

文章编号:1674-2869(2019)01-0040-06

# 改性介孔分子筛 Zr-MCM-41 对纤维素热裂解的影响

罗海彬<sup>1</sup>, 宋志杰<sup>1</sup>, 吴锦胜<sup>1</sup>, 张波<sup>\*1,2</sup>, 杨昌炎<sup>1,2,3</sup>, 丁一刚<sup>1,2</sup>

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430205;
2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205;
3. 催化材料制备及应用湖北省重点实验室(黄冈师范学院), 湖北 黄冈 438000

**摘要:** 采用溶胶凝胶法制备并筛选出对纤维素裂解催化效果最佳的改性介孔分子筛 Zr-MCM-41。通过比表面积测定(BET)可知, Zr-MCM-41 ( $n_{\text{Si}}:n_{\text{Zr}}$  为 100:1、75:1、50:1) 具有 886~1157 m<sup>2</sup>/g 的比表面积、3.21~4.04 nm 的平均孔径、0.58~0.94 mL/g 孔容。通过扫描电子显微镜-能谱(SEM-EDX)表征证实掺杂金属 Zr 质量分数在 0.79~1.75% 之间, 可知其已成功负载到分子筛孔道和骨架上。将制备的介孔分子筛应用于纤维素的催化热裂解。裂解气相色谱质谱联用(Py-GC-MS)的结果表明: 分子筛 Zr-MCM-41 在纤维素的热裂解过程中促进大分子化合物(如脱水糖)的降解, 使其二次裂解反应和开环反应加剧, 反应主要促进呋喃类化合物的生成, 如糠醛和 5-羟甲基糠醛。以糠醛作为目标产物时,  $n_{\text{Si}}:n_{\text{Zr}}$  为 50 的 Zr-MCM-41 催化效果最佳, 裂解产物中糠醛含量是无催化剂条件下的 12.7 倍。

**关键词:** 纤维素; Zr-MCM-41; 催化热裂解; 裂解气相色谱质谱联用; 糠醛

**中图分类号:** TQ352.2      **文献标识码:** A      **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.01.006

## Effect of Modified Mesoporous Molecular Sieve Zr-MCM-41 on Pyrolysis of Cellulose

LUO Haibin<sup>1</sup>, SONG Zhijie<sup>1</sup>, WU Jinsheng<sup>1</sup>, ZHANG Bo<sup>\*1,2</sup>, YANG Changyan<sup>1,2,3</sup>, DING Yigang<sup>1,2</sup>

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China;
3. Key Laboratory of Preparation and Application of Catalytic Materials in Hubei Province (Huanggang Normal College), Huanggang 438000, China

**Abstract:** Modified mesoporous molecular sieves of Zr-MCM-41 were prepared by sol-gel method and screened in the catalytic pyrolysis of cellulose. Brunauer-Emmett-Teller (BET) characterization showed that Zr-MCM-41 (Si/Zr mole ratio of 100:1, 75:1, 50:1) had a specific surface area of 886–1157 m<sup>2</sup>/g, an average pore diameter of 3.21–4.04 nm, and a pore volume of 0.58–0.94 mL/g. It was confirmed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray (SEM-EDX) characterization that Zr was successfully loaded onto the molecular sieve pores and the skeleton, and the mass fraction of the doped metal Zr was between 0.79% and 1.75%. The Zr-MCM-41 was used as the catalyst for pyrolysis of cellulose. The results of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) show that molecular sieves of Zr-MCM-41 promote the degradation of macromolecular compounds (such as anhydrosugars), and the secondary cracking reaction and ring-opening reaction of anhydrosugars were intensified. The reactions mainly promote the formation of furan compounds such as furfural and 5-hydroxymethylfurfural. When furfural is the target product, Zr-MCM-41 with the Si/Zr mole ratio of 50 shows the best catalytic activity, and the furfural content in pyrolytic products is 12.7 times that of the catalyst-free condition.

