

DOI:10.3969/j.issn.2096-8248.2024.01.005

核桃壳与联苯共热解过程自由基反应模拟*

何文静, 黄婷婷, 张兰君, 赵一博, 常露, 刘克岭, 李岳阳, 刘子恒, 漆乾鹏

(江苏海洋大学 环境与化学工程学院, 江苏 连云港 222005)

摘要:以核桃壳(WS)为原料,联苯(E230)为含苯环类化合物的模型化合物,采用密度泛函理论(DFT)进行模拟计算,以揭示生物质和含苯环类化合物共热解过程酚类化合物生成机制。基于DFT计算结果,发现在E230热裂解反应中,C—C键的键解离能最小且具有最高活性,表明其具有最高的反应潜力;E230裂解产生的苯自由基与WS(以木质素为例)热解产生的OH·,CH₃·及OCH₃·等小分子自由基结合,生成苯酚、对甲基苯酚和4-甲基儿茶酚等。

关键词:核桃壳;联苯;共热解;自由基;DFT

中图分类号:TK6;S216.2 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-8248(2024)01-0032-06

引用格式:何文静,黄婷婷,张兰君,等.核桃壳与联苯共热解过程自由基反应模拟[J].江苏海洋大学学报(自然科学版),2024,33(1):32-37.

Simulation on Free Radical Reaction in the Co-pyrolysis Process of Walnut Shell and Biphenyl

HE Wenjing, HUANG Tingting, ZHANG Lanjun, ZHAO Yibo, CHANG Lu, LIU Keling, LI Yueyang, LIU Ziheng, QI Qiankun

(School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract: This study used walnut shells (WS) as raw materials, biphenyl (E230) as model benzenoids, and adopted density functional theory (DFT) to simulate and calculate the mechanism of phenolic compound generation during co-pyrolysis of biomass and benzenoids. Based on the results of DFT calculations, it was found that the bond dissociation energy of the C—C bond was the smallest and had the highest activity in the thermal cracking reaction of E230, indicating that it had the highest reaction potential. The benzene free radicals generated by E230 pyrolysis combined with small molecule radicals such as OH·, CH₃· and OCH₃· generated by the pyrolysis of WS (taking lignin as an example) to produce phenol, p-methylphenol and 4-methylcatechol.

Key words: walnut shell; biphenyl; co-pyrolysis; free radicals; DFT

生物质热解过程遵循自由基反应机理^[1-5]。近年来,研究人员为明确热解过程中可能发生的自由基反应并探索热解过程的改进措施进行了大量研

究。然而,由于大多数自由基停留时间短(ms级),目前的实验手段无法进行精确检测,因此一些学者尝试用量子化学模拟来探究生物质热解机理。

* 收稿日期:2023-03-13;修订日期:2023-04-12

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK20170452);江苏省高校自然科学基金面上项目(19KJB430012);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX2021-041,KYCX2021-003,KYCX2022-38,KYCX2022-01)

作者简介:何文静(1988—),女,河南扶沟人,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为煤、生物质转化利用,(E-mail)hewj@jou.edu.cn。

通信作者:赵一博(1986—),男,河南巩义人,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为碳材料制备与应用、生物质转化利用,(E-mail)zhaoyibo_001@163.com。

量子化学是一种利用量子力学原理和方法来研究分子和材料结构、性质及反应机理的计算化学领域,它可以计算各种物质的能量、几何形状、振动频率、电荷密度、解离能等相关信息。这些信息对于理解材料性质和反应机理至关重要。量子化学方法分为从头算法、半经验算法、密度泛函理论(density functional theory, DFT)等^[6-8],其中 DFT 是目前使用最广泛的理论方法之一。Jeong 等^[9]使用 DFT 研究了碱金属和碱土金属(AAEMs)对木质素热解的影响,发现 AAEMs 与 O(C-β)和 O(甲氧基)有较强的结合,AAEMs 的催化活性与其电负性相关。Liu 等^[10]基于 DFT 对愈创木酚的热解机理进行了研究,发现氢自由基偶联到甲氧基键的碳原子上可有效降低脱甲基反应过程中存在的反应能垒。

