

# 木质素三聚体模化物热解过程的理论研究

蒋晓燕, 陆 强, 胡 斌, 董晓晨, 董长青

(华北电力大学生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206)

**摘 要:** 利用密度泛函理论方法, 研究含有 $\beta$ -O-4和联苯连接的木质素三聚体模型化合物(1-(3',5'-二甲氧基苯基)-2-(4'-苯基苯氧基)-1,3-丙二醇)的热解过程。计算结果表明, $C_\beta$ -O键均裂、 $C_\alpha$ - $C_\beta$ 键均裂及协同断裂1是热解过程最主要的反应机理, 协同断裂2是竞争反应机理, 而联苯键均裂很难发生。基于上述4种热解机理的主要芳香族产物有3,5-二甲氧基苯甲醛、1,3-二甲氧基苯、3-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇、1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇、4-羟基联苯、联苯和1-(3,5-二甲氧基苯基)-3-羟基-1-丙酮。

**关键词:** 木质素; 三聚体; 热解; 机理; 密度泛函理论

**中图分类号:** TK6

**文献标识码:** A

## 0 引 言

热解是生物质高效利用的一种重要方式<sup>[1]</sup>。木质素是生物质基本组分之一, 其结构复杂, 由3种苯基丙烷单体通过醚键( $\beta$ -O-4、 $\alpha$ -O-4、4-O-5)和碳碳键( $\beta$ -5、 $\beta$ -1、 $\alpha$ -1、 $\beta$ - $\beta$ 、联苯)方式连接而成<sup>[2]</sup>, 其中, $\beta$ -O-4连接含量最高, 在软木中的含量为45%~50%, 联苯连接是仅次于 $\beta$ -O-4连接的碳碳键连接方式, 在软木中的含量为19%~22%<sup>[3]</sup>。在快速热解过程中, 木质素可转化为富含芳香族化合物的液体生物油, 其具有很高的燃料和化工应用价值<sup>[4]</sup>。然而传统的热解技术选择性差, 且生物油中大部分芳香族产物的含量很低, 对特定产物的分离回收非常困难。

为了实现木质素的高值化利用, 开发高效的选择性热解技术, 需了解木质素热解过程中产物的形成演变机理。密度泛函理论是量子化学最常用的计算方法之一, 可准确研究分子结构、分子间相互作用、化学反应的热力学、动力学问题<sup>[5]</sup>。目前, 国内外学者已成功运用该方法对木质素热解机理进行理论分析<sup>[6-12]</sup>。现有研究大多以醚键连接的二聚体模型化合物为主, 对碳碳键连接的二聚体模型化合物的研究较少, 而对醚键及碳碳键连接的三聚体模型化合物的研究更是鲜见报道。基于此, 本文选

用木质素中含量最多的两种连接方式( $\beta$ -O-4和联苯连接)的木质素三聚体模型化合物 mc, 1-(3',5'-二甲氧基苯基)-2-(4'-苯基苯氧基)-1,3-丙二醇(图1), 运用密度泛函理论方法探究其整体热解反应机理及产物生成路径。

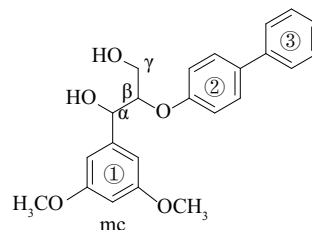


图1 1-(3',5'-二甲氧基苯基)-2-(4'-苯基苯氧基)-1,3-丙二醇的结构图

Fig. 1 Molecular structure diagram of 1-(3',5'-dimethoxyphenyl)-2-(4'-phenylphenoxy)-1,3-propanediol

## 1 计算方法

文中所有计算均在 Gaussian 09<sup>[13]</sup>软件包中进行, 采用的密度泛函理论方法和基组为 M062X/6-31+G(d,p), 条件为 298.15 K、101.325 kPa。对热解过程中的反应物、中间体、过渡态、产物均进行几何结构优化和频率计算, 确保反应物、中间体及产物无虚频, 而过渡态有唯一虚频, 且通过内禀反应坐

收稿日期: 2015-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(51576064); 中央高校基本科研业务费(2014ZD17)

通信作者: 陆 强(1982—), 男, 博士、硕士生导师, 主要从事生物质高效热解转化方面的研究。qianglu@mail.ustc.edu.cn

标(IRC)<sup>[14]</sup>方法验证过渡态是否连接正确的反应物和产物。在构建反应坐标时采用气相吉布斯自由能作为评价标准,并计算自由基反应的键解离能或协同断裂的反应活化能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 木质素模型化合物的初步热解机理

目前,国内外学者对木质素的初步热解机理尚有争议。Beste 等<sup>[10]</sup>和王华静等<sup>[15]</sup>认为在木质素模型化合物的热解过程中主要以  $C_\beta-O$  键均裂和  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂为主。Jarvis 等<sup>[11]</sup>和 Huang 等<sup>[16]</sup>在苯乙基苯基醚(PPE)的热解机理模拟计算中率先考虑了协同断裂机理。Elder 等<sup>[12]</sup>通过 PPE 及其衍生物的计算进一步证实了协同断裂机理存在的可能性。Chen 等<sup>[17]</sup>通过理论计算及实验研究相结合的方法进一步证实了均裂和协同断裂机理并存于木质素热解过程中。基于上述研究,本文全面考虑  $C_\beta-O$  键均裂、 $C_\alpha-C_\beta$  键均裂、联苯键均裂、协同断裂 1 和协同断裂 2 这 5 种初步热解机理,如图 2 所示。

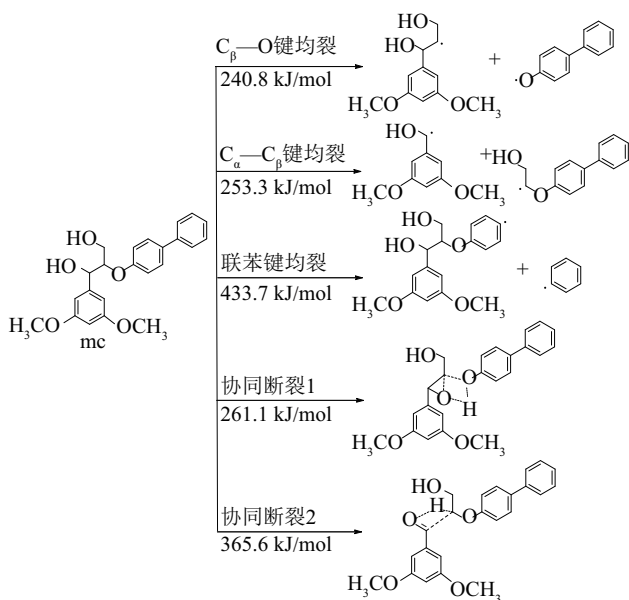


图2 木质素三聚体模型化合物的初步热解机理

Fig. 2 Initial pyrolysis mechanism of the lignin trimer model compound

由图 2 可知,该木质素三聚体模型化合物的  $C_\beta-O$  键、 $C_\alpha-C_\beta$  键、联苯键均裂解离能分别为 240.8、253.3、433.7 kJ/mol,协同断裂 1 和 2 的活化

