**第六章 结论与创新点**

6.1 结论

本文以东曲2号镜煤的原煤为样品，并结合工业分析和元素分析、反射率测定、FTIR、XPS、XRD和13C-NMR等试验数据，通过对这些测试数据的表征，结合ACD/Labs C-NMR Predictor及gNMR等软件构建并修正了东曲2号镜煤大分子结构化学模型。随后使用分子力学及分子动力学方法对大分子结构化学模型进行优化，得到其最低能量构型、周期性边界条件及模拟状态下的最佳密度。在周期性边界条件的最低能量构型下对大分子结构化学模型进行量子化学模拟，使用基于ReaxFF反应力场的ADF软件对5个大分子结构化学模型组成的分子团进行包括不同温度下的等温热解模拟和不同升温速率条件下的热解模拟最后结合TG/MS热解模拟试验，分析东曲2号镜煤的热失重特征及CH4、H2的产生机理，得到以下主要结论：

1、东曲2号镜煤的变质程度较高达到了贫瘦煤的程度，利用结构参数表征构建了此煤种的单分子结构模型，结果表明东曲2号镜煤中主要以三环与四环的芳香结构单元为主，构建的单分子结构模型的分子式为C174H148O5N2

2、对东曲2号镜煤大分子结构模型进行分子力学及分子动力学模拟退火后，得到最低能量构型，优化后的最低能量构型出现了弯曲变形的情况，其中脂肪侧链的发生弯曲变形使芳香层片扭转，芳香结构也有不同程度上的扭转。除此之外，添加周期性边界条件后对结构模型进行密度模拟，得到模型的模拟密度为1.45g/cm3，与样品实测密度相近。

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

4、使用基于ReaxFF反应力场对5个东曲2号镜煤大分子结构模型组成的分子团进行2600K、2800K、3000K、3200K、3400K不同温度下的等温热解模拟，得到热解模拟过程中的总能、分子势能、键能、扭转角能、范德华能及非固相产物H20、CO、H2和CH4的结果表征，结果表明：

1）热解过程中系统的总能、势能、键能、扭转角能、范德华能，在热解模拟开始的瞬间由于力场的作用并且温度迅速变化，导致系统内的各种能量迅速变化，较短时间后系统热解反应稳定，随后能量的总体变化趋势为随着时间的推移而变化。

2）3000K为此结构模型最佳的热解模拟温度，在此温度下热解反应完全，H20、CO、H2、CH4等产量达到最大。当模拟温度低于3000K时，热解反应不完全；当模拟温度高于3000K时，断键与成键的反应同时加剧，造成了产物的产量相对降低；

3）热解模拟时，总能的变化趋势为随着温度的升高，系统内部的分子总能、势能、键能的变化为增大趋势，并随着时间的推移变大的趋势越来越缓慢；系统内部的扭转角能的变化为先增大后减小趋势，并随着时间的推移变大的趋势越来越缓慢；系统内部的范德华能的变化为减小趋势，并随着时间的推移变大的趋势越来越缓慢；

4）热解模拟时， H2O、CO、CH4都在3000K时达到了产量的巅峰，氢气的产量变化除外，这是因为H+是系统内化学性质最活泼的反应物，所以H2的来源很丰富，其产量受温度变化的影响很小，但在3000K之后，H2的析出速率明显变小。

5、使用基于ReaxFF反应力场对5个东曲2号镜煤大分子结构模型组成的分子团进行500K/ps、50K/ps与5K/ps不同升温速率下的热解模拟，得到不同升温速率下热解模拟过程中的分子势能、键能、扭转角能、范德华能及气相产物H2、CO和CH4的结果表征，结果表明：

1）不同升温速率模拟下的反应系统的能量变化与3000K等温条件下热解模拟的能量变化类似，区别是不同升温速率下温度没有阶梯式变化，能量跃变的程度不如等温热解模拟下的能量跃变；

2）在升温速率为500K/ps的热解模拟过程中，由于升温速率太高，造成了反应不完全的现象，50K/ps次之，升温速率为5K/ps时的热解模拟最完全，此时气相产物的产量达到顶峰；

