



移动扫码阅读

李亮, 朱一萍, 廖玉河. 生物质热解动力学模型研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(2): 67-80.
LI Liang, ZHU Yiping, LIAO Yuhe. Advances in kinetics modeling of biomass pyrolysis[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(2): 67-80.

生物质热解动力学模型研究进展

李亮, 朱一萍, 廖玉河*

(中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 生物质是地球上最丰富的可再生碳资源之一, 在实现“双碳”战略目标方面扮演着重要作用。生物质热解是一项极具前景的生物质利用技术, 其中热解形成的生物油有望取代传统化石能源, 用于生产高值燃料或化学品。然而, 生物质热解是一个十分复杂的过程, 该过程及热解产物分布受诸多因素影响。因此, 发展生物质热解动力学模型对指导热解工艺生产十分重要。动力学模型的研究不仅可以揭示热解过程中所涉及的物理化学变化, 还可以预测热解反应速率及主要产物分布。早期构建的全局动力学模型为热解机理的理解与更详细模型的发展奠定了基础。随着生物质热解的主要研究目标由最大化生物油产量转变为最大化高附加值化学品产量, 包含更多热解机理信息和可预测更多单个产物产率的半详细和详细动力学模型开始出现。主要介绍了生物质热解动力学模型的研究现状, 将动力学模型分为全局模型、半详细模型和详细模型, 并对未来生物质热解动力学研究及详细模型的发展进行了展望。

关键词: 生物质; 热解; 动力学模型; 高附加值

中图分类号: X505

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)02-0067-14

Advances in kinetics modeling of biomass pyrolysis

LI Liang, ZHU Yiping, LIAO Yuhe*

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Biomass, one of the most abundant renewable resources on earth, plays an important role in achieving the "dual carbon" goals. Pyrolysis, a highly promising technology for biomass utilization, can produce bio-oil to replace traditional fossil fuels for producing high-value fuels or chemicals. However, the complex nature of biomass pyrolysis and the numerous factors influencing product distribution require the development of kinetics models to guide the process. Kinetics modeling research helps not only reveal the physical and chemical changes during pyrolysis but also predict the pyrolysis reaction rate and distribution of major products. While early global models laid the foundation for understanding the pyrolysis mechanism and paving the way for more detailed models. A recent shift in research focus from maximizing bio-oil production to maximizing high-value chemicals has driven the emergence of semi-detailed and detailed models incorporating more mechanistic information and capable of predicting individual product yields. This review primarily introduces the research progress of biomass pyrolysis kinetics modeling, categorized into global models, semi-detailed models, and detailed models, and also provides an outlook on the future development of this field.

Keywords: Biomass; Pyrolysis; Kinetics modeling; High-value added

0 引言

化石能源的开发和利用极大推动了人类社会的发展与繁荣,同时也造成了气候变化和水体污染等环境问题。化石能源燃烧产生的 CO_2 是导致全球变暖的主要因素之一。在“碳达峰”和“碳中和”背景下,除了优化现有工业技术来减少碳排放,开发利用可再生能源以减少对化石能源的依赖也变得越来越紧迫^[1]。生物质能作为一种碳中性能源将在新的能源体系中扮演重要角色。

木质纤维素类生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。生物质的主要利用形式有物理转化(如固体成型燃料和压榨植物油)、生物转化(如发酵制备乙醇或沼气)和热化学转化(直接燃烧、气化、热解和液化)^[2]。其中,生物质热解具有反应速率快、与现有石化装置兼容性好、产品附加值高等特点,是一项极具应用前景的技术^[3]。生物质热解是在缺氧和高温(通常为 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)条件下将生物质原料转化为生物油的过程,同时也伴随少量气体和焦炭的生成^[4]。根据加热速率的不同,热解主要分为慢速热解(约 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)和快速热解($10\sim 200\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$),少数文献也报道了中速热解($10\sim 500\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)和闪速热解($>200\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$)^[5]。慢速热解主要用于生产生物炭,因为较低的加热速率和较长的热解时间有利于初级产物进行二次反应形成生物炭。生物炭在催化剂、吸附剂、电容器等材料领域具有广阔的应用前景^[6]。相比之下,快速热解主要用于生产生物油。为了最大限度地提高生物油产率,快速热解通常需要粒径较小的生物质颗粒($<3\text{ mm}$)以实现高加热速率和快速脱除挥发分,控制停留时间($<2\text{ s}$)以最大限度地减少二次反应,以及合适的热解温度(约 $500\text{ }^\circ\text{C}$)^[7]。

热解产生的生物油是一种复杂的混合物,包括水、酚类化合物、呋喃、糖、低分子量有机物(如乙酸),以及大分子低聚物(如纤维素衍生的脱水低聚糖和木质素衍生的低聚物)等^[8]。生物油有替代传统化石能源的潜力,可作为原料用于生产高值燃料或化学品^[9]。当用作发动机燃料时,考虑到生物油的高含氧量导致的稳定性低、热值低等缺点,需要对其进行脱氧升级处理。催化裂解和加氢脱氧是2种主要的升级方法,可与热解过程同步进行,也可在热解后对生物油进行再升级^[9]。当用作生产特殊化学品的原料时,主要障

碍在于热解生物油组分的复杂性和单一组分的低含量,这意味着后续分离与纯化的成本较高^[10]。截至2023年12月,加拿大和北欧已经建成了6座不同规模的商业化生物质热解工厂,其产能总共为 $2\sim 4\text{ PJ/a}$ ^[11]。例如,在2021年投产的瑞典Pyrocell工厂,每年将大约3.5万~4.0万t的锯木残渣转化为生物油,为汽车提供动力^[12]。然而这些远远不能满足市场对热解生物油的需求。根据最近研究结果和《可再生能源指令II》的目标,热解生物油目前仅占欧盟生物燃料市场份额的10%,其潜在需求高达约 12 PJ/a ,这相当于约50个产能为 240 TJ/a 的热解工厂^[11]。当前,对生物质热解机理的认识还不够清晰,这是制约该技术与应用的主要原因之一。如何提高生物油中目标产物的产量,而不是简单地最大化生物油产量,越来越受到关注。因此,了解如何控制热解产物的分布是关键。

生物质热解是一个极其复杂的化学过程,主要在于生物质组分和结构的复杂性,以及热解过程的多相性^[13]。影响热解产物分布的因素很多,包括原料种类、热解温度、催化剂、停留时间、加热速率、反应器类型等。研究这些因素对整个生物质(或纤维素、半纤维素、木质素)热解行为影响的文献不胜枚举。例如,富含纤维素的生物质热解可产生更多的生物油;富含半纤维素的生物质产生更多的气体;富含木质素的生物质产生更多的生物炭^[14]。类似研究对于理解生物质的热解机理具有重要作用,但对于优化热解产物分布,特别是提高某个高附加值化学品产量的指导意义不足。基于此,生物质模型化合物被广泛用来研究分子水平的热解化学,进而揭示热解过程中重要的基元反应。例如,CHOI等^[15]用实验和计算化学的方法研究了木质素二聚体的热解,结果表明协同逆烯反应和C—O键均裂反应是木质素初始热解的主要反应。进一步地,KIM等^[16]研究了含甲氧基的木质素二聚体的热解,发现苯环上甲氧基的存在促进了C—O键均裂反应,并显著促进了低聚反应。

随着生物质热解机理研究的深入,热解动力学模型逐步发展,主要包括3种模型:全局模型、半详细模型以及详细模型。动力学模型包含了重要的热解机理信息,可以对主要热解产物的分布进行预测,是优化热解工艺的重要参考依据^[17]。文献中最常见的生物质热解动力学模型是全局模

型,包括一步模型、多步连续模型等(详见第2章节)。随着近20年热解实验技术和计算化学的快速发展,生物质热解过程中必要的基元反应被逐步揭示,构建半详细及详细动力学模型逐步成为未来动力学模型的发展趋势^[17]。基于此,本文将系统地介绍这3类生物质热解动力学模型,重点关注最新的详细动力学模型,并对其深入研究进行了展望。

