

生物质转化为高品位烃类燃料研究进展*

张琦^{1,2} 马隆龙^{1,2} 张兴华^{1,2}

(1. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

摘要: 对生物质炼制制备汽柴油与航空煤油等烃类燃料的研究内容与最新成果进行了总结和分析。在生物油改质精制方面,描述了生物油加氢脱氧研究进展,介绍了催化裂化制备烯烃与芳烃产品的基本概念与研究进展。在生物质碳水化合物利用方面,介绍了生物质纤维素与半纤维素经水解单糖催化转化制备 C5/C6 烷烃、C8 ~ C15 长链烷烃的工艺路线与技术原理,列举了具有代表性的催化剂体系。在木质素利用方面,介绍了木质素催化解聚制备单环酚类化合物及解聚产物加氢脱氧制备烃类燃料的研究进展,同时指出在催化转化过程中需要解决的关键问题。

关键词: 生物质 纤维素 木质素 烃类燃料

中图分类号: TK6; S216

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2015)01-0170-10

Progress in Production of High-quality Hydrocarbon Fuels from Biomass

Zhang Qi^{1,2} Ma Longlong^{1,2} Zhang Xinghua^{1,2}

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The research progresses in conversion of all-components of biomass to high-valued hydrocarbons (gasoline and jet fuel) were summarized. In the upgrading of bio-oil, the research progress for olefins and aromatics production via catalytic cracking of bio-oil and hydrocarbon fuels production via hydrodeoxygenation of bio-oil were introduced. In the use of carbohydrate, the process routes and technical principles for the synthesis of C5/C6 and C8 ~ C15 alkanes from cellulose and hemicelluloses via hydrolysis monosaccharide were introduced, and typical catalysts were enumerated. In the use of lignin, the new progress for production of single ring phenolic compounds from lignin via catalytic depolymerization and the production of hydrocarbon fuels from single ring phenolics via hydrodeoxygenation were introduced. Meanwhile, the existing problems in the process of catalytic conversion were pointed out. For example, large amounts of H₂ were needed for the production of hydrocarbon fuels from biomass. This would increase the cost of hydrocarbon fuel due to the high price of H₂. In addition, catalyst used in the process of biomass-refining usually deactivates rapidly since that the formation of coke. So, it is important to make the reaction conditions mild to avoid the formation of coke, extending the life time of the catalyst.

Key words: Biomass Cellulose Hemicelluloses Hydrocarbon fuel

引言

生物质是世界上唯一可转化为液体燃料的可再生的碳资源。目前,生物质转化为液体燃料路线众

多,诸如快速热解液化、高压液化、水解发酵等。但这些工艺技术都存在着一些共同的问题,如转化过程中碳资源利用不完全,产物品位不高,难以直接替代现有的交通燃料等。近年来科技工作者开始关注

收稿日期: 2014-07-01 修回日期: 2014-08-26

* 国家自然科学基金资助项目(51106166)和中国科学院重点部署资助项目(KGZD-EW-304-3)

作者简介: 张琦,研究员,主要从事生物液体燃料高效转化利用研究,E-mail: zhangqi@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 马隆龙,研究员,博士生导师,主要从事生物燃料转化利用研究,E-mail: mall@ms.giec.ac.cn

以碳氢燃料为目标产物的生物质炼制技术。

最初,人们对生物质快速热解油进行加氢精制,通过除去生物油中的氧,改善生物油的低热值、高酸值特性,以获得可应用于车载发动机的烃类燃料。然而在生物油制备与精制过程中产生大量焦炭,造成了生物质碳资源的损失。为了充分利用生物质的碳资源,近年来提出了生物质全成分炼制的概念,即将生物质的纤维素、半纤维素和木质素全部转化为碳氢液体燃料^[1]。该路线主要是以先进的生物质水解新工艺为基础,将生物质中的纤维素和半纤维素组分转化为五碳糖、六碳糖,然后再进行水相催化得到 C5、C6 烃类产品,或由酸催化脱水、羟醛缩合、催化加氢脱氧制备 C8 ~ C15 烃类化学品^[2];水解残渣(木质素)定向解聚为小分子酚类化合物再经加氢脱氧转化为碳氢燃料^[3]。这些高附加值的生物基烃类液体燃料是化石燃料的重要替代品。本文结合最新研究成果,对生物质全成分催化转化为高品位碳氢燃料的研究进展进行综述。

1 生物质热解油加氢精制制取烃类燃料

生物质快速热解是生物质转化为液体燃料的有效手段。但热解油产品酸性强、热值低、稳定性差,难以直接应用于车载发动机。催化裂化与加氢脱氧是将生物油脱氧转化为碳氢燃料行之有效的两种技术手段^[4]。

催化裂化工艺简单,脱氧效果较好。如在 La/HZSM-5 催化剂作用下生物油中的乙酸、低碳醇、醛与酮等通过自缩合与脱氧转化为 C₄⁺、C₅⁺ 烷烃与芳烃,再在分子筛的作用下催化裂化为 C2 ~ C4 烯烃。催化剂上中等强度的酸性中心是提高烯烃选

择性的关键,在优化的工况条件下每 1 kg 生物油可得到 0.28 kg 左右的烯烃产品^[5]。近年来人们引入了 H/C_{eff} 比值的概念来探索分子筛作用下的生物油催化裂化特性,即定义 H/C_{eff} 比值等于 (H - 2O)/C 的比值,通过生物油原料中的 C、H、O 3 种元素的含量预测催化裂化产物分布与焦炭的生成量^[6-7]。并认为 H/C_{eff} 比值小于 1 的生物油在催化裂化过程中有大量的焦炭生成,不适合应用于催化裂化的精制工艺中。为此,对于氢含量不足的生物油(即 H/C_{eff} 比值小于 1),通常先采用在低温下预加氢的处理方式,增大 H/C_{eff} 比值,然后再进行催化裂化精制工艺处理^[8]。尽管催化裂化可以在常压下进行,设备运行与操作简单,且不需要外加氢气,但在催化裂化过程中结焦严重,导致催化剂快速失活,精制油的收率较低^[9]。因此,生物油催化裂化技术并没有得到大规模应用。

