

[1]郭文倩,蒙亮亮,耿畅,等.纤维素在铁基载氧体作用下化学链解聚机理的实验和 ReaxFF 分子模拟[J/OL].洁净煤技术,1-12[2024-11-19].http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20230411.1129.004.html.

纤维素在铁基载氧体作用下化学链解聚机理的实验和 ReaxFF 分子模拟

郭文倩, 蒙亮亮, 耿畅, 李娜, 吴舸, 张慧, 郭庆杰, 白红存*

(宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室 化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 本工作基于热重分析实验、反应动力学模型计算和 ReaxFF MD 模拟的综合技术手段系统研究生物质中主要组成成分之一纤维素的化学链燃烧过程和反应机理。重点揭示化学链燃烧复杂环境界面条件下纤维素的反应特征、动力学机制和微观反应网络。通过热重分析揭示了纤维素在化学链燃烧三个不同阶段中的热失重和反应行为。基于 FWO 和 KAS 两种无模型积分法描述了纤维素热转化反应过程中不同转化率和反应阶段对活化能的影响, 计算获得不同转化率下活化能为 220~405 kJ/mol。通过分子模拟技术对化学链燃烧过程的微观动态演化过程进行讨论, 获得了载氧体作用下纤维素大分子解聚和 CO₂ 释放的复杂反应网络。

关键词: 化学链燃烧; 生物质; 纤维素; 反应力场分子动力学; 反应机制

中图分类号: TK6

文献标志码: A

Experiment and ReaxFF molecular simulation upon cellulose depolymerized mechanism during chemical looping with iron-based oxygen Carriers

GUO Wenqian, MENG Liangliang, GENG Chang, LI Na, WU Ge, ZHANG Hui,
GUO Qingjie, BAI Hongcun*

(State Key Laboratory of High-Efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia, China 750021)

Abstract: In this work, the chemical looping combustion (CLC) process and reaction mechanism of cellulose, one of the key components in biomass, were studied systematically based on the comprehensive technics of thermo-gravimetric analysis (TGA) experiment, reactive kinetic model and ReaxFF MD simulation. The reaction characteristics, kinetic mechanism and microscopic reaction network of cellulose under complex environmental interface conditions of CLC were revealed. TGA explored the thermal weight loss and reaction behavior of cellulose in three different stages of CLC. Based on two model-free integration methods, FWO and KAS, the effects of different conversion rates and reaction stages on activation energy during the thermal conversion of cellulose were described. The calculated activation energy is 220~405 kJ/mol under different conversion rates. The microscopic dynamic evolution of CLC process was discussed by ReaxFF MD simulations, and the complex reaction network of

收稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金项目(52006110); 宁夏自然科学基金项目(2022AAC01001)

第一作者: 郭文倩(1998年—), 女, 山西大同人, 硕士研究生, 从事能源化学工程相关研究, E-mail: guowenqian_qian@163.com

通讯联系人: 白红存(1985—), 男, 宁夏中卫人, 研究员, 硕士生导师, 博士, 从事复杂能源体系结构与反应性研究, E-mail: hongcinbai@nxu.edu.cn

cellulose macromolecule depolymerization and CO₂ release under the action of oxygen carrier in CLC was obtained.

Key words: Chemical looping combustion; Biomass; Cellulose; ReaxFF MD; Reaction mechanism

1 引言

21 世纪以来工业快速发展和社会生活水平不断提高导致了对人类对能源需求的大幅增加。全球一次能源仍以煤/石油等化石燃料为主要^[1]。当前化石燃料成本和价格的不确定性风险持续高发。加之,化石能源大量消耗导致资源枯竭、空气污染、全球气候变化,给环境和生态带来无法挽回的影响^[2]。因此,全球对清洁能源的需求一直稳步增长,以实现社会的可持续发展,从而减少全球环境问题^[3-5]。生物质因其来源丰富、分布广泛和碳中性而成为一种很有前途的清洁绿色燃料,适合日常能源需求^[5-7]。生物质有望部分替代石油、天然气和煤炭等化石燃料的使用^[8-10]。此外,生物质是短循环碳的来源,对未来的能源需求至关重要^[11]。因此,以木质纤维素为代表的生物质能源利用目前正在成为全球最具吸引力的研究领域。

一般而言,生物质在化学组成上主要包含三个部分,即纤维素(40~50%)、半纤维素(25~35%)和木质素(15~20%)。其中,其组分中含量最多的纤维素是由葡萄糖单体通过 β -1,4 糖苷键连接而成的聚合物^[12, 13],是地球上含量最丰富的有机糖。鉴于纤维素占生物质的比例最高,目前研究广泛,特别是纤维素热解方面^[14-16]。然而,纤维素直接用作生物燃料时,面临着水分和氧含量高、热值低、成分和性质变化大等严重问题^[17],从而导致燃烧效率低以及产生大量温室气体。因此,发展更加环保的生物质特别是纤维素资源利用方法是当前的可再生能源领域的重要任务。

化学链燃烧 (Chemical Looping Combustions, CLC) 是一种创新型燃烧技术,可最大限度地减少能源消耗并实现高效碳捕获^[18-20]。CLC 系统由两个反应器组成,一个燃料反应器和一个空气反应器,氧载体在它们之间连续循环。在燃料反应器中,氧载体被燃料还原,燃料又被氧载体氧化成 CO₂ 和 H₂O,随后,还原的氧载体在空气反应器中被氧化至其初始状态^[21, 22]。这样,燃料反应器产物由 CO₂ 和 H₂O 组成,因此可以简单地通过水冷凝获得封存的 CO₂ 流,以实现 CO₂ 的内分离,完成碳捕集工作,且经济性较好,可以有效降低 CO₂ 的排放量,减少大气温室效应。此外化学链燃烧技术能够实现能量的梯级利用,从而减少燃烧过程的焓损失。因此,CLC 技术是一种具备

