

文章编号: 0253-2409(2015)03-0309-06

减压蒸馏生物油与乙醇在 ZSM-5/MCM-41 上共催化裂化

李美惠¹, 马文超², 毕亚东¹, 陈冠益², 陈慧¹

(1. 天津理工大学, 天津 300384;

2. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 采用减压蒸馏生物油为原料, 与无水乙醇 2:3 (质量比) 混合, 在固定床中 ZSM-5/MCM-41 分子筛上共催化裂化, 考查了反应温度和质量空速 (WHSV) 对裂化产物的影响。对 ZSM-5/MCM-41 进行了 NH₃-TPD、BET、N₂ 吸附-脱附等表征, 对裂化气体产物通过气相色谱仪分析, 减压蒸馏生物油和精制生物油采用气相色谱-质谱联用仪进行定量分析。结果表明, 反应温度 500 °C、WHSV 3.75 h⁻¹ 为反应优化工况。此反应条件下, 精制生物油酸类物质从减压蒸馏生物油中的 25.6% 降至反应后的 0.1%, 效果显著, 且精制生物油产率为 46.8%, 气体产物中 CO₂ 和 CO 的浓度共 9.5%。

关键词: 生物油; ZSM-5/MCM-41; 共催化裂化; 精制

中图分类号: TK6 文献标识码: A

Catalytic co-cracking of reduced pressure distillation of bio-oil and ethanol over ZSM-5/MCM-41

LI Mei-hui¹, MA Wen-chao², BI Ya-dong¹, CHEN Guan-yi², CHEN Hui¹

(1. Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;

2. Tianjin University, School of Environmental Science and Engineering, Tianjin 300072, China)

Abstract: The reduced pressure distillation of bio-oil and the ethanol with the mixing ratio of 2:3 by weight were subjected to catalytic co-cracking over ZSM-5/MCM-41 molecular sieve in a fixed-bed reactor. The effects of reaction temperature and WHSV on cracking products were investigated. The catalyst is characterized by NH₃-TPD, BET, N₂ adsorption and desorption. The gaseous products were analyzed by gas chromatograph, and reduced pressure distillation of bio-oil and the upgraded bio-oil were quantified by gas chromatograph-mass spectrometry. It is found that the optimum conditions for the upgrading of bio-oil are 500 °C of the reaction temperature and 3.75 h⁻¹ of the WHSV, under which the acid substance in upgraded bio-oil is markedly reduced from 25.6% in reduced pressure distillation of bio-oil to 0.1% after upgrading. Meanwhile, the yield of upgraded bio-oil is 46.8%, and the concentration of CO₂ and CO in the gaseous products is 9.5%.

Key words: bio-oil; ZSM-5/MCM-41; catalytic co-cracking; upgrading

中国生物质资源丰富, 每年大约产生 7×10⁸ t 农林废弃物^[1], 清洁高效利用技术开发迫在眉睫。生物质通过热裂解技术在无氧与中温的条件下进行快速升温, 释放出可以冷凝的挥发分及不可冷凝气体, 再通过挥发分的冷凝制备粗生物油, 而不可冷凝气体可以进行下一步收集和使用^[2]。这种由固态生物质转化的液态生物油易运输、易存储、能量转化率高^[3,4], 但含氧量 (20% ~ 60%) 和含水率 (15% ~ 30%) 较高, 且热值低 (10 ~ 30 kJ/mol)、热稳定性差^[5-7], 限制了其高品位利用。针对生物油含水率高、部分有机物易与水共沸的特点, 有学者提出减压蒸馏将低沸点馏分与高沸点馏分分开, 水集中在低沸点馏分, 高沸点馏分可进一步通过催化裂化方法进行精制。催化裂化作为生物油主要的精制方法,

