

# $\alpha,\beta$ -双醚型木质素三聚体模型化合物热解机理模拟计算

蒋晓燕, 陈 晨, 董晓晨, 陆 强<sup>\*</sup>, 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:** 为了解木质素三聚体的热解机理, 采用密度泛函理论方法, 对同时含有  $\beta$ -O-4 和  $\alpha$ -O-4 连接的木质素三聚体模型化合物 (4-(1,2-二苯氧基)-丙基苯酚) 的热解过程进行了理论计算研究, 分析了三聚体中  $\alpha$ -O-4 和  $\beta$ -O-4 醚键断裂的相互影响, 以及三聚体的整体热解反应机理和产物形成途径。计算结果表明,  $C_{\alpha}$ -O 均裂是三聚体初步热解的最主要反应,  $C_{\beta}$ -O 和  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$  均裂则是竞争反应。三聚体的  $\alpha$ -O-4 和  $\beta$ -O-4 醚键在初步热解过程中的相互影响作用很小; 但是在后续热解过程中,  $\alpha$ -O-4( $\beta$ -O-4)醚键断裂产物继续发生  $\beta$ -O-4( $\alpha$ -O-4)醚键断裂的解离能却显著降低。基于  $C_{\alpha}$ -O 均裂反应的热解产物主要有苯酚、4-丙烯基苯酚、4-烯丙基苯酚和含双键的二聚体 (大分子产物的前驱物) 等; 基于  $C_{\beta}$ -O 均裂反应的热解产物主要有苯酚、4-丙烯基苯酚和 4-丙基苯酚等; 基于  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$  均裂反应的热解产物主要有苯乙醚、4-羟基苯甲醛、苯、4-甲基苯酚和苯酚等。该文的研究结果将为深入了解木质素的热解机理提供理论依据。

**关键词:** 木质素; 热解; 生物质;  $\beta$ -O-4 连接;  $\alpha$ -O-4 连接; 密度泛函理论

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.16.030

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-16-0229-06

蒋晓燕, 陈 晨, 董晓晨, 陆 强, 董长青.  $\alpha,\beta$ -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. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.16.030 http://www.tcsae.org

Jiang Xiaoyan, Chen Chen, Dong Xiaochen, Lu Qiang, Dong Changqing. Computational study on pyrolysis mechanism of an  $\alpha,\beta$ -diether-type lignin trimer model compound[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(16): 229—234. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.16.030 http://www.tcsae.org

## 0 引 言

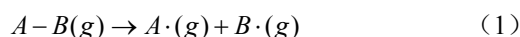
生物质资源作为一种可再生的清洁能源, 其开发利用有望有效解决化石能源枯竭以及环境恶化等问题<sup>[1-2]</sup>, 热解是实现其高效转化的重要途径<sup>[3]</sup>。木质素是生物质的重要组成之一, 也是自然界中天然芳香族化合物的重要来源<sup>[4-5]</sup>, 其热解过程中会生成多种高附加值的酚类衍生物<sup>[6]</sup>。现有的热解技术, 尚未实现对酚类衍生物的选择性调控, 为开发高效的木质素选择性热解技术, 必须首先深入了解木质素的热解机理及产物的形成途径。木质素结构复杂, 是由 3 种基本结构单元, 愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和对羟基丙烷<sup>[7]</sup>, 通过醚键和 C-C 键形式连接在一起形成具有三维空间网状结构的高分子聚合物。不同来源的木质素的醚键和 C-C 键的连接方式不同, 主要有  $\beta$ -O-4、 $\alpha$ -O-4、4-O-5、 $\beta$ -5、5-5、 $\beta$ -1 等连接方式, 其中  $\beta$ -O-4 是最主要的连接方式<sup>[8-9]</sup>。由于木质素结构的复杂性, 一般只能采用合适的模型化合物, 来研究其微

观热解机理; 目前, 国内外学者已经针对多种木质素单体和二聚体模型化合物, 开展了热解机理的研究<sup>[10-14]</sup>, 多数研究结果都表明均裂是主要的木质素热解反应机理<sup>[15-16]</sup>。然而, 对于三聚体及以上的模型化合物, 受计算资源与时间等限制, 目前还鲜有研究。实际上, 木质素复杂结构单元上不同的连接形式可能存在相互影响, 从而影响木质素的整体热解机理, 因此有必要探究具有 2 种以上连接形式的木质素模型化合物的热解机理。基于此, 本文采用了同时具有  $\beta$ -O-4 和  $\alpha$ -O-4 连接的三聚体模型化合物, 4-(1,2-二苯氧基)-丙基苯酚, 通过密度泛函理论方法, 探究  $\alpha$ -O-4 和  $\beta$ -O-4 醚键的相互影响, 及其整体热解反应机理和产物形成途径。

