

宁东煤热解初始段硫迁移的分子动力学模拟

王 坤¹, 梁文政¹, 王翠苹²

(1. 青岛大学 机电工程学院, 山东 青岛 266071; 2. 山东科技大学 土木工程与建筑学院, 山东 青岛 266590)

摘要:为探究硫元素在煤热解过程中的迁移规律和污染物的形成,以宁东煤为研究对象,采用 X 射线光电电子能谱、¹³C 固体核磁等表征手段结合工业分析、元素分析对宁东煤内部元素种类、化学价态以及成键方式进行分析,构建了 2 种含硫低阶宁东煤干燥无灰基下的化学结构模型。在 Material Studio 软件中经过分子动力学退火模拟和几何结构优化得到了立体结构明显的化学结构,保证了每个模型盒子中有 4 个硫原子,以正确归纳煤热解过程硫的迁移路径和产物。采用 ReaxFF 力场在参考温度 2 500 K 下进行 200 ps 的分子动力学模拟,发现热解产物分布与参考模拟结果吻合较好,证明了模型构建的合理性。通过归纳硫醇和硫酚存在形式的 S 原子分别在煤热解过程初段的转变特性,发现 2 种存在形式的硫原子均进入焦油产物中,但具有不同的迁移速率和稳定链结构。这属于硫在煤热解初始阶段的迁移,可解释实际低温煤热解时煤焦油中含硫较高的现象。需提高模拟参考温度或延长计算时间,才能确定煤热解过程硫迁移的二次反应行为。

关键词:宁东煤;分子动力学模拟;热解产物;硫迁移

中图分类号:TQ52

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)04-0048-08

Molecular dynamics simulation of sulfur migration in the initial pyrolysis period of Ningdong coal

WANG Kun¹, LIANG Wenzheng¹, WANG Cuiping²

(1. School of Electrical and Mechanical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: In order to explore the migration law of sulfur element and the pollutant formation in the process of coal pyrolysis, and taking Ningdong coal as the research object, X-ray photoelectron spectroscopy, ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR), industrial analysis and element analysis were used to analyze the internal element types, chemical valence states and bonding modes of Ningdong coal, and two types of low rank chemical structure models of Ningdong coal which contains sulfur but no ash and water content were constructed. After molecular dynamics annealing simulation and geometry structure optimization in Material Studio software, the chemical structure with obvious stereoscopic structure was obtained, which ensured that there were four sulfur atoms in the model box, to correctly summarize the sulfur migration path and productions during the coal pyrolysis process. After that, ReaxFF force field was used to simulate in 200 ps molecular dynamics at reference temperature of 2 500 K. It is found that the distribution of pyrolysis products is in good agreement with the reference simulation results, which proves the rationality of the model. Thus, the transformation characteristics of sulfur atoms in the form of mercaptan and thiophenol during initial period of coal pyrolysis was summarized. Although both types sulphur eventually migrate to tar products, there have different migration rates and stable chain structures. The migration of sulfur in the initial stage of coal pyrolysis corresponds to the reason of high sulfur content in coal tar during the actual low temperature coal pyrolysis. Increasing the simulation reference temperature or extending the calculation time is required to determine the deeper secondary reaction behavior of the sulfur migration during coal pyrolysis process.

Key words: Ningdong coal; molecular dynamics; pyrolysis products; sulfur migration

收稿日期: 2021-03-22; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CE21032201

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(2019GGX103001)

作者简介: 王 坤(1997—), 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 从事固体燃料化学链燃烧研究。E-mail: 814920441@qq.com。通讯作者: 王翠苹, 教授, 博士, 从事清洁能源技术研究。E-mail: wangcuiping@tsinghua.org.cn

引用格式: 王坤, 梁文政, 王翠苹. 宁东煤热解初始段硫迁移的分子动力学模拟[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(4): 48-55.

WANG Kun, LIANG Wenzheng, WANG Cuiping. Molecular dynamics simulation of sulfur migration in the initial pyrolysis period of Ningdong coal[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(4): 48-55.



移动阅读

0 引 言

我国作为能源大国,传统的化石燃料,尤其是煤,在热电、工业生产活动中仍将长期占据主要地位。作为 CO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 等污染物产生的主要源头,燃煤污染防治一直是我国重点关注与控制对象。因此,深入了解煤的结构及其基本反应特征,尤其是从原子尺度揭示其中组成元素在热转化过程复杂的化学演变机理,一直都是煤科学研究领域的核心问题。近些年日益得到认可的分子动力学计算有助于从微观角度解释宏观、复杂的化学反应体系性质,从而为实际应用提供理论基础^[1],为煤科学的研究注入了新的活力。

