

Progress in Production of Renewable Hydrocarbon from Fatty Acids and Microalgal Lipids by Decarboxylation

Yunpu Wang^{1,2}, Yuhuan Liu^{1,2*}, Rongsheng Ruan^{1,2}, Liu Yang^{1,2}, Wenwen Zeng^{1,2},
Chengmei Liu¹, Jinsheng Zhang², Hong Peng², Yiqin Wan²

1. The Engineering Research Center for Biomass Conversion, MOE,
Nanchang University, Nanchang, China, 330047

2. The State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University,
Nanchang, China, 330047

wangyunpujiayou@163.com* Corresponding author: liuyuhuan@ncu.edu.cn

Abstract: There are so many evidences show that petroleum is derived from microalgal lipids via geochemical decarboxylation processes, which was successfully simulated but hardly to be industrialization, It cost too much to produce renewable hydrocarbon by means of fatty acids hydrogenation, while it is also lack of the necessary selectivity of fatty acids decarboxylation by traditional pyrolyzing. Preliminary results on the current investigations show that microwave heating has outstanding selectivity of heating effect, the polar carboxyl group was heated and eliminated prior to the nonpolar hydrocarbon chain of the fatty acid. It is expected that the technology of microwave aid catalytic decarboxylation will provide us a novel and promising technologies for in situ microalgal lipids refining.

Keywords: fatty acids; decarboxylation; hydrocarbon; microalgal lipids; microwave heating

由脂肪酸或微藻油脂脱羧制取可再生烃类燃料的研究进展

王允圃^{1,2}, 刘玉环^{1,2*}, 阮榕生^{1,2}, 杨 柳^{1,2}, 曾稳稳^{1,2}, 刘成梅¹, 张锦胜², 彭 红², 万益琴²

¹南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047

²南昌大学生物转化教育部工程研究中心, 江西 南昌 330047

wangyunpujiayou@163.com *Corresponding author: liuyuhuan@ncu.edu.cn

摘要: 大量证据表明石油来源于微藻油脂的地质脱羧成烃过程。模拟地质成烃的实验实现了脂肪酸脱羧成烃, 但是难于工业化; 脂肪酸加氢脱羧成烃成本同样高昂; 传统的热裂解脱羧成烃缺乏必要的选择性。就目前的初步实验结果来看微波加热具备突出的选择性加热特性, 可以在实现脂肪酸脱羧的同时, 保护烃链的稳定性。可以预期微波催化脱羧技术将成为微藻油脂原位炼烃提供新的具有产业化应用前景的新工艺。

关键词: 脂肪酸; 脱羧; 烃; 微藻油脂; 微波加热

1 引言

随着人类社会的发展, 人类面临严重的能源问题, 解决能源短缺问题和能源开发利用中引起的环境问题将是人类可持续发展的关键所在。预计到 2020 年, 中国的能源需求 25 亿 t 到 30 亿 t 煤, 石油缺口 1.6-2.2

亿 t, 能源短缺问题已经严重的威胁到中国的经济和能源安全^[1]。

在石油形成的地质成烃过程中, 首要条件是地质中富含油脂的藻类有机质被保存下来^[2], 其中烃源岩包括页岩, 泥岩、碳酸盐和含泥质的岩石等^[3]。大部分的石油研究者认为, 主要烃源于藻类中油脂脱羧形成^[4]。高油微藻脂肪酸含量在氮元素缺乏时可达到细胞干重的 80%^[5], 并且具有光合效率高, 零净碳值, 生命周期短, 易于培养, 油、烃含量高等优点^[6], 被

基金项目: 江西省自然科学基金项目 (2008GZH0047); 江西省产业化关键技术攻关项目 (2007BN12100); 长江学者创新团队发展计划 IRT0540 资助; 国家自然科学基金: 30960304; 江西留学人员创业园专项 2008718

认为是最终解决人类社会交通运输用液态燃料的最后途径。但是藻类原料中水分含量高,结构性油脂多,采用传统的油脂提取和转化生物柴油能耗大、难度较大等^[7]。采用热化学法裂解脱羧的选择性差,副反应多,产品复杂,品位低劣^[8];加氢脱氧方法能耗大,生产安全问题突出,效率低。最近的研究显示微波裂解选择性脱羧高效生产可再生烃类燃料可能成为推动微藻能源产业化的关键技术。