多种优点的很有前途的能源转换技术。

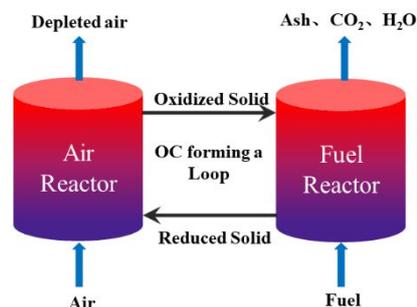


图 1 化学链燃烧过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CLC system

氧载体作为两个反应器之间的载氧/载热双重媒介,选择有效的氧载体是 CLC 过程的重要组成部分^[23]。氧载体应表现出足够的氧传输能力,对燃料和空气的高反应性。它还应该具有机械耐用性、价格低廉和环境友好的特点^[21]。此外,它应该具有耐磨性,以最大限度地减少固体的损失。在作为 CLC 氧载体测试的各种金属氧化物 (CuO、NiO、Fe₂O₃ 等) 中,氧化铁因其丰富、低成本和环境相容性而仍然是最有利的^[24]。赤铁矿作为一种氧化铁通常被用作氧载体^[25, 26]。此外,生物质在化学链燃烧方面取得了不错的进展。Adanez-Rubio 等人采用铜锰金属氧化物为氧载体,在 0.5 kW_{th} 系统中进行生物质化学链燃烧实验,结果发现在温度为 775°C-850°C 的范围内实现了生物质的完全燃烧,而碳捕获效率则取决于生物质类型^[27]。Wang 等采用 CuO/橄榄石作为氧载体,进行生物质化学链燃烧实验研究,发现生物质转化率高达 99.3%^[28]。Mendiara 等采用松木锯末为燃料,以铁矿石为氧载体,进行了长达 78 小时的生物质化学链实验,获得了较高的 CO₂ 捕集率,同时在燃料反应器出口检测到生物质焦油^[29]。沈来宏等人在 10 kW_{th} 串流化床上开展了生物质化学燃烧实验,30 小时的连续运行表明了生物质与铁矿石的良好反应性能^[30]。此外张海峰^[31]等人以赤泥作为氧载体,研究了蓝藻化学链热解和气化特性,结果表明,氧载体对蓝藻成型颗粒热解气化过程具有显著的促进作用。黄振^[32]等人采用固定床反应器对污泥热解和化学链燃烧 (CLC) 过程进行了研究,研究结果表明,氧载体对蓝藻成型颗粒热解气化过程具有显著的促进作用,研究表明在 CLC 过程中,积灰促进了 NH₃ 的释放,但抑制了 HC N 和 NO_x 的释放,此外 CO₂ 和 H₂O 的加入提高了 CLC 反应气氛的氧化性,促进了含氮污染物的焦炭转

化和重整反应。

需要指出的是, 尽管已有关于生物质化学链技术的研究, 但关于生物质在化学链过程中的解聚特性、动力学行为、产物形成等机理还不明确。造成这种情况的主要原因是生物质结构多样性和复杂性。为了阐明生物质化学链燃烧过程中的作用机理, 有必要分析生物质组分之一, 即含量最高的纤维素在化学链燃烧过程中的反应机理, 特别是从微观化学键角度揭示纤维素在化学链过程中解聚的动态过程。而阐明纤维素化学链解聚的动力学过程及调控机制对于实现铁基载体的生物质化学链技术的工业化应用至关重要。上述科学问题需要进一步深入开展相关研究。若能系统研究并获得纤维素化学链燃烧产物的形成过程及其动力学行为和机制, 有利于科学高效地使用生物质燃料。

本研究的主要目的是使用实验和分子模拟技术系统研究纤维素在化学链燃烧过程中解聚行为、反应动力学和微观反应机理。本研究选择纤维素为模型材料, 研究不同加热速率对其热力学特性的影响。通过热重分析生物质化学链燃烧过程中的热转化。采用 FWO 和 KAS 两种无模型积分法计算描述生物质化学链燃烧过程中的动力学行为。通过多尺度分子模拟对纤维素化学链解聚产物的动态微观演化过程和形成机理进行讨论。本工作对于生物质的资源化利用提供理论基础和重要参数。

2 实验部分

2.1 样品的制备

采用的试剂主要有纤维素粉(购自上海麦克林生化科技有限公司; 粒径: 25 μm 和载氧体 Fe_2O_3 (购自上海麦克林生化科技有限公司; AR, 99%)。在实验之前, 首先将纤维素和三氧化铁放置在 180 $^\circ\text{C}$ 的干燥箱中烘干 12 h。铁基载氧体在化学链燃烧中具有多种价态, 由高到低依次为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 和 Fe ^[33]。并且结合之前的研究, 氧化铁在气体燃料化学链循环燃烧中, 载氧体在循环流化床上不断氧化还原, 表现出较高的反应活性, 在空气反应器中可以实现 Fe 到 Fe_2O_3 的转化^[34, 35]。尽管在实际的固体燃料化学链燃烧中铁基载氧体深度还原成单质铁难度较大, 但为了确保纤维素在化学链循环中尽可能完全燃烧生成二氧化碳和水, 故采用理论上深度还原成 Fe 为产物计算反应所需载氧体的质量。该处理方法被

用于其他已报道的固体燃料化学链燃烧研究中^[36-39]。根据公式 (1) 计算得出纤维素与 Fe_2O_3 质量比为 1:3.95。然后称取一定量的样品放置在研钵中研磨至 $<< 2\text{mm}$ 。



2.2 TG 测试

使用热重分析仪 (北京恒久科学仪器厂 HCT-3) 测试不同升温速率下掺混与未掺混 Fe_2O_3 的纤维素化学链燃烧行为及动力学特性。每次实验使用约 10 mg 样品, 并将样品放置在高度为 4.8 mm、直径为 5 mm 的圆形坩埚中。在预升温阶段, 先用 60 mL/min 的高纯氮气吹扫 1 h, 排净气路内的空气。在正式实验开始后, 所有样品均在超高纯度氮气 (99.999% N_2) 气氛下加热, 流速保持在 60 mL/min, 记录样品从室温到 700 $^\circ\text{C}$ 的重量损失。传统的热重分析仪升温速率一般不会超过 100 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 本研究采用已报到的类似研究工作^[40, 41]中常用的升温速率, 分别为 5、10、20 和 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。经过一些初步尝试试验, 选择了适当的样品质量、流量和加热速率, 以避免传热限制。确保实验结果具有良好的再现性很重要, 因此在确定最终结果之前, 每个试验至少重复三次。样品的质量损失和反应速率表示为温度的函数。

2.3 分子模拟

反应力场分子动力学 (ReaxFF MD) 是一种新型高精度分子动力学模拟方法, 利用键序原理^[42]来描述复杂反应系统中涉及的原子和分子的物理和化学相互作用, 从而实现从非键合相互作用到键合相互作用的平稳过渡。主要指出的是, ReaxFF MD 模拟的时间尺度 (数百皮秒级别) 远小于实际反应时间 (毫秒至秒级), 但 ReaxFF MD 模拟中可使用远高于实验温度允许化学反应在极短的时间内发生实现反应加速, 进而研究实际反应进程。尽管 ReaxFF MD 模拟温度与实验温度不同, 但大量 ReaxFF MD 工作^[43-47]已经验证了在 ReaxFF MD 中采用较高的温度可以较好地再现实验温度下的反应机理, 来保持模拟结果和实验结果的一致性。为研究纤维素化学链解聚特性, 分别构建纤维素分子和 Fe_2O_3 载氧体。将构建的聚合度为 100 的纤维素模型和 Fe_2O_3 模型放入大小为 35 \times 40 \times 50 \AA^3 的周期性盒子中。对该体系进行 ReaxFF MD 驰豫, 得到稳定的结构模型。最后, 将优化后的结构模型导入 Amsterdam Modeling Suite 软件中。并使用 NVT 系综进行了一系列 ReaxFF MD 模拟。其中, 体系原子数、体积以及温度恒定, 选

