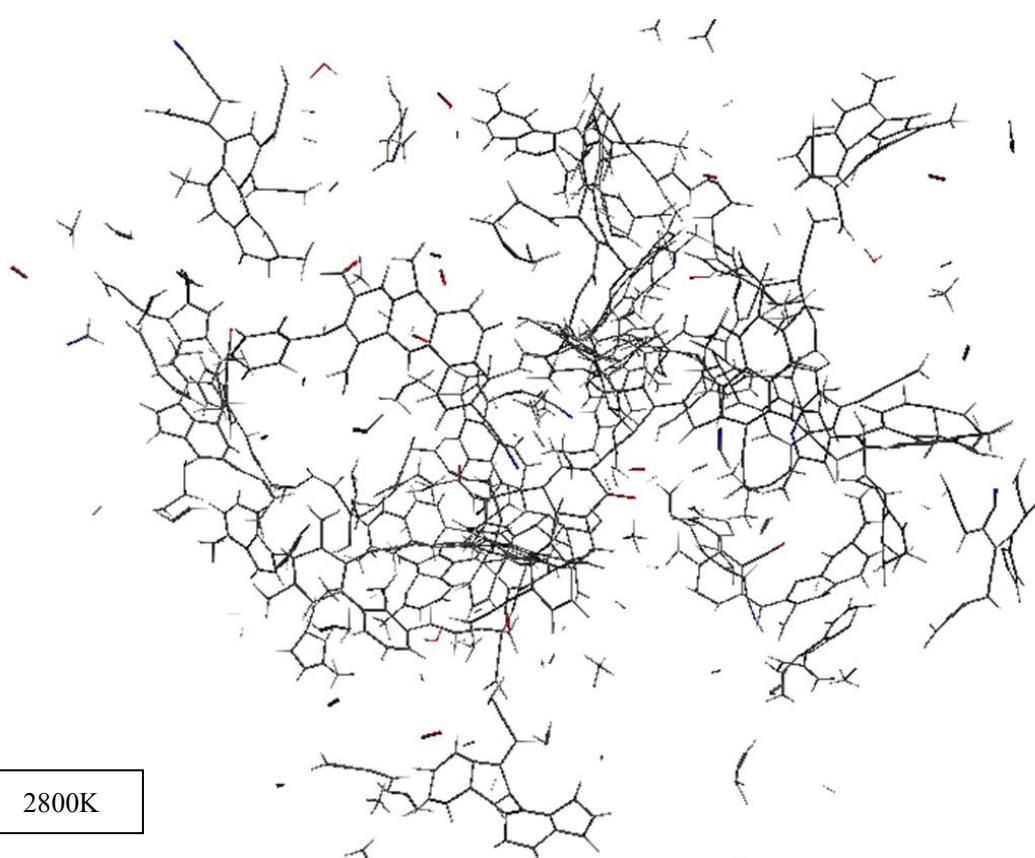
5.2.1 等温热解终态的系统特征

由于在可接受的模拟运行时间内, 计算机模拟的反应时间尺度与实验的时间尺度相比相差多个数量级, 因此进行热解模拟时温度使用人为的“升温”方法, 即模拟温度被人为地提高到一个比热解实验温度 (500-1100°C) 高很多的温度, 使得大部分反应都可在接受的模拟时间内完成。参考林蔚^[162]等在研究酪类聚合物的热解过程中, 模拟温度都在 2000-4000K, 因此本文选择模拟温度范围也在该区间。为了考察温度对煤大分子结构模型在反应力场 ReaxFF 中热解热解产物的影响因素, 将东曲 2 号煤大分子模型分别在常压、模拟温度为 2600K、2800K、3000K、3200K、3400K 的条件下进行热解模拟。

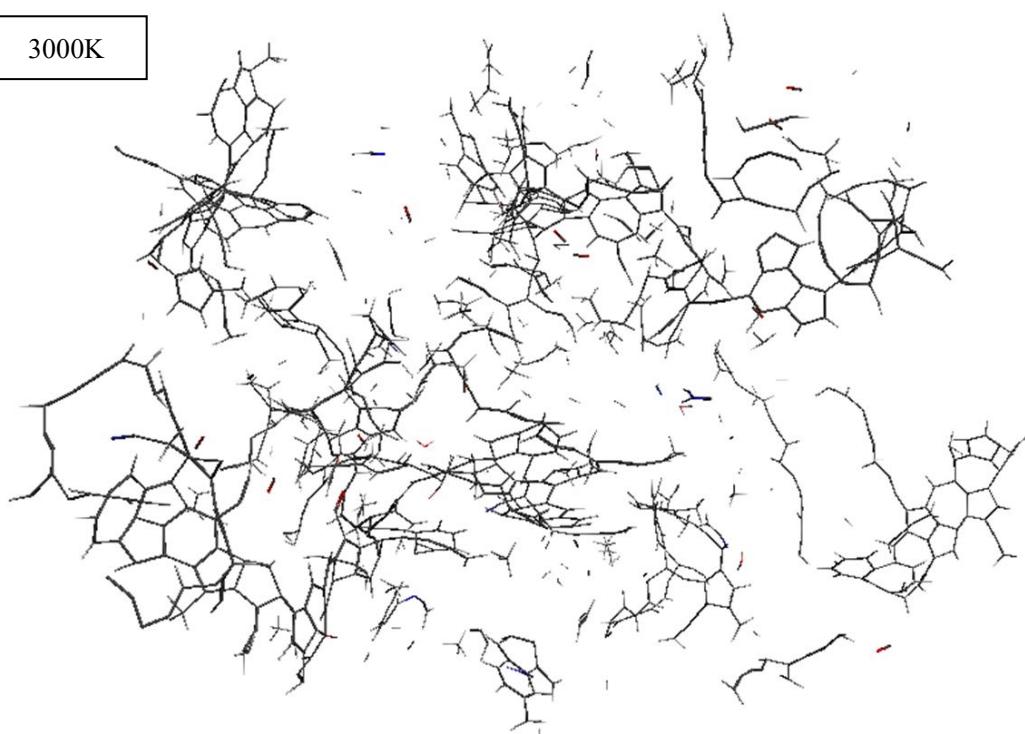
(a) 2600K



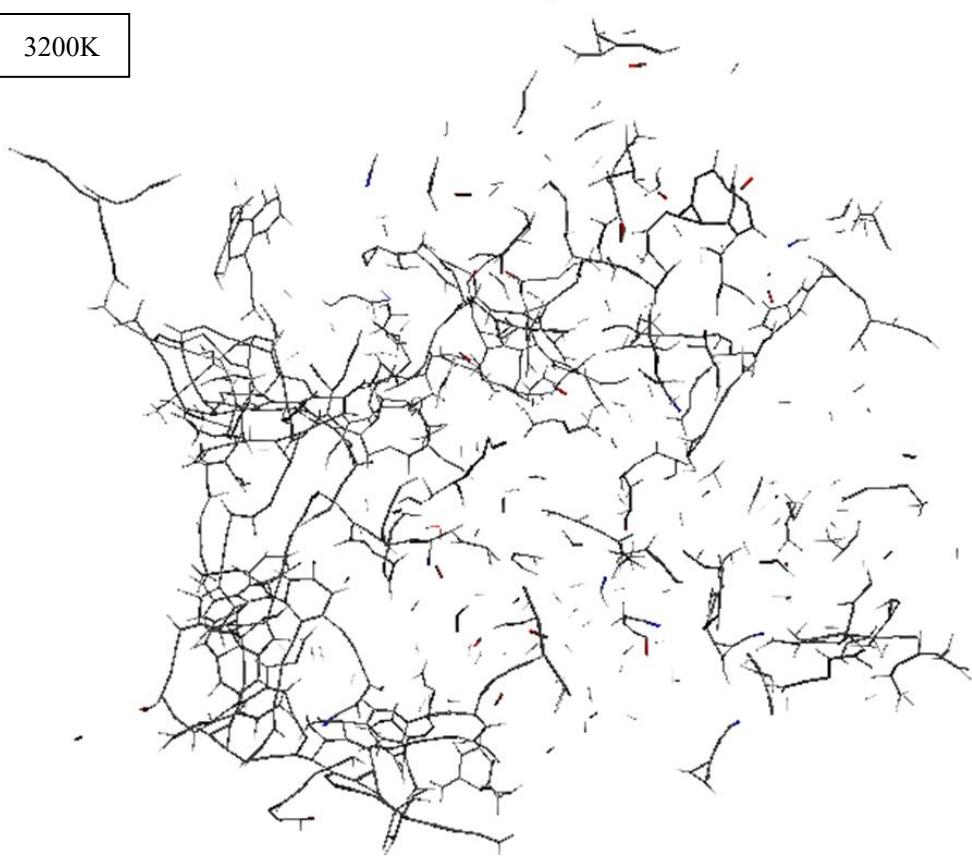
(b) 2800K



(c) 3000K



(d) 3200K



(e) 3400K

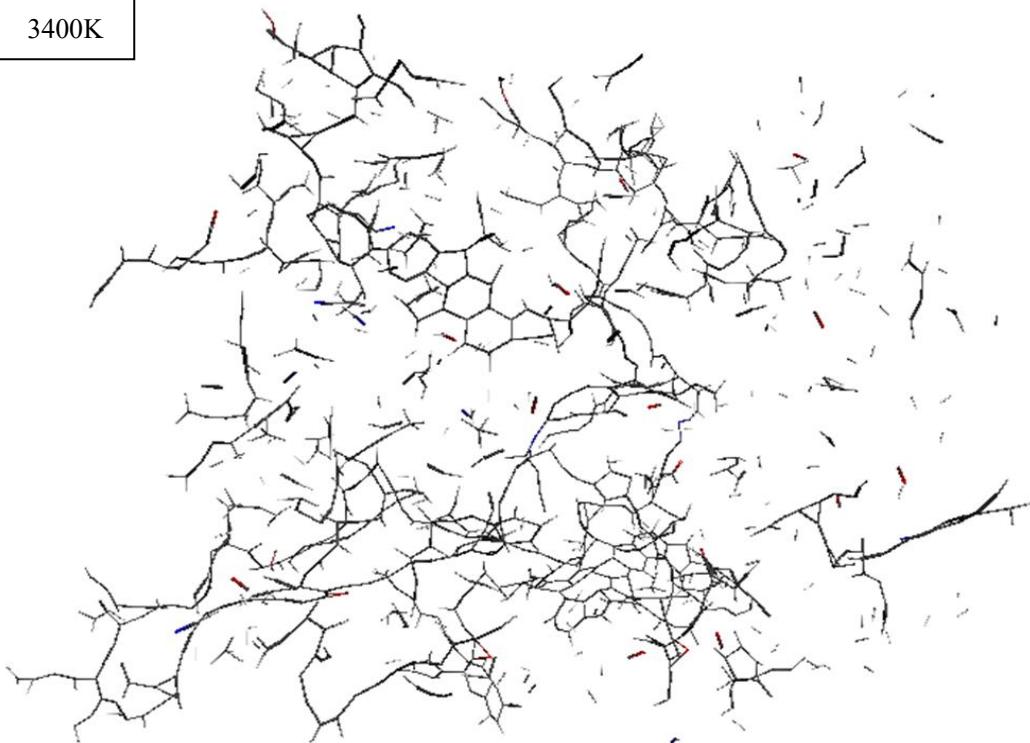


图 5-2 等温模拟结束后各个温度下的系统内部终态

Fig.5-2 End-state of the System at Different Temperatures After Isothermal Simulation

煤热解的本质为一个煤大分子中化学性质活跃的官能团和后来生成自由基相互作用的复杂驱动化学反应过程^[188-189]。其中煤大分子结构中的桥键是化学性质最不稳定的关键环节，热解过程中在高温条件下会大量地发生断桥键的一次裂解现象，继而形成大量的自由基团^[190-191]，这些基团又会充当中间反应体影响系统整体的热解行为，从而使系统的热解反应持续进行，直至最终反应结束。

由图 5-2 可以直观看出在 2600K、2800K、3000K、3200K、3400K 五个等温模拟温度点下的反应系统终态特征。在 3000K 及 3000K 以前，系统内部可以明显观察到有部分桥键未发生断裂，而 3000K 之后系统内部未断裂的桥键明显变少，分子片段也变得越来越多。在此过程中，由系统内部化学环境和自身性质影响的芳香环上的 C-C 键会发生断裂，发生二次裂解从而形成了尚未完全断裂的桥键。

这是由于在热解反应时，反应热浴的温度的升高造成系统内部在反应时的能量变大，大分子结构中的原子振动也越来越剧烈，化学键也变得容易断裂，系统内部的热解反应也会越彻底，最终的自由熵也越来越大。

5.2.2 等温热解过程能量变化特征

在热解过程中系统的各种能量如总能、势能、键能、扭转能、范德华能^[192]，在热

解模拟开始的瞬间由于力场的作用并且温度迅速变化，导致在 NVT 系综内系统的各种能量迅速变化，较短时间后系统热解反应稳定，随后的总体变化趋势为随着时间的推移而变化。

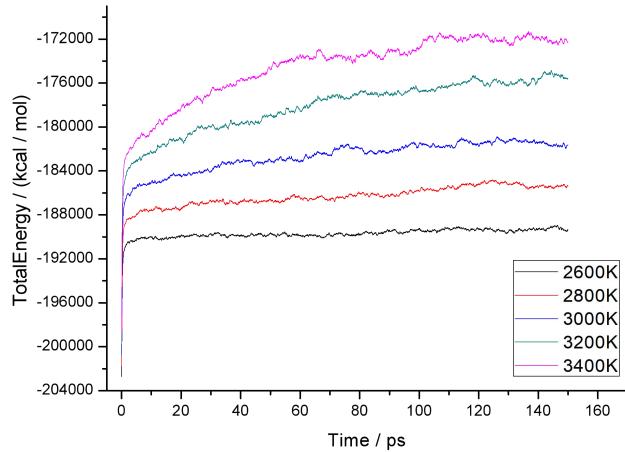


图 5-3 不同温度条件下总能随时间变化曲线图

Fig.5-3 Curves of Total Energy Change with Time at Different Temperatures

由密度泛函理论^[155-156]可以知，分子的总能量由内能、电子所具有的能量、在空间的平动能、原子间的振动能量、绕质量中心转动的能量五种能量组成^[193]。其中分子内能不随分子的运动而改变，并且由电子守恒分子的电子所具有的能量在及系统内不会改变，故这两项为定值。而分子在空间的平动能为温度的函数^[194]，原子间的振动能量、绕质量中心转动的能量都会随着温度的升高而变大^[195]，故由图 5-3 可以看出随着温度的升高，系统内部的分子总能会变大。随着时间的推移总能量变大的趋势越来越缓慢。

