# 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[1]，煤炭是化石燃料范畴[2]内最重要的一块拼图。煤炭是我国现阶段最主要的能量来源[3]，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[4]，但我国仍主导着世界煤炭市场，并在本国能源结构[5]中的煤炭的使用比重高达67%，是世界上最大的煤炭生产国和消费国[6]。以2013年为例，中国的煤炭消费增长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 | 67.0 | 4.0 | 1.2 |
| 2014 | 53100 | 47600 | 100700 | 30 | 66.0 | 4.1 | -2.6 |
| 2015 | 62200 | 52300 | 114500 | 31 | 64.0 | -1.5 | -2.0 |
| 2016 | 230004 | 14006 | 244010 | 72 | 62.0 | -1.6 | -7.9 |
| 2017 | 130851 | 7968 | 138819 | 39 | 60.4 | 0.5 | 3.6 |

注：(1)储量/产量（R/P）比率——前一年年底剩余储量与该年度的产量之比；

(2) 无烟煤和烟煤储量、次烟煤和褐煤储量及总计单位：百万吨；

(3) 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/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 | 4.5 | 673.0 | 29.2 | 36500 | 29.0 |
| 2014 | 15317.00 | 3.2 | 561.0 | -16.7 | 38000 | 29.6 |
| 2015 | 15663.10 | 2.3 | 390.3 | -30.4 | 38796 | 30.0 |
| 2016 | 15980.01 | 2.0 | 606.8 | 55.5 | 38796 | 30.3 |
| 2017 | 16666.73 | 4.3 | 815.6 | 34.4 | 39000 | 31.0 |

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[8]，也是全国开发强度最大的炼焦煤资源基地[9]。参考山西省国土资源厅资料（表1-3），截止2017年12月山西省的炼焦煤月度产量为4203.20万吨，同比2014、2015与2016增加为-9.92%、-9.41%与5.14%，相比于煤炭行业的寒冬，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)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 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[]及核磁共振波谱[]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，并且芳环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模型齐名的是美国学者J. H. Shinn[19-21]在1984年提出的Shinn模型，Shinn模型的相对分子质量高达10023，分子式为C661H561N4O74S6，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柔和在了主体之中。



图1-2 两相模型

Fig. 1-2 Two-phase Model

1992年日本学者Nishioka M[28-30]在溶剂萃取试验的基础上，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分子上，煤中不存在共价键，芳香族官能团之间以静电型或其他联合力连接，由于这些力的积累作用从而形成体积更大的联合体，最后再形成多孔的煤。



图1-3 缔合模型

Fig. 1-3 Associated Model

1985年美国学者[Andrew Oberlin](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014579304006490" \l "!)[31-32]利用高分辨透射电镜为主要工具对煤结构进行研究之后第一次提出了稠环个数居多的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]径向分布函数，研究了煤的内部结构后提出了Sphere模型，此模型一共有两个特点，第一次构建出具有20个苯环的稠环芳香大分子结构模型；从另一方面解释了煤的电子谱是颜色的形成因素。

进入到20世纪，集成电路的发展及电子计算机（集群）计算能力的大幅度提高，一大批优秀的数据处理软件相继出现，包括Origin、[ACD/ChemSketch](http://www.baidu.com/link?url=50J-tIXXN-auStkFWcvMLxHnRF9OqEOU-tqUOTGkkWqkz6fVeEM-ejy1Wv7PSvHJl7AJIQW20pN5oubzyZMBP_)，煤的大分子结构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，得到运用ACD/CNMR predictor 软件对样品的大分子结构模型的13C化学位移进行计算，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]分别对成庄无烟煤（图1-4）和兖州煤进行大分子结构模型构建。对样品进行13C CP/MAS NMR测试并进行分析，利用13C CP/MAS NMR分峰谱图拟合分析，计算得到芳香桥碳与周碳之比，再根据芳香结构单元的比例构建大分子结构模型。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原子以羰基、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、羰基与羟基的形式存在，N原子以吡啶与吡咯的形式存在，S原子以噻吩型硫的形式存在



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／CNMR predictor计算了大分子结构模型的13C化学位移。与实验13CNMR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、羟基和羰基的形式存在，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、羰基、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代煤大分子结构模型的基本框架，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，这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](https://baike.baidu.com/item/%E8%92%99%E7%89%B9%E5%8D%A1%E6%B4%9B%E6%B3%95/2056487)[48-51]和[分子动力学](https://baike.baidu.com/item/%E5%88%86%E5%AD%90%E5%8A%A8%E5%8A%9B%E5%AD%A6)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](http://xueshu.baidu.com/s?wd=author%3A%28William%20D.%20Provine%29%20UNIV%20DELAWARE%2CCTR%20CATALYT%20SCI%20%26%20TECHNOL%2CDEPT%20CHEM%20ENGN%2CNEWARK%2CDE%2019716&tn=SE_baiduxueshu_c1gjeupa&ie=utf-8&sc_f_para=sc_hilight%3Dperson)[56]采用蒙特卡罗模拟技术，直接构建了煤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]介绍了煤炭结构计算机辅助模拟技术的最新进展，对煤大分子结构的构象、能量最小化、密度、表面积和分形维数的构造进行了详细的描述。

1998年[Toshimasa Takanohashi](https://www.researchgate.net/scientific-contributions/85414211_Toshimasa_Takanohashi) [58]利用萃取试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，因此通过对煤分子之间的相互作用力的研究是对表现为聚集态煤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，煤受强热分解为气、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[60-61]（TG/MS）对煤样进行热解模拟[]， 获得各种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试验，热解试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，由此得出了热解试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试验，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技术对在甲烷气氛中的焦炭进行热解试验，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、热持续时间及甲烷产量等关键性因素对焦炭的影响，得到了在试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、甲烷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试验，从而获得了甲烷[69-70]的生成速率曲线，使用量子化学理论计算得到甲烷的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试验，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甲烷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试验，来解决烃源岩热解试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，通过试验并分析得到了在热解过程中甲烷的逸出特征，甲烷在300℃生成，480℃生成速率为最大，在850℃时生成基本结束，同时在反应过程中烃气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试验，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**

煤的热解为煤转化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，所以在热解试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](https://www.researchgate.net/profile/Adri_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 Dvnamics，ReaxFF MD)是了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重新参与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（公式1-1）。

 （1-1）

式中： *Ebond*表示键能； *Elp*表示孤对电子项；*Eover*、*Eunder*表示过配位的能量矫正项； *Eval*、 *Epen*、*Ecoa*表示价角能量项；*EC2*表示修正项；*Etors*、*Econj*表示四体作用项；*EH-bond*表示氢键作用项；*Etriple*表示三键修正项；*EvdWaals*表示范德华能、*ECoulomb*表示库伦能。

以描述复杂体系的化学反应为目标而提出的ReaxFF是基于键级的化学反应力场，为系统研究凝聚态性质及处理其中可能存在的化学反应过程提供了可能。在ReaxFF力场中，键级是原子间距离的约数，在分子动力学的每一个时间巧循环时重新计算，当化学键断裂时，与键级相关的能量和力将变为零。相比于量子化学和经典分子动力学方法，ReaxFF MD能够在不预先定义化学反应路径的前提下模拟具有反应性的分子体系中的化学反应，且具有处理较大体系及凝聚相中的化学反应过程的能力，基于键级的化学反应力场ReaxFF为研究大规模凝聚态物质的化学反应过程及反应性质提供理论依据。因此这种方法在热解模拟方面极具潜力。

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，晶体及晶体表而的相关作用，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。在煤大分子结构的热解模拟过程中，ReaxFF MD完美地展现了在各种试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系统中形成酚类结构的过程，以及木质素侧链C–C键断裂后产生气态碳氢化合物的过程，这些反应与试验中的推测基本吻合，论文中解释了煤热解过程中主要产物的生成机理。

Mingjie Gao[81]采用ReaxFF MD进行了超级煤大分子热解模拟，模拟表明热解早期阶段， CO2、H2O、CH4和H2的主要生成反应途径与羧基、甲氧基密切相关，但热解模拟对气体和焦油产量的过度预测，但对非挥发性产量的预测不足，由此表明ReaxFF-MD模拟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。首先在试验和经典煤模型相结合构建了煤大分子结构模型，随后在程序升温模拟条件下温度从1400-3000 K进行了模拟，研究了温度对准东煤热解的影响，研究还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碳；二条是焦油分解产生的自由基对碳进行攻击，导致炭碎片的变长，遇刺同时伴随着H2和CO的释放；作者还采用ReaxFF分子动力学模拟研究了冷却速度在低变质程度煤在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，然后从热解产物中提取新形成的含自由基挥发性化合物碎片，最后建立了初始的挥发物模型。通过对热解过程中的反应分析，揭示了挥发分在系统冷却过程中的反应机理；

