

木聚糖热解过程的分子动力学模拟

刘 朝, 李豪杰, 黄金保

(重庆大学动力工程学院, 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要: 采用 Hyperchem 聚合物构建软件和半经验方法建立并优化木聚糖分子结构模型, 得到木聚糖分子链的结构参数。基于 Amber 力场, 采用周期性边界条件, 在 300~1 300 K, 模拟研究了聚合度为 9 的木聚糖链热解过程。结果表明: 当温度为 550 K 时, 木聚糖分子链上的木糖苷键发生断裂, 同时羟基脱落; 当温度升高到 650 K 时, 木聚糖吡喃环上的 C—O 键发生断裂, 之后相应发生 C—C 键断裂。模拟得到木聚糖链热解的主要断裂基团, 并分析了基团碎片可能对应的产物以及木聚糖主要裂解产物 2-糠醛、乙醇醛、丙酮醇、二氧化碳、一氧化碳的生成机理。

关键词: 木聚糖; 热解; 分子动力学模拟

中图分类号: TK6 文献标志码: A 文章编号: 1008-9357(2010)03-0291-06

Simulation of Molecular Dynamics in Xylan Pyrolysis

LIU Chao, LI Hao-jie, HUANG Jin-bao

(Key Laboratory of Low Grade Energy Utilization Technology and System of Ministry of Education,
College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The polymers builder of hyperchem and the semi-empirical method were used to build and optimize the molecular model of xylan and obtain the characteristic parameter of xylan molecular. Based on Amber force field, in the periodic box of 1.5 nm×1.0 nm×4.5 nm, pyrolytic decomposition of xylan molecular (DP 9) was studied and analyzed under periodic boundary conditions within 300—1 300 K. Results showed that the glycosidic bond broke off at 550 K. At the same time, the “—OH” on pyran ring broke off. When the temperature rose to 650 K, the “C—O” bond of pyranose broke out of the chain, later the “C—C” bond broke down. Through simulation, the main cracking groups were found and the corresponding products were predicted. Meanwhile, the mechanism of productions such as 2-furfuraldehyde, HAA, CO₂, CO was also analyzed.

Key words: xylan; pyrolysis; molecular dynamic simulation

木聚糖是半纤维素的主要结构形式, 由 β -D-木吡喃糖以 1-4 木糖苷键连接而成, 是自然界中除纤维素之外含量最丰富的多糖。木聚糖占植物细胞干重的 35%, 是一种丰富的生物质资源。木聚糖热裂解可转化为生物油、可燃气及焦炭。研究木聚糖热裂解过程对生物油的性能、成分分析及生物质热解机理研究都有重要意义。

目前国内外已有不少关于木聚糖热解过程的研究。彭云云^[1]、Colombia^[2]等采用不同的模型对木聚糖或半纤维素的热解过程进行动力学研究。Hosoya^[3]等在气化温度下(800 °C)研究了木聚糖的热解特性, 并使用 GPC、GC-MS、GC-FID 等多种分析方法对热解产物进行了检测。结果表明: 木聚糖热解焦油产物中主要包括乙醇醛、乙酸、丙酮醇、糠醛、2,5-二氢-5-甲基呋喃、2-羟甲基四氢呋喃等。王树荣等^[4]通过气相色谱分析, 认为木聚糖热解过程中的气体产物主要为: CO、CO₂、H₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₈ 等。

收稿日期: 2010-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(50776101); 重庆大学研究生科技创新基金(CDJXS10141150); 重庆在学 211 工程“三期建设”项目(S-09101)

作者简介: 刘 朝(1962-), 男, 浙江绍兴人, 专业方向: 非平衡热力学理论及工程应用、微尺度热现象的分子模拟。E-mail: liuchao@cqu.edu.cn

对于木聚糖的热解研究,以往主要是用实验方法研究木聚糖热解产物的成分,而对木聚糖转变成产物的中间过程研究较少。本文采用分子动力学的方法从分子水平研究木聚糖热解的断键过程,有助于深入分析木聚糖热解的微观机理,为全面了解生物质的热解机理提供了理论依据。

