

# 文冠果壳渣联产糠醛及高吸附性能活性炭

张严磊,唐志书\*,施欢贤,宋忠兴

(陕西中医药大学/陕西省中药资源产业化协同创新中心,  
陕西省中药基础与新药研究重点实验室,陕西 咸阳 712083)

**摘要:**以文冠果壳为原料,利用硫酸法制备糠醛,在单因素实验的基础上采用正交试验法研究硫酸浓度(A)、料液比(B)、蒸馏温度(C)、蒸馏时间(D)对糠醛得率的影响。糠醛渣采用微波辐照氯化锌法制备活性炭,通过正交试验法研究氯化锌浓度(A)、浸渍时间(B)、微波功率(C)、辐照时间(D)对活性炭得率、碘吸附值、亚甲基蓝吸附值的影响。结果显示,制备糠醛的最佳工艺条件为:硫酸浓度为2.0 mol/L,料液比为1:6,反应温度为160℃,反应时间为2 h,在该条件下糠醛的产率为17.2%;制备活性炭的最佳工艺条件为:氯化锌质量分数为40%,浸渍时间为24 h,微波功率为700 W,辐照时间为5 min,在此条件下,文冠果壳木糖渣活性炭的得率为53.35%,碘吸附值与亚甲基蓝脱色力分别达到983.17 mg/g和165.59 mL/g。

**关键词:**文冠果壳;糠醛;活性炭;制备

中图分类号:TS241

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0074-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.018

## Preparation of furfural and activated carbon using the shell of *Xanthoceras sorbifolia Bunge* as raw material

ZHANG Yan-lei, TANG Zhi-shu\*, SHI Huan-xian, SONG Zhong-xing

(Shaanxi University of Chinese Medicine/Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrialization of Traditional Chinese Medicine Resources, Shaanxi Key Laboratory of New Drugs and Bioactive Constituents of Traditional Chinese Medicine, Xianyang 712083, China)

**Abstract:** The shell of *Xanthoceras sorbifolia Bunge* is used as the raw material to prepare furfural and activated carbon in this study. The effects of sulfate concentration, solid to liquid ratio, distillation temperature and time on the yield of furfural are studied by orthogonal tests. Then the furfural residue is used to prepare activated carbon by microwave radiation of zinc chloride. The influences of chloride zinc concentration, dipping time, microwave power and irradiation time on the yield of activated carbon yield, iodine value and methylene blue adsorption are also investigated through orthogonal test. The optimal conditions for preparation of furfural are shown as follows: 2.0 mol/L of sulfate concentration, 1:6 of solid to liquid ratio, 160℃ of distillation temperature and 2.0 h of distillation time. Under the optimal condition, the yield of furfural is 17.20%. The yield of activated carbon, iodine value and methylene blue decolorizing ability are 53.35%, 983.17 mg/g and 165.59 mL/g, respectively, under the following conditions: 40% of zinc chloride concentration, 24 h of dip stains, 700 W of microwave power and 5.0 min of radiation time. It provides a new source of raw materials for the preparation of furfural and activated carbon with high adsorption performance, also creating a new way for the comprehensive exploitation and utilization of *Xanthoceras sorbifolia Bunge*.

**Key words:** *Xanthoceras sorbifolia Bunge*; furfural; activated carbon; preparation

糠醛是合成许多化工产品的关键中间体,用途相当广泛。但是糠醛无法通过石油化工原料合成,主要通过农林植物等生物质转化制备<sup>[1]</sup>。通过生物质制备糠醛主要以酸水解为主,使用的酸有硫酸、盐酸、醋酸等,其中硫酸法工艺较为成熟且易于控制,因此应用最广<sup>[2-4]</sup>。活性炭(Activated Carbon,简称AC)是一种孔隙结构发达的多孔性功能炭材料,广泛应用于环保、催化、食品、医药、气体分离机国防等领域。近年来,国内外广泛开展了以非石油焦类原料制备高比表面积活性炭的研究,制备的原

料有竹材、天然果壳等<sup>[5-11]</sup>,且这类由生物质原料制备的木质活性炭由于具有许多优良的性能,在制药、化工等行业被广泛使用<sup>[12-13]</sup>。微波辐照氯化锌法制备木质活性炭具有效率高、污染低、速度快且产品性能好,因此被广泛利用<sup>[14-15]</sup>。

