

木质素热解机理的分子动力学模拟研究*

黄金保¹, 童红¹, 李伟民¹, 伍丹²

(1 贵州民族大学理学院, 贵阳 550025; 2 贵州民族大学化学与环境科学学院, 贵阳 550025)

摘要 为了理解木质素热解过程及其热解主要产物的形成演变机理, 对木质素模型化合物的热解过程进行了分子动力学模拟, 模拟基于 AMBER 力场, 采用周期性边界条件, 模拟温度在 300~1200K。模拟结果表明热解可大致分为 3 个阶段: 低温阶段(450K 以下)、中温阶段(450~800K)、高温分解阶段(800K 以上)。温度上升到 400K 时, 开始有少量羟基和甲基断裂, 随着温度的升高, 在 600K 时连接苯丙烷结构单元的醚键开始发生断裂, 整个分子发生解聚, 形成各种分子碎片。结合相关文献的实验结果分析了热解产物的可能途径。

关键词 分子动力学模拟 木质素 热解

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Molecular Dynamic Simulation Study on Thermal Decomposition Mechanism of Lignin

HUANG Jinbao¹, TONG Hong¹, LI Weimin¹, WU Dan²

(1 School of Science, Guizhou University for Nationalities, Guiyang 550025; 2 School of Chemistry and Environmental Science, Guizhou University for Nationalities, Guiyang 550025)

Abstract In order to understand the lignin thermal decomposition mechanism and the formation mechanism of main products from the microscopic, the thermal decomposition process of lignin model compound was simulated in periodic boundary conditions by molecular dynamic method from initial temperature 300K to 1200K. The simulation results show that the simulation process of pyrolysis of lignin model compound can be divided into three stages: Low temperature stage (below 450K), intermediate temperature stage(450—800K) and high temperature decomposition stage(above 800K). When temperature arrives at 400K, HO-C and CH₃-O bonds begin to fracture. With the increase of temperature, at about 600K the ether bonds between benzene propane structure units begin to break, then the whole molecule depolymerizes and all kinds of fragments are formed. Based on related experimental results of references, the possible formation pathways of major products were analyzed.

Key words molecular dynamic simulation, lignin, thermal decomposition

0 引言

生物质能一直是人类赖以生存的重要能源, 随着石化燃料的日益匮乏及环境污染的日益恶化, 生物质能作为一种具有可再生、低污染、分布广等优点的能源资源, 其开发利用越来越受到世界各国的关注^[1-3]。生物质热化学转换技术是生物质转换利用技术之一, 直接热解液化技术是热化学转换技术中的一个研究重点, 被认为是最有前途的生物质能利用技术。生物质的热解是指生物质在完全无氧或缺氧条件下热降解, 最终生成生物油、焦炭和气体的过程。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 其热裂解行为可以认为是这 3 种主要组分热裂解行为的综合表现。由于化学结构及特性上的差异使得木质素热解规律不同于纤维素和半纤维素, 因此深入了解木质素的热解规律有助于全面探索生物质

的热解机理。

木质素是制浆造纸工业的重要副产品, 造纸工业每年要从植物体中分离出 1.4 亿 t 纤维素, 同时得到 5000 万 t 左右的木质素, 但迄今为止, 超过 95% 的分离木质素仍然直接排入江河或浓缩后烧掉^[4], 不仅造成资源的严重浪费而且还引发了环境污染。工业木质素是地球上唯一能从可再生资源中获得的天然芳香族有机原料, 具有无毒、价廉、易被生物分解的独特特性, 日益受到世界各国的重视。对于木质素热裂解机理的研究, 以往的工作大多在自制的实验装置上研究焦油、气体、焦炭 3 种产物产量的变化规律^[5-7]或采用 TG-FT-IR 技术分析木质素在不同的升温速率下的热失重^[8,9]。关于木质素热裂解过程中的化学反应、主要化合物的生成机理、中间产物的演化过程的报道则相对较少。为了从分子层面上了解木质素热解过程、产物生成机理, 本课题组对木质素

