

ReaxFF 动力学分析煤热反应机理

李莹莹,王杰平,李光跃,梁英华

(华北理工大学 化学工程学院,河北 唐山 063009)

摘要:为了从微观角度研究煤的热解机理,找出热解过程中反应路径、中间产物等反应信息,用 ReaxFF 动力学的方法分析煤的热反应机理。阐述了模拟过程中煤分子体系的构建、模拟结果的处理方法,介绍了如何通过监测自由基中间体种类,获得反应过程中常见产物的分布和基元反应,进而解释煤热解、氧化和水热处理等反应过程的机理,并对 ReaxFF 动力学在煤热反应体系中复杂化学反应的研究前景进行展望。通过 ReaxFF 方法可模拟煤的热反应过程,可以获得主要产物的生成路径、产物种类、产物的生成顺序等信息,还可以研究煤热解过程中煤分子间或与其他分子间的相互作用,进而分析热解过程中煤的热反应机理。后续可通过时温等效原理建立模拟温度与实际温度的定量关系,解决 ReaxFF 方法模拟温度与实际温度不对应的问题;通过编写相应的后台程序缩短模拟计算结束后数据的处理时间。

关键词:煤热反应;煤热解;动力学模拟

中图分类号:TQ53

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)01-0048-04

Application of ReaxFF molecular dynamics on coal thermal reaction mechanism

LI Yingying, WANG Jieping, LI Guangyue, LIANG Yinghua

(College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: In order to investigate the pyrolysis mechanism of coal and find the reaction path and intermediate products from microscopics, the reactive force field (ReaxFF) molecular dynamics was adopted to study the pyrolysis of coal. The establishment of coal molecules, the processing of the results during simulation were introduced. The mechanism of pyrolysis, oxidation and hydrothermal reaction were explained by the distribution of familiar products and elementary reactions which could be got through detecting the free radicals in the pyrolysis. The application of ReaxFF molecular dynamics on the field was forecast. The generation pathways of main products, the kinds of the products and the generation sequence of the products could be gotten by simulating the thermal reaction of coal through ReaxFF. The interactions between coal molecules and other molecules in the pyrolysis also could be gotten. Quantitative relation between simulation temperature and actual temperature could be figured out by time temperature equivalence principle. A lot of time could be saved by corresponding post processor to process the data in the pyrolysis.

Key words: coal thermal reaction; coal pyrolysis; molecular dynamic simulation

0 引 言

煤的高温转化过程较为复杂,用试验手段研究

可从不同侧面在一定程度上揭示反应过程,但还存在一些不足:其一,煤的高度复杂、非晶态、非均一性等特性,使得热解过程中发生的化学反应种类繁多,

收稿日期:2016-06-04;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.01.009

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21506047);河北省自然科学基金资助项目(B2014209261);河北省教育厅重点基金资助项目(ZD2016068)

作者简介:李莹莹(1989—),女,河北邯郸人,硕士研究生,从事煤化工新技术及下游产品开发方面的工作。E-mail:yingyinglee0614@sina.com。
通讯作者:梁英华,教授,博士。E-mail:yhliang@ncst.edu.cn

引用格式:李莹莹,王杰平,李光跃,等. ReaxFF 动力学分析煤热反应机理[J]. 洁净煤技术,2017,23(1):48-51,56.

LI Yingying, WANG Jieping, LI Guangyue, et al. Application of ReaxFF molecular dynamics on coal thermal reaction mechanism[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1):48-51,56.

