

文章编号: 0253-2409(2015)02-0185-10

吡喃木糖和 *O*-乙酰基吡喃木糖热解形成羟基乙醛的机理研究

田慧云, 胡斌, 张阳, 陆强, 董长青, 杨勇平

(华北电力大学 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206)

摘要:以半纤维素主要成分木聚糖的两种单体——吡喃木糖和 *O*-乙酰基吡喃木糖为模型化合物,运用密度泛函理论(DFT),采用B3LYP方法和6-31+G(d,p)基组进行计算,研究了吡喃木糖热解形成HAA的6条可能的反应路径和*O*-乙酰基吡喃木糖热解形成HAA的3条可能的反应路径。由此确定了吡喃木糖热解形成HAA的最优路径为:吡喃木糖首先开环得到链式木糖,然后C3羟基和C2氢脱水,随后经重排和逆醇醛缩合反应生成包含C4/C5的HAA;该路径的决速步骤为脱水反应,能垒为253.3 kJ/mol。*O*-乙酰基吡喃木糖热解形成HAA的最优路径为:*O*-乙酰基吡喃木糖首先支链断裂脱出乙酸(AA),开环后的链式中间体经氢转移反应得到包含C4/C5的HAA;该路径的决速步骤为最后的氢转移反应,能垒为317.6 kJ/mol。

关键词: 吡喃木糖; *O*-乙酰基; 热解; 羟基乙醛; 密度泛函理论

中图分类号: TK6 文献标识码: A

Mechanism for the formation of hydroxyacetaldehyde by the pyrolysis of xylopyranose and *O*-acetyl-xylopyranose

TIAN Hui-yun, HU Bin, ZHANG Yang, LU Qiang, DONG Chang-qing, YANG Yong-ping

(National Engineering Laboratory for Biomass Power

Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Xylopyranose and *O*-acetyl-xylopyranose, the two monomers of xylan, were employed as the model compounds to study the mechanism for the formation of hydroxyacetaldehyde (HAA) from xylan by pyrolysis. Six possible pathways from xylopyranose and three from *O*-acetyl-xylopyranose were proposed by employing the density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31+G(d,p) level; the energetically favored pathways for HAA formation were revealed. Xylopyranose may undergo ring-opening, dehydration, rearrangement and retro-aldol reactions sequentially, to form HAA that contains C4/C5; the rate-determining step is the dehydration reaction, with an energy barrier of 253.3 kJ/mol. From *O*-acetyl-xylopyranose, the side chain is cleaved in the first place, forming acetic acid (AA) and a cyclic intermediate; the ring-opening and H-shift reactions happen afterwards from the cyclic intermediate to generate HAA containing C4/C5; the rate-determining step is the H-shift reaction, with an energy barrier of 317.6 kJ/mol.

Key words: xylopyranose; *O*-acetyl; pyrolysis; hydroxyacetaldehyde; density functional theory

生物质快速热解液化制备生物油是一种重要的生物质资源利用方式^[1-3],但其中的反应机理与产物形成途径目前还不清楚。在生物质3大基本组分中,纤维素由于含量高且结构单一,其快速热解反应机理已获得了较多的研究;而半纤维素在生物质中的含量一般较低,且组成结构复杂,前人对其热解机理的研究相对较少。木聚糖是阔叶木和禾本科生物质中最重要的半纤维素成分,也是针叶木半纤维素的主要成分。木聚糖快速热解过程中,通过多条反应途径会形成HAA、AA、羟基丙酮(HA)、糠醛(FF)、乙醛(AH)等产物,其中,HAA是最重要的产物之一^[4-7]。

现阶段,针对木聚糖热解过程中HAA的形成

机理,已有一定的研究。Piskorz等^[8]在研究纤维素热解形成HAA的过程中,从键能的角度提出吡喃环最容易在C1-O和C2-C3处开裂而形成乙二醇(EG)和一个四碳分子,EG随后重排形成包含C1/C2的HAA。由于木聚糖也具有吡喃环结构,所以多数研究者也都认为木聚糖热解过程中,HAA是由C1/C2形成的^[7]。然而,这些研究结果多数是基于实验结果而推测出来的,无法确定其准确性,更无法从微观层面揭示其详细的反应过程。近年来,采用密度泛函理论(DFT)计算作为一种行之有效的理论分析方法,已被成功应用于生物质热解反应途径的分析,用于弥补实验方法的不足^[9-19]。目前,已有一些学者采用DFT方法分析木聚糖单体热解

收稿日期: 2014-08-09; 修回日期: 2014-10-09。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划, 2012AA051803); 国家自然科学基金(51106052); 中央高校基本科研业务费(2014ZD17)。

联系作者: 陆强(1982-), 男, 博士, 主要从事生物质高效热解转化研究, E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn。

形成 HAA 的途径。张智等^[12]基于木聚糖的单体吡喃木糖,提出了其开环得到的链式木糖在不同位点断裂碳碳键生成 HAA 的多条路径,并确定了在 C3-C4 处断裂得到包含 C4/C5 的 HAA 的路径为最优路径;Huang 等^[13]认为,吡喃木糖通过逆醇醛缩合反应先得到 EG,再重排得到包含 C1/C2 的 HAA 的路径为吡喃木糖生成 HAA 的最优路径;此外,黄金保等^[14]还针对木聚糖的另一种单体,*O*-乙酰基吡喃木糖,提出了其首先支链断裂脱出 AA,随后开环得到的链式中间体形成 HAA 的两条路径,并确定其在 C3-C4 处断裂生成包含 C4/C5 的 HAA 的路径为能量最优。

虽然前人对木聚糖单体(吡喃木糖、*O*-乙酰基吡喃木糖)热解形成 HAA 已有一定的研究,但在研究过程中,并没有全面考虑 HAA 的可能形成途径(只考虑了吡喃木糖直接开裂形成 HAA 的可能途径),由此提出的反应路径未必为 HAA 形成的能量最优路径。基于此,作者在前人研究的基础上,针对吡喃木糖,进一步考虑了两大类 HAA 可能的形成方式:一为吡喃木糖直接开裂形成 HAA;二为吡喃木糖经历脱水与开裂形成 HAA。随后针对 *O*-乙酰基吡喃木糖,考虑了不同的支链断裂方式及支链断裂和开环反应的先后顺序对 HAA 生成的影响,从而分别确定了吡喃木糖和 *O*-乙酰基吡喃木糖热解过程中 HAA 形成的能量最优路径。

