

碱金属改性负载 Ni_3P 催化糠醛 加氢重排反应性能的研究

李岩¹, 遇治权², 孙鹏伟¹, 王伟^{1*}

(1. 银川能源学院, 宁夏银川 750100; 2. 大连理工大学, 辽宁大连 116024)

摘要:采用等体积浸渍法制备 Na、K 改性的 $\text{Ni}_3\text{P}/\text{CePO}_4$ 催化剂前驱体, 通过氢气等离子体法还原得到催化剂, 利用 XRD 和 TEM 对制备的催化剂进行表征, 研究了催化剂的晶相结构, 并考察了催化剂在糠醛水相加氢重排反应中的催化反应性能。结果表明, 经过焙烧的 Na- $\text{Ni}_3\text{P}/\text{CePO}_4$ 催化剂具有高的环戊酮选择性 (82.6%), 而免焙烧的 Na- $\text{Ni}_3\text{P}/\text{CePO}_4$ 催化剂表现出高加氢活性, 糠醛转化率可达到 100%。

关键词: 磷化镍; 等离子体; 糠醛; 加氢重排; 环戊酮

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0177-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.034

Study on performance of alkaline metal-modified supported Ni_3P in aqueous-phase hydrogenation rearrangement of furfural to cyclopentanone

LI Yan¹, YU Zhi-quan², SUN Peng-wei¹, WANG Wei^{1*}

(1. Yinchuan University of Energy, Yinchuan 750100, China; 2. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Na and K modified $\text{Ni}_3\text{P}/\text{CePO}_4$ catalyst precursor is prepared through co-impregnation method, and is reduced to catalyst by hydrogen plasma method. The prepared catalyst is characterized by XRD and TEM, and its crystal phase is studied. The catalytic performance of the prepared catalyst is evaluated in the aqueous-phase hydrogenation rearrangement of furfural. Experimental results show that the calcined Na- $\text{Ni}_3\text{P}/\text{CePO}_4$ catalyst performs higher selectivity to cyclopentanone (82.6%), while the non-calcined Na- $\text{Ni}_3\text{P}/\text{CePO}_4$ catalyst shows higher hydrogenation activity, with a complete conversion of furfural.

Key words: nickel phosphide; plasma; furfural; hydrogenation rearrangement; cyclopentanone

由于化石燃料储量日益减少、劣质化严重、燃烧伴随着温室气体 CO_2 的产生等问题, 开发经济、绿色、节能的化工生产工艺来补充或取代石油资源迫在眉睫。生物质是指利用自然资源大气、大地、水等通过光合作用而生成的各种有机体^[1-3], 生物质能源的独特性质不仅因为其可以贮存太阳能, 还因为其是一种可再生的碳源, 可转化成常规的固、液和气态燃料。因此生物质的开发和利用逐渐成为各国科研人员解决能源短缺问题的主要研究方向^[4-6]。糠醛是一种重要的生物质基平台化合物^[7-9], 可用于多种精细化学品的合成, 其中环戊酮在医药^[10]、香料^[11]和农业方面^[12]都有着广泛的用途。生物质平台化合物糠醛加氢重排制备环戊酮在解决化石能源消耗问题的同时还满足了环戊酮的市场需求, 有效地提高了生物质资源的利用率。Hronec 等^[13]首次以 5% Pt/C、5% Pd/C 和 5% Ru/C 为催化剂, 在

140~190℃、3~8 MPa H_2 下进行了糠醛加氢重排制备环戊酮的反应。Guo 等^[14]研究了共沉淀法制备的 CuZnAl 水滑石催化糠醛加氢重排制备环戊酮的反应活性, 在 150℃、4 MPa H_2 下反应 6 h, 环戊酮收率为 62%。磷化镍催化剂在生物质的加氢精制中表现出优异的反应活性^[15-17], 引起了越来越多的关注。传统制备磷化镍催化剂的方法有程序升温还原法^[18-19]、磷化氢磷化法^[20]、溶剂热法^[21]等。程序升温还原法的还原温度较高会导致催化剂烧结、活性相晶粒尺寸较大, 而且在还原过程中磷容易流失, 导致磷镍物质的量之比难以控制; 磷化氢磷化法使用的是磷化氢气体还原, PH_3 有毒且在使用过程中容易燃烧; 溶剂热法所需的原料贵、制备过程复杂, 有时制备过程还需要无水、无氧等苛刻条件, 且在制备过程中需要表面活性剂的辅助, 不能满足工业上对磷化镍催化剂的生产要求。通过氢气等离子体还

