

文章编号:1000-582X(2010)04-065-05

## 纤维素热解机理的分子模拟及产物形成途径

黄金保<sup>a</sup>, 刘朝<sup>a</sup>, 魏顺安<sup>b</sup>, 范兴<sup>a</sup>, 江德正<sup>a</sup>

(重庆大学 a. 动力工程学院; b. 化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要:**为了从微观上确定纤维素热解主要产物的形成机理,对聚合度为 10 的纤维素单分子进行了分子动力学热裂解模拟,模拟发现温度上升到 450 K 时,开始有羟基键断裂,随着温度的升高,在 600 K 时糖苷键开始断裂形成纤维素单体,糖苷键断裂的同时也发现环状单体内部键断裂形成各种分子碎片。结合相关文献的实验结果,对模拟得到的各种分子碎片形成最终产物的可能途径进行了分析。

**关键词:**分子动力学模拟;纤维素;热解

**中图分类号:**TK6

**文献标志码:**A

## Molecular simulation of pyrolysis mechanism of cellulose and analysis of formation paths of major products

HUANG Jin-bao<sup>a</sup>, LIU Chao<sup>a</sup>, WEI Shun-an<sup>b</sup>, FAN Xing<sup>a</sup>, JIANG De-zheng<sup>a</sup>

(a. College of Power Engineering, Chongqing University;

b. College of chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

**Abstract:** Molecular dynamics simulation method, based on the force field, is an important and effective method to study the structure and performance of molecule. For the purpose of understanding of formation mechanism of major products from the thermal decomposition of cellulose, this paper investigates the pyrolysis mechanism of cellulose with 10 monomers by molecular dynamics simulation. The simulation results show that hydroxide radical is produced through C-OH bond scission at about 450 K; with the increase of temperature, at about 600 K cellulose monomer gets to be formed by glucoside bond rupture, at the same time, pyranoid ring is opened and all kinds of molecular fragment are formed. Based on the other experimental results of references, the possible formation paths of major products through reaction of all kinds of molecular fragment are analyzed.

**Key words:** molecular dynamics simulation; cellulose; thermal decomposition

生物质具有可再生、低污染、分布广、储量大等优点,随着化石原料的日益紧缺,生物质资源的利用越来越引起人们的广泛注意。生物质的硫、氮、灰分含量都很低,是一种清洁燃料,同时也是一种能够减少温室效应的能源,所以生物质能已经成为世界大

多数国家研究利用的焦点<sup>[1]</sup>。

生物质热裂解制取生物油技术以连续的工艺和工厂化的生产方式将以木屑等林业加工废弃物为主的生物质转化为易储存、易运输、能量密度高的液体燃料——生物油,而成为目前世界上生物质能研究

收稿日期:2009-11-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50776101)

作者简介:黄金保(1976-),男,重庆大学博士研究生,主要从事能源利用及分子模拟方面的研究。

刘朝(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(Tel)023-65112469;(E-mail)liuchao@cqu.edu.cn。

开发的前沿技术<sup>[2]</sup>。但获取的生物油由于含有成百上千种成分,而且高水分和高含氧量特性使其难以直接得到高层次利用,究其根源在于热裂解机理研究的缺乏。纤维素作为生物质中最基本的组成成分,其热裂解行为在很大程度上体现出生物质整体的热裂解规律,对其热解机理的研究将对生物质热裂解机理具有重要意义。

对于纤维素热裂解过程的研究,多注重于整体反应动力学,或者是在 S-B 模型基础上对焦油、气体、焦炭 3 种产物产量变化规律的研究<sup>[3-4]</sup>。关于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<sup>[5]</sup>。为了从分子水平上了解纤维素热解主要产物的生成机理,对聚合度为 10 的纤维素单分子进行了分子动力学模拟,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。

## 1 分子动力学模拟的基本原理

分子动力学方法,也称为分子动态法。考虑含有  $N$  个分子或原子的运动系统,系统的能量为系统中分子的动能与系统总势能的总和。其总势能为分子中各原子位置的函数  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ 。通常势能 ( $U$ ) 可分为分子间(或分子内原子间)的非键结范德华作用 ( $U_{\text{VDW}}$ ) 与分子内部势能 ( $U_{\text{int}}$ ) 两大部分<sup>[6]</sup>,即:

$$U = U_{\text{VDW}} + U_{\text{int}} \quad (1)$$

范德华作用一般可将其近似为各原子对间的范德华作用的加成为

$$U_{\text{VDW}} = u_{12} + u_{13} + \dots + u_{1n} + u_{23} + u_{24} \dots \\ = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n u_{ij}(r_{ij}), \quad (2)$$

