

生物质与供氢甲醇共催化热解耦合集成 优化制备芳烃的研究

郑云武^{1,2}, 王继大^{1,2}, 刘灿^{1,2}, 王珍^{1,2}, 李文斌^{1,2}, 郑志锋^{1,2,3}

(1. 西南林业大学 林业生物质资源高效利用技术国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650224; 2. 西南林业大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650224; 3. 厦门市现代农业生物质高值化技术重点实验室(厦门大学); 福建省生物质高值化技术工程研究中心(厦门大学); 厦门大学 能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 为了提高目标产物的产率以及选择性, 以 HZSM-5 介孔分子筛为催化剂, 采用高有效氢碳比化合物——甲醇与生物质进行催化共热解, 探讨热解温度、催化温度、有效氢碳比以及醇的种类对芳烃的产率、选择性以及催化剂的抗积碳性能的影响。结果表明, 芳烃的产率以及选择性随着生物质与供氢试剂共催化热解时有效氢碳比的增加而显著增加, 尤其是二甲苯的选择性, 二者之间存在协同效应, 当热解温度为 400 °C, 催化温度 550 °C, 甲醇的进样量为 2 mL/min, 氮气流速为 200 mL/min 时, 其苯及其同系物等芳烃含量达到 81.34%, 单环芳烃(S_{BTXE})含量达到 71.75%, 而二甲苯的选择性达到 40.81%, 同时, 供氢甲醇的添加提高了催化剂的抗结焦能力, 使其石墨化焦炭含量增加。

关键词: 生物质; 供氢甲醇; 催化共热解; 芳烃; 有效氢碳比; 积碳

中图分类号: TQ 032.4 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2019)11-2594-07

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20190514.049

Production of aromatic hydrocarbon by catalytic co-pyrolysis coupling optimization of biomass and hydrogen supply reagent

ZHENG Yun-wu^{1,2}, WANG Ji-da^{1,2}, LIU Can^{1,2},
WANG Zhen^{1,2}, LI Wen-bin^{1,2}, ZHENG Zhi-feng^{1,2,3}

(1. National Joint Engineering Research Center for Highly-Efficient Utilization Technology of Forest Biomass Resources, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. College of Materials Science & Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 3. Xiamen Key Laboratory for High-valued Conversion Technology of Agricultural Biomass (Xiamen University); Fujian Provincial Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass (Xiamen University); College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: In order to enhance aromatic hydrocarbon yield and selectivity, catalytic co-pyrolysis of biomass and methanol with higher effective hydrogen to carbon ratio (H/C_{eff}) was conducted with HZSM-5 catalyst in a fixed-bed reactor. Effect of pyrolysis temperature, catalytic temperature, weight hourly space velocity (WHSV) and alcohols (methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol) on the yield, selectivity of aromatic hydrocarbons and the coke deposition resistance of the catalyst were investigated. The results showed that bio-derived aromatic hydrocarbon can be formed through Diels-Alder cycloaddition reaction and catalyst-induced hydrocarbon pool. It was found that the yield and selectivity of aromatic hydrocarbons

收稿日期: 2018-11-20 修改稿日期: 2018-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(31670599); 云南省科技厅项目(2018FB071, 2018FG001-054); 云南省教育厅教师类项目(2018JS325); 云南省大学生创新创业项目(S201710677016)

作者简介: 郑云武(1983-), 男, 黑龙江大庆人, 西南林业大学副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事生物质热化学转化与生物质能源方面的研究。电话: 13708707976, E-mail: zyw85114@163.com

通讯联系人: 郑志锋, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质能源以及生物质材料的研究。E-mail: zhengzhifeng666@163.com

increase significantly with the increase of the effective hydrogen-carbon ratio ,during the co-catalytic pyrolysis of biomass and hydrogen donor ,moreover ,obviously increase the selectivity of xylene. Additionally , an apparent synergistic effect between biomass and methanol was observed during catalytic co-pyrolysis. With the consideration of aromatic hydrocarbon yield and selectivity in bio-oil ,the maximum yield of aromatic hydrocarbons was 81.34% ,mono aromatic yield (S_{BTXE}) was 71.75% ,and the selectivity of xylene was 40.81% were obtained under the optimum conditions of pyrolysis temperature was 400 °C ,the catalytic temperature was 550 °C ,methanol was 2 mL/min ,nitrogen flow rate was 200 mL/min. At the same time ,the addition of hydrogen supply reagent (methanol) improved the anti-coking deposition ability of the catalyst and increases the content of graphitized coke.