1 理论计算方法

采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方

法^[20,21],选取 6-31+G(d,p) 基组进行计算。上述计算方法和基组已被证实是准确且相对节省计算资源的^[22],并已应用于纤维素热解机理的研究中^[23,24]。计算过程中,对所有反应物、中间体、产物及过渡态的构型进行无限制完全优化和频率分析^[25],得到其分子空间构型和热力学参数。对振动频率进行审查,确保过渡态只有一个虚频,其他化合物无虚频。进一步通过 IRC^[26]方法对各过渡态结构进行反应路径分析,以确定过渡态与其连接的反应物及产物的确切关系。所有物质的能量均采用标准状况(298.15 K, 101 325 Pa)下经过零点能校正的气相吉布斯自由能值。所有计算结果均采用 Gaussian 03 程序包^[27]完成。

2 吡喃木糖热解形成 HAA 的机理

2.1 吡喃木糖直接开裂形成 HAA 的可能路径

基于张智等^[12]、Huang 等^[13]以及其他学者的研究报道,并结合作者的研究经验,分析了吡喃木糖直接开裂形成 HAA 的可能路径。经过计算,确定了能量最优路径为 Huang 等^[13]提出的路径,如图 1 路径 a 所示:吡喃木糖开环形成链式木糖,然后经包含 C1、C2 和 C3 的逆醇醛缩合反应形成 EG,随后重排得到包含 C1/C2 的 HAA。采用研究所述的计算方法和基组,计算得到该路径的能垒为 280.6 kJ/mol;同时图 1 路径 b 给出了张智等^[12]提出的路径,该路径的能垒高达 378.1 kJ/mol。其他吡喃环直接开裂形成 HAA 的途径,和图 1 中路径 a 相比,能垒都较高。

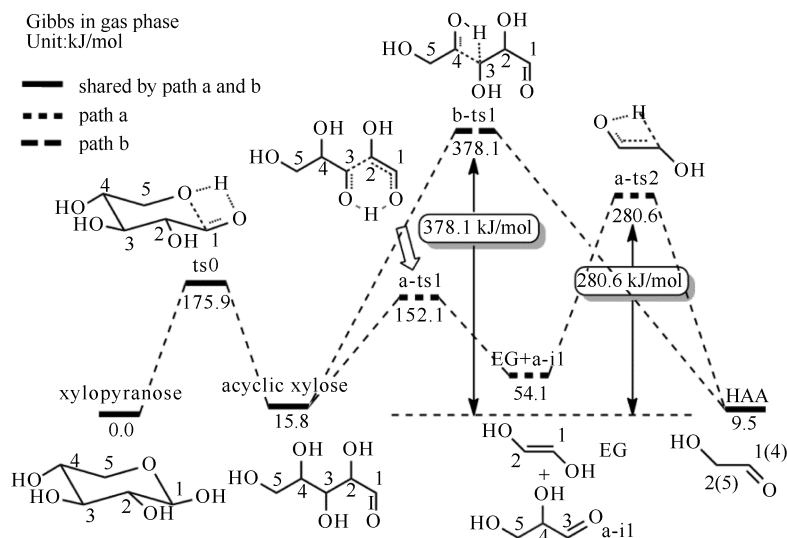


图 1 吡喃木糖吡喃环直接开裂形成 HAA 的路径 a (Huang 等^[13]) 和路径 b (张智等^[12]) 的势能图
Figure 1 Energy profiles of path a (Huang et al^[13]) and path b (Zhang et al^[12]) for the formation of HAA from direct pyran ring scission of xylopyranose

2.2 吡喃木糖经历脱水和开裂形成 HAA 的可能途径

吡喃木糖除了直接开裂形成 HAA 外,也可能经历脱水和开裂形成 HAA。根据脱水方式的不同,吡喃木糖首先可能会形成 4 种链式中间体(1-i1、2-i1、3-i1 和 4-i1),见图 2;这些链式中间体均能够进一步反应生成 HAA,见图 3。图 2 中前 3 种链式中间体(1-i1、2-i1 和 3-i1)均可能通过两种方式形成:在路径 1-1、2-1 和 3-1 中,吡喃木糖首先开环生成链

式木糖,再发生不同的脱水反应形成上述 3 种链式中间体;而在路径 1-2、2-2 和 3-2 中,吡喃木糖首先脱水,然后开环形成上述 3 种链式脱水中间体。对于链式中间体 4-i1,由于吡喃木糖 C5 位无羟基,只能通过先开环后脱水的方式而形成。除了这 4 种链式中间体,吡喃木糖其他可能形成的链式脱水中间体,由于后续无法反应生成 HAA 或者自身生成的能垒太高。

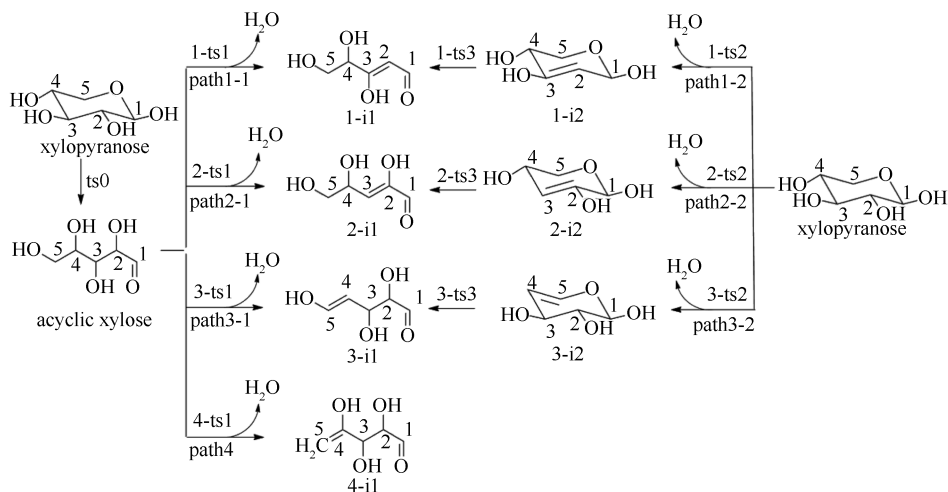


图 2 链式脱水中间体的生成路径

Figure 2 Pathways for the formation of the dehydrated acyclic intermediates from xylopyranose

2.2.1 路径 1

由图 2 可知,路径 1 中吡喃木糖的 C2 羟基和 C3 氢发生脱水反应,生成了 C2 和 C3 间双键的中间体 1-i1。在路径 1-1 中,吡喃木糖首先开环而后脱水,其反应能垒为 314.1 kJ/mol;路径 1-2 中,吡喃木糖首先脱水而后开环,其反应能垒为 293.1 kJ/mol。由此可知,链式脱水中间体 1-i1 更可能由路径 1-2 反应而形成,其进一步反应生成 HAA 可能途径有 3 种,具体见图 3(路径 1-3、1-4 和 1-5);其反应势能图与关键物质结构图见图 4。