1 木聚糖模型及计算方法

木聚糖是一种结构复杂的多糖,其主要成分是木糖,常含有少量其他糖(含量 17.8%^[5]),如 L-阿拉伯糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸和 D-半乳糖醛酸等,它们常以接枝的方式形成支链,其模型的化学结构式如图 1 所示。本文以木聚糖主链作为模型,基于现有计算机的运算水平,采用聚合度为 9 的木聚糖主链模拟计算^[6]。按照木聚糖化学结构式,使用 Hyperchem 计算软件中 Polymer Builder 工具构建木聚糖分子模型。

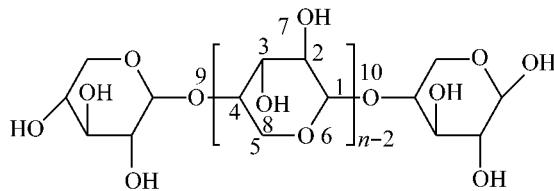


图 1 木聚糖的化学结构式
Fig. 1 Chemical structure of xylan

1.1 分子力场的选择

分子的总势能包括:非键结合能(U_{nb})、键伸缩势能(U_b)、键角弯曲能(U_θ)、二面角扭曲能(U_ϕ)、离平面振动势能(U_x)、库伦静电势能(U_e)。Hyperchem 软件可供选择的力场包括 AMBER 力场、CHARMM 力场、OPLS 力场。江德正等^[7]对不同力场下纤维素的热解特性进行了研究,结果表明 AMBER 力场与生物质高分子热解试验吻合较好,故本文模拟选用 AMBER 力场。AMBER 力场采用谐振子模型计算 U_b 和 U_θ ,傅里叶级数形式描述 U_ϕ 、Lennard-Jones 势函数模拟范德华力、库仑公式来描述 U_e ,是用于生物大分子、有机小分子和高分子模拟计算的力场体系^[8-10]。其势能表达式为:

$$U = U_{nb} + U_b + U_\theta + U_\phi + U_x + U_e = \sum_b K_b (b - b_0)^2 + \sum_\theta K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi \frac{1}{2} V_0 [1 + \cos(n\phi - \phi_0)] + \sum_\chi K_\chi (\chi - \chi_0)^2 + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\epsilon_{ij} r_{ij}} \dots \quad (1)$$

式中: b 、 θ 、 ϕ 与 χ 为键长、键角、二面角与离平面振动的角度,下标“0”表示平衡时的值, K_b 、 K_θ 、 V_0 与 K_χ 分别为键长伸缩、键角弯曲、二面角扭曲项与离平面振动项的弹力常数, q_i 、 q_j 分是第 i 、 j 个离子所带的电荷, ϵ_{ij} 为有效介电常数。

1.2 计算方法

模型优化采用 MNDO-PM3(Parametric Method3)半经验方法,选择 P-R(Polak-Ribiere)共轭梯度算法,采用闭壳层计算,梯度均方根误差(RMS)选取 0.042 kJ/mol。优化后尺寸为 1.168 5 nm × 0.649 2 nm × 4.121 8 nm。模拟采用周期性边界条件,模拟盒大小为 1.5 nm × 1.0 nm × 4.5 nm,加热时间为 100 ps,模拟时间为 50 ps,时间步长为 0.001 ps,模拟了 300~1 300 K 温度范围内木聚糖的热解特性。系统温度每升高 50 ℃ 分析一次键长变化。加热过程中木聚糖分子吸热,原子键长拉长,键角弯曲,原子间二面角增大。原子键长伸缩能、键角弯转能和二面角扭转能逐渐增加,当键长增长到原始键长的 1.2 倍时^[11]认为化学键断裂。本研究假设脱落基团之间不发生化学反应。

2 结果与讨论

2.1 木聚糖优化模型

一般情况下,初始构建的木聚糖分子模型与实际分子构象差别较大。为了使分子构型更接近于实际木聚糖分子,对已建立的木聚糖模型进行结构优化。优化后的木聚糖链结构如图 2 所示。表 1 为木聚糖分子

