

纤维素热分解机理的分子反应动力学研究

张秀霞¹, 郎渤帆¹, 谷晓阳¹, 于洁², 李研泽¹, 刘鑫明¹, 林日亿¹

(1. 中国石油大学(华东)新能源学院, 青岛 266580; 2. 华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074)

摘要: 采用基于反应力场的分子动力学模拟方法研究了纤维素热解的动态演变规律, 着重考察了自由基演变历程和热解产物分布. 构建原子数为 1 152 的纤维素大分子模型, 对其进行 500~2 800 K 的热解模拟, 得到产物分布和中间自由基的演变历程. 结果表明, 低温下纤维素热解以一次反应为主, 主要热解产物为焦炭和生物油; 高温下发生了二次反应, 一次反应生成的生物油经历二次反应裂解为小分子气体或缩聚为焦炭. 900 K 是一次反应向二次反应的转折温度, 且发生二次反应比一次反应所需时间更长. 低温下纤维素热解生成的生物油中含氧量较高, 高温下生物油中的含氧官能团会进一步裂解生成更小的气体分子片段, 部分 H 在高温下迁移为气相. 统计并探究了 CO、CO₂、H₂O 和 C₂H₄O₂ 4 种主要热解产物的演变规律, 反应轨迹研究表明, 除 CO 与 CO₂ 之间的相互转化, CO 主要通过羰基(CHO)断裂生成, CO₂ 的释放主要是羧基(COOH)的断裂和重整所致.

关键词: 纤维素; 热解; 反应力场; 生物油; 二次反应; 热解机理

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2024)06-0561-09

Pyrolysis Mechanism of Cellulose Based on Molecular Reaction Dynamics Simulation

Zhang Xiuxia¹, Lang Bofan¹, Gu Xiaoyang¹, Yu Jie², Li Yanze¹, Liu Xinming¹, Lin Riyi¹

(1. College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The molecular dynamics method based on reactive force field (ReaxFF) was employed to study the pyrolysis mechanism of cellulose. A reasonable model of cellulose with 1 152 atoms was constructed. The simulation of cellulose pyrolysis was carried out to explore the distribution of products and the evolution of intermediate radicals within the range of 500—2 800 K. It was found that the pyrolysis of cellulose at low temperature mainly experienced primary reaction, with char and bio-oil as the main pyrolysis products. Through the secondary reaction, the bio-oil produced by the primary reaction was cracked to gas or condensed to char. 900 K was the transition temperature from primary reaction to secondary reaction, and the time required for secondary reaction to occur is longer than that for primary reaction. The bio-oil generated by cellulose pyrolysis had a high oxygen content at low temperature. The oxygen-containing functional groups in the bio-oil would be further cleaved into gaseous molecular fragments and some of the H migrated into gas phase at high temperature. Compared with the primary pyrolysis process, the secondary reaction required much longer time. In addition, the evolution tendencies

收稿日期: 2023-10-28.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52306177); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2021ME056); 煤燃烧国家重点实验室开放课题资助项目(FSKLCCA2204).

作者简介: 张秀霞(1986—), 女, 博士, 副教授.

通信作者: 张秀霞, zhangxx@upc.edu.cn.

of the main pyrolysis products (CO , CO_2 , H_2O and $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) were given. The reaction trajectory showed that in addition to the mutual conversion between CO and CO_2 , the breakage of carbonyl group (CHO) led to CO generation, while the release of CO_2 was mainly due to the breakage and reformation of carboxyl group (CHO_2).

Keywords: cellulose; pyrolysis; ReaxFF; bio-oil; secondary reaction; pyrolysis mechanism

生物质是低污染、产量大且可再生的绿色能源,作为继煤炭、石油和天然气之后的第四大能源,生物质能可一定程度缓解我国能源供需矛盾^[1-2]. 生物质热解是在绝氧或低氧氛围下,生物质中的有机大分子在高温下发生解聚、均裂、异裂或重整反应,生成小分子产物,释放有机挥发分的热化学过程^[3]. 因能耗低、污染小且可调控热解产物品质等优点,生物质热解技术是目前最为广泛利用的生物质热转化方法^[4],深入研究生物质热解机理对生物质的清洁高效利用有重要意义. 生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,而纤维素作为生物质中含量最高的组分,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.

已有学者对纤维素热解特性进行了大量实验研究^[5-6]. 李帅丹等^[5]研究了 500 ~ 900 °C 下微晶纤维素在固定床中的热解过程,发现焦油产量随热解温度升高逐渐减少,不可凝气体由一次热解产物和二次热解产物共同产生. Hajallgol 等^[6]用电加热丝网反应器进行了 200 ~ 1 000 °C 下的纤维素颗粒闪速热裂解实验,在 620 °C 得到了 60% 的最高生物油产率. 研究表明^[7],纤维素热解中存在一系列初始反应,生成以左旋葡聚糖、脱水纤维二糖为主的中间产物,热解反应产生的一次挥发分可以在高温下进一步裂解并对最终热解产物产生显著影响.

