

# 煤热解模型的研究方向<sup>\*</sup>

刘旭光<sup>1)</sup> 李保庆<sup>2)</sup>

**摘 要** 介绍了各种热解模型, 并对最近发展起来的各种网络模型 (FG-DVC 模型、FLASHCHAIN 模型、CPD 模型) 进行了较全面的比较。认为如果能减少模型中的参数, 而且各输入参数若能由  $^{13}\text{C-NMR}$  直接得到, 便可使各个模型更加完善。

**关键词** 热解, 模型, 煤结构

**中图分类号** TQ530

## 0 引 言

煤热解是包括煤气化、液化、燃烧和干馏在内的煤热化学加工的基础。热解条件如煤种、压力、温度、升温速率和气氛不仅影响着热解产物的分布, 而且决定着固体产物的物理结构和化学结构, 从而影响着煤转化的反应性能。因此, 研究煤的热解反应并使之模型化一直是煤化学研究的热点之一。

## 1 早期热解模型

由于煤结构的复杂性和不均一性, 现在仍然不能全面地描述热解期间出现的化学反应。科学家们在实验结果的基础上, 从一些简化机理出发, 先后提出了许多的脱挥发分模型。早期的热解模型以单反应、复合反应或多级分解反应为基础, Anthony 和 Howard<sup>[1]</sup>, Howard<sup>[2]</sup>和 Smoot<sup>[3]</sup>等已做过详细评述。其中有 Badzioch 的单方程模型, 将热解处理为简单的一级动力学过程, 模型的动力学参数与煤种有关, 并且不适用于非等温过程; Kobayashi 的双竞争模型, 将热解过程处理为两个平行的竞争反应, 它们分别在高温和低温时起主导作用, 这一模型还有一个进步, 就是适用于非等温过程; Gavalas 等人的官能团模型认为, 煤由各种官能团组成, 各种官

能团的热解参数与煤阶无关, 总反应性随煤阶的变化是由于各官能团的初始含量不同。因为对传质和传热过程考虑很少, 该模型不能用于预测大颗粒的热解行为。由于这些模型的动力学参数与煤种有关, 应用起来受到很多限制。为此, 我国学者傅维标和张燕屏建立了一个通用的热解模型<sup>[4]</sup>, 即 Fu-Zhang 模型。以后王国金等人又根据模型存在的问题对其做了修正。<sup>[5]</sup>Anthony 等于 1985 年提出了无限平行反应模型, 该模型认为热分解反应是一系列相互独立、平行的一级反应, 这些反应的频率因子相同, 活化能服从高斯分布。<sup>[6]</sup>由这个模型可以描述脱挥发分的动力学和产物收率。该模型虽然也考虑了因为煤结构的多样性造成的各热解反应之间的差异, 但与以前的模型一样, 并没有真正将热解反应同化学结构关联起来, 也不能解释煤的脱挥发分机理。此外, 该模型自身还存在两个问题<sup>[7]</sup>, 一是实验证明活化能分布并不是很好的正态分布; 二是模型推导过程必须引入近似处理手段, 从而首先造成理论上的较大误差。以后, 根据煤的某些结构参数或产物组成, 又出现了一些模型, 如 Ko 等人的模型根据煤结构中氢键和交联键的量将小颗粒煤快速热解时的最大焦油收率同煤的种类和总压力关联起来。<sup>[8]</sup>Chakravarty 等人的模型将热解产物区分为几个相互叠合的组分, 并用三个反应级数来描述热解行为的三个阶段。<sup>[9]</sup>

\* 1) 副教授、博士生, 太原理工大学, 030024 太原; 2) 研究员、博士生导师, 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 030001 太原

收稿日期: 1997-12-27

## 2 基于结构的网络模型

近十几年来, 由于现代分析仪器的发 展, 采用 Py-FIMS,  $^{13}\text{C}$ -NMR, TG-FTIR 等手段对煤结构的 研究逐步深入, 使得人们有可能以煤的结构为基础 研究煤的热解机理, 并由此建立了比较成功的煤热 解网络模型, 如官能团—解聚、蒸发与交联 (FG-DVC) 模型, FLASHCHAIN 模型和化学渗透脱挥 发分 (CPD) 模型。这些模型都是用简化的煤化学和 网络统计学描述焦油前驱体的生成, 但在网络几何 形状、断桥和交联化学、热解产物、传质假设和统计 方法上各有不同。本文对这些模型进行介绍并对 以后的研究方向进行了讨论。<sup>[10]</sup>

