

生物质催化热解制取轻质芳烃

王 昶¹, 郝庆兰¹, 卢定强², 贾青竹¹, 李桂菊¹, 许 博¹

(1 天津科技大学环境科学与工程系, 天津 300457; 2 南京工业大学制药与生命科学学院, 江苏南京 210009)

摘要: 以轻质芳烃苯、甲苯、二甲苯和萘(BTXN)为目的产物, 采用双颗粒流化床反应器对 3 种木材生物质进行了热解实验。结果表明, 木材生物质的初次热解终止温度低, 有利于低温催化转化。生物质中 92% 的挥发分在 673 K 时已释放完全, 且生物质在初期热解得到的焦油经过二次分解反应可以转化为其它产物, 通过有效控制生物质热解二次气相反应, 能够改变其产物的分布, 从而获得不同的目的产物。生物质的催化加氢热解实验结果表明, 催化剂种类和热解温度对加氢热解产物收率及其分布均有影响, BTXN 是热解或加氢热解过程中二次气相反应的中间产物。为了获得高产率的 BTXN, 必须选择加氢活性适度的催化剂。当 CoMo-S/Al₂O₃ 催化剂作为流化介质进行加氢热解时, 在 863 K 时, BTXN 的收率可达 6.3% (干燥无灰质量基准), 而 NiMo/Al₂O₃ 催化剂表现出了很强的加氢活性, CH₄ 的收率高达 99.5%。

关键词: 生物质; 催化热解; 轻质芳烃; 流化床

中图分类号: O643 文献标识码: A

Production of Light Aromatic Hydrocarbons from Biomass by Catalytic Pyrolysis

WANG Chang^{1*}, HAO Qinglan¹, LU Dingqiang², JIA Qingzhu¹, LI Guiju¹, XU Bo¹

(1 Department of Environmental Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2 College of Life Science and Pharmacy, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: Catalytic pyrolysis of three kinds of woody biomass was carried out using a dual-particle powder fluidized-bed reactor to produce light aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, and naphthalene (BTXN). The results showed that pyrolysis temperature of biomass was very low, and about 92% of the volatile matter in the biomass can be released at 673 K, indicating that the biomass was suitable for catalytic pyrolysis at low temperature. The tar in the volatile matter was the product of the primary decomposition, and it was then transformed to lower molecular hydrocarbon compounds at higher temperature during the secondary reaction. The biomass pyrolysis product distribution could be controlled by adjusting the secondary reaction parameters. The test results of the catalytic hydrolysis of the biomass over different catalysts showed that the pyrolysis product distribution depended much on the catalyst types and the pyrolysis temperature. BTXN were the intermediates of the secondary reaction during the pyrolysis or hydrolysis process. When biomass was hydrolyzed in the fluidized bed with the CoMo-S/Al₂O₃ catalyst, BTXN yield reached 6.3% (BTX: 5.5%; N: 0.8%) at 863 K. However, the highest CH₄ yield of 99.5% was obtained when a NiMo/Al₂O₃ catalyst was used. Therefore, it is important to select a catalyst with proper hydrogenation activity to obtain the highest yield of BTXN. Different types of woody biomass with similar compositions results in similar product distributions.

Key words: biomass; catalytic pyrolysis; light aromatic hydrocarbon; dual-particle powder fluidized bed

收稿日期: 2008-01-14.

联系人: 王 昶. Tel: (022) 60601433; Fax: (022) 60600358; E-mail: wangc88@163.com.

基金来源: 天津市科委应用基础研究计划(05YFJMJC12600); 中国博士后科学基金(20080430734).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

轻质芳烃苯、甲苯、二甲苯和萘(BTXN)是有机化工的基本原料,广泛应用于塑料、农药、医药和燃料等行业.目前BTXN的主要来源为煤和石油等化石燃料,但是煤和石油储量有限,而且在使用过程中产生的大量 SO_x 和 NO_x 等气体会严重污染环境,日益严重的环境问题已使人们认识到开发可再生替代能源的重要性和紧迫性.生物质中S含量极低,使用过程中 NO_x 和 CO_2 净排放量几乎为零,是替代化石能源理想的可再生资源.开发由生物质制取轻质芳烃化合物技术,不仅可节约有限的化石资源,还可减轻对环境的污染,有效地促进国民经济的可持续发展.