通过催化剂将生物油的氧元素以 CO、CO₂ 和 H₂O 的形式脱除, 从而显著降低生物油的含氧量和黏度, 同时提高热值和稳定性, 使生物油转变为高品位液体燃料^[8]。常用的典型催化剂为择型性较好的分子筛, 如 HZSM-5^[9]。但微孔分子筛由于孔径较小, 一方面, 分子扩散阻力大; 另一方面, 在孔道内形成的大分子不能快速逸出, 常导致副反应发生, 易结焦失活^[10]。有序介孔材料 (MCM-41、MCM-48、SBA-15 分子筛等) 虽具有较大孔径, 但其孔壁为非晶态, 且酸性较小, 致使其水热稳定性差, 应用受到限制^[11]。因此, 目前的研究热点转化为采用微介孔多级孔道结构的复合分子筛来克服以上问题, 并获得更高的催化活性和抗积炭性能^[12]。

针对生物油有较强酸性和较高的含氧量、不饱

收稿日期: 2014-08-22; 修回日期: 2014-11-09。

基金项目: 国家自然科学基金 (51036006, 51306131)。

联系作者: 马文超, 博士, Tel: 18602272358, E-mail: mawc916@tju.edu.cn。

和度的问题,一些学者引入有效氢碳比 $(H/C)_{\text{eff}}$ ^[13]的概念来评估生物油中含氧量和不饱和度对催化剂寿命的影响,即 $(H/C)_{\text{eff}} = (H - 2O - 3N - 2S)/C$ 。Mentzel 等^[14]的研究发现,粗制生物油的 $(H/C)_{\text{eff}}$ 很低,催化剂易在裂化反应中失活,而加入相对较高 $(H/C)_{\text{eff}}$ 的化合物可以提高反应的稳定性。Chen 等^[15]的研究发现,加入 $(H/C)_{\text{eff}}$ 较高的餐饮废油与生物质共热解会显著提高生物油的产率和性能,比起玉米芯单独热解,玉米芯和餐饮废油共热解有更高的液体收率和更少的焦炭。醇类不仅具有相对较高的 $(H/C)_{\text{eff}}$,还有良好的稳定性和溶解性,是一种较理想的共裂化溶剂,通过上式计算乙醇的 $(H/C)_{\text{eff}}$ 为 2.00。Wang 等^[16]研究了乙醇和生物油酮类模化物共裂化,发现乙醇有助于提高共裂化反应整体脱氧效率和抑制副反应的发生。

研究采用催化裂化思路,以减压蒸馏后生物油的高沸点馏分为研究对象,与乙醇共裂化,考查较优反应温度和质量空速(WHSV)对裂化产物的影响,寻找反应优化工况。

1 实验部分

1.1 生物油的制备

实验选取的稻壳生物油由天津大学环境学院生物能源研究中心制备,反应温度 550 °C,反应装置与工艺参见本课题组之前所做工作^[17]。将粗制生物油进行减压蒸馏,减压脱水需根据水的沸点随压力的变化来确定操作温度,减压后系统压力为 0.005 MPa,水在此压力下的沸点为 35.5 °C。待无大量馏分流出后停止减压蒸馏,称量低沸点馏分质量为粗制生物油的 44.26% (质量分数,下同),馏分呈淡黄色,为水和生物油低沸点有机物的混合物,有刺激性气味;残余物为高沸点馏分,占 55.74%,呈深褐色,有强烈刺激性气味。实验采用减压蒸馏后的生物油高沸点馏分:无水乙醇=2:3 (质量比),即 40% 生物油和 60% 无水乙醇混合为共裂化反应物。

1.2 催化剂的表征

程序升温脱附(NH₃-TPD)在多用吸附仪上进行。称取 150 mg 40~80 目 ZSM-5/MCM-41,在 N₂ 气氛中程序升温至 550 °C 保持 30 min。降至室温后通入 NH₃,并以 7.5 °C/min 进行程序升温脱附到 520 °C, TCD 检测器。

ZSM-5/MCM-41 的比表面积(BET)和孔结构的测定采用美国 Quantachrome AUTOSORB-1C 型全自动物理化学吸附分析仪,(77 K N₂ 吸附),根据脱

附曲线用 BET 方法和 DFT 方法分别计算得到比表面积和孔径。

1.3 原料及产物分析

生物油的元素分析采用 Elementar Vario Micro cube 型元素分析仪进行测定。

实验得到气体产物通过气相色谱仪 Agilent 7890A, Agilent PQ+5A 填充柱进行定量分析。减压蒸馏脱水后生物油和液体产物精制生物油采用气相色谱-质谱联用仪(岛津 GCMS-QP2010SE)进行定性分析与面积归一法定量分析。