路径 1-3 中,中间体 1-i1 的 C4 位羟基氢转移到 C3 上,同时 C3-C4 键断裂生成包含 C4/C5 的 HAA(该类反应为氢转移反应)。路径 1-4 中,1-i1 经由三元环过渡态 1-ts5 发生脱羧反应脱去 CO,此反应受空间位阻影响,能垒高达 349.0 kJ/mol。在路径 1-5 中,1-i1 先由烯醇式重排得到酮式中间体 1-i5,再通过五元环过渡态 1-ts8 发生脱羧反应,由于该过渡态成环原子数相对 1-ts5 增多,空间位阻降低,反应能垒降为 163.2 kJ/mol(比 1-i5 能量低 185.8 kJ/mol)。路径 1-4 与 1-5 中两种脱羧反应都

得到中间体 1-i4,然后经氢转移反应得到包含 C4/C5 的 HAA,该步反应能垒为 345.8 kJ/mol,明显高于路径 1-3 中氢转移反应的反应能垒。可见脱 CO 反应会显著提高后续氢转移反应的反应能垒。路径 1-3、1-4、1-5 反应能垒分别为 297.4、349.0、345.8 kJ/mol,路径 1-3 为中间体 1-i1 生成 HAA 的最优路径。路径 1 中,吡喃木糖先后经历路径 1-2 和 1-3 的反应过程为其生成 HAA 的最优路径;氢转移反应生成 HAA 的步骤为该路径的决速步骤,反应能垒为 297.4 kJ/mol。

2.2.2 路径 2

吡喃木糖的 C2 和 C3 位都有羟基,除了路径 1 所述的脱水方式外,也可能发生 C3 羟基和 C2 氢的脱水反应,并得到 C2 和 C3 间双键的中间体 2-i1。路径 2-1 中,吡喃木糖先后经历开环和脱水反应,反应能垒为 253.3 kJ/mol。路径 2-2 中,吡喃木糖则先后经历脱水和开环反应,反应能垒为 288.9 kJ/mol;由此可知路径 2-1 的能垒更低,因此,链式脱水中间体 2-i1 更可能由路径 2-1 生成。其后生成 HAA 的可能路径只有一条,反应势能图与

关键物质结构图见图5。中间体 2-i1 重排得到酮式中间体 2-i3, 然后通过逆醇醛缩合反应生成包含 C4/C5 的 HAA; 其他由 2-i1 生成 HAA 的路径能垒

明显太高。综上, 路径 2 中, 吡喃木糖经历路径 2-1 的反应过程为生成 HAA 的最优路径; 脱水反应为该路径的决速步骤, 反应能垒为 253.3 kJ/mol。

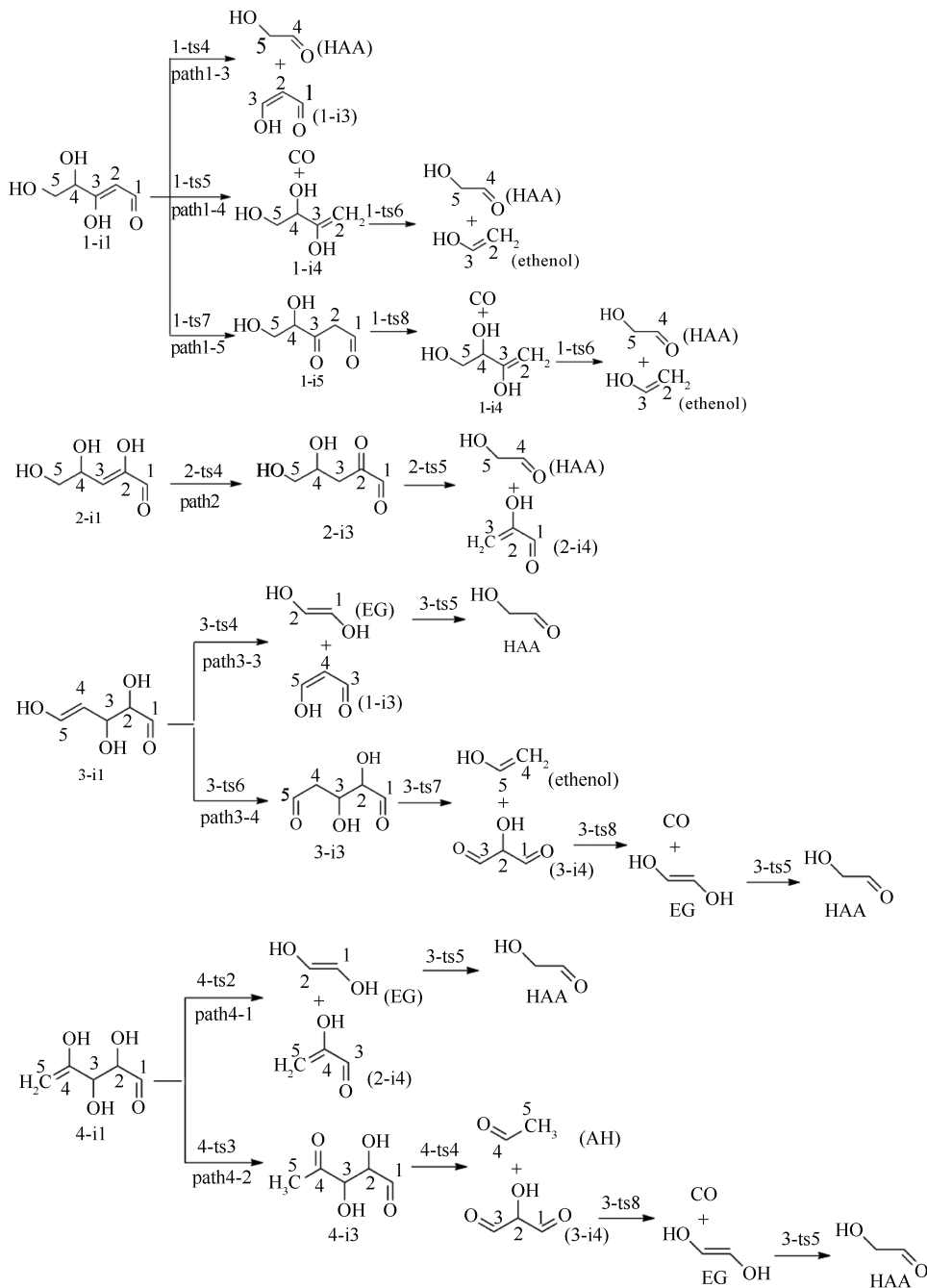


图3 链式脱水中间体生成 HAA 的可能路径

Figure 3 Possible pathways for the formation of HAA from the dehydrated acyclic intermediates