热化学转化是一种高效的生物质转化途径^[1,2],热解是热化学转化中最基本的过程之一,对热解的分析研究有助于热化学转化过程的控制及高效转化工艺过程的开发.目前国内外的研究人员在生物质热解,尤其是催化热解制取液体燃料方面做了大量的工作.Hosoya等^[3]和Yang等^[4]分别采用热重(TG)技术考察了纤维素、半纤维素和木质素的热解特征,并针对主要的热解产物提出了相应的热解反应机理模型;Zheng等^[5]以玉米秆为原料,开发了一套新型的生物质热解装置,得到的生物油可以直接用作锅炉的燃料;Putun等^[6]和Onay^[7]分别考察了灌木和黄连在热解过程中的各种影响因素,得到了高收率制取生物油的最佳操作条件.改性后的生物油可单独或与化石燃料混合用于内燃机^[8],也可从中分离提取出具有特殊用途或高附加值的化学品^[9,10].

为了避免催化剂表面积炭,Salge等^[11]采用催化闪蒸的方法由生物质制氢;而Hanaoka等^[12]则采用水蒸气气化和氧化钙吸收二氧化碳等方法,在0.6 MPa下使生物质水蒸气气化,从而提高了产物中的氢气含量和产气热值.但上述两个研究都是在加压条件下进行的,有关生物质常压低温催化热解

制取轻质芳烃BTXN的研究尚未见文献报道.

本研究以轻质芳烃BTXN为目的产物,使用双颗粒流化床反应器,在常压下考察了3种木材生物质的热解特性,研究了5种不同催化剂对生物质热解产物收率及产物分布的影响,获得了低温催化热解制取轻质芳烃的适宜操作条件,为生物质低温催化热解提供基础数据.

1 实验部分

1.1 热解试样和催化剂制备

本文采用的样品分别为松树、阿拉斯加云杉和热带柳桉木,分别记为Chip-1, Chip-2和Chip-3.生物质试样经破碎、分级,取小于 $104\ \mu\text{m}$ 的颗粒作为热解试样,使用前于375 K下减压干燥2 h.

实验用催化剂 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co-Mo-S}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 活性 Al_2O_3 和多孔氧化硅(P-SiO₂)均为市售商品(日本TOYO-CCI公司).催化剂经粉碎、分级后,取粒径为 $250\sim 560\ \mu\text{m}$ 的颗粒作为流化介质.不同催化剂样品和硅砂(SiO₂)的物理化学性质见表1.

1.2 催化剂表征

热解生物质样品的元素分析和工业分析均采用标准分析方法由日本出光煤炭研究所检测分析.催化剂中硫含量的分析采用Fisons/Carbo Erba EA1108型元素分析仪进行测定.

催化剂比表面积用低温 N_2 物理吸附法测定,采用Micromeritics ASAP 2500型物理吸附仪.测试前,氧化态样品在423 K, 1.33 Pa下处理12 h.测试时样品在液氮中冷却至77 K,再进行低温 N_2 吸附-脱附实验.

采用日本真空理工公司生产的TG-7000型热重分析仪考察生物质在不同温度下的热解特性,样品的装填量约为10 mg, N_2 气氛,升温速率10 K/min,连续升温至1173 K.

表 1 不同催化剂样品的物化性质

Table 1 Physico-chemical properties of different catalyst samples

Catalyst	Average particle size (μm)	BET surface area (m^2/g)	Apparent density (kg/m^3)	Composition (w %)
$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	250–500	160	1349	4NiO/14MoO ₃ /100Al ₂ O ₃
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	250–560	224	1246	4CoO/13MoO ₃ /100Al ₂ O ₃
$\text{CoMo-S}/\text{Al}_2\text{O}_3$	250–560	236	1167	4CoO/13MoO ₃ /0.5S/100Al ₂ O ₃
Al_2O_3	297–500	260	1152	Al_2O_3
P-SiO ₂ *	250–538	175	1742	SiO ₂
SiO ₂	278–538	<1	2699	SiO ₂

* Porous SiO₂.

