研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20260037

基于ReaxFF-MD的生物质焦油非催化部分氧化反应研究

马熠[1,2]，唐龙飞[1,2]，张畅[1,2]，潘伟童[1,2]，陈雪莉[1,2]，王辅臣[1,2]

（[1]华东理工大学洁净煤技术研究所，上海 200237；[2]华东理工大学含碳废弃物资源化零碳利用教育部工程研究中心，上海 200237）

摘要： 非催化部分氧化是实现生物质焦油高效转化与合成气制备的关键技术之一，但其微观反应机理及不同焦油组分的转化规律仍缺乏清晰认识。基于ReaxFF反应力场分子动力学模拟，选取甲苯、萘和苯酚作为典型焦油模型化合物，在不同氧当量比（ER=0.1~0.5）和温度（2600~3400 K）条件下，系统研究了其部分氧化过程中的反应动力学特征与分子转化路径。结果表明，三者的反应活化能呈现苯酚（202.62 kJ/mol）<甲苯（229.73 kJ/mol）<萘（267.72 kJ/mol）的递增规律，焦油分子的结构特征对其反应活性具有决定性影响。机理分析进一步表明，3种模型化合物的反应引发路径存在显著差异，其中甲苯以侧链热解为主导、萘经历双环到单环的逐级裂解过程、苯酚则优先由较弱O—H键断裂引发。但O_2参与的氧化开环反应均是破坏芳香结构、抑制多环芳烃前体生成并促进碳骨架向CO转化的关键步骤。本研究阐明了非催化部分过程中生物质焦油分子结构与转化性能之间的内在关联，可为生物质气化工艺优化与焦油高效转化提供理论依据。

关键词： 生物质；焦油；非催化；部分氧化；分子模拟

中图分类号： TK 6　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（2026）10-5915-13

Study on the non-catalytic partial oxidation reaction of biomass tar based on ReaxFF-MD

MA Yi[1,2], TANG Longfei[1,2], ZHANG Chang[1,2], PAN Weitong[1,2], CHEN Xueli[1,2], WANG Fuchen[1,2]

([1]*Institute of Clean Coal Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*; [2] *Carbon-Containing Waste Resource Zero Carbon Utilization Engineering Center of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*)

Abstract: Non-catalytic partial oxidation is one of the key technologies for achieving efficient conversion of biomass tar and syngas production, but its microscopic reaction mechanism and the conversion law of different tar components still lack a clear understanding. Based on ReaxFF reactive force field molecular dynamics simulations, this study selected toluene, naphthalene, and phenol as typical tar model compounds to systematically investigate their reaction kinetic characteristics and molecular conversion pathways during partial oxidation under varying equivalence ratios (ER=0.1—0.5) and temperatures (2600—3400 K). The results demonstrate that the reaction activation energies follow an increasing trend: phenol (202.62 kJ/mol) < toluene (229.73 kJ/mol) < naphthalene (267.72 kJ/mol), indicating that the structural characteristics of tar molecules have a decisive influence on their

收稿日期： 2026-01-09　　**修回日期：** 2026-03-30

通信作者： 唐龙飞(1989—)，男，博士，副教授，lftang@ecust.edu.cn；陈雪莉(1975—)，女，博士，教授，cxl@ecust.edu.cn

第一作者： 马熠(2001—)，男，硕士研究生，y30231069@mail.ecust.edu.cn

基金项目： 国家重点研发计划(2024YFB4006701)

引用本文： 马熠, 唐龙飞, 张畅, 潘伟童, 陈雪莉, 王辅臣 . 基于ReaxFF-MD的生物质焦油非催化部分氧化反应研究[J]. 化工学报, 2026, 77(10): 5915-5927

Citation: MA Yi, TANG Longfei, ZHANG Chang, PAN Weitong, CHEN Xueli, WANG Fuchen. Study on the non-catalytic partial oxidation reaction of biomass tar based on ReaxFF-MD[J]. CIESC Journal, 2026, 77(10): 5915-5927

reactivity. Mechanistic analysis further reveals significant differences in the initiation pathways of the three model compounds: toluene is dominated by side-chain pyrolysis; naphthalene undergoes a stepwise cracking process from bicyclic to monocyclic structures; and phenol is preferentially initiated by the rupture of the weaker O—H bond. Nevertheless, the oxidative ring-opening reactions involving O_2 are consistently identified as the key steps for disrupting aromatic structures, inhibiting the formation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) precursors, and promoting the conversion of the carbon skeleton into CO. This study elucidates the intrinsic correlation between the molecular structure of biomass tar and its conversion performance during the non-catalytic partial oxidation process, providing a theoretical basis for the optimization of biomass gasification processes and the efficient conversion of tar.

Keywords: biomass; tar; non-catalytic; partial oxidation; molecular simulation

引 言

为降低化石能源依赖、推动能源系统可持续发展,生物质作为储量丰富的可再生资源备受关注[1]。在生物质利用技术体系中,热化学转化技术因具备转化率高、环境相容性好、易规模化应用等优势,成为核心技术路径之一[2]。热解气化技术可将生物质转化为以CO、H_2为主的高品位合成气,进而用于化学品制备及制氢等,为生物质清洁高效资源化利用提供了有效途径[3]。

然而,生物质热解气化中易产生焦油,造成管路堵塞、设备腐蚀、环境污染等,严重限制了生物质热解气化技术的应用[4]。目前,生物质焦油处理方法主要分为物理方法和热化学方法[5]。物理方法包括水洗、过滤等,虽能在一定程度上分离焦油,但无法实现资源化利用[6]。热化学方法主要有高温热裂解、催化裂解、非催化部分氧化等,其中热裂解法转化效率较低,催化裂解法存在催化剂易积炭、中毒等问题[7-8]。非催化部分氧化主要通过焦油高温裂解和含氧自由基反应,实现焦油的高效转化[9]。

非催化部分氧化概念由Brandt等[10]提出,后续研究人员开展了大量的焦油非催化部分氧化研究。在实际焦油氧化层面,研究学者[11-13]通过调控关键参数,系统考察了焦油的转化规律,确认了适宜的温度与氧当量比是实现焦油高效转化的关键因素。然而,由于实际焦油组分复杂、相互影响,仅依靠整体观测难以揭示其反应机理,因此,一些学者[14-16]选用典型模型化合物(甲苯、萘、苯酚),探究了主要焦油模型化合物在不同条件参数下的转化过程。目前,相关研究主要集中于关键工艺参数(如氧当量比、温度等)对焦油转化率及产物分布的影响,得出适量氧气对焦油转化的促进作用。然而,实验或者数值模拟在自由基反应、中间产物分布及复杂反应路径等方面存在局限,难以从分子层面系统揭示焦油非催化部分氧化机理。

近年来,ReaxFF-MD方法[17]广泛应用于生物质、煤等物质的热转化过程研究中[18-22],可对焦油及其模型化合物转化进行分子动力学模拟研究,在分子水平上探究焦油转化的反应过程。目前针对生物质焦油的热裂解过程,一些研究学者[23-27]利用模型化合物探究了各种反应条件(温度、催化剂)对热裂解过程的影响,总结了热裂解机理及关键自由基、气体产物的演化过程,揭示了热解过程的自由基反应竞争与协同效应。除此之外,为了探究各种物质在氧化环境下的转化路径,已有研究人员选取焦油中的组分[28-29]、挥发性有机物(VOCs)[30-31]、各种多环芳烃[32-33]等模型进行了分子动力学模拟探究,初步揭示了一定的氧化机理。但目前已有研究成果大多数都是针对单一的模型化合物,缺乏对不同化学结构(单环侧链、多环芳烃、含氧杂环)在相同条件下的反应动力学差异及原子级转化路径对比缺乏系统性的横向比较。同时,针对生物质焦油部分氧化过程,并没有详细探究氧含量对焦油转化的影响,O_2与焦油反应的具体机理(自由基演化、中间体、反应路径)尚不清晰,限制了对转化过程的精准调控。

因此,为深入解析该过程的分子机制,本研究选取3类典型生物质焦油模型化合物:甲苯(作为轻质芳烃及侧链结构的代表)、苯酚(作为含氧芳香族化合物酚类的代表)、萘(作为多环芳烃PAHs的代表)[34]。通过ReaxFF-MD,研究甲苯、苯酚、萘在部分氧化条件下的反应路径、关键中间体演化规律及产物分布特性,重点探究烷基侧链、酚羟基与多环结构对氧化行为的差异化影响,揭示在O_2参与