1 生物质热解动力学

热解动力学研究是通过热解过程的动力学分析来理解热解反应机理,并以此为基础构建一个可以预测热解反应速率及主要产物分布的动力学模型。生物质热解动力学模型包含一系列化学反应,揭示了反应物、中间体和产物之间的动态关系,这些反应和相应的动力学参数是构建模型的核心要素^[17]。

生物质热解机理的研究可以追溯到19世纪。1875年,GRUNER^[18]首次研究了热解反应条件对气体、液体和固体产物产率的影响。此后到20世纪80年代,研究进展较缓慢。在此阶段,木材/纤维素的热解动力学研究受到关注。1956年,STAMM^[19]研究了木材和纤维素的热降解动力学,并提出了一级反应模型。1970年,ROBERTS^[20]调研了木材和相关物质的热解数据,并提出热解可以通过不同的反应途径进行。1979年,描述纤维素热解的经典Broido-Shafizadeh(B-S)模型被提出^[21]。这些开创性的成果为生物质热解动力学模型进一步发展奠定了基础。自20世纪80年代以来,生物质热解的动力学研究进入快速发展阶段,其研究方法可大致分为2类:自上而下和自下而上策略(图1)。

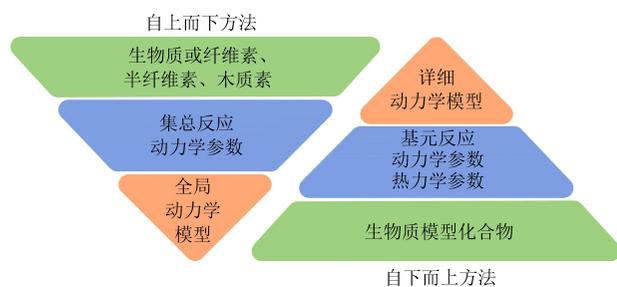


图1 生物质热解机理研究中自上而下和自下而上方法

Fig. 1 Top-down and bottom-up approaches in mechanistic study of biomass pyrolysis

自上而下方法是指在宏观尺度上研究热解行为,通常使用整个生物质或纤维素、半纤维素、木

质素作为原料,研究热解温度、升温速率等因素对宏观热解动力学的影响。其结果通常用包含集总反应的全局动力学模型表示。自下而上方法是指在分子尺度上研究热解过程,通常使用生物质模型化合物作为原料,通过构建分子尺度的反应网络,并对基元反应和相关物质分别赋予动力学和热力学参数,最终生成详细动力学模型。半详细动力学模型介于全局模型和详细模型之间。这3类模型将在下文详细描述。

此外,生物质热解动力学模型还包括经验动力学模型。严格来讲,该模型不属于机理模型,不包含任何热解机理信息,即不能解释生物质原料解聚和热解产物形成的详细信息^[8]。经验模型是基于大量实验数据或观测结果建立的模型,主要用于拟合热解产物收率随热解温度或时间的经验关系,是一种基于数学方法拟合输入输出关系,而不考虑复杂的热解反应过程的模型。在预测热解产物分布方面,经验模型通常只对它们所适应的条件范围有效,该范围取决于构建模型的实验数据的生成条件。因此,经验模型一般不适用于广泛的外推和预测^[8]。随着热解实验数据的不断丰富,经验模型的适用性逐渐增强。NEVES等^[22]通过收集大量文献数据开发了一个生物质热解经验模型,并发现尽管有各种类型的生物质,热解产物分布与热解温度的函数关系也存在普遍趋势。他们认为这可能是因为生物质原料的元素组成仅在很窄的范围内变化,即约40%~60%的碳、30%~50%的氧、5%~8%的氢以及微量氮和硫^[2]。该研究结果极大地拓展了经验模型的适用范围。THUNMAN等^[23]通过添加2个经验关系分别描述整个热解过程的能量和元素守恒,开发了预测生物质热解挥发物(包括CO、CO₂、H₂、水、甲烷及焦油)分布的经验模型。该模型仅需输入3个参数,即生物质的元素组成、热解焦炭的产率和反应温度。

2 全局动力学模型

生物质热解的全局动力学模型通常使用热重分析(TGA)确定^[24]。该模型旨在通过测定质量损失和与反应时间有关的热解温度来了解生物质热解的表观动力学。通常,生物质热解过程中观察到的质量损失可分为3个阶段,如图2(a)所示。第一阶段对应生物质中自由水的蒸发;第二阶段对应热解挥发性产物的释放,是生物质热解的主要阶段;第三阶段是生物炭的形成,此阶段中

生物质的重量略有损失^[25]。微商热重曲线(图 2 (b))显示了生物质 3 种主要成分的热解温度范

围,即半纤维素为 200~380 °C,纤维素为 300~400 °C,木质素为>400 °C^[26]。

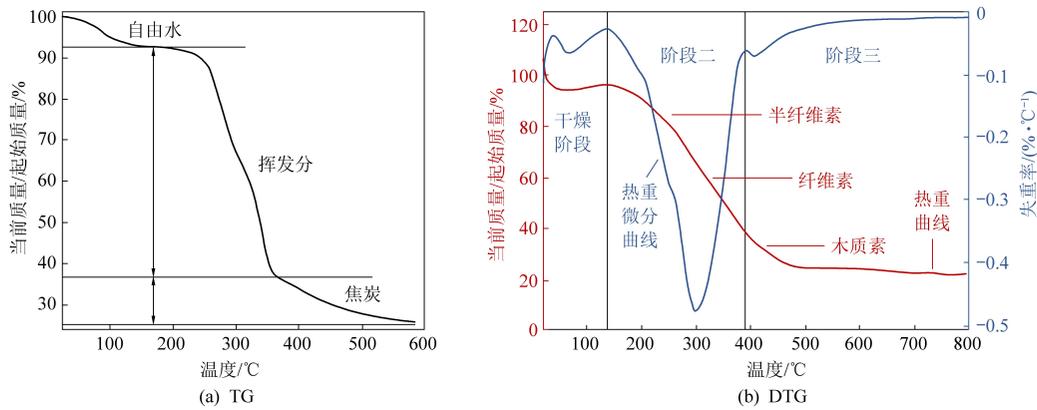


图 2 生物质热解的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 Typical curves of TG and DTG for biomass pyrolysis

热重研究只能得到集总产物的产率,因此全局动力学模型通常用集总反应表示,如生物质转化为焦炭、总液体和总气体。其中,单步全局模型是最简单的全局模型。该模型将生物质转化为焦炭和挥发分(液体和气体)2 种产物描述为单步一级反应^[27]。随着热解研究的深入,许多具有多步反应的全局模型被提出(图 3),它们可以追踪热解过程中集总产物的产率。其中,对纤维素热解全局机制的研究最为广泛,最流行的例子是 B-S 模型(图 3(a))^[21]。该模型认为纤维素首先分解为代表液态中间相的活性纤维素,然后活性纤维素通过 2 个竞争反应进行降解:一个生成生物油,另一个生成焦炭和气体。该模型能够较好地预测实验数据,具有广泛的应用前景。图 3(b)~(d)

中的模型是在 B-S 模型的基础上改进而来的^[28-30],这些模型都以活性纤维素作为中间体,也有不含活性纤维素的纤维素热解模型,如图 3(e)^[31]和(f)^[32]所示。通常,在解释纤维素热解时,包含活性纤维素中间体的模型比不包含的模型更精确^[33]。相比之下,半纤维素和木质素热解的全局动力学模型较少,因为它们的结构和热解过程更加复杂。大多数是在经典 B-S 模型的基础上构建的,如图 3(g)^[28]和(j)^[29],并含有类似于活性纤维素的中间体。全局模型中集总反应的动力学参数包括活化能(E_a)和指前因子(A),它们通常通过不同升温速率下的热重实验,经过等转化率模型如 Kissinger、Kissinger-Akahira Sunose (KAS)、Flynn Wall Ozawa (FWO) 推导得到^[27]。