**Keywords:** cellulose; Zr-MCM-41; catalytic pyrolysis; pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry; furfural

收稿日期: 2018-07-29

基金项目: 武汉工程大学校长基金(20170602)

作者简介: 罗海彬, 本科生。E-mail: luohaibin1205@163.com

\*通讯作者: 张波, 博士, 教授。bzhang\_wh@foxmail.com

引文格式: 罗海彬, 宋志杰, 吴锦胜, 等. 改性介孔分子筛 Zr-MCM-41 对纤维素热裂解的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(1): 40–45.

生物质作为一种可再生并且可转化为液体燃料的资源,其开发前景备受关注。生物质的催化热裂解作为一种高效的热化学转化技术,已经得到了广泛的研究。而纤维素作为生物质的最主要成分之一,其热裂解规律在某种程度上能够反映出生物质的热裂解规律。纤维素的热裂解组分极度复杂,而反应过程又受诸多因素的影响(如:催化剂种类、反应条件、生物质内在结构组成等)。通过添加催化剂可从根本上改变热裂解反应途径,促进目标化学品或重要化工中间体生成。目前应用于纤维素热裂解的催化剂主要有无机盐催化剂、金属氧化物催化剂和分子筛催化剂<sup>[1]</sup>。介孔分子筛对于纤维素热解产生精细化学品具有定向选择作用<sup>[2-3]</sup>,目前有不少学者在催化热裂解方向上做了很多工作并取得了一定的成果<sup>[4-7]</sup>。杨昌炎等<sup>[8]</sup>采用热重分析考察在不同硅铝比和晶化温度条件下制得的 Zr-MCM-41 催化剂对纤维素催化热裂解的影响,结果表明:当催化剂硅:铝为 50:1 且晶化温度为 120 ℃时的催化活性最强,主要表现为反应活化能的增加。白灿成等<sup>[9]</sup>通过制备改性 Ti-MCM-41 分子筛催化纤维素水解的影响,结果表明:硫酸改性后的 Ti-MCM-41 分子筛能提高还原糖和 5-羟甲基糠醛的收率。因此进一步研究不同金属改性 MCM-41 分子筛对纤维素热裂解的催化作用具有重要的科学意义。

本实验采用溶胶凝胶法制备 Zr-MCM-41 介孔分子筛催化剂,对制备出来的催化剂进行了比表面积测定和电子扫描电镜-能谱分析。并对纤维素的催化热裂解产品进行气相色谱-质谱分析,从而根据裂解产品种类及含量来研究改性介孔分子筛在纤维素催化热裂解反应中可能改变的反应途径及催化作用机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验药品和仪器

药品:十六烷基化三甲基溴化铵(hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB),正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS),八水氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ),氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ),无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ),均为国药集团化学试剂有限公司生产;微晶纤维素( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub>,粒径 90 μm,山东亚太化学工业有限公司。

仪器:GC-9790 气相色谱分析仪(浙江福立分析仪器有限公司);JSM-7600F 扫描电子显微镜(日本 JEOL, scanning electron microscope, SEM);

PY-2020iD 热裂解器(日本 Frontier 公司);7890-5975C 气相-质谱联用仪(美国 Agilent);ASAP 2020 比表面积及空隙分析仪(美国 Micromeritics)<sup>[10]</sup>。

### 1.2 实验步骤

本次实验利用模板剂 CTAB,硅源 TEOS,采用溶胶凝胶法制备分子筛 MCM-41,通过掺杂不同比例的金属 Zr 制得 Zr-MCM-41,具体步骤见参考文献<sup>[11]</sup>。

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的掺杂量如表 1 所示。

表 1 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的掺杂量				
Tab. 1 Doping amount of zirconium oxychloride octahydrate				
编号	$n_{\text{Si}}:n_{\text{Zr}}$	$m_{\text{CTAB}}/\text{g}$	$V_{\text{TEOS}}/\text{mL}$	$m_{\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$
1	100:1	5.4	22.3	0.322 2
2	75:1	5.4	22.3	0.429 6
3	50:1	5.4	22.3	0.644 4

### 1.3 热裂解-气相质谱联用(Py-GC-MS)分析

检测样品预处理:称取纯纤维素和 Zr-MCM-41 各 0.1 g,混匀,碾磨,置于干燥箱中以 100 ℃恒温干燥 10 h,真空干燥箱中 100 ℃干燥 2 h。

