

碱土金属离子催化木质素单体热解生成 CO 和 CO₂ 的机理研究

蒋晓燕^{1,*}, 韩一鸣¹, 李星炜¹, 唐镇涛¹, 徐子昉¹, 王千里¹, 胡 斌²

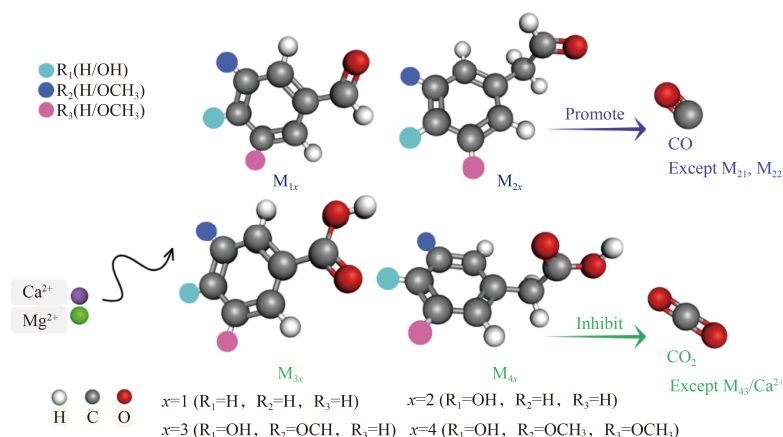
(1. 常州工学院 光电工程学院, 江苏 常州 213032; 2. 华北电力大学新能源发电国家工程研究中心, 北京 102206)

摘 要: 本研究选取 16 种 C_α 位、C_β 位分别为醛基和羧基的苯基、对羟基苯基、愈创木基、紫丁香基型木质素单体模型化合物, 通过密度泛函理论 (DFT) 方法研究了碱土金属离子 (Ca²⁺ 和 Mg²⁺) 对木质素热解生成 CO 和 CO₂ 的影响。研究表明, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 易与木质素模型化合物的含氧官能团结合, 形成结构稳定、能量较低的复合物, 当醛基、羧基、酚羟基及甲氧基含氧官能团同时存在的情况下, Ca²⁺、Mg²⁺ 的最优结合位点为 O(酚羟基)-Ca²⁺/Mg²⁺-O(甲氧基)。在热解过程中, 除了苯乙醛和 4-羟基苯乙醛, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 能够促进苯甲醛类和苯乙醛类木质素单体模型化合物的脱羰基反应, 从而促进 CO 的生成; 除了 Ca²⁺ 催化作用下的 4-羟基-3-甲氧基苯乙酸, 其他情况下, Ca²⁺、Mg²⁺ 均会抑制苯甲酸类和苯乙酸类木质素单体模型化合物的脱羧基反应, 从而抑制 CO₂ 的生成。

关键词: 木质素; 碱土金属离子; 催化热解; 密度泛函理论

中图分类号: TK6

文献标识码: A



Mechanistic insights into alkaline earth metal ion-catalyzed pyrolysis of lignin monomers: Pathways to CO and CO₂ evolution

JIANG Xiaoyan^{1,*}, HAN Yiming¹, LI Xingwei¹, TANG Zhentao¹, XU Zijie¹,
WANG Qianli¹, HU Bin²

¹ School of Photoelectric Engineering, Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213032, China;

² National Engineering Research Center of New Energy Power Generation, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

Abstract: In this study, sixteen types of lignin monomer model compounds with aldehyde and carboxyl substituents at the C_α or C_β positions were selected, representing phenyl, *p*-hydroxyphenyl, guaiacyl, and syringyl structural units. The catalytic effects of alkaline earth metal ions (Ca²⁺ and Mg²⁺) on the formation of CO and CO₂ during lignin pyrolysis were investigated by using density functional theory (DFT) calculations. The results revealed that Ca²⁺ and Mg²⁺ readily coordinate with oxygen-containing functional groups in lignin model

Received: 2025-10-10; Revised: 2025-11-12

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (52206232), Changzhou Sci & Tech Program (CJ20241094, CJ20250078), Qing Lan Project of Jiangsu Province, Jiangsu Province Young Scientific and Technological Talents Promotion Plan (JSTJ-2024-503) and Changzhou Longcheng Talent Program—Youth Science and Technology Talent Support Project.

国家自然科学基金 (52206232), 常州市科技项目 (CJ20241094, CJ20250078), 江苏省青蓝工程, 江苏省青年科技人才托举工程 (JSTJ-2024-503) 及常州市龙城英才计划—青年科技人才托举工程资助

*Corresponding author. Tel: 0519-88510354, E-mail: jiangxy@czust.edu.cn.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0033 CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0184 Associated Data DOI: 10.57760/sciencedb.j00124.00314

compounds, forming stable complexes with lower energy states. When aldehyde, carboxyl, phenolic hydroxyl, and methoxy groups coexist, the optimal binding sites for Ca^{2+} and Mg^{2+} are $\text{O}(\text{phenolic hydroxyl})-\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}-\text{O}(\text{methoxyl})$ configurations. During the pyrolysis process of lignin monomers, Ca^{2+} and Mg^{2+} selectively promote the decarbonylation of benzaldehyde-type and phenylethanal-type lignin monomer model compounds (excluding phenylethanal and 4-hydroxyphenylethanal), thereby enhancing the generation of CO. Conversely, except for the Ca^{2+} -catalyzed decarboxylation of 4-hydroxy-3-methoxyphenylethanoic acid, Ca^{2+} and Mg^{2+} can suppress the decarboxylation of benzoic acid-type and phenylacetic acid-type lignin monomer model compounds, resulting in the reduction of CO_2 formation.