2 藻类油脂脱羧对地质成烃的贡献

烷基苯系列化合物在原油、烃源岩和油砂抽提物饱和烃馏分中含量较高,是指示烃类热演化程度和沉积环境的特征生物标志的化合物^[9]。有学者对油砂样品进行了分析,长链烷基苯在 C_{16} - C_{20} 的范围内偶碳的优势很明显,演化过程受成熟度的影响最大,随着成熟度的不断增加,长链正构烷基苯碳数分布前移,长链烷基苯异构体相对丰度减小,正构烷基苯相对丰度增加。而这些长链的烷基苯主要是藻类、细菌和高等植物类的化合物中的脂肪酸在粘土矿物的催化的作用下发生环化脱羧再芳构化或单环芳烃与脂肪酸烷基化反应形成的产物^[10]。另外,通过地质中油页岩的探测,发现的微生物化石中主要以藻类为主,并且含量丰富,充分说明油页岩中有机质富集与藻类的勃发事件相关^[11],油页岩中伽马蜡烷含量丰富,Pr/Ph 的比值低,4-甲基甾烷含量高及正烷烃(C_{14} - C_{37})碳同位素轻等特点,反映了油页岩在很强的高盐度环境中沉积以及藻类对油源的贡献,高碳数烷烃含量丰富,主要以 C_{43} , C_{45} 和 C_{47} 为主,这可能与油页岩在海侵背景下生长的特殊藻类微生物有关^[12]。

3 常规脂肪酸热化学脱羧生产烃类燃料的技术及其局限性

脂肪酸是地质沉积物中的重要组成部分,在未成熟石油的各种生烃母质中,可溶质中的芳香分和饱和分作为原生烃直接参与形成未成熟石油,非烃组分的酸性组分以脂肪酸为主^[13]。

3.1 模拟地质条件下的脂肪酸脱羧

在地质低温的条件下,未成熟生油页岩矿物催化脂肪酸脱羧成烃时间长,相关实验证明脂肪酸在矿物低温催化的过程中其脱羧率与未成熟生油页岩矿物中过渡金属 Fe 和碳酸盐有关^[14]。美国的 Goldstein^[15]通过一系列的实验证明了粘土在含碱的水环境中仍对脂肪酸脱羧有一定的催化活性,并提出了提高地质催化剂

的催化活性可以用补偿反应时间的方法。Shimoyama^[16]进行了脂肪酸催化脱羧生烃的热模拟实验,证实了碳酸钙有催化作用。

为了模拟地质中成烃的真实反应环境,许多研究者选择烃源岩作为矿物催化剂,刘会平^[17]等以十八烷酸甲酯为模型化合物,在高压的环境下模拟矿物低温催化脂肪酸脱羧成烃试验,并获得了其反应的动力学参数,证实了矿物对脂肪酸酯脱羧有明显的催化作用,对同一类型烃源岩来讲,外部的氧化还原环境对有机质的生烃有着较大的影响。同样,张在龙^[18]选择十八烷酸为模型化合物,在模拟地质条件的环境下试验了浓度为 10% 的 NaCl, KCl, $MgCl_2$, Na_2SO_4 等四种盐溶液和不同 pH 值的 NaCl 对脂肪酸脱羧生成烃的影响, KCl 对脂肪酸脱羧催化的效率最高,同时 pH 值对脱羧率也有一定的影响,当 pH 值为 8 时脂肪酸的脱羧率最高。

Fu, J^[19]在超临界的水的环境下将脂肪酸转化成烃,测试了不同的金属盐催化成烃的效果,两种不同的催化剂,5% 的铂负载到活性炭(Pt/C)和 5% 的钯负载到活性炭,这两种催化剂均对脂肪酸脱羧有显著的作用,并且在超临界的环境下,催化剂的反应活性损失最小,选择性保持在 90%。

矿物催化剂在原油脱羧生产生物燃料的过程中起着越来越重要的作用^[20],Geatches DL^[21]在脂肪酸,丙酸,乙酸的反应体系中用铝取代叶蜡石,结果表明不带电的钠平衡离子可以有效地催化脂肪酸的脱羧。

但是在模拟地质条件脂肪酸脱羧的过程中,反应条件比较苛刻,一般需要高温高压的条件,并且催化剂价格昂贵且易于污染,严重制约了脂肪酸脱羧技术的实际应用。

3.2 脂肪酸加氢脱羧制备生物柴油的工艺方法

法国 Pirre Marie Curie 大学和加拿大 Saskatchewan Research Council 对脂肪酸加氢脱羧制备生物柴油进行了研究,研究者以豆油,菜籽油和棕榈油为实验材料,用 Ni-Mo 和 Co-Mo 作为催化剂,压力为 4.8-15.2 MPa、温度 350-450℃,进行脂肪酸加氢脱羧试验制备柴油组分的研究^[22]。