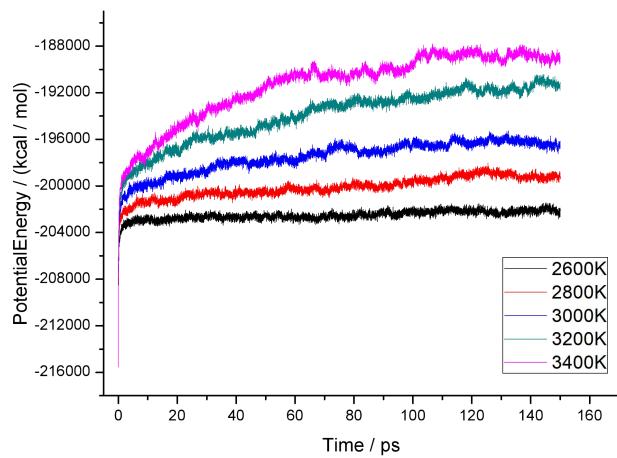


图 5-4 不同温度条件下势能随时间变化曲线图

Fig.5-4 Curves of Potential Energy Change with Time at Different Temperatures

分子势能^[196-198]是由于在系统内部，分子间存在相互作用力，彼此之间相互影响从而具有了相对位置关系，而描述这种相对位置关系本身所具有的能量称为势能。势能的本身描述了分子能量和分子几何构型。由图 5-4 可以看出在等温热解模拟中热解模拟中，五个温度点下的初始势能相同，模拟开始后随着时间的推移系统内部经过一次裂解、二次裂解的分子越来越多，所以系统的分子势能会逐渐变大；而随着温度的升高，系统内部的反应越来越剧烈，经过裂解反应得到的分子数量也越来越多，故系统的分子势能也表现为越来越大。

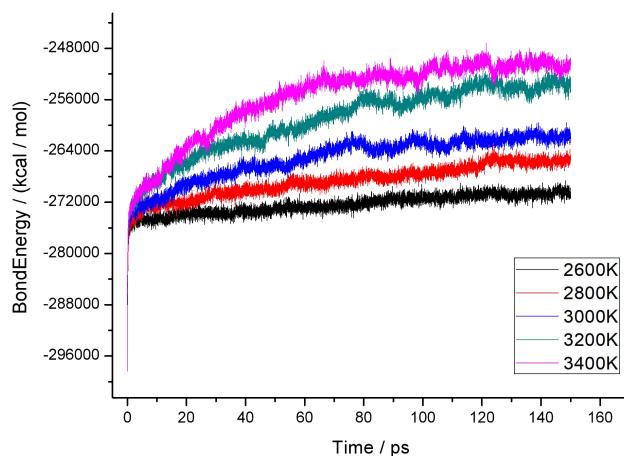


图 5-5 不同温度条件下键能随时间变化曲线图

Fig.5-5 Curves of Bond Energy Change with Time at Different Temperatures

键能在分子内部表示的是化学成键能量或者为断键能量^[199]，由图 5-5 可以看出在等温热解模拟过程中，随着时间的推移系统内部越来越趋于稳定，所以分子键能在热解模拟后期的变化幅度很小；而对于不同温度下的等温热解模拟，由于成键与断键是相对的，故图 5-5 中各个时间点会有不同程度上锯齿状变化，随着温度的升高经过裂解反应得到的分子数量也越来越多，故系统的键能也表现为越来越大。

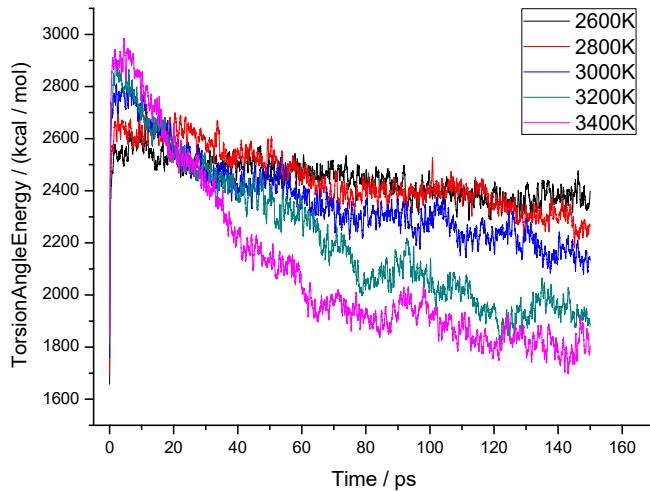


图 5-6 不同温度条件下扭转能随时间变化曲线图

Fig.5-6 Curves of Torsional Angle Energy Change with Time at Different Temperatures

由能量最低原理^[200]，系统内的分子为了保持最低能量构型，其尽可能需要利用键的扭转来保持，这也是我们的煤大分子结构为三维空间立体结构的主要原因。由图 5-6 中可以看出，在热解模拟开始的一瞬间系统内部的扭转角能会迅速增大，其中 3400K 使系统的内能增加最大，扭转角能的增加幅度也最大，随后随着时间的推移，扭转角能都有不同程度上的减小，其中 2600K 的减幅最小，3400K 的减幅最大，这是因为在热解模拟反应的后期 3400K 的反应比较充分，一次裂解、二次裂解的分子片段较多，使系统内部的键数量相对减少，故扭转角能的减小幅度也最大。

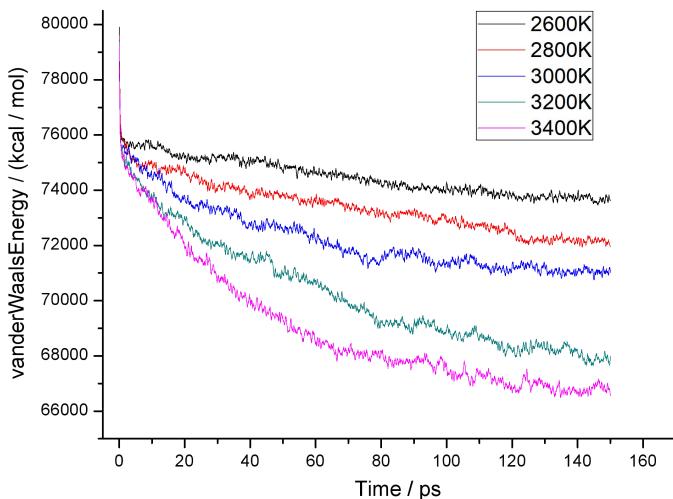


图 5-7 不同温度条件下范德华能随时间变化曲线图

Fig.5-7 Curves of van der Waals Energy Change with Time at Different Temperatures

范德华力的为只存在于分子间的作用力，其主要来源为分子中的电子在围绕原子核运动时产生的电偶极矩，范德华力产生的势能被称为范德华能，其一般与配位键能结合产生来维持分子内部的稳定性，范德华能的大小一般表征分子间作用力的大小。由图 5-7 中可以看出，在热解模拟开始的一瞬间系统内部的范德华能会迅速减小，其中随着时间的推移，范德华能减小的幅度越来越小；而 2600K 时范德华能减小的相对值比 3400K 时范德华能减小的相对值要小，这是因为 3400K 的热解反应后一次裂解、二次裂解的分子片段较多，使系统内部的分子间相互作用力互相抵消，造成范德华能减小的幅度最大，其最终系统内部的范德华能也最小。

5.2.3 主要气体产物的生成特征

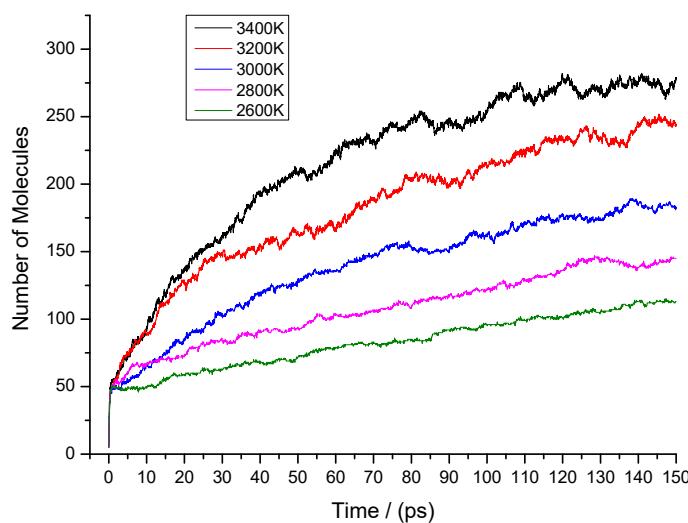


图 5-8 不同温度条件下分子总数随时间变化曲线图

Fig.5-8 Curves of Number of Molecules Change with Time at Different Temperatures

受限于 ADF-GUI/ReaxFF 的统计能力，此模拟工具统计的分子包括从系统内部大分子结构上裂解掉落的所有分子片段及各种基团(如甲基、乙基、氢离子等)。由图 5-8 可以看出，在热解模拟开始的一瞬间系统内部的分子总数由 5 突变为 50，这是由于能量迅速增大使得有处在分子边缘化学性质不稳定的氢从分子上脱落，造成了分子总数的突变，随后发生的热解反应包括一次裂解和二次裂解，同时也包括分子总数的减少，比如甲基与氢离子结合生成 CH₄ 的反应，而 2600K 时热解终态的分子总数要比 3400K 时热解终态的分子总数要少，此规律正好验证了图 5-2 的表征。

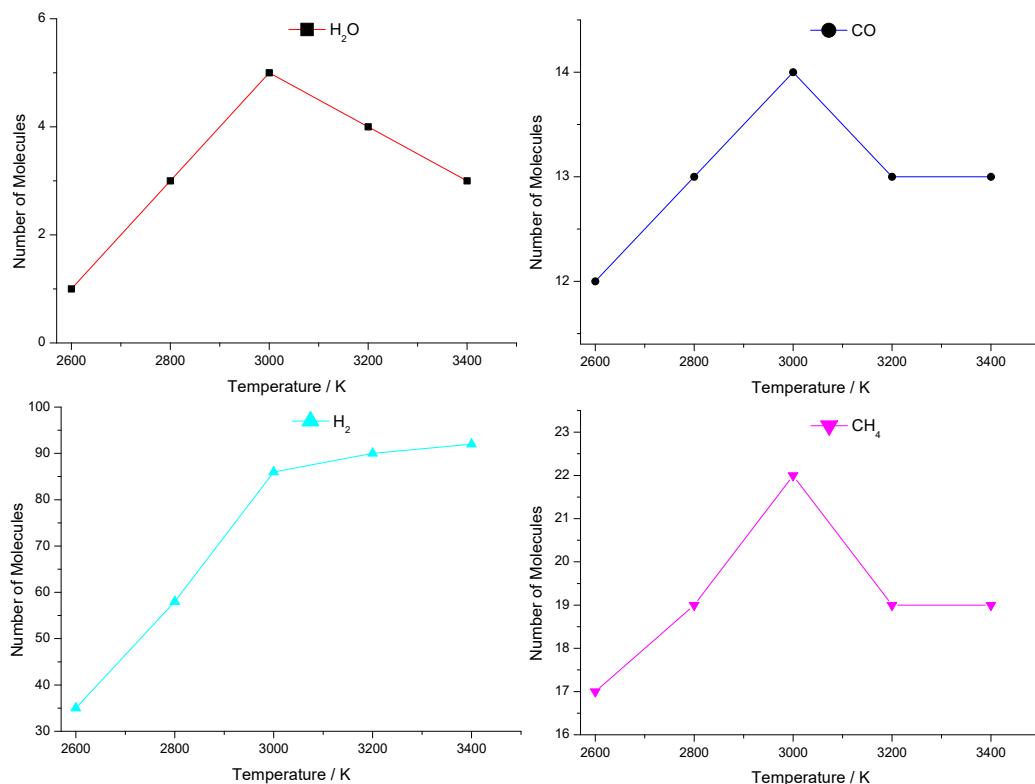


图 5-9 不同温度条件下终态热解产物随温度变化曲线图

Fig.5-9 Temperature Dependence of Final Pyrolysis Products at Different Temperatures

图 5-9 为不同温度条件下热解产物随温度的变化，对于热解气相产物 CH₄，2600K、2800K 和 3000K 三个温度点的分子总数逐渐增加，在 3200K 时突变下降并在 3400K 时保持不变，初步推测原因为 CH₄^[201] 分子的键能是 1652kcal/mol，在 3000K 后系统的总能增大，CH₄ 在此化学环境下的极易发生化学变化转化成其他产物；对于 H₂ 在五个温度点的分子总数逐渐增加，只不过在 2600K、2800K 和 3000K 三个温度点分子总数的增加量都在变大，3000K 以后增加量变小，造成这种现象的原因为系统的温度过高已不是 H₂ 生成的最佳化学环境；对于 CO 在 2600K、2800K、3000K 三个温度点的分子总数逐渐增加并且分子总数的增加量不变，在 3200K 时突变下降并在 3400K 时保持不变，此规律和 CH₄ 的生成规律相似，因为 CO 分子的键能是 1072kcal/mol，在 3000K 之后的某一个温度点，CO 与 CH₄ 已经表现出因为高温易断键的不稳定性；对于热解液相产物 H₂O，在 2600K、2800K、3000K 三个温度点的分子总数逐渐增加并且分子总数的增加量不变，在 3200K 时突变下降并且在 3400K 时保持同一减小量，因为系统中有 5 个煤大分子结构模型有 25 个氧原子，在 3000K 时 H₂O 与 CO 的氧原子总量为 19 个，符合

客观规律。

由热解模拟实践结合以上分析,以3000K为标准温度点(图5-10)进行的热解模拟来分析热解过程中热解气相产物CH₄、H₂、CO的生成规律。

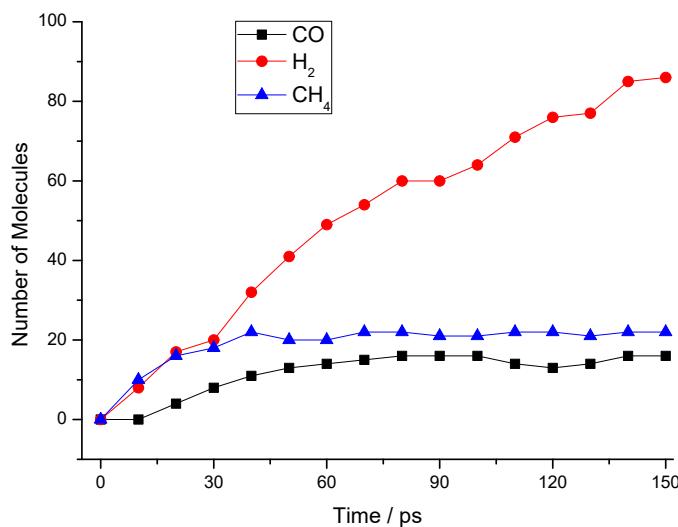


图 5-10 3000K 时气相产物随时间变化曲线图

Fig.5-10 Time-dependent Curves of Gas Products at 3000K

3000K时热解气相产物CH₄、H₂、CO都表现出随时间的推移产量逐渐增加的规律。其中刚开始时CH₄的产出速率与H₂的产出速率相当,但随着时间的推移CH₄的产量大不如H₂的产量,这是因为H₂的键能为436kcal/mol,大大小于CH₄的键能,所以H₂和CH₄相比生成相对容易,所以在反应的后期H₂的产量才会大大高于CH₄;而对于CO,由于系统中氧原子的个数为25个,参与反应的O原子个数有限,还有其他含氧化合物组成的化学环境的影响,故CO的产量有限并且生成速率保持平稳。

5.3 不同升温速率条件下的热解模拟

在东曲2号煤的等温热解过程中,起始的保温温度为300K,在经过至少2300K的系统温度突变,会使系统中的大分子因为突然地温度变化产生无法预期的不可见变化。为了减小这种问题的影响,本文设计了反应温度范围为1400K-3000K程序升温条件下的热解模拟,分别设置500K/ps、50K/ps、5K/ps三种升温速率作为对比。