加氢脱氧技术一般是指通过加氢以水的形式去除氧元素的一种方法。然而生物油成分复杂,包括纤维素、半纤维素无序热裂解得到的酸、醛、羟基酮、葡聚糖等以及木质素的热解产物,一般难以通过简单的加氢还原方法彻底脱氧从而获得烃类燃料。目前,大部分工作还集中在对模型化合物,尤其是酚类模型化合物的加氢脱氧研究中(详细讨论见第 4 节),而对生物质原油的研究较少。表 1 列出了几个以生物质原油为研究对象的报道,可以发现,生物油的加氢脱氧并不彻底,精制后酸性仍然较强,油品品质仅在一定范围内有所改善;且加氢精制油收率不高,鲜有连续超过 200 h 生物油催化加氢运行的报道^[4]。由此可见,相关的生物油催化加氢技术并不成熟,催化效率与催化剂寿命等技术瓶颈尚待突破。

表 1 生物油加氢脱氧改质研究进展

Tab.1 Progress of hydrodeoxygenation of bio-oil

研究单位	催化剂	反应器	反应条件	主要结果	数据来源
加拿大拉瓦尔大学	Ru/ γ -Al ₂ O ₃	浆态床	两段式(80℃, 4 MPa; 350℃, 17 MPa)	低温段可以控制聚合反应,抑制积碳; Ru 催化剂稳定性较高	文献[10]
	NiO-WO ₃ / γ -Al ₂ O ₃				
华东理工大学	硫化	500 mL	360℃, 2 MPa	氧含量由 41.8% 降至 3%,热值由 21.3 上升至 41.4 MJ/kg;油收率达 50%	文献[11]
	Co-Mo-P/ γ -Al ₂ O ₃	反应釜			
中科院青岛生物质能源与过程研究所	Pt/MZ-5	50 mL	200℃, 4.0 MPa	生物油中氧含量最低降至 5%, Pt/MZ-5 的加氢脱氧效果比 Pt/Al ₂ O ₃ 好	文献[12]
	Pt/Al ₂ O ₃	反应釜			
美国斯蒂文斯理工学院	硫化 NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	填充床微型反应器	280℃, 2.07 MPa	脱氧加氢的程度(实际消耗氢气量/完全加氢所需氢气量)可达 60% 以上	文献[13]
俄罗斯波列斯科夫催化研究所	Ni/CeO ₂ , Ni/ZrO ₂ Ni-Cu/CeO ₂ , Ni-Cu/ZrO ₂	固定床反应器	250 ~ 400℃, 0.5 ~ 2.0 MPa	C 的参杂有利于 NiO 的还原,抑制高温下含氧有机物的甲烷化反应,提高了催化剂活性	文献[14]

2 水相催化合成生物汽油技术

生物质基多元醇可以通过生物质水解、氢化等途径得到。比如纤维素水解生成葡萄糖,然后加氢

转化为山梨醇(六元醇)或半纤维素水解生产木糖,经加氢转化为木糖醇(五元醇)^[15]。这些多元醇可以进一步转化为燃料和化学品。Dumesic 等^[1,16]发现山梨醇和木糖醇等多元醇在较温和的条件下通过

水相重整反应可以有效地催化合成 C5、C6 液体烃类燃料。为此,科学家们精心设计了一条生物质碳水化合物制取烃类燃料的新工艺路线:木质纤维素经过水解处理获得水解单糖后,进一步催化加氢合成多元醇,多元醇通过加氢脱氧、异构化等反应,最终得到生物汽油等高品位的液体燃料。相对于水解发酵的纤维素乙醇技术,这条技术路线至少具有 2 个明显的优势^[17]:①生物质中半纤维素成分水解而来的五碳糖可转化为 C5 烃类物质,克服了纤维素乙醇工业中五碳糖难以发酵的难题,提高了碳资源的利用率。②反应的烷烃产物与水相不混溶,可自动分离,避免较大的蒸馏能耗。

生物质的水解技术经过多年的发展已经较为成熟,因此,水解单糖的氢化与多元醇的加氢脱氧是实现这条新技术路线的关键。

2.1 水解单糖氢化为多元醇

(1) Raney-Ni 催化剂

早期的糖加氢合成多元醇工艺多采用 Raney-Ni 为催化剂。如德国罗莱班的 VEB Deutsches Hychierwerk 公司使用块状 Raney-Ni 催化剂在固定床上生产山梨醇,使得葡萄糖催化还原法合成山梨醇的生产规模迅速放大^[18]。原料易得、价格低廉是这一催化剂的最大优点。但是在使用过程中发现,葡萄糖水溶液在常温下呈微酸性,随温度的升高其电离常数增大、酸性增强,酸性对 Raney-Ni 催化剂有腐蚀作用,使其活性组分镍和骨架铝大量溶解于反应体系中而流失,降低了催化剂的活性。因此,用 Raney-Ni 作葡萄糖氢化催化剂时,葡萄糖反应液的 pH 值一般控制在 8~9 之间^[19]。但在碱性条件下葡萄糖很不稳定,即使常温下,也会发生明显的异构化反应生成果糖、甘露糖和甘露醇等^[20-21],严重影响葡萄糖氢化产物的选择性。此外,Raney-Ni 作用下葡萄糖的氢化一般需在较高温度(120℃)下进行长时间的反应才能得到较高的转化率。然而,由于葡萄糖高温时不稳定,易发生异构化,在一定程度上也导致了副产物增加与产物选择性的降低。此外,较高的反应温度使得反应物易炭化结焦,堵塞催化剂的孔道,导致催化剂活性急剧下降。

(2) Ru/C 催化剂

研究发现,在葡萄糖加氢反应中,Ru、Ni、Rh 和 Pd 等贵金属催化剂的活性顺序为 Ru、Ni、Rh、Pd^[22]。尤其是 Ru/C 催化剂,由于钌金属粒度极度细,比表面积大,活性中心数多,低搅拌速度即可满足加氢过程中固、液和气相充分接触的要求,使得其使用条件相对温和。此外,钌基催化剂在低温条件下对焦化等副反应也有所抑制,被认为是葡萄糖加

氢反应的最优催化剂之一^[23]。

Gallezot 等^[24]研究了用离子交换法和液相还原法制备的 Ru/C 催化剂在葡萄糖加氢反应中的活性、选择性和稳定性,发现 Ru 在 2 种不同方法制备的催化剂分布都很均匀,晶粒都小于 1 nm,催化剂的活性和选择性较高,催化剂的稳定性较好,经连续 312 h 反应后活性仅下降 3.7%。近年来我国也相继对 Ru/C 催化剂进行了开发研究,如王向宇、徐三魁等^[25]研究了有机助剂对 Ru/C 催化剂的性能影响,并开发了性能与国外产品相媲美的 Ru/C 催化剂,催化剂经东北东港公司生产使用,效果良好。