Bhoi S[84]在IntelXeonE5-1607处理器上运行基于ReaxFF反应力场的热解模拟，模拟将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，尺寸为60nm\*60nm\*60nm、56nm\*56nm\*56nm和44nm\*44nm\*44nm的盒子中，最后使用C/H/O/N/S/B力场进行模拟反应，模拟表明在高温下密度对势能减小现象的影响远远小于温度；

[Bo Chen](http://xueshu.baidu.com/s?wd=author%3A%28Bo%20Chen%29%20&tn=SE_baiduxueshu_c1gjeupa&ie=utf-8&sc_f_para=sc_hilight%3Dperson)[85]采用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，由于其实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号煤大分子进行燃烧模拟。Fringe3D可以生成基于HRTEM分布的芳香结构，Perl脚本可以合并杂原子和脂肪结构。论文中作者选择3000–4000 K的温度条件下进行再模拟，研究表明碳的氧化过程主要是由碳的热解或氧分子与氧自由基和氧自由基的吸氢反应来反应的；作者还采用ReaxFF反应力场对伊利诺伊州6号煤的大分子模型进行热解模拟，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的；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ReaxFF分子动力学方法对更优秀的煤大分子模型进行超临界水煤气化过程进行热解模拟，模拟过程中发现了水煤气气化过程中发生的化学反应和成氢路径，即H+是成氢的主要途径，同时随着温度的升高，成氢量增加，煤分子在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ReaxFF反应力场分子动力学方法模拟研究了煤的加氢热解过程，分析了天然气生产过程和有机硫脱除过程，并讨论相关的反应机理和影响因素。分析表明，在热解过程中加氢[91]可以提高气体产率，随着温度或压力的升高，大分子的脱硫率先升后降。同时加氢可使噻吩、硫酚中的S-C键减弱，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]的应用方面产半浓厚的兴趣，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白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。

根据前人的研究，煤的热解一般遵循有机化合物热解的规律[]，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，并且得到了与试验相似的结果。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，同时在热解试验中发生的脱氢、氢转移、异构化和歧化反应[93]都可以在热解模拟中发生。煤的热解试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试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，并且可以放心大规模应用。

## 1.4 主要研究内容及思路

**1.4.1 研究内容**

本论文参考前人的研究，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号镜煤的结构信息进行表征，通过这些信息并结合ACD、gNMR、origin软件和Python脚本对东曲2号镜煤进行平面结构模型进行调整，最终得到与试验谱图基本吻合的最终平面结构模型。

（3）采用Marerial Studio6.0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，同时总结东曲2号镜煤的热解反应机理。

（6）得出结论。

**1.4.2 研究思路**

东曲2号镜煤

工业分析、

元素分析

元素分析

XPS

FTIR

XRD

13CNMR

大分子结构模型

分子力学、动力学模拟

模拟

量子化学模拟

基于ReaxFF反应力场的热解模拟

热解产物分析

模拟

结论

Romax

TG/MS

密度

等温条件

下的热解模拟

模拟

不同升温速率条件下的热解模拟

模拟

系统能量变化规律

模拟

失重特征

模拟

图1-5 技术路线图

Figure1-5 Technological route

# 第二章 样品的制备及测试

## 2.1 样品的采集及制备

煤样采自山西太原西山煤田古交矿区东曲2号煤层，选取矿井新鲜煤样，样品采集后，立即装入样品袋内，防止样品污染和氧化作用。样品测试前，在样品制备室手工剥离镜煤部分，手工磨至200目，密封干燥保存，以备测试使用。

## 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2g0.2g残煤和沥青质样品，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。工业和元素分析在德国EA公司Vario EL型元素分析仪上进行，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 东曲2号镜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 wdaf /% | | | | |
| Mad | Aad | Vdaf |  | 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号原煤镜质体反射率进行测定，测试结果为Romax=1.81%。

**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压片制样法制样。将样品与KBr以1:100的质量比混合，在玛瑙研钵中研磨，置入磨具中，在粉末压片机9Mpa压力下保持1min。试验测试波数范围为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C1s（284.6ev）为基准进行能量校正。使用Al Kα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。试验条件为：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。强度单位CPS（计数/秒），步长0.01，铜靶对应的X射线波长为0.15 nm。

**2.2.6 13C核磁共振测试**

13C核磁共振测试在美国Varian 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 ZrO2转子，魔角转速为6 kHz，13C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，热重试验在干燥环境下进行，称重东曲2号原煤样品10mg，仪器在真空的条件从40℃升温至1000℃，升温速率为10℃/min，试验气氛为氮气，吹扫气流速为80 mL/min，保护气流速为20mL/min，仪器可测气体产物质量范围为1u-300u。

# 第三章 东曲2号镜煤结构参数表征及大分子模型的构建

## 3.1 东曲2号镜煤结构参数表征

本论文通过对东曲2号镜煤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号镜煤的红外光谱图

Fig.3-1 the FTIR spectrum of Dongqu No.2 Vitrinite 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。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。

对于煤的FTIR大致可以分为四个波段吸收带，分别是位于700-900cm-1波段的芳香烃吸收带，位于1000-1800cm-1波段的各种含氧官能团和部分脂肪烃吸收带，位于2800-3000cm-1波段的脂肪烃吸收带，位于3000-3600cm-1波段的羟基吸收带。由上图3-1为东曲2号镜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

Table3-1 Attribution of Absorption Peaks of Coal FTIR

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 波数/cm-1 | 波长/um | 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 | -CH3 |
| 2860-2920 | 3.42-3.50 | 环烷烃或脂肪烃CH3 |
| 2350-2780 | 3.6-4.52 | 羟基 |
| 1780-1900 | 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 |
| 1470-1590 | 6.3-6.8 | 大部分的芳烃 |
| 1460 | 6.85 | -CH2和-CH3, 或无机碳酸盐 |
| 1375 | 7.27 | -CH3 |
| 1110-1330 | 7.5-9.0 | 酚、醇、醚、脂的C-O |
| 910-1040 | 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**

700-900cm-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，代表芳香结构中苯环的取代方式。

利用数据分析软件Oringin 7.5对红外光谱上波段为700-900cm-1的谱图进行截取后，利用插件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，分峰拟合后各峰峰位归属参数详见表3-2。

图3-2 700~900cm-1波段分峰拟合图

Fig.3-2 Curve fitted of 700~900cm-1 wave number

表3-2 700~900cm-1波段分峰参数表

Table3-2 Parameters of 700~900cm-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号镜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**

1000-1800cm-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。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号镜煤变质程度达到了烟煤阶段（R0max=1.81），因此此煤中不包含羧基和甲氧基。

利用数据分析软件Oringin 7.5对东曲2号镜煤红外谱图上1000-1800cm-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，分峰拟合后各峰峰位归属参数详见表3-3。



图3-3 1000-1800cm-1波段分峰拟合

Fig.3-3 Curve-fitted of FTIR during1000-1800cm-1

表3-3 1000-1800cm-1段红外吸收峰分峰参数表

Table 3-2 Peaks parameters of 1000~1800cm-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 | 酚、醇、醚、苯氧基、酯中C-O伸缩振动 |
| 5 | 1270.01 | 98.46 | 12.72 | 酚、醇、醚、苯氧基、酯中C-O伸缩振动 |
| 6 | 1343.33 | 69.78 | 9.97 | 酚、醇、醚、苯氧基、酯中C-O伸缩振动 |
| 7 | 1380.15 | 31.78 | 3.78 | 酚、醇、醚、苯氧基、酯中C-O伸缩振动 |
| 8 | 1403.33 | 23.43 | 2.38 | CH2-C=O |
| 9 | 1425.16 | 33.87 | 4.97 | CH3对称弯曲振动 |
| 10 | 1450.14 | 36.96 | 7.08 | CH3对称弯曲振动 |
| 11 | 1480.34 | 56.86 | 4.87 | -CH3和-CH2不对称变形振动 |
| 12 | 1524.25 | 78.26 | 4.98 | -CH3和-CH2不对称变形振动- |
| 13 | 1583.51 | 56.84 | 8.91 | 芳香烃的C＝C骨架振动 |
| 14 | 1615.60 | 50.35 | 14.77 | 芳香烃的C＝C骨架振动 |
| 15 | 1658.26 | 42.84 | 6.46 | 羧酸的C=O的伸缩振动 |
| 16 | 1718.28 | 61.10 | 1.34 | 羧酸的C=O的伸缩振动 |

