

# 光电离质谱结合 GC/MS 研究棉麻织物的热解

王 毓, 翁俊桀, 贾良元, 齐 飞, 周忠岳

(中国科技大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

**摘要:** 选取生物质类固体废弃物中的棉麻织物作为研究对象, 利用热重、同步辐射真空紫外光电离质谱以及气相色谱-质谱联用技术研究其在低压环境中的热解过程。热重分析结果显示, 半纤维素和木质素在麻布中的含量高于棉布中的。结合产物的光电离质谱图以及气质联用仪的实验结果对主要产物进行了定性分析, 并研究了热解产物随温度的变化趋势, 发现 500 °C 下棉布的热解产物最多, 而麻布由于含有较多的半纤维素和木质素成分, 表现出较宽的热解温区。此外, 热解产物中乙醇醛的含量极低, 证明了它是纤维素的二次分解产物。

**关键词:** 生物质热解; 棉麻织物; 热重; 同步辐射真空紫外光电离质谱; 气相色谱-质谱 (GC/MS)

中图分类号: O 657. 63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2015)01-0008-08

doi: 10. 7538/zpxb. youxian. 2014. 0047

## Pyrolysis Study of Cotton and Flax Fabrics by Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometry and GC/MS

WANG Yu, WENG Jun-jie, JIA Liang-yuan, QI Fei, ZHOU Zhong-yue

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and  
Technology of China, Hefei 230029, China)

**Abstract:** The pyrolysis processes of cotton and flax fabrics, which are typical kinds of biomass solid waste, were studied under low pressure by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry (SVUV-PIMS). The thermogravimetric analysis (TGA) results show that flax fabric has larger proportions of hemicellulose and lignin components compared with cotton fabric. Main pyrolysis products were identified with mass spectra obtained at different photoionization energy together with GC/MS. Temperature-dependent mass spectra of the products show that the most insensitive pyrolysis products of cotton fabric are observed at 500 °C. Under the effect of hemicellulose and lignin components, flax fabric has a relatively wider temperature range. Moreover, hydroxyacetaldehyde (HAA) always exhibited very minor quantity, which confirms that HAA is a secondary pyrolysis product of cellulose.

**Key words:** biomass pyrolysis; cotton and flax fabrics; TGA; SVUV-PIMS; GC/MS

收稿日期: 2014-02-08; 修回日期: 2014-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(11305175); 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2310000028)资助

作者简介: 王 毓(1990—), 男(汉族), 安徽合肥人, 博士研究生, 同步辐射及应用专业。E-mail: wangyu89@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 周忠岳(1985—), 男(汉族), 山东肥城人, 博士后, 从事光电离质谱及应用研究。E-mail: zhongyue@ustc.edu.cn

网络出版时间: 2014-08-20; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2014.0047.html>

现代工业的飞速发展使得化石燃料的储量日益殆尽,能源危机和环境问题迫使人们不仅要寻求新的可替代能源,还需对现有的资源利用过程加以优化。近年来,城市固体废物的二次利用受到了越来越多的关注<sup>[1-7]</sup>,其中生物质类固体废物通过热解方法可以转化为生物油以及化工原料,并且具有较低的 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 等污染物排放量<sup>[8]</sup>,在能源循环利用上具有很大优势。目前,生物油仍然存在稳定性差、粘度高、腐蚀性强以及含氧量高等缺点<sup>[9]</sup>,解决这些问题需要对生物质热解的反应机理做深入的研究。

生物质天然纤维在纺织品工业中的消耗量十分庞大,因此纺织品废料在生物质类固体废物中占有较大比例,其中棉布和麻布是天然纺织品的典型代表。Miranda 等<sup>[10]</sup>使用热重方法研究了棉布纤维的热解动力学,指出棉布纤维的热解反应温区在 423~500 °C 之间。Morrison 等<sup>[11]</sup>利用裂解质谱(Py-MS)和裂解气相色谱-质谱联用(Py-GC/MS)技术在线检测了亚麻纤维和纱布纤维的热解过程,发现纤维素在两者中占有较大比例,而半纤维素和木质素含量较低,通过对比特征质谱峰,还给出了鉴别不同品质的两种纤维材料的方法。然而,上述方法都没有给出样品热解产物的详细信息以及产物随热解条件变化的规律。