2.2.3 路径 3 和路径 4

路径 3 中 C4 羟基和 C5 氢之间发生脱水反应, 得到 C4 和 C5 间双键的中间体 3-i1。路径 3-1 和路径 3-2 生成中间体 3-i1 的反应能垒分别为 310.7 和

285.9 kJ/mol; 因此, 链式脱水中间体 3-i1 更可能由路径 3-2 形成, 其进一步反应生成 HAA 的可能路径有两种, 如图 3 (路径 3-3 和 3-4) 所示; 其反应势能图与关键物质结构图见图 6。

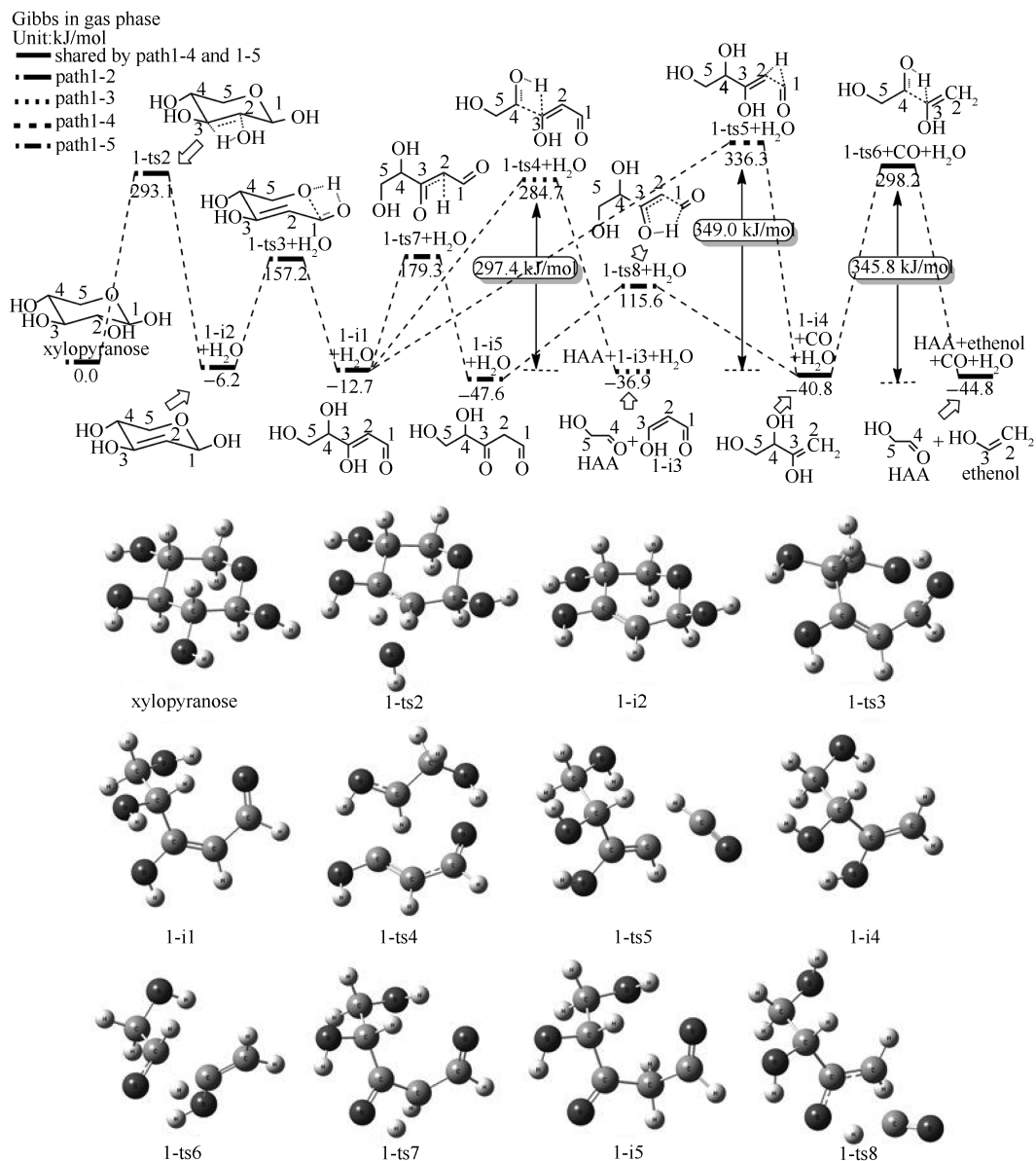


图4 路径1的势能图与关键物质结构图

Figure 4 Energy profiles and structures of important compounds for path 1

在路径 3-3 中,3-i1 通过逆醇醛缩合反应得到 EG,随后重排形成包含 C1/C2 的 HAA。路径 3-4 中,3-i1 首先重排得到酮式中间体 3-i3,然后 3-i3 发生逆醇醛缩合反应得到中间体 3-i4,随后 3-i4 通过五元环过渡态 3-ts8 发生脱羧反应,同时生成 EG,然后重排形成包含 C1/C2 或 C2/C3 的 HAA。路径 3-3 和 3-4 中链式脱水中间体 3-i1 生成 HAA 的能垒分别为 235.3 和 237.8 kJ/mol,尽管路径 3-4 相对能量略低,但是路径 3-3 经历的步骤明显少于路径 3-4,因此,中间体 3-i1 更有可能经路径 3-3 生成 HAA。所以路径 3 中,吡喃木糖先后经历路径 3-2 和 3-3 的反应过程为其生成 HAA 的最优路径,脱水反应为其决速步骤,反应能垒为 285.9 kJ/mol。

路径 4 中链式木糖 C5 羟基和 C4 氢脱水得到中间体 4-i1。4-i1 也将经历类似于路径 3-3 和 3-4 中的后续反应得到 HAA,反应势能图与关键物质结构图见图 7。路径 4-1 中,4-i1 通过逆醇醛缩合反应得到 EG,随后重排得到包含 C1/C2 的 HAA。路径 4-2 中,4-i1 重排得到酮式中间体 4-i3;不同于路径 3-4 的是,4-i3 不能像 3-i3 一样发生逆醇醛缩合反应,而是通过氢转移反应得到中间体 3-i4,随后经历和路径 3-4 相同的后续反应生成包含 C1/C2 或 C2/C3 的 HAA。两条路径的能垒分别为 304.1 和 342.2 kJ/mol,所以吡喃木糖更可能经路径 4-1 生成 HAA,其决速步骤为脱水反应步骤。