收稿日期: 2021-11-21; 修回日期: 2022-02-09

基金项目: 宁夏高校科研项目 (NGY2020122); 国家大学生创新创业训练计划项目 (202013820001)

作者简介: 李岩 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为生物质加氢精制催化, yanli950809@163.com; 王伟 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为加氢精制催化和催化新材料, 通讯联系人, wangwei0928153@163.com。

原法(PR法)制备磷化镍催化剂的优势在于等离子体反应产生的能量足够使前体活化进而发生还原反应^[22],无需外部加热,在还原催化剂过程中,由于反应时间短、温度低,反应过程中不会生成挥发性的磷化物而造成磷的缺失,可以精确控制磷镍比例。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

1.1.1 实验试剂

六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、六水合硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 、糠醛 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)$ 、糠醇 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)$ 、四氢糠醇 $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2)$ 、2-环戊烯酮 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})$ 、环戊酮 $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})$ 、环戊醇 $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})$,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.1.2 实验仪器

电子天平,EL-2000S型,北京赛多利斯科学仪器有限公司生产;磁力搅拌,HJ-6A型,巩义予华仪器设备有限公司生产;台式恒温干燥箱,WHL-25AB型,天津市泰斯特仪器有限公司生产;马弗炉, SX2-2.5-10型,天津科学器材设备厂生产;气相色谱,Agilent-6890N型;X-射线衍射仪,Rigaku D/MAX-2400型;间歇釜式反应器,YZPR-100(M)型,岩征仪器公司生产。

1.2 载体制备及预处理

通过共沉淀法制备 CePO_4 载体,制备方法如下:室温下将0.03 mmol的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于20 mL去离子水中(溶液A);相同摩尔量的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶于5 mL去离子水中(溶液B)。在不断搅拌下将溶液B逐滴加入溶液A中,得到的白色悬浊液用电炉快速蒸干水分,在120℃烘箱中干燥12 h,最后在马弗炉中焙烧,以4℃/min的速率从20℃升至500℃,并在500℃维持3 h得到所需 CePO_4 载体。

1.3 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备催化剂前驱体:室温下将0.03 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.01 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶于6.0 mL稀硝酸中,在不断搅拌下逐滴滴加到3.0 g CePO_4 载体上,空气中静置12 h后于120℃烘干12 h,然后在马弗炉中焙烧(以4℃/min的速率从20℃升温至500℃并保持3 h),将0.003 mmol NaHCO_3 (或 K_2CO_3)溶解在去离子水中逐滴滴加在烘干的载体上,空气中静置12 h后120℃烘干12 h,然后在马弗炉中焙烧(以4℃/min的速率从

20℃升温至500℃并保持3 h),制得焙烧处理的催化剂标记为C,未经焙烧处理的催化剂标记为NC。

采用程序升温还原法制备催化剂: H_2 (流速为150 mL/min)中,以2℃/min的速率从20℃升至400℃并保持10 min,然后以1℃/min的升温速率升至还原终温并保持2 h。待降至室温后,通入体积比为0.5的 O_2/Ar 钝化气钝化2 h,制得催化剂,记为 $\text{Ni}_3\text{P}/\text{CePO}_4$ 。

采用等离子体还原法制备催化剂:低温氢等离子体装置采用的是介质阻挡放电等离子体装置,主要由石英管和电极组成,在石英管外部缠绕铝箔,并用铁丝固定,形成接地极,与接地线相连。将催化剂前体放入石英管放电区间,催化剂上下用石英棉固定。调节输入电压使得电压从0 V缓慢升到70 V,并放电2 h,当电压升到50 V时停留10 min左右以除去催化剂外表面水,整个升压过程中氢气流速均为150 mL/min,在给定电压下放电2 h,反应结束后将输入电压缓慢调零后关闭发生器。在 H_2 氛围中使催化剂温度降至室温,然后以20 mL/min的流速用0.5% O_2/Ar 钝化气钝化2 h,取出后待用,催化剂标记为PR- $\text{Ni}_3\text{P}/\text{CePO}_4$ 。