式中,  $r_{ij}$  为二原子  $i$  与  $j$  间的距离;  $u_{ij}$  为原子  $i$  与  $j$  间的范德华作用势能。

分子内势能 ( $U_{\text{int}}$ ) 则包括键伸缩势能 ( $U_b$ )、键角弯曲势能 ( $U_\theta$ )、二面角扭曲势能 ( $U_\varphi$ )、离平面振动势能 ( $U_\chi$ )、库仑静电势能 ( $U_d$ ) 等,即:

$$U_{\text{int}} = U_b + U_\theta + U_\varphi + U_\chi + U_d, \quad (3)$$

$$U_b = \sum_b K_b (b - b_0)^2, \quad (4)$$

$$U_\theta = \sum_\theta K_\theta (\theta - \theta_0)^2, \quad (5)$$

$$U_\varphi = \sum_\varphi \frac{1}{2} V_\varphi [1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)], \quad (6)$$

$$U_\chi = \sum_\chi K_\chi (\chi - \chi_0)^2, \quad (7)$$

$$U_d = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\epsilon_{ij} r_{ij}}, \quad (8)$$

式中,  $b, \theta, \varphi$  与  $\chi$  为键长、键角、二面角与离平面振动的角度,下标“0”表示平衡时的值;  $K_b, K_\theta, V_\varphi$  与  $K_\chi$  分别为键伸缩的弹力常数;键角弯曲的弹力常数、二面角扭曲项的弹力常数与离平面振动项的弹力常数,  $q_i, q_j$  为分子是第  $i, j$  个离子所带的电荷,  $\epsilon_{ij}$  为有效介电常数。以上形式是 AMBER (assisted model building with energy minimization) 力场的形式,除了 AMBER 力场外,常用力场还有 CHARMM (chemistry at Harvard macromolecular mechanics) 力场、CVFF (consistent valence force field) 力场等。

依照经典力学,系统中任一原子  $i$  所受的力为势能的梯度:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U = -\left(i \frac{\partial}{\partial x_i} + j \frac{\partial}{\partial y_i} + k \frac{\partial}{\partial z_i}\right), \quad (9)$$

依此,由牛顿运动定律可得原子  $i$  的加速度为

$$\mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}, \quad (10)$$

将牛顿运动定律方程式对时间积分,可预测原子  $i$  经过时间  $t$  后的速度与位置。

$$\frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i = \frac{d}{dt} \mathbf{v}_i = \mathbf{a}_i, \quad (11)$$

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i^0 + \mathbf{a}_i t, \quad (12)$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \mathbf{v}_i^0 t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i t^2, \quad (13)$$

式中,  $\mathbf{r}$  及  $\mathbf{v}$  分别为粒子的位置与速度,上标“0”为各物理量的初始值。

分子动力学计算的基本原理,即为利用牛顿运动定律,先由系统中各分子位置计算系统的势能,再由式(9)和(10)计算系统中各原子所受的力及加速度,然后在式(12)和(13)中令  $t = \delta t$ ,  $\delta t$  表示一非常短的时间间隔,则可得到经过  $\delta t$  后各分子的位置及速度。重复以上的步骤,由新的位置计算系统的势能,计算各原子所受的力及加速度,预测再经过  $\delta t$  后各分子的位置及速度……如此反复循环,可得到各时间下系统中分子运动的位置、速度等数据。通过这些数据,采用统计平均的方法可以计算所需的宏观性质。

分子动力学方法是基于力场或经验力场,利用力场方法模拟分子结构,计算分子的性质,在对高分子热解反应机理的研究中,分子动力学模拟是一种可行的研究方法<sup>[7-8]</sup>。

## 2 纤维素热解的分子动力学模拟

### 2.1 模拟计算方法

纤维素是生物质的主要成分,它是由吡喃葡萄糖通过  $\beta-1,4$ -糖苷联结成的线性大分子,一般可用

通式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示, $n$ 为聚合度。天然纤维素的聚合度一般在6 000~14 000左右。受计算机计算能力的限制,我们只对聚合度为10的纤维素单分子进行模拟。采用半经验方法CNDO,对聚合度为10的纤维素单分子进行结构优化以及对键的Mulliken重叠布居数进行计算。对优化后的单分子在周期性边界条件下,采用AMBER力场对其进行分子动力学模拟,模拟只考虑了键的断裂,模拟温度从300 K到1 000 K,加热时间为100 ps,模拟时间为50 ps。所有模拟计算运用Hyperchem软件包完成。

