

超临界水甲烷制氢的分子动力学研究

周淑梅, 赵浩, 黄佐华, 张英佳

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 煤-超临界水气化过程中重要中间产物挥发分的反应机理尚未明晰,采用反应分子动力学方法对重要挥发分组分甲烷(CH_4)在超临界水氛围的反应机理及制氢机制进行了探究。系统比较了反应模拟时间和燃料分子规模对目标反应体系关键组分数时程和重要反应通道占比的影响,量化分析了反应温度、反应压力、 CH_4 质量分数对超临界水相反应中 CH_4 消耗路径和 H_2 生成反应的影响规律。仿真结果表明, CH_4 在超临界水中氧化可转化为 H_2 、 CO 及少量 C 基中间体, $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \longrightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ 是贡献 H_2 生成的主导反应,反应过程中 OH 自由基和 H 原子的相对数量显著影响 H_2 产量。降低反应温度和压力对 CH_4 主要氧化路径影响较小,但 H_2 净产量增加;降低 CH_4 质量分数, H_2 净产量先增加后减少,存在“最佳质量分数”。研究结果可为优化煤-超临界水气化过程中挥发分组分高效制氢方案提供参考。

关键词: 分子动力学;超临界水;挥发分组分甲烷;制氢机制

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202405014 **文章编号:** 0253-987X(2024)05-0143-13

A Molecular Dynamics Study on the Kinetic Mechanism of Methane to Hydrogen in Supercritical Water

ZHOU Shumei, ZHAO Hao, HUANG Zuohua, ZHANG Yingjia

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to explore the kinetic mechanism of hydrogen (H_2) production in supercritical water, this study uses reactive molecular dynamics method to systematically compare the effects of simulation time and molecular number of methane (CH_4) on the concentration-time evolution of key species and reaction channels, and to quantitatively analyze the multi-parameters influence on the pathways of CH_4 consumption and H_2 generation. Results indicate that CH_4 can be converted into H_2 and CO , together with trace number of carbon-based intermediates in supercritical water. Reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \longrightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ dominates the generation of H_2 , during which the relative number of OH radicals and H atoms significantly influences the output of H_2 . Under the conditions investigated in this study, reduction in both temperature and pressure shows limited effect on the dominant reaction pathways during CH_4 consumption but presents a promotion on H_2 net production. Decrease in CH_4 mass concentration increases first and then decreases H_2 net production, suggesting an optimal concentration of CH_4 for the thermal chemistry conversion in supercritical water. The research results can provide a reference for

improving the efficiency of hydrogen production of volatile components in supercritical water.

Keywords: molecular dynamics; supercritical water; methane; hydrogen production mechanism

超临界水(SCW)是温度高于 374.3℃、压力高于 22.1 MPa 状态下的水。水达超临界状态后,氢键数骤降,其密度、介电常数、离子产物、黏度、热导率、扩散系数和溶解性可发生显著变化^[1-3]。由于低介电常数、高扩散系数和低黏度等特征,使得 SCW 具有类似极性有机溶剂的良好溶解能力,可将有机物、氧气和 SCW 相互溶解,降低传质阻力,故被认为是理想的反应介质^[4]。超临界水气化(SCWG)技术是目前 SCW 的主要应用方式之一,可将有机物(煤等)转化为包含氢气(H₂)、二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)和一氧化碳(CO)等气体的富氢混合气,在绿色高效制氢应用中已得到广泛关注。

SCWG 有机物反应机理的研究有利于实现反应过程的精准调控,提高有机物转化效率,增加 H₂ 产量。国内外学者已对 SCWG 反应机理做了大量实验研究,Kruse 和 Dinjus^[5]指出,由于 SCW 的弱电解质特性,SCW 中的自由基更易反应进而抑制离子转化。由于 SCW 的极端环境以及快速反应特征,流体流动和传质特性难以测量,也很难从反应中间体和产物分布中分离出基元反应。因此,基于量子化学的分子动力学(MD)模拟是探究 SCW 中复杂分子体系热化学机理的有效工具,其通过反应力场(ReaxFF)可以实现纳米尺度的化学反应模拟,从原子水平揭示反应机理。

Jin 等^[6]用 MD 模拟了煤 SCWG 反应过程,研究发现,—H 原子是 H₂ 生成的主要来源,而 C—H—O 化合物和水是—H 原子的重要来源,羟基(—OH)可以显著加速有机物的氧化。Jin 等^[6]将煤 SCWG 制氢的热化学过程 MD 模拟结果与实验结果进行了比较,H₂ 产量的温度依赖行为的动力学模拟结果与实验结果吻合,验证了 MD 方法研究煤 SCWG 反应机理的可靠性。Zhang 等^[7]采用 ReaxFF 对煤在 SCW 中热解制氢反应机理进行了 MD 模拟,发现 SCW 中的水团簇削弱了芳香环中的 C—C 键,使其解离能较纯煤热解和气相煤热解分别降低了 287.3 和 94.6 kJ/mol。当芳香烃环断裂成小环状结构后,SCW 中的水团簇可进一步削弱 C—C 环键,导致小环状结构开环。Jiang 等^[8]利用 MD 模拟了焦化废水中代表性组分苯并芘(BaP)的降解机理以及 SCW 中 H₂ 和 CO 的生成途径,结果显示,H₂ 生成存在 3 条可行途径,—H 原子与水的反应是 H₂ 生

成的主要途径。Jin 等^[9]采用 ReaxFF-MD 研究了蒽的超临界水气化过程,与热解相比,SCW 有效地削弱了蒽的 C—C 键能,使开环反应能垒降低了 558.22 kJ/mol,加速了气化速率,并发现 SCW 分子转化为富含—H 原子的水团簇是 H₂ 产生的主要来源。Feng 等^[10]通过实验和 ReaxFF 分子动力学模拟研究了中间体苯酚回收技术对煤 SCWG 过程的影响。研究结果表明,实验结果与 MD 模拟结果较好地吻合,苯酚可显著降低 SCW 中芳烃开环的反应能垒,煤的碳气化率(即气化产物中碳元素质量与反应物料中碳元素质量之比)和 H₂ 产率分别提高了 54% 和 59%。Fan 等^[11]采用 ReaxFF-MD 研究了 CO 在超临界 H₂O/CO₂ 混合物中的氧化。结果表明,CO 在 SCW 中氧化的总活化能在 (125.3 ± 4.0) ~ (159.4 ± 3.6) kJ/mol 范围内,与实验结果基本一致,SCW 不仅为 CO 转化提供活性自由基,还可作为第三体诱导一些化学反应的发生。

当前 SCWG 反应机理研究主要以煤或芳烃等有机物为研究对象,关注碳环开环和大分子有机物裂解过程,尚未对煤和生物质气化产物在 SCW 中详细氧化路径及关键反应占比进行量化剖析。CH₄ 是煤^[12-14] 和生物质^[15-17] 等气化过程的重要组分,正四面体化学结构使其表现为热力学稳定的低活性气体,C—H 键能(439.3 ± 0.4) kJ/mol^[18] 与苯环的 C—H 键能(472.2 ± 2.2) kJ/mol^[18] 接近,可类比煤等有机大分子物质在 SCW 中 C—H 键的断裂过程。因此,本文以 CH₄/SCW 反应体系为研究对象,分析其超临界水相反应机理,量化关键反应通道占比,分析比较温度、压力、反应物质量分数等因素对 H₂ 产率的影响规律,为提高煤 SCWG 过程挥发分组分产氢量提供参考。