从图3-3中可以看出将1000-1800cm-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，1000-1800cm-1波段拟合后1380-1000cm-1段吸收峰源于煤中含氧官能团的振动，如1270-1073cm-1为醚氧峰，1380-1343cm-1为酚羟基；1524-1425cm-1段吸收峰指示脂肪烃CH；1615-1583cm-1段吸收峰的出现归因于煤中芳香结构化合物C=C的伸缩振动；1658cm-1峰属共轭C=O键；1718cm-1为羧基振动峰。

**3.1.1.3 芳香烃吸收带**

2800-3000cm-1波段红外光谱反映煤结构中脂肪烃-CHx对称和不对称的伸缩振动。利用数据分析软件Oringin 7.5对东曲2号镜煤红外谱图上2800-3000cm-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，分峰拟合各峰峰位归属参数详见表3-4。



图3-4 2800-3000cm-1波段分峰拟合图

Fig. 3-4 Curve fitted of 2800-3000cm-1 wave number

表3-4 2800-3000cm-1段红外吸收峰分峰参数表

Table 3-3 Peaks parameters of 2800-3000cm-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 | 2837.53 | 34.72 | 7.39 | 对称的CH2 |
| 2 | 2854.62 | 26.21 | 11.08 | 对称的CH2 |
| 3 | 2873.34 | 34.85 | 12.48 | 对称的CH3 |
| 4 | 2899.85 | 33.56 | 18.17 | CH |
| 5 | 2923.88 | 29.14 | 32.46 | 不对称的CH2 |
| 6 | 2954.18 | 28.92 | 18.42 | 不对称的CH3 |

从图3-4中可以看出将2800-3000cm-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，2800-3000cm-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%，由此可得知在东曲2号镜煤中-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，但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[]。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Oringin 7.5对东曲2号镜煤红外谱图上3000-3600cm-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，分峰拟合后各峰峰位归属参数详见表3-5。



图3-5 3000-3600cm-1波段分峰拟合图

Fig.3-5 Curve fitted of 3000~3600cm-1 wave number

表3-5 3000-3600cm-1段红外吸收峰分峰参数表

Table 3-5 Peaks parameters of 3000~3600cm-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3000-3600cm-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号煤镜煤中含量最多的氢键类型为羟基-醚氢键，其含量高达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%。

**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。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。

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

**3.1.2.1 氧元素**

张卫[]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Oringin 7.5对东曲2号镜煤O1s 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

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| E/eV | Oxygen form | Content wmol% |
| 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O1s 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的比例为1 : 3 : 4。由于东曲2号镜煤的变质程度较高，因此样品中已不含有羧基，氧元素主要存在于羰基中。

**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，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。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，氮氧化物和质子化氮的含量较少。

利用数据分析软件Oringin 7.5对东曲2号镜煤N1s XPS谱图进行分峰拟合处理，分峰拟合结果如图3-7所示，分峰拟合后氧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 residue 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

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| E/eV | Sulfur from | Content Wmol / % |
| 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N1s 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号镜煤的N1s XPS谱图中398.54ev和499.96ev存在两个吸收峰，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。由元素分析可知N元素的质量分数为1.56%，所以考虑在模型中加入一个吡啶和一个吡咯。

**3.1.3 X射线衍射结果分析**

X射线衍射法(X-Ray diffraction, XRD)是目前测定晶体结构[]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[]，是研究煤中的芳香层片堆砌高度及延展度的有效手段[]。

煤的XRD的原理为当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d002，芳香层片的平均堆砌高度Lc，芳香层片的延展度La，芳香层片的堆砌高度N。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号镜煤XRD原始谱图

Fig.3-8 XRD original spectrum of Dongqu No.2 Vitrinite coal

在煤的XRD图谱中，2θ=25°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。

由图3-8可知，XRD图谱中有两个明显的衍射峰，2θ=25°的002峰峰型比较尖锐，衍射强度很大，2θ=43°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Oringin 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。



(a)



(b)

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 Asphaltene 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（d002）、芳香层片的延展度（La）、堆砌高度（Lc）、堆砌层数（N）和层间距d002可通过式（3-1）-（3-4）得出[]。

d002= (3-1)

Lc= (3-2)

La= (3-3)

Nave=+1 (3-4)

式中:

λ—X射线的波长，(nm)

θ002、θ100—002峰和100峰所对应的衍射角度，(°)

β002、β100—002峰和100峰所对应的半峰宽值，(rad)

K1、K2—微晶形状因子，K1=0.94，K2=1.84

将东曲2号镜煤的XRD分峰参数代入到式(3-1) - (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 3-10 Structure Parameters of XRD

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 层间距d002/（Å） | 延展度La/（Å） | 堆砌高度Lc/（Å） | 堆砌层数/N |
| 3.55 | 19.62 | 21.32 | 6.01 |

由表3-8可知，样品的层间距d002大小为3.55 Å略大于石墨的3.35 Å，由于堆砌层数为6.01层，故堆砌高度为3.55\*6.01=21.32 Å，符合基本客观规律。由于样品的煤变程度较高，与芳环相连的脂肪侧链相对含量较高，所以造成延展度La较大。

**3.1.4 13C核磁共振结果分析**

13C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，13C-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[1,2]。近年来的试验设备的更新及试验环境的改善，使日新月异的技术得以在测试中最大化利用，如13C-NMR测试中的交叉极化、偶极相移等技术都得以应用。

13C-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号镜煤的 13C-NMR核磁谱图

Fig.3-10 13C-NMR Spectrum of Dongqu No.2 Vitrinite coal

由图3-10可以看出13C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，分别是为位于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[]。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。

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Oringin 7.5对东曲2号镜煤13C核磁谱图进行分峰拟合处理，分峰拟合结果如图3-7所示，分峰拟合后模拟参数及峰位归属详见表3-7。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 | 羰基碳 |
| 15 | 223.92 | 14.33 | 2.93 | 羰基碳 |

对13C-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，见表3-10。

表3-10 东曲2号镜煤结构参数表

Table 3-10 Parameters of Dongqu No.2 Vitrinite coal

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 芳香碳部分 | 芳香碳类型 |  | 脂肪碳部分 | 脂肪碳类型 |  |
| *fa* (100-220) | 总碳 | 0.75 | *fal* (-90) | 总碳 | 0.25 |
| *fa’*(100-165) | 芳环碳 | 0.65 | *falH* (-36) | 亚甲基或次甲基碳 | 0.10 |
| *faC*(165-) | 羧基碳 | 0.10 | *fal\**(36-50) | 甲基碳或季碳 | 0.10 |
| *faH*(100-129) | 质子化芳碳 | 0.44 | *falO*(50-90) | 氧连碳 | 0.05 |
| *faN*(129-165) | 非质子化芳碳 | 0.21 |  |  |  |
| *faP*(150-165) | 酚羟基或醚氧连碳 | 0.01 |  |  |  |
| *faS*(135-150) | 烷基取代碳 | 0.03 |  |  |  |
| *faB*(129-137) | 芳香桥碳 | 0.17 |  |  |  |

由表3-13可知，东曲2号镜煤的*fa’*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0.67基本一致，验证了13C-NMR核磁谱图数据拟合的正确性。

## 3.2东曲2号镜煤大分子模型的构建

本论文使用加拿大ACD/Labs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，本文的模型构建主要使用本软件。

**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号镜煤的芳香桥碳与周碳之比来确定分子模型的芳香结构，且桥碳与周碳之比用XBP(式3-5)表示

 (3-5)

结合表3-10由式3-5可计算得到XBP=0.35，即东曲2号镜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号镜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*XBP*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号镜煤芳香结构类型和数量

Table 3-11 Types and quantities of aromatic unit structure of Dongqu No.2 Vitrinite coal

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 芳香结构类型 | | 数量 | 芳香结构类型 | | 数量 |
| 说明: 33 | 4 Ring | 3 |  | 1 Ring | 1 |
| C:\Users\ADMINI~1\AppData\Local\Temp\1552304444(1).png | 3 Ring | 2 |  | < 3.0 Å | 1 |
|  | 2 Ring | 2 |  | 1 |

由表3-11计算可知，东曲2号镜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13C-NMR核磁谱图中提取出的*XBP*=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/CNMR 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号镜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 脂肪结构单元**

*煤中脂肪烃的存在形式主要是烷基侧链、环烷烃和氢化芳环等。烷基侧链随煤化度的增加而减少，如：碳含量为80.4%时，烷基侧链中含有的碳原子平均数目为2.2，碳含量为84.3%时，烷基侧链中含有的碳原子平均数目为1.8。*

*脂肪结构的存在形式主要通过红外测试结果得到。900-700cm-1段分峰结果表明，东曲2号镜煤中苯环上的氢原子共5种取代方式，其中以3取代为主，其次是1取代、4取代，表明芳香结构中连接有更多的甲基和亚甲基。*

