# 第一章 绪论

## 1.1中国炼焦煤资源利用现状

能源是人类赖生存和持续发展的重要物质基础，煤炭是化石燃料范畴内重要的一块拼图。近五年来，中国的能源消费和生产增速都远低于近期历史平均水平，但中国仍主导着世界煤炭市场，并在本国能源结构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。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年以来中国煤炭资源储量统计和中国的煤炭资源使用统计情况

表1 2013-2017年中国煤炭资源储量统计

Table1 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 | 14842.9 | 4.5 | 673.0 | 29.2 | 36500 | 29.0 |
| 2014 | 15317.0 | 3.2 | 561.0 | -16.7 | 38000 | 29.6 |
| 2015 | 15663.1 | 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：[国土资源部矿产资源储量司等](http://xueshu.baidu.com/s?wd=author%3A%28%E5%9B%BD%E5%9C%9F%E8%B5%84%E6%BA%90%E9%83%A8%E7%9F%BF%E4%BA%A7%E8%B5%84%E6%BA%90%E5%82%A8%E9%87%8F%E5%8F%B8%E7%AD%89%E7%BC%96%E5%86%99%29%20&tn=SE_baiduxueshu_c1gjeupa&ie=utf-8&sc_f_para=sc_hilight%3Dperson).中国矿产资源报告(2014-2018)

表2 2013-2017年中国的煤炭资源使用统计

Table2 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–用任何一年年底所剩余的储量除以该年度的产量，所得出的计算结果即表明如果产量继续保持在该年度的水平，这些剩余储量可供开采的年限。

(2) 无烟煤和烟煤储量、次烟煤和褐煤储量及总计的单位都为：百万吨

(3) 数据来源：BP世界能源统计年鉴(2014-2018)

中国是世界上最大的煤炭生产国和消费国，煤炭在未来相当长的一段时间内仍将是我国能源的主化。煤热解是煤转化过程中的初始阶段，研究煤的热解巧为对后续转化有着重要的作用。但煤热解是自由基驱动的反应，反应快速，难以用实验手段原位检测到自由基的变化情况和反应机理。近几年，分子模拟的方法被广泛用于物理、化学、生物和材料科学中，为从分了角度探索煤热解的反化机理提供了一个新的视角。

在诸多分子模拟方法中，ReaxFF力场通过键级来描述体系中的成键和断键，ReaxFF MD结合可以模拟较大的体系（~1000原子），且不需要对反应路径进行事先的定义，有潜力成为研究复杂煤热解及其它类煤化系热解的强有山工具。本论文巧先基于高性能计算方法进一巧提升了化学反应分子动力学ReaxFF MD在桌面计算机上的性能，为快速模拟更大规模的煤热解体系提供了有力的计算程序系统；其次构建了多种大规模的煤模型，并对所构建模型进行了多种模拟条件下的热解研究，探索了不同因素对煤热解行为的影响；最后将ReaxFF MD模拟从煤热解体系扩展到类煤体系，即纤维素的热解研究中。

能源是人类赖生存和持续发展的重要物质基础。目前世界能源消费均化石燃料为主。煤炭，作为主要的矿物能源和化工原料，在工业发展中发挥着不可替代的作用。煤炭热加工是当前煤炭加工中最重要的工艺，如大规模的炼焦工业。含碳物料在隔绝空气的条件下受热分解形成固体高碳物质的过程统称为炭化或热解，以煤为原料的干溜过程习惯上称为煤焦化或煤干馈，以生产焦炭、煤气和化工产品为目的的煤干饱又称为炼焦。

焦炭广泛用于高炉炼铁、气化和有色金属冶炼等方面，其中高炉用焦量约占焦炭总产量的90%以上。焦炭的质量直接影响到炼铁的质量。随着高炉大型化以及高压喷吹技术的发展，对焦炭的质量要求日益严格。焦炉生产能耗极大，污染排放极为严重，使研巧者逐渐意识到系统的研究对整个炼焦工艺的必要性。通过炼焦过程的基础研究，可以为实际工艺提供指导，以达到提高焦炭生产率，稳定焦炭质量，降低生产能耗，减少环境污染的目的。