生物质水解液的 pH 值通常在 5.0 左右,而 Ru/C 催化反应一般在弱酸性条件下即可进行,从而避免了葡萄糖缩聚反应及异构反应的发生,提高了反应物的利用率及产物的选择性。因此,Ru/C 催化剂有逐步替代 Raney-Ni 催化剂的趋势。当然,价格昂贵是 Ru/C 催化剂的一个重要缺点。不过,这一点可通过催化剂的再生循环利用来弥补。

最近有科技工作者尝试由纤维素、半纤维素直接加氢制备多元醇。如 Yan 等^[26]以 Ru 为催化剂在酸性环境中探索了纤维素的加氢转化特性,在 120℃ 的温和条件下获得了 100% 的纤维素转化率,高选择性地获得了山梨醇(收率大于 79.7%),国内的 Li^[27] 和 Ma^[28] 课题组亦进行了类似的研究。这一探索研究的意义在于不经水解步骤即可获得多元醇产物,极大地简化了从生物质原料生产多元醇的流程。

2.2 多元醇加氢脱氧制备 C5/C6 烷烃

2004 年,Dumesic 小组在 Pt/SiO₂-Al₂O₃ 双功能催化剂作用下,在 498~538 K 温度范围内将山梨醇水相重整合成了以戊烷、己烷为主的烷烃产物,烷烃的选择性可以达到 58%~89%^[29]。

图 1 详细阐明了山梨醇在转化为烷烃过程中发生的各种可能反应的中间体及产物。山梨醇首先脱水转化为 1-4 异山梨醇酯,再脱水到异山梨醇。异山梨醇是一种关键的中间化合物,约 95% 山梨醇必须经过异山梨醇才能合成己烷^[30]。异山梨醇在金属中心上加氢开环转化为 1,2-己二醇,随后经过反复的脱水/加氢最终合成己烷。山梨醇可发生逆羟醛缩合反应 C—C 键断裂,形成 C3 醇类,这些醇类化合物也可继续发生脱羰基、加氢、脱水等反应,从而产生 C1~C5 烷烃以及小分子醇类。

Dumesic 等^[31]对山梨醇在不同载体负载的 Pt 基催化剂上的反应活性进行了考察,在质量分数 4% 的 Pt/SiO₂-Al₂O₃ (Pt-SiAl), 3% 的 Pd/SiO₂-Al₂O₃ (Pd-SiAl), 3% Pt/Al₂O₃ (Pt-Al), Pt-Al 和 SiO₂-Al₂O₃

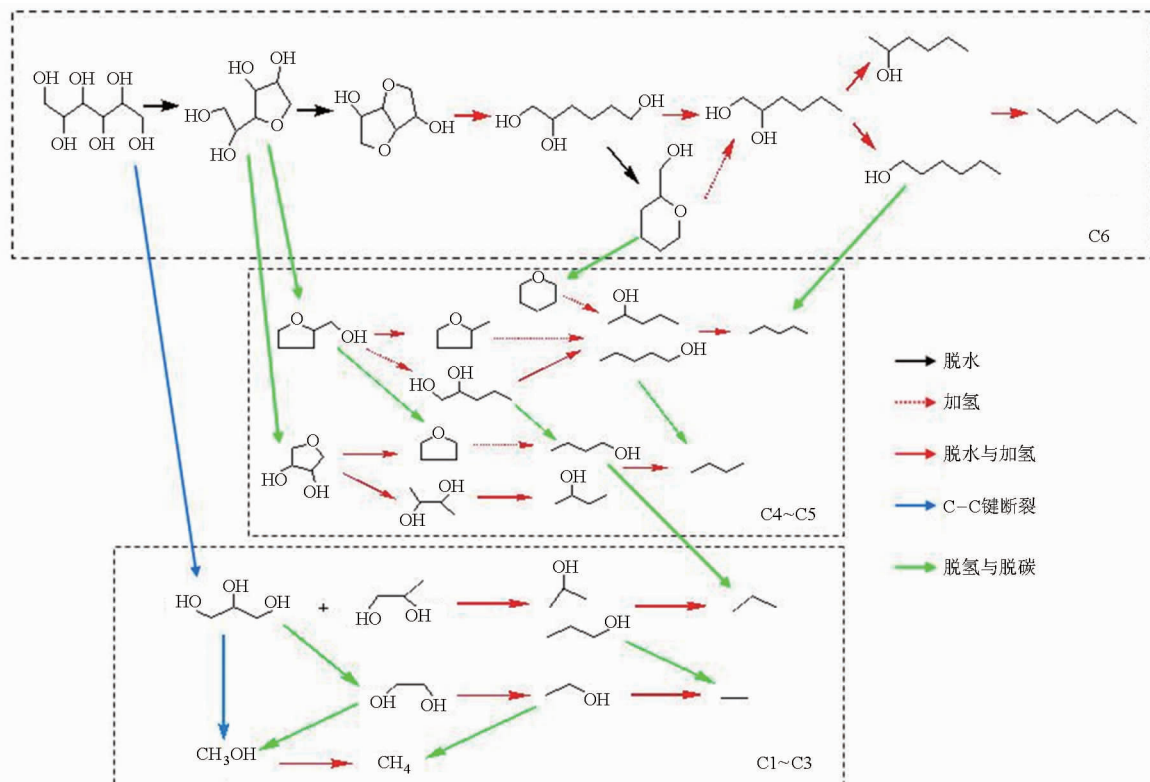


图 1 山梨醇水相重整合成烷烃的主要化学反应及重要中间化合物

Fig. 1 Major chemical reactions and intermediates for hydrodeoxygenation of sorbitol

(Al_2O_3 在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的质量分数为 25%) 机械混合物这 4 种催化剂中, Pt-SiAl 催化剂在温度为 498 K 反应 6 d 后仍保持 92% 的转化率, 没有明显的失活作用。产物丁烷、戊烷、正己烷在催化剂上的 C 选择性从 58% 到 89% 不等。产物烷烃主要是直链混合物, 同时也有少量的支链异构体 (少于 5%)。在采用 Pt-Al 催化剂反应中加入 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或无机酸 HCl , 烷烃分布都会向重烷烃转移, 且随着无机酸加入量变大 (pH 值由 3 转为 2), 己烷选择性从 29% 上升到 47%。这进一步说明酸中心对于烷烃合成的重要性。由此可见, 多元醇水相催化体系必须金属-酸中心协同, 满足多元醇脱水/加氢的要求; 而且, 研究发现载体对于产物的调变有着重要影响。通过筛选不同载体, 可以使得催化剂具有不同酸强度, 使得金属/酸性中心比率发生变化, 从而影响反应活性和产物选择性。

