

基于纤维素的固体酸催化剂的制备及其催化高酸值废油脂生产生物柴油

娄文勇^{1,2,a}, 蔡俊², 段章群¹, 宗敏华^{1,b}

¹华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640

²湖北工业大学发酵工程省部共建教育部重点实验室, 湖北武汉 430068

摘要: 以廉价的纤维素为原料, 经不完全炭化和磺化制得含高密度 (1.69 mmol/g) SO₃H 基团的固体酸催化剂 Cellulose-SO₃H。结果表明, 该催化剂适宜的制备条件为: 在 400 °C 炭化 15 h, 再在 150 °C 磺化 15 h。所得催化剂在油酸与甲醇的酯化反应中表现出明显高于其它几种典型固体酸催化剂 (铈酸, Amberlyst-15, 硫酸化氧化锆) 的活性, 同时还能高效地催化棕榈酸或硬脂酸以及高酸值废油脂 (较多脂肪酸) 与甲醇的酯化反应。在醇/油摩尔比为 25, 催化剂用量为 10% (基于废油脂的质量), 于 85 °C 反应 10 h 的条件下, 生物柴油收率约为 95%, 明显高于上述三种典型固体酸催化剂。连续使用 30 批次 (每批次 10 h) 后, Cellulose-SO₃H 仍能保持初始催化活性的 90% 以上, 表现出极好的操作稳定性。可见, 所制 Cellulose-SO₃H 催化剂在生物柴油领域具有较好的应用潜力。

关键词: 纤维素; 固体酸催化剂; 生物柴油; 酯化; 废油脂

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-07-20. 接受日期: 2011-09-05.

^a通讯联系人. 电话/传真: (020)22236669; 电子信箱: wylou@scut.edu.cn

^b通讯联系人. 电话: (020)87111452; 电子信箱: btmhzong@scut.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (21072065); 广东省科技计划 (2009B030801004); 华南理工大学中央高校基本科研业务费 (2011ZG0018, 2009ZZ0026, 2009ZM0199, 2009ZZ0018); 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-10-0367).

Preparation of Cellulose-Derived Solid Acid Catalyst and Its Use for Production of Biodiesel from Waste Oils with High Acid Value

LOU Wenyong^{1,2,a}, CAI Jun², DUAN Zhangqun¹, ZONG Minhua^{1,b}

¹College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China

²Key Laboratory of Fermentation Engineering (Ministry of Education), Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China

Abstract: A cheap cellulose-derived solid acid catalyst (Cellulose-SO₃H), containing SO₃H groups (1.69 mmol/g), was successfully prepared through sulfonation of incompletely carbonized cellulose. Various preparation variables exerted remarkable effects on the catalytic activity of the prepared catalyst, and the optimal preparation conditions were found as follows: carbonization at 400 °C for 15 h and subsequent sulfonation at 150 °C for 15 h. The resulting catalyst showed significantly higher activity for esterification of oleic acid with methanol than several typical solid acid catalysts (niobic acid, amberlyst-15, and sulfated zirconia). The Cellulose-SO₃H catalyst was capable of efficiently catalyzing esterification of other higher fatty acids (palmitic acid and stearic acid) with methanol to the corresponding fatty acid methyl esters (biodiesel). Moreover, the conversion of waste oils containing 27.8% free fatty acids to biodiesel catalyzed by Cellulose-SO₃H was investigated. It was found that the optimal molar ratio of methanol to oil, catalyst amount, reaction temperature, and reaction time were 25, 10% (based on the mass of waste oil), 85 °C, and 10 h, respectively. Under the optimal reaction conditions, the yield of biodiesel obtained catalyzed by Cellulose-SO₃H was much higher than that by the above-mentioned three typical catalysts. Cellulose-SO₃H still retained above 90% of its original catalytic activity even after 30 cycles of successive re-use, indicating excellent operational stability. It can be clearly seen that the Cellulose-SO₃H catalyst displays tremendous potential for biodiesel production.

Key words: cellulose; solid acid catalyst; biodiesel; esterification; waste oil

Received 20 July 2011. Accepted 5 September 2011.

^aCorresponding author. Tel/Fax: +86-20-22236669; E-mail: wylou@scut.edu.cn

^bCorresponding author. Tel: +86-20-87111452; E-mail: btmhzong@scut.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21072065), the Science & Technology Research Project of Guangdong Province (2009B030801004), the Fundamental Research Funds for the Central Universities — SCUT (2011ZG0018, 2009zz0026, 2009zm0199, 2009zz0018), and the Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-10-0367).

