

• 研究论文 •

微波裂解硬脂酸钠脱羧成烃机理研究

王允圃^{a,b} 刘玉环^{*,a,b} 阮榕生^{a,b} 万益琴^a
张锦胜^{a,b} 彭 红^a

(^a 南昌大学生物质转化教育部工程研究中心 南昌 330047)

(^b 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室 南昌 330047)

摘要 可再生烃类燃料相对于脂肪酸甲酯(生物柴油)有显著优势. 本研究以硬脂酸钠为研究对象, 采用微波裂解技术开展脂肪酸盐脱羧成烃机理的研究, 通过气质联用等手段对裂解产物进行分析, 研究表明微波能选择性作用于硬脂酸钠羧基端, 导致其在微波场中发生偶极转向极化和界面极化. 离子或极性分子的 Lorentz 力按照电磁波作用的方式运动, 有助于碳负离子的形成, 有效推动了脱羧反应的进行; 添加于反应体系中的甘油具有很高的介电常数, 在微波场中形成“高热位点”, 降低了脱羧反应活化能并为硬脂酸钠脱羧起到了供氢体的作用. 液体产物中端烯烃和正构烷烃系列从 C₈~C₂₀ 有规律的分布, 符合烃类裂解的规律. 研究结果证实了由脂肪酸盐在微波作用和甘油做为供氢体的条件下, 脱羧裂解生产优质替代性烃类燃料和绿色化学品的可行性.

关键词 微波裂解; 硬脂酸钠; 极化; 脱羧; 烃类

Mechanism of Hydrocarbon Generation from Sodium Stearate Decarboxylation by Microwave Assisted Pyrolysis

Wang, Yunpu^{a,b} Liu, Yuhuan^{*,a,b} Ruan, Rongsheng^{a,b} Wan, Yiqin^a
Zhang, Jinsheng^{a,b} Peng, Hong^a

(^a Nanchang University, Engineering Research Center for Biomass Conversion, Ministry of Education, Nanchang 330047)

(^b Nanchang University, State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang 330047)

Abstract Renewable hydrocarbon fuel have significant advantage to biodiesel (fatty acid methyl ester). The purpose of present study was to explore decarboxylation mechanism of fatty acid sodium salt with microwave radiation. Sodium stearate (C₁₈) was chosen as a model compound, the carboxy-terminal of this dipolar molecular was further polarized with microwave radiation. The Lorentz force of ions or dipolar molecules were moved in accordance with the way of electromagnetic waves, contributing to the formation of carbanion, which effectively promote the decarboxylation reaction. Glycerol possessing high dielectric constant were added which formed a “high-temperature locus” that lowed the activation energy of decarboxylation reaction and played a role as the hydrogen donor. The liquid products were analysed and the results showed C₈~C₂₀ *n*-alkanes and *n*-alk-1-enes were arranged regularly which complied with the law of hydrocarbon pyrolysis. All the work proved the feasibility of deriving renewable hydrocarbon fuel from fatty acid

* E-mail: liuyuhuan@ncu.edu.cn; Tel.: 0791-8333281

Received September 25, 2011; revised November 19, 2011; accepted November 30, 2011.

Project supported by International Cooperation of Jiangxi Province (No. 20101208), International Science & Technology Cooperation Program of China (No. 2010DFB63750), Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 2008GZH0047), Jiangxi Province Department of Science and Technology (No. 2007BN12100), National Natural Science Foundation of China (No. 30960304), State Forestry Administration, P. R. China (No. 9482010-4-09) and State Key Laboratory of Food Science and Technology (Nos. SKLF-TS-201111, KLF-TS-200814).

江西省国际合作(No. 20101208)、科技部国际合作(No. 2010DFB63750)、江西省自然科学基金(No. 2008GZH0047)、江西省科技厅产业化关键技术攻关(No. 2007BN12100)、国家自然科学基金(No. 30960304)、国家林业局(No. 9482010-4-09)和食品科学与技术国家重点实验室自由探索(Nos. SKLF-TS-201111, KLF-TS-200814)资助项目.

sodium salt by microwave pyrolysis.