Key words: biomass; hydrogen supply reagent; catalytic co-pyrolysis; aromatic hydrocarbon; H/C_{eff} ; coke deposition

随着化石能源的日益枯竭及其环境污染的日渐突出,以可再生资源代替化石资源成为当今社会的主题^[1-2],从生物质获取高品质的液体燃料及其高附加值化学品已经受到人们的普遍关注^[3-5],在众多的生物质高值化利用技术中,催化热解技术是制备高品质化学品的主要途径^[6-9],但存在目标产物比较低以及催化剂的结焦失活等问题^[10-12],成为生物质高效转化利用的瓶颈,常规生物质的 H/C_{eff} 仅为 0.1 ~ 0.3,采用添加高含氢的物质为其提供氢源^[13-19],既可以有效地提高热解原料有效氢碳比,同时还可以大幅度地提高有机化学品的品质,减少焦炭的形成。本文采用云南松为原料,对生物质和

供氢甲醇进行共催化热解,探讨工艺条件对生物油产率、化学组成以及芳烃的选择性的影响,同时对抗积碳性能进行分析,为生物质催化热解制备芳烃提供基本的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

云南松(粉碎至 40 ~ 60 目,烘干、密封),购自云南省西双版纳市,基本特性见表 1;甲醇,分析纯;HZSM-5 分子筛催化剂(硅铝比为 25,粉碎至 40 ~ 60 目,于 550 °C 中干燥活化 4 h,冷却,密封储存备用)购于南开催化剂制造厂。

表 1 云南松原料的组成以及工业分析

Table 1 Proximate ultimate and component analysis of Yunnan pine

工业分析 /% ^①				元素分析 /%					组成分析 /%		
水分	挥发分	固定碳	灰分	C	H	N	S	O ^②	纤维素	半纤维素	木质素
2.12	83.22	13.45	1.21	49.66	8.23	0.21	0.13	41.13	44.39	24.16	31.45

注:①空气干燥基计;②采用差减法。

TG 209 F3 型热重分析仪;ITQ900 气相色谱-质谱联用仪;固定床反应器,自制。

1.2 生物质催化热解制备芳烃

采用自主设计固定床反应器。采用两段加热方式,准确称量云南松木粉 1.2 g 放入钢管下部,上部放置催化剂,中间用玻璃纤维进行承载,进行催化热解重整,钢管末端连接冷凝管和收集瓶;通入高纯氮气,升温至 400 °C,生物质与催化剂混合比为 1:2,载气的进入速度为 200 mL/min,体系热解 30 min,热解完成后,收集生物油进行 GC-MS 分析。平行 3 次,求取平均值。

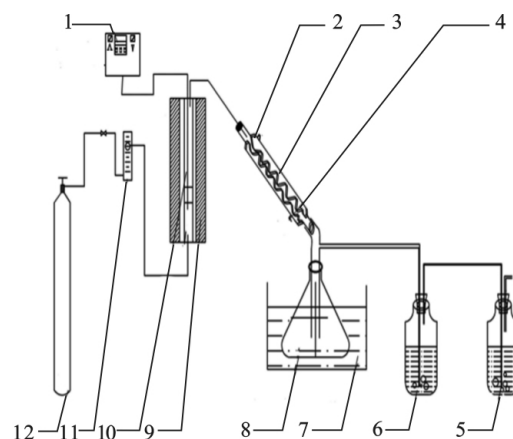


图 1 小型固定床实验装置

Fig. 1 The schematic diagram of fixed-bed

1. 温控装置; 2. 出水口; 3. 冷凝管; 4. 进水口;
5. 6. 尾气吸收瓶; 7. 冰水池; 8. 收集瓶; 9. 电炉;
10. 热解反应器; 11. 流量计; 12. 氮气罐

1.3 失活催化剂的抗结焦机制分析

热重分析采用热重分析仪,采用 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 升至 700 °C,氮气作为载气和保护气,载气流量保持在 30 mL/min,试样质量 5 ~ 10 mg,对反应后催化剂进行抗结焦和热稳定分析。

1.4 生物油的 GC/MS 分析

采用气相色谱-质谱联用仪, DB-17MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 色谱柱,反应条件为:进样口温度为 260 °C;采用程序升温条件,起始温度为 50 °C,保持 1 min,然后采用 5 °C/min 速率升温至 260 °C,保温反应 2 min,分流比为 1:10, EI 的电子源,70 eV 电子能量,离子源温度 230 °C。