Key words: lignin; alkaline earth metal ions; catalytic pyrolysis; density functional theory

木质素作为木质纤维素类物质中三大结构性组分之一, 其分子骨架主要由对羟基苯基丙烷(H)、愈创木基丙烷(G)和紫丁香基丙烷(S)三种苯丙烷衍生物单元经 C-O-C 和 C-C 共价键连接而成, 是生物质热解生物油中芳香族化合物的主要来源, 可以作为汽油和柴油等石油衍生液体燃料的替代品, 也可以进一步转化为高附加值的精细化学品和功能材料^[1-4]。除了液相产物, 木质素在热解过程中还会生成焦炭以及 CO 、 CO_2 和 CH_4 等小分子气体产物^[5], 研究表明, 这些小分子气体的生成与木质素复杂的化学结构及其在热解过程中化学键的断裂和重排机制密切相关^[6-8]。Huang 等^[7]通过密度泛函理论(DFT)计算发现, 在木质素热解过程中, CO 、 CO_2 和 CH_4 分别由木质素结构中的醛基、羧基和甲氧基通过协同断裂反应发生脱羰、脱羧、去甲基化反应生成。徐芳等^[8]借助反应分子动力学(ReaxFF-MD)模拟深入研究了木质素热解过程中氧元素的迁移机制及含氧产物的演化规律, 研究发现, 高温条件下氧元素显著富集于热解气中, 而 CO_2 气体的产生与木质素结构中的羧基官能团有关。

生物质的组成中除了 C、H、O 等主要的有机元素以外, 还含有少量的 K、Na、Ca 和 Mg 等无机矿物元素, 这些无机矿物元素对生物质热解过程的影响显著^[9-14]。王彪^[15]通过热解实验探究了碱/碱土金属(AAEMs)对半纤维素和木质素热解过程的影响, 结果表明, AAEMs 的添加会影响木聚糖吡喃环开环反应, 促进木质素醚键和单体侧链断裂等反应的发生, 促进 H_2O 、 CO_2 、 CO 等小分子气体的生成。本团队前期采用密度泛函理论方法研究了碱金属离子对木质素热解生成 CO 和 CO_2 的影响机理^[16], 发现在热解过程中, Na^+ 和 K^+ 能够促进苯甲醛类(除苯甲醛和 4-羟基苯甲醛)和苯乙醛类木质素单体模型化合物的脱羰基反应, 促进 CO 的生成; 另外, Na^+ 和 K^+ 均会抑制苯甲酸类和苯乙酸类木质素单体模型化合物的脱羧反应, 抑制 CO_2 的生成。基于此, 本团队将继续采用

密度泛函理论方法, 选取 16 种 C_α 位、 C_β 位分别为醛基和羧基的苯基、对羟基苯基、愈创木基、紫丁香基型木质素单体模型化合物(图 1)^[16], 进一步研究碱土金属离子(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})对木质素热解生成 CO 和 CO_2 的影响, 以全面揭示 AAEMs 对木质素的催化热解反应机理及对小分子气体产物的影响规律。

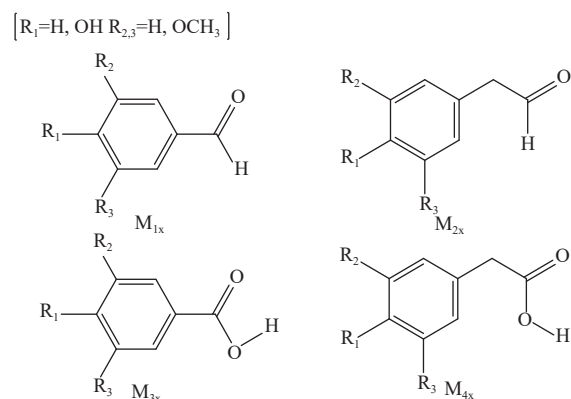


图 1 C_α 位、 C_β 位含醛基、羧基的木质素单体模型化合物^[16]

Fig. 1 Lignin monomer model compounds with aldehyde and carboxyl groups at the C_α or C_β positions^[16]
(with permission from MDPI)

1 计算方法

本研究所有计算均在 Gaussian 16 程序^[17]中完成, 采用密度泛函理论 M06-2X/6-31+G(d,p) 方法, 对各反应物、产物、中间体及过渡态的几何构型进行了全参数优化, 同时通过频率计算获得标准热力学参数, 并考虑了零点振动能(ZPE)校正^[18]。M06-2X 泛函在计算反应能垒等热力学量方面具有高精度, 已被广泛应用于生物质热解机理的研究^[19-20], 6-31+G(d,p) 基组在重原子上引入弥散函数和极化函数, 既能确保计算精度, 又能提高计算效率。过渡态采用 Opt(TS) 方法进行优化, 经频率分析确认其仅含有一个虚频, 并通过内禀反应坐标(IRC)方法^[21]验证其与相应的反应物和产物相连接。反应的活化能(反应能垒)为过渡态和反应物之间的相对能量, 所有能量数据均基于 298.15 K 和 101.325 kPa 条件下的气相焐值。

2 结果与讨论

2.1 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与木质素单体模型化合物的结合位点分析

在计算碱土金属离子催化木质素模型化合物热解之前,首先要确定碱土金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})与木质素单体模型化合物的最佳结合位点,选取含氧官能团最多的木质素模型化合物 M_{14} 、 M_{34} 作为参考,充分考虑了碱土金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})与木质素单体可能的结合位点,如图 2 所示,位点 1 是 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -O(醛基或羧基);位点 2 是 O(酚羟基)- $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -O(甲氧基);位点 3 是 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -O

(甲氧基);位点 4 是 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -O(酚羟基),通过 Gaussian 软件对碱土金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})催化作用下的木质素单体模型化合物进行结构优化,复合物能量最低的最优构型如图 3、图 4 所示, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 易与木质素模型化合物的含氧官能团结合,如醛基、羟基及甲氧基,这与 Jeong 等^[22]的研究结果一致;当醛基、酚羟基及甲氧基含氧官能团同时存在的情况下, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的最优结合位点为 O(酚羟基)- $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -O(甲氧基),此时复合物的能量最低,这与碱金属 Na^+ 和 K^+ 的研究结论一致^[16]。

