

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520101151580

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

煤结构与性质的理论研究

Theoretical Studies of Structures and Properties of Coals

郭娟娟

指导教师姓名: 曹泽星 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2013年6月

论文答辩日期: 2013年6月

学位授予日期: 2013年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013年6月

煤结构与性质的理论研究

郭娟娟

指导教师

曹泽星

教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 煤结构.....	1
1.2 煤热解.....	1
1.3 煤持水性质	2
1.4 量子化学在煤结构与反应性研究中的应用.....	2
1.5 本论文拟开展的工作.....	3
参考文献	4
第二章 计算方法	7
2.1 密度泛函理论.....	7
2.1.1 Thomas-Fermi-Dirac 模型.....	8
2.1.2 Hohenberg-Kohn 定理.....	9
2.1.3 Kohn-Sham 方程	9
2.1.4 局域密度近似.....	10
2.1.5 广义梯度近似.....	11
2.1.6 杂化泛函.....	12
2.2 赝势.....	13
2.3 过渡态理论.....	13
参考文献	15
第三章 煤大分子结构的理论研究	18
3.1 前言.....	18
3.2 计算方法.....	19

3.3 结果与讨论	19
3.3.1 四个典型煤分子模型的结构与红外光谱	19
3.3.2 低阶高氢煤分子模型的构造	20
3.4 结论	22
参考文献	23
第四章 煤热解的理论研究	25
4.1 前言	25
4.2 计算方法	26
4.3 结果与讨论	26
4.3.1 模型化合物 $C_{84}O_{26}NH_{87}$ (A) 的裂解	26
4.3.2 模型化合物 $C_{47}O_{13}H_{54}$ (B) 的裂解	27
4.4 结论	30
参考文献	31
第五章 煤模型化合物中官能团持水性质的理论研究	35
5.1 前言	35
5.2 计算方法	35
5.3 结果与讨论	36
5.3.1 不同泛函计算结果的比较	36
5.3.2 煤模型化合物中官能团与水的相互作用	37
5.3.3 温度和压力对官能团吸水的影响	40
5.3.4 金属离子的存在对官能团持水性质的影响	42
5.4 结论	46
参考文献	47
发表论文	50

Contents

Abstract.....	I
Chapter 1 Introduction.....	错误！未定义书签。
1.1 Coal Structure	错误！未定义书签。
1.2 Coal Pyrolysis	错误！未定义书签。
1.3 Water-Holding Capacity of Coals	错误！未定义书签。
1.4 Quantum-Chemistry Application to Coal Structure and Reactivity	错误！未定义书签。
1.5 Projects Carried Out in the Thesis.....	错误！未定义书签。
References.....	4
Chapter 2 Computational Methods	错误！未定义书签。
2.1 Density Functional Theory.....	错误！未定义书签。
2.1.1 Thomas-Fermi-Dirac Model.....	错误！未定义书签。
2.1.2 Hohenberg-Kohn Theory.....	错误！未定义书签。
2.1.3 Kohn-Sham Equation	错误！未定义书签。
2.1.4 Local Density Approximation	错误！未定义书签。
2.1.5 Generalized Gradient Approximation.....	错误！未定义书签。
2.1.6 Hybrid Functionals	错误！未定义书签。
2.2 Pseudo Potential.....	错误！未定义书签。
2.3 Transition State Theory	错误！未定义书签。
References.....	15
Chapter 3 Theoretical Investigation on Coal Macromolecular Structure	错误！未定义书签。
3.1 Introduction.....	错误！未定义书签。
3.2 Computational Methods.....	错误！未定义书签。
3.3 Results and Discussion.....	错误！未定义书签。

3.3.1 Structural and IR features of four typical model of coals.	错误！未定义书签。
3.3.2 Molecular representation of low rank perhydrous coals ..	错误！未定义书签。
3.4 Conclusions	错误！未定义书签。
References	23
Chapter 4 Theoretical Investigation on Coal Pyrolysis	25
4.1 Introduction	25
4.2 Computational Methods	26
4.3 Results and Discussion	26
4.3.1 The Pyrolysis of Model C ₈₄ O ₂₆ NH ₈₇ (A)	26
4.3.2 The Pyrolysis of Model C ₄₇ O ₁₃ H ₅₄ (B).....	27
4.4 Conclusions	30
References	31
Chapter 5 Theoretical Investigation on Water-Holding Properties of Coals with Oxygen & Nitrogen Groups	35
5.1 Introduction	35
5.2 Computational Methods	35
5.3 Results and Discussion	36
5.3.1 Comparison of Selected Functional Calculations.....	36
5.3.2 Interactions between Water and Functional Groups in Coals.....	37
5.3.3 Effects of Temperature and Pressure on the Dehydration of Coals.....	40
5.3.4 Effects of Metal Ions on the Water-Holding Properties	42
5.4 Conclusions	46
References	47
Publications	50