样品测试:将预处理的混合样品依次在热裂解-气质联用仪中热裂解试验,首先将混合样品投入热裂解炉中,混合样品在热裂解炉中反应完成后,经高纯氦气(99.999%)将热裂解产生的组分吹扫进入气相-质谱联用仪中分析各个产物的组分类别和含量。最后根据美国国家标准技术研究所(NIST)谱库以及相关参考文献介绍修正气质联用仪中可能存在错误的组分,并定性其产物。

热裂解试验的具体参数为:升温速率 100 ℃/s,热裂解温度为 550 ℃,热裂解停留时间为 15 s。气质联用仪试验的具体参数为:气相色谱进样口和质谱进样口温度设置为 300 ℃,且进样口采用分流模式,分流比  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}$  为 50:1。气相色谱炉膛温度采用程序升温模式,具体为升温速率 10 ℃/min,在 40 ℃停留 2 min,在终点温度 200 ℃停留 15 min。离子源温度设置为 280 ℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

对制得的介孔分子筛 Zr-MCM-41 样品采用比表面积及空隙分析仪和扫描电镜进行孔内部结构表征和孔道外部结构表征,采用能谱分析仪对所制得的介孔分子筛进行成分鉴定,结果如下:

2.1.1 比表面积与孔隙度分析 图 1(a)为 Zr-MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=50:1$ )的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线

图,图 1(b)为其 BJH 孔径分布图。由分子筛的  $N_2$  吸附脱附等温曲线可知:低压段(0.0~0.1)偏向于  $y$  轴,这表明样品材料与氮气有较强的作用力,产生这样的结果是由于多微孔结构的存在;在中压  $p_s/p_o$  段有明显的突跃,说明其对应孔径较大且分布弥散<sup>[12]</sup>。同时等温吸附线有一明显的滞后环,且在高压段(0.9~1.0)吸附量比较大,滞后环的产生原因是氮气分子在低于常压下冷凝填充了介孔孔道,最初凝结发生在孔壁上的环状吸附膜液面,脱附则是从孔口的月牙状液面开始,造成了吸附脱附等温线没有重合,所以产生了滞后环。滞后环在相对压力接近饱和和蒸气压时没有达到平衡是 H3 型,表明粒子堆积形成了狭缝孔<sup>[13]</sup>。这三点可以充分说明所合成出的样品 Zr-MCM-41 具有介孔结构。

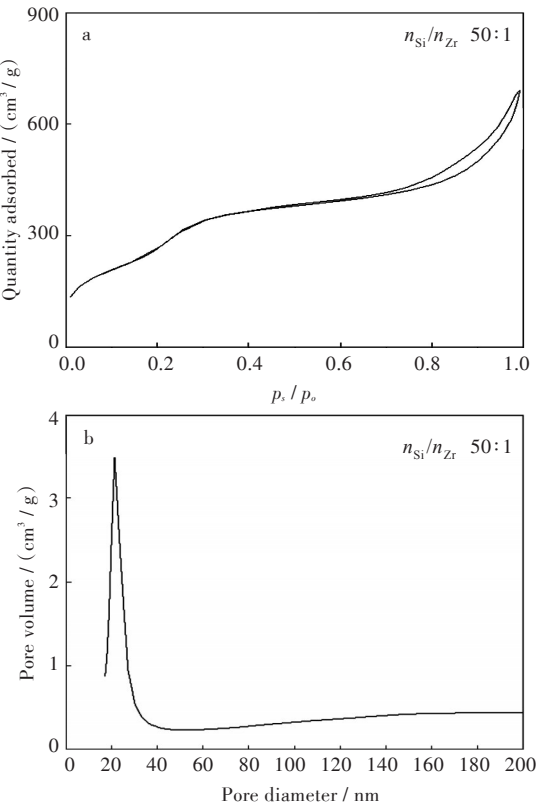


图 1 Zr-MCM-41:(a) $N_2$ 吸附脱附等温线,(b)BJH 孔径分布  
Fig. 1 Zr-MCM-41 : (a)  $N_2$  adsorption and desorption isotherms, (b) BJH pore size distribution

