

# 以觸媒加氫脫氧提升生質物裂解油燃料性質之研究

## Study on Upgrading the Fuel Properties of Japanese Cedar Pyrolysis Oil by Hydrodeoxygenation

劉瓊芳\*、陳志清、游佩蓉、祝經益、蘇咏笙、張瑩璽、萬皓鵬、李宏台

New Energy Technology Division, GEL, ITRI, Taiwan  
工業技術研究院綠能與環境研究所

\*E-mail: cfLiu@itri.org.tw

本研究以柳杉木經快速熱裂解產生之生質物裂解油為進料，進行生質物裂解油異相觸媒加氫脫氧反應之研究。本研究以工業技術研究院開發之Fe-ITRI觸媒、傳統加氫製程使用之過渡金屬觸媒(NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)與用於氫化之貴金屬觸媒(Pt/ZrO<sub>2</sub>與Pd/ZrO<sub>2</sub>)，於不同反應溫度下，進行柳杉木裂解油之加氫脫氧反應，評估以Fe-ITRI作為生質物裂解油加氫脫氧觸媒之可行性。由實驗結果可知，以Fe-ITRI為觸媒，於280℃以上的溫度下反應，可將柳杉木裂解油的含氧量由18.5wt.%，降至5.0wt.%以下，酸價由77.6 mg KOH g bio oil<sup>-1</sup>降至7.0 mg KOH g bio oil<sup>-1</sup>，熱值由15.5 kJ kg<sup>-1</sup>提升至35以上kJ kg<sup>-1</sup>，大幅改善生質物裂解油燃料缺點。本研究之結果有助於改善此類生質燃料性質，擴大此類燃料之應用範圍。

關鍵字：生質物裂解油、觸媒、加氫脫氧、改質

### 一、簡介

生質能源是乾淨且可再生的能源，以快速裂解方式將生質物轉化為生質油品之生質能源，可作為燃料用途[Klass, 1998; Mohan et al., 2006; Yaman, 2004; Bridgwater, 2002; Zhang et al., 2007]。然而，這類生質油品含氧量高，約為15~40wt. %[Elliot, 2007]，造成油品熱值低、酸性高、穩定性不佳等，不利燃料的特性[Bridgwater et al., 2001; Oasmaa, 2003; Oasmaa et al. 2010]。為了克服生質油品含氧量過高的缺點，自1980年代起，學者開始以石油煉製廠的加氫脫氧製程(HDO, Hydrodeoxygenation)進行生質油品改質[Elliott and Schiefelbein, 1989; Goudriaan, 1990; Bridgwater, 1996; Grange et al., 1996; Zhang, 2003; Elliot, 2009]，以提高油品熱值與穩定性，以利油品儲存與利用。目前常用之觸媒多以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為載體，負載Co-Mo與Ni-Mo硫化物型式之觸媒[Hurff and Michael, 1983; Laurent and Delmon, 1994; Bredenberg, et al., 1982; Elliot and Baker, 1984; Ferrari et al., 2001; Zhang, 2003; Bui et al., 2011]，使用這類觸媒應用於生質油品加氫脫氧程序，具有相當高的脫氧效率與油品產率；相較於傳統過渡金屬觸媒，Pt、Pd、Ru等貴金屬觸媒活性更高[Shabtai et al., 1987; Senol et al., 2007; Romero et al., 2010]，且可於較低的溫度下進行加氫脫氧反應，達到高程度的反應性，此為一

發展主流。

鐵系列觸媒，為Fischer Tropsch合成觸媒之一[Burtron, 2003]，具有將合成氣(H<sub>2</sub>+CO)於高壓下，合成液態燃料之能力，但國際間學研單位將之應用於生質油加氫脫氧之相關研究，付之闕如。鐵為常見於民生與工業產業之物質，取得容易，若可應用於生質油之加氫脫氧觸媒，對液態生質燃料技術開發，不論在技術研發上，或成本之降低，均為一大突破[陳志清等，2010；陳志清等，2010；劉瓊芳等，2011]。本研究以Fe-ITRI作為生質油改質觸媒，比較Fe-ITRI與傳統觸媒和貴金屬觸媒對於柳杉裂解油之加氫脫氧效率，評估以Fe-ITRI觸媒作為生質物裂解油加氫脫氧製程觸媒之可行性。

### 二、實驗方法

本研究共使用3種觸媒，分別為Fe-ITRI，NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與Pt/ZrO<sub>2</sub>，前者以沉澱法，後二者以含浸-燒結法製備，各觸媒的物化特性分析結果，詳見陳[2010a與2010b]之論文。