然而,纤维素热裂解过程复杂,自由基繁多且存在时间短,受原位检测技术水平的限制,目前很难基于实验手段直观、精确、全面地进行反应中间体的分析与检测,无法得到详细的纤维素热解机理. 近年来,由 Van Duin 等^[8]开发的基于反应力场(ReaxFF)的分子动力学模拟方法发展迅速,该方法可连续描述键的生成和断裂且无需预设反应路径,可对中间产物及自由基进行实时分析,为在分子层面深入研究纤维素热解机理提供了可能. Zheng 等^[9]创建了国际上首个基于 GPU 的化学反应分子动力学程序系统 GMD-Reax,并利用 GMD-Reax 对纤维素体系进行了 500 ~ 2 800 K 下的热解模拟,结果表明生物油产量在 800 K 达到最大值,之后发生了二次反应,对主要热解产物的模拟演化趋势与 Py-GC/MS 实验结果进行对比,发现模拟与实验温度范围大体一致. Qiao 等^[10]采用

ReaxFF 力场模拟了 500 ~ 1 300 K 下结晶纤维素的热解过程,通过改变热解温度分析纤维素结晶度的变化以及 C、H、O 元素分布情况,发现纤维素在 1 000 K 仍能保持稳定的晶体结构,当热解温度超过 1 200 K 时,1-4- β 键和葡萄糖单元均发生分解,轻质气相分子(如 CO 和 H_2)为主要分解产物. Paajanen 等^[11]利用 ReaxFF 力场进行了 1 400 ~ 2 000 K 高温下的纤维素热解模拟,结果表明,高温下的分解主要通过 β (1-4) 糖苷键随机断裂发生,除自由基外,最常见的产物为乙醇醛、水、甲醛和甲酸.

长久以来,研究者对纤维素热解发生温度、热解产物分布、热解表观动力学等方面做了大量工作,但纤维素热解二次反应深层机理、重要产物的演化历程与生成规律等方面研究较少. 本文拟构建纤维素模型,基于 ReaxFF 力场对其进行升温与恒温热解模拟,分析不同温度下热解产物分布、生物油特性、生物油二次反应机理、主要热解产物的演变规律及生成路径,以期在分子层面给出纤维素热解过程详细的反应机理.

1 纤维素模型与模拟方法

1.1 纤维素模型的构建

纤维素是以 D-吡喃葡萄糖单体为基本单元,通过 β -1,4-糖苷键连接聚合形成的线性天然高分子聚合物,其化学式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (n 为聚合度),聚合度一般在 9 000 ~ 10 000 之间^[12].

纤维素体系较大且结构复杂,已有学者^[13-14]对聚合度为 9 的纤维素模型成功进行了热解模拟. 本文构建聚合度 $n=9$ 的纤维素单链作为纤维素分子模型,基于 Dreiding 力场对其进行几何优化,优化前后的纤维素单链如图 1 所示. 对比优化前后的结构可以看出,优化后纤维素单链结构中的化学键发生伸缩,化学键之间的夹角发生不同程度的扭曲,使其更加接近真实立体结构. 随后构建晶胞尺寸为 3.66 nm \times 3.66 nm \times 3.66 nm 的周期性 3D 盒子,将 6 条 $n=9$ 的纤维素单链放入立方盒子中,引入周期性边界以保证体系总粒子数的稳定并消除边界效应^[15]. 为避免原子或官能团结构相互重叠,模型初始密度设为

0.3 g/cm³. 随后对初步建立的模型在 NVT 系综下进行 300 ~ 700 K 退火模拟. 为获得与真实密度相符的纤维素分子结构, 选取 P-K (Polak-Ribiere) 共轭梯度算法^[9,14,16-17]进行结构优化计算. 采用 NPT 系综, 分别在 0.01 GPa 和 0.1 MPa 的压力下对该模型进行压缩和解压缩处理, 从所获得的一系列模型中选出能量最低的结构作为最优模型. 为了在高温下进行纤维素热解的 ReaxFF 模拟, 在 NPT 系综、500 K 温度和 0.1 MPa 大气压力下进行经典动力学模拟以进一步平衡模型^[9]. 所获得的最终模型如图 2 所示, 其分子式为 C₃₂₄H₅₅₂O₂₇₆, 晶胞尺寸为 2.419 nm × 2.419 nm × 2.419 nm, 其真密度值通过式 (1) 确定为 1.56 g/cm³, 与文献[18]给出的纤维素密度相符.

$$\rho = \frac{M / N_A}{V_{\text{occupied}}} \quad (1)$$

式中: ρ 为体系真密度值; M 为相对分子质量; N_A 为阿伏伽德罗常数; V_{occupied} 为体系有效占据体积.

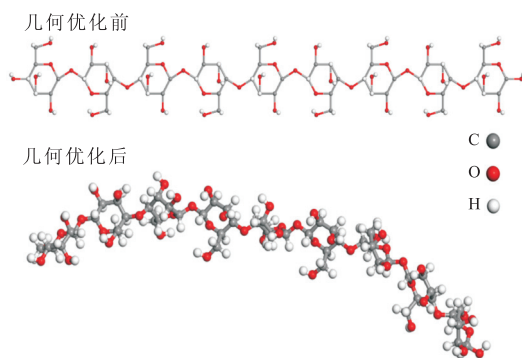


图 1 纤维素单链几何优化前后对比

Fig.1 The geometries of cellulose before and after optimization

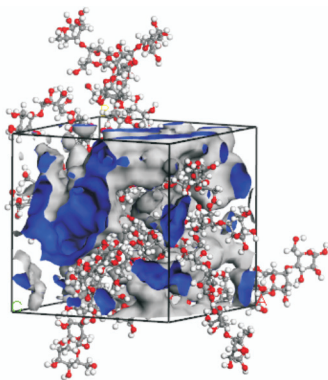


图 2 纤维素 3D 模型 (C₃₂₄H₅₅₂O₂₇₆) 及有效占据体积

Fig.2 The 3D model of cellulose (C₃₂₄H₅₅₂O₂₇₆) and the occupied volume

1.2 模拟方法

基于 ReaxFF 力场, 利用经典分子动力学软件 LAMMPS 对优化平衡后的纤维素模型开展了 500 ~ 1 200 K (间隔 100 K)、1 500 K、2 000 K、2 500 K、