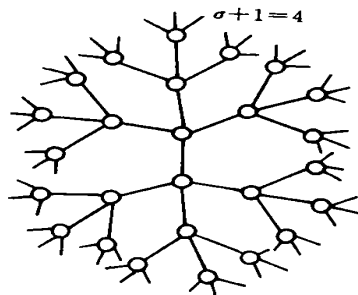
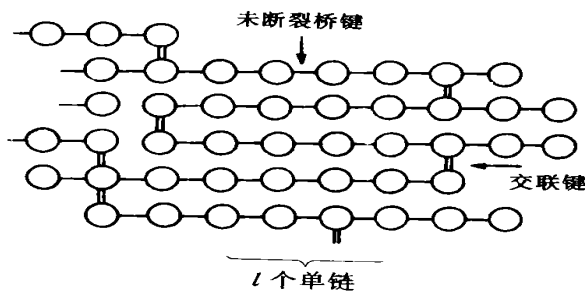


图 1 网络模型使用的点阵结构

(左) 蒙特卡罗模拟用网络 (右) 渗透理论用 Bethe 点阵,  $\varphi_1 = 4$ ,  $p = 1$

### 2.2 FG-DVC 模型

本模型由 FG 子模型和 DVC 子模型组成。FG 子模型认为官能团的分解生成气体产物, DVC 子模型则通过断桥、交联和焦油形成来描述煤网络的解聚。该模型基于如下观点: 1) 官能团分解生成气体; 2) 大分子网络分解生成煤塑性体和焦油; 3) 煤塑性体的分子量分布取决于网络配位数; 4) 桥键断裂受煤中可供氢的限制, 煤大分子解聚受桥键断裂的限制; 5) 交联反应伴随有  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的生成, 它控制着大分子的再固化反应; 6) 焦油生成速率受传质控制, 轻质焦油分子经蒸发而逸出, 其速率正比于焦油组分的蒸汽压和气体产率。由此, DVC 模型可以确定焦油、半焦的数量和分子量分布, FG 模型则可以描述气体逸出过程及焦油和半焦的官能团组成, 其中气体生成过程可以用一级反应来描述。

Serio 等<sup>[11]</sup>对 FG 模型作了进一步的假设: 1) 大部分官能团独立分解生成轻质气体; 2) 桥键热分解生成焦油前驱体, 前驱体本身也有其代表性的官

### 2.1 大分子网络与点阵统计

根据网络模型, 煤是由芳香簇通过反应性不同的桥键连接而成。网络的几何形状用每簇的连接点数 (或称配位数)  $\varphi_1$  和完整桥分数  $p$  来表示。网络统计学可以确定桥键断裂生成游离芳香单元的速率和游离碎片重接交联的速率。其具体方法有蒙特卡罗法和渗透理论。蒙特卡罗法的优点是描述解聚与交联反应时不要求有恒定的配位数, 各芳香簇有分子量分布。渗透理论能描述芳香簇的尺寸分布, 并将自由齐聚物数以分析解的形式表达为  $\varphi_1$  和未断键概率的函数。这两种方法所用的大分子网络点阵模型见图 1。

能团组成; 3) 焦油和轻质烃或其它组分相互竞争煤中的可供氢以稳定自由基, 一旦内部供氢耗尽, 焦油和轻质烃类 (除  $\text{CH}_4$  外) 便不再生成; 4) 焦油和半焦的官能团以相同速率继续热解。

DVC 模型为焦油生成提供了统计基础, 该模型假定键断裂为单一的乙撑型断键, 其活化能在一定范围内连续分布。断键时需要消耗煤中的可供氢以稳定自由基。模型认为煤是芳香簇由强桥或弱桥连成的二维网络, 芳香簇的分子量服从高斯分布。每个簇上有一定的初始交联点数用来连接一定长度的齐聚物, 从而使交联点间的分子量能与实验值相一致。选择不同的长度可以使不相连的外在分子同抽提收率相对应。可断裂桥即乙撑桥的数要与可供氢的值相对应。有了以上各个参数, 原煤中齐聚物的分子量分布便可以确定下来。DVC 模型最初用蒙特卡罗法来分析断键、耗氢和蒸发过程, 后来也开始使用渗透理论, 只是在个别概念上稍有修正。