煤的化学结构分析与模型的构建是从分子层面研究煤科学的重点内容,过去几十年间,众多学者通过试验与计算,构建了超过130种不同的分子尺度的煤结构^[2]。如今随着科技的进步,分析手段与计算机水平的发展,利用计算机辅助分子设计的方法逐渐兴起。如许多学者利用X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、 ^{13}C 固体核磁(^{13}C Nuclear magnetic resonance, ^{13}C -NMR)、高分辨率透射电子显微镜(High resolution transmission electron microscope, HRTEM)等分析手段构建的煤化学结构,继而计算获得了与试验数据吻合较好的效果,证明这些手段有效、合理^[3-4]。煤化学结构模型的建立使得煤热化学转化研究得以在分子层面展开,为研究其中复杂的化学反应机理提供了机会。如热解是煤燃烧过程复杂且重要的阶段,主要是由自由基驱动的反应阶段,通常分为热解产生挥发物(一次反应)及挥发物的后续反应(二次反应)2个阶段^[5]。近些年对该过程的相关试验研究^[6-7]较多,但仅通过试验手段难以对煤热解过程中自由基进行检测和分析^[8]。因此基于反应力场的分子动力学模拟方法探究煤热解过程应运而生,且发展迅速。

反应力场(Reactive force field, ReaxFF),是一种基于键级的分子力场,常用于分子动力学模拟,由van Duin等和加利福尼亚理工学院合作提出^[9-10]。ReaxFF力场中,系统能量以键能、过饱和键能、不饱和键能、键角能、共价键修正能、二面角能、共轭能、范德华相互作用力能以及静电相互作用能之和表达。因此ReaxFF避开了显式的键并基于键级,与传统力场相比,可以满足断裂和形成键的要求,进而可以模拟化学反应而无须预设反应路径。与量子计算(Quantum computation, QC)相比,该方法在考虑化学反应的同时,又可以将模拟体系的规模提高一个

量级,与传统分子动力学(Molecular dynamics, MD)模拟相比,该反应力场可连续描述键的生成和断裂且不用预设反应路径。因此ReaxFF反应力场被广泛应用于有机大分子的化学反应动力学模拟领域,目前已参数化并测试了烃的反应、烷氧基硅烷胶凝、过渡金属催化的纳米管的形成和高能材料。在分析煤热解过程方面,Zhan等^[11]采用Hatcher次烟煤模型,利用ReaxFF-MD模拟并解释了典型热解产物生成机理,Salmon等^[12]模拟了Morwell褐煤模型热解过程中官能团的热解与生成规律。Hong等^[13-14]对准东煤的热解过程以及焦油的二次反应原理进行研究。此外,还有采用Wiser等煤分子结构模型,利用ReaxFF-MD模拟褐煤热解机理^[15-17]。需要指出的是,目前研究中,虽然对煤热解的经典产物分析较多,但构建的煤化学结构通常只包含C、H、O三种元素,对其中污染性元素如含S的煤化学结构进行构建及S元素迁移的研究相对较少,开展S的转移规律和产物生成路径的深入研究,为含硫污染物的调控和燃烧中控制机理提供新思路。

宁东煤田盛产优质的动力和气化用煤,宁东煤的清洁利用将在振兴宁夏经济,解决西北地区能源供需差距,缓解全国能源紧张状况起重要作用。本文选取宁东煤作为研究对象,通过元素分析、工业分析、XPS、 ^{13}C -NMR等分析手段,确定其中硫元素的主要存在形式,从而构建了2种主要硫结构形式的低阶宁东煤化学结构。通过Material Studio软件在合适的热解温度下进行宁东煤热解反应的分子动力学模拟,探索热解过程中典型产物以及含硫组分的分布规律,揭示宁东煤热解过程中硫元素的迁移行为。

1 模型构建与模拟方法

1.1 煤样的工业分析和元素分析

为构建宁东煤的化学结构,对宁东煤进行试验表征。试验前将煤粉充分研磨、过筛至 $75\ \mu\text{m}$ 以下待用。采用元素分析仪(型号VARIO EL III)测定煤样碳、氢、氮元素含量,采用全自动定硫仪(型号ZDL-9)测定煤样硫含量,氧元素由差减法计算所得。工业分析参考GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》进行。宁东煤工业分析与元素分析见表1,并通过归一化计算处理得到各元素与C元素之间的原子比,结果见表2。

由表1、2可知,S元素含量很低,由原子比计算可知,在保证所构建的煤化学结构中至少存在一个硫原子时碳原子为300个,构建的宁东煤干燥无灰

表1 宁东煤样品的燃料分析

Table 1 Composition analysis of Ningdong coal

Ultimate analysis/%					Proximate analysis/%				$Q_{gr,ar}/$ (MJ·kg ⁻¹)
C _d	H _d	N _d	S _d	O _d	A _{ar}	V _{ar}	FC _{ar}	M _{ar}	
69.33	4.65	0.66	0.62	19.70	4.73	24.30	64.88	6.09	27.77
C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	S _{daf}	O _{daf}	V _{daf}	FC _{daf}			
73.00	4.89	0.69	0.65	20.74	27.24	72.76			

