



氢碘酸催化在生物质加氢脱氧过程中的应用

许慧都¹, 库从灏¹, 刘正立^{2*}, 杨维冉^{1*}

1. 南昌大学化学化工学院, 南昌 330031

2. 南昌大学资源与环境学院, 南昌 330031

*通讯作者, E-mail: liuzhengli@ncu.edu.cn; yang16@ncu.edu.cn

收稿日期: 2024-09-15; 接受日期: 2024-11-21; 网络版发表日期: 2024-12-13

国家自然科学基金(编号: 22169011)资助项目

摘要 生物质作为一种绿色可再生资源, 具有替代化石资源以生产高价值化学品和生物燃料的潜力. 由于生物质原料中含氧量较高, 因此加氢脱氧(HDO)反应成为其转化过程中的关键步骤. 氢碘酸(HI)由于其强亲核性和还原性, 能够在温和条件下有效催化生物质的氢解, 并且在某些生物质转化过程中, 可实现无金属催化剂的应用. 本文综述了“HI-金属催化剂-H₂”催化体系及“HI-氢供体”无金属催化体系在生物质HDO反应中的研究进展, 今后对HI体系的探究应当关注机理研究, 扩大HI在生物质定向转化的利用范围, 重视反应过程对环境的影响.

关键词 生物质, 加氢脱氧, 氢碘酸

1 引言

随着化石能源储量的逐渐枯竭及公众对环境问题的持续关注, 发展可再生资源以替代传统化石资源(如石油、煤和天然气)用于生产高附加值的化学品、生物燃料和功能材料, 不仅能够推动社会的可持续发展, 还将助力我国实现节能减排和环境保护的目标^[1,2]. 生物质作为一种绿色且可再生的资源, 理论上可通过自然界的光合作用实现碳中和的能量循环, 因而具有部分替代化石资源提供燃料和化学品的巨大潜力^[3]. 其中, 木质纤维素是最为丰富的生物质形式, 主要由纤维素(占比40%~50%)、半纤维素(占比20%~30%)及木质素(占比10%~35%)构成^[4]. 半纤维素与纤维素分别是由五碳糖和六碳糖单体组成的多聚体, 而木质素是由苯基丙烷单元构成的三维无定型芳香族有机聚合

物. 生物质原料中往往含有大量的氧元素(通常占干物质总量40%~50%), 这导致它们的能量密度低于传统的化石燃料, 通过加氢脱氧反应对其进行处理可以降低产物中的氧含量, 从而增加其能量密度, 进而将其转化为化学品和高密度生物燃料. 然而, 生物质加氢脱氧反应通常需要较高的反应温度和贵金属催化剂, 且其选择性也有待进一步提高^[5-8].

碘(I₂)是合成各类无机及有机碘化合物的重要原料, 同时也是人和动植物体必需的微量化学元素^[9]. 在卤素中, I₂具有最大的原子半径, 这使得C-I键长度最长且键能最低, 因此也最易于断裂. I₂在卤族元素中的还原电位最低(I₂: +0.54 V; F₂: +2.87 V; Cl₂: +1.36 V; Br₂: +1.07 V), 这表明碘(I₂)与碘离子(I⁻)之间相互转化的热力学可能性更高^[10]. I⁻的共轭酸——HI是卤族元素中酸性最强的无氧酸, 能够通过Brønsted酸性激活

引用格式: Xu H, Ku C, Liu Z, Yang W. Applications of hydroiodic acid catalysis for hydrodeoxygenation of biomass. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 128–135, doi: 10.1360/SSC-2024-0213

官能团^[11]. 碘离子不仅是较好的亲核试剂和离去基团, 氢碘酸(HI)还是羟基的高选择性还原剂. 由于生物质原料和其衍生的平台化合物的多羟基特性, 羟基选择性转化是生物质基化学品制备过程中非常重要的反应. 通过化学催化实现生物质多羟基原料的氢解一般很难达到理想的选择性. 因此, 基于碘离子和氢碘酸的独特反应性能, HI被认为是一种理想的生物质化学转化辅助试剂^[11,12].