生物质热解过程中快速热解因其热解液体产物产率高而被广泛研究。但据文献报道^[11-13],生物质快速热解焦油存在含氧量高、酸度大、热值低等问题,根本原因在于生物质本身含氧量较高。生物质中的氧大多以羟基形式存在于结构中,若其羟基(氧)能有效转移到苯环上,则不仅能实现热解过程中产物酚类的富集,还能大大提高产品的附加值。本文采用量子化学的方法探究了生物质与含苯环类化合物共热解过程中酚类化合物生成机制。

为了探究生物质中的羟基与苯环之间的相互作用机制,本文采用 DFT/B3LYP 泛函和 6-31+G(d, p)基组,选择联苯(E230)作为含苯环类化合物模型,核桃壳(WS)作为原料,考察共热解过程中 WS 与 E230 的相互作用机制。建立模型化合物是研究 E230 分子的有效途径之一。本研究选择 E230 模型化合物,采用 DFT 泛函模拟 E230 分子的裂解过程,以及与 WS 中 OH·, CH₃· 和 OCH₃· 等小分子自由基的结合情况,有助于揭示热解机理和分子结构的演变,并从微观层面阐明热解过程的热力学参数^[14];此外还对 E230 的静电势(ESP)、Mulliken 电荷分布和键解离能(BDE)进行了探究。

1 计算部分

1.1 E230 的 ESP 和 Mulliken 电荷分布及 BDE 计算

使用 Mulwfn 3.8(dev)代码^[15]对 E230 分子的 ESP 进行分析,ESP 可用来描述单位正电荷与所研究系统之间的相互作用能量^[14]。在 ESP 图中,阳极区域通常对亲核试剂更有吸引力,而阴性区域则对亲电试剂更有吸引力。同时,结合 Multiwfn 多功

能波函数分析程序与可视化分子动力学(VMD)^[16]来绘制 E230 分子的 ESP 图。除了使用 ESP 对 E230 的活性位点进行分析,本研究还结合 Mulliken 电荷分布对其进一步分析。这种方法可以描述 E230 分子轨道中各种子壳的电荷分布^[17]情况。

BDE 通常用于描述分子中化学键断裂过程的反应焓变,即反映键断裂过程所需能量。当分子仅包含两个原子时,BDE 也称作键能。分子中包含多个原子时,同一类型化学键的解离能并不一定相等,此时的键能则称为平均键能,由分子中所有同种类型的化学键解离能的平均值计算得到。

有下述化学反应:



反应过程中键解离能计算^[18]表达式由式(2)给出:

$$E_D(A-B) = \Delta_f H(A \cdot) + \Delta_f H(B \cdot) - \Delta_f H(A-B) \quad (2)$$

式中 $\Delta_f H(i)$ 为分子片段的生成焓。

1.2 计算细节

本文采用 GaussView 6.0 软件建立所有需要构建的分子结构,包括 E230 及其与 OH·, CH₃· 和 OCH₃· 等自由基反应相关的反应物(R)、中间体(IM)、过渡态(TS)和产物(P)。计算过程中,所有几何优化和频率计算均使用 Gaussian16W 程序执行。

采用 DFT/B3LYP 泛函和 6-31+G(d, p)基组,对 E230 与 OH·, CH₃· 及 OCH₃· 的反应过程进行结构优化,包括反应路径中的 R, IM, TS 和 P,并测试了反应过程中每个停滞点的振动频率。同时,通过内禀反应坐标(IRC)验证每个 TS 以证明每个停滞点的相关性,并确定正确的连接模式^[14]。利用 IRC 计算以验证假想频率,采用 LQA 算法在产物和反应物方向上跟踪 20 个点,以 0.05 bohr/s 的步长每 5 步精确计算 Hessian 矩阵,其他参数保持默认。频率计算表明,所有 R, IM 和 P 均无虚频,TS 具有唯一的虚频^[6]。通过过渡态理论(TST)方法,定位连接反应物和产物的最高能点^[19](即 TS),并使用该过渡态及反应物之间的相对能量(包括零点能量校正(ZPE))来估计反应的活化能^[20]。