1.4 催化剂的评价

使用的催化剂为 ZSM-5/MCM-41 微-介孔复合分子筛(Si/Al=50), ZSM-5/MCM-41 催化剂在反应前以 2 °C/min 的速率升至 550 °C 活化 5 h,并筛分至 40~80 目。

实验采用固定床反应器(示意图见图 1), 填充催化剂到内径为 10 mm 不锈钢反应管内,用不锈钢衬管和石英棉支撑,减压蒸馏脱水后生物油和乙醇混合反应物通过蠕动泵以 0.147 mL/min 输送给料与载气 N₂ 一起进入反应器中, N₂ 流量为 80 mL/min。反应混合物与催化剂在固定床内高温常压下进行催化裂化,裂化气经冷凝器后分为可冷凝组分和不可冷凝组分,可冷凝组分在冰水浴下冷凝收集,不可凝气体经气袋收集。单次工况运行 1 h,研究反应温度为 450、475、500、525 及 550 °C; 反应的质量空速为 1.5、1.875、2.5、3.75 及 7.5 h⁻¹。

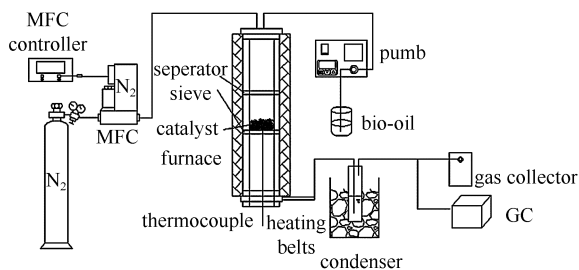


图 1 固定床实验反应系统示意图

Figure 1 Fixed-bed experimental reaction system

2 结果与讨论

2.1 ZSM-5/MCM-41 表征

2.1.1 程序升温脱附(NH₃-TPD)

图 2 为反应前 ZSM-5/MCM-41 催化剂的 NH₃-TPD 谱图, NH₃ 脱附峰温度和峰积分面积分别代表酸位强度与酸位量。由图 2 可知,在 ZSM-5/MCM-41 的 NH₃-TPD 谱图中,90.8 °C 有一个明显的脱附峰,这表明 ZSM-5/MCM-41 在弱酸区有较强的酸

性中心,但在强酸区没有明显的酸性中心。对ZSM-5/MCM-41的 NH_3 -TPD谱图进行积分计算可知总酸量是0.35 mmol/g。

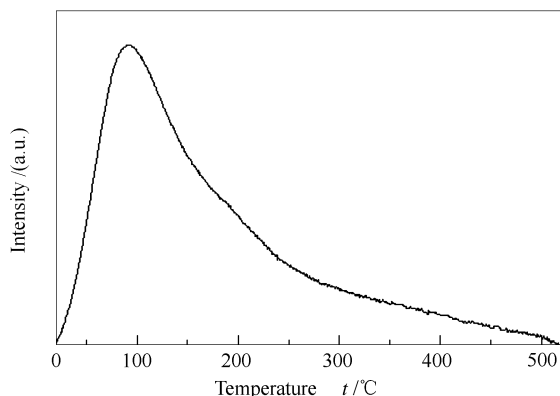


图2 ZSM-5/MCM-41 催化剂的 NH_3 -TPD谱图
Figure 2 NH_3 -TPD profiles for ZSM-5/MCM-41 catalyst

2.1.2 比表面积和孔结构的测定

根据等温下 N_2 在分子筛表面上的吸附量随压力变化的特征,可以得出分子筛的吸脱附等温线见

图3,并可得出孔径分布和孔容,考察孔结构。通过BET方程计算样品比表面积,采用等温线的脱附分支用DFT方法计算孔径分布曲线和孔容,其表征结果见表1。由表1可知,ZSM-5/MCM-41有较大的比表面积 $507.184 \text{ m}^2/\text{g}$ 和较大孔径4 nm及较大孔容 $0.5599 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