近年来, HI作为还原剂用于生物质的化学转化已有一些研究报道^[13-16]. 然而, HI会在加氢脱氧反应过程中不断被氧化生成I₂, 导致体系中大量累积的I₂很难分离和处理. 为了解决这一难题, 构建能够将I₂原位还原为HI并实现HI和I₂在反应体系中的催化循环具有重要意义^[17]. 目前, 还原碘单质为氢碘酸的方法主要有: 使用红磷、亚磷酸、次磷酸、硫化氢等作为还原剂, 或者将碘蒸气和氢气共同通过高温的铂海绵等^[13,18]. 然而, 这些方法都存在各自的问题, 如反应速度慢、反应条件苛刻、会产生大量的污染和浪费等. 针对以上HI参与生物质加氢脱氧反应所存在的难题, 本文综述了多种催化体系, 包括“HI-金属催化剂-H₂”催化体系与“HI-氢供体”无金属催化体系, 可高效催化生物质及其衍生的平台化合物转化为高价值化学品和生物燃料, 并且实现HI和I₂的催化循环.

2 “HI-金属催化剂-H₂”催化体系

HI在生物质的加氢脱氧反应中可以发挥双重作用: (1) 提供酸性环境; (2) 作为还原剂定向还原反应物, 同时自身被氧化为I₂. 而如何在生物质HDO的同时实现HI与I₂的催化循环至关重要. 基于此, 2010年, Sen等^[15]报道了在HI-RhCl₃-H₂体系中将生物质衍生的碳水化合物(单糖、多糖、纤维素、木质纤维素)一步高效转化为液体燃料2,5-二甲基四氢呋喃(DMTHF)或甲基四氢呋喃(MTHF) (图1). 其中, RhCl₃除了可以作为C=O和C=C键的加氢催化剂外, 更关键的是其可以催化I₂与H₂的反应即时生成HI, 使得HI继续参与反应的催化循环^[19]. 在此基础上, Hu等^[20]以重金属超富集植物(富硒蜈蚣草)为原料, 在获得高质量的生物燃料的同时实现了硒的回收. 生物燃料总产量为18.8 wt% (基于蜈蚣草), 生物炭中重金属(Cu、Pb、Zn、Cd、As)含量超过50%, 生物燃料中重金属残留量低于20%

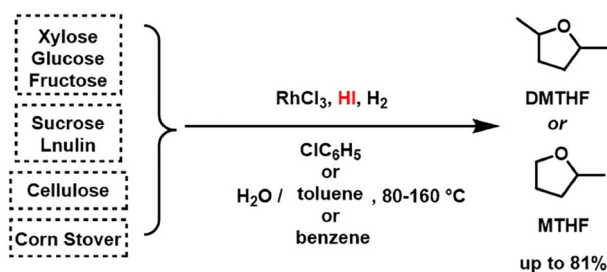


图1 (网络版彩图) HI-RhCl₃-H₂催化体系下合成DMTHF或MTHF^[15]

Figure 1 (Color online) Synthesis of DMTHF or MTHF in the HI-RhCl₃-H₂ catalytic system [15].

(As含量<55 mg/kg).

“HI-金属催化剂-H₂”催化体系除了在生物燃料合成方面的应用, 也可进一步拓展到生物质精细化学品的合成. 例如, 生物质碳水化合物制备5-甲基糠醛、甘油制备丙烯、甘油酸制备3-碘丙酸、D-山梨醇制备己烯及D-葡萄糖二酸制备己二酸或3-羟基己二酸等.

5-甲基糠醛(MF)是一种重要的精细化学品, 它被广泛应用于医药、农药、化妆品、食品等行业, 因其具有特殊的香味, 也是食品香料和烟用香精的重要组成部分, 甚至被认为是重要的抗癌药物^[21]. 2011年, Yang等^[16]通过HI-RuCl₃或Pd/C-H₂催化体系, 实现了果糖等生物质碳水化合物一步法制备MF, 获得68%的收率(图2a). 并于2012年发现仅使用HI和水就可以获得47%收率的MF (图2b)^[17], 但是生成的I₂需要在金属催化剂的作用下与H₂重新生成HI. 此外, 该反应体系也适用于甘油高选择性合成丙烯(图2c).