## 2.2 分子几何优化及键的Mulliken布居数

进行分子动力学模拟前必需对分子进行结构优化,找到能量最低点,优化后的分子结构如图1所示。对纤维素的一个循环单元(即纤维二糖,见图2)的优化结构的部分参数见表1。

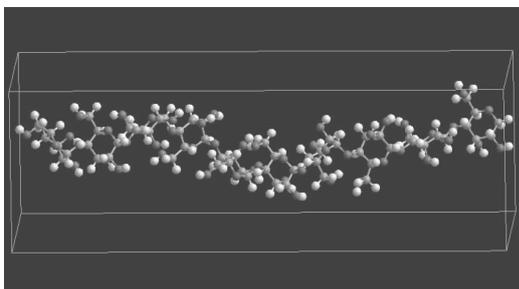


图1 聚合度为10的纤维素分子结构图

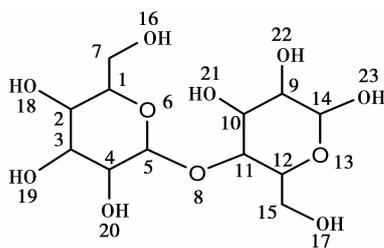


图2 纤维素循环单元

表1 纤维素循环单元优化结构的部分参数

Bond lengths R(0.1 nm)			
R(1,2)	R(2,3)	R(3,4)	R(4,5)
1.540 1	1.532 5	1.541 2	1.536 5
R(1,6)	R(1,7)	R(5,8)	R(8,11)
1.440 5	1.521 9	1.413 6	1.441 7
R(3,19)	R(4,20)	R(7,16)	R(9,10)
1.439 4	1.410 8	1.420 1	1.534 3
R(11,12)	R(12,13)	R(13,14)	R(9,14)
1.538 4	1.439 8	1.432 9	1.532 1
R(5,6)	R(2,18)	R(10,11)	R(12,15)
1.414 8	1.418 4	1.544 6	1.530 1

表2给出了一个循环单元主要键的Mulliken重叠布居数。Mulliken重叠布居数是描述化学键强弱的重要参量<sup>[9]</sup>,通过键的Mulliken重叠布居数可以了解原子间化学键的强度,从而了解裂解最可能发生的位点。键的重叠布居数越大,化学键就越稳定,布居数越小,化学键就越容易断裂。由表2可看出,C-O键的布居数较小,这些键更容易发生断裂。糖苷键的断裂可生成纤维素单体,进而形成左旋葡聚糖,半缩醛键的断裂可导致吡喃环的开环,吡喃环的开环断裂可导致乙醇醛、1-羟基-2-丙酮、CO等小分子产物的形成。

表2 纤维素循环单元键的Mulliken重叠布居数

Bond	Mulliken population	Bond	Mulliken population
C1-C2	0.293 515	C2-O18	0.167 21
C2-C3	0.307 032	C3-O19	0.271 523
C3-C4	0.286 288	C4-O20	0.229 815
C4-C5	0.274 71	C5-O8	0.142 13
C1-C7	0.277 589	C5-O6	0.233 296
C1-O6	0.236 673	C11-O8	0.168 71

## 2.3 分子键的断裂

对优化后的单分子在周期性边界条件下,对其进行分子动力学模拟,模拟温度从300 K到1 000 K。在加热过程中,发现温度上升到450 K左右以后,开始有键断裂,最先是羟基断出,随着温度的升高,在600 K左右糖苷键开始断裂形成纤维素单体,糖苷键断裂的同时也发现环状单体内部键断裂形成二碳、三碳、四碳、六碳等各种分子碎片,模拟结果如图3所示。这些碎片不稳定,将通过一系列的重整、脱水、脱羰、断键以及缩聚等反应生成各种产物。实验结果认为<sup>[10]</sup>,热解低温阶段主要发生脱

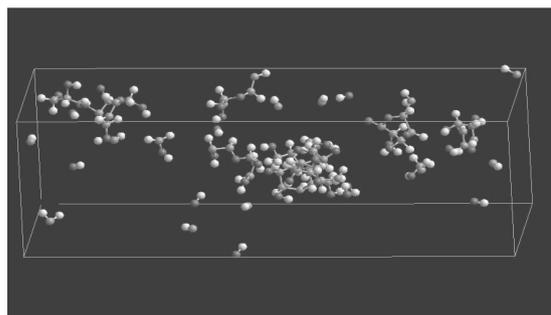


图3 纤维素分子热解的模拟结果

水,中温阶段主要生成以左旋葡聚糖为主要成份的生物油,这与模拟观察到的热解规律是基本一致的。

### 3 产物形成机理分析

纤维素热解实验结果表明<sup>[11-13]</sup>,快速热解的主要产物为生物油、气体、焦炭,生物油的产率最高,高达 80%,焦炭含量较少,气体主要为 CO、CO<sub>2</sub> 等。生物油里的主要成份是左旋葡聚糖(LG),除了左旋葡聚糖外,还乙醇醛、1-羟基-2-丙酮、甲苯、糠醛、5-羟甲基糠醛等各种醛、醇、酮、酸及呋喃有机化合物。