产物种类及数量难以统计;其二,在活泼分解阶段,桥键、芳环侧链等不稳定基团断裂,产生大量自由基,这些自由基寿命极短且不稳定,用试验手段很难对其进行监测或捕获^[1]。煤结构及热解过程的复杂性导致基元反应难以统计,在一定程度上限制了高温转化机理的研究。Mathews 等^[2]提出的 ReaxFF 分子动力学模拟方法可以有效补充试验手段。ReaxFF 综合了量子力学和分子力学的优点^[3],从原子水平为煤在不同外界条件下的结构变化、化学反应等提供了有价值的信息,考虑了化学键的成键情况、库仑力、范德华力等弱相互作用,可以对热解过程中产生的自由基的变化进行监测或捕获。ReaxFF 模拟的大致过程如下:首先是模型的选取,可根据研究目的从已有的经验模型中选择合适的模型,如果没有合适的模型,也可以对现有煤种做多种检测并结合以假想进而构建出新的煤分子模型。根据选取的模型及模拟参数构建合理的三维煤分子模型。其次根据煤结构模型中所含元素特点选用不同的 ReaxFF 分子力场进行模拟,对产生的数据进行处理,并对热反应中产生的自由基进行监测、捕获,进而获得众多产物的分布和基元反应。近年来,ReaxFF 分子动力学方法已经开始用于研究以煤热反应机理为基础的多种问题,包含了多种煤的清洁利用技术,如液化^[4-5]、气化^[6-7]、水热等^[8-9]。在这些工作中,模拟体系从数十到数千原子不等,涉及了煤的各种转化过程。笔者主要按模拟过程阐述了 ReaxFF 方法在煤热解中的应用,分别从模型构建、参数选择、数据处理、机理解释等方面进行了综述,解释了煤热反应机理,为煤的热反应过程提供了理论依据。

1 模拟体系的构建

模拟体系的构建是 ReaxFF 分子动力学方法模拟煤热解过程的第一步,是整个模拟计算的基础,决定整个模拟体系是否合理。在煤分子的选择上,有些研究者选择常见的经典煤分子模型来构建模型,经典煤分子模型是前人通过多种分析手段获得煤的各种结构参数并以假想推断综合得出煤的结构模型^[10-11],已证明其合理性;也有研究者未选用经典煤分子模型,如 Zheng 等^[12]根据现有的煤种,结合多种分析手段所得煤结构参数推断出煤分子模型。根据研究目的选定煤分子模型后,对煤分子模型进行结构优化使得煤分子的能量最低、结构最稳定,根据优化的煤分子模型的分子质量及煤分子的密度等

信息计算出模拟中所需的煤分子结构的个数和立方势箱大小,最后用 Packmol 软件^[13]将优化后的煤分子模型放入立方势箱中,设定合理的温度、压力等条件进行模拟计算。

在使用 ReaxFF 方法对煤热反应机理研究的工作中,大部分研究采用的模拟体系是含有上千个原子的大分子体系,这样的体系不仅考虑煤分子间的相互作用,也便于达到较合理的质量分布和密度。但煤的大分子结构模型的数据处理复杂,只能用统计的方式解释模拟结果。也有部分学者利用小分子模型(包含几十个原子)模拟煤的具体反应,对于小分子体系而言,计算时间较短,有利于观察热反应中煤分子的变化情况并搜寻具体反应历程。

为了探索煤热解产物的变化情况和煤的热解机理,Zheng 等^[14]采用具有代表性的 Shinn 和 Wiser 烟煤模型,建立了含 4 976 个原子的大分子结构模型($C_{2417}H_{2235}N_{41}O_{240}S_{43}$)。包含 16.8% 的 Shinn 和 Wiser 烟煤模型的小分子碎片结构以使整个煤分子体系达到更合理的质量分布,并经过能量最小化使得煤的分子结构得到优化。研究探索了气态产物、轻油、重油、固体产物随热解温度和热解时间的变化趋势,对煤热解后的产物进行分类,为运用 ReaxFF 分子动力学方法分析煤热反应机理的研究奠定了基础。为了探索温度对柳林煤热解过程中产物分布、热解反应的影响,结合元素分析、工业分析、核磁等试验方法和经典的煤模型构建出分子式为 $C_{312}H_{259}N_3O_{16}S$ 的单个柳林煤分子模型^[12],并对分子进行几何优化,根据密度 0.25 g/cm^3 将 37 个优化后的煤分子模型加入到立方势箱中,构建出含 28 351 个原子的柳林烟煤分子模型($C_{14782}H_{12702}N_{140}O_{690}S_{37}$),这是迄今为止应用于 ReaxFF 分子动力学模拟中最大的煤分子模型,随后在模拟温度为 $1\ 000 \sim 2\ 600 \text{ K}$ 的情况下进行 250 ps 的热解模拟。