1 研究方法

1.1 分子动力学模拟方法

分子动力学方法主要根据分子力场,即分子势能,采用原子核几何坐标表示的势能函数,依据经典力学计算方法,依照玻恩-奥本海默近似原理,忽略电子运动,将系统的能量视为原子核位置的函数^[19]。分子力场的参数可由量子力学计算或实验方法获得。

Van Duin 等^[20]于 2001 年开发了反应力场,基

于原子间距计算键级确定原子的连接性,实现了在模拟过程中描述化学键的断裂和形成,可从原子水平模拟各类化学反应。值得注意的是,ReaxFF 未采用原子类型策略,例如,无论氧原子所在的化学环境如何,ReaxFF 中只有一种氧原子类型^[21],该特征允许原子在模拟过程中各阶段之间无缝迁移。ReaxFF 目前已被广泛应用于煤^[6-7,9,22]、生物质^[23-24]和工业废弃物^[8,25]的 SCW 热化学反应的 MD 模拟研究中。本文采用 Ashraf 和 Van Duin^[26]提出的 C/H/O 扩展反应力场,该力场已较好地应用于若干 SCW 反应体系中^[6,19-20,22]。ReaxFF 力场的势函数表达式如下

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdWaaals}} + E_{\text{Couloumb}}$$

(1)

式中: E_{bond} 为由化学键连接产生的势能; E_{over} 为防止原子过度配位的修正能量项; E_{under} 为防止原子欠配位的修正势能量项; E_{val} 为共价键角应变能; E_{lp} 为孤对电子能; E_{tors} 为扭转角应变能量; E_{vdWaaals} 为范德华力产生的势能; E_{Couloumb} 为库仑力产生的势能。

1.2 模拟系统

本文所有 MD 模拟均使用 Lammmps 程序包完成^[27]。采用周期性边界条件,时间步长均取 0.1 fs; 采用 NVT 系综(即系统原子数 N 、体积 V 和温度 T 保持不变)和 Berendsen 温度控制方法。具体模拟过程如下。

(1)能量最小化,即找到初始结构的局部能量最小值,避免模拟过程中因作用到原子上的作用力过大而丢失原子;

(2)以 1 000 K 为初始温度,在该初始温度下平衡 25 ps^[28];

(3)在 NVT 系综下,以 25 K/ps^[7] 的升温速率持续升温,使系统整体温度迅速升高至目标反应温度 2 500 和 3 000 K。

本文采用基于机器学习的 Sherpa 算法^[29],它是将全局和局部搜索算法相结合的组合算法,利用原子追踪的基本思想,根据键级确定原子间的连接性,键级由原子间距计算得到,原子间距在每一次迭代计算后更新,从而统计出系统中的物质种类以及反应路径和数量。

表 1 列出了本文模拟的系统内各反应物分子数 $N(\text{CH}_4)$ 、 CH_4 质量分数 $w(\text{CH}_4)$ 、密度、温度和压力等信息。SCW 在 SCWG 反应体系中一般充分过量^[14,30-31],参考已有 SCWG 的 MD 模拟体系^[6-7,9],系统 1、系统 4 和系统 5 中 CH_4 与 SCW 分子数($N(\text{CH}_4)$ 与 $N(\text{H}_2\text{O})$)的比分别取 2:5、1:5 和 1:10,对应的 CH_4 质量分数分别为 26.3%、15.1%和 8.2%。因为目前计算资源的限制,ReaxFF-MD 通过设定较高的反应温度(3 000 K)以加快反应速率,但反应机理不受影响^[32]。所有系统均做了 3 次独立模拟,以提高 MD 模拟结果的准确性。

表 1 CH_4/SCW 反应体系的模拟系统信息

Table 1 Details of simulation systems of CH_4 and SCW

系统编号	$N(\text{CH}_4)$	$N(\text{H}_2\text{O})$	$w(\text{CH}_4)$	系统密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	反应域/ $\text{\AA}$	温度/K	压力/MPa
1	100	250	26.3	0.128	$43.0 \times 43.0 \times 43.0$	3 000	180
2	100	250	26.3	0.128	$43.0 \times 43.0 \times 43.0$	2 500	152
3	200	500	26.3	0.128	$54.1 \times 54.1 \times 54.1$	3 000	180
4	100	500	15.1	0.128	$51.7 \times 51.7 \times 51.7$	3 000	180
5	100	1 000	8.2	0.128	$63.4 \times 63.4 \times 63.4$	3 000	180
6	100	250	26.3	0.064	$54.1 \times 54.1 \times 54.1$	3 000	91
7	100	250	26.3	0.032	$68.2 \times 68.2 \times 68.2$	3 000	46
8	100	250	26.3	0.011	$97.3 \times 97.3 \times 97.3$	3 000	16

1.3 高效 MD 模拟分析的反应时间和体系分子数确定

图 1 给出了系统 1 反应前后分子状态可视化结果^[33]。可以看出,反应前系统中只有 CH_4 和 SCW 分子;反应后系统中 CH_4 分子消耗殆尽,SCW 分子剩余,可明显地观察到 H_2 、 —H 原子以及含碳化合物/自由基生成,如图 1(b)中所圈出的 CH_2 、 CH_2O 等物质。

图 2 给出了 3.5 ns 反应持续时间内系统 1 中 H_2O 、 CH_4 、 CO 和 H_2 分子数($N(\text{H}_2\text{O})$ 、 $N(\text{CH}_4)$ 、 $N(\text{CO})$ 和 $N(\text{H}_2)$)以及 —OH 自由基数和 —H 原子数(分别设为 $N(\text{—OH})$ 和 $N(\text{—H})$)随模拟时间的变化。可以看出,3.5 ns 后 CH_4 几乎消耗殆尽,反应过程中 —H 原子数高于 —OH 自由基数,但二者数量均维持在某一数值不变,表明 —OH 和 —H 原子的生成和消耗处于化学平衡态。

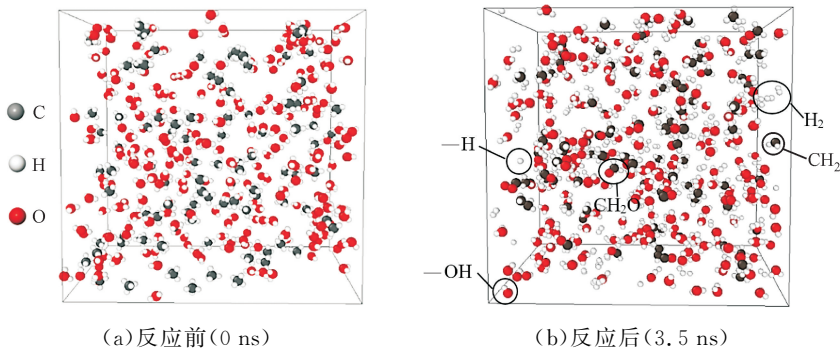


图 1 3 000 K、180 MPa 时系统 1 反应前后的分子状态

Fig. 1 Visual diagrams of system 1 at 3 000 K and 180 MPa

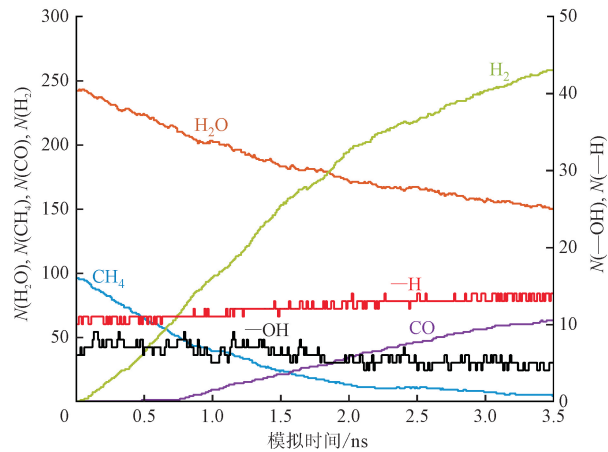


图 2 3 000 K、180 MPa 时系统 1 中不同分子(原子)数和自由基随模拟时间的变化

Fig. 2 Changes in the number of different molecules (atoms) and radicals over simulation time in system 1 at 3 000 K and 180 MPa

