

DOI:10.11784/tdxbz201601072

百吨/年规模生物质水相合成航油类烃过程的 物质与能量转化

张琦^{1,2}, 李宇萍^{1,2}, 陈伦刚^{1,2}, 王铁军^{1,2}, 刘琪英^{1,2},
张兴华^{1,2}, 谈金^{1,2}, 李凯^{1,2}, 马隆龙^{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:以农业废弃物生物质为原料, 利用水相转化技术, 进行了百吨/年规模生物航油类烃(C₈~C₁₅)合成试运行。过程中采用两步酸解法分别将玉米秸秆中半纤维素和纤维素转化为糠醛和乙酰丙酸, 作为生物质基平台化合物。在碱性条件下糠醛与乙酰丙酸经 Aldol 缩合反应实现碳链增长, 生成的长链含氧中间体经过低温预加氢、高温加氢脱氧及精制, 生成 C₈~C₁₅ 范围内液态烃, 可作为生物航油组分。以试运行实验结果为基础, 进行了过程的物质与能量转化分析。结果表明, 该路线获得液态烃类的基本性质满足合成航油 ASTM-7566 标准要求, 并充分利用了原料中纤维素和半纤维素组分, 是一条基于生物质的长链液态烃合成路线, 1 t 航油约需 10~12 t 干基玉米秸秆。

关键词: 玉米秸秆; 水相转化; 航油类烃(C₈~C₁₅); 中试系统; 物质与能量分析

中图分类号: TK6 文献标志码: A 文章编号: 0493-2137(2017)01-0013-06

Material and Energy Conversion of Integrated 100 t/a-Scale Bio-Jet Fuel-Range Hydrocarbon Production System via Aqueous Conversion of Biomass

Zhang Qi^{1,2}, Li Yuping^{1,2}, Chen Lungang^{1,2}, Wang Tiejun^{1,2}, Liu Qiyang^{1,2},
Zhang Xinghua^{1,2}, Tan Jin^{1,2}, Li Kai^{1,2}, Ma Longlong^{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 integrated 100t/a-scale bio-jet fuel-range hydrocarbon (C₈—C₁₅) synthesis system via aqueous conversion process was demonstrated with value-added utilization of biomass residues. The platform compounds of furfural and levulinic acid were obtained from hemicellulose and cellulose respectively by a two-step hydrolysis of corn stover, steam stripping and acidic hydrolysis. The oxygenated compounds with the increased carbon chain were produced by alkali catalyzed Aldol condensation from furfural and levulinic acid. The oxygenated intermediates were catalytically converted to jet fuel-range hydrocarbon (C₈—C₁₅) by the consecutive steps of low-temperature hydrogenation, high-temperature hydrodeoxygenation and upgrading over noble metal catalysts. The main properties of the liquid hydrocarbons from this process could meet the criteria of the Standard Specification of ASTM-7566, which is currently applied to guide bio-jet fuel production. The hemicellulose and cellulose from waste biomass have been depolymerized separately to different platform compounds, and then used for long chain hydrocarbon production via condensation in this context. 10~12 t biomass residues could produce 1 t of jet fuel liquid during this demonstration operation.

Keywords: corn stover; aqueous conversion; jet fuel-range hydrocarbons(C₈—C₁₅); pilot-scale demonstration; material and energy analysis

收稿日期: 2016-01-19; 修回日期: 2016-05-19.

作者简介: 张琦(1976—), 女, 研究员, zhangqi@ms.giec.ac.cn.

通讯作者: 马隆龙, mall@ms.giec.ac.cn.

网络出版时间: 2016-06-22. 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1127.N.20160622.1109.004.html>.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2012CB215304).

Supported by the National Basic Research Program of China(No. 2012CB215304).