下焦油分子通过自由基链式反应实现定向转化的微观机制，明确不同官能团结构在氧化过程中的作用规律，为生物质焦油清洁高效转化提供理论依据。

1 模拟方法

1.1 ReaxFF反应力场

基于键序概念提出的ReaxFF分子动力学，可用于描述化学键的形成和断裂。反应力场计算的精度接近密度泛函理论，而其计算尺度则与经典分子动力学相当。ReaxFF反应力场总势能包括原子相互作用和分子相互作用[17]：

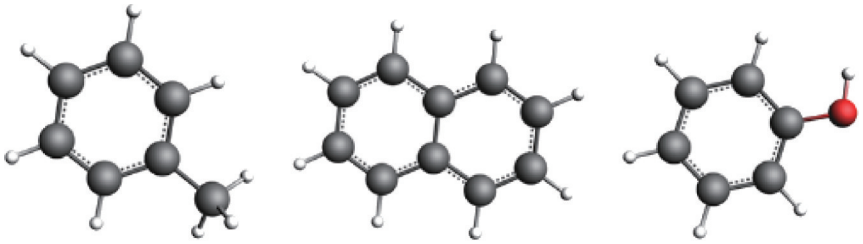
$$E_{system}=E_{bond}+E_{over}+E_{under}+E_{val}+E_{pen}+E_{tors}+E_{conj}+E_{vdWaals}+E_{Coulomb} \quad (1)$$

式中，E_{system}为总能量项；E_{bond}为涉及原子间距离的键能项；E_{over}和E_{under}分别为过配位和低配位能量项；E_{val}、E_{conj}、E_{tors}和E_{pen}分别为价角能项、共轭效应项、扭转能项和惩罚能项；$E_{vdWaals}$和$E_{Coulomb}$分别为范德华相互作用和库仑相互作用。

1.2 模拟细节

本研究选取甲苯、萘和苯酚作为生物质焦油模型化合物（图1），采用Amsterdam Modeling Suite (AMS2025)软件构建其几何模型，并进行相应的几何结构优化。分子动力学模拟过程采用ReaxFF模块[35]和CHO-2016力场[36]，考察了氧当量比（ER=0.1~0.5）和温度（2600~3400 K）对不同模型化合物非催化转化的影响（图2），其中体系的密度选取为0.15 g/cm^3[37]，模拟参数如表1所示。

首先，将体系在300 K的NVT系综下进行20 ps的弛豫，使其达到整体的能量最小化。模拟过程采用周期性边界条件，模拟时间步长为0.1 fs。体系的温度控制采用Berendsen热浴法，阻尼系数为0.1 ps，对于化学键的形成与断裂以键级为依据，设置阈值为0.3。对弛豫后的体系，采用AMS软件的ReaxFF模块，在2600~3400 K温度下进行1000 ps的NVT反应分子动力学模拟计算。需要注意的是，由于ReaxFF分子动力学的模拟时间为皮秒级，远小于实际实验过程中的反应时间，因此在模拟中提高温度



(a) 甲苯 (b) 萘 (c) 苯酚

图1 生物质焦油主要3种模型化合物

Fig.1 Three main model compounds of biomass tar

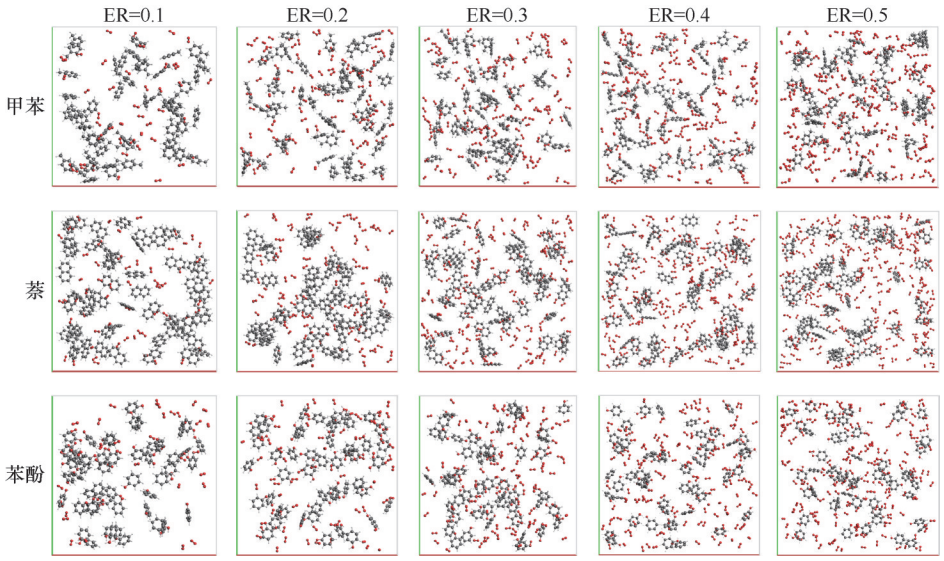


图2 不同氧当量比下3种模型化合物体系

Fig.2 Three model compound systems at different oxygen equivalent ratios

表1 模拟参数

Table 1 Simulation parameters

模型化合物	分子数量	当量比	温度 T/K	体系密度 ρ/(g/cm^3)	系综
甲苯 萘 苯酚	50	0.1、0.2、0.3、0.4、0.5	2600、2800、3000、3200、3400	0.15	NVT

来增加原子之间的碰撞,从而加快反应速率。目前已有研究证明在ReaxFF-MD中提高反应温度仅影响其反应速率,对其化学反应机理的影响较小[38]。对于后续的产物识别和基元反应过程,利用AMS内置的ChemTraYzer模块进行分析。通过与已有文献[24]进行焦油热解模型验证(图3),可以发现,甲苯分子在不同温度下的各阶段的转化率与文献中的基本吻合,进而证明了所构建的模拟体系的合理性。

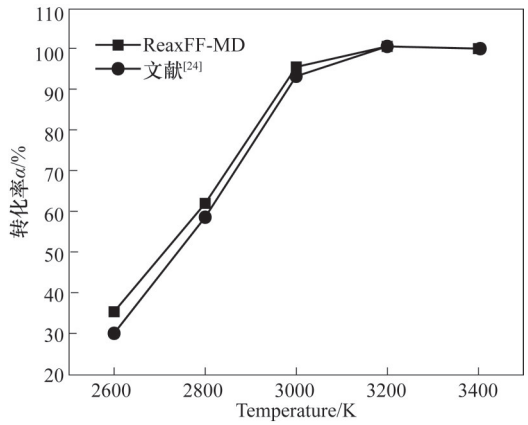


图3 在不同温度下甲苯分子热裂解转化率

Fig.3 Conversion rate of toluene molecules during thermal decomposition at different temperatures

2 结果与讨论

2.1 不同焦油模型化合物非催化部分氧化反应过程

由于3种焦油模型化合物分子的结构不同(甲苯为单环芳烃、萘为多环芳烃、苯酚为含氧化合物),其转化特性表现出明显差异。不同反应物在ER=0.3,T=3000 K和1000 ps反应时间下的反应物和产物分子演化图如图4所示。从图4(e)中可以看出,在0~70 ps,反应速率大小为苯酚>甲苯>萘,此外苯酚、甲苯和萘分别约在200、220、400 ps时基本完成转化,其中萘的反应速率显著低于前两者。这主要是因为萘作为多环芳烃,具有多环稠合的芳环结构,反应活性较弱[24]。如图4(a)~(c)所示,焦油转化过程主要产物包括H_2、CO、C_2H_2、H_2O、CO_2等,其中主要以合成气(H_2+CO)为主,尤其是CO产量最多,在最终1000 ps时的占比超过了50%。观察图4(d)可知,合成气的整体数量在前950 ps呈上升趋势,最后50 ps逐渐平缓,由此亦可以说明在1000 ps内完成了整体的氧化过程。除此之外,可以发现,水分子整体呈现出先增加后平缓的趋势,这主要是由于反应初期焦油分子裂解生成的H自由基与体系中的含氧自由基(OH·)结合生成水。图4(f)展示了H_2O生成曲线与OH·浓度变化的时间对应关系。从图中可以观察到,在反应前中期,OH·浓度迅速上升达到最高峰,随后快速下降,并在反应中后期维持在一个极低的水平,而H_2O的数量伴随OH·的减少而逐渐趋于平缓。乙炔摩尔分数整体呈现先增加后减小的趋势,这主要是由于焦油分子高温热裂解生成乙炔,以及后续乙炔的进一步消耗所致[13]。因此在反应前期呈现出增加趋势,随着反应进行,3种模型化合物分子逐渐完成转化,且乙炔分子作为不饱和烃,会被含氧自由基氧化,导致反应中后期呈现出下降趋势。