链优化后一个循环单元的结构参数,可以看出木聚糖分子链结构中C—C键较长,半缩醛结构及糖苷键中的C—O键较短。不同的碳原子之间的键距也不相同,C₂—C₃键距最长,C₃—C₄次之,C₄—C₅最短,吡喃环的这种结构也决定了C₂—C₃与较活泼的C—O键容易断裂。

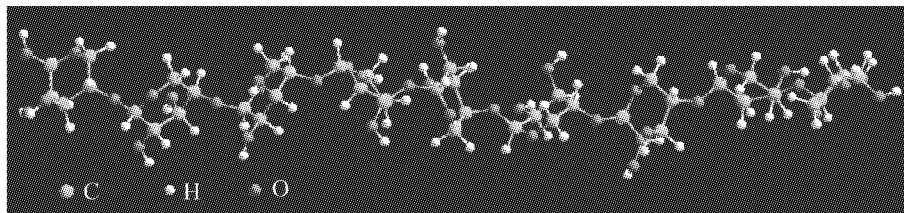


图2 木聚糖的模型结构

Fig. 2 Molecular model structure of xylan

表1 木聚糖分子链优化后一个循环单元的结构参数

Table 1 Structural parameter of one union of xylan molecule after the optimization

No.	<i>b</i> /nm	No.	$\theta/^\circ$	No.	$\phi/^\circ$
C ₁ C ₂	0.156 3	C ₁ C ₂ C ₃	115.90	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	46.560
C ₂ C ₃	0.156 5	C ₂ C ₃ C ₄	109.78	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	-43.069
C ₃ C ₄	0.156 3	C ₃ C ₄ C ₅	113.96	C ₃ C ₄ C ₅ O ₆	39.764
C ₄ C ₅	0.153 5	C ₄ C ₅ O ₆	112.15	C ₄ C ₅ O ₆ C ₁	-45.753
C ₅ O ₆	0.135 9	C ₅ C ₆ C ₁	129.70	C ₅ O ₆ C ₁ C ₂	46.376
O ₆ C ₁	0.138 3	C ₃ C ₄ O ₉	110.89	C ₂ C ₃ C ₄ O ₉	-173.086
C ₄ O ₉	0.136 6	C ₆ C ₁ O ₁₀	117.99	C ₅ O ₆ C ₁ O ₁₀	-89.819

2.2 木聚糖分子链热解过程的模拟结果

模拟过程中,在加热阶段(0~100 ps),木聚糖分子的温度和能量随着模拟的进行逐渐升高;在模拟阶段(100~150 ps),分子的温度和能量均趋于稳定。如图3中可以看出系统温度和能量的变化是一个波动上升的过程。100 ps以后,温度稳定在1 300 K,能量稳定在5 180 kJ/mol。