* 国家自然科学基金(51266002); 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2012]2188 号); 贵州民族大学引进人才科研基金; 贵州省“模式识别与智能系统”重点实验室建设项目(黔科合计[2009]4002)

黄金保: 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 主要从事能源利用及分子模拟方面的研究 E-mail: huangjinbao76@126.com

模型化合物进行了分子动力学模拟,并对模拟得到的各种分子碎片形成最终产物的各种途径进行了分析。

木质素一般占据生物质组分的 15%~40%,是以苯丙烷为主体结构,共有 3 种基本结构:愈创木基结构、紫丁香基结构和对羟基苯基结构^[10]。针叶材木质素中的苯丙烷结构单元主要是愈创木基型的;阔叶材中木质素的苯丙烷结构单元主

要是愈创木基型和紫丁香基型的;草类木质素中则主要为愈创木基型、紫丁香基型和对羟基苯基型。结构主体之间的联结方式主要是醚键(占 2/3~3/4),还有碳键(占 1/3~1/4)。不同来源的木质素的醚键和碳键连接方式有所不同,本课题组选择愈创木基为主体结构单元、连接方式以 β -O-4 型为主的结构模型作为木质素模型化合物,其分子结构如图 1 所示。

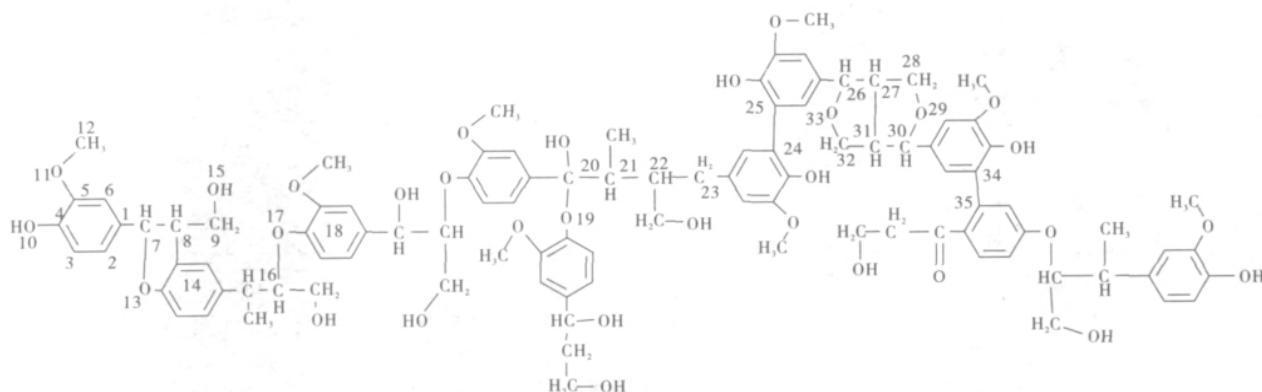


图 1 木质素模型化合物的化学结构式

Fig. 1 Structural formula of lignin model compound

1 模拟计算方法

在热解模拟之前,必须先进行结构优化。寻找势能最低点的过程称为能量最小化,得到的构象称为几何优化结构,分子的几何优化构象是计算分子性能的基础。首先采用分子动力学方法对构建的模型化合物进行优化,优化时先给分子“加热”到较高的温度,让其分子结构在较高温度下充分舒展和松弛,然后“冷却”下来,优化出来的分子结构再采用量子化学中的半经验方法 AM1 对其进行结构优化,这样就可以获得合理的三维分子结构。

木质素模型化合物经优化后,得到其原始尺寸为 $18.61\text{\AA} \times 11.22\text{\AA} \times 53.49\text{\AA}$,采用周期性边界条件,模拟盒尺寸设为 $20\text{\AA} \times 14\text{\AA} \times 55\text{\AA}$ 。采用 AMBER 力场对其热解过程进行分子动力学模拟,模拟只考虑键的断裂,模拟从 300K 的初始温度开始加热到模拟温度 1200K,加热时间为 20ps,模拟时间为 10ps,时间步长为 0.001ps。每 10 个时间步长收集一次能量(E)和温度(T)参数。所有模拟计算运用 Hyperchem 软件包完成。