同步辐射真空紫外光(SVUV)具有光子通量高、能量分辨高、光子能量连续可调等优点,将其与质谱技术相结合,可以有效减少质谱中碎片离子的产生,同时实现同分异构体的鉴别,正因为这些优点,此技术已经成功的应用于火焰探测<sup>[12]</sup>、生物质热解<sup>[13]</sup>以及有机分析<sup>[14]</sup>等研究领域。本工作拟利用同步辐射真空紫外光电质谱,结合热重和 GC/MS 技术研究棉麻织物的低压热解过程。

## 1 实验部分

### 1.1 元素分析与热重分析

实验所用的棉布和麻布来自安徽合肥,实验前均在室温下经过风干处理。样品中几种主要元素由元素分析仪进行分析,结果列于表 1。

Q500IR 热重分析仪:美国 TA 公司产品,每次进样量约为 3 mg,升温速率为 10 °C/min,温度均由室温升至 800 °C,环境气氛为高纯氮气,流量设定为 75 mL/min。

表 1 棉布与麻布的元素组成(wt%)

Table 1 Element compositions of cotton and flax fabrics (wt%)

样品	元素				
	C	H	O	N	S
棉布	42.19	6.56	50.20	0.01	0.195
麻布	40.82	6.62	52.33	0.01	0.171

### 1.2 同步辐射真空紫外光电质谱

国家同步辐射实验室的生物质热解装置细节参见文献[13],这里仅做简要描述。实验装置由热解腔体、光电腔体以及三重四极杆飞行时间质谱仪组成。样品由一根 6 mm 内径的石英管引入热解炉,热解产生的气相产物由 5 sccm (标准毫升/分钟)流量的高纯氮气带入光电腔体,产物被 SVUV 光电离为离子后,经过排斥板的加速,通过漏勺进入质谱仪,从而被探测。实验测量了温度为 400~600 °C,光子能量为 9.0~12.0 eV 范围内的质谱数据,热解腔体压力维持在 372.4 Pa,单次进样量为(25±0.1) mg。

### 1.3 GC/MS 分析

光电质谱在鉴别电离能接近的同分异构体时较为困难,而 GC/MS 可以通过组分保留时间的差异来鉴别同分异构体。本工作利用 Bruker 450GC/300MS 对 400 °C 下棉麻织物的热解产物进行检测,实验中 GC/MS 通过传输管线与热解腔体连接,采用六通阀进样。GC/MS 实验条件如下:BR-5ms 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);传输管线温度 180 °C;六通阀温度 200 °C;进样口温度 240 °C;升温程序:初温 40 °C,保持 4 min,以 5 °C/min 升至 180 °C,然后以 20 °C/min 升至 240 °C,保持 4 min;载气(He)流速 2 mL/min;电子轰击电离方式;质量扫描范围  $m/z$  40~350;单次进样量(25±0.1) mg。通过比较产物峰质谱图与 NIST 标准谱图对物种进行鉴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重曲线

棉布和麻布样品的热重分析曲线示于图 1。两种样品的热失重趋势大体相同,40~200 °C 温区为脱水阶段,该阶段是游离水、物理吸附水以及分子中的结晶水等水分的挥发和脱除过程<sup>[15]</sup>;随后样品开始迅速分解,这一阶段主要集

中在 200~400 °C 之间,产物主要为纤维素单体左旋葡聚糖以及一些挥发性有机物。仔细对比两种样品的微分热重曲线,即图 1 中的虚线,可以发现:棉布的最大失重速率(1.9 mg/min)发生在 363 °C,而麻布的最大失重速率(2.0 mg/min)发生在 346 °C;当温度超过 400 °C 时,样品以较慢的速率继续失重,直到样品重量达到约 11 wt% 为止,麻布在这一阶段的持续时间更长。

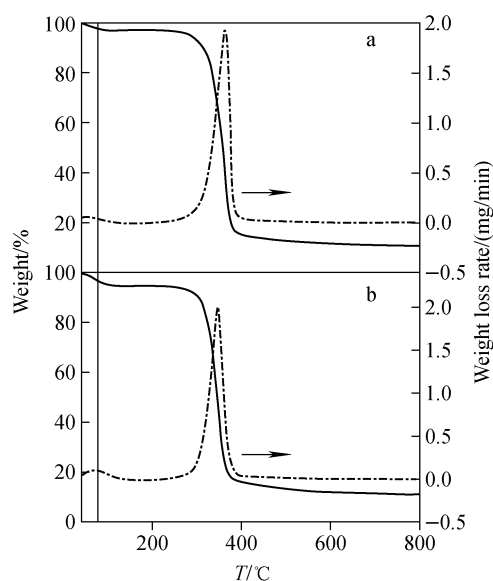


图 1 棉布(a)与麻布(b)的热重分析曲线  
Fig. 1 TG and DTG curves of cotton(a)  
and flax fabrics(b) at 10 °C/min