石油资源的日趋枯竭和石油燃烧造成的空气污染促使人们开发新的可替代石油的可再生的绿色能源。由动植物油脂与甲醇酯交换反应生成的长链脂肪酸甲酯,即生物柴油,具有化石柴油无可比拟的优良燃烧性、环保性及可再生性,其作为潜在的化石柴油替代品而备受关注。

目前,生物柴油的制备方法主要有酶法和化学法。酶法反应条件温和,但体系中甲醇的存在容易导致酶失活,而且副产物甘油粘度大,容易附着在酶表面,使反应难以进行^[1,2]。如果以含大量游离脂肪酸的废油脂为原料生产生物柴油,反应体系中的高酸值也将导致酶迅速失活。传统的化学法通常采用强酸(浓硫酸)或强碱(KOH或NaOH)作催化剂,存在产物分离困难、污染物排放和设备腐蚀等问题,不适用于由含高酸值(较多脂肪酸)的废油生产生物柴油的过程^[3]。采用固体酸多相催化剂(如分子筛催化剂、离子交换树脂、杂多酸催化剂和固体超强酸)可有效避免上述不足。但是,这些固体酸催化剂制备成本高、催化活性较低、稳定性较差,且存在溶胀等缺陷,难以有效地转化油脂(尤其是废油脂)为生物柴油^[4-6]。因此,研发廉价、环境友好、高效的新型固体酸催化剂迫在眉睫。

近年来,以糖类化合物或生物质为原料,经不完全炭化和磺化等可制备一种含磺酸基的新型固体酸催化剂,引起人们的广泛关注^[7-11]。本课题组以纯葡萄糖、淀粉为原料,制得炭基固体酸催化剂活性虽不及浓硫酸,但明显高于常见的传统固体酸催化剂^[8,9]。此外,该类催化剂对设备无腐蚀性,对环境友好,在生物柴油领域表现出较大的应用潜力。2008年,Hara课题组^[12]以微晶体纤维素为原料,在450℃炭化5h,再在80℃磺化10h,制得固体酸催化剂;该催化剂可高效催化纤维素水解生产葡萄糖。但他们并未探讨制备条件的影响,也未将该催化剂用于废油脂转化生产生物柴油中。

另一方面,近年来利用自然界含纤维素生物质

转化成高值化材料及化工产品的报道甚多^[13]。本文以来源于甘蔗渣且廉价的纤维素为原料,系统探讨制备条件对所制固体酸催化剂上油酸与甲醇酯化反应的影响,并用于棕榈酸或硬脂酸以及高酸值废油脂与甲醇的酯化反应中,探讨各相关因素对该反应的影响规律,以期建立高效制备生物柴油的催化反应体系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取10g纤维素置于管式炉中,在N₂(60 ml/min)保护下于不同温度(300~500℃)炭化10~20h,得到黑褐色固体,冷却至80℃以下研成粉末,再在N₂保护下,于不同温度(100~200℃)用100 ml浓硫酸(>96%)磺化一定时间(10~20h),冷却至室温。将磺化后的混合物缓慢倾入500 ml蒸馏水中,搅拌,静置,将黑色的固体物沉淀用热水(>80℃)反复洗涤至洗液呈中性,在80℃真空干燥24h,得到基于纤维素的固体酸催化剂,置于干燥器中备用。

1.2 催化剂的表征

采用德国Bruker公司VECTOR33型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析催化剂表面的官能团。采用德国Elementar公司Vario EL III型元素分析仪分析催化剂中C、H、O和S元素的含量。采用日本理学D/max-III型X射线衍射(XRD)仪对催化剂微结构进行表征。采用英国Kratos公司Axis Ultra DLD型X射线光电子能谱(XPS)仪分析催化剂表面S的存在形式。使用瑞士Metrohm公司809型电位滴定仪检测催化剂中总酸性基团的含量。

1.3 催化剂的评价

在100 ml圆底烧瓶中装入0.10 mol(3.21 g)甲醇、0.01 mol(2.82 g)油酸和0.14 g催化剂,置于80℃油浴中开始反应(冷凝回流,转速为500 r/min)。定时从反应液中取样100 μl,高速离心(10000 r/min, 10 min),取上清液5 μl,与200 μl含十七碳酸

甲酯(内标)的正己烷混合均匀,供气相色谱分析.采用岛津公司 GC-2010 型气相色谱仪, FID 检测器, Agilent 公司 HP-5 色谱柱(柱长 15 m, 内径 0.53 mm).