## 1 计算方法

本文所有计算均在 Gaussian 09<sup>[17]</sup>软件中进行, 计算条件为 298.15 K 和 1 atm, 采用的方法和基组为 M06-2X/6-31++G(d,p)。裂解过程中的反应物、中间体、过渡态、产物均经过几何结构的完全优化, 再经过同一理论水平上的频率计算获得其热力学参数; 在频率分析过程中, 确认反应物、中间体以及产物没有虚频, 确认过渡态有唯一虚频, 并用 IRC 计算进一步验证过渡态的准确性。本研究所用的热力学参数是经过零点振动能 (zero-point energy, ZPE) 校正<sup>[18]</sup>后的焓值。

下文讨论中所涉及的物理量是反应 (1) 的焓变<sup>[19]</sup>,



收稿日期: 2015-03-10 修订日期: 2015-07-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51276062); 国家火炬计划 (2013GH561645); 中央高校基本科研业务费 (2014ZD17) 联合资助

作者简介: 蒋晓燕, 女, 江苏江阴人, 博士生, 主要从事生物质高效热解机理研究。北京 华北电力大学可再生能源学院, 102206。

Email: jiangxy90@126.com。

\*通信作者: 陆 强, 男, 江苏江阴人, 博士, 副教授, 主要从事生物质高效热解转化研究。北京 华北电力大学可再生能源学院, 102206。

Email: qianglu@mail.ustc.edu.cn。

对上述反应的键解离能计算公式如下:

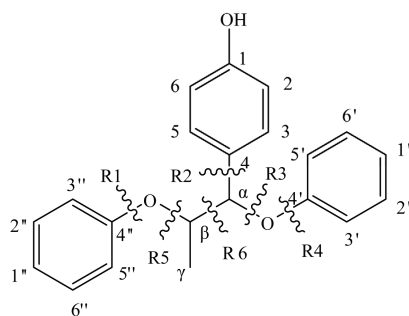
$$\Delta H = H(A\cdot) + H(B\cdot) - H(A-B) \quad (2)$$

式中:  $\Delta H$  表示键解离能,  $H(A-B)$ ,  $H(A\cdot)$  和  $H(B\cdot)$  分别表示分子及其均裂生成的自由基的焓值, 以上能量均考虑了零点能校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 木质素三聚体模型化合物的初步热解机理

根据 Beste 等<sup>[20-21]</sup>、Huang 等<sup>[22]</sup>及王华静等<sup>[19]</sup>学者的研究, 全面考虑了木质素三聚体模型化合物(I1)所有可能的 6 种初步均裂方式, 其具体的断键形式及对应的键解离能分别如图 1 及表 1 所示。其中, R1 路径是  $C_4-O$  键的均裂, R2 路径是  $C_\alpha-C_4$  键的均裂, R3 路径是  $C_\alpha-O$  键的均裂, R4 路径是  $C_4-O$  键的均裂, R5 路径是  $C_\beta-O$  键的均裂, R6 路径是  $C_\alpha-C_\beta$  键的均裂。由表 1 可知, 这 6 种均裂方式的键解离能由低到高的顺序依次为  $R3 < R5 < R6 < R2 < R1 < R4$ , 即  $C_\alpha-O$  的键解离能最低 (250.6 kJ/mol), 其次是  $C_\beta-O$  的键解离能 (286.9 kJ/mol) 和  $C_\alpha-C_\beta$  的键解离能 (300.5 kJ/mol), 其余路径的键解离能都在 400 kJ/mol 以上, 因此,  $C_\alpha-O$  键均裂是三聚体热解初期最主要的反应, 而  $C_\beta-O$  和  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂是 2 条主要的竞争反应。Huang 等<sup>[22]</sup>及王华静等<sup>[19]</sup>学者在探究木质素二聚体模型化合物的热解机理的过程中发现,  $C_\beta-O$  键较  $C_\alpha-C_\beta$  键更易发生均裂, 而与苯环直接相连的 C-C 键 (R2) 和 C-O 键 (R1、R4) 均很难断裂, 这与本文三聚体的计算结果相一致; 而且 Parthasarathi 等<sup>[23]</sup>和 Kim 等<sup>[24]</sup>在对不同类型的木质素模型化合物的键解离能的计算中也发现,  $C_\alpha-O$  键解离能均小于  $C_\beta-O$  键解离能。



注: R1-R6 为 6 种化学键均裂形式。

Note: R1-R6 are six homolytic cleavage ways.

图 1 木质素三聚体模型化合物 I1 的化学键均裂形式  
Fig.1 Homolytic cleavage ways of lignin trimer model compound I1

表 1 木质素三聚体模型化合物 I1 化学键均裂的键解离能  
Table 1 Bond dissociation energies (BDEs) of major bonds in lignin trimer model compound I1

化学键 Bond	键解离能 BDE/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	化学键 Bond	键解离能 BDE/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
R1 ( $C_4-O$ )	426.7	R4 ( $C_4-O$ )	427.0
R2 ( $C_\alpha-C_4$ )	424.7	R5 ( $C_\beta-O$ )	286.9
R3 ( $C_\alpha-O$ )	250.6	R6 ( $C_\alpha-C_\beta$ )	300.5