2 800 K 下的升温 and 恒温热解模拟研究. 采用文献[19]力场参数, 该力场已成功运用于煤的热解系统. 同时, 也有不少学者将该力场应用于纤维素、半纤维素、木质素及其衍生物等体系的热解过程机理研究中, 并得到与实验相符合的研究结果^[9-11]. 选用 NVT 系综, 采用阻尼常数为 0.1 ps 的 Berendsen 恒温控温方式, 以 10 K/ps 的升温速率从 300 K 升至目标温度, 并在目标温度下进行 500 ps 的恒温模拟, 采用 Velocity-verlet 算法以 0.25 fs 的时间步长更新每一步原子的位置与速度. 文献[9,20]研究表明, 气体大多数在相对较高的温度下产生, 因此在 1 200 ~ 2 800 K 高温下探究气体产物的热解行为.

1.3 热解产物演变跟踪与分类方法

利用 VMD 软件进行纤维素热解运动轨迹的可视化分析. 参考 Zheng 等^[9]采用的纤维素热解产物分类方法, 按分子中碳原子数目将热解产物分为焦炭、生物油和气体, 焦炭指 C₄₀₊ 的大分子物质, 生物油包括 C₅ ~ C₄₀ 范围内的所有组分, 无机小分子气体和 C₁ ~ C₄ 组分统一归纳为气体.

2 结果分析与讨论

2.1 热解产物分布情况

温度是影响热解产物生成和演化的关键因素, 图 3 为不同温度下纤维素热解气体、生物油和焦炭产物的质量分布, 在模拟温度范围内, 产物中质量占比最高的是焦炭和生物油. 小分子气体的产率随热解温度的升高持续增加, 1 200 K 时产气量达到 16%; 其中无机小分子气体所占质量比重较低, C₁ ~ C₄ 有机碎片所占质量比重较大. 生物油产量随热解温度的升高先升高后下降, 在 900 K 时达到最大值 (63.8%). 焦炭所占质量比重在 500 ~ 900 K 内逐渐降低, 在 900 K 时焦炭产率最低 (24.6%), 当温度高于 900 K 时产量又逐渐上升. 由图 4 的纤维素热解机理可知, 这可能是由于温度低于 900 K 时, 纤维素链裂解并不完全, 焦炭产量较高, 随着温度的升高, 热裂解反应加剧, 焦炭大分子会不断裂解生成分子量相对较小的生物油和气体产物. 900 ~ 1 200 K, 生物油发生了二次裂解和缩聚反应, 生物油裂解生成了更小的分子片段, 导致其产量降低, 对应的产气量上升; 生物油缩聚反应使得焦炭产量增加. 由以上结果可推断 900 K 是纤维素热解一次反应向二次反应的转折温度. Luo 等^[21]开展的纤维素快速热裂解实验表明, 随着热解温度的升高产气量不断上升; 在 873 ~ 883 K 时达到最大生物油产量. 本文模拟所得产物产量分布及温度转

折点与 Luo 等^[21]实验结果基本一致。

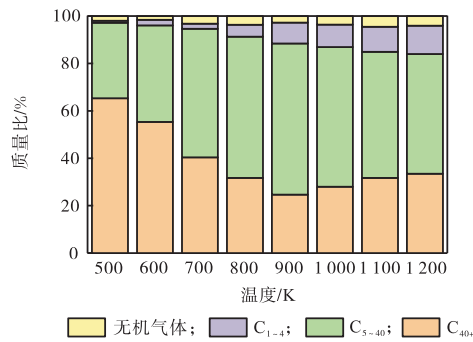


图3 不同温度下纤维素热解产物分布情况

Fig.3 The distribution of cellulose pyrolysis products at different temperatures

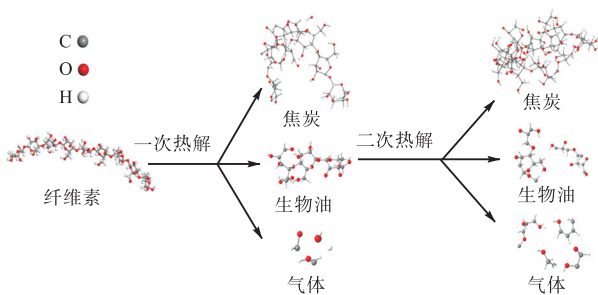


图4 纤维素热解机理

Fig.4 Pyrolysis mechanism of cellulose

图5为不同温度下纤维素热解产物数量随热解时间的变化情况。由图5可见，在纤维素恒温热解过程中，热解产物数量随反应时间不断波动变化，这可能是热解过程中分子化学键不断断裂和重组所致。随着热解持续进行，小分子碎片更容易逸出，其热解产物分子数量整体有增加的趋势，后期趋于稳定。温度越高，热解产物分子数量越多。