表2 宁东煤样原子比

Table 2 Atomic ratio of Ningdong coal

H/C	O/C	N/C	S/C
0.804 0	0.213 1	0.008 1	0.003 3

基化学结构化学式大体为 C₃₀₀H₂₄₂O₆₄N₂S, 摩尔质量

约为 4 931.16 g/mol。

1.2 煤样 XPS 分析

为探究原子间成键方式,对宁东煤样进行了 XPS 表征测试,仪器为 Thermo Fisher 公司 ESCALAB XI+型 X 射线光电子能谱仪,测试结果如图 1 所示。

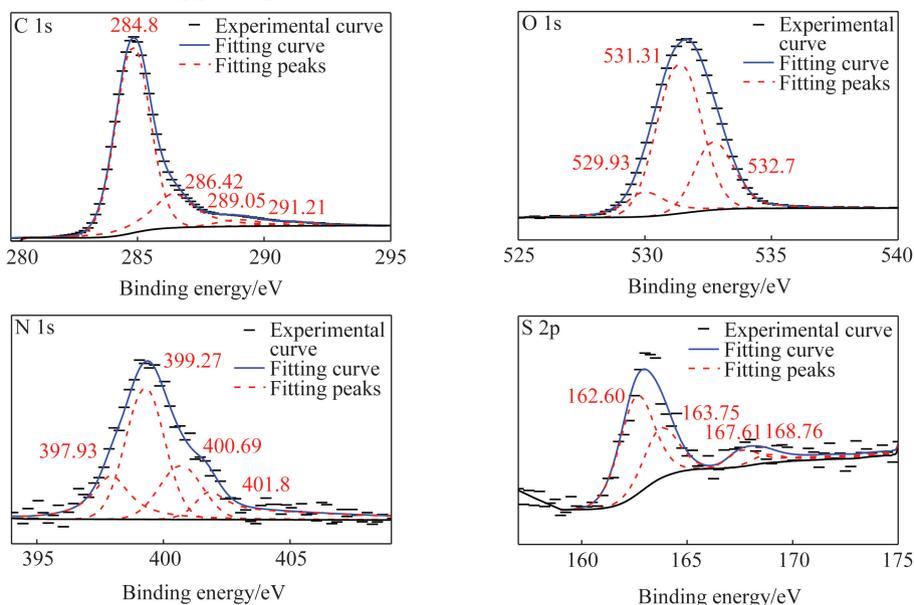


图1 宁东煤样 XPS 谱图

Fig.1 XPS spectra of Ningdong coal

通过 Avantage 软件对各光电子能谱进行分峰拟合分析,得知宁东煤中 C、O、N、S 等元素的存在形态及化学环境见表 3,峰位信息参考 Avantage 自带数据库。

由表 3 可知,煤中 C 主要以 4 种形式存在,分别为 284.8 eV 处的 C—C 键或 C—H 键;286.4 eV 处 C—O 键(醇、苯酚、醚键);289.05 eV 处 C=O 羰基,291.21 eV 处是—COOH。O 存在形式检测出有 3 种,主要是以 C=O 键(531.31 eV)形式存在,其次是 C—O 键(532.7 eV),此外还有少量金属氧化物(529.93 eV)存在。N 主要以 399.27 eV 的吡咯形式存在,此外还检测出吡啶(397.93 eV)、季碳(400.69 eV)、氮氧化物(401.8 eV),但考虑到 N 原子个数,本文仅选用吡咯作为 N 元素的存在形式。S 的存在形式主要是 R—SH 键(162.6 eV),即硫醇、硫酚,此外 163.75 eV 处为噻吩硫,167.61 eV 处为亚砷型硫,

表3 宁东煤样 C 1s、O 1s、N 1s、S 2p XPS 图谱分析数据

Table 3 XPS C 1s、O 1s、N 1s、S 2p data of Ningdong coal

Elemental peak	Functionality	Binding energy/eV	Atomic content/%
C 1s	C—C, C—H	284.80	73.33
	C—O	286.40	21.41
	C=O	289.05	3.21
	—COOH	291.21	2.05
O 1s	Metal oxide	529.93	10.85
	C=O	531.31	62.33
	C—O	532.70	26.82
N 1s	Pyridine nitrogen	397.93	19.51
	Pyrrrole nitrogen	399.27	44.47
	Quaternary nitrogen	400.69	20.02
	Oxidized nitrogen	401.80	16.01
S 2p	R—SH	162.60	53.80
	Thiophene type	163.75	27.48
	Sulphoxide type	167.61	12.67
	Sulfone type	168.76	6.05

168.76 eV 处为砷型硫,因为 S 原子只有一个,因此本文仅选择了 S 以 R—SH 键形式存在,分别建立了硫醇、硫酚 2 种连接方式的煤化学结构,以探究 S 元素在煤热解过程中的迁移规律。

1.3 煤样¹³C-NMR 分析

采用¹³C-NMR 技术建立煤平均碳骨架结构,试验仪器为安捷伦 Agilent 600M 型核磁共振谱仪,所得图谱如图 2 所示。运用 Origin 软件进行分峰拟合,其中化学位移 0~80 为脂肪碳峰,100~165 为芳香碳峰,175~200 为羰基、羧基峰。所得峰值详细信