煤的热解是煤转化过程中的第一步，对煤的后续转化（气化、液化、燃烧和焦化等）有着重要的影响，煤的热解与煤的热加工技术极为密切，取得的研究成果对煤炭热加王有直接的指导作用。热解相关研究可指导炼焦工业正确选择原料煤，探索扩大炼焦用煤的途径，从而确定最佳工艺条件，提高产品质量。

煤结构和反应性的研究对优化现有煤转化工艺操作，开发新的煤转化工艺都至关重要，但是，由于煤组成元素的复杂性和由变质环境、变质程度及成煤物种不同引起的煤种多样性，给煤结构和反应性的研究带来了巨大困难。虽然从上世纪初就开始对煤成分和结构进行研究，而且伴随着科技的进步，一系列先进的技术和仪器，如TG、GC/MS、NMR、HRTEM、XRD、XPS和FT化等均可用于煤结构和热解反应性的研究上，但是截至目前，对煤的物理结构、化学结构及热解过程的认识仍然存在较多的疑问。

随着计算机和模拟手段的发展，研究者们开始尝试从微观尺度对煤的物理化学性质进行研巧，探讨煤热解过程中所表现的内在机理，为煤转化新工艺的开发提供理论支持。煤热解气体产物，如H2、CH4、CO、CO2H2S和HCN等的形成与特定官能团或煤结构有关，因此借助基于反应力场的分子动力学模拟，可以更深入探究煤的热解反应机理。

1.2 煤大分子结构及分子模拟

煤炭作为重要的一次性能源燃料，与人们的日常生活息息相关，探讨研究煤的结构与组成至关重要，也是充分认识、了解煤的基础。为了提高煤炭的资源利用率，人们从上世纪20年代就开始研究煤的分子结构与组成[4]，之后煤结构的研究不断发展。1942年Fuchs[5]第一次将煤大分子结构模型的概念引入到煤结构研究中，并且建立了了第一个煤结构模型，Fuchs模型（如图1-1）是20世纪50年代最具代表性的煤化学结构模型，该模型由数量较多的蜂窝状缩合芳香环和其周围的含氧官能团所组成，为之后煤结构模型的发展打下了坚实的基础。

1959年和1960年Given先后在Nature[6]杂志和Fuel[7]杂志上发表了两篇有关于煤结构模型的研究论文，提出了著名的Given煤大分子结构模型。该模型中氮原子以吡啶环的形式存在，含氧官能团有羰基、羟基、醌基等，这一模型正确反映了年轻烟煤中所没有缩合程度较大的芳香环，分子呈线性排列，虽然该模型不能代表煤的真实模型但仍被广大学者所赞同。



图1-1 Fuchs模型

Figure 1-1 Fuchs model



图1-2 Given模型

Figure 1-2 Given model

20世纪70年代Wiser模型[8]被认为是比较全面合理的煤化学模型，模型中包含了1~5个芳香环结构，连接芳香结构单元之间的桥键主要是短链烷烃、醚键等弱键，该模型的缺点是没有考虑到结构模型的立体型与各官能团之间的和谐性。1976年Wender[9]提出了褐煤的结构模型，该模型阐述了随着煤变质程度的增加煤体内部结构的变化。本田模型[10]是最早考虑到煤中小分子化合物的煤化学结构模型，在该模型中主要缩合芳环为菲环，芳环之间以次甲基链连接，模型中氧元素以多种不同的官能团形式存在，但是没有添加硫元素和氮元素。



图1-3 Wiser模型

Figure 1-3 Wiser model

到了20世纪90年代煤化学结构模型的研究受到越来越多学者的重视，这一时期许多不同类型的煤化学结构模型被构建出来。1996年Shinn[11]在一次会议中提出了次烟煤的Shinn模型又被称为煤的反应结构模型，该模型的分子式为C661H561N4O74S6，相对分子量很大，模型中包含的氧原子较多，芳香结构以2~3个苯环的缩合芳环为主，结构之间以桥键连接，多数桥键是亚甲基和醚氧基。该结构假设缩合芳环由较短的脂肪烃和醚氧基相连形成大分子网络，小分子化合物镶嵌于大分子网络的孔隙之中，可通过溶剂溶解抽提出来。1981年Spiro[12]利用四个已有的煤结构模型（Wiser模型、Given模型、Solomon模型和Wender模型）构建了一系列煤的三维结构模型，该模型变质程度的覆盖面比较广，包含了从褐煤等低煤级煤到无烟煤等高煤级煤。Huttinger[13]和Michenfelder构建了一个早期的褐煤结构模型，该模型中包含有化学阳离子(K+、Na+、Ca+、Fe+)，并将它们作为结构实体，结构模型中不含水。Lazarov[14]和Marinov构建了反映镜质组含量较高的焦煤特征的煤化学模型，该模型富含分子内氢键和分子间氢键，并且出现了连接氮元素的氢键。