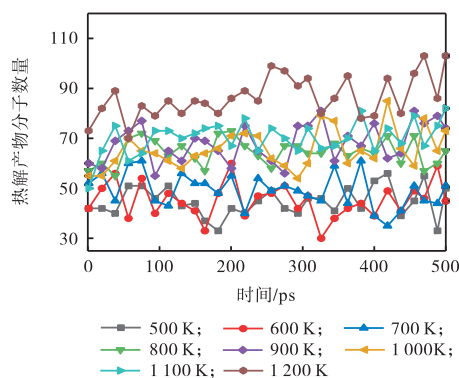


图5 不同温度下热解产物数量随时间变化

Fig.5 Changes in number of pyrolysis products with time at different temperatures

图6为分子体系从300 K升温至1200 K时的热解产物数量变化，其中前90 ps为升温阶段，后500 ps

为恒温阶段。可以看出，在升温过程中热解碎片数量波动上升，在恒温热解阶段先波动上升，后处于波动平衡。1200 K下模拟体系不同热解时刻的快照如图7所示。随着热解反应的进行，糖苷键发生断裂、解聚，吡喃环进行开环、重整^[22]，小分子自由基和碎片从纤维素结构中释放出来。随后H·和OH·等自由基攻击大分子碎片，发生自由基传播，释放气体并生成生物油。作为类煤物质，纤维素与煤热解释放小分子碎片的过程十分相似^[23-24]，这可能是由于绝大多数煤是木质素、纤维素和半纤维素在缺氧条件下缓慢脱除富氧组分的产物，所以纤维素与煤在物理特性与化学组成上具有一定的相似性。

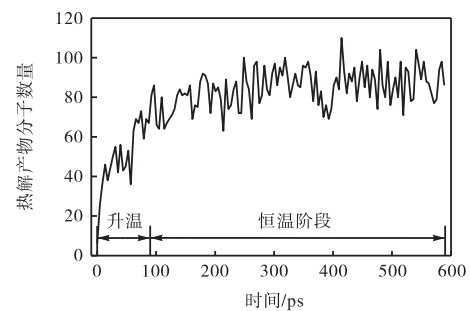


图6 1200 K时热解产物数量随时间变化

Fig.6 Changes in number of pyrolysis products with time at 1200 K

高温下的二次反应对热解产物分布影响显著^[7]，为进一步探索纤维素热解过程中二次反应机理，研究了600 K和1200 K下气体、生物油和焦炭产量随时间的变化规律(见图8)。由图8(a)可见，在600 K、0~150 ps，生物油产量先急剧增加，后波动变化，在150 ps后基本稳定；焦炭在0~150 ps范围内先急剧下降，后波动变化，在150 ps后也趋于稳定；由于温度较低，产气量较少，气体产物在整个恒温模拟过程中波动变化。由图8(b)可知，1200 K温度下，生物油产量先急剧增加，在反应进行到100 ps左右达到最大值(59.5%)，随后缓慢下降；焦炭产量与生物油表现出相反趋势，在0~100 ps范围内急剧下降，100~500 ps范围内保持稳定；气体产量缓慢上升，后期逐渐趋向于稳定。模拟结果表明，在600 K下纤维素热解以一次反应为主，1200 K时一次反应完成后，生物油又进行了二次反应；1200 K时，对比一次反应时间(0~100 ps)，二次反应(100~500 ps)所需时间更长。

2.2 生物油热解特性研究

生物油可作为燃料使用，也可进一步提炼获得具有特殊用途或高附加值的化学品^[25-26]，是生物质热解的主要目标产物^[11]。生物油是C₅~C₉、C₁₀~C₁₉、

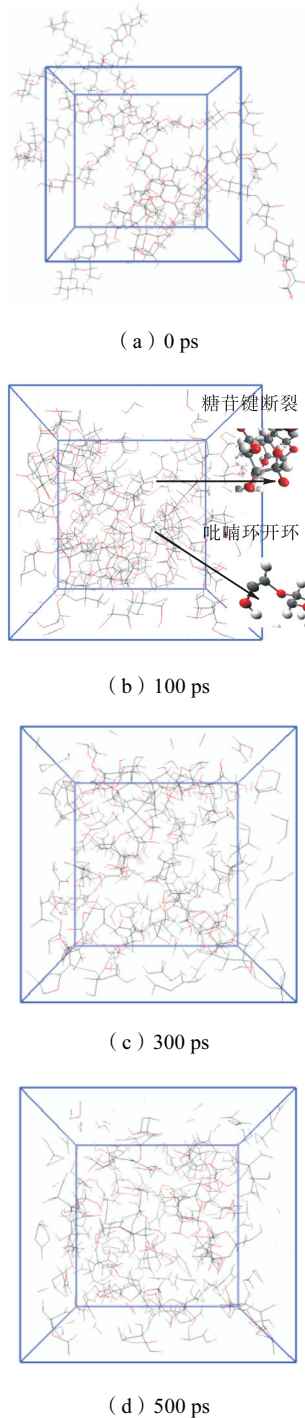
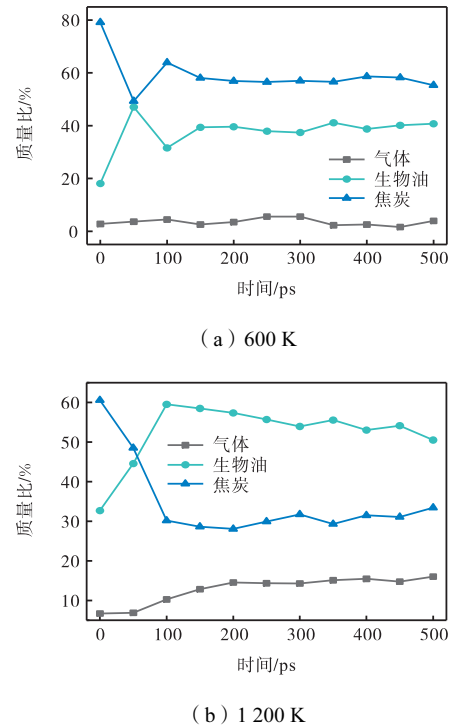
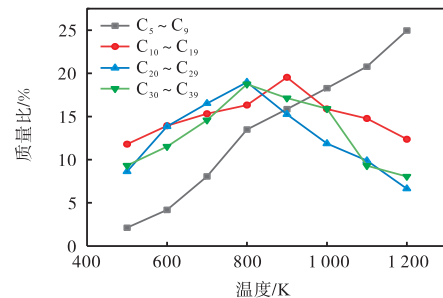