气相色谱分析条件: 气化室温度 250 °C, 检测室温度 280 °C, 柱温 180 °C, 维持 1 min; 以 0.8 °C/min 的速率升温至 186 °C, 维持 1 min; 再以 20 °C/min 的速率升到 280 °C; 载气为 N₂, 流速为 12.5 ml/min; 分流比为 25:1; 进样量 1 μl. 该分析方法条件稳定, 重现性好, 最大相对误差不超过 0.5%.

1.4 废油脂转化为生物柴油的反应

在 100 ml 圆底烧瓶中装入 5.00 g 高酸值废油脂(游离脂肪酸含量 27.8%, 酸值(KOH) 55.3 mg/g, 皂值(KOH) 94 mg/g, 水含量 0.03%, 广州市联谊创业环保科技有限公司提供), 然后加入一定量的甲醇和固体酸催化剂, 置于不同温度(65~90 °C)的油浴中开始反应(冷凝回流, 转速为 500 r/min); 定时从反应液中取样 100 μl, 按照 1.3 节所叙述的方法供气相色谱分析.

1.5 催化剂的操作稳定性

在 100 ml 圆底烧瓶中装入 5.00 g 高酸值废油脂, 5.54 g 甲醇和 0.50 g 催化剂, 置于 85 °C 油浴中开始反应(冷凝回流, 转速为 500 r/min); 反应 10 h 后, 将催化剂从反应体系中滤出, 用叔丁醇反复洗涤 3 次, 然后加入到新鲜的反应体系(高酸值废油脂 5.00 g, 甲醇 5.54 g)继续下一批次反应; 从每批次的反应液中取样 100 μl, 按照 1.3 节所叙述的方法供气相色谱分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的制备条件

2004 年, Hara 等^[14]首次报道了多环芳香族化合物经浓硫酸磺化后, 制备成一种含 SO₃H 基团的固体酸催化剂, 但其稳定性较差. 随后, 他们以葡萄糖为原料, 通过不完全炭化和磺酸化等步骤, 成功地制备活性高、稳定性好的新型固体酸催化剂——糖催化剂^[7,15]. 随后, 基于不同炭质材料的固体酸催化剂制备及其应用的研究得到长足的发展^[8~11,16,17]. 业已证明, 不同制备条件对催化剂的性能和结构有显著影响^[8,10]. 因此, 本文以纤维素为原料, 首先探讨不同炭化温度及时间、磺化温度及时间对所制固体酸催化油酸与甲醇酯化反应的影响, 以期建立制备该催化剂的最佳工艺条件.

炭化温度是影响催化剂催化活性的一个重要参数. 图 1(a) 为炭化温度对所制催化剂活性的影响. 由图可见, 当炭化温度为 400 °C 时, 所制催化剂的活性最高, 油酸与甲醇酯化反应 3 h, 油酸甲酯收率约为 88%, 而在炭化温度 300 和 500 °C 所制催化剂上油酸甲酯收率分别为 60% 和 72%. 这可能是因为随着炭化温度的升高, 所制催化剂的比表面积增大, 使不完全炭化物与 SO₃H 结合位点增多, 因此活性提高; 但当炭化温度过高时, 所得炭化物中碳含量逐渐升高, 磺化位点减少, 且结构变得刚性, 因而活性降低^[15]. 可见, 最佳炭化温度为 400 °C. 图 1(b) 为炭化时间对所制催化剂活性的影响. 可以看出, 当炭化时间小于 15 h 时, 所制催化剂的活性随炭化