Keywords microwave pyrolysis; sodium stearate; polarization; decarboxylation; hydrocarbon

化石燃料的不足已经严重威胁世界能源和经济安全,因此人们对发展可再生燃料和化学品的紧迫性有了更深一步的认识,并且开始逐步将研究方向转变为高热值的烃类燃料的开发。

长链脂肪酸单烷基酯作为生物柴油时具有较高的粘度和熔点,在寒冷的地区不适宜使用,并有可能损坏引擎^[1];分子结构中的含氧官能团,造成热值比传统柴油低;其热稳定性也比较差,容易发生变质、氧化^[2,3]。甘油三酯是能量密度最高的生物质原料之一,可以从高油微藻和多种油料植物获得,可以把它作为转化成替代性燃料和绿色化学品的一个良好的起点。相对于长链脂肪酸单烷基酯的制备过程,甘油三酯催化成烃更为经济可行,而且比其它的生物质气化-成烃工艺所要求的反应温度要低很多^[4,5]。

已有研究证明在甘油三酯的传统裂解产物中,含氧化合物是通过复杂的自由基反应产生的^[6],传导式加热方式对裂解过程中的脱羧反应缺乏选择性。Lestari^[7]和 Madsen^[8]分别采用介孔分子筛 SBA-15 负载 Pd 和 Pd/C 催化脂肪酸的脱氧加氢,虽然取得不错的效果,但受到多重条件(高温、高压)的限制无法得到应用。最新的研究报告中将硬脂酸($C_{18}H_{36}O_2$)在十二烷液相状态下以 Pd/C 催化,液相主要产品是十七烷,气相中主要是 CO_2 ^[9~11],证明最初发生脱羧反应。通过脂肪酸脱羧可以进一步生产较短链的无氧烃,有可能作为石油的替代品。涉及脂肪酸分解后初始的热裂解脱羧机制尚未报道,但是随后裂解产生不同的线性烃类得到广泛研究,其中 Kossiakoff 和 Rice 的复杂自由基反应已经被广泛接受^[12]。

硬脂酸裂解主要生产同系列的正构烷烃和烯烃以及一些不必要的含氧化合物,这也与传统加热方式的选择性不强有关^[13,14]。微波可以改变极性分子的有序状态和化学键的结合强度,将脂肪酸皂化成盐类,增加羧基端的极性,发挥微波选择性加热的优势,优先作用于羧基端,催化脱羧反应的进行。本研究主要目标是在微波条件下对脂肪酸盐脱羧及环化机理进行研究,以硬脂酸钠为模型化合物、以甘油为供氢体和微波吸收剂,通过对裂解产物定性和半定量分析表明,裂解的液态产物中正构烷烃和端烯烃占据绝对优势,证明微波在脂肪酸盐脱羧裂解成烃中的独特优势,对于以天然甘油三酯为出发原料,开发替代性烃类燃油或化学品具有重要的科学参考意义。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

硬脂酸钠(分析纯),购于国药集团化学试剂有限公司;其余试剂为国产分析纯。微波反应器自行设计,购于上海 SinEo, Agilent 6890N/5973 innet 气相质谱联用,购于美国 Agilent 公司;色谱柱(HP-5ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μ m)购于美国 Agilent 公司;傅里叶红外光谱分析仪 FT-IR Nicolet5700,购于美国热电尼高力公司;GC9310,购于上海色谱仪器有限公司。

1.2 微波裂解过程

裂解试验装置由微波发生器、反应器、冷凝系统、连接管和收集系统组成,反应器为 100 mL 耐高温三口平底石英瓶,分别为热电偶测温口,氮气保护口和裂解气体收集口;系统有 100~900 W 的 9 个功率档,红外探头控温。