为提升计算分析效率,需限制反应系统规模,本文率先探讨了反应时间对模拟结果的影响。从图 2 可以看出,1.0 ns 反应模拟时间内,CH₄ 消耗已达 50%~60%,故考虑以 1.0 ns 模拟结果作为对比对象,将其与 3.5 ns 下主要反应过程中生成—OH、H₂ 和—H 数量与所有反应总生成数的比以及 CH₄ 消耗路径进行系统比较,用以明确目标温度和压力下所需的模拟时间,结果见表 2。在 3.5 ns 反应时下,—OH 自由基总生成数中近 80% 的—OH 自由基均由反应 1 生成,仅 3.1% 的—OH 由反应 3 生成,而其他未列出的反应数与—OH 自由基总生成数的比均小于 1%,可忽略其贡献。H₂ 总生成数中近 66% 的 H₂ 由反应 1 生成,其余 34% 的 H₂ 由—H 原子与 CH₄ 和含碳中间体的氢提取反应生成。可见,—H 原子对—OH 和 H₂ 生成均发挥重要作用。—H 原子总生成数中近 85% 的—H 原子来自 CH₄ 及其氧化过程中

表 2 不同反应模拟时间下系统 1 中主要反应过程中生成—OH、H₂、—H 数量与所有反应总生成数的比

Table 2 Ratio of the number of —OH, H₂ and —H main generation reactions to the total number of them in system 1 at different simulation time

反应组分	反应编号	主要反应	$\eta_{3.5\text{ ns}}$	$\eta_{1.0\text{ ns}}$	$\eta_1/\%$
—OH	1	$\text{H}_2\text{O} + \text{—H} \longrightarrow \text{—OH} + \text{H}_2$	79.0	78.7	0.38
	2	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{—OH} + \text{—H}$		5.1	
	3	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{—OH} + \text{H}_3\text{O}$	3.1	3.3	6.45
H ₂	1	$\text{H}_2\text{O} + \text{—H} \longrightarrow \text{—OH} + \text{H}_2$	65.7	70.4	7.15
	4	$\text{CH}_4 + \text{—H} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	12.7	13.8	8.66
	5	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{—H} \longrightarrow \text{—OCH}_3 + \text{H}_2$	6.8	7.2	5.88
—H	6	$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{—H} + \text{CH}_3$	14.9	16.0	7.38
	7	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{—H} + \text{CH}_3\text{OH}$	11.5	12.5	8.70
	8	$\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{—H} + \text{CH}_2\text{O}$	12.0	12.5	4.17
	9	$\text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{—H} + \text{CH}_2\text{O}$	6.8	7.1	4.41
	10	$\text{CHO} \longrightarrow \text{—H} + \text{CO}$	7.8	7.1	8.97
	2	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{—H} + \text{—OH}$		4.1	

注： $\eta_{3.5\text{ ns}}$ 、 $\eta_{1.0\text{ ns}}$ 分别表示模拟时间为 3.5 ns、1.0 ns 时不同反应组分在主要反应过程中生成数与所有反应中总生成数的比； $\eta_1 = |\eta_{3.5\text{ ns}} - \eta_{1.0\text{ ns}}| / \eta_{3.5\text{ ns}}$ 。

表 3 CH₄ 主要氧化路径中的化学反应方程式

Table 3 Chemical reaction equations in the main oxidation pathway of CH₄

反应编号	反应方程式	反应编号	反应方程式
11	CH ₄ +−OH→CH ₃ +H ₂ O	23	CH ₃ OH+−OH→OCH ₃ +H ₂ O
12	CH ₃ +CH ₃ →C ₂ H ₆	24	CH ₃ OH→−H+CH ₂ OH
13	C ₂ H ₆ →−H+C ₂ H ₅	25	CH ₂ +H ₂ O→−H+CH ₂ OH
14	C ₂ H ₅ →−H+C ₂ H ₄	26	CH ₂ +−OH→CH ₂ OH
15	C ₂ H ₄ →−H+C ₂ H ₃	27	CH ₂ O+−H→H ₂ +CHO
16	C ₂ H ₃ +−OH→HOCHCH ₂	28	CH ₂ O→−H+CHO
17	HOCHCH ₂ →−H+OCHCH ₂	29	CH ₂ O+−OH→−H+HOCHO
18	CH ₃ +−OH→CH ₃ OH	30	HOCHO→−OH+CHO
19	CH ₃ +−OH→CH ₂ +H ₂ O	31	HOCHO→−H+OCHO
20	CH ₃ +−H→CH ₂ +H ₂	32	OCHO→−H+CO ₂
21	CH ₃ OH+−OH→CH ₂ OH+H ₂ O	33	OCHCH ₂ →CH ₃ +CO
22	CH ₃ OH+−H→CH ₂ OH+H ₂	34	CO+−OH→−H+CO ₂

除反应模拟时间的影响外,本文还分析了反应系统中分子数(即样本数)对模拟结果的影响。保持系统密度、CH₄ 质量分数、温度和压力等参数一致,将系统中 CH₄ 分子数增大到系统 1 的 2 倍,即系统 3,故二者比较可体现出反应分子数差异对模拟结果的影响。同样地,表 4 比较了不同 CH₄ 分子数下主

要反应过程中生成−OH、H₂、−H 数量与所有反应总生成数的比。可以看出,各主要生成反应数与总生成数的比的相对误差均小于 7.8%。正是由于 CH₄ 消耗路径无明显差别,使得−H 原子的各主要生成通道占比差异较小。这也说明,100 个 CH₄ 分子作为模拟对象已能清晰描述 SCW 氛围 CH₄ 氧化机理。

表 4 不同 CH₄ 分子数下主要反应过程中生成−OH、H₂、−H 数量与所有反应总生成数的比

Table 4 Ratio of the number of −OH, H₂ and −H main generation reactions to the total number of them at different molecular number of CH₄

反应组分	反应编号	主要反应	$\eta_{N(\text{CH}_4)=100}$	$\eta_{N(\text{CH}_4)=200}$	$\eta_2/\%$
−OH	1	H ₂ O+−H→−OH+H ₂	78.7	81.5	3.43
	2	H ₂ O→−OH+−H	5.1	5.5	7.27
	3	H ₂ O+H ₂ O→−OH+H ₃ O	3.3	3.1	6.45
H ₂	1	H ₂ O+−H→−OH+H ₂	70.4	72.9	3.43
	4	CH ₄ +−H→−CH ₃ +H ₂	13.8	12.9	6.98
	5	CH ₃ OH+−H→−OCH ₃ +H ₂	7.2	7.1	1.41
−H	6	CH ₄ →−H+CH ₃	16.0	15.0	6.67
	7	CH ₃ +H ₂ O→−H+CH ₃ OH	12.5	13.5	7.41
	8	CH ₂ OH→−H+CH ₂ O	12.5	11.8	5.93
	9	CH ₃ O→−H+CH ₂ O	7.1	7.7	7.79
	10	CHO→−H+CO	7.1	7.6	6.58
	2	H ₂ O→−H+−OH	4.1	4.4	6.82