能分别为 261.1、365.6 kJ/mol。其中,  $C_\beta-O$  与  $C_\alpha-C_\beta$  键解离能之差与 Huang 等<sup>[7]</sup>关于  $\beta-O-4$  型木质素二聚体模型化合物的研究结果类似,说明三聚体的联苯连接不会影响  $C_\beta-O$  与  $C_\alpha-C_\beta$  键的均裂;联苯键均裂解离能最高,这与 Parthasarathi 等<sup>[18]</sup>对联苯连接的二聚体模型化合物的碳碳键解离能研究结果一致,说明在热解过程中联苯键很难发生断裂,因此不再考虑其后续裂解反应。 $C_\beta-O$  键、 $C_\alpha-C_\beta$  键均裂的解离能及协同断裂 1 的活化能最低,说明在初步热解过程中最具有优势;其次是协同断裂 2。下文主要讨论基于  $C_\beta-O$  均裂、 $C_\alpha-C_\beta$  均裂、协同断裂 1 和 2 的后续裂解路径。

### 2.2 $C_\beta-O$ 键均裂引发的裂解

该木质素三聚体模型化合物 mc 经  $C_\beta-O$  键均裂反应,生成自由基 a 和自由基 b,该步的反应能垒为 240.8 kJ/mol。自由基 a 可能的后续裂解路径有 7 条,分别如图 3a 及图 3b 所示。自由基 a 可结合游离的 H 自由基生成中间体 a-1-i1,再进一步发生裂解反应,如图 3c 所示。在路径 a-1 中,中间体 a-1-i1 的  $C_\beta-C_\gamma$  键均裂,生成自由基 a-1-i2 及  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ,自由基 a-1-i2 的  $C_\alpha$  位  $C-OH$  键均裂生成产物 a-1-i3(1,3-二甲氧基-5-乙烯基苯),该路径的总反应能垒为 386.3 kJ/mol ( $a-1-i1 \rightarrow a-1-i3$ )。在路径 a-2 中,中间体 a-1-i1 的  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂,生成自由基 a-2-i1 和  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,自由基 a-2-i1 的  $C_\alpha$  位羟基进一步脱氢生成产物 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛),该路径的总反应能垒为 371.9 kJ/mol ( $a-1-i1 \rightarrow a-2-i2$ )。在路径 a-3 中,中间体 a-1-i1 可经过一个六元环过渡态 a-3-ts1,脱去一分子水及乙烯,生成产物 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛),该路径的总反应能垒为 336.4 kJ/mol ( $a-1-i1 \rightarrow a-3-ts1$ )。在路径 a-4 中,中间体 a-1-i1 经过一个四元环过渡态 a-4-ts1,脱去一分子乙醇,生成产物 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛),该路径的总反应能垒为 338.6 kJ/mol ( $a-1-i1 \rightarrow a-4-ts1$ )。基于上述 4 条裂解路径的反应能垒可知,生成产物 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)的动力学最优路径为 a-3,最低能垒为 336.4 kJ/mol,远低于产物 a-1-i3(1,3-二甲氧基-5-乙烯基苯)的生成能垒,因此中间体 a-1-i1 的裂解产物为 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)。自由基 a 除发生加氢反应生成中间体 a-1-i1,还可发生如图 3a 中路径 a-5~a-7 的反

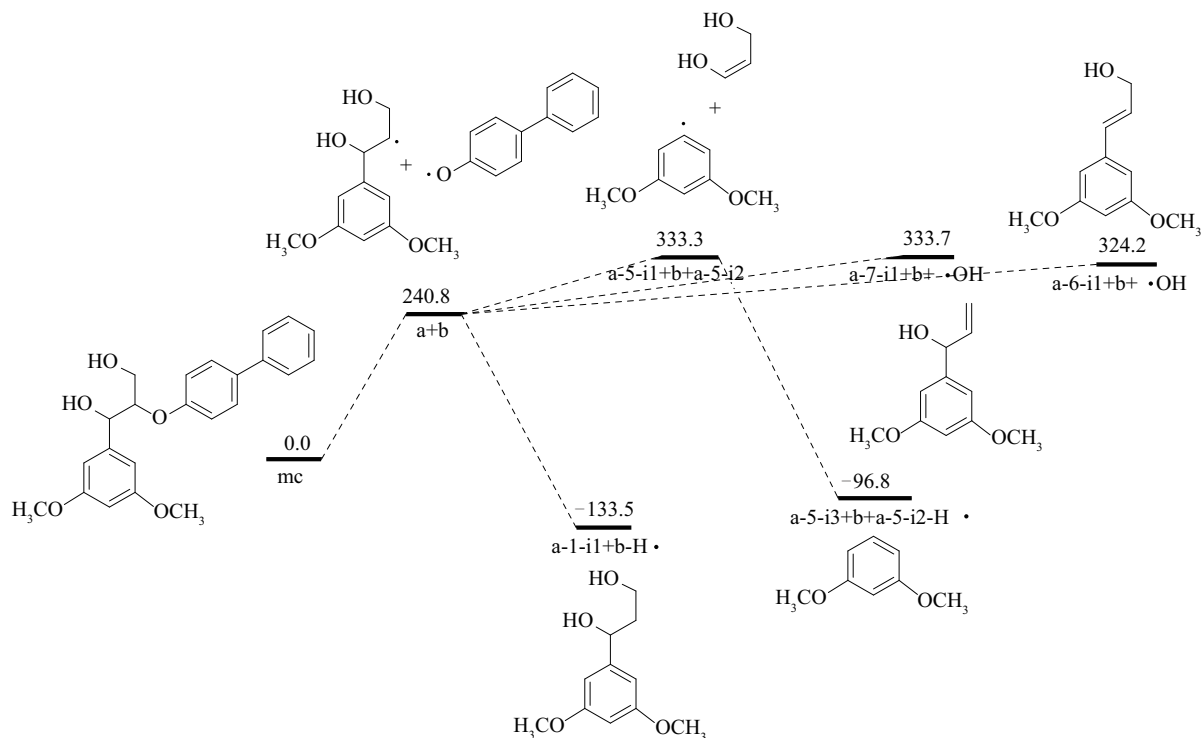
应。在路径 a-5 中,自由基 a 的  $C_{\alpha}-C_{\text{aromatic}}$  键均裂,生成自由基 a-5-i1 和小分子中间体 a-5-i2,自由基 a-5-i1 再结合游离的 H 自由基生成产物 a-5-i3(1,3-二甲氧基苯),该路径总反应能垒为 333.3 kJ/mol ( $mc \rightarrow a-5-i1$ )。在路径 a-6 中,自由基 a 的  $C_{\alpha}$  位  $C-OH$  键均裂生成产物 a-6-i1(3-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇),该路径的总反应能垒为 324.2 kJ/mol ( $mc \rightarrow a-6-i1$ )。在路径 a-7 中,自由基 a 脱去  $C_{\gamma}$  位羟基生成产物 a-7-i1(1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇),该路径的总反应能垒为 333.7 kJ/mol ( $mc \rightarrow a-7-i1$ )。比较路径 a-5~a-7 的反应能垒,发现与路径 a-3 的能垒相近,因此该 4 条路径为自由基 a 的主要后续裂解路径,主要芳香族热解产物包括 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)、a-5-i3(1,3-二甲氧基苯)、a-6-i1(3-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇)、a-7-i1(1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇),此类含有醛基、羟甲基的物质是木质素热解常见的产物<sup>[19]</sup>。