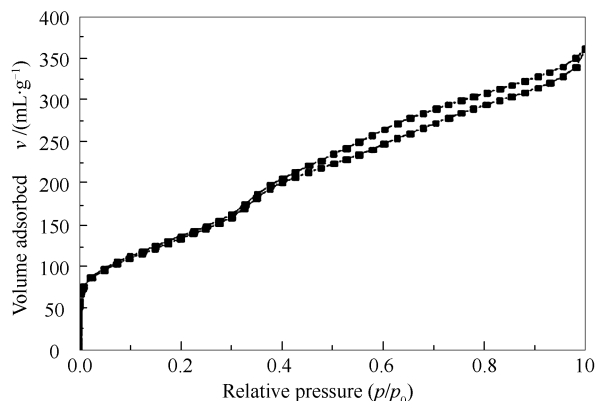


图3 ZSM-5/MCM-41 催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线
Figure 3 N_2 adsorption-desorption curve for ZSM-5/MCM-41 catalyst

表1 ZSM-5/MCM-41 的BET和 N_2 吸附-脱附测定

Table 1 BET and N_2 adsorption-desorption results for ZSM-5/MCM-41

Sample	BET surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size d/nm	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
ZSM-5/MCM-41	507.184	4	0.5599

2.2 生物油的化学组成

生物油的化学组成非常复杂,除了含有15%~30%的水分外^[18],还有近300种的酮、酯、醇、酸、

醛、醚、酚、糖等^[19]有机化合物。表2为粗生物油和减压蒸馏后生物油高沸点馏分的元素分析结果,其 $(\text{H}/\text{C})_{\text{eff}}$ 均较低,分别是0.02和0.35。

表2 生物油的元素分析

Table 2 Elemental analysis of bio-oil

Sample	Ultimate analysis $w/\%$					$(\text{H}/\text{C})_{\text{eff}}$
	C	H	O ^a	N	S	
Rice husk bio-oil	41.21	5.97	45.91	0.78	0.12	0.02
Distilled bio-oil	57.55	6.35	33.74	2.13	0.23	0.35

^a: by difference

表3为粗生物油经减压蒸馏后的主要有机组分。由表3可知,该生物油含有机酸多达25.6%,生物油中的羧酸基团会引起生物油的进一步反应,从而降低其稳定性^[20],且较高的酸含量会对设备造成严重腐蚀;酮类35.4%,酚类11.9%,糖类物质10.0%,令生物油的稳定性较差及黏度较大。

2.3 反应温度对生物油精制的影响

表4、表5和表6分别为WHSV为 3.75 h^{-1} 时,不同反应温度下,气、液、固产物的分布情况。由表4可知,积炭率随反应温度的升高呈增大趋势。在

热裂化过程中,高温增强了酸对分子间的交联反应的催化效果,从而提高了积炭量^[21]。精制生物油产率随反应温度的升高而呈下降趋势,这可能是随着反应程度的增强,分子间脱水和分子内脱水程度也明显增强^[6],逐渐产生的水抑制了反应向脱水方向进行,导致精制生物油产率的降低。

将精制生物油按照酮、酯、醇、醚、烷烃、芳香烃、酚、酸、醛和含N、S物质进行归类分析,组成见表5。由表5可知,在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,精制生物油中仍含3.7%的有机酸,而反应温度升至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时有机酸含量降

至0.1%,这是由于较低温度下催化剂的催化裂化能力较弱,同时反应物酸类物质活性也较低,难以完全反应转化。相比于减压蒸馏脱水生物油25.6%酸含量,催化裂化后精制生物油中的酸含量已显著下降。

表3 减压蒸馏生物油的主要化学组分

Table 3 Relative proportions of the main compounds in reduced pressure distillation of bio-oil

Main component	Relative proportions w/%
Ketones	35.4
Esters	6.9
Alcohols	1.2
Ethers	1.5
Alkanes	0.2
Aromatics	-
Phenols	11.9
Acids	25.6
Aldehydes	3.0
Sugar	10.0
N and S	4.3

表4 不同反应温度下的固液气收率

Table 4 Products yield of char, oil, gas at different reaction temperatures

Composition	Yield w/%				
	450 °C	475 °C	500 °C	525 °C	550 °C
Char	8.9	12.7	13.5	16.0	16.2
Oil	59.0	47.8	46.8	38.9	39.7
Gas	32.1	39.5	39.7	45.1	44.1