2 模拟结果与讨论

2.1 分子优化结构

优化后的模型化合物分子结构如图 2 所示,表 1 为模型化合物优化后的部分结构参数(原子编号如图 1 所示)。从表 1 中的数据可知,酚羟基的 $\text{HO}-\text{C}_{\text{aromatic}}$ 键的键长(如 $R(4,10)$ 为 1.3779\AA)要小于醇羟基的 $\text{HO}-\text{C}$ 键的键长(如 $R(9,15)$ 为 1.4189\AA),所以苯环上的羟基不容易断裂脱出,脱水时主要是醇羟基脱出。苯环内的碳原子之间的键长介于单键和双键之间(如 $R(1,2)$ 为 1.3971\AA),苯环内部的 C-C 键不易断裂。在甲氧基 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_{\text{aromatic}}$ 醚键中, CH_3-O 的键长(如

$R(11,12)$ 为 1.4266\AA)要大于 $\text{O}-\text{C}_{\text{aromatic}}$ 的键长(如 $R(5,11)$ 为 1.3871\AA),所以在热解中 CH_3 更容易断裂脱出,形成气体甲烷。在愈创木基结构单元之间的醚键 β -O-4 中, $\text{C}_{\beta}-\text{O}$ 键的键长(如 $R(16,17)$ 为 1.4296\AA)要大于 $\text{O}-\text{C}_{\text{aromatic}}$ 键的键长(如 $R(17,18)$ 为 1.3808\AA),也要大于普通的 C-O 键的键长,所以热解时结构单元之间的醚键 $\text{C}_{\beta}-\text{O}$ 容易断裂。苯环之间的 $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{C}_{\text{aromatic}}$ 键的键长(如 $R(24,25)$ 为 1.4642\AA)比烷烃中的 C-C 键的键长短,热解时不易断裂。

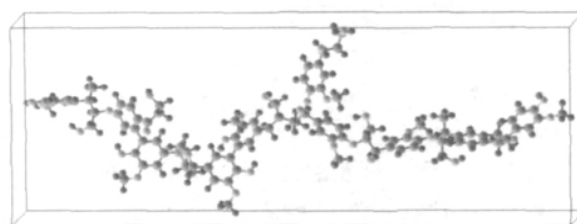


图 2 模型化合物优化后的分子结构

Fig. 2 Optimized structure of lignin model compound

2.2 热解过程中的能量变化

分子体系从初始温度 300K 开始加热,升温过程中温度的变化规律如图 3 所示。分子在加热过程中温度波动上升,温度越高波动越大,而总能量(包括动能和势能)的变化趋势也随时间的延长而增加(如图 4 所示)。

2.3 热解过程中分子键的断裂

不同来源的木质素的热重试验结果有所差异,但其热解过程都主要经历了 3 个阶段^[11]:第一个阶段为低温阶段,期间发生微量的失重,主要是失去少量水分和产生一些小分子气体;第二个阶段为中温阶段,该阶段是木质素热裂解过程的主要阶段,连接苯丙烷结构单元的醚键和碳碳键发生大量