然而上述体系存在贵金属催化剂(Rh、Ru、Pd)成本昂贵等问题. 基于此, 2021年, Xiao等^[22]发现低成本碳化钨(WC)可代替贵金属催化剂将体系中产生的碘单质还原为HI (WC+H₂O+I₂→WO₃·0.33H₂O+HI), 但是WC在水和I₂的共同作用下稳定性差, 因此通过液相沉积法对高分散负载WC进行疏水性有机硅改性, 改性后的超疏水高分散负载WC@MTMS材料在果糖制备MF应用中具有较好的稳定性, 其催化活性可与贵金属钯碳(Pd/C)催化剂相媲美(图3).

甘油作为生物柴油和皂化反应的副产物, 产量较大但没有合理利用, 因此, 由甘油制备高附加值化学品是生物质转化领域的一个重要研究方向^[23,24]. 甘油的仲羟基进行氢解的选择性较低, 用化学催化的方法很难从甘油中获得有价值的1,3-取代物. 2019年, Yang

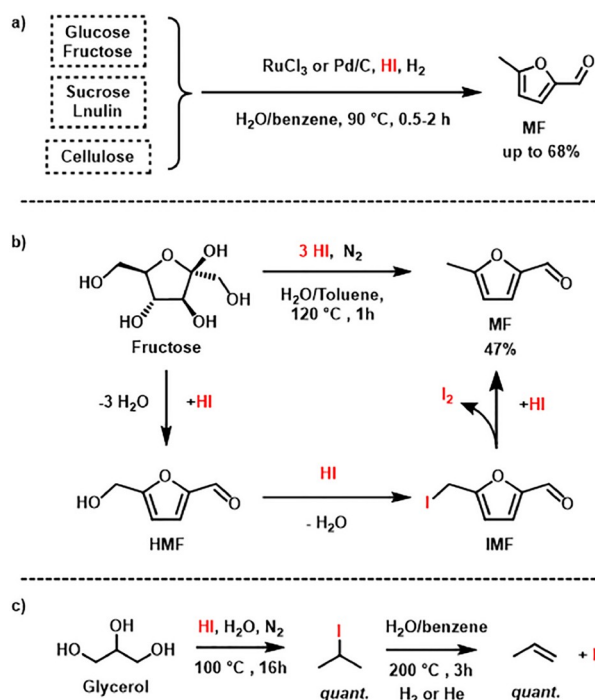


图 2 (网络版彩图) (a) HI-RuCl₃或Pd/C-H₂催化体系下合成MF^[16], 利用HI-H₂O反应体系^[17]; (b) 从果糖合成MF反应机理, (c) 从甘油合成丙烯

Figure 2 (Color online) (a) MF was synthesized under HI-RuCl₃ or Pd/C-H₂ catalytic system [16]. Using the HI-H₂O reaction system [17]: (b) mechanism of fructose conversion to MF, (c) synthesis of propene from glycerol.

等^[25]通过设计将甘油换成末端含有吸电子基团的甘油酸(GA), 通过氢碘酸介导的加氢反应, 实现了温和条件下, 在3 h内定量地转化为3-碘丙酸(3-IPA). 并提出了取代-消除-加成的反应机制(图4), 确定了该反应途径为甘油酸→2,3-二碘丙酸→丙烯酸→3-碘丙酸. 动力学研究证实了甘油酸到2,3-二碘丙酸的取代反应是决速步, 且总活化能为103 kJ/mol. 过程中HI作为还原剂被氧化为I₂, 然后在金属催化剂和H₂的作用下原位再生为HI, 该催化体系稳定, 可多次重复使用而不损失活性. 3-碘丙酸是一种良好的平台化合物, 可高效转化为3-羟基丙酸、丙烯酸钠等高附加值化学品.