1.3 生物质热解反应

实验所采用的双颗粒流化床反应器主要由微型定量供料装置、热分解粉粒流化床反应器、旋风分离器、气体收集器以及深冷冻装置构成,详细实验流程见文献 [13, 14]。由质量流量计(Brooks 5850E)控制供气系统的气体流量,生物质的连续定量供料系统采用气体夹带式微量供料系统^[14],反应器的控温精度为 ± 1 K。实验时,首先将催化剂颗粒放入反应管内,然后将整个反应系统真空排气,在 N_2 气流中将反应器加热至设定的温度,最后再将 H_2 切换为反应气氛,一定时间后由微型供料装置将生物质样品连续地加入到反应器内进行热解,整个反应过程为 40 min。

反应产物全部收集。由旋风分离器出来的气体由气泵经湿式流量计定量,然后进入串联的两个冷阱(冷阱吸收装置中的吸收剂均为甲醇,第一个深冷阱中的冷凝剂为冰-水,第二个冷阱中的冷凝剂为干冰-甲醇混合溶液),收集甲醇溶液,调整到一定的体积,作为 BTXN 液相样品。剩余的气体由气袋全部收集。固相产物焦炭由反应器出口处的旋风分离器收集,通过碳平衡来确定过程的物料衡算。

气液相产物均采用日本岛津 GC-12A 型气相色谱仪进行分析,其中气相产物中的 CO 和 CO_2 无机气体(IOG)以及 $C_1 \sim C_3$ 低碳烃气体(HCG)采用 MS-13X 色谱柱,分别由 TCD 和 FID 进行检测;液相产物(HCL)BTXN 的检测采用 P-Q 色谱柱, FID 检测器柱温采用升温程序控制,初始柱温设定为 343 K,保持 2 min 后以 32 K/min 的速率升温至 483 K,分析时间设定为 35 min。

2 结果与讨论

2.1 生物质的组成

Chip-1, Chip-2 和 Chip-3 生物质的堆密度均为 80 kg/m^3 左右,属于硬木生物质类。3 种生物质的工业分析和元素分析结果如表 2 所示。由表可知,3

种生物质的组成差别不明显,挥发分均在 79% 左右,而一般生物质的挥发分在 76% ~ 86%,说明实验用生物质的挥发分较低,但远高于煤炭。挥发分的热解是生物质热解的主要过程。由表 2 还可知,实验用生物质的可燃元素 C 含量均在 51% 左右,接近于泥煤的 C 含量(55%),但远低于褐煤和烟煤(60% ~ 92%);可燃元素 H 含量为 6.09% ~ 6.26%,略高于各种煤炭(~ 5%);O 含量均在 42% 左右,明显高于各种煤炭的 O 含量(泥煤最高,为 27% ~ 34%)。C, H 和 O 含量的高低是生物质热值的决定性因素。

2.2 生物质的热解特性

图 1 给出了不同生物质在 N_2 气氛下的 TG 曲线。由图可见,3 种生物质的热解特性非常相似,生物质中的挥发分基本上从 473 K 开始失重,至 673 K 时释放的挥发分占全部挥发物质的 92% 左右,当温度升至 773 K 时,挥发分几乎释放完全。结果表明,木材生物质不仅挥发分含量大,而且初次热解的终了温度低。

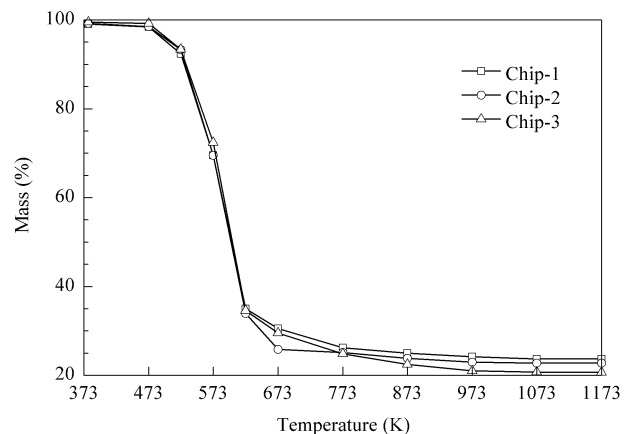


图 1 不同生物质的热重曲线

Fig 1 TG curves of the different biomass samples

由于 3 种生物质的 TG 热解特性相似,为了系统考察 3 种生物质的热解特性,选用 Chip-1 生物质在双颗粒流化床反应器中于 SiO_2 流化介质中进行

表 2 3 种生物质的元素分析和工业分析结果

Table 2 Ultimate and proximate analyses (mass fraction) of three biomass samples, pine (Chip-1), Alaskan spruce (Chip-2), and tropical luan (Chip-3)

Biomass	Ultimate analysis (% , daf)					Proximate analysis (%)			
	C	H	N	S	O	Moisture	Volatile	Ash	Fixed carbon
Chip-1	51.74	6.09	0.20	0.16	41.81	7.6	79.6	0.7	12.1
Chip-2	50.80	6.21	—	—	42.99	9.2	79.2	0.3	11.3
Chip-3	51.19	6.26	0.06	—	42.49	6.9	79.2	1.8	12.1

daf : dry ash-free basis.

