

SAPO-11 的绿色制备及在棕榈油催化加氢制备生物航煤方面的应用

刘思阳 白依凡 李 伟*

(元素有机重点实验室, 新能源材料化学重点实验室(教育部),
南开大学化学学院, 化学科学与工程协同创新中心(天津), 天津 300071)

摘要: 通过加入晶种的方法降低在合成 SAPO-11 分子筛过程中有机胺类模板剂的含量从而减少对环境的污染。通过调节晶种及模板剂的含量, 得到加入 4% 晶种、模板剂与 Al_2O_3 物质的量比值($n_{\text{template}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)为 0.6 的条件下得到的晶体的形貌、结晶度等最好。分子筛负载 Ni-Mo 金属合成催化剂, 以棕榈油加氢脱氧产物(HDO)为原料, 在 623 K 下测得对生物航煤的选择性为 66.1%, 转化率为 79.8%。

关键词: SAPO-11; 晶种法; 生物航空煤油; 加氢异构化

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)11-2051-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.242

Green Preparation of SAPO-11 and Application in the Production of Bio-aviation Fuel by Catalytic Hydrogenation of Palm Oil

LIU Si-Yang BAI Yi-Fan LI Wei*

(State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry
(Ministry of Education), College of Chemistry, Collaborative Innovation Center of Chemical Science
and Engineering (Tianjin), Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: SAPO-11 molecular sieves were synthesized by adding seed crystals to reduce the amount of organic amine template. The morphology of crystal and the degree of crystallinity were the best by adding 4% crystal seed and the ratio of template to Al_2O_3 ($n_{\text{template}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) of 0.6 when other technological conditions remained unchanged. Using castor oil hydrodeoxygenated production (HDO) as raw material, the selectivity of the catalyst at 623 K was 66.1% and the conversion rate was 79.8%.

Keywords: SAPO-11; seed method; bio-aviation fuel; hydroisomerization

0 引言

随着现代社会的发展和进步, 能源的紧缺与环境的严重污染成为全世界密切关注的问题。现有的能源主要分为可再生能源和不可再生能源。常见的石油能源等是化石能源, 由古代生物体沉积得到的,

是不可再生能源。历史上 3 次能源危机的爆发都造成了全球经济的衰退。而目前, 地球上的能源储量预测只能维持几十年的开采^[1]。因此, 寻找和开发新的可再生能源成为科研人员急需解决的问题。常见的新能源有太阳能、风能、核能、生物质能等。其中, 生物质能因其原料广泛、廉价易得、环境友好、排放低,

收稿日期: 2019-07-24。收修改稿日期: 2019-10-08。

国家自然科学基金(No.21878162, 21603107)、天津市科技计划项目(No.16YFZCGX00020)、教育部基本科研基金(No.IRT-13R30, 113016A)和 111 工程研究基金(No.B12015)资助。

*通信联系人。E-mail: weilin@nankai.edu.cn

得到研究人员的广泛关注。燃烧化石能源产生的能量用于推动国家工业发展、满足交通运输等日常需求。在交通运输中,航空运输所占的比重越来越高。由于航空燃料燃烧产生的 CO_2 气体直接排放和平流层中所造成的温室效应的危害远大于其他行业^[2]。为了应对和解决这一难题,科研人员研究和制备了生物航空燃料。生物航空煤油是指将动植物油作为原料,通过一系列的精加工制备得到航空煤油。生物航空燃料是含有不同组分的烃类混合物,主要是由烷烃、环烷烃和芳香烃组成^[3],具有低温流动性、热稳定性、燃烧性等良好的性能^[4]。与传统的航空燃料相比,生物航空燃料具有可再生性,可以大大减少温室气体的排放,减少大气污染。