息及相对含量见表 4。

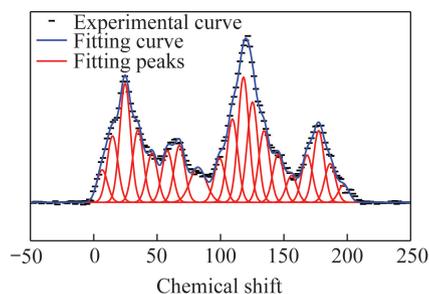


图 2 宁东煤样¹³C-NMR 谱图

Fig.2 ¹³C-NMR spectra of Ningdong coal

表 4 宁东煤样结构参数

Table 4 Percentage of structural parameters of Ningdong coal

参数	f_a	f_a^c	f_a^r	f_a^N	f_a^H	f_a^p	f_a^s	f_a^b	f_{al}	f_{al}^*	f_{al}^H	f_{al}^O
数值	57.39	9.86	47.53	17.49	30.04	6.30	4.08	7.10	35.65	15.78	6.15	13.71

注: f_a 为 total sp^2 hybridized C; f_a^c 为 carbonyl or carboxyl group; f_a^r 为 aromatic C; f_a^N 为 nonprotonated aromatic C; f_a^H 为 protonated aromatic C; f_a^p 为 aromatic C bonded hydroxyl or ether oxygen; f_a^s 为 alkylated aromatic C; f_a^b 为 aromatic bridgehead C; f_{al} 为 total sp^3 hybridized C; f_{al}^* 为 CH_3 ; f_{al}^H 为 CH or CH_2 ; f_{al}^O 为 aliphatic C bonded oxygen。

根据以上 12 个峰值数据,通过计算桥碳与周碳比 X_{BP} ,反映煤中芳环的平均缩聚程度,计算公式为

$$X_{BP} = \frac{f_a^b}{f_a^H + f_a^p + f_a^s}, \quad (1)$$

其结果为 0.175 7,最接近萘的 X_{BP} 值,为 0.25,而蒽的 X_{BP} 为 0.40,得知样品中的芳香结构以苯环和萘

环为主,其他芳香结构含量较少。

1.4 模型构建及优化

通过以上分析以及 C 原子个数,本文选取 10 个萘环、6 个苯环、1 个蒽作为基础碳骨架的结构单元,参考文献[4-5, 13-14, 18]于 ChemDraw 建立整体宁东煤化学结构如图 3 所示。其中 S 原子分别以取