2.3 FLASHCHAIN模型

该模型的基础是能量分布链模型 (DISCHAIN)、能量分布阵模型 (DISARRAY)、FLASHTWO 闪蒸模拟的化学动力学和大分子对象。它对官能团、氢的抽出、可供氢的反应和传质阻力均不予考虑。在此模型中,煤是芳香核线性碎片的混合物,芳香核由弱键或稳定键两两相连,芳核中的碳数由 <sup>13</sup>C-NMR测得。碎片末端的外围官能团完全是脂肪性的,是非冷凝性气体的前驱体。由概率论可以描述最初及热解期间每种连键、外围官能团和各种尺寸碎片的比率。原煤中已断桥的比例决定了可抽提物的数量。

在热解时,不稳定桥或者解离使碎片尺寸缩小,或者缩合为半焦连键,同时将相连的外围官能团以气体形式释放。双分子反应也能生成半焦连键和气体,不过只限于煤塑性体碎片与其它碎片之间的反应,因为只有最小的煤塑性体碎片才有足够的流动性。多数半焦连键由缩聚而成,说明发生了内部芳环的重排。焦油只能由最小的煤塑性体以平衡闪蒸的方式生成。桥因断裂和缩聚而不断消耗,生成较小碎片的过程受到抑制,与此同时,煤塑性体碎片也因生成焦油和双分子再化合反应而不断消耗。假定煤塑性体最大碎片的挥发性可忽略不计,那么,当单体平均分子量为 275~ 400 时,煤塑性体的分子量上限为 1 400~ 2 000,中间物的分子量上限为 2 800~ 4 000。在本模型中,大分子碎片的断裂用渗透链统计学来模拟,中间体和较小的煤塑性体碎片的断裂则用带均一速率因子的总体平衡来描述,其中包括四个状态变量:不稳定桥、半焦连键、外围官能团和芳香核,它们的数值要由元素分析得出。

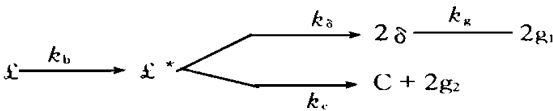
FLASHCHAIN 模型用到了四种脱挥发分化学反应:断桥、自发缩聚、双分子再化合、外围官能团脱除。断桥反应和缩聚反应的活化能具有一定形式的分布函数,双分子再化合反应为二级反应,外围官能团的脱除为一级反应。

2.4 CPD模型

化学渗透脱挥发分 (CPD)模型用化学结构参数来描述煤结构,并根据无限煤点阵中已断开的不稳定桥数用渗透统计方法描述焦油前驱体的生成。渗透统计学以 Bethe晶格为基础,用配位数和完整桥的分数来表述。该模型的特点为: 1) 煤依赖性输入参数由 NMR测得; 2) 焦油分子结构分布、轻质气

体前驱体总数以及半焦分数由渗透点阵统计方法确定; 3) 不稳定桥断裂活化能用 Solomon 等提供的数据<sup>[12]</sup>; 4) 用一套官能团模型反应的加权平均来描述轻质气体的生成; 5) 用闪蒸过程来描述处于汽液平衡的有限碎片,这一过程的速率要快于断键速率; 6) 用交联机理解释煤塑性体重新连到半焦基体上的过程。

CPD 模型将煤看作是由桥连接的芳环网络。反应首先从不稳定桥断裂开始,所生成的反应性中间物或者重新连接到活性中心上形成半焦化的稳定桥,或者通过与氢反应使断开的活性中心稳定化并生成两个侧链,最终通过反应生成轻质气体。总反应路线如下



中间物  $\text{L}^*$  可以用稳态近似法来估计。由侧链生成速率  $k_s$  和半焦生成速率  $k_c$  的比值可以衡量  $\text{L}^*$  的竞争反应性。

CPD 模型用通用的蒸汽压表达式描述焦油的生成,用交联机理解释煤塑性体重新连接到无限基体上的过程。它一共用到九个动力学常数和五个煤结构参数,最终气体收率可以由结构参数推算出来。动力学参数对各种煤通用,其数值见表 1。化学结构参数则因煤种而异,早期的 CPD 模型通过焦油和总挥发物的曲线拟合得到各个参数值,现在,在大多数情况下,由固态 NMR 数据即可直接测得所有化学结构参数,只有褐煤和极高阶煤例外。此外,由于从煤塑性体生成焦油的过程可以用拉乌尔定律处理为汽液平衡过程,而蒸汽压系数的确定又与 CPD 模型无关,这就意味着对绝大多数煤而言,仅仅根据原煤的 NMR 表征结果,不必进行热解实验,便可以预测焦油和轻质气体的收率与分子量。