1.4 催化剂表征

利用Rigaku D/Max 2400型X射线衍射仪测试催化剂的晶相结构,辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$,波长为0.154 nm,管电压为45 kV,管电流为200 mA,扫描范围为5~90°,扫描速度为10°/min。

1.5 催化剂活性评价

糠醛水相加氢重排在100 mL的不锈钢高压反应釜中进行,将1.3 mmol的糠醛、20 mL的溶剂水、0.025 g催化剂加入石英内衬中,超声处理2 min使其分散均匀。密封反应釜,先用 N_2 吹扫置换3次,然后用 H_2 吹扫3次置换 N_2 ,最后充入0.5 MPa H_2 ,并加热至160℃反应2 h。搅拌速度为750 r/min,以消除外扩散的影响。反应后,用冰水浴使高压釜快速冷却至室温,离心分离样品,利用Agilent公司生产的6890N型气相色谱仪分析样品组成(1,4-二氧六环为内标物)。

从糠醛到环戊酮的加氢重排反应路径如图1所示。糠醛首先在催化剂作用下加氢生成糠醇(FOL),然后糠醇有3条反应路径:第1个是糠醇在加氢活性中心的作用下加氢反应生成四氢糠醇(THFOL);第2个是糠醇在酸性中心作用下开环生成5-羟基-2-戊酮(5-HPO);第3是糠醇在L酸性

中心和水的作用下开环重排经过 4-羟基-2-环戊烯酮(2-CPE)后氢解生成环戊酮(CPO),环戊酮在加氢活性中心的作用下进一步加氢生成环戊醇(CPL)。

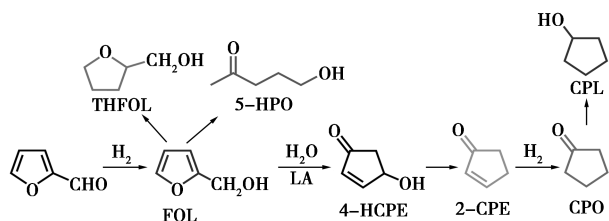


图 1 糠醛加氢重排制备环戊酮的反应路径

1.6 产物分析

利用 Agilent 公司生产的 6890N 型气相色谱仪进行产物分析,检测器为 FID,色谱柱为市售 HP-INNOWax (30 m×320 μm×0.5 μm),固定相为聚乙二醇。糠醛转化率和产物的收率均采用内标法进行计算,反应物转化率(Conversion)的计算式为:

$$\text{转化率}(\%) =$$

$$\left(\frac{[\text{reactant}]_0 - [\text{reactant}]}{[\text{reactant}]_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:[reactant]₀为反应底物糠醛的摩尔浓度;[reactant]为反应后样品中剩余糠醛的摩尔浓度。

各种产物选择性(Selectivity)的计算式为:

$$\text{选择性}(\%) = \left(\frac{[i]}{\sum [i]} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中:[i]是所有产物中目标产物*i*的摩尔浓度;而Σ[i]则是所有产物浓度的总和,即样品中除反应底物糠醛外其他物质的总摩尔浓度。

反应的碳平衡计算式为:

$$\text{碳平衡}(\%) =$$

$$\left(\frac{C_{[\text{reactant}]} + C_{\sum [i]}}{C_{[\text{reactant}]_0}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

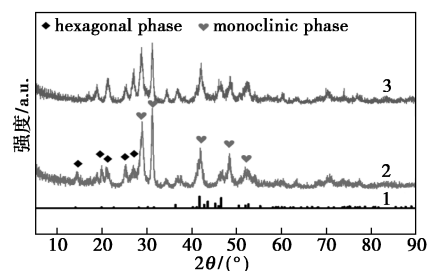
式中:C_[reactant]为反应后样品中剩余糠醛的碳原子数;C_{Σ[i]}为所有产物碳原子的总和;C_{[reactant]₀}为反应底物糠醛的碳原子数。

