

引文格式:刘伟,白慧,白冰,等. 基于ReaxFF MD模拟的凉水井煤及其显微组分热解与液化机理研究[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3): 552-562.

LIU Wei, BAI Hui, BAI Bing, et al. Pyrolysis and liquefaction mechanisms of liangshuijing coal and its macerals based on ReaxFF MD simulation[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 552-562.

基于ReaxFF MD模拟的凉水井煤及其显微组分 热解与液化机理研究

刘 伟, 白 慧, 白 冰, 徐慧凯, 张 乾, 黄 伟

(太原理工大学 化学与化工学院, 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原)

摘 要:【目的】热解与液化作为将煤炭转化为清洁油气及高值化学品的基础性转化技术, 为促进煤炭清洁高效利用、实现国家能源安全与“双碳”战略目标提供了重要保障。唯有明晰二者的反应机理, 方能从源头实现对其产物分布与品质的精准调控。然而, 传统实验方法难以解析反应过程中自由基的动态演化及微观反应过程。【方法】以凉水井煤原煤(LS-R)、镜质组富集煤(LS-V)、惰质组富集煤(LS-I)为研究对象, 通过构建LS-R热解模型、LS-VI复合显微组分热解模型以及LS-R液化模型, 采用反应力场分子动力学(ReaxFF MD)模拟方法, 系统考察了不同模型在恒温与升温过程中产物分布、氢自由基行为及焦油氢碳比的演化规律。【结果】研究表明: 在热解过程中, 镜质组(LS-V)与惰质组(LS-I)分子间存在显著的协同效应, 促使LS-VI复合模型产生的油气分子数量显著高于LS-R模型。在液化过程中, 供氢溶剂四氢萘(THN)的引入, 使体系内氢自由基浓度显著提升, 从而有效促进了焦油前驱体的加氢稳定过程, 使焦油产物的H/C原子比得到明显改善。【结论】从原子层面揭示了显微组分协同效应与供氢溶剂对反应路径的调控机制, 为面向清洁高效利用目标的煤热解与液化工艺定向优化提供了重要的理论依据。

关键词: 热解; 液化; 自由基; 动力学模拟; 供氢溶剂

中图分类号: TQ530.2 **文献标识码:** A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20250622 **文章编号:** 1007-9432(2026)03-0552-11

Pyrolysis and Liquefaction Mechanisms of Liangshuijing Coal and Its Macerals Based on ReaxFF MD Simulation

LIU Wei, BAI Hui, BAI Bing, XU Huikai, ZHANG Qian, HUANG Wei

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract:【Purposes】As fundamental conversion technologies that transform coal into clean oil, gas, and high-value chemicals, pyrolysis and liquefaction play a vital role in promoting clean and efficient utilization of coal, thereby providing essential support for ensuring national energy security and realizing the “Dual Carbon” strategic goals. Only by elucidating their reaction mechanisms, precise

收稿日期: 2025-10-30; 修回日期: 2025-11-18

基金项目: 国家自然科学基金-企业创新发展联合基金项目(U24B201330); 山西省科技合作交流项目(202304041101027)

第一作者: 刘伟, 硕士研究生, (E-mail) 18534772070@163.com

通信作者: 白慧, 副教授, 硕士生导师, 主要从事煤热解、催化解聚及液化机理方面的研究, (E-mail) baihui@tyut.edu.cn

黄伟, 教授, 博士生导师, 主要从事低阶煤催化热解聚制化学品及煤灰渣高值化梯级利用技术方面的研究, (E-mail) huangwei@tyut.edu.cn

control of product distribution and quality can be achieved from the source. However, with traditional experimental methods, it is difficult to analyze dynamic evolution and microscopic reaction processes of free radicals. **【Methods】** Therefore, in this study, Liangshuijing raw coal (LS-R), vitrinite-enriched coal (LS-V), and inertinite-enriched coal (LS-I) were chose as research objects to construct LS-R, LS-VI integrated maceral pyrolysis models, and LS-R liquefaction model. Then, reactive force field molecular dynamics (ReaxFF MD) simulations were used to systematically investigate the evolution characteristics of product distribution, hydrogen radical behavior, and the H/C atomic ratio of tar during isothermal and heating processes in different models. **【Results】** The results show that during pyrolysis, asignificant synergistia effect exists between vitrinite(LS-V) and intertinite(LS-I), leading to a notable higher numbers of oil and gas molecules generated by the LS-VI mixed model than by those of the LS-R model. In the liquefaction process, the introduction of the hydrogen-donor solvent tetralin significantly increases the concentration of hydrogen radicals within the system, thereby effectively promoting the hydro-stabilization process of tar precursors and noticeably improving the H/C atomic ratio of tar products. **【Conclusions】** This study reveals the modulation mechanisms of maceral synergistic effects and hydrogen-donor solvents on the reaction pathways at atomic level, providing an important theoretical basis for the directional optimization of coal pyrolysis and liquefaction processes towards the goal of clean and efficient utilization of coal.

Keywords: pyrolysis; liquefaction; free radicals; kinetic simulation; hydrogen-donor solvent

我国于2020年提出“双碳”目标,旨在推动绿色低碳转型发展。在此背景下,煤炭作为我国能源结构的主体,其高效清洁转化技术对发挥我国煤炭资源优势、保障能源安全、保护生态环境具有重要意义^[1]。在众多煤炭转化技术路径中,煤热解与煤直接液化^[2]作为从固体燃料获取液体烃类化学品与燃料的关键技术,始终占据着重要的战略地位。然而两者在反应路径、产物分布及经济性等方面呈现出显著差异,通过系统剖析与对比其内在机理,可为推动我国煤炭资源的高价值、精准化与清洁低碳利用贡献必要的理论支撑。

煤热解是在隔绝氧气或惰性气氛环境下,通过高温使煤发生复杂的物理变化和化学反应,将其转化为清洁燃料和高附加值化学品,该过程本质上是自由基驱动的反应^[3-4]。在煤直接液化过程中,煤大分子结构首先热裂解为自由基碎片,随后这些碎片从供氢溶剂和氢气中获取活性氢而稳定,最终得到目标产物^[5-7],供氢溶剂在该过程中除了承担供氢功能外,还会发生异构化、裂解、聚合和烷基化等副反应^[8-9]。简言之,煤热解是一个依赖煤自身氢再分配的热裂解-缩合过程,而煤直接液化则是一个在外加氢作用下的加氢裂解-稳定过程。二者机理的不同,最终导向了两种截然不同的产物分布格局。目前,多数工作将两者视为孤立体系进行平行探讨,缺乏系统性关联与对比,尤其是机理不同对产物分