### 2.2 木质素三聚体 $\alpha-O-4$ 和 $\beta-O-4$ 醚键断裂的相互影响

$\alpha-O-4$  和  $\beta-O-4$  醚键是木质素连接方式中较不稳定的结构<sup>[25]</sup>, 因此在热解过程中会首先发生均裂, 形成自由基。由表 1 可知, 三聚体模型化合物 (I1) 的  $C_\alpha-O$  键解离能为 250.6 kJ/mol, 而  $C_\beta-O$  键解离能为 286.9 kJ/mol。为探究三聚体中  $\alpha-O-4$  和  $\beta-O-4$  醚键同时存在时是否会相互影响各自的均裂, 分别计算了含有这 2 种连接形式的木质素二聚体模型化合物的醚键解离能; 如图 2 所示,  $\alpha-O-4$  型二聚体模型化合物 (4-(1-苯氧基)-丙基苯酚) 的  $C_\alpha-O$  键解离能为 247.2 kJ/mol,  $\beta-O-4$  型二聚体模型化合物 (4-(2-苯氧基)-丙基苯酚) 的  $C_\beta-O$  键解离能为 293.2 kJ/mol。计算结果表明, 该三聚体中  $C_\alpha-O$ 、 $C_\beta-O$  键解离能与二聚体中对应的键解离能相差很小, 说明该三聚体初步热解过程中  $\alpha-O-4$  和  $\beta-O-4$  醚键的相互影响作用很小。

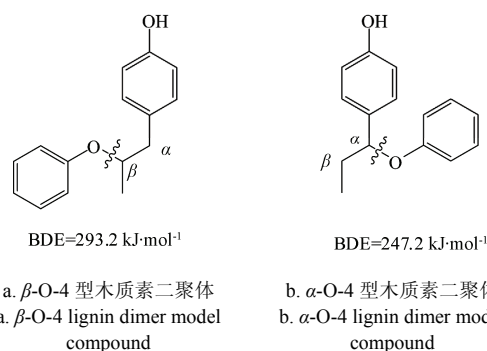


图 2  $\beta-O-4$  型木质素二聚体、 $\alpha-O-4$  型木质素二聚体的  $C_\alpha-O$ 、 $C_\beta-O$  键解离能

Fig.2 BDEs of  $C_\alpha-O$  and  $C_\beta-O$  linkages of  $\beta-O-4$  lignin dimer model compound,  $\alpha-O-4$  lignin dimer model compound

### 2.3 木质素三聚体模型化合物的整体热解机理

#### 2.3.1 基于 $C_\alpha-O$ 均裂机理的反应路径

根据上述计算,  $C_\alpha-O$  的键解离能最低, 因此  $C_\alpha-O$  键均裂是该三聚体最主要的热解方式, 其可能的后续反应路径及对应的反应势能如图 3 所示。

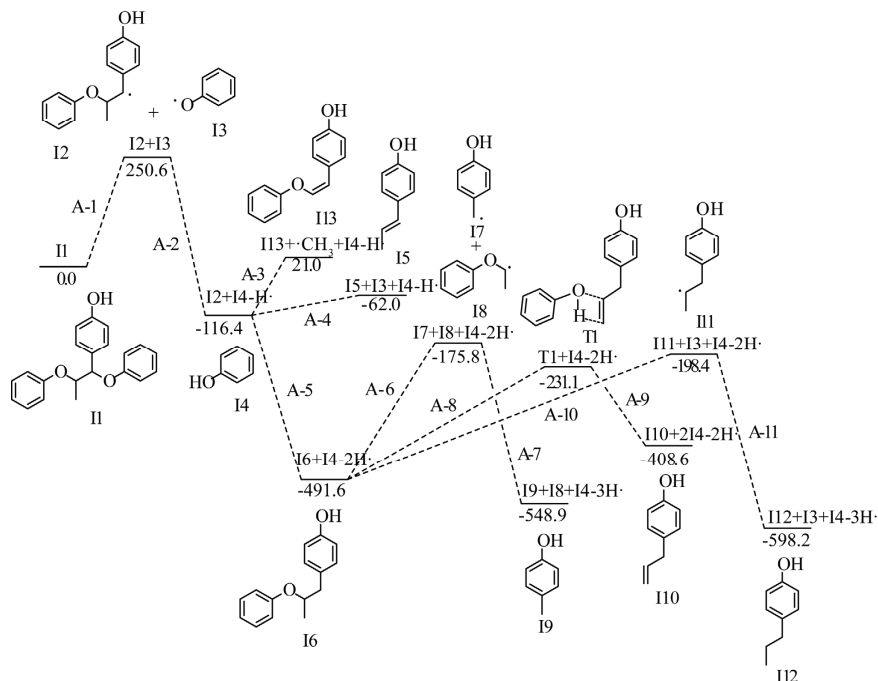
三聚体 I1 通过  $C_\alpha-O$  键均裂, 生成自由基 I2 和自由基 I3, 该步的反应焓变为 250.6 kJ/mol。自由基 I3 易与裂解产物中的氢原子发生偶合反应, 生成产物 I4 (苯酚), 这是一个放热反应, 焓变为 -367.0 kJ/mol。自由基 I2 的  $C_\beta-O$  键发生均裂, 得到产物 I5 (4-丙烯基苯酚) 和自由基 I3, 该步的焓变为 54.4 kJ/mol, 自由基 I3 可进一步结合裂解产物中的氢原子, 生成产物 I4 (苯酚)。相较于图 2、图 1 中  $\beta-O-4$  型二聚体模型物和三聚体模型物的  $C_\beta-O$  键解离能 (293.2、286.9 kJ/mol), 此步中  $C_\beta-O$  键的均裂解离能 (54.4 kJ/mol) 远低于上述 2 种情况, 这说明在同时具有  $\alpha-O-4$  和  $\beta-O-4$  连接的三聚体模型物中,  $\alpha-O-4$  醚键结构虽不能直接降低  $\beta-O-4$  醚键解离能, 但是在热解过程中,  $\alpha-O-4$  醚键断裂产物继续发生  $\beta-O-4$  醚键断裂的解离能显著降低。自由基 I2 也可发生  $C_\beta-C_\gamma$  键均裂反应, 生成带有双键的二聚体化合物 I13 (4-(2-苯氧基)-乙烯基苯酚) 和甲基, 该步的焓变为 137.4 kJ/mol。由于该二聚体具有双键, 可进一步发生聚合反应, 一般认为该类物质是热解过程中大分子产物的主要前驱物<sup>[26-27]</sup>。