2 结果与分析

2.1 表征结果

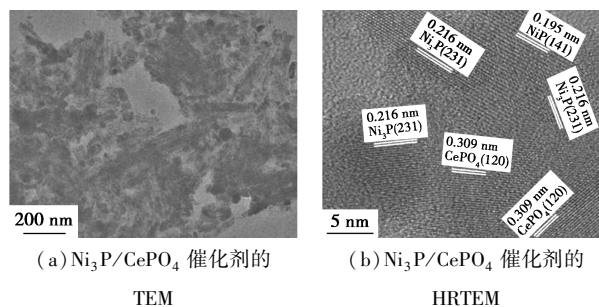
通过程序升温还原法制备的 Ni₃P/CePO₄ 的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看到较弱的归属于 Ni₃P 的衍射峰,这是活性组分的负载量较低导致。

Ni₃P/CePO₄ 催化剂的 TEM 如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出合成的催化剂具有 CePO₄ 的棒状结构和 Ni₃P 的球形结构,图 3(b)中可以观察到归属于 Ni₃P 的(231)和(141)的晶面,说明该催化



1—Ni₃P-PDF#74-1384;2—CePO₄;3—Ni₃P/CePO₄-C

图 2 H₂-程序升温制备 CePO₄ 负载 Ni₃P 的 XRD 谱图



(a) Ni₃P/CePO₄ 催化剂的

TEM

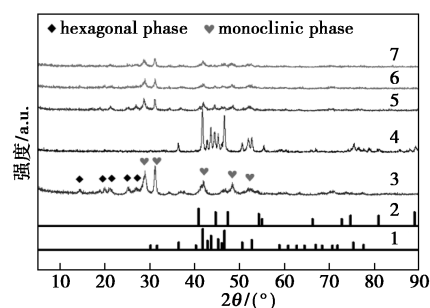
(b) Ni₃P/CePO₄ 催化剂的

HRTEM

图 3 Ni₃P/CePO₄ 催化剂的 TEM 和 HRTEM

剂中主要活性相为 Ni₃P,同时也检测出了归属 CePO₄ 的(120)和(012)晶面。

通过等离子体还原法制备的 PR-Na-Ni₃P 和 PR-Na-Ni₃P/CePO₄ 的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,PR-Na-Ni₃P 中检测到归属于 Ni₃P 的衍射峰和部分 Ni₂P 的衍射峰,在 PR-Na-Ni₃P/CePO₄ 中检测到较弱的归属于 Ni₃P 的衍射峰,通过 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-2C、PR-Na-Ni₃P/CePO₄-1C 和 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-NC 的比较可发现,随着焙烧次数的增加,催化剂中归属于 CePO₄ 六方相的衍射峰会逐渐减弱。



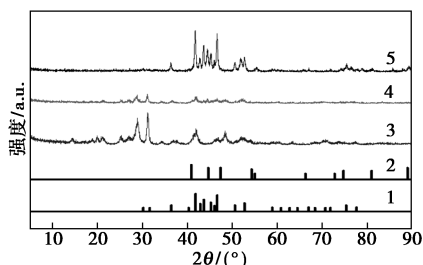
1—Ni₃P-PDF#34-0501;2—Ni₃P-PDF#03-0953;3—CePO₄;

4—Ni₃P/CePO₄-C;5—PR-Na-Ni₃P/CePO₄-NC;

6—PR-Na-Ni₃P/CePO₄-1C;7—PR-Na-Ni₃P/CePO₄-2C

图 4 不同方法制备 Na-Ni₃P/CePO₄ 和 Na-Ni₃P 催化剂的 XRD 谱图

通过等离子体法制备的 PR-K-Ni₃P 和 PR-K-Ni₃P/CePO₄ 的 XRD 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,PR-K-Ni₃P 中检测到归属于 Ni₂P 和 Ni₃P 的混合衍射峰,在 PR-K-Ni₃P/CePO₄ 检测到较弱的归属于 Ni₃P 的衍射峰。