*对3000-2800cm-1波段分析得到残煤中脂肪烃结构以CH2为主，其次为甲基，次甲基含量最少；沥青质中脂肪结构也以亚甲基为主，且亚甲基的含量高于沥青质。*

*脂肪烃结构在煤结构中的占比是通过核磁共振测试结果分析得到的。由表3-8可知，结构中的fal值为25%。*

*综合可得，两组分脂肪烃结构的主要存在形式为脂肪侧链和环烷烃，其中以CH2形式存在的脂肪烃结构最多，其次为甲基和次甲基。*

**3.2.3 杂原子结构单元**

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号镜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。羧基和羟基比较稳定故存在于整个煤变过程中。

由XPS 对东曲2号镜煤中O1s 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号镜煤中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号镜煤中N1s 的解析，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。由东曲2号镜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**

由前三节计算预期所构建的东曲2号镜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 软件中的Predictor模块对模型进行初步的13C-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13C-NMR图谱，使用origin软件对13C-NMR图谱数据做与试验13C-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13C-NMR模拟图谱与试验图谱很好地吻合。

图3-12为东曲2号镜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13CNMR模拟图谱导入origin7.5软件中与试验图谱对比，如图3-13所示。



图3-12初始平面结构模型

Fig.3-12 Initial plain model



图3-13初始平面模型13C-NMR计算图谱与试验图谱对比图

Fig.3-13 Comparison of Calculated 13C-NMR Specturm with Experimented of Initial Plain Model

由图3-13可知，模型的模拟计算谱图与试验谱图基本上吻合很好，25-40ppm的计算谱图稍高于试验谱图，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13C-NMR试验过程中边带效应的影响，使得试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。

分子结构模型构建完成后，计算模型的结构参数，结果见表4-2，

表3-12 模型结构参数

Table3-12 parameters of structure model

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 分子式 | 元素含量/（*w*t/%） | | | | 相对分子量 | 芳香度/% |
| C | H | O | N |
| 东曲2号镜煤 | C174H148O5N2 | 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C174H148O5N2，与预期所构建的东曲2号镜煤大分子结构模型的分子式C174H106O5N2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，故所测得的H元素的含量并不完全准确，故在建模过程中可以忽略不计H原子数量的影响。

# 第四章 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年代起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。与传统对物质的性质研究方法相比，计算机分子模拟可以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，揭示其理化性质的微观本质，发现并解释试验现象和规律，指导建立物质的宏观性质模型；还可以较严格地从分子的微观相互作用模型出发预测真实流体的宏观性质。在得到宏观性质的同时，还可以获得实验无法得到的微观或宏观的结构现象，以利于分析现象和机理之间的内在联系。同时相比于传统试验方法，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。

本论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。

## 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、分子动力学、量子力学、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至式4-4）

 (式4-1)

 (式4-2)

 (式4-3)

 (式4-4)

式中：*△Emix*为系统中的混合能量密度；*Ecoh*为系统中的实时能量密度； *φA*和*φB*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：此模块为建立在复杂无定相系统的代表性模型并可预测其主要性质的计算工具。可以根据Amorphous Cell模块预测并研究内聚能密度、 状态方程行为、 链堆砌和局部链运动在内的性质。

Amorphous Cell 是建立复杂无定型系统代表性模型并预测主要性质的一套计算工具。你能预测并研究的性质包括内聚能密度、 状态方程行为、 链堆砌和局部链运动。 Amorphous Cell创建结构采用的方法是基于很好建立的产生包含链分子的疏松无序系统包含真实平衡构象。其它的特点有建立包含小分子和高聚物任意比例混合的系统、产生有序向列相中间相和无定型材料厚板的专门功能，这适合于创建界面模型，用于研究粘着和润滑。

Amorphous Cell( 无定形模型搭建)

    Amorphous Cell 模块是一个采用蒙特卡洛方法搭建无定形模型的工具。它可用于搭建具有多种组分及不同配比的高分子共混模型、溶液模型、复合材料模型、固液/ 固气界面模型、孔道填充模型、向列型液晶模型等，对塑料、玻璃、食品、化工以及复合材料等领域的模拟工作具有重要的辅助作用。

Amorphous Cell允许你对复杂的无定型体系建立有代表性的模型，并对主要性质进行预测。通过观察体系结构和性质的关系，可以对分子的一些重要性质有更深入的了解，从而设计出更好的新化合物和新配方。可以研究的性质有：内聚能密度(CED)、状态方程行为、链堆砌以及局部链运动、末端距和回旋半径、X光或中子散射曲线、扩散系数、红外光谱和偶极相关函数等。Amorphous Cell的特征还包括提供：任意共混体系的建模方法（包括小分子与聚合物的任意混合）、特殊的产生有序的向列型中间相以及层状无定型材料的能力（用于建立界面模型或适应粘合剂及润滑剂研究需要）、限制性剪切模拟、研究电极化和绝缘体行为的Poling法、多温循环模拟以及杂化的蒙特卡罗模拟。Amorphous Cell的使用需要Discover分子力学引擎的支持。

在非晶态电池中，输入分子的自由度（如位置、方向和任何扭转）被逐个赋值。首先分配所有部件第一段的位置和方向，然后分配所有部件的第一个扭转，该扭转将定位第二段，依次穿过所有扭转，直到所有部件都已定位。

在分配一个新的位置、方向或扭转之前，非晶形单元将绘制出许多“候选”状态。每个候选人都将接受一系列的检查，例如相关的部分是否有密切的联系，和/或与系统中已经放置的部分（以及从一开始就存在的潜在框架）进行环戳。对于通过此检查的所有候选，将评估将相关段插入系统EI的能量。该能量是待放置段中原子与已指定位置段中所有原子之间所有非键相互作用的总和。

在评估了有效候选i的所有假设插入的能量Ei后，计算出相关的Boltzmann权重Wi，定义如下：



式中kb是玻尔兹曼常数，t是绝对温度。插入能量越高，ei，玻尔兹曼重量越低。

候选Pi的概率如下：将单个权重除以所有权重之和：



同样，插入能量越高，相对于其他候选项，EI的概率越低。

候选者的累积概率qi是通过以固定但非任意的顺序求和概率得出的：



提供初始条件q0=0。由此得出qm=1。

最后一步是从有效候选人中选出一名候选人，以提供该部分的最终位置。从0和1之间的均匀分布中画出一个随机数x。如果随机数介于qk-1和qk之间，则选择候选k。由于qi介于0和1之间，因此只要有候选人可供选择（即m>0），就可以保证给候选人。这种抽样方法的结果是，低能量位置的插入比导致高能量的插入更受欢迎，这正是玻尔兹曼分布所指示的。

Theodorou-Suter链生成方法试图满足这样一个要求，即初始配置是“典型”的，通过利用广泛接受的观点，即排除体积效应基本上不受全球范围内链的构型统计的影响，可以发现初始配置具有显著的概率。CTS。因此，它们被一个相互依赖的旋转异构态（RIS）模型很好地表示，原则上这可以作为在一个整体系统中产生链的基础。然而，不幸的是，一个分子的成对相互依赖的RIS描述并没有明确地禁止由多个主链键分离的原子重叠（一个结果是RIS理论不能预测静态结构因子s（k）在波矢量k的大值下的正确行为）。此外，在稠密系统中，RIS模型的直接应用对于控制父链与其图像之间的分子间重叠没有任何作用。Theodorou和Suter设计的方案克服了这些局限性，同时保留了RIS的优势，其描述如下：

首先，前三个链主链原子，加上前两个的所有吊坠原子，以某种随机方向放置在单元中。接下来，该链以键合方式以主干键逐步构造。对于键i旋转状态的每个可能选择，修正的条件概率计算如下：



式中，Δui（f）表示由骨架原子i+1加上骨架i的吊坠原子系统所产生的非键合相互作用能的增加。因子qi-1，i（f'，f）表示当已知键i-1处于状态f'时，在状态f中找到键i的条件概率。反过来，q可以用键和键对来定义，a先验概率，p，可以用RIS理论（Flory 1989，第三章）通过以下关系得到：



然后根据修改后的条件概率选择键I的状态（即，q重新规范化，并使用（0,1）上均匀分布的随机数来选择旋转状态）。请注意，非键合项Δui（可包括分子间和分子内的贡献）的包含意味着该方案并不简单地对应于独立的RIS结构的生成，随后施加周期性连续条件，正如有时被错误地建议的那样。相反，该方案试图至少部分考虑散装包装要求（见Theodorou和Suter，1985年和Theodorou，1985年，第259-263页）。

VAMP模块: VAMP模块是一款基于原子轨道线性组合方法的半经验量子力学程序，它省掉了许多不必要的原子轨道重叠积分，误差由经验参数和函数进行补偿。该模块提供半经验的哈密顿方法，包括MNDO、AM1和PM3法，三种方法的积分类型、元素适用范围和可计算的物理化学性质有一定的区别，用户要根据具体情况选择不同的计算方法。本次模拟过程适用VAMP模块对东曲2号镜煤大分子结构模型的化学键键长、键级和电荷布居数进行了计算。

