

油脂加氢脱氧催化剂研究进展

姜雯书, 宋雪风, 吴志杰, 范煜*

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:综述了油脂 HDO 的反应机理与催化剂体系,明确脱羧(DCO₂)、脱羰(DCO)和直接 HDO 为主要脱氧路径,后者碳原子经济性更优。催化剂体系中,贵金属催化剂加氢活性高但成本高,且多倾向 DCO/DCO₂ 路径;过渡金属催化剂成本低,经负载优化、双金属协同等设计可实现高的转化率与选择性,碳化物、磷化物和氮化物等过渡金属催化剂还能有效规避硫化物催化剂的硫流失问题。最后指出未来需开发低成本非贵金属催化剂、深化机理研究并拓展实际应用,助力能源转型。

关键词:油脂;加氢脱氧;催化剂

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0034-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.007

Research advances in hydrodeoxygenation catalysts of lipid

JIANG Wen-shu, SONG Xue-feng, WU Zhi-jie, FAN Yu*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: This review summarizes the reaction mechanisms and catalyst systems of lipid hydrodeoxygenation (HDO), identifying decarboxylation (DCO₂), decarbonylation (DCO), and direct HDO as the primary deoxygenation pathways, with the latter exhibiting superior carbon atom economy. In catalyst systems, noble metal catalysts exhibit high hydrogenation activity but are constrained by high cost and a propensity to favor DCO/DCO₂ pathways; transition metal catalysts are cost-effective and can achieve high conversion efficiency and product selectivity via structural optimizations, such as support modification and bimetallic synergy. Additionally, transition metal carbides, phosphides, and nitrides effectively mitigate the sulfur loss issue associated with sulfide catalysts. Finally, this review outlines key future research directions; the development of low-cost non-noble metal catalysts, in-depth investigation of reaction mechanisms, and expansion of practical applications—all aimed at facilitating the global energy transition.

Key words: lipid; hydrodeoxygenation; catalysts

受人口增长与经济发展影响,全球能源需求持续攀升,化石能源在全球能源消费结构中占比超 3/4,燃烧产生的 CO₂ 占全球温室气体排放的 20% 以上^[1]。鉴于全球气候变化的严峻挑战、化石能源成本的波动以及资源的渐趋枯竭,开发经济环保的绿色可再生资源意义重大。油脂因结构特殊、资源丰富、可再生等特点,成为最具潜力的石油替代能源。

目前,油脂转化主要有酯交换反应、裂化反应及加氢脱氧(HDO)工艺^[2]。HDO 技术凭借产物热值高、低温流动性优且可兼容现有石油基设施的优势,成为生物燃料绿色升级的研究热点。因此,以油脂为原料,通过 HDO 技术制备液体燃料,替代传统石化产品生产燃料及高附加值化学品,成为碳中和目标下的核心技术路径。

催化剂是保障油脂 HDO 高转化率与高选择性的关键,研发低成本、环境友好、高活性与高稳定性的“绿色催化剂”是亟待解决的难题^[3]。本文中综

述了油脂加氢脱氧的反应机理,重点介绍了各类催化剂体系,并展望未来方向,旨在为高效 HDO 催化剂的开发与油脂转化技术的工业化应用提供参考。

1 油脂及其加氢脱氧的概述

油脂是甘油与脂肪酸酯化形成的天然有机物,来源广泛,为生物体重要储能物质与细胞膜组分;其元素以 C、H、O 为主,碳含量平均 78.46%,主要成分为脂肪酸甘油三酸酯,其性质由脂肪酸种类决定。脂肪酸可分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。常温下,饱和脂肪酸含量高的油脂多呈固态,反之呈液态。不同来源油脂的脂肪酸组成差异显著。动物脂肪以棕榈酸、油酸为主,植物油则以油酸、亚油酸为主^[4](具体组成见表 1)。各类脂肪酸碳链长度主要集中在 C₁₆~C₁₈ 区间,与石化柴油理想碳链分布高度匹配。此外,油脂中杂原子 S、N 含量较低,经脱氧、异构化等工艺处理,可转化为石化燃料的绿色替

收稿日期:2025-09-26;修回日期:2026-05-07

基金项目:北京市昌平区科技副总专项项目(202502010026)

作者简介:姜雯书(2002-),女,博士生,研究方向为新型催化材料与催化剂,2025310358@student.cup.edu.cn;范煜(1973-),男,博士,教授,研究方向为新型催化材料与催化剂,通讯联系人,fanyu@cup.edu.cn。