断裂而造成明显失重;第三个阶段为残留物的缓慢分解。在模拟中,采用周期性边界条件,断裂产生的小分子碎片没有排出,仍然留在模拟盒里,因此与热失重试验有所不同,但模

拟结果也可大致分为 3 个阶段:低温阶段(450K 以下)、中温阶段(450~800K)、高温分解阶段(800K 以上)。

表 1 模型化合物优化后的部分结构参数

Table 1 Some optimized structure parameters of lignin model compound

键长 $R/\text{\AA}$							
$R(1,2)$	$R(2,3)$	$R(3,4)$	$R(4,5)$	$R(5,6)$	$R(1,6)$	$R(1,7)$	$R(4,10)$
1.3971	1.3916	1.4008	1.4118	1.4014	1.3988	1.4933	1.3779
$R(5,11)$	$R(11,12)$	$R(7,8)$	$R(8,9)$	$R(9,15)$	$R(7,13)$	$R(8,14)$	$R(16,17)$
1.3871	1.4266	1.5586	1.5230	1.4189	1.4667	1.4962	1.4296
$R(17,18)$	$R(19,20)$	$R(20,21)$	$R(21,22)$	$R(22,23)$	$R(24,25)$	$R(26,27)$	$R(27,28)$
1.3808	1.4392	1.5595	1.5334	1.5284	1.4641	1.5242	1.5167
$R(28,29)$	$R(29,30)$	$R(30,31)$	$R(31,32)$	$R(32,33)$	$R(26,33)$	$R(27,31)$	$R(34,35)$
1.4507	1.4552	1.5279	1.5156	1.4495	1.4543	1.5566	1.4657

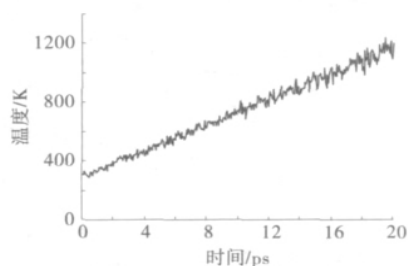


图 3 模型化合物热解过程中温度随时间的变化

Fig. 3 The temperature history of simulating lignin model compound

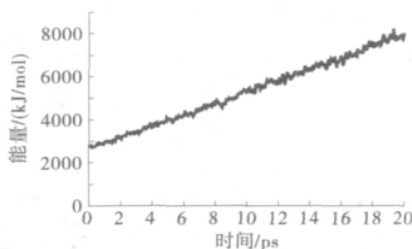


图 4 模型化合物热解过程中能量随时间的变化

Fig. 4 The energy history of simulating lignin model compound

(1) 低温阶段(450K 以下)。在低温阶段,木质素分子发生一些内部结构的物理变化,加热过程中分子吸热,原子键拉长,键角和原子间二面角发生变化,整个分子链发生弯曲。随着温度的升高,基团原子运动不断加剧,当原子键长伸缩能、键角弯转能和二面角扭转能逐渐增加而高于范德华力与静电的共同作用时,一些基团就开始摆脱束缚而脱离长链,发生化学键的断裂。模拟中判断是否发生化学键断裂的依据是^[12]:两原子间的化学键长大于其本身长度的 1.2 倍时,认为其化学键断裂或者不存在化学键。在 400K 左右时,开始有少量醇羟基和甲基脱出(如图 5 所示)。

(2) 中温阶段(450~800K)。该阶段发生大量化学键的断裂,是木质素分子热解的主要阶段,连接苯丙烷结构单元的醚键以及苯丙烷侧链上的烷基 C-C 键发生断裂,形成各种

苯酚类化合物及各小分子产物(如图 6 所示)。随着热解温度的升高,基团运动加剧,各种小分子基团如羟基、甲基、羟甲基和甲氧基等不断脱出,形成水、甲烷、甲醇及甲醛等小分子产物。在 600K 左右时,连接苯丙烷结构单元的醚键开始发生断裂,整个分子发生解聚,形成各种大分子碎片,大分子碎片进一步分解成小分子碎片。热解过程中产生的大量分子碎片不稳定,将通过一系列的重整、脱羧、脱水、断键以及缩聚等反应生成各种产物。热解中可产生各种含羰基的化合物,其进一步分解可产生 CO。