2 结果与分析

2.1 E230 的 ESP, Mulliken 电荷分布及 BDE 分析

对于生物质热解过程,已有较多关于断键行为的报道^[21-22],但是关于 E230 热解过程的报道相对较少。研究共热解过程的相互作用机制,首先需要

对 E230 本身及其在热解过程中可能发生的断键行为进行分析,结果如图 1 所示。

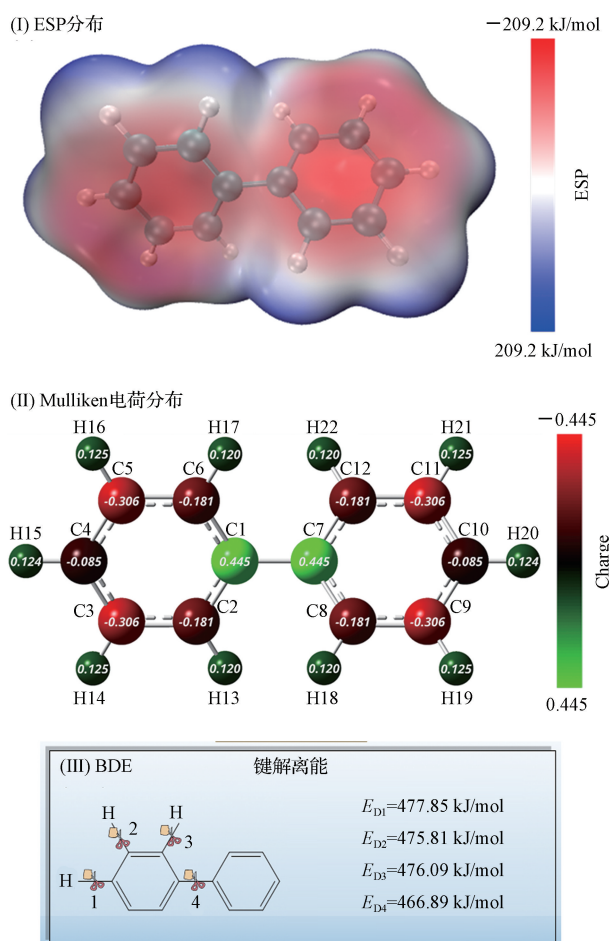


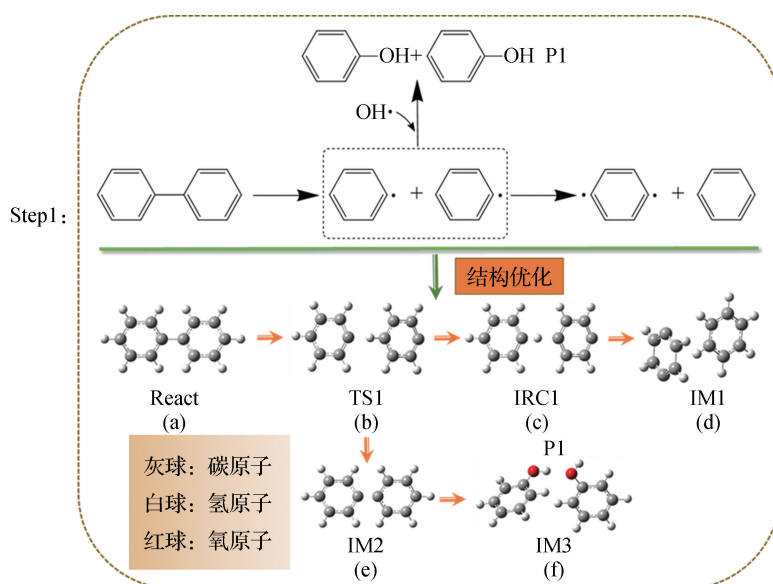
图 1 E230 的 ESP 分布、Mulliken 电荷分布及 BDE

Fig. 1 ESP distribution, Mulliken charge distribution and BDE of E230

图 1 显示了 E230 的 ESP 分布、Mulliken 原子电荷分布和 BDE。具体如下: ① 根据相关文献^[14,23],结合图 1(I)中的 ESP 负值(以红色表示)和正值(以蓝色表示),可以推断出 E230 分子结构的亲核性和亲电性。具体而言,ESP 负值表明该分子结构易于提供电子,从而容易发生亲电攻击,而 ESP 正值则表明该分子结构更容易接受电子,因此更容易发生亲核攻击。② 图 1(II)显示了 E230 分子中 C3/C5/C9/C11 原子带有更多的负电荷,这意味着它们有更强的亲核性并且更容易被氧化。相反,C1 和 C7 原子带有更大的正电荷,表现出更强的亲电性且更容易被还原。③ 文献^[24]指出,BDE 是一个重要的热力学量,可以体现自由基反应的化学活性。较小的 BDE 值表明键更容易断裂,具有更高的化学活性,因此反应更容易发生。