择包含 C/H/O/Fe 等元素燃烧特性的 ReaxFF 力场。在 3500K 下对纤维素进行 ReaxFF MD 等温模拟，总模拟时长 250 ps，时间步长为 0.25 fs。

3 结果与讨论

3.1 不同升温速率下的纤维素化学链解聚失重行为

纤维素和氧载体混合物的 TGA 曲线如图 2 (a) 所示。以 20 °C/min 升温速率结果为例进行讨论。在实验之前已经对原料进行除湿，因此在 105°C 附近均无明显失重现象。纤维素热解的 TGA 曲线在 299°C 开始出现失重行为。337°C 时 TGA 曲线开始急剧下降，并在 352°C 达到最大失重速率。纤维素的热解主要分解发生在 299~393°C 的温度范围内。这与 Zheng 等^[48]实验结果非常吻合。根据纤维素热解的 TGA 曲线可知，纤维素热解最终失重为 19.52%，低于 20.20% 的理论失重量。这是因为热解结束后纤维素经碳化生成的焦仍在体系中残留。加入 Fe₂O₃ 作为氧载体，纤维素化学链燃烧过程的失重行为与热解呈现一定差异性。与未加载氧体纤维素热解（即石英砂对照实验）相比，化学链燃烧的 TGA 曲线在 223°C 开始出现失重行为，较热解失重温度低 76°C。化学链燃烧过程 DTG 曲线在 348°C 达到最大失重速率，较热解失重温度低 4°C，这是载氧体具有催化作用的体现之一。Wang^[38, 39, 49]等使用金属铁氧体作为载氧体对生物质化学链燃烧进行研究，结果表明发现载氧体可以促进生物质的燃烧，将初始温度提前至 400°C，此外最大燃烧速率所对应的温度约在 600°C 左右，但是比本文所述的初始热解温度和 DTG 的峰值温度要高，这主要是由于松木锯末中含有木聚糖、木质素等其它化合物。纤维素化学链燃烧和热解在 223~407°C 温度范围内失重曲线大致相同，但在高温区域（约 462°C 后）纤维素化学链燃烧仍然有失重。这是由于纤维素碳化形成的焦炭仍能够与载氧体发生氧化反应所导致。根据 TGA 曲线，纤维素化学链燃烧的最终失重量为 21.63%，高于 20.20% 的理论失重量。这是由于化学链燃烧过程中不仅纤维素全部氧化分解失重，而且载氧体也会因晶格氧参与反应而失重所致。

由图 2 (b) 中 DTG 曲线可以得出，纤维素化学链解聚划分为 3 个阶段。第一阶段(D1)纤维素起始失重温度在 281°C 左右，主要发生热解反应。该阶段中纤维素向活性纤维素转变，并且释放挥发分和活性小分子物质。失重占比为 81.00% 左右。第二阶段(D2)

在 388~456°C 区间，主要发生重质组分的碳化反应，同时继续将部分轻质组分脱除。由于纤维素在生物质三种主要有机组分中反应活性最高，前两个阶段失重量最大，达到 91.00% 左右。最后一个阶段(D3)发生在 466°C 以上，主要对应纤维素碳化后形成焦的化学链燃烧。该阶段铁基载氧体由于高温活性增强而释放晶格氧，从而促进了具有较低反应活性的焦炭反应。该阶段失重较小，占比约为 9.00%，这与生物炭中纤维素贡献的焦炭含量较少的事实相吻合^[50]。

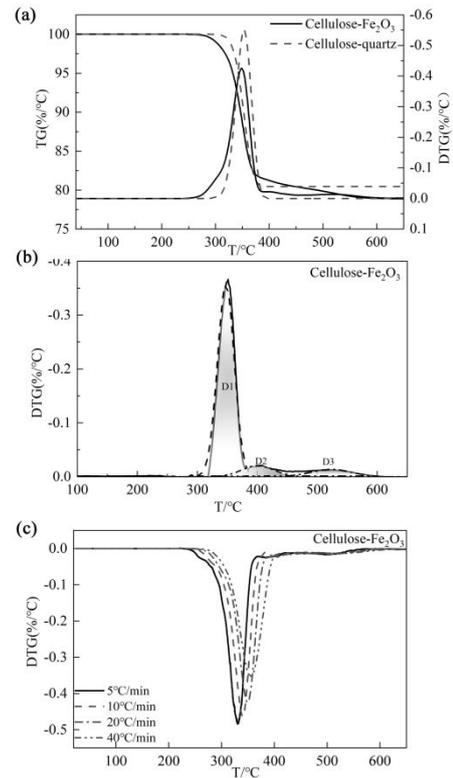


图 2 纤维素化学链燃烧曲线 (a) 20 °C/min 升温速率下热解和化学链燃烧的 TGA 曲线; (b) 不同升温速率下化学链燃烧的 DTG 曲线; (c) 化学链燃烧的 DTG 分阶段拟合曲线。

Fig 2 CLC curves of cellulose (a) the TGA curve of the pyrolysis and CLC in 20 °C/min; (b) the DTG under different heating rates; (c) the DTG phase fitting curve of CLC

加热速率对纤维素化学链解聚具有一定影响。四种不同升温速率（5、10、20 和 40 °C/min）下纤维素和氧载体混合物的 DTG 曲线如图 2 (c) 所示。从 DTG 曲线分布中看出，在不同的加热速度下，DTG 曲线趋势不会发生明显的变化，但会对化学链解聚温度和失重速率产生一定的影响。当纤维素的加热速率增加时，DTG 峰移至更高的温度范围。当升温速率为 5 °C/min 时，DTG 峰对应峰值温度为 329°C，

而升温速率为 40 °C/min 时则为 354°C。随加热速度的增大, 化学链解聚主要阶段的初始温度和失重峰值的温度都在上升, 整个曲线都向右偏移。这是由于在更高的加热速度下纤维素解聚速度过快, 在进行下一步反应前受传质影响小分子产物无法及时扩散。生成的中间体和小分子之间会进一步互相结合, 生成不易挥发的大分子, 从而提高了化学链解聚的温度^[51], 导致当达到相同的失重速率时, 需要较高的燃烧温度。本研究中呈现的这一滞后后现象与 Adhamash 等报道的生物质焦炭燃烧分解过程中观察到的现象有类似之处^[52, 53]。

3.2 纤维素的化学链解聚动力学特性与分析

生物质化学链燃烧过程中纤维素和载体两种反应物均为固体。在热化学转化过程中, 纤维素分解生成挥发分、气体和生物炭。为揭示纤维素化学链解聚过程中“固体-固体”反应动力学机制, 使用 KSA 和 FWO “无模型”转换方法以确定活化能^[54]等动力学参数。该处理方法可以通过测量不同加热速率下的热重 (TG) 和微分热重 (DTG) 曲线来获得动力学参数, 而无需使用任何特定反应模型进行假设。