布的影响也未可知。

煤是一种由无机显微组分和有机显微组分共同构成的非均质固体燃料^[10],其物理结构、化学组成和分子构型由于成煤原始物料种类繁多与地质环境复杂多变而呈现出显著差异,非均质性尤其体现在其有机显微组分(壳质组、镜质组和惰质组)在分子结构和化学性质上的区别^[11]。其中镜质组氧含量较高,碳含量中等,氢含量与挥发分介于壳质组和惰质组之间,化学结构中羟基(—OH)和羧基(—COOH)官能团较多;惰质组则主要由高度缩合的芳香环组成,这种结构使其在煤的热解和液化过程中表现出较低的反应性。显微组分间的相互作用是决定反应路径和产物分布的关键,然而,当前研究主要停留在宏观产物分布变化的观察上,对微观机制的认知相对薄弱。

受限于复杂且快速发生的自由基反应,传统的实验手段难以提供煤化学反应微观机理的直接证据。近年来,基于反应力场的反应分子动力学(ReaxFF MD)逐渐成为研究煤复杂反应机理的重要工具,该方法能够准确描述大规模反应系统中的能量转化过程,所用力场参数通过对量子化学数据进行拟合得到,基于键级/键长关系动态描述反应过程,其精度接近量子化学^[12],因此被广泛认可为研究煤分子反应行为的可靠方法。HONG等^[13]基于构建的准东五彩湾煤大分子模型进行了250 ps的

恒温热解模拟,研究表明焦油的二次反应必须达到一定温度才能进行, C_2H_2O 是焦油裂解的一个重要中间体。李晓霞团队^[14]通过 ReaxFF MD 模拟揭示了柳林烟煤热解过程中挥发分自由基反应的演化规律,研究发现在自由基稳定反应占据主导的低温条件下,生成大量焦油产物,在缩聚反应占据主导的高温条件下,煤热解的结焦加剧。LI 等^[15]构建了镜质组分子模型,并对其热解过程进行模拟,发现产物 CH_4 、 H_2 、 CO_2 的生成反应包括 C—O、C—C、C—H、O—H 键的解离和再生。冯炜等^[16]系统分析了枣泉煤的热解行为,研究结果表明 CO_2 主要源于煤中羧基和醚键等含氧官能团,高温有利于生成气体产物,低温有利于生成焦油产物。尽管近年来基于 ReaxFF 模拟煤热解过程的研究发展迅速,但显微组分间相互作用如何影响微观反应机理的认识仍然不足。

本研究拟在凉水井煤结构基础上构建煤大分子模型,利用 ReaxFF MD 研究凉水井煤及其显微组分的热解行为,并进一步研究凉水井煤的液化行为,旨在从原子尺度揭示其微观反应机理,深入分析机理差异对其产物分布的影响,并系统评价四氢萘作为供氢溶剂的反应性能,为实现煤炭资源清洁高效利用奠定必要的理论基础。

1 模拟方法

1.1 模型构建

本研究采用的凉水井煤原煤(LS-R)、镜质组富集煤(LS-V)、惰质组富集煤(LS-I)分子结构源于课题组前期构建的凉水井低阶煤模型^[17-18],该工作综合运用元素分析、工业分析、 ^{13}C NMR、FTIR 及 XPS 等多种表征手段,系统揭示了煤的分子结构特征即碳元素主要以芳香碳形式存在,氧以醚、酚、羧基和羰基形式存在,氮存在于吡咯和吡啶结构中,硫以噻吩形式存在,多环芳烃结构单元通过脂肪碳桥键和醚氧键相互连接来形成稳定的大分子骨架;在获得结构信息的基础上,使用量子化学方法对结构进行了系统优化,并对 LS-R、LS-V、LS-I 分子结构进行了 ^{13}C NMR 和 FTIR 谱图预测,结果与实验测定谱图高度吻合,充分证明了所构建分子结构的科学性与可靠性。最终获得 LS-R($C_{182}H_{150}O_{21}N_2S$)、LS-V($C_{173}H_{161}O_{23}N_3S$)、LS-I($C_{186}H_{148}O_{20}N_2S$) 的高精度三维结构。为深入探究 LS-R 热解与液化过程的差异,参照 YU 等人^[19]的研究,我们将煤与供氢溶剂质量比设定为 1:2,并利用 Material Studio 软件在

LS-R 分子结构周围放置了 42 个四氢萘(THN)分子,之后基于密度泛函理论(DFT),利用 CP2K 软件^[20]对其进行结构优化,以消除不合理的原子接触与分子构型,建立了煤液化初始模型,如图 1 所示。

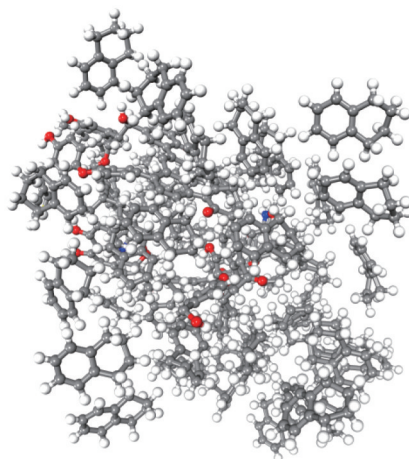


图 1 煤液化初始模型

Fig.1 Initial model of coal liquefaction

为系统比较 LS-R 热解与显微组分(LS-V 和 LS-I)热解行为差异,且考虑到 LS-R 中 LS-V 与 LS-I 比例接近 5:4(壳质组因含量过低未纳入建模),本文利用 Material Studio 软件的 Amorphous Cell 模块,分别构建了包含 5 个 LS-V 分子与 4 个 LS-I 分子的 LS-VI 复合显微组分热解模型,以及包含 9 个 LS-R 分子的 LS-R 热解模型。将两类模型置于周期性盒子中,初始密度均设定为 0.1 g/cm^3 ,随后按以下流程对模型进行结构与能量优化:

1)在 Forcite 模块中采用 NPT 系综,在 300 K 和 0.01 GPa 压力的环境下对模型进行压缩,待密度趋于稳定后,将压力降至 0.000 1 GPa,进行解压处理;

2)进一步切换至 NVT 系综,温度设置为 300~700 K,升温速率为 100 K,执行循环 10 次的退火模拟,总模拟时长为 50 ps,以实现对模型的充分优化。

为与 LS-R 热解模型保持一致,LS-R 液化模型同样放置了 9 个 LS-R 分子。首先借助 packmol 工具^[21]将优化后的煤液化初始模型复制为 9 份并置入周期性盒子中,随后在 CP2K 软件中依次执行压缩、解压及弛豫优化步骤,最终获得能量稳定的 LS-R 液化模型。

优化后的各模型如图 2 所示,其中,LS-R 热解模型包含 3 204 个原子($n(H)/n(C)=0.824\ 2$),LS-VI 热解模型包含 3 233 个原子($n(H)/n(C)=0.868\ 2$),LS-R 液化模型总原子数为 11 520。