如图 3c 所示,自由基 b 会结合游离的 H 自由基生成产物 b-1-i1(4-羟基联苯),该步的能垒为 240.8 kJ/mol ( $mc \rightarrow b$ )。进一步考虑 b-1-i1(4-羟基联苯)的二次裂解反应,其联苯键均裂生成自由基

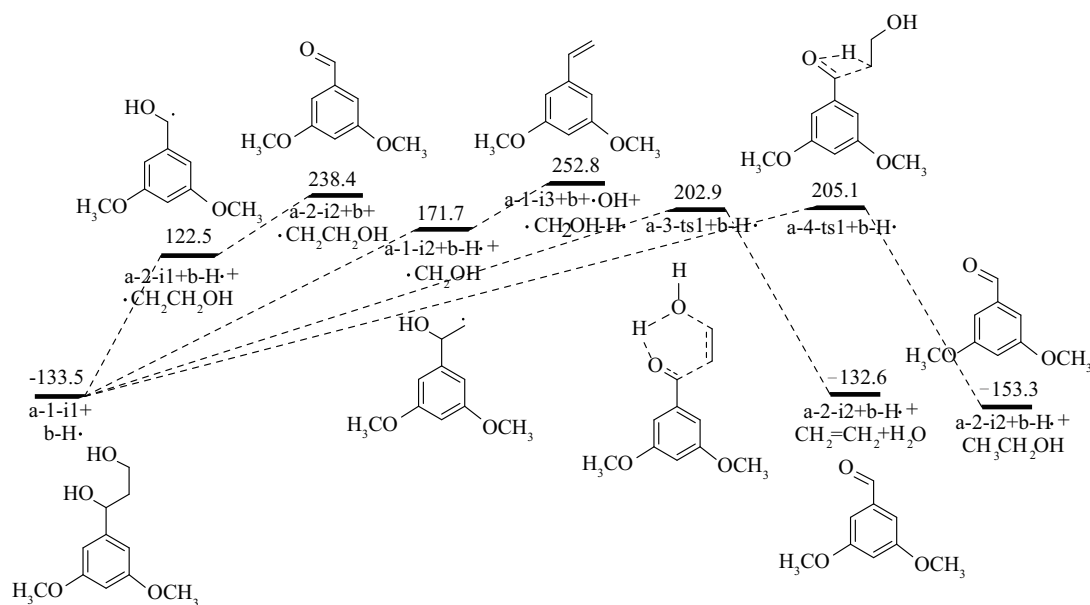
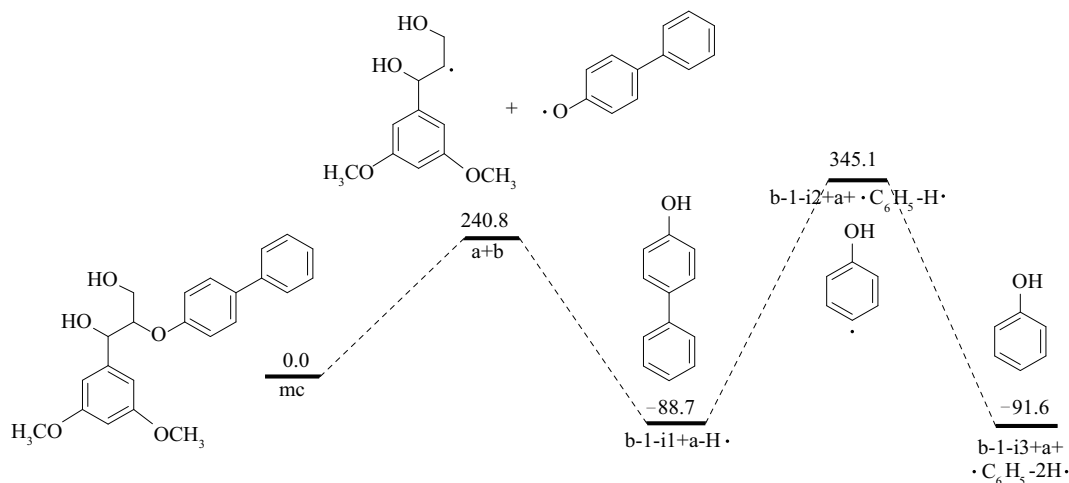
b-1-i2 和  $\cdot C_6H_5$ ,再结合游离的 H 自由基生成产物 b-1-i3(苯酚)和苯,该路径的能垒为 433.8 kJ/mol ( $b-1-i1 \rightarrow b-1-i2$ )。可见 b-1-i1(4-羟基联苯)的后续裂解反应能垒很高,很难发生二次裂解反应,因此,自由基 b 的芳香族热解产物只有 b-1-i1(4-羟基联苯)。