在线性非等温 TG 实验中, 纤维素在氮气或空气气氛下热分解或燃烧过程的动力学基本方程可以表

达为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

其中, t 为时间 (min), α 为转化率, A 为指前因子(1/s), T 为反应温度 (K), E_a 为表观活化能 (kJ/mol), R 为气体常数(8.314 J/mol · K), $f(\alpha)$ 为与转化率相关的机理函数, k 为速率常数。转化率定义为:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

式中, m_0 是样品起始质量 (mg), m_t 是 t 时刻的质量 (mg), m_f 是样品最终质量 (mg)。方程 (2) 可以改写为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

其中, β 为升温速率 (K/min)。

KAS 方法

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln \frac{AR}{E_a g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

FWO 方法

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

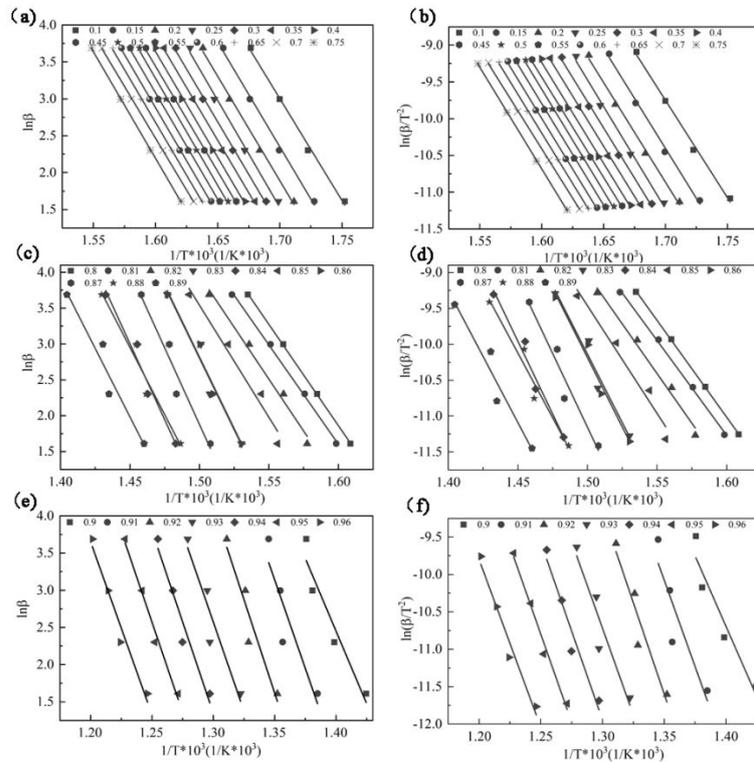


图3 不同转化率(α)下拟合直线;左图 KAS 法; 右图 FWO 法

Fig3 The fitting line at different conversion rates (α). The left for KAS, and the right for FWO

基于上述 KAS 和 FWO 无模型方法绘制回归线性曲线如图 3 所示。根据无模型方法从不同转化率相应的斜率计算获得表观活化能。相关系数 (R) 和活化能 (E_a) 列于表 1。表 1 中的结果显示纤维素/ Fe_2O_3 在 0.10-0.80 转化率范围内拟合效果较好, R^2 达到 99.4% 以上。 R^2 相当高, 说明计算活化能比较准确。

表 1 纤维素在化学链燃烧过程中不同转化率下的活化能和 R^2

stage	Conversion (α)	KAS		FWO	
		E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
第 1 阶段	0.10	219.86	0.995	218.29	0.996
	0.15	226.02	0.996	224.28	0.996
	0.20	225.37	0.997	223.75	0.997
	0.25	231.32	0.994	229.48	0.995
	0.30	227.17	0.998	225.59	0.998
	0.35	226.87	0.999	225.36	0.999
	0.40	227.79	0.997	226.28	0.998
	0.45	226.66	0.999	225.25	0.999
	0.50	230.78	0.998	229.20	0.998
	0.55	229.44	0.999	227.97	0.999
	0.60	228.96	0.999	227.55	0.999
	0.65	227.82	0.999	226.51	0.999
	0.70	223.28	1.000	222.25	1.000
	0.75	229.42	1.000	228.14	1.000
	0.80	224.04	1.000	223.11	1.000
第 2 阶段	0.81	219.73	0.998	218.85	0.998
	0.82	229.75	0.987	228.90	0.987
	0.83	316.51	0.959	315.62	0.959
	0.84	336.77	0.969	335.10	0.969
	0.85	249.12	0.967	247.27	0.970
	0.86	320.92	0.975	315.70	0.977
	0.87	341.52	0.946	337.18	0.949
	0.88	299.65	0.959	295.80	0.961
	0.89	305.94	0.938	301.97	0.942
	0.90	312.71	0.919	308.65	0.925
第 3 阶段	0.91	383.91	0.824	376.64	0.833
	0.92	405.45	0.912	397.43	0.916
	0.93	385.07	0.901	378.32	0.907
	0.94	395.39	0.952	388.37	0.955
	0.95	391.45	0.985	384.89	0.986
	0.96	372.64	0.967	367.27	0.969

此外研究发现, FWO 方法计算的 E_a 值略高于 KAS 方法计算的 (约 0.10 kJ/mol)。通过两种等转化率方法确定的活化能值之间的微小差异主要源于这些方法中使用不同近似值计算温度积分。尽管两种方法之间存在微小的差异, 但是表现出很高的相似性, 这说明这些方法的准确性和可靠性。结果表明, 纤维素在 Fe_2O_3 作用下化学链解聚反应中有呈现三个不同的反应阶段。从第一阶段到第三阶段, 活化能随着温度的升高而快速上升, 从 220 上升至 372 kJ/mol, E_a 的增加表明在相应的转换范围内发生了化学机制变化^[55]。第一阶段对应转化率范围为 0.10~0.82, 反应温度区间为 236~373 °C, 活化能波动范围为 219~230

但是在高转化率 (>80%) 时 R^2 降低, 即在高转化率出现误差增大现象, 特别是使用差分等转换模型^[5]。此外当转化率从 0.10 增加到 0.90 时, 纤维素在化学链解聚过程中的活化能逐渐增大 (从 218.29 增加至 312.71 kJ/mol)。

kJ/mol, 且数值波动较小。该阶段纤维素进行活化热解, 主要发生糖苷键断裂反应进而实现纤维素高分子线性链部分解聚成的低聚合度活性纤维素^[56, 57], 并释放挥发分和活性小分子物质。主要涉及 C—O 糖苷键解离和小分子产物扩散过程。这是由于相较于纤维素环状分子内 C—O 键和 C—C 键而言, 葡萄糖失水形成的 C—O 糖苷键键强度低键能小, 更容易受热发生解离^[58]。第二阶段对应转化率范围为 0.83~0.90, 反应温度区间为 386~460 °C, 该阶段的平均活化能为 310.39 kJ/mol。该阶段纤维素进入热解燃烧阶段, 温度逐渐升高, 导致反应活化能显著增加。并且, 随着纤维素分子键的剧烈断裂, 纤维素出现了剧烈地燃

