

基于GPU的纤维素热解化学反应分子动力学 (ReaxFF MD)模拟



郑默 mzheng@ipe.ac.cn

中国科学院过程工程研究所介尺度研究部

背景介绍

纤维素热解

- 纤维素是自然界含量丰富的碳水化合物
- 纤维素热解是将纤维素放置在没有空气存在的条件下加热至一定温度所发生的复杂反应
- 热解是纤维素主要利用方式的基础
- 自由基驱动，温度高，时间短

计算方法: ReaxFF MD

- 通过键级模拟化学体系的键相互作用
- 通过电负性平衡算法(EEM)计算极化作用
- 准确性接近DFT方法 $E_{\text{ReaxFF}}(\{r_{ij}\}, \{r_{ijk}\}, \{q_i\}, \{BO_{ij}\})$
- 模拟规模较大(~1000 原子) $= E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}}$
- 无需预先假设反应路径 $+ E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{hbond}} + E_{\text{vdWaaals}} + E_{\text{Coulomb}}$

ReaxFF MD模拟新方法

GMD-Reax

- ◆ 基于高性能计算GPU
- ◆ 国际上首个基于单GPU加速的ReaxFF MD程序系统
- ◆ 显著提升了ReaxFF MD整体计算性能和模拟规模

Zheng, M.; Li, X.; Guo, L., J. Mol. Graphics Modell.

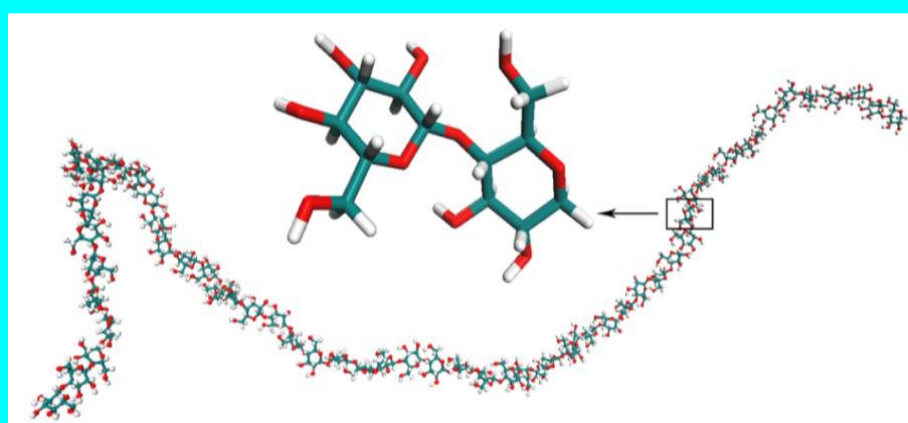
VARxMD

- ◆ 国际首个ReaxFF MD的反应分析程序
- ◆ 国际接轨平台Qt, vtk, C++
- ◆ 基于化学信息学分析
- ◆ 自动生成两个时刻之间的所有化学反应
- ◆ 复杂体系反应分析成为可能

Liu, et al., J. Mol. Graphics Modell. 2014, 53 (0), 13-22

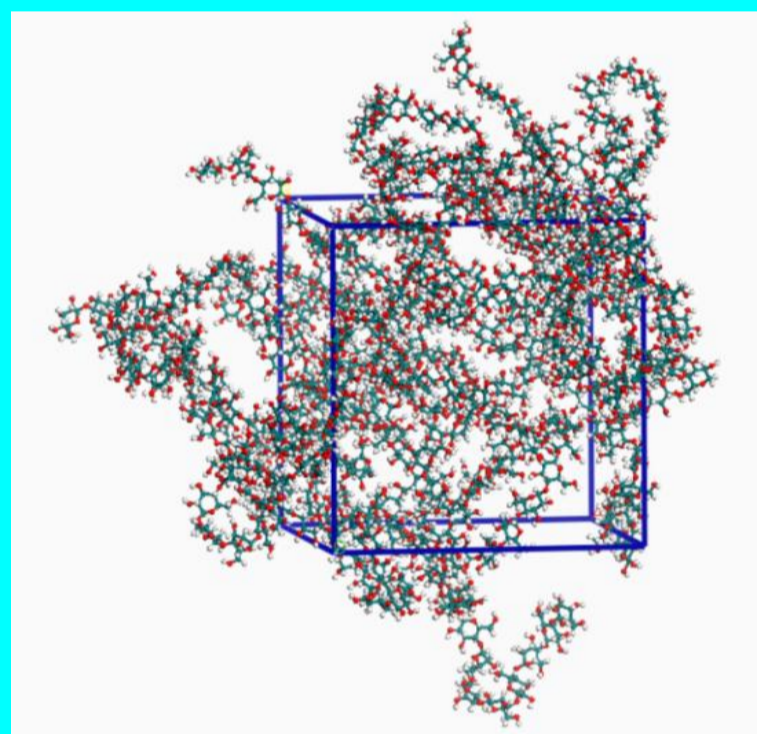
基于高性能计算的GMD-Reax结合基于化学信息学的VARxMD的新方法有潜力研究纤维素热解过程详细的初始反应机理