表 1 CPD模型中动力学常数值

参数	值	描 述
$E_b$	232 kJ/mol	桥键断裂活化能
$A_b$	$2.6 \times 10^{15} /s$	频率因子
$e_b$	7.5 kJ/mol	与 $E_b$ 标准偏差值
$E_g$	289 kJ/mol	气体释放活化能
$A_g$	$3.0 \times 10^{15} /s$	频率因子
$e_g$	34 kJ/mol	与 $E_g$ 标准偏离值
$d$	0.9	复合速率常数
$E_{cross}$	273 kJ/mol	交链键活化能
$A_{cross}$	$3.0 \times 10^{15} /s$	频率因子

2.5 三种网络模型的对比

Smith等<sup>[10]</sup>曾对三种模型做了详细对比,包括网络模型、煤结构表征、解聚反应、交联反应以及非冷凝性气体、焦油、半焦的形成等方面。虽然几种模型都依赖于煤的结构参数,但在使用这些参数建立模型的方法上各有不同。比如,三种模型在煤结构模型和焦油形成模型上有很大的相似性,但在网络描述、桥模型、断桥反应模型、气体和半焦的生成模型上却各有特色。详细对比见表2。可以注意到,在断桥解聚模型中,FG-DVC和CPD采用的不稳定桥断裂活化能值为230 kJ/mol,而FLASHCHAIN采用的值是167 kJ/mol,这就意味着它们对脱挥发分期间物质逸出随时间的变化关系所做的预测值也会不同。尽管如此,在很宽的煤种、温度和升温速率范围内,三种模型对焦油和总挥发物收率的预测值仍然同实验值吻合良好。

3 热解模型的发展趋势

煤的脱挥发分行为同煤的化学结构和有机性质

关系密切。在用网络模型将结构参数同脱挥发分行为相关联时,必须通过先进的测试手段如FTIR、TGA、Py-MS/GC、NMR等获得所需要的结构参数。目前,煤的结构一般用四种基本团来模拟:芳香核、不稳定桥、半焦桥、外围官能团,各种表征手段的应用就是为了对它们进行精确的描述。由表2可以看出,几种模型的输入参数均依赖于原煤的化学结构特征。另外,如前所述,仅靠NMR测试而不用热解实验,便可预测焦油和轻质气体的产率和分子量。看来,如果仅由<sup>13</sup>C-NMR便能得到模型所需的全部输入参数,同时设法利用已知数据减少模型中的参数个数,可以使模型更加完善。随着煤表征技术的不断进步,随着计算机辅助分子设计(CAMD)技术在煤科学领域的应用,必将能够更精确地了解煤的分子结构,从而更准确地确定与脱挥发分行为有关的化学组成部分。在此基础上发展起来的数学模型也就能更好地描述实际过程。