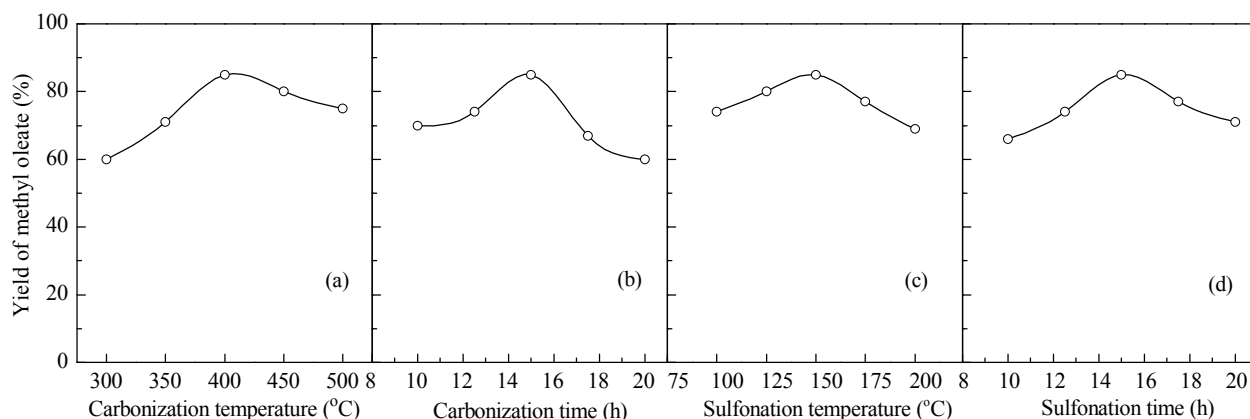


图 1 不同制备条件对所制催化剂催化油酸与甲醇酯化反应的影响

Fig. 1. Effect of different preparation variables on esterification of oleic acid with methanol catalyzed by the prepared catalyst. (a) Carbonization temperature; (b) Carbonization time; (c) Sulfonation temperature; (d) Sulfonation time.

时间的延长而明显提高;当炭化时间继续延长至大于 15 h 时,催化剂活性随之急剧降低.这可能是因为炭化时间过短,炭化程度不够,形成的载体不够稳定,致使在反应过程中催化剂的部分 SO_3H 基团脱落,并且催化剂比表面积变小,导致其催化活性降低.但是,当炭化时间过长时,炭化物中碳含量逐渐升高,同样导致炭化物的磺化位点减少,且使催化剂结构变得较为刚性,故其催化活性较低.可见,最佳炭化时间为 15 h.

炭化后的纤维素在浓硫酸的作用下,负载一定量的 SO_3H 基团,并且含有 COOH 酸性基团.因此,磺化温度及时间对所制催化剂活性的影响也很大,如图 1(c) 和 (d) 所示.其影响规律类似于炭化温度及时间的影响.由图可见,制备该催化剂的最佳磺化温度及时间分别为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 及 15 h.综上所述,在上述最适制备条件下,所制催化剂 Cellulose- SO_3H 催化油酸与甲醇酯化反应的活性最高,油酸甲酯产率达 91% 以上.

2.2 催化剂的结构

图 2 为 Cellulose- SO_3H 催化剂的 FT-IR 谱.由图可见,纤维素经炭化后,其脂肪烃 C-H 振动峰 ($2950\sim 2850\text{ cm}^{-1}$) 大幅减弱,吡喃糖环的特征峰 ($1200\sim 1050\text{ cm}^{-1}$) 消失,羰基 C=O 的振动峰 ($1710\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) 和芳烃 C-H 振动峰 ($1610\sim 1580$

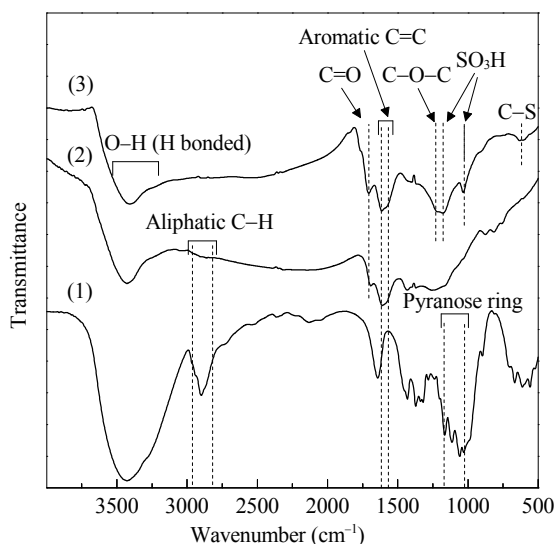


图 2 纤维素、炭化纤维素和 Cellulose- SO_3H 催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 2. FT-IR spectra of cellulose (1), carbonized cellulose (2), and the Cellulose- SO_3H catalyst (3).

cm^{-1}) 出现, O-H 的伸缩振动峰 (3430 cm^{-1}) 依然存在.这表明纤维素在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生不完全炭化.炭化产物经浓 H_2SO_4 磺化后,样品中出现 SO_3H 基团特征峰 (1030 和 1080 cm^{-1}).同时,羰基 C=O 的振动峰明显增强.这可能是由于炭化产物中 CH_2/CH_3 氧化成 COOH 基团所致.说明磺化使得炭化产物的碳骨架结构发生变化.