本研究所使用的生質物裂解油為柳杉木於快速裂解條件下，產生的生質原油(柳杉裂解油)。使用批次式加氫脫氧反應器與高壓釜作為加氫脫氧反應

器，反應條件為模擬石化製程之加氫脫氧製程條件，於240~320、110 bar 試樣/觸媒比為10之條件下，反應1小時 過渡金屬觸媒需以H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>進行活化處理，詳細之實驗裝置和程序，參見陳[2010a]之論文。

反應前後之樣品以SUNTEX SP2300量測樣品pH值，以Hydramotion Viscolite 700量測樣品黏度，以Karl Fischer Moisture Titrator MKC501D測量樣品水分，以Parr-6420CL量測樣品熱值，以AT-500N電未差滴定儀搭配滴定軟體(AT-Win)量測樣品含水率，油品含氧量則以Elementar VarioEL Cube測量。

另以配備有質量選擇偵測器的氣體層析儀(GC-MSD; HP 5973; 層析管, DB-1701; cross-linked methyl siloxane; 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm; temperature program 40 (hold 4 min)→280 (rate 3 /min; hold 2 min)測試主要油品中有機物的型式。

### 三、結果與討論

#### 3-1 柳杉木裂解油特性分析

本研究使用之生質油來自柳杉木經過快速裂解產生，油品外觀如圖1所示。油品外觀為黝黑黏稠性液體，具有酸性氣味。該油品之GC-MS圖譜如圖2所示。由GC-MS分析可知，柳杉裂解油中主要成分包含木質素裂解產生的酚化物、纖維素裂解的衍生物糠醛、與半纖維素的裂解產物醋酸，其中醋酸為主要影響油品性質與穩定性的物質[Elliot, 2007]，會造成油品中酸價與含氧量過高。



圖1 柳杉裂解油外觀

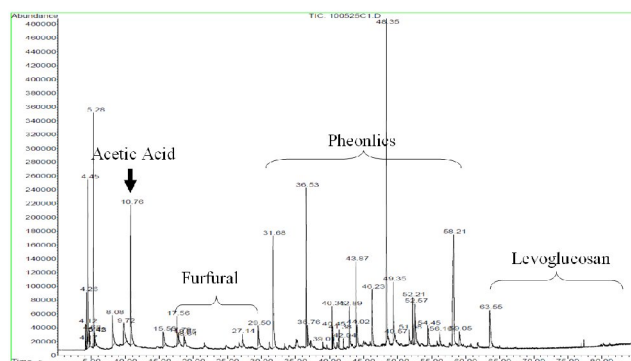


圖2 柳杉裂解油之GC-MS圖譜

柳杉裂解油之物化特性分析結果如表1所示。根據文獻報導 [Bridgwater et al., 2001; Oasmaa, 2003; Oasmaa et al. 2010]，生質物裂解油之含氧量約為15~40 wt.%，熱值約為16~19 MJ kg<sup>-1</sup>，pH約為2~3，柳杉木以工研院建置之裂解平台，經快速裂解產生之柳杉裂解油含氧量為18.48 wt.%，熱值為15.72 MJ kg<sup>-1</sup>，pH值為2.88，與文獻所報導生質物裂解油性質相當，以之作為生質物裂解油改質物可與國際研究單位進行效率比對。

表1 柳杉裂解油物化性質分析

項次	分析項目	柳杉快速裂解油
1	含氧量, wt. %	18.48
2	水分, wt. %	32.92
3	黏度, cSt	23.8@40 13.2@50
4	熱值, MJ.kg <sup>-1</sup>	15.72(HHV) 13.84(LHV)
5	酸價, mg KOH(g oil) <sup>-1</sup>	77.3
6	pH	2.88
7	元素分析, wt. %	C : 37.01 H : 5.22
8	比重	1.13
9	含硫量, wt. %	0.026

#### 3-2 柳杉裂解油加氫脫氧測試

本研究以 Pt/ZrO<sub>2</sub>，硫化 NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與硫化 Fe-ITRI 為觸媒，以批次-快篩反應器，進行柳杉木裂解油之加氫脫氧效率測試。於不同氫化溫度(240、280 與 320 )下，探討使用上述三種觸媒對生質油脫氧效率之影響。本實驗參考 Zhang [2003]測試生質物裂解油加氫脫氧效率之方法，以四氫萘(tetralin)為溶劑，配製柳杉裂解油/四氫萘重量配比为 1/1 的樣品為試樣，進行生質油觸媒加氫脫氧反應。