表 2 各网络模型机理、结构参数、速率参数一览表

脱挥发分参数	FG-DVC模型	FLASHCHAIN模型	CPD模型
网络模型	2(φ-1) Bethe晶格,一个是断键,一个是再化合;以前的模型为蒙特卡罗大分子网络,其齐聚物长度 <i>l</i> 由抽提率决定	用φ <sub>1</sub> =2.0的直键近似大分子构象的定性影响	由完整桥分数 <i>p</i> 和配位数φ <sub>1</sub> =1决定的Bethe晶格(由 <sup>13</sup> C-NMR数据测定);晶格用渗透统计学描述
煤的表征	单体分子量 <i>M<sub>av</sub></i> ( <i>e</i> ) (自Py-FIMS或NMR数据);每个单体上初始交联点数 <i>m</i> <sub>1</sub> (自溶胀数据);不稳定桥重量分数 <i>W<sub>B</sub></i> (自焦油收率);核重量分数(芳碳加上稳定桥碳) <i>W<sub>N</sub></i> 和外围官能团(气体来源)重量分数 <i>W<sub>p</sub></i> (自FG模型);不稳定桥摩尔分数 <i>M<sub>L</sub></i> (乙撑28),稳定桥摩尔分数(26) <i>W<sub>NL</sub></i> ,可供氢重量分数 <i>H<sub>(al)</sub></i> (2/28 <i>W<sub>B</sub></i> )	煤: 芳核、不稳定核(含2个外围官能团和一个半焦连键的脂肪桥)、半焦连键、外围官能团。 <i>C<sub>A</sub></i> , <i>C<sub>B</sub></i> , <i>C<sub>C</sub></i> 分别为芳核、不稳定桥和半焦连键中的碳原子数。 <i>MW<sub>A</sub></i> =芳核平均分子量(自元素分析和NMR数据),不稳定桥分子量 <i>MW<sub>B</sub></i> ,半焦连键的平均分子量 <i>MW<sub>C</sub></i> ;不稳定桥初始分数= <i>p<sup>b</sup></i> (0)= <i>p</i> (0)- <i>F<sup>b</sup></i> (0), <i>p</i> (0)为完整连键初始分数(自吡啶抽提率), <i>F<sup>b</sup></i> (0)为初始不稳定桥分数(可调);半焦分数= <i>p</i> (0)-(1- <i>F<sup>b</sup></i> (0))	煤: 芳核、不稳定桥 $\mathcal{L}$ 、稳定桥(即半焦化桥)G、外围官能团 $\delta$ 。芳核平均质量 <i>M<sub>clust</sub></i> ,桥质量 <i>m<sub>b</sub></i> (自NMR数据)。多数煤 <i>C<sub>0</sub></i> ≠0,否则由焦油收率曲线拟合求得。 <i>W</i> ( <i>C</i> )=2(1- <i>C<sub>0</sub></i> - $\mathcal{L}$ <sub>0</sub> ), <i>P</i> = <i>C<sub>t</sub></i> - $\mathcal{L}$
断桥解聚	不稳定桥(假定为乙撑,同可供氢相关) <i>W<sub>B</sub></i> , <i>A<sub>B</sub></i> =0.86×10 <sup>5</sup> , <i>E<sub>b</sub></i> =0.23 MJ/mol, <i>e<sub>b</sub></i> =12.48 kJ/mol	不稳定桥断裂: <i>A<sub>B</sub></i> (2×10 <sup>11</sup> s <sup>-1</sup> ), <i>E<sub>B</sub></i> (167kJ/mol), <i>e<sub>b</sub></i> =20kJ/mol(均为可调参数),用断桥对自发缩聚的选择性系数 <i>V<sub>B</sub></i> 可以描述	不稳定桥 $\mathcal{L}$ ,分解为高活性桥中间体 $\mathcal{L}^*$ (速率常数 <i>K<sub>b</sub></i> ),竞争过程: $\mathcal{L}^*$ 稳定化生成2 $\delta$ (速率常数 <i>K<sub>s</sub></i> ),或半焦化重键连接形成半焦桥(速率常数 <i>K<sub>C</sub></i> ),复合速率常数定义为 <i>d</i> = <i>K<sub>s</sub></i> / <i>K<sub>C</sub></i> ,用于稳定 $\mathcal{L}^*$ 的可得氢隐含于 <i>K<sub>s</sub></i> 。带分布的Arrhenius速率常数 <i>R<sub>b</sub></i> : <i>E<sub>b</sub></i> =231kJ/mol, <i>A<sub>b</sub></i> 2.6×10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup> (拟合参数), <i>e<sub>b</sub></i> =7.5kJ/mol(拟合参数),复合速率常数 <i>d</i> =0.5

表 2 (完)