煤的物理结构模型中以Hirsch模型和两相模型最具代表性。

Hirsch[15]模型根据X射线研究将煤结构归为三种类型，一是敞开式结构，特点是芳香层片较小，定向性差，分子间交联键较多，容易形成多孔的立体结构。二是液态结构，其特点是芳香层片具有定向性，层片间交联键较少，活动性大，但孔隙率较小，机械强度低。三是无烟煤结构，变质程度为无烟煤，芳香层片的含量高并且层片之间的有序度比较好，内部分布有大量微孔结构。Hirsch模型准确反映了煤结构模型的物理组成特征，但是没有描述煤结构的不均一性。

Weeler[16]在1913年提出了关于煤结构的双组分假说，为两相模型的构建提供了思想基础。Weeler认为从化学角度来看煤具有复杂的三维网状结构，双组分中，一种组分是由许多缩合芳环、氢化芳环构成的网状碳结构，芳环之间通过醚键、脂肪链等结构连接起来，它的分子量很大。另一组分为相对分子量较小脂肪族化合物，填充于网状结构的空隙中。受到这种思想的启发，Haenel[17]等根据煤氢核磁共振实验中质子存在的驰豫现象而提出了两相模型（如图1-4所示），即分为固定相和流动相。煤结构中的大分子网络为固定相，小分子化合物为流动相，彼此交联的固定相大分子网状结构是煤结构的主体，随网络结构变化的流动相低分子作为客体镶嵌其中。选用不同的溶剂通过萃取抽提的方法，可以有目的的将小分子化合物与大分子网络结构分离。



图1-4 两相模型

Figure 1-4 Two-phase model

煤的综合结构模型把煤的化学结构模型和物理模型结合起来对煤结构进行描述。Oberlin[18]利用高分辨透射电子显微镜(TEM)对煤结构进行研究，综合分析了Fuchs化学结构模型和Hirsch物理结构模型，在此基础上发现了煤中存在的缩合芳环数量较多，最大数目达到8个，并对煤中的吡啶的赋存状态进行了详细描述。

Grigoriew基于X射线衍射径向分布函数的研究创造性地提出了球（Sphere）模型，该模型中包含有由20个苯环组成的芳香结构单元，并对煤的电子光谱和颜色有较多的描述。

由于两相模型不能够解释混合溶剂对于煤的高抽提率，Nishioka[19]提出了煤的缔合结构模型或者叫做物理结构模型。该模型认为在煤中只存在煤分子，煤分子之间通过非共价键作用连接成为缔合结构，芳环之间的氢键和π-π电子作用是主要的缔合力，煤分子之间也存在电荷作用力，但是这一模型并没有阐明煤分子之间缔合的方式。

秦宗匡[20]将两相模型和缔合模型结合起来，创造性地提出了煤的复合结构模型，复合结构模型中有机质主要由四部分组成：1.通过共价键连接的三维交联的大分子，主要来自于成煤植物中的木质素。2.分子量一千至几千之间的大型和中型分子。3.分子量几百至一千的的中小型分子，这部分分子极性很强。4.相对分子量不超过一千的可被溶剂抽提的各种脂肪烃和芳香烃。

Toshimasa Takanohashi[21]在室温下使用CS2-NMP混合溶剂（体积比1:1）对中等变质程度的烟煤进行抽提时发现，抽提率可达到70%~80%，而无烟煤和变质程度更低的褐煤中相同的实验却没有那么高的抽提率，表明在以中等变质程度烟煤为主要煤种的炼焦煤中小分子物质含量较高。煤中的小分子化合物对其粘结性、结焦性和液化性能有重要影响，研究其含量和赋存状态有助于改善炼焦过程中的煤种配比，并提高资源利用率。