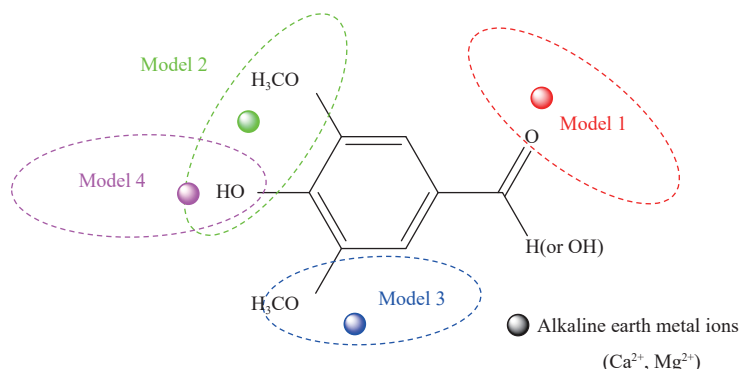


图 2 碱土金属离子与木质素单体模型化合物 M_{14} 和 M_{34} 可能的结合位点

Fig. 2 Possible binding sites of alkaline earth metal ions with lignin monomer model compounds M_{14} and M_{34}

2.2 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对木质素热解生成 CO 的影响

木质素单体模型化合物 M_{1x} 、 M_{2x} 通过三元环过渡态将醛基上的 H 转移至与醛基相邻的碳原子上脱除 CO,其反应路径如图 5 所示^[16],分别考虑了苯基、对羟基苯基、愈创木基、紫丁香基 4 种不同类型木质素单体结构的 C_α 位、 C_β 位为醛基的脱羰基反应,在非催化/碱土金属离子催化作用下的 8 种模型化合物的脱羰基反应的能垒如表 1 所示,能垒综合对比如图 6 所示。

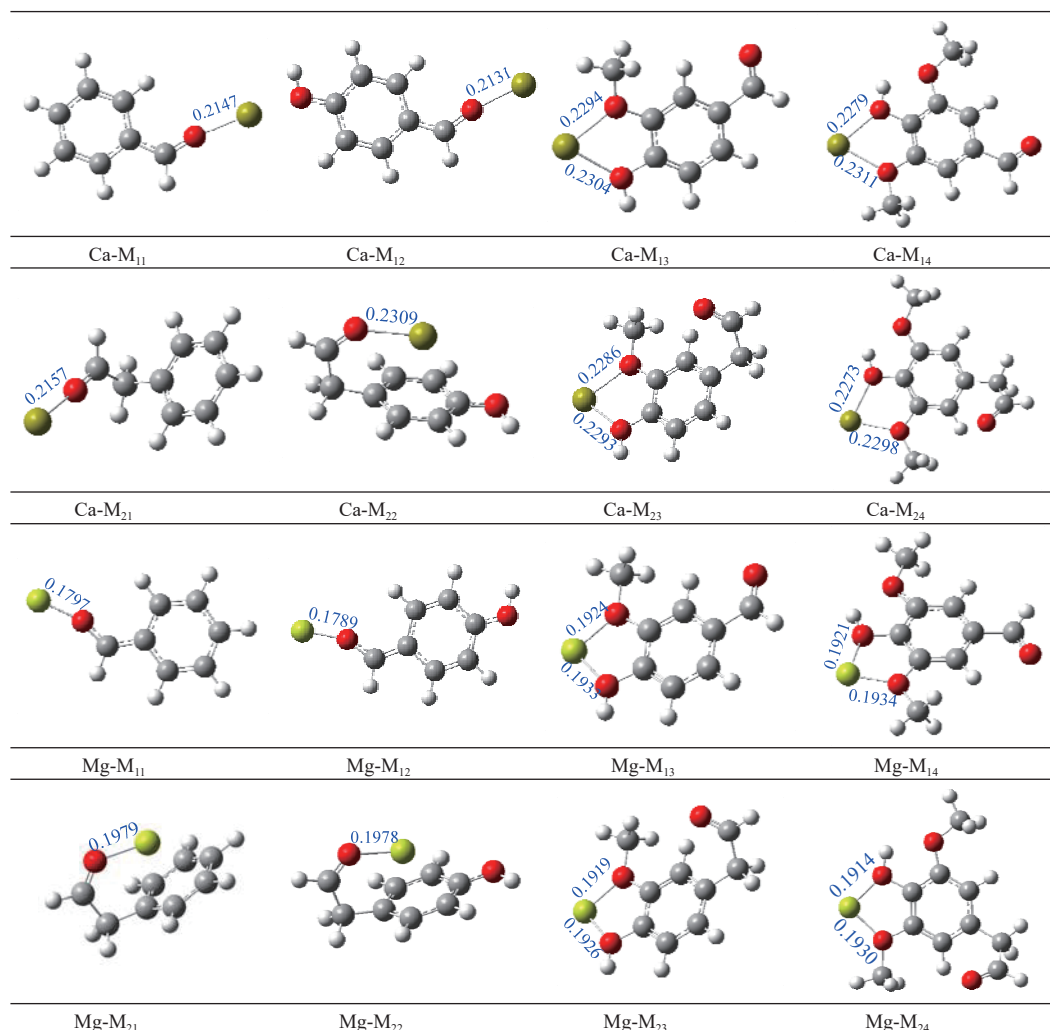
2.2.1 Ca^{2+} 对木质素热解生成 CO 的影响

由表 1 可知,在 Ca^{2+} 催化作用下,苯甲醛类木质素单体模型化合物 M_{11} 、 M_{12} 、 M_{13} 和 M_{14} 脱羰基的反应能垒由非催化条件下的 383.8、388.7、389.2 和 387.9 kJ/mol 分别降低至 345.7、317.1、325.2 和 324.8 kJ/mol,说明 Ca^{2+} 会促进苯甲醛类木质素单体模型化合物发生脱羰基反应。郭以琳等^[23]研究了 Ca^{2+} 催化 C_α 位含羰基的 β -O-4 木质素多聚体模型化合物的快速热解特性,发现添加 Ca^{2+} 可以抑制一次热解产物 4-羟基苯甲醛的生成,促进二次热解产物苯酚的生成,说明 Ca^{2+} 可以促进 4-羟基苯甲醛(M_{12})发生脱羰基反应,这与本研究的计算结果一致。苯乙醛类木质素单体模型化合物 M_{21}