Murzin^[23]等在加氢脱羧试验的研究中,以硬脂酸为实验原料,在原料中加入适量的溶剂,选择沸点为 150-350℃ 的直链烷烃,环烷烃和芳烃,用 SiO_2 和 Al_2O_3 作为催化剂,或是 Pt、Pd 贵金属负载到活性炭上,金属的负载量为 2%-8%,反应温度在 250-350℃,硬脂酸

钠的转化率 62%，正十七烷选择性为 93%。

Immer, JG^[24]以硬脂酸，油酸和亚油酸为实验原料，用质量分数为 5% 的 Pd/C 进行催化脱羧试验，在进行脱羧试验前，C₁₈ 的游离脂肪酸，油酸和亚油酸必须经过加氢处理，未加氢处理的不饱和脂肪酸类脱羧反应进行的较慢，相反，用 10% 的 H₂ 处理的脂肪酸脱羧的反应轻而易举的进行，反应速度快。在加氢脱羧的反应中，催化剂起到很重要的作用，除了以上提到的催化剂，各国研究者在负载型钨纳米粒子^[25]，Pt/Al₂O₃^[26]等催化剂也取得了不错的效果。

Lestari S^[27]和 Smith B^[28]在研究硬脂酸和甘油三酯脱羧中发现在负载Ⅷ族金属元素的催化剂作用下，主要会发生脱羧和脱羰基的反应，是硬脂酸和甘油三酯的氧生成一氧化碳和二氧化碳，反应产物主要是比原来的脂肪酸少一个碳原子的脂肪烃，经过进一步的加工可用作生物柴油。

脂肪酸加氢脱羧较模拟地质成烃脱羧工艺有一定的优势，但是在催化剂制备方面比较困难，并且能耗大，生产安全问题突出，效率低，通过生命全周期分析认为目前还不能作为脂肪酸脱羧制烃的产业化工艺。

3.3 脂肪酸油脂热裂解脱羧生产生物柴油工艺

二战航空燃料紧缺时期，许多学者将桐油在碱性条件裂解，虽在很大程度上发生脱羧反应，但由于反应缺少选择性，航空煤油得率低下，产物复杂，苯等芳香烃很多，实用价值不是很大^[29]。

近年来，许多学者通过对植物油和动物油脂热裂解脱羧形成可燃性燃料进行可行性分析认为相比于酯交换，热解拥有更多的优势。裂解生产的液体与经化学转化的柴油相似。植物油被证实经过裂解，脱羧，催化裂化能转化为烃类^[30]。

Maher KD^[31]以硬脂酸为实验原料，经过不同的温度和反应时间进行裂解，反应液体产物通过气质联用分析，其主要的成分是十七烷，伴随有 CO₂ 气体的产生，证明了脱羧反应首先发生的可能性。伴随裂解温度和时间的增加，正烷烃和 1-烯烃向低碳原子化合物转变，这与碳氢化合物的裂化反应是一致的，裂解最后反应产物变为芳香烃，不溶性固形物，和一些未经确认的低分子化合物。正烷烃比 1-烯烃的选择性要高，有利于低碳原子化合物的生成。

Lappi H^[32]将硬脂酸(C-18)和油酸(C-18:1)及亚油酸(C-18:2)在碱性的条件下与氢氧化钠形成皂，设定反

应参数温度(450-750 °C)，时间(20 s-80 s)，结果表明硬脂酸钠经过裂解形成同系列的烷烃和烯烃，然而裂解油酸钠得到大部分是芳香烃，烷烃和烯烃，大量的挥发性液体在裂解亚油酸钠的过程中产生，但是大部分是芳香烃和含氧化合物，其各自的产量在一定的范围内随着裂解的温度增加而增加。

夏发俊^[33]以 CaO 和 MgO 的混合物为催化剂，利用热重分析的方法研究混合物中 MgO 含量脂肪酸催化裂解反应速度和残留率的影响，试验表明在加入 50% 的 CaO 和 MgO 的混合物催化剂的作用下，脂肪酸裂解的活化能明显的降低了，从 20.9 kJ/mol 降低到 16.5 kJ/mol，最终的残留率降低到 0.75。MgO 的含量为 38.7% 的煅烧白云石是有效地脂肪酸裂解催化剂。