文冠果(*Xanthoceras sorbifolia Bunge*)属于无患子科(Sapindaceae)文冠果属<sup>[16]</sup>,又名木瓜,是我国特有的珍稀木本油料作物。文冠果种仁富含脂肪油,出油率高达53.6%~70%<sup>[17]</sup>,因此,目前对文冠果的开发利用主要以种仁榨油为主。而文冠果的果

收稿日期:2015-10-27

基金项目:国家自然科学基金项目(81373978);国家十二五“重大新药创制”科技重大专项(2011ZX09401-308-036,2011ZX09401-308-037);陕西省协同创新计划项目(2015xt-52)

作者简介:张严磊(1984-),男,博士,讲师,研究方向为中药资源废弃物转化与利用,nwuzyl@163.com;唐志书(1972-),男,博士,教授,研究方向为中药药剂学,通讯联系人,tzs6565@163.com。

壳坚硬,果壳醇提取得到的皂苷对侧脑室注射  $A\beta 1-42$  小鼠学习记忆障碍具有显著的改善作用<sup>[18-19]</sup>,残渣主要含纤维素、半纤维素及木质素,是制备糠醛、活性炭的优良材料。但目前对文冠果壳残渣的研究开发鲜有相关报道,大都作为废渣处理。

鉴于此,笔者以文冠果壳醇提残渣为原料,硫酸水解制备糠醛,糠醛渣经微波辐射氯化锌法制备高吸附性能活性炭。该研究为糠醛、高吸附性能活性炭的制备提供新的原料来源,也为文冠果资源的综合开发与利用提供新的途径。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

实验材料:文冠果壳,购于山西省绛县,干燥粉碎后用相应浓度乙醇提取活性成分,残渣干燥备用;氯化锌、盐酸、去离子水等,分析纯,市售。

实验仪器:85-2 数显恒温磁力搅拌器,苏州学森仪器设备有限公司生产;HH-4 型电热恒温水浴锅,北京科伟永兴仪器有限公司生产;SHB-III 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司生产;FW-1000AD 型快速开盖高速万能粉碎机,天津鑫博得仪器有限公司生产;格兰仕微波炉,P7021TP-6 型,格兰仕微波炉电器有限公司生产;MT-5000 型 pH 计,上海三本环保科技有限公司生产。

### 1.2 糠醛的制备

根据文献[2]中所述方法,将文冠果壳醇提残渣干燥,每次取 5.0 g,加入一定量相应浓度的硫酸,油浴加热,搅拌,蒸馏一定时间,收集 98℃ 左右馏分。

#### 1.2.1 单因素实验

硫酸浓度对糠醛得率的影响:每份文冠果壳中分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mol/L 硫酸,料液比为 1:3,温度为 100℃,蒸馏时间为 1 h。料液比对糠醛得率的影响:每份文冠果壳中分别加入料液比 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5,浓度为 2.0 mol/L 的硫酸,温度为 150℃,蒸馏时间为 1 h。蒸馏温度对糠醛得率的影响:在 100、120、140、160、180、200℃ 温度下,每份文冠果壳中分别加入浓度为 2.0 mol/L 的硫酸,料液比为 1:5,蒸馏时间为 1 h。蒸馏时间对糠醛得率的影响:每份文冠果壳分别蒸馏 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h,硫酸浓度为 2.0 mol/L,料液比为 1:5,蒸馏温度为 160℃。在此基础上设计正交试验,考查硫酸浓度、料液比、蒸馏温度、蒸馏时间对糠醛得率的影响,确定文冠果壳硫酸法制备糠醛的最

佳工艺。

#### 1.2.2 正交实验设计

根据单因素试验结果设计正交实验,正交实验因素及水平如表 1 所示。

表 1 正交实验因素及水平

水平	硫酸浓度(A)/ (mol·L <sup>-1</sup> )	料液比(B)/ (g·mL <sup>-1</sup> )	温度(C)/ ℃	时间(D)/ h
1	1.5	1:4	150	2.0
2	2.0	1:5	160	2.5
3	2.5	1:6	170	3.0

#### 1.2.3 糠醛产量的测定

糠醛产率测定:参考文献[2],并作少许修改。

羟胺溶液的配制:称取 4.0 g NaOH 溶于 20.0 mL 水中,用 95% 乙醇稀释至 100.0 mL。称取 10.0 g 盐酸羟胺溶于 40.0 mL 水,用 95% 乙醇稀释至 250 mL。混合上述 2 种溶液,摇匀备用。

