

文章编号:0254-0096(2020)02-0006-07

# 磷酸催化热解木质素模型化合物的反应机理研究

蒋晓燕<sup>1</sup>, 陆 强<sup>1</sup>, 楚化强<sup>2</sup>, 胡 斌<sup>1</sup>, 刘 吉<sup>1</sup>, 董长青<sup>1</sup>

(1. 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; 2. 安徽工业大学能源与环境学院, 马鞍山 243002)

**摘 要:** 采用密度泛函理论计算及快速热解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)实验相结合的方法, 研究磷酸对  $\beta$ -O-4 型木质素二聚体模型化合物苯乙基苯基醚(PPE)热解过程的影响。计算结果表明: 磷酸以氢键方式与 PPE 结合形成复合物  $H_3PO_4$ -PPE, 并影响 PPE 的热解反应。在非催化热解过程中, PPE 主要发生  $C_\beta$ -O 键、 $C_\alpha$ - $C_\beta$  键均裂反应和协同断裂反应(逆烯反应和 Maccoll 消除反应); 在磷酸催化作用下,  $C_\beta$ -O 键、 $C_\alpha$ - $C_\beta$  键均裂反应的能垒会升高, 而上述 2 种协同断裂反应的能垒会降低, 同时还会促进一种新协同断裂反应的发生, 且其反应活性优于  $C_\beta$ -O 键、 $C_\alpha$ - $C_\beta$  键均裂反应、逆烯反应和 Maccoll 消除反应。实验结果表明, 磷酸可促进 PPE 协同断裂反应的发生, 同时抑制均裂反应的发生, 与计算结果相符。

**关键词:** 磷酸; 木质素; 热解; 催化反应机理; 密度泛函理论

**中图分类号:** TK6

**文献标志码:** A

## 0 引 言

热解是一种生物质高效利用的重要手段, 可将固态生物质转化成易储存、易运输的液态生物油<sup>[1]</sup>。生物油可作为液体燃料用于各种热力设备或作为化工原料用于分离提取多种高附加值的化学品<sup>[2-3]</sup>。在生物质三大基本组分中, 木质素是一种复杂、无定形、具有三维空间网状结构的天然芳香族高分子聚合物, 由愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和对羟基丙烷 3 种基本结构单元通过 C—O 键和 C—C 键的方式连接而成,  $\beta$ -O—4 连接是木质素结构中最主要的连接方式<sup>[4]</sup>, 其热解过程中会生成多种高附加值的芳香族化合物<sup>[5-6]</sup>。催化热解是一种常用的技术手段, 它可通过调控木质素的热解反应路径, 改变热解产物的分布情况, 从而提高高附加值目标产物的选择性。

酸催化是生物质催化热解的常用方法, 质子酸作为一种常用的酸催化剂, 在热解过程中, 其催化效果会随质子酸催化剂的不同而改变, 主要表现为热解产物分布的变化<sup>[7]</sup>, 这说明质子酸并非只有质子参与热解反应, 而是酸分子整体参与。磷是植物生长的重要元素, 且磷酸是一种常用的质子酸催化剂, 其对生物质热解过程影

响显著<sup>[7-13]</sup>。左宋林等<sup>[13]</sup>在对磷酸催化竹材炭化的研究中发现, 磷酸能显著促进木质素组分的分解及芳构化反应的发生。Nowakowski 等<sup>[8]</sup>研究了磷酸对生物质及其各组分热解过程的影响, 发现磷酸可提高木质素热解过程中焦炭的产率, 同时降低气相产物产率。Pecha 等<sup>[7]</sup>研究了酸洗对道格拉斯枞木热解的影响, 发现磷酸会减少含甲氧基的酚类产物(如香草醛、异丁子香酚和 4-羟基-2-甲氧基肉桂醛)的生成。然而, 热解实验研究仅能揭示磷酸对热解产物分布规律的宏观影响, 无法解释磷酸的微观催化热解机理, 而密度泛函理论(DFT)方法是一种研究生物质微观反应机理的有效手段, 目前已成功应用于生物质的常规非催化热解机理的研究<sup>[14-18]</sup>, 但对于催化热解过程还鲜有研究。