注: $\eta_{N(\text{CH}_4)=200}$ 、 $\eta_{N(\text{CH}_4)=100}$ 分别表示 CH₄ 分子数为 200、100 对不同反应组合在主要反应过程中生成数与所有反应中总生成数的比; $\eta_2 = |\eta_{N(\text{CH}_4)=200} - \eta_{N(\text{CH}_4)=100}| / \eta_{N(\text{CH}_4)=200}$ 。

2 结果与讨论

2.1 温度对 CH₄/SCW 热化学制氢路径的影响机制

图 4 给出了 2 500 K、152 MPa 下系统 2 中 $N(\text{CH}_4)$ 、 $N(\text{H}_2\text{O})$ 、 $N(\text{CO})$ 、 $N(\text{H}_2)$ 、 $N(\text{—OH})$ 和 $N(\text{—H})$ 随模拟时间的变化,模拟时间为 11 ns,对应的 CH₄ 消耗量为 0 ns $N(\text{CH}_4)$ 的 50% 左右,—OH 自由基数和—H 原子数基本维持恒定,即—OH 和—H 原子的生成和消耗处于化学平衡态。系统 2 中—H 原子数高于—OH 自由基数,表明—H 原子总产量高于—OH 总产量。反应过程中—OH 自由基数和—H 原子数水平在一定程度上可反映系统中—OH 自由基和—H 原子生成总量的水平。

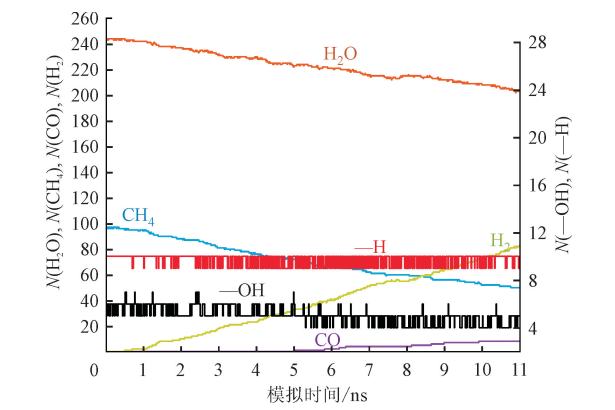


图 4 2 500 K、152 MPa 下系统 2 中不同分子(原子)数和自由基随模拟时间的变化
Fig. 4 Changes in the number of different molecules (atoms) and radicals over simulation time in system 2 at 2 500 K and 152 MPa

图 5 给出了在 CH₄ 消耗量为 0 ns $N(\text{CH}_4)$ 的 50% 时,2 500 K(系统 2)和 3 000 K(系统 1)反应温度下 H₂、CO 以及 CO₂ 的净产量($N(\text{H}_2)$ 、 $N(\text{CO})$ 和 $N(\text{CO}_2)$)。可以看出,2 500 K 下系统的 $N(\text{H}_2)$ 明显高于 3 000 K, $N(\text{H}_2)$ 比 3 000 K 系统增加了 20.3%, $N(\text{CO})$ 增大,但 $N(\text{CO}_2)$ 减少。由于系统 1 和系统 2 的模拟时间不同,图 6 给出了 1.0 ns 的反应时间内,系统 2 和系统 1 中—OH 自由基数和—H 原子数随模拟时间的变化。系统温度降低,反应过程中—OH 自由基数和—H 原子数均减少,但—H 原子数减小幅度小于—OH 自由基数。当 CH₄ 消耗量一致时,系统 2 中 H₂O 分子消耗量比系统 1 增多 15%,它的原因是温度降低,反应 1 反应占比增加,相对更多的 H₂O 被—H 原子轰击形成 H₂。

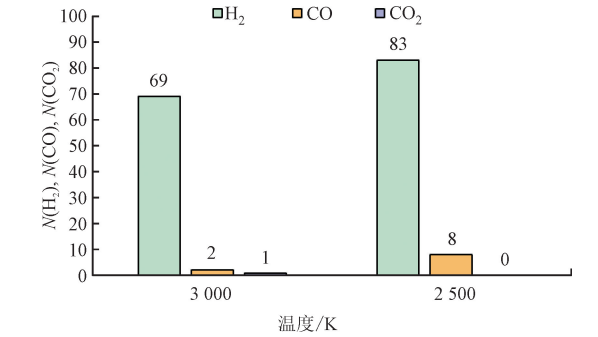


图 5 不同反应温度下 $N(\text{H}_2)$ 、 $N(\text{CO})$ 、 $N(\text{CO}_2)$ 的变化
Fig. 5 Effect of temperature on $N(\text{H}_2)$, $N(\text{CO})$ and $N(\text{CO}_2)$

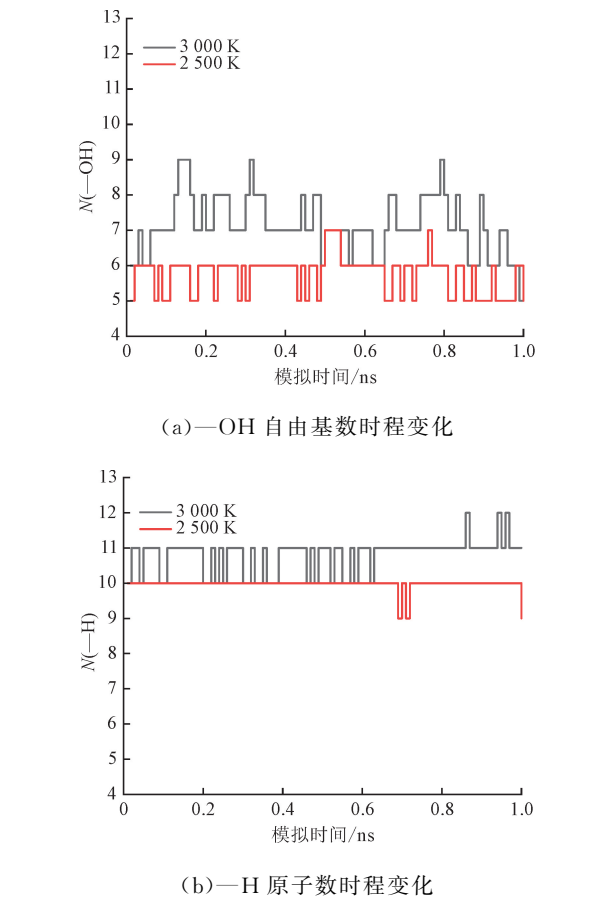


图 6 反应温度对—OH 自由基/—H 原子数时程影响
Fig. 6 Effect of temperature on time evolutions of —OH radical and —H atom

表 5 给出了反应温度 3 000 K(系统 1)和 2 500 K(系统 2)下主要反应过程中生成—OH、—H 和 H₂ 数量与所有反应总生成数的比。对于—OH 自由基,反应温度降低,反应 1 生成—OH 数与—OH 总生成数的比增大 5.3%,相对误差为 6.73%;反应 2 生成—OH 数与—OH 总生成数的比减小了 1.2%,相对误差为 23.5%;2 500 K 下未诊断到反应 3,意