图 3 为炭化纤维素和 Cellulose- SO_3H 催化剂的 XRD 谱.可以看出,炭化纤维素和所制催化剂均在 $2\theta = 15^\circ\sim 35^\circ$ 处有一个较强且宽的馒头峰,在 $2\theta = 35^\circ\sim 50^\circ$ 处有一个较弱且宽的馒头峰.这表明该固体酸催化剂是由类似于石墨层面的多环芳烃以随机方式组成的无定形碳结构.另外,炭化产物经磺化后,其衍射峰 ($2\theta = 15^\circ\sim 35^\circ$) 变窄,并向高角度方向位移,说明磺化促使炭化产物进一步聚合.

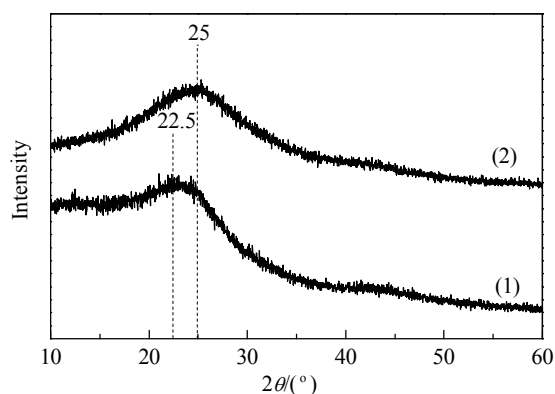


图 3 炭化纤维素和 Cellulose- SO_3H 催化剂的 XRD 谱
Fig. 3. XRD patterns of carbonized cellulose (1) and the Cellulose- SO_3H catalyst (2).

图 4 为炭化纤维素和 Cellulose- SO_3H 催化剂的 XPS 谱.由图 4(a) 可以看出,样品在 168 eV 处有较强的峰,且半峰宽为 2.1 eV ,表明该催化剂中 S 均以 $-\text{SO}_3\text{H}$ 形式存在.因此,通过测量 S 含量可计算催化剂中 SO_3H 含量.由图 4(b) 可以看出,磺化后的炭化产物中 COOH 基团含量大幅增加,与 FT-IR 结果一致.由元素分析测得,Cellulose- SO_3H 中 S 含量为 5.4% ,从而算得该催化剂中 SO_3H 基团密度约为 1.69 mmol/g ,高于相关文献值^[9-11,15].另外,采用酸碱反滴定法测得该催化剂中的总酸性基团含量 (COOH , OH 和 SO_3H 基团) 约为 1.82 mmol/g .可见,基于纤维素的 Cellulose- SO_3H 催化剂中酸性基团的含量较高.

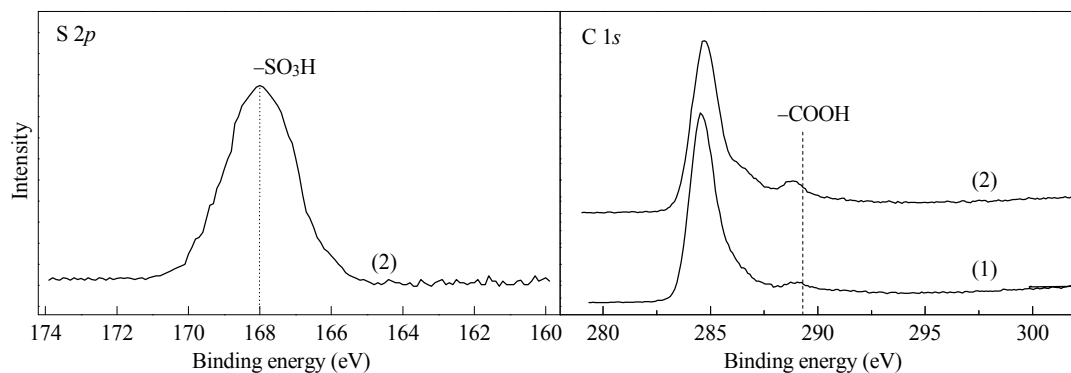
图 4 炭化纤维素和 Cellulose-SO₃H 催化剂的 XPS 谱

Fig. 4. XPS profiles of carbonized cellulose (1) and the Cellulose-SO₃H catalyst (2).