笔者所在课题组在这一方面也做了大量的研究工作^[32-37]。先后以 HZMS-5 或 HZSM-5 与 MCM 构成的复合材料为载体, 制备了非贵金属 Ni 基催化剂, 成功地将木糖醇、山梨醇分别转化为 C5、C6 烷烃产物^[32,34]。更进一步地, 在模型化合物反应研究的基础上, 在优选的 Ru/C 催化剂与 Ni/HZSM-5-MCM-41 催化剂作用下系统地研究了以多种生物质原料的水解液的催化转化特性, 并在中试试验装置 (规模为 150 t/a) 上进行了生产验证试验。水解

液中单糖的碳转化率维持在 85% 左右; 产物中 C5、C6 的选择性在 80% ~ 90% 之间, 反应 72 h 后糖类转化率与产物选择性均未出现明显的下降^[37]。这标志着该技术已经成功突破了以模型化合物为对象的探索研究阶段, 真正实现了从生物质向高品质烃类燃料的转化。

3 经糠醛类平台化合物合成航空燃油技术

Huber 等^[38-39] 设计了另一条碳水化合物催化转化制备 C8 ~ C15 长链液体烷烃的技术路线: 即生物质水解单糖进一步脱水转变成 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 与糠醛, 再通过添加丙酮进行羟醛缩合控制 C-C 链的增长而得到长链含氧中间体, 随后经过加氢-脱水-异构过程获得以正构、异构 C8 ~ C15 长链烷烃为主的航空燃料 (图 2)。

这条合成长链烷烃的工艺路线中, 由纤维素、半纤维素经水解脱水步骤制取 5-HMF 和糠醛的研究工作已经有大量的文献报道^[40-41]。糠醛或 5-HMF 与丙酮之间的羟醛缩合反应亦是一个经典的缩合反应, 条件温和, 转化率与选择性均较高。如 Chheda 等^[42] 研究了水相体系下糠醛/5-HMF 与丙酮的缩合反应, 筛选了一系列碱土金属氧化物催化剂, 发现 Mg-Al 氧化物催化剂具有很高的反应活性, 即使在室温条件下也能得到很好的催化效果。且固体催化剂容易分离回收。黄晓明等^[43] 制备的固体碱 MgO/

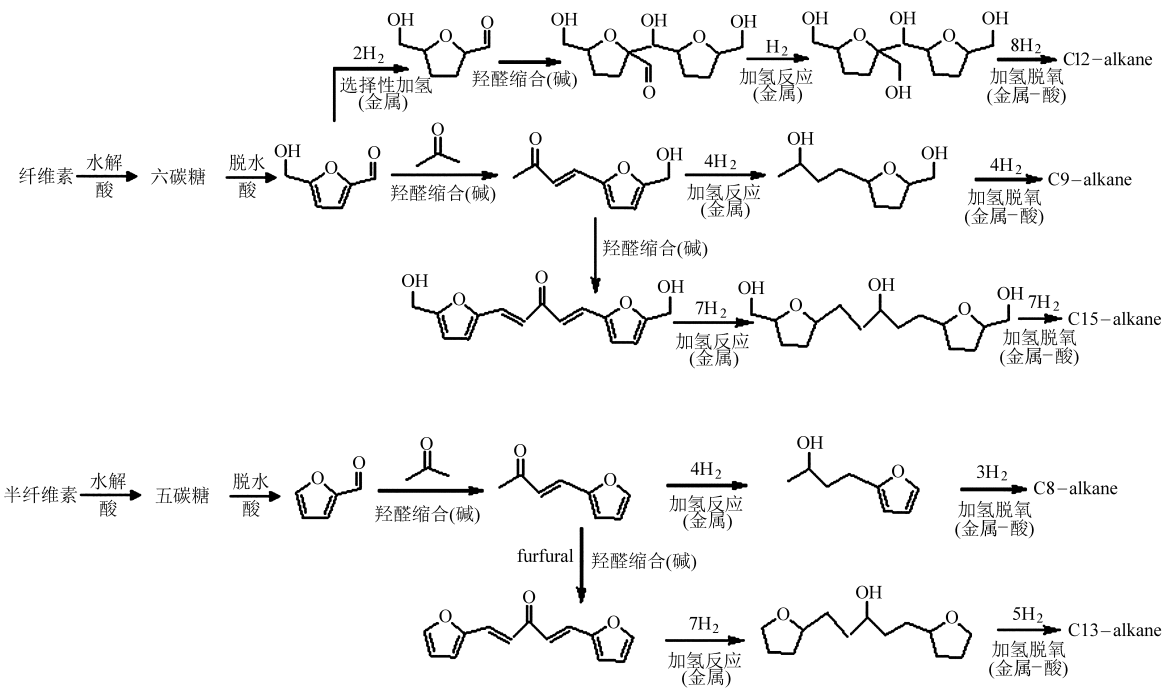


图2 木质素纤维素原料转化为长链烷烃的工艺路线

Fig. 2 Reaction pathways for long chain alkanes production from lignocellulose feedstock

NaY 催化剂在 85℃ 下反应 8 h 可基本实现糠醛的完全转化,产物总收率最高达 98.6%。而产物选择性的调控则通过改变糠醛与丙酮的物质的量比来实现。

糠醛/5-HMF 和丙酮羟醛缩合产物加氢脱氧制备长链烷烃是近年开展的新技术。由于缩合产物缺少亲水基团,难溶于水,一般采用两步加氢法。如 Huber 等^[38-39]先在 Pd/Al₂O₃ 催化剂下进行低温预加氢(120℃),促进缩合产物在水中的溶解性,之后在其设计的四相反应器上进行进一步的加氢脱氧反应(催化剂为质量分数 4% Pt/SiO₂-Al₂O₃)。黄晓明等则以甲醇溶剂缩合产物,在 Raney-Ni 作用下进行预加氢^[44],然后在固定床上以质量分数 1% 的 Pt/SiO₂-ZrO₂ 为催化剂进行加氢脱氧反应,C8~C15 的总碳收率达到 82.9%。催化剂连续运行 120 h 活性无明显变化^[45]。

然而,这一生产长链烷烃的技术路线仍然存在不足,如碳链的增长过程需添加价值不菲的丙酮,削弱了产品的竞争力。为突破这一限制,科技工作者利用乙酰丙酸具有活泼的 α-氢原子的特点,利用其代替丙酮与糠醛或 5-HMF 缩合,达到增长碳链的目的^[46]。在这条新路线中,乙酰丙酸可由纤维素经葡萄糖、HMF 等中间过程转化得到^[47]。这样,在整个长链烷烃的合成工艺中,所需的全部原料均可由生物质提供,极大地增强了技术路线的吸引力。