测试结果显示:不同硅锌比的 Zr-MCM-41 分子筛具有  $886\sim1157\text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积; $3.21\sim4.04\text{ nm}$  的平均孔径; $0.58\sim0.94\text{ mL/g}$  的孔容,数值比纯 MCM-41<sup>[14-15]</sup>稍微偏小,是由于掺杂 Zr 后骨架有些坍塌,但也在常规范围内。

2.2 扫描电镜分析

对制得的样品采用扫描电子显微技术,通过不同的分辨率对其进行微观分析。

由图 2 可知:纯硅和掺杂的 MCM-41 介孔分子筛呈现出明显的外貌形态,众多球形颗粒团聚在一起,形成很多孔道,有着丰富的比表面积。Zr-MCM-41( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=50:1$ )介孔分子筛催化剂在高倍数 SEM 图中,催化剂呈现由许多表面光滑的小球簇拥而成,依附在小球旁毛茸茸结构。对比纯 MCM-41 分子筛样品 SEM 图,可以得出毛茸茸结构可能是掺杂的 Zr 氧化物,同时孔道有部分坍塌,可能由于掺杂锆的量较少,坍塌不严重。

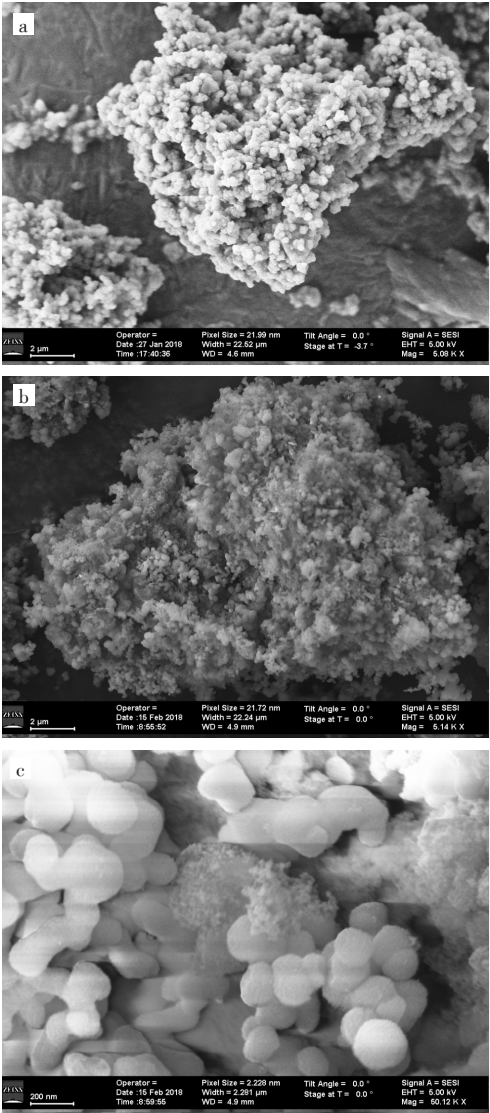


图 2 SEM 图:(a)MCM-41 (放大 5 千倍),  
(b)Zr-MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=50:1$ ,放大 5 千倍),  
(c)Zr-MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=50:1$ ,放大 6 万倍)

Fig.2 SEM images: (a)MCM-41 (magnification by 5 000 times), (b)Zr-MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=50:1$ , magnification by 5 000 times), (c) Zr-MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=50:1$ , magnification by 60 000 times)

2.3 能谱分析

不同 Si/Zr 掺杂比的 Zr-MCM-41 介孔分子筛材料的化学元素组成如表 2 所示:



表2 Zr-MCM-41 各元素的含量  
Tab. 2 Content of each element in Zr-MCM-41

元素	原子序数	质量分数 / %			原子个数含量 / %		
		$n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=50$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=75$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=100$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=50$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=75$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=100$
C	6	16.55	15.55	30.29	24.34	24.34	40.89
O	8	49.47	46.41	43.91	54.63	54.63	44.81
Si	14	33.18	36.85	24.05	20.87	20.87	28.16
Zr	40	0.79	1.19	1.75	0.15	0.15	0.31