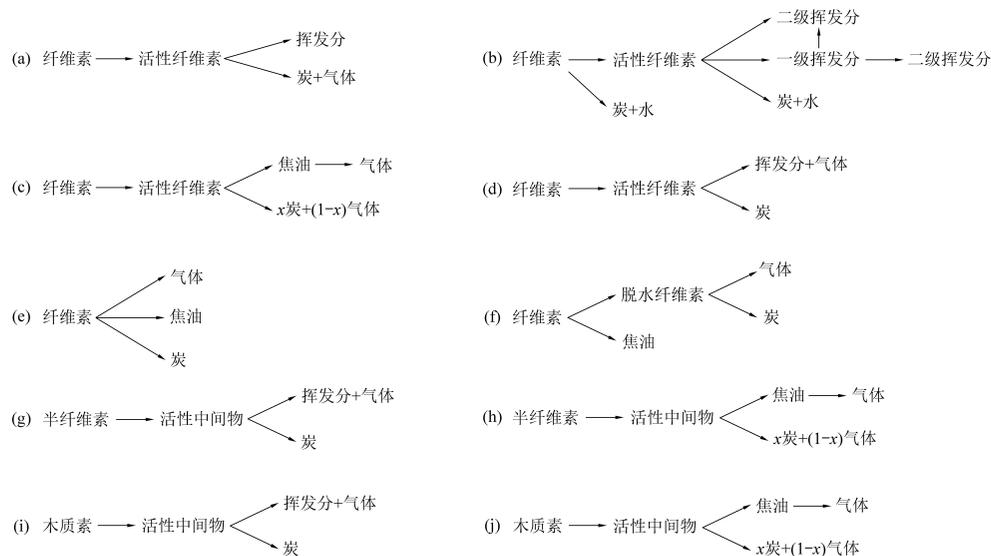


图 3 生物质热解的集总动力学模型

Fig. 3 Lumped kinetics models for biomass pyrolysis

考虑到热重实验存在传递影响,当前许多包含传热、传质和反应器影响的全局模型已被构建^[34]。然而,全局模型仍存在一些固有的局限性。例如,在模型的构建过程中,没有考虑生物质、单个中间物和产物的分子结构^[35]。全局模型不包含任何单个产物的形成路径,即不能对热解过程中产生的单个物种进行预测。此外,热重实验在较低的升温速率下进行,其结果不能直接用于描述高温速率下的快速热解动力学。

3 半详细动力学模型

随着热解机理研究的深入,全局模型中的集总反应被进一步拆分为多步反应,以合理预测更小的集总产物及部分单个热解产物的产率,这样的模型被称为半详细动力学模型^[36]。相比全局模型,该模型包含更多的集总反应组,也可以再现热重失重曲线^[37]。

最流行的半详细动力学模型是 RANZI 及其同事基于他们前期工作提出的^[38-39]。该模型中包含的集总反应和相应的动力学参数见表 1。模

型由纤维素、半纤维素和木质素的单独热解机理组合而成,并未考虑 3 种组分在热解过程中的相互作用。在纤维素热解中,第一步有纤维素转化为活性纤维素(CELLA)和焦炭的 2 个竞争反应。形成的 CELLA 再次通过 2 个竞争反应分解,分别产生单组分左旋葡萄糖(LVG)和多组分小分子挥发分。半纤维素的初级热解反应包含 2 个竞争反应,分别得到中间物 HCE1 和 HCE2。它们随后发生进一步热解得到挥发分和焦炭。对于木质素的热解,由于其复杂的异质结构导致无法用单一的模型化合物表示木质素。基于此,RANZI 等^[37]提出了一种“三模型化合物表示法”来描述木质素组成及结构(图 4)。LIG-C、LIG-O 和 LIG-H 分别富含碳、氧和氢,可以较好地模拟木质素的组成特征。LIG-C、LIG-O 和 LIG-H 的初级热解导致了中间体 LIG-CC、LIG-OH 和 LIG 的形成。通过进一步热解,形成的中间体转化为焦炭、气体产物、酚类化合物(如苯酚)和简单的含氧碳氢化合物(如甲醇和甲醛)。这些集总反应的动力学参数主要是通过热重实验获得。

表 1 生物质热解的半详细动力学模型^[38]

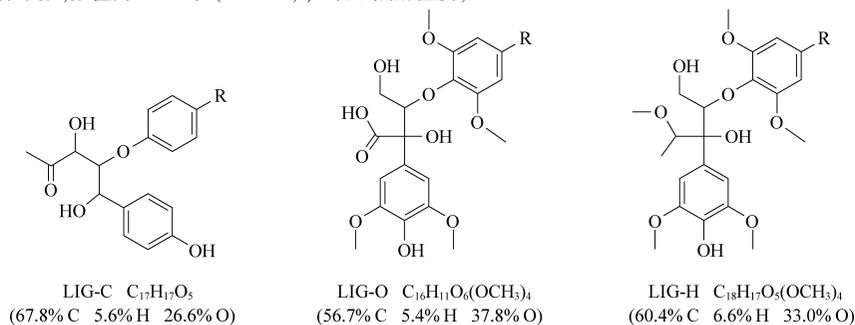
Table 1 A semi-detailed kinetics model of biomass pyrolysis^[38]

热解反应	动力学参数 $A(\text{s}^{-1}), E_a(\text{kJ/mol})$
纤维素	
CELL → CELLA	$1.5 \times 10^{14} \exp(-47\,000/RT)$
CELLA → 0.4 HAA+0.05 GLYOC+0.15 CH ₃ CHO+0.25 HMFU+0.35 ALD3+0.15 CH ₃ OH+0.3 CH ₂ O+0.61 CO+0.36 CO ₂ +0.05 H ₂ +0.93 H ₂ O+0.02 HCOOH+0.05 C ₃ H ₆ O ₂ +0.05 G(CH ₄)	$2.5 \times 10^6 \exp(-19\,100/RT)$
CELLA → LVG	$3.3 \times T \exp(-10\,000/RT)$
CELL → 5 H ₂ O+6 CHAR	$6.0 \times 10^7 \exp(-31\,000/RT)$
半纤维素	
GMSW → 0.70 HCE1+0.30 HCE2	$1 \times 10^{10} \exp(-31\,000/RT)$
XYHW → 0.35 HCE1+0.65 HCE2	$1 \times 10^{10} \exp(-28\,500/RT)$
HCE1 → 0.6 XYLAN+0.2 C ₃ H ₆ O ₂ +0.12 GLYOX+0.2 FURF+0.4 H ₂ O+0.08 G(H ₂)+0.16 CO	$3.0 \times T \exp(-11\,000/RT)$
HCE1 → 0.4 H ₂ O+0.79 CO ₂ +0.05 HCOOH+0.69 CO+0.01 G(CO)+0.01 G(CO ₂)+0.35 G(H ₂)+0.3 CH ₂ O+0.9 G(CO ₂)+0.625 G(CH ₄)+0.375 G(C ₂ H ₄)+0.875 CHAR	$1.8 \times 10^{-3} T \exp(-3\,000/RT)$
HCE2 → 0.2 H ₂ O+0.275 CO+0.275 CO ₂ +0.4 CH ₂ O+0.1 C ₂ H ₅ OH+0.05 HAA+0.35 ACAC+0.025 HCOOH+0.25 G(CH ₄)+0.3 G(CH ₃ OH)+0.225 G(C ₂ H ₄)+0.4 G(CO ₂)+0.725 G(CO ₂)	$5.0 \times 10^9 \exp(-31\,500/RT)$
木质素	
LIGC → 0.35 LIGCC+0.1 COUMARYL+0.08 PHENOL+0.41 C ₂ H ₄ +1.0 H ₂ O+0.7 G(CO ₂)+0.3 CH ₂ O+0.32 CO+0.495 G(CH ₄)	$1.0 \times 10^{11} \exp(-37\,200/RT)$
LIGH → LIGOH+0.5 ALD3+0.5 C ₂ H ₄ +0.2 HAA+0.1 CO+0.1 G(H ₂)	$6.7 \times 10^{12} \exp(-37\,500/RT)$
LIGO → LIGOH+CO ₂	$3.3 \times 10^8 \exp(-25\,500/RT)$
LIGCC → 0.3 COUMARYL+0.2 PHENOL+0.35 HAA+0.7 H ₂ O+0.65 CH ₄ +0.6 C ₂ H ₄ +H ₂ +1.4 CO+0.4 G(CO)+6.75 CHAR	$1.0 \times 10^4 \exp(-24\,800/RT)$
LIGOH → 0.9 LIG+H ₂ O+0.1 CH ₄ +0.6 CH ₃ OH+0.05 G(H ₂)+0.3 G(CH ₃ OH)+0.05 CO ₂ +0.65 CO+0.6 G(CO)+0.05 HCOOH+0.85 G(CO ₂)+0.35 G(CH ₄)+0.2 G(C ₂ H ₄)+4.25 CHAR	$1.0 \times 10^8 \exp(-30\,000/RT)$
LIG → 0.7 FE2MACR+0.3 ANISOLE+0.3 CO+0.3 G(CO)+0.3 CH ₃ CHO	$4.0 \times T \exp(-12\,000/RT)$