糠醛产量测定:移取 25.0 mL 溜出液,加入 10.00 mL 95% 乙醇,用 NaOH 溶液调节 pH 为 7.0 (用酸度计测量),加入 25.00 mL 羟胺溶液,在酸度计上用已标定过的 HCl (浓度为 0.5 mol/L) 滴定至 pH 为 3.6。用同样的方法滴定空白溶液。样品糠醛浓度计算式为:

$$\text{样品糠醛浓度} = (\text{空白消耗 HCl 的体积} - \text{样品消耗 HCl 的体积}) \times \text{HCl 的浓度} \div 25$$

### 1.3 活性炭制备

活性炭的制备根据参考文献[13-14]所述方法并做少许修改。将文冠果壳木糖渣干燥、粉碎至 0.80 mm 过筛,每次取 5.0 g,用氯化锌溶液浸渍,随后用微波辐照使之炭化活化,接着对辐照所得产品进行酸洗(体积比为 1:9 的稀盐酸溶液煮沸 30 min)、水洗(自来水冲洗活化料使其 pH 接近于 7),最后烘干、粉碎,即得成品活性炭。活性炭得率为:

$$\text{活性炭得率} / \% =$$

$$(\text{干燥后的活性炭质量} / \text{文冠果壳木糖渣质量}) \times 100$$

活性炭吸附性能测试方法:亚甲基蓝脱色能力依据 GB/T 12496.10—1999 中所述方法进行测定;碘吸附能力采用 GB/T 12496.8—1999 中所述标准进行测定。

通过正交实验法研究了氯化锌浓度(A)、浸渍时间(B)、微波功率(C)、辐照时间(D)对文冠果皮木糖渣活性炭的得率、碘吸附值、亚甲基蓝吸附值的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 糠醛制备工艺条件的选择

#### 2.1.1 硫酸浓度对糠醛得率的影响

硫酸浓度对糠醛得率的影响如图1所示。

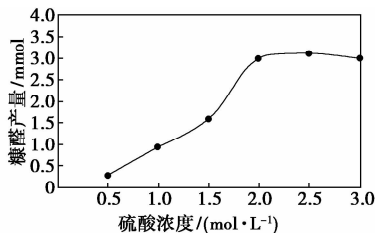


图1 硫酸浓度对糠醛产量的影响

由图1可以看出,在硫酸浓度小于2 mol/L时,随着硫酸浓度的增大,糠醛的产量增加很快。硫酸浓度大于2 mol/L后,一方面由于原料碳化结块,水解变得困难;另一方面由于硫酸浓度过大,糠醛发生降解反应,导致糠醛产量下降,因此选择硫酸的最佳试验浓度为2 mol/L。

