研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20261131

基于ReaxFF MD的生物质气化自由基反应机理研究

高健[1]，刘皖书[1]，陈明卓[1]，马震[1]，王璐行[1]，张建胜[2,3]，玄伟伟[1,2]

（[1]北京科技大学能源与环境工程学院，北京 100083；[2]怀柔实验室山西研究院，山西 太原 030032；[3]清华大学热能工程系，北京 100084）

摘要： 生物质气化是实现高效能源转化的重要途径之一，但其自由基反应机理仍缺乏系统认识。通过构建包含纤维素、半纤维素和木质素组分的生物质分子模型，采用ReaxFF反应力场分子动力学方法，系统研究了不同温度条件下CO_2和H_2O气氛中碳骨架结构、自由基及主要气体产物的演化规律与形成路径。结果表明，升温加快了碳骨架解构及化学键断裂，促进了CO和H_2生成。CO_2气化体系有利于CO富集，而H_2O气化体系促进H_2生成，3000 K时H_2 / CO比达到1.019。自由基演化分析表明，碳骨架解构伴随着活性自由基的生成与转化。反应路径分析表明，高温条件下H_2主要通过·H自由基复合反应生成，CO主要源于羧基自由基分解。本研究为理解生物质气化微观反应机制提供了参考。

关键词： 生物质气化；自由基反应；ReaxFF MD；微观反应机理

中图分类号： TK 6　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-14

Exploration of radical reaction mechanism of biomass gasification based on ReaxFF MD simulation

GAO Jian[1], LIU Wanshu[1], CHEN Mingzhuo[1], MA Zhen[1], WANG Luhang[1], ZHANG Jiansheng[2,3], XUAN Weiwei[1,2]

([1]*School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing* 100083, *China*; [2]*Shanxi Research Institute of Huairou Laboratory, Taiyuan* 030032, *Shanxi, China*; [3]*Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing* 100084, *China*)

Abstract: Biomass gasification is an important approach for efficient energy conversion; however, the underlying radical reaction mechanisms remain insufficiently understood. A biomass molecular model consisting of cellulose, hemicellulose, and lignin was constructed, and reactive molecular dynamics simulations based on the ReaxFF force field were performed to systematically investigate the evolution of carbon skeleton structures, free radicals, and main gaseous products, as well as the associated reaction pathways, under CO_2 and H_2O gasification atmospheres at different temperatures. The results demonstrated that increasing temperature accelerates carbon skeleton decomposition and bond cleavage, thereby promoting CO and H_2 formation. The CO_2 gasification system favors CO enrichment, whereas the H_2O gasification system markedly promotes H_2 formation, with the H_2/CO ratio reaching

收稿日期： 2026-08-27　　**修回日期：** 2026-10-28

通信作者： 玄伟伟(1988-),女,博士,教授,xww@ustb.edu.cn

第一作者： 高健(2002-),男,博士研究生,d202610125@xs.ustb.edu.cn

基金项目： 山西省重大专项(202201090301002);山西省人才项目

引用本文： 高健, 刘皖书, 陈明卓, 马震, 王璐行, 张建胜, 玄伟伟. 基于ReaxFF MD的生物质气化自由基反应机理研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-14

Citation: GAO Jian, LIU Wanshu, CHEN Mingzhuo, MA Zhen, WANG Luhang, ZHANG Jiansheng, XUAN Weiwei. Exploration of radical reaction mechanism of biomass gasification based on ReaxFF MD simulation[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-14

1.019 at 3000 K. Radical evolution analysis revealed that carbon skeleton decomposition was accompanied by the generation and subsequent transformation of reactive radical species. Reaction pathway analysis further indicated that H_2 is primarily generated through ·H radical recombination, while CO mainly originates from the decomposition of carboxyl radicals under high-temperature conditions. These findings provide a reference for understanding the microscopic reaction mechanisms during the biomass gasification processes

Keywords: biomass gasification; radical reaction mechanism; ReaxFF MD; microscopic reaction mechanisms

引 言

化石燃料的快速消耗造成了严重的空气污染，推动能源系统向低碳化和可再生化转型迫在眉睫[1, 2]。生物质作为一种可再生的能源资源，在替代化石能源和促进低碳转型方面具有重要潜力。全球每年产量约为1000亿吨[3]。在多种生物质利用技术中，气化技术能够利用空气、蒸汽等气化剂将生物质转化为合成气，是实现生物质高效能源转化和资源化利用的重要途径[4, 5]。所得合成气可进一步用于燃烧发电、费托合成、甲醇合成和氢能制备。因此，研究生物质气化反应机理解析对提高气化效率和产物品质具有重要意义。

从反应本质来看，生物质气化涉及干燥、热解、氧化和残余焦炭气化等一系列复杂过程[6]。在这一过程中，自由基作为高温气化过程中的关键活性中间体，其生成、演化与消耗直接影响碳氢氧元素迁移路径，并最终决定合成气体产物的分布情况[6]。近年来，同步辐射真空紫外光电离质谱、电子顺磁共振等先进原位表征技术为研究热化学反应过程中挥发性中间体及自由基演化提供了重要手段。例如，He等[9]揭示了α-O-4木质素模型化合物热解过程中关键中间体的形成机制。Zhou等[10]研究了煤热解过程中官能团结构对挥发性有机化合物生成的影响。Bährle等[11]利用电子顺磁共振（EPR）技术研究了木质素热解过程中稳定自由基的演化行为，揭示了自由基在芳香结构转化中的重要作用。然而，受时间分辨率、检测窗口和可观测物种范围限制，现有实验手段仍难以连续追踪高温气化反应中的瞬态自由基演化轨迹。

近年来，反应力场分子动力学（ReaxFF MD）为研究复杂热化学反应的微观机制提供了重要工具[12, 13]。ReaxFF MD将经典分子动力学与van Duin等[14]提出的ReaxFF反应力场相结合，能够在模拟过程中动态描述化学键的断裂与形成。例如，Chen等[15]基于自建木质素模型发现，木质素分解首先涉及醚键断裂，随后经历C-C键断裂和芳环开环。Liu等[16]以愈创木基二聚体为模型，分析了木质素典型结构单元的分解机理。在此基础上，ReaxFF MD逐渐被应用于生物质气化过程的微观反应机制研究。Pang等[17]研究了纤维素在CO_2气氛下的气化过程，分析了产物演化、键断裂行为以及碳转化规律，发现该过程主要包括纤维素分子分解形成小分子碎片，以及这些碎片与CO_2进一步反应两个阶段。2023年，Pang等[18]进一步研究了软木木质素的CO_2气化机制，揭示了醚键断裂、分子碎片转化与CO生成之间的联系。随着研究的深入，相关工作开始关注不同气化剂及反应条件对生物质气化路径的影响。例如，最新的研究探究了木质素在CO_2和H_2O气氛下的气化机制[19]。尽管上述研究推动了生物质气化微观机制研究的发展，但是现有工作仍主要集中于单一生物质组分的结构解构及特定气体产物的形成路径。对于生物质不同组分之间的反应联系、碳骨架结构演化与自由基生成及转化之间的关系仍有待深入研究。

基于此，本研究从生物质三大组分出发，构建包含纤维素、半纤维素和木质素的生物质气化分子模型，采用ReaxFF反应力场开展分子动力学模拟。首先，通过比较CO_2和H_2O两种气化气氛在不同温度条件下主要气体产物的演化规律及其形成路径，分析温度和气化剂类型对产物组成及形成机制的影响。其次，从环状结构演化和化学键断裂两个层面，揭示生物质原始碳骨架的解构过程。在此基础上，进一步分析气化过程中主要自由基的组成、生成及演化规律，并结合碳骨架结构变化，探讨自由基演化与主要气体产物形成之间的联系，为理解不同气化条件下生物质气化的微观反应机制提供理论依据。