4 木质素转化为汽柴油技术路线

木质素是由苯丙烷单体组成的高聚物,结构稳

定,一般难以直接高效地转化为烃类燃料。为此,人们提出了两步法的木质素炼制利用路线,即将以木质素为主的水解残渣定向催化降解为酚类化合物,然后经加氢脱氧转化为碳原子数在 C6~C10 之间的烃类燃料^[3,48]。

木质素的降解方法众多,包括化学降解法(高温热解液化)、超临界降解法^[49]、催化氧化降解法、光降解法^[50]、电化学降解法^[51]、微生物降解法等。尽管相关研究较多,但都面临一个共同的难题,即产物组成复杂,分子量分布从几十到近千,单环酚类化合物收率低,难以满足后续的加氢脱氧工艺对原料的要求。

催化定向降解木质素在一定程度上可以使产物分布相对集中,获得更高收率的单环酚类产物。如 Coscla 等^[52]把桦木的磨木木质素在氧化铜铬的催化作用下于 240~260℃ 进行氢化,以及 Pepper 等^[53]用颤杨材木质素在 Raney-Ni 催化下进行氢化,获得的酚类产物收率都很高。另外,木质素在液氨中用金属 Na 还原,可分解出约 17% 的低分子化合物和一些二聚体。

Xu 等^[54]报道了在高压反应釜中以甲酸分解原位供氢,柳枝稷木质素在 Pt/C 催化剂作用下的降解特性,可鉴定酚类产物的总收率达到 21%。类似地,Torr 等^[55]探索了 Pt/C 催化剂上木质素的氢解反应,主要单体产品(二氢松柏醇,4-丙基愈创木酚)的总收率最高可达 22%。硫化催化剂、Ru/SO₄²⁻/ZrO₂/SBA-15 作用下的木质素降解反应对比研究

均表明,相比于单一的热裂解反应,催化降解工艺得到的产品组分更简单、收率更高^[56-57]。

国内寇元教授带领的研究小组^[58]以 C 负载的贵金属如 Pt、Pd、Ru 和 Rh 等作用于白桦林木质素进行加氢降解试验,发现上述贵金属催化剂均能有效降解白桦材木质素,特别是在反应体系中添加少量的 H_3PO_4 可得到显著提高的单体和二聚体产物。中国科学院广州能源研究所最近探索了路易斯酸均相催化木质素的降解特性,最高得到的单环酚类化合物收率为 38.1% (质量分数),其中愈创木酚单一组分的收率可达 17.5% (质量分数)^[59]。除了较高的单环酚类化合物收率外,该技术避免了昂贵的贵金属催化剂的使用,对生产成本的降低有显著意义。

Zakzeski 等^[3]系统详细地总结了木质素及其模型化合物催化降解的研究进展。总体而言,尽管在木质素降解领域开展了相当广泛的研究工作,但是很少有关于成熟的木质素制备酚类产品或芳烃产品技术的报道。木质素降解制备高经济价值的小分子单环酚类化合物仍然是一大挑战,研究探索工作必须继续进行^[60]。

木质素催化液化产物主要成分以组成木质素的基本结构单体与二聚体为主,多是酚类衍生物,有较高的氧含量,并不能直接应用于现有的发动机系统。必须通过加氢处理进行改质,降低氧含量,得到具有一定碳数分布的饱和烷烃,以达到可以替代化石燃料的目标。

在生物基酚类化合物加氢脱氧利用的初期,科技工作者以传统的石化行业 HDS 催化剂(如负载型 NiMo、CoMo、NiW 等催化剂)应用到 HDO 改质工艺中,取得了一定的效果^[61-62]。硫化态催化剂使用过程中,催化反应体系中需要引入硫化物以维持金属 Mo 处于硫化态而不被氧化。Ozkan 等^[63]以苯呋喃为模拟化合物评价了硫化态与还原态的 Ni-Mo/ Al_2O_3 催化剂的 HDO 反应特性。研究发现 HDO 产物分布与反应体系中的 H_2S 浓度有着密切关系,其分布变化规律证实 H_2S 能够抑制加氢反应,却促进氢解反应。最近 Bui 等^[64-65]详细报道了 Co 修饰的 MoS_2 催化剂对愈创木酚 HDO 反应的影响。结果亦表明在 CoMoS 作用下 C—O 键断裂的直接脱氧反应占着主要地位。此外,在液体产品检测到了少量的硫醇等含硫化物,这可能污染 HDO 得到的碳氢化合物产品。

美国西北太平洋国家实验室(PNNL)通过筛选认为硫化的 CoMo 催化剂是生物油加氢脱氧活性最高的催化剂,在其催化作用下,生物油在 345℃、16.8 MPa 反应条件下加氢反应 1 h 后,液体产品的

氧含量仅为 0.8% (质量分数),H/C 比 1.75,密度 0.82 g/mL,品质有了很大的提高,部分指标接近传统的化石燃料;但是,改质后的生物油中检测到质量分数为 0.044% 的硫含量,催化剂上积聚了 8% (质量分数)的碳^[66]。无硫的生物油经 HDO 改质后出现了硫元素,这是该工艺致命的一个弱点;同时,催化剂上大量的积碳严重影响了催化剂的使用寿命,造成生物油加氢脱氧改质工艺的成本居高不下。

为避免无硫生物质燃料因催化剂材料因素而带入污染源硫元素,研发人员开始把目光转向了以 Rh、Pt、Pd 等为代表的贵金属加氢催化剂^[67-69]。Rh、Pt、Pd 类贵金属催化加氢性能稳定,催化条件更为温和,表现出了良好的加氢脱氧催化活性,获得了引人注目的改质精制效果。如 Pd 基催化剂在以苯并呋喃为模型化合物的反应中,苯并呋喃转化率几乎可达 100%,产物中无氧化合物最高的亦可达 99%。Gutierrez 等^[69]以愈创木酚为模型化合物研究了多种 ZrO_2 负载的贵金属(Rh, Pd, Pt)催化剂的加氢脱氧反应性能,其中 Rh/ ZrO_2 催化剂表现出的催化活性与硫化的 CoMo/ Al_2O_3 催化剂相当。Ohta 等^[70]开发了一种高效的 Pt/C 催化剂应用于无酸条件下的酚类化合物 HDO 反应。质量分数 2% Pt/C 能够将酚类化合物完全转化为烷烃。这表明 Pt/C 催化剂不仅能催化苯环上的加氢反应,也能促进环己醇中 C—O 键的氢解。