基于此, 本研究选取苯乙基苯基醚(PPE)为  $\beta$ -O—4 型木质素二聚体化合物, 其结构最为简单, 采用 DFT 方法及 Py-GC/MS(快速热解-气相色谱/质谱联用)实验相结合, 研究磷酸对木质素热解反应路径的影响, 模拟计算磷酸催化热解木质素的微观反应机理。通过本研究可深入了解催化剂对生物质热解的影响机理, 为新催化剂开发以及选择性热解技术的开发提供理论分析依据。

收稿日期: 2017-07-26

基金项目: 国家自然科学基金(51576064); 北京市科技新星(Z171100001117064); 中央高校基本科研业务费(2016YQ05; 2016XS54)

通信作者: 楚化强(1982—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事生物质高效转化方面的研究。hqchust@163.com

## 1 理论与实验方法

### 1.1 DFT理论计算

所有计算均在 Gaussian 09 软件包中完成<sup>[19]</sup>,采用 M06-2X 方法和 6-31+G(d,p) 基组,对裂解过程中的反应物、中间体、过渡态、产物进行几何结构优化和频率计算。通过频率分析确定反应物、中间体以及产物无虚频,而过渡态有唯一虚频,并用 GaussView 软件查看过渡态并确定其具有正确的振动模式。随后再进行内禀反应坐标(IRC)计算进一步确认过渡态的正确性。

### 1.2 Py-GC/MS 实验

本实验所采用的原料包括 PPE(CAS: 40515-89-7, 购自上海源叶生物科技有限公司)和磷酸。采用美国 CDS 公司的 CDS5200HP 型热裂解仪和美国 PE 公司的 Clarus560 型气质联用仪组成的 Py-GC/MS 装置进行热解实验。分别对 PPE 进行直接热解以及和磷酸混合后的催化热解(PPE 和磷酸的体积比为 10:1),热解温度为 500 °C,热解时间 20 s,升温速率 20 °C/ms,载气为纯度 99.999% 的高纯氦气。热解气由 GC/MS 进行在线分析,热解气传输管温度 320 °C,GC 进样口温度 300 °C,采用 Elite-35MS 毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)进行分离,载气流量为 1 mL/min,分流比为 1:80。GC 程序升温条件:初始温度为 40 °C,以 15 °C/min 的升温速率加热至 280 °C 并保持 2 min。热解产物根据 NIST 谱库和 Wiley 谱库确定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷酸催化热解 PPE 的初步反应路径

在磷酸催化作用下,PPE 与 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 形成复合物 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-PPE,结构如图 1 所示,PPE 的 C<sub>β</sub> 位 H 原子会与磷酸 P=O 双键的 O 原子形成氢键,磷酸羟基的 H 原子会与 PPE 的醚键 O 原子形成氢键,氢键键长分别为 0.2272 和 0.1905 nm。磷酸的结合改变了 PPE 的几何

构型,C<sub>β</sub>-O 键键长从 0.1416 nm 伸长至 0.1434 nm,C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>键键长由 0.1523 nm 缩短至 0.1520 nm,二面角 C<sub>9</sub>-O<sub>8</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>、O<sub>8</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> 和 C<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub> 的键角均发生显著变化。可以推测,键长及二面角的变化会影响 PPE 在初步热解过程中的反应能垒,从而会影响后续反应路径的竞争性。

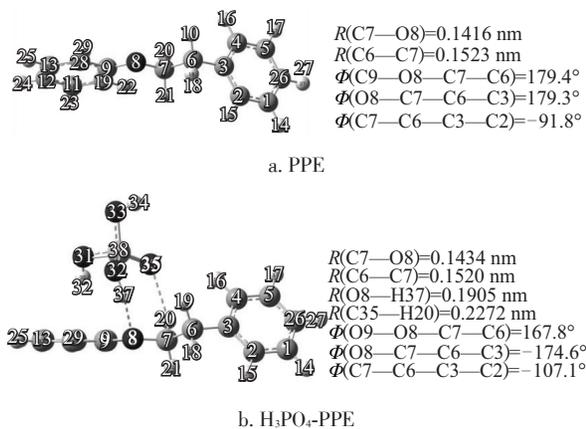


图 1 PPE 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-PPE 的几何优化构型

Fig. 1 Optimized geometries of PPE and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-PPE