作为 Accelrys 从头计算和分子动力学连接工具， VAMP 现在包含两个半经验方法——MNDO/d 和 AM1\*。AM1\*设计用来处理过渡金属元素。VAMP 在预筛选、fast geometry过渡态搜索计算方面是一个优秀的工具，可用于均相催化等许多科研领域。附加的过渡态搜索功能使确定合适的过渡态搜索初始结构变得容易。VAMP 是一个艺术级的半经验量子力学程序，用于模拟气相和溶液中的反应和性质。此程序已被优化的高度数值稳定和快速，即使对大分子系统的计算也十分有效。VAMP 在几何和过渡态优化和静电学方面有很大改进。它可以模拟溶解作用，计算偶极矩、极化率、电荷密度、静电势、热力学性质和 13C 化学位移等性质。

半经验的分子轨道程序，适用于有机和无机的分子体系。可快速计算分子的多种物理和化学性质，其计算的速度和精度介于基于力场的分子力学方法和量子力学的第一原理方法。快速的VAMP程序可以为DFT程序提供了良好的初始结构以便进行精确的结构优化。经DFT优化好的结构可以用VAMP来计算各种性质和光谱。VAMP还可以向分子动力学模拟提供参数。MS4.0 版本引入了ZINDO哈密尔敦函数，可计算包含过渡金属的有机金属体系的紫外光谱。

Vamp使用半经验计算来确定分子波函数（Pople和Beveridge，1970年和Stewart，1990年）。这种波函数可以用来推导分子性质，如能量、偶极矩等。

分子波函数，θ，是由分子自旋轨道组成的斯莱特行列式建立的，θi。这些由通常的LCAO方法描述，其中分子轨道是以原子轨道的线性组合形式获得的，fm：



在从头算理论中，这些原子轨道通常用高斯函数来描述，这使得对两个电子积分的计算更加简单和快速（Pople等人，1986年和Szabo和Ostlund，1989年）。

**4.2.2 Material studio力场简介**

Materials Studio 中提供COMPASS、UFF、Dreiding等核心力场以供模拟中使用。

Dreiding力场: Dreiding力场是Mayo、Olafson等人于1990年提出，该力场几乎可适用于各种分子体系，相对于那些适用范围十分有限的特殊力场[70]。Dreiding力场最大的特点就是可以对含有新元素的分子体系以及缺乏试验数据的化合物体系进行大胆的预测，也可以对这些体系进行能量组成、构型、动力学特征进行预测。Dreiding力场在预测由分子内相互作用力构成的高分子材料时比UFF力场更加准确可靠。

Dreiding forcefield

Dreiding力场的一般力常数和几何参数基于简单的杂交规则，而不是基于特定的原子组合。 Dreiding forcefield不会像UFF那样自动生成参数。相反，显式参数是通过基于规则的方法得出的。

功能形式

Dreiding forcefield是一个纯对角力场，具有谐波价项和余弦 - 傅立叶展开扭转项。伞形函数形式用于反演，其根据Wilson的平面外定义来定义。范德瓦尔斯相互作用由Lennard-Jones潜力描述。静电相互作用由原子单极子和屏蔽（距离依赖）库仑术语描述。氢键是由明确的Lennard-Jones 12-10电位描述的（Mayo等，1990）。

周期表的覆盖范围

Dreiding forcefield对有机，生物和主要无机分子具有良好的覆盖率。对于几何形状，构象能量，分子间结合能和晶体堆积，它只是中等精确。

Forcefield类型

输入Dreiding forcefield非常简单。 forcefield类型由最多五个字符的名称表示：

前两个字符是元素符号（例如，C\_表示碳，Sn表示锡）。

第三个字符（如果存在）代表杂交状态（例如，1 =线性，sp1; 2 =三角形，sp2; 3 =四面体，sp3;和R =参与共振的sp2原子）。

第四个字符（如果存在）表示隐含氢原子的数量（例如，C\_R2是具有两个隐含氢的共振碳）。

保留第五个字符（如果存在）以指示其他特殊特征（例如，H \_\_ A表示能够形成氢键的氢原子）。

UFF力场：该力场包含元素周期表中所有的元素的参数信息，因此该立场的使用范围很广泛，对许多的模型体系都十分有效，特别是对于缺乏特殊力场的体系预测效果很好。而Dreiding力场在预测由分子内相互作用力构成的高分子材料时比UFF力场更加准确可靠，两种力场各有优缺点。

环球场

Materials Studio包含Universal forcefield的完整实现，包括债券订单分配。 Materials Studio实施已经过严格测试，结果与该力场的已发表工作一致（Rappé等，1992; Casewit等，1992a和1992b;Rappé等，1993）。

参数生成基于物理上现实的规则。

功能形式

环球是纯粹的对角线，谐波力场。通过谐波项，通过三项傅立叶余弦展开的角度弯曲，以及通过余弦 - 傅立叶展开项的扭转和反转来描述键合拉伸。范德瓦尔斯相互作用由Lennard-Jones潜力描述。静电相互作用由原子单极子和屏蔽（距离依赖）库仑术语描述。

Forcefield类型

通用力场类型由一个或两个字符的元素名称表示，后跟最多三个其他字符：

前两个字符是元素符号（例如，N\_表示氮或Ti表示钛）。

第三个字符（如果存在）代表杂交状态或几何（例如，1 =线性，2 =三角形，R =参与共振的原子，3 =四面体，4 =正方形平面，5 =三角双锥体，6 =八面体）。

第四和第五个字符（如果存在）表示诸如氧化态的特征（例如，Rh6 + 3表示+3形式氧化态的八面体铑; H\_\_\_b表示乙硼烷桥接氢型; O\_3\_z是适合的骨架氧型用于沸石）。

周期表的覆盖范围

环球公司完全覆盖了周期表。 Universal适用于预测有机分子，主要无机物和金属络合物的几何结构和构象能量差异。建议用于有机金属系统和其他力场没有参数的其他系统。

参数

通用力场包括参数生成器，其通过组合原子参数来计算力场参数。因此，可以根据需要生成力场类型的任何组合的力场参数。

使用规定的一组方程（规则）组合原子参数，该方程组产生用于键合，角度，扭转，反转（即，平面外）和范德华力和库仑能量项的力场参数。有关更多细节，包括发电机方程式，请参阅Rappé等，1992。

虚拟原子用于复合并与显式参数相关联。

注意：要在使用Universal时获得正确的结果，请在强制键入结构之后和设置能量表达式之前计算分数键顺序。

在Universal Forcefield收取费用

Universal forcefield是与QEq电荷平衡法（Rappé和Goddard，1991）一起开发的。因此，强烈建议将此静电荷计算方法与Universal forcefield一起使用。有关QEq电荷平衡算法的更多信息，请参阅充电算法主题。

COMPASS力场：COMPASS力场是第一个将适用于有机分子体系的力场和适用于无机分子力场相统一的全新分子力场，该力场的适用对象包括有机小分子化合物、高聚物、金属离子和金属氧化物。COMPASS力场最突出的特点是可以在模拟研究原子水平的凝聚态分子体系的结构和热力学特征。

COMPASS是“Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomisitic Simulation Study”的缩写。它是一个支持对凝聚态材料进行原子水平模拟的功能强大的力场。它是第一个由凝聚态性质以及孤立分子的各种从头算和经验数据等参数化并验证的从头算力场。使用这个力场可以在很大的温度、压力范围内精确地预测出孤立体系或凝聚态体系中各种分子的构象、振动及热物理性质。在COMPASS力场地最新版本中，Accelrys加入了45个以上的无机氧化物材料以及混合体系（包括有机和无机材料的界面）的一些参数，使它的应用领域最终包含了大多数材料科学研究者赶兴趣的有机和无机材料。你可以用它来研究诸如表面、共混等非常复杂的体系。COMPASS力场是通过Discover模块来调用的。

COMPASS力场

COMPASS（用于原子模拟研究的凝聚相优化分子势）代表了力场方法中的技术突破。它是第一个从头算力场，能够准确和同时预测各种分子的气相特性（结构，构象，振动等）和凝聚相特性（状态方程，内聚能等）和聚合物。它也是巩固有机和无机材料参数的第一个高质量力场。