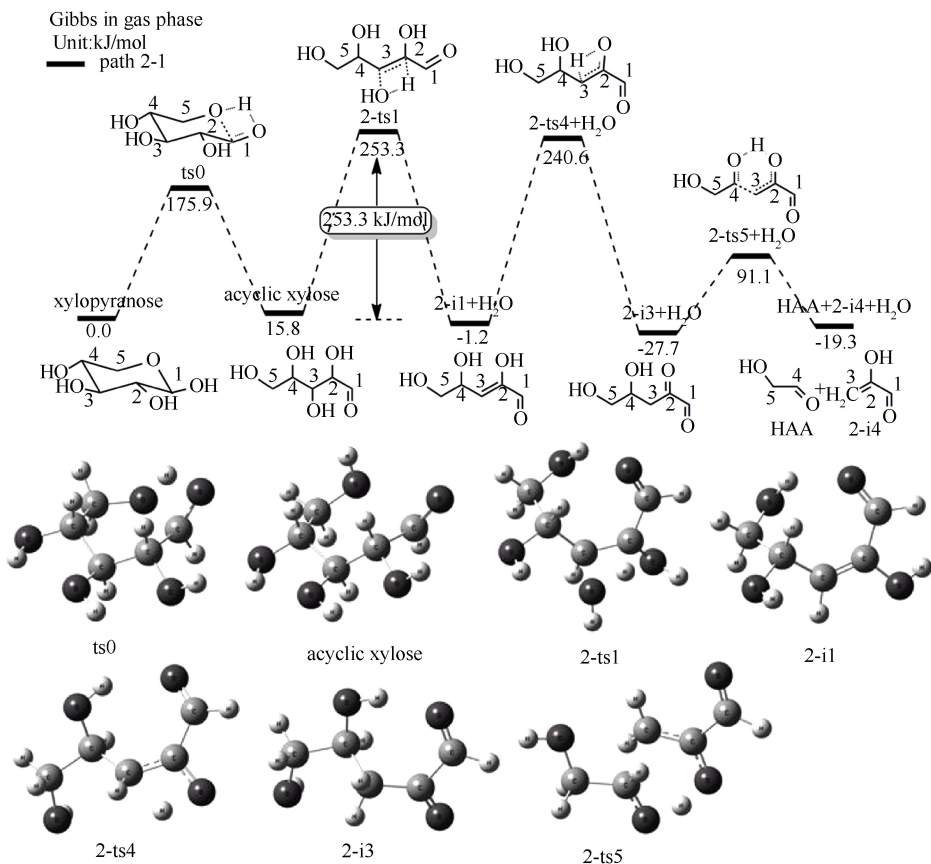


图 5 路径 2 的势能图与关键物质结构图

Figure 5 Energy profiles and structures of important compounds for path 2

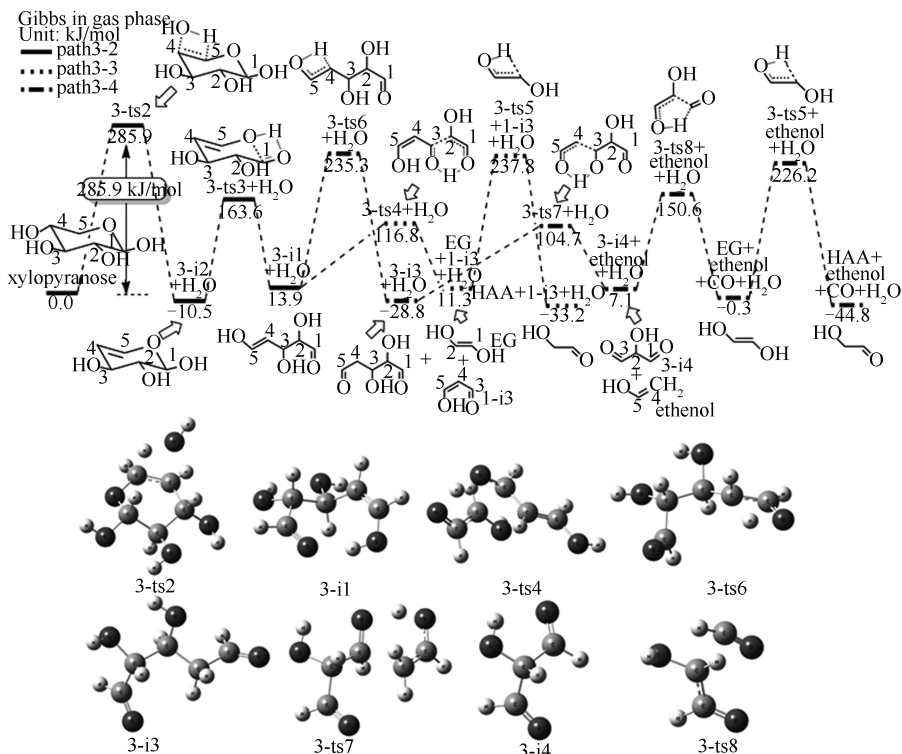


图 6 路径 3 的势能图与关键物质结构图

Figure 6 Energy profiles and structures of important compounds for path 3

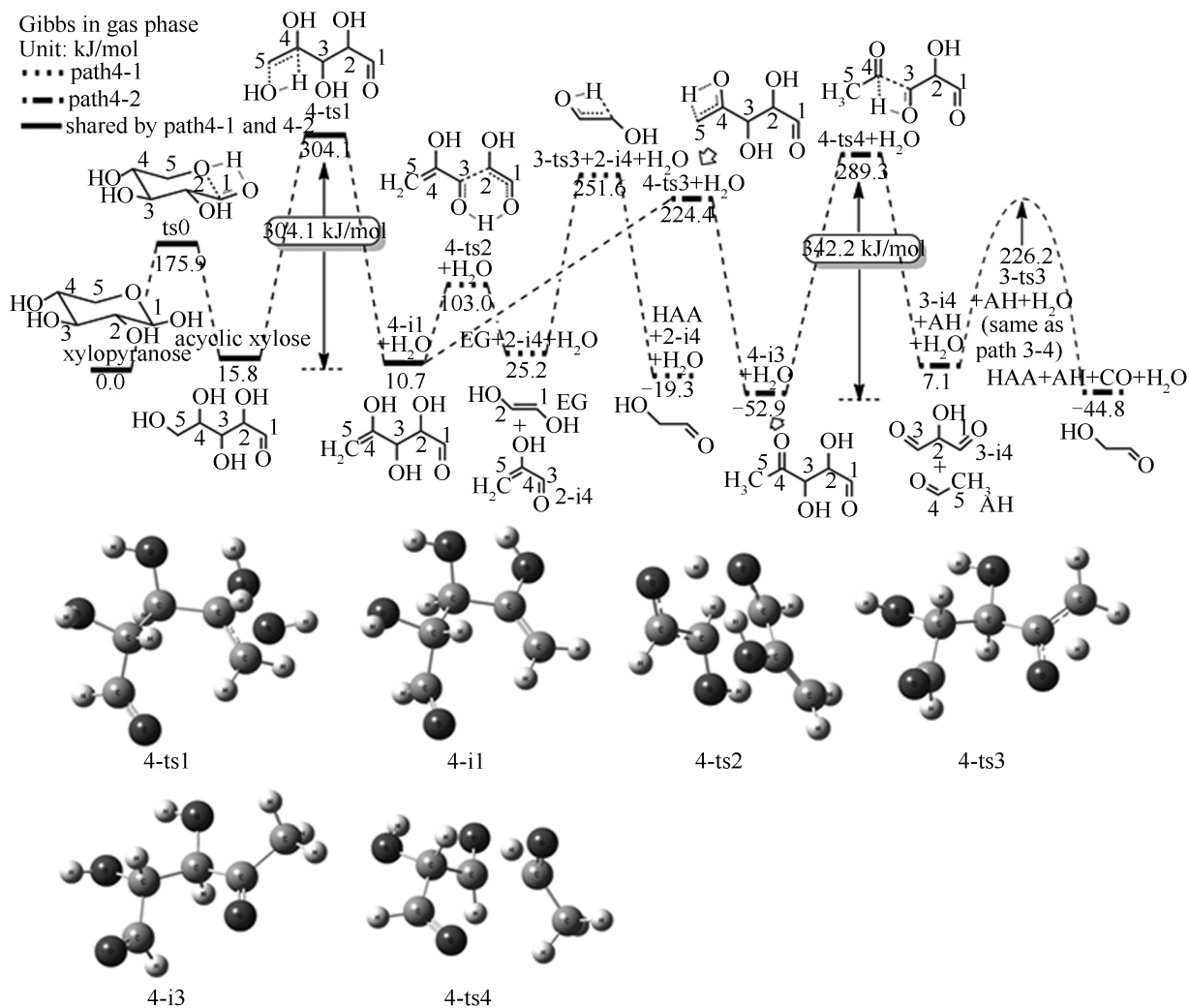


图 7 路径 4 的势能图与关键物质结构图

Figure 7 Energy profiles and structures of important compounds for path 4

2.2.4 吡喃木糖热解形成 HAA 的机理

图 8 为路径 1-4 的脱水反应能垒。

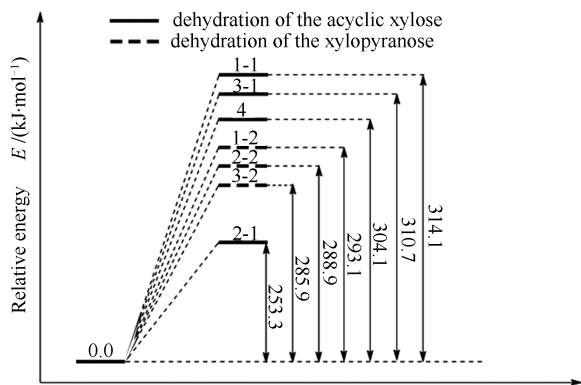


图 8 脱水反应能垒比较

Figure 8 Comparison of the dehydration reactions in their energy barriers

由图 8 可知,路径 2-1 中链式木糖的脱水反应具有明显优势,反应能垒为 253.3 kJ/mol。同样是链式木糖 C2 与 C3 间的脱水反应,路径 1-1 中脱水反应的能垒最高(314.1 kJ/mol);可能是由于链式木糖 C2 和 C3 位临位基团不同导致其对 C2 和 C3 上羟基和氢的作用力不同,导致脱水的难易不同。