为研究加氢条件下煤的热解和脱硫过程,Wang 等^[15]利用 Wiser 模型,结合 ReaxFF 方法模拟煤中硫的脱除过程。在探索煤的脱硫机理过程中,为了简化计算,分别以噻吩、硫酚、苯硫醚分子代替煤中含硫结构进行计算,随后分别在 H_2 和 N_2 气氛下反应。该模拟体系属于小分子体系,分子变化情况和具体反应历程较易得到。实际上,仅以噻吩、硫醇和硫化物等小分子代表煤中含硫结构无法体现煤分子间的相互作用,也无法表现出热解过程中含硫结构

同其他小分子间的相互作用。

为研究褐煤的水热处理的机理及对褐煤结构的影响, Li等^[16]采用 Wolfrum 褐煤分子模型, 将14个优化后的模型分子和4 334个水分子放入5.50 nm × 5.50 nm × 9.78 nm的立方势箱中, 在1 000 ~ 3 000 K下进行250 ps的恒温热解模拟和50 ps的降温热解模拟。该模拟体系也属于大分子体系, 很好地体现含氧官能团与水形成的氢键及与金属原子形成的配位作用。

2 模拟数据的处理

大多数煤的高温热解体系的模拟计算结果为坐标数据文档或程序文档, 不能体现其中能量的变化, 其数据量十分庞大, 用统计的方法对模拟得到的轨线进行处理也十分繁琐。量子力学方法(如密度泛函理论, DFT)可以对煤的大分子体系在电子水平上做严格处理, 对煤结构单元中的能量进行计算, 有助于从微观方面定量理解煤大分子结构与反应性的关系。热解体系的模拟计算结果不能够直观看出产物随时间或温度的变化, 也不能看出基元反应每一步的变化, 对于 ReaxFF 模拟轨线的直接处理, 需要通过编写相应的程序进行统计处理。

用 DFT 方法计算键能, 根据能量小的键先断的原则, 可以精准地确定产物的产生路径。Zhan等^[17]用 ReaxFF 分子动力学模拟和密度泛函理论(DFT)计算研究次烟煤 Hatcher 初步的热解过程。根据 DFT 计算所得 Cal—CO 键和 Car—CO 键的键能大小确定断键顺序, 最终确定 CO 的产生路径。通过分析产物中氢的转移、电子重排等找出 CH₄、H₂、CO 等生成机理, 结果发现煤的热解从芳环中 C—C 断裂开始, 紧接着是氢的传递, 在反应过程中, C₉H₉O· 自由基是形成甲酚和苯酚的重要中间体。

通过化学结构和分子片段结构可视化可实现对模拟结果的深度分析, 刘健等^[18]研发了分子动力学分析与可视化工具(VARxMD), 原子间的连接关系可通过原子之间的键级来确定, 原子间键的类型可由连通分子片段中原子的坐标等判断, 通过原子间的连接关系和键的类型可得到连通分子的3D结构, 该结构表示一种分子片段, 分子片段的变化由原子间化学键的断裂或生成来表示, 这些变化可以表示真实的化学反应。VARxMD 可以对分子片段和指定化学反应进行结构上的2D、3D的可视化功能, 并对化学反应的反应位点进行标记, 还可以看到整

个模拟体系随时间的变化, 使得后续的数据处理更有效率。

Zhang等^[19]编写了相应的 C++ 后处理程序, 可对计算后产生的数据文件进行分析, 通过分析 ReaxFF 模拟轨线中的原子环境、分子碎片、分子间的相互作用以及成断键情况, 对体系中出现的多种中间产物的数量及时间做详细统计, 获得其数量随时间变化的直观图即产物分布图。通过对其中一些特定原子进行示踪可以观察该原子在整个模拟过程中的变化, 获得有关的众多基元反应, 对基元反应进行统计, 获得模拟过程中完整的化学反应信息。