目前混合溶剂抽提是研究煤中小分子化合物的一种重要方法，不同的溶剂萃取率可以反映煤中小分子化合物含量。Lino[22]等发现在室温条件下CS2-NMP混合溶剂对煤有着优良的溶解能力，当体积比为1:1时溶剂抽提率最高。CS2-NMP混合溶剂对中国枣庄煤的抽提率高达77.9%[23]，并且发现C含量为86%时抽提率最高，低于86%时抽提率随C含量增加而增加，高于86%时随C含量增加而降低。有关资料显示C含量为86%时其分子间的交联作用最弱，因而溶剂比较容易破坏煤分子间的束缚作用[24]。煤中不同显微组分中小分子化合物的含量也不相同，蔺华林[25]对神东煤不同显微组分进行了吡啶抽提研究，得到了不同组分在吡啶溶剂中的抽提率数据，抽提率数据表明镜质组的抽提率最大，原煤次之，惰质组抽提率最小。

目前对于煤中小分子化合物的概念和赋存形态还没有一个明确的定义，大部分研究学者认为煤中小分子化合物是指以游离态或者赋存在煤的大分子网络结构之中的相对分子质量小于500的有机化合物[26]，已确定的化合物类型主要包括烃类和含氧化合物，也有人认为有含硫化合物[27]。煤中小分子化合物主要来源于成煤植物成分（例如树脂、树蜡等）、成煤过程中未参与聚合反应的化合物以及煤变质过程中生成的低分子化合物[28]。刘振学[29]研究认为煤中有机小分子中的烃类物质均为富氢物质，并且氢碳比非常高。脂肪族化合物主要为正构烷烃，还有少量支链烷烃、长链烯烃等。芳香烃以1~2个环的缩合芳烃为主，含氧化合物主要是醇类、酮类等。秦志宏认为煤中小分子有3种赋存形态，一是充填在煤孔隙中的游离态，这部分很容易通过溶剂萃取提取出来，二是煤微孔结构中的微孔嵌入态，三是网络嵌入态，这部分小分子与大分子交联点很多，溶剂很难破坏其中的非共价键，难以抽提[30，31]。秦宗匡[32]认为小分子化合物主要为分子量小于数百的非极性分子。季淮君[33]等的研究结果表明萃取小分子后降低了煤对甲烷的吸附能力，并且提高了低压段（<4MPa）煤对甲烷的解析速率。马晓燕[34]研究了小分子化合物对煤加氢液化的影响，得出煤中小分子化合物含量越高，越有利于煤的加氢液化。

综合分析以上研究结果可以得出小分子化合物是煤中有机质整体结构中不可分割的一部分，以不同的方式与煤中的芳香骨架相互作用，小分子化合物与芳香骨架的作用方式主要有氢键、范德华力、弱络合键和π-π电子相互作用，这些作用力共同作用造成小分子化合物在大多数溶剂中不容易溶解[35]。

随着计算机辅助技术的发展，为煤聚集态结构模型的构建与模拟打下了坚实的基础，它突破了构建过程中对分子数目和大小的限制，使煤结构的研究取得了突破性进展。利用各种测试手段（XRD、FTIR、XPS）得到的煤结构中含氧官能团、芳香环层间距、芳碳率等结构信息以及各种元素的含量，结合模型构建软件就可以构建煤的三维大分子结构模型。分子模拟技术可对已构建的分子模型的各种物理化学性质进行模拟计算，例如煤结构模型的密度、孔隙率等物理性质，并可与实测数据进行对比来验证煤结构模型的合理性。1992年Carlson[45]第一次将3D建模技术运用到煤结构模型的研究中，建立了煤的第一个3D结构模型，并对煤分子内部的作用力进行了模拟，打开了从微观角度认识煤结构的新篇章。在Carlson之后3D建模技术开始受到重视，越来越多的煤化学工作者开始建立煤的三维结构模型并进行了分子模拟。Marielle R[46]构建了Pocahontas NO.3煤的超大分子模型（C13781H8022O140N185S23），并使用分子模拟技术将其分解为相对分子质量从78到3286的14个小分子化合物。Jonathan P Mathews[47]通过分析高分辨透射电子显微镜照片并结合13CNMR图谱构建了煤的大分子结构模型，并对所建模型进行了分子力学和分子动力学计算，获得了结构模型的吸附热、密度等物理化学性质。