徐俊明^[34]对甘油三酯裂解制备可再生液体燃料进行了深入的研究，以碳酸钠为碱性的催化剂，通过裂解得到四种裂解产物，验证碱性的催化剂改变大豆油裂解时的反应过程，当裂解的温度达到 400°C-500°C 时，裂解的方式为快速热裂解，利用自行研发的滴流床反应器来进行催化裂解，分析不同催化剂的裂解性能，证明碱性的催化剂具有较高的催化能力，采用合适裂解工艺条件，裂解得到燃料油酸值为 30 mgKOH/g，通过燃料性能分析，其组分和成分与 0 号柴油相似，粘度 2.6 mm²/s，密度 0.84 g/cm³，热值 43 MJ/kg。

通过裂解脂肪酸获得纯度较高的生物柴油已经引起了各国学者的兴趣，如 Wisniewski^[35]博士和 Xiu SN^[36]在裂解杂鱼废油和猪粪便制取生物柴油的试验中也取得了不错的效果，但是热化学裂解反应不易于控制，加热速度较慢，并且选择性差，副反应多等缺点一直不能很好的解决，寻找一种新型的特别是具有脱羧选择性的加热方式成为脂肪酸制烃问题中的又一个新的课题。

4 脂肪酸以及高油能源微藻生物质微波裂解脱羧

微波可以提供快速的，均一的辐射^[37]，研究表明微波加热对于不同极性的分子、甚至是分子中极性不同的部位具有不同的选择性加热作用^[38]，受热物不与发射源和加热器直接接触，已被广泛应用于各种物质的消解^[39]，开发微波裂解技术与装备的优势于脂肪酸的选择性脱羧，保持非极性的烃链稳定，对于开发利用高油藻类生物质，高效生产可再生烃类燃料意义重大。

万益琴^[40]等已经利用自行研制的微波裂解的相关设备,开展从富含油脂的微藻制取烃类的技术并进行了探索性的研究,获得了大量在自然条件下可分层的海藻生物油,其生物油的产率达到了44.79%,其中烃类物质含量颇丰。本文作者通过对光皮树油皂化后进行微波裂解,得到大量的烃类混合物,进一步证明了脂肪酸微波裂解脱羧制烃的可行性。但是目前所得油品颜色发暗,有信心通过设备的改进,催化剂选择及反应条件的优化可以为微藻生物油脂原位炼烃提供新的工艺。

5 脱羧制取可再生烃类燃料的前景

高油微藻由于光合效率高,零净碳值,生命周期短,易于培养,油、烃含量高等优势,被认为是最终解决人类社会交通运输用液态燃料的最后途径。但是能源藻类生物质原料中水分含量高,油脂多以磷脂、蛋白酯、糖酯等结构态出现,采用传统的油脂提取和转化生物柴油能耗大、难度较大等问题可以导致能源产出的低效率。开发微波裂解技术与装备的优势于脂肪酸的选择性脱羧,保持烃链稳定,对于开发利用高油藻类生物质,高效生产可再生烃类燃料可能成为推动微藻能源产业化的关键技术。

References (参考文献)