了 40 min 连续供料热解反应, 实验条件为: 流化气体 He, 气体流速 0.32 m/s, 静止床高 0.06 m. 图 2 给出了热解温度对 Chip-1 生物质热解产物收率的影响(所有数据均为干燥无灰质量基准, 以下同). 当温度从 773 K 升到 1173 K, 虽然挥发物质的量并未增加(图 1), 但无机气体 IOG, $C_1 \sim C_3$ 低碳烃气体 HCG 和轻质芳烃 HCL 的收率分别从 773 K 的 2.67%, 0.34% 和 0.71% 增加到 1173 K 的 42.72%, 12.10% 和 3.13%. 这是由于初期分解生成的挥发物质不断地发生二次气相分解反应, 从而导致了在不同的温度下生物质热解产物分布与收率

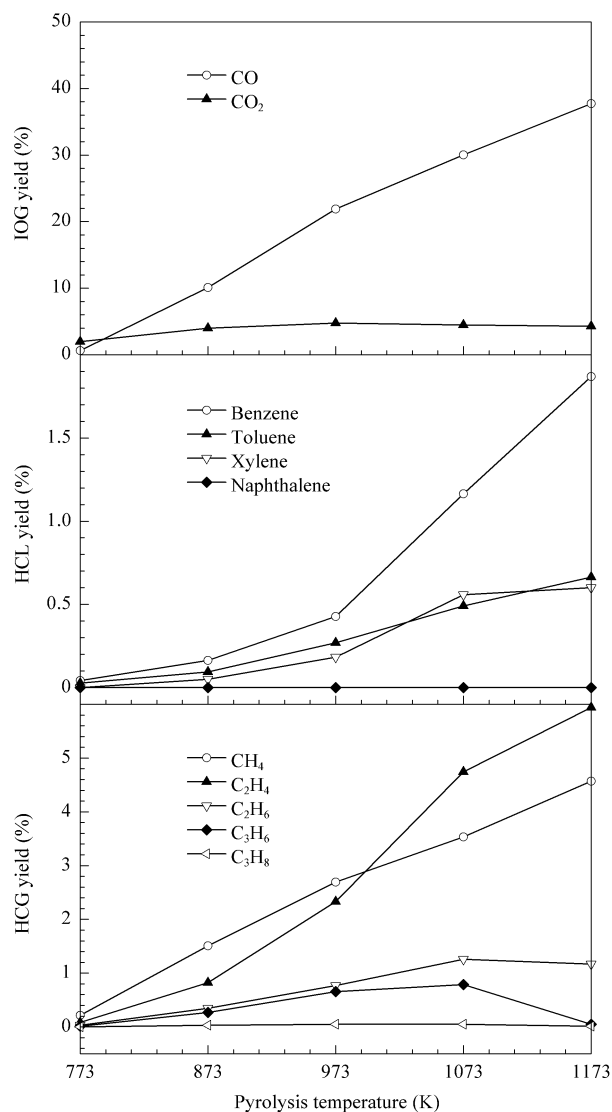


图 2 反应温度对 SiO_2 上生物质热解产物收率的影响

Fig 2 Effect of pyrolysis temperature on the product yield of Chip-1 pyrolysis over SiO_2

(Reaction conditions: He, SiO_2 , gas velocity 0.32 m/s, static bed height 0.06 m. IOG: inorganic gas; HCG: hydrocarbon gas; HCL: hydrocarbon liquid.)

的不同. 其中在无机气体中, CO_2 收率变化甚微, 而 CO 收率明显升高. 这是由于生物质在热解过程中会产生 CO, CO_2 和水蒸气, 随着温度的升高, CO_2 和水蒸气会与活性很高的焦炭发生 $C + CO_2 \rightarrow 2CO + H_2$ 和 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ 反应, 使产物中 CO 收率增加.