参数

COMPASS是一个从头开始的力场。大多数参数是基于ab initio数据导出的。通常，参数化过程可以分为两个阶段：从头算参数化和经验优化。

在第一阶段，参数化集中在部分电荷和价态参数上。使用从头算静电电位得到原子部分电荷。为了确保可转移性，使用了受约束的ESP方法。使用CFF ab initio参数化技术导出化合价参数。用于确定价数参数的ab initio数据包括总能量以及相对于原子的笛卡尔坐标的总能量的一阶和二阶导数。此时，将Lennard-Jones 6-9和其他范德瓦尔斯参数设置为取自CFF力场的初始值。

在第二阶段，重点是优化力场以与实验数据产生良好的一致性。基于气相实验数据调整一些关键的价态参数。更重要的是，范德瓦尔斯参数经过优化以适应凝聚相特性。对于共价分子系统，这种改进是基于液体的分子动力学模拟实现的;对于无机系统，这是基于晶体的能量最小化。 Lennard-Jones 6-9参数基于液体的分子动力学模拟进行精制，随后将计算结果与实验数据进行比较。

对于化合价参数，计算以下属性：

分子结构

分子偶极矩

振动频率

构象能量

通过计算和比较实验温度和压力下分子液体的两种物理性质，优化了Lennard-Jones 6-9参数：

液体密度

液体凝聚力

验证

共价分子的参数已经使用各种计算方法进行了彻底验证，包括液体，晶体和聚合物的广泛分子动力学模拟（Sun，1998; Sun等，1998; Rigby等，1998）。分子动力学可以准确地预测这种系统的内聚能和状态方程（PVT行为）。分离地计算分子的分子内特性。对于分子液体，计算内聚能和平衡密度以确定范德瓦尔斯Lennard-Jones 6-9函数。对于无机材料，基于能量最小化方法进行COMPASS的验证。

适用性

COMPASS力场在共价分子中具有广泛的覆盖范围，包括最常见的有机物，小的无机分子和聚合物。对于这些分子系统，COMPASS力场已经参数化，以预测分离和凝聚相中分子的各种性质。这些性质包括分子结构，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。 COMPASS开发使用各种非共价模型将覆盖范围扩展到包括无机材料：金属，金属氧化物和金属卤化物。其中一些材料已经参数化。 COMPASS能够预测各种固态特性：晶胞结构，晶格能，弹性常数和振动频率。有机物和无机物的参数组合使得研究界面和混合系统成为可能。

覆盖范围和限制

根据参数化和验证工作的程度，COMPASS有两个级别的准确性。下表中的A组包括最常见的有机分子，常见聚合物和小气体分子。这些都经过充分参数化和严格测试。使用高水平ab initio计算得出参数，并进行优化以适应气相和凝聚相的实验数据。 B组包括无机材料，包括金属，金属氧化物，金属卤化物和沸石。这些参数化和验证方式略有不同。最显着的差异是没有考虑无机材料的温度效应，即参数化和验证基于零温度能量最小化计算而不是有限温度MD模拟。

用于表示共价模型的能量表面的表达式在Consistent forcefields主题中描述。离子和半离子模型如下所述。





由于煤内部结构中存在着较多分子间作用力，Dreiding力场在预测由分子内相互作用力构成的分子体系时比UFF力场和COMPASS力场更加准确可靠，因此本文所进行的分子力学和动力学模拟以及量子力学模拟均选用Dreiding力场。

## 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 CHNMRPRO中将构建好的大分子结构模型的.sk2文件转换为.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。分子力学模拟采用Modules栏中的Forcite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号镜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号镜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号镜煤大分子结构模型在经过分子力学、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) | | |
| EB | EA | ET | EI | EH | Evan | EE |
| 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号镜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EB由2296.98 kcal/mol下降为106.86kcal/mol，范德华能Evan由7567.06kcal/mol下降为448.59kcal/mol，而对于扭转角能ET则由131.49kcal/mol增加到184.24kcal/mol，键角能EA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EI和电子能EE对分子结构影响很小所以几乎不会有变化。

## 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 for asphaltene

由前人研究[]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并不是分字结构的密度，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号镜煤的密度在小于1.2 g/cm3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0.95g/cm3时系统的总能量开始增大，并且在密度为1.80g/cm3时系统的总能量达到最大值。在密度为1.2 g/cm3到1.55 g/cm3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 g/cm3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 Å\*14.1 Å\*14.1 Å。



图4-5 周期边界条件下模型的能量最优几何构型

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

图4-5的立体模型为东曲2号镜煤大分子结构模型，在密度为1.45g/cm3时添加的周期边界条件，大分子结构模型在密度为1.45g/cm3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 | | |
| EB | EA | ET | EI | EH | Evan | EE |
| 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EB由106.86 kcal/mol降低到了87.25 kcal/mol，范德华能Evan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EA由103.91 kcal/mol增加到207.87 kcal/mol；键扭转能ET由184.24 kcal/mol增加到389.65 kcal/mol、键反转能EI由4.92 kcal/mol增加到56.41 kcal/mol、氢键能EH由0 kcal/mol增加到-0.22 kcal/mol，这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，造成了这几种能量增大。

## 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(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，可以从介观层面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，本论文通过量子化学模拟的到东曲2号镜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。

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 | 2.45 | 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 | 1.49 |
| C18-C13 | 2.44 | 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 | 1.49 |
| C19-C17 | 1.42 | C65-C63 | 1.49 | C105-C104 | 1.40 | C152-C150 | 1.53 |
| 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 | 2.47 | 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 | 2.43 | C71-N70 | 1.39 | C111-C117 | 2.46 | 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 | 2.44 | C161-C160 | 1.40 |
| C30-C29 | 1.43 | C74-C76 | 2.48 | 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 | 2.44 | 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 | 1.23 |

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。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。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。

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 | 1.43 | C47-C46 | 1.32 | C90-C84 | 1.32 | O133-C9 | 1.43 |
| C4-C1 | 1.42 | C48-C47 | 1.37 | C91-C90 | 0.98 | C134-C41 | 1.21 |
| C4-C3 | 1.25 | C49-C47 | 1.45 | C92-C91 | 1.36 | C136-N135 | 1.22 |
| C5-C10 | 1.46 | C50-C49 | 1.35 | C93-C92 | 0.98 | C137-N135 | 1.23 |
| C6-C5 | 1.24 | C51-C48 | 0.99 | C93-C85 | 1.34 | C138-C106 | 1.22 |
| C6-C8 | 1.39 | C52-C51 | 1.32 | C94-C90 | 1.20 | C139-C106 | 1.23 |
| 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 | 0.97 |
| C10-C9 | 1.25 | C56-C55 | 1.20 | C96-C97 | 1.30 | C143-C46 | 1.42 |
| 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 | 0.98 |
| 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 | 1.28 | 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 | 1.37 | 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 | 1.26 | 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 | 1.39 |
| C37-C34 | 0.97 | C82-C88 | 1.16 | 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 | 0.98 |
| 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 | 1.15 |

由东曲2号镜煤的原子成键的键长和键级分布表4-3与表4-4可知，

*表5-3和5-4为沥青质模型中碳原子成键的键长和键级分布，化学键类型包括芳香结构单元中的C=C键和脂肪烃中的C-C键，结构中键长比较大的化学键是C99-C68、C161-C92、C176-C122、C155-C154，分别为1.535 Å、1.525 Å、1.522 Å和1.520 Å，键级分别为0.955、0.966、0.971、0.976。对比结构模型中的原子编号发现这四个化学键均是环烷烃中的C-C键，较长的键长和较小的键级表明其键能较小，化学活性较高，容易被溶剂分子破坏断裂。*

*C108-C163、C166-C155、C19-C189是与环烷烃相连接的甲基C-C键，键长分别为1.522 Å、1.513 Å、1.517 Å，键级范围为0.989~0.9780。C169-C84、C143-C158、C145-C159是与苯环相连的甲基C-C键，键长分别为1.484 Å、1.480 Å和1.481 Å，键级分别为0.999、1、1。C153-C165是与吡啶环相连的甲基C-C键，其键长为1.499 Å，键级为0.983，上述三类C-C键由于与其相连的化学基团不同造成其键长和键长差异较大，三类C-C键键长排序为与环烷烃相连的甲基键>与吡啶环相连的甲基键>与苯环相连的甲基键，键级排序为与苯环相连的甲基键>与吡啶环相连的甲基键>与环烷烃相连的甲基键。表明苯环能够降低与之相连的脂肪烃的化学反应性，起到了稳定结构的作用。*

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 oeder parameter of C=O、C-O and C-N in asphatene 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 | 1.43 | C71-N70 | 1.39 | 1.37 |
| O170-C167 | 1.38 | 1.39 | C136-N135 | 1.36 | 1.22 |
| O179-C114 | 1.38 | 1.27 | C137-N135 | 1.36 | 1.23 |
| O181-C153 | 1.23 | 1.15 |  |  |  |