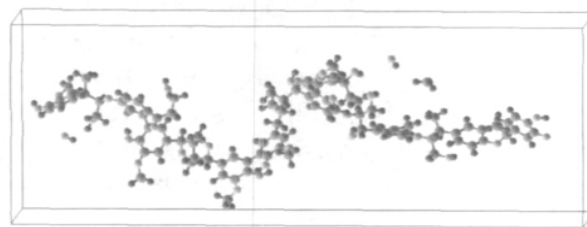


图 5 木质素热解低温阶段

Fig. 5 The process of decomposition of lignin at low temperature

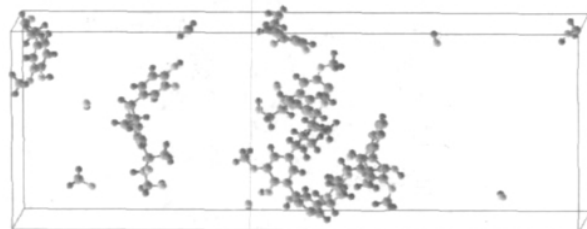


图 6 木质素热解中温阶段

Fig. 6 The process of decomposition of lignin at intermediate temperature

(3) 高温分解阶段(800K 以上)。该阶段相当于木质素的气化过程。在热解模拟中,由于断裂出来的分子碎片没有排出,仍然保留在模拟盒中,随着热解温度的升高,这些分子基团继续分解,温度高于 800K 时有少量苯环基团开始发生开环断裂,产生各种分子碎片(如图 7 所示)。

以上模拟结果与木质素热解试验结果^[5,7,11]基本一致,由模拟结果可知,通过控制热解温度可以获得不同的热解产物。生物质快速热解实验主要是为了获取生物油,那么热解温度必须控制在中温阶段,而且分解出来的产物必须快速分离和冷却。生物质气化主要是获取气体产物,这样热解温度就必须控制在高温阶段,以获得更多的气体产物。

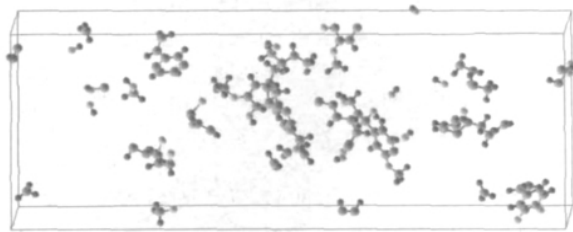


图7 木质素热解高温阶段

Fig. 7 The process of decomposition of lignin at high temperature

2.4 产物形成机理分析

木质素快速热解实验结果表明^[7,9,13],热解的主要产物为

生物油、气体和焦炭。Nunn T R等^[9]的木质素快速热裂解实验结果表明,在350~800℃焦炭产量随温度升高而降低,最后其质量分数趋于稳定,约为26%;生物油产量随温度升高而增大,在550℃出现质量分数为27%的最大产量,温度进一步升高,部分挥发分的二次裂解使焦油产量降低而轻质气体产量大大增加。生物油里的主要成分是有甲氧基、烷基、羟基等官能团的苯酚类和醇、酮类化合物,气体主要有CO、CO₂、H₂、CH₄、C₂H₄等,其中CO、CO₂和CH₄的体积分数在90%以上。

在木质素的热解过程中,由木质素结构可知,连接苯丙烷结构单元之间的键容易发生断裂,不同的断裂方式可以产生不同的苯酚类化合物。由于酚羟基和甲氧基的电子效应,使得愈创木基结构单元中的C_α-C_{aromatic}键更容易断裂,从而形成愈疮木酚,在高温下愈疮木酚的甲氧基可断裂出来形成苯酚和甲醇或甲醛。除以上热解途径外,当C_α-O、C_β-O和C_β-C_γ键断裂时,可形成4-乙基-2-甲氧基苯酚;当C_α-O和C_β-C_γ键断裂时,可形成愈疮木基乙醛;当C_β-O和C_β-C_γ键断裂时,可形成愈疮木基乙酮;当C_α-O和C_γ-O键断裂时,可形成愈疮木基丙酮,如图8所示。