本研究分别计算 PPE 在非催化及磷酸催化条件下 C<sub>β</sub>-O、C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键均裂解离能和协同断裂反应的活化能,如表 1 所示。根据前人研究<sup>[20-22]</sup>,PPE 在初次热解过程中主要发生 C<sub>β</sub>-O 键协同断裂反应和 C<sub>β</sub>-O、C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键均裂反应,而协同断裂反应包括 Maccoll 消除及逆烯反应(图 2)。由表 1 可知,在非催化条件下,PPE 的初次裂解反应方式的优先顺序为逆烯反应、Maccoll 消除反应、C<sub>β</sub>-O 键均裂反应、C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键均裂反应,这与 Elder 等<sup>[20]</sup>的计算结果一致;在磷酸催化条件下,复合物 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-PPE 同样会发生上述 4 种反应,其能垒依次为 208.0、249.4、309.0、339.5 kJ/mol,除此以外,该复合物还会发生如图 2 所示的另一种协同断裂反应(协同断裂 3),该反应的能垒为 180.7 kJ/mol。与非催化条件相比,协同断裂方式的能垒均有所降低,其中协同断裂 3 反应能垒最低,其次是逆烯反应和 Maccoll 消除反应;而均裂反应的能垒均有所升高,其中

表 1 PPE 在非催化及磷酸催化条件下的初次裂解反应能垒

Table 1 Energy barriers of primary pyrolysis reactions of PPE under non-catalytic and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-catalyzed pyrolysis conditions

催化条件	逆烯反应	Maccoll 消除反应	协同断裂 3 反应	C <sub>β</sub> -O 均裂反应	C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub> 均裂反应
非催化	233.6	259.1	—	298.2	325.3
磷酸催化	208.0	249.4	180.7	309.0	339.5

kJ/mol

$C_{\beta}$ —O 键均裂反应的能垒变化与图 1 中  $C_{\beta}$ —O 键键长的变化不符,可能是  $H_3PO_4$  与 PPE 之间的 H 键所致,使  $C_{\beta}$ —O 键较难发生均裂反应。均裂反应的能垒比协同

断裂方式中能垒最高的 Maccoll 消除反应高 59.6、90.1 kJ/mol,与协同断裂反应相比无竞争性,因此后续研究不再考虑基于均裂反应的后续裂解反应路径。

