

基于ReaxFF MD的木质素热解反应机理的研究

张婷婷 zhangtt@ipe.ac.cn
中国科学院过程工程研究所介尺度研究部



研究背景

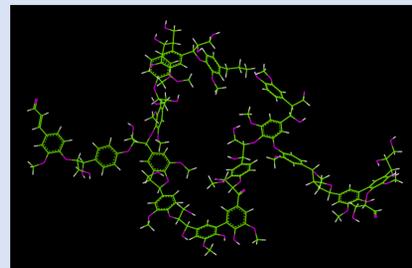
模拟策略

木质素是木质纤维素原料的三大组成成分之一，来源广泛，是自然界中唯一能提供可再生芳基化合物的资源。

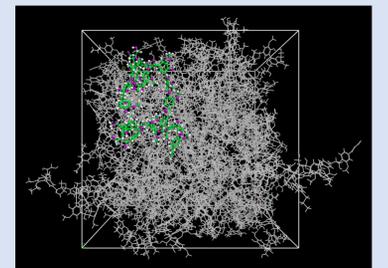
热解是木质素利用过程中最基础的一类反应，研究木质素热解机理，对木质素的高效利用具有重要意义。

ReaxFF MD是由反应力场ReaxFF与分子动力学相结合的方法，使模拟较大较复杂体系的化学反应过程成为可能。

- 通过键级描述键相关作用
- 通过EEM方法计算极化作用
- 能较好的重现DFT方法计算的势能
- 反应势驱动，无需预设反应路径



单分子结构优化
(Adler模型: $C_{160}H_{180}O_{58}$)

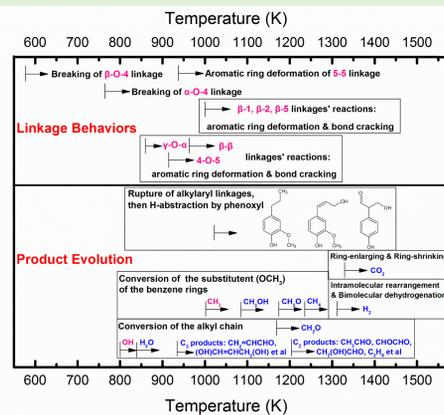
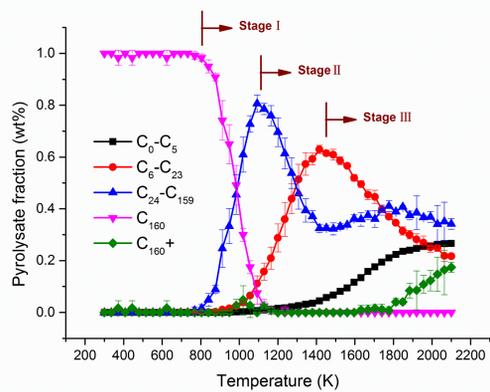


40个分子的3D模型
(15920原子规模)

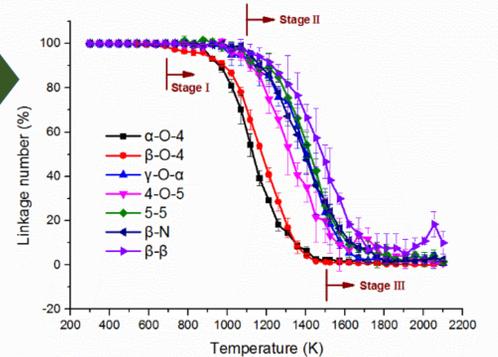
VARxMD
分析模拟结果

GMD-Reax
模拟热解过程

模拟结果 大规模ReaxFF MD方法结合VARxMD可以系统地、全景式地揭示木质素热解的反应机理



Linkage
热解行为

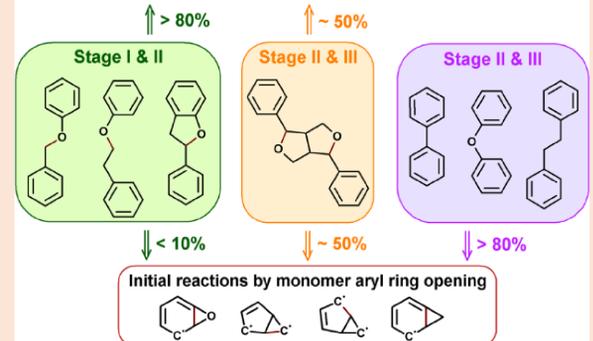


系统揭示了Adler木质素模型的整体热解行为 (300-2100 K)