现在较为成熟的生物航空煤油的合成方法使用的原料主要是植物油,如蓖麻油、棕榈油、椰子油等,还有动物油、藻类油等。植物油是由甘油三酯、长链碳(C16~C18)脂肪酸组成,通过一系列加氢反应可以得到直链烃和异构化的烃类(C8~C15),符合航空燃料的国际标准^[5]。植物油作为可再生和可持续生物质而受到广泛关注。生物航空燃料的开发技术主要包括生物质气化技术、费托合成技术、加氢处理技术等^[6]。常用的生物航空煤油的制备方法主要有一步法和两步法。一步法制备生物航煤,即在反应器中使用催化剂对原料油品同时进行加氢饱和、脱氧元素、碳链的裂化和异构化的过程。Verma 等^[7]以麻风树油为原料,通过调节分子筛的结晶度、酸度和多孔性,采用一步法成功合成出了生物航空煤油组分。但从他们的反应结果可以看出,原料油的转化率、催化剂的稳定性和产品油的选择性还有很多不足。Cheng 等^[8]以大豆油为原料,HY 沸石负载 Ni-Mo 金属为催化剂,制备生物航空煤油。由于大豆油为可食用油,这个方法不适合大规模的工业化生产。从这些实验中可以看出,一步法合成的优势在于步骤简单,成本较低。但是,一步法得到的生物航空煤油的收率较低,催化剂的稳定性也存在问题。两步法制备生物航空煤油主要是经历两段加氢过程。第一步是加氢脱氧反应,通过氢化饱和、去氧、脱羰基化和脱羧等反应,将植物油转变为烷烃。实验过程中,这一步基本实现氧原子的去除和 C-C 键的饱和。第二步是加氢裂化和异构化,对第一步得到的直链烷烃进一步裂化并异构化,即可以获得航空煤油范围(C9~C16)的烷烃。2003 年,芬兰 Neste 公司最先提出了通过加氢脱氧和异构化将脂肪酸制备成生物柴油的方法^[9]。

最具代表性的两段加氢方法是美国 UPO 公司的生物航空燃料的可再生喷气燃料工艺^[9]。从这些实验结果可以看出,两步法制备出的生物航空煤油转化率和收率较高,催化剂的稳定性较好。但是相比之下,两步法的工艺更为复杂,设备成本较高。目前,加氢脱氧和加氢异构化裂化反应都是被广为研究的催化反应,但是对于选择性生产航空煤油组分烷烃产物的研究还正处于起步阶段。

利用两步法合成生物航空煤油时,最主要的是第二步,HDO 产物的加氢裂化和异构化。在这一过程中,催化剂发挥重要作用,决定了最终产品的性能。SAPO-11 分子筛被广泛应用于该反应的催化剂载体。SAPO-11 分子筛具有 AEL 结构,一维十元环孔道和弱酸性,这使得 SAPO-11 分子筛表现出优异的异构化催化性能^[10]。近年来,SAPO-11 分子筛作为一种重要的非均相催化剂载体,在各种反应中得到广泛应用,如正构烷烃异构化、植物油加氢脱氧、润滑剂脱蜡等反应。SAPO-11 分子筛的合成方法主要有水热合成法、微波合成法、干凝胶法和固相合成法等。其中最常使用的水热合成法,是将原料磷源、铝源、硅源、模板剂和水按一定的比例及顺序均匀混合,混合物置于晶化釜中晶化一定时间,然后进行冷却、洗涤、干燥后得到固体样品,在马弗炉煅烧去模板剂后,得到 SAPO-11 分子筛^[11]。影响 SAPO-11 分子筛合成的因素主要有原料比例、晶化温度和时间、外加助剂等。其中,在合成分子筛时使用二正丙胺和二异丙胺的混合物做模板剂。模板剂在反应中起到结构导向作用,对分子筛的粒径和酸性等性质都有影响。水热合成法的优点为技术成熟、操作简单、容易实现工业放大、产物结晶度及分散性都较好^[12]。但是,该方法存在许多不足之处,如成本较高、晶化时间长、模板剂用量大、产生污染等问题^[13]。合成过程中加入的有机胺类模板剂需要进行高温煅烧去除,在这一步将产生氮氧化合物的污染。当这种合成方法应用到工业合成上时,如何降低或替代模板剂从而降低氮氧化物污染就成为研究人员急需解决的问题。其中,使用晶种法在反应体系中引入晶种可以有效地解决该问题,以实现反应晶化动力学的控制。在晶化反应开始时,晶种的加入使反应体系达到饱和的状态,从而提高产物的成核速率和结晶速度^[14-15]。使用晶种法制备分子筛可以有效地降低模板剂的使用量^[16]。