5.3.1 500K/ps 升温速率下的热解特征

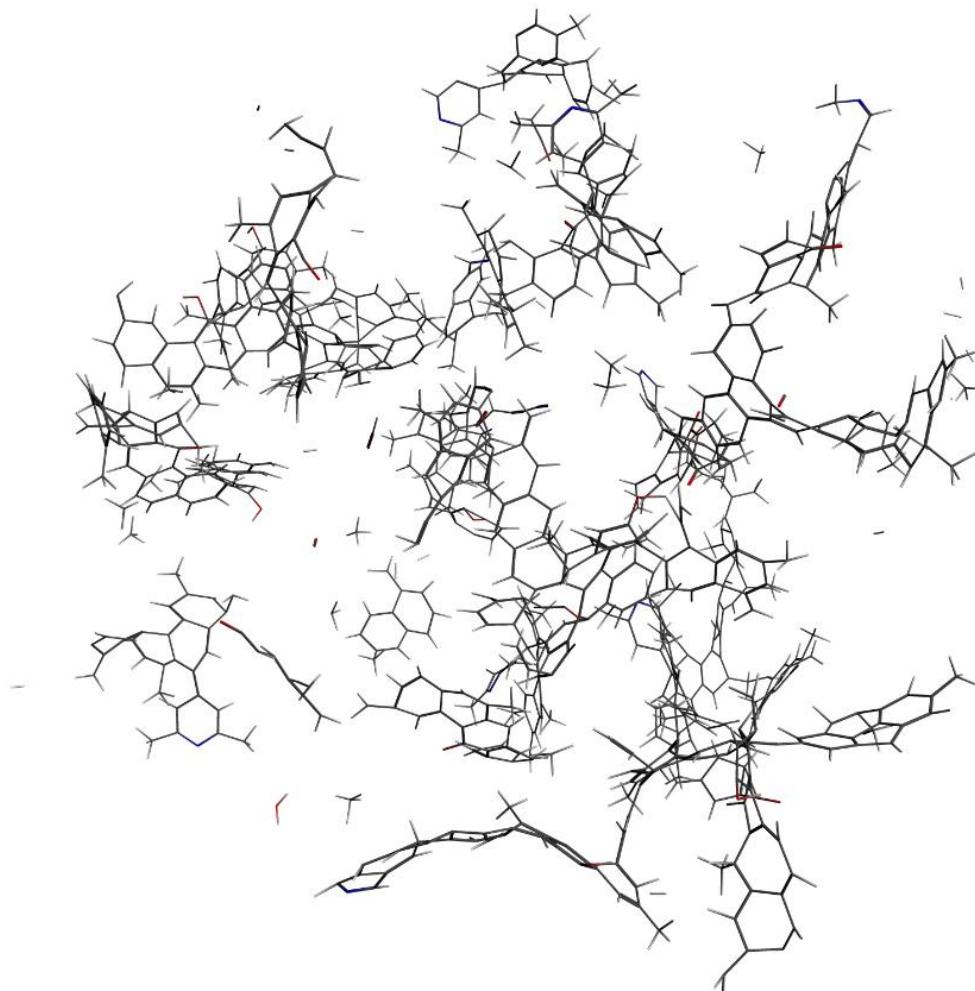


图 5-11 升温速率为 500K/ps 时反应系统的终态图

Fig.5-11 The Final State of the Reaction System at 500K/ps Heating Rate

500K/ps 是一个尺度非常大的升温速率，相对于 50K/ps、5K/ps 来说，其具有模拟反应迅速，耗时短的特点。从图 5-11 中可以看出在此条件下的热解模拟的反应裂解并不是很彻底，因为图中存在着很多尚未发生裂解的大分子片段。

升温速率为 500K/ps 时动力学热解模拟前后两个时间点的能量对比如表 5-2 所示。

表 5-2 升温速率为 500K/ps 时动力学热解模拟前后的能量(kcal /mol)对比

Table 5-2 Energy (kcal/mol) Comparison Before and After Kinetic Pyrolysis Simulation at 500 K/ps

Heating Rate

模拟状态	$E_{\text{potential}}$	E_{bond}	E_{tors}	E_{vdw}
Start	-214377.86	-295965.09	1254.29	80804.99
End	-150111.35	-209546.80	773.23	56000.22

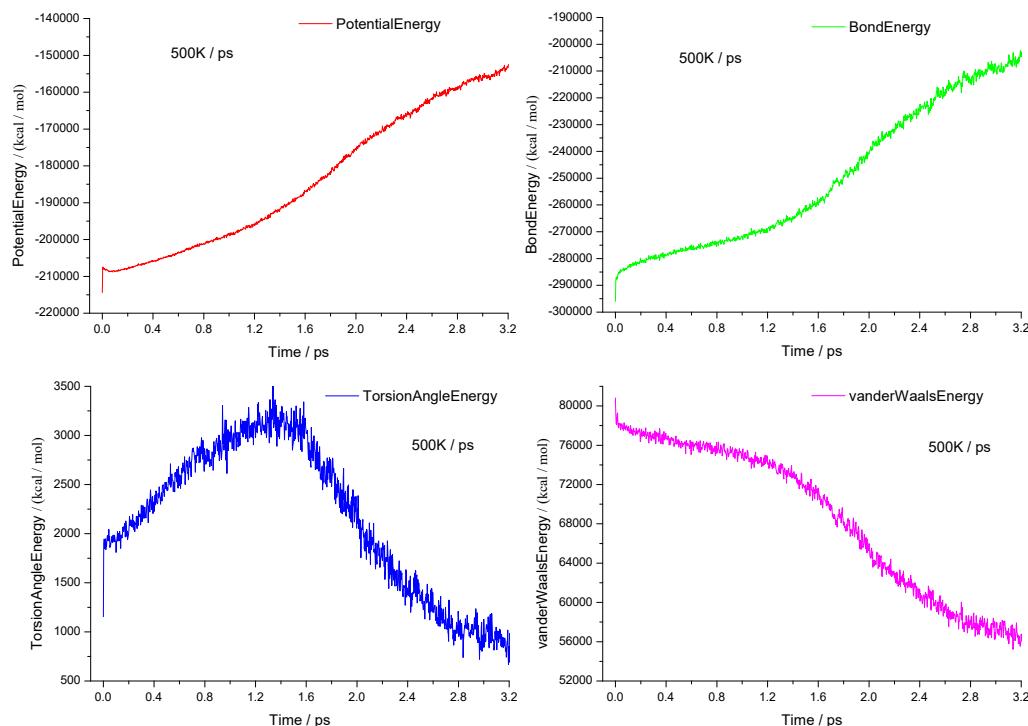


图 5-12 升温速率为 500K/ps 时反应系统各种能量随时间变化曲线图

Fig.5-12 Curve Charts of Various Energy of Reaction System with Time at 500K/ps Temperature Rising

Rate

对比表 5-2 和图 5-12，从表 5-2 中可以看出除了范德华能和扭转角能减小之外，势能、键能都相应增大。在图 5-12 中，模拟反应刚开始的一瞬间的各个能量突变的现象依然存在，但突变幅度没有等温热解模拟大，这是因为等温模拟时系统反应的温度突变的最小值为 2300K，远远大于程序升温模拟下的 1100K，由于温度的影响造成了这种现象。势能、键能、范德华能都随着时间地推移、温度增大，表现出连续地变化趋势。而扭转角能却表现出先增加后减小的变化趋势，这是因为模拟热解刚开始的时候，大分子

首先进行的是变形过程，变形必然伴随着扭转角能变大的现象，等一次裂解反应完成，二次裂解进行的时候，系统中的分子片段开始趋于动态稳定，此时扭转角能又开始减小。

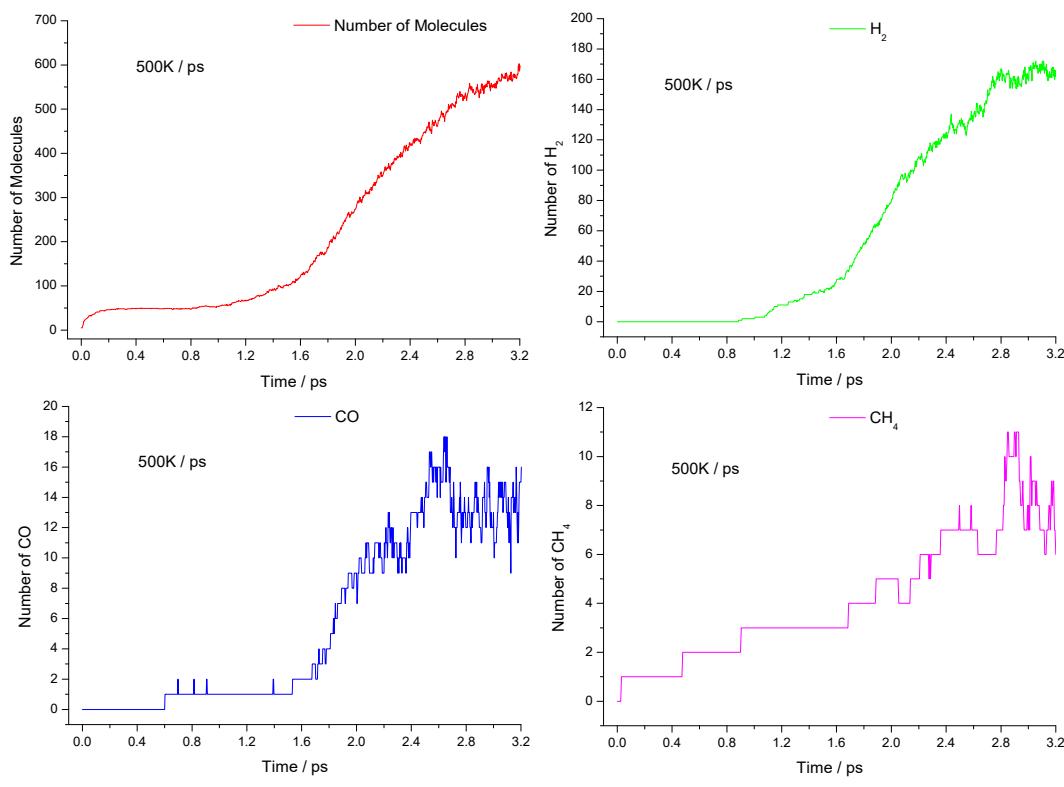


图 5-13

升温速率为 500K/ps 时反应系统各种分子时间变化曲线图

Fig.5-13 Curve Charts of Various Molecule of Reaction System with Time at 500K/ps Temperature Rising Rate

由图 5-13 可以看出，在热解模拟反应的初期阶段，由于温度太低的影响分子总数变化量很小，这一点在 H_2 、CO 和 CH_4 的产量上都可以看出来，1.6ps 以后也就是系统温度达到 2200K 以后，热解反应迅速进行，此时产生大量的分子片段及各种从分子上脱落的官能团，造成了系统内分子总数迅速增大。反应系统内有 5 个大分子 ($5*C_{174}H_{148}N_{205}$)，气相产物 H_2 、CO 和 CH_4 的产量有限，所以才会出现锯齿状的突变性变化图，由三种气相产物的产量图可以看出，在模拟反应进行 2.5ps 之后， H_2 、CO 和 CH_4 的产量都有所下降，随后在一个范围内波动，这是因为热解模拟反应的后期各种模拟产物的数量已经趋于稳定，但随着温度的升高，外部的能量已经可以破坏其键能，使其分子内部的键断裂，断键和成键又同时进行，所以才会稳定在一个动态平衡的过程。

5.3.2 50K/ps 升温速率下的热解特征

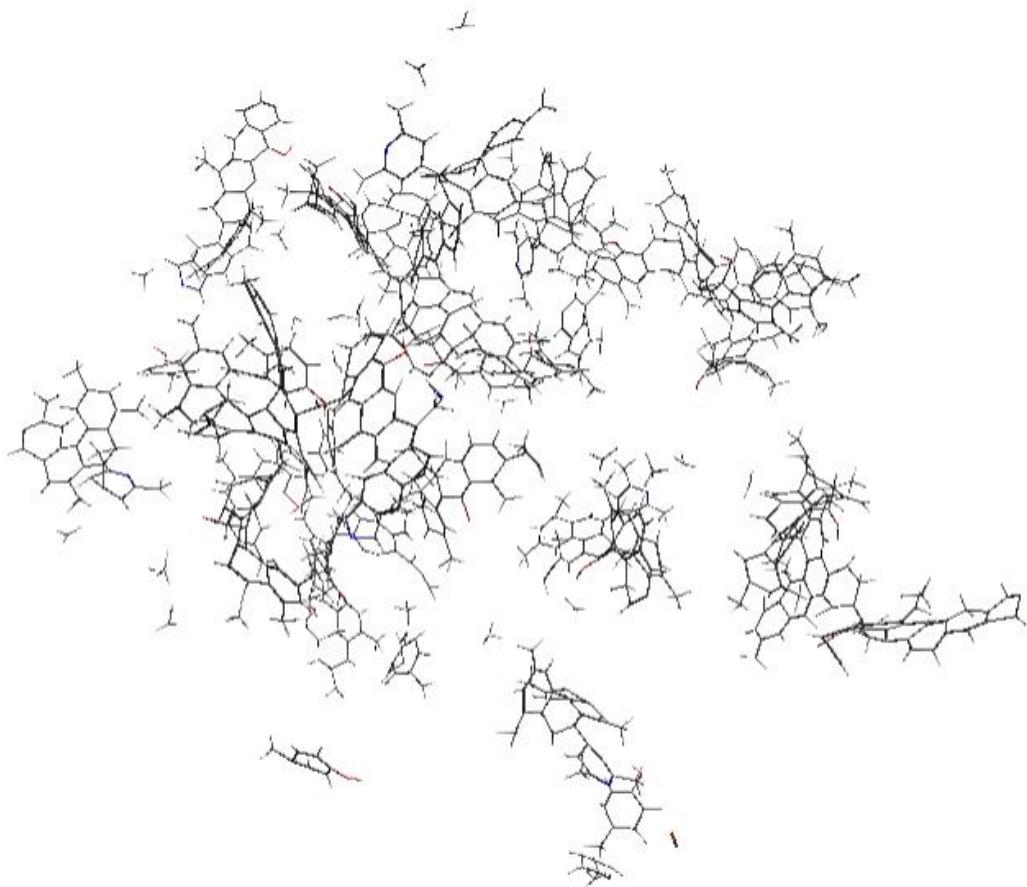


图 5-14 升温速率为 50K/ps 时反应系统的终态图

Fig.5-14 The Final State of the Reaction System at 50K/ps Heating Rate

从图 5-14 中可以看出在升温速率为 50K/ps 的条件下的热解模拟的反应裂解也不是很彻底，因为图中也存在着很多尚未发生裂解的大分子片段，但相比较于 500K/ps 升温速率的模拟热解，系统中的分子片段和各种游离的官能团变得更多。

升温速率为 50K/ps 时动力学热解模拟前后两个时间点的能量对比如表 5-3 所示。

表 5-3 升温速率为 50K/ps 时动力学热解模拟前后的能量(kcal /mol)对比

Table 5-3 Energy (kcal/mol) Comparison Before and After Kinetic Pyrolysis Simulation at 50 K/ps Heating