和 M_{22} 脱羰基的反应能垒分别由非催化条件下的 329.9 和 332.2 kJ/mol 提高至 398.9 和 375.5 kJ/mol,苯乙醛类木质素单体模型化合物 M_{23} 和 M_{24} 脱羰基的反应能垒分别由非催化条件下的 336.4 和 328.1 kJ/mol 降低至 290.8 和 294.6 kJ/mol。模型化合物 M_{23} 、 M_{24} 与模型化合物 M_{21} 、 M_{22} 相比,在苯环结构上多了甲氧基特征官能团,说明 Ca^{2+} 可以促进 4-羟基-3-甲氧基苯乙醛、4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙醛的脱羰基反应,抑制苯乙醛和 4-羟基苯乙醛的脱羰基反应。由图 3 可知,当木质素苯环上存在甲氧基特征官能团时,复合物 Ca-M_{23} 和 Ca-M_{24} 中 Ca^{2+} 的结合位点与 Ca-M_{21} 和 Ca-M_{22} 相比发生了变化,结合位点的变化使得 Ca^{2+} 催化作用下苯乙醛类木质素单体模型化合物脱羰基的反应能垒发生了变化。

2.2.2 Mg^{2+} 对木质素热解生成 CO 的影响

由表 1 可知,在 Mg^{2+} 催化作用下,苯甲醛类木质素单体模型化合物 M_{11} 、 M_{12} 、 M_{13} 和 M_{14} 脱羰基的反应能垒由非催化条件下的 383.8、388.7、389.2 和 387.9 kJ/mol 分别降低至 311.3、280.6、315.8 和 318.1 kJ/mol,说明 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 一样会促进苯甲醛类木质素单体模型化合物发生脱羰基反应。

图3 碱土金属离子与木质素单体模型化合物 M_{1x} 、 M_{2x} 复合的最优几何构型(单位: nm)Fig. 3 The optimal geometric configurations of the lignin monomer model compounds M_{1x} and M_{2x} catalyzed by alkaline earth metal ions (unit: nm)

苯乙醛类木质素单体模型化合物 M_{21} 和 M_{22} 脱羰基的反应能垒分别由非催化条件下的 329.9 和 332.2 kJ/mol 提高至 365.1 和 371.2 kJ/mol, 苯乙醛类木质素单体模型化合物 M_{23} 和 M_{24} 脱羰基的反应能垒分别由非催化条件下的 336.4 和 328.1 kJ/mol 降低至 291.2 和 290.9 kJ/mol。模型化合物 M_{23} 、 M_{24} 与 M_{21} 、 M_{22} 相比, 其苯环结构上多了甲氧基特征官能团, 说明 Mg^{2+} 可以促进 4-羟基-3-甲氧基苯乙醛、4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙醛的脱羰基反应, 抑制苯乙醛和 4-羟基苯乙醛的脱羰基反应, 这与 Ca^{2+} 的催化效果一致。由图 3 可知, 当木质素苯环上存在甲氧基特征官能团时, 复合物 $Mg-M_{23}$ 和 $Mg-M_{24}$ 中 Mg^{2+} 的结合位点与 $Mg-M_{21}$ 和 $Mg-M_{22}$ 相比发生了变化, 结合位点的变化使得 Mg^{2+} 催化作用下苯乙醛类木质素单体模型化合物脱羰基的反应能垒发生了变化。

2.2.3 小 结

当苯甲醛类和苯乙醛类木质素单体模型化合物中存在甲氧基时, 则 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 易与之结合, 形成能量最低、结构最稳定的复合物。对苯甲醛类木质素单体模型化合物而言, 碱土金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 均能够促进苯甲醛类木质素单体模型化合物发生脱羰基反应, 从而促进 CO 的生成。另外, 对苯乙醛类木质素模型化合物而言, 碱土金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会抑制苯乙醛和 4-羟基苯乙醛的脱羰基反应, 从而抑制 CO 的生成; 而当木质素特征官能团甲氧基存在时, 可以促进 4-羟基-3-甲氧基苯乙醛、4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙醛的脱羰基反应, 从而促进 CO 的生成。而碱金属离子 Na^{+} 和 K^{+} 能够促进苯甲醛类(除苯甲醛和 4-羟基苯甲醛)和苯乙醛类木质素单体模型化合物发生脱羰基反应^[16], 这与碱土金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的催化效果存在一定的差异。