Richards<sup>[14]</sup>认为在转糖基作用下葡萄糖单体间糖苷键的异裂断开导致短键的生成,其尾部形成共振稳定的葡萄糖基阳离子,在易于生成 LG 的环境下,该阳离子以 1,6 脱水苷的形式稳定,而后该结构单元邻近糖苷键的断裂将形成 LG。模拟中也观察到糖苷键的断裂,六碳吡喃结构碎片的断出,这些碎片通过重整、脱水等就可形成左旋葡聚糖 LG (见图 4)。

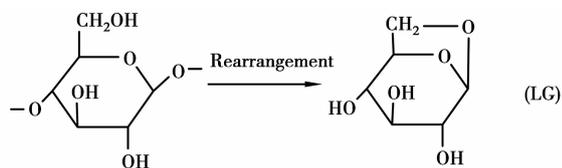


图 4 左旋葡聚糖的形成

纤维素单体吡喃葡萄糖可开环断裂形成一个二碳分子碎片和一个四碳分子碎片,二碳分子碎片将重整为相对稳定的乙醇醛(见图 5)。

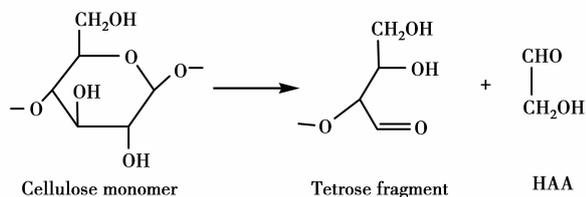


图 5 纤维素单体内部裂解形成乙醇醛

四碳分子碎片将通过一系列的重整、脱水、脱碳、断键以及缩聚等反应生成各种小分子产物。由于化学反应的复杂性,四碳碎片的分解具有许多不同的途径。图 6 列出了四碳碎片可能发生的一种分解途径。

六碳碎片,在烯醇进行酮化重整后的半缩醛过程中可得到了呋喃环结构。如图 7 所示,其中一种可能是 C2 和 C5 的缩醛,接着 C4 和 C5 的脱水重整

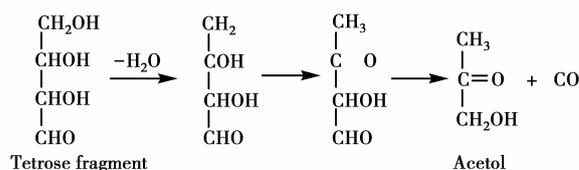


图 6 四碳碎片的分解途径

生成了纤维素裂解产物中重要的 5-羟甲基糠醛分子(5-HMF)。

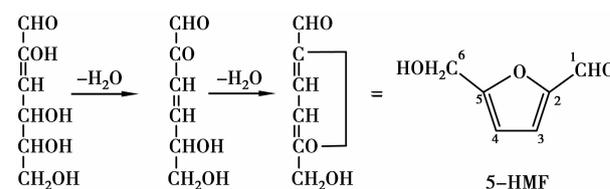


图 7 5-羟甲基糠醛的生成途径

苯环结构的形成可以通过醛、酮化合物之间的缩聚反应得到<sup>[15]</sup>,乙醛的缩合物与挥发份产物中的烯醛中间产物进行缩聚环化,放出 H· 的同时形成苯环结构(见图 8),该结构进一步转化为苯酚、甲苯等化合物形式。

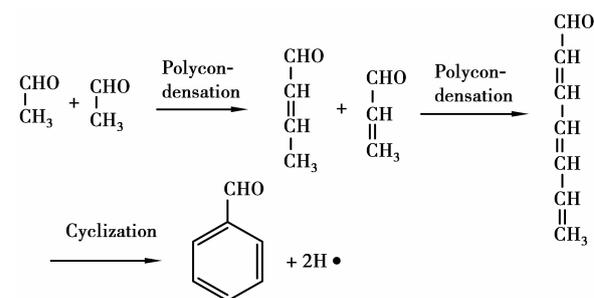
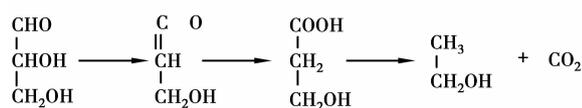