此外,路径 1-2、2-2 及 3-2 的环内脱水反应能垒比较集中,分别为 293.1、288.9、285.9 kJ/mol,这和 Nimlos 等^[28]预测的结果(280.5 ~ 288.9 kJ/mol)基本一致。此外,除路径 2 的脱水反应外,其他脱水反应均是环内脱水反应比对应的链式木糖脱水占优势,可能是环内脱水相对于对应的链式木糖脱水的空间阻碍要小(除路径 2),并且环内脱水反应受临位基团的影响较为一致,所以造成了环内脱水能垒较集中并相对占优势的结果。

比较上述结果可知,吡喃木糖热解形成 HAA 的能量最优路径并不是 Huang 等^[13]提出的路径,而是路径 2-1,该路径的决速步骤为脱水反应,反应能垒为 253.3 kJ/mol (Huang 等^[13]提出的路径的反应能垒为 280.6 kJ/mol),且该路径生成的是包含 C4/C5 的 HAA 而非包含 C1/C2 的 HAA。

3 O-乙酰基吡喃木糖热解形成 HAA 的机理

O-乙酰基吡喃木糖和吡喃木糖热解反应最大

不同在于其 O-乙酰基支链的反应,不同的支链断裂方式以及支链断裂和开环反应的先后顺序对后续热解形成 HAA 有很大影响。

图 9 为 O-乙酰基吡喃木糖支链断裂和开环反应的路径图,其中,路径 1'和路径 2'为 O-乙酰基吡喃木糖先断裂支链后开环的反应,路径 3'-1 和 3'-2 为其先开环后断裂支链的反应;路径 1'和路径 3'-1 为 O-乙酰基支链脱出 AA 的反应,路径 2'和路径 3'-2 为其脱出 AH 的反应。

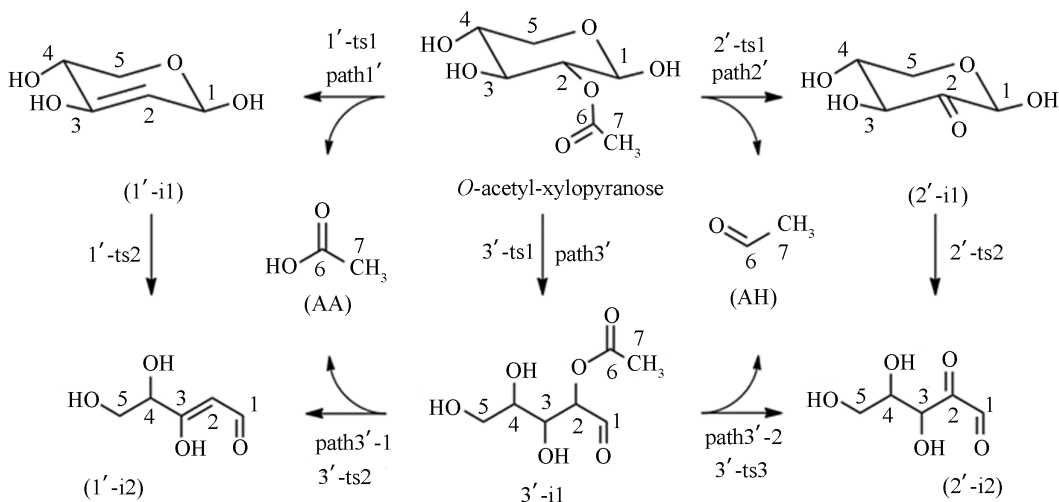


图 9 O-乙酰基吡喃木糖支链断裂和开环反应的路径图

Figure 9 Pathways for the branch breaking and ring-opening reactions of *O*-acetyl-xylopyranose