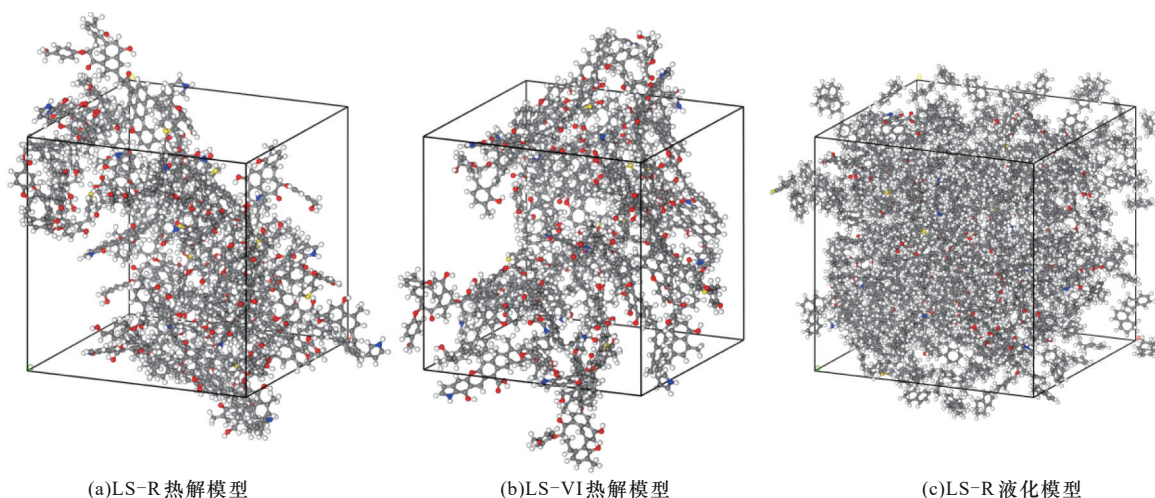


图2 (a)LS-R热解模型、(b)LS-VI热解模型和(c)LS-R液化模型

Fig.2 (a)LS-R pyrolysis model, (b)LS-VI pyrolysis model, and (c)LS-R liquefaction model

1.2 模拟细节

本研究所开展的分子动力学模拟均基于LAMMPS软件的ReaxFF模块^[22]进行。模拟过程中统一采用Berendsen控温方法、周期性边界条件及NVT系综,模拟所使用的参数均为适用于煤体系的C/H/O/N/S力场参数集^[23],牛顿运动方程的积分时间步长设为0.25 fs。根据GAO等人^[24]的研究报道,1 200~2 200 K为煤的主要热解阶段,因此本文设定该温度范围作为模拟条件。具体模拟策略包括升温模拟与恒温模拟两部分:升温模拟以10 K/ps的速率从1 200 K升至2 200 K,恒温模拟则在1 200、1 400、1 600、1 800、2 000和2 200 K六个温度点下分别进行200 ps的模拟(模拟时长的选取依据见2.1.1节)。

为深入揭示反应机理并探明温度对煤热解及液化行为的影响,本研究在恒温模拟中采用直接跃迁至目标温度的策略,以避免升温阶段对化学反应路径的干扰。尽管ReaxFF模拟所使用的温度远高于常规实验条件,但大量已有研究^[25-27]表明,ReaxFF分子动力学方法能够有效复现煤热解过程中的关键产物分布与反应趋势,与实验观测结果相符。

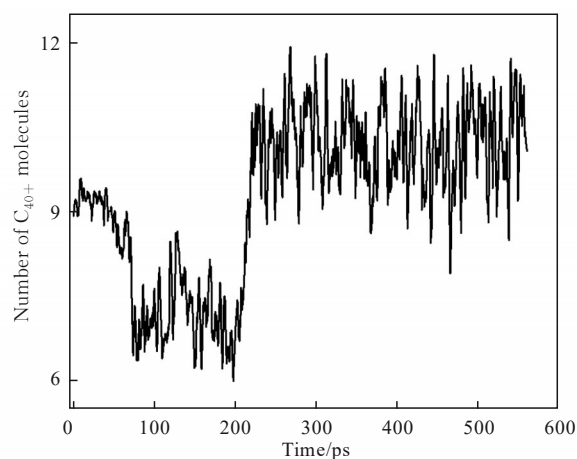
为便于分析,本文将模拟生成的产物按碳数范围归纳为4类: C_{0-4} 、 C_{5-13} 、 C_{14-40} 及 C_{40+} 。其中, C_{0-4} 代表气体产物,包括1~4个碳原子的有机气体及无机气体(如 H_2 、 H_2O); C_{5-13} 和 C_{14-40} 分别对应轻质焦油和重质焦油; C_{40+} 则主要包括沥青质与焦炭类大分子化合物。本文所有信息分析工作均借助于RMD_Digging软件^[28]。

2 结果与讨论

2.1 热解反应动力学模拟

2.1.1 模拟时长的探究

为探究模拟的合理时长,本研究在1 200 K的低温条件下对LS-R热解模型进行了充分的动力学模拟,并通过分析 C_{40+} 产物分子数随时间的演化行为以判定系统达到平衡所需的最短时间,产物演化情况如图3所示。

图3 C_{40+} 产物分子数随模拟时间的变化Fig.3 Variation in the number of C_{40+} product molecules with simulation time

如图3所示,在1 200 K下对LS-R热解模型进行恒温动力学模拟时,200 ps之前 C_{40+} 产物分子数呈现下降与波动趋势;约从200 ps开始,分子数急剧增加,且之后无明显下降趋势。该现象表明,200 ps后缩聚反应占主导地位,促进了大分子产物数量的增加,随后分解反应与缩聚反应速率接近,系统逐渐达到动态平衡状态。基于以上分析,本研究将模