1 方法细节

1.1 模型构建

纤维素、半纤维素和木质素是生物质的三大主要化学组分，其总含量约占生物质干重的80%~95%[20]。鉴于此，本研究分别构建了纤维素、半纤维素和木质素分子模型，如图1(a)~(c)所示。其中，纤维素模型是由18个葡萄糖单元组成的线性长链构成，分子式为$C_{144}H_{242}O_{110}$。半纤维素模型主要以1,4-β苷键连接的D吡喃型木糖基为主链，并以L-呋喃型阿拉伯糖基和D-吡喃型葡萄糖酸基作为支链，分子式为$C_{168}H_{274}O_{66}$。木质素则采用文献中广泛使用的Adler模型[21]，分子式为$C_{159}H_{178}O_{58}$。

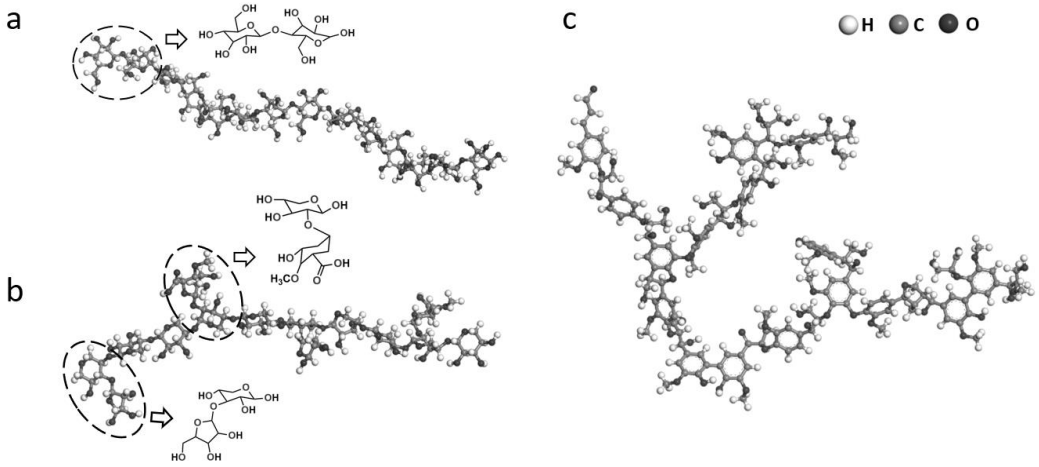

图1 生物质组分的分子模型：(a)纤维素；(b)半纤维素；(c)Adler木质素

Fig.1 Molecular models of biomass components: (a) cellulose; (b) hemicellulose; (c) Adler lignin

本研究选取5个纤维素分子、3个半纤维素分子和3个木质素分子构建生物质模型。如表1所示，模型中纤维素、半纤维素和木质素的质量分数分别为49.43%、26.61%和23.96%，与参考文献中[22]秸秆的三种主要有机组分的质量分数较为接近。进一步，利用Materials Studio软件中的Amorphous Cell模块构建周期性气化体系模型。其中，分别引入CO_2和H_2O作为气化剂，气化剂质量分数均设定为60%。为避免初始构型中原子过度重叠导致体系势能过高[18]，模型初始密度设定为0.1g/cm^3。具体参数见表2。

表1 生物质模型各组分的质量分数

Table 1 Mass fractions of the components in the biomass model

组成	纤维素(wt.%)	半纤维素(wt.%)	半纤维素(wt.%)
文献参考值[22]	46.09±4.24	27.58±1.14	22.39±0.69
生物质混合模型	49.43	26.61	23.96

1.2 模拟细节

将构建完成的生物质气化体系导入LAMMPS软件开展ReaxFF MD模拟计算。本模拟采用Chenoweth等[23]开发的ReaxFF力场，参数覆盖C、H、O元素。该立场已被用于生物质热解[24]、木质素气化体系[19]等热转化过程的微观机理解析。模拟首先在300K、NPT系综下对体系进行密度优化，使模型密度逐步收敛至接近实际生物质的密度。随后，在300K、NVT系综下进一步进行结构弛豫，以充分消除初始构型的非平衡效应，获得稳定的初始反应模型，如图2所示。

表2 不同气化体系的模型参数

Table 2 Model parameters of different gasification systems

体系		纤维素	半纤维素	木质素	CO_2	H_2O
生物质-CO_2	分子数量	5	3	3	1290	0
	质量分数	19.74%	10.63%	9.57%	60.05%	0
生物质-H_2O	分子数量	5	3	3	0	3150
	质量分数	19.75%	10.63%	9.58%	0	60.04%

ReaxFF分子动力学的模拟时间通常为皮秒级。因此采用提高模拟温度的方法可以加速体系演化。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[25-27]。因此，在完成模型平衡后，对不同的生物质气化体系分别在2000、2500和3000 K条件下开展

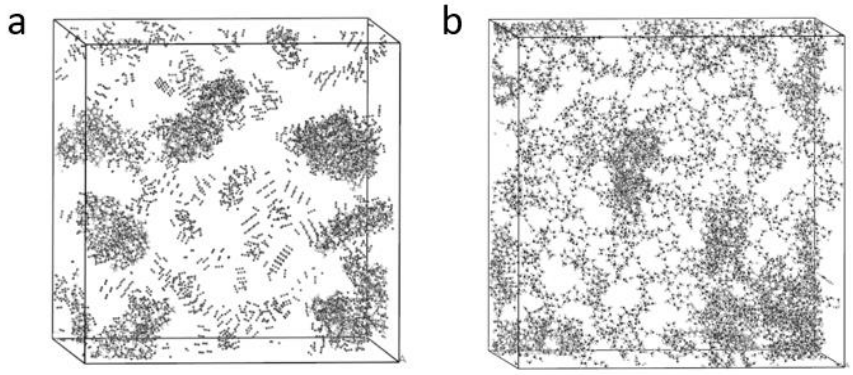

图2　不同生物质气化体系的稳定结构:(a) 生物质-CO_2;(b) 生物质-H_2O

Fig.2　Stable structures of different biomass gasification systems: (a) biomass-CO_2; (b) biomass-H_2O

ReaxFF MD恒温反应模拟。每组模拟系统从300K开始加热,在50ps内达到目标温度。随后,采用NVT系综进行1000ps的恒温保持阶段。时间步长设置为0.25fs,并以0.25 ps的时间间隔输出一次原子坐标信息。分子片段采用键级分析方法进行识别,默认键级截断值设定为0.3[28, 29]。本研究利用python3.13软件对于后续的产物和自由基进行统计与分析。

1.3　评价指标

为聚焦不同温度下气体产物变化趋势的一致性,分别对模拟与实验数据进行最小—最大值归一化,以消除绝对量级差异的影响。归一化公式(1)为:

$$y_i' = \frac{y_i - y_{\min}}{y_{\max} - y_{\min}} \tag{1}$$

其中,i为气体组分;y_i'为模拟或实验归一化后的气体体积分数;y_i为原始气体体积分数;y_{max}和y_{min}分别为该组分对应数据序列中的最大值和最小值。

在此基础上,进一步计算模拟与实验数据归一化趋势的平均绝对偏差,用于表征不同温度下气体产物归一化变化曲线的一致程度。其计算公式(2)为:

$$MAE = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}|y'_{i,sim} - y'_{i,\exp}| \tag{2}$$

其中,n为比较的数据点数量。$y'_{i,sim}$和$y'_{i,\exp}$第j个数据点处模拟与实验归一化后的结果。MAE越小,表明模拟与实验归一化变化曲线的趋势一致性越好。