味着 H_2O 直接单分子解离和 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 碰撞反应生成 $-\text{OH}$ 数与 $-\text{OH}$ 总生成数的比均减小。对于 $-\text{H}$ 原子,反应 6 占比减少了 59.4%,由反应 7 生成 $-\text{H}$ 原子数与 $-\text{H}$ 原子总生成数的比增大了 1.14 倍。它的原因是温度降低改变了 CH_4 的主要消耗路径,经由反应 6 消耗的 CH_4 数与 CH_4 总消耗数的比从 30%减小到 10%,经由反应 7 消耗的 CH_3 数与 CH_3 总消耗数的比从 30%增大到 60%,导致经由反应 6 生成的 $-\text{H}$ 原子数与 $-\text{H}$ 原子总生成数

的比减少,而经由反应 7 生成的 $-\text{H}$ 原子数与 $-\text{H}$ 原子总生成数的比增大。对于 H_2 ,反应温度降低,反应 1 生成 H_2 数与 H_2 总生成数的比略有增大,增大了 1.7%。在生成 H_2 的碳基中间体各反应生成 H_2 数与 H_2 总生成数的比中,由 CH_3OH 生成 H_2 数与 H_2 总生成数的比从 7.2%减小到 3.3%,相对误差为 54.2%。可见,系统温度降低有利于促进反应 $\text{H}_2\text{O}+-\text{H}\longrightarrow-\text{OH}+\text{H}_2$ 的发生,提高该反应的 H_2 产量。

表 5 不同反应温度下主要反应过程中生成 $-\text{OH}$ 、 H_2 、 $-\text{H}$ 数量与所有反应总生成数的比
Table 5 Ratio of the number of $-\text{OH}$, H_2 and $-\text{H}$ main generation reactions to the total number of them at different temperatures

反应组分	反应编号	主要反应	$\eta_{3\,000\text{ K}}$	$\eta_{2\,500\text{ K}}$	$\eta_3/\%$
$-\text{OH}$	1	$\text{H}_2\text{O}+-\text{H}\longrightarrow-\text{OH}+\text{H}_2$	78.7	84.0	6.73
	2	$\text{H}_2\text{O}\longrightarrow-\text{OH}+-\text{H}$	5.1	3.9	23.5
	3	$\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}\longrightarrow-\text{OH}+\text{H}_3\text{O}$	3.3		
H_2	1	$\text{H}_2\text{O}+-\text{H}\longrightarrow-\text{OH}+\text{H}_2$	70.4	71.6	1.70
	4	$\text{CH}_4+-\text{H}\longrightarrow-\text{CH}_3+\text{H}_2$	13.8	13.3	3.62
	5	$\text{CH}_3\text{OH}+-\text{H}\longrightarrow-\text{OCH}_3+\text{H}_2$	7.2	3.3	54.2
$-\text{H}$	6	$\text{CH}_4\longrightarrow-\text{H}+\text{CH}_3$	16.0	6.5	59.4
	7	$\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}\longrightarrow-\text{H}+\text{CH}_3\text{OH}$	12.5	26.8	114
	8	$\text{CH}_2\text{OH}\longrightarrow-\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$	12.5	9.5	24.0
	9	$\text{CH}_3\text{O}\longrightarrow-\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$	7.1	11.8	66.2
	10	$\text{CHO}\longrightarrow-\text{H}+\text{CO}$	7.1	7.8	9.86
	2	$\text{H}_2\text{O}\longrightarrow-\text{H}+-\text{OH}$	4.1	2.9	29.3

注: $\eta_{3\,000\text{ K}}$ 、 $\eta_{2\,500\text{ K}}$ 分别表示反应温度为 3 000 K、2 500 K 时不同反应组分在主要反应过程中生成数与所有反应中总生成数的比; $\eta_3=|\eta_{3\,000\text{ K}}-\eta_{2\,500\text{ K}}|/\eta_{3\,000\text{ K}}$ 。

2.2 压力对 CH_4/SCW 热化学制氢路径的影响机制

图 7 给出了不同系统压力(系统 1 为 182 MPa,系统 6 为 91 MPa,系统 7 为 46 MPa 和系统 8 为 16 MPa)对 H_2 、 CO 以及 CO_2 净产量的影响规律。对应的模拟时间分别为 1.0、1.2、2.0 和 4.0 ns 以满足 CH_4 消耗量为 0 ns $N(\text{CH}_4)$ 的 50%时的分析基准。其中,系统 8 对应亚临界工况。可以看出,在超临界状态下,压力降低, H_2 和 CO_2 净产量呈先减少后增大的趋势,但 CO 净产量呈先增大后减少的趋势。 H_2 净产量在 46 MPa 压力下出现最大值。当压力降为

亚临界压力 16 MPa 时, H_2 和 CO 净产量均开始呈现出减少的趋势。当 CH_4 的消耗量一致,系统压力降低,系统中 H_2O 分子消耗量先减少后增大,在 16 MPa 压力下又开始减少。图 8 给出了 1.0 ns 反应时间内,不同系统压力对 $-\text{OH}$ 自由基数和 $-\text{H}$ 原子数的影响规律。如图 8 所示,系统压力降低,反应过程中 $-\text{OH}$ 自由基数和 $-\text{H}$ 原子数均减少,但系统压力变化对 0.2 ns 后的 $-\text{OH}$ 自由基数影响很小。 $-\text{OH}$ 自由基和 $-\text{H}$ 原子为产 H_2 过程中的重要链载体,反应过程中 $-\text{OH}$ 自由基数和 $-\text{H}$ 原子数以及二者之间的相对数量均影响经由与 $-\text{H}$ 原子反应的 H_2 产量。 H_2 主要由 H_2O 或碳基中间体/自由基与 $-\text{H}$ 原子发生反应生成,碳基中间体/自由基与 $-\text{H}$ 原子的反应和其与 $-\text{OH}$ 的反应为竞争关系。所以在 46 MPa 压力下,系统中 $-\text{H}$ 原子数与 $-\text{OH}$ 自由基数处于同一水平, H_2 净产量最高。当压力降到 16 MPa 时, $-\text{H}$ 原子数持续减小,抑制了 H_2 生成, H_2 净产量出现减少的趋势。

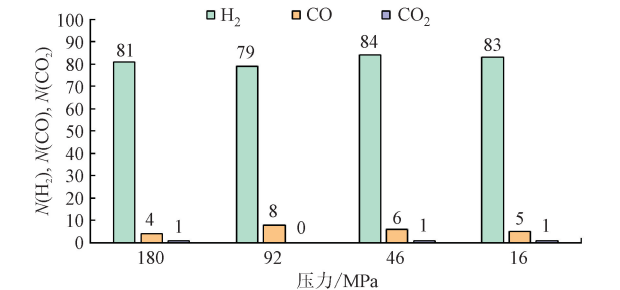


图 7 不同反应压力下 $N(\text{H}_2)$ 、 $N(\text{CO})$ 、 $N(\text{CO}_2)$ 的变化
Fig. 7 Effect of pressure on $N(\text{H}_2)$, $N(\text{CO})$ and $N(\text{CO}_2)$