与硫化的 Co-Mo、Ni-Mo 催化剂作用下酚类化合物 HDO 产物主要是苯不同,在贵金属催化剂作用下,酚类化合物 HDO 反应的主要产物是环烷烃。然而,催化剂使用寿命离工业化应用要求仍有相当的距离,昂贵的贵金属也在一定程度上抑制了该类催化剂的大规模应用。因此,开发廉价的、性能稳定的新型催化材料与催化体系仍是生物质基含氧化合物加氢脱氧精制工艺中的关键与核心。

除活性金属外,载体材料是决定催化剂活性的另一个重要因素。由于 $\gamma-Al_2O_3$ 优良的孔道与表面结构、机械性能以及低廉的价格,在早期的加氢脱氧催化剂研制过程中,均选择了 $\gamma-Al_2O_3$ 作为催化剂的载体。然而,在水热环境中(HDO 过程中会生成水), $\gamma-Al_2O_3$ 并不稳定,会部分转化为 $\beta-Al_2O_3$,在 HDO 反应中起去甲基作用的路易斯酸中心迅速减少,从而导致催化剂活性下降。此外, Al_2O_3 负载的催化剂容易结焦积炭也是一个不容忽视的问题^[71-72]。为此,科技工作者们探索了以 TiO_2 、 SiO_2 、C、ZnO、 ZrO_2 、MCM、ZSM-5 以及 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 等复合氧化物材料作为催化剂载体,并取得了一定效果^[3,73-74]。如以 MgO 为载体制备了 Co-Mo/

MgO 催化剂表现出了一定抗积碳性能^[61]。Bui 等^[64-65]比较了以 TiO₂、Al₂O₃ 与 ZrO₂ 3 种氧化物作为载体的 CoMoS 催化剂的加氢脱氧反应特性。由于 ZrO₂ 能活化吸附在表面的含氧化合物,使得 CoMoS/ZrO₂ 在相同的反应条件下表现出更高的活性。且 ZrO₂ 负载的催化剂的使用寿命要明显优于 TiO₂ 与 Al₂O₃ 负载的催化剂,被认为是一种适合于做 HDO 催化剂载体的材料。为此,Zhang 等^[48,75-76]研制了以 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物为载体的 Ni 基催化剂,该催化剂在苯酚、愈创木酚等酚类化合物的 HDO 反应中表现出优异的催化活性与稳定性。在酚类模型化合物加氢脱氧研究的基础上,利用木质素降解获得的酚类混合物为原料,在 Ni/SiO₂-ZrO₂ 催化剂上成功制备了以环烷烃与多烷基取代苯为主要成分的碳氢化合物,碳氢化合物总得率达到 62.81%,在实验室实现了从木质素经酚类平台化合物向碳氢化合物的转换。这些碳氢化合物 C 原子数和蒸汽压均与汽油馏分相似,辛烷值较高,可直接与汽油混用,这为木质素向高品位液体燃料转化开辟了一条新的技术路线^[48]。

5 结论与展望

生物质全成分炼制利用的技术路线已经取得了可喜的进展,但仍面临着许多问题:

(1)全成分转化技术路线虽已打通,但是对于水热环境中生物质大分子定向高效解聚规律以及解聚产物催化转化制备烃类液体燃料的过程机制仍未完全掌握,设计开发高活性、高选择性与高稳定性催化剂的理论基础也相对缺乏,实践经验在相关催化剂体系设计过程中的作用大于理论层面的指导。因此,深入认识生物质大分子解聚规律与解聚产物转

化为烃类燃料的过程机制,对于深刻理解转化过程、设计催化体系具有理论指导意义。

(2)纵观生物质全成分利用的各种转化路径,均伴随着大量的氢气消耗。以每摩尔葡萄糖转化为 C6 烷烃为例,理论至少需要消耗 7 mol 的 H₂。高昂的氢气成本使得整个工艺的经济性难以得到保证。因此,建立生物质炼厂,氢源是必须考虑的一个重要因素。原位加氢炼制或生物质制氢技术在一定程度上可以改善氢气供应的问题。但目前最直接的方法是与有氢气富余的化工炼厂联合,解决大规模氢气的供应问题。

(3)催化剂的使用寿命缺乏长时间的运行考验。在生物质炼制转化过程中,无论是传统的硫化催化剂还是贵金属催化剂或其他新型催化剂体系,均未经过长时间运行的考验。事实上,在生物质基的含氧化合物加氢改质过程中,含氧化合物的加氢反应与聚合反应是平行竞争关系。然而聚合反应的速率一般远远大于加氢反应的速率,因此,加氢改质过程往往伴随着聚合与结焦现象的发生,导致催化剂快速失活^[77]。这是目前生物油加氢改质难以突破性进展的一个重要原因。

(4)目前报道的研究工作中,以模型化合物为对象的研究较多,而生物质真实原料为对象的研究较少。模型化合物虽然具有一定的代表性,但纤维素、半纤维素的水解产物与木质素的降解产物组分均十分复杂。仅仅使用单一的化合物难以全面客观地反映生物质真实原料的转化过程与催化反应机制,更无法考察各种组分之间的相互影响。因此,加强生物质真实原料的催化炼制研究,是生物质转化为高品质液体燃料必须经历的一个阶段,对于其工业化应用具有重要意义。

参 考 文 献

- 1 Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9):4044-4098.
- 2 Barrett C J, Chheda J N, Huber G W, et al. Single-reactor process for sequential aldol-condensation of biomass-derived compounds in water[J]. *Applied Catalysis B- Environmental*, 2006, 66(1-2): 111-118.
- 3 Zakzeski J, Bruijninix P C, Jongerius A L, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6):3552-3599.
- 4 Mortensen P M, Grunwaldt J D, Jensen P A, et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 407(1-2):1-19.
- 5 Gong F, Yang Z, Hong C, et al. Selective conversion of bio-oil to light olefins: controlling catalytic cracking for maximum olefins [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19):9247-9254.
- 6 Fogassy G, Thegarid N, Schuurman Y, et al. From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(12):5068-5076.
- 7 Zhang H, Cheng Y T, Vispute T P, et al. Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: the hydrogen to carbon effective ratio[J]. *Energy Environmental Science*, 2011, 4(6):2297-2307.
- 8 Vispute T P, Zhang H, Sanna A, et al. Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils [J]. *Science*, 2010, 330:1222-1227.