模拟方法



纤维素单链 (含有60个单糖)

n条单链



ReaxFF MD 模拟

含7572个原子的纤维素模型

•NVT系综: 500-1400 K

含17,664个原子的纤维素模型

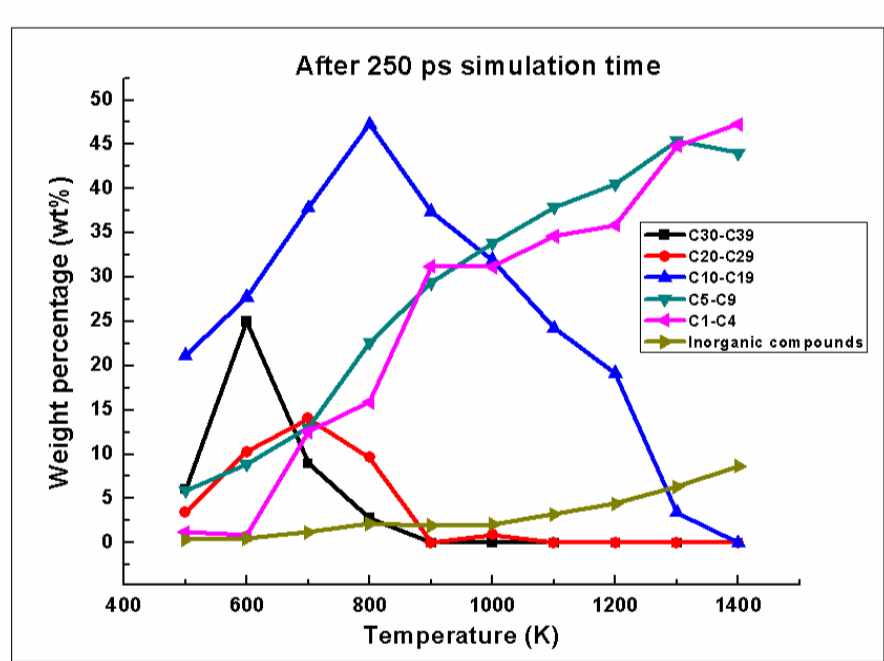
•NVT系综: 600-1100 K

VARxMD