马延平[48]结合XPS、13CNMR、XRD等测试手段构建了柳林3号镜煤吡啶抽提残煤和沥青质的单分子模型，并利用Material studio软件进一步构建了柳林3号煤的超分子结构模型。Argonne Premium煤结构模型包含超过2000个原子，模型的相对分子量非常大，包含有几十个单分子结构，该模型被用于研究H2O、CH4、CO2之间的相互作用。张莉[49]根据煤样的抽提率调整沥青质分子与残煤分子的个数比，构建了煤样的超分子模型并进行了密度模拟计算，得到超分子模型的密度值为1.32g/cm3，略低于煤样的真实密度值。

Solomon[50]等人利用反应分子动力学模拟的方法对Morwell褐煤的热解分离过程进行了模拟，包括试验过程中的脱官能团、分子聚合、重新排列等现象。日本的Nakamura[51]使用CAMD软件采用分子力学的方法建立了Tempoku、Taiheiyo、Akabirah和Yubari四种日本煤的煤分子结构模型，并且模拟计算了四种煤的分子密度，结果表明模拟密度值与实验密度值一致。董夔[52]进行了西铭8号大分子结构模型对甲烷分子的吸附机理模拟，并计算了西铭8号煤饱和吸附态优势吸附位置。林蔚[53]以Wiser煤化学结构模型和煤中的小分子化合物为研究对象，采用ReaxFF-MD方法进行热解模拟获得了煤热解过程中产物的生成规律和反应路径等信息，深入研究了煤加氢热解的机理。孙庆雷[54]对神木煤中不同显微组分的分子模型进行了分子力学和退火动力学模拟，结果表明模型能量组成中键扭转能占主导地位，其次为范德华能，脂肪侧链的扭转使分子体系的能量增加，量子化学模拟结果显示烷基链中的C-C单键键长大于苯环中的C-C单键，稳定性较差。

分子间弱相互作用力在煤聚集态结构形成过程中起着重要作用，煤芳香层片之间的空隙中存在着大量的小分子化合物，因此在煤结构中分子之间的弱相互作用力是普遍存在的。对煤分子之间相互作用力的研究是研究煤聚集态结构模型的一种重要途径，煤分子模型的分子力学模拟结果表明，煤中分子间的弱相互作用力低于化学键键能，但是由于分子间作用力具有方向性和选择性，在聚集态结构形成过程中能够形成某一方向上的强作用力，从而影响聚集态结构的形成。煤分子间的弱相互作用力包括范德华力、氢键、π-π堆积作用等，在变质程度比较低的煤种中，由于羧基、酚羟基、醚氧键等含氧官能团的含量较高，形成的氢键能较大，因此分子间弱相互作用力以氢键为主。而在烟煤、无烟煤煤种中含氧官能团的数量显著减少，氢键能下降，而煤大分子结构中芳香骨架排列有序度比较好，芳香层片之间几乎处于相互平行的状态，因此π-π堆积作用在分子间弱相互作用力中占据主导地位[55]。氢键能虽然在煤中的含量很小，但是煤分子相互识别形成超分子的过程中氢键的作用至关重要。煤中含有六种类型的氢键能，并且主要是分子间氢键，分子内的氢键能很小。

1.3 基于ReaxFF反应力场的煤热解过程模拟

1.3.1 ReaxFF反应力场简介

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巧数，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，因此极具潜力。

1.3.2 ReaxFF力场的煤热解过程中的应用

基于键级的化学反应力场ReaxFF为大规模研究凝聚态的反应性质及探索其中可能存在的化学反应过程提供了可能。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；相比QM方法，ReaxFF MD的优势在于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。目前ReaxFF反应力场己经覆盖了周期表中的30多种元素，本论文使用的力场参数覆盖了C、H、O、N、S元素选择LAMMPS于2011年9月17日发布的力场参数版本其它研究各发表的了作将此反应力场运用于不同的体系，包括复杂的煤热解和燃烧体系的研究，获得了较好的结果。

经过最近几年的快速发展，目前ReaxFF反应力场已覆盖了元素周期表中的30多种元素，模拟应用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。

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，煤及类煤物质的热解和燃烧的机理探索。煤及类煤物质的热解为自由基驱动的反应历程，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。