圖3為柳杉裂解油以Pt/ZrO<sub>2</sub>，硫化NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與硫化Fe-ITRI為觸媒，於240下，5MPa H<sub>2</sub>@25，試樣/觸媒比為10，反應1小時的產物外觀。由圖3可看出，原本不分層之柳杉木裂解油(圖1)，經過加氫脫氧後，明顯分為兩層，此產物外觀與Mercader [2010]觀察相同。分層取樣分析，發現下層液含水率高達70wt.%以上，上層液含水率低於1wt.%，由此可知，原本不分相之柳杉木裂解油，經過觸媒加氫脫氧製程，可將原本含氧官能基，進行氫裂(hydrocracking)或氫化(hydrotreating)反應，進行極性與非(弱)極性物質分離，產生相分離現象，達到油品改質效果。上層液為非(弱)極性物質，主要為柳杉木裂解油中含氧官能基加氫脫氧後之產物，為高熱值、低含氧量、低含水率物質；下層液為極性物質混合

物，主要為水，來源為柳杉裂解油中低分子量極性物質，如酸、醛、醇類之分子，與柳杉木裂解油中含氧官能基經氫裂反應，產生之低分子量物質與氫氣結合生成低分子量極性物質，上述結果造成下層液含水量高，熱值低之特性。詳細之改質油品分析結果見表2。本研究目標為將生質物裂解油經觸媒加氫脫氧製程，改善其燃料性質，如：降低含氧量、提高熱值、降低酸價等，因此由實驗結果來看，改質後產物之上層液為本研究所欲獲得之改質產物。

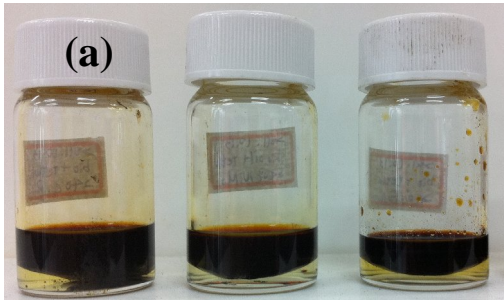


圖3 柳杉木裂解油觸媒加氫脫氧產物外觀(加氫脫氧條件：240 °C，110bar，試樣/觸媒=10，反應1小時。觸媒種類：(a)Pt/ZrO<sub>2</sub>，(b)硫化NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，與(c)硫化Fe-ITRI觸媒)

表2亦列出柳杉木裂解油以不同之觸媒於不同加氫脫氧溫度下，所得產物上層液之含氧量、脫氧效率與熱值之分析結果。另外將本表中之於不同溫度與觸媒種類所得產物含氧量與原柳杉木裂解油含氧量繪圖，如圖4所示。由表2可看出，柳杉木裂解油以Fe-ITRI觸媒於240~320 °C之脫氧效率，隨溫度升高而增加，在240 °C下，加氫脫氧產物之含氧量為5.2 wt. %，當溫度提高至280 °C時，含氧量降至4.52 wt. %，溫度再增至320 °C時，含氧僅為3.52 wt. %，造成此結果之原因亦如上一節所述，生質物裂解油中之含氧官能基多為C(sp<sup>3</sup>)-OAr，C(sp<sup>2</sup>)-OMe，與C(sp<sup>2</sup>)-OH型式，在硫化Fe-ITRI觸媒存在下，進行加氫脫氧反應(包括氫裂與氫化)，提高溫度有助於氫裂反應的進行，可降低油品含氧量。

除Fe-ITRI觸媒外，由圖4亦可看出，柳杉木裂解油以Pt/ZrO<sub>2</sub>與NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒進行加氫脫氧反應，脫氧效率亦隨溫度上升而增加，原因與Fe-ITRI觸媒相同。除溫度為280 °C，此三種觸媒的脫氧效率幾達相同外，在240與320 °C，使用Fe-ITRI觸媒之脫氧效率均優於Pt/ZrO<sub>2</sub>與NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒，其中表中亦列出於280 °C條件下，使用這三種觸媒產物之熱值，柳杉木裂解油原熱值為15.72 MJ kg<sup>-1</sup>，加氫脫氧後之油品熱值均在37 MJ kg<sup>-1</sup>以上，與Radlein et al. [2009]與用CoMo觸媒相當，由此可看出，Fe-ITRI具有成為生質物裂解油加氫脫氧觸媒之商業化潛力。

