

Ni 掺杂磷化钴催化剂的制备及其 苯并呋喃加氢脱氧的性能

秦浩¹, 朱天汉¹, 戴和坤¹, 宋华^{1,2*}

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 东北石油大学石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

摘要:以 MCM-41 为载体, 硝酸镍为镍源、硝酸钴为钴源、磷酸氢二铵为磷源制备了 Ni 改性的磷化钴催化剂, 并利用 XRD、BET、SEM、CO 吸附等分析手段对催化剂进行表征。以苯并呋喃(BF)为模型化合物, 在连续流动固定床反应器中研究了不同镍磷比对催化剂加氢脱氧性能的影响。结果表明, 引入 Ni 能显著加速加氢脱氧反应的进行, 并且能提高主反应的选择性。在 300℃、3.0 MPa、质量空速 4.0 h⁻¹、H₂/油体积比为 500 的条件下, CoP/MCM-41 催化剂 BF 转化率为 60%, 无氧产率为 19%; 而 NiCoP/MCM-41 催化剂 BF 转化率为 98%, 无氧产率为 88%, 催化剂 BF 转化率提高了 28%, 无氧产率提高了 69%。

关键词:加氢脱氧; 过渡金属磷化物; Ni 掺杂; 磷化钴

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0194-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.041

Preparation of Ni doped cobalt phosphide catalyst and its performance in catalyzing hydrodeoxygenation of benzofuranon

QIN Hao¹, ZHU Tian-han¹, DAI He-kun¹, SONG Hua^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Heilongjiang Provincial Key Chemical Industry Laboratory of Petroleum and Natural Gas, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: Nickel modified cobalt phosphide catalyst is prepared via impregnation method through using MCM-41 as carrier, nickel nitrate as nickel source, cobalt nitrate as cobalt source and diammonium hydrogen phosphate as phosphorus source. The obtained catalyst samples are characterized by XRD, BET, SEM, FT-IR and CO-uptake. Taking benzofuran (BF) as model compound, the influences of Ni/P ratio on the hydrodeoxygenation performance of the catalyst are studied in a continuous flow fixed bed reactor. It is shown that the addition of Ni can accelerate hydrodeoxygenation reaction and enhance the selectivity of main reaction. Under the conditions that temperature is at 300℃, pressure is 3 MPa, H₂/oil ratio is 500 (v/v), and the weight hourly space velocity (WHSV) is 4 h⁻¹, the conversion rate of BF and the anaerobic yield over CoP/MCM-41 catalyst reach 60% and 19% respectively, while the conversion rate of BF and the anaerobic yield over NiCoP/MCM-41 catalyst reach 98% and 88% respectively, representing increases of 28% and 69%, respectively.

Key words: hydrodeoxygenation; transition metal phosphide; Ni doped; cobalt phosphide

随着化石能源产量逐年下降, 大部分国家都在积极寻求能够替代化石能源的新型、绿色能源。生物质能作为一种可循环再生且易开发能源受到人们广泛关注, 我国可利用的生物质资源量折合约有 50 亿 t 当量 (tce) 的煤, 约为我国目前总能耗的 4 倍^[1]。生物质热解过程所生成的热解油具有能量密度较高、绿色环保和可再生等优良品质, 且因其来源广泛、循环周期短, 成为替代化石燃料能源的研究焦点^[2]。但未经精制的生物油成分复杂, 特别是因为生物油中含有大量的含氧化合物, 使生物油的热稳定性和化学稳定性差、有腐蚀性、加热易聚合、酸性较强、对设备的腐蚀性较大、热值较低等特点, 极大地限制了其工业发展^[3]。因此, 加氢脱氧 (HDO)

作为生物油精制的重要手段, 成为生物质提质研究的热点。

在传统石油炼制工艺中, 典型的加氢催化剂主要有过渡金属硫化物、贵金属、过渡金属氮化物和碳化物以及过渡金属磷化物等^[4]。其中, 以 Ni 或 Co 为助剂的 NiMoS 或 CoMoS 为代表的过渡金属硫化物催化剂具有良好的油品加氢脱硫活性^[5], 且在生物质脱氧过程中表现出较好的脱氧性能^[6-10]。然而, 过渡金属硫化物催化剂用于 HDO 过程时, 催化剂中的 S 会逐渐被氧代替, 导致催化剂失活。但如果添加额外的硫化剂 (如 H₂S、CS₂ 等) 抑制催化剂中的 S 被氧代替, 其催化性能虽然稳定, 但会导致产品被 S 污染。与过渡金属硫化物相比, 过渡金属磷