摘要

煤炭是我国的主体能源，但煤炭资源总量的 40% 为低品质煤，针对这部分资源开展计算模拟研究，对煤化学的发展和煤资源提质与优化利用具有积极意义。煤是由多个结构相似的基本结构单元通过桥键连接而成的大分子网状结构的混合物，其分子结构和相关的物理化学性质还不是很清楚。量子化学计算作为原子分子水平上研究复杂体系的理论工具，在煤结构与性质的研究中逐渐获得应用。本文通过密度泛函计算，对几类代表性煤分子的结构、光谱性质、裂解性质和持水性质进行了计算研究，获得的主要结果如下：

- (1) 通过理论计算，预测了四类典型煤模型分子的结构和光谱性质，结合相关的实验表征，构建了一类褐煤的结构模型，计算得到的光谱与实验光谱符合得较好。
- (2) 调查了两类煤结构单元不同桥键裂解的热力学性质，预测了脱羧反应的活化能和大致热解温度，探明了周围官能团对煤热解行为的影响。计算表明，对于 Ar-C-C-Ar 结构，苯环上给电子取代基可以促进碳-碳桥键的断裂，而吸电子基则相反。脱羧反应的温度大概在 300°C 发生，与实验结果相近。
- (3) 理论上，较系统地研究了煤分子结构中含氧、含氮等不同官能团与水分子的相互作用，预测了它们的持水性质，讨论了金属离子的存在对这些官能团持水性质的影响。结果显示，金属电荷越多，半径越大，就越难脱水。例如，在这四种离子存在下，脱水的难易顺序为： $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^{+} > K^{+}$ 。

关键词：煤分子结构；光谱性质；煤热解；持水性质；密度泛函计算

Abstract

Coal is the dominant energy resources in China, but 40% of the total coal resources are the low-rank coals. It is thus highly required for the efficient utilization and upgrading of low-rank coals and the development of coal chemistry to carry out computational simulations on this part of the resources. Generally, coal has a complicated macromolecular network structure consisting of different size organic structural units linked by covalent and noncovalent bonds, where the large molecular building components are composed of fused aromatic and hydroaromatic ring clusters containing heteroatoms (oxygen, sulfur, and nitrogen), and their molecular structures and physical and chemical properties are still less known at present. Quantum chemical calculations as the important tool at the atomic/molecular level have been applied to computational characterization of the structure and properties of coals. Here extensive density functional calculations are used to explore selected coal models and their spectroscopic properties, pyrolysis behaviors, water-holding and dehydration properties. The main results are summarized as follows:

- (1) Equilibrium structures and infrared spectra of the four typical molecular models of coal have been studied by density functional calculations. Combining theoretical calculations on the coal models with the experimental spectra of coal, a plausible molecular representation for low rank perhydrous coals was proposed, and its predicted IR spectra reasonably match the experimental observation.
- (2) The pyrolysis properties of selected coals have been explored by density functional calculations. The thermodynamic values of various bridge-bond dissociations and the critical temperatures for the decarboxylation reaction in these coal models have been estimated theoretically. Calculations show that the electron-donating substituents in benzene rings of Ar-C-C-Ar can facilitate the cleavage of C-C bridge bond while the electron-withdrawing substituents show different behaviors. The decarboxylation reaction is predicted to occur at about 300°C, showing good agreement with the experimental observations.
- (3) The interactions of water molecules with coals containing various oxygen or nitrogen groups have been investigated theoretically. Effects of metal ions around these groups on the dehydration properties of coals have also been evaluated based on extensive density functional calculations. Generally, the dehydration

becomes more difficult as the charge/radius ratio for cations increases, i.e. $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

Keywords: Molecular representation of coal; spectroscopic features; pyrolysis of coal; dehydration properties of coals; density functional calculations.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 煤结构