自由基 I2 除了可发生  $C_\beta-O$  键和  $C_\beta-C_\gamma$  键的均裂反应, 也可以先与裂解产物中的氢原子发生偶合反应, 生成中间体 I6 (4-(2-苯氧基)-丙基苯酚), 这是一个放热反应, 焓变为  $-375.2 \text{ kJ/mol}$ 。中间体 I6 (4-(2-苯氧基)-丙基苯酚) 又有 3 条可能的后续反应路径。在路径 1 中, 中间体 I6 (4-(2-苯氧基)-丙基苯酚) 的  $C_\alpha-C_\beta$  键发生均裂反应, 生成自由基 I7 和自由基 I8, 该步的焓变为  $315.8 \text{ kJ/mol}$ , 自由基 I7 和 I8 再结合裂解产物中的氢原子, 生成产物 I23 (苯乙醚) 和 I9 (4-甲基苯酚)。在路径 2 中, 中间体 I6 (4-(2-苯氧基)-丙基苯酚) 经过一个四元环过渡态 T1, 生成产物 I4 (苯酚) 和 I10 (4-烯丙基苯酚), 该步的能垒为  $260.5 \text{ kJ/mol}$ , 这是一个吸热反应。在路径 3 中, 中间体 I6 (4-(2-苯氧基)-丙基苯酚) 的  $C_\beta-O$  键首先发生均裂反应, 生成自由基 I3 和 I11, 该步的焓变为  $293.2 \text{ kJ/mol}$ , 再分别与裂解产物中的氢原子结合, 生成产物 I4 (苯酚) 和 I12 (4-丙基苯酚)。因此, 中间体 I6 (4-(2-苯氧基)-

丙基苯酚) 的 3 条后续反应路径中, 路径 2 较路径 1、路径 3 更易发生。

综上, 通过比较各路径每一步的焓变或反应能垒, 可以推断该三聚体 I1 基于  $C_\alpha-O$  均裂机理的主要产物有 I4 (苯酚)、I5 (4-丙烯基苯酚)、I10 (4-烯丙基苯酚) 等, 还有含双键的二聚体 I13 (4-(2-苯氧基)-乙烯基苯酚, 大分子产物前驱物)。

Watanabe 等<sup>[28]</sup>报道了一个与本研究相似的木质素三聚体 (同时含有  $\alpha-O-4$  和  $\beta-O-4$  这 2 种连接方式), 1-(4-(3,4-二甲氧基苯甲氧基)-3-甲氧基苯基)-2-(2-甲氧基苯氧基)-1-丙醇, 其主要热解产物为愈创木酚、2-甲氧基-4-丙烯基苯酚、3,4-二甲氧基甲苯和 3-甲氧基-4-羟基苯丙酮, 并从热解产物分布推断  $C_\alpha-O$  键均裂是热解初期最主要的反应, 与本文的计算结果 (苯酚、4-丙烯基苯酚和 4-烯丙基苯酚) 基本吻合, 由此可证实本文计算结果的正确性。



注: 数值表示从木质素三聚体 II 出发至第 A-n 步裂解反应的总焓变, 单位:  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Note: The value represents the total enthalpy change of pyrolytic reaction of step (A-n) starting from the dissociation of lignin trimer II, unit:  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

图 3 基于  $C_\alpha-O$  键均裂的反应路径及势能图

Fig.3 Pyrolysis pathways and energy profiles for  $C_\alpha-O$  homolysis of lignin trimer model compound