收稿日期: 2020-01-06; 修回日期: 2020-09-19

作者简介: 秦浩 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业催化, 386060167@qq.com; 宋华 (1963-), 女, 博士, 教授, 主要从事催化剂的研究, 通讯联系人, songhua2004@sina.com。

化物有着加氢选择性更高、脱氧效果更好的特点。过渡金属磷化物因其在催化和能源领域不同的性质和广泛的应用而备受关注^[11-16]。Zhao等^[17]以愈创木酚为探针反应物比较了SiO₂负载的过渡金属磷化物的HDO活性,结果发现HDO活性大小顺序为Ni₂P>Co₂P>Fe₂P>WP>MoP。Ni₂P是最具代表性的过渡金属磷化物催化剂,其具备较高的热稳定性、导电性、特殊的晶体结构及良好的HDO催化活性。

笔者以次磷酸铵(H₆NO₂P)和硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]为磷源和镍源、硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]为钴源,制备了负载型CoP/MCM-41催化剂和NiCoP/MCM-41过渡金属磷化物催化剂,研究了Ni对磷化钴催化剂HDO活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O],北京双环化学试剂厂生产;硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O],上海阿达拉丁公司生产;次磷酸铵(H₆NO₂P),Aladdin chemistry Co.Ltd生产;无水乙醇(C₂H₅OH),辽宁泉瑞试剂有限公司生产;十氢萘(C₁₀H₁₈),北京化工厂生产;苯并呋喃(C₈H₆O, New Jersey, USA)、正十二烷(C₁₂H₂₆),哈尔滨试剂化工厂生产;以上试剂均为分析纯;去离子水,实验室自制;氢气(H₂),大庆雪龙气体公司生产。

1.2 催化剂的制备

以硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]为钴源、H₆NO₂P为磷源、Ni(NO₃)₂·6H₂O为镍源、MCM-41为载体,采用浸渍法制备催化剂前驱体。即称取计算量的Co(NO₃)₂·6H₂O和H₆NO₂P(初始Co/P摩尔比为1/3,Co的摩尔分数为20%),加入去离子水,搅拌至澄清,浸渍8h后,置于80℃恒温干燥箱中干燥24h,得到CoP/MCM-41催化剂前驱体。按相同方法,保持Co/P摩尔比为1/3不变,加入Ni(NO₃)₂·6H₂O(初始Ni/Co摩尔比为1/1,Ni的摩尔分数为10%,Co的摩尔分数为10%),制备NiCoP-41的催化剂前驱体。将前驱体研磨后压片成型,切成粒状过16~24目筛。将前驱体在自制的固定床微反应器中分别进行程序升温还原,氢气气流为100 mL/min,升温速率为3℃/min,升温至300℃,还原2h后,降温至100℃,通入氮氧混合气钝化处理1h,再降至室温,获得的催化剂分别记为CoP/MCM-41和NiCoP/MCM-41。

1.3 催化剂的表征

催化剂的X射线衍射(XRD)分析在日本理学公司生产的D/max-2200PC型X射线衍射仪上进行,采用Cu Kα辐射,管电压为40 kV,管电流为30 mA,扫描速率为4°/min,扫描范围为10~80°。载体及催化剂比表面积分析在NOVA2000e测定仪上进行,利用低温(-196℃)氮气吸附法进行测定。样品首先在100℃、1.3 kPa下预处理4h,利用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)的方法计算得到。CO吸附表征在美国Quantachrome公司生产的化学吸附仪Autosorb-1-C上完成,使用热导检测(TCD),采用脉动法进样,以He为载气。测试前,催化剂在30 mL/min的H₂吹扫下,以10℃/min升温速率升温至500℃,恒温60 min;催化剂样品的SEM表征采用德国卡尔蔡司生产的SIGMA HD/VP型高分辨率场发射扫描电镜。采用日本JEOL公司生产的2300型扫描电镜附带的特征X射线能量色散光谱(EDX)对样品的不同结构区域进行元素分析。