由 BDE 计算^[18]可知,E230 中 C—H 键和 C—C 键的键能(图 1(III))分别为 $E_{D1} = 477.85$ kJ/mol, $E_{D2} = 475.81$ kJ/mol, $E_{D3} = 476.09$ kJ/mol, $E_{D4} = 466.89$ kJ/mol。 $E_{D4} < E_{D2} < E_{D3} < E_{D1}$, 两个苯环之间(4 处)的解离能更小,表明其化学活性更大,反应更容易发生。

2.2 WS 与 E230 共热解过程中的反应机理分析

本文基于 E230 的热解断键行为,以气相色谱-质谱(GC-MS)测试结果中苯酚(P1)、对甲基苯酚(P2)、4-甲基儿茶酚(P3)为例,分析了 WS 与 E230 共热解过程中发生的反应机理,同时利用密度泛函理论对该过程进行模拟,结果如图 2 所示。



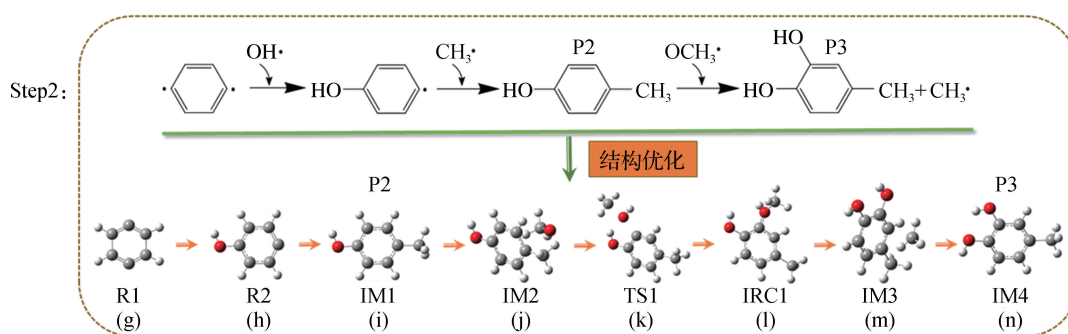


图 2 WS 与 E230 热解过程的反应机理及结构优化图

Fig. 2 Reaction mechanism and structure optimization diagram of WS and E230 pyrolysis process

E230 裂解过程中首先发生了苯环之间的 C—C 键断裂(图 1),结合图 2 知:① Step1 中,E230 首先分裂成两个苯自由基,一方面其中一个苯自由基的氢原子被另一个苯自由基吸引,从而形成稳定的苯和不稳定的含两个自由基的苯自由基,另一方面与 WS 热解产生的 $\text{OH}\cdot$ [21] 结合生成苯酚(P1)。② Step2 中,具有两个自由基的苯自由基与 WS 热解产生的 $\text{OH}\cdot$ 结合生成苯酚自由基,随后与 WS 热解产生的 $\text{CH}_3\cdot$ 生成对甲基苯酚(P2)。随着热解温度升高,部分对甲基苯酚可能会与 WS 热解产生的 $\text{OCH}_3\cdot$ 结合,生成