2 结果与讨论

2.1 热解温度

图 2 为热解温度对生物质与甲醇共热解制备芳烃化合物的影响。

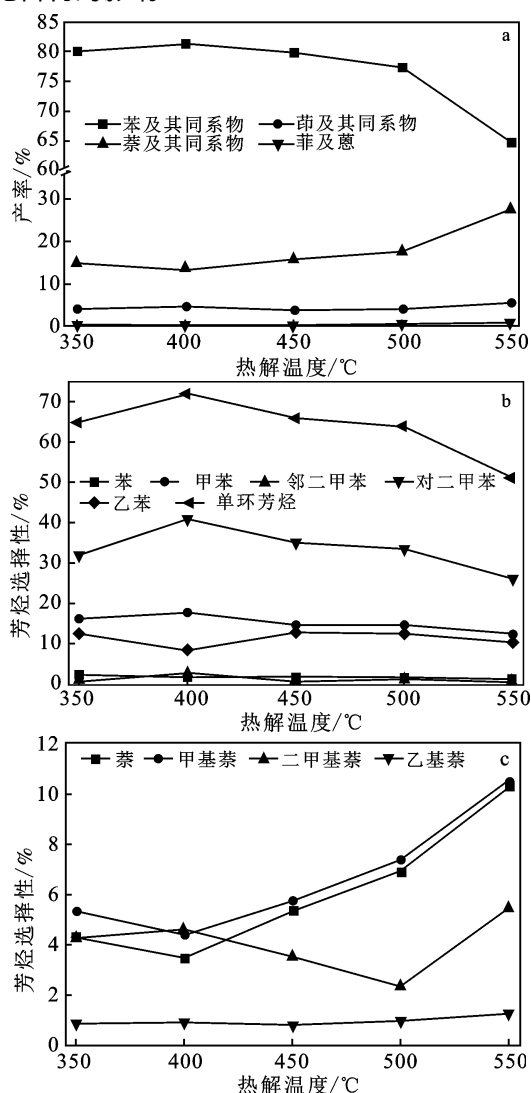


图 2 热解温度对生物质与甲醇共催化热解制备芳烃的影响

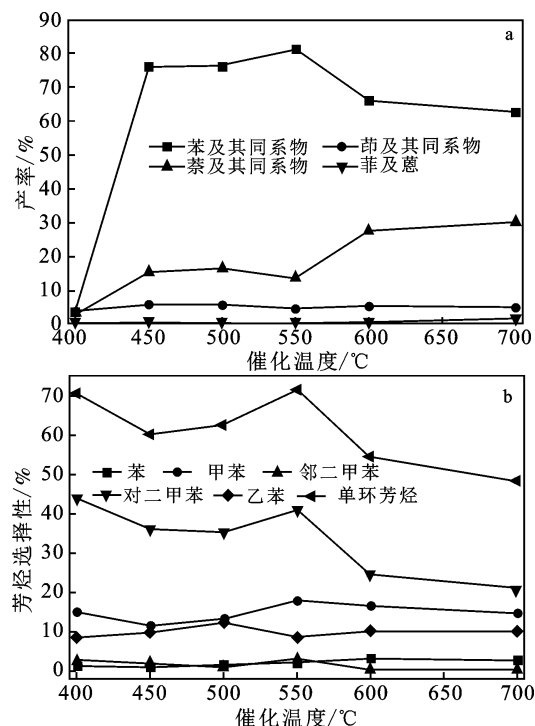
Fig. 2 Composition of oil phase products from hydrogenation-cocacking using different pyrolysis temperatures
a. 产品产率; b. 单环芳烃的选择性; c. 稠环芳烃的选择性

由图 2a 可知,随着热解温度从 350 °C 增加到

400 °C,苯及其同系物等单环芳烃含量明显的增加,温度 400 °C 时其含量最高,继续增加热解温度,其单环芳烃含量明显的下降,而萘及其同系物等稠环芳烃含量明显增加。Zhang 等^[7]研究发现,甲醇的热解需要在较低的温度下进行,高温下,甲醇易于转化为 CO、CO₂、CH₄ 和焦炭,焦炭附在催化剂的表面,使催化剂失活,因此,转化率降低,单环芳烃的含量下降。由于烷基化反应属于放热反应,体系反应速率受到扩散控制,温度的提高可以大幅度地提高反应活性。然而,本研究发现,体系的活性并不随温度的变化而变化,活性与温度不存在这种关系,仅仅出现一个最优化的反应温度,即最优化温度为 400 °C。因此共催化的目标产物小于各自优化条件下的产率(木粉 450 °C,甲醇 400 °C)^[12],证明了松木和甲醇转化的最佳条件是不同的。同时,由图 2b、2c 可知,随着温度的增加,单环芳烃(S_{BTXE})的选择性先增加后下降,而萘以及甲基萘的选择性先下降,400 °C 后,体系选择性明显的增加,这是由于轻微积碳能使分子筛孔道更曲折,增加了分子筛的对位选择性,但高温下二甲苯的异构化倾向增大,焦炭含量增加,催化剂的酸性以及孔径发生变化,导致二甲苯的选择性下降,焦炭的存在致使萘及其甲基萘的选择性增加。因此,选取热解温度为 400 °C,此时单环芳烃的选择性最高,体系中对二甲苯、甲苯的选择性最大,而且体系中萘、甲基萘的含量最低,这为减少催化剂的失活创造了条件。