拟时长设定为 200 ps。

2.1.2 温度对热解产物分子数量及物种数的影响

分子模拟过程中对物种数和分子数的动态监测是量化反应进程的核心。本研究通过统计 LS-R

热解模型和 LS-VI 热解模型恒温模拟过程中物种数和分子数随模拟时间的变化,揭示了热解反应行为与温度之间的密切关联,结果如图 4 所示。

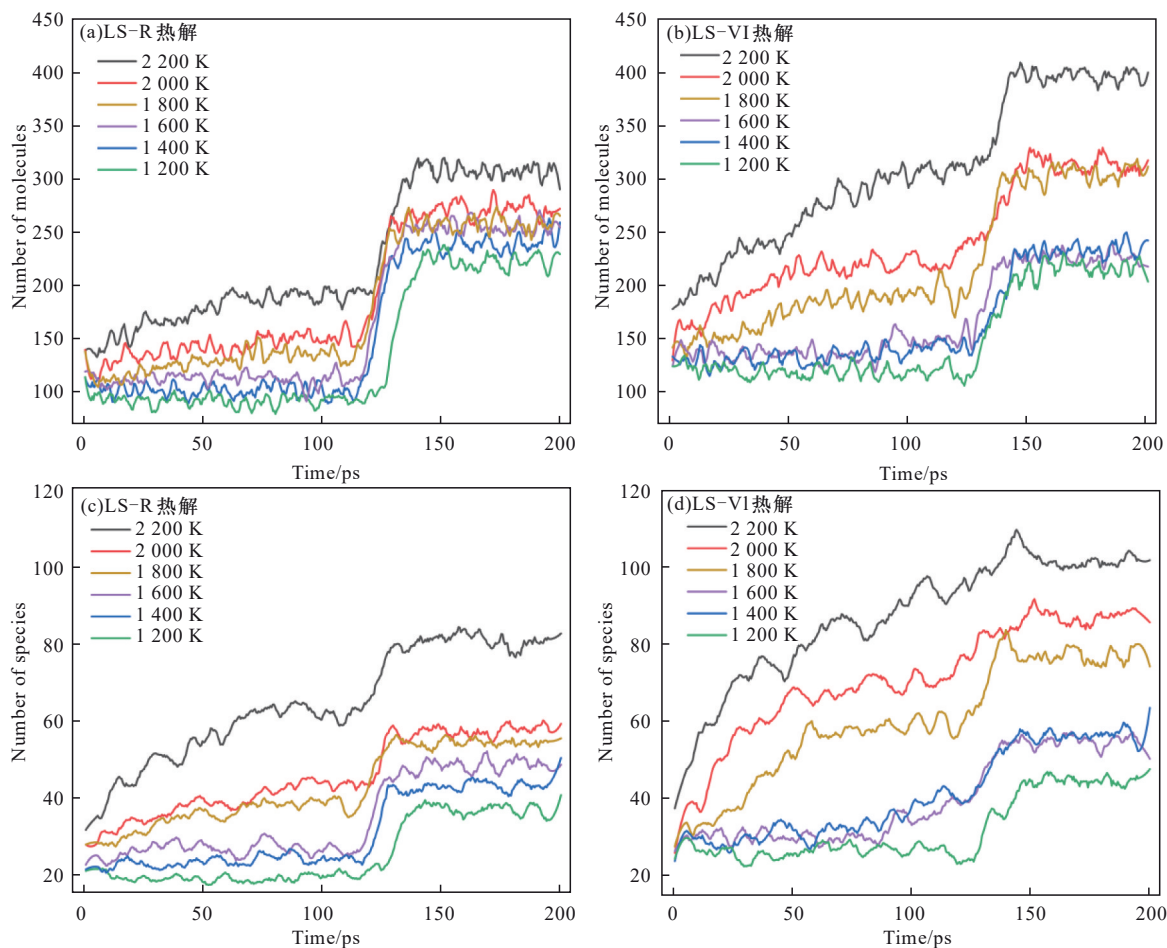


图 4 不同温度下分子数和物种数随模拟时间的变化

Fig.4 Variations in the numbers of molecules and species with simulation time at different temperatures

温度是驱动煤热解反应的关键因素。如图 4 所示,随着温度的升高,热解反应产物的分子数量及物种数均随之上升,这表明煤的裂解反应加剧,发生断裂的化学键种类和数量显著增加,释放出更多分子碎片。在 LS-R 热解模型中,分子数和物种数随时间变化呈现三阶段特征:缓慢上升、显著上升和最终平衡;其中第二阶段特征随温度升高而提前出现。在 LS-VI 热解模型中,低温下(1 200~1 600 K)的热解行为与 LS-R 热解模型趋势一致;然而在高温条件下(1 800~2 200 K),分子数和物种数在初始阶段即表现出较高的增长速率,这主要归因于模型中高反应活性的 LS-V 分子;同时分子数显著上升的起始温度点相对更高,这是由于该阶段起主导作用的 LS-I 分子具有高度缩合的芳环结构,其裂解反应需要更长的反应时间,YAN 等人^[29]对庆华褐

煤显微组分的热解实验表明,在相同温度与热解时间下,镜质组的失重率远高于惰质组。此外,LS-VI 热解模型在整个模拟过程中产生的分子数和物种数总是大于 LS-R 热解模型,这正是镜质组与惰质组通过协同效应促进裂解反应加剧的直接证据。

两种模型均在 140 ps 左右达到平衡状态,之后物种数和分子数基本保持不变,说明绝大部分反应在此时间内完成,这进一步证明了 200 ps 的模拟时长足以充分探究热解反应过程。

2.1.3 恒温热解与升温热解模拟

为系统比较不同加热模式下的热解行为,本研究对 LS-R 热解模型及 LS-VI 热解模型分别进行了恒温与连续升温模拟,如图 5 所示。恒温模拟用于识别特定温度下的主导反应路径,而连续升温模拟则用于揭示其动态演化过程。