3 煤的热反应机理

通过以上程序对模拟数据的处理, 可得到热反应过程中不同温度下产物的分布情况, 特定元素在产物中的分布情况, 自由基随时间的变化情况, 众多基元反应的发生过程等, 对这些情况进行综合, 可绘制一系列图表, 直观、生动地表现出产物的分布、变化, 进而分析热反应过程中主要产物的产生顺序、产生过程、变化趋势等。

为了探索煤的热解机理, Zheng等^[12]用 ReaxFF 活性反应力场进行了系列模拟来研究温度对柳林煤热解过程中产物分布、最初热解反应的影响。发现气体和其他组分在150 ~ 250 ps时达到平衡, 即模拟中柳林煤的分解已较为彻底。生成的产物随时间和温度的变化趋势与试验一致。通过分子动力学模拟分析工具 VARxMD 对该煤分子模型的热解过程进行分析, 结果发现 HO· 和 H₃C· 自由基随时间和温度的变化与 H₂O 和 CH₄ 的变化趋势相同。

为了研究有氧条件下褐煤的热解过程, Yan等^[20]用 ReaxFF 在1 000 ~ 2 500 K下进行了模拟计算, 研究褐煤的氧化机理。研究发现煤的氧化最初由 O₂ 和相关的氧化自由基与 H 的反应开始, 进而引发一系列反应, 如一系列自由基的生成, 过氧化物的生成, H₂O、CO₂ 等主要产物的生成。在褐煤氧化过程中, 脂肪链比芳香环更容易分解和氧化。过氧化物的化学吸收会引起芳环的断裂并且加速褐煤氧化深度。由不同温度下热解产物随温度的变化可以看出, 随着热解温度的升高, 系统的活性升高, CO₂、H₂O 和碎片总数随温度的升高明显增加。在热解过程中, O₂ 既可作为自由基的受体也可作为供体。随着反应温度的升高, 产物数目增多, 褐煤反应性增高; 烷基侧链的裂解和氧化比芳香环更为容易。

为了探索超临界水存在情况下煤的热解机理,Zhang 等^[21]结合 ReaxFF 和 DFT 方法研究了超临界水存在情况下煤的热解机理和产物的生成机理,发现超临界水中的水团簇削弱了芳环中 C—C 键,产生富含氢自由基的水团簇,这些水团簇分解为 H₂ 和 OH· 自由基,OH· 自由基紧接着与芳环相互作用生成四元环、三元环等环状结构,这些结构随后在超临界水中水团簇的作用下反应,继而产生 H₂ 和 OH· 自由基,循环往复进行反应。

高温条件下煤的溶剂热萃取是实现煤高效清洁利用的有效途径,Chen 等^[22]用 ReaxFF 分子动力学研究了褐煤在超临界甲醇萃取条件下的裂解机理。结果表明,褐煤的裂解由醚氧键的断裂开始,接着是复杂的多步反应,包括碳架重排和羟基迁移等。甲醇的甲基和羟基均可以向自由基中间产物提供氢,与试验结果相一致。

在褐煤溶剂萃取前进行水处理,可以提高萃取率、降低氧含量,为了探索褐煤的水热反应机理,本课题组发现水分子中的氢自由基会破坏褐煤分子间的相互作用,抑制相对小的自由基间的交联反应,降低交联反应的速率使分子质量分布减小,通过与金属离子的配位作用及与煤分子间氢键的形成使煤分子中的金属离子得到脱除^[13]。

4 前景与展望

煤分子结构和高温转化过程相对复杂,对煤热反应机理的研究有助于煤的高效清洁利用。通过 ReaxFF 方法模拟煤的热反应过程,可以获得主要产物的生成路径、产物种类、产物的生成顺序等信息,还可以研究煤热解过程中煤分子间或与其他分子间的相互作用,为煤热解机理的研究奠定了理论基础。ReaxFF 方法目前受到两方面的限制:① 模拟温度与实际温度不对应,这可通过时温等效原理(升高温度与延长对于分子运动等效)来建立模拟温度与实际温度的定量关系;② 模拟计算结束后数据处理繁琐,可通过编写相应的后台程序缩短数据的处理时间。理论计算有助于从微观方面定向理解煤的大分子结构与宏观性质的联系。相信在未来的煤化学研究领域,ReaxFF 分子动力学会越来越多地应用于复杂的煤反应研究中,ReaxFF 分子动力学方法正成为许多试验科学不可或缺的重要方法。