4-甲基儿茶酚(P3)和 $\text{CH}_3\cdot$ 。③ 图 2 结构优化图中出现的 TS 是反应物和生成物的过渡态。IRC 是量子化学研究化学反应的重要概念,被用来验证 TS,它是质权坐标下连接势能面相邻两个极小点的能量最低路径,描述了不考虑热运动因素下化学过程最理想的结构变化轨迹,对于讨论微观化学过程非常关键。同时,IRC 也是验证过渡态是否准确的决定性方法。

图 2 模拟计算过程的热力学分析见表 1,表中的 $E, H, G, \Delta E, \Delta H$ 和 ΔG 分别为反应总能量、焓、吉布斯自由能、总能量变化、焓变、吉布斯自由能变。

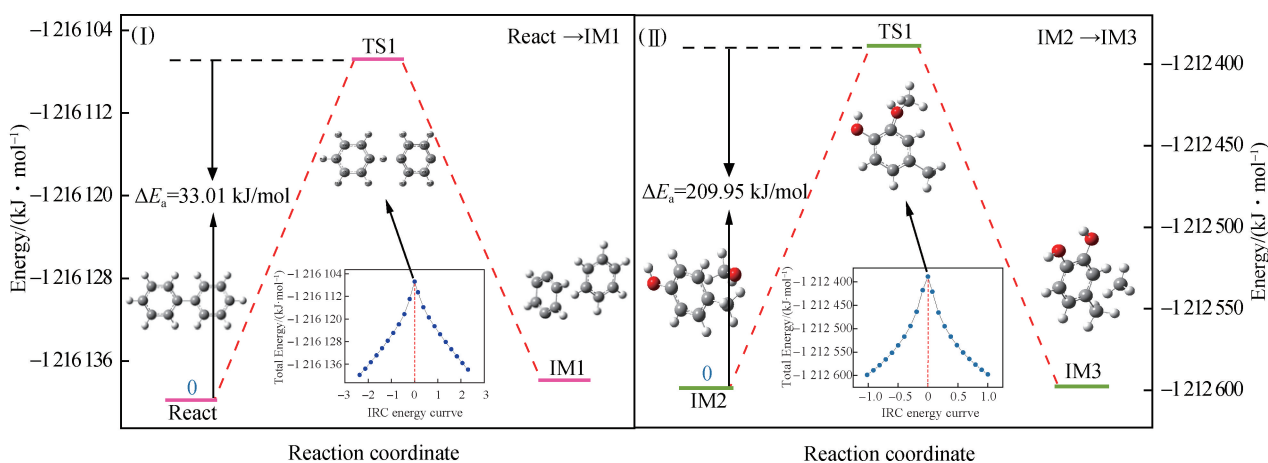
表 1 WS 与 E230 反应热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of the reaction between WS and E230

Step1: React → IM1 或 React → IM2 → IM3(P1)					
参数	React	IM1	—	参数	React → IM1
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 216 060.33	-1 215 548.81	—	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	511.52
$H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 215 829.57	-1 215 301.96	—	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	527.61
$G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 216 532.74	-1 216 108.37	—	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	424.37
参数	IM2	2OH·	IM3(P1)	参数	IM2 + 2OH· → IM3(P1)
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 216 060.32	-397 661.28	-1 614 167.71	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-446.11
$H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 215 829.56	-397 604.28	-1 613 880.35	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-446.51
$G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 216 532.75	-398 018.56	-1 614 765.80	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-214.49
Step2: R1 → R2 → IM1(P2) → IM2 → IM3 → IM4(P3)					
参数	R1	OH·	R2	参数	R1 + OH· → R2
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-605 966.36	-198 830.64	-805 288.17	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-491.17
$H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-605 853.42	-198 802.14	-805 156.06	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-500.50
$G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-606 295.40	-199 009.28	-805 648.93	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-344.25
参数	R2	$\text{CH}_3\cdot$	IM1(P2)	参数	R2 + $\text{CH}_3\cdot$ → IM1(P2)
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-805 288.17	-104 541.26	-910 239.01	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-409.58
$H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-805 156.06	-104 497.80	-910 068.69	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-414.83
$G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-805 648.93	-104 755.74	-910 658.50	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-253.84
参数	IM2	IM3	—	参数	IM2 → IM3
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 212 262.29	-1 212 288.61	—	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-26.32
$H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 212 036.42	-1 212 043.70	—	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-7.28
$G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 212 778.22	-1 212 859.34	—	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-81.12
参数	IM3	IM4(P3)	$\text{CH}_3\cdot$	参数	IM3 → IM4(P3) + $\text{CH}_3\cdot$
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 212 288.61	-1 107 740.06	-104 541.26	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	7.29
$H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 212 043.70	-1 107 551.44	-104 497.80	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-5.55
$G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 212 859.34	-1 108 185.21	-104 755.74	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-81.61