- [1] Wan Yinqin, Liu Yuhuan, Lin Xiangyang, et al. Microwave assisted pyrolysis of corn stover pellets with catalysts for bio-oil production and its component[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(4): 190-194.
万益琴, 刘玉环, 林向阳, 等. 玉米秸秆的催化微波裂解及生物油成分[J]. 农业工程学报, 2009, 25(4): 190-194.
- [2] Tlig S, Sahli S, Er-Raioui L, et al. Depositional environment controls on petroleum potential of the Eocene in the North of Tunisia[J]. 4th International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry, JOURNAL OF PETROLEUM SCIENCE AND ENGINEERING, 2010, 71(3): 91-105.
- [3] Zhou Yanru. Research and Discussion on Organic Matter Hydrocarbon-Generating Mechanism through Multichain Reaction—A microphysical interpretation of organic matter hydrocarbon generation[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2005, (2): 119-125.
周炎如. 有机质“多代链式反应”成烃机理的研究与探讨—有机质成烃的微观物理解释[J]. 新疆石油地质, 2005, (2): 119-125.
- [4] Jiang Qigui, Wang Yanbin, Qin Jianzhong, et al. Kinetics of the hydrocarbon generation process of marine source rocks in South China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(2): 174-180.
- [5] Spolaore J, Joannis-Cassan C, Duran E. Commercial application of microalgae[J]. J Biosci Bioeng, 2006, 101: 87-96.
- [6] Yao Ru, Cheng Lihua, Xu Xinhua, et al. Advances on Technology of Microalgal High-Lipid Production[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(6): 1221-1231.
姚茹, 程丽华, 徐新华, 等. 微藻的高油脂化技术研究进展[J]. 化学进展, 2010, 22(6): 1221-1231.
- [7] Zhou Shuping, Wu Yulong, Yang Mingde, et al. Thermochemical catalytic liquefaction of microalgae and properties of bio-oil[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2009, 30(11): 1571-1576.
邹树平, 吴玉龙, 杨明德, 等. 微藻热化学催化液化及生物油特性研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(11): 1571-1576.
- [8] Tran NH, Bartlett JR, Kannangara GSK, et al. Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae[J]. 2010, 89(2): 265-274.
- [9] Gupta NS, Briggs DEG, Landman NH, et al. Molecular structure of organic components in cephalopods: Evidence for oxidative cross linking in fossil marine invertebrates[J]. ORGANIC GEOCHEMISTRY, 2008, 39(10): 1405-1414.
- [10] Zhao Xin, Shi Ji-an, Wang Jinpeng, et al. Geochemical Characteristics of Oil Sand Extracts in Different State from Sandstone Reservoirs: II long chain alkyl benzenes: a case study from Yanchang Formation of Triassic in Ordos basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 23(3): 531-536.
赵欣, 史基安, 王金鹏, 等. 油藏储层中不同赋存状态烃类地球化学特征: II 长链烷基苯—以鄂尔多斯盆地三叠系延长组为例[J]. 沉积学报, 2005, 23(3): 531-536.
- [11] Al-Ameri TK. Palynostratigraphy and the assessment of gas and oil generation and accumulations in the Lower Paleozoic, Western Iraq[J]. ARABIAN JOURNAL OF GEOSCIENCES, 2010, 3(2): 155-179.
- [12] Feng Zihui, Fang Wei, Wang Xue, et al. Songliao basin oil shale transgression constraints formed micropaleontology and molecular fossil evidence[J]. Science in China (Series D: Earth Sciences), 2009, 39(10): 1375-1386.
冯子辉, 方伟, 王雪, 等. 松辽盆地海侵制约油页岩形成的微体古生物和分子化石证据[J]. 中国科学(地球科学), 2009, 39(10): 1375-1386.
- [13] Zhang Zailong, Sun Yanhua, Wang Guangli, et al. Summerization of Hydrocarbon from Fatty Acid or Ester Decarboxylation Catalyzed by Minerals at Low Temperature[J]. Science Technology and Engineering, 2002, 2(5): 11-15.
张在龙, 孙燕华, 王广利, 等. 矿物低温催化脂肪酸或酯脱羧生烃的概述[J]. 科学技术与工程, 2002, 2(5): 11-15.
- [14] Bruan V, Halim M, Ziyad M, et al. Characterization of Moroccan Timahdit (X-layer) oil shale kerogen using pyrolysis and thermally assisted hydrolysis and methylation[J]. JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, 2001, 61(2): 165-179.
- [15] Goldstein T P. Geocatalytic reaction in formation and maturation of petroleum[J]. Am Assoc Pet Geol Bull, 1983, 67(1): 152-159.
- [16] Shimoyama A. Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO₃[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1972, 36(1): 87-91.
- [17] Liu Huiping, Zhang Zailong, Lei Ning, et al. Kinetics of Hydrocarbon Generation of Fatty Acid Ester Catalyzed by Source Rock: A Case of Oligocene Sahejie Source Rocks in Dongying Depression, Bohaiwan Basin[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2008, 13(1): 9-12.
刘会平, 张在龙, 雷宁, 等. 烃源岩催化酯生烃动力学研究—以东营凹陷沙河街组三、四段烃源岩为例[J]. 海相油气地质, 2008, 13(1): 9-12.
- [18] Zhang Zailong, Lao Yongxin, Wang Peijian. Effect of salty water and pH value on mineral catalyzed fatty acid decarboxylation in immature source rocks at simulated geology condition[J]. Journal of The University of Petroleum, China, 2008, 13(1): 9-12.
张在龙, 劳永新, 王培建. 盐水对未熟生油岩中脂肪酸催化脱羧生烃的影响[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2000, 24(6): 57-60.
- [19] Fu J, Lu XY, Savage PE. Catalytic hydrothermal deoxygenation of palmitic acid[J]. ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE, 2010, 3(3): 311-317.
- [20] Geatches DL, Clark SJ, Greenwell HC. Role of Clay Minerals in Oil-Forming Reactions[J]. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, 2010, 114(10): 3569-3575.
- [21] McCollom TM, Seewald JS. Experimental study of the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: II. Acetic acid, acetate, and valeric acid [J]. GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, 2003, 67(19): 3645-3664.
- [22] Gusmao J, Brodzki D, Djega-mariadassouet, et al. Utilization of

- vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: Hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃[J]. *Catalysis Today*, 1989, 5(4): 533-544.
- [23] Murzin D Y, Kubickova I, Snare M, et al. Method for the manufacture of hydrocarbons, US, 20060161032A1 [P]. 2006-07-20.
- [24] Immer JG, Kelly MJ, Lamb HH. Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C₁₈ free fatty acids[J]. *APPLIED CATALYSIS A-GENERAL*, 2010, 375(1): 134-139.
- [25] Lestari S, Maki-Arvela P, Eranen K, et al. Diesel-like Hydrocarbons from Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid over Supported Pd Nanoparticles on SBA-15 Catalysts[J]. *CATALYSIS LETTERS*, 2010, 134(4): 250-257.
- [26] Do PT, Chiappero M, Lobban LL, et al. Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al₂O₃ CATALYSIS LETTERS, 2009, 130(2): 9-18.
- [27] Lestari S, Maki-Arvela P, Simakova I, et al. Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid and Palmitic Acid in Semibatch Mode[J]. *CATALYSIS LETTERS*, 2009, 130(2): 48-51.
- [28] Smith B, Greenwell HC, Whiting. A Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels[J]. *ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE*, 2008, 2(3): 262-271.
- [29] Chia-Chu Chang, Shen-Wu Wan. China's Motor Fuels from Tung Oil[J]. *Ind Eng Chem*, 1947, 39 (12): 1543-1548.
- [30] Demirbas MF. Pyrolysis of vegetable oils and animal fats for the production of renewable fuels[J]. *ENERGY EDUCATION SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 2008, 22(1): 59-67.
- [31] Maher KD, Kirkwood KM, Gray MR, et al. Pyrolytic decarboxylation and cracking of stearic acid[J]. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH*, 2008, 47(15): 5328-5336.
- [32] Lappi H, Alen R. Production of vegetable oil-based biofuels-Thermochemical behavior of fatty acid sodium salts during pyrolysis[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2009, 86(2): 274-280.
- [33] Xia Fajun, Miao Yelian. kinetic study on the catalytic cracking of bio-oil[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2008, 29(8): 1034-1037. 夏发俊, 缪冶炼. 生物油催化裂解的动力学分析[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(8): 1034-1037.
- [34] Xu Junming, Jiang Jianchun, Chen Jie, et al. Production of renewable liquid fuel from triglycerides[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38(2): 178-182. 徐俊明, 蒋剑春, 陈洁, 等. 甘油三酯裂解制备可再生液体燃料油研究[J]. *燃料化学学报*, 2010, 38(2): 178-182.
- [35] Wisniewski A, Wiggers VR, Simionatto, EL, et al. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Chemical composition[J]. *FUEL*, 2010, 89(3): 563-568.
- [36] Xiu SN, Shahbazi A, Shirley V, et al. Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2010, 88(1): 73-79.
- [37] Wang Yunpu, Li Jihua, Liu Yuhuan, et al. Comprehensive Utilization of Bagasse: State of the Art[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(16): 370-375. 王允圃, 李积华, 刘玉环. 甘蔗渣综合利用技术的最新进展[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(16): 370-375.
- [38] Yiqin Wan, Paul Chen, BoZhang, et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009, 86(1): 161-167.
- [39] Johannes Moen, Changyan Yang, Bo Zhang, et al. Catalytic microwave assisted pyrolysis of aspen[J]. *Int J Agric Biol Eng*, 2009, 2(4): 70-75.
- [40] Wan Yiqin, Wang Yingkuan, Liu Yuhuan, et al. Experimental investigation on microwave assisted pyrolysis of algae for rapid bio-oil production[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2010, 26(1): 295-300. 万益琴, 王应宽, 刘玉环, 等. 微波裂解海藻快速制取生物燃油的试验[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(1): 295-300.