参考文献 (References):

[1] Gavalas G R, Cheong P H K, Jain R. Model of coal pyrolysis. 1:

- qualitative development [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1981, 20(2): 113-122.
- [2] Mathews J P, van Duin A C T, Chaffee A L. The utility of coal molecular models [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(4): 718-728.
- [3] Salmon E, van Duin A C T, Lorant F, et al. Early maturation processes in coal. part 2: reactive dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field on Morwell brown coal structures [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(12): 1195-1209.
- [4] van Duin A C T, 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.
- [5] Goddard W, van Duin A C T, Chenoweth K, et al. Development of the ReaxFF reactive force field for mechanistic studies of catalytic selective oxidation processes on BiMoO_x [J]. *Topics in Catalysis*, 2006, 38(1): 93-103.
- [6] Chenoweth K, van Duin A C T, Goddard W A. The ReaxFF monte-carlo reactive dynamics method for predicting atomistic structures of disordered ceramics: application to the Mo₃VO_x catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(41): 7630-7634.
- [7] Nielson K D, van Duin A C T, Ongaard J, et al. Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(3): 493-499.
- [8] Mueller J E, van Duin A C T, Goddard III W A. Development and validation of ReaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11): 4939-4949.
- [9] Chenoweth K, Cheung S, van Duin A C T, et al. Simulations on the thermal decomposition of a poly(dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF reactive force field [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(19): 7192-7202.
- [10] Given P H. The distribution of hydrogen in coal and its relation to coal structure [J]. *Fuel*, 1960, 39(2): 147-153.
- [11] Wisler W H. Conversion of bituminous coal to liquids and gases: chemistry and representative processes [M]. Berlin: Springer Netherlands, 1984: 325-350.
- [12] Zheng Mo, Li Xiaoxia, Liu Jian, et al. Pyrolysis of Liulin coal simulated by GPU-based ReaxFF MD with cheminformatics analysis [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1): 522-534.
- [13] Martínez L, Andrade R, Birgin E G, et al. Packmol: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(13): 2157-2164.
- [14] Zheng Mo, Li Xiaoxia, Liu Jian, et al. Initial chemical reaction simulation of coal pyrolysis via ReaxFF molecular dynamics [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 2942-2951.

热解气中的主要成分为 H_2 、 CH_4 和 CO ,三者总含量约为 75%;热解温度对 H_2 和 CO 比例影响较大,对其他气体比例影响较小。干燥后热解的神东煤与未干燥热解得到的气体组成基本相同,气体中的主要成分为 H_2 、 CH_4 和 CO ,热解温度对 H_2 和 CO 比例影响较大,对其他气体比例影响较小。

3)水分对神东煤的热解过程及其热解产物分布有显著的影响。对于神东煤,热解原料煤中水分的增加有利于抑制热解水和热解气的生成,提高焦油收率。神东煤的热值随干燥温度的升高先升高而后降低,150℃左右时热值最高,说明150℃前主要是以蒸发水分为主,干燥温度超过150℃后会有少量挥发分损失,造成热值降低。

参考文献(References):

[1] 赵鹏,李文博,梁江朋,等.低阶煤提质技术现状及发展建议[J].洁净煤技术,2015,21(1):37-40.

Zhao Peng, Li Wenbo, Liang Jiangpeng, et al. Status and development of low rank coal upgrading technologies[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 37-40.

[2] 刘书贤,门卓武,郭屹,等.块煤热解提质工艺及反应器开发进展[J].洁净煤技术,2015,21(4):67-73.

Liu Shuxian, Men Zhuowu, Guo Yi, et al. Status and development of lump coal pyrolysis and reactor design technologies[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 67-73.

[3] 李文英,喻长连,李晓红,等.褐煤固体热载体催化热解研究进展[J].煤炭科学技术,2012,40(5):111-115.