代品^[5]。

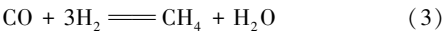
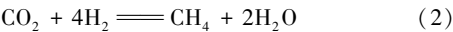
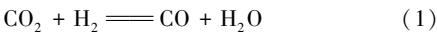
表 1 部分动植物油脂中脂肪酸的分布

名称	脂肪酸质量分数/%					
	棕榈酸 C16:0	棕榈油酸 C16:1	硬脂酸 C18:0	油酸 C18:1	亚油酸 C18:2	亚麻酸 C18:3
棕榈油	43.7	—	4.4	39.5	9.77	0.1
猪油	27.9	—	16.1	34.2	14.4	—
菜籽油	1.5~12.84	0.15	0.5~5.74	60~65	20	9~11
葵花籽油	6.14	0.08	2.78	32.14	56.53	—
大豆油	10.85	0.09	4.21	22.82	53.80	6.75
红花籽油	5~7	—	1~4	11~15	76~82.45	<0.5

加氢脱氧是核心油脂提质工艺,通过催化加氢脱除含氧化合物的氧,转化为高能量密度的烃类燃料^[6]。该技术通常在高温高压下进行,常用负载型金属、硫化物及碳化物等催化剂。HDO 主要包含含氧化合物吸附活化、氢气解离与 C—O 键断裂 3 个关键步骤,产物为直链或异构烷烃,副产水或少量 CO/CO₂。近年来,通过催化剂与工艺优化,HDO 选择性与经济性不断提升,成为生物质向高附加值燃料转化的核心路径之一。

2 油脂加氢脱氧机理

当前,油脂加氢脱氧催化剂种类多样,机理各异。研究机理对提升转化率、优化产物选择性及设计催化剂至关重要。加氢脱氧的主要挑战在于适配原料选催化剂并优化参数与路径。脱羧(DCO)、脱羧(DCO₂)与直接加氢脱氧(HDO)是油脂主要的脱氧路径。其中,DCO 和 DCO₂ 路径通过释放 CO、CO₂ 去除氧原子,生成的烷烃比原料少 1 个碳原子;HDO 路径直接生成与原料碳数相同的烷烃,副产物为 2 分子水。尽管 DCO 和 DCO₂ 路径消耗氢气较少,但 HDO 路径的碳利用率更高,且不产生温室气体。此外,DCO 和 DCO₂ 路径生成的 CO、CO₂ 可能参与水煤气变换[式(1)]及甲烷化[式(2)、式(3)]等副反应。HDO 路径因能完整保留原料碳链并避免产生温室气体,在碳源高效利用与环保性上展现出相较于脱羧、脱羧路径的显著优势。



3 催化剂体系

加氢脱氧催化剂需具备较高活性、选择性、耐腐

蚀性、化学稳定性,且成本较低。如图 1 所示的设计框架,目前用于油脂加氢脱氧的催化剂主要分为贵金属和非贵金属 2 类。贵金属可精准调控反应路径;非贵金属储量优势明显,通过结构优化能满足多样反应需求,且与其掺杂的非金属可通过界面作用、电子效应,为催化剂构建新的活性位点。

I A	非贵金属										掺杂非金属												0	
H	II A	贵金属																						He
Li	Be																							Ne
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	He							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn													

图 1 加氢脱氧催化剂设计原则

3.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂凭借卓越的加氢活性及对 C=O 键的特异性吸附能力,在油脂加氢脱氧反应中表现出极高本征活性。目前研究以负载型贵金属为主,其性能发挥依赖金属与载体的协同作用,核心为“氢解离-氢溢出”机制:纳米金属解离氢气,活性氢经载体表面羟基或氧空位传递,与底物反应,见图 2^[7]。在脂肪酸 HDO 反应中,含氧底物通过羧基/酯基氧与载体氧空位结合实现吸附活化,随后活性氢物种迁移至吸附位点,引发 C—O 键断裂并生成水分子,这一机制为不同负载型贵金属催化剂的活性差异与路径选择提供了理论基础。