从两种样品的热重分析结果来看,棉布的主要成分是纤维素<sup>[10]</sup>,其热失重过程比较迅速,400 °C 之前基本完全分解,其它低含量组分的热失重行为并不明显;而麻布的组成成分中不仅含有大量纤维素,还含有一定量的半纤维素与木质素<sup>[11]</sup>,由于半纤维素的热解温度较纤维素低,而木质素的热解速率较慢,麻布在热重曲线上的热解温区比棉布宽,温区会一直延伸至 700 °C,这与 Yang 等<sup>[16]</sup>对纤维素、半纤维素以及木质素的热重分析结果相符合。

为了研究棉麻织物的热解产物,本工作选择快速热解温区作为实验温度范围。

## 2.2 物种鉴定

温度为 400 °C 时,两种样品热解产物在不同光子能量下的质谱图示于图 2。结合已知物种的电离能,对比不同光子能量下的产物质谱图可

以鉴定部分热解产物<sup>[13]</sup>。例如,对于棉麻织物热解产物中均出现的  $m/z$  60 谱峰,它的分子式为  $C_2H_4O_2$ ,对应的物质可能有乙醇醛(IE=10.2 eV<sup>[17]</sup>)、乙酸(IE=10.65 eV<sup>[18]</sup>)以及甲酸甲酯(IE=10.8 eV<sup>[18]</sup>)。当光子能量为 10.5 eV 时,观测到了  $m/z$  60 谱峰,由此可以推断乙醇醛的存在,但并不能排除另外两种物质的存在。

对于电离能未知的物质,分子结构可以由 GC/MS 做出准确的归属。400 °C 时,棉布热解产物总离子流谱图示于图 3。以此图为例,通过 NIST 标准谱库检索可知谱峰 1 为乙醇醛( $m/z$  60),是纤维素热解产物中主要的低质量组分;强度较高的谱峰 6 对应的物质为左旋葡聚糖( $m/z$  162),它是由纤维素通过葡糖基转移作用释放出来的,而纤维素热解还可以通过糖苷键的断裂生成以 5-羟甲基-2-糠醛( $m/z$  126)为主的产物<sup>[19]</sup>,它存在一个左旋葡聚糖酮同分异构体,这两个物质对应图 3 中的谱峰 2 和谱峰 5;谱峰 3 和 4 对应着  $m/z$  110 的一对同分异构体,5-甲基-2-糠醛和二羟基苯,前者是纤维素热解产物  $m/z$  126 二次裂解产生的,后者则是木质素的热解产物<sup>[20]</sup>。此外, $m/z$  96 和  $m/z$  114 谱峰经鉴定为糠醛和 3-羟基-2-戊烯-1,5-内酯,它们是木聚糖的典型热解产物<sup>[21]</sup>,而木聚糖是半纤维素的主要组成部分; $m/z$  164、178、192 等谱峰为木质素的热解产物峰。

图 2 中,左旋葡聚糖( $m/z$  162)含量相对于  $m/z$  126 谱峰强度较弱,由于整个实验是在低压下进行的,产物发生二次裂解的几率较小,故推断  $m/z$  162 在光电离过程中发生了碎裂,其中  $m/z$  144 很可能就是  $m/z$  162 离子经过脱水而产生的主要碎片离子<sup>[20,22]</sup>。观察光子能量为 10.5 eV 时,两样品的热解产物谱图。在棉布热解谱图中,发现较弱的  $m/z$  342 谱峰,而麻布热解产物中则没有观测到此产物。 $m/z$  342 谱峰对应的是纤维素的热解产物纤维二糖,与左旋葡聚糖一样,它也是纤维素初级热解的主要产物<sup>[23]</sup>,从含量上来看,棉布中的纤维素要明显高于麻布。