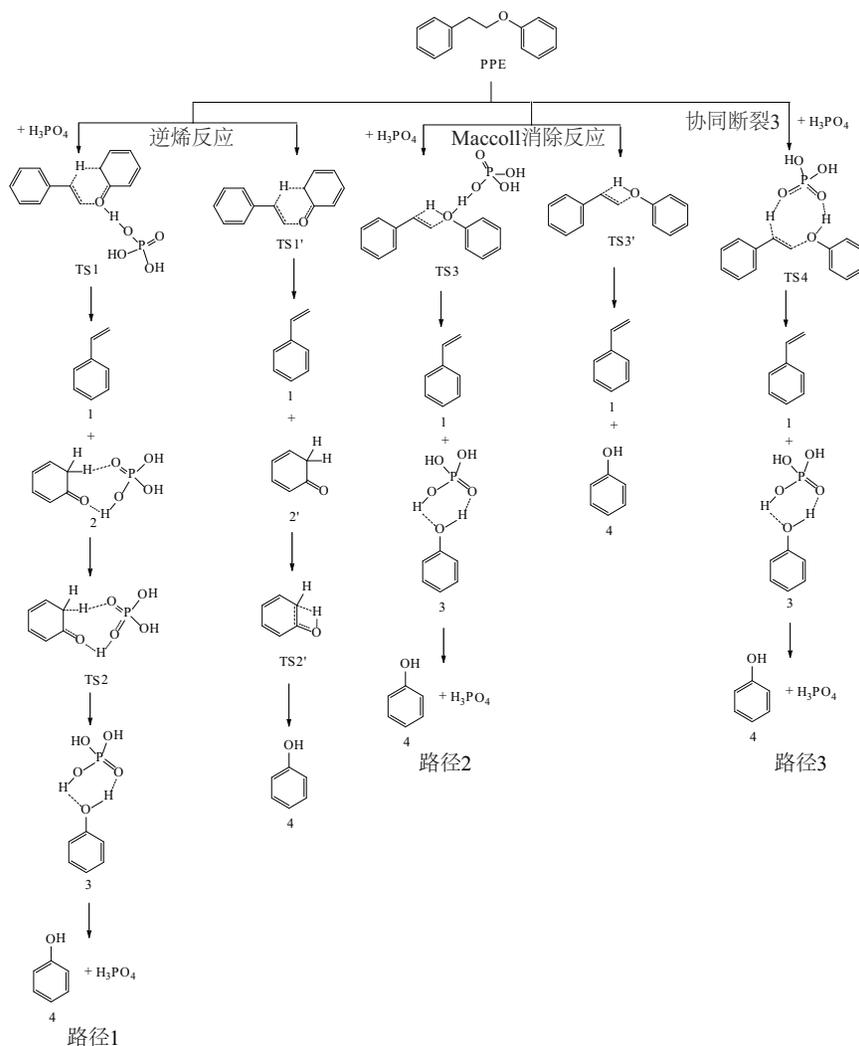


图 2 PPE 在非催化及磷酸催化热解条件下的协同断裂反应

Fig. 2 Concerted decomposition reactions of PPE under non-catalytic and  $H_3PO_4$ -catalyzed pyrolysis conditions

## 2.2 磷酸催化热解 PPE 的后续反应路径

在磷酸催化作用下, PPE 主要发生协同断裂反应,其后续裂解反应路径及反应势能分别如图 2、图 3 所示,该过程所涉及的所有过渡态及重要中间体的结构如图 4 所示。由图 3 可知,  $H_3PO_4$  与 PPE 通过氢键作用形成复合物  $H_3PO_4$ -PPE, 释放热量 58.6 kJ/mol, 复合物  $H_3PO_4$ -PPE 继续发生后续裂解反应。

路径 1 是基于逆烯反应机理的后续裂解路径,复合物  $H_3PO_4$ -PPE 通过六元环过渡态 TS1 发生逆烯反应生成产物 1 (苯乙烯) 和中间体 2, 该步的反应能垒为 208.0 kJ/mol。而在非催化作用下, PPE 经六元环过渡

态 TS1' 生成产物 1 (苯乙烯) 和中间体 2', 其能垒为 233.6 kJ/mol, 比磷酸催化下的能垒高 25.6 kJ/mol。如图 2 和图 4 所示, 中间体 2 是磷酸与中间体 2' 的复合物, 两者靠分子间氢键连接, 磷酸  $P=O$  双键的 O 原子及羟基上的 H 原子分别与中间体 2' 苯环上的 H 原子及 O 原子形成氢键, 氢键键长分别为 0.2114 和 0.1544 nm。易发生磷酸与中间体 2' 之间的氢转移反应生成中间体 3, 该步的反应能垒只有 14.2 kJ/mol。在该过程中, 磷酸  $P=O$  双键的 O 原子结合苯环上多余的 H 原子形成羟基, 而苯环 O 原子接受磷酸羟基上的 H 原子形成酚羟基, 磷酸羟基失去 H 原子形成新的  $P=O$  双键, 最后

生成中间体 3,它是产物 4(苯酚)与磷酸靠氢键结合的复合物。而在非催化条件下,中间体 2'通过四元环过渡态 TS2'发生分子内氢转移反应生成产物 4(苯酚),该步的反应能垒为 206.5 kJ/mol,远远高于磷酸催化的反应能垒,这可能是八元环过渡态 TS2 的空间位阻效应小于四元环过渡态 TS2'。最后,中间体 3 发生磷酸脱附得到产物 4(苯酚),该过程需吸收热量 62.4 kJ/mol。从整条路径分析,磷酸可降低路径 1 中每一步反应的能量,促进 PPE 发生逆烯反应生成产物 1(苯乙烯)和 4(苯酚)。

