**东曲2号煤大分子结构模型及其热反应性研究**

**摘 要**

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

本论文以东曲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/Labs 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、采用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/Labs 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

# 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包括Origin、ACD/Labs的相继出现 ，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/Labs C-NMR Predictor 软件对样品的大分子结构模型的13C化学位移进行计算，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／Labs C-NMR 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）。

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/Labs、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**

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所示。

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号原煤镜质组反射率进行测定，测试结果为Romax=1.81%。东曲2号原煤镜质组反射率测定详情如表2-2所示。

表2-2 东曲2号原煤镜质组反射率测定

Table2-2 Determination of Vitrinite Reflectivity of Dongqu No.2 Raw Coal

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 东曲2号原煤 | 依据标准 | GB/T6948-2008 |
| 反射率类型 | Romax | 显微镜型号 | Zeiss Axioskop 40A |
| 平均值 | 1.81 | 光度计型号 | MSP200 |
| 标准差 | 0.0034 | 浸油(Ne) | 1.518 |
| 总测点数(个) | 50 | 物镜 | 50x |
| 标准物质 | 蓝宝石、钇铝石榴石、钆镓石榴石 | 室温(℃) | 24 |

**2.2.3 FTIR测试**

FTIR测试在德国BEUKER公司生产的VERTEX70红外光谱仪上完成，测试采用KBr压片制样法制样。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，铜靶的对应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[94]。自从上世纪90年代以来，煤的FTIR被广泛应用于煤结构研究中，经过多年的发展可以通过FTIR数据拟合判断煤结构中特定位置的官能团类型[95-96]。

对于煤的FTIR大致可以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[97]。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，[98-101]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，采用插件PFM重新校订此段基线后，并参考煤的红外光谱归属对此波段的谱图进行分峰拟合处理。分峰拟合结果如图3-2所示，分峰拟合后各峰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[102-103]。煤中的含氧官能团主要有羧基、酚羟基、羰基、甲氧基和醚氧键，其中甲氧基和羧基在煤变过程的早中期就已消失，东曲2号镜煤变质程度达到了烟煤阶段（R0max=1.81），因此煤样品中不包含羧基和甲氧基。

利用数据分析软件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[104-105]。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[106-107]。煤中存在的自由羟基不能排除水的影响，在煤变演化的早期，可能由于煤中的含氧官能团较多，造成氢键对整体的作用较为明显，随着时间的推移煤阶变得越来越高，这种影响越来越弱，因此形成羟基的氢键作用变弱。

利用数据分析软件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[108]。根据测试过程中光电子吸收峰的峰位，根据各个峰的归属，即判断出可出样品中的存在元素及同种元素不同的赋存形态[109-110]。

本文通过对东曲2号镜煤进行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[111]元素在样品中的赋存形态。

**3.1.2.1 氧元素**

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

利用数据分析软件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[112-113]。

**3.1.2.2 氮元素**

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

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

煤的XRD的原理为当X射线穿透过煤结构内部芳香层片时会产生衍射角[122]。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，芳香层片的堆砌层数N[123]。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[124]。

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。

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[]。

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[125-126]。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有效利用，如13C-NMR测试中的交叉极化、偶极相移等技术都得以应用[127]。

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

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

图3-11 13C-NMR分峰谱图

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

表3-9 13C-NMR分峰模拟参数

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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 峰位/ppm | 半峰宽 | 面积百分比/% | 峰位归属 |
| 1 | 15.16 | 8.35 | 1.84 | 脂甲基 |
| 2 | 21.01 | 7.11 | 4.01 | 芳甲基 |
| 3 | 29.88 | 10.85 | 4.06 | 与脂甲基相连的亚甲基 |
| 4 | 35.69 | 9.60 | 5.68 | 亚甲基 |
| 5 | 41.92 | 9.41 | 4.35 | 次甲基 |
| 6 | 51.18 | 16.62 | 5.06 | 氧接亚甲基碳 |
| 7 | 112.92 | 15.37 | 3.93 | 质子化芳碳 |
| 8 | 120.43 | 9.92 | 12.10 | 质子化芳碳 |
| 9 | 127.31 | 9.91 | 28.06 | 质子化芳碳 |
| 10 | 137.97 | 11.81 | 16.63 | 桥接芳碳 |
| 11 | 149.40 | 14.82 | 2.79 | 侧支芳碳 |
| 12 | 158.97 | 16.98 | 1.06 | 氧取代芳碳 |
| 13 | 207.59 | 13.16 | 3.44 | 羰基碳 |
| 14 | 214.11 | 10.10 | 4.08 | 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[130-132]，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ACD/Labs软件。