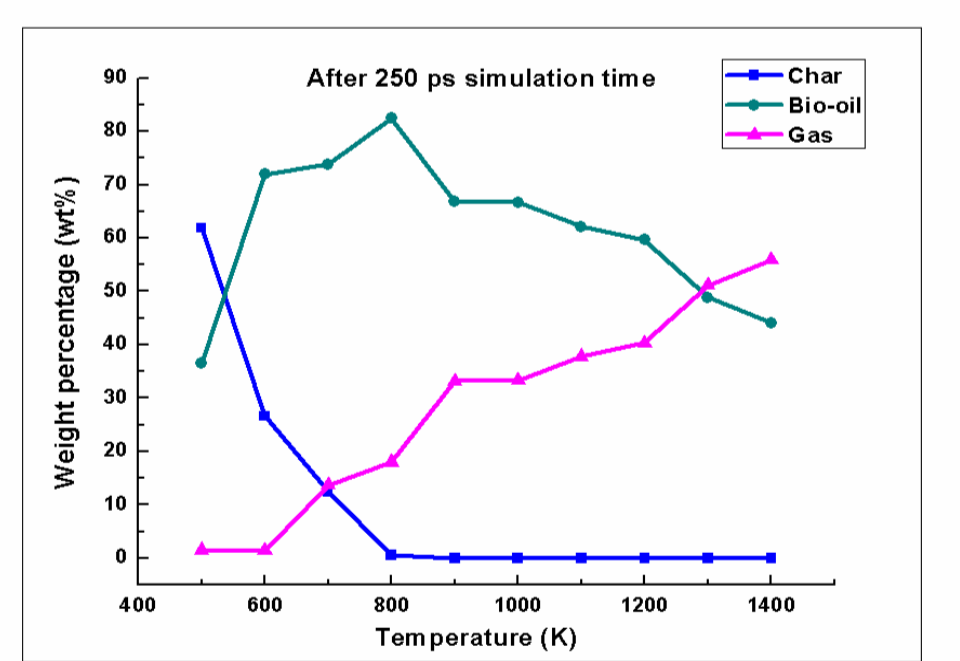
纤维素热解的产物分布和反应机理

ReaxFF MD模拟结果

裂解总体情况



根据C数归类的主要产物

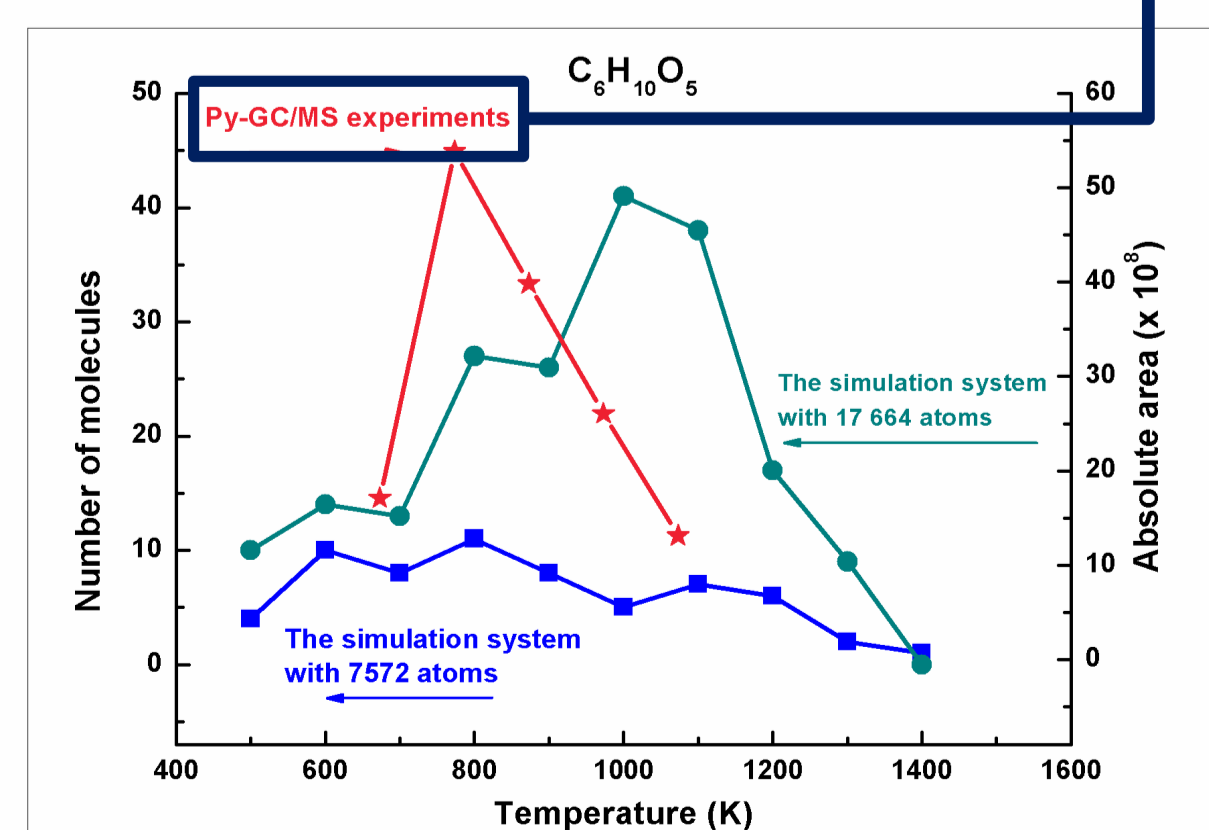
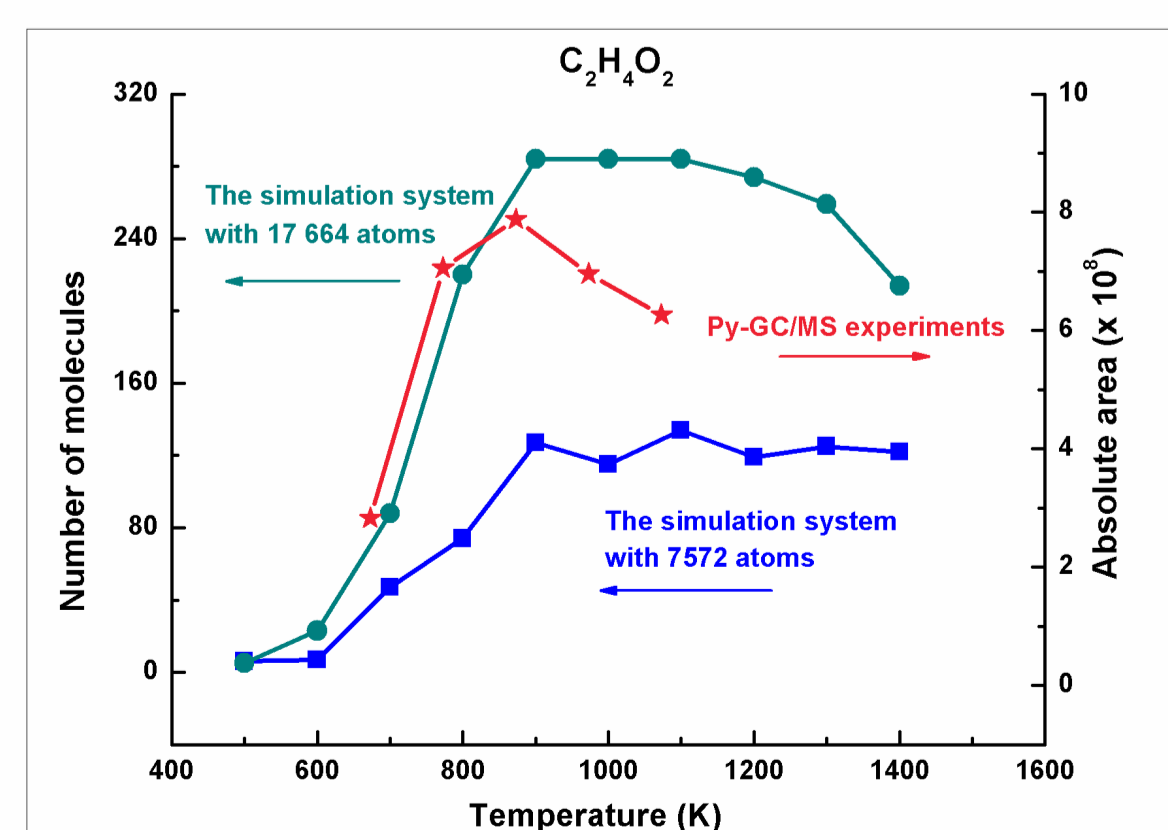