### 2.3.2 基于 $C_\beta-O$ 均裂机理的反应路径

三聚体 I1 基于  $C_\beta-O$  均裂机理的后续热解反应路径及对应的反应势能如图 4 所示。三聚体 I1 经过  $C_\beta-O$  键均裂, 生成自由基 I14 和自由基 I3, 该步的焓变为  $286.9 \text{ kJ/mol}$ 。自由基 I3 与裂解产物中的氢原子发生偶合反应, 生成产物 I4 (苯酚), 这是一个放热反应, 焓变为  $-367.0 \text{ kJ/mol}$ 。自由基 I14 的  $C_\alpha-O$  键可发生均裂反应, 生成产物 I5 (4-丙烯基苯酚) 和自由基 I3, 该步的焓变为  $18.1 \text{ kJ/mol}$ , 自由基 I3 可进一步结合裂解产物中的氢原子得到产物 I4 (苯酚)。相较于图 2、图 1 中  $\alpha-O-4$  型二聚体模型物和三聚体模型物的  $C_\alpha-O$  键解离能 ( $247.2$ 、 $250.6 \text{ kJ/mol}$ ), 此步中  $C_\alpha-O$  键的均裂解离能 ( $18.1 \text{ kJ/mol}$ ) 远低于上述

2 种情况, 这说明  $\beta-O-4$  醚键结构虽不能直接降低  $\alpha-O-4$  醚键解离能, 但是在热解过程中,  $\beta-O-4$  醚键断裂产物继续发生  $\alpha-O-4$  醚键断裂的解离能显著降低。自由基 I14 也可以先与裂解产物中的氢原子发生偶合反应生成中间体 I15 (4-(1-苯氧基)-丙基苯酚), 这是一个放热反应, 焓变为  $-403.7 \text{ kJ/mol}$ , 随后中间体 I15 (4-(1-苯氧基)-丙基苯酚) 的  $C_\alpha-O$  键发生均裂反应, 生成自由基 I16 和自由基 I3, 该步的焓变为  $247.2 \text{ kJ/mol}$ 。自由基 I16 可结合裂解产物中的氢原子生成产物 I12 (4-丙基苯酚), 该步为放热反应, 焓变为  $-361.5 \text{ kJ/mol}$ ; 也可失去  $C_\beta$  位的氢原子, 得到产物 I5 (4-丙烯基苯酚), 该步的焓变为  $174.6 \text{ kJ/mol}$ 。自由基 I14 除了发生上述 2 种反应, 也可以发生  $C_\alpha-C_4$  键

的均裂反应,生成自由基 I17 和中间体 I18 (1-苯氧基-丙烯),该步的焓变为 161.9 kJ/mol。中间体 I18 (1-苯氧基-丙烯)的 C<sub>4</sub>-O 键进一步发生均裂,生成自由基 I19 和 I20,该步的焓变为 319.7 kJ/mol,再分别结合裂解产物中的氢

原子生成产物丙醛和 I21 (苯)。

综上,通过比较各路径每一步的焓变,可以推断该三聚体 II 基于 C<sub>β</sub>-O 均裂机理的主要产物有 I4 (苯酚)、I5 (4-丙烯基苯酚)、I12 (4-丙基苯酚)。

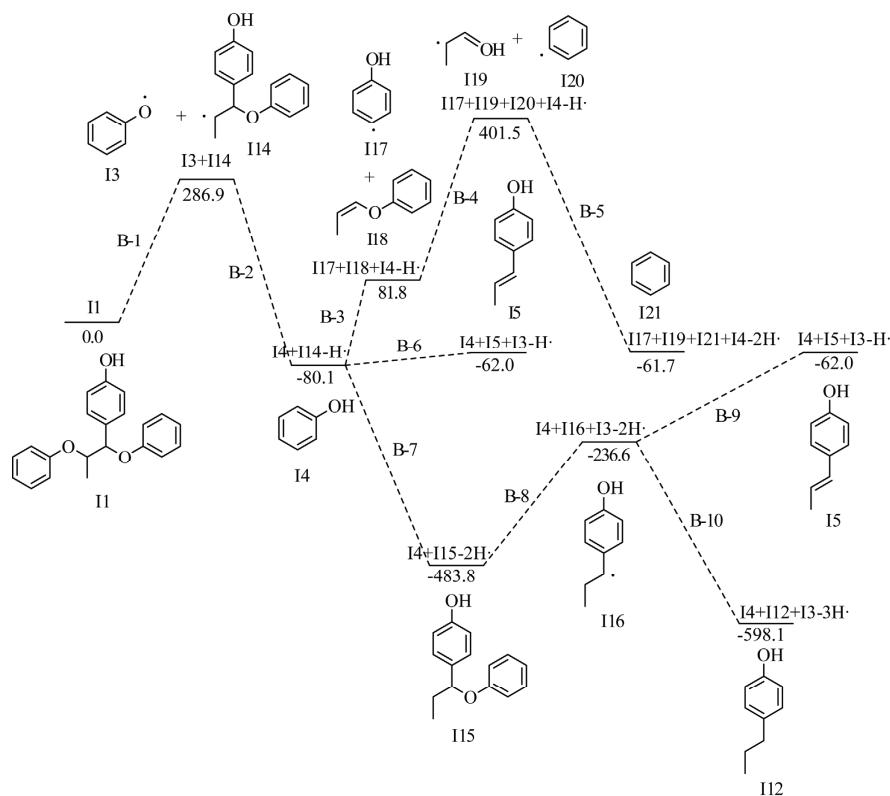


图 4 基于 C<sub>β</sub>-O 键均裂的反应路径及势能图

Fig.4 Pyrolysis pathways and energy profiles for C<sub>β</sub>-O homolysis of lignin trimer model compound