2.3 催化剂的活性

图 5 为 Cellulose-SO₃H 和几种常见的固体酸催化剂 (铌酸、离子交换树脂 Amberlyst-15、硫酸化氧化锆) 催化油酸与甲醇酯化反应的结果。可以看出, Cellulose-SO₃H 催化剂上油酸与甲醇酯化反应 4 h 时几乎达到平衡, 油酸甲酯收率约 95%; 而硫酸化氧化锆、Amberlyst-15 和铌酸上反应 6 h 时仍未达到平衡, 油酸甲酯收率分别约为 81%, 15% 和 5%。可见, Cellulose-SO₃H 催化剂的催化活性最高。另外, 铌酸是一种含酸性 OH 基团、非孔径的无机固体酸催化剂, 其在生成水的体系中酸性较低, 因而催化活性较低。另外, 副产物水也可能在铌酸的亲水性表面形成一层水膜, 阻碍相对疏水性的底物油酸与催化剂上酸性基团接触, 因而铌酸上酯化活性显著较低^[18]。离子交换树脂 Amberlyst-15 在含水体系中易

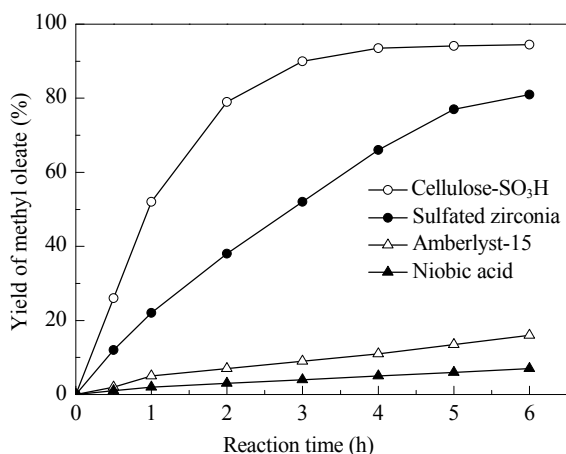


图 5 不同固体酸催化剂催化油酸与甲醇的酯化反应活性

Fig. 5. Esterification of oleic acid with methanol catalyzed by various solid acid catalysts. Reaction conditions: 10 mmol oleic acid, 100 mmol methanol, 0.14 g catalyst, 80 °C, 500 r/min, 6 h.

发生溶胀, 且随着反应时间的延长 SO₃H 基团发生明显脱落, 从而导致其稳定性及催化活性下降^[6,18]。相对而言, 硫酸化氧化锆催化剂可能对水的忍耐性较好, 因此反应产物收率相对较高。可见, Cellulose-SO₃H 催化剂对水有较强的耐受性。这与文献^[12]结果一致。

另外, 本文还考察了 Cellulose-SO₃H 催化剂上棕榈酸或硬脂酸与甲醇的酯化反应性能。结果表明, 反应 4 h 时, 棕榈酸甲酯或硬脂酸甲酯的收率均约为 95%。可见, Cellulose-SO₃H 能高效地催化高级脂肪酸与甲醇的酯化反应生成生物柴油。

2.4 催化剂催化高酸值废油脂转化生产生物柴油

以廉价的高酸值废油脂为原料生产生物柴油, 不仅降低了生产成本, 而且变废为宝, 因而具有重要经济价值和社会意义。另一方面, 固体酸催化剂不仅能同时催化高级脂肪酸的酯化反应和甘油三酯的转酯反应, 并且易分离重复利用, 环境友好。目前, 炭基固体酸催化剂用于高级脂肪酸与甲醇酯化反应生产生物柴油的报道日渐增多^[19], 而用于由高酸值废油脂生产生物柴油的报道相对较少^[8,20,21]。因此, 本文以含 27.8% 游离脂肪酸的废油脂为原料, 考察了反应条件对催化剂 Cellulose-SO₃H 上废油脂转化为生物柴油反应性能的影响, 结果示于图 6。

由图 6(a) 可以看出, 当醇/油摩尔比不超过 25 时, 反应 8 h 时, 脂肪酸甲酯收率随着甲醇浓度的增加而显著提高; 当醇/油摩尔比为 25~40 时, 脂肪酸甲酯含量随着甲醇浓度的增加而增幅减缓, 生物柴油收率约 90%。可见, 该反应适宜的醇/油摩尔比为 25。图 6(b) 表明, 该反应的最佳催化剂用量为 10% (基于废油脂的质量)。由图 6(c) 可见, 当反应温度低