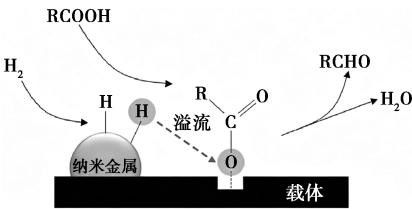


图 2 贵金属负载型催化剂上 H₂ 活化及加氢脱氧机理示意图

相同条件下,不同贵金属催化剂活性与选择性差异显著。硬脂酸转化活性顺序为 Pt/C>Ru/C>Pd/C>Rh/C,Pt 基活性最高且倾向 DCO/DCO₂ 路径。Jeong 等^[8]研究 Pt/Al₂O₃ 在 380℃ 下催化棕榈油加氢脱氧,结果显示 DCO/DCO₂ 路径占主导,C₁₅+C₁₇ 烷烃质量收率达 68.0%,HDO 路径生成的 C₁₆+C₁₈ 烷烃质量收率仅 7.0%~10.2%。Sánchez-Cárdenas 等^[9]用 Pt/γ-Al₂O₃ 催化油酸,n-C₁₇ 产率超 95%,进一步证实 Pt 基催化剂对 DCO/DCO₂ 路径的偏好。Pd、Ru 基催化剂活性略低于 Pt,但 DCO

路径优势明显。Mohammed 等^[10]采用 Pd/AC 催化油酸 HDO, 转化率超 90%, $n\text{-C}_{17}$ 产率达 85%~90%。Cao 等^[11]制备 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 产物中 HDO/DCO 比例 <0.1 , 表明 Pd 基脱氧路径以 DCO 为主。Ali 等^[12]发现 Ru 负载于亲水介孔碳载体上时, 对脱羰过程的 C—C 键断裂选择性高, 催化微藻油总烷烃收率达 99.6%, 其中十七烷收率达 92.8%, 且气体产物中检测到的甲烷, 经反应机理推测源于脱羰生成的 CO 经甲烷化副反应转化, 进一步证实 Ru 催化剂通过 DCO 路径实现脱氧的反应本质(图 3)。

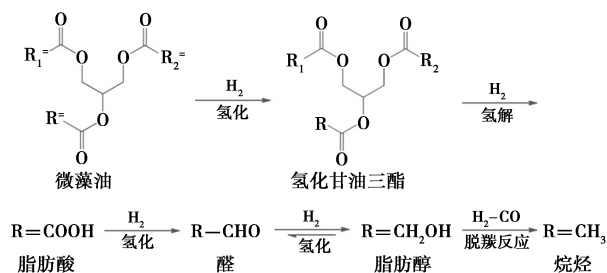


图3 微藻油转化为烷烃的机制

载体性质对贵金属催化剂的分散性、活性位点分布及路径选择性具有关键调控作用, 合理设计载体可进一步优化催化性能。Ma 等^[13]设计并制备 SAPO-11、 $\text{TiO}_2\text{-MoO}_x$ 、ZIF-67/5A 复合载体负载 Pt 催化剂, 用于微藻油加氢脱氧。其中 ZIF-67/5A 复合载体展现出协同增效作用: ZIF-67 高比表面积与丰富孔结构保障 Pt 纳米颗粒均匀分散, 沸石 5A 的择形吸附能力与酸性位点则精准调控反应物活化与产物选择性(图 4), 二者协同使催化剂在 320℃、2 MPa 条件下, 对油酸/棕榈酸的转化率达 95%, C_{17} 烷烃选择性稳定在 91%~94%。

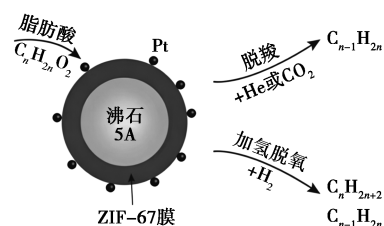


图4 Pt/ZIF-67/5A 沸石催化剂的示意结构

活性组分负载量也会显著影响催化性能。Fangkoch 等^[14]系统研究了 Pt 负载量对 Pt/ MoO_2 催化剂催化甘油三酸酯 HDO 性能的影响: 低负载量(质量分数 0.5%)时, 活性位点不足导致反应速率慢、中间产物积累多, 柴油馏分收率仅为 38.2%; 高负载量(质量分数 2%)会使 Pt 颗粒团聚、堵塞载体孔道、酸位点过强, 引发异构化副反应, 柴油馏分收

率降至 45.6%。综合来看, 1% Pt/ MoO_2 为最佳负载量, 在适度酸位点作用下, 甘油三酯转化率达 100%, 柴油和汽油馏分总收率为 56.4%, 且连续反应 50 h 后活性无明显衰减。