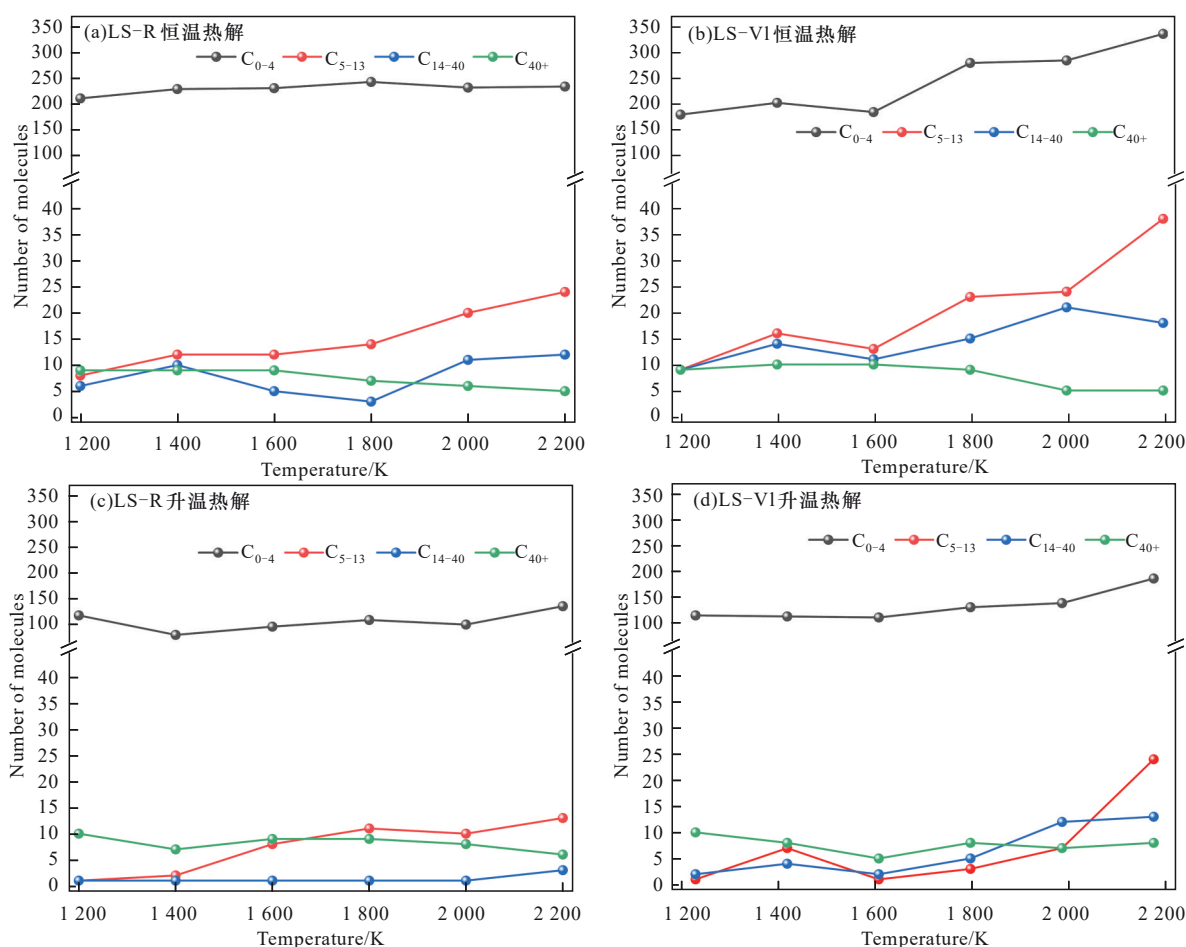


图5 不同温度下热解产物的分子数变化

Fig.5 Variations in the number of molecules of pyrolysis products with temperature

如图5所示,整体来看,恒温与升温模拟呈现出一致的趋势,热解产物大分子数量整体下降,焦油数量整体上升。在LS-R热解模型恒温模拟过程中,气体产物数量基本保持稳定;而在LS-R热解模型升温模拟过程和LS-VI热解模型中气体产物数量呈上升趋势。其中恒温模拟下的油气产物数量显著高于升温模拟,这主要由于升温模拟速率较快,导致热解不够充分。此外,在高温阶段,LS-VI热解模型中的油气产物数量均高于LS-R热解模型。原因主要有两方面:其一,LS-VI热解模型中的LS-V分子反应活性高,含有更多易断裂的化学键;其二,LS-V分子与LS-I分子在热解过程中存在协同效应,LS-V热解产生的活性氢、自由基和小分子前驱体可以作为一种氢供体,迅速转移给相邻LS-I热解产生的贫氢自由基,使其稳定并抑制结焦;同时,这些活性组分还可攻击LS-I的半焦结构,促使其进一步裂解,从而生成更多的油气产物。该协同效应在相关实验研究^[19,30-31]中也得到了验证。另外,焦油产物数量变化有波动趋势,原因包括煤

大分子和重质焦油持续裂解生成轻质焦油,同时部分轻质焦油分子也会裂解生成气体或缩聚形成重质焦油与焦炭前体。

2.2 液化反应动力学模拟

2.2.1 LS-R热解与液化产物分布

为评估供氢溶剂THN的效能,基于已完成的LS-R恒温热解模拟,本研究进一步开展了LS-R恒温液化模拟,统计了THN引入前后的产物分布差异,如图6所示。

LS-R热解模拟中,焦炭始终是主要产物,占比维持在60%以上。随着温度的升高, C_{40+} 重质组分整体呈下降趋势,而 C_{0-40} 油气产物占比呈上升趋势。其中,气体和轻质焦油的产量变化相对平稳,而重质焦油和焦炭产物占比出现一定波动。这一变化与不同温度区间内的主导反应机制密切相关,在1200~1600 K温度区间,脂肪结构、桥键和含氧官能团的断裂占主导地位,因此油气产量均升高;在1600~1800 K阶段,由于弱键已在前期大量断裂,而该模拟条件尚不足以破坏煤中强化学键,因

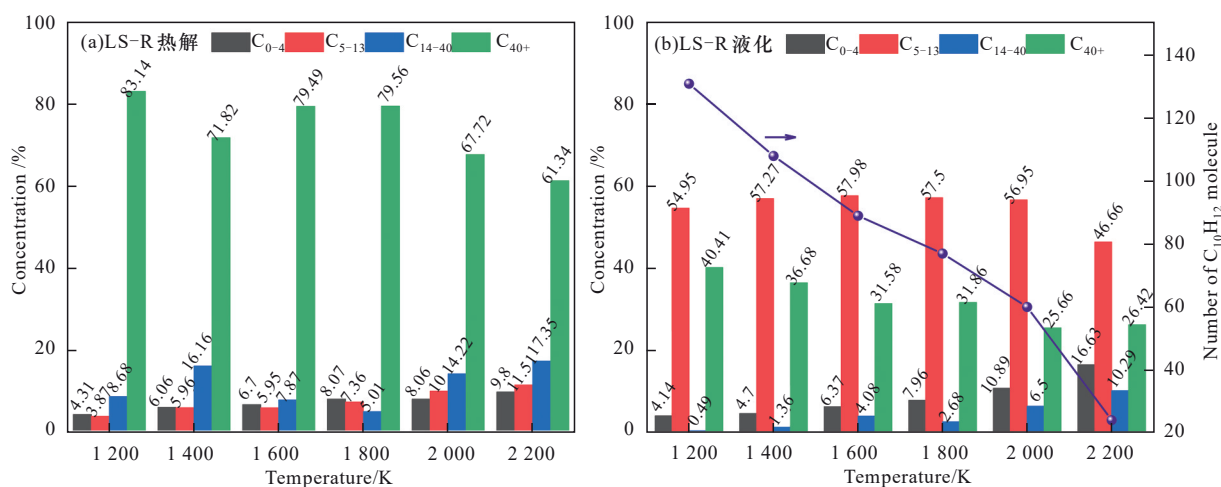


图 6 不同温度下产物的分布情况

Fig.6 Distributions of products at different temperatures

此缩聚反应相较分解反应占据优势,促使重质焦油分子通过缩合反应转化为焦炭前体和焦炭产物;当温度进一步升至 1 800~2 200 K 时,高温条件足以破坏芳香结构、芳基醚等强化学键,热解反应重新占据主导地位,致使焦炭占比进一步下降,同时气体和焦油产量显著上升,XU 等人^[32]在对神府煤热解演化路径的推测研究中同样指出,高温下多环芳烃骨架结构更易分解。

LS-R 液化模拟中,THN 的加入显著改变了产物的分布特征:轻质焦油产量大幅提升,焦炭的生成量则明显降低。随着温度的升高(1 200~2 000 K),气体和重质焦油的产量逐渐增加,轻质焦油产物占比相对稳定,而焦炭的占比持续下降。然而,在 2 200 K 条件下,轻质焦油占比大幅降低,气体产物占比显著增加,焦炭产量出现小幅回升,说明高温促进了轻质焦油的裂解以及缩合转化。此外,剩余的 THN 分子数随温度升高逐渐减少,且其消耗速率不断加快,这是因为高温条件下四氢萘分子更易分解,释放出更多活性氢,有效抑制了煤自由基之间的缩聚反应,并提高了油气产物收率。