表2 柳杉裂解油以異相觸媒加氫脫氧產物(上層液)之含氧量、脫氧效率與熱值結果(觸媒：硫化-Fe-ITRI。加氫脫氧條件：110bar，試樣/觸媒=10，反應1小時)

反應溫度 (°C)	觸媒	加氫脫氧後產物 (上層)		脫氧效率 (%)	HHV of upgraded oil, MJ kg <sup>-1</sup>
		含氧量 (wt.%)	含水率 (wt.%)		
240	Pt	6.47	0.48	65.00	-
	NiMo-S	6.10	0.57	67.00	-
	Fe-ITRI-S	5.12	0.36	72.03	-
280	Pt	4.70	0.38	74.58	37.13
	NiMo-S	4.22	0.27	77.14	39.12
	Fe-ITRI-S	4.51	0.32	75.61	37.35
320	Pt	4.71	0.72	74.49	-
	NiMo-S	4.04	0.60	78.15	-
	Fe-ITRI-S	3.52	0.82	80.97	-

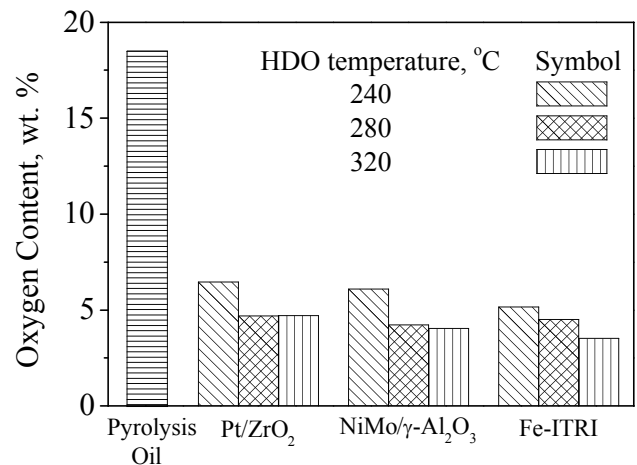


圖4 柳杉裂解油加氫脫氧產物(上層液)之含氧量與使用觸媒關係圖(觸媒種類：(a)Pt/ZrO<sub>2</sub>，(b)硫化NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，與(c)硫化Fe-ITRI觸媒。加氫脫氧條件：110bar，試樣/觸媒=10，反應1小時)

### 3-3 柳杉裂解油改質後產物特性分析

將柳杉木裂解油/四氫萘以1/1的比例，於高壓釜反應器中，設定280 °C的反應溫度，110bar的氫氣壓力，試樣/硫化Fe-ITRI觸媒比為10，當反應時間為1小時，所得上層液之含氧量為6.64 wt. %；總反應時間為2小時，所得上層液含氧量可降至4.74 wt. %。生質物裂解油觸媒加氫脫氧反應於批次-搖擺式反應器(反應器體積15mL)與高壓釜反應器(反應器體積400mL)，於相同條件下造成之脫氧效率差異，本研究尚未深入探討，然Mercader[2010]報告曾提出，該研究以9mL、45mL與5L之高壓釜反應器，探討製程放大操作因子對加氫脫氧效率之影響，由結果顯示相同類型反應器的效率受攪拌速率與反應時間影



響，在固定攪拌速率下，於45mL反應器內30分鐘可達最終轉化率之反應，於5L的高壓釜反應器中，則需5.5小時才可完成，該團隊曾對此進行詳細探討，建立不同容積反應器反應操作因子對效率之關係，作為未來放大之參考。本研究主要為開發新觸媒，測試觸媒加氫脫氧效率，作為觸媒開發可行性之依據。直接參考Mercader[2010]報告，以延長反應時間方式，改變於批次-搖擺反應器之空間速度，提高脫氧效率，獲得低含氧量高熱值之油品。

柳杉裂解油加氫脫氧改質後產物外觀如圖5所示。由圖5可看出，產物明顯分為兩層，上層液總體積的2/3，下層液佔1/3，分取此二層物質進行各項液態產物性質分析，分析結果如表3所示。



圖5 柳杉木裂解油以Fe-ITRI觸媒加氫脫氧產物外觀(觸媒種類：硫化Fe-ITRI觸媒。加氫脫氧條件：280 °C，110bar，試樣/觸媒比為10/1，反應2小時)