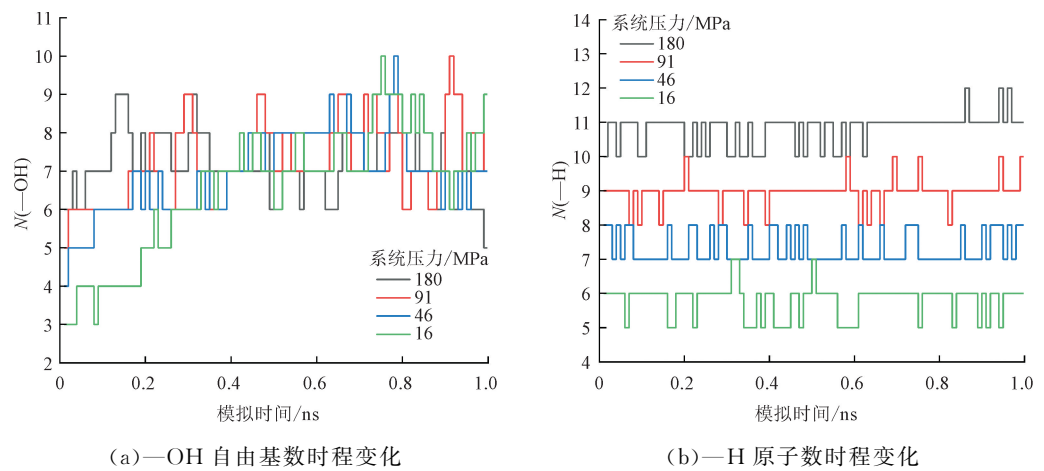


图 8 3 000 K 时反应压力对—OH 自由基数/—H 原子数时程影响
Fig. 8 Effect of pressure on time evolutions of —OH radical and —H atom at 3 000 K

表 6 给出了不同反应系统压力对主要 CH₄/SCW 热化学转化中生成—OH、—H 和 H₂ 数量与所有反应总生成数的比。对于—OH 自由基,超临界状态下系统压力降低,反应 1 生成—OH 数与—OH 总生成数的比单调增加,反应 2 和反应 3 生成—OH 数与所有反应—OH 总生成数的比整体呈减少趋势。当压力降为 91 MPa 和 46 MPa 时,两系统在反应 1 生成—OH 数与所有反应—OH 总生成数的比的差值仅为 0.7%。对于—H 原子,当压力从 182 MPa 减小到 46 MPa 时,由反应 2 生成—H 原子数与—H 原子总生成数的比从 4.1%增大到15.4%。对于 H₂,经由反应 1 生成的 H₂ 数与 H₂ 总生成数的比以 3%左右增长幅度逐渐增大,反

应 4 和反应 5 生成 H₂ 数与 H₂ 总生成数的比呈整体减少的趋势。当压力降为亚临界压力 16 MPa 时,由反应 1 生成—OH 数与—OH 总生成数的比达到近 90%,但未诊断到反应 2 和反应 3,意味着 H₂O 与—OH 自由基的反应被促进。同时,经由反应 1 生成 H₂ 数与 H₂ 总生成数的比开始减小,未诊断到反应 2,意味着中间产物 CH₃OH 不再与—H 原子发生氢提取反应生成 H₂。总体上可以看出,反应体系压力降低促进 H₂O+—H→—OH+H₂ 反应发生和有利于提高 H₂ 净产量,但亚临界压力下不利于增大 H₂O 消耗量和提高 H₂O+—H→—OH+H₂ 反应产 H₂ 数与 H₂ 总生成数的比,使 H₂ 净产量有减少趋势。

表 6 不同压力下主要反应过程中生成—OH、H₂、—H 数量与所有反应总生成数的比

Table 6 Ratio of the number of —OH, H ₂ and —H main generation reactions to the total number of them at different pressures						
反应组分	反应编号	主要反应	$\eta_{182\text{ MPa}}$	$\eta_{91\text{ MPa}}$	$\eta_{46\text{ MPa}}$	$\eta_{16\text{ MPa}}$
—OH	1	$\text{H}_2\text{O} + \text{—H} \longrightarrow \text{—OH} + \text{H}_2$	78.7	85.1	85.8	89.9
	2	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{—OH} + \text{—H}$	5.1	6.7	2.1	
	3	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{—OH} + \text{H}_3\text{O}$	3.3			
H ₂	1	$\text{H}_2\text{O} + \text{—H} \longrightarrow \text{—OH} + \text{H}_2$	70.4	72.5	75.5	73.2
	4	$\text{CH}_4 + \text{—H} \longrightarrow \text{—CH}_3 + \text{H}_2$	13.8	11.9	13.6	11.9
	5	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{—H} \longrightarrow \text{—OCH}_3 + \text{H}_2$	7.2	2.9	5.9	
—H	6	$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{—H} + \text{CH}_3$	16.0	20.1	19.1	21.1
	7	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{—H} + \text{CH}_3\text{OH}$	12.5	14.2	11.4	8.1
	8	$\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{—H} + \text{CH}_2\text{O}$	12.5	15.0	15.7	13.3
	9	$\text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{—H} + \text{CH}_2\text{O}$	7.1	5.7	6.7	6.7
	10	$\text{CHO} \longrightarrow \text{—H} + \text{CO}$	7.1	8.9	5.7	6.4
	2	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{—H} + \text{—OH}$	4.1	6.9	15.4	

注: $\eta_{182\text{ MPa}}$ 、 $\eta_{91\text{ MPa}}$ 、 $\eta_{46\text{ MPa}}$ 、 $\eta_{16\text{ MPa}}$ 分别表示反应压力为 182、91、46、16 MPa 时不同反应组分在主要反应过程中生成数与所有反应中总生成数的比。

2.3 CH_4 质量分数对 CH_4/SCW 热化学制氢路径的影响机制

系统1、系统4和系统5中 CH_4 和SCW分子数比分别取2:5、1:5和1:10,对应的 CH_4 质量分数分别为26.3%、15.1%和8.2%。图9给出了不同 CH_4 质量分数下 H_2 、 CO 以及 CO_2 的净产量变化,模拟时间分别为1.0、0.9和0.8 ns,对应于 CH_4 消耗量均为0 ns $N(\text{CH}_4)$ 的50%时。可以看出, CH_4 质量分数降低, H_2 、 CO 以及 CO_2 净产量均呈现先增大后减小的非单调变化趋势。 H_2 净产量在 CH_4 质量分数为15.1%时出现最大值。当 CH_4 的消耗量一致,系统中 H_2O 分子消耗量随 CH_4 质量分数降低而递增。

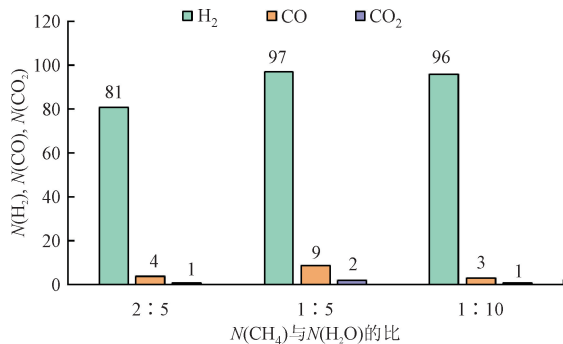
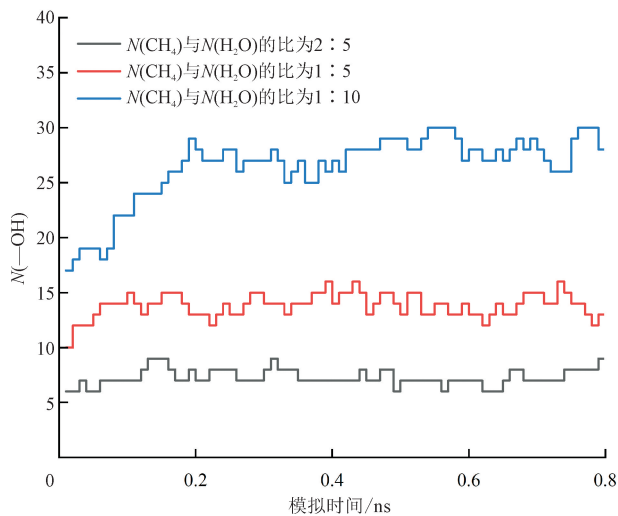