此外, 金属氧化物助剂修饰可进一步优化贵金属的电子结构与反应路径。Cao 等^[15]制备 $\text{MoO}_x\text{-Ru/C}$ 催化剂, 利用 MoO_x 对 Ru 的电子修饰作用构建 Mo-Ru 界面, 促进氢溢流, 降低 C—O 键断裂能垒, 同时, MoO_x 表面的 Brønsted 酸促进脱水, 与 Ru 加氢协同强化 HDO 路径, 催化硬脂酸甲酯实现 77% 的 C_{18} 选择性。

3.2 过渡金属催化剂

以 Ni、Co、Mo 为代表的过渡金属催化剂, 凭借成本优势及可调变的催化特性, 在加氢脱氧领域具有重要应用潜力。

3.2.1 还原态过渡金属催化剂

还原态过渡金属催化剂以零价金属(如 Ni^0 、 Co^0)或低价金属氧化物为核心活性组分, 主要通过金属位点的加氢活性与载体/助剂的酸性位点协同, 实现油脂中 C=O 键、C—O 键的断裂, 优势在于无需预硫化处理, 产物无硫污染风险, 是当前过渡金属 HDO 催化剂的主流研究方向。

Ni 是研究最广泛的单金属组分, 兼具高加氢活性与经济性。Papageridis 等^[16]研究表明, Ni 基催化剂的性能与载体密切相关: 在 Ni/ZrO_2 、 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Ni/SiO_2 催化剂中, ZrO_2 因具有四方相结构与氧空位, 对 NiO 的分散性最优(Ni 颗粒粒径约 8 nm), 表面含弱、中、强 3 类酸位点, 高效活化棕榈油中的 C=O 与 C—O 键, 实现棕榈油转化率 96%、 $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{18}$ 烷烃收率 88%, 催化效果显著优于另外 2 种载体。Torres-Bujalance 等^[17]研究 Ni 负载量的影响, 随 Ni 负载量从质量分数 5% 增至 8%, Ni 颗粒因团聚分散性下降(晶体尺寸从 10 nm 增至 14 nm), 但强金属-载体相互作用使部分弱酸转化为强酸。当 Ni 负载量为 8% 时, 因活性位点总量增加, 液体产物总收率提升至 73.1%, 且异构烷烃/正构烷烃比值达 0.92, 更符合柴油燃料对低温流动性的要求。

此外, 制备方法也会影响催化剂性能, 廖正江^[18]采用浸渍法制备 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 因 Ni 颗粒分布不均, 月桂酸甲酯转化率仅 77.50%, 烷烃总选择性 71.0% (其中主产物 C_{11} 烷烃选择性 50.10%); 而 Chen 等^[19]采用柠檬酸辅助浸渍法, 利用螯合作用抑制颗粒团聚, 同时通过脱铝作用调控孔结构与酸性, 提高活性位点数量与利用率, 月桂酸

甲酯转化率提升至 82.87%, 烷烃总选择性达 77.0%, C_{11} 烷烃选择性提升至 60.02%。

除 Ni 外, Co 基催化剂抗烧结稳定性突出, Li 等^[20]设计的 $Co@NC$ 核壳结构催化剂, 通过多孔碳层对 Co 纳米颗粒的包覆(图 5), 凭借碳层的疏水保