2　结果与讨论

2.1　模型的验证

为了验证Reax FF-MD模拟的准确性,本研究将ReaxFF MD模拟得到的气体产物组成与Yue等[30]实验测得的气体体积分数变化规律进行了对照,结果如图3所示。模拟结果与实验数据在不同温度条件下呈现出较好的一致性。随着温度升高,CO与H_2的体积分数持续增加,而CO_2与CH_4的含量逐渐降低。表3给出了各气体组分归一化趋势的平均绝对偏差。其中,CO_2与CO的MAE均低于0.15,表明其归一化变化趋势与实验较为吻合。H_2的MAE为0.225,趋势一致性中等。而CH_4的MAE最大,趋势偏差明显高于其他组分。这主要由于ReaxFF MD模拟与实验在体系尺度、加热速率及反应时间上存在固有差异[31, 32]。

总体而言,模拟结果能够较好地再现实验中气体产物随温度变化的总体规律,验证了所构建生物质多组分分子模型及ReaxFF反应力场的适用性和可靠性,可为后续揭示生物质气化过程中自由基反应路径及微观反应机理提供可靠的理论基础。

2.2　主要气体产物变化分析

图4展示了不同气化剂和温度条件下生物质气化过程中主要气体产物的演化规律。随着温度由2000 K升高至3000 K,CO_2气化体系中CO_2含量持续降低,同时CO不断升高,且温度越高两者变化速率越快,表明升温有效促进了CO_2参与气化反应,其变化趋势与Boudouard反应的宏观特征相符[33]。H_2产量随温度升高而增加,但始终低于CO,说明CO_2气化体系更有利于促进CO生成。相比之下,在H_2O气化体系中,气化剂H_2O含量在2500 K和3000 K条件

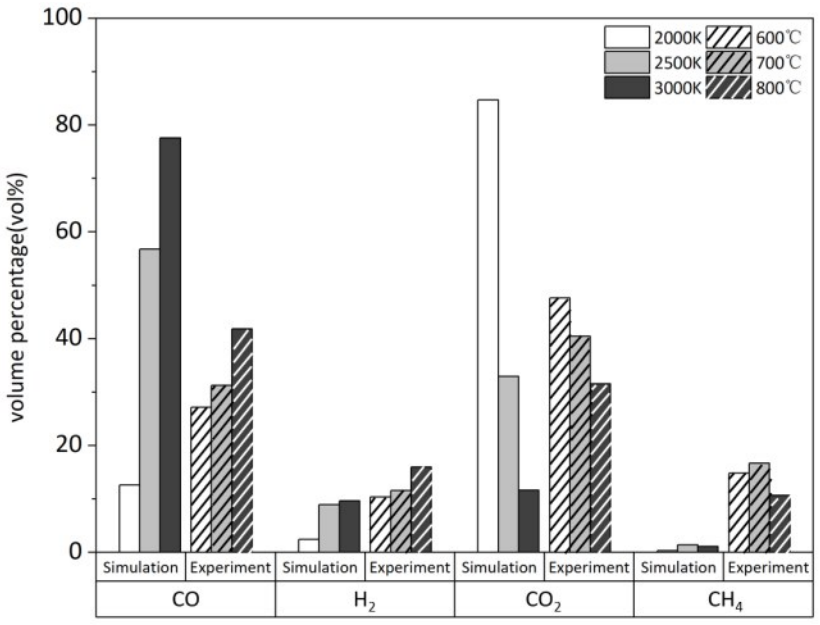

图3 CO_2气氛条件下不同气体产物随温度的变化情况

Fig.3 Variations of different gas products with temperature under CO_2 atmosphere

表3 气体产物归一化趋势的平均绝对偏差

Table 3 Mean absolute deviation of the normalization trend for gas products

评价指标	CO	H_2	CO_2	CH_4
MAE	0.134	0.225	0.088	0.460

下持续下降,且温度越高消耗越快。与此同时,H_2和CO几乎同步快速生成,其中H_2增长速率略高于CO。这表明水蒸气参与气化反应的程度随着温度升高而不断增强,体系逐渐向富氢方向演化。

为进一步比较不同气化剂对产物分布的影响,对1000 ps时主要气体产物组成进行了统计,结果如图5所示。两种气化体系中CO和H_2的比例随着温度升高而持续增加,CH_4和C_2H_4始终维持在较低水平。CO_2气化体系中CO始终占据主导地位。H_2/CO比随着温度升高从0.190降至0.133,说明升温进一步增强了CO的相对优势。这与Müller等[34]的实验研究结果一致。相比之下,H_2O气化体系中H_2比例随温度升高持续增加。H_2/CO比随着温度的升高从0.542升至1.019,表明H_2O气化更有利于提高H_2比例、改善合成气的富氢特性。

综上,CO_2气化更适用于制备高CO含量的合成气,而H_2O气化则更有利于获得富氢合成气。

2.3 主要气体形成路径

为揭示不同气化条件下主要气体产物的形成路径,采用Zeng等[35]开发的ReacNetGenerator后处理程序对主要气体产物的反应路径和发生频率进行了统计分析,结果如图6所示。

H_2的主要通过·H自由基复合反应(R1)、·H自由基夺氢反应(R2)以及自由基与H_2O反应(R3)。在两种气化气氛下,R1始终占据主导地位。2000 K时,CO_2与H_2O气氛中R1的相对贡献率分别为79.9%和80.9%。随着温度升高至3000 K,其贡献率进一步提高至89.0%和88.9%,而R2和R3的相对贡献率随温度升高整体下降。这表明随着温度升高,H_2的形成更加集中于·H自由基复合路径,且两种气氛下表现出相似的路径分配特征。

CO的形成主要涉及醛基自由基裂解反应(R5)和羧基自由基分解反应(R6)。在3000 K时,两种气化气氛下R6均是主导路径,在CO_2和H_2O气氛中的贡献率分别达到68.9%和70.3%。而R5的贡献率分别为25.8%和23.6%,说明高温条件下两种气化体系中CO的形成机制趋于一致。相比之下,2000 K时,CO_2气化体系中还存在R7反应路径,其贡献率达到14.0%。这与图5中CO_2气化体系表现出的富CO特征相一致。

CH_4主要通过·CH_3自由基参与的加氢反应(R9)和夺氢反应(R10)生成。在3000 K时,CO_2和H_2O气氛中R9的贡献率分别达到76.2%和76.3%,成为CH_4生成的主导路径。相比之下,2000 K时两种体系存在一定差异。CO_2气化体系中R9始终占据主导,而H_2O气化体系中R9与R10贡献率基本相当。