研究微波功率对脂肪酸盐脱羧的影响,准确称量 30 g 硬脂酸钠,加入 10%甘油(供氢体),设定功率为 400, 600, 800 W,裂解 10 min,热电偶记录温度变化,冷凝水循环系统设定 5 $^{\circ}C$,分别收集液体、固体和气体,分别对液体和固体称重,利用差量法计算气体重量。另一个石英瓶加入定量乙醇,在相同的裂解条件下清洗裂解系统,收集所得乙醇,旋转蒸发乙醇,计算剩余液体量(蜡)。以同样的试验条件,在额定的微波功率下(600 W)研究不同的温度(350~600 $^{\circ}C$)和不同量供氢体(5%, 10%, 20%)对脂肪酸盐脱羧的影响。

1.3 裂解后液体烃类的 GC-MS 分析

柱温: 60 $^{\circ}C$ 维持 2 min, 然后以升温速率 10 $^{\circ}C/min$ 升至 280 $^{\circ}C$, 气化室温度: 250 $^{\circ}C$; 进样量: 0.2 μ L; 分流比 20:1; 载气为 He; 载气速度 1.0 mL/min。质谱: EM 电压: 1941 V; 离子源温度: 230 $^{\circ}C$; 接口温度: 280 $^{\circ}C$; 分析模式: Scan。

由于裂解液体成分的多样性,仅仅依靠某些的内标物(如金刚烷)的保留时间几乎不可能辨别裂解产物的成分,因此要利用裂解产物的质谱图来分析,并且要求质量配比度在 85%以上。裂解气体通过气相测定,残炭通过红外进行分析。

2 结果与分析

2.1 微波功率和供氢体对硬脂酸钠脱羧的影响

不同微波功率下裂解产物的含量如图 1 所示,随着

功率的增加, 液体烃类的含量呈上升趋势, 但是变化轻微, 平均在 50%~57%之间, 液体总量在 63%~70%之间。

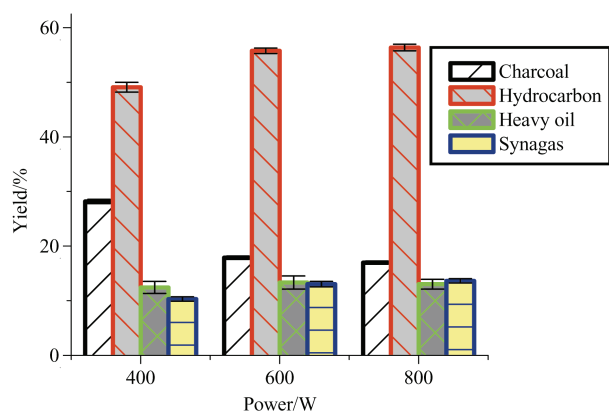


图 1 不同微波功率下产物各组得分率

Figure 1 Product fractional yields in different microwave radiation

裂解产物中同系列碳原子不同的烃类峰面积相差不大, 但与传统裂解产物中某一种烃类的含量占烃类总量的大部分有明显不同^[15], 这可能与微波的加热方式有关, 在微波场中介质主要发生偶极转向极化和界面极化^[16,17], 由于长链的脂肪酸钠羧基端的极性最大, 偶极子做杂乱无章的运动和排列, 当微波作用于极性端时, 羧基端的偶极子重新排布, 正电趋向于负极, 负电趋向于正极, 随着微波的变化不断改变, 并且强迫离子或极性分子的 Lorentz 力按照电磁波作用的方式运动, 导致熵减少, 分子有效碰撞几率比在微波作用前增加了上亿倍^[18,19]。另外反应过程中添加的供氢体甘油的介电常数为 56.2, 仅次于水, 是很强的微波吸收剂, 硬脂酸钠在甘油附近“强活化”后, 发生脱羧反应, 烃类产物迅速离开高温区, 经过以上分析, 推断硬脂酸钠在微波和甘油的作用下脱羧机理可能如图 3。硬脂酸钠在微波作用下, 羧基端的正负离子按照微波场的方向有序排布, 使