2009年，Salmon等人首次将ReaxFF MD运用于与煤相关的两个大分子的热裂解模拟研究，其中一个大分子为Morwell褐煤，另外一个为阿尔巴尼亚Botryococcus braunii的生物高聚物。在Morwell褐煤的热解过程中，Salmon发现ReaxFF MD可成功再现热解过程中部分解聚、脱官能团和残基重排等在试验中可推测出的反应。例如，发现脱綾基作用和脱経基作用可生成与芳香环共無的双键；甲氧基被破坏可生成酷类产物；小分子的碳氨化合物主要来源于链轻中C-C键的断裂等反应机理。这些机理解释了褐煤热解主要产物的生成过程。相似地，在阿尔巴尼亚Botryococcus braunii的生物高聚物的热解模拟中，作者采取与Morwell褐煤相同的模型构建方法和模拟策略，并发现该高聚物的热解起始于酷键中C-O的断裂，伴随CO2的生成。Salmon还对己烁的生成进行了详细讨论。这些模拟结果验证了一部分试验结果，显示出ReaxFF MD计算方法可用于帮助探索复杂凝聚相的巧解动力学模型。

稍后由宾夕法尼亚大巧的Castro-Marcano等人利用自主开发的芳香环自动枚举工具Fringe3D，结合Materials Studio构建了目化为止、国际上最大的煤模型伊利诺伊６与煤模型，模型共含有50789个原子。利用该模型和ReaxFF MD，Castro-Marcano等在温度为2000K的条件下进行了恒温模拟(NTV)，探究了硫元素在煤热解过程中的行为及作用，採索了该煤结构的改变和热解发出的反应。由于使用了基于ADF平台的ReaxFF MD模拟，该体系在CPU集群上并行运行需要三个多月的时间，庞大的轨迹义件同时也对模拟结米的分析造成了一定的困难，猜测这是作者只模拟2000K—个温度条件的原因。

伊利诺伊６号煤为高挥发性烟煤，2000K的模拟温度足以让该煤的大部分裂解反应在所模拟的反应时间内发生。该煤热解起始于経基的逸出、氨化芳香结构的脱氨反应及杂原子连接处的断裂反应，主要的热解产物包括氨气、烧基自由基、己稀、乙快、甲醇、乙醇、晓基酪和抗基蔡等，与试验可检测到的产物相符。随着热解的进行，焦油的质量分布会向低质量区移动，这是由于高湿会促进小分子片段的生成。含氧、含氮官能团或是桥键由于其较高的活性会比烧基侧链更容易断裂。Castro-Marcano等仔细地探讨了硫元素对煤热解的影响，讨论了不同类型的含硫官能团在热解过程中各自发挥怎样的作用。

Castro-Marcano等还利用相同的方式建立了伊利诺伊煤的煤焦模型，该煤焦模型含有7548个原子，用于探索不同条件下该煤焦的燃烧反应。借助于Fringe3D程序，实现了煤焦结构构建的自动化，模型中候选芳环的结构片段由程序自动生成，芳环的分布基于该煤焦的高分辨透射电子显微仪(High-Resolution Transmission Electron Microscopy,HRTEM)试验数据。体系中添加杂原子和链烃部分利用Perl脚本程序自动进行，模型辅助构建工具的应用可有效地防止人为构建模型的力不从心和在候选结构选择中的偏好。构建出的煤焦结构符合元素分析、NMR数据、HRTEM获取到的芳香大分子堆叠结构的居状信息（包括层间距和层数等等）及Ｘ射线光电子技术(X-ray Photoelectron Spedroscopy, XPS)检测的结果。由于该煤焦模型与其原煤模型相比仍然较小，对该煤焦模型在不同比率的氧气氛围内分别进行了三个温度(3000, 3500, 4000)的模拟。与原煤热解相似，煤焦的燃烧反应起始于焦炭分子的热断裂，随后才被氧气氧化。也有一部分煤焦被氧气夺取氨，发生攫氢反应，生成H·和HO·自由基。Castro-Marcano等的Ｘ作还揭示了煤焦在燃烧过程中六元环与五元环相互转换机理及小分了的生成规律。