#### 2.1.2 料液比对糠醛得率的影响

料液比对糠醛得率的影响如图2所示。

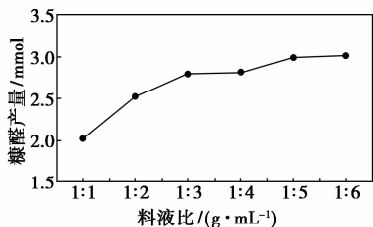


图2 料液比对糠醛产量的影响

由图2可以看出,糠醛的产量随着料液比的增大一直增大,但是增加幅度不是很大,料液比大于1:5之后糠醛产量基本不再增加,趋于稳定,因此选择1:5为最佳试验料液比。

#### 2.1.3 温度对糠醛得率的影响

温度对糠醛得率的影响如图3所示。

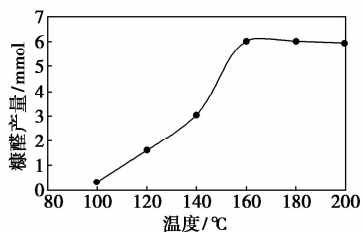


图3 反应温度对糠醛产量的影响

由图3可以看出,随着温度的升高,糠醛产率增加,但是温度超过160°C以后,酸枣核壳碳化结焦糠

醛产量下降,因此,选择160°C为最佳试验温度。

#### 2.1.4 时间对糠醛得率的影响

时间对糠醛得率的影响如图4所示。

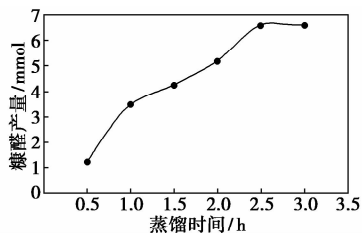


图4 时间对糠醛产量的影响

由图4可以看出,糠醛产量随着蒸馏时间的延长而增加,在2.5 h时产量达到最大值,之后随着时间的延长,产量不再增加,因此,选择2.5 h为最佳试验时间。

#### 2.1.5 正交试验及结果

在单因素实验基础上设计正交试验,正交试验设计因子水平及结果如表2所示。

表2 正交实验结果

实验编号	硫酸浓度 (A)/ (mol·L <sup>-1</sup> )	料液比 (B)/ (g·mL <sup>-1</sup> )	温度 (C)/ °C	时间 (D)/ h	糠醛产量/ mmol
1	1(1.5)	1(1:4)	1(150)	1(2.0)	5.89
2	1(1.5)	2(1:5)	2(160)	2(2.5)	6.20
3	1(1.5)	3(1:6)	3(170)	3(3.0)	7.63
4	2(2.0)	1(1:4)	2(160)	3(3.0)	7.99
5	2(2.0)	2(1:5)	3(170)	1(2.0)	8.87
6	2(2.0)	3(1:6)	1(150)	2(2.5)	8.59
7	3(2.5)	1(1:4)	3(170)	2(2.5)	8.10
8	3(2.5)	2(1:5)	1(150)	3(3.0)	8.07
9	3(2.5)	3(1:6)	2(160)	1(2.0)	7.96
K1	6.57	7.33	7.52	7.57	
K2	8.48	7.71	7.38	7.63	
K3	8.04	8.06	8.2	7.90	
极差 R	1.91	0.73	0.82	0.27	

由正交试验结果可见,4个因素对糠醛产量影响的大小为A > C > B > D,即硫酸浓度 > 反应温度 > 料液比 > 反应时间,结合各单因素K值,最佳反应条件为A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>,考虑到温度过高会导致物料结焦炭化,同时时间过长会导致糠醛的降解,再结合节约能源等因素,优选出糠醛最佳反应条件为A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>,即硫酸浓度为2.0 mol/L,料液比为1:6,反应温度为160°C,反应时间为2 h。

### 2.1.6 最佳工艺条件下的稳定性试验

在最佳工艺条件下进行3次平行试验,考察试验的稳定性,结果如表3所示。

表3 最佳条件稳定性试验

编号	1	2	3	平均值
产量/mmole	8.92	9.07	8.98	9.00

由表3可知,在最佳工艺条件下,糠醛的产量为每5.0 g文冠果皮得9 mmol(0.86 g)糠醛,产率为17.2%,工艺条件稳定。

### 2.1.7 糠醛渣微波辐照氯化锌法制备活性炭的正交试验及结果

通过正交实验法研究氯化锌质量分数(A)、浸渍时间(B)、微波功率(C)、辐照时间(D)对文冠果皮木糖渣活性炭的得率、碘吸附值、亚甲基蓝吸附值的影响。结果如表4所示。

表4 正交实验结果

试验号	ZnCl <sub>2</sub> 质量分数(A)/%	浸渍时间(B)/h	功率(C)/W	辐射时间(D)/min	产率/%	碘吸附值/(mg·g <sup>-1</sup> )	亚甲基蓝脱色力/(mL·g <sup>-1</sup> )
1	30(1)	12(1)	385(1)	3(1)	60.27	645.25	114.78
2	30(1)	24(2)	539(2)	5(2)	53.35	900.93	151.51
3	30(1)	36(3)	700(3)	7(3)	42.97	929.87	163.34
4	40(2)	12(1)	385(1)	5(2)	57.96	829.26	108.12
5	40(2)	24(2)	700(3)	3(1)	48.44	967.35	155.50
6	40(2)	36(3)	539(2)	7(3)	52.21	874.27	137.25
7	50(3)	12(1)	700(3)	5(2)	45.75	949.85	116.43
8	50(3)	24(2)	539(2)	7(3)	49.62	875.37	179.65
9	50(3)	36(3)	385(1)	3(1)	59.79	776.47	124.20
K <sub>1</sub>	52.20	54.66	59.34	56.17			
K <sub>2</sub>	52.87	50.47	51.73	52.35			
K <sub>3</sub>	51.72	51.66	45.72	48.27			
R	1.15	2.00	13.62	7.90			
K <sub>1</sub> '	825.35	808.12	750.33	796.36			
K <sub>2</sub> '	890.29	914.55	883.52	893.35			
K <sub>3</sub> '	867.23	860.20	949.02	893.17			
R'	64.94	106.43	198.69	96.99			
K <sub>1</sub> ''	143.21	113.11	115.70	131.49			
K <sub>2</sub> ''	133.62	162.22	156.14	125.35			
K <sub>3</sub> ''	140.09	141.60	145.09	160.08			
R''	9.59	49.11	40.44	34.73			