- 9 魏晴, 魏贤勇, 梅丽敏, 等. 生物油高效利用研究进展[J]. 中国科技论文在线, 2010, 6(6): 406-413.
Wei Qing, Wei Xianyong, Mei Limin, et al. Research progress on efficient utilization of bio-oil[J]. Sciencepaper Online, 2010, 6(6): 406-413. (in Chinese)
- 10 Jean G, Serge K. Catalytic hydrotreatment of vacuum pyrolysis oils from wood [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 1988, 27(10): 1783-1788.
- 11 Zhang S P, Yan Y J, Li T C, et al. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(5): 545-550.
- 12 Yu X, Wan G, Tao H, et al. From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: hydrodeoxygenation to advance bio-oil fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis [J]. Bioresource Technology, 2012, 108: 280-284.
- 13 Narendra J, Adenifi L. Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 74: 1-8.
- 14 Rocha J D, Luengo C A, Snape C E. Hydrodeoxygenation of oils from cellulose in single and two-stage hydro-pyrolysis [J]. Renewable Energy, 1996, 9(1-4): 950-953.
- 15 Klass D L. Biomass for renewable energy, fuels and chemicals[M]. San Diego: Academic Press, 1998.
- 16 Huber G W, Dumesic J A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery[J]. Catalysis Today, 2006, 111(1-2): 119-132.
- 17 Huber G W, Shabaker J W, Dumesic J A. Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons [J]. Science, 2003, 300: 2075-2077.
- 18 Erno Haidegger. Production of sorbitol by the use of ammonia synthesis gas [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1968, 7(1): 107-110.
- 19 徐三魁, 王春华. 我国山梨醇的生产工艺和特点[J]. 河南化工, 1999(2): 9-11.
- 20 Tai A, Kikukawa T, Sugimura T, et al. An improved asymmetrically-modified nickel catalyst prepared from ultrasonicated Raney nickel [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1994, 67(9): 2473-2477.
- 21 Gallzot P, Cerino P J, Blanc B, et al. Glucose hydrogenation on promoted Raney-Nickel catalyst [J]. Journal of Catalysis, 1994, 146(1): 93-102.
- 22 Betancourt P, Rives A, Hubaut R, et al. A study of ruthenium-alumina system [J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 170(2): 307-314.
- 23 Hoffer B W, Crezee E, Mooijman P R M, et al. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose [J]. Catalysis Today, 2003, 79-80: 35-41.
- 24 Gallezot P, Nicolaus N, Fieche G, et al. Glucose hydrogenation on ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor [J]. Journal of Catalysis, 1998, 180(1): 51-55.
- 25 王向宇, 梁丽珍, 徐三魁, 等. 有机助剂对葡萄糖加氢反应中 Ru/C 催化剂的影响 [J]. 郑州大学学报: 理学版, 2005, 37(4): 80-83.
Wang Xiangyu, Liang Lizhen, Xu Sankui, et al. Influence of the organic promoters on Ru/C catalyst for glucose hydrogenation [J]. Journal of Zhengzhou University: Natural Science Edition, 2005, 37(4): 80-83. (in Chinese)
- 26 Yan N, Zhao C, Luo C, et al. One-step conversion of cellobiose to C₆-alcohols using a Ruthenium nanocluster catalyst [J]. Journal of American Chemical Society, 2006, 128(27): 8714-8715.
- 27 Li C, Zheng M, Wang A, et al. One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(4): 6383-6390.
- 28 Liao Y, Liu Q, Wang T, et al. Zirconium phosphate combined with Ru/C as a highly efficient catalyst for direct transformation of cellulose to C₆ alditols [J]. Green Chemistry, 2014, 16(6): 3305-3312.
- 29 Davda R R, Dumesic J A. Catalytic reforming of oxygenated hydrocarbons for hydrogen with low levels of carbon monoxide [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(34): 4068-4071.
- 30 Kirilin A V, Tokarev A V, Murzina E V, et al. Reaction products and transformations of intermediates in the aqueous-phase reforming of sorbitol [J]. ChemSusChem, 2010, 3(6): 708-718.
- 31 Huber G W, Cortright R D, Dumesic J A. Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(12): 1549-1551.
- 32 邱珂, 章青, 江婷, 等. Ni/HZSM-5 催化剂的结构及其催化山梨醇水相加氢合成烷烃性能 [J]. 催化学报, 2011, 32(4): 612-617.
Qiu Ke, Zhang Qing, Jiang Ting, et al. Structure of Ni/HZSM-5 catalyst and its catalytic performance for aqueous hydrogenation of sorbitol to alkanes [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(4): 612-617. (in Chinese)
- 33 Zhang Q, Qiu K, Li B, et al. Isoparaffin production by aqueous phase processing of sorbitol over the Ni/HZSM-5 catalysts: effect of the calcinations temperature of the catalyst [J]. Fuel, 2011, 90(11): 3468-3472.
- 34 Zhang Q, Jiang T, Li B, et al. Highly selective sorbitol hydrogenolysis to liquid alkanes over Ni/HZSM-5 catalysts modified with pure silica MCM-41 [J]. ChemCatChem, 2012, 4(8): 1084-1087.