表5 不同反应温度下的精制生物油组成

Table 5 Upgrading bio-oil composition from different reaction temperatures

Composition	Content w/%				
	450 °C	475 °C	500 °C	525 °C	550 °C
Ketones	32.9	58.3	32.7	54.4	47.0
Esters	5.2	1.4	11.7	0.5	-
Alcohols	26	9.6	0.4	1.5	1.8
Ethers	11.6	11.6	8.6	6.3	4.8
Alkanes	0.9	0.2	0.3	0.5	0.9
Aromatics	0.2	0.2	4.6	-	0.2
Phenols	16.5	14.5	37.4	32.7	41.1
Acids	3.7	0.4	0.1	-	0.2
Aldehydes	0.1	0.2	1.1	-	-
N and S	2.4	3.5	3.2	3.3	4

当反应温度 500 °C 时,不仅精制生物油中酸类物质绝大部分已转化,且含有 4.6% 芳香烃。从精制生物油总体成分分布来看,酮类物质所占比例较减压蒸馏后生物油中 35.4% 的酮类物质,已有明显

上升。这可能是由于在弱酸性催化剂上,羧酸类物质发生酮基化作用生成酮类^[22]。反应后醇类、醚类的增加可能是由于裂化过程中发生的羟醛缩合^[6,23],这说明在较高反应温度下发生了剧烈缩合等反应生成新的结构复杂的酮类,且酚类支链的一些活泼官能团也发生了反应,使酚类种类增加较多。

表6 不同反应温度时生物油与乙醇共裂化气体产物组成

Table 6 Gas composition of bio-oil and ethanol co-cracking at different reaction temperatures

Composition	Content w/%				
	450 °C	475 °C	500 °C	525 °C	550 °C
CH ₄	6.7	1.8	2.6	3.8	4.7
CO	5.5	5.4	7.4	7.3	8
CO ₂	3	3.1	6.1	3.7	3.7
C ₂ H ₆	61.5	74.4	69.8	67.3	65.6
C ₂ H ₄	10.9	9.1	6.5	9.1	8.2
C ₃ H ₈	9.9	3.2	3.7	3.4	3.5
C ₃ H ₆	1.4	2.7	3.6	5.1	6.0
C ₄ H ₁₀	1	0.1	0.3	0.3	0.3

当 WHSV 为 3.75 h⁻¹ 时,生物油与乙醇催化共裂化气体产物随反应温度的变化见表 6。由表 6 可知,随反应温度升高,CH₄ 和 C₂H₄ 浓度呈先下降再升高的趋势,CO₂ 与 CO 浓度均先升高再下降。反应温度为 450、500、550 °C 时,CH₄ 浓度分别为 6.7%、2.6% 和 4.7%,C₂H₄ 浓度分别为 10.9%、6.5% 和 8.2%,CO₂ 与 CO 浓度和分别为 8.5%、13.5% 和 11.7%。反应生成的气体中含较高浓度的 CO_x 说明裂化过程中发生了高效的脱羰基和脱羧基作用^[6],而较高浓度的 C₂H₄ 说明催化剂表面的芳构化反应强度较低,使烯烃中间体被释放而不能继续参与反应形成液体烃类,这也被其他研究者所证实^[24]。在裂化精制过程中,小分子含氧化合物通过脱氧变成碳氢基团碎片,然后碎片发生链增长,裂化气中的 CH₄ 与 C₂H₄ 含量越高,说明碳氢碎片结合生成 C₅ 以上的液体烃类的能力就越差^[25]。所以,从精制生物油和气体产物分布来看,500 °C 为较适宜反应温度。

2.4 质量空速 (WHSV) 对生物油精制效果的影响

反应温度为 500 °C 时,不同 WHSV 下精制生物油收率及积炭率见表 7。由表 7 可知,WHVS 为 3.75 h⁻¹ 时有较高积炭率为 16.5%,相比于其他 WHSV 工况较高。精制生物油产率随 WHSV 的增大而逐渐上升,WHVS 为 1.5、1.875、2.5、3.75、7.5 h⁻¹ 时,精制生物油液收率分别为 32.1%、