煤既是重要的能源，也是冶金工业与化学工业的重要原材料^[1]，煤在提供能源、产生替代燃料和化工产品方面发挥着重要的作用^[2]。为充分、合理地利用煤资源所展开的煤化学研究已有 150 多年的历史。由于煤结构与它的各方面的性质有着密切的关系，煤转化的任何过程都伴随着煤结构的变化，所以自煤化学开展以来，煤的组成结构一直是煤化学研究的核心和基础。科学合理地构建煤分子结构模型有助于对煤的各种性质和反应从本质进行研究。

煤不同于一般的高分子化合物或聚合物，它具有特别的复杂性、多样性和不均一性。目前对煤化学结构的研究，还只限于定性认识其整体的统计平均结构，定量地确定一系列表观“结构参数”，如煤的芳香度、反射率、红外光谱等，以此来表征其平均结构特征^[3]。这一方法有助于预测煤的基本结构单元和官能团组成的特点，进一步预测其反应性。已被人们广泛接受的煤分子结构的要点有^[4]：煤的大分子结构是由结构相似但又有区别基本结构单元组成；基本结构单元由缩合芳香环和周围的侧链组成；各基本结构单元之间由多种形式的桥键相连，通过这些桥键的连接形成三维煤大分子结构。

为了研究煤的化学结构，性质特征，许多学者提出了煤的各种结构模型^[5-9]。虽然这些模型在一定程度上对煤结构进行了描述，但由于煤结构极其复杂，这些模型都有各自的局限性，甚至不合理的方面，因此确有必要对煤的结构性能进一步进行详细深入的研究。

1.2 煤热解

煤的热转化是当前煤加工利用中最重要的过程，而煤热解是煤热转化的最基本过程。煤无论是燃烧，还是气化、液化、干馏，都有煤热解作为初始和伴随反应，对后面的转化步骤有重要影响。煤的热解与煤的热加工技术极为密切，煤热解过程的深入研究对煤的热加工技术有直接的指导作用。这就需要了解煤结构及其热化学反应性。

在煤热解过程中，煤分子随着温度的变化分解成气体分子、焦油、焦炭等。主要分为三个过程^[10]：一，当温度低于 150℃时，煤中的水、其它气体分子以及一些小分子的脱去。二，在 150~500℃范围内，随着煤结构单元之间桥键的断裂，煤的大分子网络结构破坏，一些官能团分解，产生小分子。三，在 500~800℃之间，一些芳香结构缩合形成焦炭，同时伴随着 CO、H₂、CH₄ 等小分子的产生。

对煤热解过程中这些化学反应的研究，可以为煤结构提供信息，有利于更深入地了解煤的结构与反应性^[11]。长期以来，人们对煤的热解进行大量的研究，内容涉及产物的分布组成、热解机理、动力学模型、基于煤分子结构的网络模型^[12-18]，并取得了很大进展。但是由于煤本身的复杂性和不均一性以及热解过程中所发生的物理和化学过程的复杂性，在相当程度上对煤热解的认识还依赖于经验与半经验的基础上，而且许多研究成果有相互矛盾和不完善的地方。所以，煤的热解仍然需要进一步深入的研究。

1.3 煤持水性质

煤的高含水量降低了其热值和使用效率，煤使用过程前必需的步骤就是煤脱水，这就需要对煤水作用进行深入研究。

煤中毛细管、孔中含有的水可以通过加热除去^[19]。还有一部分水通过氢键与煤中亲水性官能团相结合，这些官能团主要为-OH、-COOH、-C=O、-O-，它们与水的氢键作用较强^[20]，通过加热很难除去。因此如何除去这类水是煤脱水的重点和难点。

1.4 量子化学在煤结构与反应性研究中的应用

随着量子化学理论的发展和量子化学计算方法及技术的进步，使得使用半经验甚至从头计算方法深入探索煤的结构及性质之间的关系成为可能。从这一点出发，人们对煤的大分子结构模型及有代表性的小分子模型化合物从量子化学的角度进行了计算，取得了一些成果^[21-24]。

首先依据化学性质和反应特点构造得到的大分子模型^[25]，从量子化学计算出发可以对这些模型进行几何构型的优化，对煤的某些物理性质进行拟合，还可以对它们的化学活性进行评判^[26-27]。还有一种研究方法就是通过分析煤抽提物得