### 2.3 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 键均裂引发的裂解

该木质素三聚体模型化合物 mc 经  $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 键均裂反应,生成自由基 a-2-i1 和自由基 d,该步的反应能垒为 253.3 kJ/mol。自由基 a-2-i1 将发生如图 4a 所示的后续裂解反应。在路径 c-1 中,自由基 a-2-i1 发生加氢反应生成中间体 c-1-i1;c-1-i1 可进一步发生  $C_{\alpha}-C_{\text{aromatic}}$  键均裂生成自由基 a-5-i1 和  $\cdot CH_2OH$ ,再结合游离的 H 自由基生成产物 a-5-i3(1,3-二甲氧基苯),该路径的总反应能垒为 354.0 kJ/mol ( $c-1-i1 \rightarrow a-5-i1$ )。在路径 c-2 中,自由基 a-2-i1 的  $C_{\alpha}$  位羟基进一步脱氢生成产物 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛),该路径的总反应能垒为 369.2 kJ/mol ( $mc \rightarrow a-2-i2$ )。比较上述 2 条路径的反应能垒大小,路径 c-1 的能垒稍低于路径 c-2,因此 a-5-i3(1,3-二甲氧基苯)和 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)均有可能是自由基 a-2-i1 的热解产物。



a. 自由基 a 的后续裂解路径(相对吉布斯自由能/kJ·mol<sup>-1</sup>)

b. 中间体 a-1-i1 的后续裂解路径(相对吉布斯自由能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )c. 自由基 b 的后续裂解路径(相对吉布斯自由能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )图3  $\text{C}_\beta\text{—O}$  键均裂机理自由基 a 和 b 的后续裂解路径Fig. 3 Subsequent pyrolysis pathways for the radical a and b from the  $\text{C}_\beta\text{—O}$  homolysis mechanism

自由基 d 可能的后续裂解反应如图 4b 所示。在路径 d-1 中, 自由基 d 结合游离的 H 自由基生成中间体 d-1-i1, d-1-i1 经过一个四元环过渡态 d-1-ts1 生成产物 b-1-i1 (4-羟基联苯), 该路径的总反应能垒为  $281.0 \text{ kJ/mol}$  ( $\text{d-1-i1} \rightarrow \text{d-1-ts1}$ )。中间体 d-1-i1 除发生如路径 d-1 中的协同断裂反应外, 还发生路径 d-2 的均裂反应, d-1-i1 失去侧链的  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 生成自由基 b, 再结合游离的 H 自由基生成产物 b-1-i1 (4-羟基联苯), 该路径的总反应能垒为  $253.3 \text{ kJ/mol}$  ( $\text{mc} \rightarrow \text{d}$ )。比较路径

d-1 和 d-2 的反应能垒大小, 可知生成产物 b-1-i1 (4-羟基联苯) 的动力学最优路径是 d-2, 说明中间体 d-1-i1 更易发生均裂反应而非协同断裂反应。自由基 d 除了发生加氢反应, 还能发生如路径 d-3 的反应, 自由基 d 的  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{—O}$  键均裂生成自由基 d-3-i1 和羟基乙醛, 自由基 d-3-i1 与游离的 H 自由基结合生成产物 d-3-i2 (联苯), 该路径的总反应能垒为  $315.8 \text{ kJ/mol}$  ( $\text{mc} \rightarrow \text{d-3-i1}$ )。比较路径 d-2 和 d-3 的反应能垒大小, 可知产物 b-1-i1 (4-羟基联苯) 比 d-3-i2 (联苯) 更易生成。