Li Wenying, Yu Changlian, Li Xiaohong, et al. Research progress on catalysis thermolysis of lignite solid heat carrier[J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(5): 111-115.

[4] 董鹏伟,岳君容,高士秋,等.热预处理影响褐煤热解行为研究[J].燃料化学学报,2012,40(8):897-905.

Dong Pengwei, Yue Junrong, Gao Shiqiu, et al. Influence of thermal pretreatment on pyrolysis of lignite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(8): 897-905.

[5] 张晓方,金玲,熊燃,等.热分解气氛对流化床煤热解制油的影响[J].化工学报,2009,60(9):2299-2307.

Zhang Xiaofang, Jin Lin, Xiong Ran, et al. Effect of reaction atmosphere on tar production from coal pyrolysis in fluidized bed reactor[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2009, 60(9): 2299-2307.

[6] 史雪君,汪勤亚,马委元,等.反应气氛对平朔煤热解反应性能的影响[J].煤炭转化,2014,31(3):5-9.

Shi Xuejun, Wang Qinya, Ma Weiyuan, et al. Study on reactivity of pyrolysis of Pingshuo coal in different reactive gas[J]. Coal Conversion, 2014, 31(3): 5-9.

[7] Krebs V, Furdin G, Maréché J F, et al. Effects of coal moisture content on carbon deposition in coke ovens[J]. Fuel, 1996, 75(8): 979-986.

[8] Butuzova L, Razvigorova M, Krzton A, et al. The effect of water on the yield and structure of the products of brown coal pyrolysis and hydrogenation[J]. Fuel, 1998, 77(6): 639-643.

[9] Hayashi J I, Iwatsuki M, Morishita K, et al. Roles of inherent metallic species in secondary reactions of tar and char during rapid pyrolysis of brown coals in a drop-tube reactor[J]. Fuel, 2002, 81(15): 1977-1987.

[10] 胡二峰,张纯,武荣成,等.内构件固定床反应器中不同水分煤的热解特性[J].化工学报,2015,66(7):2656-2663.

Hu Erfeng, Zhang Chun, Wu Rongcheng, et al. Pyrolysis of coal with different moisture contents in fixed-bed reactor with internals[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2015, 66(7): 2656-2663.

(上接第51页)

[15] Wang Haijun, Feng Yanhui, Zhang Xinxin, et al. Study of coal hydrolysis and desulfurization by ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Fuel, 2015, 145: 241-248.

[16] Li Guangyue, Ding Junxai, Zhang Hang, et al. ReaxFF simulations of hydrothermal treatment of lignite and its impact on chemical structures[J]. Fuel, 2015, 154: 243-251.

[17] Zhan Jinhui, Wu Rongcheng, Liu Xiaoxing, et al. Preliminary understanding of initial reaction process for subbituminous coal pyrolysis with molecular dynamics simulation[J]. Fuel, 2014, 134: 283-292.

[18] 刘健,李晓霞,郭力,等.反应分子动力学(ReaxFF MD)模拟结果分析工具VARxMD[J].计算机与应用化学,2014, 31(6):641-647.

Liu Jian, Li Xiaoxia, Guo Li, et al. VARxMD, a new tool for reaction analysis of ReaxFF MD simulations[J]. Computers and Ap-

plied Chemistry, 2014, 31(6): 641-647.

[19] Zhang Hang, Li Guangyue, Wang Feng, et al. A post-processing program for ReaxFF simulation of chemical structural model of coal[J]. Communications in Computational Chemistry, 2014, 2(1): 1-8.

[20] Yan Guochao, Zhang Zhiqiang, Yan Kefeng. Reactive molecular dynamics simulations of the initial stage of brown coal oxidation at high temperatures[J]. Molecular Physics, 2013, 111(1): 147-156.

[21] Zhang Jinli, Weng Xiaoxia, Han You, et al. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production; a combined ReaxFF and DFT study[J]. Fuel, 2013, 108: 682-690.

[22] Chen Bo, Wei Xianrong, Yang Zhusheng, et al. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of lignite depolymerization in supercritical methanol with lignite-related model compounds[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(2): 984-989.