2.2 氧当量比对焦油模型化合物转化的影响

图5为3000 K下3种焦油模型化合物在不同氧当量比(ER)下主要产物分布情况。整体来看,随着ER的增加,合成气的产量整体呈现先增加后平缓的趋势,当ER>0.3时,合成气整体增幅较缓。这一结论与Wu等[39]的结论相呼应,他们通过焦油的部分氧化实验发现,当ER值达到0.34时,合成气基本不再增加。进一步观察发现,CO产量均随ER值增加而升高,且是最主要产物。而H_2的产量随着ER值增加却略有降低,产生这种现象的原因是由于随着氧气数量的增加,体系中的含氧自由基(OH·、HO_2·)数量也相应提高(图6),进而会与H·结合生成水分子,这也进一步解释了水分子的数量会随着ER值的增加而升高的原因。但是3种模型化合物自身结构的差异(C、H、O之间的比例不同),导致生成合成气的数量亦有较大差异,最终呈现出合成气数量大小为:萘>甲苯>苯酚。图7为涉及合成气生成的两种关键自由基的巅峰数值。苯酚虽然由于含氧官能团的存在反应活性最高,自由基生成最早,但受限于其较少的碳骨架(C_6),其中间体CHO·的总量较少,导致最终CO产量最低。萘尽管拥有最稳定的稠环结构,起始裂解相对较难,但其高碳含量

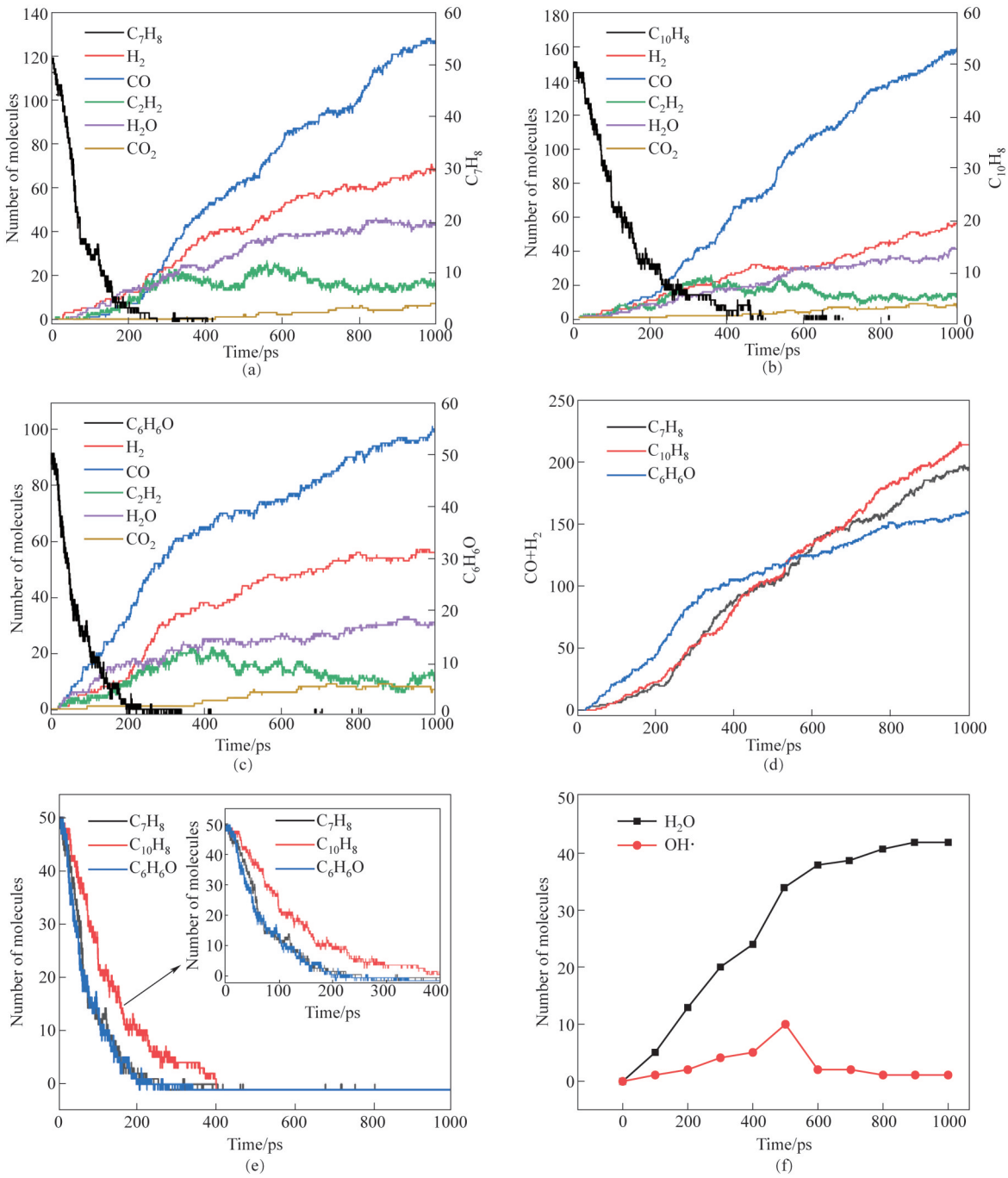


图4 焦油模型化合物关键分子演化过程:(a)甲苯;(b)萘;(c)苯酚;(d) $CO+H_2$;(e)模型化合物分子;(f) H_2O 与 OH·

Fig.4 Key molecular evolution process of tar model compounds: (a) toluene; (b) naphthalene; (c) phenol; (d) $CO+H_2$; (e) model compound molecules; (f) H_2O and OH·

(C_{10})为反应提供了最大的含碳储备。一旦萘环结构打开,会生成大量的烃类碎片,进而转化为数量最高的CHO自由基。甲苯介于两者之间,侧链甲基的快速脱落贡献了部分合成气,但总碳量限制了其最终合成气产率。观察 CO_2 的转化规律,可以发现随着ER值的增加,CO_2 分子的数量有小幅度增加,这与部分氧化的基本规律相符合[12]。

2.3 温度对焦油模型化合物反应过程的影响

温度是影响焦油转化的关键参数。图8展示了ER=0.3时3种模型化合物在不同温度下的分子演化。正如预期,温度升高显著加速了反应进程,3种化合物的转化率均随温度提升而单调增加(表2)。在3400 K时,除萘分子外,甲苯与苯酚均在100 ps内实现了完全转化。伴随转化的进行,合成气(H_2+