反应活化能降低。随微波频率的变化与甘油“高热位点”激烈碰撞, 形成碳负离子, 并且能在微波场中比较稳定, 从而促进了羧基的断裂, 完成硬脂酸钠的脱羧反应形成了同系列的端烯烃和正构烷烃^[20], 对裂解后的固体进行红外分析, 结果表明含有大量的碳酸钠, 证明了机理推理过程的正确性。在整个脱羧的过程中可能发生了两个反应, 如图 4, 形成的长链烃在温度较高的条件下发生断裂, 生成不同碳链长度的正构烷烃和端烯烃, 并伴随甲烷, 乙烷, 乙烯和乙炔气体的产生(表 2)。

与传统裂解不同的是, 在裂解产物中没有发现 C₉~C₁₁ 的烯烃, 而是生成了同系列的带有侧链的环烷烃, 这也与相关文献提到的微波促进环化反应一致, 但是具体的机理尚不清楚^[21], 可以肯定的是在微波作用下生成的环烷烃要比烯烃稳定, 有利于烃类燃料的保存。随着微波功率的增大, 端烯类、正构烷和环烷类的含量呈上升趋势, 二烯类和含氧化合物逐渐减少(表 3)。

在含氧化合物中发现了大量的硬脂酸乙烯酯, 已有研究者在直接裂解硬脂酸的产物分析中没有发现此类物质^[22], 这可能与体系中添加的甘油相关, 甘油起到了形成“高热位点”, 降低了脱羧反应的活化能、并承担了供氢体的作用, 但是甘油与硬脂酸也会发生复杂的酯化反应, 随着甘油量的增加, 硬脂酸乙烯酯也规律性的增加。

2.2 额定微波功率下裂解温度对硬脂酸钠脱羧的影响

在额定功率 600 W 条件下利用红外探头对温度控制, 不同温度下裂解产物的变化趋势如图 5 所示, 在 350~400 °C 时 95% 的硬脂酸钠没有发生裂解, 从 450 °C 开始残炭和液体烃类的变化很明显, 残炭随温度升高迅速减少, 液体烃类反之, 贴壁的重油和气体变化较小, 同时随着温度的升高而增加。

由于硬脂酸钠在 350, 400 °C 几乎没发生裂解, 没有收集液体进行 GC-MS 的分析, 在表 4 中 450 °C 时 C₁₄~

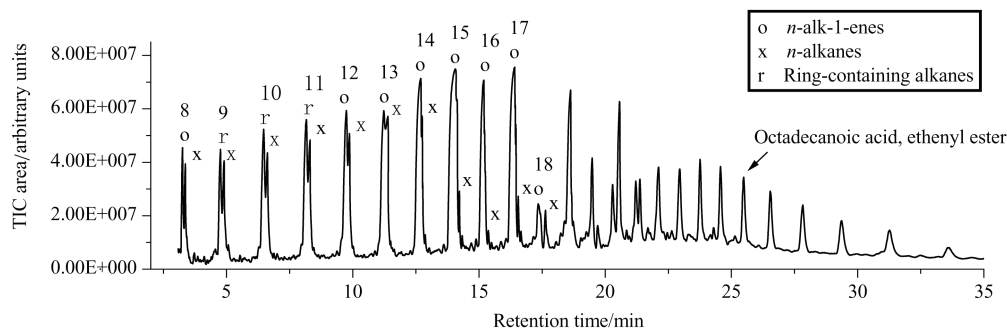


图 2 微波裂解硬脂酸钠液体产物的主要成分

Figure 2 Main products formed in the microwave pyrolysis experiments (600 W and 10 min) on sodium stearate