上述的尝试及相关的模拟结果表明ReaxFF MD与合理的煤结构分子模型的稍合，通过模拟探究煤热解和燃烧过程中复杂的化学反巧与相关转化过程是一个行之有效的义法。

最近两年国内也有不少学者利用ReaxFF MD研究小规模的煤体系的相关反应。天津大学的韩优等研究了超临界水状态下煤热解的行为及氨气的生成机理，计算结果表明超临界水的存在可减弱芳环中的C-C键，使得C(环)- C(环)键的断裂能量低于纯煤热解或者煤在真空状态下热解的能量。当芳香化合物裂解成为小的环状化合物，例如四元环和三元环，超临界水的存在会进一步减弱他们的C-C键并诱发这些环状化合物发生开环反应。在这一过程中，超临界水团簇转变为富氨自由基的水团簇，提供大量的径基自由基给煤结构中的环状化合物，是超临界水-煤体系H2生成的主要来源，超临界水和煤的良性循环极大的加强了煤热解的反应速率，増加了H2的逸出量。

西北大学的陈博利用ReaxFF MD研究了单分子Hatcher褐煤模型的自燃反应。研究表明，自燃反应起始于O2对酚羟基的攫氢反应，生成Ｈ化自由基。除了HO2自由基，其它中间自由基HO、HO3和HO4，在热解过程中均发挥了重要作用。模拟发现最终产物包括H2O2、H2O、CH2O和CO2。该研究表明从低阶煤中移除HO·，可有效抑制煤的自燃反应。

从化学的角度看，认识煤在气化、液化等转化过程中发生的化学反应机理，就是要认识煤的结构巧反应么问的关系。为阐明煤的化学结构，人们己进行大量的研究，但由于煤具有非晶态、结构不均一等特点，对煤的化学结构仍然存在一些争论，缺乏统一的认识。鉴于煤结构的复杂性，科研人员常用一些简单的类煤体系代替原煤，帮助认识煤的某些特性。

例如，为了研究不饱和甘油兰醋中C=C双键在初始热解过程中的反应机理和产物组成，太原理工大学利用ReaxFF MD模拟了次亚麻油酸醋分别在2000、2250和2500K的热解情况。分析表明对于初始的热解机理，不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸表现出相同的特性，热解的产物均包括烧姪、稀轻、二稀控，芳香化合物，氧化产物，CO2和H2等；中间物质和最终产物的生成是一个连续过程，次亚麻油酸醋中的三个连接单体的碳氧键会优先断裂，生产不饱和的C3H5自由基和长链自由基。进而通过脱羧基作用生成缺氧烯烃链，并释放CO2。碳氢自由基经历了歧化作用、异构化作用和氢转移作用生成很多直链或是支链的碳氢化合物。研究表明化热解的初始阶段中，单体之问C-O键的断裂和脱羧基作用早于可生成双键C-C键的β断裂。环状碳氢化合物的生成会经历分子间的环化作用机理。

对树脂类聚合物进行ReaxFF MD的模拟研究也较多，这一类化合物与煤具有很多相似之处。例如，陈博等采用ReaxFF反应力场模拟了非交联固化环氧树脂在不同温度和升温速率下的热解特性。结果表明，含N和含O桥键的断裂是热解的引发反应。观察到H2O的４种主要的生成途径，这些反应途径都涉及到含羟基的前驱体。当反应湿度较低时，H2O为热解的主要产物。在高温条件下，热解的主要产物为H2，来自于分子内/分子间脱氨反应和氨自由基的攫氢反应。此外还观察到CH4、HCN、NH3和CO等小分子产物。

Jiang等人则将ReaxFF MD应用于惭醋树脂炭化的初始反应的研究。他们将温度提升至极高的4000K，发现酚醛树脂在极高温下的裂解会导致炭的形成；酚醛树脂裂解的主要产物包括H2O、H2和C2H2，有多种路径可生成H2O，包括常见的β-H断裂反应，同时计算了不同温度下H2O生成的反应能垒。

对于类煤体系，还有巧外的一些研究。陈博等利用一些类褐煤物质的单分子结构结合ReaxFF MD研究了褐煤的甲醇液化反应。Beste则研究了木质素的氧化热转化反应，从裂解效应和平均碳的氧化数量，说明木质素有可能生成碳纤维的反应历程。这些应用也说明ReaxFF MD可用来研究高温高比状态下复杂煤体系在热解过程中的化学反应和结构转变，这样的结果很难从试验手段获得。