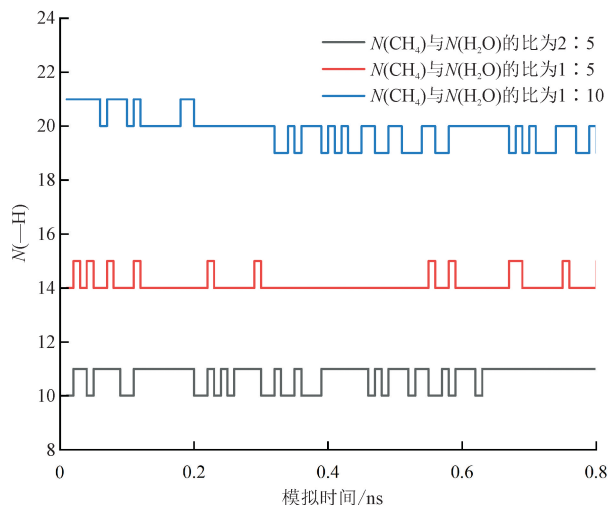
图9 不同 CH_4 质量分数下 $N(\text{H}_2)$ 、 $N(\text{CO})$ 、 $N(\text{CO}_2)$ 的变化
Fig. 9 Effect of CH_4 mass concentration on $N(\text{H}_2)$, $N(\text{CO})$ and $N(\text{CO}_2)$

图10给出了0.8 ns反应时间内,不同系统压力对 —OH 自由基数和 —H 原子数的影响规律。 CH_4 质量分数降低,反应过程中 —OH 自由基数和 —H 原子数均单调增加。反应过程中 —OH 自由基数和 —H 原子数以及二者之间的相对数量均影响经由与 —H 原子的反应的 H_2 净产量。其机理为, —H 原子数增大有利于促进反应1和碳基中间体/自由基与 —H 原子的氢提取反应。反应初期,系统5中 —OH 自由基数大于 —H 原子数,而 —OH 自由基数增大有利于促进碳基中间体/自由基与 —OH 的反应,导致碳基中间体/自由基与 —H 原子发生氢提取反应的产 H_2 占比减小。 CH_4 质量分数降低,反应过程中碳基中间体质量分数也随之降低,导致经由碳基中间体/自由基反应贡献的 H_2 产量降低。因此,随着 CH_4 质量分数降低至反应体系5时, H_2 净产量不再继续增大反而呈减小趋势。存在“最佳 CH_4 质量分数”使 —OH 自由基数和 —H 原子数在反应过程中保持近似水平,此时 H_2 净产量最高。此时系统中 —OH 自由基数和 —H 原子数基本处于同一水平,因此 H_2 净产量最高,与2.2小

节的分析结果一致。



(a)—OH自由基数时程变化



(b)—H原子数时程变化

图10 3 000 K、180 MPa时 CH_4 质量分数对 —OH 自由基数/ —H 原子数时程影响

Fig. 10 Effect of CH_4 mass concentration on time evolutions of —OH radical and —H atom at 3 000 K and 180 MPa

表7给出了3种 CH_4 质量分数下主要反应过程中生成 —OH 、 —H 和 H_2 数量与所有反应总生成数的比。可以看出, CH_4 质量分数降低,经由反应1生成 —OH 数与 —OH 总生成数的比先增大后减小,系统4的最高,系统5的较系统1的降低了10%左右,原因是经由反应2和反应3生成 —OH 的数与 —OH 总生成数的比均增加,特别是反应2,在系统5中其对 —OH 生成总量贡献到12%左右。因此,当 CH_4 质量分数降低到8.2%时,虽 H_2O 消耗量增大,但不利于发生 H_2O 与 —H 原子的反应产 H_2 ,使 H_2 净产量有减少趋势。对于 —H 原子,经由反应2生成 —H 原子数与 —H 原子总生成数的比逐渐增加,与系统1

相比,系统 5 中该反应生成—H 原子数与—H 原子总生成数的比由 4.1%增大到 15.4%。对于 H₂,经由反应 1 生成的 H₂ 数与 H₂ 总生成数的比以 7%的幅度逐渐增大,由碳基中间体/自由基反应生成的 H₂

数与 H₂ 总生成数的比均逐渐减小。可见,SCW 分子数增大使 CH₄ 质量分数降低,有利于促进发生 H₂O 单分子解离反应和提高反应 H₂O+—H→—OH+H₂ 生成 H₂ 数量与 H₂ 总生成数的比。

表 7 不同 CH₄ 质量分数下主要反应过程中生成—OH、H₂、—H 数量与所有反应总生成数的比

Table 7 Ratio of the number of —OH、H₂ and —H main generation reactions to the total number of them at different CH₄ mass fractions

反应组分	反应编号	主要反应	$\eta_{2:5}$	$\eta_{1:5}$	$\eta_{1:10}$
—OH	1	H ₂ O+—H→—OH+H ₂	78.7	79.6	68.4
	2	H ₂ O→—OH+—H	5.1	6.8	12.1
	3	H ₂ O+H ₂ O→—OH+H ₃ O	3.3	4.3	4.7
H ₂	1	H ₂ O+—H→—OH+H ₂	70.4	77.2	83.9
	4	CH ₄ +—H→—CH ₃ +H ₂	13.8	7.2	2.9
	5	CH ₃ OH+—H→—OCH ₃ +H ₂	7.2	3.3	2.6
—H	6	CH ₄ →—H+CH ₃	16.0	14.2	11.7
	7	CH ₃ +H ₂ O→—H+CH ₃ OH	12.5	16.1	16.4
	8	CH ₂ OH→—H+CH ₂ O	12.5	12.9	12.1
	9	CH ₃ O→—H+CH ₂ O	7.1	9.5	8.7
	10	CHO→—H+CO	7.1	7.6	3.7
	2	H ₂ O→—H+—OH	4.1	6.9	15.4

注:η_{2:5}、η_{1:5}、η_{2:10}分别表示 N(CH₄)与 N(H₂O)之比为 2:5、1:5、1:10 时,不同反应组分在主要反应过程中生成数与所有反应中总生成数的比。

3 结 论

针对煤气化挥发分关键组分 CH₄ 在 SCW 中制氢机制不明问题,采用反应分子动力学计算方法,开展了温度、压力、CH₄ 质量分数对 CH₄/SCW 反应体系中 CH₄ 热化学制氢机制影响分析,得到如下结论。

(1)H₂ 产量与—OH 自由基和—H 原子的质量分数密切相关,H₂ 总生成数中 70.4%及以上的 H₂ 由 H₂O+—H→—OH+H₂ 反应生成,—H 原子总生成数中 85%左右的一H 原子来自 CH₄ 及其氧化过程中含碳中间体单分子解离反应。—OH 自由基和—H 原子为产 H₂ 过程中的重要链载体,反应过程中—OH 和—H 原子数维持在近似水平时 H₂ 净产量最高。

