第五章 基于ReaxFF反应力场的东曲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。由于在可接受的模拟运行时间内，所模拟的反应时间尺度比实验的时间尺度[1]相差多个数量级，因此模拟温度使用了人为的“升温”方法，即模拟温度被人为地提升到一个比实验（500-1100K）高出很多的温度，使得大部分反应都能够在可接受的模拟时间内完成。Jiang D[2]、Desai T G[3]等在研究酪类聚合物的热解过程中，温度都在2000~4000k，因此本文温度范围也选择该区间。

[1] Mingjie Gao, Xiaoxia Li, Li Guo. Pyrolysis simulations of Fugu coal by large-scale ReaxFF molecular dynamics [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178:197-205.

[2] Jiang D E , Van Duin A C T , Goddard W A , et al. Simulating the Initial Stage of Phenolic Resin Carbonization via the ReaxFF Reactive Force Field[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(25):6891-6894.

[3] Desai T G , Lawson J W , Keblinski P . Modeling initial stage of phenolic pyrolysis: Graphitic precursor formation and interfacial effects[J]. Polymer, 2011, 52(2):577-585.

5.1 模拟条件设置

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/ReaxFF模块[17-21]下进行。

等温条件下的模拟过程先对东曲2号煤大分子结构模型进行加氢处理，选择Velocity Verlet+Berendsen系综，在常温常压条件下模拟得到其最低能量构型，然后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(图5-1)，对此体系进行能量最低化模拟，模拟热解前设置模拟步数为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。

不同升温速率条件下的程序升温模拟过程先对东曲2号煤大分子结构模型进行加氢处理，选择Velocity Verlet+Berendsen系综，在常温常压条件下模拟得到其最低能量构型，然后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，对此体系进行能量最低化模拟，模拟热解前设置模拟步数为1000000steps，在常压下模拟升温速率分别为5K/ps、50K/ps、500K/ps，从297K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。

5.2 等温条件下热解过程模拟

5.2.1 热解过程中的能量变化特征

为了考察煤热解产物随温度和反应时间的演化，将煤热解模拟得到的产物粗略划分为焦炭、重质焦油、轻质焦油、小分子气体。由于焦油是复杂混合物，选择一种代表性组分作为焦油相当困难，从实验得到焦油确切的质量分布同样充满挑战，因此为方便与己有的实验结果进行比较，本论文参考了CPD模型计算所用的焦油质量分布，将C14-C40和C5-C13两组质量分布在80-600amu之间的物质分别认为是重质焦油和轻质焦油，分子片段含有40个以上碳的物质称为焦炭，其余物质认为是气体。

由于可被加工为清洁、商质化的化学品，煤热解过程中得到的焦油被认为是具有工业价值的产物，它在热解过程中产量很大，可以占到烟煤热解产物的40wt%左右。焦油是包含大量化合物的混合物，相对分子质虽在100-1000之间，研究者大多通过对焦油成分相对分了质量分布和化学组成进行分析和表征，获得焦油及热解相关信息。本节从焦油的角度，考察利用ReaxFF MD模拟热解所获得的焦油的相关特性，以了解其生成过程。













5.2.2 不同温度条件下主要产物的生成













5.3 不同升温速率条件下的热解过程模拟

5.3.1 热失重特征

模拟步骤：模拟采用Velocity Verlet+Berendsen系综，在边长4nm·4nm·4nm 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，对此体系进行能量最低化模拟，模拟热解分两大步骤，第一步骤对系统进行温度为300K的保温操作，在常压下模拟反应时间为10ps，时间步长为0.1fs，反应力场为HE.ff；第一步骤设置在常压下模拟升温速率分别为5K/ps，50K/ps，500K/ps，模拟步数为1000000steps以保证各个升温速率下的系统的充分反应时间为250ps，系统从1400K升温至3000K，时间步长为0.25fs，反应力场为HE.ff。

升温速率为**500K/ps**

**动力学热解模拟前后的能量(kcal /mol)对比(500k/ps)**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **模拟状态** | **Epotential** | **Ebond** | **Etors** | **Evdw** |
| **Start** | -214377.86 | -295965.09 | 2541.29 | 80804.99 |
| **End** | -100111.35 | -139546.80 | 7736.23 | 40563.22 |





升温速率为**50K/ps**

**动力学热解模拟前后的能量(kcal /mol)对比(50k/ps)**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **模拟状态** | **Epotential** | **Ebond** | **Etors** | **Evdw** |
| **Start** | -214377.86 | -295965.09 | 2541.29 | 80804.99 |
| **End** | -120141.35 | -159346.80 | 600.95 | 42763.22 |





升温速率为**5K/ps**

**动力学热解模拟前后的能量(kcal /mol)对比(5k/ps)**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **模拟状态** | **Epotential** | **Ebond** | **Etors** | **Evdw** |
| **Start** | -214377.86 | -295965.09 | 2541.29 | 80804.99 |
| **End** | -130111.35 | -149746.80 | 660.95 | 7736.23 |





5.3.2 主要气态产物的生产

煤热解被认为是自由基驱动的反应过程？在非常快速的热解反应过程中，会有大量的自由基、中间产物和化学反应出现和发生。实验手段观測得到的只是多种反应的综合表象，难以区分中间过波产物、难以获得中间产物的演化趋势、难以探索煤热解的反应机理和速率。基于商性能计算的ReaxFF MD结合VARxMD的新方法为从分子尺度探索煤热解的整体反应机理提供了一个新的思路。尽管如此，不论对于实验检测手段还是化学反应分子动力学模拟，探求反应机理都是一个棘手的问题。一些简单化合物的燃烧过程所涉及到物种和基元反应的数量己经相当可观。例如简单的正庚烷氧化反应过程就涉及550个化学物种和2450个基元反应，正十六烷的燃烧反应同样涉及2176个物种和7269个基元反应。我们也发现，若采用2.5ps的输出时间间隔，柳林烟煤28351原子体系在2000K进行250ps的热解过程可以发现超过10300的反应以及一万多个的物种。要将如此多的反应和物种都分辨出来，是一件几乎不可能完成的任务。因此，本论文选取了一些重点问题进行分析，以探索煤热解的初始反应机理。

对于煤热解机理，被广泛接受的一个观点是在高温的条件下，煤大分子最“薄弱”的桥键受热易分解发生断裂反应，产生大量不稳定的自由基，例如H3C-和HO-自由基。这些自由基攻击煤的芳香片段或者其它的分子片段，引发自由基链反应，并伴随着大量气体的逸出和焦油的生成。大部分的H3C-是来自于甲基侧链的脱落以及-CH2-CH2-桥键的断裂，在热解初期就大量形成。