此外,棉布与麻布的热解产物光电离质谱图中均出现了较强的  $m/z$  128 谱峰,它可能是一种活性较强的纤维素热解中间产物<sup>[24]</sup>,在 GC/MS 谱图中没有发现该产物。主要产物的分子质量以及对应的结构式列于表 2。

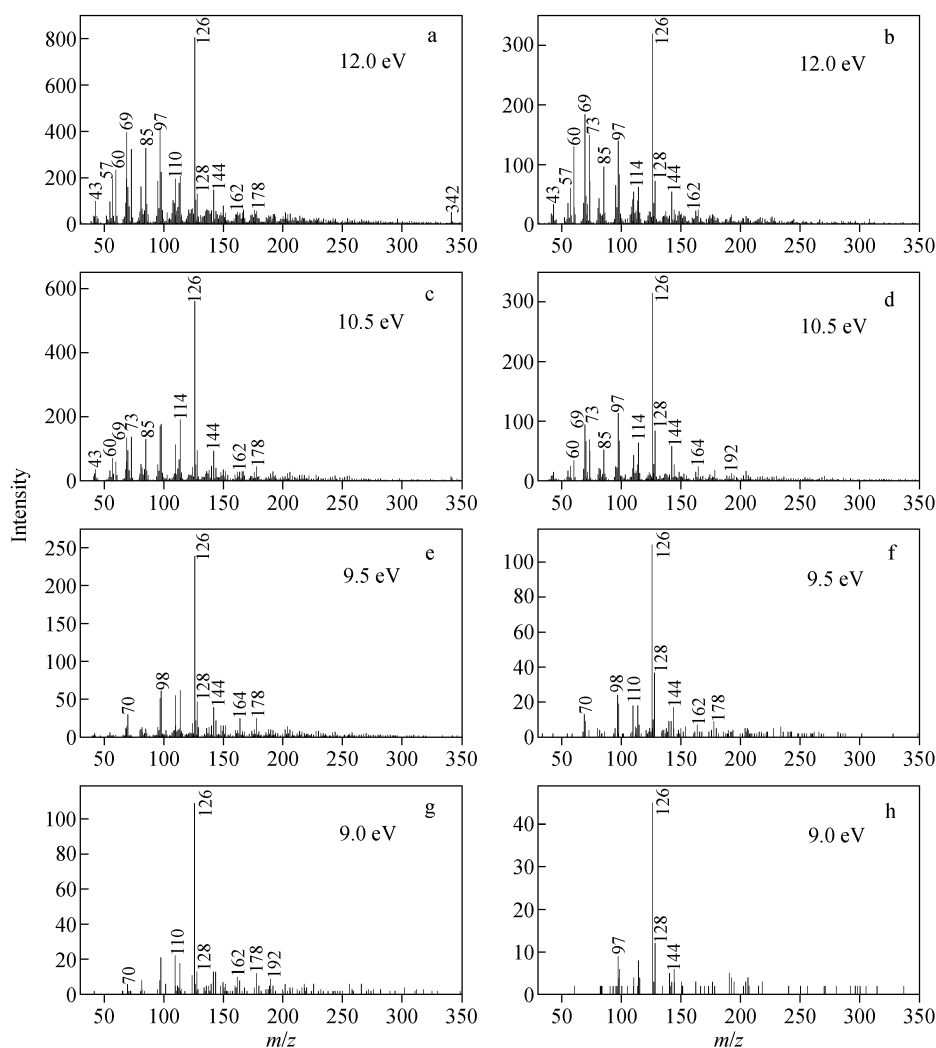


图 2 400 °C 时,不同光子能量下的棉布(a,c,e,g)与麻布(b,d,f,h)热解产物质谱图

Fig. 2 Mass spectra obtained at different photoionization energies during the pyrolysis of cotton(a,c,e,g) and flax fabrics(b,d,f,h) at 400 °C

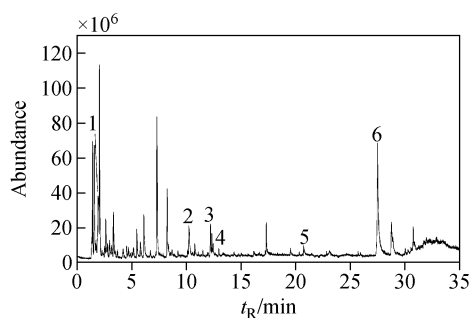


图 3 400 °C 时,棉布热解产物总离子流谱图  
Fig. 3 Total ion current (TIC) chromatogram of pyrolysis products of cotton fabric at 400 °C