38.0%、40.8%、46.8%和55.6%。表8为不同WHSV时精制生物油组成,由表8中精制生物油中酯类物质含量上看,酯类含量从WHSV为7.5 h⁻¹时的14.8%,降至1.5 h⁻¹时的2.4%,反映了酯化反应程度的减弱,推测反应随着时间的延长而产生较多水分,一方面,酯类可能会发生水解;另一方面,产生的水抑制了反应向正方向进行,使精制生物油产率降低。

表7 不同WHSV下的固液气收率

Table 7 Products yield of char, oil, gas at different WHSV ($t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Composition	Yield w/%				
	1.5*	1.875*	2.5*	3.75*	7.5*
Char	5.8	8.0	7.3	16.5	7.0
Oil	32.1	38.0	40.8	46.8	55.6
Gas	62.1	54.0	51.9	36.7	37.4

*: WHSV /h⁻¹

表8 不同WHSV下的精制生物油组成

Table 8 Upgraded bio-oil composition at different WHSV ($t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Composition	Content w/%				
	1.5*	1.875*	2.5*	3.75*	7.5*
Ketones	32.9	32.5	43.7	32.7	31.6
Esters	2.4	3.3	2.6	11.7	14.8
Alcohols	0.3	0.5	0.2	0.4	7.5
Ethers	8.3	6.6	4.6	8.6	9.0
Alkanes	-	1.3	0.3	0.3	0.4
Aromatics	0.6	0.1	-	4.6	1.3
Phenols	52.5	53.5	46.1	37.3	32.1
Acids	0.1	0.1	0.1	0.1	1.7
Aldehydes	-	0.3	0.3	1.1	0.1
N and S	2.5	1.8	2.2	3.2	1.3

*: WHSV /h⁻¹

由表8还可知,当WHSV为7.5 h⁻¹时,醇和酸含量均较高,分别为7.5%和1.7%,这可能是由于较高WHSV下,部分反应物没能充分参与反应。当WHSV为3.75 h⁻¹时,反应产物中含4.6%芳香烃,且酸含量降至0.1%,此后再降低WHSV所得精制生物油中醇含量均在0.5%以下,酸含量仍保持0.1%,说明绝大部分反应物已参与反应。当WHSV为1.5、1.875 h⁻¹时,精制生物油组分已无太大变化。相较于WHSV为2.5、3.75 h⁻¹时的精制生

物油组分分析,后者拥有更多的酯含量,这在一定程度上增加了产物的稳定性,所以3.75 h⁻¹为较优WHSV。

选取较适宜反应温度500 °C,不同WHSV气体产物组成见表9。从总的气体产物分布来看,反应温度500 °C、WHSV 1.5 h⁻¹时,收集气体中CO_x占13.1%,C₂H₄和CH₄浓度分别为14.8%和5.2%。C₂H₆、C₃H₈和C₄H₁₀均为饱和烃,可能来自于烯烃等中间体转化为不饱和度较高的芳香烃的芳构化过程。反应生成气体中的CO_x的较高浓度有利于更多的氢元素保留在液体产物中,从而提高产物的品质。随着WHSV的增大,裂化气中CO_x浓度也逐渐降低,这说明脱羧基和脱羰基等脱氧过程受到抑制,在相应液体产物中也有较多含氧化合物的存在。

表9 不同WHSV下的生物油与乙醇共裂化气体产物组成

Table 9 Gas composition for co-cracking of bio-oil and ethanol at different WHSV ($t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Composition	Content w/%				
	1.5*	1.875*	2.5*	3.75*	7.5*
CH ₄	5.2	3.8	2.6	2.6	2.4
CO	8.5	7.1	5.7	6.4	6.5
CO ₂	4.6	4.0	3.2	3.1	3.0
C ₂ H ₆	44.7	55.8	68.6	74.0	75.0
C ₂ H ₄	14.8	11.7	8.0	6.5	7.6
C ₃ H ₈	2.1	2.2	2.6	3.7	3.7
C ₃ H ₆	14.5	12.4	8.0	3.6	1.9
C ₄ H ₁₀	5.6	3.1	1.3	0.3	-