2.2.2 LS-R 液化气体产物变化

煤中化学键种类繁多、结构复杂,通过分析不同温度下气体产物的演变规律能够直接揭示煤液化过程中化学键的断裂行为,并间接反应自由基的生成与反应情况。基于此,本研究系统考察了 LS-R 液化产物中 H₂、CO、CH₄、C₂H₄ 四种气体在不同温度下的生成量变化,结果如图 7 所示。

四类气体产物的分子数均随温度的升高而增长,且在 1 800 K 之后增长趋势显著加快,表明 1 800~2 200 K 温度区间为液化的主要阶段。其中,H₂产

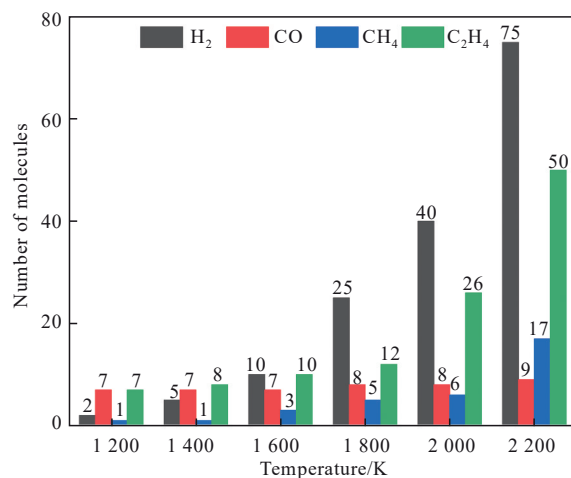


图 7 不同温度下气体产物的分子数

Fig.7 Numbers of gas product molecules at different temperatures

量的增长幅度最快,数量最多,反映出在富氢环境下,氢自由基之间存在相互稳定作用,同时缩聚反应的发生也伴随着 H₂ 的产生;CH₄ 和 C₂H₄ 的生成则主要与脂肪结构的断裂以及芳环开环反应相关,并且 C₂H₄ 的分子数量显著高于 CH₄,除了与脂肪结构的断裂特性有关,还可能源于供氢溶剂 THN 在高温下发生的分解反应;与其他气体不同,CO 在低温条件下即表现出较高的生成量,且随温度升高增幅相对平缓。为探究该现象的产生机制,本研究采用 DFT 方法,基于 PBE 泛函与 6-31G* 基组,对 LS-R 分子的电子结构进行了高精度计算,并利用 Multiwfn 软件^[33,34]分析了其亲电超离域度(Electrophilic Superdelocalizability, S^e)。该参数是评估煤分子中各原子与供氢溶剂反应活性的重要指标^[35],S^e 绝对值越高,表明该位点的电子越容易离域到整个分子体系中,越容易被供氢溶剂攻击。

图 8 以球棍模型结合颜色映射直观展示了 LS-

R分子中C、H、O、N元素的 S^e 数值,原子种类可根据原子半径来区分,颜色从蓝到红代表 S^e 绝对值由小到大。结果显示,O原子的 S^e 绝对值最高(−28.474 84, −19.440 86),S原子(−26.895 87)也表现出较高的反应活性,其次为C原子(−18.427 23, −11.527 84)和N原子(−17.616 94, −17.312 14)。因此,供氢溶剂倾向于优先进攻LS-R分子中的含氧官能团及氧桥键,这一机制合理解释了CO在低温条件下即具有较高生成量的现象。

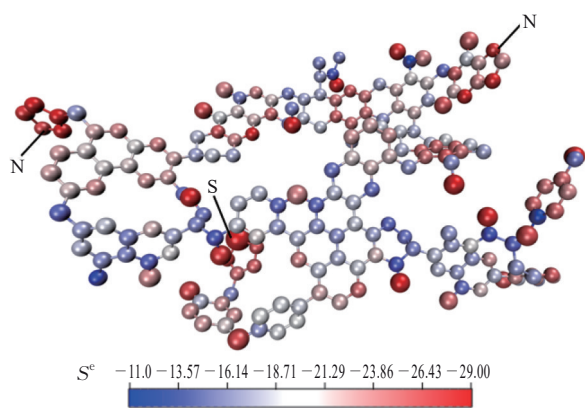


图8 LS-R分子的亲电超离域度图

Fig.8 Electrophilic superdelocalizability diagram of LS-R molecule

2.3 活性氢数与油产品品质的关联性

通过对比体系中活性氢的数量,有助于了解反应体系的活性特征以及供氢溶剂的供氢能力。三种模型在升温模拟过程中氢自由基的数量关系如图9所示:LS-R液化模型>>LS-VI热解模型>LS-R热解模型。

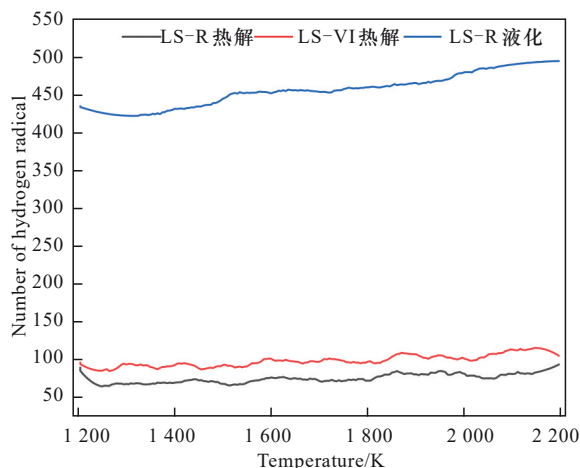


图9 不同模型中氢自由基数随模拟时间的变化

Fig.9 Variations in the number of hydrogen radical with simulation time for different models

在LS-R液化过程中,氢自由基数量随温度升高呈缓慢上升趋势,表明该过程存在两类关键动态

过程:一方面,氢自由基持续稳定煤大分子分解形成的自由基碎片;另一方面,供氢溶剂以及已稳定的中间产物分子会持续断键重新释放出氢自由基,从而进一步促进大分子的裂解。在LS-VI热解模型中,由于LS-V分子中脂肪碳含量较高,可供断裂的C—H键数量较多,因此在裂解过程中更易产生氢自由基,同时,其所生成的小分子产物在热作用下也更容易发生二次脱氢,因此氢自由基数量高于LS-R热解模型。

为探究不同活性氢环境对产物性质的影响,本研究系统比较了LS-R热解、LS-VI热解、LS-R液化三种模型在恒温动力学模拟中所得油产物(C_{5-40} 分子)的氢碳原子比,结果如图10所示。