注:K<sub>n</sub>、R分别为产率的平均值和极差;K<sub>n</sub>'、R'分别为碘吸附值的平均值和极差;K<sub>n</sub>''、R''分别为亚甲基蓝脱色的平均值和极差。

由表4可知,4个因素对文冠果壳渣活性炭产率的影响次序为:微波功率>辐照时间>浸渍时间>辐照时间,最佳条件为A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>;4个因素对碘吸附值的影响次序为:微波功率>浸渍时间>辐照时间>氯化锌的质量分数,最佳条件为A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>;4个因素对亚甲基蓝脱色能力的影响次序为:浸渍时间>微波功率>辐照时间>氯化锌质量分数,最佳条件为A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>。

综合考虑各因素对产率、碘吸附值、亚甲基蓝脱色能力的影响,同时考虑节能、节约成本等因素,最终选择最佳工艺条件为:A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>,即氯化锌质量分数为40%,浸渍时间为24 h,微波功率为700 W,辐照时间为5 min。

### 2.2 最佳工艺条件的稳定性试验

在得出最佳工艺条件后,进行3次平行试验验证其稳定性,结果如表5所示。

表5 最佳条件稳定性试验

试验号	收率/%	碘吸附值/(mg·g <sup>-1</sup> )	亚甲基蓝脱色力/(mL·g <sup>-1</sup> )
1	49.87	978.87	162.59
2	50.45	984.85	167.42
3	59.72	985.79	166.75
平均值	53.35	983.17	165.59

从表5可以看出,在最佳工艺条件下,产品的得率为53.35%,碘吸附值为983.17 mg/g,亚甲基蓝脱色力为165.59 mL/g,高于国家标准规定的碘吸附值>900 mg/g,亚甲基蓝脱色力>120 mL/g,且工艺条件稳定。

## 3 结论

以文冠果壳为原料制备糠醛,糠醛渣微波辐照氯化锌法制备高吸附性能活性炭,结果表明,文冠果壳制备糠醛的最佳工艺条件为:硫酸浓度为2.0 mol/L,料液比为1:6,反应温度为160℃,反应时间为2 h,此时,糠醛产率可达17.2%;糠醛渣微波辐照制备高吸附性能活性炭的最佳工艺条件为:氯化锌质量分数为40%,浸渍时间为24 h,微波功率为700 W,辐射时间为5 min,此时,文冠果壳渣活性炭的得率为53.35%,碘吸附值与亚甲基蓝脱色力分别达到983.17 mg/g和165.59 mL/g,超过国家标准,工艺条件稳定。

### 参考文献

- [1] 马新起,谷立敏,李明静.利用农产物废料制糠醛[J].环境保护(北京),1997(4):34-35.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产;  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 天津市光复精细化工研究所生产。

PF100 水热合成反应釜, 江苏滨海县正信仪器厂生产; DZF-6020 真空干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司生产; SHZ-D(III) 循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 高温箱型电阻炉, 天津市中环电源设备厂生产; TGL20-B 高速离心机, 中国长沙凯达生产; WYA 阿贝尔折射仪, 常州国华电器有限公司生产。

## 1.2 Ce-Ca-Zn-Al-O 催化剂的制备及其性能评价

(1) 催化剂的制备: 按照  $n(\text{尿素})/n(\text{NO}_3^-) = 1.5$ 、 $m(\text{去离子水})/m(\text{混合硝酸盐} + \text{尿素}) = 2$  及元素配比, 称取一定量的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素及去离子水。在烧杯中溶解得均匀混合溶液, 将其倒入水热合成反应釜, 放入烘箱中, 在一定温度下反应 8.5 h。冷却到室温后进行减压抽滤并水洗至洗涤液的 pH = 7 为止。将滤饼置于真空干燥箱中, 在 70℃ 下干燥 10 h。装入坩埚中, 放入马弗炉内, 在一定温度下焙烧一定时间, 得到 Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱催化剂。