2.2 催化温度

图 3 为催化温度对生物质与甲醇共催化热解制备芳烃的影响。



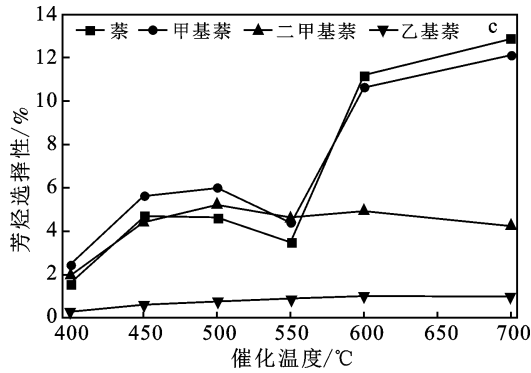


图 3 催化温度对生物质与甲醇共催化热解制备芳烃的影响

Fig. 3 Composition of oil phase products from hydrogenation-cocacking using different catalytic temperatures a. 产品产率; b. 单环芳烃的选择性; c. 稠环芳烃的选择性

由图 3a 可知, 低温下, 苯及其同系物等单环芳烃较低, 仅为 3.76%, 主要是甲醇优化条件的热解产物, 随着温度的增加, 苯及其同系物等单环芳烃明显增加, 这是由于聚合、芳构化反应以及生物质和供氢油脂二者间的协同效应造成的^[13], 而且, 高温下, 热解气的扩散阻力减少, 便于含氧小分子化合物进入到分子筛的孔道内部, 与分子筛的酸性位相接触, 完成择型催化^[14]; 当温度为 550 °C 时, 苯及其同系物的含量最高, 达到 81.34%, 继续增加催化温度, 其含量明显下降, 此时, 萘及其同系物等稠环芳烃明显增加, 并没有起到很好的供氢效果, 而且由图 3b、3c 可知, 不同的催化温度下, 对二甲苯的催化效果最好, 这是由于高温下, 甲醇脱水生成的低碳烯烃与生物质热解产物的呋喃以及甲苯发生 Diels-Alder 环加成/脱氢反应, 促进了烷基化反应生成二甲苯, 使其对二甲苯的产率以及选择性大幅度的提高^[15]。随着温度的增加, 单环芳烃 (S_{BTXE}) 的选择性稍有下降, 然后增加, 超过 550 °C, 其选择性明显的下降。这是由于低温情况下, 甲醇易于脱水生成烯烃, 而高温又加速了甲苯歧化, 致使苯烷基基反应始终处于一个动态体系下, 在上述两个反应下徘徊, 因此, 低温下, 甲醇热解产物发生氢转移反应, 促进生物质断裂分解成小分子的含氧化合物, 进行催化热解重整, 产生目标产物, 而烷基化是放热反应, 高温不利于烷基化反应的进行, 高温下, 加速了苯、甲苯、二甲苯和烷基苯的脱氢异构化, 生成多环芳烃, 不利于甲基化反应的进行^[16], 因此二甲苯的选择性明显下降, 而苯和甲苯的选择性增加, 而萘及其衍生物由于高温下的结炭, 致使选择性明显的增加^[17], 这解释了单环芳烃 (S_{BTXE}) 和烷基苯含量的降低和多环芳烃含量的增加。

其中甲醇的供氢机理分为 2 个阶段: 烃池阶段和脱氢阶段。首先, 甲醇会在催化剂表面脱水生成二甲醚, 然后进入烃池阶段, 主要存在 2 种烃池, 见图 4, 分别是烯烃池和芳烃池, 二者并存, 其主次取决于沸石酸度、结构以及反应条件。烯烃池为主时,

以长链烯烃为活性中心, 主要通过烯烃烷基化反应和裂解反应生成低碳烯烃; 芳烃池为主时, 以多甲基芳烃为活性中心, 主要通过芳环烷基化反应和烷基消去反应生成低碳烯烃。这些产生的烯烃会与沸石催化剂孔道中的单体酚侧链碎片发生烷基化反应生成单环烷基^[18]。

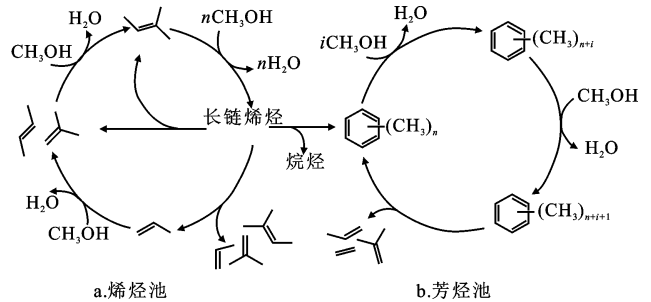


图 4 甲醇的烃池机理^[19]