*: WHSV /h⁻¹

3 结论

研究对ZSM-5/MCM-41进行了NH₃-TPD、BET、N₂吸附-脱附等表征,并在固定床上考察了经减压蒸馏脱水后的稻壳生物油与乙醇的共催化裂化特性。研究发现,较高的反应温度550 °C虽然使得原料油脱氧程度较高,但相比500 °C的脱氧效果优势并不明显。反应温度500 °C、WHSV 3.75 h⁻¹时,精制生物油中有11.7%酯类物质和4.6%芳香烃,酸类物质从减压蒸馏脱水后生物油中的25.6%降至0.1%,效果显著,且精制生物油产率为46.8%,但气体产物中CO₂和CO的浓度共9.5%,略低于WHSV 1.5 h⁻¹时CO₂和CO的浓度和13.1%。

参考文献

[1] 杨中志. 木屑加压液化与液体产物分级制备燃料油过程研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.

(YANG Zhong-zhi. Liquefaction of sawdust and separation processing of liquefied products for the production of bio-fuels[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2013.)

- [2] 李美莲, 柏雪源, 李永军, 高晓凤. 生物质热解气中固体颗粒的分离方法综述[J]. 生物质化学工程, 2012, **46**(3): 49-55.
(LI Mei-lian, BAI Xue-yuan, LI Yong-jun, GAO Xiao-feng. The separation methods of solid particles in biomass pyrolysis gas[J]. Biomass Chem Eng, 2012, **46**(3): 49-55.)
- [3] 黄晓露. 木质素模型化合物热解的微观机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
(HUANG Xiao-lu. Studies of molecular level pyrolysis mechanism of lignin model compounds[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.)
- [4] ZHOU L Y, YANG H M, WU H, WANG M, CHENG D Q. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior[J]. Fuel Process Technol, 2013, **106**(2): 385-391.
- [5] 姜小祥, Naoko Ellis, 仲兆平. 生物油/生物柴油乳化燃料的制备及性质分析[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2010, **40**(4): 789-793.
(JIANG Xiao-xiang, Naoko Ellis, ZHONG Zhao-ping. Preparing emulsion of bio-oil/bio-diesel and properties analysis[J]. J Southeast Univ (Nat Sci Ed), 2010, **40**(4): 789-793.)
- [6] 王树荣, 蔡勤杰, 王相宇, 张力, 王誉蓉, 骆仲决. 生物油酸酐类模化物与乙醇在 HZSM-5 上共裂化制备生物汽油[J]. 催化学报, 2014, **35**(5): 709-722.
(WANG Shu-rong, CAI Qin-jie, WANG Xiang-yu, ZHANG Li, WANG Yu-rong, LUO Zhong-yang. Biogasoline production by co-cracking of model compound mixture of bio-oil and ethanol over HZSM-5[J]. Chin J Catal, 2014, **35**(5): 709-722.)
- [7] 朱锡锋. 生物质热解液化技术研究与发展趋势[J]. 新能源进展, 2013, **1**(1): 32-37.
(ZHU Xi-feng. Research development of biomass fast pyrolysis[J]. Adv New Renew Energy, 2013, **1**(1): 32-37.)
- [8] 马文超, 陈娇娇, 王铁军, 陈冠益, 马隆龙, 张琦. 生物油模型化合物催化裂解机理[J]. 农业工程学报, 2013, **29**(9): 207-213.
(MA Wen-chao, CHEN Jiao-jiao, WANG Tie-jun, CHEN Guan-yi, MA Long-long, ZHANG Qi. Catalytic cracking mechanism of bio-oil model compounds[J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2013, **29**(9): 207-213.)
- [9] 陈娇娇, 陈冠益, 马文超, 马隆龙, 王铁军, 张琦, 吕微. 生物油模型化合物催化裂化制备芳香烃的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(2): 183-188.
(CHEN Jiao-jiao, CHEN Guan-yi, MA Wen-chao, MA Long-long, WANG Tie-jun, ZHANG Qi, LÜ Wei. Experimental study of aromatics production from catalytic cracking of bio-oil model compounds[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(2): 183-188.)
- [10] 马燕辉, 赵会玲, 唐圣杰, 胡军, 刘洪来. 微孔/介孔复合分子筛的合成及其对 CO₂ 的吸附性能[J]. 物理化学学报, 2011, **27**(3): 689-696.
(MA Yan-hui, ZHAO Hui-ling, TANG Sheng-jie, LIU Hong-lai. Synthesis of micro/mesoporous composites and their application as CO₂ adsorbents[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2011, **27**(3): 689-696.)