续表

热解反应		动力学参数 $A(s^{-1}), E_a(kJ/mol)$
木质素		
LIG	$\rightarrow 0.6 H_2O + 0.4 CO + 0.2 CH_4 + 0.4 CH_2O + 0.2 G(CO) + 0.4 G(CH_4) + 0.5 G(C_2H_4) + 0.4 G(CH_3OH) + 2 G(CO_2) + 6 CHAR$	$8.3 \times 10^{-2} T \exp(-8\ 000/RT)$
LIG	$\rightarrow 0.6 H_2O + 2.6 CO + 1.1 CH_4 + 0.4 CH_2O + C_2H_4 + 0.4 CH_3OH$	$1.0 \times 10^7 \exp(-24\ 300/RT)$
提取物		
TGL	$\rightarrow ACROL + 3 FFA$	$7.0 \times 10^{12} \exp(-45\ 700/RT)$
TANN	$\rightarrow 0.85 FENOL + 0.15 G(PHENOL) + G(CO) + H_2O + ITANN$	$2.0 \times 10^1 \exp(-10\ 000/RT)$
ITANN	$\rightarrow 5 CHAR + 2 CO + H_2O + G(CO_2)$	$1.0 \times 10^3 \exp(-25\ 000/RT)$
相变		
$G(CO_2)$	$\rightarrow CO_2$	$1.0 \times 10^6 \exp(-24\ 000/RT)$
$G(CO)$	$\rightarrow CO$	$5.0 \times 10^{12} \exp(-50\ 000/RT)$
$G(CO_2)$	$\rightarrow CO + H_2$	$1.5 \times 10^{12} \exp(-71\ 000/RT)$
$G(H_2)$	$\rightarrow H_2$	$5.0 \times 10^{11} \exp(-75\ 000/RT)$
$G(CH_4)$	$\rightarrow CH_4$	$5.0 \times 10^{12} \exp(-71\ 500/RT)$
$G(CH_3OH)$	$\rightarrow CH_3OH$	$2.0 \times 10^{12} \exp(-50\ 000/RT)$
$G(C_2H_4)$	$\rightarrow C_2H_4$	$5.0 \times 10^{12} \exp(-71\ 500/RT)$
$G(PHENOL)$	$\rightarrow PHENOL$	$1.5 \times 10^{12} \exp(-71\ 000/RT)$
ACQUA	$\rightarrow H_2O$	$1.0 \times T \exp(-8\ 000/RT)$

注: R 表示摩尔气体常数, 数值为 $8.314 J/(mol \cdot K)$; T 表示热解温度, K



注: LIG-C 代表不含甲氧基的软木木质素; LIG-O 和 LIG-H 代表硬木木质素并含有甲氧基

图 4 木质素结构参考单元^[37]Fig. 4 Reference units in lignin structure^[37]

RANZI 等^[38]将该模型扩展到适用于生物质提取物如甘油三酯和单宁的热解,并考虑了软木和硬木生物质之间的组成差异。进一步地,他们将一些重要热解产物的二级气相热解反应纳入该模型,并将生物质原料的组成用 Van Krevelen 图描述^[39]。该图是用木质、非木质和类草生物质的数据库构建的。因此,优化后的模型适用于更广泛的生物质原料。然而,该模型的一个明显缺点是不同单个热解机理的简单叠加,没有考虑这些元素的相互作用。

4 详细动力学模型

详细动力学模型的发展得益于近 20 年热解实验技术的快速发展和计算化学在热解领域的应用。详细动力学主要关注反应物在热解过程中如何演变成产物,因此,对热解产物的定性、定量分

析,跟踪包括自由基和不稳定分子在内的热解中间体至关重要。当前,Py-GC-MS/FID 被广泛用于热解产物的定性、定量分析^[40-43]。VAN GEEM 等^[44-46]将该设备进一步优化以获得更精确的定性、定量数据,包括用二维 GC 替换一维 GC,并外接一个定制的 GC 用来在线分析永久气体(H_2 、 CO)和水等产物。生物油组分的沸点和极性范围很广,分子量范围从 $50 \sim 2\ 000 Da$ ^[47]。热解生物油的完整表征需要多种分析技术的结合,如气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、凝胶渗透色谱(GPC)、高分辨质谱(HRMS)等^[48]。对于热解自由基等中间物的检测,表 2 对当前部分先进的表征技术作了简要介绍,包括粒子时空分辨漫反射原位光谱(STR-DRiSP)^[49],同步加速器真空紫外光电离子质谱(SVUV-PIMS)^[50],以及成像光电离子-光电离子符合光谱(iPEPICO)^[51]。

表 2 用于检测热解中间体的先进表征技术

Table 2 Advanced analytical techniques used to detect pyrolysis intermediates

表征技术	特点	研究案例
STR-DRiSP	热解过程中的生物质成分可以在高空(10 μm)和时间(1 ms)分辨率上测定; 测定传递受限的动力学参数	黄杨的热解 ^[49]
SVUV-PIMS	分析物最小碎片化; 采集时间短,实时分析灵敏度高; 检测气相中间体	纤维素热解 ^[52] ; α -O-4 和 β -O-4 木质素模型化合物热解 ^[53]
iPEPICO	有效识别异构体; 气相中间体可以在分子没有碎裂的情况下进行鉴定	二苯醚和愈创木酚热解 ^[51] ; 愈创木酚催化快速热解 ^[54]

量子化学计算可以帮助揭示原子或分子水平的生物质热解机理。例如,密度泛函理论(DFT)被广泛用来计算热解物质的键解离能(BDE)和基元反应的能垒(E_a)。这些数据可以用来研究不同反应之间的竞争关系^[55],生物质组分内部或之间的相互作用,以及不同催化剂的催化效果,从而指导分子水平反应网络的构建^[56]。当反应网络建立后,需要计算所有物种的热力学参数和所有基元反应的速率系数,这些值对于详细动力学模型的模拟必不可少。由于生物质热解过程中涉及的物种和反应数较多,而且许多物种都是自由基,因此,热力学、动力学数据几乎不可能通过实验全部获得。在此情况下,DFT 计算可以作为这些数据的可靠来源。进一步地,考虑到详细动力学模型的手动构建十分繁琐且容易出错,一些研究团队开发了自动动力学模型生成软件,例如麻省理工学院的 RMG^[57]、明尼苏达大学的 RING^[58]和根特大学的 GENESYS^[59]等。他们开发的软件已成功应用于小分子燃料热解和燃烧动力学模型的自动生成,但很少用于生物质或其模型化合物的热解,主要是由于对生物质热解过程缺乏深入的了解。例如,许多重要的热解反应仍有待被揭示,然后被纳入详细模型。现阶段,研究人员可以使用这些工具来快速获取必要的热力学和动力学参数,如基于其特定估计方法的开源软件包 RMG^[57]。对于关键的热解反应,仍然建议通过精确的 DFT 计算获得这些参数^[60]。