Fig. 4 Hydrocarbon pool mechanisms of methanol

2.3 甲醇进样量的影响

图 5 为甲醇进样量对芳烃的产物以及选择性的影响。

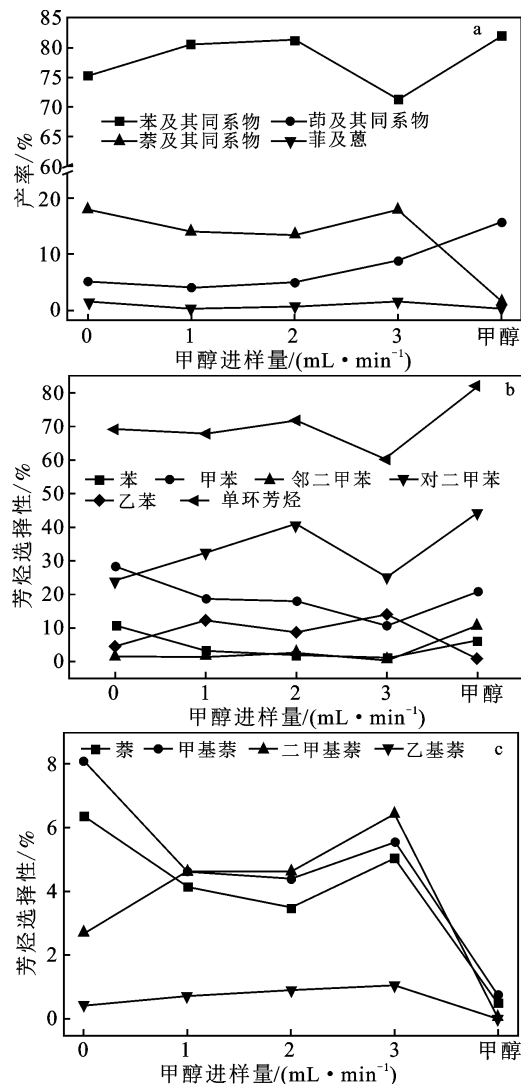


图 5 甲醇进样量对生物质催化共热解制备芳烃的影响

Fig. 5 Composition of oil phase products from hydrogenation-cocacking using different amount of methanol a. 产品的产率; b. 单环芳烃的选择性; c. 稠环芳烃的选择性

由图 5a 可知,单独甲醇热解(进样量为 2 mL/min)其苯及其同系物的含量为 82.07%,体系主要以甲苯、二甲苯为主,分别为 20.82% 和 43.92%。而萘及其同系物的含量仅为 0.39%。混合热解后,随着甲醇进样量从 0 mL/min 增加到 3 mL/min,其苯及其同系物等单环芳烃先增加后下降,曲线呈现上凸的趋势,表明生物质与供氢甲醇共催化转化过程中并不是单纯的产物叠加过程,而是产生了协同作用,同时,萘及其衍生物等稠环芳烃以及焦炭含量先下降后上升,这是由于随着甲醇进样量的增加,氢含量比重增加,有利于体系的氢转移反应的发生,便于生物质的热解,生成芳烃类化合物,同时,热裂解程度的增加,加速了生物质的转化,因此焦炭以及稠环芳烃含量大幅度的降低;当甲醇的进样量为 2 mL/min 时,其苯及其同系物的含量最大,达到 81.34%,继续增加甲醇的进样量,其单环芳烃的含量明显的下降到 71.38%,而萘及其同系物等稠环芳烃含量增加。这是由于甲醇用量的增加,促进了甲醇热解的氢转移反应,加速了生物质的热解,二者存在明显的协同作用,但是加大甲醇的用量,增大了催化剂的处理量,致使积碳前驱体的去除程度加大,烷基化程度加深,大量的副产物在催化剂的表面进行聚合,致使积碳速率加大,失活严重,因此,苯及其同系物等芳烃含量明显的下降,萘及其同系物等稠环芳烃含量明显的增加;而且,由图 5b、5c 可知,提高甲醇的进样量,对二甲苯的选择性明显升高,但是,当进样量 > 2 mL/min 时,选择性开始下降,由于甲醇进样量的增加,加大了催化剂的负荷,相同时间内经过催化剂的量增加,反应时间长烷基化反应程度加大,接近了二甲苯异构化的动力学区间,副反应加大,脱氧程度加大,促进了二次聚合反应的进行,积碳总量加大,而且在高温催化共热解过程中,甲醇的高温脱水又降低了积碳的生成速率,择形催化效果降低,因此,活性开始出现轻微下降趋势,二甲苯选择性的变化幅度大大减弱,单环芳烃(S_{BTXE})选择性下降,萘、甲基萘等稠环芳烃的选择性明显的增加。

2.4 醇的种类对催化热解的影响

为了进一步的探讨不同的供氢试剂对芳烃产率以及选择性的影响,采用甲醇($H/C_{eff} = 2$)、乙醇($H/C_{eff} = 2$)、乙二醇($H/C_{eff} = 1$)和丙三醇($H/C_{eff} = 2/3$)为供氢试剂,探讨其有效氢碳比对提高生物油性能的影响,结果见图 6。