烧,需要很高的能量满足热解的需要。故在这一转化率范围内,活化能曲线呈现快速上升的趋势。但该阶段局部出现活化能数值波动。主要原因在于纤维素的化学链燃烧过程是一个较为复杂的多部反应过程,其中包括活性纤维素的进一步分解、焦油及含碳重质组分重组,芳环化反应等二次反应等,最终实现剩余少量轻质组分的脱除和重质组分的碳化^[59]。这无疑会导致活化能数值波动而呈现一定差异。此外,随着温度的升高,纤维素颗粒之间以及颗粒与反应器之间存在传热和传质阻力增加,从而影响表观活化能^[60]。同时,高温阶段生物质易生成生物油,该过程具有较低的活化能^[61]。上述原因可能导致转化率为 0.85 下的活化能与附近数值有一定差异和波动。第二阶段主要涉及环内分子 C—O/C—C 键解离以及碳骨架重排反应,最终通过环状和链状结构发生剧烈的缩聚反应而构建大分子碳骨架。先后发生芳香缩合反应,芳环的连续交联,以及生长形成大量焦炭^[62, 63]。该碳化阶段中化学键变化类型多且大量碳骨架重构需要更多能量,故呈现分布更宽和更高的活化能能量梯级。第三阶段对应转化率范围为 0.91~0.96,反应温度区间为 461~568℃,平均活化能约为 389 kJ/mol,远大于第一阶段/第二阶段的活化能。该阶段主要发生固定碳的化学链燃烧,使得高温区芳构化生成的焦炭与载氧体释放的晶格氧发生反应。该过程中大量芳香和脂肪 C—H/C—C 键不断解离并向 C—O 发生转变生成各类含氧中间体^[64, 65]。后期含氧中间体中 C—C 键和 C—O 键在载氧体大量晶格氧作用下不断燃烧生成 CO_x。这导致该区域活化能较大且后期呈现降低趋势。Aristotle^[49]等对微藻化学链燃烧过程中的动力学和热力学进行了研究,发现氧化铁从赤铁矿还原成金属铁需要经过 3 个反应阶段,活化能呈现增长趋势。这与本研究结论相同。然而,其获得的活化能在 22~1294 kJ/mol 范围内,与本研究结果差距较大。主要原因在于活化能的拟合方法不同:Aristotle 等采用了三种化学反应模型,而本文主要采用 FWO 和 KAS 无模型法通过线性拟合得到。Zhang^[66]等对生物质化学链转化过程中不同热处理工艺条件进行了研究,采用 DA

EM 法计算得到生物炭与 Sb₂O₃ 载氧体反应的活化能为 289.75~296.79 kJ/mol。该数值低于本研究中计算的活化能,这主要是由于采用的模型、样品特性和载氧体不同所导致的。此外, Wu^[67]等研究了小球藻的化学链转化特性及动力学,通过 KAS 法计算获得的活化能为 174.24~323.77 kJ/mol。虽然反应原料及工艺条件与本研究不同,但获得的活化能数值与本研究较接近。

3.3 基于反应分子动力学模拟的纤维素化学链解聚过程及机理

为进一步从原子尺度深入揭示纤维素分子链在铁基载氧体作用下的解聚过程的微观机制,采用 ReaxFF MD 模拟方法对该转化过程进行了研究分析。图 4 为 3500K 下纤维素在铁基载氧体作用下的化学链燃烧反应过程复合体系微观结构的演化情况。在化学链燃烧反应初始阶段,Fe₂O₃ 释氧量少,与纤维素解聚的碎片发生反应也相对较少。前 50 ps,主要发生纤维素热解反应,这与上述的纤维素化学链解聚热重曲线的第一个失重峰相一致。反应时间进度为 0.51 ps 时,吡喃环裂解和环键断裂形成醛酮类碎片分子。反应至 8.7 ps 时,发生脱侧链反应,脱除轻质有机物(羟基和醚基小分子官能团),半缩醛键水解。由此导致末端环打开,生成醛基。后期载氧体与纤维素链及产生的各种中间体持续相互作用发生反应,其对应 DTG 曲线的第二个失重峰,在此过程中,载氧体除了释放晶格氧,还能促进 C—C 键和 C—H 键不断解离,生成大量小分子 C/H/O 自由基中间体,CO 和 H₂O 分子数量也持续增加。故反应时间进度为 100 ps 时,体系中分子碎片数量增加至 171 个。通过分子动力学观察到此阶段化学键变化类型多且大量碳骨架重构,导致该过程需要更多能量,这与上述计算得到的纤维素热解燃烧活化能相当,故呈现分布更宽和更高的活化能能量梯级。结合 TG-DTG 曲线可知,随着反应进度进一步增加,固定碳燃烧,Fe₂O₃ 载氧体释氧量持续增多,促进小分子 C/H/O 自由基转化生成 CO/C O₂ 和 H₂O 分子。故反应时间进度为 250 ps 时体系中分子碎片数量增加至 209 个。

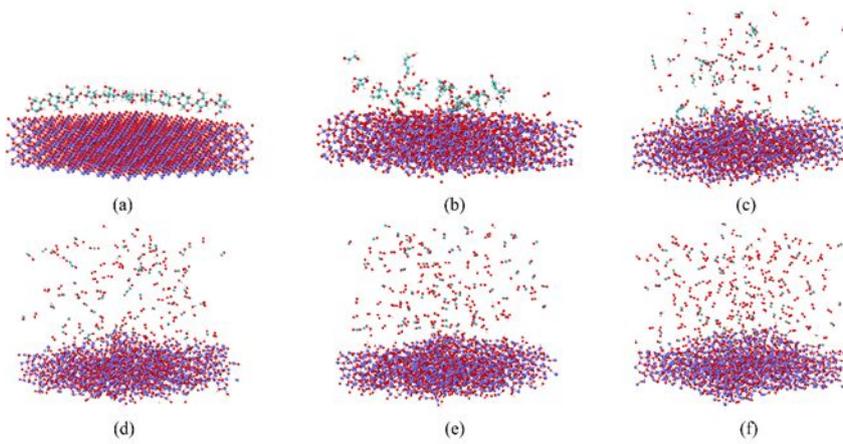


图4 纤维素/Fe₂O₃在化学链燃烧过程中结构变化 (a)0 ps(b)0.51 ps (c)8.7 ps(d)50 ps(e)100 ps(f)250 ps

Fig4 The structural changes of cellulose/Fe₂O₃ during CLC (a)0 ps (b)0.51 ps (c)8.7 ps (d)50 ps (e)100 ps (f)250 ps