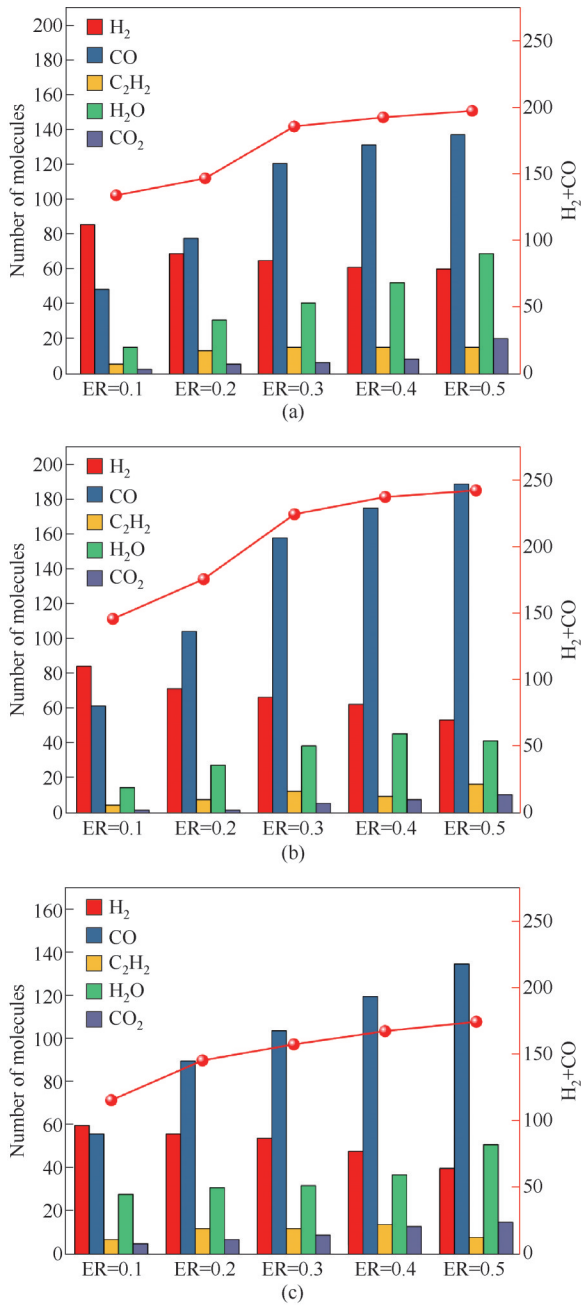


图5 不同ER下最终态时主要气体分子数量:(a)甲苯;(b)萘;(c)苯酚

Fig.5 Number of main gas molecules at the final state under different ER conditions: (a)toluene; (b)naphthalene; (c)phenol

CO)的产率也大幅提升(图9),其中CO的增幅尤为显著,这与高温下含氧自由基活性增强有关。由于3种模型化合物中C、H、O三种元素比例的不同,使其生成的H_2与CO数量亦有较大差距,其中萘生成的H_2与CO数量最多。

值得注意的是,不同分子结构对温度的响应存在显著差异。为量化这种反应性差异,基于一级反应动力学模型(Arrhenius定律)对模拟数据进行了拟合(图10)。一级反应动力学方程式如下所示:

$$\ln N_0-\ln N_t=kt \tag{2}$$

$$\ln k=\ln A-E/RT \tag{3}$$

式中,k为反应速率常数;t为模拟时间;N_0为初始焦油模型化合物的分子数量;N_t为t时刻焦油模型化合物的分子数量;A为指前因子;E为表观活化能;R为气体常数,8.314 J/(mol·K);T为温度。

结果显示,3种模型化合物的表观活化能呈现如下规律:苯酚(202.62 kJ/mol)< 甲苯(229.73 kJ/mol)< 萘(267.72 kJ/mol)。由于OH官能团降低了苯酚的反应壁垒,其活化能最低;萘因双苯环稠合结构稳定,其活化能最高,实际过程中需更高温度或能量输入驱动反应。而甲苯分子在两者之间,其单苯环+甲基的结构使能量壁垒介于二者之间,体现结构复杂度与活化能的正相关(稠环>单环+烷基>含OH单环)[40]。这进一步解释了2.1节所提到的苯酚的转化速率最快,其次为甲苯,最后为萘。钱琳等[24]将甲苯、萘、苯酚作为焦油模型化合物,探究了其无氧环境下的热裂解行为,并计算了三者的活化能值,分别为314.03、396.74、362.39 kJ/mol。可以发现,焦油在微量氧环境下的转化过程比无氧环境下的热裂解过程要容易许多,这表明了适量的氧含量能促进反应的进行,符合客观规律。

2.4 不同焦油模型化合物的氧化途径分析

详细分析与合成气相关的关键反应对于深入了解生物质焦油模型化合物的部分氧化机理至关重要。由上述研究可知,随着氧当量比ER与温度的升高,3种焦油模型化合物的转化速度与合成气的产率均有所提高,但由于当ER>0.3后,合成气基本不再增加,因此在最后的反应机理探究中,选择了ER=0.3,T=3400 K条件参数进行探究。为了确定反应步骤对最终合成气的影响程度,研究采用分子动力学模拟的方法描绘了图11和图12中在ER=0.3,T=3400 K时CO和H_2两种产物的生成路径和消耗路径,统计出所涉及反应的相应频次。对于CO(图11),模拟结果表明不同焦油模型化合物表现出机理的一致性。其生成主要由醛基自由基的分解(CHO⟶CO+H)主导,而消耗则由其逆反应及与烃基碎片(如CH_2、C_2H_2)的重组所控制。这表明在高温氧化后期,焦油分子的具体拓扑结构对CO动力学的影响逐渐减弱,反应受限于小分子热力学平衡。对于H_2(图12),体系表现出强烈的自由基反应特征。主导途径为水分子转化(H_2O⟶H_2+HO·、

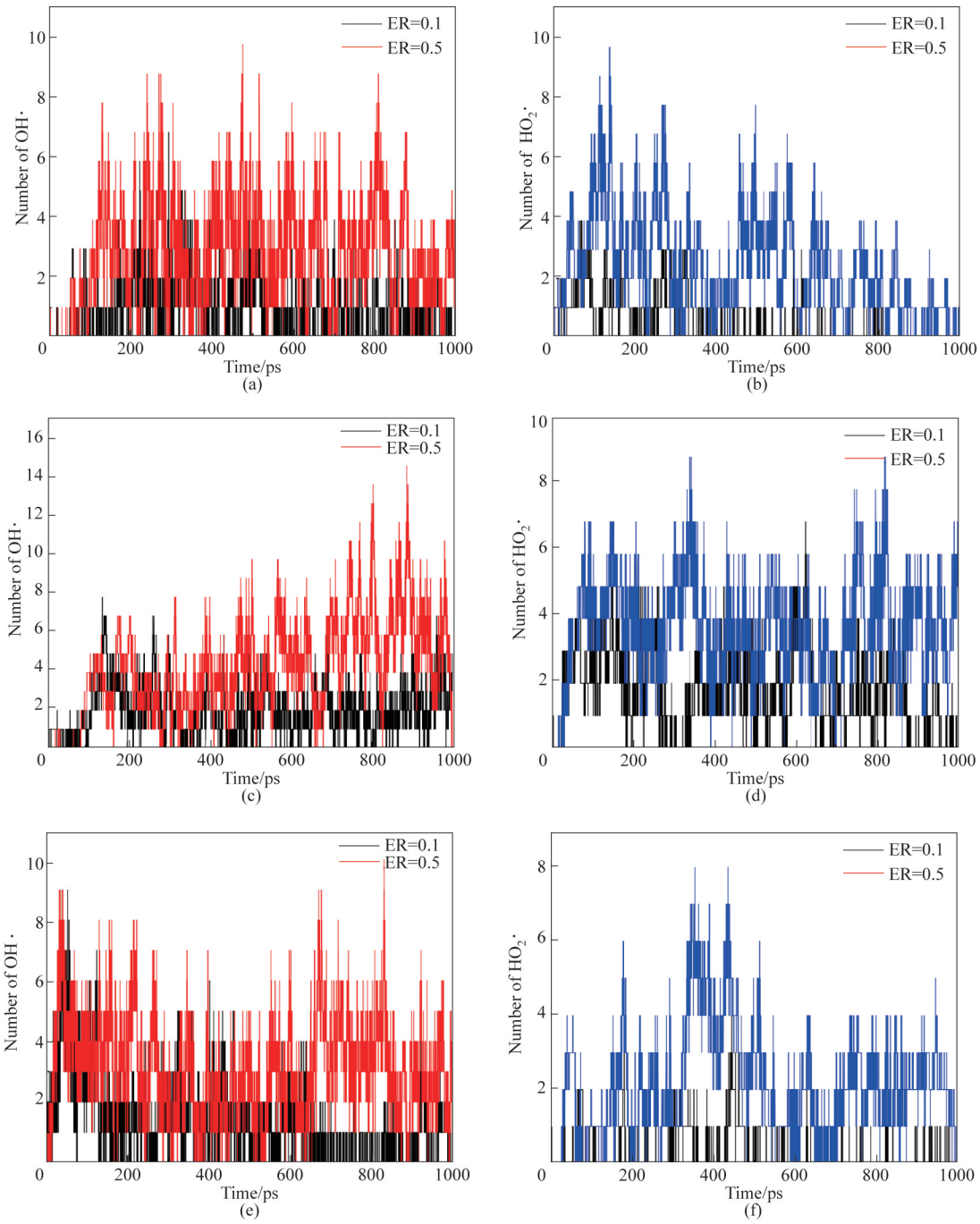


图6 两种主要含氧自由基OH·与HO_2·在3种模型化合物中的反应变化:(a)、(b)甲苯;(c)、(d)萘;(e)、(f)苯酚

Fig.6 Changes in the reactions of two major oxygen-containing free radicals, OH· and HO_2·, in three model compounds: (a),(b) toluene; (c),(d)naphthalene; (e),(f)phenol