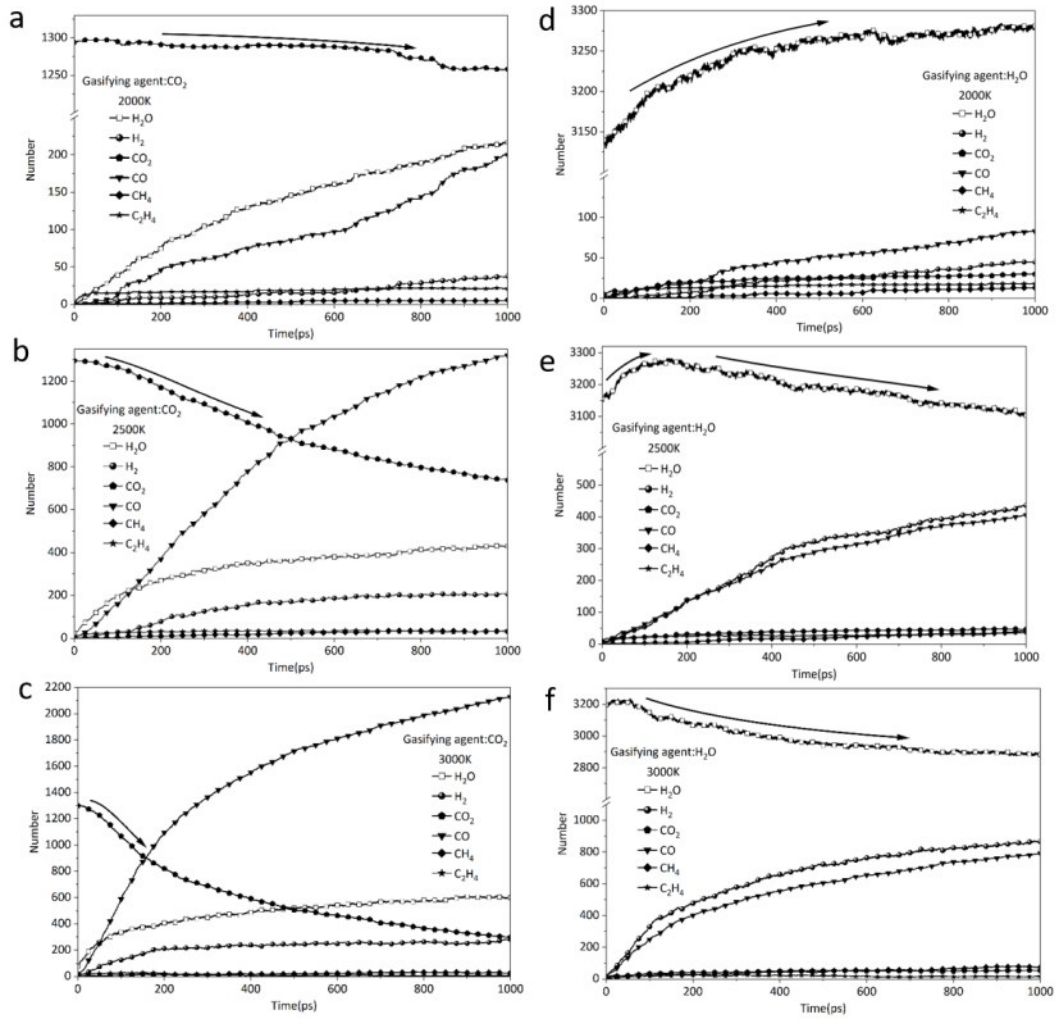

图4　不同温度和气化剂的主要气体产物变化趋势

Fig.4　Variation trends of main gas products under different temperatures and gasification agents

C_2H_4主要生成路径包括·C_2H_3自由基加氢(R13)、·C_2H_5自由基脱氢(R14)、碳链自由基β-裂解(R15)以及含氧自由基分解(R16)。在3000 K时,两种气化气氛下R13均占据主导地位,其贡献率分别达到57.6%和58.2%。相比之下,2000 K时两种体系表现出不同的路径分配特征。CO_2气化体系中,C_2H_4主要来源于碳链自由基β-裂解(R15);而H_2O气化体系中,R15和R16均具有较高贡献。这进一步说明低温条件下,气化剂类型对C_2H_4生成路径具有明显影响。

综上,主要气体产物的形成涉及自由基复合、夺氢、含氧中间体分解及碳链裂解等多种反应。不同气化剂对气体形成路径的影响在较低温度下更为明显,而升温使部分优势路径的相对贡献进一步增加。

2.4　碳骨架结构变化分析

为揭示复杂的自由基及中间体的形成,本节从生物质原始碳骨架结构演化的角度进行分析。生物质的碳骨架结构主要由五元环、六元含氧环及芳香环等结构单元构成[36]。环结构的变化能够在一定程度上反映原始分子骨架的解构特征[37, 38]。因此,本研究统计了不同气化条件下六元环和五元环数量随反应时间的变化规律,结果如图7所示。

在两种气化气氛下,六元环和五元环数量均在前200 ps内发生快速消耗。随着温度升高,环结构数量的衰减速率明显增加,其中3000 K条件下变化最为迅速,说明升温能够加快生物质原始结构的解构过程。与此同时,相同温度下H_2O气氛中环结构数量的衰减速率整体快于CO_2气氛,反映出不同气化剂对骨架演化具有一定影响。这种差异可能与H_2O气氛下活性含氧物种参与结构活化有关[39, 40]。

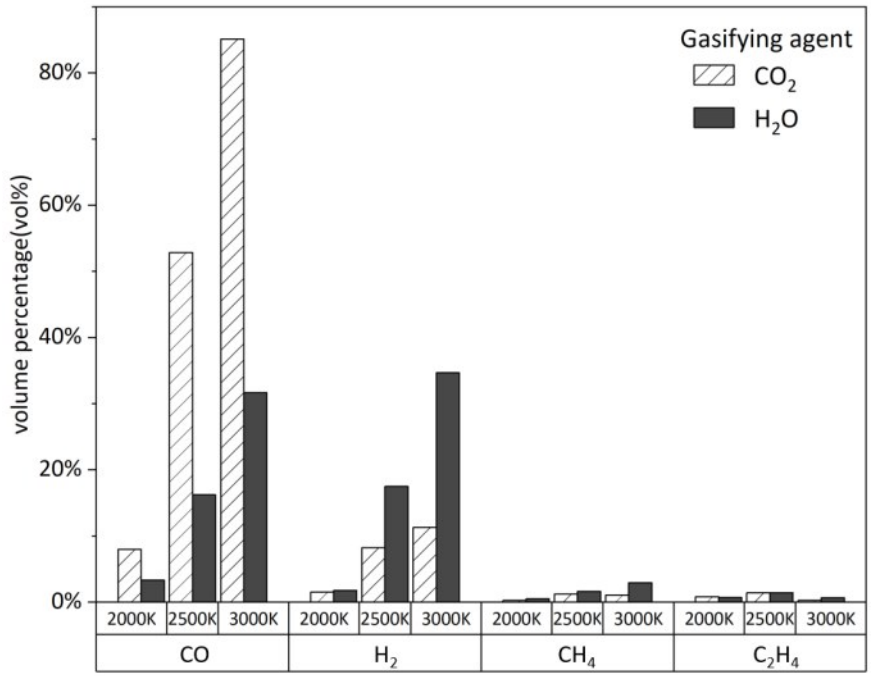

图5 不同温度下主要气体产物占比

Fig.5 Proportions of main gas products at different temperatures

为进一步分析碳骨架的微观结构变化，基于ReaxFF输出的动态键级信息，统计了主要化学键数量随反应时间的变化规律，结果如图8所示。在两种气化气氛下，C–C键数量均在0~200 ps阶段快速下降。并且3000 K条件下的衰减速率最大。这与图6中环结构的变化趋势一致，说明高温促进了原始碳骨架中碳原子连接关系的破坏。C–H键表现出相似的变化规律，其数量随反应进行逐渐减少，且高温条件下下降更加迅速。相比之下，C–O键表现出不同的演化特征。在0~200 ps时间内，两种气化气氛下的C–O键数量均快速下降，说明初始生物质碳骨架中的含氧结构随生物质快速裂解而不断减少。随着反应进行，CO_2气氛中C–O键数量持续减少，而在高温H_2O气氛C–O键数量在初始下降后逐渐回升。该结果表明，在初始碳骨架快速解构后，高温H_2O气氛中的含氧物种的生成与转化更加活跃。

综合环结构与化学键演化结果可知，生物质碳骨架的快速解构主要集中于反应初期。这一过程为活性自由基及其他反应中间体的形成提供了基础。温度升高主要加快原始结构的解构，而气化剂类型则进一步影响含氧结构的后续转化。

