**分 类 号 密 级**

太原理工大学

硕 士 学 位 论 文

东曲2号煤大分子结构模型及其

题 目热反应性研究

**Macromlecular Structural Model and**

**Thermal Reactivity Study of**

英文并列题目 **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

学位授予单位：太原理工大学

论文提交日期 2019/05

地 址： 山西·太原

太 原 理 工 大 学

东曲2号煤大分子结构模型及其热反应性研究

**摘 要**

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，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。

本论文以东曲2号镜煤作为研究对象，利用工业分析和元素分析测的其样品中的煤的水分(Mad)、平均灰分产率(Ad)、挥发分(Vdaf)以及C、H、O、N和S的含量，利用VERTEX70红外光谱仪，D/Max-RINT2500型X射线多晶衍射仪，ES2CALAB250型X射线光电子能谱仪，Varian INOVA300型超导核磁共振仪分别测得测得表征煤结构的FTIR、XRD、XPS、13C-NMR数据，通过数据分析软件Origin7.5、ACD/C-NMR、gNMR进行东曲2号镜煤的大分子结构模型的构建，利用材料分析软件Materials Studio对大分子结构模型进行分子力学与动力学、量子化学模拟，利用基于[蒙特卡洛模拟](http://www.fermitech.com.cn/wiki/doku.php?id=adf:reaxffmodule)的ReaxFF反应力场模拟大分子结构模型在介观尺度下的化学反应，以及有关的热力学、动力学及模拟热解产物的性质。最后通过与利用STA449 F3-QMS403 D的热分析-四级杆质谱仪对样品进行的热解试验结果进行对比分析，在模拟层面与热解试验进行了系统的研究，主要内容如下：

1、利用Zeiss Axioskop 40A型显微镜对东曲2号镜煤的镜质体进行反射率测定，可得Romax=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号镜煤的结构利用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0.67；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基本吻合。

3、对东曲2号镜煤利用表征进行大分子模型构建，利用 ACD/C-NMR软件对样品的初始化学结构模型13C-NMR谱进行了模拟对比，将模拟谱图和实验谱图的对比后将初始化学结构模型进行修正，得到了和实验结果拟合较好的大分子结构模型。

4、采用分子力学和分子动力学方法在材料分析软件Materials Studio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，桥键和脂肪烃发生了很大扭转，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。同时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/cm3。

5、在Materials Studio中的VAMP模块计算了大分子结构模型的键长、键级和电荷布居数作为主要结构参数，通过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。

6、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，在不同的温度下，模拟体系内的总分子数、总能、势能、键能、旋转能以及范德华力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、旋转能以及范德华力能的变化程度越来越大。

7、TG/MS热解试验中以热解主要产物甲烷为例，通过分析煤热解中主要有三类反应产生甲烷，甲烷自由基是由长链脂肪烃类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；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；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。

关键词：东曲2号镜煤，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，TG/MS

MACROMLECULAR STRUCTURAL MODEL AND

THERMAL REACTIVITY STUDY OF

DONGQU No.2 COAL

**ABSTRACT**