- [11] 赵彬, 王向宇. 用于氧化反应的改性介孔分子筛 MCM-41 研究进展[J]. 工业催化, 2013, **21**(1): 1-5.
(ZHAO Bin, WANG Xiang-yu. Advances in modification of mesoporous molecular sieve MCM-41 for oxidation reaction[J]. Ind Catal, 2013, **21**(1): 1-5.)
- [12] 韩伟, 贾玉心, 熊国兴, 杨维慎. 介孔-微孔复合材料的水热稳定性及其催化裂化性能[J]. 催化学报, 2011, **32**(3): 418-427.
(HAN Wei, JIA Yu-xin, XIONG Guo-xing, YANG Wei-shen. Hydrothermal stability of meso-microporous composites and their catalytic cracking performance[J]. Chin J Catal, 2011, **32**(3): 418-427.)
- [13] MORTENSEN P M, GRUNWALDT J D, JENSEN P A, KNUDSEN K G, JENSEN A D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, **407**(1): 1-19.
- [14] MENTZEL U V, HOLM M S. Utilization of biomass; Conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, **396**(1): 59-67.
- [15] CHEN G Y, LIU C, MA W C, ZHANG X X, LI Y B, YAN B B, ZHOU W H. Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed[J]. Bioresour Technol, 2014, **166**(8): 500-507.
- [16] WANG S R, CAI Q J, WANG X Y, GUO Z G, LUO Z Y. Bio-gasoline production from co-cracking of hydroxypropanone and ethanol[J]. Fuel Process Technol, 2013, **111**(7): 86-93.
- [17] 王娜. 生物质热解炭, 气, 油联产实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
(WANG Na. The experimental study on production of charcoal, bio-gas and bio-oil from biomass pyrolysis[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.)
- [18] CHATTANATHAN A S, ADHIKARI S, ABDOLMOUMINE N. A review on current status of hydrogen production from bio-oil[J]. Renew Sust Energy Rev, 2012, **16**(5): 2366-2372.
- [19] ABU BAKAR M S, TITIOYE J O. Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2013, **103**(9): 362-368.
- [20] WANG S R, GUO Z G, CAI Q J, GUO L. Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production[J]. Biomass Bioenergy, 2012, **45**(10): 138-143.
- [21] 王树荣, 廖艳芬, 刘倩, 骆仲决, 岑可法. 酸洗预处理对纤维素热裂解的影响研究[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(2): 179-183.
(WANG Shu-rong, LIAO Yan-fen, LIU Qian, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa. Experimental study of the influence of acid wash on cellulose pyrolysis[J]. J Fuel Chem Technol, 2006, **34**(2): 179-183.)
- [22] GLINSKI M, KIJENSKI J, JAKUBOWSKI A. Ketones from monocarboxylic acids: Catalytic ketonization over oxidesystems[J]. Appl Catal A: Gen, 1995, **128**(2): 209-217.
- [23] CRUZ-CABEZA A J, ESQUIVEL D, JIMENEZ-SANCHIDRIAN C, ROMERO-SALGUERO F J. Metal-exchanged β zeolites as catalysts for the conversion of acetone to hydrocarbons[J]. Materials, 2012, **5**(1): 121-134.
- [24] WANG S R, CAI Q J, WANG X Y, ZHANG L, WANG Y R, LUO Z Y. Biogasoline production from the Co-cracking of the distilled fraction of bio-oil and ethanol[J]. Energy Fuels, 2013, **28**(1): 115-122.
- [25] 郭祚刚. 基于分子蒸馏技术的生物油分级品位提升研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
(GUO Zuo-gang. Bio-oil multiple upgrading research based on molecular distillation technology[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.)