图 8 缩聚反应形成苯环结构的途径

由于大量酮和醛官能团的存在,生成的许多产物进一步分解将放出 CO 分子。相比于 CO,CO<sub>2</sub> 的产量明显要低,一般认为羧基的形成依靠纤维素挥发份内部烯酮结构的重整<sup>[16]</sup>。比如中间产物甘油醇中羟基和相邻碳上氢原子的脱水形成了烯酮结构,该结构非常不稳定,在水分子作用下转化为羧基,从而进一步裂解释放出 CO<sub>2</sub> 气体(见图 9)。

纤维素热解产物的成份非常复杂,以上只对一些主要产物可能形成途径进行了分析。从热解模拟结果(见图 3)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,导致了热解产物的复杂性。

图9 CO<sub>2</sub>的形成过程

#### 4 结束语

为了解纤维素热解化学反应过程,对纤维素单分子进行了分子动力学模拟,模拟发现温度上升到450 K左右以后,开始有羟基键断裂,随着温度的升高,在600 K左右糖苷键开始断裂,糖苷键断裂的同时也发现环状单体内部键断裂形成各种分子碎片,模拟得到的热解规律与相关文献中实验结果基本一致。结合实验结果及模拟得到的各种分子碎片,对主要产物可能形成途径进行了分析。

#### 参考文献:

- [1] KWON G J, KIM D Y, KIMURA S. Rapid-cooling, continuous-feed pyrolyzer for biomass processing: Preparation of levoglucosan from cellulose and starch [J]. *Journal of Analytical and applied pyrolysis*, 2007, 80:1-5.
- [2] 陆强,朱锡锋,李全新,等. 生物质快速热解制备液体燃料[J]. *化学进展*, 2007, 19(7/8): 1064-1071.  
LU QIANG, ZHU XI-FENG, LI QUAN-XIN, et al. Biomass fast pyrolysis for liquid fuels [J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(7/8): 1064-1071.
- [3] LUO Z Y, WANG S R, LIAO Y F, et al. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26(5):455-462.
- [4] BRIDGWATER A V, PEACOCKE G V C. Fast pyrolysis processes for biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000(4):1-15.
- [5] 黄金保,刘朝,魏顺安. 纤维素单体热解机理的热力学研究[J]. *化学学报*, 2009, 67(18): 2081-2086.  
HUANG JIN-BAO, LIU CHAO, WEI SHUN-AN. Thermodynamic studies of pyrolysis mechanism of cellulose monomer [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(18): 2081-2086.
- [6] 陈正隆,徐为人,汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [7] YIN K L, XIA Q, XU D J, et al. Development of an empirical force field CRACK for n-alkanes that allows for classical molecular dynamics simulations investigating the pyrolysis reactions[J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2006, 30(9): 1346-1356.
- [8] STOLIAROV S I, WESTMORELANDA P R, NYDEN M R, et al. A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition in polymers: I. Poly (methyl methacrylate)[J]. *Polymer*, 2003, 44(3): 883-895.
- [9] 肖继军,张骥,杨栋,等. 环四甲撑四硝胺(HMX)结构和性质的DFT研究[J]. *化学物理学报*, 2002, 15(1): 41-45.  
XIAO JI-JUN, ZHANG JI, YANG DONG, et al. The DFT studies on structure and property of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2002, 15(1): 41-45.
- [10] DEMIRBAS A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass[J]. *Energy Conversion & Management*, 2000, 41(6): 633-646.
- [11] 廖艳芬,王树荣,骆仲洪,等. 纤维素快速热裂解试验研究及分析[J]. *浙江大学学报:工学版*, 2003, 37(5): 582-589.  
LIAO YAN-FEN, WANG SHU-RONG, LUO ZHONG-YANG, et al. Research on cellulose rapid pyrolysis [J]. *Journal Zhejiang University:Engineering Science*, 2003, 37(5):582-589.
- [12] DOBELE G, MEIER D, FAIX O, et al. Volatile products of catalytic flash pyrolysis of celluloses [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2001, 58/59: 453-463.
- [13] LI S, LYONS-HART J, BANYASZ J, et al. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis [J]. *Fuel*, 2001, 80(12): 1809-1817.
- [14] RICHAROS G N. Glycoladehyde from pyrolysis of cellulose [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1987, 10(2): 251-255.
- [15] MILLER J J, SAUNDERS E R. Reactions of acetaldehyde, acrolein, acetol, and related condensaed compounds under cellulose liquefaction conditions[J]. *Fuel*, 1987, 66(7): 130-135.
- [16] BANYASZ J L, LI S, LYONS-HART J, et al. Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaidehyde evolution [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2001, 57(2): 223-248.

(编辑 陈移峰)