3）升温速率5K/ps与50K/ps条件下的热解模拟的H2析出表现出先增大后变小的趋势，这是因为在这两种升温速率下H2分子发生裂解的比例较大，同时断裂的H+迅速与其他游离的官能基团结合，造成了H2的相对产量降低。

7、使用10mg东曲2号镜煤样品进行TG/MS热解模拟试验，通过对试验过程中的热失重特征、CH4与H2等气相产物的产量及产生机理进行分析，结果表明：

1）处于贫瘦煤阶段的煤种热解过程中主要有三个过程：200℃以下的脱水阶段；200℃-550℃时的解聚、热解阶段以及550℃以上的缩聚阶段；

2）煤热解中CH4的产生方式主要有：热解片段上的芳香核相连的苯甲基脱落生成CH4；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；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；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。

3）煤热解中H2的产生方式主要有：100℃-430℃时氢化芳香结构发生脱氢反应生成H2；430℃-500℃时样品分解解聚成大量的C和CO，高温下C和CO与水的发生的逆碳化反应从而生成H2；500℃-630℃时链烷烃的环化与环烷烃的芳构化的缩聚反应生成H2；630℃后热解最后阶段的芳烃缩合反应从而生成H2；

4）煤热解中CO的产生方式主要有：大分子结构中的羰基发生断裂直接生成CO；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。

6.2 创新点

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

**参考文献**

**致 谢**

夫天地者，万物之逆旅；光阴者，百代之过客。

起风了，三月的花开了，人们嗅到了花香，暖风和轻纱浮动在了街道上、院子里。十年饮冰，难凉热血，临末了突然发现天亮了。

三年的研究生学习生涯中，首先感谢我的导师王传格老师，王老师严谨的治学态度使我受益匪浅，一丝不苟的 曾老师

感谢我的父母在精神以及物质上对我的支持与帮助、宽容与理解。

感谢姐姐、姐夫对我生活的关心与帮助。

感谢我的女朋友左苗给予我莫大的关心与鼓励，是你让我知道了什么是爱，和奉献。

感谢我的大学舍友陈志达、吕文博、李驹没有因为时间与空间的距离相忘于江湖，愿你们的道路漫长，充满奇迹，充满发现。

感谢我的大学时期的挚友张梦雅每次都恰到好处及时出现的安慰鼓励，愿你以后会成为一个对信仰坚守、对价值笃信、真正高贵的人。

感谢我的好朋友张东、岳飞虎、陈奇、秦鑫、2狗、胡伟阳和刘海洋对我的支持和帮助。

感谢刘云霞师姐，是她的鼓励让我在最落魄的时候没有感觉到自己是一个人在战斗，愿你的恋爱大过天，理想不会被掩盖。

感谢办公室的同级的同窗好友以及师弟师妹师兄师姐们，是你们让我度过在办公室的一段欢乐时光，愿你们在步入这物性的社会后，能够对低俗、平庸、无耻，本能地心生厌恶。

感谢5566组合，让我在郁闷的时候还会因为六学在心底里偷笑。

感谢母校为我提供的学习生活环境，愿母校越办越好，会有更加辉煌灿烂的明天。

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

最后感谢我自己，感谢这么多年来**我有梦，关于文学，关于爱情，关于穿越世界的旅行，不会因为深夜饮酒，酒杯里有梦破碎的声音。总有这样那样的遗憾与不完满，总有这样那样的惆怅与不甘心，人生如此，拿酒来！**

真正高贵的人：对信仰的坚守、对价值的笃信、对文明的尊重、对才华的爱护、对公平正义的袒护、对逆境的坦然、对理想的依恋、对敌人的饶恕、对朋友的支持、对他人的友好、对弱小的关爱、对人性的诚实、对人格尊严的敬畏、对父母的孝敬、对爱人的忠诚、对子女的疼爱、对未知的好奇、对多元的包容等等。

**攻读学位期间发表的论文**

李耀高. 基于神经网络的煤HRTEM图像处理技术[J].煤炭技术,已录用。