图7 1200 K下热解产物中间构型快照

Fig.7 Snapshot of the intermediate configuration of pyrolysis products at 1200 K

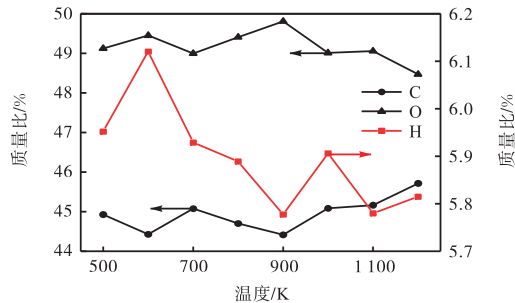
$C_{20} \sim C_{29}$ 、 $C_{30} \sim C_{39}$ 不同化合物的集合体^[9],对纤维素在不同温度下热解过程中所生成的不同种类生物油进行统计,结果如图9所示.从图中可以看到, $C_5 \sim C_9$ 的质量比重随温度的升高而单调增加,并在1200 K时达到最大值(24.96%);而 $C_{10} \sim C_{19}$ 、 $C_{20} \sim C_{29}$ 、 $C_{30} \sim C_{39}$ 均随着热解温度的升高呈现出先增加后降低的趋势,其中 $C_{20} \sim C_{39}$ 、 $C_{10} \sim C_{19}$ 达到最大值时所对应的热解温度分别为800 K、900 K.结合图4

的纤维素热解机理,可以进一步印证800~900 K是纤维素热解一次反应向二次反应的转折温度,当热解温度高于900 K时,生物油中含碳量较高的化合物进一步二次裂解为气体或有机碎片,从而导致其产量降低,对应的 $C_5 \sim C_9$ 化合物产量不断上升.

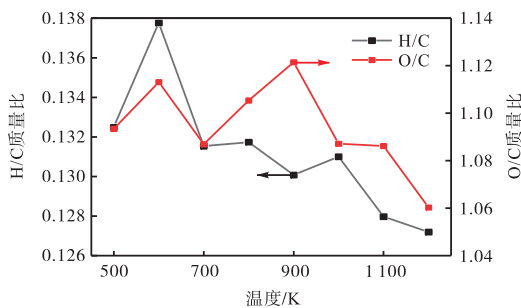
图8 600 K与1200 K气体、生物油和焦炭产量随时间变化
Fig.8 Evolutions of gas, bio-oil and char at 600 K, 1200 K图9 生物油中不同种类热解产物含量随温度变化
Fig.9 Variation of different types of products in bio-oil at different temperatures

生物油主要由C、O、H组成,统计模拟轨迹中C、O、H元素的含量,得到生物油中3种元素随热解温度的变化规律,进而可以分析不同热解温度下所得生物油的性质.由图10(a)可见,受纤维素自身元素组成性质的影响,其热解生成的生物油中O元素质量占比最高,与Lu等^[27]进行的纤维素快速热裂解实验所得结果相符.由图10(b)可知,O/C在900~1200 K呈下降趋势,说明高温下生物油中的含氧官能团会进一步裂解生成更小的气体分子;H/C随温度

升高呈下降趋势,意味着部分 H 在高温下迁移为气相^[28]. 高含氧量会降低生物油的热值,增加其热不稳定性和腐蚀性,导致点火困难、加热焦化等问题,由模拟结果可知快速热解得到的生物油不足以直接用作燃料^[29-30],应进一步处理以降低生物油中的氧含量.



(a) C,O,H 质量比



(b) H/C 与 O/C 质量比随温度变化

图 10 生物油中 C、O、H 3 种元素的变化规律

Fig.10 The variation of C, H and O elements in bio-oil

2.3 主要热解产物演变规律

纤维素热解生成的小分子化合物种类繁多,包括有机小分子气体和无机气体,图 11 给出了热解过程中主要小分子气体产物 CO、CO₂、H₂O 和 C₂H₄O₂ (乙醇醛)在不同温度下的变化趋势. 300 ~ 1800 K 几乎没有以上 4 种气体产物的生成,1800 K 左右开始少量生成. 为了在可允许的模拟时间内观测到其生成规律,在 1200 ~ 2800 K 高温下研究气体产物的释放特