1.4 催化性能测试

利用连续流动式固定床高压微型反应装置,采用模型化合物对催化剂加氢脱氧活性进行评价,催化剂装填质量为0.7 g。实验所用模型化合物为2%的苯并呋喃、97%十氢萘和1%的正十二烷。十氢萘为溶剂,苯并呋喃为含氧化合物,正十二烷为标定物。根据反应条件,实验中双柱塞式微量泵将模型化合物以一定的进料量从原料罐输入到反应系统,在反应器前与氢气混合后进入反应器到达催化剂床层进行反应;反应产物从反应器底部流出,进入气液分离器,分离后的液体产物由采料口定量采集,采集一定量后其余放空,利用气相色谱仪对所采样品组分进行分析,气体经转子流量计计量后通过尾气管放空。在空速为4 h⁻¹、氢油体积比为500、反应压力为3.0 MPa和设定反应温度条件下,液态反应物经过催化剂床层进行反应。每小时取液体样品1次,利用气相色谱仪对样品进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的XRD

催化剂的XRD表征结果如图1所示。由图1可知,样品在2θ为23°出现较大的衍射峰,归属于MCM介孔结构。CoP/MCM-41催化剂的衍射峰在2θ分别为31.6、36.3、46.2、48.1、52.3°和56.8°与CoP(PDF:29-0497)相的主要衍射峰一致,在2θ分别为24.4、32.0、35.8、48.1、52.3°和56.8°与CoP₂

(PDF:26-0481) 相的主要衍射峰一致,没有观察到其他晶相的衍射峰,即催化剂样品中的 Co 物种的主要晶相以 CoP 和 CoP₂ 形式存在。在引入 Ni 后得到 NiCoP/MCM-41 催化剂,2 θ 为 40.6、44.5、47.1、54.1° 和 54.8° 处出现的衍射峰(PDF:03-0953)与 Ni₂P 相的主要衍射峰一致,Co 物种的主要晶相以 CoP₂ 形式存在,没有观察到其他明显的衍射峰,表明催化剂样品中的 Ni 物相主要以 Ni₂P 形式存在。因此 NiCoP/MCM-41 催化剂中主要以 Ni₂P 和 CoP₂ 的形式存在。

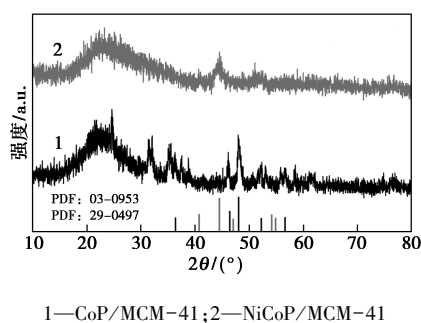
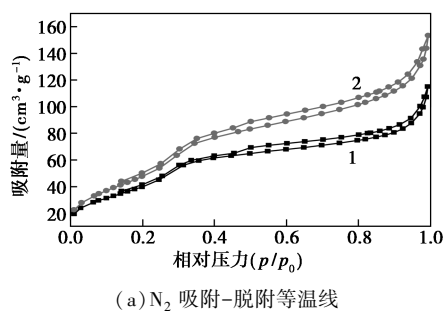


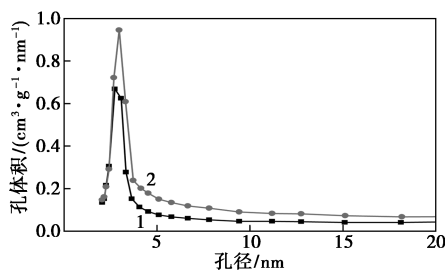
图 1 CoP/MCM-41 及 NiCoP/MCM-41 的 XRD 谱图

2.2 催化剂的 N₂ 等温吸附

CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 介孔孔径分布如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,依据应用化学会分类标准,所有样品的吸附曲线归属于“IV型”吸附曲线和