表1 不同功率下微波裂解硬脂酸钠液体产物的主要成分和相对含量^a

Table 1 Main components and relative contents of liquid products by microwave pyrolysis of sodium stearate at different powers

		停留时间/min						峰面积				
		M ⁺	400 W		600 W		800 W	400 W		600 W		800 W
			10%甘油	5%甘油	10%甘油	20%甘油	10%甘油	10%甘油	5%甘油	10%甘油	20%甘油	10%甘油
烯烃类	辛烯	112	3.26	3.25	3.26	3.25	3.26	1.04	1.00	1.21	0.98	1.08
	十二烯	168	9.78	9.76	9.75	9.77	9.77	3.62	3.94	3.93	4.17	3.68
	十三烯	182	11.27	11.26	11.23	11.26	11.26	4.61	4.88	4.27	4.80	4.67
	十四烯	196	12.74	12.72	12.69	12.72	12.71	6.47	7.55	7.13	7.53	6.84
	十五烯	210	14.09	14.09	14.06	14.10	14.08	8.75	10.26	9.79	10.36	9.39
	十六烯	224	15.23	15.21	15.18	15.21	15.21	5.07	5.41	5.39	5.51	5.03
	十七烯	238	16.45	16.42	16.40	16.43	16.42	6.72	7.31	7.27	7.40	6.83
	十八烯	252	17.37	17.37	17.35	17.37	17.36	1.72	1.23	1.44	1.41	1.24
	十九烯	266	18.41	18.40	18.40		18.40	0.56	0.43	0.48		0.41
			19.26	19.26	19.26	18.41	19.26	0.63	0.32	0.48	0.43	0.30
	二十烯	280	21.71	21.70	21.70	21.71	21.70	0.35	0.59	0.32	0.37	0.69
环烯类	甲基环庚烯	110	3.73		3.73	3.72	3.72	0.12		0.13	0.09	0.12
			5.54	3.72	5.54	5.53	5.53	0.09	0.10	0.08	0.17	0.10
	环庚烯	96	4.56	4.56	4.56	4.56	4.56	0.33	0.32	0.40	0.37	0.38
	环葵烯	138	—	—	7.01	7.01	7.01	—	—	0.10	0.09	0.08
	环十二烯	166	13.06	—	—	—	—	0.09	—	—	—	—
二烯类	1,4-辛二烯	110	4.24	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—
	1,11-十二碳二烯	166	13.63	13.62	13.61	13.62	13.62	0.15	0.13	0.14	0.13	0.12
	1,12-十三碳二烯	180	14.37	14.35	14.34	14.36	14.35	0.17	0.20	0.22	0.21	0.21
	1,13-十四碳二烯	194	14.91	14.90	14.89	14.90	14.90	0.26	0.17	0.19	0.17	0.15
	1,14-十五碳二烯	208	15.52	15.51	15.50	15.52	15.52	0.16	0.08	0.10	0.09	0.09
	1,15-十六碳二烯	222	16.10	16.10	16.08	16.10	16.09	0.30	0.21	0.26	0.19	0.19
	1,16-十七碳二烯	236	16.69	16.68	16.67	16.68	16.68	0.31	0.18	0.23	0.18	0.23
烷烃类	辛烷	114	3.37	3.36	3.36	3.36	3.36	1.00	0.88	1.10	0.88	0.95
	壬烷	128	4.91	4.89	4.90	4.89	4.90	1.60	1.49	1.80	1.45	1.65
	癸烷	142	6.64	6.62	6.62	6.62	6.63	1.73	1.72	2.01	1.84	1.83
	十一烷	156	8.33	8.31	8.30	8.31	8.31	1.40	1.68	1.82	1.93	1.61
	十二烷	170	9.90	9.88	9.87	9.89	9.88	1.55	1.60	1.93	1.85	1.50
	十三烷	184	11.42			11.41		1.25			2.01	
			11.53	11.40	11.38	11.52	11.40	0.12	1.81	2.59	0.04	1.99
	十四烷	198	12.90	12.89	12.88	12.89	12.89	0.24	0.19	0.19	0.20	0.18
	十五烷	212	14.27	14.25	14.22	14.25	14.25	0.48	0.41	0.43	0.37	0.41
	十六烷	226	15.40	15.39	15.37	15.39	15.38	0.32	0.19	0.23	0.24	0.19
十七烷	240	16.59	16.57	16.56	16.57	16.57	0.56	0.40	0.50	0.40	0.43	
环烷类	乙基环己烷	112		3.86	3.86		3.86		0.08	0.10		0.09
			3.86	4.12	4.12	3.86	4.12	0.09	0.09	0.12	0.08	0.12
			4.12	4.40	4.40		4.40	0.06	0.07	0.10		0.09
	己基环丙烷	126	4.76	4.75	4.76	4.75	4.76	1.74	1.71	2.00	1.69	1.87
	丙基环己烷	126	5.08	5.07	5.08	5.03	5.08	0.20	0.16	0.23	0.31	0.21
二甲基环辛烷	140	6.48	6.48	6.47	6.47	6.48	2.83	2.88	3.29	2.99	3.12	
戊基环己烷	154	8.19	8.17	8.16	8.17	8.17	3.03	3.45	3.32	3.71	3.34	