Pan等人探索了低温(150℃)条件下沥青氧化机理和木质素－松柏醇的抗氧化机理，并采用XPS的试验结果对模拟结果进行验证。模拟结果显示，沥青具有显著的长链分解的趋势以及与氧气反应的活性，可快速裂解为低分子量的烷烃、酮和亚砜，紧随这些快速反应之后的是慢速的氧化和硬化反应；沥青和木质素的氧化反应涉及到很多高活性的自由基和大量的中间过渡产物，这些物质由于具有高度的化学不稳定性只能在分子层面被发现，现有的试验方法无法对其进行检测；酮和亚砜的生成比例取决于渐青中S的含量，因此在一个況青氧化的典型环境中，长链的断裂、苄基碳上的酮化和亚砜化是主要的反应：木质素-松柏醇可作为沥青的抗氧化剂。

煤及类煤物质的热解和燃烧遵循一般有机化合物热解和氧化的规律，因此不同研究者利用ReaxFF MD对这些体系进行模拟分析可以得到相似的结果。例如煤的热解起始于煤中桥键的断裂，其中含氧桥键或是含硫桥键会优先断裂；歧化反应、脱氢反应、异构化反应和氢转移反应均可在热解过程中被发现。煤热解的主要产物均含有H2O、CO2、CO甲醛等小分子气体以及大量的H·、HO·和H3C·自由基。煤的燃烧可能起始于煤的热解反两，也有Ｗ能起始于O2通过攫氢反巧夺取煤大分子结构上的氢，从而开始的自由基链增长反应。这些相似的模拟结果不仅与大量的试验数据可比较，也与人们对于煤化学的基本认识一致，站示ReaxFF MD在研究复杂的煤热解体系方面极具潜力，也有望应用于其它热解和燃烧反应体系的计算研究。

1.4 本论文主要研究内容及思路

本文研究内容主要包括以下几个方面：

（1）使用CS2-NMP混合溶剂对屯兰2号原煤进行抽提实验，获得了屯兰2号残煤和沥青质。

（2）对两种组分进行了一系列测试实验包括工业和元素分析、碳核磁共振测试（13CNMR）、X射线衍射测试（XRD）、X射线电子能谱（XPS）和傅里叶红外测试（FTIR），分析测试结果获得了构建模型所需的结构参数。利用ACD/Chem Sket软件构建初始平面模型后，将其导入ACD/CNMR Predictor软件中进行调整，得到了与13CNMR实验图谱吻合程度较好的最终结构模型。

（3）将模型导入到Marerial Studio6.0软件中进行分子力学和分子动力学模拟，得到其能量最小几何构型，并分析了稳定构型的结构特征和能量组成。添加周期边界条件进行密度模拟，得到沥青质模型和残煤模型的模拟密度值。

（4）使用VAMP模块对两种模型进行量子力学模拟，得到模型的微观结构参数如键长、键角和电荷布局数等，并分析模型中的不同官能团的反应活性。

（5）构建残煤+残煤、残煤+沥青质、沥青质+沥青质三种分子组合模型，通过分子力学和分子动力学模拟得到其能量最小几何构型，测量模型的部分结构参数，对比分析三种模型的结构差异性。

（6） 根据实验中获得的抽提率数据，按照一定的比例添加沥青质分子和残煤分子构建屯兰2号煤的超分子模型，对聚集态结构的结构参数层间距d002、芳香层片延展度Lc进行测量，并与XRD测试所得数据进行对比以验证结构模型的合理性。分析聚集态稳定构型中分子排列的特征及聚集态形成过程中氢键、范德华力等分子间弱相互作用力的变化。

屯兰2号原煤CS2-NMP混合溶剂抽提

沥青质

残煤

工业元素分析

元素分析

XPS

FTIR

XRD

13CNMR

沥青质大分子结构模型

残煤大分子结构模型

单分子模拟

分子力学、动力学模拟、密度

模拟

量子化学模拟

多分子模拟

沥青质+沥青质

残煤+残煤

残煤+沥青质

3个残煤+2个沥青质

能量最小构型

模拟

结论

图1-5 技术路线图

Fiagure1-5 Technological route