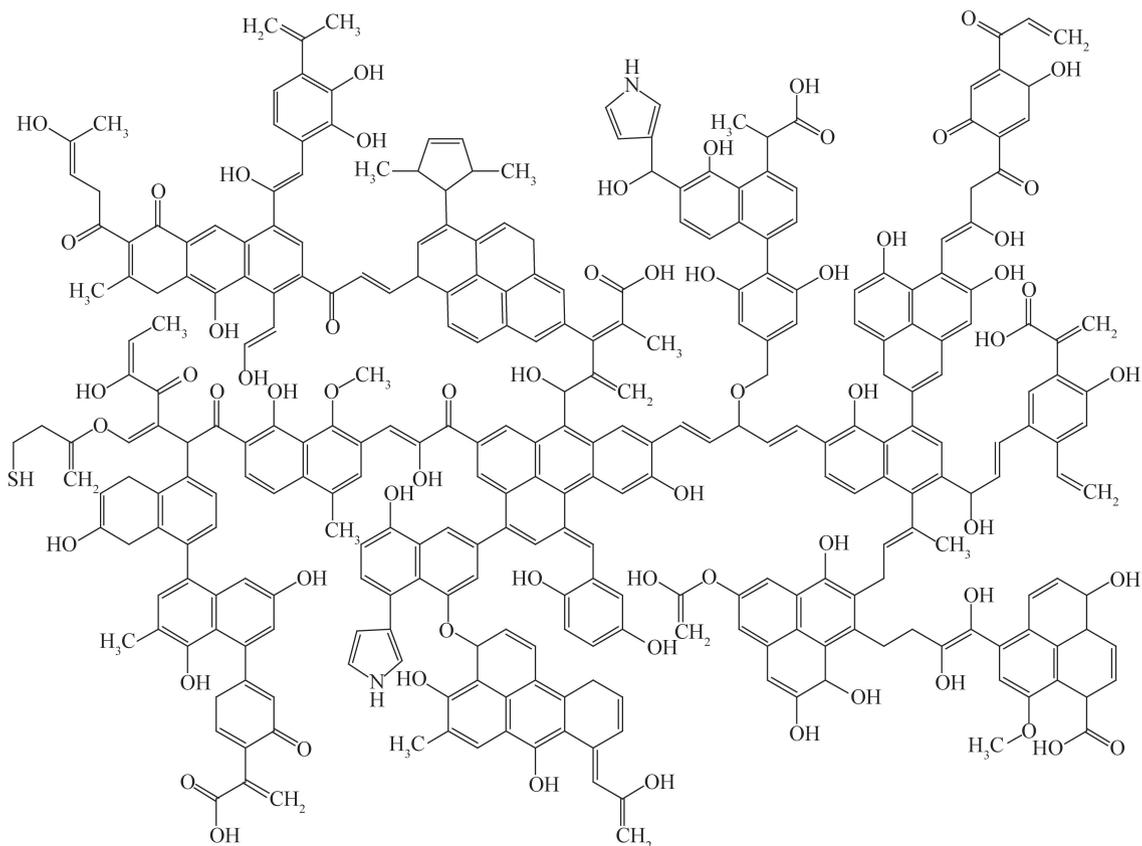


图 3 宁东煤样化学结构模型

Fig.3 Chemical structure model of Ningdong coal sample

代碳链某一羟基中 O 原子构成 R—SH 键即硫醇形式,记为模型 S1;取代芳香环上某一羟基中 O 原子构成 R—SH 键即硫酚形式,记为模型 S2。S1、S2 将分别进行相同条件的结构优化与热解过程模拟以观察 S 原子的迁移过程。

一般来说,搭建的初始模型与平衡状态的结构存在较大差别,需进行结构优化以使体系局部能量最小。在 Material Studio 软件中采用 Forcite 模块对 2 个化学解构模型进行循环 10 次的分子动力学退火模拟,退火温度为 500~1 000 K,获得势能面上分子构象优化及能量最小;进行几何结构优化,最终获得稳态几何构型如图 4 所示。

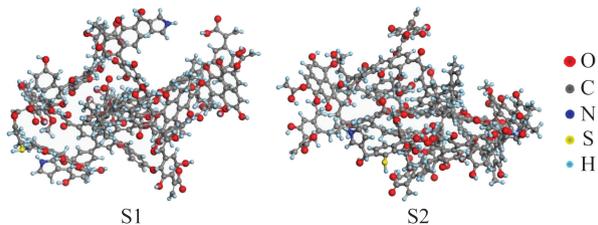


图 4 宁东煤样化学结构 3D 模型

Fig.4 3D chemical structure model of Ningdong coal

利用 Amorphous Cell 模块,建立 2 个周期性边界条件的热解模型 box(S1)与 box(S2),分别包含 4 个 S1 结构以及 4 个 S2 结构,即每个盒子中含 4 个硫原子。为消除模型建立过程中原子间可能的重叠区域以及预处理力场与 ReaxFF 力场势函数的差异,进行 ReaxFF MD 前,参考文献[10]的方法,首先建立密度较低(0.5 g/cm^3)的盒子,后在低温 NPT 系综下进行密度优化,并最终获得了密度约 0.9 g/cm^3 的初始热解模型如图 5 所示。

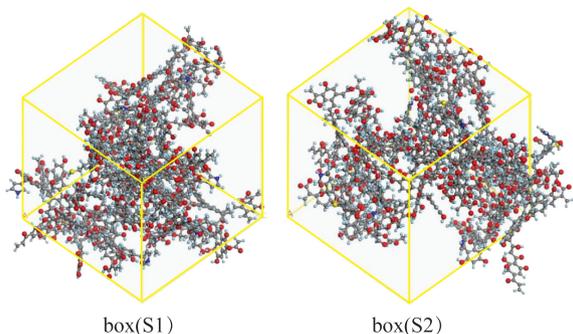


图 5 宁东煤样热解初始模型

Fig.5 Initial pyrolysis model of Ningdong coal

1.5 ReaxFF 动力学模拟

在 Material Studio 中,利用 GULP 模块进行分子动力学模拟,力场采用内置的 ReaxFF 6.0,系综采用 NVT 系综,模拟温度为 2 500 K,平衡时间为 10 ps,时间步长为 0.25 fs,模拟总时间 200 ps。温度的选取参考冯炜等^[4]相关工作,证实 ReaxFF MD 中

2 500 K 是较为合适的煤热解反应发生的模拟温度。值得注意的是,ReaxFF-MD 模拟温度明显高于实际试验温度,其目的是缩短化学反应发生周期,尽管模拟温度与试验温度差异巨大,但模拟文献[15, 19]已证实温度评估策略能成功反映试验温度下的反应机理,本文不再赘述。选取总模拟时间时,与本文类似的模拟过程^[4,13-14]选取 80~250 ps,因此本文选取 200 ps 作为总热解模拟时间。

2 模拟结果与讨论

2.1 热解产物分布及分析

两热解模型的计算结果如图 6 所示,其中图 6(a)列出了 box(S1)的主要热解产物标识,以及硫元素的产物分布情况。由于 box(S2)热解情况及主要产物与 box(S1)大致相同,这里仅列出硫元素在 box(S2)中的主要热解产物形式于图 6(b),方便对比。