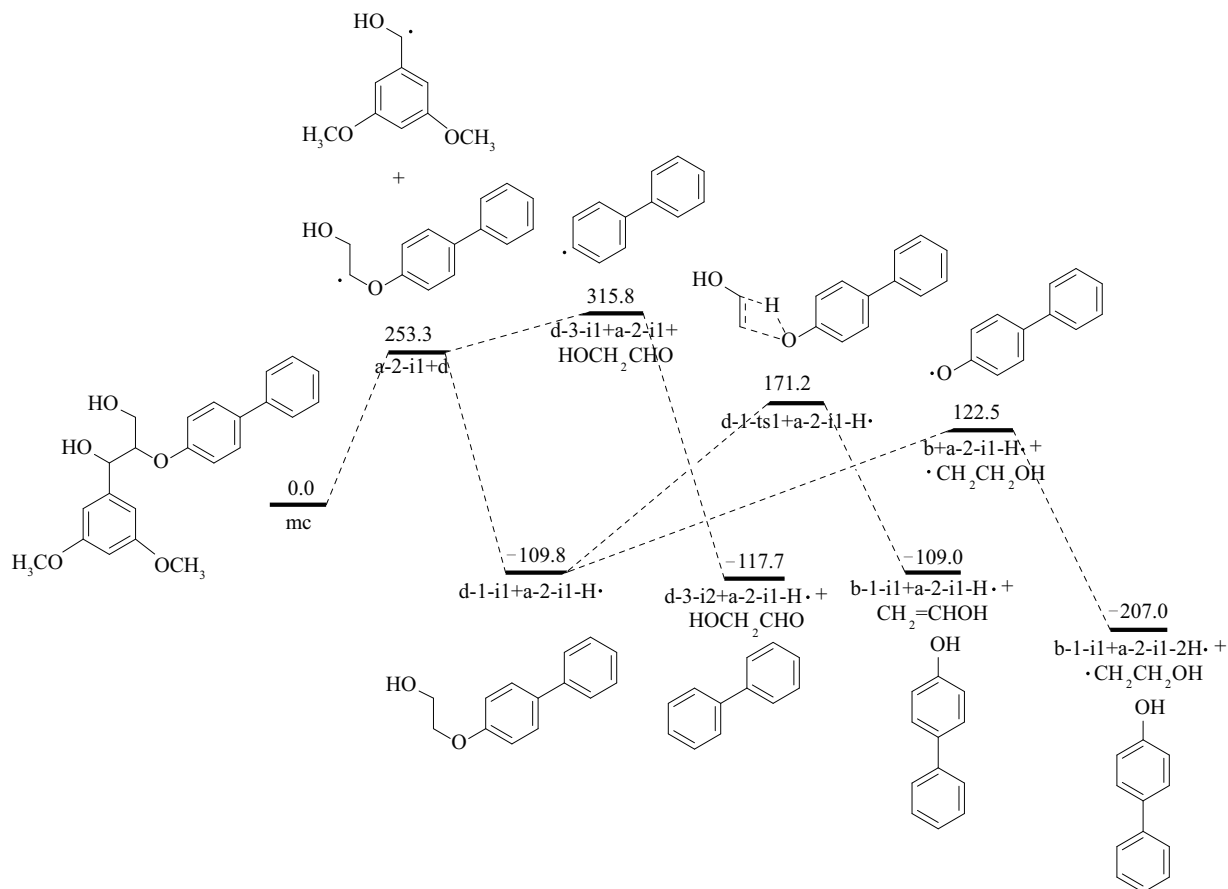
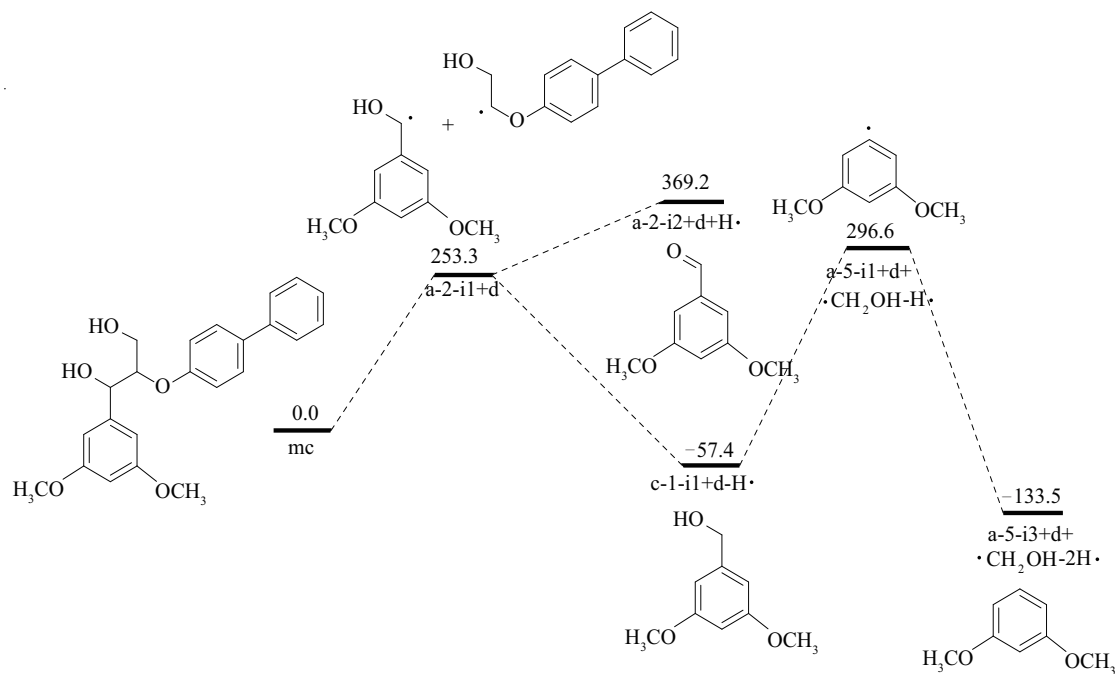


图 4  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  键均裂机理自由基 a-2-i1 和 d 的后续裂解路径

Fig. 4 Subsequent pyrolysis pathways for the radical a-2-i1 and d from the  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  homolysis mechanism



## 2.4 协同断裂1引发的裂解

如图5所示,在协同断裂机理1中,木质素三聚体模型化合物mc经过一个含四元环和三元环的桥环结构的过渡态cr-ts2,生成产物b-1-i1(4-羟基联苯)和中间体cr-2-i1,中间体cr-2-i1通过含两个三元环的过渡态cr-2-ts1,同时发生氢转移及C<sub>β</sub>—O键的断裂,生成产物cr-2-i2(1-(3,5-二甲氧基苯基)-3-羟基-1-丙酮),该步反应能垒为342.4 kJ/mol (mc→cr-2-ts1)。产物cr-2-i2将发生二次裂解反应,其可能的后续裂解路径有4条。在路径e-1中,产物cr-2-i2的C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub>键均裂,生成自由基cr-3-i1和·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH,自由基cr-3-i1结合游离的H自由基生成二次裂解产物a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛),该路径的总反应能垒为342.4 kJ/mol (mc→cr-2-ts1)。在路径e-2中,产物cr-2-i2的C<sub>β</sub>—C<sub>γ</sub>键均裂,生成自由基cr-2-i3和·CH<sub>2</sub>OH,自由基cr-2-i3发生加氢反应生成二次裂解产物cr-2-i4(3,5-二甲氧

基苯乙酮),该路径的总反应能垒为342.4 kJ/mol (mc→cr-2-ts1)。在路径e-3中,产物cr-2-i2经过一个四元环过渡态cr-2-ts2,生成二次裂解产物cr-2-i4(3,5-二甲氧基苯乙酮)和甲醛,该路径的总反应能垒为364.8 kJ/mol (cr-2-i2→cr-2-ts2)。在路径e-4中,产物cr-2-i2经过一个四元环过渡态cr-4-ts1发生分子内脱水反应,生成二次裂解产物cr-4-i1(1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮)和H<sub>2</sub>O,该路径的总反应能垒为342.4 kJ/mol (mc→cr-2-ts1)。比较上述4条路径,除了路径e-3的能垒最高,其余路径的能垒均为342.4 kJ/mol,说明产物cr-2-i2将发生路径e-1、e-2、e-4所示的二次裂解反应。因此,模型化合物基于协同断裂机理1的主要芳香族热解产物包括b-1-i1(4-羟基联苯)和cr-2-i2(1-(3,5-二甲氧基苯基)-3-羟基-1-丙酮),其中,cr-2-i2的二次裂解产物包括a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)、cr-2-i4(3,5-二甲氧基苯乙酮)和cr-4-i1(1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮)。