- 35 Jiang T, Wang T, Ma L, et al. Investigation on the xylitol aqueous-phase reforming performance for pentane production over Pt/HZSM-5 and Ni/HZSM-5 catalysts[J]. *Applied Energy*, 2012, 90:51-57.
- 36 Jiang T, Zhang Q, Wang T, et al. High yield of pentane production by aqueous-phase reforming of xylitol over Ni/HZSM-5 and Ni/MCM-22 Catalysts[J]. *Energy Conversion and Management*, 2012, 59:58-65.
- 37 江婷. 木质纤维素水相催化重整合成液体烷烃的研究[D]. 广州:中国科学院广州能源研究所,2013.
Jian Ting. Production of liquid alkanes from lignocellulosic biomass by aqueous-phase catalytic process [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy Sciences, 2013. (in Chinese)
- 38 Huber G W, Chhedha J N, Barrett C J, et al. Production of liquid alkane by aqueous-phase processing of bio-mass-derived carbohydrates[J]. *Science*, 2005, 308:1446-1450.
- 39 Chhedha J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007,46(38):7164-7183.
- 40 石宁,刘琪英,王铁军,等. 葡萄糖催化脱水制取 5-羟甲基糠醛研究进展[J]. *化工进展*,2012,31(4):792-800.
Shi Ning, Liu Qiyang, Wang Tiejun, et al. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose by catalytic dehydration [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(4):792-800. (in Chinese)
- 41 Shi N, Liu Q, Zhang Q, et al. High yield production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose by high concentration of sulfates in biphasic system[J]. *Green Chemistry*, 2013,15(7):1967-1974.
- 42 Chhedha J N, Dumesic J A. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates[J]. *Catalysis Today*, 2007, 123(1-4):59-70.
- 43 黄晓明,章青,王铁军,等. MgO/NaY 催化糠醛和丙酮缩合制备航空燃料中间体的性能研究[J]. *燃料化学学报*,2012,40(8):973-978.
Huang Xiaoming, Zhang Qing, Wang Tiejun, et al. Production of jet fuel intermediates from furfural and acetone by aldol condensation over MgO/NaY[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(8):973-978. (in Chinese)
- 44 黄晓明,章青,王铁军,等. Raney Ni 催化二亚糠基丙酮加氢制取生物航空燃料前驱体的特性研究[J]. *燃料化学学报*,2013,41(1):79-84.
Huang Xiaoming, Zhang Qing, Wang Tiejun, et al. Catalytic performance of Raney Ni in the hydrogenation of di-furfural-acetone for producing long-chain alkane precursors[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(1):79-84. (in Chinese)
- 45 黄晓明. 生物基糠醛催化合成链液体烷烃的研究[D]. 广州:中国科学院广州能源研究所,2012.
Huang Xiaoming. Study on the production of long chain alkanes from bio-based-frufural[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, 2012. (in Chinese)
- 46 Sutton A D, et al. Compounds and methods for the production of long chain hydrocarbons from biological sources; PCT/US, 2012/055340[P]. 2012-09-14.
- 47 常春,陈莉莉,杨安礼. 生物质基平台化合物乙酰丙酸的研究进展[J]. *现代化工进展*,2012,32(7):39-42.
Chang Chun, Chen Lili, Yang Anli. Advances in bio-based platform chemical-Levulinic acid[J]. *Modern Chemical Industry*, 2012,32(7):39-42. (in Chinese)
- 48 Zhang Q, Zhang Q, Wang T, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 2013,134:73-80.
- 49 徐敏强,张素萍,李庭深,等. 水解木质素在超临界乙醇中的催化液化(II)反应时间、液固比和反应气氛温度对反应的影响[J]. *太阳能学报*, 2007,28(7):805-809.
Xu Mingqiang, Zhang Suping, Li Tingshen, et al. Catalytic liquefaction of hydrolytic lignin in supercritical ethanol solution(II) effect of reaction time, ratio of solvent/HL & atmosphere on reaction[J]. *Acta Energizing Solaris Sinica*, 2007, 28(7):805-809. (in Chinese)
- 50 Kansal S K, Singh M, Sud D. Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,153(1-2):412-417.
- 51 Limosin D, Pierre G, Cauquis G. Etude electrochimique de quelques composés dimères modèles de la lignine [J]. *Holzforchung*, 1985, 39(2):91-98.
- 52 Coscia C J, Schubert W J, Nord F F. Investigation on lignins and lignification. XXIV.^{1a,b} The application of hydrogenation, hydrogenolysis, and vapor phase chromatography in the study of lignin structure [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1961, 26(12):5085-5091.
- 53 Pepper J M, Steck W. The effect of time and temperature on the hydrogenation of aspen lignin [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1963, 41(11):2867-2875.
- 54 Xu W, Miller S J, Agrawal P K, et al. Depolymerization and hydrodeoxygenation of switchgrass lignin with formic acid[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(4):667-675.
- 55 Torr K M, van de Pas D J, Cazeils E, et al. Mild hydrogenolysis of in-situ and isolated Pinus radiata lignins [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(16):7608-7611.
- 56 Tang Z, Zhang Y, Guo Q. Catalytic Hydrocracking of pyrolytic lignin to liquid fuel in supercritical ethanol [J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(5):2040-2046.

- 57 Horáček J, Homola F, Kubicková I, et al. Lignin to liquids over sulfided catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2012, 179: 191 – 198.
- 58 Yan N, Zhao C, Dyson P J. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process [J]. *Chemosuschem*, 2008, 1(7):626 – 629.
- 59 Zhang X, Zhang Q, Long J, et al. Phenolics production through catalytic depolymerization of alkali lignin with metal chlorides [J]. *Bioresources*, 2014, 9(2):3347 – 3360.
- 60 Tuck C O, Pérez E, Horváth I T, et al. Valorization of biomass: more value from waste[J]. *Science*, 2012, 337: 695 – 699.
- 61 Yang Y, Gilbert A, Xu C C. Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 360(2): 242 – 249.
- 62 Laurent E, Delmon B. Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation[J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 146(1): 281 – 285, 288 – 291.
- 63 Bunch A Y, Ozkan U S. Investigation of the reaction network of benzofuran hydrodeoxygenation over sulfided and reduced Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 206(2):177 – 187.
- 64 Bui V N, Laurenti D, Afanasiev P, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity[J]. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2011, 101(3 – 4): 239 – 245.
- 65 Bui V N, Laurenti D, Delichère P. Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity[J]. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2011, 101(3 – 4): 246 – 255.
- 66 Eillott D C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(3):1792 – 1815.
- 67 Bejblová M, Zúmostny P, Cervený L, et al. Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 296(2):169 – 175.
- 68 Zhao C, Kou Y, Angeliki A L, et al. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(22): 3987 – 3990.
- 69 Gutierrez A, Kaila R K, Honkela M L, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2009, 147(3 – 4): 239 – 246.
- 70 Ohta H, Kobayashi H, Hara K, et al. Hydrodeoxygenation of phenols as lignin models under acid-free conditions with carbon-supported platinum catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(44):12209 – 12211.
- 71 Laurent E, Delmon B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. I : catalytic reaction schemes[J]. *Applied Catalysis A-General*, 1994, 109(1): 77 – 79.
- 72 Portjanskaja E, Stepanova K, Klauson D, et al. The influence of titanium dioxide modifications on photocatalytic oxidation of lignin and humic acids [J]. *Catalysis Today*, 2009, 144(1 – 2): 26 – 30.
- 73 Yakovlev V A, Khromova S A, Sherstyuk O V, et al. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel [J]. *Catalysis Today*, 2009, 144(3 – 4):362 – 366.
- 74 Zhang X, Zhang Q, Chen L, et al. Preparation of Ni/SiO₂-ZrO₂ catalyst and its catalytic performance for hydrodeoxygenation of guaiacol[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(3): 302 – 309.
- 75 Zhang X, Wang T, Ma L, et al. Production of cyclohexane from lignin degradation compounds over Ni/ZrO₂-SiO₂ catalysts[J]. *Applied Energy*, 2013, 112:533 – 538.
- 76 de Miguel Mercader F, Koehorst P J J, Heeres H J, et al. Competition between hydrotreating and polymerization reactions during pyrolysis oil hydrodeoxygenation[J]. *AIChE J.*, 2011, 57(11):3160 – 3170.