以下进一步通过 ReaxFF MD 模拟铁基载氧体作用下纤维素化学链解聚过程的可视化结果进行特征反应分析,揭示化学链燃烧过程中大分子解聚和 CO₂ 释放的复杂反应网络。如图 5 所示,铁基载氧体作用下纤维素化学链解聚的反应前期主要发生纤维素的热解反应。纤维素分子链经均裂(图 5 中物种 a1)、消除图 5 中物种 a3 和开环图 5 中物种 a1 等一系列解聚反应,在 13.14 ps 形成不稳定的化合物 C₆H₇O₆ (图 5 中物种 a4)。其后 C₆H₇O₆ 分子结构在热化学环境中不稳定,经历成环、不饱和和键重排、羟基自由基脱落和键分离生成 2-羟基-丙二醛 (C₃H₄O₃, 物种 a7)。生成的 2-羟基-丙二醛经历羟基自由基和 H 自由基的迁移,发生分子内重排形成新的 C3 碎片(物种 a8), C3—O 键在 16.34 ps 断裂,形成一个 CO₂ 分子和一个 C2 片段 (物种 a10)。作用于铁基载氧体上的 C2 片段 (物种 a10) 的演变过程如路径 1 所示。在 16.3

4 ps 时,该片段受到羟基自由基的攻击,C2 片段在 16.39 ps 脱氢后形成 a13。在 16.95 ps, C2 片段(a13)和载氧体相互作用,C2 片段在载氧体上不断发生碳碳键断裂成键。在 16.96 ps, C2 片段从载氧体脱落。在 26 ps 时,从载氧体上脱落的羟基自由基进攻 C2 片段,形成 C—O 键。羟基上的 H 在 26.06 ps 时脱落形成酮基。在 26.31 ps, C2 片段(物种 a18)进攻载氧体。C2 片段在载氧体的作用下,在 26.43 ps 成环 (物种 a20),并从载氧体表面解离出来。C—O 键在 26.65 ps 断键,C2 片段发生分子内重排(物种 a21)。在 27.81 ps, C2 片段中碳碳键断裂,形成一个 CO 和 CO₂ 分子。从载氧体上解离出的羟基自由基可继续进攻 CO 分子(a22),形成新的 C1 自由基(a23)。H 自由基在 102.9 ps 迁移,形成 CO₂ 分子。至此,获得铁基载氧体作用下化学链燃烧过程中纤维素大分子解聚和 CO₂ 生成的复杂反应网络如图 5 所示。

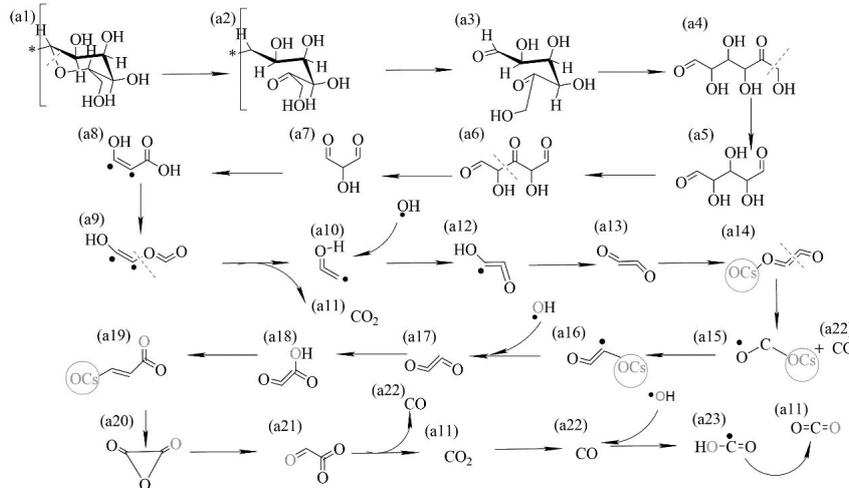


图5 化学链燃烧过程中纤维素大分子解聚和 CO₂ 释放的复杂反应网络

Fig 5 Complex reaction network of cellulose depolymerization and CO₂ release in CLC

4 结论

本工作基于热重分析实验、反应动力学计算和 ReaxFF MD 模拟组合方法研究了不同升温速率下纤维素在铁基载氧体作用下的化学链反应特性,对于纤维素化学链解聚过程的动力学行为和微观机制进行了系统分析和总结。主要结论如下:

(1) 基于 TG/DTG 实验结果表明,纤维素化学链解聚过程分为三个阶段。第一个阶段主要是纤维素初始受热开环解聚的生成活性纤维素,并释放挥发分和活性小分子物质,大量失重;第二个阶段进入活性纤维素及重质组分重排和碳化阶段;第三个阶段进入焦炭与载氧体的化学链燃烧阶段。由于传质受限的热滞效应,DTG 曲线随着升温速率的增大向高温区移动。

(2) 动力学计算表明,基于 KAS 和 FWO 方法两种模型在化学链解聚全过程中具有很好的一致性。纤维素化学链解聚呈现出三个反应阶段。第一阶段活化能 219~230 kJ/mol 且波动幅度较小,主要发生纤维素分子链单体之间 C—O 键解离而大分子解聚反应;第二个阶段活化能快速上升(249~383 kJ/mol),对应挥发分和焦油等含碳物质环内分子 C—O/C—C 键解离重组而碳化,导致需要更高能量;第三个阶段主要为固定碳 C—C/C—H 与载氧体释放晶格氧进行燃烧反应生成 CO_x,为 367~405 kJ/mol,在三个阶段中最高。

(3) 基于 ReaxFF MD 模拟结果表明,纤维素化学链解聚过程总体遵循自由基链反应理论。反应过程主要发生 C—O 键断裂, C—C 键的断裂,分子内及分子间氢转移反应和羟基脱落。铁基载氧体加入后,纤维素裂解产生的活性自由基与载氧体释放的晶格氧发生反应生成 2-羟基丙醛、羟基-丙酮或其他主要产物。该中间体可进一步发生自由基反应生成 CO₂。总结获得了铁基载氧体作用下纤维素化学链燃烧过程中 CO₂ 生成释放的复杂反应网络。

参考文献

- [1] WANG M, WAN Y, GUO Q, et al. Brief review on petroleum coke and biomass/coal co-gasification: Syngas production, reactivity characteristics, and synergy behavior[J]. Fuel, 2021,304: 121517.
- [2] DUARAH P, HALDAR D, PATEL A K, et al. A review on global perspectives of sustainable development in bioenergy

generation[J]. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2022,348:126791.