目前世界航油消耗量约占石油产品需求的 9%，在环境和碳减排的压力下，各国积极推进生物航油的研究工作^[1]。与以油料作物或废弃油脂为原料的第一代生物燃油技术相比，以木质纤维素生物质制取液体燃料，拓宽了原料来源^[2]。与生物质热化学气化-费托合成相比，由 Chheda 等^[3]开发的木质纤维素水解-水相催化合成技术，可避免高温的气化和重整的合成气制备步骤。水相过程利用水解技术，将半纤维素和纤维素转变成糖类或其衍生物如呋喃等平台化合物，引入 Aldol 的 C—C 键缩合反应以增长碳链，随后经过加氢脱氧及裂化/异构工艺，可获取以 C₈—C₁₅ 长链烃为主要成分的航油类烃^[4]。近 10 年来，作为碳链增长的平台物种，糠醛、5-羟甲基糠醛、5-甲基呋喃、2-甲基呋喃、乙酰丙酸、当归内酯、丙酮等及相关合成路径已被实验室广泛研究，但目前大多仍依赖模型物质如丙酮^[5-8]。此外，作为一种新兴生物质转化途径，水解条件及中间产物控制、平台化合物选择、水相催化

剂及反应器设计与制备、单元过程耦合等是制约该技术的难点^[9]。中国科学院广州能源研究所在国家计划项目的资助下，完成了玉米秸秆、能源高粱、木薯等水相转化的实验室验证。2013 年在辽宁营口建成了百吨/年规模的生物质水相催化转化中试系统，2014—2015 年进行了单元过程调试及系统整体运行测试研究。本文结合中试系统试运行结果，探索了生物质水相合成航油类烃(C₈~C₁₅)系统的运行特征，并对玉米秸秆在各转化单元的物质流和能量流进行了分析。

1 水相合成生物航油类烃中试系统

百吨/年规模级生物质水相催化制备航油类烃系统主要包括糠醛制备及浓缩、酸水解制备乙酰丙酸、平台化合物缩合、加氢、饱和蒸汽和水处理及循环、数据采集和控制等单元组成。工艺流程如图 1 所示。