- Stage I : 800-1100 K, 部分 α -O-4和 β -O-4断裂, 极少部分其它linkage相连的苯环发生扭转变形, 丙基支链开始掉落-OH, 醚键开始断裂;
- Stage II : 1100-1500 K, 反应大量发生, 所有linkage均参与反应, 丙基链进一步裂解, -OCH₃取代基大量参与反应, 苯环开始发生开环反应;
- Stage III: 1500-2100 K, 裂解和重聚反应并重, 木质素中原有linkage几乎被消耗完, 苯环大量发生开环反应。

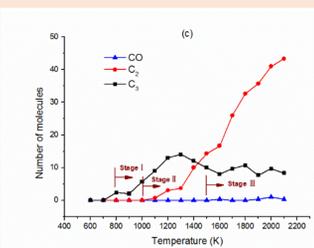
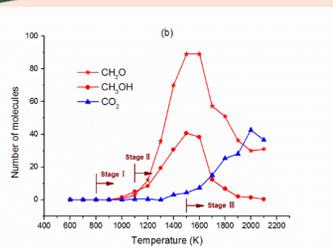
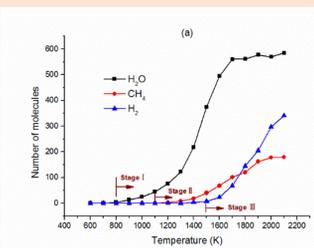
Linkage及其所连苯环
的初始反应行为

Initial reactions by C_α-O or C_β-O breaking



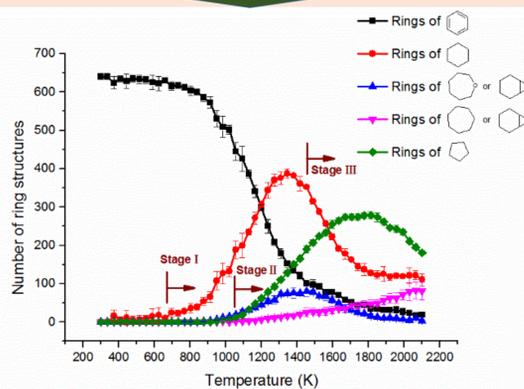
- α -O-4、 β -O-4、 α -O-4 & β -5三种醚键linkage及其所连苯环的初始反应主要为醚键的断裂
- γ -O- α & β - β linkage及其所连苯环的初始反应主要为醚键断裂和苯环开环反应;
- 5-5、4-O-5、 β -1、 β -2、 β -5五种linkage及其所连苯环的初始反应主要为苯环开环反应;
- 苯环开环的中间体为苯氧基、6-3元桥环、5-3元桥环。

小分子产物



- 黑线-Stage I 红线-Stage II 蓝线-Stage III
- Stage I: -OH攫氢反应生成H₂O, 醚键断裂生成C₃产物;
 - Stage II: -OCH₃取代基反应生成CH₄、CH₂O、CH₃OH, 丙基链断裂生成C₂产物;
 - Stage III: 苯环开环反应伴随CO₂、CO生成, 大量H₂生成。

环结构演化行为



- Stage I : 苯环略有扭转变形
- Stage II : 部分6元环转变为5、7元脂环和含氧7元环
- Stage III: 主要为5-7元脂环

[1] Zhang, T.; Li, X.; Qiao, X.; Zheng, M.; Guo, L.; Song, W.; Lin, W. Initial Mechanisms for an Overall Behavior of Lignin Pyrolysis through Large-Scale ReaxFF Molecular Dynamics Simulations. Energy Fuels 2016, 30 (4), 3140–3150.

[2] Zhang, T.; Li, X.; Guo, L. Initial Reactivity of Linkages and Monomer Rings in Lignin Pyrolysis Revealed by ReaxFF Molecular Dynamics. Langmuir 2017, 33, 11646–11657. (Special Issue: Tribute to Keith Gubbins, Pioneer in the Theory of Liquids)

感谢国家自然科学基金(21373227、91434105)、国家重点研发计划(2016YFB0600302-02)和中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室自主项目(MPCS-2012-A-05、COM2015A004)的资助。