(a) N₂ 吸附-脱附等温线



(b) BJH 孔径分布

1—CoP/MCM-41; 2—NiCoP/MCM-41

图 2 CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布

H4 类型的“滞后环”,表明催化剂中存在介孔结构。由图 2(b)中可以看出,CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂的孔径主要分布在 2~5 nm 之间。NiCoP/MCM-41 催化剂的最可几孔径为 2.93 nm,而 CoP/MCM-41 的最可几孔径为 2.74 nm,说明加入 Ni 后催化剂的平均孔径变大。NiCoP/MCM-41 催化剂的孔径曲线呈现的峰比 CoP/MCM-41 的催化剂的尖锐,说明加入 Ni 后催化剂的孔分布均匀性提高,介孔结构的有序度增强。

CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂比表面积和孔体积如表 1 所示。由表 1 中可以看出,CoP/MCM-41 催化剂的比表面积和孔体积分别为 134.6 m²/g 和 0.16 cm³/g。NiCoP/MCM-41 催化剂比表面积为 205.9 m²/g,是 CoP/MCM-41 的 1.5 倍;孔体积为 0.28 cm³/g,是 CoP/MCM-41 的 1.8 倍,表明加入 Ni 后比表面积和孔体积显著提高。

表 1 CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂的结构参数

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{BJH}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D^{\text{①}}/\text{nm}$	CO 吸附量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
CoP/MCM-41	134.6	0.16	4.7	35.3
NiCoP/MCM-41	205.9	0.28	5.4	47.6

注:①D 为孔径, $D \approx 4V_{\text{BJH}}/S_{\text{BET}}$ 。

2.3 催化剂的 CO 吸附

采用 CO 化学吸附确定金属磷化物表面的金属原子数量,假设 CO 主要吸附在 Co 和 Ni 位点上,P 位点吸附的 CO 量可忽略不计。室温下对催化剂进行 CO 化学吸附,结果如表 1 所示。CoP/MCM-41 催化剂只有 Co 位(Co 的质量分数为 20%),其 CO 吸附量为 35.3 $\mu\text{mol}/\text{g}$,而引入 Ni 后 NiCoP/MCM-41 催化剂具有 Co 和 Ni 位(Co 和 Ni 的总质量分数为 20%),其 CO 吸附量为 47.6 $\mu\text{mol}/\text{g}$,CO 吸附量增大。这是因为 Ni 的引入使得活性组分的分散度提高,活性组分粒径尺寸更小,能暴露更多的活性位的缘故。这结果与 Ni 引入后催化剂比表面积和孔容均增加相吻合。

2.4 催化剂的 SEM 分析

CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂表面的 SEM 照片及 EDS 测试结果如图 3 所示。

由图 3 可知,CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂颗粒均出现一定程度的团聚,催化剂呈不规则的多面体状,颗粒大小不一,形貌差异不大。通过 EDS 分析催化剂表面元素的质量分数,结果如表 2