4.1 纤维素

VINU 和 BROADBELT^[61]开发了一个基于协同反应机理的纤维素热解动力学模型。与全局/半详细动力学模型不同,该模型包含了 99 个基元反应,并追踪了 40 种低分子量产物(LMWP)的形成路径。这些基元反应可以分为 4 类:(1)纤维素通过协同反应转化为 LVG 和葡萄糖;(2)糖醛的

形成路径;(3)葡萄糖转化为各种低分子量产物;(4)葡萄糖转化过程中的中间物进一步降解为甲醛、乙二醛、乙醛、3-氧代丁醛和焦炭。这些反应的速率系数大多是基于 DFT 计算或从文献中获得,相同的反应族使用同样的速率参数。该模型已使用 PATWARDHAN 等^[62]的实验数据进行了验证,模型预测的产物产率与实验结果吻合较好。ZHANG 等^[62]提出了一种新的协同反应机理,通过 DFT 计算揭示了纤维素的初级热解,该反应会导致甲醛的形成。他们还发现 H^+ 在破坏纤维素链方面起着重要作用。

NORINAGA 等^[63]通过两级管式反应器,研究了纤维素初级热解产物在气相中发生二级热解的动力学,提出了包含约 8 000 个基元反应和 500 个物种的动力学模型。该模型的主体结构是 HOWARD 和 RICHTER 开发的碳氢化合物燃烧模型^[64],在进一步的扩展中纳入了其他文献中报道的数千个基元反应,包括更详细的碳氢化合物热解^[65],含氧化合物热解^[66]和芳香烃热解^[37]。该模型中的反应速率系数首先从已有文献获取,如果文献未报道,则通过 RMG 软件进行估算。该模型可以较好地预测 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 C_2H_4 等主要产物的实验产率,对其他物种如甲醇和 C_3 烃的预测能力需要进一步提升。该模型的一个明显缺点是没有考虑凝聚相中的热解反应。在未来发展出凝聚相热解动力学模型后,可以考虑与此气相热解模型进行耦合,得到描述整个热解过程的动力学模型。

此外,纤维素的许多物理性质也会影响其热解动力学。例如,纤维素的结晶度是决定其热稳定性的关键因素,会间接影响某些热解阶段的活化能。在较低的温度下,无定形纤维素比结晶纤维素更容易分解^[67]。MUKARAKATE 等^[67]研究了具有不同形态和结晶度的纤维素的快速热解行

为,结果表明,在纤维素的快速热解过程中,晶体的变形和相对结晶度会影响初级产物的分布及产率。CHEN 等^[67]通过 TGA 实验研究了 3 种不同类型生物质的热解,发现纤维素结晶度与纤维素热降解的活化能呈正相关关系。

4.2 半纤维素

关于半纤维素热解的详细动力学研究文献不多。许多半纤维素的热解实验表明其主要反应化学类似于纤维素热解,这主要是由于半纤维素和纤维素具有相似的聚合物结构。基于此,一些与纤维素热解路径相似的半纤维素反应路径被提出。

ZHOU 等^[68]开发了第一个详细的半纤维素热解动力学模型。他们首先建立了从玉米秸秆中提取的半纤维素原料的结构模型,该原料主要是阿拉伯木聚糖。构建的动力学模型包含了 504 个基元反应和 114 个物种,详细描述了半纤维素链的断裂反应、中间物种的转化和 50 种低分子量产物的形成。其基元反应动力学参数主要来源于 VINU 和 BROADBELT 开发的纤维素热解动力学模型^[61]。模型中半纤维素的初级热解由类似于纤维素热解的协同反应组成。初级热解产物包括木糖单体和聚合度降低的阿拉伯木聚糖。形成的单体经过一系列协同反应(包括开环、脱水、逆羟醛缩合和酮烯醇互变异构反应)转化为各种热解产物,这些协同反应类似于 BROADBELT 团队先前报道的葡萄糖热解转化路径^[69-72]。

4.3 木质素

FARAVELLI 等^[73]首先建立了木质素热解的详细动力学模型。该模型不仅可以预测木质素降解速率,还可以预测部分挥发性物质的产率。尽管他们使用模型化合物(图 4)来表示木质素结构,并使用了部分集总反应来简化热解过程,但提出的动力学模型仍包含 500 个反应和约 100 种物质。该模型中的反应动力学参数主要参考气相条件下的热解反应和相关文献^[74]。当前,生物质结构的表征技术仍然有限,开发一种合适的分子重构方法来表示木质素结构仍然极具挑战。尽管如此,这项作为建立完整而详细的木质素热解动力学模型奠定了基础。

基于 FARAVELLI 等提出的模型,HOUGH 等^[75]开发了一个更详细的木质素热解动力学模型,涉及 406 个基元反应和 93 个物种。主要变化包括:(1)在 FARAVELLI 等的动力学方案中增加了 8 个反应;(2)基于 DFT 计算了初级反应的动

力学参数。该模型可以预测木质素热解过程中物种和官能团随时间的演化。基于 Python 代码编写是该模型的另一个主要优点,因此该模型使用和复制较为简单。然而,该模型仅被慢速热解的实验数据进行了验证。他们认为这主要归因于当前尚未获得木质素快速热解的严格动力学控制的实验数据。HOUGH 等^[76]通过基于人工神经网络的机器学习方法实现了减少模型求解时间,进一步优化了该模型,详细动力学模型的计算成本降低了 4 个数量级,并且模型的预测能力保持在高精度范围。

FURUTANI 等^[77]使用了大量前期工作中的热解实验数据^[77-78],验证 HOUGH 等在快速热解条件下提出的木质素热解动力学模型,主要包括 3 种木质素(酶水解木质素、有机溶剂木质素和 Klason 木质素)在 500~950 °C 的两级管式反应器上快速热解的数据。他们首先估计了反应器中木质素颗粒的升温速率为 10~10⁴ K/s。经过验证后,发现焦炭和水的模型产率与实验值基本一致。然而,在高温下,焦油产量被高估,CO 产量被低估。他们认为这可能是由于动力学模型中没有包含焦油裂解反应。因此,他们通过增加焦油的二级气相热解反应优化了 HOUGH 等的模型。优化后,C₂H₆、C₃H₆和 CH₃OH 的模型预测产率接近高温下的实验值。

最近,YANEZ 等^[79]开发了一个耦合模型,该模型由木质素结构模型和具有 4 313 个基元反应和 1 615 个物种的热解动力学模型耦合而成。木质素结构模型是由 100 个复杂分子组成的小麦秸秆木质素数据库(表 3),该库可表示任何复杂的木质素结构。经统计验证表明,该结构模型符合 4 个实验测得的木质素性质,即单体(P、G 和 S 单元,分别表示对羟基苯基木质素、愈创木基木质素

表 3 木质素库性质的模拟值和实验值比较^[82]

Table 3 Comparison of lignin library properties between simulated values and experimental data^[82]

目标类型	细节	实验值	模拟值
单体比例	对羟基苯基	6	29.61
	愈创木基	64	6.01
	紫丁香基	30	64.38
连接键比例	β-O-4	79	78.97
	β-5	11	10.82
	5-5	10	10.22
平均分子量 Da	—	4 210	4 263
分支系数	—	0.225 0	0.225 9

和紫丁香基木质素)组成、键型组成、分子量分布和分支系数。热解反应动力学模型的构建方法与 BROADBELT 团队先前报道的纤维素和半纤维素的方法相似,即反应族方法(图 5)。该模型中每个反应族的速率参数都来源于 KLEIN 和 VIRK 的研究工作^[80]。其中,部分指前因子(A)在合理范