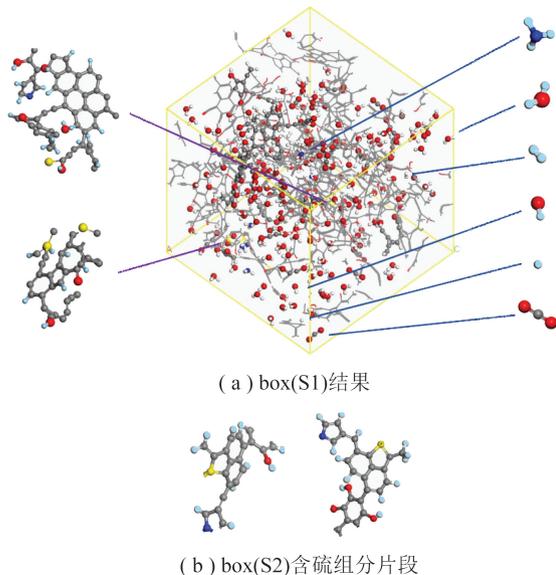


图 6 宁东煤样热解模型 2 500 K、200 ps 时的产物分布
Fig.6 Product distribution of Ningdong coal pyrolysis model at 2 500 K, 200 ps

由图 6 可知,在 2 500 K、200 ps 的 ReaxFF MD 热解产物中有大量无机气体分子与活性自由基生成,其中主要为—H、—OH、 NH_3 、水分子、 CO_2 等,此外,还有部分有机气体(含 1~4 个碳原子)、轻质焦油产物(含 5~11 个碳原子)、重质焦油产物(含 13 个碳原子以上)以及焦炭产物(含 40 个碳原子以上)^[20],在该时刻各组分化学式及个数统计见表 5。

由表 5 可知,2 个模型的无机气体产物种类相同,各分子数量近似。二者的有机产物在分子数量上都以含 1~4 个碳原子的有机气体为主,同时有 2~3 种轻质焦油和多种重质焦油,符合实际试验中煤热解过程释放大量挥发分和生产煤焦油的特点。

表5 宁东煤样在 2 500 K、200 ps 时的主要热解产物个数

Table 5 Number of main products obtained from Ningdong coal at 2 500 K, 200 ps

Inorganic components				Organic components			
box(S1)		box(S2)		box(S1)		box(S2)	
Products	Number	Products	Number	Products	Number	Products	Number
H ₂ O	87	H ₂ O	97	CH ₄	5	CH ₄	4
CO ₂	12	CO ₂	16	CH ₃ N	1	CH ₄ O	1
H ₂	8	H ₂	6	CH ₂ O	1	C ₂ H ₂ O	3
NH ₃	6	NH ₃	3	C ₂ H ₂ O ₂	7	C ₂ H ₂ O ₂	1
H	8	H	10	C ₂ HO	2	C ₃ H ₄ O	1
OH	2	OH	4	C ₂ H ₂ O	4	C ₄ H ₄	4
				C ₂ H ₃ O	1	C ₄ H ₄ O	1
				C ₄ H ₂ O ₂	1	C ₁₀ H ₅ O ₄	1
				C ₄ H ₅	1	C ₁₁ H ₉ O ₃	1
				C ₄ H ₆ O	1	C ₁₅ H ₃₆ O ₈ NS	1
				C ₄ H ₃	1	C ₁₆ H ₁₃ O ₄	1
				C ₇ H ₆	1	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	1
				C ₁₁ H ₅ O	1	C ₁₇ H ₁₁ O ₃	1
				C ₁₁ H ₉ O ₂	1	C ₁₈ H ₁₂ O ₃	1
				C ₁₈ H ₁₀ O ₂	1	C ₂₁ H ₁₃ O ₄	2
				C ₂₈ H ₁₆ O ₃ S	1	C ₂₁ H ₁₃ O ₃ S	1
				C ₃₉ H ₁₈ O ₄ S ₂	1	C ₂₆ H ₁₇ O ₄ NS	1

S 原子主要集中在重质焦油中,且由于未检测出 H₂S、COS 等含硫气体组分,可推断实际煤热解过程中产生的含硫气体主要产自焦油的二次裂解。

关于键的断裂与产物的生成,通过对轨迹文件分析,发现热解过程中桥键和 C—O 等键会优先断裂,产生大量活性自由基和中间产物,如—H 和—OH,而这些自由基之间的产生与重组会进一步加速热解反应的进行,如可观察到模拟过程中 CO₂ 主要来自羧基脱 H 自由基后进而脱羧形成,这与冯炜等^[4]、Zhan 等^[11]对煤热解过程中 CO₂ 形成路径的分析结论一致,而脱下的 H 自由基和羟基又会成键形成 H₂O 分子。同时热解的焦油产物自身也会进一步释放自由基或与之发生反应,以上这些同样受到二次反应的影响。