在图 2 中,随着光子能量的增加,一些奇数质量谱峰强度增加明显,如  $m/z$  43、57、69、85、

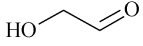
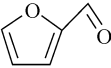
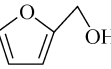
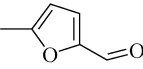
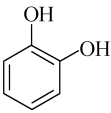
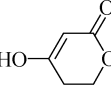
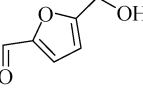
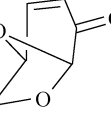
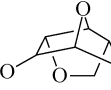
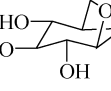
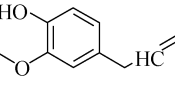
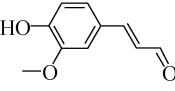
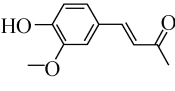
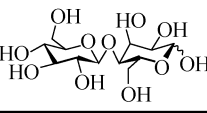
97 谱峰。由元素分析可知,两种样品中氮元素含量极低,可以排除含氮物质的可能性,因此推断这些离子是大质量产物的光电离碎片离子,其串联质谱(MS/MS)图示于图 4。图 4 显示,  $m/z$  126 离子可以碎裂为  $m/z$  97、98、69、70 等碎片离子,因而质谱图中的奇数峰  $m/z$  97、69 以及部分  $m/z$  98 信号可能来自于  $m/z$  126 的光解离。通过对比 Evans 等<sup>[22]</sup> 的实验结果可知,  $m/z$  73 谱峰是左旋葡聚糖( $m/z$  162)的碎片离子,此外,  $m/z$  43 是常见的羰基碎片离子,而  $m/z$  57 是常见的糖类碎片离子。

当光子能量增加到 12 eV 时,两种样品热解中低质量产物的谱峰强度均达到了最大值。这是因为 12 eV 的光子能量超出了大部分产物

分子的阈值电离能,产物分子电离过程中产生了大量碎片离子,严重影响了谱图的解析;而光子能量为 10.5 eV 时,产物信号较强且碎片离子较少,因此最适合产物的特征分析。

表 2 棉布与麻布的主要热解产物

Table 2 Main pyrolysis products of cotton and flax fabrics

$m/z$	分子式	名称	结构式
60	$C_2H_4O_2$	乙醇醛 Hydroxyacetaldehyde	
96	$C_5H_4O_2$	糠醛 Furfural	
98	$C_5H_6O_2$	糠醇 Furfuryl alcohol	
110	$C_6H_6O_2$	5-甲基-2-糠醛 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	
110	$C_6H_6O_2$	二羟基苯 Dihydroxybenzene	
114	$C_5H_6O_3$	3-羟基-2-戊烯-1,5-内酯 3-Hydroxy-2-penteno-1,5-lactone	
126	$C_6H_6O_3$	5-羟甲基-2-糠醛 5-Hydroxymethyl-furfural	
126	$C_6H_6O_3$	左旋葡聚糖酮 Levoglucosenone	
144	$C_6H_8O_4$	1,4:3,6-二脱水-吡喃葡萄糖 1,4:3,6-Dianhydro-glucopyranose	
162	$C_6H_{10}O_5$	左旋葡聚糖 Levoglucosan	
164	$C_{10}H_{12}O_2$	异丁香酚 Isoeugenol	
178	$C_{10}H_{10}O_3$	松柏醛 Coniferyl aldehyde	
192	$C_{11}H_{12}O_3$	4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-丁烯-2-酮 4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-buten-2-one	
342	$C_{12}H_{22}O_{11}$	纤维二糖 Cellobiose	

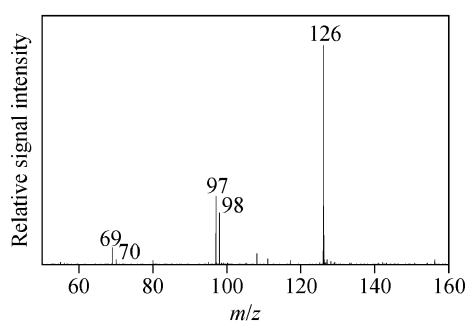


图4 棉布热解产物离子  $m/z$  126 的 CID 谱图  
Fig. 4 CID spectra of the ion at  $m/z$  126 during the pyrolysis of cotton fabric