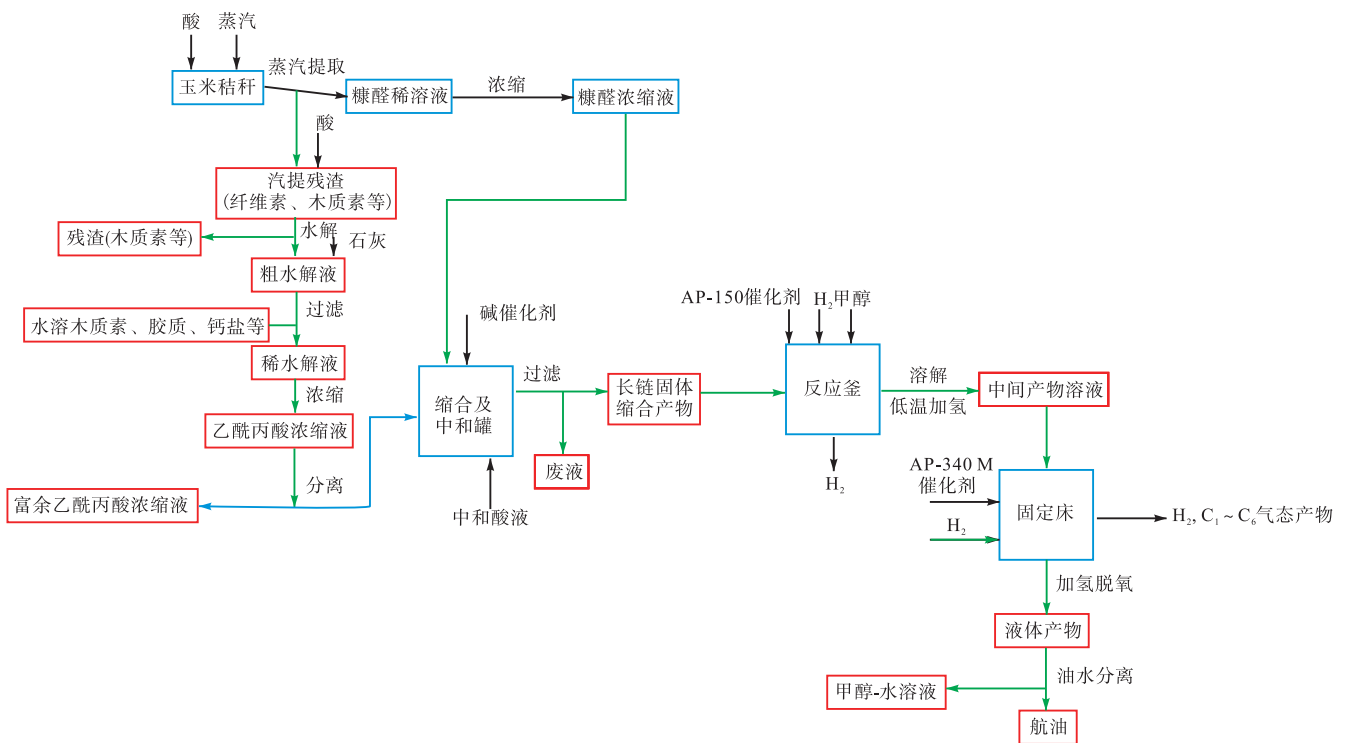


图 1 百吨/年规模生物质水相催化制备航油类烃试验系统工艺流程

Fig.1 Flow chart of the integrated 100 t/a-scale jet fuel-range hydrocarbon production system via biomass aqueous conversion process

2 中试系统运行过程和技术特点

2.1 糠醛制备单元

经过酸液预浸渍后玉米秸秆，采用饱和蒸汽提

取，玉米秸秆中半纤维素经酸催化水解，降解为糠醛。汽提在 165 ~ 175 °C、0.8 MPa 下操作。收集汽提产物，获得的糠醛粗液中糠醛质量分数为 1% ~ 3%，进入浓缩单元，浓缩后糠醛质量分数约为 10% ~ 16%。中试中采用一步糠醛生产工艺，将半纤维素水

解与木糖脱水环化耦合,并采用蒸汽提取及时移出生成的糠醛,避免了糠醛自身聚合和其与木糖共聚,提高了收率。但由于玉米秸秆原料的复杂结构,特别是木质素的存在,抑制了半纤维素和纤维素解聚。此外,原料颗粒、酸种类和浓度、液固比、水解温度和压力等对解聚过程的传热传质,特别是蒸汽消耗对糠醛制备效率仍有较大影响^[10]。

2.2 乙酰丙酸制备单元

汽提后的玉米秸秆残渣中加入酸液进行水解,通入蒸汽加热水解罐,在 165~175 °C、0.7~1.0 MPa 下操作。纤维素在酸催化下解聚转化获得乙酰丙酸。过滤分离水解残渣后,粗水解液中加入石灰调节液体 pH 值为 5~6,以除去木质素、胶质等杂质。得到的红色水解液中乙酰丙酸质量分数约 1%~2%。

2.3 平台化合物缩合单元

Aldol 缩合在 50~70 °C、常压下进行,糠醛与乙酰丙酸在碱催化下缩合,形成的长链含氧缩合产物团聚后形成悬浮液,分离后得到固体缩合产物,供后续加氢反应。废液经处理后,循环使用。糠醛作为碳链增长的平台物种,只有在其与乙酰丙酸摩尔比大于 2 的情况下,才有可能生成 C₁₅ 长链含氧中间物种,提高长链烃收率^[11-12]。

2.4 加氢单元

缩合得到的含氧固体物质,用溶剂溶解后,在 120~170 °C 下低温加氢,饱和 C=O 键和呋喃环 C=C 双键。随后在 280~320 °C 下进行高温加氢脱氧,脱除呋喃环氧、羧基氧及羟基氧。氧以水或 CO₂、CO 的形式脱除,高温生成的长链烃同时发生裂解反应,生成了小分子烃及具有 C₈~C₁₅ 分布的液态产品。获得 C₈~C₁₅ 液态粗油在 320~350 °C 下进行精制,进一步除氧,并调节异构烃和芳香烃含量,最终获得满足 ASTM-7566 标准的合成航油类烃产品。