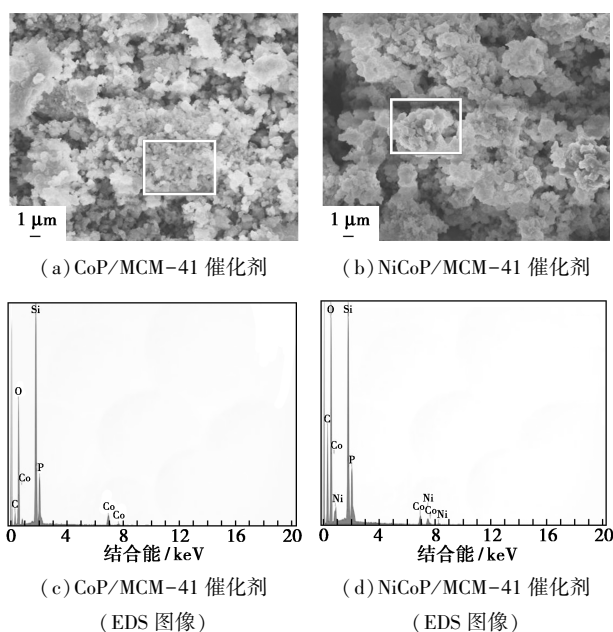


图 3 CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂表面的 SEM 照片

所示。由表 2 可以看出, CoP/MCM-41 催化剂表面 P 质量分数为 3.88%, P 与 Co 的比值为 2.15, 初始 P/Co 比为 3, 表明制备过程中有部分 P 会发生损失, 导致催化剂中 P 的质量分数有所降低; NiCoP/MCM-41 催化剂中 Ni 与 Co 的比值为 1.1, 较接近初始 Ni/Co 比 1, 但 P 与 Co 的比值为 2.75, 低于初始 P/Co 比, 表明制备过程中有部分 P 会发生损失, 但损失比 CoP/MCM-41 小, 这是由于 Ni 能够与 P 结合形成 Ni_2P 相, 稳定了 P, 使其更多地保留在催化剂表面上的缘故。

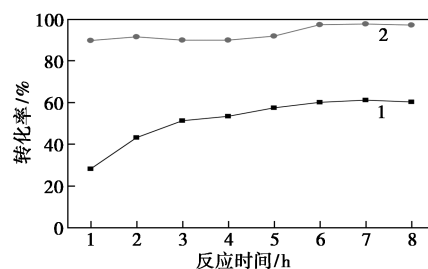
表 2 CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂

催化剂	表面元素质量分数 / %				
	P	Co	Ni	P/Co	Ni/Co
CoP/MCM-41	3.88	1.80	—	2.15	—
NiCoP/MCM-41	1.49	0.66	0.54	2.75	1.1

2.5 催化剂的 HDO 性能评价

CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂的转化率随时间的变化情况如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着反应的进行, 催化剂的 HDO 转化率均表现出先上升后趋于稳定的趋势, 基本符合一般 HDO 的动力学和热力学规律。磷化钴催化剂在反应 1 h 时的转化率只有 28.3%; 反应 3 h 时的转化率升至 53.3%, 转化率迅速提高; 继续延长反应时间, 转化率的提高速率明显降低, 但仍然保持上升的势头; 反应 6 h 时趋于稳定, 转化率达到

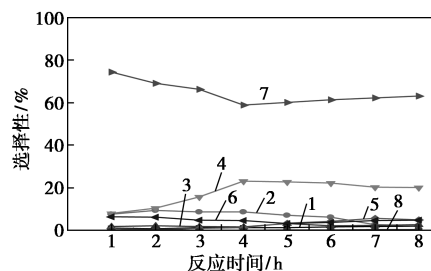


1—CoP/MCM-41; 2—NiCoP/MCM-41

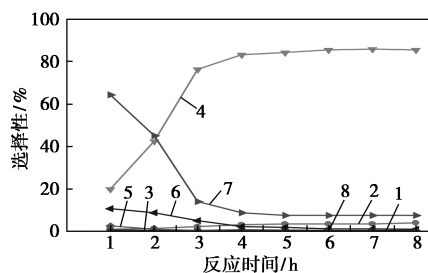
图 4 CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂上的 HDO 反应转化率

61.2%。添加了 Ni 的磷化钴催化剂则表现出良好的催化效果, 在一开始转化率便达到了 89.8%, 反应 6 h 时转化率达到 97.8%, 并在随后的时间里保持稳定。因此, NiCoP/MCM-41 催化剂的催化效果远远高于不添加 Ni 的磷化钴催化剂, Ni 对 CoP 的催化起到促进作用。

CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂上 BF HDO 产物选择性如图 5 所示。



(a) CoP/MCM-41 反应产物选择性



(b) NiCoP/MCM-41 反应产物选择性

1—B; 2—MCH; 3—MB; 4—ECH; 5—EB; 6—Ph; 7—2,3-DHBF; 8—2-EtPh

图 5 CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂上 BF HDO 产物选择性

反应产物中检测到含氧产物有苯酚 (Ph)、2,3-四氢苯并呋喃 (2,3-DHBF)、邻乙基苯酚 (2-EtPh)、脱氧产物有苯 (B)、乙苯 (EB)、甲苯 (MB)、乙基环己烷 (ECH)、甲基环己烷 (MCH)。由图 5 可以看出, CoP/MCM-41 催化剂在反应 1 h 时, 主要含氧产物为 2,3-DHBF 和 Ph, 其中 2,3-DHBF 的选择