### 2.3 热解产物随温度的变化

棉麻织物中的主要成分为纤维素,国际上对于纤维素热解动力学过程的研究众多,其中“Broido-Shafizadeh”模型<sup>[25]</sup>得到了普遍的认同。该模型认为,纤维素热解初期会形成活化纤维素,后续反应存在两条路径:低温下有利于焦炭的生成,高温下则偏向于生成左旋葡聚糖以及一些糖类衍生物,而乙醇醛等低质量化合物来自于

左旋葡聚糖的二次裂解。然而,Luo 等<sup>[26]</sup>通过研究提出了乙醇醛和左旋葡聚糖之间不仅是继承关系,还存在着竞争关系;Shen 等<sup>[27]</sup>也在实验基础上提出了纤维素初级热解产生乙醇醛的路径。

本工作选取光子能量为 10.5 eV,热解温度为 400、500、600 °C 时的一系列质谱图进行对比分析,在这一光子能量下可以观测到所有的热解产物,同时有效避免了无机气体(如 CO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等)的干扰,结果示于图 5。质谱信号对光强进行了校正处理,且同一光子能量下不同产物分子的电离截面相差较小,因此谱峰之间的强度关系可以近似等同于产物之间的相对含量关系,由此来讨论乙醇醛与左旋葡聚糖和糖类衍生物之间的关系,以及温度变化对棉麻织物中半纤维素和木质素热解的影响。从棉布热解产物在不同温度下的质谱图可以看出:含量最高的是 5-羟甲基-2-糠醛( $m/z$  126),随着温度的升高,低质量产物离子(包括碎片离子)的丰度逐渐增大,这些低质量产物可能来自于 5-羟甲基-2-糠醛的二次分解,也可能与 5-羟甲基-2-糠

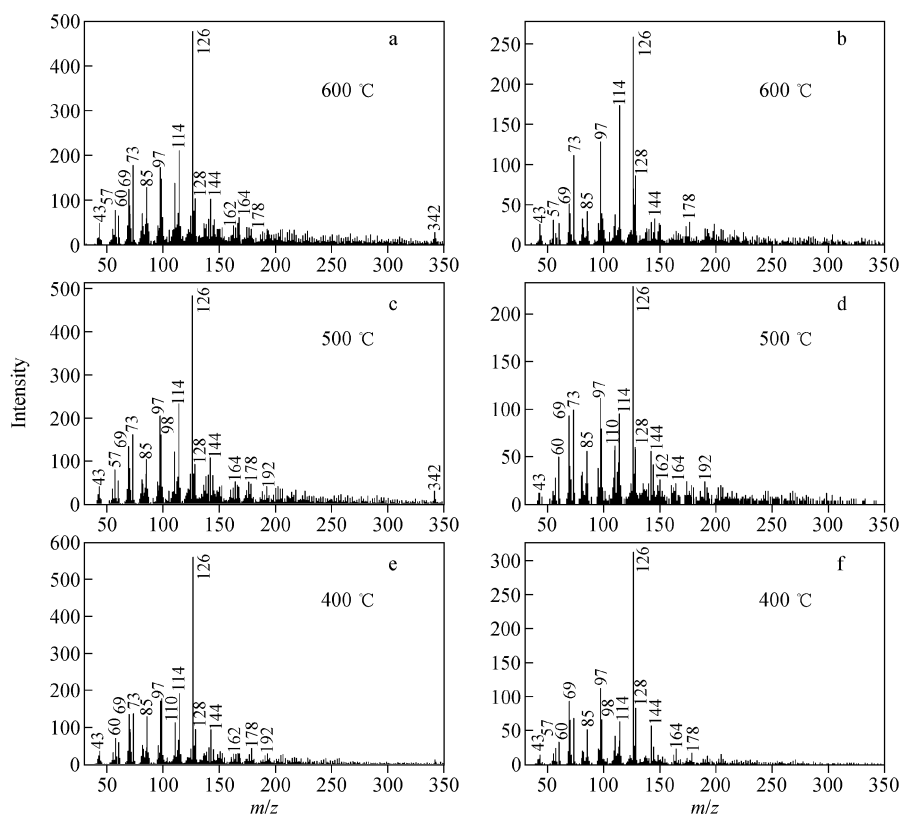


图5 光子能量为 10.5 eV 时,棉布(a,c,e)与麻布(b,d,f)在不同温度下的热解产物质谱图  
Fig. 5 Mass spectra obtained at 10.5 eV during the pyrolysis of cotton(a,c,e) and flax fabrics(b,d,f) at 400 °C