从图 2 还可知, 产物中 $C_1 \sim C_3$ 低碳烃和 BTXN 的收率随热解温度的升高而增加, BTXN 收率从 773 K 时的 0.071% 升高到 1173 K 时的 3.13%, 其中苯的收率增加最多. 实验过程中同时收集固体产物, 其收率分别为 20.12% (773 K), 19.83% (873 K), 19.28% (973 K), 19.41% (1073 K) 和 19.06% (1173 K). 结合 TG 结果可以说明, 生物质在初期热解得到的焦油经过二次分解反应可以转化为其它产物, 因此通过对生物质热解产物二次气相反应的有效控制, 能够改变其产物的分布及收率, 从而获得不同的目的产物.

2.3 不同催化剂对生物质热解产物的影响

在以硅砂为流化介质的惰性气氛下, 木材生物质热解得到的产物除木炭外收率均较低. 为了提高其它产物的收率, 可以采用不同的热解反应气氛和催化剂. 本文选用生物质 Chip-1 为原料, 详细地考察了它在不同催化剂和 H_2 气氛下的热解产物收率. 表 3 为 5 种不同催化剂与硅砂对 Chip-1 生物质加氢热解产物收率的影响. 由表可知, 尽管 $P-SiO_2$ 的 BET 比表面积远高于 SiO_2 , 但二者的催化加氢热解活性均非常低, 产物 HCL 及 HCG 的收率都很低, 说明 $P-SiO_2$ 和 SiO_2 对二次气相反应的加氢分解几乎没有促进作用. 相比之下, 活性 Al_2O_3 的催化加氢热解活性有所提高, 在一定程度上促进了二次气相分解反应, 但由于加氢活性有限, 大部分的焦油仍未分解, 产物中低分子化合物的产率仍然很低. 当采用加氢催化剂 $CoMo-S/Al_2O_3$ 时, 加氢热解产物 IOG, HCL 和 HCG 的收率明显增加, 特别是 BTXN 的收率达到了 6.3%. 而 $CoMo/Al_2O_3$ 催化剂的加氢活性高于 $CoMo-S/Al_2O_3$, 在二次气相反应中过度加氢, 使分解出来的 HCL 进一步加氢转化为 CH_4 , 同时还促进了 CO_2 和 CO 与 H_2 反应生成 CH_4 . 这说明 $CoMo/Al_2O_3$ 催化剂的加氢活性可以通过在其表面部分覆盖 S 而得到改善. 上述结果表明, BTXN 是热解和加氢热解过程中二次气相反应的中间产物, 因此为了获得高产率的 BTXN, 选择加氢活性适度的催化剂是十分重要的.

表 3 不同催化剂对 Chip-1 生物质加氢热解产物收率的影响

Table 3 Effect of different catalysts on the product yield of Chip-1 hydrolyrolysis

Catalyst	IOG yield (%)		HCL yield (%)				HCG yield (%)				
	CO	CO ₂	B	T	X	N	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
NiMo/Al ₂ O ₃	0.52	0	0.009	0	0	0	51.82	0	0	0	0
CoMo/Al ₂ O ₃	9.29	0.54	0.26	0.043	0	0	43.85	0.064	0.50	0.025	0.049
CoMo-S/Al ₂ O ₃	22.63	0.78	3.35	1.82	0.39	0.78	10.39	0.32	3.61	0.28	0.94
Al ₂ O ₃	9.93	4.30	0.40	0.52	0.29	0	2.90	2.97	0.24	1.17	0.04
P-SiO ₂	9.51	3.74	0.15	0.11	0.07	0	2.55	1.00	0.26	0.38	0.046
SiO ₂	9.50	3.67	0.037	0.064	0.091	0	2.36	0.70	0.23	0.34	0.04

Reaction conditions : H₂ , gas velocity 0.32 m/s , static bed height 0.08 m , 863 K.

B : benzene ; T : toluene ; X : xylene ; N : naphthalene.

表 4 给出了 5 种催化剂和 SiO₂ 在热解过程中产物的碳平衡情况. 由表可知 , 生物质在加氢活性高的 NiMo/Al₂O₃ 和 CoMo/Al₂O₃ 催化剂作用下 , 产物中由一次热解得到的焦油几乎全部加氢分解.

表 4 Chip-1 生物质在加氢热解过程中的碳平衡

Table 4 Carbon balance during the hydrolyrolysis of Chip-1

Catalyst	Yield (%)				
	Char	IOG	HCL	HCG	Tar
NiMo/Al ₂ O ₃	17.47	0.43	0	74.58	0
CoMo/Al ₂ O ₃	26.15	7.92	0.54	64.12	0
CoMo-S/Al ₂ O ₃	42.40	19.02	10.95	22.96	4.67
Al ₂ O ₃	39.91	10.41	2.11	11.42	36.15
P-SiO ₂	40.60	9.84	0.58	6.42	42.56
SiO ₂	40.97	9.87	0.34	5.53	43.29

Reaction conditions are the same as in Table 3.