- [3] ZHANG P B, JIN Q. Evolution, status, and trends of exergy research: a systematic analysis during 1997-2020[J]. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, 2022,29(49): 73769-73784.
- [4] LOHANI S P, GURUNG P, GAUTAM B, et al. Current status, prospects, and implications of renewable energy for achieving sustainable development goals in Nepal[J]. SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 2022.
- [5] 毛健雄, 郭慧娜, 吴玉新. 中国煤电低碳转型之路——国外生物质发电政策/技术综述及启示[J]. 洁净煤技术, 2022,28(03): 1-11.
MAO Jianxiong, GUO Huina, WU Yuxin. Road to low-carbon transformation of coal power in China: A review of biomass cofiring policies and technologies for coal power abroad and its inspiration on biomass utilization[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(3): 1-11.
- [6] CHEN W H, LIN B J, LIN Y Y, et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges[J]. PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE, 2021,82:100887.
- [7] 周义, 张守玉, 郎森, 等. 煤粉炉掺烧生物质发电技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022,28(06): 26-34.
Zhou Y, Zhang Shouyu, Lang Sen, et al. Research progress of biomass blending technology in coal pulverizer for power generation[J]. Clean Coal Technology, 2022,28(06): 26-34.
- [8] SANSANIWAL S K R M A T. Global challenges in the sustainable development of biomass gasification: An overview[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017,80: 23-43.
- [9] ADITIYA H B, CHONG W T, MAHLIA T M I, et al. Second generation bioethanol potential from selected Malaysia's biodiversity biomasses: A review[J]. Waste Management, 2016,47: 46-61.
- [10] VELVIZHI G, GOSWAMI C, SHETTI N P, et al. Valorisation of lignocellulosic biomass to value-added products: Paving the pathway towards low-carbon footprint[J]. Fuel, 2022,313: 122678.
- [11] KOUL B, YAKOOB M, SHAH M P. Agricultural waste management strategies for environmental sustainability[J]. ENVIRONMENTAL RESEARCH, 2022,206:112285.
- [12] CURRAN L, PHAM L, SALE K L, et al. Review of advances in the development of laccases for the valorization

- of lignin to enable the production of lignocellulosic biofuels and bioproducts[J]. BIOTECHNOLOGY ADVANCES, 2022,54:107809.
- [13] PERIYASAMY S, KARTHIK V, KUMAR P S, et al. Chemical, physical and biological methods to convert lignocellulosic waste into value-added products. A review[J]. ENVIRONMENTAL CHEMISTRY LETTERS, 2022,20(2): 1129-1152.
- [14] WATERS C L, JANUPALA R R, MALLINSON R G, et al. Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects[J]. JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, 2017,126: 380-389.
- [15] LIU P, ZHUANG H, QIAN Y, et al. Recent advances in mass spectrometric studies on the reaction process of biomass pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 2022,237: 107473.
- [16] XIAO F, YANG L, HE B, et al. Experimental and theoretical study on the evolution of functional groups in cellulose char during oxidative pyrolysis[J]. Fuel, 2022,329: 125400.
- [17] DUARAH P, HALDAR D, PATEL A K, et al. A review on global perspectives of sustainable development in bioenergy generation[J]. BIORESOURCETECHNOLOGY, 2022,348:126791.
- [18] LIU G, WANG H, DEPLAZES S, et al. Ba - Al-decorated iron ore as bifunctional oxygen carrier and HCl sorbent for chemical looping combustion of syngas[J]. Combustion and Flame, 2021,223: 230-242.
- [19] SU M, TIAN X, ZHAO H. Particle-resolved simulation and modeling of the conversion rate of coal char in chemical looping with oxygen uncoupling[J]. Combustion and Flame, 2020,213: 331-342.
- [20] TIAN X, SU M, ZHAO H. Kinetics of redox reactions of CuO@TiO₂ - Al₂O₃ for chemical looping combustion and chemical looping with oxygen uncoupling[J]. Combustion and Flame, 2020,213: 255-267.
- [21] ABUELGASIM S, WANG W, ABDALAZEEZ A. A brief review for chemical looping combustion as a promising CO₂ capture technology: Fundamentals and progress[J]. Science of The Total Environment, 2021,764: 142892.
- [22] 白歆慰, 刘金昌, 白磊. 煤化学链燃烧载氧体研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021,27(02): 31-44.
- Bai X., Liu J. C., Bai L. Recent advances in oxygen carriers for chemical looping combustion of coal [J]. Clean Coal Technology, 2021,27(02): 31-44.
- [23] MENG L, ZHU Y, ZHU M, et al. Exploring depolymerization mechanism and complex reaction networks of aromatic structures in chemical looping combustion via ReaxFF MD simulations[J]. Journal of the Energy Institute, 2023,107: 101180
- [24] LIEN C, LEE S, CHANG C, et al. Adult balanoposthitis patients have a higher risk of type 2 diabetes mellitus: A nationwide population-based cohort study[J]. Urological Science, 2017:S1879522617300660.
- [25] LIN Y, WANG H T, FANG S W, et al. Chemical looping combustion of lignite using iron ore: C-gas products (CO₂, CO, CH₄) and NO_x emissions[J]. ENERGY, 2022,256:124602.
- [26] BU H F, CHEN G P, TIAN X, et al. Chemical Looping Combustion of Coal Chars Using Iron Ore of Different Grades as Oxygen Carriers[J]. ENERGY & FUELS, 2021,35(20): 16494-16505.
- [27] ADÁNEZ-RUBIO I, PÉREZ-ASTRAY A, MENDIARA T, et al. Chemical looping combustion of biomass: CLOU experiments with a Cu-Mn mixed oxide[J]. Fuel Processing Technology, 2018,172: 179-186.
- [28] WANG X, XU T, JIN X, et al. CuO supported on olivine as an oxygen carrier in chemical looping processes with pine sawdust used as fuel[J]. Chemical Engineering Journal, 2017,330: 480-490.
- [29] MENDIARA T, ABAD A, de DIEGO L F, et al. Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013,19: 322-330.
- [30] SHEN L, WU J, XIAO J, et al. Chemical-Looping Combustion of Biomass in a 10 kWth Reactor with Iron Oxide As an Oxygen Carrier[J]. Energy & Fuels, 2009,23(5): 2498-2505.
- [31] 张海峰, 陈璐, 刘先宇, 等. 基于赤泥载氧体的蓝藻化学链热解和气化特性研究[J]. 燃料化学学报, 2021,49(12): 1802-1811.
- Zhang HF, Chen L, Liu XY, et al. Characteristics of cyanobacteria pyrolysis and gasification during chemical looping process with red mud oxygen carrier[J]. Journal of Fuel Chemistry, 2021,49(12): 1802-1811.