到的分子结构参数信息,推测出代表煤某种特点的化学结构,然后用量子化学方法来研究煤的结构与反应性之间的关系^[28-31]。

量子化学方法对煤的反应性尤其是热解也有广泛的研究,通过计算得到的煤分子结构的键长、键级、热解能等数据,对煤活性、热解机理进行预测。侯等^[26]采用从头计算方法对 Shinn 模型局部片段计算表明,煤分子无论是热解还是加氢裂解,其中的苯环都处在一个很稳定的状态,很难发生断裂或加氢热解。煤分子中的 C-C、C-S、C-O 单键是弱键,键长较长,键级和原子重叠布局较小,热解时容易断裂生成甲烷、乙烷等小分子物质。Barckholtz 等^[32]在 B3LYP/6-31G(d) 水平上计算了煤中一些具有代表性的单环芳香化合物中 C-H 和 C-N 的键裂解能。这些单环化合物包括一系列六元环化合物(苯、吡啶嘧啶)和五元环化合物(咪喃、噻吩)。计算结果表明,单环芳香化合物的均裂能可以用来预测相类似结构的多环芳香化合物的均裂能。

量子化学对煤水作用也有大量的研究^[33-36],通过计算煤中基团对水的吸附能、吸附距离、吸附作用键级等微观参数,研究煤水作用机理,从而在宏观上为煤脱水、干燥提供信息。从上面的介绍可以看出,将量子化学计算应用到煤化学结构以及反应性的研究是可行的。

1.5 本论文拟开展的工作

本论文利用量子化学计算方法,对煤的结构与性质进行探讨,主要从以下几个方面展开:

- (1) 在前人对煤结构研究的基础上,重点计算研究煤的几个经典模型的平衡构型与红外光谱,并与实验结果进行比较。
- (2) 选取几个煤模型化合物,对结构中弱键的热解进行探讨,研究弱键断裂的热力学性质及其结构环境效应。
- (3) 对煤中常见官能团持水性质进行研究,并考察金属离子的存在对煤持水性质的影响。

参考文献

- [1] Zhao, L.; Yang, B. Improved inheritance algorithm for the assembly of coal fragments. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 12392-12399.
- [2] Zhang, Z. Structure and dynamics in brown coal matrix during moisture removal process by molecular dynamics simulation. *Molecular Physics*. **2011**, 109, 447-455.
- [3] Yu, J. Coal chemistry. Press of Metallurgy Industry: Beijing, **2000**.
- [4] 王晓华, 魏贤勇. 煤的溶剂萃取研究进展[J], 现代化工, **2003**, 23, 19-22.
- [5] Heredy, L. A. and Wender, I. Model structure for a bituminous coal. *ACS Division of Fuel Chemistry Preprints*. **1980**, 25, 38-45.
- [6] Shinn, J. H. From coal to single-stage and two-stage products: A reactive model of coal structure. *Fuel*. **1984**, 63, 1187-1196.
- [7] Takanohashi, T.; Kawashima, H. Construction of a model structure for Upper Freeport coal using ^{13}C NMR chemical shift calculations. *Energy & Fuels*. **2002**, 16, 379-387.
- [8] Zhao, L.; Yang, B. L.; Li, J. W. Improved inheritance algorithm for the assembly of coal fragments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2011**, 50, 12392-12399.
- [9] Castro-Marcano, F.; Lobodin, V. V.; Rodgers, R. P.; McKenna, A. M.; Marshall, A. G.; Mathews, J. P. A molecular model for Illinois No. 6 Argonne Premium coal: Moving toward capturing the continuum structure. *Fuel*. **2012**, 95, 35-49.
- [10] Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J. J.; Cuesta, M. J.; Iglesias, M. J.; Jiménez, A.; Suárez-Ruiz, I. Thermal behaviour during the pyrolysis of low rank perhydrous coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2003**, 68-69, 371-385.
- [11] 崔丽杰, 煤热解过程中产物组成和官能团转化的研究[博士学位论文], 中国科学院过程工程研究所, **2005**, 2.
- [12] Yu, S. Kinetics of Low-Temperature Oxidation Gas Release of Coal with Different Deoxidization Degree. *Journal of Combustion Science and Technology*. **2009**, 15, 293-298.
- [13] Kopp, O. C. Volatiles lost during coalification. *International Journal of Coal Geology*. **2000**, 44, 69-84.
- [14] Dabestani, R.; Britt, P. F.; Buchanan, A. C. Pyrolysis of aromatic carboxylic acid salts: Does decarboxylation play a role in cross-linking reactions?. *Energy & Fuels*. **2005**, 19, 365-373.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库