焦炭、焦油和气体

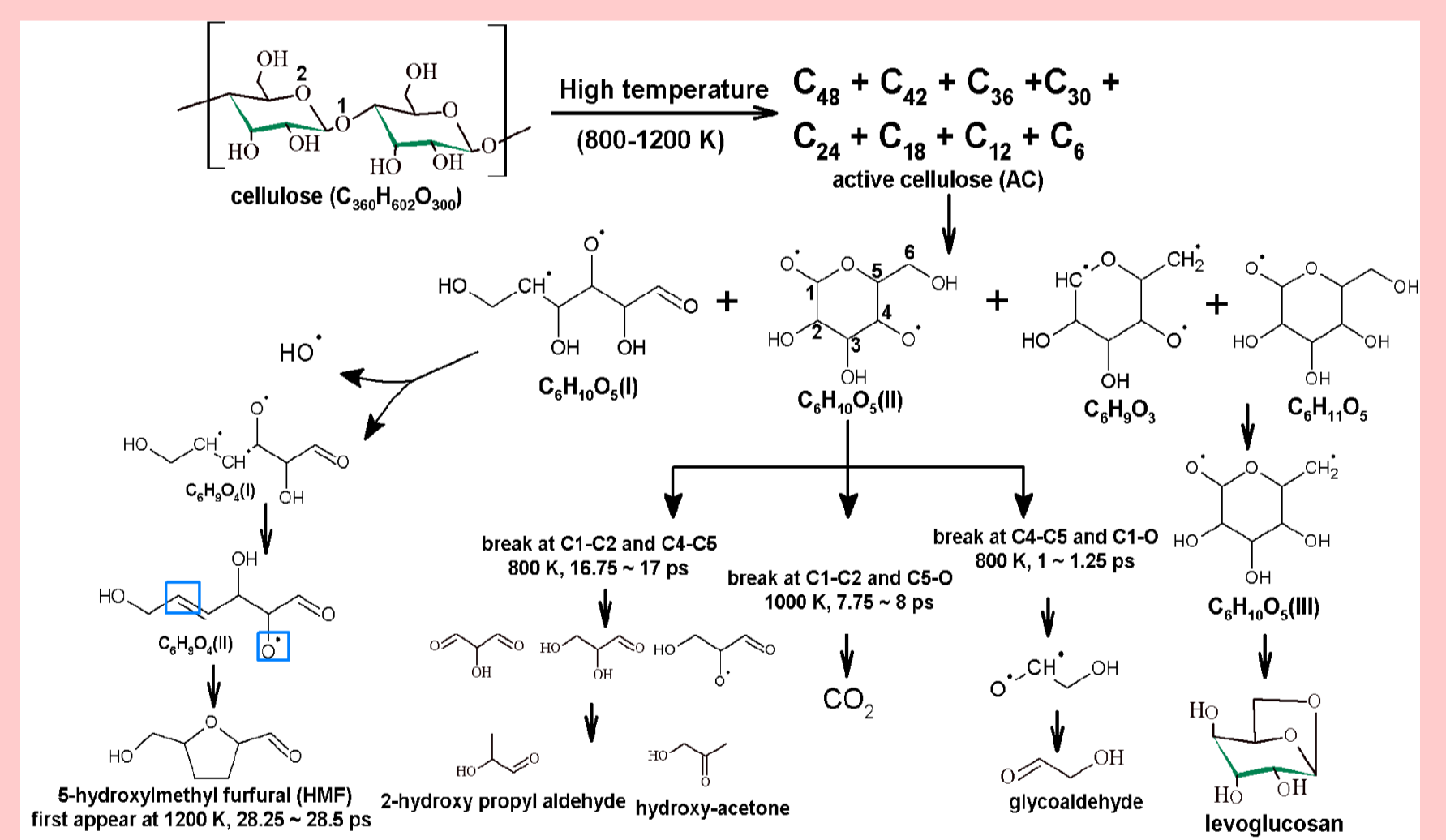
与Luo等人 (Luo, et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43 (18), 5605-5610) 由实验观察的现象一致，温度一致

温度对特定产物的影响

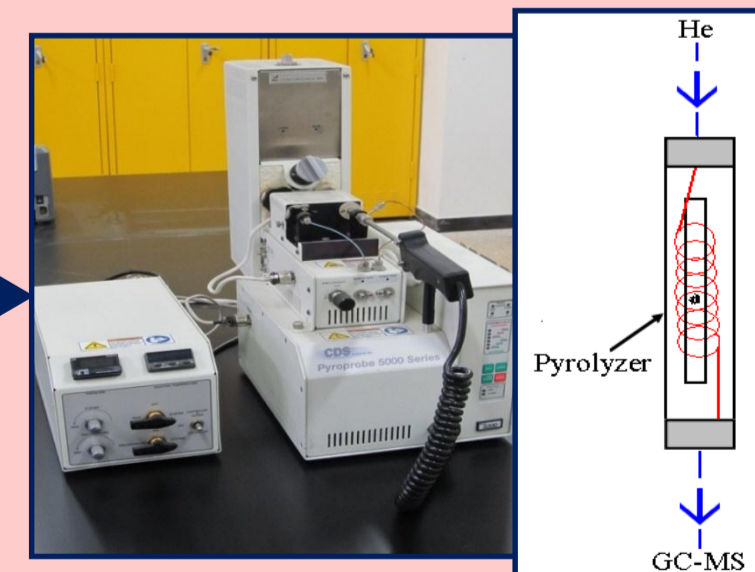
- $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 均为纤维素热解体系模拟得到的主要产物
- VARxMD检测到大多数 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 是乙醇醛，大多数 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 是左旋葡聚糖或其前驱物



纤维素热解的整体反应机理



由ReaxFF MD模拟和VARxMD分析得到的纤维素模型在800 K的热解机理



- 升温速率20,000 K/s
- 装样量小0.5 mg
- 热裂解过程传质传热的影响尽可能降低

- 纤维素热解的模拟温度与Py-GC/MS实验温度接近
- 乙醇醛在模拟和实验中均是900 K达到最大产量
- 模拟获得的左旋葡聚糖演化趋势与实验一致
- 体系越大，产物的可观察性越好，与实验获得的趋势更加一致

Zheng M, Wang Z, Li X, Qiao X, Song W, Guo L. Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics. Fuel. 2016;177:1301-41.

本工作得到国家自然科学基金(21373227, 91434105, 21103196)和多相复杂系统国家重点实验室自由探索项目基金(COM2015A003)资助, 特此一并致谢