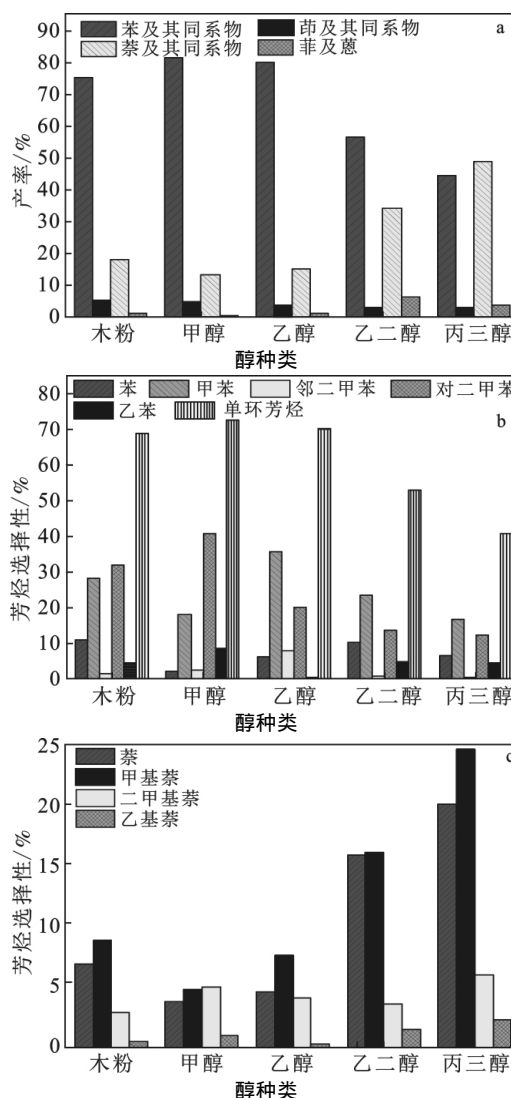


图 6 醇的种类对生物质催化共热解制备芳烃的影响

Fig. 6 Composition of oil phase products from hydrogenation-cocacking using different alcohol

a. 产品的产率; b. 单环芳烃的选择性; c. 稠环芳烃的选择性

由图 6 可知,供氢甲醇可以有效地提高苯及其同系物等单环芳烃的产率,使其含量最高,为 81.34%,明显的高于未加供氢试剂的含量(75.37%),其次为乙醇,其含量达到 79.82%,而乙二醇和丙三醇由于较低的有效氢碳比,产生的供氢体的数量有限,极大地限制了生物质快速热解形成液体产物,无法稳定生物质热解产生的不稳定的自由基的碎片,因此,产生的苯及其同系物等单环芳烃含量有限,分别为 56.56% 和 44.30%。可知供氢效果顺序为: 甲醇 > 乙醇 > 乙二醇 > 丙三醇;但是萘及其衍生物在乙二醇以及丙三醇的含量最高,分别达到 34.06% 和 48.07%,同时共催化过程中,甲醇共催化产生的苯、甲苯以及二甲苯的含量分别为 1.95%, 17.90% 以及 43.39%,而乙醇、乙二醇以及丙三醇的这几种化合物的选择性范围分别为: 6.52% ~ 11.04%, 16.88% ~ 35.67% 以及 17.22% ~ 28.04%。这是因为,甲醇的添加能够有效地改变“烃池”,进而改变热解产物的生成路径以及产物分

布,促进了单环芳烃的形成^[7]。甲醇催化热解过程中,产生更多的甲基自由基,致使苯和甲苯分子发生烷基化反应生成更多的二甲苯,因此,甲醇共热解产生二甲苯的选择性比较好,其选择性达到 43.49%,而乙醇产生的甲苯的选择性比较高,而乙二醇和丙三醇由于热解过程中产生的大量不稳定的醛、酮以及呋喃类化合物,他们极易容易发生同性和异性反应,生成大量的焦炭,因此,产生了萘及其同系物等稠环芳烃含量较大。Zhang 等^[7]采用鼓泡流化床反应器,在 HZSM-5 催化剂作用下,对松木粉和醇(甲醇、1-丙醇、1-丁醇和 2-丁醇)进行催化热解,研究表明,在热解温度 600 °C, WHSV 0.35 h⁻¹的条件下,芳烃 + C₂ ~ C₄ 烯烃 + C₅ 化合物的产率最高为 23.7%,而在 400 °C 和 0.35 h⁻¹ 的 WHSV 条件下,甲醇产生的最大石油化学品的产率为 80.7%,证明松木和甲醇转化的最佳条件是不同的;而且芳烃化学品的产率随着有效 H/C_{eff} 比的增加而增加。Gayubo 等^[20]采用两步法对生物质原料催化转化制备芳烃进行了研究,探讨了甲醇的进样量、反应温度、质量空速以及反应时间对芳烃的产率以及 C₂ ~ C₄ 烯烃选择性的影响,同时对催化剂的失活机制进行了探讨,发现在反应温度 500 °C,质量空速 0.371 h⁻¹ (g_{催化剂}/g_{甲醇}) 时,系统的转化率达到 94%,C₂ ~ C₄ 烯烃的选择性达到 48%,其中丙烯含量达到 50%,而 CO 和 CO₂ 的含量降低。焦炭的形成机制发现,焦炭燃烧的 TPO 曲线确定了两个组分:热源(热解木质素)和催化源,其形成取决于反应介质中的氧化物浓度。Li 课题组^[21-22]对生物质以及模型化合物(纤维素、木质素和木粉)与甲醇进行催化共热解,探讨了金属氧化物(La₂O₃、MgO、ZnO 和 CeO₂) 改性 HZSM-5 催化剂对生物质热解制备对二甲苯的影响,发现在热解温度 450 °C,催化剂:原料 = 2:1, 20% La₂O₃/HZSM-5 催化剂作用下,纤维素和木质素与甲醇的比例为 2:1 时,其二甲苯的产率分别为 14.5 C-mol% 和 13.9 C-mol%,对二甲苯的选择性分别达到 86.8% 和 82.7%,而木粉与甲醇的比例为 1:1 时,其二甲苯的产率达到 20.7 C-mol%,对二甲苯的选择性达到了 91.6%。