围内进行了优化,最大程度与 PATWARDAN 等^[81]报道的实验数据相匹配。该模型详细描述了木质素大分子热解转化为大量轻质气体、可冷凝化合物、焦炭和许多复杂的芳香族物质的过程。此外,该模型可以预测热解挥发分和分子量随时间变化的分布。

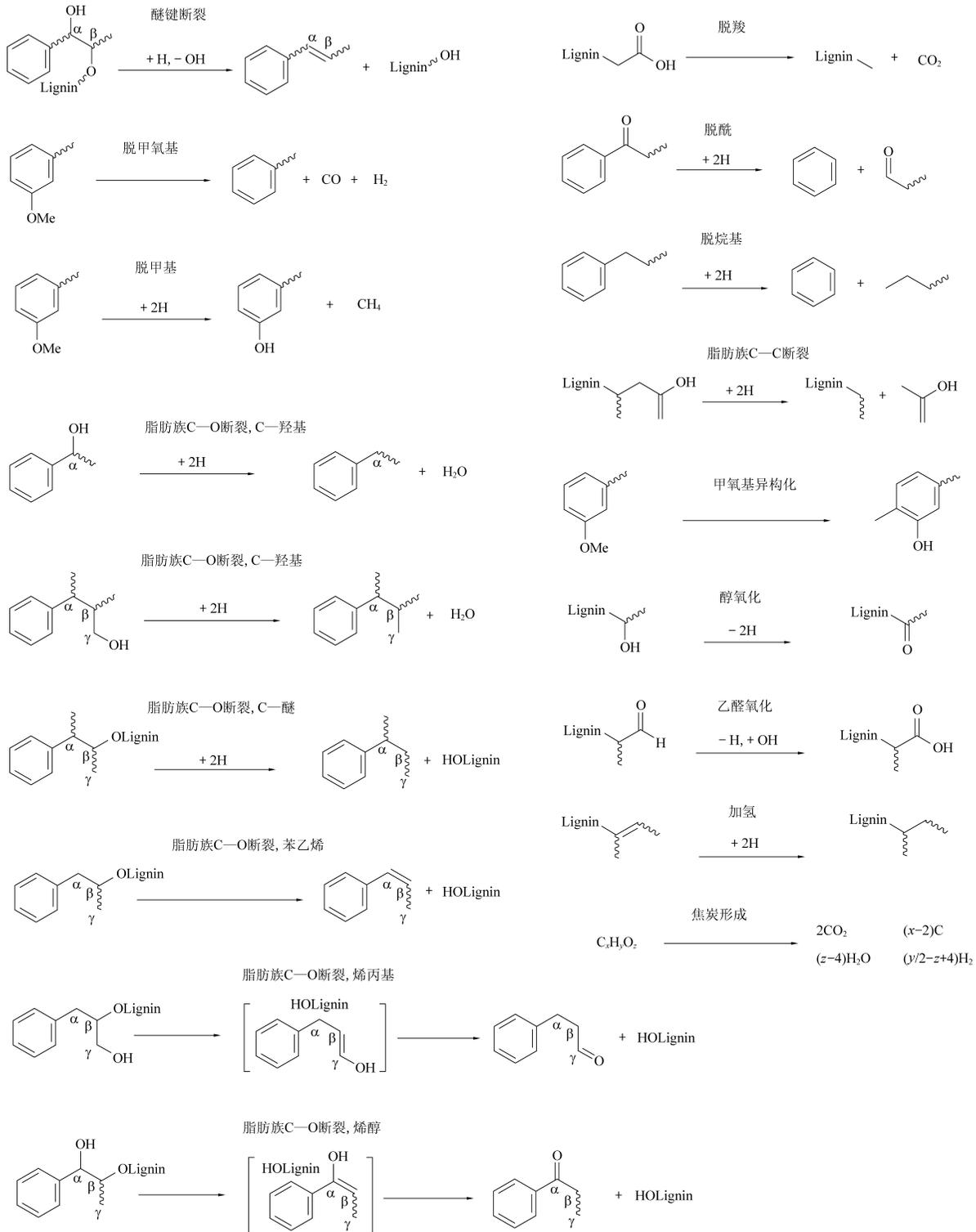


图 5 YANEZ 等建立的木质素热解动力学模型中的反应族^[79]

Fig. 5 Reaction families in the kinetics model of lignin pyrolysis developed by YANEZ et al^[79]

4.4 生物质

尽管有关生物质热解的研究已被广泛报道,但当前对其热解机理的理解还远不够深入。考虑到生物质热解过程中纤维素、半纤维素、木质素及无机化合物之间存在的潜在相互作用^[35],整个生物质热解的详细动力学模型并不是这些单独组分热解模型的简单叠加。生物质热解机理研究的最终目的是得到一个完整的生物质热解详细动力学模型。尽管这样的模型尚未建立,但相关文章的数量正在增加。一个例子是 RANZI 团队开发的 CRECK 动力学模型,该模型已经持续迭代开发了大约 48 年并仍在优化完善中^[83]。CRECK 动力学模型中的动力学方案是分层和模块化组织的,即从“氢机制”开始,一直到“宽温度范围内的完整机制”^[84]。2019 年,PELUCCHI 等^[84]首次系统地将生物油中酚类化合物的热解和燃烧纳入该模型,并用实验数据验证了模型的预测能力。这项工作主要涉及生物质热解中的二级反应,未来可以与其他模型如初级热解机理合并,为开发整个生物质的详细动力学模型奠定了基础。

5 结论及展望

理想情况下,生物质热解动力学模型应包含全部必要的基元反应,同时保持可控的大小(即有限的基元反应数)以允许相对快速的计算机模拟,并可以在广泛的原料和工艺条件下准确预测每个热解产物的产率。建立一个详细的理想模型远远超出了目前对生物质热解的计算要求和机理理解。未来,生物质热解的动力学研究和详细模型的发展可以考虑以下几个方面。动力学实验方面可以考虑以下几点。

(1) 精确定量更多的热解产物。一方面,由于生物质热解过程中形成的高分子量的多环芳香烃(PAHs)不在 GC 检测范围内,因此仅依靠在线 GC 分析可能无法检测部分大分子热解产物。当前,其他表征方法如高效液相色谱(HPLC)、凝胶渗透色谱(GPC)、高分辨质谱(HRMS)等难以直接连接到热解反应器进行在线分析。另一方面,为了获得本征动力学数据,实验室规模的热解装置通常只产生微克级的生物油,因此难以收集这些热解产物用于后续的离线分析。目前,一种可能的改进方法是使用耐高温的 GC 柱,如 MXT 柱允许 GC 烘箱温度高达 430 °C。与许多文献中 280~300 °C 的最终烘箱温度相比,这大大增加了

检测 PAHs 的可能性^[85]。新鉴定和定量的低聚物(如二聚体和三聚体)将对热解机理提供新的重要见解。

(2) 实时精准定量包括中间体在内的热解物质。在线质谱(MS)相关技术,如光电离质谱(PIMS),可以追踪生物质热解过程中物种浓度的动态变化。然而由于电离效率、采样稳定性等因素的影响,这些量化结果并不准确,因此进一步提高其定量准确性或开发更先进的分析技术将加快详细动力学建模的发展。

(3) 实时测定中间凝聚相的性质,包括组分、反应性和该相态中的反应。通过使用高速相机的直接观察,已经充分证明了生物质热解过程中中间液相的存在。捕捉到的相态演变表明它的寿命非常短,通常 $<1\text{ s}$ ^[86]。研究其形成机制对于理解最终产物分布至关重要。由于中间相寿命短、热解温度高和反应溶液复杂,目前的实验技术(如原位红外)将难以表征凝聚相的组分和反应。中间液相性质的原位检测可能需要快速响应,即 1 ms 或更短时间,未来可针对这一点开发新的实验技术。