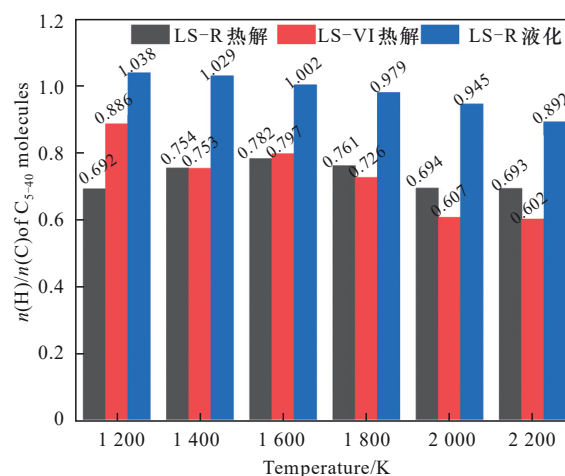


图10 不同温度下油产物的氢碳比

Fig.10 $n(H)/n(C)$ ratios of oil products at different temperatures

LS-R液化所得油产物的 $n(H)/n(C)$ 显著高于另外两种模型,该趋势与模型中氢自由基的数量关系一致,煤大分子分解产生的自由基能够及时获得活性氢,从而稳定生成分子量较小、饱和程度更高的轻质油类产品。然而,随着温度的升高,LS-R液化油产物的 $n(H)/n(C)$ 呈现下降趋势,这主要归因于高温下脂肪类组分进一步裂解并转化为气体产物,导致油产物中芳香烃等不饱和组分的相对含量升高。

LS-VI热解焦油的 $n(H)/n(C)$ 在低温阶段高于LS-R热解焦油,但在高温阶段低于后者。这一现象与LS-VI模型中不同显微组分对温度的响应行为密切相关:在低温阶段,LS-V分子中丰富的烷基侧链和脂肪环结构有助于生成 $n(H)/n(C)$ 较高的焦油产物;而在高温条件下,LS-I分子中高度缩合的芳香结构逐渐主导反应路径,同时伴随着脂肪族组分向气体产物的流失,导致LS-VI热解所得焦

油产物的 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 略有降低。相比之下,LS-R热解所得油产物因其组分更具复杂性,在不同温度阶段表现出相对稳定的 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 特性。

总体而言,在LS-VI热解模型中,LS-V分子与LS-I分子之间存在协同效应,而在LS-R液化模型

中,THN分子具有显著供氢效果。这两种机制共同促进反应更倾向于生成气体和焦油产物,同时抑制了反应过程中大分子自由基之间的缩聚反应。其作用机理如图11所示。

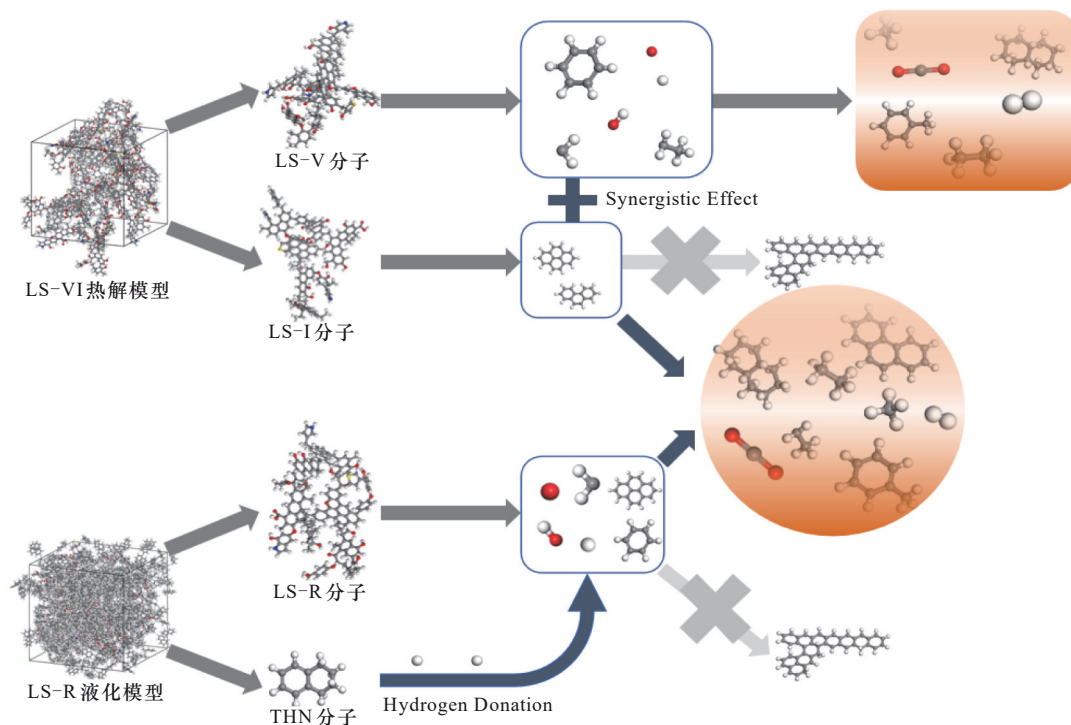


图 11 热解协同与液化供氢作用机理示意图

Fig.11 Mechanism of synergistic effect of pyrolysis and hydrogen donation in liquefaction

3 结论

本文构建了LS-R热解模型、LS-VI热解模型以及LS-R液化模型,使用ReaxFF分子动力学方法进行热解与液化模拟,从物种数与分子数演变、产物分布、THN分子数变化以及油产物 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 等多个角度进行了对比分析,得出以下结论:

1)随着模拟温度的升高,煤中可断化学键的种类与数量显著增加,温度达到1 800 K时,体系进入主要热解阶段,气体产物的生成速率明显加快。

2)在LS-VI模型的热解模拟过程中,LS-V与LS-I分子之间存在协同作用,增强了整体的热解反应活性,因此相较于LS-R模型,生成了更多的油、

气产物。

3)THN的引入提供了丰富的活性氢,相较于LS-R热解模型,LS-R液化模型产物中的焦油占比显著提升,同时有效抑制了焦炭的生成;此外,该模型中焦油产物的 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 明显高于另外两种模型。

综上所述,温度、分子反应活性以及供氢环境共同调控煤中化学键的断裂行为与自由基稳定路径,对最终产物分布及反应效率具有显著影响。本研究从原子尺度揭示了煤热解与液化的反应机制,阐明了二者产物分布存在显著差异的本质原因,为通过控制反应行为实现产物定向调控提供了有价值的理论依据。

参考文献:

- [1] 刘峰,郭林峰,赵路正.双碳背景下煤炭安全区间与绿色低碳技术路径[J].煤炭学报,2022,47(1):1-15.
LIU F, GUO L F, ZHAO L Z. Coal security range and green low-carbon technology path under the dual-carbon background [J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 1-15.
- [2] 李克健,吴秀章,舒歌平.煤直接液化技术在中国的发展[J].洁净煤技术,2014,(2):39-43.
LI K J, WU X Z, SHU G P. Development of direct coal liquefaction technology in China [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20