模拟状态	Rate			
	$E_{\text{potential}}$	E_{bond}	E_{tors}	E_{vdw}
Start	-214377.86	-295965.09	1254.29	80804.99
End	-120141.35	-159346.80	600.95	42763.22

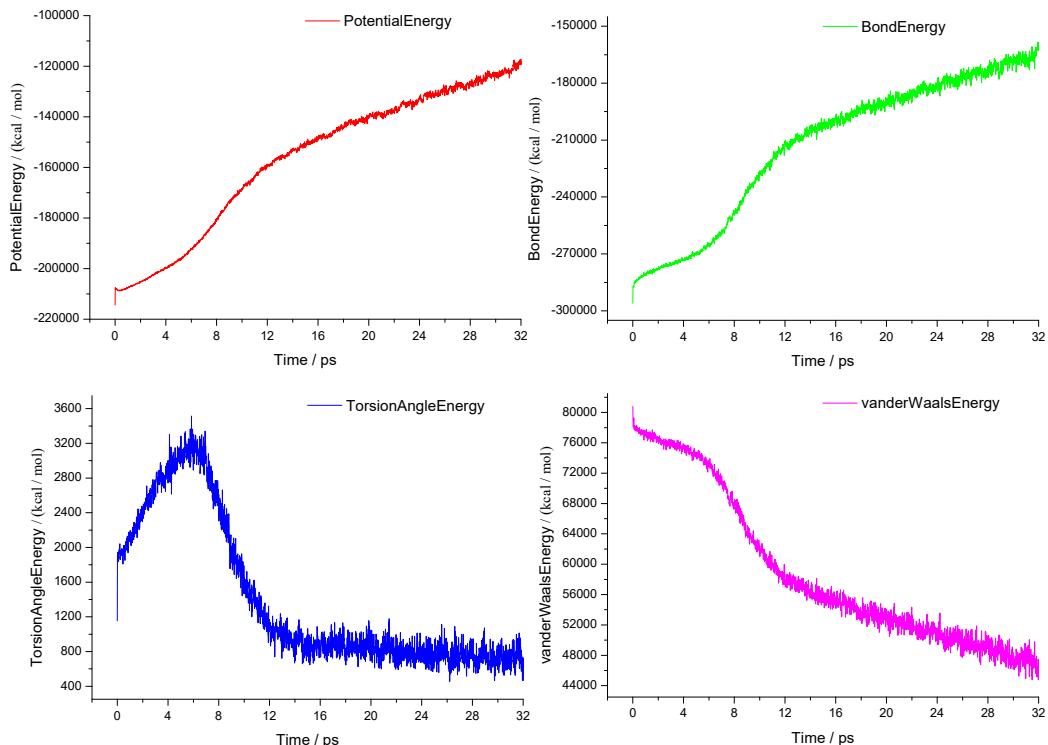


图 5-15 升温速率为 50K/ps 时反应系统各种能量随时间变化曲线图

Fig.5-15 Curve Charts of Various Energy of Reaction System with Time at 50K/ps Temperature Heating

Rate

对比表 5-3 和图 5-15，由表 5-3 中可以看出除了范德华能和扭转角能减小之外，势能、键能都相应增大。四种能量的变化规律基本与升温速率为 500K/ps 时的相同，从终态能量对比来看，势能、键能增大，但扭转角能和范德华能都相应减小。

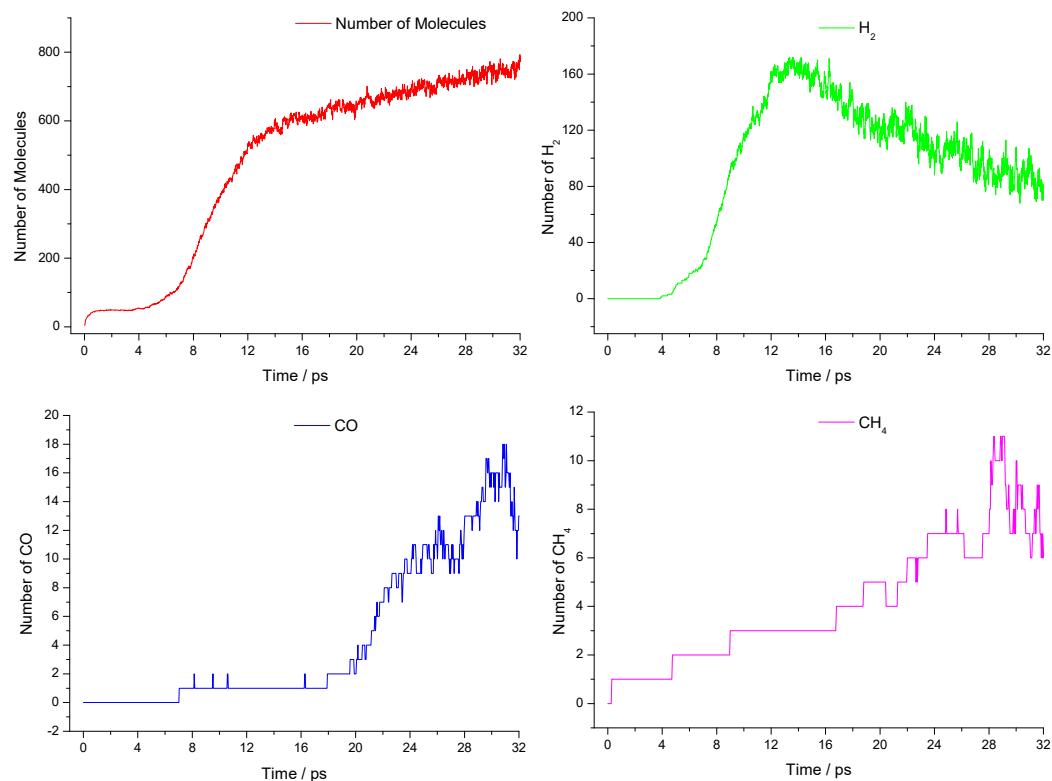


图 5-16 升温速率为 50K/ps 时反应系统各种分子时间变化曲线图

Fig.5-17 Curve Charts of Various Molecule of Reaction System with Time at 50K/ps Temperature Heating Rate

对比于升温速率为 500K/ps 时的系统分子总数、H₂、CO 和 CH₄ 的产量，由图 5-16 可以看出，升温速率为 500K/ps 时的分子总数开始迅速变化是在 8ps 之后，从总的时间尺度来看观察，50K/ps 时的反应比 500K/ps 的反应发生地更加迅速，这是因为在此升温速率下，大分子结构模型所处的化学环境变化比较缓慢，分子的模拟热解也更加充分，所以才会在总的时间尺度上更早发生裂解反应。对比 H₂ 的产量，升温速率为 50K/ps 时在 12ps 后 H₂ 的产量有所下降，推测原因为在此化学环境下 H₂ 分子发生裂解的比例较大，H 离子又迅速与其他游离的官能基团结合，所以造成 H₂ 的相对产量降低。而 CO 和 CH₄ 在此化学环境中的性质比较稳定，所以其产量未发生较大改变。

5.3.3 5K/ps 升温速率下的热解特征

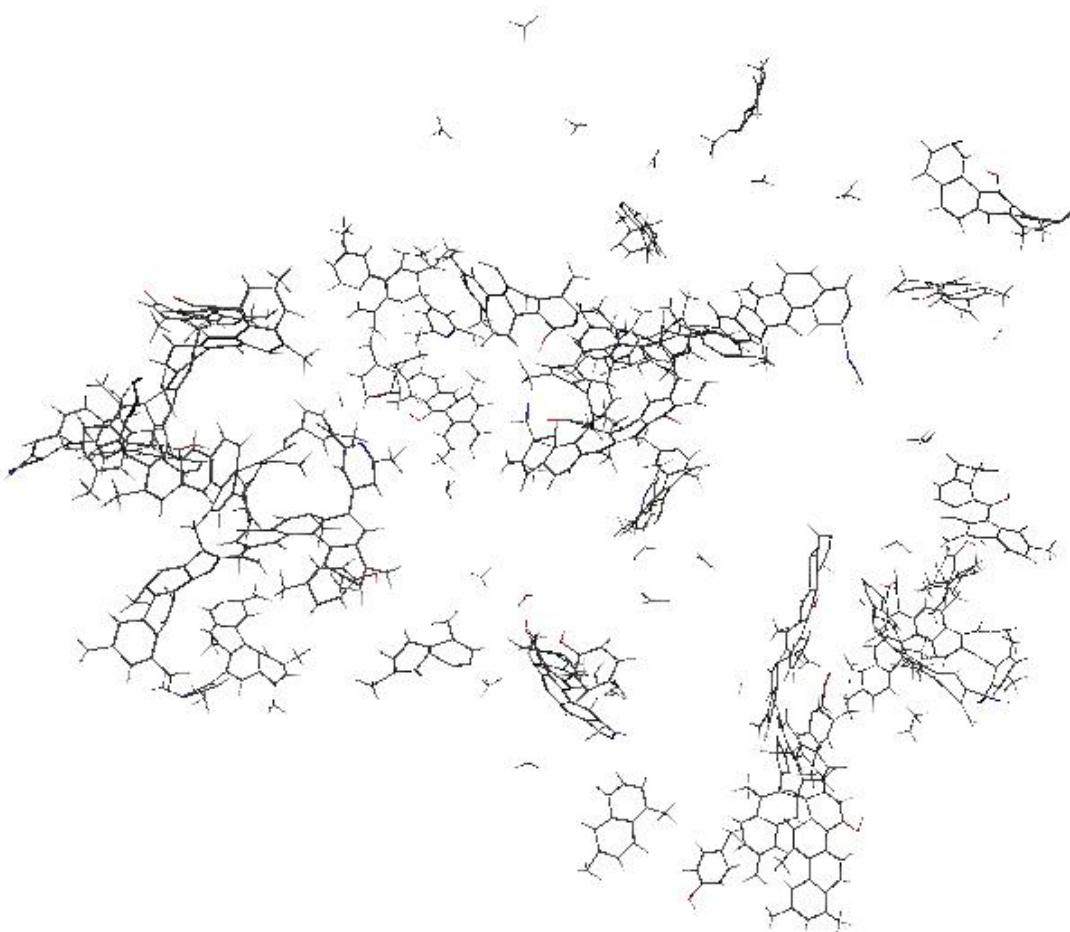


图 5-17 升温速率为 50K/ps 时反应系统的终态图

Fig.5-17 The Final State of the Reaction System at 50K/ps Heating Rate

由图 5-17 可以看出明显的 CH_4 分子及从大分子结构上脱落的芳香环，证明了在升温速率为 5K/ps 时的模拟热解反应要比 50K/ps、500K/ps 两种条件下要更加彻底。

升温速率为 500K/ps 时动力学热解模拟前后两个时间点的能量对比如表 5-4 所示。

表 5-4 升温速率为 5K/ps 时动力学热解模拟前后的能量(kcal /mol)对比

Table 5-4 Energy (kcal/mol) Comparison Before and After Kinetic Pyrolysis Simulation at 5K/ps Heating

模拟状态	Rate			
	$E_{\text{potential}}$	E_{bond}	E_{tors}	E_{vdw}
Start	-214377.86	-295965.09	1254.29	80804.99
End	-100111.35	-149746.80	560.95	3736.23

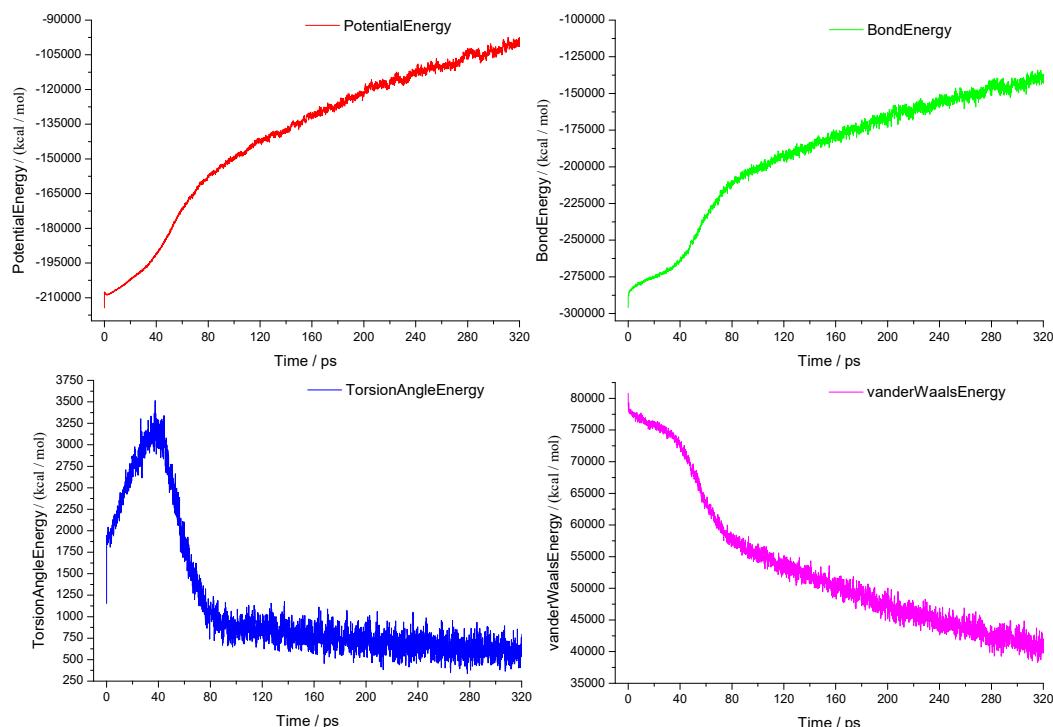


图 5-18 升温速率为 5K/ps 时反应系统各种能量随时间变化曲线图

Fig 5-15 Curve Charts of Various Energy of Reaction System with Time at 5K/ps Temperature Heating

Rate

对比表 5-4 和图 5-18，四种能量的变化规律基本与升温速率为 500K/ps、50K/ps 时的相同，从 5K/ps、50K/ps、500K/ps 三个不同升温速率的终态能量对比来看，势能、键能、扭转角能和范德华能依次减小，证明了升温速率为 5K/ps 时的终态能量更低，系统更加稳定，热解更加彻底。