1 实验部分

1.1 试剂

去离子水、超纯水购自四川优普超纯科技有限公司,氢氧化钠、硝酸镍、钼酸铵、环己烷、磷酸、硅溶胶、氧化铝、拟薄水铝石、棕榈油购自天津渤化化学试剂有限公司。

1.2 样品制备与实验方法

1.2.1 分子筛的合成

通过动态水热法合成 Si/Al 比(n/n)为 0.4 的 SAPO-11 分子筛作为实验使用的晶种,合成方法如下:在 100 mL 高温反应釜的聚四氟乙烯内衬里,将磷酸加入蒸馏水搅拌 0.5 h 形成溶液。然后,将拟薄水铝石加入溶液中并搅拌 2 h 使拟薄水铝石完全溶解。接着,加入酸性硅溶胶并搅拌 0.5 h。最后,引入二正丙胺(DPA)和二异丙胺(DIPA)作为模板剂,将溶液充分搅拌 3 h,190 °C 加热 24 h。然后将得到的悬浮液冷却至室温,离心并用去离子水洗涤 6 次直至溶液呈中性。将离心后的产物放进 393 K 的烘箱中干燥 3 h。烘干后的固体粉末放入 923 K 的马弗炉中煅烧 8 h,得到 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:(n_{\text{DPA}}+n_{\text{DIPA}}):n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:0.4:92.5$ (其中 $n_{\text{DPA}}:n_{\text{DIPA}}=0.6:0.4$, $n_{\text{DPA}}+n_{\text{DIPA}}=n_{\text{template}}$)的 SAPO-11 分子筛晶种。

通过动态水热法合成 SAPO-11。在合成的第一步分别加入 0、2%、4%、6%、8%(w/w)的 SAPO-11 晶种。在加入同一晶种含量下,改变模板剂的含量 x ($x=(n_{\text{DPA}}+n_{\text{DIPA}})/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)。以加入 4% SAPO-11 晶种及 $x=0.6$ 时制备 SAPO-11 分子筛为例:通过动态水热法合成 Si、Al 物质的量比值($n_{\text{template}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)为 0.4 的 SAPO-11 分子筛,记做 SAPO-11-0.6-4%(下同)。首先,在 100 mL 高温反应釜的聚四氟乙烯内衬里,将 0.192 g 合成的 SAPO-11 分子筛作为晶种加入 40 mL 去离子水中搅拌 1 h,使其充分溶解。然后将 5.54 g 磷酸加入溶液中并搅拌 0.5 h 形成溶液。然后,将 3.44 g 拟薄水铝石加入溶液中并搅拌 2 h 使拟薄水铝石完全溶解。接着,加入酸性硅溶胶 1.92 g 并搅拌 0.5 h。最后,引入 DPA 和 DIPA 作为模板剂,改变 x ,将溶液充分搅拌 3 h 后在 190 °C 加热 24 h。然后将得到的悬浮液冷却至室温,离心并用去离子水洗涤 6 次直至溶液呈中性。将离心后的产物放进 393 K 的烘箱中干燥 3 h。烘干后的固体粉末放入 923 K 的马弗炉中煅烧 8 h。这样得到 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:(n_{\text{DPA}}+n_{\text{DIPA}}):n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:x:0.4:92.5$ (其中