2.5 中间产物分离

贯穿玉米秸秆解聚、平台化合物缩合、含氧中间物加氢的另一个关键问题是中间产物相分离。水解残渣分离、水解液杂质脱除,固体缩合产物分离等均需要液固分离操作。主要采用酸或碱调节 pH 值,促进细微颗粒聚集,结合多级过滤及超滤装置,使得固体与液相分离。

3 试验系统开车试运行结果与分析

中试试验系统以 150~250 kg/h 生物质处理量为基础设计,规模为年生产物航油类烃 100 t。开车试运

行中以含水量为 22.9% 玉米秸秆为原料,考察了蒸汽汽提及水解时间等因素对平台化合物制备的影响。

由于玉米秸秆中半纤维素转化为糠醛需要蒸汽提供热量并将获得的糠醛及时移出装置,实验中,在汽提时间为 0.5 h 时,半纤维素解聚转化快,糠醛浓度达到 5.1%。随着蒸汽继续通入,液体中糠醛浓度逐渐降低,当反应时间超过 3 h,半纤维素的转化基本达到极限。因此在中试开车试运行操作中,基本选择 3 h 的汽提时间。

汽提残渣水解到乙酰丙酸要经历葡萄糖、5-羟甲基呋喃等中间降解产物,特别是固态纤维素在水相中降解为葡萄糖,受水解温度、酸浓度影响较大。解聚副反应也会形成腐黑质。实验中,在反应温度 165~175 °C、压力 0.7~0.9 MPa 下乙酰丙酸浓度随水解时间增加而逐渐提高。当水解时间为 1.5 h 时,乙酰丙酸质量分数为 1.19%,当水解时间延长到 2 h,其质量分数缓慢提高到 1.32%。水解时间超过 2 h,乙酰丙酸浓度则稍稍降低。故在实际开车试运行中,采用水解时间为 2 h。5-羟甲基呋喃作为中间物种,质量分数 < 0.3%。也表明了其降解速度快于葡萄糖的生成速度。水解阶段的控制步骤在于纤维素转化为葡萄糖的步骤上。

3.1 原料和水解残渣主要成分分析

干基玉米秸秆、水解残渣的主要成分见表 1。

表 1 玉米秸秆和水解残渣的成分分析

Tab.1 Component analysis of corn stover and hydrolysis residue

物 质	质量分数/%			
	纤维素	半纤维素	酸洗木质素	其他
玉米秸秆	33.2	30.4	18.3	18.1
水解残渣	3.5	1.4	60.1	31.4

水解残渣中纤维素和半纤维素质量分数分别为 3.5%、1.4%,均远低于玉米秸秆原料。而残渣中酸洗木质素含量和热值则上升。说明原料经过蒸汽提取、酸水解过程能将大部分的纤维素和半纤维素解聚,其中半纤维素的去除率高于纤维素,也说明了生物质中纤维素结构更加稳定,不易解聚。

3.2 中试系统开车试运行结果

表 2 给出了典型工况下,玉米秸秆经糠醛提取、糠醛渣水解、平台化合物缩合、长链含氧中间物加氢各单元的运行结果。

204 kg 的含水玉米秸秆原料,经过汽提 3 h,可获得糠醛液体约 1 200 kg,提浓后的糠醛浓缩液为 176 kg。汽提残渣中加入酸溶液,采用蒸汽加热,水解 2 h 后降温降压,可分离出水解粗液和水解残

表 2 玉米秸秆水相转化为航油的运行结果

Tab.2 Results of corn stover to jet fuel-range hydrocarbon via aqueous conversion process

操作单元	输入	质量/kg	输出	质量/kg
糠醛单元	玉米秸秆	204	浓缩糠醛液	176
	水	1 250	含水汽提渣	258
	酸液	6.9	废水	1 030
水解单元	水	1 430	水解液	1 320
	酸液	77.4	含水残渣	400
	生石灰	57	废水	102
缩合单元	碱催化剂	14	含氧固体缩合产物	29.1
	酸液	18.5	废水	1 230
加氢及精制	H ₂	2.7	水相	55
	溶剂	58	C ₈ ~ C ₁₅ 航油	15.2