2.5 自由基的演化分析

自由基的生成、转化与消耗是生物质气化过程中重要的微观反应环节。为明确不同气化条件下关键自由基的组成特征，本研究统计了主要小分子自由基在整个模拟过程中的平均出现频率，结果如图9所示。其中，平均出现频率定义为某一自由基物种在全部输出帧中的数量总和与总帧数之比，用于表征该物种在反应过程中的平均丰度水平。从图中可以看出，·CH_3自由基在不同气化气氛下均具有较高的平均出现频率。·CH_3自由基主要来源于脂肪侧链、甲氧基结构以及弱键连接结构的断裂[41]。随着温度升高，其平均出现频率逐渐增加。这与图7和图8所反映的结构解构规律相一致。相比之下，·OH自由基表现出明显的气氛依赖性。在H_2O气氛中，·OH自由基平均出现频率整体高于CO_2气氛，并且随着温度升高进一步增加，说明H_2O气化过程中更容易生成·OH自由基。与此同时，·C_2HO和·CH_3O等含氧自由基在不同气氛条件下其丰度存在明显差异。这也进一步证明了气化剂类型影响了含氧自由基的形成与转化。

为进一步揭示自由基的动态演化特征，根据自由基组成将体系中的活性物种分为碳基自由基、含氧自由基和·H自由基三类，并统计其数量随反应时间的变化规律。如图10(a)和(b)所示，碳基自由基数量在反应初始阶段迅速增加，并主要在前200 ps内达到峰值，随后逐渐降低。结合图7和图8可以发

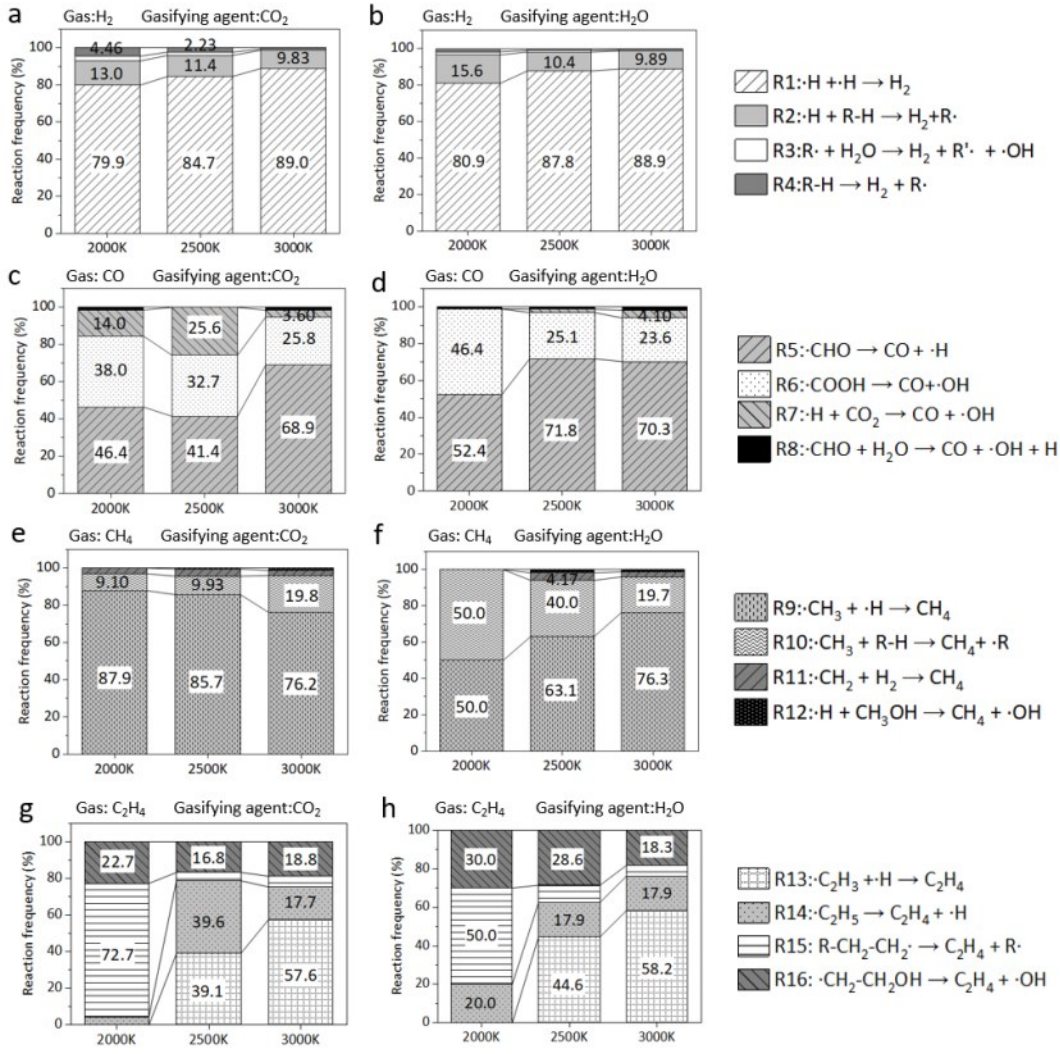

图6　不同气化条件下主要气体产物形成的反应路径及其发生频率

Fig.6　Reaction paths and their occurrence frequencies for the formation of main gas products under different gasification conditions

现，碳基自由基快速增加的阶段与环结构及C–C键数量快速下降的阶段基本一致，说明原始碳骨架的解构伴随着大量碳基自由基的形成。随着温度由2000 K升高至3000 K，碳基自由基达到峰值的时间明显提前，峰值数量有所增加，表明高温加快了碳基自由基的形成过程。随着反应进行，其数量动态波动，反映出自由基生成与消耗之间的动态平衡发生变化。结合主要气体形成路径可知，碳基自由基可通过加氢、夺氢及碳链裂解等反应参与CH_4和C_2H_4的生成，因此其后续转化是含碳气体形成的重要反应环节。含氧自由基表现出与碳基自由基相似的整体演化趋势。如图10(c)和(d)所示，其数量在反应初期快速增加，达到峰值后逐渐下降。结合C–O键数量变化可以发现，含氧自由基的快速形成与原始含氧结构的显著变化具有较好的时间对应关系，表明含氧结构解离可能是相关自由基的重要来源。

相比之下，·H自由基表现出不同的演化规律。如图9(e)和(f)所示，·H自由基数量在反应过程中持续增加，并在反应后期保持动态波动。随着温度由2000 K升高至3000 K，·H自由基数量显著增加。这与图8中C–H键数量持续减少的变化趋势相对应，进一步表明了升高温度促进了含氢结构的断裂，从而加快了·H自由基的生成与积累。

综合上述分析，生物质气化过程中自由基的作用可从生成、转化及气体形成三个方面进行理解。首先，高温促进原始碳骨架解构，伴随碳基、含氧及·H自由基的形成；随后，不同自由基通过复合、夺氢、裂解等反应参与活性中间体的进一步转化；最终，·H和·CH_3自由基分别通过主要反应路径参与H_2和CH_4的生成，而部分含氧自由基及碳链自由基则通过分解和重排等过程参与CO和C_2H_4的形成。