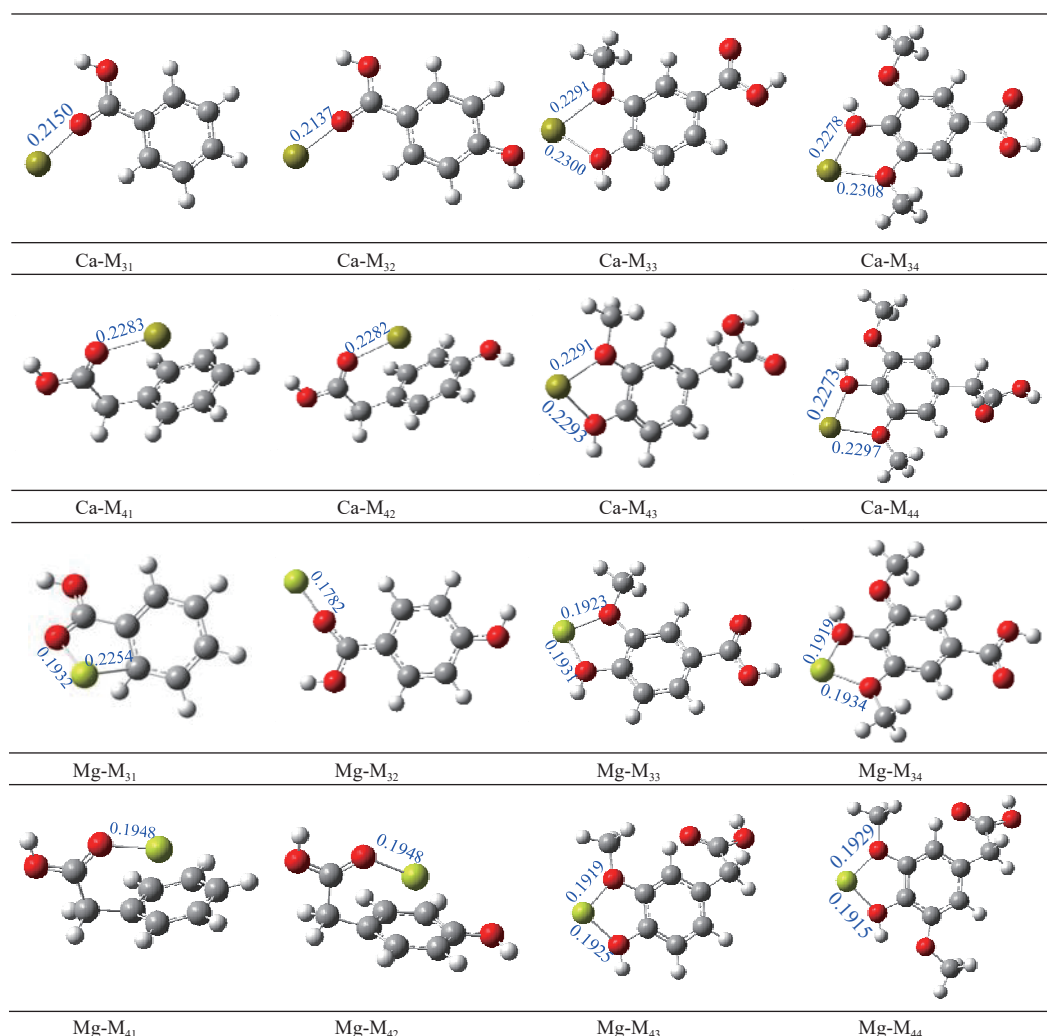


图 4 碱土金属离子与木质素单体模型化合物 M_{3x} 、 M_{4x} 复合的最优几何构型(单位: nm)

Fig. 4 The optimal geometric configurations of the lignin monomer model compounds M_{3x} and M_{4x} catalyzed by alkaline earth metal ions (unit: nm)

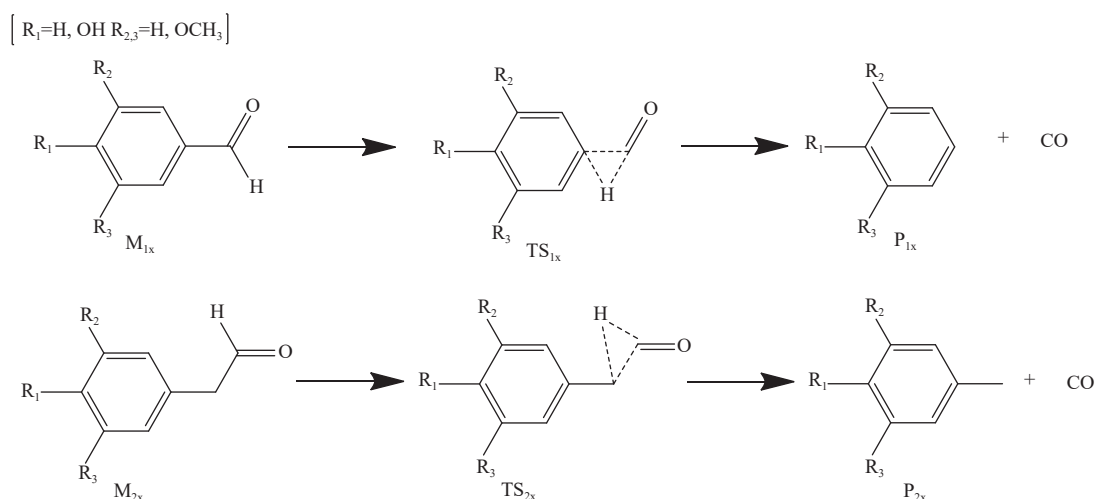


图 5 木质素单体模型化合物 M_{1x} 、 M_{2x} 脱羰基反应路径^[16]

Fig. 5 Decarbonylation reaction pathways of lignin monomer model compounds M_{1x} and M_{2x} ^[16]
(with permission from MDPI)

表 1 碱土金属离子催化/非催化条件下木质素单体模型化合物 M_{1x} 、 M_{2x} 脱羧基反应的能垒

Table 1 Reaction energy barriers for decarbonylation of lignin monomer model compounds M_{1x} and M_{2x} under non-catalytic and alkaline earth metal ion-catalytic conditions

Type		Substituent			Uncatalyzed /(kJ·mol ⁻¹)	Catalyzed /(kJ·mol ⁻¹)		Numerical difference /(kJ·mol ⁻¹)	
		R ₁	R ₂	R ₃		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Benzaldehyde-type lignin monomers	M ₁₁	H	H	H	383.8	345.7	311.3	-38.1	-72.5
	M ₁₂	OH	H	H	388.7	317.1	280.6	-71.6	-108.1
	M ₁₃	OH	OCH ₃	H	389.2	325.2	315.8	-64.0	-73.4
	M ₁₄	OH	OCH ₃	OCH ₃	387.9	324.8	318.1	-63.1	-69.8
Phenylethanal-type lignin monomers	M ₂₁	H	H	H	329.9	398.9	365.1	69.0	35.2
	M ₂₂	OH	H	H	332.2	375.5	371.2	43.3	39.0
	M ₂₃	OH	OCH ₃	H	336.4	290.8	291.2	-45.6	-45.2
	M ₂₄	OH	OCH ₃	OCH ₃	328.1	294.6	290.9	-33.5	-37.2

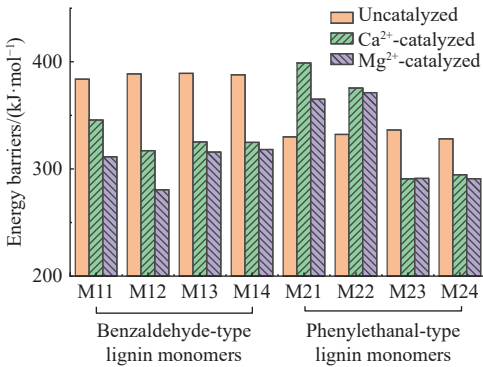


图 6 木质素单体模型化合物 M_{1x} 、 M_{2x} 在 Ca^{2+}/Mg^{2+} 催化及非催化条件下脱羧基反应的能垒对比

Fig. 6 Energy barrier comparison for decarbonylation of lignin monomer model compounds M_{1x} and M_{2x} under Ca^{2+}/Mg^{2+} catalytic and non-catalytic conditions