H·+H_2O⟶H_2+OH·)及H·的直接重组(H·+H·⟶H_2)。值得注意的是,苯酚[图12(c)]显示出特异性的提氢通道(H·+C_6H_6O⟶H_2+C_6H_5O·),证明含氧官能团(OH·)的存在显著改变了氢气生成的早期动力学路径,使其更容易参与链引发过程。相反,甲苯和萘的H_2生成更依赖于C—H骨架深度裂解后的次级反应。

综上所述,氧化过程能有效地促进生物质焦油的分解。通过动画追踪甲苯、萘、苯酚3种模型化合物分子的氧化途径,并进行了转化机理分析。但由于实际上反应路径较为复杂,本工作总结了甲苯、萘、苯酚3种焦油模型化合物主要的氧化路径,并分别对它们进行了对比分析。之前已有研究表明焦油裂解和氧化过程是通过自由基反应进行的[41-43]。

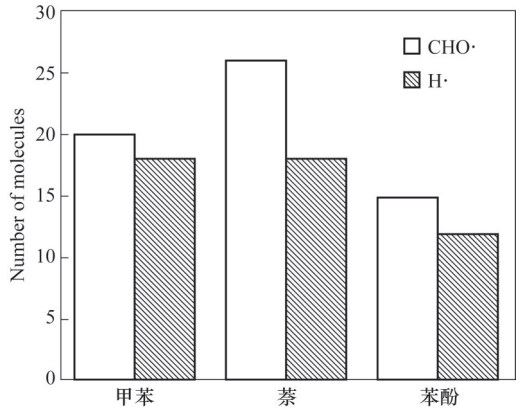


图7 涉及合成气生成的两种关键自由基的巅峰数值

Fig.7 Peak values of the two key free radicals involved in the generation of syngas

图13为甲苯氧化过程的主要反应途径,其在部分氧化条件下的转化机理可理解为热解引发、氧化推进、小分子收敛的并行网络:首先甲苯在高温下发生热解/脱氢,优先在侧链位置形成苄基/苯基等自由基,并可能伴随侧链C—C键断裂释放小碎片;其中侧链衍生的甲基(或含甲基片段)最易与O_2反应,经过过氧化中间体进一步转化为甲醛/甲酰基等含氧物种,继而脱氢与脱羰快速生成CO,因此侧链是CO的重要早期来源。与此同时,保留下来的芳香环因其稳定性而较难直接断裂,需要氧参与才能被活化:氧化加成会破坏芳香性,使苯环逐步向含氧的环上中间体/不饱和链状中间体转化并发生开环;也存在以热裂解为主的路径,通过重排与断裂生成乙炔、烯烃等小分子片段。最终,不论来自开环的长链含氧物种,还是烯烃类碎片,都会继续经历裂解、脱羰和进一步氧化,产物逐步向更小、热力学更稳定的气体组分收敛,其中以CO为主要气体碳产物,并伴随少量轻烃/含氧小分子作为过程性中间体。这表明,O_2在反应中起到了抑制芳烃聚合、促进碳骨架由环状向链状不可逆转变的关键作用。

如图14所示,萘的微观反应路径揭示了双环芳烃氧化过程的层级特征。之前有研究人员探究了萘的裂解过程,发现氢自由基的参与降低了萘裂解反应的能垒[44]。如图所示,萘的微观反应路径揭示了其部分氧化过程遵循层级转化的动力学特征。与单环分子不同,萘的转化必须克服更高的芳香共轭能。机理表明,氧气的介入起到了至关重要的“化学剪刀”作用:它首先通过攻击萘基自由基形成含氧中间体,诱导第一个芳香环的开裂

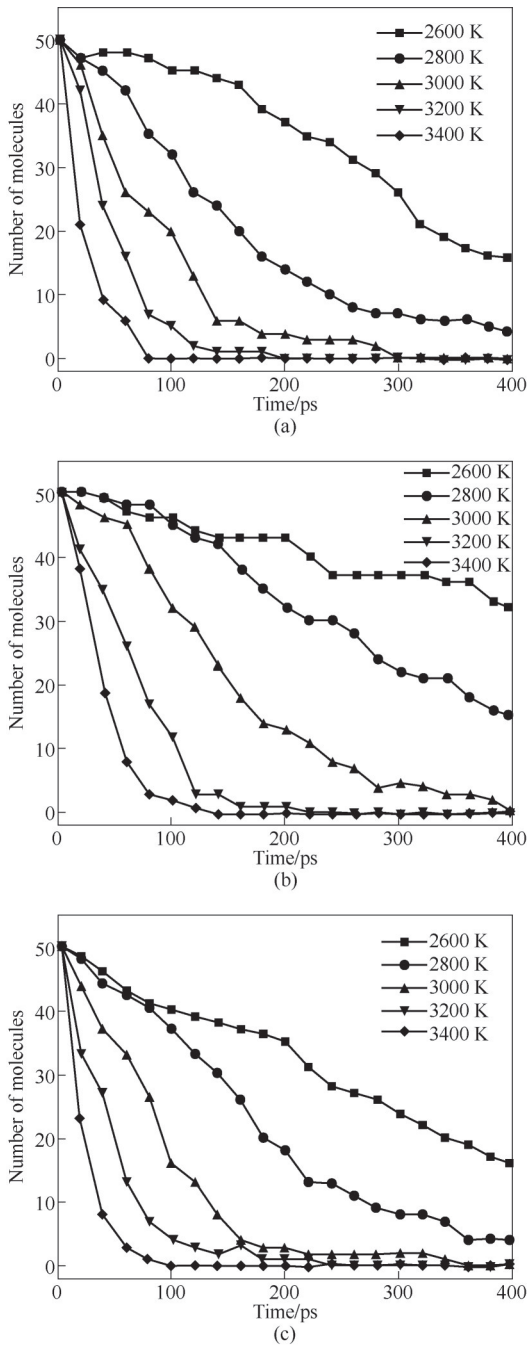


图8 不同温度下模型化合物反应分子数变化:(a)甲苯;(b)萘;(c)苯酚

Fig.8 Changes in the number of reaction molecules of the model compounds at different temperatures: (a)toluene; (b)naphthalene; (c)phenol

(双环→单环+侧链);随后,不稳定的含氧侧链发生脱羰反应生成CO,残留的苯环结构在氧化环境下进一步解体(单环→直链)。最终,复杂的双环骨架被彻底转化为乙炔、甲醛等小分子,并收敛于CO的生成。这一路径证实,氧化诱导的连续开环反应是实现稠环芳烃深度转化、抑制其聚合结焦

表2 3种模型化合物在不同温度下100 ps时的转化率

Table 2 Conversion rates of the three model compounds at 100 ps under different temperatures

模型化合物	转化率/%				
	2600 K	2800 K	3000 K	3200 K	3400 K
甲苯	10	36	60	90	100
萘	8	10	36	76	96
苯酚	20	26	68	92	100

的关键机制。

如图15所示,苯酚的微观反应网络呈现出由羟基官能团主导的特殊转化模式。反应引发阶段表现出显著的O—H键断裂倾向:由于苯氧基自由基卓越的共振稳定性,苯酚优先通过脱去羟基氢原子启动反应,而非单纯的C—H键热解。这一特性使得苯氧基自由基成为反应网络中的核心枢纽。随后的降解路径展示了两种竞争机制:一方面是受热效应驱动的分子内裂解反应,导致环收缩生成C_5物种与CO分子;另一方面,O_2对苯氧基自由基的攻击诱导了关键的氧化开环过程,将稳定的芳香环转化为活泼的不饱和含氧直链。值得注意的是,由于苯酚分子本身含有氧原子,其开环后的中间产物富含乙烯醇基及甲酸类物种,这大大加速了向小分子CO的转化速率,并在本质上抑制了向多环芳烃(PAHs)聚合的倾向。