“HI-金属催化剂-H₂”催化体系还可应用于生物基己烯及二元酸的合成, 如图5所示. D-山梨醇是一种重要的生物质平台化合物, 其可以由纤维素水解后得到的葡萄糖再经催化加氢获得. D-山梨醇在HI和金属协同催化下还原转化为碘己烷也提出了类似的反应途径(图5)^[26]. 在水-环己烷两相体系中用HI在100 °C下反应

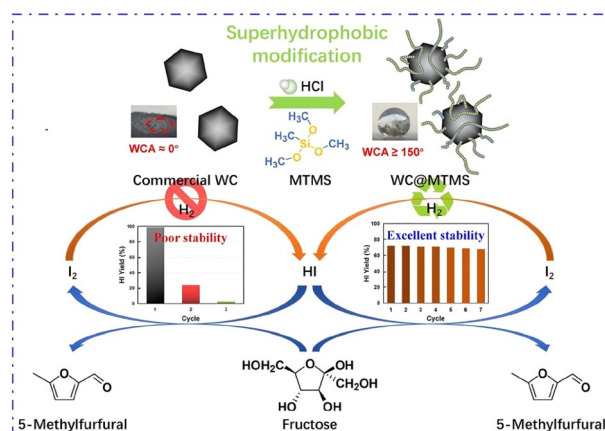


图 3 (网络版彩图) HI-WC@MTMS-H₂体系下果糖到MF的转化^[22]

Figure 3 (Color online) Conversion of fructose to MF via HI-WC@MTMS-H₂ system [22].

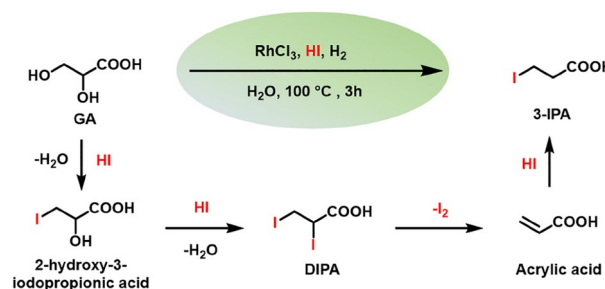


图 4 (网络版彩图) HI-Rh/C-H₂体系下甘油酸转化为3-碘丙酸^[25]

Figure 4 (Color online) Conversion of glyceric acid to 3-iodopropionic acid in the HI-Rh/C-H₂ system [25].

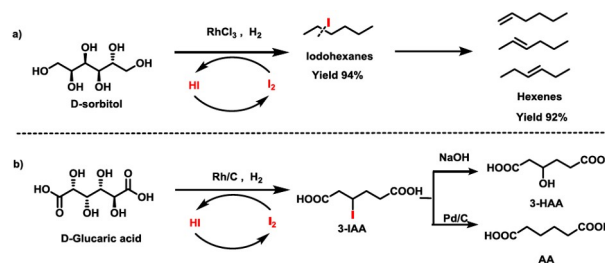


图 5 (网络版彩图) (a) HI-RhCl₃-H₂体系下还原D-山梨醇^[26]; (b) HI-Rh/C-H₂体系下还原D-葡萄糖二酸^[27]

Figure 5 (Color online) (a) Reduction of D-sorbitol in the HI-RhCl₃-H₂ system [26]; (b) reduction of D-glucaric acid in the HI-Rh/C-H₂ system [27].

3 h可高效地将D-山梨醇转化为碘己烷(总收率94.2%, 其中包括1.2%的1-碘己烷、31%的2-碘己烷和62%的3-碘己烷), 并可进一步转化为己烯(92%总产率, 包括

5%的1-己烯、61%的2-己烯和26%的3-己烯)。机理研究证实该反应遵循取代-消除-加成机理, 山梨醇上的羟基从端位开始被碘离子取代, 相邻碳原子上的两个碘发生消除反应生成C=C双键, 然后C=C双键进一步与氢碘酸发生加成反应。经过多次取代、消去和加成反应后生成己烯。该双相系统稳定且可重复使用。同样, 应用类似的催化体系“HI-Rh/C-H₂”可以催化生物质衍生的D-葡萄糖二酸选择性转化为3-碘己二酸(3-IAA), 3-IAA作为一种平台化合物可进一步转化为己二酸和3-羟基己二酸^[27]。