为进行粗略定量分析,本文将产物中气体组分以及焦油产物看作挥发分,通过计算 2 个模型模拟挥发分各组分的分子量总和模拟体系分子量相比得知,box(S1)挥发分析出约 25.5%,box(S2)析出约 30.3%,表 1 中 $V_{daf} = 27.24\%$,可以看出 2 个热解模型的挥发分析出结果均接近试验值,证明所建立的模型具有合理性。同时发现以硫醇形式连接的热解模型更接近实际热解情况,而硫醚形式的连接方式

模拟产物焦油组分更多,导致挥发分产出占比偏高。因此综合来看大多数 S 原子应以硫醇的形式存在。

2.2 硫元素迁移规律

由于不同于 C、H、O 原子,模型中 S 原子含量较少(每个模型中 4 个),无法做到大数量下形态的分布统计,所以本文在整理分析 S 原子的迁移规律时,只选取某时刻一个 S 原子存在的形态代表一小段时间内主要的存在形态,所选时刻的硫原子存在形态在系统中至少有 2 处相同或相似结构,从而总结模拟时间 200 ps 内硫元素的迁移路径,结果如图 7、8 所示。

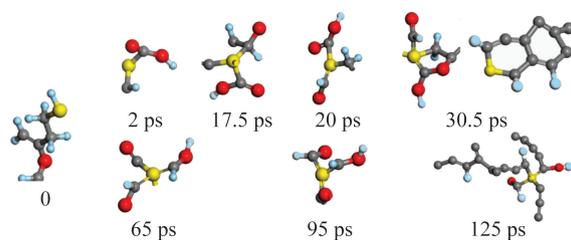


图7 硫元素在 box(S1)中的各时间段主要存在形态

Fig.7 Main existing forms of sulfur in box(S1) at different time periods

图 7 中 S 原子以硫醇形式存在,模拟进行到 2 ps 时,键能较弱的 C—O 键首先断裂,在周围各种

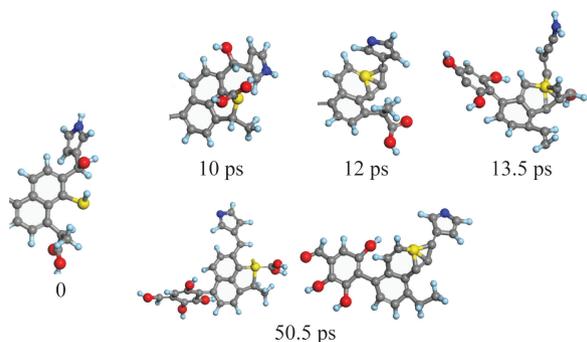


图8 硫元素在 box(S2) 中的各时间段主要存在形态

Fig.8 Main existing forms of sulfur in box(S2) at different time periods

活性自由基较少的情况下,S—H 键断裂,S 原子进入到碳链中,形成 C—S 键;而到 17.5~20.0 ps 时大多数 S—H 键开始断裂,且 S 原子与周围含碳活性自由基或碳链形成 C—S 键;在 30.5 ps 时,观察到 S、C、O 原子之间有成 5 元环的现象,还趋向于成 6 元环,而这些环状结构随后会断裂,C—S 键变为长链;S 原子会继续与 C 原子成键但不再是环状结构,明显看到重质焦油的生成,多数 S 原子已迁移到焦油组分的碳链中,为直链形式。到 65 ps,4 个 S 原子均与多个 C 原子成键,直到 95 ps 均无明显其他结构出现。125 ps 至模拟结束,S 原子基本只存在于热解的焦油产物中。

因此可认为硫醇热解过程中,S 原子更易与多个 C 原子结合,形成或加入碳链结构,并随之迁移到焦油产物中。

图 8 中 S 原子以硫醇的形式存在,模拟进行到 10 ps 时刻,S—H 全部断裂,S 原子与周围碳链成键,形成类似噻吩硫形式的环状结构;12 ps 时,有部分噻吩硫环状结构在 C—S 处断裂,S 原子与更远处的 C 原子成键,形成 8 元环结构。13.5 ps 时,S 原子开始迁移到焦油物质中,这与以硫醇形式存在的 S 原子在迁移趋势上相同。

此外这 2 种环状结构较为稳定,在随后的模拟时间(50.5 ps)中仍长时间存在,直到模拟时间结束,类似噻吩硫的环状结构仍是 S 原子的主要存在方式。因此推断,当硫醇热解时,容易生成噻吩硫形式的环状结构,且可以稳定存在于热解的焦油产物中。

3 结 论

1) 构建的宁东煤 $C_{300}H_{242}O_{64}N_2S$ 化学结构经过退火、几何优化等过程,立体构造显著,层次分明,具有合理性。

2) 在 ReaxFF MD 模拟热解过程中,考察 2 500 K、200 ps 下的热解效果,发现热解产物中存在大量活性自由基、 CO_2 、 H_2O 、小分子有机气体以及大分子焦油产物,且可以判断活性自由基、产物之间的重组与反应,符合典型热解结果。