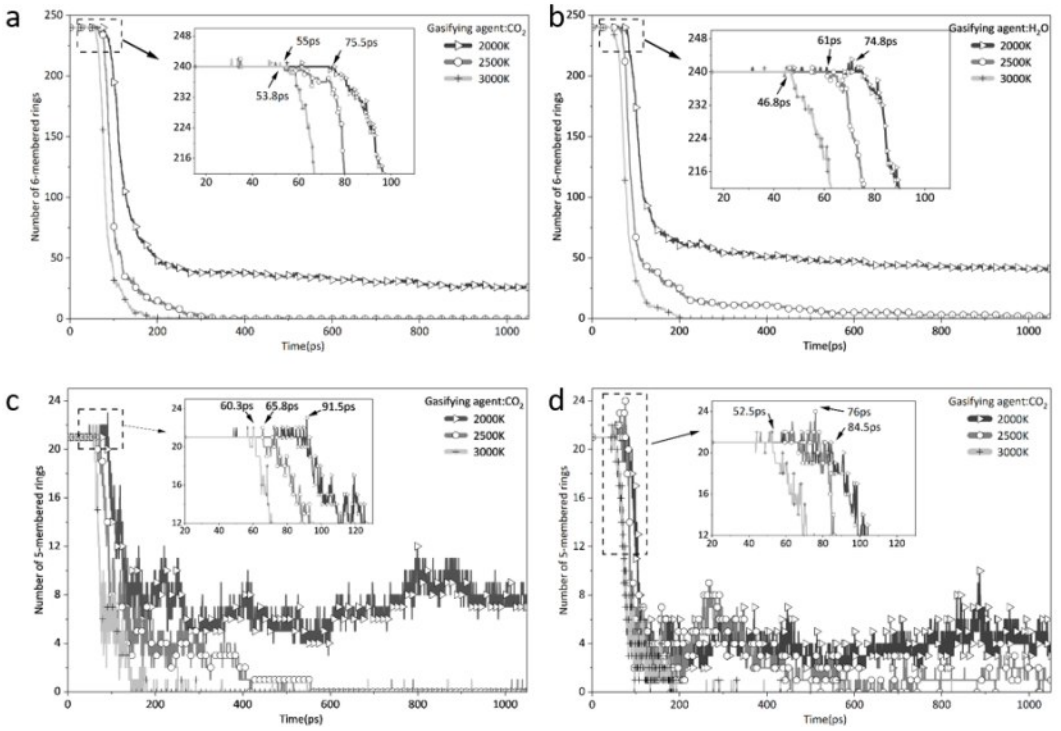

图7 不同气氛和温度条件下六元环和五元环结构的演化规律

Fig.7 Evolution of six-membered and five-membered ring structures under different atmospheres and temperatures

3 结 论

本研究构建了包含纤维素、半纤维素和木质素的生物质分子模型，采用反应力场分子动力学方法，系统探究了CO_2和H_2O两种气化气氛在2000－3000 K温度范围内生物质气化过程中主要气体产物及其形成路径、碳骨架结构与自由基的演化规律，主要结论如下：

（1）**温度是影响气化过程的主导因素**。随着温度由2000 K升高至3000 K，生物质原始碳骨架的解构明显加快，六元环、五元环及化学键键的衰减速率显著增加。同时，CO和H_2的生成受到促进，表明升温能够加快生物质结构解构及气体产物的形成过程。

（2）**气化剂类型显著影响主要气体产物组成及其演化特征**。CO_2气化体系以CO生成为主，H_2 / CO比随温度升高由0.190降至0.133；而H_2O气化体系更有利于H_2生成，H_2 / CO比由0.542升至1.019。此外，H_2O气氛下环结构衰减整体更快，高温条件下C－O键数量呈现先下降后回升的趋势，表明气化剂类型对生物质结构演化及含氧结构转化具有明显影响。

（3）**自由基的生成与转化是连接碳骨架解构和气体产物形成的重要反应环节**。碳基自由基和含氧自由基在反应初期迅速生成，达到峰值后逐渐减少，而·H自由基数量随反应进行持续增加。反应路径分析表明，H_2和CH_4分别主要通过·H自由基复合及·CH_3自由基加氢生成，CO和C_2H_4的形成则主要涉及含氧中间体分解及碳链自由基裂解等反应。不同气化气氛下主要气体产物的形成路径在高温条件下表现出相似的优势路径特征。

本研究的主要创新点在于**从分子层面分析了生物质碳骨架解构、自由基演化与主要气体产物形成之间的联系，揭示了温度和气化剂类型对生物质气化过程的影响**。需要指出的是，本研究采用的混合模型是对真实生物质的合理简化，未考虑无机组分及有机组分之间的结构化互嵌关系。未来可进一步引入无机组分，构建更接近真实生物质结构的分子模型，并考察不同气化剂配比下的气化规律，为生物质定向气化工艺优化提供更全面的理论支撑。

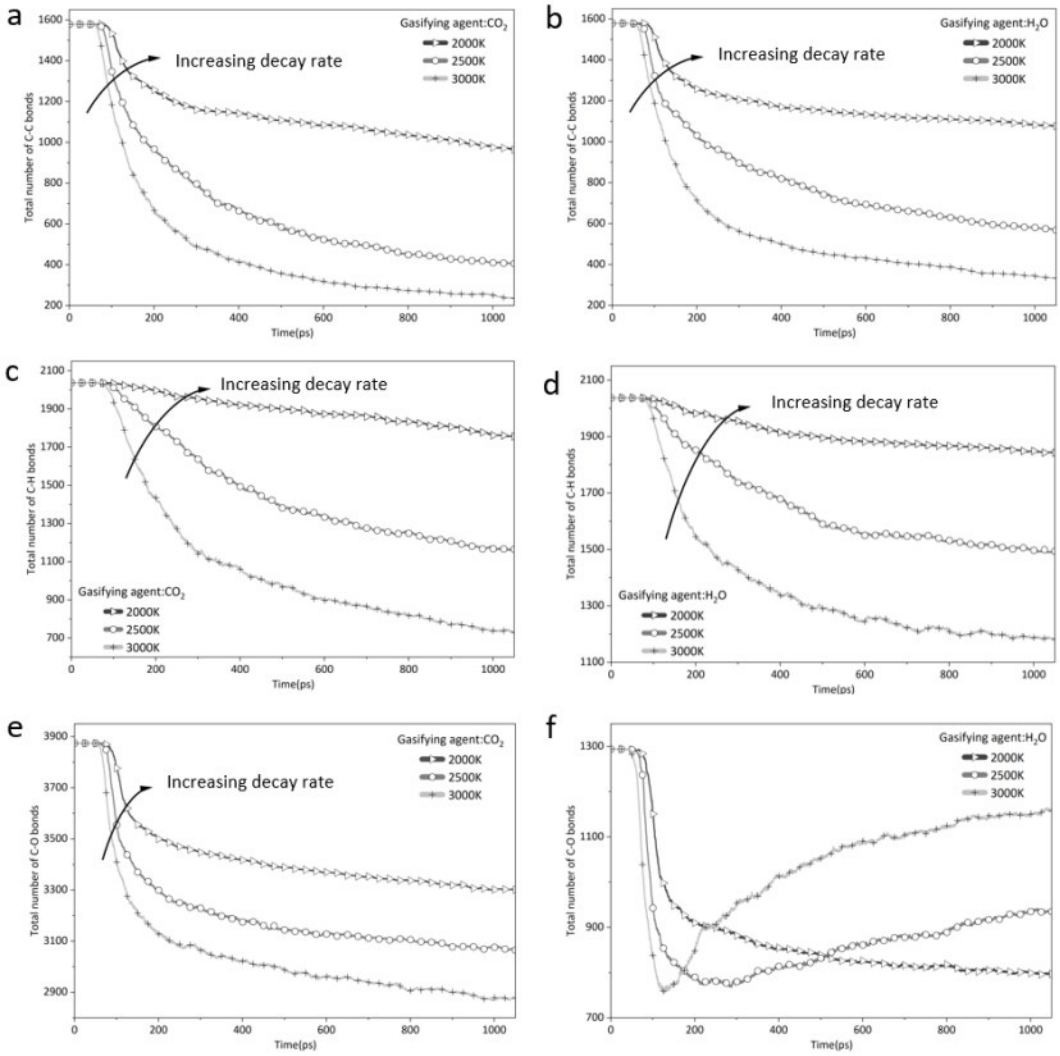

图8　不同气氛和温度条件下主要化学键数量的变化趋势

Fig.8　Variation trends of the number of major chemical bonds under different atmospheres and temperatures