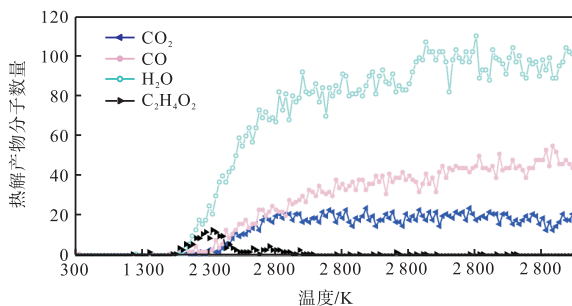
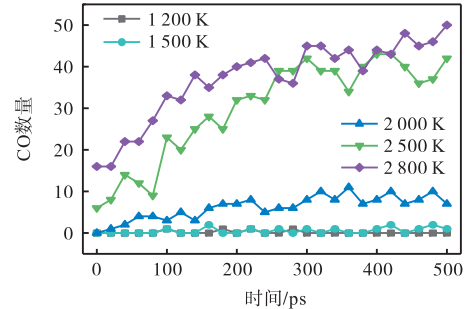


图 11 300 ~ 2800 K 升温与恒温阶段主要热解产物变化

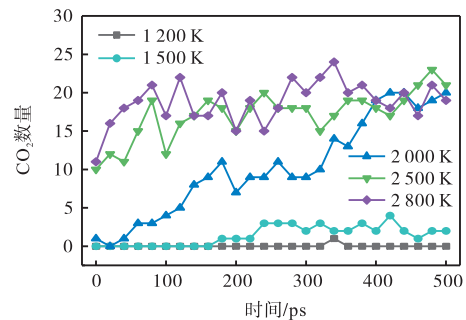
Fig.11 Variation of the main pyrolysis products during 300 — 2800 K in the heating and thermostatic phase

性^[24]. 已有研究^[31-32]表明,在 ReaxFF MD 模拟中提高反应温度会加快反应速率,但对反应机制几乎没有影响,所以升温策略在探究小分子化合物生成机理的模拟中是可行的.

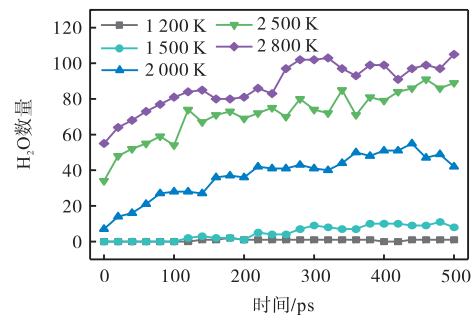
图 12 给出了不同热解温度下 CO、CO₂、H₂O 和 C₂H₄O₂ 的演变规律. 由图 12 (a)可知,1200 K 时 CO 产量几乎为 0;1500 K 时开始少量生成;2000 K 时



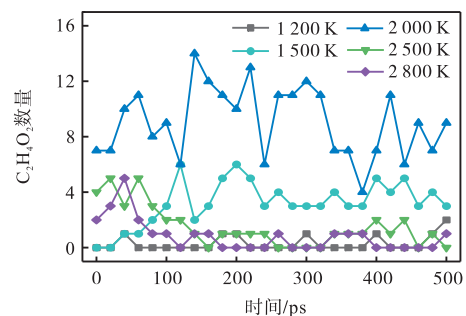
(a) CO



(b) CO₂



(c) H₂O



(d) C₂H₄O₂

图 12 纤维素热解主要热解产物在不同温度下的变化趋势

Fig.12 Variation trends of main gas products form cellulose pyrolysis at different temperatures

CO 产量随热解时间的推移缓慢波动上升,最高为 14 个 CO 分子;2 500 K 和 2 800 K 温度下生成了大量 CO,其产量在初始反应阶段急剧上升,反应后期波动变化,逐渐趋向于平衡,表明高温促进了 CO 的生成.由图 12(b)可知,与 CO 相似,1 200 K 与 1 500 K 下 CO₂ 生成量较少;2 000 K 下,CO₂ 生成量在 0~400 ps 与反应时间呈正比,400~500 ps 逐渐趋于稳定;2 500 K 和 2 800 K 下,恒温模拟开始时 CO₂ 数量已经较高,前期呈缓慢上升趋势,到后期逐渐趋向于稳定,此时的 CO₂ 数量与在 2 000 K 时后期稳定阶段的 CO₂ 数量基本一致,说明与 CO 相比,CO₂ 更容易在低温下生成.模拟结果与 Banyasz 等^[33]的 EGA-FTIR 实验结果基本一致.由图 12(c)可知,1 200 K 时 H₂O 生成量基本为 0;1 500~2 800 K,随热解温度升高 H₂O 产量逐渐增加,在恒温热解前期呈上升趋势,后期逐渐趋于稳定.由图 12(d)可知,1 200~2 000 K, C₂H₄O₂ 产量随温度升高逐渐增加,在 2 000 K 达到最高;2 500 K 和 2 800 K 恒温热解前期存在少量 C₂H₄O₂,后期逐渐减少,表明在一定温度范围内温度越高越有利于 C₂H₄O₂ 生成,当温度超过 2 000 K 时数量反而减少,这与 Antal 等^[34]的实验结果相符.

对轨迹文件进行深入分析可获得主要气体产物的具体生成路径,有助于探明纤维素中特定官能团的反应行为.以纤维二糖为对象探索了 CO 和 CO₂ 在 300~2 800 K 温度下的生成路径.表 1、表 2 为热解过程中涉及 CO 和 CO₂ 生成的主要反应及反应发生频率,通过对比发现,除 CO 与 CO₂ 之间的相互转化外,CO 主要通过羰基(CHO)断裂生成,CO₂ 的释放主要是羧基(CHO₂)的断裂和重整所致.