**3.2.1 芳香结构单元**

构建大分子模型过程中，主要通过计算东曲2号镜煤的芳香桥碳与周碳之比来确定分子模型的芳香结构[133]，且桥碳与周碳之比用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 |
|  | 4 Ring | 3 |  | 1 Ring | 1 |
|  | 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/Labs C-NMR Predictor软件的计算能力的限制，碳原子总数不能超过255个，由芳香结构单元中芳香结构的类型和数量，计算可得东曲2号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**

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

随着煤变程度的提高煤中的脂肪侧链减少，文献中指出[105]，当煤中的C含量为80.4%时，脂肪侧链中的C原子的平均数目为2.2；当C含量为84.3%时，脂肪侧链中的C原子的平均数目为1.8。

对于东曲2号镜煤中的芳香结构，由FTIR的结果分析可知，所构建的大分子模型中苯环上氢原子的取代方式共有5种，其中以3取代为主，其次是1取代、4取代，由此可知此煤样中芳香结构上有更多的甲基与亚甲基。通过13C-NMR测试结果分析可知，大分子模型中芳香结构占比75%。而对于脂肪结构，模型中的脂肪占比为25%

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

**3.2.3 杂原子结构单元**

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[134-136]。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 C-NMR Predictor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[137-140]。

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13C-NMR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[141]，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[142-143]。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[144-145]。

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[146-147]。

## 4.2 Material studio 软件模拟及力场简介

**4.2.1 Material studio 模块介绍**

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

（1）Forcite模块：此模块为世界上比较先进的分子力学和分子动力学模拟工具，其可对分子体系或周期性材料体系进行能量分布计算或空间结构几何优化。Forcite模块采用新的几何优化算法来调用Dreiding、 UFF（通用力场）和 COMPASS等核心力场用于模拟计算。除此之外模块还提供了梯度下降法、共轭梯度法、准牛顿法等常用算法以及电荷分配算法、轨迹追踪的算法文件，模块还灵活提供了使用这些算法的封装工具。

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

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

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

在新的反应空间中所有新插入的原子i的能量为Ei，由玻尔兹曼分布计算相关性的权重Wi，其定义如式4-5所示。

 (式4-5)

式中kB为玻尔兹曼常数，T为绝对温度。

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

 (式4-6)

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

 (式4-7)

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

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

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

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

 (式4-8)

**4.2.2 Material studio力场简介**

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

（1）COMPASS力场：COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomisitic Simulation Study)力场是一个对凝聚态材料进行原子水平模拟的功能的力场。使用COMPASS力场以在高温、高压下比较精确地预测出孤立或凝聚态系统中各分子的构型、振动及理化性质并对其进行印证运算。

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

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

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





（2）UFF力场：UFF力场的适用范围完全覆盖了周期表，其适用范围极其广泛，包括预测有机分子，无机物与金属络合物的几何结构和构型能量差异。使用范围为有机金属系统及其他力场的系统。

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

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

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

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

## 4.3 大分子模型最低能量构型

**4.3.1 模拟方法及参数设置**

在ACD/Labs 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[155-156](Density Functional Theory , DFT)和半经验近似计算方法为基础，使用分子结构体系内部的电子密度泛函对分子内部的各个原子进行计算，从而得到例如，键长、键级、电荷布居数等微观方面的性质，这是分子力学模拟以及分子动力学模拟不能做到的。通过对大分子结构模型进行量子化学计算，可以从介观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[157]。

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

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

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

表4-4 模型中碳原子键级分布

Table 4-4 Bond order parameter formed by atoms in model

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

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

对于脂肪C双键共有8个键，其分别为C4-C1、C44-C43、C69-C66、C71-C68、C93-C92、C173-C172、C138-C106、C139-C106，其键长分别为1.39 Å、1.37 Å、1.40 Å、1.40 Å、1.37 Å、1.37 Å、1.40 Å、1.340Å，键级分别为1.42、1.39、1.38、1.42、1.38、1.39、1.32、1.33。由化学共价键的基本性质，C=C的化学性质比C-C更容易断裂，C=C的化学性质更加活泼，对比8个脂肪C双键与脂肪C单键、甲基芳C键的键长与键级进行对比，可以看出脂肪C双键的键长要比脂肪C单键、甲基芳C键的平均键长要小，而平均键级比其他二者要大，所以说键长对脂肪C双键的化学性质影响较小，而键级才是影响脂肪C双键化学性质的主要因素。

除此之外大分子结构中的芳香C键由于苯环的化学性质比较稳定，所以其键长都稳定在1.40 Å左右，造成这种现象的原因是结构中化学环境的影响，这一点可以从芳香C键不一致的键级中可以看出。

表4-5 模型中C=O、C-O和C-N键的键长和键级

Table 4-5 Bond length and bond oeder parameter of C=O、C-O and C-N in asphatene model