2.3 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对木质素热解生成 CO_2 的影响

木质素单体模型化合物 M_{3x} 、 M_{4x} 通过四元环过渡态将羧基上的 H 转移至与羧基相邻的碳原子上脱除 CO_2 , 其反应路径如图 7 所示^[16], 分别考虑了苯基、对羟基苯基、愈创木基、紫丁香基 4 种不同类型木质素单体结构的 C_α 位、 C_β 位为羧基的脱羧基反应, 在非催化/碱土金属离子催化作用下的 8 种模型化合物的脱羧基反应的能垒如表 2 所示, 能垒综合对比如图 8 所示。

2.3.1 Ca^{2+} 对木质素热解生成 CO_2 的影响

由表 2 可知, 在 Ca^{2+} 催化作用下, 苯甲酸类木质素单体模型化合物 M_{31} 、 M_{32} 、 M_{33} 和 M_{34} 的脱羧基的反应能垒分别由非催化条件下的 299.9、299.9、288.6 和 287.2 kJ/mol 升高至 359.7、370.3、321.4 和

315.9 kJ/mol; 苯乙酸类木质素单体模型化合物 M_{41} 、 M_{42} 和 M_{44} 的脱羧基的反应能垒分别由非催化条件下的 294.4、296.4 和 295.9 kJ/mol 升高至 356.6、356.4 和 305.5 kJ/mol, 苯乙酸类木质素单体模型化合物 M_{43} 脱羧基的反应能垒由非催化条件下的 297.8 kJ/mol 降低至 281.7 kJ/mol。说明除了 4-羟基-3-甲氧基苯乙酸(M_{43}), Ca^{2+} 会抑制苯甲酸类和苯乙酸类木质素单体模型化合物 C_α 、 C_β 位上的脱羧基反应, 这可能是木质素单体模型化合物 M_{43} 发生脱羧反应时, Ca^{2+} 与 M_{43} 的结合位点发生突变引起的, 如图 9 所示, 包含 Ca^{2+} 的同一二面角及键角在反应前后均发生了显著变化, 例如 $\phi(C6-C1-O9-Ca23)$ 由 177.8°减小为 137.9°, $\theta(C1-O9-Ca23)$ 由 117.1°减小为 99.3°, 过渡态 $Ca-TS_{43}$ 的几何构型与 $Ca-M_{43}$ 相比发生了显著的变化, 使得 Ca^{2+} 催化反应的能垒低于非催化时的能垒。

2.3.2 Mg^{2+} 对木质素热解生成 CO_2 的影响

由表 2 可知, 在 Mg^{2+} 催化作用下, 苯甲酸类木质素单体模型化合物 M_{31} 、 M_{32} 、 M_{33} 和 M_{34} 的脱羧基的反应能垒分别由非催化条件下的 299.9、299.9、288.6 和 287.2 kJ/mol 升高至 365.6、313.2、314.3 和 314.6 kJ/mol; 苯乙酸类木质素单体模型化合物 M_{41} 、 M_{42} 、 M_{43} 和 M_{44} 的脱羧基的反应能垒分别由非催化条件下的 294.4、296.4、297.8 和 295.9 kJ/mol 升高至 368.2、367.8、305.1 和 304.3 kJ/mol, 说明 Mg^{2+} 会抑制苯甲酸类和苯乙酸类木质素单体模型化合物 C_α 、 C_β 位上的脱羧基反应, 这与 Ca^{2+} 的催化效果基本一致。

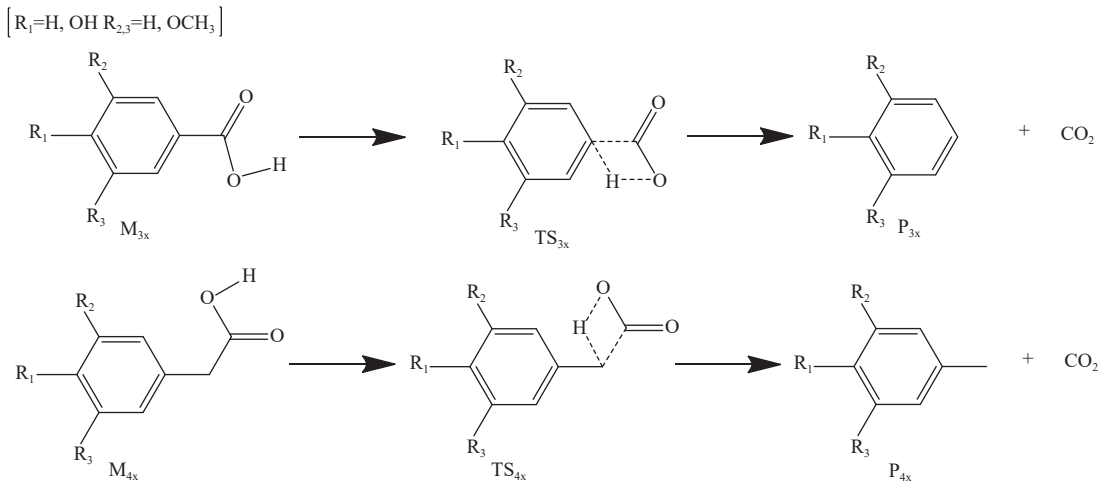


图 7 木质素单体模型化合物 M_{3x}、M_{4x} 脱羧基反应路径^[16]

Fig. 7 Decarboxylation reaction pathways of lignin monomer model compounds M_{3x} and M_{4x}^[16]
(with permission from MDPI)