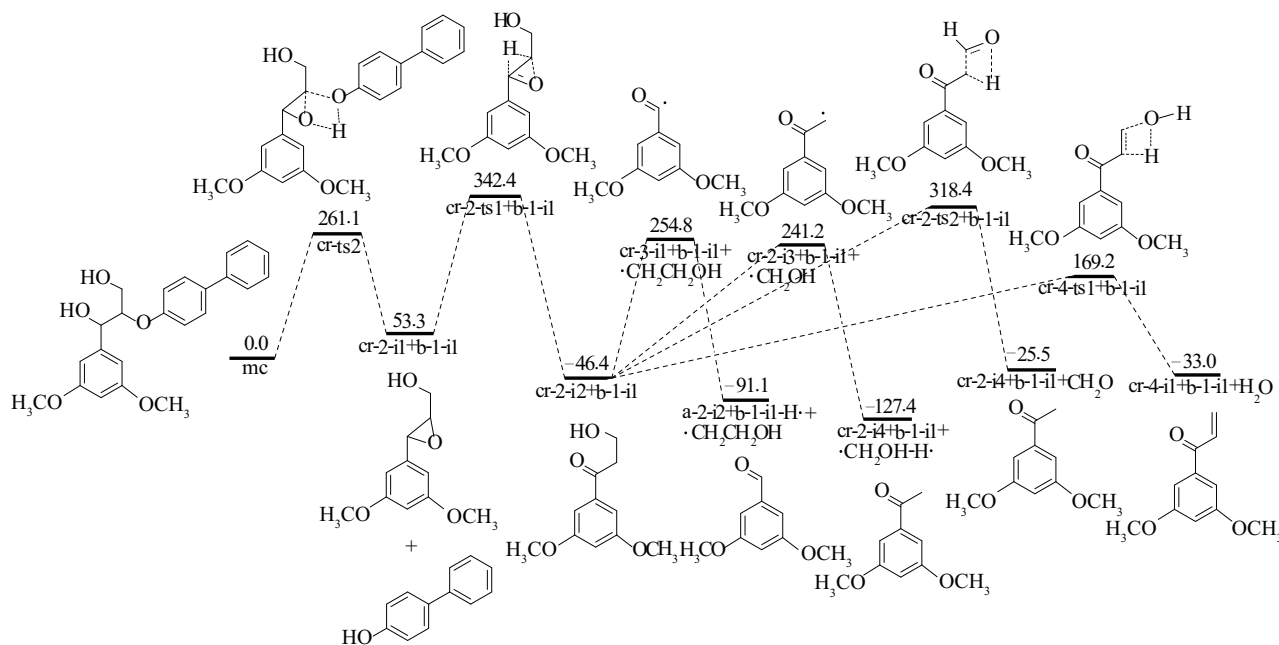


图5 协同断裂机理1的后续裂解路径(相对吉布斯自由能/kJ·mol<sup>-1</sup>)

Fig. 5 Subsequent pyrolysis pathways from the concerted decomposition mechanism 1

## 2.5 协同断裂2引发的裂解

如图6所示,在协同断裂机理2中,木质素三聚体模型化合物mc经过一个四元环过渡态cr-ts1,生成产物a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)和中间体d-1-i1,该步的反应能垒为365.6 kJ/mol。中间体d-1-i1可以进一步发生后续裂解反应,如路径f-1,经过

一个四元环过渡态d-1-ts1生成产物b-1-i1(4-羟基联苯);或如路径f-2,发生均裂反应,脱去侧链上的·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH生成自由基b,再结合游离的H自由基生成产物b-1-i1(4-羟基联苯);这2条路径的总反应能垒均为365.6 kJ/mol。因此,模型化合物基于

协同断裂机理 2 的主要芳香族热解产物包括 a-2-i2 (3,5-二甲氧基苯甲醛)和 b-1-i1(4-羟基联苯)。

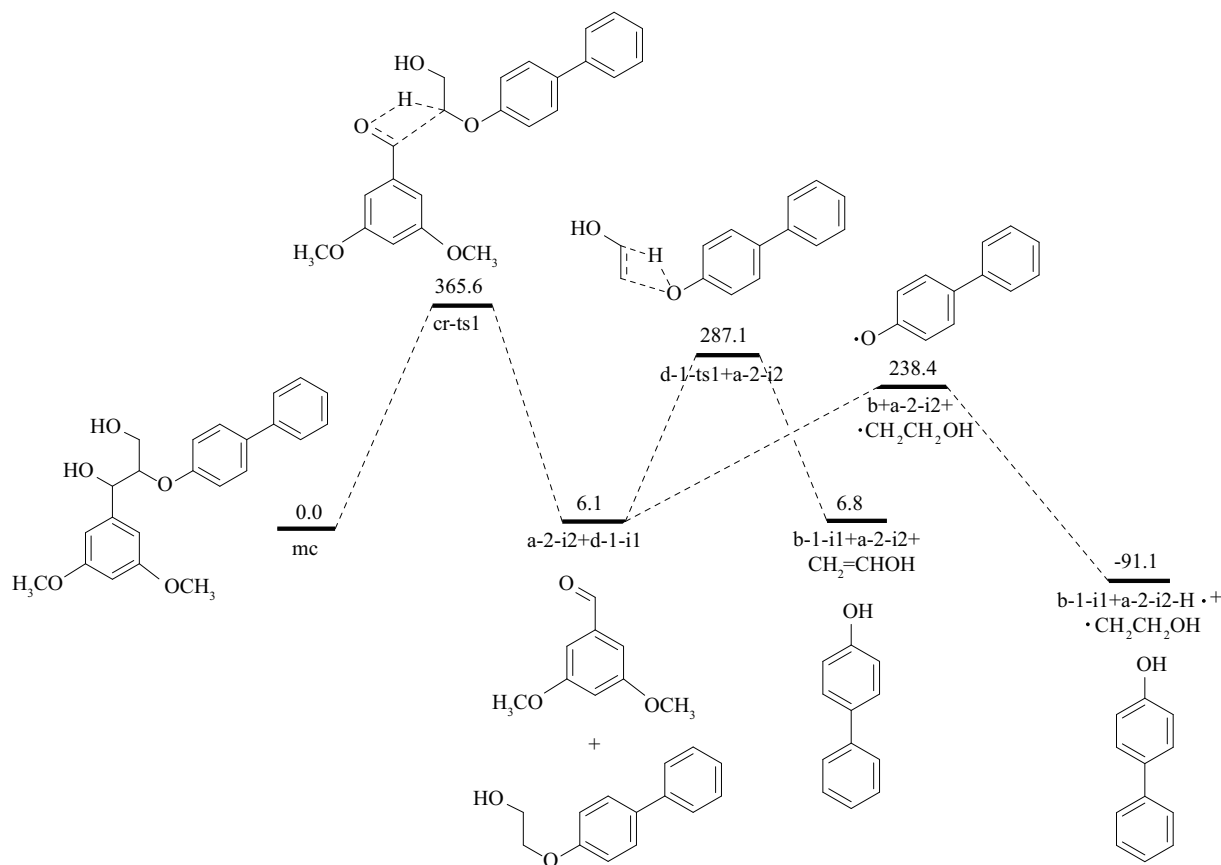


图6 协同断裂机理2的后续裂解路径(相对吉布斯自由能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Fig. 6 Subsequent pyrolysis pathways from the concerted decomposition mechanism 2