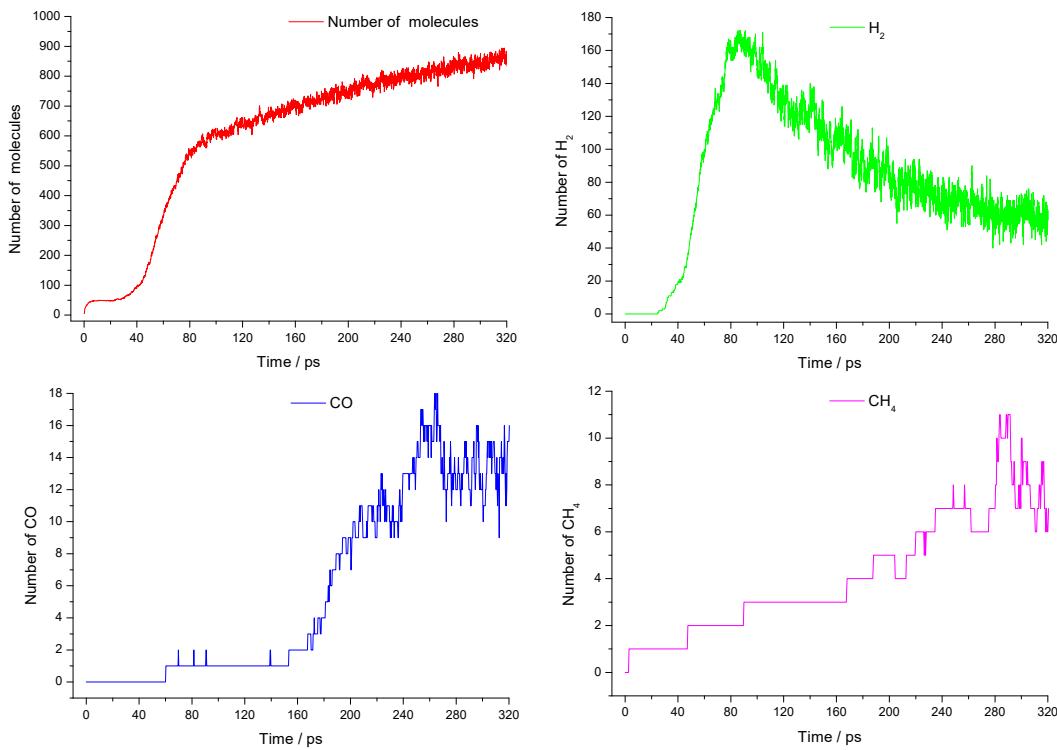


图 5-19 升温速率为 5K/ps 时反应系统各种分子时间变化曲线图

Fig.5-19 Curve Charts of Various Molecule of Reaction System with Time at 5K/ps Temperature Heating Rate

由图 5-19 中可以看出，对比于升温速率为 500K/ps 时的系统分子总数、H₂、CO 和 CH₄ 的产量，升温速率为 500K/ps、50K/ps 时的分子总数开始迅速变化分别是在 1.6ps、8ps 之后，从总的时间尺度来看观察，升温速率为 5K/ps 时分子总数开始迅速变化是在 40ps 之后，热解反应的时间尺度比升温速率为 50K/ps、500K/ps 的反应更靠前，印证了上一节的结论。H₂ 的产量变化基本与升温速率为 50K/ps 时相同。

5.4 TG/MS 热解模拟分析

5.4.1 热失重特征

煤的热解是煤在隔绝空气或惰性气体条件下持续加热至较高温度时，所发生的一系列复杂的物理和化学变化。而物质的热失重特征^[202]一般指的是在热解过程中通过对物质加热，使物质逐渐发生挥发、分解、裂解等反应，由于有物质的变化，此时可以通过测量剩余物质的质量来求得物质的失重比。由此可通过失重特征来了解物质某些如熔点、分解温度等特定的性质。

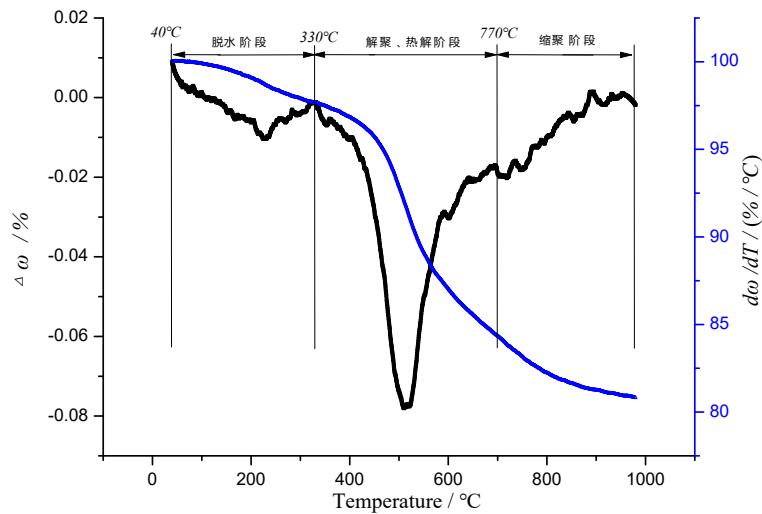


图 5-20 TG/MS 中样品失重及失重速率曲线

Fig.5-20 Sample weightlessness Curve and Weightlessness Rate Curve of TG/MS

由图 5-20 可以看出，样品的失重从 40°C 开始热解的时候就已经发生，刚开始的时候质量损失很少。在 330°C 之前样品处在脱水脱气阶段，在此过程中样品中的主要反应以缩合反应为主，水分、吸附在样品中的 CH₄ 等气体大量逸出。在 330°C 至 770°C 之间发生的反应主要有解聚、热解反应^[203]，在此阶段中样品刚开始发生脱羧基的反应，在此阶段中失重约为 0.92%；随后样品开始软化开始发生热解反应，生成大量的煤气与焦油，随后在煤中会发生融化、流动、再到固化结焦的反应，在此阶段中失重约为 13.96%；在 770°C 之后直至反应结束会发生缩聚反应^[204-205]，在此阶段中半焦性物质会继续固化为焦炭，样品的相对密度因为这种反应会变大，形成肉眼可见的块状物质，在此阶段中失重约为 1.92%。

从 40°C 到 1000°C 的热解失重过程中，样品的总质量共损失 19.18%，在 200°C 到 550°C 质量损失为 10.22%，失重质量占总失重质量的 53.28%。在整个热解过程中质量的损失不到 1/5，失重比例较低，说明样品的变质程度较高。

5.4.2 热解 CH₄、H₂ 与 CO 生成特征

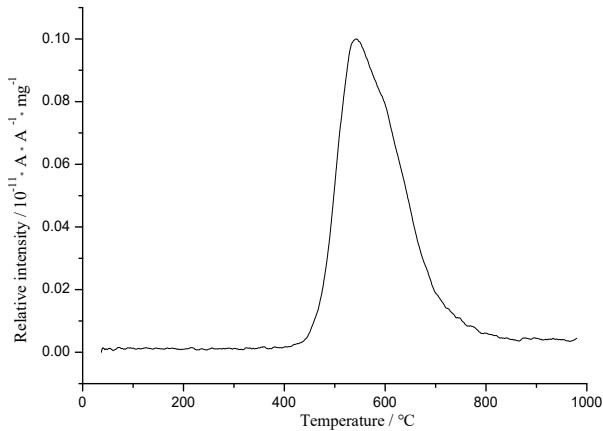


图 5-21 TG/MS 中样品热解过程中 CH₄ 逸出速率曲线

Fig. 5-21 CH₄ Emission Rate Curve during Pyrolysis of Samples in TG/MS

样品的热解过程中主要有三类反应生成 CH₄^[37], (1) 长链脂肪烃类在反应环境中的二次裂解及短脂肪链的断裂、甲氧基、醇类官能团、杂原子连接的甲基类脂肪侧链中甲基的脱落而生成; (2) 芳香核和环烷结构相连的甲基基团在高温阶段, C-C 键的断裂而生成; (3) 煤中芳香结构缩合聚合作用生成的脂环结构释放的甲基而生成。

从图 5-21 可以看出 CH₄ 析出过程, 从 410°C 开始 CH₄ 析出, 随后速率逐渐增大, 直至 550°C 时增至最大后一直减小。CH₄ 析出量为最大时温度 550°C 大于最大失重速率时所对应的温度 510°C, 原因可能为煤中桥键断裂生成自由基在 550°C 时达到最大值, 随后急剧下降生成大量氢气与活性半焦状物质发生加氢反应生成 CH₄。

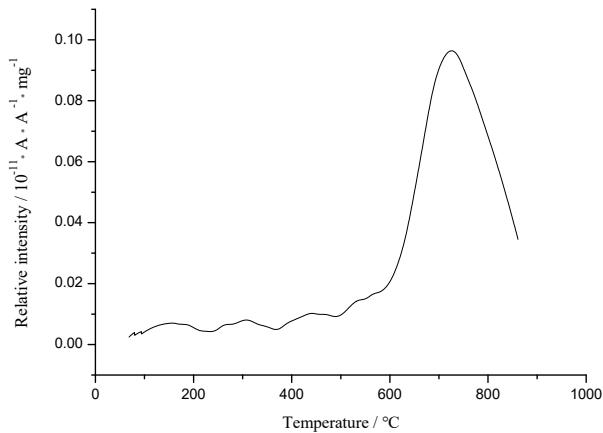


图 5-22 TG/MS 中样品热解过程中 H₂ 逸出速率曲线

Fig. 5-22 H₂ Emission Rate Curve during Pyrolysis of Samples in TG/MS

结合 H₂ 的逸出曲线图 5-22 可以分析得出, 样品的热解过程中主要有四类反应生成 H₂, (1) 热解开始时的温度较低, 在此化学环境下氢化芳香结构会发生脱氢反应从而生

成氢气，此过程大致发生在 100°C 至 430°C 之间；(2) 样品发生分解解聚反应生成大量的 C 和 CO，在高温环境下与水的发生的逆碳化反应从而生成氢气，此过程大致发生在 430°C 至 600°C 之间；(3) 链烷烃的环化与环烷烃的芳构化的缩聚反应生成氢气，并且在 730°C 时 H₂ 离子流强度为最大，H₂ 生成量达到最大，此过程大致发生在 600°C 至 830°C 之间；(4) 热解最后阶段的芳烃缩合反应从而生成氢气，此时为样品热解后期，样品半焦开始形成焦炭，脱氢反应的速度及 H₂ 离子流强度在此阶段开始减小，H₂ 的生成量迅速减少，此过程大致发生在 830°C 以后。

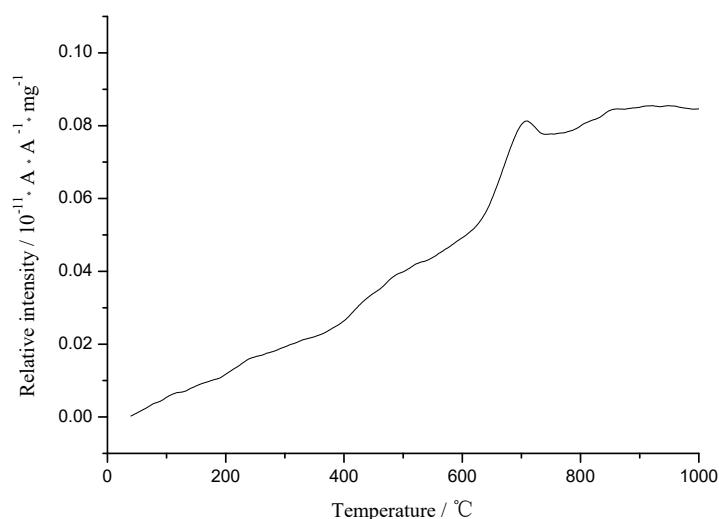


图 5-23 TG/MS 中样品热解过程中 CO 逸出速率曲线

Fig. 5-23 CO Emission Rate Curve during Pyrolysis of Samples in TG/MS

结合 CO 的逸出曲线图 5-23 可以分析得出，样品的热解过程中 40-400 °C 时温度不够高，煤大分子中的共价键断裂比例较小，此阶段内的 CO 生成速率较小；在 400-700°C 时 CO 的生成速率随着温度的升高逐渐变大，并在 700°C 时达到最大值；在 700°C 以后煤中的含氧官能团逐渐消耗造成了 CO 的析出速率呈现减小趋势并随着温度的升高趋于稳定。

5.5 东曲 2 号煤热解 CH₄、H₂ 及 CO 的生成机理分析

煤的热解过程中会产生大量的自由基和中间产物，所以煤热解的本质是煤中性质活泼的自由基驱动的快速链式反应^[206-208]。其中煤中的桥键或氧接芳碳是煤大分子结构中最脆弱的部分，在热解时这些最脆弱的部分会在能量和自由基的驱动下发生断裂，桥键断裂后会再热解环境中产生大量的中间过渡产物，这些产物继续在能量和自由基的驱动

下发生再次裂解，这种反应使热解持续进行，直至热解完成或者热解实验结束^[209-211]。

煤在热解时的产物与煤中的元素直接相关，产物中的 NO_x、H₂S、SO₂、HCN 等产物与煤中的杂原子直接相关。TG/MS 热解实验可以通过热解质谱联用分析热解逸出产物，基于 ReaxFF 的热解模拟实验可以通过软件内置的可视化工具来探索热解产物的产量及生成途径、逸出规律等。由热解产物分析，煤热解的气体产物主要有 CH₄、CO、H₂、CO₂ 等，根据物质守恒与元素守恒定律，热解产物中含氧产物来自于煤中的含氧官能团^[212-213]如东曲 2 号煤中的羟基(-OH)和羰基(C=O)。煤热解过程中的主要气相产物为 CH₄、H₂ 与 CO 与煤层气^[214-216]相关的主要成分相近，本文研究 CH₄、H₂ 与 CO 的生成机理。

5.5.1 CH₄ 的生成机理

从 ReaxFF 的热解模拟过程中可以看出，热解模拟时 CH₄ 主要由反应系统中的-CH₃ 与游离的氢离子结合生成^[217]。其中主要反应为：(1) 热解片段上的芳香核相连的苯甲基脱落生成 CH₄；(2) 芳香环在化学环境的影响下使苯环打开使支链的甲基脱落生成 CH₄；(3) 主链片段上环戊烷受热打开使支链末端的甲基脱落生成 CH₄；(4) CH₄ 受周围化学环境的影响使脱氢成为甲基后再次与游离的氢离子结合生成 CH₄。CH₄ 的生成过程如图 5-24 所示。

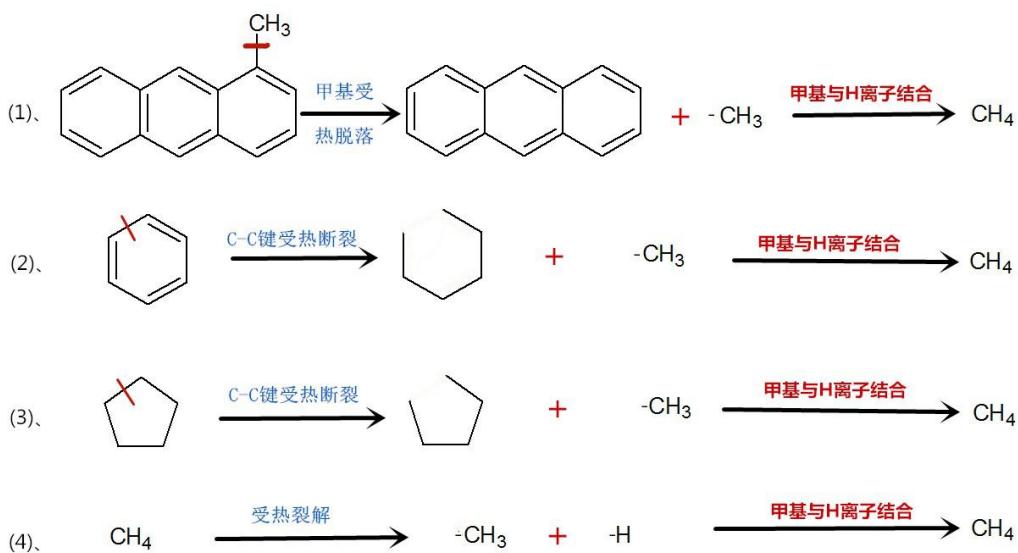


图 5-24 CH₄ 的四种生成过程

Fig.5-24 Four Formation Processes of CH₄

5.5.2 H₂的生成机理

H₂主要为在较高温度下，系统内的氢自由基相互反应、分子内部的芳香物聚合及氢化芳环脱氢反应产生的氢离子结合生成。相对于其他气相产物，H₂为热解后期煤大分子发生缩聚后的产物。