图 13 为从反应轨迹中提取的纤维二糖热分解生成 CO 和 CO₂ 的主要路径之一,首先连接纤维素聚合物的糖苷键发生断裂,生成中间产物左旋葡聚糖(C₆H₁₀O₅)和葡萄糖(C₆H₁₂O₆),之后 C₆H₁₂O₆ 发生进一步分解生成 CHO₂, CHO₂ 断裂生成 CO₂; C₆H₁₀O₅ 发生分解生成 C₂H₄O₂, C₂H₄O₂ 分解生成 CHO, CHO 进一步断裂生成 CO.同时可以发现热解过程中 C₂H₄O₂ 是 CO 生成的前驱体,说明前文研究中 C₂H₄O₂ 分子数量在高温下减少可能是由于分解生成了更小的气体分子片段.

表 1 涉及 CO 生成的主要反应

Tab.1 Main reactions of CO production

反应编号	反应式
1	CO ₂ →CO+O
2	CHO→CO+H
3	CH ₂ O→CO+2H
4	C ₄ H ₃ O ₂ →CO+C ₃ H ₂ +OH
5	C ₄ H ₄ O ₂ +H→CO+CH+C ₂ H ₄ O
6	CHO ₂ →CO+OH
7	CH ₂ O ₂ →CO+H ₂ O
8	C ₂ H ₄ O→CO+CH ₂ +2H
9	C ₃ H ₃ O ₂ →CO+C ₂ H ₃ O
10	C ₃ H ₃ O ₂ →CO+C ₂ H ₃ O
11	C ₄ H ₃ O+OH→CO+C ₃ H ₄ O
12	C ₅ H ₆ O ₂ →CO+C ₄ H ₆ O

表 2 涉及 CO₂ 生成的主要反应Tab.2 Main reactions of CO₂ production

反应编号	反应式
1	CO+O→CO ₂
2	CHO ₂ →CO ₂ +H
3	CH ₂ O ₂ →CO ₂ +2H
4	C+O ₂ →CO ₂
5	CH ₂ O ₃ →CO ₂ +H ₂ O
6	C ₃ H ₄ O ₃ →CO ₂ +C ₂ H ₄ O
7	C ₆ H ₆ O ₅ +H→CO ₂ +C ₅ H ₇ O ₃

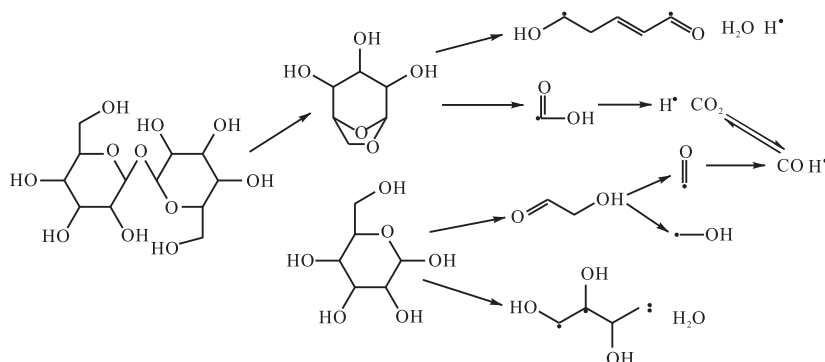


图 13 纤维二糖热分解过程

Fig.13 Cellobiose thermal decomposition process

3 结论

构建纤维素 3D 模型(C₃₂₄H₅₅₂O₂₇₆),对其进行不

同温度下的反应分子动力学热解模拟,探究其热解产物分布情况、生物油热解特性及主要热解产物的演变规律.结果表明:

(1) 低温下纤维素热解以一次反应为主, 主要热解产物为焦炭和生物油. 高温下发生了二次反应, 一次反应生成的生物油经历二次反应裂解为小分子气体或缩聚为焦炭. 900 K 是一次反应向二次反应的转折温度, 且发生二次反应的时间比一次反应所需时间更长.

(2) 低温下纤维素热解生成的生物油中含氧量较高; 高温下, 生物油中含氧官能团会进一步裂解生成更小的气体分子片段, 部分 H 在高温下迁移为气相.

(3) 高温有利于 CO 生成, CO₂ 更容易在相对较低温度下生成. 除 CO₂ 与 CO 之间的相互转化, CO 主要通过羰基(CHO)断裂生成, CO₂ 的释放主要是羧基(CHO₂)的断裂和重整所致.

参考文献:

- [1] 闫金定. 我国生物质能源发展现状与战略思考[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(4): 151-158.
Yan Jinding. Biomass to energy in China: Development status and strategic consideration[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2014, 34(4): 151-158 (in Chinese).
- [2] Wen J, Sun S, Yuan T, et al. Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction[J]. *Applied Energy*, 2014, 121(10): 1-9.
- [3] Lu Q, Xiong W, Li W, et al. Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: A promising method for obtaining high yield of light furan compounds[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(20): 4871-4876.
- [4] Zolghadr A, Kelley M D, Sokhansefat G, et al. Biomass microspheres: A new method for characterization of biomass pyrolysis and shrinkage[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 273: 16-24.
- [5] 李帅丹, 陈雪莉, 刘爱彬, 等. 固定床中纤维素热解及其焦油裂解机理研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(4): 414-419.
Li Shuidan, Chen Xueli, Liu Aibin, et al. Mechanism of cellulose pyrolysis and tar decomposition in a fixed bed reactor[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(4): 414-419 (in Chinese).
- [6] Hajallogol M R, Howard J B, Longwell J P, et al. Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1982, 21(3): 457-465.
- [7] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor and liquid/solid phases[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 83(1): 64-70.
- [8] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [9] Zheng M, Wang Z, Li X, et al. Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics[J]. *Fuel*, 2016, 177: 130-141.
- [10] Qiao Q, Li X, Huang L. Crystalline cellulose under pyrolysis conditions: The structure-property evolution via reactive molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 65(2): 360-372.
- [11] Paaanen A, Vaari J. High-temperature decomposition of the cellulose molecule: A stochastic molecular dynamics study[J]. *Cellulose*, 2017, 24(7): 2713-2725.
- [12] Wang S, Dai G, Yang H, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2017, 62: 33-86.
- [13] 江德正, 刘朝, 魏顺安, 等. 纤维素热解过程的分子动力学模拟[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(12): 1986-1990.
Jiang Dezheng, Liu Chao, Wei Shun'an, et al. Simulation of molecular dynamics in cellulose pyrolysis[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2009, 30(12): 1986-1990 (in Chinese).
- [14] Si T, Huang K, Lin Y, et al. ReaxFF study on the effect of CaO on cellulose pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11067-11077.
- [15] 杨鼎. 基于 ReaxFF 力场神府煤热解机理研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学化学与化工学院, 2017.
Yang Ding. Investigation on Pyrolysis Mechanism of Shenfu Coal Based on ReaxFF Force Field[D]. Maanshan: School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [16] B. 沃尔默特. 高分子化学基础[M]. 黄家贤译. 北京: 化学工业出版社, 1986.
Walter B. *Fundamentals of Polymer Chemistry*[M]. Translated by Huang Jiaxian. Beijing: Chemical Industry Press, 1986 (in Chinese).
- [17] 江德正. 纤维素热解过程的分子动力学模拟[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.

- Jiang Dezheng. A Study of Thermal Decomposition in Cellulose by Molecular Dynamics Simulation[D]. Chongqing: Chongqing University, 2008 (in Chinese).
- [18] Meredith R. *The Mechanical Properties of Textile Fibers*[M]. Netherlands: North-Holland Pub. Co, 1956.
- [19] Mattsson T R, Lane J M D, Cochrane K R, et al. First-principles and classical molecular dynamics simulation of shocked polymers[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(5): 054103.
- [20] Cheng X, Wang Q, Li J, et al. ReaxFF molecular dynamics simulations of oxidation of toluene at high temperatures[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(40): 9811-9818.
- [21] Luo Z, Wang S, Liao Y, et al. Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(18): 5605-5610.
- [22] 王树荣, 廖艳芬, 谭洪, 等. 纤维素快速热裂解机理试验研究(II): 机理分析[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(4): 317-321.
- Wang Shurong, Liao Yanfen, Tan Hong, et al. Mechanism of cellulose rapid pyrolysis(II): Mechanism analysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31(4): 317-321 (in Chinese).
- [23] Zheng M, Li X, Liu J, et al. Initial chemical reaction simulation of coal pyrolysis via ReaxFF molecular dynamics[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 2942-2951.
- [24] 张秀霞, 吕晓雪, 肖美华, 等. 典型烟煤热解机理的反应动力学模拟[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(9): 1035-1046.
- Zhang Xiuxia, Lü Xiaoxue, Xiao Meihua, et al. Molecular reaction dynamics simulation of pyrolysis mechanism of typical bituminous coal via ReaxFF[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(9): 1035-1046 (in Chinese).
- [25] 郭艳, 魏飞, 王垚, 等. 应用裂解气相色谱对生物质快速裂解反应条件的研究[J]. *燃料化学学报*, 2000, 28(5): 415-419.
- Guo Yan, Wei Fei, Wang Yao, et al. Studies on reaction conditions of biomass flash pyrolysis by pyrolysis gas chromatography[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2000, 28(5): 415-419 (in Chinese).
- [26] Demirbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(11): 1357-1378.
- [27] Lu Q, Yang X, Dong C, et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(2): 430-438.
- [28] Xu F, Liu H, Wang Q, et al. ReaxFF-based molecular dynamics simulation of the initial pyrolysis mechanism of lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 195: 106147.
- [29] Rismiller S C, Groves M M, Meng M, et al. Water assisted liquefaction of lignocellulose biomass by ReaxFF based molecular dynamic simulations[J]. *Fuel*, 2018, 215: 835-843.
- [30] Lu Q, Li W, Zhu X. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(5): 1376-1383.
- [31] 洪迪昆, 操政, 杨昌敏, 等. 钙催化苯酚反应的分子动力学模拟[J]. *化工学报*, 2019, 70(5): 1788-1794.
- Hong Dikun, Cao Zheng, Yang Changmin, et al. Catalytic effect of calcium on reaction of phenol using reactive molecular dynamics simulation[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(5): 1788-1794 (in Chinese).
- [32] Zheng M, Li X, Wang M, et al. Dynamic profiles of tar products during Naomaohu coal pyrolysis revealed by large-scale reactive molecular dynamic simulation[J]. *Fuel*, 2019, 253: 910-920.
- [33] Banyasz J L, Li S, Lyons-Hart J H, et al. Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis[J]. *Fuel*, 2001, 80(12): 1757-1763.
- [34] Antal M J, Varhegyi G. Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(3): 703-717.