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

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

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

**4.5.3 模型的电荷布居数分析**

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

表4-6 模型电荷布居数

Table 4-6 Charge distribution of residue model

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

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

# 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[163-165]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[166-168]。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[169-182]。

## 5.1 模拟条件设置

**5.1.1基于ReaxFF反应力场的热解模拟**

为研究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。

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[183-185]，从而对逸出的气体进行定性鉴别及定量分析[186-187]，对实验样品的热解反应机理进行比较深入的研究。

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。参考林蔚[162]等在研究酪类聚合物的热解过程中，模拟温度都在2000-4000K，因此本文选择模拟温度范围也在该区间。为了考察温度对煤大分子结构模型在反应力场ReaxFF中热解热解产物的影响因素，将东曲2号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。

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[188-189]。其中煤大分子结构中的桥键是化学性质最不稳定的关键环节，热解过程中在高温条件下会大量地发生断桥键的一次裂解现象，继而形成大量的自由基团[190-191]，这些基团又会充当中间反应体影响系统整体的热解行为，从而使系统的热解反应持续进行，直至最终反应结束。

由图5-2可以直观看出在2600K、2800K、3000K、3200K、3400K五个等温模拟温度点下的反应系统终态特征。在3000K及3000K以前，系统内部可以明显观察到有部分桥键未发生断裂，而3000K之后系统内部未断裂的桥键明显变少，分子片段也变得越来越多。在此过程中，由系统内部化学环境和自身性质影响的芳香环上的C-C键发生断裂，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[192]，在热解模拟开始的瞬间由于力场的作用并且温度迅速变化，导致在NVT系综内系统的各种能量迅速变化，较短时间后系统热解反应稳定，随后的总体变化趋势为随着时间的推移而变化。

图5-3 不同温度条件下总能随时间变化曲线图

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

由密度泛函数理论[155-156]可以知，分子的总能量由内能、电子所具有的能量、在空间的平动动能、原子间的振动能量、绕质量中心转动的能量五种能量组成[193]。其中分子内能不随分子的运动而改变，并且由电子守恒分子的电子所具有的能量在及系统内不会改变，故这两项为定值。而分子在空间的平动动能为温度的函数[194]，原子间的振动能量、绕质量中心转动的能量都会随着温度的升高而变大[195]，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[196-200]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[201]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[202]一般指的是在热解过程中通过对物质加热，使物质逐渐发生挥发、分解、裂解等反应，由于有物质的变化，此时可以通过测量剩余物质的质量来求得物质的失重比。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[203]，在此阶段中样品刚开始发生脱羧基的反应，在此阶段中失重约为0.92%；随后在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[204]，在此阶段中半焦性物质会继续固化为焦炭，同时会产生大量的CO[205]，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[37]，（1）长链脂肪烃类在反应环境中的二次裂解及短脂肪链的断裂、甲氧基、醇类官能团、杂原子连接的甲基类脂肪侧链中甲基的脱落而生成；（2）芳香核和环烷结构相连的甲基基团在高温阶段，C-C键的断裂而生成；（3）煤中芳香结构缩合聚合作用生成的脂环结构释放的甲基而生成。

从图5-18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[206-208]。其中煤中的桥键或氧接芳碳是煤大分子结构中最脆弱的部分，在热解时这些最脆弱的部分会在能量和自由基的驱动下发生断裂，桥键断裂后会再热解环境中产生大量的中间过渡产物，这些产物继续在能量和自由基的驱动下发生再次裂解，这种反应使热解持续进行，直至热解完成或者热解试验结束[209-211]。

煤在热解时的产物与煤中的元素直接相关，产物中的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[212]，热解产物中含氧产物来自于煤中的含氧官能团[213]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[214-216]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[217]。其中主要反应为：（1）热解片段上的芳香核相连的苯甲基脱落生成CH4；（2）芳香环在化学环境的影响下使苯环打开使支链的甲基脱落生成CH4；（3）主链片段上环戊烷受热打开使支链末端的甲基脱落生成CH4；（4）CH4受周围化学环境的影响使脱氢成为甲基后再次与游离的氢离子结合生成CH4。CH4的生成过程如图5-19所示。

图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[218]。CO的主要生成反应为：（1）大分子结构中的羰基发生断裂直接生成CO；（2）大分子结构中苯酚结构上的羟基发生脱氢反应后生成羰基，继而生成CO，这种反应本质上与羰基发生断裂相同；（3）大分子结构中的呋喃发生开环断键生成CO。因为东曲2号镜煤中没有呋喃，所以本论文不做考虑。CO的生成过程如图5-20所示。

图5-20 CO的两种生成过程

Fig.5-20 Two Formation Processes of CO

**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。