渣. 水解粗液中加入生石灰, 调节 pH 后, 可获得含乙酰丙酸质量分数为 1.32% 的水解液. 由于缩合反应对糠醛需求量大, 而水解过程获得的乙酰丙酸过量. 因此, 根据缩合反应糠醛和乙酰丙酸当量比例的要求, 分离水解液的 1 050 kg 与糠醛浓缩液进行缩合, 获得含氧缩合物质 29.1 kg, 其中大部分为长链含氧中间产物. 缩合中间产物均难溶于水, 含有的 C=C、C=O 不饱和键也使其不稳定^[13], 因此采用低温预加氢和高温加氢脱氧的两步工艺. 先将固体缩合产物用溶剂溶解后, 在贵金属负载的 AP-150 催化剂催化下, 在反应釜中进行低温加氢, 饱和直链及呋喃环上的 C=C 双键和 C=O 双键, 其转化率 >99%. 随后, 将溶液泵入装填有贵金属 AP-340 M 催化剂的固定床内, 进行连续高温加氢脱氧, 获得的粗油酸值约为 0.85 mg(KOH)/g, 其中含质量分数约 4% 芳香烃. 经过进一步的加氢精制, C₈ ~ C₁₅ 类液态航油类烃收率为固体缩合中间体的 52%, 约为 15.2 kg. 按一天操作 24 h, 每年工作 300 d, 折合的生物航油类烃产能可达 100 t/a, 基本满足工程设计要求. 合成的生物航油类烃的 GC-MS 分析见图 2, 大部分为 C₁₂ ~ C₁₄ 长链烃及其异构体, 芳烃含量 < 1.0%. 精制油的酸值和

含氧量进一步降低, 含氧量 < 0.05%. 油品热值为 43.6 MJ/kg, 密度为 772 kg/m³, 基本满足合成航油 ASTM-7566 标准.

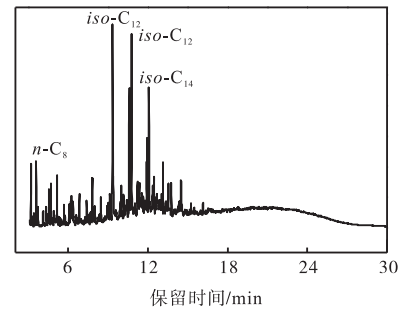


图 2 合成油的 GC 图

Fig.2 GC pattern of bio-jet fuel product

3.3 玉米秸秆原料的物质流动和能量流动分析

为了分析水相转化制备航油类烃过程中玉米秸秆原料的物质和能量流向分配状况, 以上述主要转化单元中逐级转化结果为模型, 建立了玉米秸秆原料的物质和能量分析系统.

从图 3 中可以看出, 湿基玉米秸秆的 7.5% 转化为航油产品, 超过 90% 的物料则损失在各转化单元中. 其中糠醛制备单元中损失的 22.9%, 大部分来源于湿基玉米秸秆的吸附水. 约 56.9% 的物料损失在水解残渣中, 其中包含了生成的水及甲酸. 以富余乙酰丙酸形式存在的物料约占 1.8%. 此外, 在缩合和加氢脱氧单元也分别有 3.7% 和 6.8% 的物料损失. 以干基玉米秸秆计, 生产 1 t 航油类烃约需 10 ~ 12 t. 以干基玉米秸秆和水解残渣热值分别为 16.0 MJ/kg 和 12.55 MJ/kg 为基础, 根据玉米秸秆的物质流动分析, 建立的玉米秸秆能量流动分析见图 4.