### 2.3.3 基于 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 均裂机理的反应路径

三聚体 II 基于 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 均裂机理的裂解反应路径及对

应的反应势能如图 5 所示。

三聚体 II 经过 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键均裂,生成自由基 I22 和自由

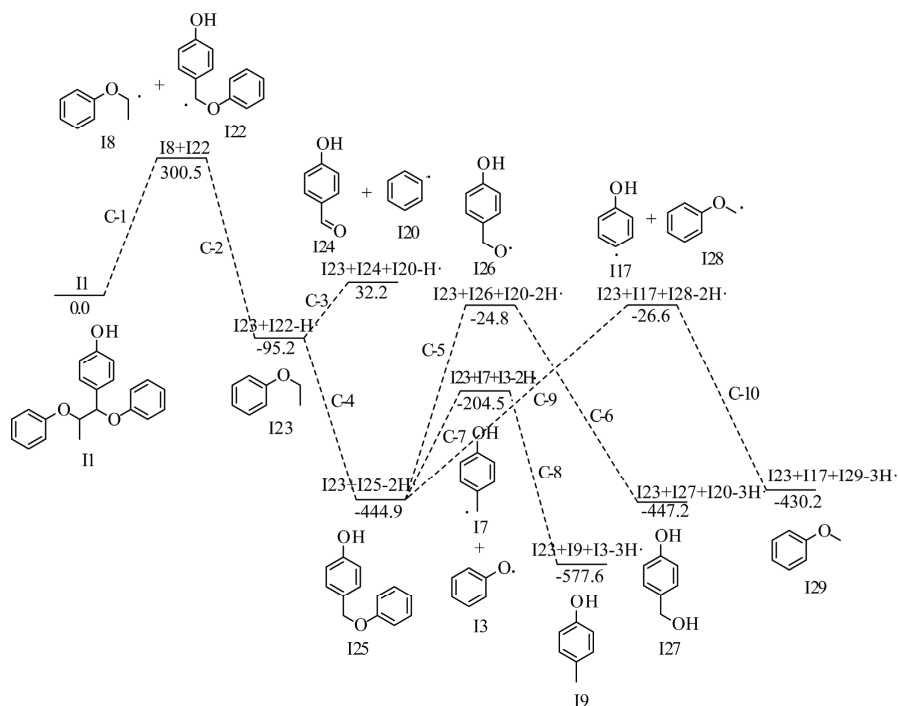


图 5 基于 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键均裂的反应路径及势能图

Fig.5 Pyrolysis pathways and energy profiles for C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> homolysis of lignin trimer model compound

基 I8, 该步的焓变为 300.5 kJ/mol。自由基 I8 首先结合裂解产物中的氢原子得到产物 I23 (苯乙醚), 这是一个放热反应, 焓变为 -395.7 kJ/mol。自由基 I22 的  $C_4-O$  键可发生均裂反应, 生成产物 I24 (4-羟基苯甲醛) 和自由基 I20, 该步的焓变为 127.4 kJ/mol, 自由基 I20 与裂解产物中的氢原子发生偶合反应生成产物 I21 (苯)。自由基 I22 也可以先与裂解产物中的氢原子发生偶合反应, 得到中间体 I25 (4-(苯氧甲基)-苯酚), 该步为放热反应, 焓变为 -349.7 kJ/mol。中间体 I25 (4-(苯氧甲基)-苯酚) 又有 3 条可能的后续裂解路径。在路径 1 中, 中间体 I25 (4-(苯氧甲基)-苯酚) 的  $C_4-O$  键发生均裂, 生成自由基 I26 和 I20, 该步的焓变为 420.1 kJ/mol, 再分别与裂解产物中的氢原子结合, 生成产物 I27 (4-羟基苯甲醇) 和 I21 (苯)。在路径 2 中, 中间体 I25 (4-(苯氧甲基)-苯酚) 的  $C_\alpha-O$  键发生均裂, 生成自由基 I7 和 I3, 该步的焓变为 240.4 kJ/mol, 再分别与裂解产物中的氢原子发生偶合反应, 得到产物 I9 (4-甲基苯酚) 和 I4 (苯酚)。在路径 3 中, 中间体 I25 (4-(苯氧甲基)-苯酚) 的  $C_\alpha-C_4$  键发生均裂, 得到自由基 I17 和 I28, 该步的焓变为 418.3 kJ/mol, 再分别结合裂解产物中的氢原子, 得到产物 I4 (苯酚) 和 I29 (苯甲醚)。