在详细动力学模型发展方面,未来可以考虑以下几点。

(1) 获取大量精确的实验数据,尤其是本征动力学数据。基于 DFT 计算或自动动力学生成软件构建的详细动力学模型必须经过实验数据的验证和优化。

(2) 基于新发现的重要热解反应及时完善反应族并纳入详细动力学模型。当前许多重要的热解基元反应尚未被发现,这是迄今为止自动动力学生成工具很少用于生物质或其模型化合物热解的主要原因。随着越来越多的基本反应被发现,建立一套完整的反应族,然后通过自动化软件获得足够的动力学模型的可能性越来越大。这一步骤可以从简单的模型化合物开始,然后到复杂的化合物,最后到天然生物质。

(3) 与植物学专家合作,开发一种合适的生物质分子表示方法以尽可能多地反映生物质的特性。对于这一部分,读者可以参考 GONZALEZ 等的综述^[87]。此外,应尽可能地使用定性(组成、结构)清晰的生物质作为构建详细动力学模型的原料。

参考文献(References):

- [1] LI Y, LAN S, RYBERG M, et al. A quantitative roadmap for China towards carbon neutrality in 2060 using methanol and am-

- monia as energy carriers[J]. *IScience*, 2021, 24(6): 102513–102539.
- [2] TURSI A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion[J]. *Biofuel Research Journal*, 2019, 6(2): 962–979.
- [3] FAHMY T Y A, FAHMY Y, MOBARAK F, et al. Biomass pyrolysis: Past, present, and future[J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2020, 22(1): 17–32.
- [4] WANG S, DAI G, YANG H, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33–86.
- [5] BRIDGWATER T. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I[J]. *Johnson Matthey Technology Review*, 2018, 62(1): 118–130.
- [6] MUKHERJEE A, PATRA B R, PODDER J, et al. Synthesis of biochar from lignocellulosic biomass for diverse industrial applications and energy harvesting: Effects of pyrolysis conditions on the physicochemical properties of biochar[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 9: 870184–870206.
- [7] PATEL M, ZHANG X, KUMAR A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 1486–1499.
- [8] SHARIFZADEH M, SADEQZADEH M, GUO M, et al. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 71: 1–80.
- [9] HU X, GHOLIZADEH M. Progress of the applications of bio-oil[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 134: 110124–110150.
- [10] KUMAR R, STREZOV V. Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 110152–110182.
- [11] SIEGFRIED K, CYFFKA K, REUMERMAN P, et al. Plating the hot potato: How to make intermediate bioenergy carriers an accelerator to a climate neutral Europe[J]. *Energy, Sustainability and Society*, 2023, 13(1): 37–52.
- [12] ZAINI I N, SOPHONRAT N, SJÖBLOM K, et al. Creating values from biomass pyrolysis in Sweden: Co-production of H₂, biocarbon and bio-oil[J]. *Processes*, 2021, 9(3): 415–434.
- [13] METTLER M S, VLACHOS D G, DAUENHAUER P J. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels[J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(7): 7797–7809.
- [14] ANSARI K B, ARORA J S, CHEW J W, et al. Fast pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin: Effect of operating temperature on bio-oil yield and composition and insights into the intrinsic pyrolysis chemistry[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(35): 15838–15852.
- [15] CHOI Y S, SINGH R, ZHANG J, et al. Pyrolysis reaction networks for lignin model compounds: Unraveling thermal deconstruction of β -O-4 and α -O-4 compounds[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(6): 1762–1773.
- [16] KIM K H, BAI X, BROWN R C. Pyrolysis mechanisms of methoxy substituted α -O-4 lignin dimeric model compounds and detection of free radicals using electron paramagnetic resonance analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110(1): 254–263.
- [17] VAN GEEM K. Kinetic modeling of the pyrolysis chemistry of fossil and alternative feedstocks[J]. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2019, 45: 295–362.
- [18] GRUNER M L. *Traité de métallurgie*[M]. Paris: Dunod, 1875: 1.
- [19] STAMM A J. Thermal degradation of wood and cellulose[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1956, 48(3): 413–417.
- [20] ROBERTS A F. A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances[J]. *Combustion and Flame*, 1970, 14(2): 261–272.
- [21] BRADBURY A G W, SAKAI Y, SHAFIZADEH F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23(11): 3271–3280.
- [22] NEVES D, THUNMAN H, SEEMANN M, et al. Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition[C]. Hamburg: ETA-Florence Renewable Energies, 2009.
- [23] THUNMAN H, NIKLASSON F, JOHANSSON F, et al. Composition of volatile gases and thermochemical properties of wood for modeling of fixed or fluidized beds[J]. *Energy and Fuels*, 2001, 15(6): 1488–1497.
- [24] MEHRABIAN R, SCHARLER R, OBERNBERGER I. Effects of pyrolysis conditions on the heating rate in biomass particles and applicability of TGA kinetic parameters in particle thermal conversion modelling[J]. *Fuel*, 2012, 93(1): 567–575.
- [25] ONG H C, CHEN W H, SINGH Y, et al. A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A TG-FTIR approach[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 209: 112634–112654.
- [26] ESCALANTE J, CHEN W H, TABATABAEI M, et al. Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 169: 112914–112934.
- [27] PAPARI S, HAWBOLDT K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52: 1580–1595.
- [28] MILLER R S, BELLAN J. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics[J]. *Combustion Science and Technology*, 1997, 126(1–6): 97–137.
- [29] KOUFOPANOS C A, LUCCHESI A, MASCHIO G. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components

- [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1989, 67(1): 75-84.
- [30] DIEBOLD J P. A unified, global model for the pyrolysis of cellulose[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1994, 7(1-6): 75-85.
- [31] AGRAWAL R K. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1988, 66(3): 403-412.
- [32] AGRAWAL R K. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose II. The modified kilzer-bioid model [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1988, 66(3): 413-418.
- [33] CONESA J A, CABALLERO J A, MARCILLA A, et al. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose[J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 254: 175-192.
- [34] KOUFOPANOS C A, PAPAYANNAKOS N, MASCHIO G, et al. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991, 69(4): 907-915.
- [35] HAMEED S, SHARMA A, PAREEK V, et al. A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 123: 104-122.
- [36] DAGAUT P, RISTORI A, FRASSOLDATI A, et al. Experimental and semi-detailed kinetic modeling study of decalin oxidation and pyrolysis over a wide range of conditions[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(1): 289-296.
- [37] RANZI E, CUOCI A, FARAVELLI T, et al. Chemical kinetics of biomass pyrolysis[J]. *Energy and Fuels*, 2008, 22(6): 4292-4300.
- [38] RANZI E, DEBIAGI P E A, FRASSOLDATI A. Mathematical modeling of fast biomass pyrolysis and bio-oil formation. Note I: Kinetic mechanism of biomass pyrolysis [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, 5(4): 2867-2881.
- [39] RANZI E, DEBIAGI P E A, FRASSOLDATI A. Mathematical modeling of fast biomass pyrolysis and bio-oil formation. Note II: Secondary gas-phase reactions and bio-oil formation[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, 5(4): 2882-2896.
- [40] JOHANSSON A C, SANDSTRÖM L, ÖHRMAN O G W, et al. Co-pyrolysis of woody biomass and plastic waste in both analytical and pilot scale [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 102-113.
- [41] DOBELE G, ZHURINSH A, VOLPERTS A, et al. Study of levoglucosenone obtained in analytical pyrolysis and screw-type reactor, separation and distillation[J]. *Wood Science and Technology*, 2020, 54(2): 383-400.
- [42] SUPRIYANTO, YLITERVO P, RICHARDS T. Gaseous products from primary reactions of fast plastic pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 158: 105248-105256.
- [43] KHANG T U, KIM M J, YOO J I, et al. Rapid analysis of polyhydroxyalkanoate contents and its monomer compositions by pyrolysis-gas chromatography combined with mass spectrometry (Py-GC/MS)[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 174: 449-456.
- [44] LI L, VAN De Vijver R, ESCHENBACHER A, et al. Primary thermal decomposition pathways of hydroxycinnamaldehydes [J]. *Energy and Fuels*, 2021, 35(15): 12216-12226.
- [45] LI L, VAN De Vijver R, ESCHENBACHER A, et al. Experimental and kinetic modeling study on the gas-phase pyrolysis of hydroxycinnamaldehyde model compounds [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(19): 12031-12045.
- [46] LI L, VAN De Vijver R, VAN Geem K M. Experimental and kinetic study on the gas-phase pyrolysis of syringol[J]. *Energy and Fuels*, 2023, 37(10): 7246-7259.
- [47] WANG Y, HAN Y, HU W, et al. Analytical strategies for chemical characterization of bio-oil[J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(1): 360-371.
- [48] BAYERBACH R, MEIER D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1-2): 98-107.
- [49] PAULSEN A D, HOUGH B R, WILLIAMS C L, et al. Fast pyrolysis of wood for biofuels: Spatiotemporally resolved diffuse reflectance insitu spectroscopy of particles[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(3): 765-776.
- [50] WANG Y, ZHU Y, ZHOU Z, et al. Pyrolysis study on solid fuels: From conventional analytical methods to synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Energy and Fuels*, 2016, 30(3): 1534-1543.
- [51] CUSTODIS V B F, HEMBERGER P, MA Z, et al. Mechanism of fast pyrolysis of lignin: Studying model compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(29): 8524-8531.
- [52] DUFOUR A, WENG J, JIA L, et al. Revealing the chemistry of biomass pyrolysis by means of tunable synchrotron photoionization-mass spectrometry[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(14): 4786-4792.
- [53] HE T, ZHANG Y, ZHU Y, et al. Pyrolysis mechanism study of lignin model compounds by synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry [J]. *Energy and Fuels*, 2016, 30(3): 2204-2208.
- [54] HEMBERGER P, CUSTODIS V B F, BODI A, et al. Understanding the mechanism of catalytic fast pyrolysis by unveiling reactive intermediates in heterogeneous catalysis [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15946-15954.
- [55] YANG X, FU Z, HAN D, et al. Unveiling the pyrolysis mechanisms of cellulose: Experimental and theoretical studies[J]. *Renewable Energy*, 2020, 147: 1120-1130.
- [56] HU B, ZHANG B, XIE W L, et al. Recent progress in quantum chemistry modeling on the pyrolysis mechanisms of lignocellulosic biomass [J]. *Energy and Fuels*, 2020, 34(9): 10384-10440.
- [57] GAO C W, ALLEN J W, GREEN W H, et al. Reaction mech-