$n_{\text{DPA}}:n_{\text{DIPA}}=0.6:0.4$)的 SAPO-11 分子筛。

1.2.2 催化剂的合成

测量所制备的 SAPO-11 分子筛的吸水率。采用初湿浸渍法,根据吸水率将硝酸镍和钼酸铵以质量比 3:1 浸渍。然后将催化剂在室温下干燥 2 h,随后分别在 353 和 393 K 的烘箱中干燥 2 h。最后,在空气中 773 K 煅烧 2 h。最终制备得到的催化剂包含 15.0%(w/w)的金属 Ni 和 5.0%(w/w)的金属 Mo。

1.3 表征与测试

1.3.1 结构表征

载体及催化剂样品的晶体结构分析是在日本理学株式会社生产的 Rigaku SmartLab 型 X 射线衍射仪上进行。采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$) 为辐射源,石墨单色检测器,管压为 40 kV,管流为 200 mA,测定方式为连续扫描方式记录,扫描速度为 $20^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$ 。

1.3.2 形貌表征

催化剂的形貌是由 JEOL JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)来观测,工作电压为 20 kV,固体样品表面经离子溅射仪喷金处理。

1.3.3 催化反应评价

通过对加入不同含量的 SAPO-11 晶种的表征,选择形貌、含量最多的 4% SAPO-11 晶种, x 为 0.6 和 0.4 的分子筛放大合成制备催化剂。将制备的催化剂研磨、压片、压碎,并用 20~40 目筛网筛分,得到 8 mL 催化剂用于评价性能。评价反应的原料是棕榈油的 HDO 产物(C15~C18),其与溶剂环己烷质量比为 3:2。在 623 K 下,控制反应中体积空速为 $1\ \text{h}^{-1}$,压力为 3 MPa,氢油比为 800:1。对反应得到的产物进行 GC 分析。实验所用的色谱为岛津公司生产的 GC-2014,配备氢火焰离子检测器(FID),色谱柱为 SH-Rtx-1,气化室温度为 250 °C,检测器温度为 300 °C。柱箱温度采用程序升温,具体步骤为:35 °C 保持 3 min, $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 300 °C 并保持 5 min。反应色谱产物定性采用气相色谱质谱联用,型号为 Agilent 7890A-5977C,色谱柱为 HP-5。

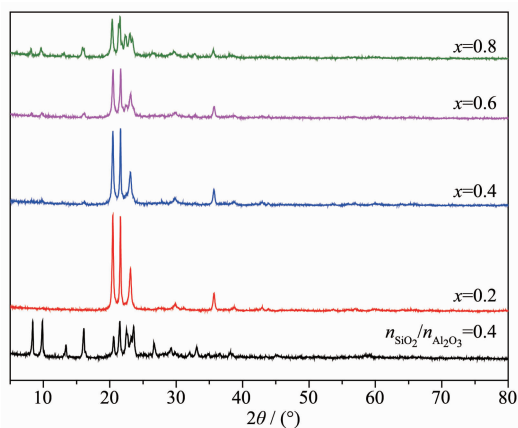
2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1~4 是按照上述合成方法合成出来的不同产物的 XRD 图。具有典型 AEL 结构的 SAPO-11 分子筛的特征峰位位于 $2\theta=8.1^\circ, 9.4^\circ, 13.1^\circ, 15.6^\circ, 20.4^\circ, 21.0^\circ$ 及 $22.1^\circ\sim 23.2^\circ$ 。与按照常规的方法合成

出来的 SAPO-11(硅铝比为 0.4)的 XRD 相比,在 x 为 0.8 的条件下,加入不同含量晶种得到的样品在特征峰的位置都有较为明显的峰出现,且峰位置基本一致。4 个样品的衍射峰普遍较宽,因此推断在此条件下可以合成出 SAPO-11 且结晶度相对较高。但由于加入的模板剂含量依旧较高,不能确定加入的晶种对合成反应带来的影响。由图可知,在 x 为 0.2 的条件下,不论加入的晶种含量为多少,在 $8.1^\circ \sim 15.6^\circ$ 之间均没有明显的 SAPO-11 的特征峰出现,由此推测出在 SAPO-11 的合成中模板剂的作用较大,在低模