^a表中成分匹配度均在85%以上。

表 4 微波作用下不同温度裂解硬脂酸钠液体产物中各种烃类的相对含量

Table 4 Main components and relative contents of liquid products by microwave pyrolysis of sodium stearate at different temperature

类别	烃类	M ⁺	停留时间/min				峰面积			
			450 ℃	500 ℃	550 ℃	600 ℃	450 ℃	500 ℃	550 ℃	600 ℃
烯烃类	辛烯	112	3.26	3.26	3.25	3.26	1.36	1.10	0.99	1.21
	十二烯	168	9.74	9.77	9.75	9.75	3.73	4.49	3.95	3.93
	十三烯	182	11.23	11.26	11.24	11.23	3.92	4.97	4.61	4.27
	十四烯	196	12.71	12.71	12.69	12.69	8.10	7.78	7.46	7.13
	十五烯	210	14.11	14.09	14.08	14.06	12.25	10.48	10.75	9.79
	十六烯	224	15.22	15.19	15.19	15.18	6.17	4.97	5.23	5.39
	十七烯	238	16.47	16.41	16.41	16.40	9.46	7.03	7.46	7.27
	十八烯	252	17.35	17.35	17.36	17.35	1.08	0.94	1.01	1.44
	十九烯	266	—	18.39	18.39	18.40	—	0.32	0.32	0.48
	二十烯	280	21.70	21.70	21.70	21.70	0.20	0.63	0.72	0.32
环烯类	甲基环庚烯	110	5.54 5.66	3.73	3.71	3.73 5.54	0.20 0.14	0.12	0.08	0.13 0.08
	环庚烯	96	4.56	4.56	4.55	4.56	0.24	0.44	0.26	0.40
	环葵烯	138	—	7.02	—	7.01	—	0.08	—	0.10
	1,11-十二碳二烯	166	—	13.61	13.61	13.61	—	0.09	0.08	0.14
二烯类	1,12-十三碳二烯	180	14.36	14.34	14.34	14.34	0.15	0.16	0.16	0.22
	1,13-十四碳二烯	194	—	14.89	14.88	14.89	—	0.12	0.11	0.19
	1,14-十五碳二烯	208	15.51	15.50	15.50	15.50	0.08	0.06	0.06	0.10
	1,15-十六碳二烯	222	—	16.08	16.08	16.08	—	0.15	0.15	0.26
	1,16-十七碳二烯	236	16.69	16.67	16.66	16.67	0.18	0.13	0.14	0.23
烷烃类	辛烷	114	3.38	3.36	3.35	3.36	1.33	0.87	0.81	1.10
	壬烷	128	4.92	4.91	4.88	4.90	2.20	1.63	1.39	1.80
	葵烷	142	6.63	6.64	6.61	6.62	2.03	1.86	1.66	2.01
	十一烷	156	8.30	8.33	8.29	8.30	2.02	1.66	1.83	1.82
	十二烷	170	9.87	9.89	9.86	9.87	1.94	1.83	1.79	1.93
	十三烷	184	11.39	11.41	11.38	11.38	3.22	2.21	2.46	2.59
	十四烷	198	12.88	12.88	12.87	12.88	0.18	0.13	0.14	0.19
	十五烷	212	14.26	14.23	14.22	14.22	0.37	0.29	0.30	0.43
	十六烷	226	15.39	15.37	15.37	15.37	0.20	0.13	0.14	0.23
	十七烷	240	16.60	16.56	16.56	16.56	0.46	0.29	0.30	0.50
环烷类	乙基环己烷	112	—	3.86 4.12	—	3.86 4.12 4.40	—	0.09 0.11	—	0.10 0.12 0.10
	己基环丙烷	126	4.77	4.77	4.74	4.76	2.17	2.01	1.63	2.00
	丙基环己烷	126	—	5.09	—	5.08	—	0.17	—	0.23
	二甲基环辛烷	140	6.48	6.49	6.46	6.47	3.06	3.64	2.66	3.29
	戊基环己烷	154	8.15	8.18	8.15	8.16	3.22	3.86	3.42	3.32