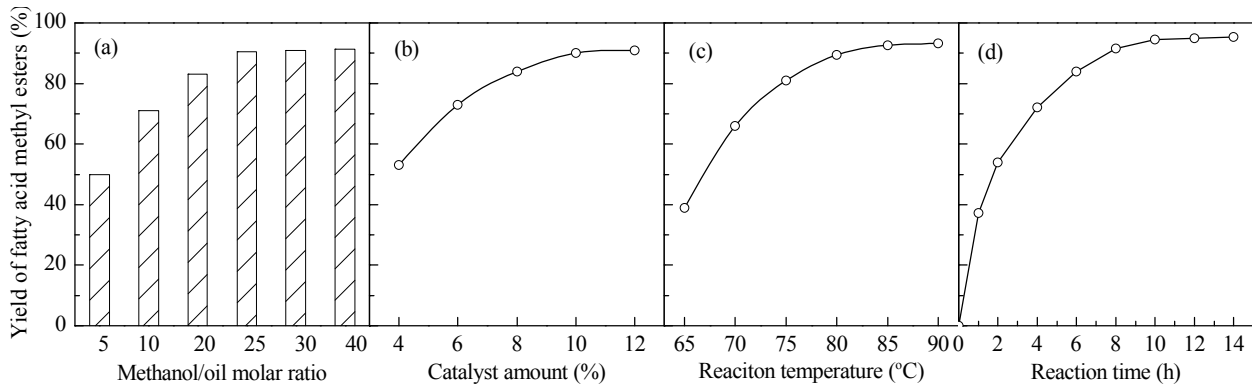


图 6 不同反应条件对 Cellulose-SO₃H 催化废油脂转化生产生物柴油的影响

Fig. 6. Effect of reaction parameters on biodiesel production from waste oils with Cellulose-SO₃H. (a) Effect of methanol/oil molar ratio (reaction conditions: catalyst amount 10%, 80 °C, 8 h); (b) Effect of catalyst amount based on the mass of waste oil (reaction conditions: methanol/oil molar ratio of 25, 80 °C, 8 h); (c) Effect of reaction temperature (reaction conditions: methanol/oil molar ratio of 25, 10% catalyst loading, 8 h); (d) Effect of reaction time (reaction conditions: methanol/oil molar ratio of 25, catalyst amount 10%, 80 °C).

于 85 °C 时, 脂肪酸甲酯的收率随温度的升高而显著升高, 至 85 °C 时产率可达 92%; 继续升高反应温度对生物柴油收率的影响甚微. 因此, 在 85 °C 反应为宜. 另外, 在上述最优的条件下, 反应 10 h 时基本达到平衡, 生物柴油收率约为 95%, 与基于纯葡萄糖的炭基固体酸催化剂接近^[8]; 但本文催化剂成本更低.

另外, 本文还考察了 Cellulose-SO₃H 和其它固体酸催化剂上废油脂转化生产生物柴油的反应结果 (图 7). 由图可见, 硫酸化氧化锆、Amberlyst-15 和铌酸催化剂上生物柴油的收率分别为 76%, 46% 和 18%, 均远低于 Cellulose-SO₃H (95%). 可以预测,

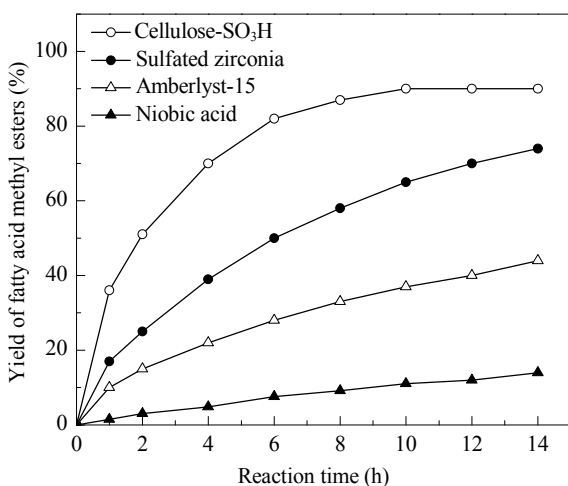


图 7 不同固体酸催化剂催化废油脂转化生产生物柴油

Fig. 7. Biodiesel production from waste oils with various solid acid catalysts. Reaction conditions: 5.0 g waste oils with high acid value, 5.54 g methanol, 0.5 g catalyst, 85 °C, 500 r/min, 14 h.