(2)反应温度降低,系统中 H₂O 分子消耗量增加,但反应过程中—OH 自由基数和—H 原子数均降低,且—H 原子数减小幅度小于—OH 自由基数。本文研究工况下,温度降低有利于提高—OH 生成反应 H₂O+—H→—OH+H₂ 生成—OH 数与总生成数的比,加速 H₂O 分子消耗,提高 H₂ 净

产量。

(3)系统压力降低仅对反应初期—OH 自由基生成有影响,但整个反应阶段均抑制—H 原子生成。超临界氛围下,压力降低有利于促进 H₂O+—H→—OH+H₂ 反应进行并提高 H₂ 净产量。46 MPa 下,反应系统中—H 原子数与—OH 自由基数处于同一水平,H₂ 净产量最高。亚临界氛围下,压力降低—H 原子数持续减小,不利于反应 H₂O+—H→—OH+H₂ 进行,抑制 H₂O 的消耗和 H₂ 的生成。

(4)CH₄ 质量分数降低有利于 H₂O+—H→—OH+H₂ 反应进行,加速 H₂O 分子消耗,系统中—OH 自由基数和—H 原子数均随 CH₄ 质量分数降低单调增加。本文研究工况下,存在“最佳 CH₄ 质量分数”(15%),此时—OH 自由基数和—H 原子数在反应过程中保持近似水平,H₂ 净产量最高。

在本研究体系下,SCW 设计压力不高于 46 MPa、CH₄ 质量分数控制在 15%左右,有利于提升 CH₄/SCW 制氢效率和净产氢量,本研究可支撑煤 SCWG 气化过程中挥发分组分高效制氢方案优化设计。

参考文献:

- [1] SAVAGE P E. Organic chemical reactions in supercritical water [J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(2): 603-622.
- [2] AKIZUKI M, TOMITA K, OSHIMA Y. Kinetics of solid acid catalyzed 1-octene reactions with TiO_2 in sub-and supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, 56(1): 14-20.
- [3] WANG Yuzhen, GAO Fen, YANG Jianqiao, et al. Partial oxidation kinetics of the mixture of acetic acid, phenol and naphthalene in supercritical water for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(31): 19843-19850.
- [4] WEI Ning, XU Donghai, HAO Botian, et al. Chemical reactions of organic compounds in supercritical water gasification and oxidation [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116634.
- [5] KRUSE A, DINJUS E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: degradation reactions [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 41(3): 361-379.
- [6] JIN Hanhui, XU Bonan, LI Hanqing, et al. Numerical investigation of coal gasification in supercritical water with the ReaxFF molecular dynamics method [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20513-20524.
- [7] ZHANG Jinli, WENG Aoaoxia, 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.
- [8] JIANG Dandan, WANG Yan, ZHANG Ming, et al. H_2 and CO production through coking wastewater in supercritical water condition: ReaxFF reactive molecular dynamics simulation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15): 9667-9678.
- [9] JIN Hui, CHEN Bin, ZHAO Xiao, et al. Molecular dynamic simulation of hydrogen production by catalytic gasification of key intermediates of biomass in supercritical water [J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2018, 140(4): 041801.
- [10] FENG Huifang, SUN Jingli, WU Zhenqun, et al. Investigation of recycled phenol effects on supercritical water gasification of coal using ReaxFF MD simulation [J]. *Fuel*, 2021, 303: 121177.
- [11] FAN Mingjing, LU Youjun. Insights into carbon monoxide oxidation in supercritical $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ mixtures using reactive molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 189: 105727.
- [12] 李永亮, 郭烈锦, 张明颢, 等. 高含量煤在超临界水中气化制氢的实验研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2008, 42(7): 919-924.
- LI Yongliang, GUO Liejin, ZHANG Mingzhuan, et al. Hydrogen production by gasification of high concentration coal in supercritical water [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2008, 42(7): 919-924.
- [13] JIN Hui, LU Youjun, LIAO Bo, et al. Hydrogen production by coal gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(13): 7151-7160.
- [14] GUO Liejin, JIN Hui, GE Zhiwei, et al. Industrialization prospects for hydrogen production by coal gasification in supercritical water and novel thermodynamic cycle power generation system with no pollution emission [J]. *Science China Technological Sciences*, 2015, 58(12): 1989-2002.
- [15] 吕友军, 金辉, 郭烈锦, 等. 原生生物质在超临界水流化床系统中气化制氢 [J]. *西安交通大学学报*, 2009, 43(2): 111-115.
- LÜ Youjun, JIN Hui, GUO Liejin, et al. Hydrogen production by raw biomass gasification in supercritical water with a fluidization bed system [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2009, 43(2): 111-115.
- [16] LÜ Youjun, GUO Liejin, ZHANG Ximin, et al. Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 131(1/3): 233-244.
- [17] JIN Hui, LÜ Youjun, GUO Liejin, et al. Hydrogen production by partial oxidative gasification of biomass and its model compounds in supercritical water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 3001-3010.
- [18] 罗淦然. 化学键能数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [19] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术 [J]. *力学进展*, 2003, 33(1): 65-73.
- WEN Yuhua, ZHU Ruzeng, ZHOU Fuxin, et al. An overview on molecular dynamics simulation [J]. *Advances in Mechanics*, 2003, 33(1): 65-73.
- [20] 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.
- [21] SENFTLE T P, HONG S, ISLAM M M, et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications

- and future directions [J]. *Npj Computational Materials*, 2016, 2(1): 15011.
- [22] JIN Hui, DING Weijing, BAI Bin, et al. Molecular dynamics simulation study used in systems with supercritical water [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2022, 38(1): 95-109.
- [23] JIN Hui, WU Yue, ZHU Chao, et al. Molecular dynamic investigation on hydrogen production by furfural gasification in supercritical water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(36): 16064-16069.
- [24] WANG Tao, LIU Xiangyang, HUANG Sihan, et al. Modelling co-gasification of plastic waste and lignin in supercritical water using reactive molecular dynamics simulations [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(49): 21060-21066.
- [25] CHEN Jingwei, WANG Qiteng, WEI Hongda, et al. Molecular dynamic study on mechanisms of polyvinylidene fluoride decomposition by using supercritical water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431 (P1): 133958.
- [26] ASHRAF C, VAN DUIN A C T. Extension of the ReaxFF combustion force field toward syngas combustion and initial oxidation kinetics [J]. *The Journal of Physical Chemistry: A*, 2017, 121(5): 1051-1068.
- [27] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS: a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales [J]. *Computer Physics Communications*, 2022, 271: 108171.
- [28] ZHANG Yiming, LI Jialin, WANG Jianpeng, et al. ReaxFF MDSs-based studies on gasification of glucose in supercritical water under microwave heating [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 (31): 13390-13398.
- [29] PAYRI R, GIRALDO J S, AYYAPUREDDI S, et al. Experimental and analytical study on vapor phase and liquid penetration for a high pressure diesel injector [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 137: 721-728.
- [30] ZHANG Xiuxia, LIU Lining, XIAO Meihua, et al. Insight into the thermal conversion of corn stalk gasification in supercritical water based on reactive molecular dynamics simulations [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 106: 101156.
- [31] LI Yongliang, GUO Liejin, ZHANG Ximin, et al. Hydrogen production from coal gasification in supercritical water with a continuous flowing system [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (7): 3036-3045.
- [32] JIN Hui, FAN Chao, GUO Liejin, et al. Experimental study on hydrogen production by lignite gasification in supercritical water fluidized bed reactor using external recycle of liquid residual [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 145: 214-219.
- [33] STUKOWSKI A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO: the open visualization tool [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012.

(编辑 武红江)