Zr-MCM-41的主要元素有C、O、Si、Zr,其中氧元素的原子个数含量最高,都在40%以上,硅和碳元素的原子个数含量次之,Zr的原子个数含量最少,说明了Zr元素在合成焙烧过程中成功负载在MCM-41骨架上面。

2.3 催化剂的热裂解性能测试

2.3.1 纯纤维素热裂解 首先将纯纤维素做快速热裂解试验,经热裂解-气质联用(Py-GC-MS)分析所得的产物离子流图和主要裂解产物分布表如图3和表3所示。

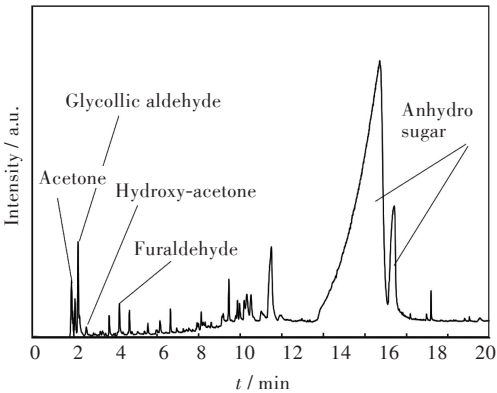


图3 纯纤维素热裂解的离子流图

Fig. 3 Pyrolysis ion flow diagram of pure cellulose

表3 纤维素主要裂解产物分布表

Tab. 3 Distribution of main cellulose pyrolysis products

纤维素	保留时间 / min	产物	分子式	峰面积分数 / %
直链醛、酮类	2.203 6	羟基乙醛	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.32
	2.604 1	1-羟基-2-丙酮	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0.13
呋喃类	4.195 5	糠醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.44
	10.203 5	5-羟甲基糠醛	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0.58
环酮类	5.564 8	1,2-环戊二酮	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0.15
脱水糖类	14.322 5	1,6-β-D-吡喃葡萄糖	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	10.15
	14.950 4	左旋葡聚糖	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	71.74
	17.386 1	1,6-α-D-呋喃半乳糖	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	6.61
其他				8.88

由图4和表3可知,纤维素的快速热裂解产物

种类较多,由气相色谱测得产物出峰时间各异,分布较散,且脱水糖峰面积最大。结合NIST谱库的分析结果得出产物分布,其主要分为四大类:脱水糖类(呋喃葡萄糖和吡喃葡萄糖等),直链醛酮类(羟基丙酮、丙酮等),呋喃环类(5-甲基糠醛、糠醛等),环酮类(呋喃酮等)。脱水糖类含量最多(约88.5%)。而其他小分子化合物总共占比约11.5%。

2.3.2 纤维素的催化热裂解 将制得的3种不同金属比例的催化剂与纤维素按质量比1:1混合后采用相同条件进行Py-GC-MS试验,其热裂解的离子流图和主要裂解产物分布表如图5,表4。

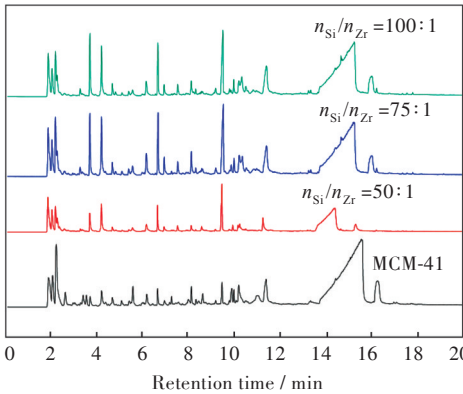


图4 Zr-MCM-41与纤维素热裂解的离子流图

Fig. 4 Pyrolysis ion flow diagram of Zr-MCM-41 and cellulose

由图4和表4可知,掺杂了MCM-41催化剂纤维素热解产物分布与纯纤维素裂解类似。在Zr-MCM-41作用下,脱水糖产品量随负载金属量的增加呈递减趋势,而糠醛和5-羟甲基糠醛的生成量呈递增趋势。 $n_{\text{Si}}:n_{\text{Zr}}$ 为50时达到极值。