3) 分析 S 原子迁移,模型中 S 原子均易与 C 原子成键,但 S 原子以硫醇形式存在时,热解过程中 S—H 键较易断裂,S 原子与多个 C 原子成 C—S 键而进入到大分子碳链中,以直链形式稳定存在;而当 S 原子以硫醇形式存在时,S—H 键断裂后,S 原子易与碳链成环状噻吩硫结构或 8 元环结构,也可以稳定存在至模拟结束。

4) S 易迁移到焦油产物中,则焦油的进一步热解和燃烧以及 S 原子的转化途径将在下一步工作中分析,本模拟结果为煤焦油中含硫较高的特性提供理论依据。

参考文献 (References):

- [1] LEI Zhao, YANG Ding, ZHANG Yunhe, et al. Constructions of coal and char molecular models based on the molecular simulation technology [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45 (7): 769-779.
- [2] JONATHAN P Mathews, ALAN L Chaffee. The molecular representations of coal a review [J]. Fuel, 2012, 96(7): 1-14.
- [3] ZHANG Zhiqiang, KANG Qiannan, WEI Shuai, et al. Large scale molecular model construction of Xishan bituminous coal [J]. Energy & Fuels, 2017, 31: 1310-1317.
- [4] 冯炜, 高红凤, 王贵, 等. 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): 287-296.
- [5] FENG Wei, GAO Hongfeng, WANG Gui, et al. Molecular model and pyrolysis simulation of Zaoquan coal [J]. CIESC Journal, 2019, 70(4): 287-296.
- [6] 洪迪昆, 刘亮, 操政, 等. 五彩湾煤热解的反应分子动力学研究 [J]. 煤炭学报, 2019, 44(S1): 271-277.
- [7] HONG Dikun, LIU Liang, CAO Zheng, et al. Molecular dynamics simulation of Wucuiwan coal pyrolysis via ReaxFF [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(S1): 271-277.
- [8] VICTOR Abdelsayed, DUSHYANT Shekhawat, MARK W Smith, et al. Microwave assisted pyrolysis of Mississippi coal: A comparative study with conventional pyrolysis [J]. Fuel, 2018, 217: 656-667.
- [9] GAO Songping, ZHAI Lingrui, QIN Yuhong, et al. Investigation into the cleavage of chemical bonds induced by CO_2 and its mechanism during the pressurized pyrolysis of coal [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(3): 3243-3253.
- [10] 杜昌帅, 刘栗, 邱朋华, 等. 准东煤热解过程离子交换型 Ca 的行为特征及其对煤焦反应性的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2018, 38(1): 204-211.
- [11] DU Changshuai, LIU Li, QIU Penghua, et al. Behavior characteristics of ion-exchangeable Ca during Zhundong coal pyrolysis and its effects on char reactivity [J]. Proceedings of the

- CSEE, 2018, 38(1):204-211.
- [9] ADRI C T van Duin, SIDDHARTH Dasgupta, FRANCOIS Lorant, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41):9396-9409.
- [10] ELODIE Salmon, ADRI C T van Duin, FRANCOIS Lorant, et al. Thermal decomposition process in algaenan of race L. Part 2: Molecular dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field [J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(3):416-427.
- [11] 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(9):283-292.
- [12] ELODIE Salmon, ADRI C T van Duin, FRANCOIS Lorant, 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.
- [13] HONG Dikun, GUO Xin. Molecular dynamics simulations of Zhundong coal pyrolysis using reactive force field [J]. Fuel, 2017, 210(15):58-66.
- [14] HONG Dikun, LIU Liang, ZHANG Shu, et al. Effect of cooling rate on the reaction of volatiles from low-rank coal pyrolysis: Molecular dynamics simulations using ReaxFF [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178:133-138.
- [15] SANJUKTA Bhoi, TAMAL Banerjee, KAUSTUBHA Mohanty. Molecular dynamic simulation of spontaneous combustion and pyrolysis of brown coal using ReaxFF [J]. Fuel, 2014, 136:326-333.
- [16] CHEN Bo, DIAO Zhijun, ZHAO Yulan, et al. A ReaxFF molecular dynamics (MD) simulation for the hydrogenation reaction with coal related model compounds [J]. Fuel, 2015, 154:114-122.
- [17] ZHOU Zhijun, GUO Longzhen, CHEN Liping, et al. Study of pyrolysis of brown coal and gasification of coal-water slurry using the ReaxFF reactive force field [J]. International Journal of Energy Research, 2018, 42:2465-2480.
- [18] 相建华, 曾凡桂, 李彬, 等. 成庄无烟煤大分子结构表征与模型及分子模拟 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(4):9-17.
- XIANG Jianhua, ZENG Fangui, LI Bin, et al. Construction of macromolecular structural model of anthracite from Chengzhuang coal mine and its molecular simulation [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(4):9-17.
- [19] ZHENG Mo, LI Xiaoxia, NIE Fengguang, 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.
- [20] FIDEL Castro-Marcano, MICHAEL F Russo Jr, ADRI C T van Duin, et al. Pyrolysis of a large-scale molecular model for Illinois NO.6 coal using the ReaxFF reactive force field [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 109:79-89.