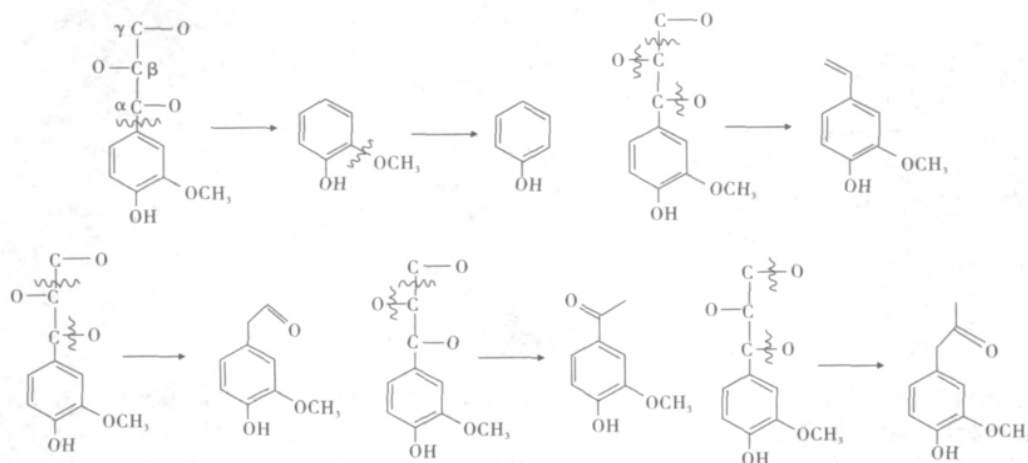


图8 各种苯酚类化合物的形成途径

Fig. 8 Formation pathway of various kinds of phenol compounds

气体产物主要是CO、CO₂和CH₄,CO的形成是由木质素侧链末端羰基或热解产物中的含羰基化合物脱羰基而产生,CO₂的形成是由木质素侧链末端羧基或热解产物中的含羧基化合物脱羧基而产生,如图9所示。CH₄主要是由苯环上的甲氧基或侧链末端的甲基断出而形成。

在木质素的热解中,焦炭的含量较高,在26%以上,这主要是由木质素的结构决定的。在木质素结构中含有大量苯环,由于热解主要是自由基反应^[14],反应生成大量含苯自由基,这些自由基可进一步形成多环芳香族化合物,这些化合物很容易进一步形成焦炭。因此,木质素热解产物中,焦炭含量要远高于纤维素和半纤维素热解产物焦炭的含量。

木质素热解产物的成分非常复杂,从热解模拟结果可看出,形成的分子碎片也较复杂,各种碎片可以通过多种途径生成各种产物,大分子产物又可发生二次裂解,这就导致了热解产物的复杂性。

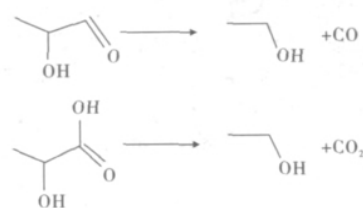


图9 CO和CO₂的形成途径

Fig. 9 Formation pathway of CO and CO₂

3 结论

为了深入了解木质素热解反应机理,对以愈创木基为主体结构单元、连接方式以β-O-4型为主的木质素模型化合物进行了分子动力学模拟。模拟结果表明,热解过程可大致分

为 3 个阶段:低温阶段(450K 以下)、中温阶段(450~800K)、高温分解阶段(800K 以上)。在低温阶段,主要是发生少量脱水反应和产生一些小分子气体;在中温阶段,温度上升到 600K 左右时,连接苯丙烷结构单元的醚键开始发生断裂,整个分子发生解聚,形成各种大分子碎片,大分子碎片进一步分解成小分子碎片,该阶段是热解的主要阶段;在高温阶段,各种分子基团继续分解。模拟得到的热解规律与实验结果基本一致。结合实验结果及模拟得到的各种分子碎片,对主要产物的可能形成途径进行了分析。