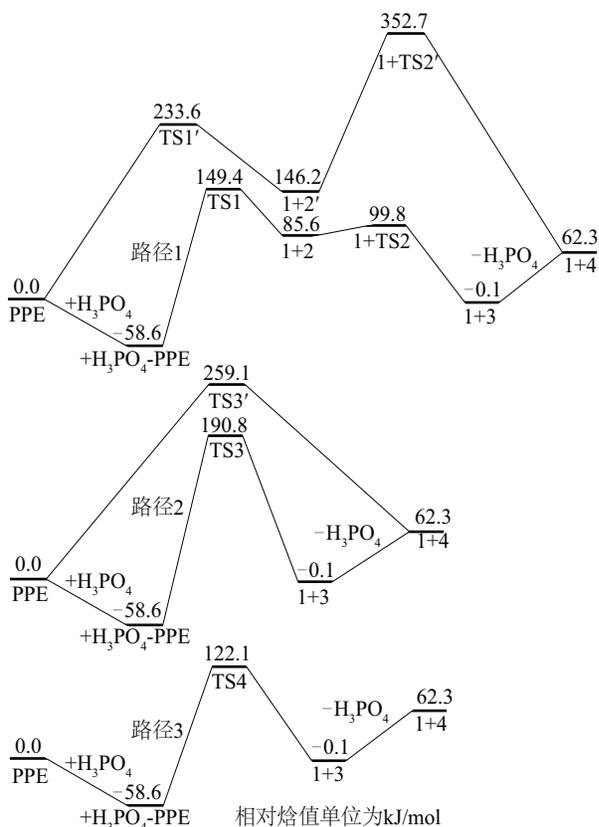


图3 非催化及磷酸催化热解条件下 PPE 的协同断裂反应势能图

Fig. 3 Potential energy profile along concerted decomposition reaction pathways of PPE under non-catalytic and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -catalyzed pyrolysis conditions

路径 2 是基于 Maccoll 消除反应机理的后续裂解路径,复合物  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -PPE 通过四元环过渡态 TS3 发生 Maccoll 消除反应,生成产物 1(苯乙烯)和中间体 3,该步的能垒为 249.4 kJ/mol;在非催化作用下,PPE 经历过渡态 TS3' 生成产物 1(苯乙烯)和 4(苯酚)的能垒为 259.1 kJ/mol,比磷酸催化作用下的能垒高 9.7 kJ/mol。中间体 3 结合

的磷酸会进一步发生脱附生成产物 4(苯酚)。从整条路径分析,磷酸也可促进 PPE 发生 Maccoll 消除反应生成产物 1(苯乙烯)和 4(苯酚)。由图 3 可知,路径 1 的反应能垒低于路径 2 的反应能垒,因此在热解过程中路径 1 优于路径 2。

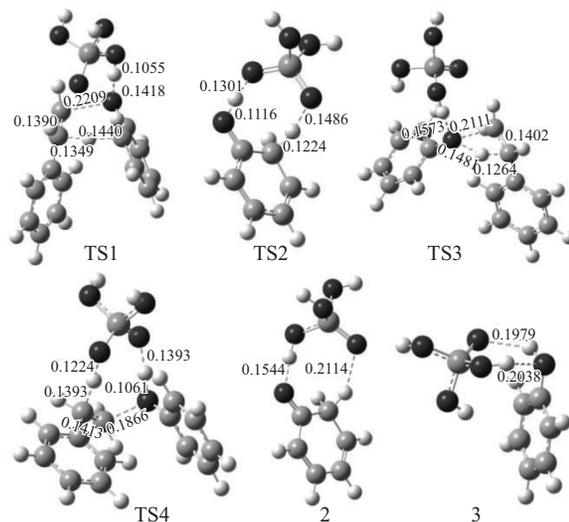


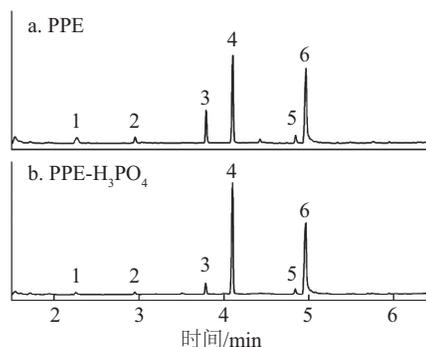
图4 磷酸催化 PPE 热解过程所涉及的过渡态及中间体的几何优化构型(单位: nm)

Fig. 4 Optimized geometries of transition states and intermediates in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -catalyzed pyrolysis process of PPE (unit: nm)