- anism generator: Automatic construction of chemical kinetic mechanisms [J]. *Computer Physics Communications*, 2016, 203: 212–225.
- [58] RANGARAJAN S, BHAN A, DAOUTIDIS P. Language-oriented rule-based reaction network generation and analysis: Description of RING [J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2012, 45: 114–123.
- [59] VANDEWIELE N M, VAN Geem K M, REYNIERS M F, et al. Genesys: Kinetic model construction using chemo-informatics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207: 526–538.
- [60] VERMEIRE F H, CARSTENSEN H H, HERBINET O, et al. Experimental and modeling study of the pyrolysis and combustion of dimethoxymethane [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 190: 270–283.
- [61] VINU R, BROADBELT L J. A mechanistic model of fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates to predict bio-oil composition [J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(12): 9808–9826.
- [62] PATWARDHAN P R, SATRIO J A, BROWN R C, et al. Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86(2): 323–330.
- [63] NORINAGA K, SHOJI T, KUDO S, et al. Detailed chemical kinetic modelling of vapour-phase cracking of multi-component molecular mixtures derived from the fast pyrolysis of cellulose [J]. *Fuel*, 2013, 103: 141–150.
- [64] RICHTER H, HOWARD J B. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(11): 2038–2055.
- [65] SHENG C Y, DEAN A M. Importance of gas-phase kinetics within the anode channel of a solid-oxide fuel cell [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(17): 3772–3783.
- [66] PARK J, ZHU R S, LIN M C. Thermal decomposition of ethanol. I. Ab initio molecular orbital/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus prediction of rate constant and product branching ratios [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(7): 3224–3231.
- [67] WANG Z, MCDONALD A G, WESTERHOF R J M, et al. Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 100: 56–66.
- [68] ZHOU X, LI W, MABON R, et al. A mechanistic model of fast pyrolysis of hemicellulose [J]. *Energy and Environmental Science*, 2018, 11(5): 1240–1260.
- [69] ZHOU X, NOLTE M W, SHANKS B H, et al. Experimental and mechanistic modeling of fast pyrolysis of neat glucose-based carbohydrates. 2. Validation and evaluation of the mechanistic model [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(34): 13290–13301.
- [70] ZHOU X, NOLTE M W, MAYES H B, et al. Experimental and mechanistic modeling of fast pyrolysis of neat glucose-based carbohydrates. 1. Experiments and development of a detailed mechanistic model [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(34): 13274–13289.
- [71] ZHOU X, MAYES H B, BROADBELT L J, et al. Fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates with added NaCl part 2: Validation and evaluation of the mechanistic model [J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(3): 778–791.
- [72] ZHOU X, MAYES H B, BROADBELT L J, et al. Fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates with added NaCl part 1: Experiments and development of a mechanistic model [J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(3): 766–777.
- [73] FARAVELLI T, FRASSOLDATI A, MIGLIACCA G, et al. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34(3): 290–301.
- [74] DENTE M, BOZZANO G, FARAVELLI T, et al. Kinetic modelling of pyrolysis processes in gas and condensed phase [J]. *Advances in Chemical Engineering*, 2007, 32: 51–166.
- [75] HOUGH B R, SCHWARTZ D T, PFAENDTNER J. Detailed kinetic modeling of lignin pyrolysis for process optimization [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(34): 9147–9153.
- [76] HOUGH B R, BECK D A C, SCHWARTZ D T, et al. Application of machine learning to pyrolysis reaction networks: Reducing model solution time to enable process optimization [J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2017, 104: 56–63.
- [77] FURUTANI Y, KUDO S, HAYASHI J Ichiro, et al. Predicting molecular composition of primary product derived from fast pyrolysis of lignin with semi-detailed kinetic model [J]. *Fuel*, 2018, 212: 515–522.
- [78] YANG H, APPARI S, KUDO S, et al. Chemical structures and primary pyrolysis characteristics of lignins obtained from different preparation methods [J]. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 2014, 93(10): 986–994.
- [79] YANEZ A J, NATARAJAN P, LI W, et al. Coupled structural and kinetic model of lignin fast pyrolysis [J]. *Energy and Fuels*, 2018, 32(2): 1822–1830.
- [80] KLEIN M T, VIRK P S. Modeling of lignin thermolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2175–2182.
- [81] PATWARDHAN P R, BROWN R C, SHANKS B H. Understanding the fast pyrolysis of lignin [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(11): 1629–1636.
- [82] YANEZ A J, LI W, MABON R, et al. A stochastic method to generate libraries of structural representations of lignin [J]. *Energy and Fuels*, 2016, 30(7): 5835–5845.
- [83] DENTE M, RANZI E, GOOSSENS A G. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO) [J]. *Computers and Chemical Engineering*, 1979, 3(1–4): 61–75.
- [84] PEJPICHESTAKUL W, RANZI E, PELUCCHI M, et al. Examination of a soot model in premixed laminar flames at fuel-rich conditions [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*,

- 2019, 37(1): 1013–1021.
- [85] DAO Thi H, VAN Aelst K, VAN Den Bosch S, et al. Identification and quantification of lignin monomers and oligomers from reductive catalytic fractionation of pine wood with GC×GC–FID/MS[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(1): 191–206.
- [86] DAUENHAUER P J, COLBY J L, BALONEK C M, et al. Reactive boiling of cellulose for integrated catalysis through an intermediate liquid[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(10): 1555–1561.
- [87] GONZALEZ Quiroga A, VAN Geem K M, MARIN G B. Towards first-principles based kinetic modeling of biomass fast pyrolysis[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2017, 7(3): 305–317.