挥发分参数	FG-DVC模型	FLASHCHAIN模型	CPD模型
交 联	与 CO <sub>2</sub> 和 CH <sub>4</sub> 生成相关 (自 FG模型), 每生成一个分子便形成一个交联键, $m(\text{CO}_2) + m(\text{CH}_4)$ : 每个单体因气体形成而可能产生交联的中心数。	煤塑性体碎片, 因其移动性和更大碎片按二级反应再化合: $A_R \ll 10^{16} \text{ s}^{-1}$ , $E_R 217 \text{ kJ/mol}$ (可调参数)	由渗透理论得出交联机理, 其中由一级反应重连接的塑性体的量 $M_{\text{cross}}$ , Arrhenius 速率常数 $K_{\text{cross}}$ , $E_{\text{cross}} = 272 \text{ kJ/mol}$ , $A_{\text{cross}} = 3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .
非凝聚气体形成	FG模型: 19种官能团, 包括羧基、羟基、醚、甲基、甲氧基等, 热分解为非凝聚气体、焦油和半焦, TG-FTIR热解可得到每种官能团的速率方程。	由外围官能团按一级反应生成气体, $A_G \ll 10^{15} \text{ s}^{-1}$ , $E_G = 230 \text{ kJ/mol}$ (可调参数), 外围官能团逸出的化学计量系数 $V_E = 1/2V_C$ , 自发缩聚和双分子再化合反应也生成气体, 化学计量系数为桥转化为气体的系数 $V_C$ (自 $MW_C$ ), 气体平均分子量 $MW_G$ .	气体形成于侧链分解: 速率常数 $K_g$ 的 $E_g = 288.9 \text{ kJ/mol}$ , $A_g = 3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ , $e = 33.9 \text{ kJ/mol}$ (拟合参数) 半焦化反应也可生成气体, 速率常数 $K_c$ 双倍于形成半焦连键 C 的速率。
焦油形成	来自塑性体, 其吡啶可溶物分子量 $M_p = 3000$ , 按 Unger-Sunbery 方程: $P_i^{\text{sat}} = 5756 \exp\left(\frac{-255MW_i^{0.586}}{T}\right)$ 传质机理由内部压力 $\Delta P$ 控制 (可调)。	来自塑性体碎片平衡闪蒸模拟: $P_i = y_i P = x_i P_i^{\text{sat}}$ $P_i^{\text{sat}} = 3 \times 10^4 \exp\left(\frac{-200MW_i^{\text{sk}}}{T}\right)$ 其中各参数均可调, 焦油由气体对流传递, 速率为气体生成速率	足够的不稳定桥断裂形成有限塑性体碎片 (速率常数 $K_B$ ), 因碎片按平衡闪蒸模型生成焦油: $P_i = y_i P = x_i P_i^{\text{sat}}$ $P_i^{\text{sat}} = 87060 \exp\left(\frac{-0.99MW_i^{0.590}}{T}\right)$ 焦油蒸气自身体积足以将其送至煤粒外。
半焦形成	可供氢或不稳定桥消耗完毕后, 焦油停止生成, 碎片交联为半焦网络, 半焦进一步缩聚时生成 CH <sub>4</sub> 和 H <sub>2</sub> .	随着焦油的生成和再化合反应, 不稳定桥和塑性体逐渐消失, 此时脱挥发分过程终止。长链由半焦连键连接便形成半焦。不稳定桥通过自发缩聚和内部重排形成芳香物, 这一过程的控制因素为不稳定桥的断裂和自发缩聚的选择性系数 $V_B$ .	当不稳定桥耗尽, 轻质塑性体碎片因蒸发而耗尽, 重质塑性体交联为网络半焦结构时焦油停止生成。半焦由很大的大分子组成, 同时有一些半焦化桥键和交联的塑性体。

参 考 文 献

1 Anthony D B, Howard J B. J AICHE, 1976, 22 625  
2 Howard J B. Chemistry of Coal Utilization Second Supplementary Volume. New York John Wiley & Sons Inc, 1981. 665  
3 Smoot L D. Fossil Fuel Combustion: A Source Book. New York John Wiley & Sons Inc, 1991. 653  
4 傅维标, 张燕屏等. 中国科学 (A辑), 1988, 12(4): 1283  
5 王国金, 李术元等. 燃料化学学报, 1996, 24(2): 181  
6 Anthony D B, Howard J B *et al.* In Proc 15th Symposium on Combustion, Pittsburgh PA The Combustion Institute, 1975. 1303  
7 Miura K. Energy & Fuels, 1995, 9(2): 302  
8 Ko G H, Peters W A, Howard J B. Fuel, 1987, 66 1118  
9 Chakravarty T, Windig W *et al.* Energy & Fuels, 1988, 2 400  
10 Smith K L, Smoot L D, Fletcher T H. Coal Sci & Technology. Netherlands Elsevier, 1993. 206  
11 Seo M A, Hamblen D G *et al.* Energy & Fuels, 1987, 1 138  
12 Solomon P R, Hamblen D G *et al.* Energy & Fuels, 1988, 2 405

RECENT PROGRESS IN MODELS OF COAL PYROLYSIS

Liu Xuguang and Li Baoqing\*

(Taiyuan University of Technology, 030024 Taiyuan; \* State

Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, CAS, 030001 Taiyuan)

**ABSTRACT** The models of coal pyrolysis are reviewed and some recently developed network models are introduced and compared with each other, which include FG-DVC model, FLASHCHAIN model and CPD model. It is concluded that the models will be more perfect if the input parameters for network models can be directly obtained from <sup>13</sup>C-NMR measurement and the adjustable parameters in network models can be decreased.

**KEY WORDS** pyrolysis, model, coal structure