从表1中可以看出:① Step1中, E230(React)到IM1过程 $\Delta H = 527.61$ kJ/mol, $\Delta G = 424.37$ kJ/mol, 表明该反应是一个吸热且不能自发的过程^[25-26]。当 ΔG 大于0时, 表示反应系统的自由能增加, 即反应不利于自发进行, 但这并不意味着反应完全不可能发生, 只是需要更多的能量来推动。额外输入的能量不仅受到温度、焓变和熵变这3个单因素的影响, 还受到单因素之间相互作用的影响。此外, 该能量还包括WS与E230共热解过程中WS与E230单独热解所释放的能量及两者之间相互作用所释放的能量。根据高斯计算结果, React到TS1需要克服33.01 kJ/mol的活化能(E_a), 如图3(I)所示。IM2结合OH·结合生成IM3, 即P1, 该过程的热力学分析结果为 $\Delta H = -446.51$ kJ/mol, $\Delta G = -214.49$ kJ/mol, 表明该过程是一个放

热且自发的过程。② Step2中, R1结合OH·生成R2, 该过程热力学分析结果为 $\Delta H = -500.50$ kJ/mol, $\Delta G = -344.25$ kJ/mol, 表明该过程是一个放热且自发的过程。R2结合CH₃·生成中间产物IM1, 即P2, 该过程热力学分析结果为 $\Delta H = -414.83$ kJ/mol, $\Delta G = -253.84$ kJ/mol, 表明该过程是一个放热且自发的过程。IM2通过寻找过渡态TS1得到IM3, IM2到TS1需要克服209.95 kJ/mol的活化能, 如图3(II)所示, 其中TS1采用内禀反应坐标IRC1验证, IM2到IM3过程热力学分析结果为 $\Delta H = -7.28$ kJ/mol, $\Delta G = -81.12$ kJ/mol, 表明该过程是一个放热且自发的过程。IM3去甲基化得到中间产物IM4, 即P3, 该过程热力学分析结果为 $\Delta H = -5.55$ kJ/mol, $\Delta G = -81.61$ kJ/mol, 表明该过程是一个放热且自发的过程。



注:(I)为Step1中React→IM1;(II)为Step2中IM2→IM3。

图3 TS能垒图

Fig. 3 TS energy barrier diagram

3 结论

本文采用DFT泛函对WS与E230共热解过程中的相互作用机制进行模拟计算。结果表明, E230热裂解过程中, C—C键的键解离能最小, 具有最高化学活性且易于反应。E230裂解产生的苯自由基一方面会与WS热解产生的OH·结合生成苯酚自由基, 然后与WS热解产生的CH₃·生成对甲基苯酚, 部分对甲基苯酚可能会与WS热解产生的OCH₃·结合产生4-甲基儿茶酚; 另一方面则直接与WS热解产生的OH·结合生成苯酚。这些结果对探究WS与E230的协同机制具有指导意义。

参考文献:

- [1] COLLARD F X, BLIN J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 38: 594-608.
- [2] WANG Shurong, DAI Gongxin, YANG Haiping, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 62: 33-86.
- [3] HU Bin, ZHANG Bing, XIE Wenluan, et al. Recent progress in quantum chemistry modeling on the pyrolysis mechanisms of lignocellulosic biomass[J]. Energy and Fuels, 2020, 34(9): 10384-10440.