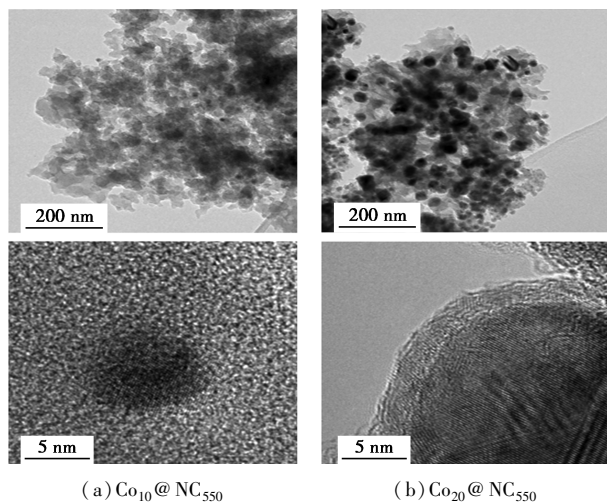


图 5 $Co_{10}@NC_{550}$ 和 $Co_{20}@NC_{550}$ 的 TEM 图像

护抑制 Co 的烧结与氧化, 同时多孔碳载体表面的 Lewis 酸性位点与 Co^0 活性中心形成协同促进加氢脱氧与加氢脱羧反应, 总烷烃选择性超 90%。

双金属协同可通过电子效应、几何效应与协同吸附提升催化活性与选择性, 接近贵金属水平。郭效博等^[21]制备的 Ni-Fe 合金中, Fe 使 Ni 的 d 带中心下移, 电子从 Fe 向 Ni 转移, 增强 C—O 吸附与氢解离活性, 并增加表面 L 酸位点, 使硬脂酸催化中 C_{18} 烷烃选择性达 93.5%, 远超单金属 Ni 的 62%。Guo 等^[22]发现 $\gamma-Al_2O_3$ 与 Ni-Fe 合金形成强 SMSI 效应, 260℃ 温和条件下实现硬脂酸完全转化, C_{17} 烷烃选择性达 96.2%, 优于其他载体。Zhao 等^[23]开发的 Ni_xMo_y/ZrO_2 催化剂, Mo 向 Ni 转移电子强化 C—O 键断裂, 同时 ZrO_2 氧空位活化底物, 协同促进直接 HDO 路径, 棕榈酸甲酯转化率达 99.4%, 烷烃选择性 95.0%, MPA 的加氢脱氧路径如图 6 所示。该催化剂还可用于热解油提质, 产物接近生物柴油标准。

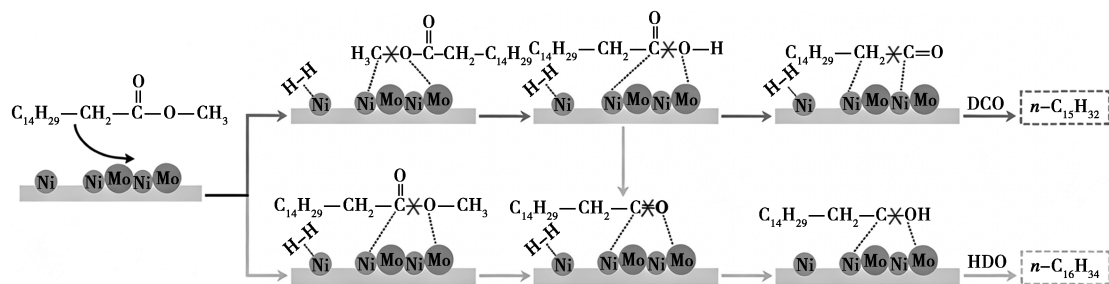


图 6 MPA 加氢脱氧的反应机制

非负载型过渡金属催化剂可减少载体与活性组分间不良相互作用的特性, 是重要研究方向。孙伟倩^[24]制备的 $Ni_2Nb_{0.7}$ 催化剂, Nb 以 NbO_x 形式均匀分散, 有效抑制 Ni 颗粒团聚, 同时 NbO_x 提供适度 Brønsted 酸促进脂肪醇脱水, 与 Ni 加氢协同强化 HDO, 棕榈酸甲酯转化率达 99.94%, 连续反应 100 h

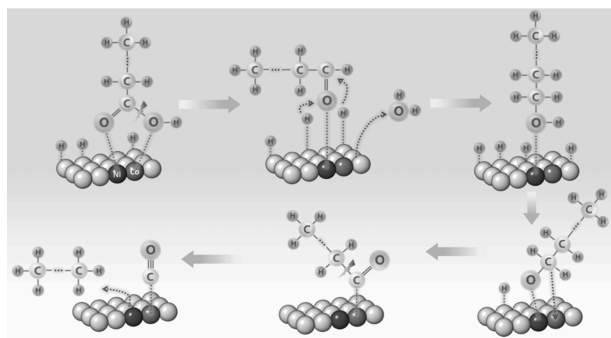


图 7 NiCo 合金催化剂反应位点和反应机制的推测

无明显失活。Qian 等^[25]开发 Ni_1Co_1-600 合金催化剂, Ni 与 Co 间的电子转移使双金属位点对羧基形成双齿桥构型吸附(图 7), 通过协同配位羧基中的 2 个 O 原子, 显著削弱 C—O 键, 提升羧基活化效率。在 220℃、2 MPa H_2 的条件下, 该催化剂催化棕榈酸转化率达 99%, 烷烃选择性 97%。