参考文献

- Mckendry P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass[J]. Bioresour Techn,2002,83(1):37
- Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis processes for biomass[J]. Renew Sustain Energy Rev,2000,4(1):1
- Luo Z, et al. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel[J]. Biomass Bioenergy,2004,26(5):455
- Yue Jinfang (岳金方), Ying Hao (应浩). Experimental study on industrial lignin pyrolysis (工业木质素的热裂解试验研究)[J]. Trans CSAE (农业工程学报),2006,22(1):125
- Cbaallero J A, Font R, Mareilla A. Study of the primary pyrolysis of kratf lignin at high heating rates: Yields and kinetics[J]. J Anal Appl Pyrolysis,1996,36(2):159
- Liu Junli (刘军利), et al. Study on thermal transformations of lignin under curie-point pyrolysis-GC-MS Conditions (木质素 CP-GC-MS 法裂解行为研究) [J]. Chem Ind Forest Prod (林产化学与工业),2009(S1):1
- Tan Hong (谭洪), Wang Shurong (王树荣), Luo Zhongyang (骆仲泮), et al. Experimental study of lignin flash pyrolysis (木质素快速热裂解试验研究)[J]. J Zhejiang University: Eng Sci (浙江大学学报:工学版),2005,39(5):710
- Liu Qian, Wang Shurong, Zheng Yun, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis [J]. J Anal Appl Pyrolysis,2008,82(1):170
- Nunn T R, Howard J B, Longwill J P, et al. Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev,1985,24(3):844
- 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社,2001:16
- Guo Yili (郭伊丽), Wu Shubin (武书彬), Wang Shaoguang (王少光), et al. Thermogravimetric analysis of pyrolysis characteristics of alkali lignin (碱木素热解特性的初步研究) [J]. China Pulp Paper (中国造纸学报),2007,22(2):31
- Shen Haijun (沈海军), Shi Youjin (史友进). Coalescence and fragmentation after Collision of C₂₀-C₂₀ fullerene molecules (碰撞 C₂₀-C₂₀ 富勒烯分子的聚合与分裂) [J]. Comput Appl Chem (计算机与应用化学),2005,2(2):133
- Zuo Songlin (左宋林), Yu Jia (于佳), Che Songwei (车颂伟). Effect of pyrolysis temperature on pyrolysate during fast pyrolysis of industrial lignin made by acid precipitation (热解温度对酸沉淀工业木质素快速热解液体产物的影响) [J]. J Fuel Chem Techn (燃料化学学报),2008,36(2):144
- Britt P F, Buchanan A C, Thomas K B, et al. Pyrolysis mechanism of lignin: Surface-immobilized model compound investigation of acid-catalyzed and free-radical reaction pathways[J]. J Anal Appl Pyrolysis,1995,33(1):1

(责任编辑 周媛媛)

《材料导报》研究简报征稿

《材料导报》创刊于 1987 年,是中文核心期刊,中国科技论文统计源期刊(科技核心期刊),中国科学引文数据库来源期刊,CNKI 期刊全文数据库收录期刊和美国化学文摘(CA)收录期刊。

科学技术的飞速发展使研究成果产出的周期缩短,对快速及时发布科学研究新成果的需求也日益增强。为使科技工作者及其单位抢先获得科技成果的首发权和知识产权,本刊在《材料导报》(研究篇)特设——“研究简报”栏目。此栏目以创新性和快速发布研究成果为特色,主要征集学术性强、具有创新思想的研究报道,以促进成果推广和学术交流。

一 投稿要求

- (1)研究简报是学术论文、科技报道的一种新形式,是对课题研究成果的快速报道,具有原创性和较强的学术性、创新性。
- (2)报道内容应为研究课题的最新阶段性或部分科研新成果或进展。
- (3)文稿应论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字通顺。
- (4)文稿格式与研究论文相同。
- (5)文稿必须经过导师和课题组的严格讨论和审查,保证文稿的质量和原创性,投稿作者主要针对博士、教授及研究员。稿件中需有第一作者简介、E-mail、电话、通讯地址等,以便联系。
- (6)研究课题必须为国家或省部级基金资助项目。
- (7)来稿一律不退,请自留底稿。

二 投稿及刊发

- (1)请将稿件的电子版发送至 mat-rev@163.com,并注明“特投研究简报栏目”。
- (2)投稿一经采用将在 3 个月内安排发表。
- (3)如有一稿多投、剽窃或抄袭行为者,一切后果由作者本人负责。

《材料导报》编辑部