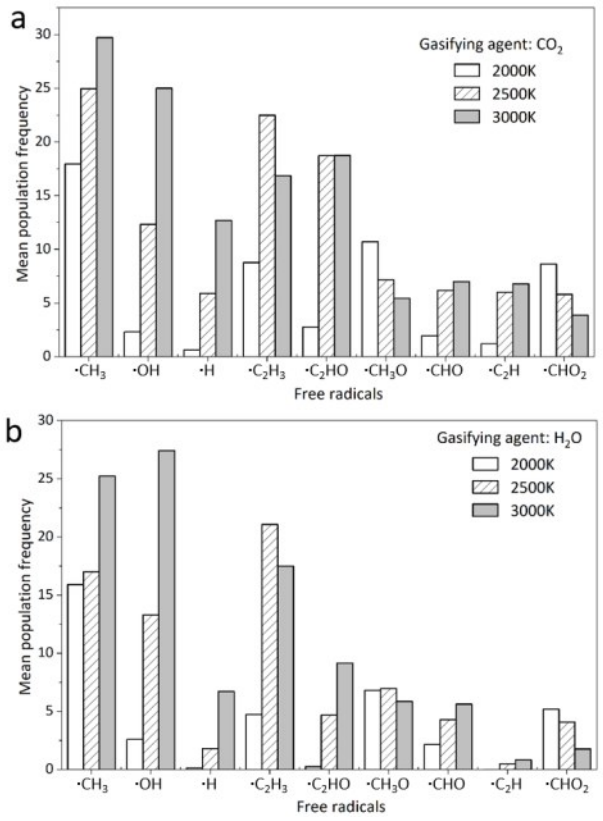

图9 不同气氛和温度条件下主要小分子自由基的平均出现频率

Fig.9 Average occurrence frequency of major small-molecule radicals under different atmospheres and temperatures

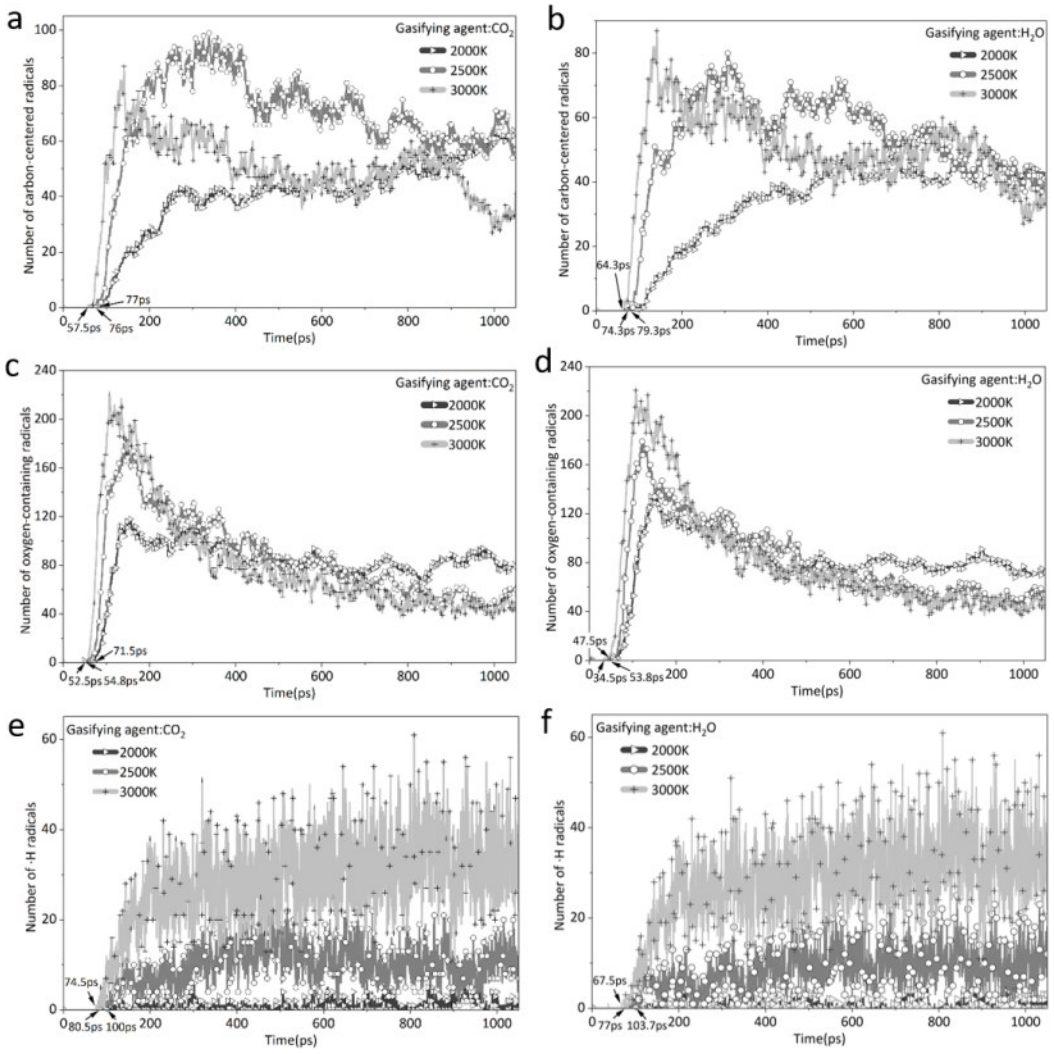

图 10 不同气氛和温度条件下自由基数量的变化趋势

Fig.10 Variation trends of radical number under different atmospheres and temperatures

参考文献

[1] Brockway P E, Owen A, Brand-Correa L I, et al. Estimation of global final-stage energy-return-on-investment for fossil fuels with comparison to renewable energy sources[J]. Nature Energy, 2019, **4**(7): 612-621.

[2] Mustapha S I, Anekwe I M S, Akpasi S O, et al. Biomass conversion for sustainable hydrogen generation: a comprehensive review[J]. Fuel Processing Technology, 2025, **272**:108210.

[3] Öztan H, Çapoğlu İ K, Uysal D, et al. A parametric study to optimize the temperature of hazelnut and walnut shell gasification for hydrogen and methane production[J]. Bioresource Technology Reports, 2023, **23**:101581.

[4] Chen W H, Lin B J, Lin Y Y, et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2021, **82**: 100887

[5] 许楚婉, 何松, 罗津, 等. 生物质能碳捕集技术负排放潜力评价研究进展及展望[J]. 中国环境科学, 2025, **45**(7):4080-4090.
Xu C W, He S, Luo J, et al. Research progress and prospect on the evaluation of negative emissions potential of bioenergy with carbon capture and storage technology[J]. China Environmental Science, 2025, **45**(7): 4080-4090.

[6] Ma L Q, Syed-Hassan S S A, Tong Y X, et al. Interactions of cellulose- and lignin-derived radicals during pyrolysis: an in-situ Electron Paramagnetic Resonance (EPR) study[J]. Fuel Processing Technology, 2023, **239**: 107536.

[7] Chen D Z, Xu J, Ling P, et al. Formation and evolution mechanism of persistent free radicals in biochar during biomass pyrolysis: Insights from biochar's element composition and chemical structure[J]. Fuel, 2024, **357**:129910.