图 10 为路径 1'、2'和 3'得到中间体 1'-i2 或 2'-i2 的能垒。

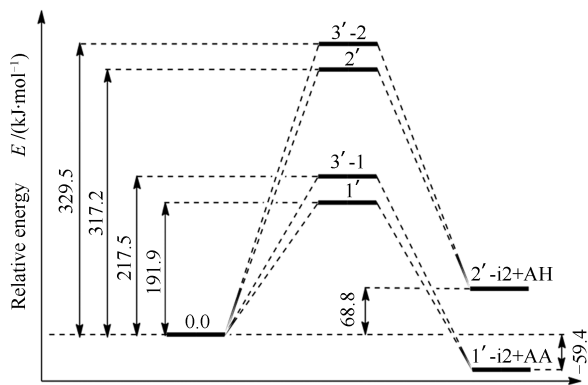


图 10 O-乙酰基吡喃木糖支链反应的势能图

Figure 10 Energy profiles for the branch breaking reaction of *O*-acetyl-xylopyranose

经对比可知,脱 AA 的反应能垒(路径 1': 191.9 kJ/mol、路径 3'-1: 217.5 kJ/mol)均比脱 AH

的反应能垒(路径 2': 317.2 kJ/mol、路径 3'-2: 329.5 kJ/mol)低;支链断裂反应在先的反应能垒(路径 1': 191.9 kJ/mol、路径 2': 317.2 kJ/mol)均比相应开环反应在先的反应能垒(路径 3'-1: 217.5 kJ/mol、路径 3'-2: 329.5 kJ/mol)低。*O*-乙酰基吡喃木糖经历路径 1'的反应过程(能垒为 191.9 kJ/mol)最具优势,即首先 *O*-乙酰基支链断裂脱去 AA,然后开环得到链式中间体,这和木聚糖在低温(~300 °C)热解时生成大量 AA 的实验结果一致^[19]。值得注意的是,路径 1'得到的链式中间体 1'-i2 和上文中吡喃木糖得到的中间体 1-i1 是同一种化合物;因此,其后续生成 HAA 的反应和路径 1 (图 3)相同。由此,可确定 *O*-乙酰基吡喃木糖热解形成 HAA 的能量最优路径见图 11,和黄金保等^[14]得到的最优路径一致;氢转移反应为该路径的决速步骤,能垒为 317.6 kJ/mol。

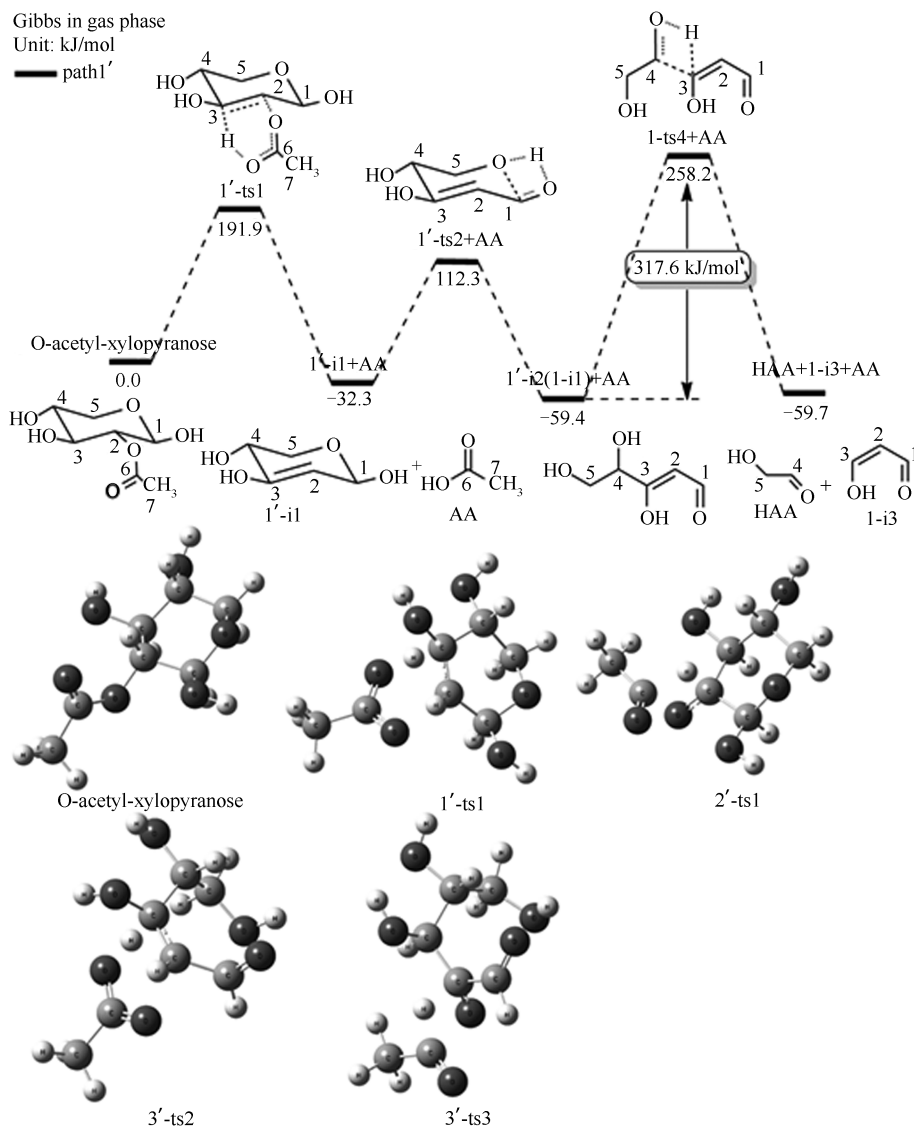


图 11 路径 1' 的势能图与关键物质结构图

Figure 11 Energy profiles and structures of important compounds for path 1'