2.4 热解温度对生物质催化加氢热解产物的影响

图 3 为热解温度对 CoMo-S/Al₂O₃ 催化剂上 Chip-1 生物质加氢热解产物分布的影响. 由图可知 随着温度的升高 , C₁ ~ C₃ 烃中的 CH₄ 逐渐增高 而 C₂H₆ 和 C₃H₈ 逐渐减少. 这说明热解温度升高 , 催化剂的加氢活性提高 , 有利于 CH₄ 的生成. 当温度从 863 K 升到 883 K 时 , HCG 的收率从 13.8% 上升到 24.8% , 且增加的部分几乎都是 CH₄. 而 HCL 的收率随反应温度的升高呈现出先增加后降低的趋势 , 在 863 K 时 BTXN 的收率最高 , 达到了 6.3% (其中 BTX 为 5.5% , N 为 0.8%) ; 而在 883 K 时 BTXN 的收率降为最高收率的一半 , 且产物主要是苯 (2.63%) , 而甲苯 (0.57%) 和二甲苯 (0.26%) 很少.

热解温度的升高提高了催化剂的加氢活性 , 促进了焦油的二次分解 , 因此 HCL 收率上升 ; 而继续升高热解温度 , HCL 的收率减少可能是由于催化剂在高温下表面积炭 , 而积炭覆盖了催化剂表面活性中心的缘故. 图 3 结果表明 , 催化剂的加氢活性

随热解温度的升高而明显增加 , 高温不仅促进了焦油的二次分解 , 同时亦大大地促进了 CO 和 CO₂ 的加氢转化 , 产物主要为 CH₄. 而在无催化剂作用下 ,

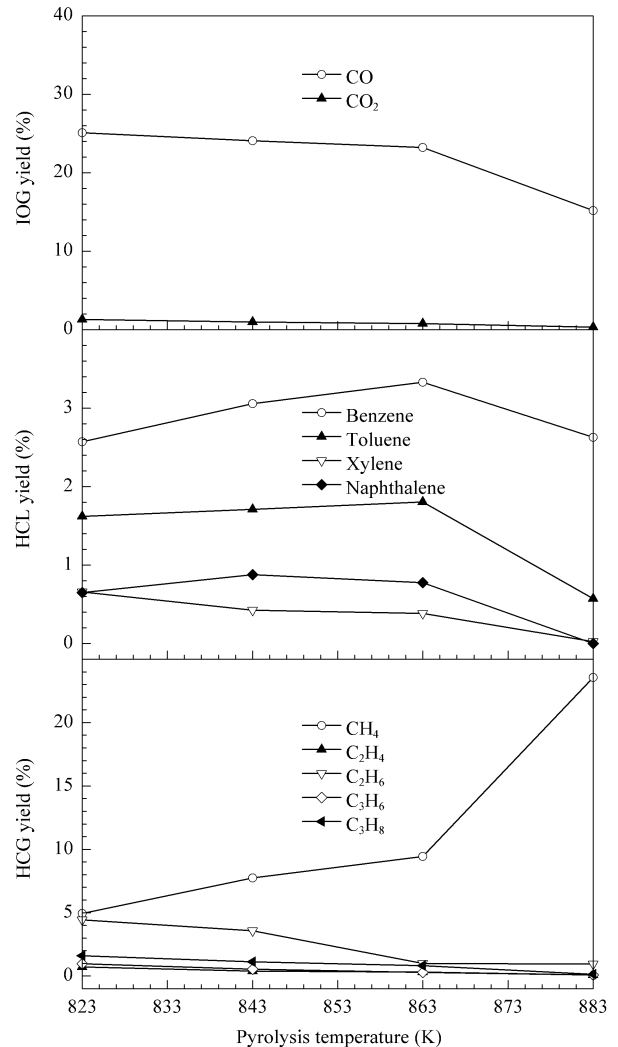


图 3 反应温度对 CoMo-S/Al₂O₃ 催化剂上 Chip-1 生物质催化热解产物收率的影响

Fig 3 Effect of pyrolysis temperature on product yields of Chip-1 pyrolysis over CoMo-S/Al₂O₃

(Reaction conditions are the same as in Table 3.)