性为 74.5%, Ph 选择性为 6.3%, 而 2-EtPh 的选择性很小, 只有 0.03%。表明 BF 加氢生成 2,3-DHBF 的反应速度较快, 而 2,3-DHBF 脱氢生成 2-EtPh 的反应速度很慢, 因而, 产物中 2,3-DHBF 的浓度高; 此外, 2-EtPh 进一步加氢脱乙烷和加氢脱水反应速度较快, 所以 2-EtPh 一旦生成就被反应, 产物中其含量很少。脱氧产物主要有 ECH、MB、MCH, 其中 ECH 的选择性为 8.0%, MB 的选择性为 1.7%, MCH 的选择性为 7.8%, B 的选择性为 1.0%, 而 EB 的选择性很小, 只有 0.67%。表明 EB 进一步反应生成其他产物的速度较快。当反应达到稳定后(8 h), 主要含氧产物依然是 2,3-DHBF 和 Ph, 2-EtPh 选择性很小, 仅有 0.1%。其中 2,3-DHBF 的选择性为 62.5%, 含氧产物 Ph 的选择性为 6.7%; 脱氧产物有 ECH、EB、MB、MCH 和 B, 其中 ECH 的选择性为 20.0%, EB 的选择性为 4.0%, MB 的选择性为 2.7%, MCH 的选择性为 2.1%, B 的选择性为 1.9%。表明 ECH 为主要的脱氧产物, 当 ECH 浓度达到一定程度后, EB 加氢生成 ECH 的反应速度变慢, 导致 EB 的浓度提高。依据上述产物分布以及课题组前期研究^[18], 提出了 CoP/MCM-41 催化剂上的 BF 加氢脱氧反应机理。

NiCoP/MCM-41 催化剂在反应 1 h 时, 主要含氧产物为 2,3-DHBF 和 Ph, 其中 2,3-DHBF 的选择性为 64.4%, Ph 选择性为 10.8%, 而 2-EtPh 的选择性很小, 只有 0.01%。表明 BF 加氢生成 2,3-DHBF 的反应速度较快, 而 2,3-DHBF 脱氢生成 2-EtPh 的反应速度很慢, 因而, 产物中 2,3-DHBF 的浓度高; 此外, 2-EtPh 进一步加氢脱乙烷和加氢脱水反应速度较快, 所以 2-EtPh 一旦生成就被反应, 产物中其量很少。脱氧产物有 ECH、EB、MCH, 其中 ECH 的选择性为 20.0%, EB 的选择性为 2.7%, MCH 的选择性为 1.0%, 而 MB 和 B 的选择性均很小, 分别为 0.65% 和 0.44%。表明 NiCoP/MCM-41 催化剂上主要是 EB 加氢生成 ECH, 因此, MB 和 B 的选择性很低。此外, NiCoP/MCM-41 催化剂的 ECH 的选择性(20.0%) 高于 CoP/MCM-41 催化剂(8.0%), 表明 NiCoP/MCM-41 催化剂上 EB 加氢生成 ECH 的反应速度明显高于 CoP/MCM-41 催化剂。当反应 8 h 时, 含氧产物选择性很低, 2,3-DHBF 的选择性为 7.6%, Ph 选择性为 1.0%, 而 2-EtPh 的选择性只有 0.25%。脱氧产物主要为 ECH 和 MCH, 其中 ECH 的选择性为 85.7%, MCH 的选择性为 4.0%, 而 MB、EB 和 B 的选择性均很小, 分

别为 0.5%、0.35% 和 0.6%。表明 EB 一旦生成就被反应生成 ECH, 即加氢生成 ECH 的反应速度很快, 而 EB 生成 MB 和 B 的反应很慢, 可以忽略。因此, NiCoP/MCM-41 催化剂上的 BF 加氢脱氧反应机理如图 6 所示。