*表5-5为沥青质中杂原子与碳原子形成的化学键，成键类型包括C=O、C-O和C-N键，O22-C16、O104-C102、O168-C101和O120-C107为脂肪烃中共轭结构的碳原子与氧原子形成的C=O键，四个化学键的键长均在1.23 Å左右，键长分布范围为1.233~1.236，键级分布范围为1.884~1.912，而脂肪烃中C-C键的键长为1.5 Å左右，键级仅为0.96左右，较短的键长和较大的键级决定了羰基C=O键化学性质很稳定，在煤变质过程中不容易被破坏，因此羰基在煤中分布范围很广，存在于从泥炭至无烟煤的整个煤变质作用过程。*

*O124-C90和O124-C113为沥青质模型中连接两个苯环的C-O键，其键长低于氧原子和脂肪碳原子形成的醚氧基C-O键，且键级较高，因此分析可知与苯环碳原子相连的C-O键稳定性高于与脂肪脂碳原子形成的C-O键，在溶剂抽提过程中此类C-O键不容易容易断裂。*

*O175-C134为氧原子与苯环中碳原子形成的酚羟基C-O键，其键长为1.375 Å，键级为1.121，沥青质中羰基C=O键的键长为1.23 Å左右，对比可知酚羟基C-O键键长小于脂肪烃中的醚氧基C-O键，但大于羰基中的C=O，因此可以推测三种含氧官能团的化学稳定性排序为羰基>酚羟基>醚氧键，酚羟基中C-O键结构比较稳定，表现为酚羟基在煤中的分布范围比较广，包含从泥炭至烟煤的整个变质阶段。*

*N135-C131、N135-C136、N186-C185和N186-C188是吡咯环中的共轭碳原子与氮原子形成的C-N键，其键长范围为1.393~1.405 Å，键级分布范围为0.984~1.212，N152-C149为吡啶环中碳原子与氧原子形成的C-N键，键长为1.35 Å，键级为1.4，由此可知吡啶环中的C-N键稳定性高于吡咯环中的C-N键，这是由于吡啶环具有六元环结构相较于吡咯环的五元环结构氮共轭程度更高。*

*C95-C96、C79-C78和C106-C104是苯环中的C=C键，键长范围为1.385 Å~1.388 Å，键级分布范围为1.42~1.44，这类化学键键长较短，且键级较大，表明其化学性质很稳定，反应过程中很难被破坏。C14-C17、C28-C26、C52-C47为苯环中的C-C键，其键长与C=C键相差不大，但键级明显小于C=C键，表明苯环中C-C键的化学活性高于于C=C键。*

*C193-C136、C182-C210、C205-C202为脂肪烃边缘的甲基C-C键，其键长分别为1.518 Å、1.513 Å、1.521 Å，键级分别为0.978、0.976、0.979，C146-C145、C200-C201、C149-C146是与苯环相连的环烷烃中的C-C，键长分别为1.524 Å、1.533 Å、1.54 Å，键级分别为0.975、0.965、0.956，表明环烷烃中的C-C键的化学活性高于脂肪烃边缘的甲基C-C键。由此可以推测脂肪烃中碳原子交联程度较大的部分键长较大，化学活性较高，长链脂肪烃的化学活性大于短链脂肪烃，C-C键的键能随着脂肪链长度增加而减小，在溶剂萃取过程中长链脂肪烃C-C键最容易被溶剂分子破坏断裂，使小分子化合物从煤大分子网络结构中脱落。*

*C30-C32、C29-C33、C184-C183均是残煤模型中与羰基中的碳原子相连的C-C键，其键长分别为1.503 Å、1.509 Å、1.503 Å，键级分别为0.933、0.907、0.922，而结构中远离羰基的环烷烃C-C键键级为0.96左右，键长为1.5 Å左右，两种C-C键键长一致，但是与羰基相连的C-C键键级和键能更小，因此化学性质不稳定，容易发生断裂。表明羰基中的氧原子能够影响周围脂肪烃碳碳单键键能大小，使其化学反应性增强。*

*由表5-8可知残煤模型中5个C=O键的键长分布范围为1.232 Å ~1.237 Å，键级为1.9左右，吡啶环上的C-N的键长为1.39 Å，键级为1.2，吡咯环上的C-N的键长为1.35 Å左右，键级为1.5左右。O19-C18为残煤模型中的酚羟基，其键长为1.378，键级为1.052，其键长大于羰基中的C=O键，因此化学活动性更高*。

**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，*将分子轨道理论所获得的波函数转化为直观的化学信息，从而研究分子中电子的转移、分子的极性化学键的类型和强度等。*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 residue model

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 原子编号 | 原子类型 | 电荷数目 | 原子编号 | 原子类型 | 电荷数目 | 原子编号 | 原子类型 | 电荷数目 | 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 | -0.19 | 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 | -0.05 | 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 |

*由表5-9和表5-10可知，脂肪烃中的碳原子大多带有数目较多的负电荷，而芳香碳原子多数带有负电荷并且电荷数较少，个别芳香碳原子带有正电荷，表明脂肪碳原子的化学活性高于芳香结构中的碳原子。*

*O、N原子对周围碳原子电荷布局数影响较大，氧原子的电负性大于碳原子，与氧原子相连的碳原子电荷向氧原子转移，表现在与羰基氧原子相连的脂肪碳原子和酚羟基碳原子相连的芳香碳原子均带有正电荷。*

*吡咯环和吡啶环中与氮原子相连的芳香碳原子电负性增加，脂肪结构中甲基、亚甲基等边缘碳原子带有数目较多的负电荷，表明脂肪结构边缘碳原子的化学活性较高，容易发生化学反应，多数芳香碳原子带有数目较少的负电荷因而化学性质很稳定。*

# 第五章 东曲2号镜煤热解模拟

本论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动态更新分子内各个原子问的连接性，可模拟体系中各原子间化学键的断裂和生成随时间的演变，能够模拟过程中的化学反应并且ReaxFF MD的能够处理较大体系及凝聚相中的化学反应过程，且无需预先定义反应路径。除此之外，本论文还讨论了TG/MS热解试验过程中的热失重特征及CH4、H2的生成特征。

## 5.1 模拟条件设置

**5.1.1基于ReaxFF反应力场的热解模拟**

为研究温度等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 MD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[17-21]下进行。

等温条件下的模拟过程分为五步：（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，时间步长为0.1fs，反应时间为10ps，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（图5-1\_d），设置模拟温度为300K，模拟步数为40000steps，时间步长为0.25fs，温度阻尼常数为0.1ps，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，模拟步数为40000steps，时间步长为0.25fs，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，时间步长为0.25fs，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。



(a)



(b)





(d)

(c)



(e)

图5-1 模拟过程中的基础关键步骤及分子状态

Fig. 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，时间步长为0.1fs，反应时间为10ps，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，模拟步数为40000steps，时间步长为0.25fs，温度阻尼常数为0.1ps，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，设置模拟温度为300K，模拟步数为40000steps，时间步长为0.25fs，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

Table5-1 Setting Conditions of Temperature Increase under Different Temperature Increase Rates

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 升温速率/时间尺度 | 模拟时间/ps | 时间步长/fs | 模拟步数/steps | 升温速率/空间尺度 |
| 5K/ps | 320 | 0.25 | 1280000 | 0.00125K/step |
| 50K/ps | 32 | 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， 通过使用此试验仪器提供的TG/STA-QMS 联用系统，同时可以得到试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，从而对逸出的气体进行定性鉴别及定量分析，对实验样品的热解反应机理进行比较深入的研究。

STA 449F3热分析仪的操作规程如表5-2：

表5-2 STA 449F3热分析仪操作规程

Table5-2 Operating regulation of STA 449F3 thermal analyzer

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 操作步骤 | 标注 | 操作规程 | |
| 操作条件 | 1 | 基本条件 | 温度恒定，电源稳定220V，16A。 |
| 2 | 保护气体  (Protective) | 保护气体输出压力应调整为<0.05Mpa，流速恒定为20ml/min。开机后，保护气体开关应始终为打开状态。 |
| 3 | 吹扫气体 | 使用压力为<0.05Mpa，一般情况下为60ml/min。 |
| 4 | 恒温水浴 | 一般情况下恒温水浴水温调整为至少比室温高出2-3°C。 |
| 样品  测试  程序 | 1 | 开机 | 打开恒温水浴、STA449F3 主机与计算机电源，预热2-3 小时后，进入Proteus 软件开始测量准备。 |
| 2 | 气体 | 确认测量所使用的吹扫气情况，并调节好压力、流量。 |
| 3 | 放置样品 | 首先进行样品制备，先将空坩埚放在天平上称重，清零，随后将样品加入坩埚中，称取样品重量。 |
| 4 | 基线测量 | 点击测量软件“文件”菜单下的“新建”，选择“修正”测量模式，按提示设定所需的条件。 |
| 5 | 程序设置 | 打开基线文件，选择“修正+样品”测量模式，按照相应的步骤提示填写详细的样品信息。 |
| 6 | 开始 | 开始测量。 |
| 7 | 结束 | 测量结束后打开分析软件对曲线进行分析。不要关闭水浴及主机电源，待炉体自然冷却到室温后，取出坩埚并进行清洁。 |
| 注意  事项 | 1 | 保持样品坩锅的清洁，应使用镊子夹取，避免用手触摸。 | |
| 2 | 在测量的温度范围内，保证测试的样品及其分解物绝对不能与样品坩锅、样品支架或热电偶发生反应。如不确定请使用其他单独的炉子试烧。 | |
| 3 | 应尽量避免在仪器极限温度（1400°C）附近进行长时间恒温操作。 | |
| 4 | 试验完成后，必须等炉温降到150°C以下后才能打开炉体。 | |
| 5 | 仪器的最大升温速率为50K/min，最小升温速率为0.1K/min，一般使用的升温速率为10K/min 到 30 K/min。 | |