- (02):39-43.
- [3] 高龙珍,米申昱,刘英超,等.低温氧化煤生物降解产甲烷机理研究[J].太原理工大学学报,2025,56(4):656-664.
GAO L Z, MI S Y, LIU Y C, et al. Mechanism of biodegradation and methane production from low-temperature oxidized coal [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2025, 56(4): 656-664.
- [4] MA X, TIAN Y, WANG N, et al. Machine learning methods for understanding coal pyrolysis[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025, 226: 116288.
- [5] LIU Z, SHI S, LI Y. Coal liquefaction technologies: Development in China and challenges in chemical reaction engineering[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1): 12-17.
- [6] SHEN T, LIU Q, LIU Z. Comparison of two-stage and single-stage liquefaction schemes for their effect on conversion and liquid yield of two low rank coals[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 172: 106018.
- [7] NIU B, JIN L, LI Y, et al. Isotope analysis for understanding the hydrogen transfer mechanism in direct liquefaction of Bulianta coal[J]. Fuel, 2017, 203: 82-89.
- [8] MCNEIL R I, CRONAUER D C, YOUNG D C. Isomerization of tetra-hydroaromatic groups under coal liquefaction conditions [J]. Fuel, 1983, 62(4): 401-406.
- [9] DE VLEIGER J J, KIEBOOM A P G, VAN BEKKUM H. Behaviour of tetralin in coal liquefaction: Examination in long-run batch-autoclave experiments[J]. Fuel, 1984, 63(3): 334-340.
- [10] 马明明,李立,高生辉.煤显微组分热解特性的研究进展[J].煤化工,2022,50(3):86-89.
MA M M, LI L, GAO S H. Research progress on pyrolysis characteristics of coal macerals[J]. Coal Chemical Industry, 2022, 50(3): 86-89.
- [11] 樊泽坤,杨智锋,牛艳霞,等.顶侧复吹熔融炉中侧吹对熔池流动的影响[J].太原理工大学学报,2025,56(4):665-676.
FAN Z K, YANG Z F, NIU Y X, et al. Effect of side blowing on the flow of the melt pool in the top-sidecombined blowing melting furnace[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2025, 56(4): 665-676.
- [12] LIU X, LI X, LIU J, et al. Study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis with reactive molecular dynamics[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 104: 62-70.
- [13] HONG D K, GUO X. Molecular dynamics simulations of Zhundong coal pyrolysis using reactive force field [J]. Fuel, 2017, 210: 58-66.
- [14] 郑默,李晓霞.ReaxFF MD模拟揭示的煤热解挥发分自由基反应的竞争与协调[J].化工学报,2022,73(6):2732-2741.
ZHENG M, LI X X. Competition and coordination of volatile radical reactions during coal pyrolysis revealed by ReaxFF MD simulations[J]. CIESC Journal, 2022, 73(6): 2732-2741.
- [15] LI W, ZHU Y M, GEOFF W, et al. Molecular model and ReaxFF molecular dynamics simulation of coal vitrinite pyrolysis [J]. Journal of Molecular Modeling, 2015, 21(8): 188.
- [16] 冯炜,高红凤,王贵.枣泉煤分子模型构建及热解的分子模拟[J].化工学报,2019,70(4):1522-1531.
FENG W, GAO H F, WANG G. Construction of molecular model of Zaoquan coal and molecular simulation of its pyrolysis [J]. CIESC Journal, 2019, 70(4): 1522-1531.
- [17] XU H K, BAI H, BAI B, et al. Molecular structure and catalytic depolymerization behavior of vitrinite induced by long-range interactions after introducing Fe-based catalyst[J]. Fuel, 2025, 393: 134886.
- [18] 徐慧凯.凉水井煤大分子模型构建及其催化解聚机理研究[D].太原:太原理工大学,2025.
- [19] YU J, LIN L, WANG Y Z, et al. Structural characteristics of maceral components in exinite-rich coal and their interaction during the direct liquefaction[J]. Fuel, 2024, 368: 131670.
- [20] KUHNE T D, IANNUZZI M, DEL BEN M, et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(19): 194103.
- [21] MARTINEZ L, ANDRADE R, BIRGIN EG, et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations[J]. Journal of Computational Chemistry, 2009, 30(13): 2157-2164.
- [22] VAN DUINACT, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [23] ZHENG M, LI X X, NIE F G, et al. Investigation of overall pyrolysis stages for liulin bituminous coal by large-scale ReaxFF molecular dynamics[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(4): 3675-3683.
- [24] GAO M J, LI X X, GUO L. Pyrolysis simulations of Fugu coal by large-scale ReaxFF molecular dynamics[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178: 197-205.
- [25] ZHENG M, LI X, GUO L. Investigation of N behavior during coal pyrolysis and oxidation using ReaxFF molecular dynamics [J]. Fuel, 2018, 233: 867-876.
- [26] LIU C, LU J, ZHENG F, et al. Molecular structure model construction and pyrolysis mechanism study on low-rank coal by ex-

- periments and ReaxFF simulations[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 178: 106387.
- [27] HUANG Z, LIU H, HAO J, et al. Mechanistic exploration of tar-rich coal pyrolysis through ReaxFF MD simulation coupled with experimental validation[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2025, 118: 101940.
- [28] LIU Q, LIU S, LV Y, et al. Atomic-scale insight into the pyrolysis of polycarbonate by ReaxFF-based reactive molecular dynamics simulation[J]. *Fuel*, 2021, 287: 119484.
- [29] YAN S, MAO N, ZHU M, et al. Chemical bond dissociation insights into organic macerals pyrolysis of Qinghua bituminous coal: Vitrinite vs inertinite[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 300: 120603.
- [30] CHENG X, SHI L, LIU Q, et al. A study on vitrinite and inertinite interaction in pyrolysis of 3 coals[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105134.
- [31] 李文华, 霍卫东, 舒歌平, 等. 马家塔煤及其显微组分的加氢液化特征(英文)[J]. *燃料化学学报*, 2001, 29(2): 104-107.
- LI W H, HUO W D, SHU G P, et al. Hydroliquefaction characteristics of Majiata coal and its macerals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, 29(2): 104-107.
- [32] XU K, HU S, ZHANG L, et al. Effect of temperature on Shenfu coal pyrolysis process related to its chemical structure transformation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 213: 106662.
- [33] LU T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2024, 161(8): 082503.
- [34] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [35] CHEN B, DIAO Z J, ZHAO Y L, et al. A ReaxFF molecular dynamics (MD) simulation for the hydrogenation reaction with coal related model compounds[J]. *Fuel*, 2015, 154: 114-122.

(编辑: 杨 鹏)