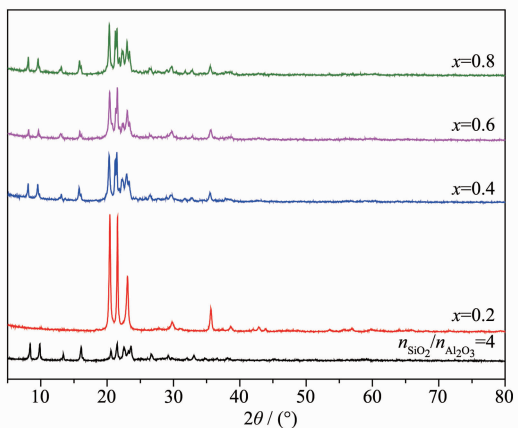
板剂含量的条件下只加入晶种的方式不能起到代替模板剂的作用。当模板剂含量一定时,随着加入晶种的含量升高,出现的 SAPO-11 特征峰峰强先增大后减小。由此推测,晶种的出现可以为反应提供生长表面,在较低晶种含量下,晶种的促进作用逐渐增强;但在较高的晶种含量下,过多的晶种则会诱导反应物聚集形成杂晶。当加入晶种含量为 4%、 x 为 0.4 和 0.6 时,得到的样品在 SAPO-11 分子筛的特征峰位置有明显的峰出现,且衍射峰较宽。这说明 2 个样品的结晶度较高,在合成过程中晶种的加入起到了



Black pattern of SAPO-11 was obtained by template molar ratio of 1, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.4$ and without seed

图 1 在不同含量模板剂下加入 2%晶种制备的 SAPO-11 的 XRD 图

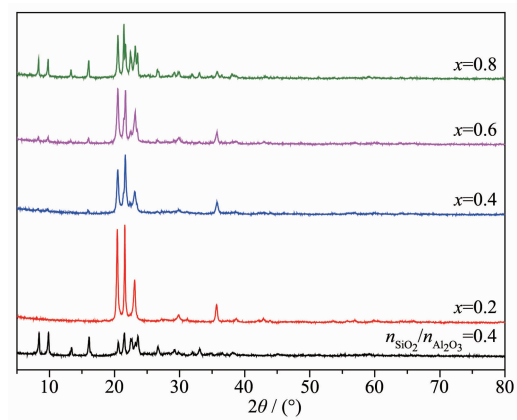
Fig.1 XRD patterns of SAPO-11 obtained with 2% seed and different amounts of template



Black pattern of SAPO-11 was obtained by template molar ratio of 1, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.4$ and without seed

图 2 在不同含量模板剂下加入 4%晶种制备的 SAPO-11 的 XRD 图

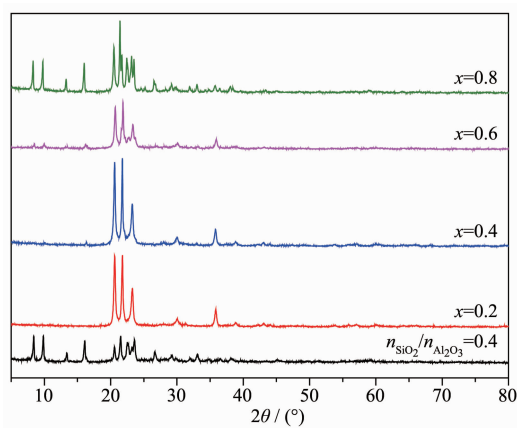
Fig.2 XRD patterns of SAPO-11 obtained with 4% seed and different amounts of template