1—Ni₃P-PDF#34-0501; 2—Ni₃P-PDF#03-0953;
3—CePO₄; 4—PR-Na-Ni₃P/CePO₄-NC; 5—PR-K-Ni₃P

图 5 Na-Ni₃P/CePO₄ 和 Na-Ni₃P 催化剂的 XRD 谱图

2.2 糠醛加氢重排制备环戊酮的反应性能

不同方法制备的 CePO₄ 负载 Ni₃P 基催化糠醛加氢重排反应性能如表 1 所示。由表 1 中可以看出,通过对比 Ni₃P/CePO₄-2C 和 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-2C 在糠醛加氢重排反应上的性能发现,加入碱金属 Na 之后产物的选择性基本不变,依旧高选择性生成 CPO,选择性为 86.8%,但是糠醛的转化率有所降低,这是因为碱金属的加入抑制了催化剂的加氢活性中心,从而导致糠醛加氢生成 FOL 的反应活性下降。通过 CPL 的选择性也可以看出,加入碱金属之后抑制催化剂的加氢活性导致 CPO 加氢反应生成 CPL 的选择性降低。在 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-2C 催化剂的作用下 FOL 的选择性增加,这是因为催化剂酸性中心较弱,糠醇未完全开环重排生成环戊酮导致 FOL 的选择性增加。

表 1 Ni₃P/CePO₄-2C 和 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-2C 的加氢重排性能

催化剂	转化率/ %	选择性/%				
		CPO	CPL	THFOL	FOL	5-HPO
Ni ₃ P/CePO ₄ -2C	94.4	89.7	2.5	3.0	4.2	0.6
PR-Na-Ni ₃ P/ CePO ₄ -2C	64.4	86.8	0.4	5.4	7.4	0

注:反应条件:FAL 物质的量为 1.3 mmol, H₂O 的用量为 20 mL, 催化剂的质量为 0.025 g, 转速为 750 r/min, H₂ 的压力为 0.5 MPa, 反应温度为 160℃, 反应时间为 2 h。

不同焙烧次数制备的 CePO₄ 负载 Ni₃P 基催化糠醛加氢重排反应性能如表 2 所示。由表 2 中可以

看出,通过对比 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-NC 和 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-2C 在糠醛加氢重排的反应性能发现,免焙烧的 Na-Ni₃P/CePO₄ 催化剂具有更强的加氢活性,糠醛转化率达到 100%,而且由于过强的加氢活性导致 FOL 进一步加氢生成 THFOL,从而导致 CPO 的选择性降低,而且 CPO 继续加氢生成 CPL 导致环戊酮的选择性进一步降低,而经过焙烧的 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-2C 催化剂上糠醛的转化率仅为 64.4%,但是 CPO 的选择性可达到 86.8%,这是因为经过焙烧之后催化剂的加氢活性有所降低,但是加氢重排反应所需要的 L 酸中心强度增加,所以环戊酮的选择性有明显的提升。

表 2 不同方法制备 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-NC 和 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-2C 的加氢重排性能

催化剂	转化率/ %	选择性/%				
		CPO	CPL	THFOL	FOL	5-HPO
PR-Na-Ni ₃ P/ CePO ₄ -NC	100	31.6	11.8	49.6	7.0	0
PR-Na-Ni ₃ P/ CePO ₄ -2C	64.4	86.8	0.4	5.4	7.4	0

注:反应条件:FAL 物质的量为 1.3 mmol, H₂O 的用量为 20 mL, 催化剂的质量为 0.025 g, 转速为 750 r/min, H₂ 的压力为 0.5 MPa, 反应温度为 160℃, 反应时间为 2 h。

3 结论

(1) 采用 PR 法可制备碱金属改性 Ni₃P/CePO₄ 催化剂,通过对制备方法的调变获得加氢重排反应所需要的加氢中心和适宜的 L 酸性中心。

(2) PR-Na-Ni₃P/CePO₄-2C 催化剂在糠醛加氢重排反应中可达到 82.6% 的 CPO 选择性,而 PR-Na-Ni₃P/CePO₄-NC 催化剂的加氢活性较高,糠醛完全转化。