路径 3 是磷酸催化作用下 PPE 独特的协同断裂反应路径,复合物  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -PPE 通过八元环过渡态 TS4 发生 PPE 与磷酸之间的氢转移反应,生成产物 1(苯乙烯)和中间体 3,该步的反应能垒为 180.7 kJ/mol。如图 4 所示,在该过程中,PPE 的  $\text{C}_\alpha$  位 H 原子转移至磷酸的  $\text{P}=\text{O}$  双键的 O 原子上,而磷酸羟基上的 H 原子转移至 PPE 的醚键 O 原子上,同时  $\text{C}_\beta$ -O 键伸长至 0.1866 nm 并断裂,  $\text{C}_\alpha$ - $\text{C}_\beta$  键缩短至 0.1413 nm 形成双键。与路径 1 和 2 相比,路径 3 的能垒远低于过渡态 TS1 和 TS3 的能垒。比较图 4 中 TS1、TS3、TS4 的几何构型可发现,在过渡态 TS4 中磷酸与 PPE 发生了分子间氢转移反应,而在过渡态 TS1 和 TS3 中磷酸分子只与 PPE 通过氢键方式结合,并未参与 PPE 的氢转移反应,且过渡态 TS4 是八元环过渡态,其空间位阻小于六元环过渡态 TS1 和四元环过渡态 TS3。最后,中间体 3 发生磷酸脱附生成产物 4(苯酚)。与路径 1 和 2 相比,路径 3 的反应能垒最低,因此在磷酸催化作用下 PPE 更易通过路径 3 发生热解反应,生成产物 1(苯乙烯)和 4(苯酚)。

### 2.3 Py-GC/MS 实验验证

为验证上述理论计算结果的正确性,对 PPE 分别进行非催化及磷酸催化条件下的热解实验。其热解产物离子总图如图 5 所示,相对峰面积(含量)如表 2 所示。由表 2 可知,在磷酸催化作用下,苯乙烯和苯酚的相对含量有所升高,而乙苯、甲苯、苯甲醛和苯的相对含量降低。在这些产物中,苯乙烯主要由 PPE 的协同断裂反应生成,而乙苯、甲苯、苯甲醛和苯均由 PPE 的  $C_{\beta}-O$  键、 $C_{\alpha}-C_{\beta}$  键均裂反应生成<sup>[21]</sup>,表明在磷酸催化作用下可促进 PPE 的协同断裂反应,抑制 PPE 的均裂反应,因此实验结果与计算结果一致。



1. 苯 2. 甲苯 3. 乙苯 4. 苯乙烯 5. 苯甲醛 6. 苯酚

图 5 PPE 在非催化及磷酸催化条件下热解产物离子总图

Fig. 5 Total ion chromatograms from non-catalytic and  $H_3PO_4$ -catalyzed pyrolysis of PPE

综上所述,磷酸能促进木质素模型化合物 PPE 的热解,这与左宋林等<sup>[13]</sup>的研究结果相符。在磷酸催化

表 2 PPE 在非催化及磷酸催化条件下的热解产物相对峰面积(%)

Table 2 Identified pyrolytic products and their peak area values from non-catalytic and  $H_3PO_4$ -catalyzed pyrolysis of PPE(%)

催化条件	苯	甲苯	乙苯	苯乙烯	苯甲醛	苯酚
PPE	5.07	3.00	11.76	34.44	3.21	42.52
$H_3PO_4$ -PPE	1.44	1.13	4.14	43.87	2.47	46.95

## 3 结 论

对采用 DFT 方法和 Py-GC/MS 实验相结合的方法对磷酸催化热解木质素模型化合物 PPE 的反应机理进行研究。计算结果表明,在磷酸催化作用下,磷酸与 PPE 之间形成氢键生成复合物  $H_3PO_4$ -PPE,使 PPE 的  $C_{\beta}-O$ 、 $C_{\alpha}-C_{\beta}$  键键长和二面角发生变化,从而影响 PPE 的热解反应。与非催化作用相比,磷酸会促进协同断裂反应(逆烯反应和 Maccoll 消除反应)的发生,抑制  $C_{\beta}-O$ 、 $C_{\alpha}-C_{\beta}$  键均裂反应的发生。同时,磷酸的参与会促进一种新的协同断裂反应(协同