醛之间存在竞争关系,直接由纤维素热解产生;纤维二糖( $m/z$  342)的含量随着温度先升高后下降,表明 600 °C 下纤维二糖发生了二次分解。麻布热解的低质量产物随温度变化表现出相同的趋势,两种样品中的半纤维素和木质素含量较低,很难从质谱图中直接判断出变化趋势。

将主要产物按照纤维素、半纤维素以及木质素进行分类对比分析,结果示于图 6。图 6a 和 6b 显示了棉布与麻布中典型纤维素热解产物的变化趋势,其中棉布热解产生的  $m/z$  126 随着温度的升高持续下降,它对应的主要物种为 5-羟甲基-2-糠醛,高温下容易发生二次分解,麻布热解产生的  $m/z$  126 总体上也呈现了相同趋势;此外,棉布热解产物中的左旋葡聚糖( $m/z$  162)含量随温度升高而不断增加,麻布则在热解温度为 500 °C 时产生了最多的左旋葡聚糖,这可能是因为在 600 °C 下棉布热解产生的纤维二糖发生了二次分解,使得左旋葡聚糖产量得到了进一步增加;乙醇醛( $m/z$  60)在两种样品的产物中含量都较低,说明它是纤维素的二次裂解产物。比较图 6c 和 6d,棉布热解产生的  $m/z$  114 在 500 °C 下产量最高,而麻布热解产生的  $m/z$  114 则随温度

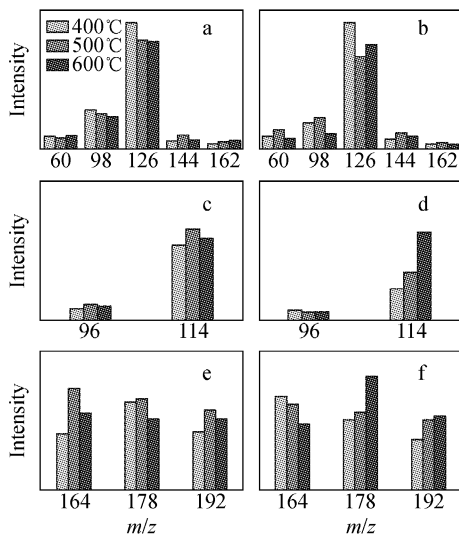
升高呈现递增的趋势,这是因为麻布的半纤维素含量较高,传热要滞后于棉布,从而导致变化趋势上的延迟。由 Yang 等<sup>[16]</sup>对木质素热重分析的结果可知,木质素热解过程相对较慢,以至于麻布的木质素热解产物  $m/z$  178 和  $m/z$  192 随温度升高呈现递增的趋势,初级反应在高温下仍然占主导地位。

### 3 结论

本工作利用热重、同步辐射真空紫外光电质谱以及 GC/MS 技术,研究了棉麻织物在低压环境中的热解过程,对棉麻织物的热解产物进行鉴定,并研究了热解产物随温度变化的规律。热重分析结果表明,棉麻织物的快速热解温区为 200~400 °C。通过改变光子能量得到一系列的产物光电质谱图,结合 GC/MS 谱图对主要产物进行了准确定性。对比棉布与麻布的热解产物质谱图,发现随着温度的升高,两者产物的变化趋势存在着较大差异。棉布中的纤维素含量丰富,大多数热解产物在 500 °C 时达到了峰值,更高温度下则开始发生二次分解;而麻布的热解受半纤维素和木质素成分的影响,表现出更宽的热解温区,这对深入理解生物质类固体废弃物的热解过程具有重要的促进作用。

### 参考文献:

- [1] WU C H, CHANG C Y, LIN J P, et al. Thermal treatment of coated printing and writing paper in MSW: Pyrolysis kinetics[J]. Fuel, 1997, 76 (12): 1 151-1 157.
- [2] WILLIAMS P T, WILLIAMS E A. Recycling plastic waste by pyrolysis[J]. J I Energy, 1998, 71 (487): 81-93.
- [3] SORUM L, GRONLI M G, HUSTAD J E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes[J]. Fuel, 2001, 80 (9): 1 217-1 227.
- [4] MALKOW T. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal[J]. Waste Manage, 2004, 24 (1): 53-79.
- [5] AL-SALEM S M, LETTIERI P, BAEYENS J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review[J]. Waste Manage, 2009, 29 (10): 2 625-2 643.