3.2.2 硫化物过渡金属催化剂

硫化态过渡金属催化剂在高温高压下具有出色的稳定性, 其“金属-硫”协同位点可同步促进氢解离和 C—O 键断裂, 这种双功能特性是多数非硫化催化剂不具备的。

Long 等^[26]制备的 $Ni/MoS_2@BNC$ 催化剂中, MoS_2 纳米片垂直生长于 BNC 表面, 其边缘作为 HDO 活性中心, 高效解离 H_2 并活化 C—O 键; 而 Ni 通过与 MoS_2 形成 Ni-Mo-S 活性相, 调控 Mo 电子态, 提升氢传递效率, 实现脂肪酸 C_{18} 烷烃选择性 94.6%。即使在无 Ni 的 $MoS_2@BNC$ 催化剂中, 脂

肪酸转化率仍达 96.45%,证实硫化态催化剂的高本征活性。然而,硫化物催化剂存在硫流失导致失活及 H_2S 污染风险,因此,开发无需预硫化、无硫流失风险的替代催化剂,成为推动其在绿色柴油生产中可持续应用的重要方向。

3.2.3 碳化物、磷化物和氮化物过渡金属催化剂

过渡金属碳化物、磷化物与氮化物是极具潜力的非贵金属催化剂。它们不仅规避贵金属成本瓶颈,凭借独特电子作用与晶体调控,兼具高活性、稳定性与抗中毒性,还能有效避免硫化物催化剂易出现的硫流失问题,保障反应持续性与产物纯度。

碳化物过渡金属催化剂中碳插入金属晶格提升 d 轨道电子密度,呈现类贵金属性能。1973 年 Michel Boudart 团队^[27]证实碳化钨表面电子结构经碳修饰后,对 H_2 的解离能力与 Pt 相当,为碳化物在催化领域的应用奠定基础。Tirumareddy 等^[28]研究发现, NiMo 碳化物中由于碳掺杂提高了活性位点分散与稳定性,诱导生成高活性 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 相,通过 $\text{Mo}-\text{C}$ 键降低 Mo 的 d 带中心密度,既增强 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂活性,又削弱金属对硫的吸附强度,最终实现生物原油脱氧效率 65.2%, $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{18}$ 正构烷烃占液体产物的 80% 以上。

过渡金属磷化物性能源于“金属加氢位点”与“ $\text{P}-\text{OH}$ 酸位点”的协同,其中镍磷化物是研究最深入的体系。在 Ni_2P 催化剂中, Ni^0 位点解离 H_2 , $\text{P}-\text{OH}$ 基团形成 Brønsted 酸位点活化含氧有机物;同时,活性氢物种可减少积碳,避免催化剂失活。金属比例影响活性位点的分布,Zhang 等^[29]发现 SiO_2 负载 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}$ 催化剂中, $\text{Co}/\text{Ni}=3/5$ 时, Ni 的高加氢活性与 Co 对 $\text{C}-\text{C}$ 键的稳定作用形成最佳协同,最终油酸转化率达 98%,柴油馏分($\text{C}_{15}\sim\text{C}_{18}$)选择性 92%;而当 $\text{Co}/\text{Ni}>1$ 或 <0.5 时,均因加氢活性与选择性失衡导致目标产物收率下降。

过渡金属氮化物通过金属-氮强相互作用调控 d 电子态,表面氮空位为高效脱氧位点,氮原子优化晶格结构,增强抗积碳能力。Zhao 等^[30]制备的 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂,氮原子占据晶格间隙抑制颗粒团聚,增加活性位点暴露,同时 N 与 Ni、Mo 电子相互作用增强 H_2 解离,抑制中间体聚合。实现棕榈酸甲酯转化率 95.4%,十六烷选择性 85.3%,60 h 连续反应后转化率仅下降 13%,积碳量仅 3.5%,展现出优异的长期稳定性。

4 总结与展望

在全球能源转型及“双碳”目标驱动下,油脂凭

借资源丰富、碳链适配等优势,成为石油替代能源的重要选择,而加氢脱氧技术产物性能优异,成为油脂制备生物燃料的核心工艺。本文中综述了油脂 HDO 的反应机理与催化剂体系,明确脱羧(DCO_2)、脱羰(DCO)和直接加氢脱氧(HDO)为主要脱氧路径,其中 HDO 路径因碳原子经济性高和环境友好型更具优势。催化剂体系中,贵金属催化剂(如 Pt、Pd、Ru 基)虽加氢活性高,但成本较高且多倾向 DCO/DCO_2 路径;过渡金属催化剂(如 Ni、Co、Mo 基)成本低,通过负载优化、双金属协同(如 Ni-Fe、Ni-Mo)及非负载型设计,可实现高转化率与选择性,其中硫化物催化剂存在硫流失问题,而碳化物、磷化物、氮化物催化剂则兼具高活性与稳定性,有效规避上述缺陷。