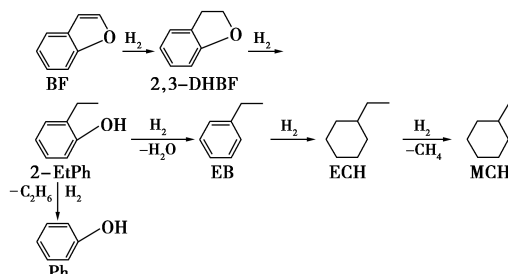


图 6 NiCoP/MCM-41 催化剂上 BF 加氢脱氧的反应路径

CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂的总无氧产物产率如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 随着反应的进行, 催化剂脱氧率均在上升, 当反应 1 h 时, NiCoP/MCM-41 的脱氧产率为 22.8%; 反应 3 h 时, 脱氧产率为 76.0%; 反应 8 h 时, 脱氧产率达到 88.7%。当反应 1 h 时, CoP/MCM-41 的脱氧产率只有 5.4%; 反应 8 h 时, 仅达到 19.1%。相比之下添加镍后的脱氧率上升了 69.6%, NiCoP-41 能够得到更高选择性的无氧产物, NiCoP/MCM-41 催化剂的催化效果远远高于不添加 Ni 的磷化钴催化剂。

表 3 CoP/MCM-41 和 NiCoP/MCM-41 催化剂的无氧产物产率对比

反应时间/h	1	2	3	4
CoP/MCM-41/%	5.4	10.3	14.5	19.4
NiCoP/MCM-41/%	22.9	43.4	76.0	83.8
反应时间/h	5	6	7	8
CoP/MCM-41/%	21.0	20.6	20.0	19.1
NiCoP/MCM-41/%	86.2	88.7	89.2	88.8

3 结论

提出了制备高活性磷化物催化剂的方法, 并成功制备了以 MCM-41 为载体的负载型 NiCoP-41 催化剂。结合 XRD、N₂ 等温吸附、CO 吸附、XPS、SEM 等手段对制备得到的催化剂进行表征。以苯并呋喃(BF)为模型化合物, 研究了添加镍对负载型过渡金属磷化物催化剂的结构以及加氢脱氧(HDO)活性的影响。结果表明, 在 300℃、3.0 MPa、质量空速

4.0 h⁻¹、H₂/Oil 体积比为 500 的条件下, Ni 对于磷化钴催化剂有活化效果, 添加镍后相比 CoP/MCM-41, 对 BF 的 HDO 反应转化率和加氢脱氧效果大幅提升。