(3) PR 法还原的 Na-Ni₃P/CePO₄ 催化剂在低温(160℃)、低压(0.5 MPa)下具有较高的催化活性。

参考文献

- [1] 王美净,高丽娟,郭潇剑,等.生物质能发电行业现状及政策研究[J].电力勘测设计,2021,(4):8-11.
- [2] Stupak Inge, Smith C Tattersall, Clarke Nicholas. Governing sustainability of bioenergy, biomaterial and bioproduct supply chains from forest and agricultural landscapes [J]. Sustainability and Society, 2021, 11(1): 1611-1619.
- [3] 张恒,周显彤,李昂.内蒙古主要农作物秸秆燃烧动力学分析[J].干旱区资源与环境,2021,35(5):163-168.

- [4] Xiao L, Ha Y, Meng F, *et al.* Research and application progress on biomass gasification technologies [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(12): 68-72.
- [5] Azwar E, Wan Mahari W A, Chuah J H, *et al.* Transformation of biomass into carbon nanofiber for supercapacitor application-A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20811-20821.
- [6] Dubey P, Shrivastav V, Maheshwari P H, *et al.* Recent advances in biomass derived activated carbon electrodes for hybrid electrochemical capacitor applications: Challenges and opportunities [J]. *Carbon*, 2020, 170: 1-29.
- [7] 冯亭杰, 张洁, 张诗仪. 我国糠醛生产技术进展及市场分析 [J]. *河南化工*, 2019, 36(9): 7-11.
- [8] 余一鸣, 王君, 万钧, 等. 草酸催化玉米芯水解制备糠醛的研究 [J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 40(6): 48-53.
- [9] Agirrezabal-Telleria, Gandarias P Arias. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review [J]. *Catalysis Today*, 2014, 234: 42-58.
- [10] 吴培培. 双氧水氧化环戊酮合成 δ -环戊内酯的工艺研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [11] 孙晓莉, 张生勇, 周恒寅, 等. 二氢茉莉酮酸甲酯生产工艺的研究 [J]. *香料香精化妆品*, 2002, (3): 11-13.
- [12] 齐海萍, 刘程惠, 田密霞, 等. 茉莉酮甲酯在采后果蔬品质控制中的应用 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(7): 2415-2419.
- [13] Milan Hronec, Katarina Fulajtarová. Selective transformation of furfural to cyclopentanone [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 24: 100-104.
- [14] Guo G H, Xu G Y, Han Z, *et al.* Selective conversion of furfural to cyclopentanone with CuZnAl catalysts [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2014, 2: 2259-2266.
- [15] 王明远, 冷一欣, 黄春香, 等. 磷化镍的制备及其催化糠醛加氢制备环戊酮 [J]. *精细化工*, 2018, 35(11): 1893-1899.
- [16] Oyama S T, Onkawa T, Takagaki A, *et al.* Production of phenol and cresol from guaiacol on nickel phosphide catalysts supported on acidic supports [J]. *Topics in Catalysis*, 2015, 58(4-6): 201-210.
- [17] Antonio Berenguera, James A Bennetb, James Hunns, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol over Ni₂P/hierarchical ZSM-5 [J]. *Catalysis Today*, 2018, 304: 72-79.
- [18] Li W, Dhandapani B, Oyama S T. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrogenation [J]. *Chemistry Letters*, 1998, 27(3): 207-208.
- [19] Shao M, Cui H, Guo S, *et al.* Effects of calcination and reduction temperature on the properties of Ni-P/SiO₂ and Ni-P/Al₂O₃ and their hydrogenation performance [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(13): 6745-6751.
- [20] Muetterties E L, Sauer J C. Catalytic properties of metal phosphides. Qualitative assay of catalytic properties. I [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96(11): 3410-3415.
- [21] Chen Y, She H, Luo X, *et al.* Solution-phase synthesis of nickel phosphide single-crystalline nanowires [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(4): 1229-1233.
- [22] Wang W, Li X, Wang A J, *et al.* Plasma synthesis of Ni₂P from mixtures of NiCl₂ and hypophosphites [J]. *Top Catal*, 2017, 60: 987-996.
- [23] Kumar S, Devi M M, Kansal S, *et al.* Untangling the active sites in the exposed crystal facet of zirconium oxide for selective hydrogenation of bioaldehydes [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(20): 7016-7026.
- [24] Yu Z J, Tian H L, Sun K, *et al.* Impacts of externally added Brønsted and Lewis acid on conversion of furfural to cyclopentanone over Ni/SiC catalyst [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 496: 111187.
- [25] Zhao M X, Yang N, Li Z X, *et al.* MOFs derived catalysts prepared by pyrolysis for hydrogenation of bio-based furfural: A mini review [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5: 13681-13689.
- [26] Li Y R, Guo X C, Liu D S, *et al.* Selective conversion of furfural to cyclopentanone or cyclopentanol using Co-Ni catalyst in water [J]. *Catalysts*, 2018, 8: 193. ■