863 K 时 BTXN 的收率只有 0.31%，即使在 1 173 K 时也不超过 3.13%。所以选择合适的催化剂不仅可以提高 BTXN 收率，而且还能降低热解温度，减少能耗。本文中最佳的加氢热解温度为 863 K，在此条件下碳的回收率高达 95.75%。温度对催化剂性能影响很大，因此要增加轻质芳烃 BTXN 的收率，精确控制反应温度显得十分重要。

表 5 CoMo-S/Al₂O₃ 催化剂上不同生物质催化热解产物的收率

Table 5 Product yields of different biomass pyrolysis over the CoMo-S/Al₂O₃ catalyst

Biomass	IOG yield(%)		HCL yield(%)				HCG yield(%)				
	CO	CO ₂	B	T	X	N	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Chip-1	22.63	0.78	3.35	1.82	0.39	0.78	10.32	0.33	3.43	0.30	10.32
Chip-2	22.43	0.80	2.85	1.57	0.54	1.10	8.70	0.51	4.53	0.64	8.70
Chip-3	22.51	0.99	3.10	1.77	0.43	0.97	10.62	0.36	4.12	0.40	10.62

Reaction conditions are the same as in Table 3.

3 结论

在双颗粒流化床反应器中，轻质芳烃 BTXN 是木材生物质热解和加氢热解过程的中间产物，选择合适的催化剂、热解气氛以及其它参数极为重要。在温和的加氢催化剂 CoMo-S/Al₂O₃ 作用下，有利于生成 BTXN，在 863 K 时其收率可达 6.3%，而在加氢活性很高的 NiMo/Al₂O₃ 催化剂上，产物中 CH₄ 的收率高达 99.5%。组成相近的生物质的催化热解产物几乎相同，但生物质原料组成和形态对生物质热解产物影响很复杂，需做进一步深入研究。

参 考 文 献

- 1 张晓东, 许敏, 孙荣峰, 孙立. 燃料化学学报(Zhang X D, Xu M, Song R F, Sun L. *J Fuel Chem Technol*), 2006, **34**(1): 123
- 2 汪俊锋, 常杰, 阴秀丽, 付严. 燃料化学学报(Wang J F, Chang J, Yin X L, Fu Y. *J Fuel Chem Technol*), 2005, **33**(1): 58
- 3 Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, **78**(2): 328

2.5 生物质种类对催化热解产物的影响

表 5 为 3 种生物质在 CoMo-S/Al₂O₃ 催化剂作用下加氢热解产物的分布。由表可见，3 种生物质催化加氢热解产物的收率和分布几乎相同，这是因为这 3 种生物质的成分差别不明显所致。实际上生物质的组成和形态对其热解和加氢热解产物影响很复杂，需做进一步深入研究。

- 4 Yang H P, Yan R, Chen H P, Lee D H, Zheng Ch G. *Fuel*, 2007, **86**(12-13): 1781
- 5 Zheng J L. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, **80**(1): 30
- 6 Putun E, Ates F, Putun A E. *Fuel*, 2008, **87**(6): 815
- 7 Onay O. *Fuel*, 2007, **86**(10-11): 1452
- 8 Adam J, Antonakou E, Lappas A, Stocker M, Nilsen M H, Bouzga A, Hustad J E, Øye G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **96**(1-3): 93
- 9 郭艳, 魏飞, 王士士, 金涌. 燃料化学学报(Guo Y, Wei F, Wang Y, Jin Y. *J Fuel Chem Technol*), 2000, **28**(5): 415
- 10 Demirbas A. *Energ Convers Manage*, 2001, **42**(11): 1357
- 11 Salge J R, Dreyer B J, Dauenhauer P J, Schmidt L D. *Science*, 2006, **314**(3): 801
- 12 Hanaoka T, Yokoyama S, Fujimoto S, Kamei K, Harada M, Suzuki Y, Hatano H, Yokoyama S Y, Minowa T. *Biomass Bioenergy*, 2005, **28**(1): 63
- 13 王昶, 贾青竹, 中川绅好, 加藤邦夫. 化工学报(Wang Ch, Jia Q Zh, Nakagawa N, Kato K. *J Chem Ind Eng*), 2004, **55**(8): 1341
- 14 王昶, 崔永岩(Wang Ch, Cui Y Y). CN 200620150021. 2. 2006