## 5.2 等温条件下热解模拟

**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[1]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试验温度（500-1100℃）高出很多的温度，使得大部分反应都可在接受的模拟时间内完成。参考Jiang D[2]、Desai T G[3]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号镜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。



1. 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

煤的热解在本质上是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。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，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，使化学键受外部的能量的作用变得容易断裂，在系统内部的热解反应也会越彻底，系统内部最终的自由熵也越来越大。

**5.2.2 等温热解过程中的能量变化特征**

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，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

由密度泛函数理论[]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。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动能为温度的函数，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，所以由图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[]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[]。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[]，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，所以图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

根据能量最低原理[]，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。从图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。从图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 不同温度条件下主要产物的生成**



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甲烷的反应；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分子的[键能](https://www.baidu.com/s?wd=%E9%94%AE%E8%83%BD&tn=SE_PcZhidaonwhc_ngpagmjz&rsv_dl=gh_pc_zhidao)是1652KJ/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](https://www.baidu.com/s?wd=%E9%94%AE%E8%83%BD&tn=SE_PcZhidaonwhc_ngpagmjz&rsv_dl=gh_pc_zhidao)是1072KJ/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故有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436KJ/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号镜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 升温速率为500K/ps时的热解规律**



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，耗时间短的特点。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。

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** | **Epotential** | **Ebond** | **Etors** | **Evdw** |
| **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H2、CO和CH4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\*C174H148N2O5），气相产物H2、CO和CH4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，H2、CO和CH4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 升温速率为50K/ps时的热解规律**



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。

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 rate

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **模拟状态** | **Epotential** | **Ebond** | **Etors** | **Evdw** |
| **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 Rising Rate

对比表5-3和图5-15，从表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 Rising 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，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 升温速率为5K/ps时的热解规律**



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

从图5-17可以看出明显的CH4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。

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 rate

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **模拟状态** | **Epotential** | **Ebond** | **Etors** | **Evdw** |
| **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 Rising 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5-16 升温速率为5K/ps时反应系统各种分子时间变化曲线图

Fig.5-17 Curve Charts of Various Molecule of Reaction System with Time at 5K/ps Temperature Rising 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，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。这样可以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5-17 TG/MS中样品失重及失重速率曲线

Fig.5-17 Sample weightlessness curve and weightlessness rate curve of TG/MS

由图5-17可以看出，样品的失重从40℃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200℃之前样品处在脱气脱水阶段，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200℃至550℃摄氏度之间发生的反应主要有解聚、热解反应，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%；随后在300℃时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10.22%；在550℃之后直至反应结束会发生缩聚反应，在此阶段中半焦性物质会继续固化为焦炭，同时会发出大量的煤气，样品的相对密度因为这两种作用会变大，从而形成肉眼可见的块状物质，在此阶段中失重约为9.14%。

从40℃到1000℃的失重过程中，样品的总质量共损失19.18%，在200℃到550℃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，说明样品中的惰质组成分很高，印证了变质程度较高的结论。

**5.4.2 CH4与H2产物分析**



图5-18 TG/MS中样品热解过程中CH4逸出速率曲线

Fig. 5-18 Methane emission rate curve during pyrolysis of samples of TG/MS

样品的热解过程中主要有三类反应产生CH4，（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5-18可以看出CH4析出过程，从410℃开始CH4析出，随后速率逐渐增大，直至550℃时增至最大后一直减小。CH4析出量为最大时温度550℃大于最大失重速率时所对应的温度510℃，原因可能为煤中桥键断裂生成自由基在550℃时达到最大值，随后急剧下降生成大量氢气与活性半焦发生加氢反应生成CH4。



图5-18 TG/MS中样品热解过程中H2逸出速率曲线

Fig. 5-18 Hydrogen emission rate curve during pyrolysis of samples of TG/MS

样品的热解过程中主要有四类反应产生H2，（1）热解过程刚开始时的温度较低，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℃至430℃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℃至500℃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529℃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500℃至630℃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630℃以后。

## 5.5 东曲2号镜煤的热解模拟反应机理

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。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试验结束。

煤在热解时的产物与煤中的元素直接相关，产物中的NOx、H2S、SO2、HCN等产物与煤中的杂原子直接相关。TG/MS热解试验可以通过热解质谱联用分析热解逸出产物，基于ReaxFF的热解模拟试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如东曲2号镜煤中的羟基(-OH)和羰基(C=O)。煤热解过程中的主要产物H2主要为系统内的氢自由基相互反应与分子内部的脱氢反应产生的氢离子结合生成H2，与煤层气[]相关的主要组成成分CH4、CO相近，本文研究CH4与CO的产生机理。

**5.5.1 CH4的产生机理**

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。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5-19所示。

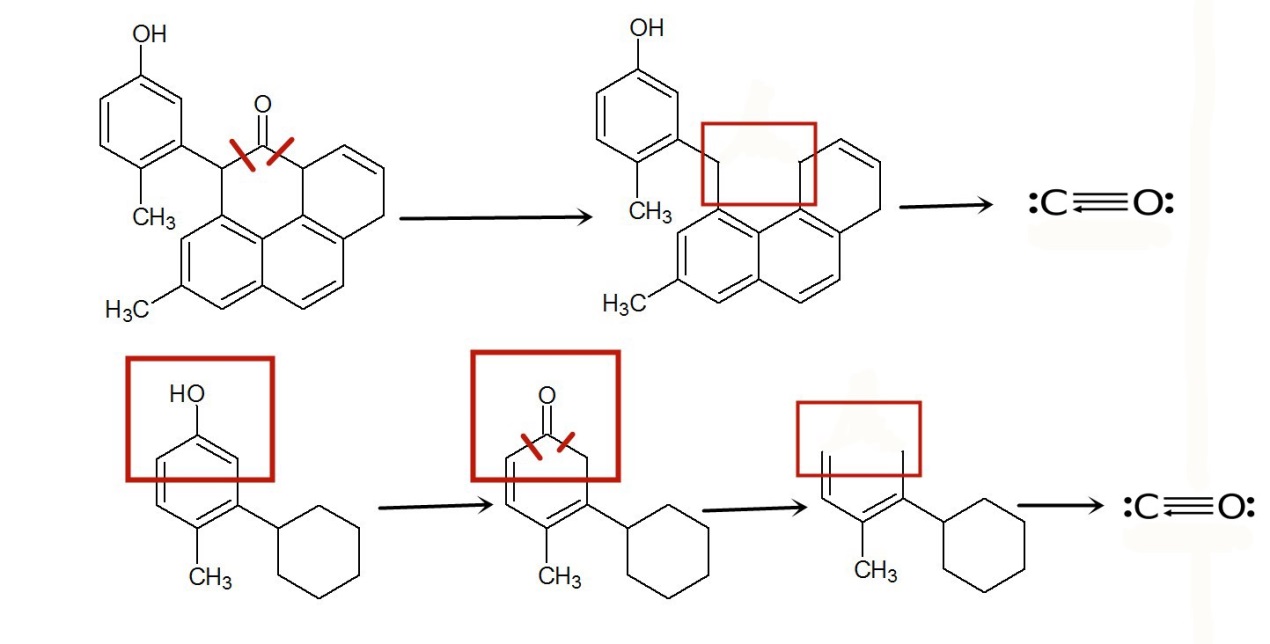


5-19 CH4的四种生成过程

Fig.5-19 Four Formation Processes of CH4

**5.5.2 CO的产生机理**

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。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号镜煤中没有呋喃，所以本论文不做考虑。CO的生成过程如图5-20所示。



5-20 CO的两种生成过程

Fig.5-20 Two Formation Processes of CO