综上, 通过比较各路径每一步的焓变, 可以推断该三聚体 I1 基于  $C_\alpha-C_\beta$  均裂机理的主要产物有 I23 (苯乙醚)、I24 (4-羟基苯甲醛)、I21 (苯)、I9 (4-甲基苯酚) 和 I4 (苯酚) 等。

### 3 结 论

采用密度泛函理论 M06-2X/6-31++G(d,p) 方法, 对同时具有  $\alpha-O-4$  和  $\beta-O-4$  连接的木质素三聚体模型化合物的热解机理进行了理论计算和分析。结果表明:

1) 该木质素三聚体模型物 6 种可能的初步均裂方式的键解离能由低到高依次为  $C_\alpha-O < C_\beta-O < C_\alpha-C_\beta < C_\alpha-C_4 < C_4-O < C_4-O$ , 因此,  $C_\alpha-O$  键均裂是三聚体初步热解过程中最主要的反应方式,  $C_\beta-O$  和  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂则是竞争反应;

2) 该三聚体的  $C_\alpha-O$ 、 $C_\beta-O$  键解离能与二聚体中对应的键解离能相差不大, 表明  $\alpha-O-4$  和  $\beta-O-4$  醚键在初步热解过程中的相互影响作用很小, 但在后续热解过程中, 三聚体  $\alpha-O-4(\beta-O-4)$  醚键断裂产物继续发生  $\beta-O-4(\alpha-O-4)$  醚键断裂的解离能将显著降低。

3) 基于  $C_\alpha-O$  均裂反应的热解产物主要有苯酚、4-丙烯基苯酚、4-烯丙基苯酚和含双键的二聚体, 该二聚体为热解产物中大分子物质的前驱物; 基于  $C_\beta-O$  均裂反应的热解产物主要有苯酚、4-丙烯基苯酚和 4-丙基苯酚等; 基于  $C_\alpha-C_\beta$  均裂反应的热解产物主要有苯乙醚、4-羟基苯甲醛、苯、4-甲基苯酚和苯酚等。

### [参 考 文 献]

- [1] Azadi P, Inderwildi O R, Farnood R, et al. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2013, 21: 506—523.
- [2] 王体朋, 叶小宁, 陆强, 等. 玉米全秆及其不同部位快速热解特性[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(18): 223—229.  
Wang Tipeng, Ye Xiaoning, Lu Qiang, et al. Fast pyrolysis of corn stalk and its different parts[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(18): 223—229. (in Chinese with English abstract)
- [3] Bridgwater A V, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(12): 1479—1493.
- [4] Lora J, Glasser W. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10(1/2): 39—48.
- [5] 黄金保, 伍丹, 童红, 等.  $\beta-O-4$  型木质素二聚体中键解离能的理论计算[J]. *材料导报*, 2013, 27(22): 108—110.
- [6] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9): 4044—4098.
- [7] Chakar F S, Ragauskas A J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry[J]. *Industrial Crops and Products*, 2004, 20(2): 131—141.
- [8] Huang Xiaolu, Liu Chao, Huang Jinbao, et al. Theory studies on pyrolysis mechanism of phenethyl phenyl ether[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, 976(1/2/3): 51—59.
- [9] 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.
- [10] Beste A, Buchanan A C. Computational study of bond dissociation enthalpies for lignin model compounds. Substituent effects in phenethyl phenyl ethers[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(7): 2837—2841.
- [11] Elder T. A computational study of pyrolysis reactions of lignin model compounds[J]. *Holzforschung*, 2010, 64(4): 435—440.
- [12] Gardrat C, Ruggiero R, Rayez M T, et al. Experimental and theoretical studies of the thermal degradation of a phenolic dibenzodioxocin lignin model[J]. *Wood Science and Technology*, 2013, 47(1): 27—41.
- [13] Asmadi M, Kawamoto H, Saka S. Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(1): 88—98.
- [14] Liu Chao, Zhang Yayun, Huang Xiaolu. Study of guaiacol pyrolysis mechanism based on density function theory[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 123: 159—165.
- [15] Britt P F, Buchanan A C, Cooney M J, et al. Flash vacuum pyrolysis of methoxy-substituted lignin model compounds[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2000, 65(5): 1376—1389.
- [16] Britt P F, Kidder M K, Buchanan A C. Oxygen substituent effects in the pyrolysis of phenethyl phenyl ethers[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(6): 3102—3108.
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA[M]. 2009.
- [18] 黄金保, 刘朝, 任丽蓉, 等. 木质素模化物紫丁香酚热解机理的量子化学研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(6): 657—666.  
Huang Jinbao, Liu Chao, Ren Lirong, et al. Studies on pyrolysis mechanism of syringol as lignin model compound by quantum chemistry[J]. *Journal of Fuel Chemistry and*