表 2 碱土金属离子催化/非催化条件下木质素单体模型化合物 M_{3x}、M_{4x} 脱羧基反应的能垒

Table 2 Reaction energy barriers for decarboxylation of lignin monomer model compounds M_{3x} and M_{4x} under non-catalytic and alkaline earth metal ion-catalytic conditions

Type		Substituent			Uncatalyzed /(kJ·mol ⁻¹)	Catalyzed /(kJ·mol ⁻¹)		Numerical difference /(kJ·mol ⁻¹)	
		R ₁	R ₂	R ₃		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Benzoic acid-type lignin monomers	M ₃₁	H	H	H	299.9	359.7	365.6	59.8	65.7
	M ₃₂	OH	H	H	290.9	370.3	313.2	79.4	22.3
	M ₃₃	OH	OCH ₃	H	288.6	321.4	314.3	32.8	25.7
	M ₃₄	OH	OCH ₃	OCH ₃	287.2	315.9	314.6	28.7	27.4
Phenylacetic acid-type lignin monomers	M ₄₁	H	H	H	294.4	356.6	368.2	62.2	73.8
	M ₄₂	OH	H	H	296.4	356.4	367.8	60.0	71.4
	M ₄₃	OH	OCH ₃	H	297.8	281.7	305.1	-16.1	7.3
	M ₄₄	OH	OCH ₃	OCH ₃	295.9	305.5	304.3	9.6	8.4

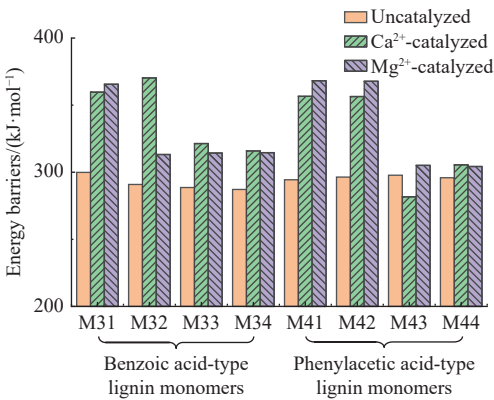
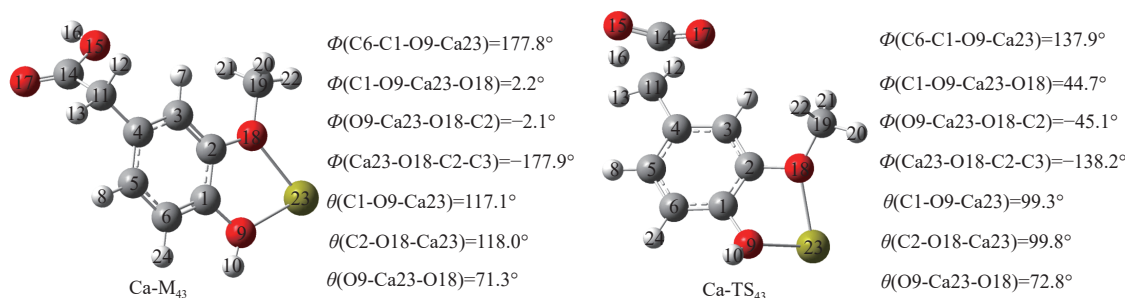


图 8 木质素单体模型化合物 M_{3x}、M_{4x} 在 Ca²⁺/Mg²⁺催化及非催化条件下脱羧基反应的能垒对比

Fig. 8 Energy barrier comparison for decarboxylation of lignin monomer model compounds M_{3x} and M_{4x} under Ca²⁺/Mg²⁺ catalytic and non-catalytic conditions

2.3.3 小 结

对苯甲酸类和苯乙酸类木质素单体模型化合物而言,在碱土金属离子 Ca²⁺、Mg²⁺的催化作用下,均会使 C_α 位、C_β 位上脱羧基反应的能垒升高,抑制脱羧反应的发生,从而抑制 CO₂ 的生成,这与王彪的实验结果一致^[15],他研究了添加 AAEMs 对脱灰碱木质素固定床热解 3 组分的影响,发现添加 MgAc₂、CaAc₂ 会抑制 CO₂ 的生成;只有在 Ca²⁺ 催化作用下,4-羟基-3-甲氧基苯乙酸的脱羧基反应的能垒由于过渡态结构发生突变而有所降低,对脱羧反应表现出一定的促进作用。而碱金属离子 Na⁺、K⁺也会抑制苯甲酸类和苯乙酸类木质素单体模型化合物的脱羧反应^[16],这与碱土金属离子 Ca²⁺、Mg²⁺的催化效果基本一致。

图9 Ca-M₄₃、Ca-TS₄₃的几何优化构型及相关参数Fig. 9 Geometric optimization configurations and associated parameters for Ca-M₄₃ and Ca-TS₄₃

3 结论

采用密度泛函理论 M06-2X/6-31+G(d, p) 方法, 研究了碱土金属离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 对苯甲醛类、苯乙醛类、苯甲酸类、苯乙酸类木质素单体模型化合物热解生成 CO 、 CO_2 的影响。研究结果表明, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 易与木质素单体模型化合物的含氧官能团结合, 形成结构稳定、能量较低的复合物, 当醛基、酚羟基及甲氧基含氧官能团同时存在的情况下, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的最优结合位点为 O(酚羟基)- $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -O(甲氧基)。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对木质素单体模型化合物热解生成 CO 和 CO_2 的影响基本一致, 会促进苯甲醛类和苯乙醛类(除苯乙醛和 4-羟基苯乙醛)木质素单体模型化合物发生脱羰反应, 促进 CO 的生成; 抑制苯甲酸类和苯乙酸类(除 4-羟基-3-甲氧基苯乙酸/ Ca^{2+})木质素单体模型化合物发生脱羧反应, 抑制 CO_2 的生成。碱土金属元素 Ca、Mg 对木质素热解过程的脱羧和脱羰反应存在显著差异, 因此, 在实际的生物质热解反应体系中, 可以通过合理调整 Ca/Mg 元素的掺杂比例, 从而定向调控产出气中 CO 与 CO_2 的生成比例。后续研究可进一步探索反应温度对 AAEMs 催化木质素热解反应生成 CO 与 CO_2 的作用机制, 阐明 Ca/Mg 比例、反应温度、含氧官能团对 CO 与 CO_2 分布的影响规律。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