热解过程中,磷酸与 PPE 之间会通过氢键结合,从而改变 PPE 的空间构型,通过二面角的旋转减小磷酸与 PPE 发生协同断裂反应时的空间位阻,进而对其初步热解反应路径产生影响。在非催化热解过程中,PPE 只能发生分子内的氢转移反应,而磷酸的参与丰富了 PPE 的热解反应路径,PPE 的醚键 O 原子和  $C_{\alpha}$  位的氢原子分别与磷酸的羟基 H 原子及  $P=O$  双键的 O 原子发生分子间氢转移反应,在此过程中,磷酸起到氢传递的作用。分子间氢转移反应的空间位阻效应比与分子内氢转移反应小,因此协同断裂反应路径 3 更容易发生。在磷酸催化作用下,上述 3 条协同断裂反应路径的反应活性顺序依次为路径 3>路径 1>路径 2,有利于产物苯酚和苯乙烯的生成,其中,含有不饱和双键的苯乙烯易发生聚合反应,生成大分子化合物和焦炭<sup>[23]</sup>,由此推测磷酸的加入也会焦炭的生成,这与 Nowakowski 等<sup>[8]</sup>的研究结果一致。在磷酸催化作用下,PPE 发生协同断裂反应的能垒远低于均裂反应的能垒,其热解产物分布也有明显变化;基于此可判断,在木质素热解过程中,添加磷酸可调控热解反应过程,促进协同断裂反应的发生,同时抑制均裂反应的发生。本研究采用 DFT 方法研究从微观层面揭示磷酸催化热解木质素模型化合物的反应机理,从而初步了解木质素的酸催化热解反应机理,在今后研究中将继续针对不同酸催化剂以及不同木质素模型化合物,全面分析酸催化剂对木质素热解反应路径和产物的影响,获得酸催化热解木质素的一般规律。

断裂 3) 发生,且其反应能垒低于逆烯反应中和 Maccoll 消除反应,在热解过程中更容易发生。

基于上述催化效果,产物苯酚和苯乙烯的生成能垒均显著降低。实验结果也证明磷酸可促进 PPE 发生协同断裂反应生成产物苯乙烯和苯酚,同时抑制 PPE 发生均裂反应生成产物乙苯、甲苯等。

### [参考文献]

- [1] BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. Biomass and bioenergy, 2012, 38: 68-94.

- [2] JACOBSON K, MAHERIA K C, DALAI A K. Bio-oil valorization: a review [J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2013, 23: 91-106.
- [3] DONG C Q, ZHANG Z F, LU Q, et al. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood [J]. *Energy conversion and management*, 2012, 57: 49-59.
- [4] ZAKZESKI J, BRUIJNINCX 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.
- [5] AZADI P, INDERWILDI O R, FARNOOD R, et al. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: a critical review [J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2013, 21: 506-523.
- [6] 周强, 王秀文, 沈德魁. Klason 法木质素慢速热解特性及其动力学机理研究 [J]. *太阳能学报*, 2016, 37(9): 2236-2242.
- ZHOU Q, WANG X W, SHEN D K. Thermal decomposition of Klason lignin from different biomass by TG-FTIR [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2016, 37(9): 2236-2242.
- [7] PECHA B, ARAUZO P, GARCIA-PEREZ M. Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2015, 114: 127-137.
- [8] NOWAKOWSKI D J, WOODBRIDGE C R, JONES J M. Phosphorus catalysis in the pyrolysis behaviour of biomass [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2008, 83(2): 197-204.
- [9] MONTI A, DI VIRGILIO N, VENTURI G. Mineral composition and ash content of six major energy crops [J]. *Biomass and bioenergy*, 2008, 32(3): 216-223.
- [10] ZUO S L, XIAO Z L, YANG J X. Evolution of gaseous products from biomass pyrolysis in the presence of phosphoric acid [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2012, 95: 236-240.
- [11] ZHANG Z B, LU Q, YE X N, et al. Selective production of levoglucosenone from catalytic fast pyrolysis of biomass mechanically mixed with solid phosphoric acid catalysts [J]. *Bioenergy research*, 2015, 8(3): 1263-1274.
- [12] DOBELE G, DIZHBITE T, ROSSINSKAJA G, et al. Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis: a promising method for obtaining 1, 6-anhydrosaccharides in high yields [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2003, 68-69: 197-211.
- [13] 左宋林, 江小华. 磷酸催化竹材炭化的 FT-IR 分析 [J]. *林产化学与工业*, 2005, 25(4): 21-25.
- ZUO S L, JIANG X H. FT-IR analysis of carbonized bamboo catalyzed by phosphoric acid [J]. *Chemistry and industry of forest products*, 2005, 25(4): 21-25.
- [14] LU Q, ZHANG Y, DONG C Q, et al. The mechanism for the formation of levoglucosenone during pyrolysis of  $\beta$ -D-glucopyranose and cellobiose: a density functional theory study [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2014, 110: 34-43.
- [15] 黄金保, 吴隆琴, 童红, 等. 半纤维素模型化合物热解机理的理论研究 [J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(8): 911-920.
- HUANG J B, WU L Q, TONG H, et al. Theoretical study on thermal degradation mechanism of hemicellulose model compound [J]. *Journal of fuel chemistry and technology*, 2016, 44(8): 911-920.
- [16] JIANG X Y, LU Q, YE X N, et al. Experimental and theoretical studies on the pyrolysis mechanism of  $\beta$ -1-type lignin dimer model compound [J]. *Bio Resources*, 2016, 11(3): 6232-6243.
- [17] 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.
- ZHANG Y, JIANG X Y, WANG X H, et al. Study on pyrolysis mechanism of lignin dimer model with  $\beta$ -O—4 linkage [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2015, 36(2): 265-273.
- [18] 蒋晓燕, 陈晨, 董晓晨, 等.  $\alpha$ ,  $\beta$ -双醚型木质素三聚体模化物热解机理模拟计算 [J]. *农业工程学报*, 2015, 31(16): 229-234.
- JIANG X Y, CHEN C, DONG X C, 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.
- [19] FRISCH M J, SCHLEGEL H B, SCUSERIA G E, et al. Gaussian 09 [CP/DK]. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [20] ELDER T, BESTE A. Density functional theory study of the concerted pyrolysis mechanism for lignin models [J]. *Energy & fuels*, 2014, 28(8): 5229-5235.
- [21] HUANG X L, LIU C, HUANG J B, et al. Theory studies on pyrolysis mechanism of phenethyl phenyl ether [J]. *Computational and theoretical chemistry*,