参考文献

- [1] 赵伟杰. Ni/MgO 催化木质素选择性加氢解聚[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [2] Murillo J D, Biernacki J J, Northrup S, *et al.* Biomass pyrolysis kinetics: A review of molecular-scale modeling contributions[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(1): 1-18.
- [3] 王安杰, 王瑶, 遇治权, 等. 生物质油提质加氢脱氧催化剂研究进展[J]. *大连理工大学学报*, 2016, 56(03): 321-330.
- [4] Raldine L, Soizic B, Julie R, *et al.* Effect of the presence of ionic liquid during the NiMoS bulk preparation in the transformation of decanoic acid[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2017, 532: 120-132.
- [5] Donniss B, Egeberg R G, Blom P, *et al.* Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. understanding the reaction routes[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52: 229-240.
- [6] Arora P, Ojagh H, Woo J, *et al.* Investigating the effect of Fe as a poison for catalytic HDO over sulfided NiMo alumina catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 240-251.
- [7] Coumans A E, Hensen E J M. A model compound (methyl oleate, oleic acid, triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina-supported NiMo sulfide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 290-301.
- [8] Donniss B, Egeberg R G, Blom P, *et al.* Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. understanding the reaction routes[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52: 229-240.
- [9] Laurent E, Delmon B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1994, 109: 77-96.
- [10] Kubička D, Kaluža L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 372: 199-208.
- [11] Oyama S T T, Gott H Y, Zhao, Lee Y K. The role of NiO in reactive adsorption desulfurization over NiO/ZnO-Al₂O₃ adsorbent[J]. *Catal Today*, 2009, 143: 94-107.
- [12] Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 199(2): 147-190.
- [13] Foster A J, Do P T M, Lobo R F. The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol[J]. *Topics in Catalysis*, 2012, 55(3-4): 118-128.
- [14] Senol O İ, Viljava T R, Krause A O I. Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 326(2): 236-244.
- [15] Zhao H Y, Li D, Bui P, *et al.* Novel MoP/HY catalyst for the selective conversion of naphthaleneto tetralin[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2011, 391: 305-310.
- [16] 颜子金, 宋华, 李锋, 等. Zr 改性 Ni₂P/SBA-15 催化剂的制备及其加氢脱氧性能[J]. *燃料化学学报*, 2018, (7): 809-817.
- [17] Zhang W, Zhang Y, Zhao L, *et al.* Catalytic activities of NiMo carbide supported on SiO₂ for the hydrodeoxygenation of ethyl benzoate, acetone, and acetaldehyde[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(3): 2052-2059. ■
- [6] 严晶, 黄晨, 杜治平. 磷霉素合成的研究进展[J]. *华西药学期刊*, 2015, (3): 114-117.
- [7] Macomber R S, Kennedy E R. Cheminform abstract: Phosphorus-containing products from the reaction of propargyl alcohols with phosphorus trihalides. 4-alkyl substituent effects on oxaphospholene formation[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1976, 41(19): 3191-3197.
- [8] Derek R. Heterocyclic systems bearing phosphorus substituents synthesis and chemistry[J]. *Chem Rev*, 1971, 71(3): 315-337.
- [9] 古凤强. (R)-(+)- α -苯乙胺和(1R,2S)-(-)-1,2-环氧丙基膦酸-(R)-(+)- α -苯乙胺盐合成新工艺[D]. 广州: 广州大学, 2013.
- [10] Smith D G, Smith D J H. The preparation and acid-catalysed rearrangements of epoxy-phospholanes[J]. 1973, 14(15): 1249-1252.
- [11] Glamkowski E J, Gal G, Purick R, *et al.* A new synthesis of the antibiotic phosphonycin[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1970, 35(10): 3510-3512.
- [12] 刘辉, 裴世红, 桑国龙, 等. 高效液相色谱法测定磷霉素关键中间体丙二烯磷酸和顺丙烯磷酸[J]. *分析实验室*, 2014, 33(3): 300-302.
- [13] 冯晓玲, 韩亮, 李郁锦, 等. 1-丙二烯磷酸选择性催化加氢新工艺研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2010, (1): 15-18.
- [14] Ghaffarian F, Ghasemzadeh M A, Aghaei S S. An efficient synthesis of some new curcumin based pyrano [2,3-d] pyrimidine-2,4(3H)-dione derivatives using CoFe₂O₄@OCMC@Cu (BDC) as a novel and recoverable catalyst[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1186: 204-211.
- [15] Liu S, Guo M X, Shao F, *et al.* Water-dispersible and magnetically recoverable Fe₃O₄/Pd@nitrogen-doped carbon composite catalysts for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *RSC Adv*, 2016, 10: 1039.
- [16] 李双, 刘生鹏, 丁一刚. 水介质中丙二烯磷酸的氢化工艺研究[J]. *化工与医药工程*, 2019, 40(3): 16-19.
- [17] 刘思. 高稳定、易回收贵金属核壳结构催化剂的构筑与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [18] 苏运来, 赵立红, 裴素朋, 等. Pd/C 的制备条件对丙二烯磷酸选择加氢催化性能的影响[J]. *郑州大学学报(理学版)*, 2006, (2): 87-91.
- [19] 苏运来, 赵立红, 裴素朋, 等. 丙二烯磷酸选择加氢制丙烯磷酸催化剂[J]. *化工科技*, 2005, (5): 34-38.
- [20] Sainz-Diaz C I, Galvez-Ruano E, Hernandez-Laguna A, *et al.* Synthesis, molecular structure, and spectroscopical properties of alkenylphosphonic derivatives. I. vinyl-, propenyl-, (bromoalkenyl)-, and (cyanoalkenyl) phosphonic compounds[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1995, 60(1): 74-83.
- [21] 冯晓玲. 磷霉素和左氟沙星关键中间体合成新工艺研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009. ■

(上接第 193 页)