- [1] 陈冰玉, 邸明伟. 木质素解聚研究新进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 157-164.
(CHEN Bingyu, DI Mingwei. Progress on research of depolymerization of lignin[J]. Polym Mater Sci Eng, 2019, 35(6): 157-164.)
- [2] JI D Q, WANG Y Y, PENG J, et al. Recent advances in depolymerization and high-value utilization of lignin: A review[J]. Ind Eng Chem Res, 2024, 63(46): 19916-19935.
- [3] YUAN J M, LI H, XIAO L P, et al. Valorization of lignin into phenolic compounds via fast pyrolysis: Impact of lignin structure[J]. Fuel, 2022, 319: 123758.
- [4] LIU J P, CHEN X, CHEN W, et al. Biomass pyrolysis mechanism for carbon-based high-value products[J]. P Combust Inst, 2023, 39(3): 3157-3181.
- [5] ZHANG Y N, LIANG Y Y, LI S Y, et al. A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades[J]. Fuel, 2023, 347: 128461.
- [6] 伍丹, 黄金保. 木质素热解中 CO 和 CO_2 形成机理的理论研究[J]. 材料导报, 2015, 29(12): 158-162.
(WU Dan, HUANG Jinbao. Theoretical studies on formation mechanism of CO and CO_2 in pyrolysis of lignin[J]. Mater Rep, 2015, 29(12): 158-162.)
- [7] HUANG J B, LIU C, TONG H, et al. A density functional theory study on formation mechanism of CO , CO_2 and CH_4 in pyrolysis of lignin[J]. Comput Theor Chem, 2014, 1045: 1-9.
- [8] 徐芳, 张锐, 崔达, 等. ReaxFF-MD 揭示木质素热解反应机制的分子动力学研究[J]. 化工学报, 2025, 76(3): 1253-1263.
(XU Fang, ZHANG Rui, CUI Da, et al. Study of pyrolysis reaction mechanism of lignin revealed by ReaxFF-MD simulation[J]. CIESC J, 2025, 76(3): 1253-1263.)
- [9] MAHADEVAN R, ADHIKARI S, SHAKYA R, et al. Effect of alkali and alkaline earth metals on in-situ catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: A microreactor study[J]. Energy Fuels, 2016, 30(4): 3045-3056.
- [10] YIN L, LENG E, FANG Y, et al. Effects of KCl , KOH and K_2CO_3 on the pyrolysis of $\text{C}_\beta\text{-O}$ type lignin-related polymers[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2020, 147: 104809.
- [11] LIU N, HUANG H, FENG J, et al. Effects of alkali and alkaline earth metals in biomass on co-pyrolysis characteristics and product distribution of coal and biomass[J]. Fuel, 2025, 389: 134551.
- [12] 何正文. 碱(土)金属对生物质热解过程中含氮化合物转化过程的影响[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2021.
(HE Zhengwen. Effects of alkali metals and alkaline earth metals on nitrogen containing compounds transformation during the pyrolysis of biomass[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2021.)
- [13] 蒋晓燕, 李一鸣, 汤漂, 等. 碱土金属离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 催化木质素二聚体热解过程的机理研究(英文)[J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, 52(7): 959-966.
(JIANG Xiaoyan, LI Yiming, TANG Li, et al. Theoretical

- study on the pyrolysis mechanism of the lignin dimer model compound catalyzed by alkaline earth metal ions Ca^{2+} and Mg^{2+} [J]. J Fuel Chem Technol, 2024, 52(7): 959–966.)
- [14] 郭以琳. 碱金属和碱土金属催化 β -O-4 型木质素模型化合物热解机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2022.
(GUO Yilin. Study on the pyrolysis mechanism of β -O-4 lignin model compounds catalyzed by alkali and alkaline earth metals[D]. Changsha: Hunan University, 2022.)
- [15] 王彪. 碱/碱土金属对半纤维素和木质素热解影响研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
(WANG Biao. Study on the influence of alkali/alkaline earth metals on the pyrolysis of hemicellulose and lignin[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2021.)
- [16] JIANG X Y, HAN Y M, LI B J, et al. Catalytic effect of alkali metal ions on the generation of CO and CO_2 during lignin pyrolysis: A theoretical study[J]. Catalysts, 2024, 14: 537.
- [17] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16[CP/DK]. Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2016.
- [18] JIANG X Y, WANG W L, HU B, et al. Formation mechanism of CH_4 during lignin pyrolysis: A theoretical study[J]. J Energy Inst, 2022, 100: 237–244.
- [19] HU B, XIE W L, LIU Y, et al. Insight into the pyrolysis mechanism of α -O-4 linked lignin: The role of bimolecular interactions and substituents[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2024, 177: 106325.
- [20] MENG H X, HU B, LIU J, et al. Mechanism insights into the role of steam in the thermal degradation of furan for hydrogen production[J]. Int J Hydrogen Energy, 2025, 105: 405–416.
- [21] MAO J H, ZU M F, WU R L, et al. Study on the mechanism of lignin and lignin-carbohydrate complex hydrolysis under alkaline conditions by density functional theory[J]. Biomass Bioenergy, 2024, 185: 107233.
- [22] JEONG K, JEONG H J, LEE G, et al. Catalytic effect of alkali and alkaline earth metals in lignin pyrolysis: A density function theory study[J]. Energy Fuels, 2020, 34(8): 9734–9740.
- [23] 郭以琳, 殷黎, 冷尔唯, 等. K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} 催化 β -O-4 木质素多聚体模型化合物的快速热解特性研究[J]. 工程热物理学报, 2021, 42(12): 3073–3082.
(GUO Yilin, YIN Li, LENG Erwei, et al. Study on the characteristic of β -O-4 lignin polymer model compound fast pyrolysis catalyzed by K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} [J]. J Eng Thermophys, 2021, 42(12): 3073–3082.)

作者简介:



蒋晓燕(1990), 博士, 讲师, 研究方向为生物质高效热化学转化机理研究, jiangxy@czust.edu.cn。