Black pattern of SAPO-11 was obtained by template molar ratio of 1, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.4$ and without seed

图 3 在不同含量模板剂下加入 6%晶种制备的 SAPO-11 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of SAPO-11 obtained with 6% seed and different amounts of template



Black pattern of SAPO-11 was obtained by template molar ratio of 1, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.4$ and without seed

图 4 在不同含量模板剂下加入 8%晶种制备的 SAPO-11 的 XRD 图

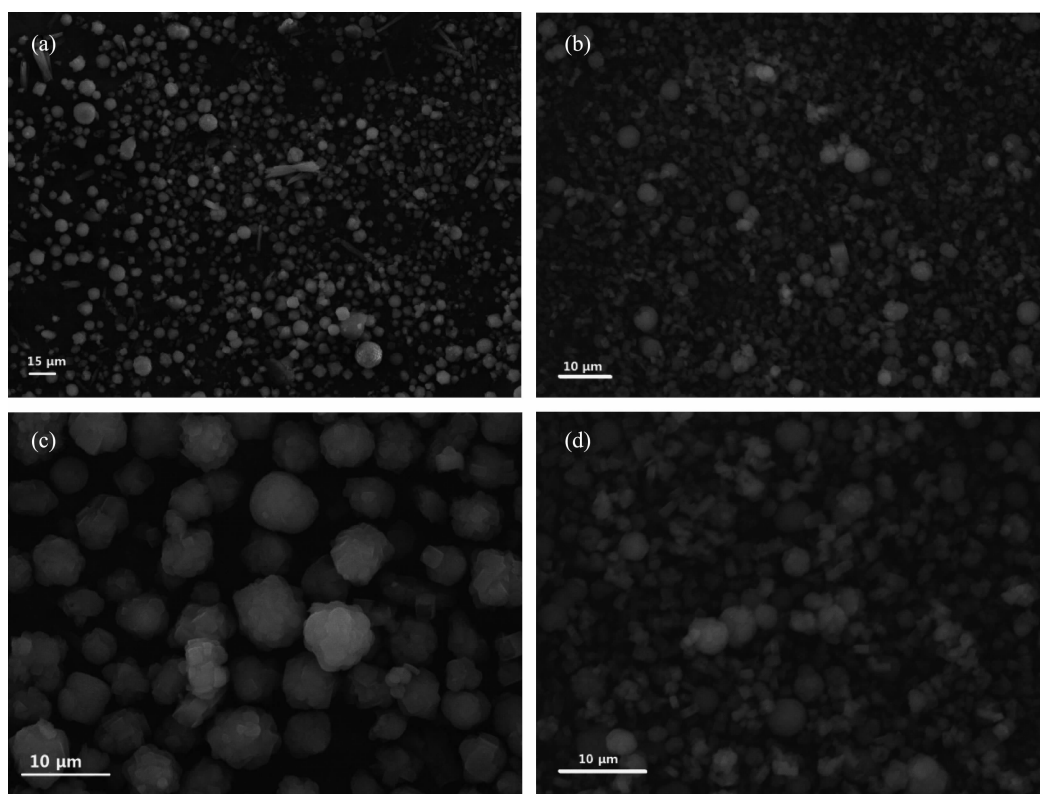
Fig.4 XRD patterns of SAPO-11 obtained with 8% seed and different amounts of template

正向促进的作用。由计算可知 2 个样品的结晶度分别为 1.37 和 1.02, 与 XRD 图相符。由于模板剂含量降低, 在 $2\theta=21^\circ$ 附近产生的较强峰有可能是生成了 AlPO_4 , 该峰与 SAPO-11 分子筛的特征峰未能完全分开, 使得 2 个样品的结晶度有所下降^[11]。在 $2\theta=22^\circ$ 附近额外的峰可能是 AEL 相与其他组分共存产生的^[16]。