4 结论

吡喃木糖热解生成 HAA 的路径 2-1 为能量最优,即吡喃木糖开环后首先发生 C3 羟基和 C2 氢脱水反应,然后重排得到的酮式中间体,经逆醇醛缩合反应得到包含 C4/C5 的 HAA;脱水反应为该路径的决速步骤,能垒为 253.3 kJ/mol。*O*-乙酰基吡喃木糖

经历路径 1' 和 1-3 的反应过程为其热解生成 HAA 的最优路径,即 *O*-乙酰基吡喃木糖支链首先断裂脱去 AA,然后开环得到和吡喃木糖反应路径 1 相同的中间体,该中间体通过氢转移反应得到包含 C4/C5 的 HAA;氢转移反应是该路径的决速步骤,能垒为 317.6 kJ/mol。

参考文献

- [1] BRIDGWATER A V, PEACOCKE G V C. Fast pyrolysis processes for biomass[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2000, **4**(1): 1-73.
- [2] MOHAN D, PITTMAN C U, STEELE P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review[J]. *Energy Fuel*, 2006, **20**(3): 848-889.
- [3] VENDERBOSCH R H, PRINS W. Fast pyrolysis technology development[J]. *Biofuels Bioprod Bioref*, 2010, **4**(2): 178-208.
- [4] WANG S, LIANG T, RU B, GUO X. Mechanism of xylan pyrolysis by Py-GC/MS[J]. *Chem Res Chin Univ*, 2013, **29**(4): 782-787.
- [5] PONDER G R, RICHARDS G N. The synthesis and pyrolysis of a xylan[J]. *Carbohydr Res*, 1991, **211**(1): 143-145.
- [6] 刘利军, 蒋剑春, 黄海涛. 木聚糖 CP-GC-MS 法裂解行为研究[J]. *林业化学与工业*, 2010, **30**(1): 1-6.
(LIU Li-jun, JIANG Jian-chun, HUANG Hai-tao. Study on curie-point pyrolysis of xylan under CP-GC-MS conditions[J]. *Chem Ind For Prod*, 2010, **30**(1): 1-6.)
- [7] SHEN D K, GU S, BRIDGWATER A V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2010, **87**(2): 199-206.

- [8] PISKORZ J, RADLEIN D, SCOOT D S. On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1986, **9**(2): 121-137.
- [9] 陆强, 廖航涛, 张阳, 张俊姣, 董长青. 果糖低温快速热解制备5-羟甲基糠醛的机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(9): 1071-1076. (LU Qiang, LIAO Hang-tao, ZHANG Yang, ZHANG Jun-jiao, DONG Chang-qing. Reaction mechanism of low-temperature fast pyrolysis of fructose to produce 5-hydroxymethyl furfural[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(9): 1071-1076.)
- [10] ZHANG X, YANG W, DONG C. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2013, **104**: 19-27.
- [11] 黄金保, 刘朝, 任丽荣, 童红, 李伟民, 伍丹. 木质素模化物紫丁香酚热解机理的量子化学研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(6): 657-666. (HUANG Jin-bao, LIU Chao, REN Li-rong, TONG Hong, LI Wei-min, WU Dan. Studies on pyrolysis mechanism of syringol as lignin model compound by quantum chemistry[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(6): 657-666.)
- [12] 张智, 刘朝, 李豪杰, 黄金宝, 黄晓露. 木聚糖单体热解机理的理论研究[J]. *化学学报*, 2011, **69**(18): 2099-2107. (ZHANG Zhi, LIU Chao, LI Hao-jie, HUANG Jin-bao, HUANG Xiao-lu. Theoretical studies of pyrolysis mechanism of xylan monomer[J]. *J Chin Chem Soc*, 2011, **69**(18): 2099-2107.)
- [13] HUANG J, LIU C, TONG H, LI W, WU D. Theoretical studies on pyrolysis mechanism of xylopyranose[J]. *Comput Theor Chem*, 2012, **1001**: 44-50.
- [14] 黄金保, 刘朝, 童红, 李伟民, 伍丹. *O*-乙酰基-吡喃木糖热解反应机理的理论研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(3): 285-293. (HUANG Jin-bao, LIU Chao, TONG Hong, LI Wei-min, WU Dan. Theoretical studies on pyrolysis mechanism of *O*-acetyl-xylopyranose[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(3): 285-293.)
- [15] ZHANG X, LI J, YANG W, BLASIAK W. Formation mechanism of levoglucosan and formaldehyde during cellulose pyrolysis[J]. *Energy Fuels*, 2011, **25**(8): 3739-3746.
- [16] WANG S, GUO X, LIANG T, ZHOU Y, LUO Z. Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies[J]. *Bioresour Technol*, 2012, **104**: 722-728.
- [17] PARTHASARATHI R, ROMERO R A, REDONDO A, GNANAKARAN S. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin[J]. *Chem Phys Lett*, 2011, **2**(20): 2660-2666.
- [18] KIM S, CHMELY S C, NIMLOS M R, BOMBLE Y J, FOUST T D, PATON R S, BECKHAM G T. Computational study of bond dissociation enthalpies for a large range of native and modified lignins[J]. *Chem Phys Lett*, 2011, **2**(22): 2846-2852.
- [19] WANG S, RU B, LIN H, LUO Z. Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles[J]. *Bioresour Technol*, 2013, **143**: 378-383.
- [20] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, **98**(7): 5648-5652.
- [21] MIEHLICH B, SAVIN A, STOLL H, PREUSS H. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr[J]. *Chem Phys Lett*, 1989, **157**(3): 200-206.
- [22] LYNCH B J, TRUHLAR D G. How well can hybrid density functional methods predict transition state geometries and barrier heights[J]. *J Phys Chem A*, 2001, **105**(13): 2936-2941.
- [23] ZHANG X, YANG W, BLASIAK W. Thermal decomposition mechanism of levoglucosan during cellulose pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2012, **96**: 110-119.
- [24] ZHANG X, YANG W, BLASIAK W. Kinetics study on thermal dissociation of levoglucosan during cellulose pyrolysis[J]. *Fuel*, 2013, **109**: 476-483.
- [25] WONG M W. Vibrational frequency prediction using density functional theory[J]. *Chem Phys Lett*, 1996, **256**(4/5): 391-399.
- [26] GONZALEZ C, SCHLEGEL H B. An improved algorithm for reaction path following[J]. *J Chem Phys*, 1989, **90**(4): 2154-2161.
- [27] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 03[CP], Pittsburgh PA: Gaussian, Inc, 2003.
- [28] NIMLOS M R, BLANKSBY S J, ELLISON G B, EVANS R J. Enhancement of 1,2-dehydration of alcohols by alkali cations and protons: A model for dehydration of carbohydrates[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2003, **66**(1/2): 3-27.