(2) 催化剂的活性评价: 将 4 g 固体碱催化剂、100 mL 蓖麻油及 38 mL 无水甲醇放入 250 mL 三口烧瓶中, 控制反应温度为 60℃, 搅拌器转速为 550 r/min 条件下反应 4 h。经离心分离去除催化剂, 常压蒸馏去除甲醇, 静置分层得生物柴油和甘油。取上层生物柴油样品测其折射率, 计算蓖麻油的转化率  $x$ :

$$x = (n_0 - n)/(n_0 - n_\infty)$$

式中,  $n_0$  为蓖麻油折射率;  $n$  为生物柴油样品折射率;  $n_\infty$  为生物柴油折射率。

(3) 催化剂的溶解流失评价: 准确称取 10 g 左右生物柴油样品于 250 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 无水乙醇使其溶解, 滴加 2 滴 0.5% 溴百里香酚蓝乙醇指示剂溶液。用 0.1 mol/L 的苯甲酸乙醇溶液滴定至蓝色刚消失(30 s 不褪色)为止, 记录消耗苯甲酸溶液的体积, 计算生物柴油样品的碱值  $V_B$ :

$$V_B = cVM/m$$

式中,  $V_B$  为生物柴油样品的碱值, mg(KOH)/g;  $c$  为苯甲酸溶液浓度, mol/L;  $V$  为苯甲酸溶液体积, mL;  $M$  为 KOH 摩尔质量, g/mol;  $m$  为生物柴油样品质量, g。

## 1.3 Ce-Ca-Zn-Al-O 催化剂及其前驱体的表征

催化剂的碱性表征按文献[5]中所述的方法进

(上接第 77 页)

- [2] 申烨华, 秦振平, 李聪, 等. 利用扁桃壳制备糠醛和活性炭研究[J]. 食品科学, 2006(27): 307-310.
- [3] 任素霞, 徐海燕, 雷廷富, 等. 稻壳水解制备糠醛的工艺条件研究[J]. 太阳能学报, 2012, 33(6): 893-898.
- [4] 高礼芳, 徐红彬, 张懿, 等. 高温稀酸催化玉米芯水解生产糠醛工艺优化[J]. 过程工程学报, 2010, 10(2): 292-297.
- [5] Molina S, Rodriguez R. Development of porosity in combined phosphoric acid carbon dioxide activation[J]. Carbon, 1996, 34(4): 457-462.
- [6] Joes J P, JOS B PARRA, et al. Development of macro porosity inactivated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off[J]. Fuel, 1998, 77(6): 625-630.
- [7] 李梦青, 范壮军, 周亚平, 等. 椰壳炭制备高比表面积活性炭活化方法比较[J]. 天津大学学报: 自然科学版, 2000, 33(1): 44-47.
- [8] 郭玉鹏, 杨少凤, 赵敬哲, 等. 由稻壳制备高比表面积活性炭[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 335-338.
- [9] Andrey B, Angel M, Irina D, et al. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide[J]. Carbon, 2004, 42(3): 469-476.
- [10] 杨常玲. 沥青焦制备高比表面积活性炭的正交法研究[J]. 太原理工大学学报, 2001, 32(4): 370-371.

- [11] 刘洪波, 张红波, 伍恢河, 等. 竹节制备高比表面积活性炭的研究[J]. 林产化学与化工, 2001, 21(4): 11-15.
- [12] Estevinho B N, Ribeiro E, Alves A, et al. Preliminary feasibility study for pentachlorophenol culum sorption by almond shell residues[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136(2/3): 188-194.
- [13] Marcilla A, Conesa J A, Asensio M, et al. Thermal treatment and foaming of chars obtained from almond shells kinetic study[J]. Fuel, 2000, 79(7): 829-836.
- [14] 陈丛瑾, 黎跃, 胡华宇, 等. 微波辐照毛竹梢制备活性炭[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(3): 86-90.
- [15] 吴春华, 赵黔榕, 张加研, 等. 微波辐照核桃壳氯化锌法制备活性炭的研究[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(1): 25-27.
- [16] 董桂杰, 邵海市, 陈芳, 等. 文冠果的化学成分研究进展[J]. 黑龙江医药, 2009, 22(6): 874-875.
- [17] 侯元凯, 黄琳, 周忠惠. 文冠果果实性状相关性研究[J]. 林业科学研究, 2011, 24(3): 395-398.
- [18] 迟天燕, 王力华, 纪雪飞, 等. 文冠果壳苷对侧脑室注射  $\text{A}\beta 1-42$  致小鼠学习记忆障碍的改善作用[J]. 中国医科大学学报, 2009, 38(10): 734-736.
- [19] 迟天燕, 王力华, 纪雪飞, 等. 文冠果壳苷对侧脑室注射  $\text{A}\beta 1-42$  致痴呆模型小鼠学习记忆障碍的改善作用[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(4): 314-319. ■