Cellulose-SO₃H 催化剂在废油脂转化生产生物柴油中具有较大的应用潜力.

2.5 催化剂的操作稳定性

催化剂较高的操作稳定性可使其反复利用的次数增加, 从而降低生物柴油的生产成本. 因此, 本文考察了 Cellulose-SO₃H 催化剂在转化废油脂为生物柴油反应中的操作稳定性. 结果发现, 该催化剂连续使用 30 批次 (每批次为 10 h), 其催化活性依然可保持其初始活性的 90% 以上, 表明该催化剂具有较高的操作稳定性.

3 结论

以廉价的纤维素为原料, 探讨了制备条件对所制催化剂性能的影响, 从而制得含高密度 SO₃H 基团、高催化活性的固体酸 Cellulose-SO₃H 催化剂. 该催化剂可高效地催化不同高级脂肪酸与甲醇的酯化反应合成脂肪酸甲酯, 且在高酸值废油脂转化反应 10 h 后, 生物柴油收率约为 95%, 表现出较大的应用潜力. 然而, Cellulose-SO₃H 催化转酯反应活性明显低于其酯化活性, 可能导致其高酸值废油脂转化反应的平衡时间较长, 从而影响生产生物柴油的效率. 因此, 为了进一步提高该转化效率, 本课题组计划将 Cellulose-SO₃H 与固体碱催化剂联合应用于高酸值废油脂转化生产生物柴油反应中.

参 考 文 献

- 1 Watanabe Y, Pinsirodom P, Nagao T, Kobayashi T, Nishida Y, Takagi Y, Shimada Y. *J Am Oil Chem Soc*, 2005, **82**: 825

- 2 Kose O, Tuter M, Aksoy H A. *Bioresour Technol*, 2002, **83**: 125
- 3 Veljkovic V B, Lakicevic S H, Stamenkovic O S, Todorovic Z B, Lazic M L. *Fuel*, 2006, **85**: 2671
- 4 Sharma Y C, Singh B, Korstad J. *Biofuel Bioprod Bior*, 2011, **5**: 69
- 5 Melero J A, Iglesias J, Morales G. *Green Chem*, 2009, **11**: 1285
- 6 Busca G. *Chem Rev*, 2007, **107**: 5366
- 7 Toda M, Takagaki A, Okamura M, Kondo J N, Hayashi S, Domen K, Hara M. *Nature*, 2005, **438**: 178
- 8 Lou W Y, Zong M H, Duan Z Q. *Bioresour Technol*, 2008, **99**: 8752
- 9 Zong M H, Duan Z Q, Lou W Y, Smith T J, Wu H. *Green Chem*, 2007, **9**: 434
- 10 乌日娜, 王同华, 修志龙, 郭峰, 潘艳秋, 银建中. 催化学报 (Wu R N, Wang T H, Xiu Zh L, Guo F, Pan Y Q, Yin J Zh. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1203
- 11 Mo X H, Lotero E, Lu C Q, Liu Y J, Goodwin J G. *Catal Lett*, 2008, **123**: 1
- 12 Suganuma S, Nakajima K, Kitano M, Yamaguchi D, Kato H, Hayashi S, Hara M. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 12787
- 13 赵冠鸿, 郑明远, 王爱琴, 张涛. 催化学报 (Zhao G H, Zheng M Y, Wang A Q, Zhang T. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 928
- 14 Hara M, Yoshida T, Takagaki A, Takata T, Kondo J N, Hayashi S, Domen K. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**: 2955
- 15 Okamura M, Takagaki A, Toda M, Kondo J N, Domen K, Tatsumi T, Hara M, Hayashi S. *Chem Mater*, 2006, **18**: 3039
- 16 Hara M. *Top Catal*, 2010, **53**: 805
- 17 Hara M. *Energy Environ Sci*, 2010, **3**: 601
- 18 Okuhara T. *Chem Rev*, 2002, **102**: 3641
- 19 Semwal S, Arora A K, Badoni R P, Tuli D K. *Bioresource Technol*, 2011, **102**: 2151
- 20 Shu Q, Nawaz Z, Gao J, Liao Y, Zhang Q, Wang D, Wang J. *Bioresource Technol*, 2010, **101**: 5374
- 21 舒庆, 张强, 高继贤, 王金福. 现代化工 (Shu Q, Zhang Q, Gao J X, Wang J F. *Modern Chem Ind*), 2009, **29**(8): 21