综上所述,甲苯、萘和苯酚的微观反应网络揭示了焦油分子结构对反应路径的决定性调控作用,同时也呈现出由氧化驱动主导的内在统一规律。这与Lu等[45]探究CuO对焦油模型化合物的氧化初始阶段相呼应。三者的引发机制具有显著的结构依赖性:甲苯主要表现为侧链热解与骨架氧化的竞争耦合;萘展示了多环体系独有的转化特征,遵循"双环→单环→链状"的拓扑演变次序;而苯酚则完全受控于羟基官能团,通过弱键诱导实现快速活化。对于甲苯分子(侧链主导),主要反应起始于苯环侧链上的CH_3·,最易与O_2反应,经过过氧化中间体进一步转化为CHO·,继而脱氢与脱羰快速生成CO;对于萘分子(逐环氧化),主要反应起始于其裂解生成的$C_{10}H_7$·,然后逐渐氧化开环(双环→单环+侧链),单环结构继续裂解生成CHO·,进而生成CO分子;对于苯酚分子(羟基脱落),主要反应起始于其OH·的脱落,不稳定的单环结构继续被氧化,进一步裂解生成的单链结构经过不断裂解、氧化生成CHO·,进而生成CO分子。可以发现,对于3种不同

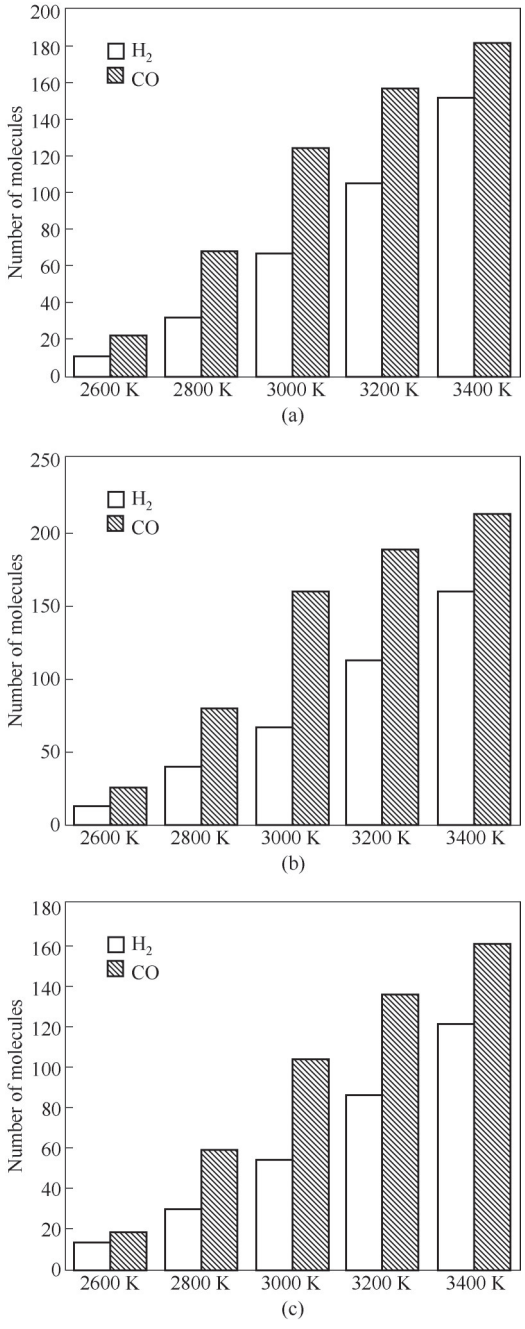


图9 焦油分子在不同温度下合成气演化规律:(a)甲苯;(b)萘;(c)苯酚

Fig.9 Evolution patterns of syngas under different temperatures for tar molecules: (a) toluene; (b) naphthalene; (c) phenol

结构的焦油分子,经过不断裂解、氧化生成CO的过程中,CHO·都起到了一定的主导地位。尽管引发路径各异,这3种模型化合物在氧化后期均殊途同归:即O_2的介入诱导了关键的氧化开环反应,这是打破芳香性稳定、实现由环状向链状不可逆转变的核心步骤。该机制不仅有效截断了多环芳烃的生

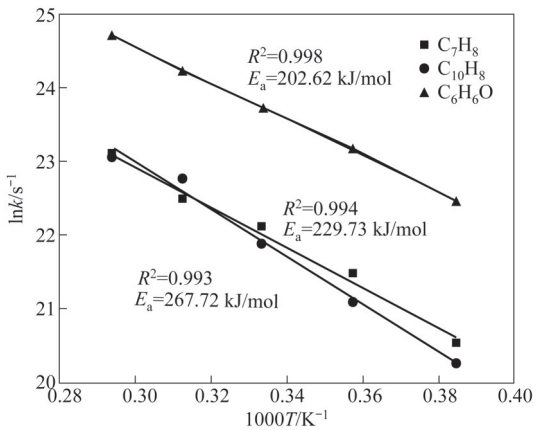


图10 3种模型化合物基于Arrhenius方程的线性拟合

Fig.10 Linear fitting of three model compounds based on the Arrhenius equation

成路径，更通过生成高活性的含氧链状中间体，加速了碳骨架向小分子CO的深度转化。

3 结 论

本研究基于ReaxFF-MD分子动力学模拟，系统研究了甲苯、萘、苯酚3种典型生物质焦油模型化合物在非催化部分氧化条件下的转化特性与反应机理。结果表明，ER=0.3为部分氧化转化的最佳平衡点，在此条件下，焦油转化效率达到峰值，同时有效抑制了水的生成，使得合成气（CO+H_2）产率保持最优，实现了焦油高效转化与能量回收的协同优化。3种模型化合物的转化活性呈现显著的结构依赖性，其反应速率为：苯酚>甲苯>萘。动力学拟合结果表明，苯酚由于含有较弱的O—H键，活化能最低（202.62 kJ/mol），因此最易发生初始裂解；甲苯受甲基侧链活化作用的影响，活化能居中（229.73 kJ/mol）；而萘因双环共轭体系稳定性较高，活化能最高（267.72 kJ/mol），是焦油中最难转化的组分。虽然三者遵循不同的起始裂解机制，甲苯为侧链优先氧化，苯酚为羟基主导的分解，萘为逐环氧化裂解，但其后续反应路径均收敛于CHO·（CHO· ⟶ CO+H·）。本研究主要基于单一模型化合物的独立模拟，未来可进一步聚焦于多组分混合焦油体系中的协同与竞争氧化机制，以更真实地反映实际生物质焦油转化过程。

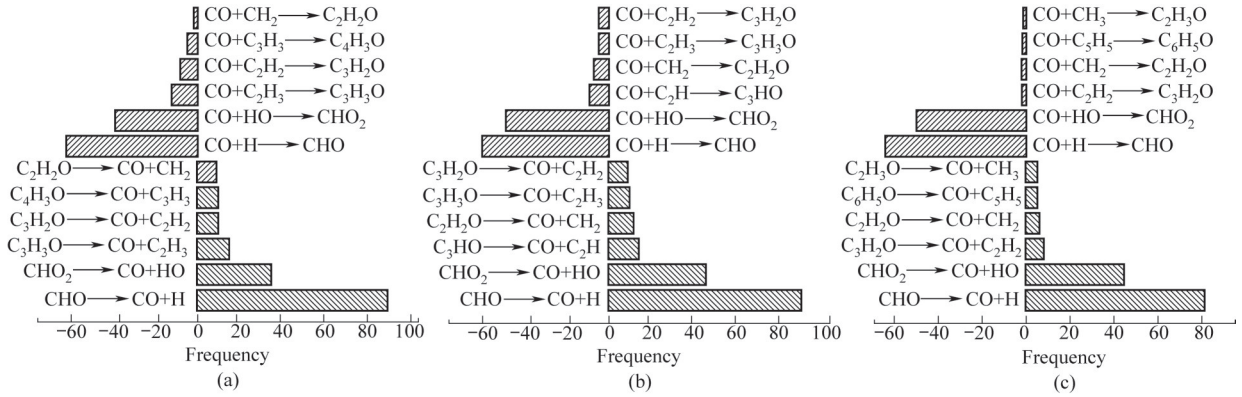


图11 CO的生成与消耗路径：(a)甲苯；(b)萘；(c)苯酚

Fig.11 Generation and consumption paths of CO: (a) toluene; (b) naphthalene; (c) phenol