2.4 催化机理分析

纤维素热裂解反应是由多步反应构成的(包括裂解、重排、脱水等化学反应)。最终产物有气态、固态和液态三种形式。根据Shen<sup>[16]</sup>的观点、纤维素热裂解的离子流图3、图4和产物分布表3、表4所示,纤维素的热裂解示意图可大致表示为图5所示。

纯纤维素热裂解的产物主要以脱水糖为主

表4 纤维素催化热裂解的产物分布  
Tab. 4 Products distribution of catalytic pyrolysis of cellulose

产物		MCM-41	Zr-MCM-41,峰面积分数 / %		
		峰面积分数 / %	50:1( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}$ )	75:1( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}$ )	100:1( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}$ )
直链醛、酮类	羟基乙醛	6.15	0	0	2.41
	糠醛	1.28	5.60	3.59	3.02
呋喃类	5-羟甲基糠醛	2.16	1.61	1.52	1.29
环酮类	1,2-环戊二酮	1.14	1.13	0	0.48
	1,6-β-D-吡喃葡萄糖	17.98	7.27	13.01	10.32
脱水糖类	左旋葡聚糖	43.95	35.13	35.23	43.24
	1,6-α-D-呋喃半乳糖	4.72	2.79	3.65	4.09

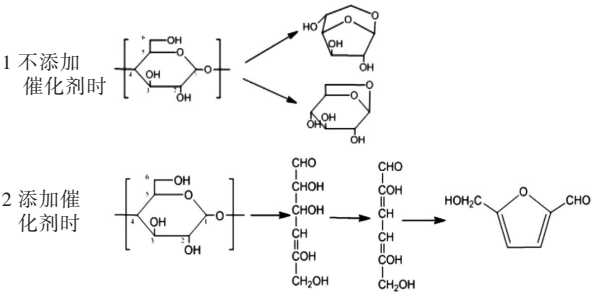


图5 纤维素热裂解可能途径

Fig. 5 Possible schematic diagram of cellulose pyrolysis

(含量为占比约88.5%),其中又以左旋葡萄糖含量最大(约71.74%),以及极少量其他脱水糖;而其它小分子化合物总共占比约11.5%,其中以直链醛酮类的含量最高,呋喃类次之,最低是环酮类。掺杂了催化剂后纤维素裂解产物含量有了比较明显的变化,脱水糖大分子含量明显减少,小分子含量增加了。其中Zr-MCM-41( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}$ 为50:1)催化条件下最为突出。脱水糖大分子物质以左旋葡聚糖为例,Zr-MCM-41(50:1)催化裂解后质量分数为35.13%,是无催化剂条件下质量分数(71.74%)的1/2,是纯硅MCM-41催化下(43.95%)的0.79倍。再以糠醛为例,Zr-MCM-41(50:1)催化裂解条件下其质量分数为5.60%,是无催化剂条件下质量分数(0.44%)的12.7倍,是纯硅MCM-41催化下(1.27%)的4.4倍。可推测掺杂Zr的MCM-41催化剂促进小分子物质的生成,主要促进生成呋喃类化合物生成和脱水糖分解。糠醛产量的增加有两种可能性:加入催化剂后加速糠醛生成途径从而导致了脱水糖产生途径的活性降低;加入催化剂后绝大部分的糠醛是由脱水糖的二次裂解产生的。综上所述,通过制备合适的Zr-MCM-41催化剂可以降解大分子化合物,进而促进小分子的生成,例如糠醛。在这3种掺杂比例的条件, Si和Zr的掺杂比为50:1时,催化效果最优,此时左旋葡

聚糖的质量分数量最少,为35.13%,糠醛的质量分数达到最大,为5.60%。

4 结 语

采用溶胶凝胶法制备改性介孔分子筛Zr-MCM-41( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}$ 分别为100:1、75:1、50:1)。其中 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Zr}}=50:1$ 对纤维素热裂解的催化效果最佳,主要表现在该催化剂促进了大分子化合物(脱水糖类)的降解,进而促进小分子化合物的生成,同时对产物糠醛表现出一定的选择性。催化热解产物中脱水糖质量分数为45.19%,相比于纤维素直接热裂解降低了48.94%,糠醛质量分数为5.60%,相较于纤维素直接裂解提高了12.7倍。根据纤维素的热裂解产物分析可得,在纤维素直接裂解时,反应并不充分,产物中小分子含量微小,而脱水糖类大分子化合物高达88.5%,裂解反应中活性纤维的解聚占主导,脱水糖的二次裂解很小。在改性介孔分子筛Zr-MCM-41催化剂的作用下,脱水糖的二次裂解反应和开环反应加剧,反应主要促进生成呋喃类化合物生成。

参考文献

[1] WANG S R, DAI G X, YANG H P, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 62: 33–86.