5.5.3 CO 的生成机理

CO 作为热解过程中的主要产物，其生成方式与反应机理比较复杂^[218]。CO 的主要生成反应为：(1) 大分子结构中的羰基发生断裂直接生成 CO；(2) 大分子结构中苯酚结构上的羟基发生脱氢反应后生成羰基，继而生成 CO，这种反应本质上与羰基发生断裂相同；(3) 大分子结构中的呋喃发生开环断键生成 CO。因为东曲 2 号煤中没有呋喃，所以本文不做考虑。CO 的生成过程如图 5-25 所示。

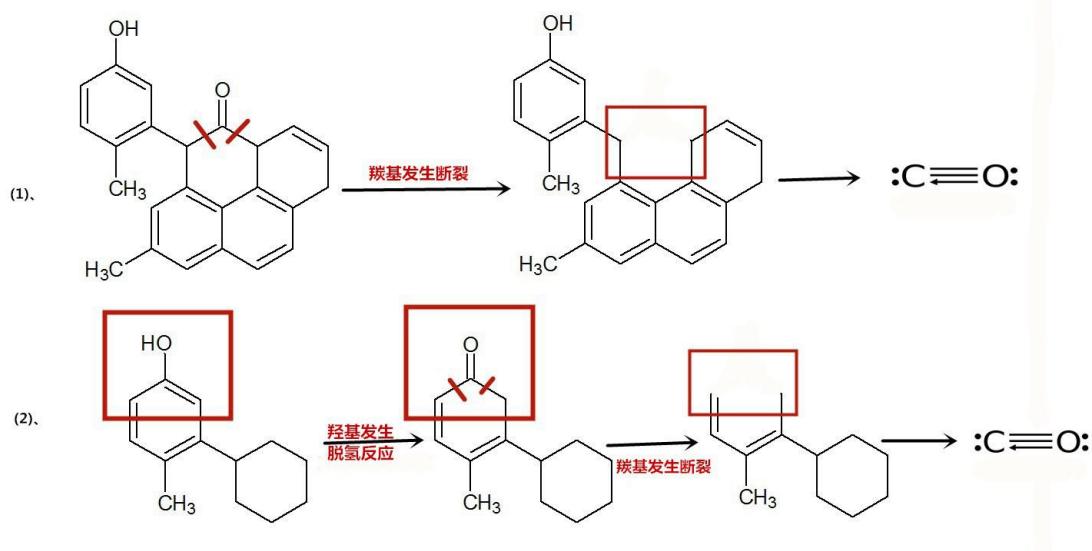


图 5-25 CO 的两种生成过程

Fig.5-25 Two Formation Processes of CO

第六章 结论与创新点

本文以东曲 2 号煤的原煤为样品，并结合工业分析和元素分析、反射率测定、FTIR、XPS、XRD 和 ^{13}C -NMR 等实验数据，通过对这些测试数据的表征，结合 ACD/Labs C-NMR Predictor 及 gNMR 等软件构建并修正了东曲 2 号煤大分子结构化学模型。随后使用分子力学及分子动力学方法对大分子结构化学模型进行优化，得到其最低能量构型、周期性边界条件及模拟状态下的最佳密度。在周期性边界条件的最低能量构型下对大分子结构化学模型进行量子化学模拟，使用基于 ReaxFF 反应力场的 ADF 软件对 5 个大分子结构化学模型组成的分子团进行包括不同温度下的等温热解模拟和不同升温速率条件下的热解模拟最后结合 TG/MS 热解模拟实验，分析东曲 2 号煤的热失重特征及 CH_4 、 H_2 的产生机理，得到以下主要结论：

1、东曲 2 号煤的变质程度较高达到了贫瘦煤的程度，利用结构参数表征构建了此煤种的单分子结构模型，结果表明东曲 2 号煤中主要以三环与四环的芳香结构单元为主，构建的单分子结构模型的分子式为 $\text{C}_{174}\text{H}_{148}\text{O}_5\text{N}_2$ 。

2、对东曲 2 号煤大分子结构模型进行分子力学及分子动力学模拟退火后，得到最低能量构型，优化后的最低能量构型出现了弯曲变形的情况，其中脂肪侧链的发生弯曲变形使芳香层片扭转，芳香结构也有不同程度上的扭转。除此之外，添加周期性边界条件后对结构模型进行密度模拟，得到模型的模拟密度为 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ ，与样品实测密度相近。

3、对模拟密度下的结构模型进行量子化学模拟，模拟后得到大分子结构模型中的键长、键级与电荷布居数三种代表结构模型微观性质的参数。结果表明，键长越大，键级越大的化学共价键键能越大越稳定。但在一定规模的大分子结构中，键长或键级并不能单一决定键能的大小，要结合键在具体的化学环境中所处的位置分析，距离大分子质心越远的位置键长对键能的影响起决定性作用，距离质心越近的位置键级对键能的影响起决定性作用。结构模型中各原子的电荷布居数大部分表现出电负性，极少数与杂原子成键的 C 原子电荷布居数为正，这是因为在与杂原子成键过程中，C 原子的电子被杂原子掠夺，所以杂原子的电负性会增大，C 原子表现出电正性。

4、使用基于 ReaxFF 反应力场对 5 个东曲 2 号煤大分子结构模型组成的分子团进行 2600K、2800K、3000K、3200K、3400K 不同温度下的等温热解模拟，得到热解模拟过

程中的总能、分子势能、键能、扭转角能、范德华能及非固相产物 H_2O 、 CO 、 H_2 和 CH_4 的结果表征，结果表明：1) 热解过程中系统的总能、势能、键能、扭转角能、范德华能，在热解模拟开始的瞬间由于力场的作用并且温度迅速变化，导致系统内的各种能量迅速变化，较短时间后系统热解反应稳定，随后能量的总体变化趋势为随着时间的推移而变化。2) 3000K 为此结构模型最佳的热解模拟温度，在此温度下热解反应完全， H_2O 、 CO 、 H_2 、 CH_4 等产量达到最大。当模拟温度低于 3000K 时，热解反应不完全；当模拟温度高于 3000K 时，断键与成键的反应同时加剧，造成了产物的产量相对降低。4) 热解模拟时， H_2O 、 CO 、 CH_4 都在 3000K 时达到了产量峰值，氢气的产量变化除外，这是因为 H^+ 是系统内化学性质最活泼的反应物，所以 H_2 的来源很丰富，其产量受温度变化的影响很小，但在 3000K 之后， H_2 的析出速率明显变小。

5、使用基于 ReaxFF 反应力场对 5 个东曲 2 号煤大分子结构模型组成的分子团进行 500K/ps、50K/ps 与 5K/ps 不同升温速率下的热解模拟，得到不同升温速率下热解模拟过程中的分子势能、键能、扭转角能、范德华能及气相产物 H_2 、 CO 和 CH_4 的结果表征，结果表明：1) 不同升温速率模拟下的反应系统的能量变化与 3000K 等温条件下热解模拟的能量变化类似，区别是不同升温速率下温度没有阶梯式变化，能量跃变的程度不如等温热解模拟下的能量跃变。2) 在升温速率为 500K/ps 的热解模拟过程中，由于升温速率太高，造成了反应不完全的现象，50K/ps 次之，升温速率为 5K/ps 时的热解模拟最完全，此时气相产物的产量达到顶峰。3) 升温速率 5K/ps 与 50K/ps 条件下的热解模拟的 H_2 析出表现出先增大后变小的趋势，这是因为在这两种升温速率下 H_2 分子发生裂解的比例较大，同时断裂的 H^+ 迅速与其他游离的官能基团结合，造成 H_2 的相对产量降低。

本文的创新点为在前人分析煤的热解实验或者煤大分子的热解模拟实验单个方面的基础上，尝试把煤大分子的大分子结构模型的热解模拟实验与煤的热解实验相结合，对主要气相产物进行分析，在二者之间寻找一定的关系并总结产物的生成机理。

参考文献

- [1] 范荣香. 中国炼焦煤资源与煤焦化产业发展分析[J]. 化学工业, 2008, 26(5):1-8.
- [2] 马庆元. 中国炼焦煤资源的分布特征[J]. 煤炭科学技术, 2004, 32(3):63-66.
- [3] 王胜春, 张德祥, 陆鑫, 等. 中国炼焦煤资源与焦炭质量的现状与展望[J]. 煤炭转化, 2011, 34(3):92-96.
- [4] 毛德荣, 侯振才. 全国煤炭资源开发利用现状与保护对策的探讨[J]. 中国地质, 1997(1):14-17.
- [5] 杜铭华. 中国炼焦煤资源及生产[J]. 煤质技术, 2006(6):1-3.
- [6] 张崇欣, 宋奇文, 马剑. 基于 AHP 的中国煤炭资源开发利用现状分析[J]. 煤矿现代化, 2010(5):5-6.
- [7] 宋冬林, 赵震宇. 中国煤炭资源利用现状及成因分析——基于不可再生资源经济学的视角[J]. 求是学刊, 2009, 36(5).
- [8] 曹代勇, 黄岑丽, 袁文峰, 等. 山西炼焦煤资源与开发利用现状分析[J]. 中国煤炭地质, 2008, 20(11):1-4.
- [9] 黄文辉, 杨起, 唐修义, 等. 中国炼焦煤资源分布特点与深部资源潜力分析[J]. 中国煤炭地质, 2010, 22(5):1-6.
- [10] 王传格, 张妮, 陈燕. 煤显微组分结构特征及其与热解行为的关系[J]. 煤炭转化, 2011, 34(3):11-16.
- [11] Peng Xia, Kunjie Li*, Fangui Zeng*, Xiong Xiao, Jianliang Zhang, Jianhua Xiang, Beilei Sun. Pyrolysis characteristic of coals with different metamorphic grades and its instruction to coalbed methane development. World Journal of Engineering, 2017, 14(5): 423-432.
- [12] Fuchs W . Thermodynamic treatment of the swelling pressure of coal[J]. Journal of the Franklin Institute, 1941, 231(2):103-119.
- [13] 李霞, 曾凡桂, 王威, et al. 低中煤级煤结构演化的 FTIR 表征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(12):2900-2908.
- [14] 罗陨飞, 李文华, 陈亚飞. 中低变质程度煤显微组分结构的~(13)C-NMR 研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(5):540-543.

- [15] Given P H , Cronauer D C , Spackman W , et al. Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 2. Role of petrographic composition[J]. Fuel, 1975, 54(1):40-49.
- [16] Given P H. An Essay on the Organic Geochemistry of Coal[J]. Coal Science, 1984:63-252.
- [17] Wiser W H, Hill G R, Kertamus N J. Kinetic Study of Pyrolysis of High Volatile Bituminous Coal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development, 1967, 10:2(1):133-138.
- [18] Chemistry and catalysis of coal liquefaction: catalytic and thermal upgrading of coal liquids: and hydrogenation of CO to produce fuels. Volume V. Final report. [5,6-benzoquinoline, 7,8-benzoquinoline, phenanthridine][J]. 1985.
- [19] Shinn J H. From coal to single-stage and two-stage products: A reactive model of coal structure[J]. Fuel, 1984, 63(9):1187-1196.
- [20] FAULON, J.L, HATCHER, et al. A computer-aided molecular model for high volatile bituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 1993, 34(3):277-293.
- [21] FAULON, J. L, VANDENBROUCKE, et al. 3D Chemical model for geological macromolecules[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(4):981-993.
- [22] Brown J K, Hirsch P B. Recent Infra-Red and X-Ray Studies of Coal[J]. Nature, 1955, 175(4449):229-233.
- [23] Cartz L, Diamond R, Hirsch P B. New X-Ray Data on Coals[J]. Nature, 1956, 177(4507):500-502.
- [24] Hirsch P B. X-Ray Scattering from Coals[J]. Proceedings of the Royal Society A, 1954, 226(1165):143-169.
- [25] Cartz L, Hirsch P B. A Contribution to the Structure of Coals from X-Ray Diffraction Studies[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1960, 252(1019):557-602.
- [26] Miller R N, Given P H. The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. I. Experimental approach and study of a North Dakota lignite[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1986, 50(9):2033-2043.

- [27] Miller R N, Given P H. The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. I. Experimental approach and study of a North Dakota lignite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(9):2033-2043.
- [28] Nishioka M. The associated molecular nature of bituminous coal[J]. *Fuel*, 1992, 71(8):941-948.
- [29] Nishioka M, Campbell R M, Lee M L, et al. Isolation of sulphur heterocycles from petroleum- and coal-derived materials by ligand exchange chromatography[J]. *Fuel*, 1986, 65(2):270-273.
- [30] Nishioka M, Lee M L, Castle R N. Sulphur heterocycles in coal-derived products : Relation between structure and abundance[J]. *Fuel*, 1986, 65(3):390-396.
- [31] Lafdi K, Bonnamy S, Oberlin A. TEM studies of coal tars: Crude tar and its insoluble fractions[J]. *Carbon*, 1990, 28(1):57-63.
- [32] Lafdi K, Bonnamy S, Oberlin A. TEM studies of coal tars effects of stresses (filtration and decantation)[J]. *Carbon*, 1990, 28(5):617-629.
- [33] LAFDI, BONNAMY, OBERLIN. Tem studies of coal tars influence of distillation process at increasing temperature[J]. *Carbon*, 1990, 28(5):631-640.
- [34] Grigoriew H. Diffraction studies of coal structure ☆[J]. *Fuel*, 1990, 69(7):840-845.
- [35] Grigoriew H, Cichowska G. Spatial coal structure models[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2010, 23(3):209-210.
- [36] 曲星武, 王金城. 煤的 X 射线分析[J]. 煤田地质与勘探, 1980(2):36-43.
- [37] 贾建波, 曾凡桂, 孙蓓蕾. 神东 2-2 煤镜质组大分子结构模型 ^{13}C -NMR 谱的构建与修正[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(9).
- [38] Xiang J H, Zeng F G, Liang H Z, et al. Model construction of the macromolecular structure of Yanzhou coal and its molecular simulation[J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2011, 39(7):481-488.
- [39] Xiang J H, Zeng F G, et al. Construction of macromolecular structural model of anthracite from Chengzhuang coal mine and its molecular simulation[J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2013, 41(4):391-400.