忽略外加 H₂, 玉米秸秆能量的 16% 转化为航油产品的能量. 与图 3 中 7.5% 秸秆物料进入液态烃航油产品比较, 可知生物质转化为航油产品为能量密度提升过程. 约 40% 玉米秸秆能量仍保留在水解残渣

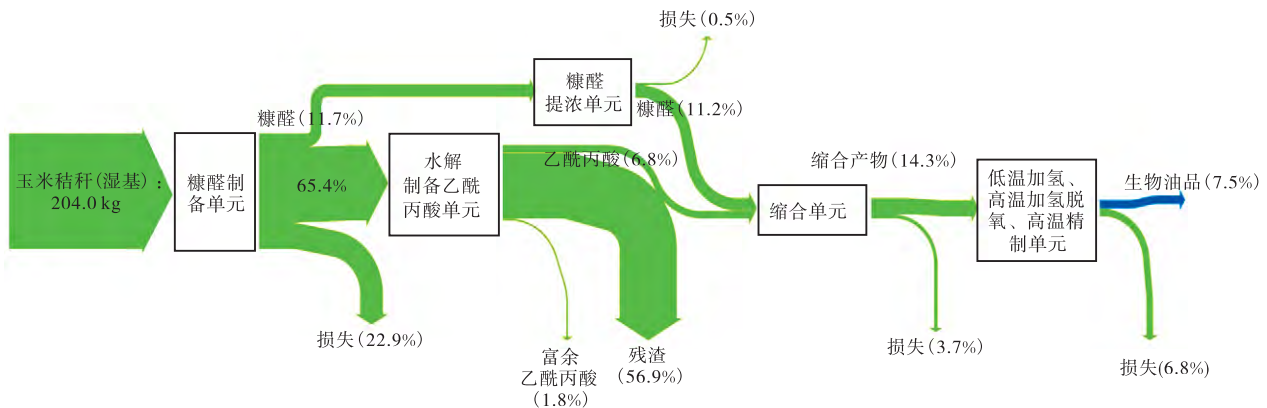


图 3 玉米秸秆在水相转化制备航油类烃过程中物质流动分析

Fig.3 Mass flow analysis of corn stover to jet fuel-range hydrocarbon via aqueous conversion process

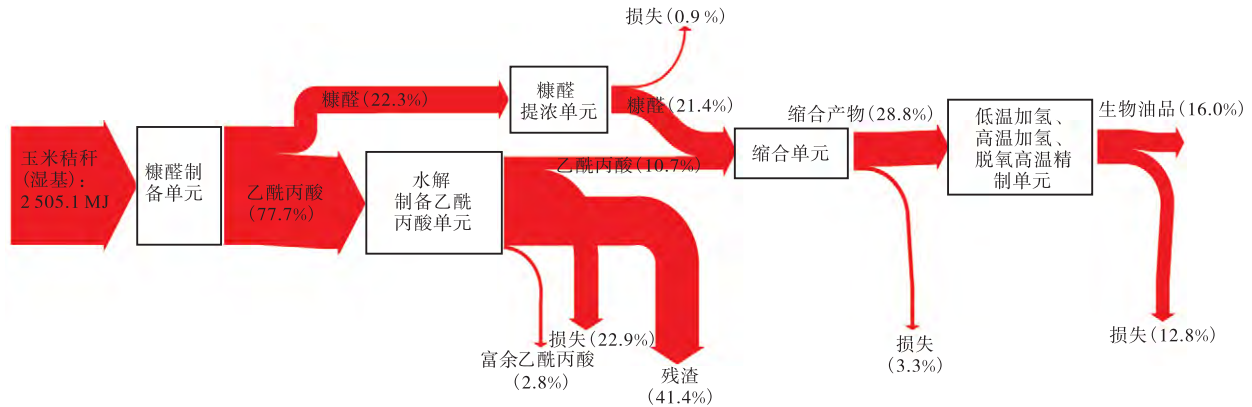


图4 玉米秸秆在水相转化制备航油类烃过程中能量流动分析

Fig.4 Energy flow analysis of corn stover to jet fuel-range hydrocarbon via aqueous conversion process

中,约 2.8%存在于富余水解液中,约 20%损失在汽提和水解过程中. 因此需要提高各转化环节中目标产物收率,合理管理和利用水解残渣,开展富余水解液中乙酰丙酸的高附加值利用,如制备 γ -戊内酯,以提高水相转化系统整体效率.