[2] 郭秀娟. 生物质选择性热裂解机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.

[3] 黄鹏, 张文超, 姚靖靖, 等. 生物质催化裂解选择性制备化学品的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(6): 53–57, 59.

[4] 刘小娟, 于风文, 罗瑶, 等. 不同种类分子筛催化热解纤维素[J]. 化工进展, 2010, 29: 133–136.

[5] JEON M J, JEON J K, SUH D J, et al. Catalytic pyrolysis of biomass components over mesoporous

catalysts using Py-GC/MS[J]. Catalysis Today, 2013, 204:170-178.

[6] KARNJANAKOM S, SURIYA-UMPORN T, BAYU A, et al. High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 142:272-285.

[7] 陆蔚亮. MCM-41 介孔分子筛的合成及其催化性能的研究[D]. 南京:南京理工大学,2004.

[8] 杨昌炎,张婷,雷攀,等. 改性介孔分子筛 Zn-MCM-41 对纤维素催化热解的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2014,36(3):8-14.

[9] 白灿成,蒋崇文,钟馨. 硫酸改性 Ti-MCM-41 分子筛催化水解纤维素[J]. 纤维素科学与技术,2013,21(2): 22-29.

[10] 吴锦胜. 介孔碳固体酸碱的制备及对纤维素热解性能研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2018.

[11] 崔畅. 生物质催化转化羟基丙酮及其分离的研究 [D]. 武汉:武汉工程大学,2016.

[12] PANDYA P H, JASRA R V, NEWALKAR B L, et al. Studies on the activity and stability of immobilized  $\alpha$ -amylase in ordered mesoporous silicas [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 77(1): 67-77.

[13] 刘丽萍. 多点 BET 法计算比表面积的相对压力取值范围[J]. 中国粉体技术,2014,20(4):68-73.

[14] JANG C R, VMATEI V, BORCEA A , et al. Hydrogenation of 1-octene by Co-Mo/MCM-41 catalysts [J]. Ovidius University Annals of Chemistry, 2012, 23 (2):133-136.

[15] MEYNEN V, COOL P, VANSANT E F. Verified syntheses of mesoporous materials [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 125:170-223.

[16] SHEN D K, GU S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products [J]. Bioresour Technology, 2009, 100(24):6496-6504.

本文编辑:张 瑞



(上接第 39 页)

[47] CHUN T J, ZHU D Q. New process of pellets-metallized sintering process (PMSP) to treat zinc-bearing dust from iron and steel company [J]. Methallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46 (1):1-4 .

[48] HU T Y, SUN T C, KOU J, et al. Recovering titanium and iron by co-reduction roasting of seaside titanomagnetite and blast furnace dust [J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 165:28-33.

[49] RATH S S, RAO D S, TRIPATHY S K, et al. Characterization vis-à-vis utilization of blast furnace flue dust in the roast reduction of banded iron ore[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 117:232-244.

[50] 陈亮,周渝生,张美芳,等. 用 BSR 法将宝钢高锌生泥资源化的试验研究[J]. 宝钢技术,2000(1): 27-31.

[51] 李文丽. 从含铁生泥中分选铁的试验研究[J]. 包钢科技,2003,29(1):12-16.

[52] YE HIA A, ELI-RAHIEM F H. Recovery and utilization of iron and carbon values from blast furnace flue dust [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2005, 114:207-211.

[53] ZHAO D, ZHANG J L, Wang G W, et al. Structure characteristics and combustibility of carbonaceous materials from blast furnace flue dust [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 108:1168-1177 .

[54] 魏娜. 利用除尘灰分离炭粉制备活性炭的工艺及性能研究[D]. 天津:天津大学,2004.

本文编辑:张 瑞