由表3可看出，上層液與下層液於各項分析結果之明顯差異。如柳杉木裂解油經加氫脫氧改質所得之上層液，含氧量降至4.74 wt.%，水分僅為0.45 wt.%，熱值可達36.5 MJ kg<sup>-1</sup>，含硫量降至80 ppm，酸價亦降至7.6 mg KOH (g oil)<sup>-1</sup>，大幅改善柳杉木裂解油燃料性質；下層液含水率達80.62 wt.%，且因含水率過高，無法量測下層液熱值。除含氧量與熱值外，由表3可知，原柳杉木裂解油酸價為77.3 mg KOH (g oil)<sup>-1</sup>，改質後產物上層液酸價降至7.6 mg KOH (g oil)<sup>-1</sup>，下層液約為60.2 mg KOH (g oil)<sup>-1</sup>，此為柳杉木裂解油中之酸性物質，經過觸媒加氫脫氧程序後，進行含氧官能基之氫裂或氫化等化學反應，造成酸價降低，且部分具酸性之極性有機物，與水具有相容性，存在下層液，即於反應後可分離此二相產物，達油水分離之功效，獲得高燃料品質油品。

#### 四、結果與討論

完成以Pt/ZrO<sub>2</sub>、硫化NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與硫化Fe-ITRI為觸媒，在批次反應器中，於280 °C，110bar，與10h<sup>-1</sup>下，進行柳杉木裂解油之加氫脫氧反應，柳杉木裂解油含氧量由18.48wt.%，分別降至4.70wt.%、4.22wt.%與4.51wt.%，柳杉木裂解油熱值由15.72MJ kg<sup>-1</sup>分別提升至37.13MJ kg<sup>-1</sup>、39.12MJ kg<sup>-1</sup>與37.35MJ kg<sup>-1</sup>。由此可知，Fe-ITRI對生質物裂解油之脫氧效率與商業化觸媒相當，具有開發潛力。

在280 °C，110 bar，與5h<sup>-1</sup>下，於高壓釜中進行柳杉木裂解油之加氫脫氧反應，改質後油品含氧量降至4.74wt.%，熱值提升至36.5MJ kg<sup>-1</sup>，含硫量為80 ppm，黏度為27.1 cSt@50 °C，酸價降至7.6mg KOH (g-oil)<sup>-1</sup>，明顯提高生質之燃料性質，趨近石化燃料性質，有助於應用範圍之擴大。

表3 柳杉木裂解油以Fe-ITRI觸媒加氫脫氧產物物化性質分析(觸媒種類：Fe-ITRI觸媒。加氫脫氧條件：280 °C，110bar。試樣/觸媒比為10，反應2小時)

	柳杉木裂解油	柳杉木裂解油加氫脫氧產物	
		上層液	下層液
含氧量, wt.%	18.48	4.74	6.88
水分, wt.%	32.92	0.45	80.62
黏度, cP	23.8@40 13.2@50	35.2@40 27.1@50	-
熱值, MJ kg <sup>-1</sup>	15.72	36.5	-
酸價, mg KOH (g oil) <sup>-1</sup>	77.3	7.6	60.2
含硫量, wt.%	0.026	0.008	-
比重	1.13	0.982	1.10

#### 致謝

本研究承經濟部能源局資助(計畫代號：101-D0103)，謹此致謝。

#### 參考文獻

- Klass, D. L., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Elsevier, San Diego, p. 651.
- Mohan, D., Pittman, C. U., Steele, P. H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, Energy & Fuels, 20, 848–889.
- Yaman, S., 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, Energ. Convers. Manage., 45, 651–671.
- Bridgwater, A.V., 2002. Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook (Vol. 2), CPL Press, Newbury, UK, pp. 426.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., Xu, Y., 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, Energ. Convers. Manage., 48, 87–92.
- Elliot, D. C., 2007. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, Energy & Fuels, 21, 1792–1815.
- Bridgwater, A. V., Czernik, S., Piskorz, J., 2001. Progress in thermochemical Biomass Conversion, Blackwell Wissenschafts- Verlag, 977–997.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E., 2003. Fast Pyrolysis of

- Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel, Energy & Fuels, 17, 1075-1084.
- Oasmaa, A., Elliot D. C., Korhonen, J., 2010. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils, Energy & Fuels, 24, 6548-6554.
- Elliott, D. C., Schiefelbein, G. F., 1989. Liquid hydrocarbon fuels from biomass, Abstr. Pap. Am. Chem. Soc., DiV. Fuel Chem. 34, 1160.
- Goudriaan, F., Peferoen, D. G. R., 1990. Liquid Fuels from Biomass via a Hydrothermal Process, Chem. Eng. Sci., 45, 2729.
- Bridgwater, A. V., 1996. Production of high grade fuels and chemicals from catalyticpyrolysis of biomass, Catal. Today, 29, 285-295.
- Grange, P., Laurent, E., Maggi, R., Centeno, A., Delmon, B., 1996. Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: Reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary techno-economical Study, Catal. Today, 29, 297-305.
- Zhang, S. P., 2003. Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass, Energy Sources, 25, 57-65.
- Elliot, D. C., Hart, T. R., Neuenschwander, G. G., Rotness, L. J., Zacher, A. H., 2009. Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products, Environ. Prog., 28, 441-449.
- Hurff, S. J., Michael, T., 1983. Reaction Pathway Analysis of Thermal and Catalytic Lignin Fragmentation by Use Model Compounds, Ind. Eng. Chem. Fundam., 22, 426-430.
- Laurent, E., Delmon, B., 1994. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: I. Catalytic reaction schemes, Appl. Catal. A: Gen., 109, 77-96.
- Bredenberg, J. B., Huuska, M., Raty, J., Korpio, M., 1982. Hydrogenolysis and hydrocracking of the carbon-oxygen bond: I. Hydrocracking of some simple aromatic O-compounds, J. Catal., 77, 242-247.
- Elliot, D. C., Baker, E. G., 1984. Upgrading biomass liquefaction products through hydrodeoxygenation, Biotechnol. Bioeng. Symp, 14, 159.
- Ferrari, M., Maggi, R., Delmon, B., Grange, 2001. Influences of the Hydrogen Sulfide Partial Pressure and of a Nitrogen Compound on the Hydrodeoxygenation Activity of a CoMo/Carbon Catalyst, J. Catal., 198, 47-55.
- Zhang, S. P., 2003. Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass, Energy Sources, 25, 57-65.
- Bui, V. N., Laurenti, D., Delichere, P., Geantet, C., 2011. Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, Applied Catalysis B: Environmental, 101, 246-255.
- Shabtai, J., Nag, N. K., Massoth, F. E., 1987. Catalytic functionalities of supported sulfides: IV. C-O hydrogenolysis selectivity as a function of promoter type, J. Catal., 104, 413-423.
- Senol, O. I., Ryymin, E. M., Vilijava, T. R., Krause, A. O. I., 2007. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts, J. Mol. Catal. A: Chem., 277, 107-112.
- Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., 2010. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism, Applied Catalysis B: Environmental, 98, 213-223.
- Burtron, H. D., 2003. Fischer-Tropsch synthesis: relationship between ironcatalyst composition and process variables, Catalysis Today, 84, 83-98.
- 陳志清、劉瓊芳、陳志豪、陳珠修、祝經益、張瑩璽、萬皓鵬、李宏台，2010a，以異相觸媒進行鄰甲氧酚加氫脫氧之研究，中華生質能源學會會誌，29(3-4)，71-78。
- 陳志清、陳志清、劉瓊芳、陳志豪、陳珠修、張瑩璽、萬皓鵬、李宏台，2010b，生質物裂解油改質觸媒的製備及物化特性研究，中國材料科學年會，46。
- 劉瓊芳、陳志清、陳志豪、祝經益、張瑩璽、萬皓鵬、李宏台，以 Fe-ITRI 觸媒進行生質物裂解油加氫脫氧反應之研究，第 29 屆台灣區觸媒與反應工程研討會，2011。
- Elliot, D. C., 2007. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, Energy & Fuels, 21, 1792-1815.
- Bridgwater, A. V., Czernik, S., Piskorz, J., 2001. Progress in thermochemical Biomass Conversion, Blackwell Wissenschafts- Verlag, 977-997.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E., 2003. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel, Energy & Fuels, 17, 1075-1084.
- Oasmaa, A., Elliot D. C., Korhonen, J., 2010. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils, Energy & Fuels, 24, 6548-6554.
- Zhang, S. P., 2003. Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass, Energy Sources, 25, 57-65.
- Mercader, M. F. M., Pyrolysis oil upgrading for co-processing in standard refinery units. 2010.
- Radlein, D., Bouchard, T., Kingston, A., A preliminary look at the economics of a new biomass conversion process by Dynamotive, 2009.