注: a, b. 纤维素典型产物; c, d. 半纤维素典型产物;  
e, f. 木质素典型产物

图 6 归一化的棉布(a, c, e)与麻布(b, d, f)热解产物随温度的变化图  
Fig. 6 Comparisons of normalized intensity of pyrolysis products of cotton(a, c, e) and flax fabrics (b, d, f) at different temperatures

- [6] KAN A. General characteristics of waste management: A review[J]. *Ener Educ Sci Tech-A*, 2009, 23 (1/2): 55-69.
- [7] CHENG H F, HU Y N. Municipal solid waste (MSW) as a renewable source of energy: Current and future practices in China[J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101 (11): 3 816-3 824.
- [8] BALAT M, BALAT M, KIRTAY E, et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems[J]. *Energ Convers Manage*, 2009, 50 (12): 3 158-3 168.
- [9] BRIDGWATER A V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 1999, 51 (1/2): 3-22.
- [10] MIRANDA R, SOSA-BLANCO C, BUSTOS-MARTINEZ D, et al. Pyrolysis of textile wastes I. Kinetics and yields[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2007, 80 (2): 489-495.
- [11] MORRISON W H, ARCHIBALD D D. Analysis of graded flax fiber and yarn by pyrolysis mass spectrometry and pyrolysis gas chromatography mass spectrometry[J]. *J Agr Food Chem*, 1998, 46 (5): 1 870-1 876.
- [12] LI Y Y, QI F. Recent applications of synchrotron VUV photoionization mass spectrometry: Insight into combustion chemistry[J]. *Accounts Chem Res*, 2010, 43 (1): 68-78.
- [13] WENG J J, JIA L Y, WANG Y, et al. Pyrolysis study of poplar biomass by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *P Combust Inst*, 2013, 34 (2): 2 347-2 354.
- [14] PAN Y, ZHANG L D, GUO H J, et al. Photoionisation and photodissociation studies of nonvolatile organic molecules by synchrotron VUV photoionisation mass spectrometry and theoretical calculations[J]. *Int Rev Phys Chem*, 2010, 29 (2): 369-401.
- [15] 王述洋. 生物质热解动力学建模及锥式闪速热解装置设计理论研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2002.
- [16] YANG H P, YAN R, CHEN H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86 (12/13): 1 781-1 788.
- [17] PTASINSKA S, DENIFL S, SCHEIER P, et al. Electron impact ionization of glycolaldehyde[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2005, 243 (2): 171-176.
- [18] LINSTROM P J, MALLARD W G. NIST chemistry webbook[EB/OL]. <http://webbook.nist.gov>.
- [19] LEDE J. Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2012, 94 (1): 17-32.
- [20] EVANS R J, MILNE T A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. fundamentals[J]. *Energ Fuel*, 1987, 1 (2): 123-137.
- [21] SCHULTEN H R, BAHR U, GORTZ W. Pyrolysis field-ionization mass-spectrometry of carbohydrates B polysaccharides[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 1982, 3 (3): 229-241.
- [22] EVANS R J, AGBLEVOR F A, CHUM H L, et al. New approaches to the study of cellulose pyrolysis[J]. *Abstr Pap Am Chem S*, 1991, 201 (1): 714-724.
- [23] SIPILA K, KUOPPALA E, FAGERNAS L, et al. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils[J]. *Biomass Bioenerg*, 1998, 14 (2): 103-113.
- [24] DUFOUR A, WENG J J, JIA L Y, et al. Revealing the chemistry of biomass pyrolysis by means of tunable synchrotron photoionisation-mass spectrometry[J]. *Rsc Adv*, 2013, 3 (14): 4 786-4 792.
- [25] BRADBURY A G W, SAKAI Y, SHAFIZADEH F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23 (11): 3 271-3 280.
- [26] LUO Z Y, WANG S R, LIAO Y F, et al. Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43 (18): 5 605-5 610.
- [27] SHEN D K, GU S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products[J]. *Bioresource Technol*, 2009, 100 (24): 6 496-6 504.