- [40] 马延平, 相建华, 李美芬, et al. 柳林3#镜煤吡啶残煤大分子结构模型及分子模拟[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(11).
- [41] 张莉, 曾凡桂, 相建华. 内蒙五牧场矿区11号煤层原煤大分子结构特征及其形成机制[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(11):1294-1302.
- [42] Mathews J P , Chaffee A L . The molecular representations of coal – A review[J]. Fuel, 2012, 96(none):1-14.
- [43] 司加康, 马兰8号煤大分子结构模型构建及分子模拟[D]. 太原理工大学, 2014.
- [44] 姜永泼, 屯兰2号镜煤大分子聚集态结构模型的构建及分子模拟[D]. 2018.
- [45] Crone B, Dodabalapur A, Gelperin A, et al. Electronic sensing of vapors with organic transistors[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(15):2229.
- [46] Gershenson M E, Podzorov V, Morpurgo A F. Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors[J]. Review of Modern Physics, 2006, 78(3):973-989.
- [47] Tan C M, ROY, Arijit. Electromigration in ULSI interconnects[J]. Materials Science & Engineering R, 2007, 58(1):1-75.
- [48] Nickolls J, Dally W J. The GPU Computing Era[J]. IEEE Micro, 2010, 30(2):56-69.
- [48] Hogerheijde M R, Van d T F F S. An accelerated Monte Carlo method to solve two-dimensional radiative transfer and molecular excitation[J]. Astronomy & Astrophysics, 2000, 362(2000):697-710.
- [49] Surendra K. Jain,[†], Roland J.M. Pellenq,[‡], Jorge P. Pikunic,[§] and, et al. Molecular Modeling of Porous Carbons Using the Hybrid Reverse Monte Carlo Method[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2006, 22(24):9942-8.
- [50] Chen J, Fang Q, Intes X. Mesh-based Monte Carlo method in time-domain widefield fluorescence molecular tomography[J]. Journal of Biomedical Optics, 2012, 17(10):106009.
- [51] Rozenberg L A M J. Quantum Monte Carlo method for models of molecular nanodevices[J]. Physical Review B, 2005, 72(4):1301.
- [52] Bhushan B. Molecular Dynamics Method[M]// Encyclopedia of Nanotechnology. 2012.
- [53] Parrinello M. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(12):7182-7190.

- [54] Nosé S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble[J]. Molecular Physics, 2002, 100(1):191-198.
- [55] Carlson G A. Computer simulation of the molecular structure of bituminous coal[J]. Energy & Fuels, 1992, 6(6):771-778.
- [56] Provine W D , Klein M T . Molecular simulation of thermal direct coal liquefaction[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(24-part-PA):4223-4248.
- [57] Honggang C , Fan L , Kechang X . STUDY ON CAMD FOR COAL STRUCTURE[J]. COAL CONVERSION, 1996.
- [58] Takanohashi T , Iino M , Nakamura K . Simulation of Interaction of Coal Associates with Solvents Using the Molecular Dynamics Calculation[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(6):1168-1173.
- [59] Ma X, Dong X, Fan Y. Prediction and Characterization of the Microcrystal Structures of Coal with Molecular Simulation[J]. Energy & Fuels, 2018:acs.energyfuels.7b03698.
- [60] 闫金定, 崔洪, 杨建丽,等. 热重质谱联用(TG/MS)技术应用进展[J]. 分析测试学报, 2003, 22(4):104-107.
- [61] 李淑娥, 王晓东, 颜国纲,等. 热重-质谱联用技术(TG-MS)及系统优化研究[J]. 山东科学, 2008, 21(2):9-14.
- [62] Arenillas A , Rubiera F , Pis J J . Simultaneous thermogravimetric–mass spectrometric study on the pyrolysis behaviour of different rank coals[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 1999, 50(1):31-46.
- [63] 宋绍勇. 煤热解动力学及其机理的实验研究[D]. 太原理工大学, 2002.
- [64] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃,等. 神木煤显微组分加氢热解的 TG/MS 研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(6):647-651.
- [65] 降文萍. 煤热解动力学及其挥发分析出规律的研究[D]. 太原理工大学, 2004.
- [66] 王传格, 曾凡桂, 彭志龙, et al. 应用分布活化能模型分析伊敏褐煤丝炭腐植酸热解及氢气生成动力学[J]. 物理化学学报, 2012(1):25-36.
- [67] 白宗庆, 陈皓侃, 李文, et al. 热重-质谱联用研究焦炭在甲烷气氛下的热行为[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(4):426-430.

- [68] 曾凡桂, 贾建波. 霍林河褐煤热解甲烷生成反应类型及动力学的热重-质谱实验与量子化学计算[J]. 物理化学学报, 2009, 25(6):1117-1124.
- [69] 王传格. 煤显微组分热解甲烷、氢气生成动力学及机理[D]. 太原理工大学, 2006.
- [70] 王传格, 曾凡桂. 神东煤镜质组和惰质组热解甲烷生成反应类型分析[J]. 太原理工大学学报, 2011, 42(3):241-247.
- [71] 李美芬, 曾凡桂, 孙蓓蕾, 等. 低煤级煤热解 H₂ 生成动力学及其与第一次煤化作用跃变的关系[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12):2597-2603.
- [72] 王民, 董奇, 卢双舫, et al. 松辽盆地沙河子组煤岩 TG-MS 实验产物特征及动力学分析[J]. 煤炭学报, 2012, 37(7):1150-1155.
- [73] 范冬梅, 朱治平, 吕清刚. 热质联用研究烟煤热解气体释放特性[J]. 煤炭转化, 2014, 37(1).
- [74] Han F, Meng A, Li Q, et al. Thermal decomposition and evolved gas analysis (TG-MS) of lignite coals from Southwest China[J]. Journal of the Energy Institute, 2016, 89(1):94-100.
- [75] Duin A C T V , Dasgupta S , François Lorant, et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41):9396-9409.
- [76] 刘连池. ReaxFF 反应力场的开发及其在材料科学中的若干应用[D]. 上海交通大学, 2012.
- [77] Zheng M, Wang Z, Li X, et al. Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics[J]. Fuel, 2016, 177(AUG):130-141.
- [78] 刘健, 李晓霞, 郭力, et al. 反应分子动力学(ReaxFF MD)模拟结果分析工具 VARxMD[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(6).
- [79] Castro-Marcano F , Kamat A M , Russo M F , et al. Combustion of an Illinois No. 6 coal char simulated using an atomistic char representation and the ReaxFF reactive force field[J]. Combustion and Flame, 2012, 159(3):1272-1285.
- [80] Salmon E , Duin A C T V , François Lorant, et al. Early maturation processes in coal. Part 2: Reactive dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field on Morwell Brown coal structures[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(12):1195-1209.
- [81] Mingjie Gao, Xiaoxia Li, Li Guo. Pyrolysis simulations of Fugu coal by large-scale ReaxFF molecular dynamics [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178:197-205.

- [82] Dikun H , Liang L , Shu Z , et al. Effect of cooling rate on the reaction of volatiles from low-rank coal pyrolysis: Molecular dynamics simulations using ReaxFF[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178:133-138.
- [83] HONG Dikun, GUO Xin. Molecular dynamics simulations of Zhundong coal pyrolysis using reactive force field[J],Fuel, 2017, 210:58-66.
- [84] Bhoi S , Banerjee T , Mohanty K . Molecular dynamic simulation of spontaneous combustion and pyrolysis of brown coal using ReaxFF[J]. Fuel, 2014, 136:326-333.
- [85] Chen B , Diao Z J , Zhao Y L , et al. A ReaxFF molecular dynamics (MD) simulation for the hydrogenation reaction with coal related model compounds[J]. Fuel, 2015, 154(5):114-122.
- [86] Zheng M , Li X , Guo L . Algorithms of GPU-enabled reactive force field (ReaxFF) molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics & Modelling, 2013, 41(2):1-11.
- [87] Mo Z , Xiaoxia L , Li G . Investigation of N behavior during coal pyrolysis and oxidation using ReaxFF molecular dynamics[J]. Fuel, 2018, 233:867-876.
- [88] Castro-Marcano F, Russo M F , Van Duin A C T , et al. Pyrolysis of a large-scale molecular model for Illinois no. 6 coal using the ReaxFF reactive force field[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 109:79-89.
- [89] Hanhui Jin, Bonan Xu, Hanqing Li, Xiaoke Ku, Jianren Fan. Numerical investigation of coal gasification in supercritical water with the ReaxFF molecular dynamics method[J],International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 205:13-24
- [90] Wang H , Feng Y , Zhang X , et al. Study of coal hydropyrolysis and desulfurization by ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Fuel, 2015, 145:241-248.
- [91] Guang-Yue Li , Jun-Xia Ding , Hang Zhang , Cai-Xia Hou , et al. ReaxFF simulations of hydrothermal treatment of lignite and its impact on chemical structures[J]. Fuel, 2015, 154:243-251.
- [92] Liu J , Li X , Guo L , et al. Reaction analysis and visualization of ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2014, 53:13-22.
- [93] Ying-Ying Li , Guang-Yue Li , Hang Zhang , et al. ReaxFF study on nitrogen-transfer mechanism in the oxidation process of lignite[J]. Fuel, 2017, 193:331-342

- [94] 韩峰, 张衍国, 蒙爱红, et al. 云南褐煤结构的 FTIR 分析[J]. 煤炭学报, 2014, 39(11).
- [95] 冯杰, 李文英, 谢克昌. 傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(5).
- [96] 张科, 姚素平, 胡文瑄, et al. 煤红外光谱的精细解析及其煤化作用机制[J]. 煤田地质与勘探, 2009, 37(6):8-13.
- [97] 郑庆荣, 曾凡桂, 张世同. 中变质煤结构演化的 FT-IR 分析[J]. 煤炭学报, 2011, 36(3):481-486.
- [98] 贾建波, 王颖, 李风海, et al. 神东煤镜质组结构模型红外光谱的量子化学计算[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1).
- [99] 梁虎珍, 王传格, 曾凡桂, et al. 应用红外光谱研究脱灰对伊敏褐煤结构的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(2).
- [100] 秦育红, 赵清艳, 赵永姣. 不同煤阶煤的吡啶抽提 FTIR 谱研究[J]. 煤化工, 2005, 33(1).
- [101] 黄红英, 尹齐和. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)的原理与应用进展[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学·医学版), 2011(1):20-31.
- [102] 朱学栋, 朱子彬, 韩崇家, et al. 煤中含氧官能团的红外光谱定量分析[J]. 燃料化学学报, 1999(4):335-339.
- [103] 宋昱, 朱炎铭, 李伍. 东胜长焰煤热解含氧官能团结构演化的 ¹³C-NMR 和 FT-IR 分析[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(5):519-529.
- [104] 秦志宏, 袁新华, 宗志敏, 等. 用 XRD, TEM 和 FTIR 研究镜煤在 CS₂—N—甲基—2—吡咯烷酮混合溶剂中的溶解行为[J]. 燃料化学学报, 1998(3):275-279.
- [105] José V. Ibarra, Mu?Oz E , Moliner R . FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process[J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(6-7):0-735.
- [106] 张卫, 曾凡桂. 中等变质程度煤中羟基的红外光谱分析[J]. 太原理工大学学报, 2005, 36(5):545-548
- [107] Solomon P R, Carangelo R M. FTIR analaysis of coal. 1. techniques and determination of hydroxyl concentrations[J]. Fuel, 1982, 61(7):663-669.
- [108] 徐秀峰, 张蓬洲. 用 XPS 表征氧、氮、硫元素的存在形态[J]. 煤炭转化, 1996(1):72-77.

- [109] Frost D C, Wallbank B, Leeder W R. Chapter 11 – X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Coal and Coal Related Problems[J]. Analytical Methods for Coal & Coal Products, 1978, 36(1):349-376.
- [110] Bo W U, Hao-Quan H U, Zhao Y P, et al. XPS analysis and combustibility of residues from two coals extraction with sub-and supercritical water[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(4):385-392.
- [111] 常海洲, 王传格, 曾凡桂, et al. 不同还原程度煤显微组分组表面结构 XPS 对比分析[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(4):389-394.
- [112] 段旭琴, 王祖讷. 煤显微组分表面含氧官能团的 XPS 分析[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2010, 29(3).
- [113] Gorbaty M L, George G N, Kelemen S R. Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals : 2. The sulphur K edge X-ray absorption spectroscopy approach[J]. Fuel, 1990, 69(8):945-949.
- [114] 杨卉艳. 微生物法脱除煤中有机氮研究[D]. 太原理工大学, 2005.
- [115] Pietrzak R , Grzybek T , Wachowska H . XPS study of pyrite-free coals subjected to different oxidizing agents[J]. Fuel, 2007, 86(16):2616-2624.
- [116] Grzybek T , Pietrzak R , Wachowska H . X-ray photoelectron spectroscopy study of oxidized coals with different sulphur content[J][J]. Fuel Processing Technology, 2002, 77(1):1-7.
- [117] Gardner S D, Singamsetty C S K, Booth G L, et al. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS[J]. Carbon, 1995, 33(5):587-595.
- [118] 姚明宇, 刘艳华, 车得福. 宜宾煤中氮的形态及其变迁规律研究[J]. 西安交通大学学报, 2003, 37(7):759-763.
- [119] 陈保国. X 射线衍射(XRD)在研究煤结构中的应用 [J]. 现代商贸工业, 2014(3):195-196.
- [120] 张代钧, 鲜学福. 煤结构的 X 射线分析[J]. 西安科技大学学报, 1990(3):42-49.
- [121] 煤及半焦的 XRD 结构分析[J]. 河南城建学院学报, 2014, 23(1):32-37.
- [122] 张小东, 孔令菲, 秦勇, et al. 龙口褐煤萃取后微晶结构的 XRD 与 HRTEM 研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(06):1025-1030.

- [123] 李美芬, 曾凡桂, 齐福辉, 等. 不同煤级煤的 Raman 谱特征及与 XRD 结构参数的关系[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(9):2446-2449.
- [124] 李霞, 曾凡桂, 王威, et al. 低中煤级煤结构演化的 XRD 表征[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(7).
- [125] Yoshida T , Maekawa Y . Characterization of coal structure by CP/MAS carbon-13 NMR spectrometry[J]. Fuel Processing Technology, 1987, 15(none):385-395.
- [126] 叶朝辉, 李新安. 煤的固体高分辨¹³C-NMR 谱 [J]. 科学通报, 1985, 30(20):1545-1545.
- [127] Ü Lille, Heinmaa I , Pehk T . Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ¹³C MAS NMR spectra☆[J]. Fuel, 2003, 82(7):799-804.
- [128] Okolo G N , Neomagus H W J P , Everson R C , et al. Chemical-structural properties of South African bituminous coals: insights from wide angle XRD-carbon fraction analysis, ATR-FTIR, solid state ¹³C NMR, and HRTEM techniques[J]. Fuel, 2015, 158:779-792.
- [129] Solum M S, Pugmire R J, Grant D M. Carbon-13 solid-state NMR of Argonne-premium coals[J]. Energy & Fuels, 1989, 3(2):187-193.
- [130] Suggate R P , Dickinson W W . Carbon NMR of Coals: The Effects of Coal Type and Rank[J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 57(1):1-22.
- [131] Kalaitzidis S , Georgakopoulos A , Christianis K , et al. Early coalification features as approached by solid state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 70(4):0-959.
- [132] Mathews J P , Duin A C T V , Chaffee A L . The utility of coal molecular models[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(4):718-728.
- [133] Kalaitzidis S , Georgakopoulos A , Christianis K , et al. Early coalification features as approached by solid state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 70(4):0-959.
- [134] 葛涛, 蔡川川. 不同密度炼焦煤中有机硫的 XPS 研究[J]. 安徽理工大学学报（自然科学版）, 2015(3).
- [135] 代世峰, 任德贻, 宋建芳, 等. 应用 XPS 研究镜煤中有机硫的存在形态[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(3):225-228.