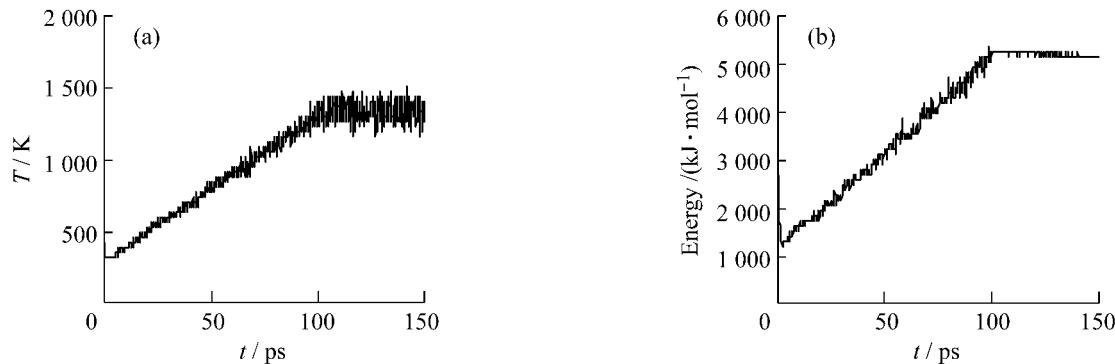


图3 木聚糖分子链温度与能量变化

Fig. 3 Variation of temperature and energy of xylan

模拟显示,木聚糖分子链裂解主要发生在450~900 K。文献[1,4]用实验方法研究了半纤维素或木聚糖的热解特性,结果表明:半纤维素或木聚糖的热解主要发生在423~923 K、450~950 K,与本文结果基本一致。温度低于450 K时,分子能量较低,木聚糖分子链未发生裂解。随着温度升高,基团原子振动加剧,木聚糖分子的总能量升高(图3b),当基团原子的能量高于自身化学键键能时,就可摆脱化学键的束缚,发生键的断裂。木聚糖分子被加热到500 K时,在分子链端吡喃环上的羟基首先脱离主链,但之后的断键(650 K以前)主要是木糖苷键的断裂。木聚糖分子通过脱糖基作用裂解成木吡喃糖单元或木二糖等低聚糖结构。王树荣等^[4]在木聚糖热解产物中没有检测到这些低聚糖,可能是因为这些低聚糖不稳定,在高温下很容易继

续分解, 吡喃环开环(图 4b), 更多的小分子基团脱离分子链(图 4c)。木聚糖裂解过程如图 4 所示。

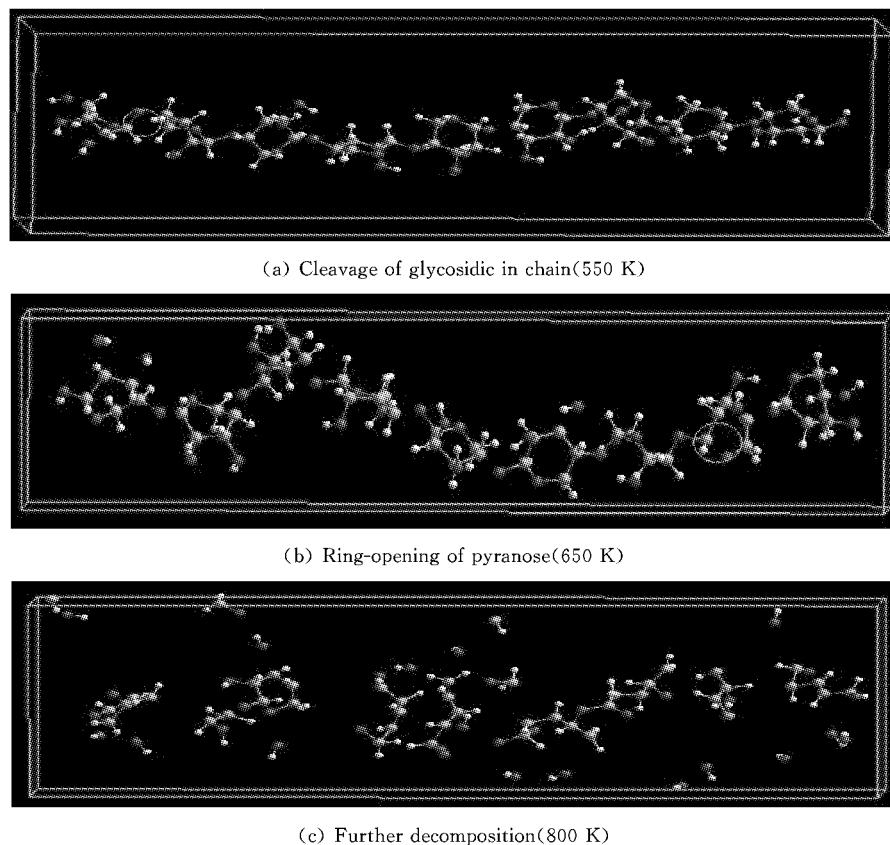


图 4 木聚糖分子链断键模拟

Fig. 4 Bond breaking simulation of xylan molecule

温度继续升高, 已脱落的分子基团发生二次断键, 裂解成更小的分子基团。模拟结果表明木聚糖分子链裂解得到的分子基团包括: “—OH”、“—C—O—”、“—CH₂—”、“—CHO—”、“—CHOH—”“—O—CH₂—”、“—O—CH—CH—”、“—COH—CHOH—”、“—CHOH—CH₂—CH₂—”等。这些小分子基团经过缩合重整成水、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、甲醇、甲酸、乙酸、乙醇醛、丙酸、1-羟基丙酮、1-羟基丁酮和2-糠醛等物质。由于本文未考虑断裂基团的成键作用, 模拟中没有观察到文献[3]中报道的复杂产物对应的基团, 如2-羟基-2-戊烯基-1,5内酯、2,5-二氢-5-甲基呋喃等。表2列出了木聚糖热解模拟得到的部分典型基团及可能对应的产物。