2.5 催化剂的抗积碳特性研究

图 7 为反应后催化剂的 TG-DTG 谱图。

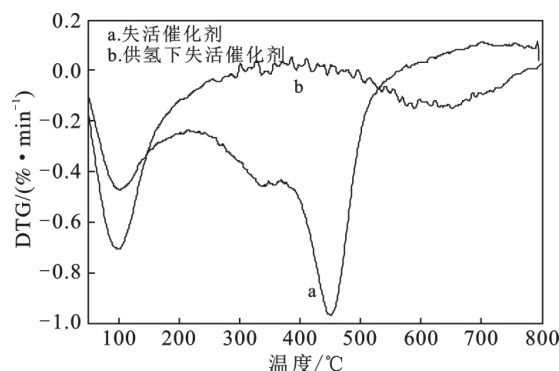
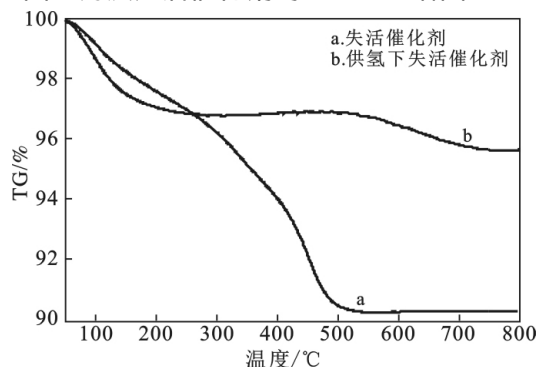


图 7 失活催化剂的 TG-DTG 曲线

Fig. 7 TG-DTG curves of spent catalyst

由图 7 可知,未改性催化剂 DTG 有 3 个失重峰,峰值温度分别为 99.96, 344.94, 453.96 °C,分别为催化剂表面吸附的小分子生物油、纤维状结构焦炭以及石墨状结构焦炭^[23];改性后体系只有 2 个失重峰,分别为 98.96 °C 以及 649.95 °C,高温段只有一个失重峰,纤维状结构消失,脱附温度向高温方向转移,只剩下热分解温度较高的石墨状焦炭,结构相对比较单一,较难分解去除^[24],同时,未改性,其催化剂的失重率为 8.87%,改性后,催化剂的失重只有 4.31%,可见反应过程中甲醇的添加可以减少生物质热解产物中生物基烯烃的 Diels-Alder 反应以及苯烷基化反应的进行,有效地抑制催化剂积碳的形成^[25],提高了催化剂的活性,延长催化剂的使用寿命,提高了催化剂的热稳定性。这是由于甲醇的添加消灭了催化剂的表面及孔径内的部分较强的酸中心,从而阻碍了积碳的生成速率,同时甲醇的添加促进了生物质的转化,致使含氧大分子的含量降低,避免了含氧大分子在催化剂的表面结焦。另外,甲醇的添加可以作为稀释剂,降低了生物质热解产物中含氧大分子的浓度,减缓了积碳前驱体的生成速率^[26-27],因此积碳量降低,稳定性提高。

3 结论

生物质与甲醇共热解存在明显的协同作用,生物质和甲醇共热解能够提高苯及其同系物等单环芳烃的产率以及选择性,尤其是二甲苯的选择性,当热解温度为 400 °C,催化温度 550 °C,甲醇的进样量为 2 mL/min,氮气流速为 200 mL/min 时,其苯及其同系物等单环芳烃的产率达到 81.34%,单环芳烃(*S*_{BTXE})含量达到 71.75%,二甲苯的选择性达到 40.81%。甲醇的添加可以有效地改善催化剂的结焦失活,使其失重率从 8.87% 下降到 4.31%,纤维状结构焦炭减少,石墨状焦炭增加,提高催化剂的使用寿命。

参考文献:

- [1] Kabir G, Hameed B H. Recent progress on catalytic pyroly-

- ysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 70: 945-967.
- [2] Zheng A, Jiang L, Zhao Z, et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass for aromatic production: chemistry, catalyst and process [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* 2017, 6(3): e234.
- [3] Zhu L, Zhang Y, Lei H, et al. Production of hydrocarbons from biomass-derived biochar assisted microwave catalytic pyrolysis [J]. *Sustainable Energy & Fuels* 2018, 2(8): 1781-1790.
- [4] Lu Q, Zhou M, Li W, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass with noble metal-like catalysts to produce high-grade bio-oil: Analytical Py-GC/MS study [J]. *Catalysis Today*, 2018, 302: 169-179.
- [5] Jia L, Raad M, Hamieh S, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics [J]. *Green Chemistry* 2017, 19(22): 5442-5459.
- [6] Lu Q, Guo H, Zhou M, et al. Selective preparation of monocyclic aromatic hydrocarbons from catalytic cracking of biomass fast pyrolysis vapors over Mo₂N/HZSM-5 catalyst [J]. *Fuel Processing Technology* 2018, 173: 134-142.
- [7] Zhang H, Carlson T R, Xiao R, et al. Catalytic fast pyrolysis of wood and alcohol mixtures in a fluidized bed reactor [J]. *Green Chemistry* 2012, 14(1): 98-110.
- [8] Chattopadhyay J, Pathak T S, Srivastava R, et al. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis [J]. *Energy* 2016, 103: 513-521.
- [9] Zhang H, Zheng J, Xiao R, et al. Co-catalytic pyrolysis of biomass and waste triglyceride seed oil in a novel fluidized bed reactor to produce olefins and aromatics integrated with self-heating and catalyst regeneration processes [J]. *RSC Advances* 2013, 3(17): 5769-5774.
- [10] Zhang B, Zhong Z, Min M, et al. Catalytic fast co-pyrolysis of biomass and food waste to produce aromatics: Analytical Py-GC/MS study [J]. *Bioresource Technology* 2015, 189: 30-35.
- [11] Wang Y, Dai L, Fan L, et al. Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire for bio-oil production [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2017, 123: 224-228.
- [12] Zheng Y, Wang F, Yang X, et al. Investigation of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis upgrading of pine using thermo-gravimetric analysis and a fixed-bed reactor system [J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2017, 11(5): 400-413.
- [13] Wang J, Zhang B, Zhong Z, et al. Catalytic fast co-pyrolysis of mushroom waste and waste oil to promote the formation of aromatics [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy* 2016, 18(8): 2701-2708.
- [14] Chen G, Liu C, Ma W, et al. Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed [J]. *Bioresource Technology* 2014, 166: 500-507.
- [15] Tan W, Liu M, Zhao Y, et al. Para-selective methylation of toluene with methanol over nano-sized ZSM-5 catalysts: Synergistic effects of surface modifications with SiO₂, P₂O₅ and MgO [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2014, 196: 18-30.
- [16] Hu H, Lyu J, Cen J, et al. Promoting effects of MgO and Pd modification on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 for catalyzing benzene alkylation with methanol [J]. *RSC Advances* 2015, 5(77): 63044-63049.
- [17] Foster A J, Jae J, Cheng Y T, et al. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 423: 154-161.
- [18] 陆强, 郭浩强, 叶小宁, 等. 供氢剂作用下生物质快速热解的研究进展 [J]. *林产化学与工业* 2017, 37(6): 1-9.
- [19] Erichsen M W, Svelle S, Olsbye U. The influence of catalyst acid strength on the methanol to hydrocarbons (MTH) reaction [J]. *Catalysis Today* 2013, 215: 216-223.
- [20] Gayubo A G, Valle B, Aguayo A T, et al. Olefin production by catalytic transformation of crude bio-oil in a two-step process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 49(1): 123-131.
- [21] Jia Q, Zhu L, Fan M, et al. Catalytic pyrolysis of lignin for directional production of *p*-xylene over metal oxides-modified HZSM-5 catalysts [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry* 2018, 38(8): 2101-2108.
- [22] Chang R, Zhu L, Jin F, et al. Production of bio-based *p*-xylene via catalytic pyrolysis of biomass over metal oxides-modified HZSM-5 zeolites [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2018, 93(11): 3292-3301.
- [23] 郭春垒, 方向晨, 贾立明, 等. 分子筛重整催化剂 Pt/HZSM-5 积炭失活研究 [J]. *石油炼制与化工* 2012, 43(4): 25-29.
- [24] 尹海云, 李小华, 张蓉仙, 等. HZSM-5 在线提质生物油及催化剂失活机理分析 [J]. *燃料化学学报* 2014, 42(9): 1077-1086.
- [25] 姜丽燕, 邹薇, 管卉, 等. HZSM-5 分子筛上甲苯择形甲基化反应积炭行为探讨 [J]. *工业催化* 2013, 21(8): 58-65.
- [26] Dsouza L, Suchopar A, Zhu K, et al. Preparation of thermally stable high surface area mesoporous tetragonal ZrO₂ and Pt/ZrO₂: An active hydrogenation catalyst [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 88(1): 22-30.
- [27] Zhang Z, Zhao Y, Wu H, et al. Shape-selective alkylation of toluene with methanol over modified nano-scale HZSM-5 zeolite [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(7): 1280-1286.