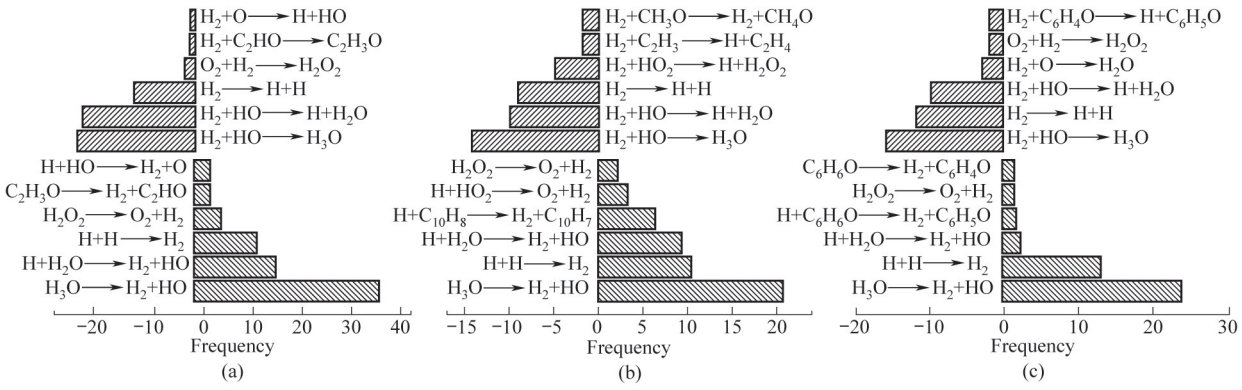


图12 H_2的生成与消耗路径：(a)甲苯；(b)萘；(c)苯酚

Fig.12 Generation and consumption paths of H_2: (a) toluene; (b) naphthalene; (c) phenol

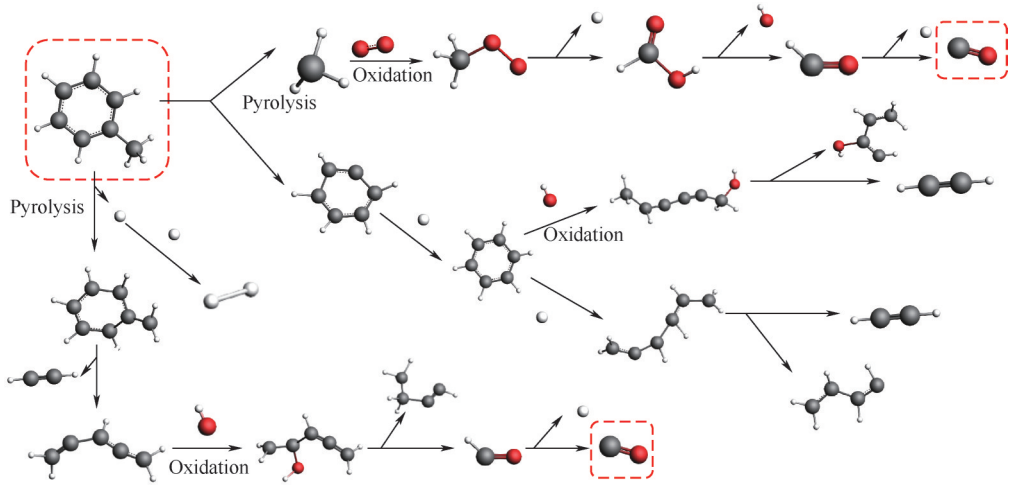


图 13　甲苯氧化过程的主要反应途径

Fig.13　Main reaction pathways of the toluene oxidation process

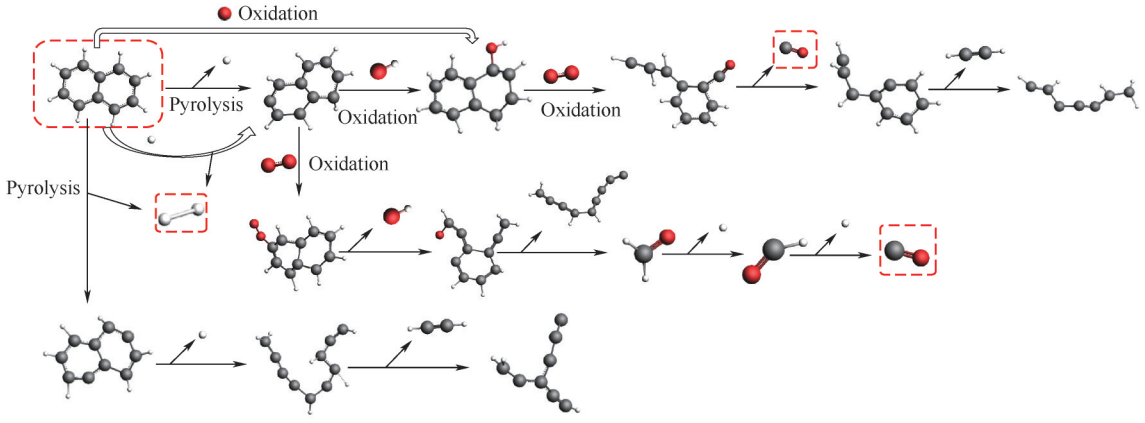


图 14　萘氧化过程的主要反应途径

Fig.14　Main reaction pathways of the naphthalene oxidation process

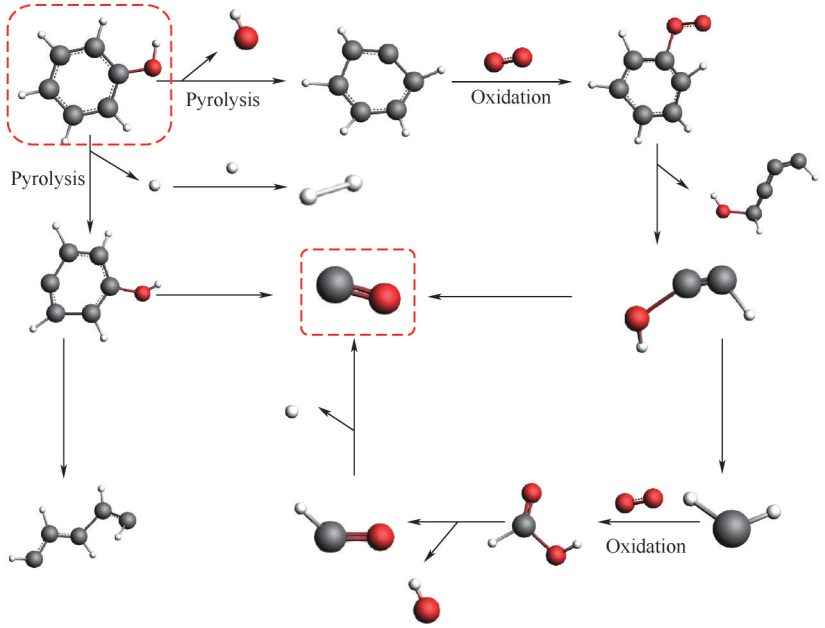


图 15　苯酚氧化过程的主要反应途径

Fig.15　Main reaction pathways of the phenol oxidation process

参考文献

[1] Singh R K, Pandey D, Patil T, et al. Pyrolysis of banana leaves biomass: physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses[J]. Bioresource Technology, 2020, **310**: 123464.

[2] 王伟文, 吴国鑫, 张自生. 生物质热解研究进展[J]. 当代化工, 2017, **46**(11): 2300-2302, 2315.
Wang W W, Wu G X, Zhang Z S. Research progress of biomass pyrolysis[J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, **46**(11): 2300-2302, 2315.

[3] 张世鑫, 陈明光, 吴陈亮, 等. 生物质利用技术进展[J]. 中国资源综合利用, 2019, **37**(4): 79-85.
Zhang S X, Chen M G, Wu C L, et al. Advances in biomass utilization technology[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, **37**(4): 79-85.

[4] 马帅, 胡笑颖, 董长青, 等. 生物质焦油模型化合物脱除研究进展[J]. 林产化学与工业, 2019, **39**(4): 1-8.
Ma S, Hu X Y, Dong C Q, et al. Research progress in the removal of biomass tar model compounds[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2019, **39**(4): 1-8.

[5] 吴悠, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物质热解焦油脱除方法研究进展[J]. 化工环保, 2016, **36**(1): 17-21.
Wu Y, Zhao L X, Meng H B, et al. Research progresses on removal of tar in biomass pyrolysis[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2016, **36**(1): 17-21.