- [4] TERRELL E, DELLON L D, DUFOUR A, et al. A review on lignin liquefaction; advanced characterization of structure and micro-kinetic modeling[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 59(2): 526-555.
- [5] 王佳,张助坤,蒋剑春. 生物质与废塑料/橡胶共热解研究进展[J]. 林业工程学报, 2023, 8(2): 10-20.
- [6] XU Donghua, LIN Junhao, MA Rui, et al. Fast pyrolysis of algae model compounds for bio-oil: in-depth insights into the volatile interaction mechanisms based on DFT calculations[J]. Fuel, 2023, 333(1): 126449.
- [7] HOUSTON R W, ELDER T J, ABDOULMOUMINE N H. Investigation into the pyrolysis bond dissociation enthalpies (BDEs) of a model lignin oligomer using density functional theory (DFT)[J]. Energy Fuels, 2022, 36(3): 1565-1573.
- [8] 程琪,聂小娃,郭新闻. Ru 掺杂对 Fe 催化剂上酚类化合物加氢脱氧影响的密度泛函理论研究[J]. 分子催化, 2022, 36(2): 145-161.
- [9] JEONG K, JEONG H J, LEE G, et al. Catalytic effect of alkali and alkaline earth metals in the lignin pyrolysis: a density functional theory study[J]. Energy and Fuels, 2020, 34(8): 9734-9740.
- [10] LIU Chao, ZHANG Yayun, HUANG Xiaolu, et al. Study of guaiacol pyrolysis mechanism based on density function theory[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 123: 159-165.
- [11] LI Kai, WANG Bo, DANA B, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass with Ni-P-MCM-41 to selectively produce levoglucosone[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 148: 104824.
- [12] 翟英媚,朱轶铭,杨天华. 生物质与油页岩共热解研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(6): 72-81.
- [13] 孙来芝,张晓东,陈雷,等. 利用 Py-GC/MS 研究温度和时间对生物质热解油的影响[J]. 现代化工, 2016, 36(1): 106-109.
- [14] XI Zhilin, XI Ke, LU Linping, et al. Study on oxidation characteristics and conversion of sulfur-containing model compounds in coal[J]. Fuel, 2022, 331: 125756.
- [15] LU Tian, CHEN Feiwu. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [16] HUMPHREY W F, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38.
- [17] MKP A, BKR A, VR A, et al. Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ^{13}C and ^1H NMR) analysis, HOMO-LUMO energies, Mulliken, MEP and thermal properties of new chalcone derivative by DFT calculation[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 8: 37-46.
- [18] 汤望士. 烃类分子中化学键解离能的计算[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 1991, 14(3): 246-250.
- [19] SHEPPARD D, TERRELL R, HENKELMAN G. Optimization methods for finding minimum energy paths[J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 128(13): 134106.
- [20] LEI Ming, WU Shubin, LIU Chao, et al. Revealing the pyrolysis behavior of 5-5' biphenyl-type lignin fragment. Part I: a mechanistic study on fragmentation via experiments and theoretical calculation[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 217: 106812.
- [21] ZHOU Qingguo, LUO Zhongyang, LI Guoxiang, et al. EPR detection of key radicals during coking process of lignin monomer pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 152: 104948.
- [22] WANG Wenliang, REN Xueyong, LI Lufei, et al. Catalytic effect of metal chlorides on analytical pyrolysis of alkali lignin[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 134: 345-351.
- [23] CHEN Yifeng, SU Sheng, LIU Tao, et al. Microscopic mechanism and kinetics of NO heterogeneous reduction on char surface: a density functional theory study[J]. Energy, 2022, 250: 123861.
- [24] HUANG Jinbao, WU Shubin, CHENG Hao, et al. Theoretical study of bond dissociation energies for lignin model compounds[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(4): 429-436.
- [25] PATTANAYAK S, HAUCHHUM L, LOHA C, et al. Experimental investigation on pyrolysis kinetics, reaction mechanisms and thermodynamic parameters of biomass and tar in N_2 atmosphere[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2021, 48: 101632.
- [26] SAHU P, GANGIL S, BHARGAV V K. Pyrolytic thermal degradation kinetics of pigeon pea stalk (*Caenopus cajan*): determination of kinetic and thermodynamic parameters[J]. Materials Proceedings, 2022, 56(3): 1542-1550.