2.2 SEM 表征

经过对样品 XRD 图的分析, 推测在加入 4% 晶种、 x 为 0.4 和 0.6 的条件下, 能合成出所需的 SAPO-11 分子筛。通过 SEM 测定, 进一步对合成出的样品进行分析。图 5(a,c) 分别为 x 为 0.4 和 0.6 及

未加晶种条件下合成样品的 SEM 图。由图可知 SAPO-11 分子筛整体的晶型依然呈球形。但随着模板剂含量的降低, 晶体的尺寸减小, 分散均匀度降低, SAPO-11 的结晶度不高, 有其他未知的杂晶产生。图 5(b,d) 分别是 x 为 0.4 和 0.6 及加入 4% 晶种合成出的样品。从图中可以观察到, 与未加晶种的样品相比, 晶体粒径变小, 平均为 $3\ \mu\text{m}$, 未聚集成球的长方体晶体变多, 但是仍存在较多杂晶和分散不均的问题。由此可知, 加入的晶种可以促进 SAPO-11 分子筛的合成。SEM 图中的杂晶可能为煅烧后未去除的模板剂、体系中未反应的原料以及由于模板剂含量较低时生成的 AlPO_4 。



(a) Template molar ratio of 0.4 and without seed; (b) Template molar ratio of 0.4 and with 4% seed;
(c) Template molar ratio of 0.6 and without seed; (d) Template molar ratio of 0.6 and with 4% seed

图 5 不同条件下制备样品的 SEM 图

Fig.5 SEM images of sample under different conditions

2.3 加氢异构化反应考察

通过对样品的 XRD 和 SEM 表征, 选择 SAPO-11-0.4-4% 和 SAPO-11-0.6-4% 进行放大合成。合成出的样品通过初湿浸渍法制成负载镍钼的催化剂。以棕榈油的 HDO 产物 (C5~C8: 8.5%, C9~C16: 20.7%, C17~C18: 70.8%) 用作原料进一步对 Ni-Mo/SAPO-11-0.4-4% 和 Ni-Mo/SAPO-11-0.6-4% 催化剂进行加

氢异构化和加氢裂化实验。在 623 K、体积空速为 $1\ \text{h}^{-1}$ 的条件下反应, 对每小时收集到的产品进行 GC 分析。表 1 分别为不同催化剂的选择性和转化率数据。由表可知, 2 种催化剂样品对生物航煤组分 (C9~C16) 产物的选择性较好。Ni-Mo/SAPO-11-0.6-4% 的选择性 (66.1%) 优于 Ni-Mo/SAPO-11-0.4-4% 的 (58.2%)。表 1 中的转换率为基于 C17~C18 消耗的相

表 1 不同催化剂在 623 K 下催化反应的 GC 分析
Table 1 GC analysis of different catalysts investigation on 623 K

Sample	Selectivity / %			Conversion / %
	C5~C8	C9~C16	C17~C18	
Ni-Mo/SAPO-11	52.2%	47.6%	0.2%	97.2%
Ni-Mo/SAPO-11-0.4-4%	16.7%	58.2%	25.2%	64.4%
Ni-MO/SAPO-11-0.6-4%	19.6%	66.1%	14.3%	79.8%

对转换率,相对转换率 $R=(1-x/y) \times 100\%$, x 对应异构化产物的 C17~C18 选择性, y 表示原料中 C17~C18 组分占比^[17]。从表中数据可以得到,制备的 2 种催化剂具有一定的活性,但相比于 Ni-Mo/SAPO-11(Si/Al=0.4)(97.2%),实验合成的 2 种催化剂的转化率和原料的利用率均较低。

3 结 论

本文主要研究晶种法合成 SAPO-11 分子筛的反应条件来减少合成中模板剂的使用。通过负载金属制备催化剂,用于催化制备生物航空煤油的加氢裂化和异构化反应。经研究得到以下结论:

(1) 在一定晶种含量条件下,改变模板剂含量合成样品。分析可知,在模板剂与 Al_2O_3 的物质的量比值为 0.4 和 0.6 的条件下,加入晶种能显示出明显的促进结晶的作用。

(2) 在一定模板剂含量条件下,改变晶种含量合成样品。分析可知,随着晶种含量的增大,结晶度先增大后减小。在加入 4%晶种条件下,SAPO-11 分子筛的结晶度最高,晶体粒度最均匀,产生的杂晶最少。

(3) 通过对比可知 SAPO-11-0.4-4%和 SAPO-11-0.6-4%两个样品表面加入晶种对 SAPO-11 分子筛合成的促进作用最大。与常规方法合成的 SAPO-11 分子筛对比发现,该方法合成的样品结晶度较好,晶体粒径减小至 3 μm ,尺寸分布均匀。

(4) 通过将 2 种 SAPO-11 分子筛负载 Ni-Mo 金属制成催化剂,用棕榈油 HDO 产物在 623 K 下分析其对于加氢裂化和异构化的催化性能。我们发现,与 Ni-Mo/SAPO-11 的选择性和转化率相比,Ni-Mo/SAPO-11-0.4-4%和 Ni-Mo/SAPO-11-0.6-4%催化剂对于生物航空煤油组分(C9~C16)的选择性较高,分别为 58.2%和 66.1%。

参考文献:

[1] LIU Qiang(刘强), QIU Jing-Xian(邱敬贤), PENG Fen(彭芬),

et al. *Recyclable Resources and Cyclular Economy*(再生资源与循环经济), **2018**,**11**(5):24-27

[2] QI Pan-Lun(齐泮仑), HE Hao(何皓), HU Xu-Teng(胡徐腾), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展), **2013**,**32**(1):91-96

[3] Rabaev M, Landau M V, Vidruk-Nehemya R, et al. *Fuel*, **2015**,**161**:287-294

[4] Yang J, Xin Z, He Q, et al. *Fuel*, **2019**,**237**:916-936

[5] Liu S Y, Zhu Q Q, Guan Q X, et al. *Bioresour. Technol.*, **2015**, **183**:93-100

[6] WANG Qing-Shen(王庆申). *Energy Conservation and Emission Reduction In Petroleum & Petrochemical Industry*(石油石化节能与减排), **2015**,**5**:1-6

[7] Verma D, Rana B S, Kumar R, et al. *Appl. Catal. A*, **2015**, **490**:108-116

[8] Cheng J, Li T, Huang R, et al. *Bioresour. Technol.*, **2014**, **158**:378-382

[9] HU Xu-Teng(胡徐腾), QI Pan-Lun(齐泮仑), FU Xing-Guo(付兴国), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展), **2012**,**31**(8):1625-1630

[10] CUI Lou-Wei(崔楼伟), HE Guan-Wei(何观伟), GU Jian-Feng(顾建峰), et al. *Industrial Catalysis*(工业催化), **2018**, **26**(9):42-47

[11] SU Tong(苏彤). *Thesis for the Master of Xian Shiyou University*(西安石油大学硕士论文). **2015**.

[12] FAN Hui(樊荟). *Thesis for the Master of East China Normal University*(华东师范大学硕士论文). **2016**.

[13] ZHANG Qiang(张强), MA Xiao-Yue(马晓月), LIU Lu(刘璐). *Journal of Fuel Chemistry and Technology*(燃料化学学报), **2018**,**46**(10):84-89

[14] WU Qiu-Ying(武秋颖). *Thesis for the Master of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学硕士论文). **2016**.

[15] Ahmad F B, Zhang Z Y, Doherty W O S, et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2019**,**109**:386-411

[16] Wu Q Y, Oduro I N, Huang Y, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**218**:24-32

[17] Xing G H, Liu S Y, Guan Q X, et al. *Catal. Today*, **2019**, **330**:109-116