[6] Anis S, Zainal Z A. Tar reduction in biomass producer gas *via* mechanical, catalytic and thermal methods: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, **15**(5): 2355-2377.

[7] Chen Y, Luo Y H, Wu W G, et al. Experimental investigation on tar formation and destruction in a lab-scale two-stage reactor[J]. Energy & Fuels, 2009, **23**(9): 4659-4667.

[8] 赵小燕, 汤文, 曹景沛, 等. 炭载金属催化剂在生物质焦油重整中的研究进展[J]. 燃料化学学报, 2022, **50**(12): 1547-1563.
Zhao X Y, Tang W, Cao J P, et al. Recent progress of tar reforming over char supported metal catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, **50**(12): 1547-1563.

[9] Pei H P, Wang X J, Dai X, et al. A novel two-stage biomass gasification concept: design and operation of a 1.5 MW_{th} demonstration plant[J]. Bioresource Technology, 2018, **267**: 102-109.

[10] Brandt P, Henriksen U. Decomposition of tar in pyrolysis gas by partial oxidation and thermal craking[C]// Biomass for Energy and the Environment: Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference, 1996: 1336-1340.

[11] Ahrenfeldt J, Egsgaard H, Stelte W, et al. The influence of partial oxidation mechanisms on tar destruction in two stage biomass gasification[J]. Fuel, 2013, **112**: 662-680.

[12] Wang C, Liu F Z, Zhu L F, et al. Two-stage fluidized bed gasification enhanced with oxidative pyrolysis for low-tar producer gas from biomass[J]. Fuel, 2024, **363**: 130839.

[13] Demol R, Ruiz M, Schnitzer A, et al. Experimental and modeling investigation of partial oxidation of gasification tars[J]. Fuel, 2023, **351**: 128990.

[14] Houben M P, de Lange H C, van Steenhoven A A. Tar reduction through partial combustion of fuel gas[J]. Fuel, 2005, **84**(7/8): 817-824.

[15] Alzueta M U, Glarborg P, Dam-Johansen K. Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of benzene[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2000, **32**(8): 498-522.

[16] 赵善辉, 罗永浩, 苏毅, 等. 部分氧化对焦油模型化合物苯酚转化的机理[J]. 化工学报, 2013, **64**(10): 3790-3796.
Zhao S H, Luo Y H, Su Y, et al. Reaction mechanism for partial oxidation of biomass tar[J]. CIESC Journal, 2013, **64**(10): 3790-3796.

[17] 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.

[18] Zhou G W, Zhou Y F, Du K. Reaction molecular dynamics simulation of pressurized co-pyrolysis of waste plastic and coal: synergistic mechanism analysis[J]. Powder Technology, 2026, **470**: 121980.

[19] Zhang M, Xue Y, Zheng M, et al. Co-pyrolysis of lignin and polyethylene with reactive molecular dynamics: understanding tar generation and char structure transformation[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025, **186**: 106907.

[20] Liu L, Xu G J, Wang J C, et al. Co-pyrolysis of biomass and plastic waste based on ReaxFF MD: insights into hydrogen migration, radicals interactions and synergistic mechanism[J]. Energy, 2025, **325**: 136103.

[21] Zheng K Y, Gong Z J, Hu S, et al. Investigation of components interaction during pressurized pyrolysis of biomass *via* ReaxFF MD simulation: free radicals driven synergistic deoxygenation and polymerization reactions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025, **190**: 107131.

[22] Wang C C, Wang C, Chang Z B, et al. Unraveling tar formation mechanisms in pyrolysis of tar-rich and tar-containing coals: a combined ReaxFF MD and experimental study[J]. Energy, 2025, **341**: 139369.

[23] Bai Z Z, Jiang X Z, Luo K H. Effects of water on pyridine pyrolysis: a reactive force field molecular dynamics study[J]. Energy, 2022, **238**: 121798.

[24] 钱琳, 赵南锦, 薛金凯, 等. 生物质焦油模化物的热裂解ReaxFF模拟研究[J]. 化学工程, 2024, **52**(3): 66-71.
Qian L, Zhao N J, Xue J K, et al. Simulation on thermal decomposition of biomass tar model compounds by ReaxFF[J]. Chemical Engineering, 2024, **52**(3): 66-71.

[25] 洪迪昆, 操政, 杨昌敏, 等. 钙催化苯酚反应的分子动力学模拟[J]. 化工学报, 2019, **70**(5): 1788-1794.
Hong D K, Cao Z, Yang C M, et al. Catalytic effect of calcium on reaction of phenol using reactive molecular dynamics simulation [J]. CIESC Journal, 2019, **70**(5): 1788-1794.

[26] Zhao H, Zhang Y J, Zhou S M, et al. Assessment on the rings cleavage mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical water: a ReaxFF molecular dynamics study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, **415**: 126311.

[27] Li L H, Peng P, Wang G Y, et al. Study on the gasification mechanisms of key intermediates of oily sludge in supercritical water by ReaxFF-MD method[J]. Energy, 2025, **330**: 136907.

[28] Hu M, Zhao S H, Luo Y H. ReaxFF MD and detailed reaction kinetic study on the thermal cracking and partial combustion of anisole: a biomass model tar compound[J]. RSC Advances, 2023,

13(51): 36188-36199.

[29] Cui J, Liu H C, Xu B, et al. Influence of H_2O and O_2 on the homogeneous conversion of toluene and the underlying reaction mechanisms[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(13): 5678-5688.

[30] 汪林正, 陆俞冰, 张睿智, 等. 基于分子动力学模拟的VOCs热氧化特性分析[J]. 化工学报, 2023, **74**(8): 3242-3255.
Wang L Z, Lu Y B, Zhang R Z, et al. Analysis on thermal oxidation characteristics of VOCs based on molecular dynamics simulation[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(8): 3242-3255.

[31] Wang S, Wu X Q, Chen X Z. Detailed mechanism study of volatile organic compound decomposition and oxidation removal based on a ReaxFF MD method[J]. RSC Advances, 2024, **14**(9): 5863-5874.

[32] Yang Y, Kai R, Watanabe H. Clarification of oxidation mechanism of methylated polycyclic aromatic hydrocarbons in coal combustion *via* ReaxFF molecular dynamics[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2025, **1251**: 115339.

[33] Song L, Xu C C, Ye J, et al. Pyrolysis and oxidation mechanisms of ethylene and ethanol blended fuel based on ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Fuel, 2024, **373**: 132361.

[34] Valderrama Rios M L, González A M, Lora E E S, et al. Reduction of tar generated during biomass gasification: a review[J]. Biomass and Bioenergy, 2018, **108**: 345-370.

[35] SCM. ReaxFF 2025.2[CP]. Amsterdam, The Netherlands: The oretical Chemistry, Vrije Universiteit, 2025.

[36] 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.

[37] Cheng X M, Wang Q D, Li J Q, et al. ReaxFF molecular dynamics simulations of oxidation of toluene at high temperatures[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, **116**(40): 9811-9818.

[38] Lümmen N. ReaxFF-molecular dynamics simulations of non-oxidative and non-catalyzed thermal decomposition of methane at high temperatures[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, **12**(28): 7883-7893.

[39] Wu W G, Luo Y H, Chen Y, et al. Experimental investigation of tar conversion under inert and partial oxidation conditions in a continuous reactor[J]. Energy & Fuels, 2011, **25**(6): 2721-2729.

[40] Qu X W, Zuo P P, Li Y M, et al. Mechanism for the catalytic thermal polycondensation of naphthalene at low temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, **50**(10): 1259-1270.

[41] Yu H M, Zhang Z, Li Z S, et al. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification[J]. Fuel, 2014, **118**: 250-256.

[42] Font Palma C. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: a review[J]. Applied Energy, 2013, **111**: 129-141.

[43] Nguyen H N T, Seemann M, Thunman H. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during tertiary tar formation in steam gasification of biomass[J]. Energy & Fuels, 2018, **32**(3): 3499-3509.

[44] Chen L, Cheng D G, Chen F Q, et al. A density functional theory study on the conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrogen plasma[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, **45**(1): 309-321.

[45] Lu Z H, Lin Y S, Ye R H, et al. Simulation study of chemical looping with oxygen uncoupling of municipal solid waste tar model compounds by ReaxFF molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Modeling, 2025, **31**(5): 150.