- [136] 陈鹏. 用 XPS 研究兖州煤各显微组分中有机硫存在形态[J]. 燃料化学学报, 1997(3):238-241.
- [137] 董夔. 太原西山西铭 8 号煤大分子结构构建及甲烷吸附机理研究[D]. 2015.
- [138] 程丽媛. 屯兰 8 号煤大分子结构模型及其热解过程中氢气与甲烷生成动力学[D]. 太原理工大学, 2015.
- [139] 马延平. 柳林 3#煤的超分子构建及分子模拟[D]. 太原理工大学, 2012.
- [140] 李鹏鹏. 杜儿坪 2 号煤结构模型构建及其分子模拟[D]. 太原理工大学, 2014.
- [141] Mathews J P , Duin A C T V , Chaffee A L . The utility of coal molecular models[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(4):718-728.
- [142] 王莹. 计算机分子模拟中并行计算的研究[D]. 北京化工大学, 2001.
- [143] 基于量子化学方法的煤氧吸附特性模拟实验研究[D]. 西安科技大学, 2011.
- [144] 文玉华, 文玉华, 朱如曾, et al. 分子动力学模拟的主要技术[J]. 力学进展, 1900, 33(1).
- [145] 唐贊, 李卫华, 盛亚运. 计算机分子模拟——2013 年诺贝尔化学奖简介[J]. 自然杂志, 2013, 35(6):408-415.
- [146] 李卓谡, 赵玉洁, 贾晓娜, et al. 分子动力学计算机模拟技术进展[J]. 机械管理开发, 2008, 23(2):174-176.
- [147] Pohlmann M D. The Truly Disadvantaged: The Inner City, the Underclass, and the Public Policy. By William Julius Wilson[J]. Journal of Urban Affairs, 2010, 11(3):315-326.
- [148] 王艺峰, 程时远, 王世敏, et al. 高分子材料模拟中的分子力学法和力场[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1):10-14.
- [149] 黄世强, 朱申敏, 程时远. 聚合物分子模拟中的力场[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4).
- [150] 王长安, 车得福. 耦合堆垛与孔径分布的高碱金属煤焦分子建模方法[J]. 西安交通大学学报, 2017(9).
- [151] 煤中有机硫微波脱除的量子化学模拟与实验研究[D]. 中国矿业大学, 2016.
- [152] 褐煤结构的分子动力学模拟及量子化学研究[D]. 太原理工大学, 2004.
- [153] 冯晓琴, 任福德, 曹端林. Gaussian 量子化学模拟对芳烃硝化机理的探索[J]. 大学化学, 2008, 23(1):37-39.

- [154] 陶旭梅, 孙晋良, 柳文杰, et al. CO₂ 和 H₂ 合成甲醇的量子化学模拟[J]. 天然气化工(C1 化学与化工) , 2013(3):57-61.
- [155] 黎乐民, 刘俊婉, 金碧辉. 密度泛函理论[J]. 中国基础科学, 2007, 7(3):27-28.
- [156] 沈尔忠, 杨忠志. 密度泛函理论下的分子电负性: III. 分子总能量的直接计算[J]. 化学学报, 1996(2):152-159.
- [157] Niekerk D V , Mathews J P . Molecular dynamic simulation of coal–solvent interactions in Permian-aged South African coals[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(4):729-734.
- [158] 胡宗球. 键能的分子轨道理论研究 I. 理论公式[J]. 化学学报, 1998, 56(4):353-358.
- [159] 唐诗雅, 傅尧, 郭庆祥. 铬族金属氢化物中 M-H 键键能的从头计算[J]. 化学学报, 2012, 70(18):1923-1929.
- [160] 陈阳亨, 冉鸣. 关于键解离能、键能、反应焓变的探讨[J]. 化学教育, 2017(17).
- [161] Russo M F , Duin A C T V . Atomistic-scale simulations of chemical reactions: Bridging from quantum chemistry to engineering[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011, 269(14):1549-1554.
- [162] CASTROMARCANO, Fidel, LOBODIN, et al. A molecular model for Illinois No. 6 Argonne Premium coal: Moving toward capturing the continuum structure[J]. Fuel, 2012, 95(1):35-49.
- [163] 郑默. 基于 GPU 的煤热解化学反应分子动力学 (ReaxFF MD) 模拟[D]. 2015.
- [164] 林蔚. 煤热解焦化和加氢脱硫的 ReaxFF 反应分子动力学分析[D]. 2016.
- [165] 刘连池. ReaxFF 反应力场的开发及其在材料科学中的若干应用[D]. 上海交通大学, 2012.
- [166] Zhong Q , Mao Q , Xiao J , et al. Sulfur removal from petroleum coke during high-temperature pyrolysis. Analysis from TG-MS data and ReaxFF simulations[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018:S0165237017311166.
- [167] Li G Y , Wang F , Wang J P , et al. ReaxFF and DFT study on the sulfur transformation mechanism during the oxidation process of lignite[J]. Fuel, 2016, 181:238-247.
- [168] Zhang J , Weng X , Han Y , et al. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study[J]. Fuel, 2013, 108:682-690.

- [169] Ohrbach K H, Klusmeier W, Kettrup A. TG-DTA-MS Investigations of coal, and characterization of the volatile products released as a function of temperature[J]. Journal of Thermal Analysis, 1984, 29(1):147-152.
- [170] 孟丽莉, 付春慧, 王美君, et al. 碱金属碳酸盐对褐煤程序升温热解过程中 H₂S 和 NH₃ 生成的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(2).
- [171] Dong-ke, Zhang. 低阶煤程序升温热解过程中钠、硅和硫间的相互作用[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(5).
- [172] 王志青, 白宗庆, 李文, et al. 常压程序升温热解-质谱系统在煤脱羧过程中的应用[J]. 分析化学, 2010, 38(3):393-396.
- [173] 蔡连国, 刘文钊, 余剑, et al. 煤程序升温与等温热解特性及动力学比较研究[J]. 煤炭转化, 2012, 35(3).
- [174] OHTSUKA, ZHIHENG, FURIMSKY. Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal[J]. Fuel, 1997, 76(14):1361–1367.
- [175] Luo G , Yao H , Xu M , et al. Identifying modes of occurrence of mercury in coal by temperature programmed pyrolysis[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(2):2763-2769.
- [176] Boudou J P . Coal Desulfurization by Programmed-Temperature Pyrolysis and Oxidation[M]. 1990.
- [177] Liu F R, Wen L I, Bao-Qing L I, et al. Sulfur transformation during pyrolysis of Zunyi coal by atmosphere pressure-temperature programmed reduction-mass spectrum[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2008, 36(1):6-9.
- [178] LIPINGCHANG. Effect of Operating Parameters on HCN and NH₃ Release from Australian and Chinese Coals During Temperature-Programmed Pyrolysis[J]. Energy Sources, 2003, 25(7):10.
- [179] Zhang D K. Interactions between sodium, silica and sulphur in a low-rank coal during temperature-programmed pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2005, 33(5):513-519.

- [180] Otero M, DiEz C, Calvo L F, et al. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2002, 22(4):319-329.
- [181] Arenillas A, Pevida C, Rubiera F, et al. Characterisation of model compounds and a synthetic coal by TG/MS/FTIR to represent the pyrolysis behaviour of coal[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2004, 71(2):747-763.
- [182] Zhao Y, Haoquan H U, Jin L, et al. Pyrolysis behavior of vitrinite and inertinite from Chinese Pingshuo coal by TG-MS and in a fixed bed reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(4):780-786.
- [183] 张妮, 曾凡桂, 降文萍. 中国典型动力煤种热解动力学分析[J]. 太原理工大学学报, 2005, 36(5):549-552.
- [184] 降文萍. 煤热解动力学及其挥发分析出规律的研究[D]. 太原理工大学, 2004.
- [185] Li W , Zhu Y . Structural Characteristics of Coal Vitrinite during Pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(6):3645-3654.
- [186] Wiktorsson L P , Wanzl W . Kinetic parameters for coal pyrolysis at low and high heating rates—a comparison of data from different laboratory equipment[J]. *Fuel*, 2000, 79(6):701-716.
- [187] SOLOMON P. R, SERIO M. A, CARANGELO R. M, et al. Very rapid coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 1986, 65(2):182-194.
- [188] Swope W C, Ferguson D M. Alternative expressions for energies and forces due to angle bending and torsional energy[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1991, 13(5):585-594.
- [189] Johansson M P, Olsen J. Torsional Barriers and Equilibrium Angle of Biphenyl: Reconciling Theory with Experiment.[J]. *Journal of Chemical Theory & Computation*, 2008, 4(9):1460.
- [190] Schaumann T, Braun W, Wüthrich K. The program FANTOM for energy refinement of polypeptides and proteins using a Newton – Raphson minimizer in torsion angle space[J]. *Biopolymers*, 2010, 29(4-5):679-694.

- [191] Benniston A C, Harriman A, Li P, et al. The effect of torsion angle on the rate of intramolecular triplet energy transfer.[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2005, 7(21):3677-3679.
- [192] 冯锡璋. 范德华能与配位键能之间的平衡——钇络合物中配位键长的综合模型[J]. 北京师范大学学报:自然科学版, 1987(2):58-60.
- [193] Buhmann S Y, Dung H T, Kampf T, et al. Atoms near magnetodielectric bodies: van der Waals energy and the Casimir-Polder force[J]. Optics & Spectroscopy, 2005, 99(3):466-474.
- [194] Simpson W T, Peterson D L. Coupling Strength for Resonance Force Transfer of Electronic Energy in Van der Waals Solids[J]. Journal of Chemical Physics, 1957, 26(3):588-593.
- [195] Sawada T. A proposal to observe a strong Van der Waals force in low energy proton-proton scattering[C]// 2008.
- [196] 朱遵略, 马恒, 孙金锋. BH 分子势能函数研究[J]. 原子与分子物理学报, 2006, 23(6):1092-1096.
- [197] 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数[M]. 科学出版社, 1997.
- [198] 伍冬兰, 涂娟, 万慧军, et al. 外电场下 BH 分子势能函数[J]. 计算物理, 2014, 31(1):115-120.
- [199] 刘国跃. 双原子分子势能函数的研究进展[J]. 绵阳师范学院学报, 2005, 24(5):46-51.
- [200] 代亚, 胡匡民. 能量最低原理与物质结构、性质之间的内在联系[J]. 化学教育, 1984, 5(2):51-53.
- [201] 吴孙富, 张道林. CH₄ 与 NH₃ 稳定性的比较[J]. 化学教育, 2008, 29(5):74-74.
- [202] 赵洁雯, 黄晓明, 李晓东. 基于热重质谱联用的沥青质燃烧特性分析[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2014, 44(1):178-182.
- [203] Di Blasi C , Signorelli G , Di Russo C , et al. Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, 38(6):2216-2224.

- [204] Behar F , Hatcher P G . Artificial Coalification of a Fossil Wood from Brown Coal by Confined System Pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 1995, 9(6):984-994.
- [205] Wang S , Liao Y , Luo Z . Mechanism Study of Cellulose Rapid Pyrolysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(18):5605-5610.
- [206] 张辰宇. 基于常见农林废弃生物质原料的热解技术及机理研究[D]. 北京化工大学, 2013.
- [207] 张强. 生活垃圾热解气化处理工艺开发与过程模拟分析[D]. 2014.
- [208] 程占军. 呋喃及其衍生物的变压力热解实验与模型研究[D]. 中国科学技术大学, 2014.
- [209] 王传格. 低煤级煤不同化学组分结构及其热解主要气态产物生成机制[D]. 2012.
- [210] 李美芬. 低煤级煤热解模拟过程中主要气态产物的生成动力学及其机理的实验研究[D]. 太原理工大学, 2009.
- [211] 刘生玉. 中国典型动力煤及含氧模型化合物热解过程的化学基础研究[D]. 太原理工大学, 2004.
- [212] Li Z K , Wei X Y , Yan H L , et al. Insight into the structural features of Zhaotong lignite using multiple techniques[J]. Fuel, 2015, 153:176-182.
- [213] 潘婵婵, 刘霞, 霍威, et al. 煤气化细灰及其原煤的热解特性与官能团特征[J]. 化工学报, 2015, 66(4):1449-1458.
- [214] Peng Xia, Fangui Zeng*, Xiaoxia Song, Kunjie Li, Jin Wang, Shaosheng Feng, Beilei Sun. Geologic structural controls on coalbed methane content of the No. 8 coal seam, Gujiao area, Shanxi, China. Applied Ecology and Environmental Research, 2017, 15(1): 51-68.
- [215] Peng Xia, Fangui Zeng*, Xiaoxia Song, Yanjun Meng, Kunjie Li, Jin Wang, Beilei Sun. Structural block division for further deep research in coalbed methane development in the Gujiao area, Xishan coalfield, North China. Arabian Journal of Geosciences, 2016, 9(18), 713.
- [216] Peng Xia, Fangui Zeng*, Xiaoxia Song. Parameters controlling high-yield coalbed methane vertical wells in the B3 area, Xishan coal field, Shanxi, China. Energy Exploration & Exploitation, 2016, 34(5): 711-734.

[217] 张义军. C4 系列烷烃和烯烃的热解实验及动力学模型研究[D]. 中国科学技术大学, 2013.

[218] 范冬梅, 张海霞, 朱治平, et al. 一种褐煤热解煤焦的 CO₂ 气化反应特性[J]. 煤炭转化, 2012, 35(4):20-25.

致 谢

夫天地者，万物之逆旅；光阴者，百代之过客。

起风了，春天的花开了，人们嗅到了花香，暖风和轻纱浮动在了街道上、院子里。十年饮冰，难凉热血，临末了突然发现天亮了。

三年的学习生涯中，首先感谢我的导师王传格老师，王老师认真的工作态度、严谨的治学风格使我受益匪浅，感谢您从一开始帮我选题，帮我确定的研究方向，十分感谢您三年来对我的亲切指导及付出，愿您事业有成，万事如意。

其次感谢曾凡桂教授，几十年的科研生涯让曾老师成为了一名学识渊博的科学家，他一丝不苟的治学态度让我学到了很多知识，愿您桃李满天下，大吉大利。

父母在，不远游，游必有方。感谢我的爸爸、妈妈、姐姐、姐夫在精神及物质上对我无私的支持与帮助、宽容与理解，愿我的亲人们身体健康，都可以过上想要过上的生活。

感谢张璐和李晨雅两位师妹，感谢你们在我大论文撰写过程中花费许多时间帮我编辑公式，校对论文，愿你们两个可以像师兄一样尽快成长。

感谢刘云霞师姐，在我最落魄时的鼓励，让我没有感觉到自己是一个人在战斗，愿你和 xpKing 的爱恋大过天，理想不会被掩盖。

感谢同级同窗好友以及办公室的师弟师妹师兄师姐们，是你们让我度过一段在学校在办公室的欢乐时光，愿你们以后在步入这物性的社会后，能够对低俗、平庸、无耻，本能地心生厌恶；能够对高尚、光明、正义，本能地衷心守护。

感谢吕丹同学，为我小论文的翻译及校对付出的宝贵时间、注入的巨大心血，愿你可以为自己的执着一直笑下去，永远开心快乐。

感谢遇见，感谢曾经对我有过帮助的所有人，愿你们的善良可以温暖更多人。

感谢 NSFC-山西煤基低碳联合基金(U1510102)《炼焦煤的多尺度结构特征及其与热解反应性之间关系的实验与分子模拟》的资助。

攻读学位期间发表的论文

李耀高. 基于神经网络的煤 HRTEM 图像处理技术[J].煤炭技术(已收录)