未来研究需聚焦 3 方面:一是开发低成本、高稳定非贵金属催化剂,进一步优化双金属协同及载体调控策略;二是深化反应机理研究,精准调控催化剂活性位点,推动 HDO 路径主导反应;三是拓展催化剂在实际复杂油脂原料中的应用,结合工艺优化,实现生物燃料的绿色、高效规模化生产,助力全球能源转型。

参考文献

- [1] 国际能源署(IEA). Global energy review 2025 [R]. Paris: IEA, 2025.
- [2] 陈彬,吴艺铃,黄加乐,等.油脂催化热裂解制备液体燃料和化学品研究进展[J].中国科学:化学,2023,53(8):1494-1509.
- [3] 李新月,李振京,韩沂杭,等.油脂加氢脱氧生产绿色柴油催化剂的研究进展[J].化工进展,2024,43(S1):351-364.
- [4] Ojha P K, Poudel D K, Rokaya A, et al. Chemical compositions and essential fatty acid analysis of selected vegetable oils and fats [J]. Compounds, 2024, 4(1): 37-70.
- [5] Prabakaran S, Mohanraj T, Arumugam A, et al. A state-of-the-art review on the environmental benefits and prospects of Azolla in biofuel, bioremediation and biofertilizer applications [J]. Industrial Crops and Products, 2022, 183: 114942.
- [6] Luo Z, Zhu W, Miao F, et al. Catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis bio-oil to jet fuel: A review [J]. Frontiers in Energy, 2024, 18(5): 550-582.
- [7] Alkhoori S, Khaleel M, Vega L F, et al. Deoxygenation of vegetable oils and fatty acids: How can we steer the reaction selectivity towards diesel range hydrocarbons? [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 127: 36-61.
- [8] Jeong H, Shin M, Jeong B, et al. Comparison of activity and stability of supported Ni_2P and Pt catalysts in the hydroprocessing of palm oil into normal paraffins [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 83: 189-199.
- [9] Sánchez-Cárdenas M, Sánchez-Olmos L A, Kamaraj S K, et al. Evaluation of the performance and atmospheric emissions in a diesel en-