## 2.6 木质素模型化合物的整体热解机理

综合上述研究,该木质素三聚体模型化合物的整体热解机理及热解产物最优生成路径的能垒如图7所示。根据初步裂解反应能垒大小,可知  $\text{C}_\beta\text{—O}$  键均裂、 $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$  键均裂及协同断裂 1 是最主要的热解反应机理,而协同断裂 2 是竞争反应机理。对于木质素模型化合物的 4 种热解机理,其产物分布既有独有的热解产物,也有共同的热解产物。其中, a-6-i1(3-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇)和 a-7-i1(1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇)是  $\text{C}_\beta\text{—O}$  键均裂机理独有的热解产物; d-3-i2(联苯)是  $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$  键均裂独有的热解产物; cr-2-i2(1-(3,5-二甲氧基苯基)-3-羟基-1-丙酮)是协同断裂机理 1 独有的热解产物; 而协同断裂机理 2 没有独有的热解产物。 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)和 b-1-i1(4-羟基联苯)

是 4 种机理共同的热解产物,其中,基于  $\text{C}_\beta\text{—O}$  键均裂机理的能垒最低。 a-5-i3(1,3-二甲氧基苯)是  $\text{C}_\beta\text{—O}$  键和  $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$  键均裂机理共同的热解产物,但是  $\text{C}_\beta\text{—O}$  键均裂机理的能垒稍低于  $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$  键均裂机理。 cr-2-i4(3,5-二甲氧基苯乙酮)和 cr-4-i1(1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮)是 cr-2-i2(1-(3,5-二甲氧基苯基)-3-羟基-1-丙酮)的二次裂解产物。上述含苯环①的芳香族产物,如 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)、a-6-i1(3-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇)、cr-2-i2(1-(3,5-二甲氧基苯基)-3-羟基-1-丙酮)和 cr-4-i1(1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮)等,与 Brezny 等<sup>[20]</sup>通过热解实验研究报道的木质素二聚体模型化合物的热解产物分布基本吻合,其研究对象与本研究的木质素三聚体模型化合物的  $\beta\text{—O—4}$  连接部分相似,由此可证本文计算结果的正确性。

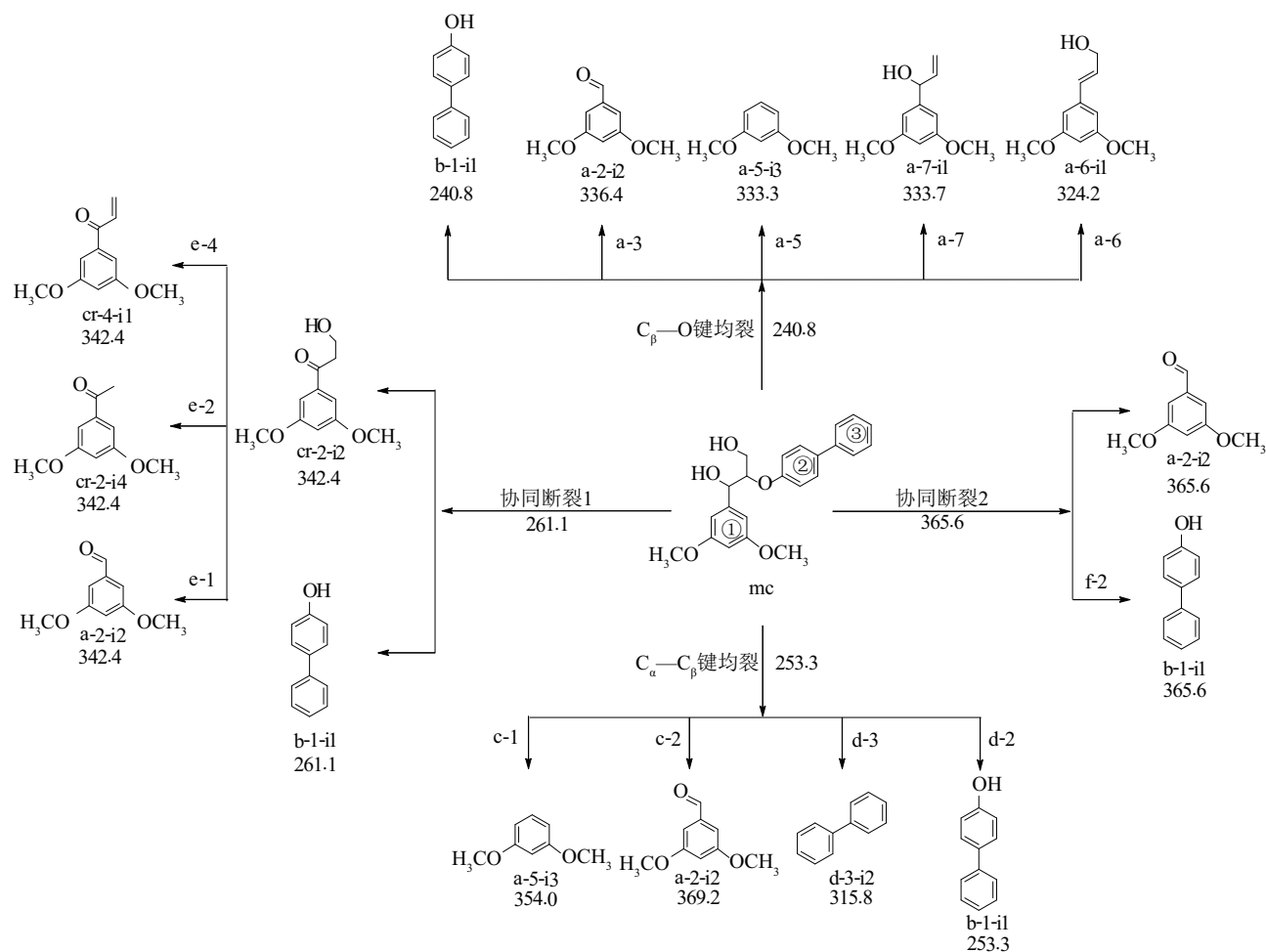
图7 木质素三聚体模型化合物的整体热解机理(相对吉布斯自由能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Fig. 7 The overall pyrolysis mechanism of the lignin trimer model compound