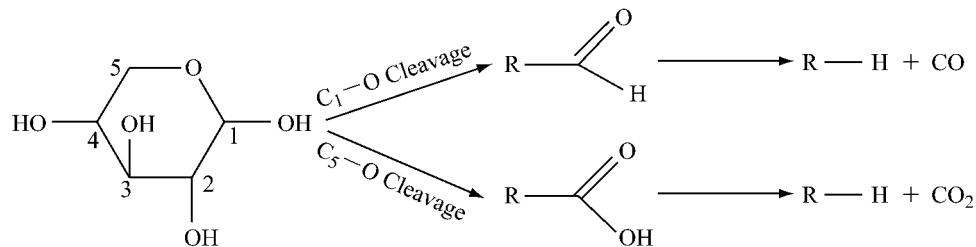
表 2 木聚糖热解得到的典型官能团

Table 2 Typical functional groups of xylan pyrolytic decomposition

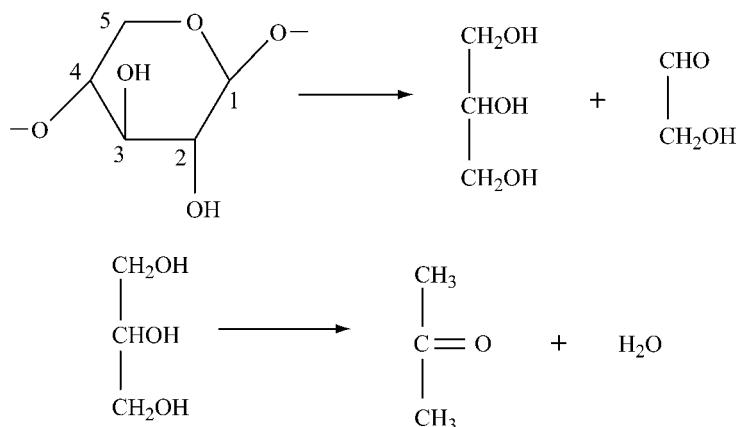
Cleavage-group	Possible production	Name
—OH	H ₂ O	Water
—CO—	CO, CO ₂	Carbon monoxide, carbon dioxide
—CH ₃	CH ₄	Methane
—CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₃	Ethane
—CH=CH—	CH ₂ =CH ₂	Ethylene
—CHOH—CHOH—CHO—	CH ₂ COCOH	Acetone alcohol
—CH ₂ OH	CH ₃ OH	Methanol
—CHOH—CHOH—	CH ₂ OH—CH ₂ OH	Glycol
—CH=CH—CHOH—	CH ₂ =CH—CH ₂ OH	Allyl alcohol
—O—CH ₂ —COH—	CHO—CH ₂ OH	Glycolaldehyde
—O—CH ₂ —CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—	C ₅ H ₁₀ O ₂ , C ₅ H ₄ O ₂	2-Methoxy-enetetrahydrofuran, 2-furfuraldehyde

2.3 主要产物形成机理分析

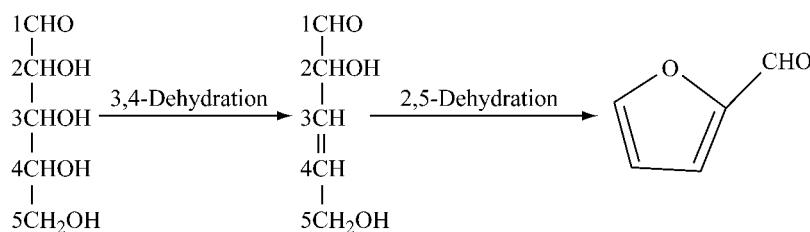
热解初始阶段反应速率非常低,断键主要表现为木糖苷键的断裂。当温度达到650 K时,低聚糖中的吡喃环结构发生开环。模拟结果表明:木吡喃环开环发生在O—C键上,这可能是由于C—O键较C—C键键能小的缘故^[12]。而发生开环的C—O键的位置不同可生成相应的酸或醛。大量“C=O”及“COOH”官能团进一步分解重整成CO₂和CO。其反应过程如下:



实际木聚糖结构中含有丰富的糖醛酸及羰基侧链,它们在热解中发生脱羧基及脱羰基反应,这正是半纤维素(木聚糖)热解产生较多CO₂、CO的原因^[4,13]。模拟显示木吡喃糖单元的O—C₁和C₂—C₃键较易断裂生成二碳及三碳碎片。二碳碎片经过重整得到较稳定的乙醇醛,三碳碎片发生消去反应,最终重整成丙酮^[12]。乙醇醛和丙酮醇的生成过程如下:



由于热解的复杂性,木吡喃糖单体可以裂解成多种碳原子碎片,例如单体开环后生成的五碳碎片,由于羟基的吸电子诱导效应,发生消去反应脱水形成双键,之后在一定条件下2~5碳原子脱水构成呋喃环,即为木聚糖热解的主要产物2-糠醛^[3]。其反应过程如下:



较高的热解温度促使基团原子剧烈震动,木聚糖分子充分裂解,模拟盒中的分子基团主要为“—OH”、“—CO—”、“—CH₃”、“—CH=CH—”等小分子碎片。在实际试验中这表现为在高温下一次产物的二次裂解促使小分子气体的产量迅速增加。

3 结 论

- (1) 木聚糖链裂解首先是木糖苷键的断裂并伴有吡喃环上“—OH”的脱落,之后木吡喃环上“C—O”、“C—C”键断裂释放小分子基团,经过重整、缩合成为相应的醇、醛和气体产物。
- (2) 在热解过程中,木糖环开环的位置主要发生在木聚糖吡喃环的“C₁—O”键上。

(3) 从木聚糖链上脱落的小分子碎片经过重整生成了热解的一次产物。缩醛结构的开环和环内 C—C 键的断裂生成了 2-糠醛、乙醇醛、丙酮醇等小分产物。

参考文献:

- [1] 彭云云,武书彬. TG-FTIR 联用研究半纤维素的热裂解特性[J]. 化工进展,2009,28(8): 1478-1483.
- [2] Colomba Di Blasi, Mario Lanzetta. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,1997,40(41): 287-303.
- [3] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature [J]. Anal Appl Pyrolysis,2007,78(2):328-336.
- [4] 王树荣,谭洪,骆仲泱,等. 木聚糖快速热解试验研究[J]. 浙江大学学报:工学版,2006,4(3):419-423.
- [5] 许风. 乔灌木及蔗渣生物结构、制浆性能及细胞壁重要组分的分离与结构鉴定[D]. 广州:华南理工大学,2005.
- [6] 江德正. 纤维素热解分子动力学模拟[D]. 重庆:重庆大学, 2008.
- [7] 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):1986-1900.
- [8] Weiner S J, Kollman P A, Case D A, et al. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins [J]. American Chemical Society,1984,106(3):765-784.
- [9] Cornell W D, Cieplak P, Bayly C I, et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules [J]. American Chemical Society,1995, 117(19):5179-5197.
- [10] 章威,侯廷军,乔学斌,等. 一组和 AMBER 力场配合的普适波恩模型参数[J]. 物理化学学报,2003, 19(4):289-292.
- [11] 沈海军,史友进. 碰撞 C₂₀-C₂₀富勒烯分子的聚合与分裂[J]. 计算机与应用化学,2005,2(2): 133-137.
- [12] 王树荣,廖艳芬,谭洪,等. 纤维素快速热解机理实验研究: II. 机理分析[J]. 燃料化学学报, 2003,31(4):317-321.
- [13] Yang Haiping, Yan Rong, Chen Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. Fuel,2007,86(12):1781-1788.