- [32] LIN Y, MO Y, FANG S, et al. A study on the chemical looping combustion of sewage sludge: The emission of NO_x and its precursors[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022,231: 107260.
- [33] SHEN T, YAN J, ZHU X, et al. Catalytic combustion behaviors of petroleum coke with hematite catalyst in a micro fluidized bed thermogravimetric analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,422: 130087.
- [34] PANS M A, GAYÁN P, de DIEGO L F, et al. Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 93: 736-746.
- [35] WANG C P, YAN H, YU Y B, et al. Chemical Looping Reforming of Coal Tar Vapor on the Surface of CaO-Modified Fe-Based Oxygen Carrier[J]. *ENERGY & FUELS*, 2020, 34(7): 8534-8542.
- [36] ISHIHARA A, TSUJINO H, HASHIMOTO T. Effects of the addition of CeO₂ on the steam reforming of ethanol using novel carbon-Al₂O₃ and carbon-ZrO₂ composite-supported Co catalysts[J]. *RSC ADVANCES*, 2021,11(15): 8530-8539.
- [37] WEI G Q, WANG H T, ZHAO W N, et al. Synthesis gas production from chemical looping gasification of lignite by using hematite as oxygen carrier[J]. *ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT*, 2019,185: 774-782.
- [38] WANG X, CHEN Z, HU M, et al. Chemical looping combustion of biomass using metal ferrites as oxygen carriers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,312: 252-262.
- [39] UBANDO A T, CHEN W, ASHOKKUMAR V, et al. Iron oxide reduction by torrefied microalgae for CO₂ capture and abatement in chemical-looping combustion[J]. *Energy*, 2019,186: 115903.
- [40] YAO Z, YU S, SU W, et al. Kinetic studies on the pyrolysis of plastic waste using a combination of model-fitting and model-free methods[J]. *Waste Management & Research*, 2020,38(1_suppl): 77-85.
- [41] YOUSEF S, EIMONTAS J, STRIUGAS N, et al. Pyrolysis kinetic behavior and TG-FTIR-GC-MS analysis of metallised food packaging plastics[J]. *Fuel*, 2020,282: 118737.
- [42] van DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001,105(41): 9396-9409.
- [43] HONG D, GUO X. A reactive molecular dynamics study of CH₄ combustion in O₂/CO₂/H₂O environments[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017,167: 416-424.
- [44] BHOI S, BANERJEE T, MOHANTY K. Molecular dynamic simulation of spontaneous combustion and pyrolysis of brown coal using ReaxFF[J]. *Fuel*, 2014,136: 326-333.
- [45] HONG D, GUO X. Molecular dynamics simulations of Zhundong coal pyrolysis using reactive force field[J]. *Fuel*, 2017,210: 58-66.
- [46] CHENG X, WANG Q, LI J, et al. ReaxFF Molecular Dynamics Simulations of Oxidation of Toluene at High Temperatures[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012,116(40): 9811-9818.
- [47] LI G, DING J, ZHANG H, et al. ReaxFF simulations of hydrothermal treatment of lignite and its impact on chemical structures[J]. *Fuel*, 2015,154: 243-251.
- [48] ZHENG M, WANG Z, LI X X, et al. Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics[J]. *FUEL*, 2016,177: 130-141.
- [49] UBANDO A T, CHEN W, ASHOKKUMAR V, et al. Kinetics and thermodynamics dataset of iron oxide reduction using torrefied microalgae for chemical looping combustion[J]. *Data in Brief*, 2020,29: 105261.
- [50] CHEN D, CEN K, ZHUANG X, et al. Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio - oil[J]. *Combustion and Flame*, 2022,242: 112142.
- [51] XIAO R, YANG W, CONG X, et al. Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis[J]. *Energy*, 2020,201: 117537.
- [52] ADHAMASH E, PATHAK R, QIAO Q, et al. Gamma-radiated biochar carbon for improved supercapacitor performance[J]. *RSC Advances*, 2020,10(50): 29910-29917.
- [53] XIE Y, LU Z, MA C, et al. High-performance gas - electricity cogeneration using a direct carbon solid oxide fuel cell fueled by biochar derived from camellia oleifera shells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020,45(53): 29322-29330.
- [54] YAO F, WU Q, LEI Y, et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic

- thermogravimetric analysis[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008,93(1): 90-98.
- [55] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. *THERMOCHIMICA ACTA*, 2011,520(1-2): 1-19.
- [56] HASSAN N S, JALIL A A, HITAM C, et al. Biofuels and renewable chemicals production by catalytic pyrolysis of cellulose: a review[J]. *ENVIRONMENTAL CHEMISTRY LETTERS*, 2020,18(5): 1625-1648.
- [57] KIRKOK S K, KIBET J K, OKANGA F, et al. Mechanistic formation of hazardous molecular heterocyclic amines from high temperature pyrolysis of model biomass materials: cellulose and tyrosine[J]. *BMC Chemistry*, 2019,13(1): 126.
- [58] HU X, GUO H Y, GHOLIZADEH M, et al. Pyrolysis of different wood species: Impacts of C/H ratio in feedstock on distribution of pyrolysis products[J]. *BIOMASS & BIOENERGY*, 2019,120: 28-39.
- [59] XING X J, FAN F Y, SHI S W, et al. Fuel Properties and Combustion Kinetics of Hydrochar Prepared by Hydrothermal Carbonization of Corn Straw[J]. *BIORESOURCES*, 2016,11(4): 9190-9204.
- [60] ZHOU A, MA W, RUAN R, et al. Submicron particle formation from co-firing of coal and municipal sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,311: 114863.
- [61] CHEN D, ZHUANG X, GAN Z, et al. Co-pyrolysis of light bio-oil leached bamboo and heavy bio-oil: Effects of mass ratio, pyrolysis temperature, and residence time on the biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,437: 135253.
- [62] SAFAR M, LIN B, CHEN W, et al. Catalytic effects of potassium on biomass pyrolysis, combustion and torrefaction[J]. *Applied Energy*, 2019,235: 346-355.
- [63] 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(028-006).
Zhai YM, Zhu YM, Yang TH. Research progress on co-pyrolysis of biomass and oil shale[J]. *Clean Coal Technology*, 2022(028-006).
- [64] MAO N, BAI H, GENG C, et al. Insights into the micro-structures and reactive behaviors of coal vitrinite and inertinite macerals with CuFe₂O₄ in chemical looping combustion[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2022,52: 102164.
- [65] BAI H C, MAO N, WANG R H, et al. Kinetic characteristics and reactive behaviors of HSW vitrinite coal pyrolysis: A comprehensive analysis based on TG-MS experiments, kinetics models and ReaxFF MD simulations[J]. *ENERGY REPORTS*, 2021,7: 1416-1435.
- [66] ZHANG R J, GUO W, SUN Z S, et al. Effects of oxidative torrefaction conditions on the biomass liquid chemical looping reaction from the perspective of thermal behavior and kinetic analysis[J]. *FUEL*, 2023,331.
- [67] WU S, ZHANG B, YANG B, et al. Chemical looping gasification characteristics and kinetic analysis of *Chlorella* and its organic components[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2022,5(3): 211-221.