3 结论

本研究以硬脂酸钠为研究对象，采用微波裂解技术开展脂肪酸盐脱羧机理的研究，证明了由脂肪酸盐在微波的作用下生产品质良好的可再生烃类燃料的可行性。

主要结论有：

(1) 微波作用于硬脂酸钠羧基端促进脱羧的机理，硬脂酸钠羧基端在微波场中偶极转向极化和界面极化，离子或极性分子的 Lorentz 力按照电磁波作用的方式运动，有助于碳负离子的形成，有效推动了脱羧反应的进行。

表 5 微波作用下不同温度裂解硬脂酸钠液体产物中各种烃类的相对含量

Table 5 Relative contents of various hydrocarbons in liquid products formed from microwave pyrolysis of sodium stearate at different temperatures

类别	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
C ₃ ~C ₉ 碳氢物	4.89	3.6	3.19	4.11
C ₁₀ ~C ₂₀ 烯烃	44.91	41.61	41.51	40.5
环烯烃	0.58	0.64	0.34	0.71
C ₁₀ ~C ₁₇ 烷烃	10.42	8.4	8.62	9.7
环烷烃	8.45	9.88	7.71	9.16
二烯	0.41	0.71	0.7	1.14
含氧化合物	6.32	8.41	8.76	8.38
其它	24.02	26.75	29.17	26.30

(2) 反应体系中的甘油在微波场中形成“高热位点”，活化反应过程，同时起到了供氢体的作用。但是过多的甘油会导致硬脂酸乙烯酯的形成。对于废弃油脂皂化产生脂肪酸盐同时也有副产物甘油的产生，分离出一部分同时允许少量甘油残留在皂类中可以发挥天然的催化剂的作用，一举两得，为废弃油脂生产高热值烃类燃料提供了可行的方法。

(3) 裂解的气态产物中检出了二氧化碳、一氧化碳、甲烷、乙烷、乙烯和乙炔，进一步证实了微波裂解机理的推断。

(4) 液体产物中端烯和正构烷烃系列从 C₈~C₂₀ 有规律的排布，符合烃类裂解的规律；二烯系列也观察到了轻微的变化规律，是从 C₁₂~C₁₇ 排布；同时微波促进了 C₉~C₁₁ 烯烃的环烷化，为进一步提高液态燃料的稳定性提供了契机，反应机理尚待进一步的探讨。