3.4 中试系统过程能量分析

根据水相合成系统开车试运行过程的物质消耗,进一步推算了水相转化整体系统的能量投入,对该过程能量进行了初步分析,结果见表 3. 投入能量中,生物质原料、蒸汽、浓缩和压缩为主要的耗能部分. 而加氢脱氧单元的能耗相对较低. 也即平台化合物制备过程,包括蒸汽提取和水解是制约水相转化系统效率的关键步骤. 单纯以航油计(LHV = 43.6 MJ/kg),系统效率为 13.6%. 如考虑水解残渣和气体组分的燃烧利用(燃烧效率设定为 85%),系统的能量效率为 36.8%. 因此水解残渣和生物质 3 大成分的分级全面利用可有效提高水相转化系统的能效和物质利用率.

表3 玉米秸秆水相合成生物航空燃油系统能量分析

Tab.3 Energy analysis of corn stover to jet fuel-range hydrocarbon via aqueous conversion process

输入	能量/(MJ·h ⁻¹)	输出	能量/(MJ·h ⁻¹)
玉米秸秆	2 505	残渣	1 036
蒸汽	1 078	气体	94
H ₂	256	航油类烃	663
浓缩	488		
加氢	142		
压缩	282		
过滤、泵及其他	120		
合计	4 871		1 793

3.5 亟待解决的关键难题

通过百吨/年规模玉米秸秆水相转化系统的开车试运行,打通了其中的各个关键过程,取得的基本实验数据为生物质水相解聚利用提供了思路. 但整体

转化过程的生物质物质及能量利用还有较大提升空间,也是未来发展的关键问题^[14]. 其中,需要克服的难点主要有以下几点.

(1) 平台化合物高效制备. 在蒸汽汽提制备糠醛和水解制备乙酰丙酸环节中,糠醛和乙酰丙酸均低于理想收率的 70%. 但该过程需消耗大量蒸汽作为汽提原料和水解热量来源,也增加了整体系统的能耗. 这也是制约木质纤维素生物质水相解聚过程大规模开发的重要因素. 同时,缩合反应需要的糠醛量较多,而实际玉米秸秆中半纤维含量低,相应产出糠醛量也较少,也使得有约 20%的乙酰丙酸作为富余产品,暂时没有合适利用途径. 因此需优化平台化合物制备条件,最大程度获得糠醛和乙酰丙酸,添加富含半纤维素的其他原料或部分外加糠醛,使得原料中纤维素和半纤维素有效利用.

(2) 缩合溶液 pH 值对含氧缩合产物收率影响. Aldol 缩合反应采用碱性催化剂,以提供碳负离子. 但在缩合产物收集过程中,则需要酸性环境促使生成的细小缩合产物团聚,以形成大颗粒固体沉淀,方便收集. 本过程中分别使用了水溶性碱为碱催化剂和无机酸来富集缩合产物. 这样造成了碱催化剂和无机酸的消耗. 因此需探讨使用固体碱催化剂的可行性,使其能被及时移出缩合反应体系,以避免催化剂损失和实现无机酸的重复利用. 此外,生成的缩合产物颗粒较细,分离也较为困难. 需结合多级过滤或超滤技术来尽可能收集长链含氧产物,提高中间产物收率.

(3) 筛选低温稳定、高效加氢脱氧催化剂. 为避免含氧中间产物自身聚合,在低温加氢环节中,尽可能预饱和含氧中间物种 C=C 和呋喃环 C=O 键,提高其在溶剂中溶解性和稳定性. 同时也能降低高温加氢脱氧环节的负荷,降低后续催化剂积碳.

(4) 反应器设计研究. 在高温加氢脱氧和精制中, 目前采用列管式反应器, 装载贵金属催化剂, 航油的收率约为固体缩合产物的 50%, 主要的副产品包括 CO、CO₂、CH₄ 及轻质烃. 特别是在初进料阶段, 需严格控制流量, 避免催化剂飞温和粗油过度裂解, 同时避免溶剂参与反应, 来提高高温加氢和精制过程中目标产物选择性和收率, 提高加氢生物航油过程的碳利用率^[15].