(上接第 176 页)

- [3] 刘垚, 马建中, 杨海恩, 等. 反相乳液法制备聚丙烯酰胺微球及其性能研究 [J]. *日用化学工业*, 2020, 50(4): 238-243.
- [4] 刘晓菲, 戚佩瑶, 程辰, 等. 纳米聚丙烯酰胺微球流变与溶胀性能研究 [J]. *天津大学学报*, 2021, 54(9): 950-955.
- [5] 闫秀丽. 多孔聚丙烯酰胺微球的制备与表征 [J]. *中国化工贸易*, 2018, 10(20): 107.
- [6] 李晓丹, 李光辉, 严美容, 等. 阴离子聚丙烯酰胺微球降解规律 [J]. *油田化学*, 2019, 36(3): 411-414, 427.
- [7] 李翠霞, 覃孝平. 互穿聚合物网络凝胶调剖堵水剂的研究进展 [J]. *应用化工*, 2014, 43(10): 1895-1898.
- [8] 党娟华. 互穿网络聚合物水凝胶的室内研究 [J]. *精细石油化工进展*, 2013, 14(3): 32-33, 39.
- [9] 刘永兵, 胡琴, 宋文杰, 等. 互穿网络聚合物凝胶调驱剂研制 [J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2009, 31(1): 137-140, 197.
- [10] 苏秀霞, 胡金龙, 张婧, 等. 改性淀粉微球的研究进展 [J]. *水处理技术*, 2020, (5): 12-18.
- [11] 问娟娟. 淀粉微球的制备及其研究进展 [J]. *黑龙江科技信息*, 2017, (12): 32.
- [12] 司晓菲, 吕继祥, 李沅, 等. 多孔淀粉微球的制备及应用 [J]. *大连工业大学学报*, 2016, 35(6): 452-456.
- [13] 郭雅楠. 交联淀粉微球的制备及其性能研究 [J]. *应用化工*, 2016, 45(6): 1078-1080.
- [14] 田婷. 改性玉米淀粉的制备及其性能研究 [D]. 上海: 上海应用技术学院, 2015.
- [15] 张常虎, 刘振. 红薯淀粉交联微球的制备及表征 [J]. *化学与生物工程*, 2014, 31(10): 43-46.
- [16] 李燕. 多孔淀粉微球的制备及性能研究 [D]. 大连: 大连工业大学, 2014.
- [17] 潘建新, 林亲铁, 林亲录, 等. 交联淀粉微球微波辅助反相乳液法合成及性能研究 [J]. *环境化学*, 2013, 32(8): 1532-1538.
- [18] 赵雪娜. 木薯淀粉微球的制备及性能研究 [D]. 海南: 海南大学, 2012.
- [19] 朱旻鹏. 淀粉微球制备及其载药性能的研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2009.
- [20] Bai Xia, Dong Zhao, Wu Xiuli, *et al.* Changes in crystalline structure of microspheres of corn starch and amylose under isothermal and temperature cycling treatments [J]. *Industrial Crops & Products*, 2013, 51: 220-223. ■