(5) 低温条件下烃类液体中含氧化合物最少，烃类含量最多，油的品质较好，但是液体烃类的产量随着温度升高而增加，需要进一步开展反应条件的优化研究。

References

- Berenblyum, A. S.; Danyushevsky, V. Y.; Katsman, E. A.; Podoplelova, T. A.; Flid, V. R. *Petroleum Chem.* **2010**, 50, 305.
- Carioca, J. O. B.; Hiluy Filho, J. J.; Leal, M. R. L. V.; Macambira, F. S. *Biotechnol. Adv.* **2009**, 27, 1043.
- Demirbas, A. *Appl. Energy* **2011**, 88, 17.
- Lestari, S.; Maki-Arvela, P.; Simakova, I.; Beltramini, J.; Max Lu, G. Q.; Murzin, D. Y. *Catal. Lett.* **2009**, 130, 48.
- Smith, B.; Greenwell, H. C.; Whiting, A. *Energ. Environ. Sci.* **2008**, 2, 262.
- Immer, J. G.; Kelly, M. J.; Lamb, H. H. *Appl. Catal., A* **2010**, 375, 134.
- Lestari, S.; Maki-Arvela, P.; Eranen, K.; Beltramini, J.; Lu, G. Q. M.; Murzin, D. Y. *Catal. Lett.* **2010**, 134, 250.
- Madsen, A. T.; Rozmyslowicz, B.; Simakova, I. L.; Kilpio, T.; Leino, A. R.; Kordas, K.; Eranen, K.; Maki-Arvela, P.; Murzin, D. Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 11049.
- Maki-Arvela, P.; Kubickova, I.; Snare, M.; Eranen, K.; Murzin, D. Y. *Energ. Fuels* **2007**, 21, 30.
- Simakova, I.; Rozmyslowicz, B.; Simakova, O.; Maki-Arvela, P.; Simakov, A.; Murzin, D. Y. *Top. Catal.* **2011**, 54, 460.
- Lestari, S.; Simakova, I.; Tokarev, A.; Maki-Arvela, P.; Eranen, K.; Murzin, D. Y. *Catal. Lett.* **2008**, 122, 247.
- Kossiakoff, A.; Rice, F. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 590.
- Fu, J.; Lu, X. Y.; Savage, P. E. *Energ. Environ. Sci.* **2010**, 3, 311.
- Snare, M.; Kubickova, I.; Maki-Arvela, P.; Eranen, K.; Warna, J.; Murzin, D. Y. *Chem. Eng. J.* **2007**, 134, 29.
- Lappi, H.; Alen, R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 86, 274.
- Wan, Y. Q.; Chen, P.; Zhang, B.; Yang, C. Y.; Liu, Y. H.; Lin, X. Y.; Ruan, R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 86, 161.
- Moen, J.; Yang, C. Y.; Zhang, B.; Lei, H. W.; Hennessy, K.; Wan, Y. Q.; Le, Z. P.; Liu, Y. H.; Chen, P.; Ruan, R. *Int. J. Agric. Biol. Eng.* **2009**, 2, 70.
- Zhao, X. Q.; Song, Z. L.; Liu, H. Z.; Li, Z. Q.; Li, L. Z.; Ma, C. Y. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, 89, 87.
- Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Lanigan, B. A.; Shuttleworth, P.; Macquarrie, D. J. *Bioresour. Technol.* **2009**, 101, 3776.
- Gong, Y.; Lin, L.; Sun, Y.; Pang, C.-S. *Chem. Bioeng.* **2008**, 25, 1 (in Chinese).
- (龚艳, 林鹿, 孙勇, 庞春生, 化学与生物工程, **2008**, 25, 1.)
- Horikoshi, S.; Serpone, N. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2011**, 8, 299.
- Maher, K. D.; Kirkwood, K. M.; Gray, M. R.; Bressler, D. C. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **2008**, 47, 5328.

(A1109252 Qin, X.)