4 结 论

通过百吨/年规模玉米秸秆水相转化制航油类烃系统的开车试运行试验及物资能量分析, 得出以下主要结论.

(1) 新开发的生物质水相转化路线, 将平台化合物制备、碳链增长及中间产物加氢等环节结合, 可利用废弃木质纤维素生物质原料生产出高品位航油燃油, 系统的贯通运行依赖各环节有效结合.

(2) 各环节操作条件控制和筛选, 尤其是缩合过程, 通过提浓提高糠醛和乙酰丙酸浓度, 可减少碱催化剂用量, 将有利于长链含氧中间物质收率提高.

(3) 玉米秸秆转化为航油收率约为 1 t 航油/(10 ~ 12 t) 秸秆, 秸秆能量的 16% 进入航油中. 如考虑水解残渣及废气利用, 系统的能量利用效率约为 36.8%. 整体系统的物质和能量利用效率有很大的提升空间. 制约的环节主要是汽提、水解等高能耗过程中平台化合物制备. 探讨木质纤维素生物质的有效解聚途径, 从生物质中高效获取缩合所需的平台化合物或前驱物, 研究原料中木质素的高附加值利用方案, 仍是制约废弃木质纤维素水相转化及全组分利用的关键.

参考文献:

- [1] Wang W, Tao L. Bio-jet fuel conversion technologies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 801-822.
- [2] Sims R E H, Mabee W, Saddler J N, et al. An overview of second generation biofuel technologies[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(6): 1570-1580.
- [3] Chheda 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(1/2/3/4): 59-70.
- [4] Xing R, Subrahmanyam A V, Olcay H, et al. Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions[J]. *Green*

Chemistry, 2010, 12(11): 1933-1946.

- [5] Li S, Li N, Li G, et al. Synthesis of diesel range alkanes with 2-methylfuran and mesityl oxide from lignocellulose[J]. *Catalysis Today*, 2014, 234(10): 91-99.
- [6] Chatterjee M, Matsushima K, Ikushima Y, et al. Production of linear alkane via hydrogenative ring opening of a furfural-derived compound in supercritical carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(5): 779-782.
- [7] Huang Y B, Yang Z, Dai J J, et al. Production of high quality fuels from lignocellulose-derived chemicals: a convenient C—C bond formation of furfural, 5-methylfurfural and aromatic aldehyde[J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(30): 11211-11214.
- [8] Hronec M, Fulajtárova K, Liptaj T, et al. Cyclopentanone: A raw material for production of C15 and C17 fuel precursors[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 63(7): 291-299.
- [9] Bond J Q, Upadhye A A, Olcay H, et al. Production of renewable jet fuel range alkanes and commodity chemicals from integrated catalytic processing of biomass [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1500-1523.
- [10] Dedsuksophon W, Faungnawakij K, Champreda V, et al. Hydrolysis/dehydration/aldol-condensation/hydrogenation of lignocellulosic biomass and biomass-derived carbohydrates in the presence of Pd/WO₃-ZrO₂ in a single reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 2040-2046.
- [11] Xu W, Liu X, Ren J, et al. A novel mesoporous Pd/cobalt aluminate bifunctional catalyst for aldol condensation and following hydrogenation[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(8): 721-726.
- [12] Subrahmanyam A V, Thayumanavan S, Huber G W. C—C bond formation reactions for biomass-derived molecules[J]. *ChemSuschem*, 2010, 3(10): 1158-1161.
- [13] Aliev Z G, Atovmyan L O, Muidinov M R, et al. Thermal polymerization of difurfurylideneacetone: X-ray structural and calorimetric studies[J]. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 1991, 40(3): 525-529.
- [14] Hayes D J M. Second-generation biofuels: Why they are taking so long[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 2013, 2(3): 304-334.
- [15] Parsell T H, Owen B C, Klein I, et al. Cleavage and hydrodeoxygenation(HDO) of C—O bonds relevant to lignin conversion using Pd/Zn synergistic catalysis[J]. *Chemical Science*, 2013, 4(2): 806-813.

(责任编辑: 田 军)