- gine of the biofuel obtained by hydrodeoxygenation of oleic acid with Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2021, 40(4): e13582.
- [10] Mohammed S T, Hamad K I, Ghani S A, *et al.* Enhancement of stability of Pd/AC deoxygenation catalyst for hydrothermal production of green diesel fuel from waste cooking oil [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 251: 117489.
- [11] Cao X, Zhao J, Long F, *et al.* Al-modified Pd@mSiO₂ core-shell catalysts for the selective hydrodeoxygenation of fatty acid esters: Influence of catalyst structure and Al atoms incorporation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121068.
- [12] Ali A, Zhao C. Ru nanoparticles supported on hydrophilic mesoporous carbon catalyzed low-temperature hydrodeoxygenation of microalgae oil to alkanes at aqueous-phase [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(8): 1174–1185.
- [13] Ma C, Dai Y, Zhuang G, *et al.* Advances in hydrodeoxygenation techniques and catalysts for the sustainable conversion of microalgal oil into biofuels [J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 318: 122168.
- [14] Fangkoch S, Boonkum S, Ratchahat S, *et al.* Solvent-free hydrodeoxygenation of triglycerides to diesel-like hydrocarbons over Pt-decorated MoO₂ catalysts [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(12): 6956–6966.
- [15] Cao X, Zhao J, Long F, *et al.* Highly dispersed MoO_x-Ru/C bimetallic catalyst for efficient hydrogenolysis of esters to alkanes [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2025, 71: 256–266.
- [16] Papageridis K N, Charisiou N D, Douvartzides S L, *et al.* Effect of operating parameters on the selective catalytic deoxygenation of palm oil to produce renewable diesel over Ni supported on Al₂O₃, ZrO₂ and SiO₂ catalysts [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 209: 106547.
- [17] Torres-Bujalance V, Prieto C A, Rodriguez Espinoza K E, *et al.* Production of biofuels from hydrodeoxygenation and hydroisomerization of triglycerides with metal-supported SAPO-11 molecular sieves [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(5): 4312–4324.
- [18] 廖正江. 高性能介孔 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂制备及油脂加氢脱氧性能研究 [D]. 重庆: 重庆工商大学, 2022.
- [19] Chen S, Zeng J, Liao Z, *et al.* Controllable preparation of highly dispersed Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for lipids hydrodeoxygenation to biofuel [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(5): 117518.
- [20] Li X, Li R, Lin M, *et al.* High hydrothermal stability Co@NC catalyst for hydrothermal deoxygenation of algae-based bio-oil model compound [J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 284: 119450.
- [21] 郭效博, 王玮, 赵佳平, 等. Ni-Fe 合金催化剂制备及催化硬脂酸加氢脱氧性能 [J]. *煤炭学报*, 2023, 48(6): 2315–2325.
- [22] Guo X, Wang W, Zhao J, *et al.* Comparative study of Ni-Fe catalysts loaded on different supports for fatty acid hydrodeoxygenation [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, 202: 108242.
- [23] Zhao C, Luo J, Zhu W, *et al.* Efficient hydrodeoxygenation of methyl palmitate over NiMo/ZrO₂ catalyst with electron transfer between Ni and Mo [J]. *Catalysis Today*, 2024, 437: 114780.
- [24] 孙伟倩. 生物油脂加氢脱氧非负载 Ni 基催化剂的制备及性能研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2022.
- [25] Qian Z, Wang L, Da W, *et al.* Highly-efficient NiCo alloy catalysts towards hydrodeoxygenation of fatty acids to prepare alkanes [J]. *Molecular Catalysis*, 2025, 572: 114754.
- [26] Long F, Cao Y, Zhang B, *et al.* Subnanometric Ni-anchored on boron, nitrogen co-doped carbon with vertically aligned MoS₂ boosting catalytic activity in fatty acid hydrogenation [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 371: 125243.
- [27] Levy R B, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis [J]. *Science*, 1973, 181(4099): 547–549.
- [28] Tirumareddy P, Boahene P, Dalai A K. Enhanced hydrodeoxygenation of biocrude using NiMo carbide catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2025, 460: 115490.
- [29] Zhang Z, Bi G, Zhang H, *et al.* Highly active and selective hydrodeoxygenation of oleic acid to second generation bio-diesel over SiO₂-supported Co_xNi_{1-x}P catalysts [J]. *Fuel*, 2019, 247: 26–35.
- [30] Zhao C X, Wang J, Chen X, *et al.* Nickel molybdenum bimetallic nitrides as efficient catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl palmitate [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, 26(17): e202300073. ■

(上接第 33 页)

- [23] Volland S, Lütz C, Michalke B, *et al.* Intracellular chromium localization and cell physiological response in the unicellular alga *Microcystis* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2012, 109: 59–69.
- [24] Victoria A J, Cao E, Salmaso N, *et al.* Draft genome sequence of the cadmium-resistant strain JJU2, belonging to the family Hapalosiphonaceae of the cyanobacteria [J]. *Microbiology Resource Announcements*, 2018, 7(8): e00876–18.
- [25] Blaby-Haas C E, Merchant S S. The ins and outs of algal metal transport [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research*, 2012, 1823(9): 1531–1552.
- [26] Sánchez-Riego A M, López-Maury L, Florencio F J. Genomic responses to arsenic in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 [J]. *PLoS One*, 2014, 9(5): e96826.
- [27] Lee L, Hsu C Y, Yen H W. The effects of hydraulic retention time (HRT) on chromium(VI) reduction using autotrophic cultivation of *Chlorella vulgaris* [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2017, 40(12): 1725–1731.
- [28] Wang Z, Luo Z, Yan C. Accumulation, transformation, and release of inorganic arsenic by the freshwater cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(10): 7286–7295.
- [29] Chaudhary R, Nawaz K, Khan A K, *et al.* An overview of the algae-mediated biosynthesis of nanoparticles and their biomedical applications [J]. *Biomolecules*, 2020, 10(11): 1498.
- [30] Mahawar H, Prasanna R, Singh S B, *et al.* Influence of silver, zinc oxide and copper oxide nanoparticles on the cyanobacterium *Calothrix elenkinii* [J]. *BioNanoScience*, 2018, 8(3): 802–810. ■