- Technology, 2013, 41(6): 657—666. (in Chinese with English abstract)
- [19] 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.  
Wang Huajing, Zhao Yan, Wang Chen, et al. Theoretical study on the pyrolysis process of lignin dimer model compounds[J]. Acta Chim Sinica, 2009, 67(9): 893—900. (in Chinese with English abstract)
- [20] Beste A, Buchanan A C. Computational investigation of the pyrolysis product selectivity for alpha-hydroxy phenethyl phenyl ether and phenethyl phenyl ether: Analysis of substituent effects and reactant conformer selection[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(15): 3235—3242.
- [21] Beste A, Buchanan A C, Harrison R J. Computational prediction of  $\alpha/\beta$  selectivities in the pyrolysis of oxygen-substituted phenethyl phenyl ethers[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(22): 4982—4988.
- [22] 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.
- [23] Parthasarathi R, Romero R A, Redondo A, et al. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(20): 2660—2666.
- [24] Kim S, Chmely S C, Nimlos M R, et al. Computational study of bond dissociation enthalpies for a large range of native and modified lignins[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(22): 2846—2852.
- [25] Kawamoto H, Horigoshi S, Saka S. Pyrolysis reactions of various lignin model dimers[J]. Journal of Wood Science, 2007, 53(2): 168—174.
- [26] Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review[J]. Bioresource Technology, 2001, 79(3): 277—299.
- [27] Kawamoto H, Horigoshi S, Saka S. Effects of side-chain hydroxyl groups on pyrolytic beta-ether cleavage of phenolic lignin model dimer[J]. Journal of Wood Science, 2007, 53(3): 268—271.
- [28] Watanabe T, Kawamoto H, Saka S. Radical chain reactions in pyrolytic cleavage of the ether linkages of lignin model dimers and a trimer[J]. Holzforschung, 2009, 63: 424—430.

## Computational study on pyrolysis mechanism of an $\alpha,\beta$ -diether-type lignin trimer model compound

Jiang Xiaoyan, Chen Chen, Dong Xiaochen, Lu Qiang<sup>\*</sup>, Dong Changqing

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

**Abstract:** In order to understand the pyrolysis mechanism of lignin trimer, 4-(1,2-diphenoxy)-propylphenol was selected as lignin trimer model compound containing both  $\beta$ -O-4 and  $\alpha$ -O-4 linkages, and its pyrolysis processes were theoretically investigated by employing density functional theory method at M06-2X level with 6-31++G(d,p) basis set. The equilibrium geometries of the reactant, intermediates, transition states and products in the pyrolysis processes were fully optimized. The activation energy in each pyrolysis pathway was calculated. Analyses were performed to reveal the interaction of the  $\beta$ -O-4 and  $\alpha$ -O-4 linkages in their cleavages, as well as the overall pyrolytic mechanisms and the pathways of product formation. The calculation results indicated for the 6 primary homolytic ways of the lignin trimer model compound, and the bond dissociation energies were in the order of  $C_{\alpha}-O < C_{\beta}-O < C_{\alpha}-C_{\beta} < C_{\alpha}-C_4 < C_{4'}-O < C_4-O$ , with the lowest energy of  $C_{\alpha}-O$  (250.6 kJ/mol) and the second lowest energy of  $C_{\beta}-O$  (286.9 kJ/mol), followed by that of  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  (300.5 kJ/mol). Hence, the homolytic cleavage of  $C_{\alpha}-O$  bond should be the major reaction of primary pyrolysis for the trimer model compound, while the homolytic cleavages of  $C_{\beta}-O$  and  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  bonds were competitive pyrolysis reactions. The  $\beta$ -O-4 and  $\alpha$ -O-4 linkages had little interaction effects in their primary cleavage reactions, because the bond dissociation energies of  $C_{\alpha}-O$  and  $C_{\beta}-O$  in the lignin trimer model compound were similar to those of the corresponding lignin dimer model compounds. However, after the initial cleavage of the  $\alpha$ -O-4 ( $\beta$ -O-4) linkage, the formed intermediate had significantly reduced bond dissociation energy for the further cleavage of the  $\beta$ -O-4 ( $\alpha$ -O-4) linkage. Based on the energy barrier of each reaction pathway for the primary homolytic cleavage of  $C_{\alpha}-O$  bond, the major pyrolytic products of the model compound included phenol, 4-propenylphenol, 4-allylphenol, and dimer compound with double bonds (the precursor of large molecular products). Based on the primary homolysis of  $C_{\beta}-O$  bond, the major pyrolytic products included phenol, 4-propenylphenol and 4-propylphenol. From the primary homolysis of  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  bond, the major pyrolytic products included phenetole, 4-hydroxy benzaldehyde, benzene, *p*-cresol and phenol. In conclusion, based on the 3 homolytic mechanisms, the pyrolysis of the lignin trimer model compound will produce phenol, 4-propenylphenol, 4-allylphenol, and dimer compound with double bonds as the major products, as well as 4-propylphenol, phenetole, 4-hydroxy benzaldehyde, benzene and *p*-cresol as the competitive products. The research results will provide theoretical basis for the deep understanding of the pyrolysis mechanism of lignin.

**Key words:** lignin; pyrolysis; biomass;  $\beta$ -O-4 linkage;  $\alpha$ -O-4 linkage; density functional theory