- 2011, 976(1-3): 51-59.
- [22] 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.
- [23] NAKAMURA T, KAWAMOTO H, SAKA S. Condensation reactions of some lignin related compounds at relatively low pyrolysis temperature[J]. *Journal of wood chemistry and technology*, 2007, 27(2): 121-133.

## MECHANISM STUDY ON PYROLYSIS OF LIGNIN MODEL COMPOUND CATALYZED BY PHOSPHORIC ACID

Jiang Xiaoyan<sup>1</sup>, Lu Qiang<sup>1</sup>, Chu Huaqiang<sup>2</sup>, Hu Bin<sup>1</sup>, Liu Ji<sup>1</sup>, Dong Changqing<sup>1</sup>

(1. *National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*; 2. *School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China*)

**Abstract:** Density functional theory calculations and Py- GC/MS (pyrolysis- gas chromatography/mass spectrometry) experiments are conducted to reveal the influence of phosphoric acid on the pyrolysis process of  $\beta$ -O-4 type lignin dimer model compound phenethyl phenyl ether (PPE). The calculation results indicate that phosphoric acid will combine with PPE through hydrogen bond to form  $H_3PO_4$ -PPE complex and affect its pyrolysis reactions. In the non-catalytic pyrolysis process, PPE mainly decomposes through  $C_\beta$ -O bond and  $C_\alpha$ - $C_\beta$  bond homolytic reactions and concerted decomposition reactions (retro-ene fragmentation and Maccoll elimination reactions). Under the  $H_3PO_4$ -catalyzed pyrolysis condition, the energy barriers of  $C_\beta$ -O bond and  $C_\alpha$ - $C_\beta$  bond homolytic reactions will increase, while the energy barriers of the above two concerted decomposition reactions will decrease. Simultaneously, a unique concerted decomposition reaction will occur, which is superior to  $C_\beta$ -O bond and  $C_\alpha$ - $C_\beta$  bond homolytic reactions, retro-ene fragmentation reaction and Maccoll elimination reaction. The experimental results verify that phosphoric acid can promote the concerted decomposition reactions of PPE while inhibit the homolytic reactions, which agrees well with the calculation results.

**Keywords:** phosphoric acid; lignin; pyrolysis; catalytic reaction mechanism; density functional theory