### 3 结论

在木质素三聚体模型化合物的初步热解过程中,  $\text{C}_\beta\text{—O}$  键均裂、 $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$  键均裂、联苯键均裂、协同断裂 1 和 2 的反应能垒分别为 240.8、253.3、433.7、261.1、365.6  $\text{kJ/mol}$ ; 因此,  $\text{C}_\beta\text{—O}$  键、 $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$  键均裂及协同断裂 1 在热解过程中最具有优势, 协同断裂 2 则是竞争反应, 而联苯键均裂在热解过程中很难发生。除联苯键均裂机理外, 基于上述 4 种热解机理的主要芳香族产物有 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)、a-5-i3(1,3-二甲氧基苯)、a-6-il(3-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇)、a-7-il(1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇)、b-1-il(4-羟基联苯)、d-3-i2(联苯)、cr-2-i2(1-(3,5-二甲氧基苯基)-3-羟基-1-丙酮)。其中, cr-2-i2(1-(3,5-二甲氧基苯基)-3-羟基-

1-丙酮)会发生二次裂解反应生成 cr-2-i4(3,5-二甲氧基苯乙酮)、cr-4-il(1-(3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮)及 a-2-i2(3,5-二甲氧基苯甲醛)。

### [参考文献]

- [1] Bridgwater A V, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass[J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(12): 1479—1493.
- [2] 张 斌, 武书彬, 阴秀丽, 等. 酸水解木质素的结构及热解产物分析[J]. 太阳能学报, 2011, 32(1): 19—24.
- [2] Zhang Bin, Wu Shubin, Yin Xiuli, et al. Structure and pyrolysis product analysis of acid hydrolysis lignin [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2011, 32(1): 19—24.
- [3] Zakzeski J, Bruijninx P C A, Jongerius A L, et al. The



- catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3552—3599.
- [4] Bridgwater A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 38: 68—94.
- [5] Zhao Yan, Truhlar D G. Density functionals with broad applicability in chemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(2): 157—167.
- [6] 蒋晓燕, 陈 晨, 董晓晨, 等.  $\alpha, \beta$ -双醚型木质素三聚体模型化合物热解机理模拟计算[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(16): 229—234.
- [6] Jiang Xiaoyan, Chen Chen, Dong Xiaochen, et al. Computational study on pyrolysis mechanism of an  $\alpha, \beta$ -diether-type lignin trimer model compound[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(16): 229—234.
- [7] Huang Jinbao, Liu Chao, Wu Dan, et al. Density functional theory studies on pyrolysis mechanism of  $\beta$ -O-4 type lignin dimer model compound[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 109: 98—108.
- [8] 张 阳, 蒋晓燕, 王贤华, 等.  $\beta$ -O-4型木质素二聚体模型化合物热解机理研究[J]. *太阳能学报*, 2015, 36(2): 265—273.
- [8] Zhang Yang, Jiang Xiaoyan, Wang Xianhua, et al. Study on pyrolysis mechanism of lignin dimer model with  $\beta$ -O-4 linkage[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2015, 36(2): 265—273.
- [9] Huang Jinbao, He Chao, Liu Chao, et al. A computational study on thermal decomposition mechanism of  $\beta$ -1 linkage lignin dimer[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, 1054: 80—87.
- [10] Beste A, Buchanan A C. Kinetic simulation of the thermal degradation of phenethyl phenyl ether, a model compound for the  $\beta$ -O-4 linkage in lignin[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 550: 19—24.
- [11] Jarvis M W, Daily J W, Carstensen H-H, et al. Direct detection of products from the pyrolysis of 2-phenethyl phenyl ether[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(4): 428—438.
- [12] Elder T, Beste A. Density functional theory study of the concerted pyrolysis mechanism for lignin models[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(8): 5229—5235.
- [13] Frisch M J, Schlegel H B, Scuseria G E, et al. Gaussian 09[CP/DK]. Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2009.
- [14] Gonzalez C, Schlegel H B. An improved algorithm for reaction path following[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1989, 90(4): 2154—2161.
- [15] 王华静, 赵 岩, 王 晨, 等. 木质素二聚体模型物裂解历程的理论研究[J]. *化学学报*, 2009, 67(9): 893—900.
- [15] Wang Huajing, Zhao Yan, Wang Chen, et al. Theoretical study on the pyrolysis process of lignin dimer model compounds[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(9): 893—900.
- [16] Huang Xiaolu, Liu Chao, Huang Jinbao, et al. Theory studies on pyrolysis mechanism of phenethyl phenyl ether[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, 976(1-3): 51—59.
- [17] Chen Lei, Ye Xiaoning, Luo Feixian, et al. Pyrolysis mechanism of  $\beta$ -O-4 type lignin model dimer[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 115: 103—111.
- [18] Parthasarathi R, Romero R A, Redondo A, et al. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(20): 2660—2666.
- [19] Brebu M, Tamminen T, Spiridon I. Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 531—539.
- [20] Brežný R, Mihalov V, Kováčik V. Low temperature thermolysis of lignins-I. Reactions of  $\beta$ -O-4 model compounds[J]. *Holzforschung*, 1983, 37(4): 199—204.

## THEORETICAL STUDIES ON PYROLYSIS PROCESS OF LIGNIN TRIMER MODEL COMPOUND

Jiang Xiaoyan, Lu Qiang, Hu Bin, Dong Xiaochen, Dong Changqing

(National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Density functional theory method was employed to investigate the pyrolysis process of a lignin trimer model compound (1-(3', 5'-dimethoxyphenyl)-2-(4'-phenylphenoxy)-1, 3-propanediol) which contains both  $\beta$ -O-4 and biphenyl linkages. The calculation results indicated that the homolytic cleavages of  $C_\beta$ -O and  $C_\alpha$ - $C_\beta$  bonds and concerted decomposition 1 should be the major primary pyrolysis mechanisms of the trimer model compound, while the concerted decomposition 2 should be the competitive pyrolysis mechanism. Whereas, the homolytic cleavage of biphenyl bond can hardly take place during the pyrolysis process. The major pyrolytic aromatic products based on the above 4 pyrolysis mechanisms include 3, 5-dimethoxybenzaldehyde, 1, 3-dimethoxybenzene, 3-(3, 5-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-ol, 1-(3, 5-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-ol, 4-hydroxybiphenyl, biphenyl and 1-(3, 5-dimethoxyphenyl)-3-hydroxypropan-1-one.

**Keywords:** lignin; trimer; pyrolysis; mechanism; density functional theory