[8] 张嬿妮, 侯云超, 邓军, 等. 预氧化温度调控煤光氧化羟基自由基生成的分子结构机制[J]. 煤炭学报, 2026, **51**(5):2968-2981.
Zhang Y N, Hou Y C, Deng J, et al. Molecular structural mechanism of coal photo-oxidative hydroxyl radical generation regulated by pre-oxidation temperature[J]. Journal of China Coal Society, 2026, **51**(5): 2968-2981.

[9] He T, Zhang Y M, Zhu Y N, et al. Pyrolysis Mechanism Study of Lignin Model Compounds by Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2016, **30** (3): 2204-2208.

[10] Zhou Y, Li L, Jin L J, et al. Effect of functional groups on volatile

evolution in coal pyrolysis process with in-situ pyrolysis photoionization time-of-flight mass spectrometry[J]. Fuel, 2020, **260**:116322.

[11] Bährle C, Custodis V, Jeschke G, et al. In situ Observation of Radicals and Molecular Products During Lignin Pyrolysis [J]. ChemSusChem, 2014, **7**(7): 2022-2029.

[12] Zhang M H, Zhou B F, Chen Y F, et al. Mechanism and safety analysis of acetylene decomposition explosion: a combined ReaxFF MD with DFT study[J]. Fuel, 2022, **327**:124996.

[13] Qiu Y, Zhong W Q, Yu A B. The molecular dynamics simulation of lignite combustion process in O2/CO2 atmosphere with ReaxFF force field[J]. Powder Technology, 2022, **410**:117837.

[14] 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.

[15] Chen J W, Wang C X, Shang W X, et al. Study on the mechanisms of hydrogen production from alkali lignin gasification in supercritical water by ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Energy, 2023, **278**:127900.

[16] Liu X Y, Wang T, Chu J C, et al. Understanding lignin gasification in supercritical water using reactive molecular dynamics simulations[J]. Renewable Energy, 2020, **161**:858-866.

[17] Pang Y H, Zhu X L, Li N, et al. Microscopic reaction mechanism for CO2 gasification of cellulose based on reactive force field molecular dynamics simulations[J]. Renewable Energy, 2022,**200**: 334-343.

[18] Pang Y H, Zhu X L, Li N, et al. Investigation on reaction mechanism for CO2 gasification of softwood lignin by ReaxFF MD method[J]. Energy, 2023,**267**:126533.

[19] Liang W, Cheng S Y, Cui Y H, et al. Insights into gasification conversion mechanism of lignin in CO2/H2O environment: ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Journal of Environmental Management, 2026, **405**:129747.

[20] 薛泓坤, 胡晓虹, 张琦, 等. 不同组分优先策略下的生物质三大素分离研究进展[J]. 林产化学与工业, 2024, **44**(4):149-162.
Xue H K, Hu X H, Zhang Q, et al. Advances in separation of cellulose, hemicellulose and lignin from biomass under different component prioritization strategies[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2024, **44**(4): 149-162.

[21] 王海英, 韩洪晶, 宋华, 等. 木质素及其模型化合物热解研究进展[J]. 化工进展, 2019, **38**(7):3088-3096.
Wang H Y, Han H J, Song H, et al. Progress in pyrolysis of lignin and its model compounds[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, **38**(7): 3088-3096.

[22] Cui Z, Sun Y, Zhang J W, et al. Multi-level optimization of biomass chemical looping gasification process based on composite oxygen carrier[J]. Chemical Engineering Science, 2024, **287**: 119727.

[23] Chenoweth K, van Duin A C T, Goddard W A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, **112**(5): 1040-1053.

[24] Liu Z W, Ku X K, Jin H H. Pyrolysis Mechanism of Wheat Straw Based on ReaxFF Molecular Dynamics Simulations[J]. ACS Omega, 2022, **7**(24):21075-21085.

[25] Wang L, Li A, Peng Z Y, et al. Investigation on the detailed mechanisms of cationic ion exchange resin gasification in supercritical water by ReaxFF reactive molecular dynamics simulation[J]. Biomass and Bioenergy, 2025, **193**:107586.

[26] 李绪萍, 杜乙萱, 张靖, 等. 基于反应分子动力学低阶烟煤热解反应及机理研究[J]. 煤炭科学技术, 2025,**53**(S2):522-534.
Li X P, Du Y X, Zhang J, et al. Study on pyrolysis reaction and mechanism of low-rank bituminous coal based on reactive molecular dynamics[J]. Coal Science and Technology, 2025, **53** (S2): 522-534.

[27] 张秀霞, 郎渤帆, 谷晓阳, 等. 纤维素热分解机理的分子反应动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2024,**30**(6):561-569.
Zhang X X, Lang B F, Gu X Y, et al. Pyrolysis mechanism of cellulose based on molecular reaction dynamics simulation[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2024, **30**(6): 561-569.

[28] Chaban V V, Fileti E E, Prezhdo O V. Buckybomb: Reactive Molecular Dynamics Simulation[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, **6**(5):913-917.

[29] 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.

[30] Yue Y, Jin X L, Deng L. Experimental Study on Properties of Syngas, Tar, and Biochar Derived from Different Gasification Methods: Applied Sciences[J]. 2023, **13**(20): 11490.

[31] Su J, Zhao D, Feng H Y, et al. Using molecular dynamics simulations to study the non-thermal effects of microwave radiation on the mechanism of char gasification[J]. Renewable Energy, 2023, **202**:784-796.

[32] Luo Q F, Zhang L M, Bai Y H, et al. Insights into the catalytic mechanism of calcium species during char-H2O/CO2 gasification based on molecular reaction dynamics[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, **117**:101831.

[33] Shen Y, Li X, Yao Z Y, et al. CO2 gasification of woody biomass: Experimental study from a lab-scale reactor to a small-scale autothermal gasifier[J]. Energy, 2019, **170**:497-506.

[34] Müller F J, Fuchs J, Müller S, et al. CO2 conversion to CO by fluidized bed biomass gasification: Measuring CO2 utilization via stable carbon isotope ratios[J]. Journal of CO2 Utilization, 2024, **83**:102792.

[35] Zeng J Z, Cao L Q, Chin C H, et al. ReacNetGenerator: an automatic reaction network generator for reactive molecular dynamics simulations[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020,**22**(2):683-691.

[36] Eswaran S C D, Subramaniam S, Sanyal U, et al. Molecular structural dataset of lignin macromolecule elucidating experimental structural compositions[J]. Scientific Data, 2022, **9**:647.

[37] Cui X, Li X L, Li Y M, et al. Evolution mechanism of oxygen functional groups during pyrolysis of Datong coal[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, **129**(2):1169-1180.

[38] 杨崇义, 程星星, 张建胜, 等. 基于ReaxFF的水煤浆反应过程中自由基反应机理研究[J]. 煤炭转化, 2026, **49**(4): 27-34.
Yang C Y, Cheng X X, Zhang J S, et al. Free-radical reaction mechanism in the reaction of coal-water slurry based on ReaxFF [J]. Coal Conversion, 2026, **49**(4): 27-34.

[39] 鲍卫仁, 王倩, 李挺, 等. 催化剂对煤热解焦油品质的调控及其表面积炭行为的分析[J]. 煤炭学报, 2024, **49**(2):1067-1082.

Bao W R, Wang Q, Li T, et al. Analysis of catalytic control of tar quality during coal pyrolysis and the coke behavior on catalyst surface[J]. Journal of China Coal Society, 2024, **49**(2): 1067−1082.

[40] Fu D Q, Li X H, Li W Y, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis products over bio−char[J]. Fuel Processing Technology, 2018, **176**:240−248.

[41] Zhang X X, Liu L N, Xiao M H, 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.