3 “HI-氢供体”无金属催化体系

虽然“HI-金属催化剂-H₂”催化体系展现了强大的催化能力, 但过量的HI和金属催化剂的使用使得该体系依旧面临着环境、成本等诸多问题。因此, 无金属催化体系的开发具有重要意义。无金属催化体系主要包括以下5个部分: H₃PO₃-HI体系、PA-HI-H₂体系、H⁺-NaI-H₂体系、H⁺-NaI-N₂体系及FA-NaI-微波体系。

3.1 H₃PO₃-HI体系

1995年, Robinson^[28]提出可以通过几个催化步骤从生物质中产生有价值的碳氢化合物: 如纤维素或淀粉首先在稀酸中水解, 同时催化加氢得到山梨醇。得到的多羟基醇通过与氢碘酸和共还原剂(如磷酸或次磷酸)反应还原为液态烃和卤代烃, 同时将I₂还原为HI。卤代烃在含碱的沸腾醇溶液中发生消除反应转化为烯烃。利用此方法使多羟基醇转化为液态碳氢化合物的显著特点是反应发生在相对温和的常压沸腾水溶液条件下, 不需要昂贵的催化剂。虽然Robinson等^[28]提出了从生物质到碳氢化合物这一创新策略的完整路线图, 但在HI还原山梨醇的过程中, 反应机理并不明晰。因此, Liu等利用H₃PO₃-HI体系分别还原山梨醇^[29]和木糖醇^[13]生成碳氢化合物(图6), 他们认为碳氢化合物是直接通过碘代中间体产生: 首先, 羟基被强酸性HI可逆地质子化, 生成氧鎓离子, 氧鎓离子会自发地失去一个水分子, 得到一个碳正离子中间体, 而碳正离子中间体会与碘离子反应生成烷基碘化物, 在强酸性条件下, 碘的半径较大, 电负性较低, 导致C-I键的极性反转, 因此, 碳链上的碘原子变得亲电, 然后被亲核的碘离子攻击, 使附着的碘原子与氢交换, 从而形成I₂和C-H

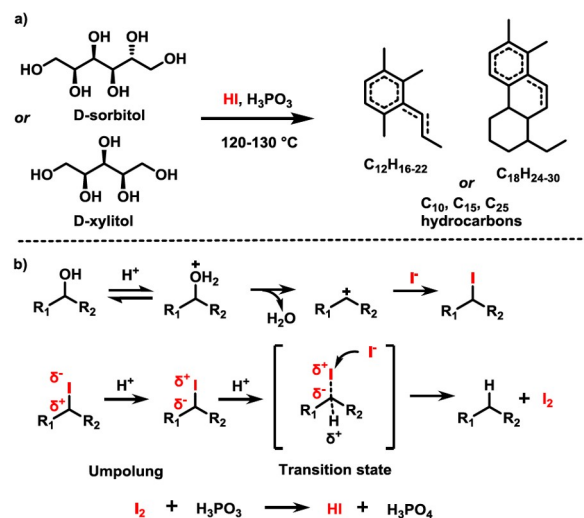


图6 (网络版彩图) (a, b) H₃PO₃-HI体系下还原山梨醇^[29]和木糖醇^[13]

Figure 6 (Color online) (a, b) Reduction of sorbitol^[29] and xylitol^[13] in the H₃PO₃-HI system.

键。HI可由次磷酸和I₂再生。此外, 使用甲酸(FA)作为化学计量还原剂, 山梨醇也被还原为烷烃和烯烃的混合物^[30]。

3.2 PA-HI-H₂体系

HI类似于一种双功能催化剂, 具有很强的Brønsted酸性和活化H₂的能力, 它可以选择性地对醚键和C-OH键进行裂解, 而不攻击高阶含氧官能团, 如羧酸。2017年, Vlachos等^[31]和Xu等^[14]利用PA-HI-H₂无金属催化体系从生物质衍生的四氢呋喃-2,5-二羧酸(THFDCA)制备得到89%产率的己二酸(AA), 机理研究表明在HI的存在下, 不需要金属就可以促进THFDCA的氢解。在丙酸溶剂中, HI和H₂协同作用, 裂解THFDCA环中的C-O键, 而在没有H₂的情况下, 碘化物不能单独驱动THFDCA的开环。如图7所示, THFDCA分子首先被质子化, 随后一个I⁻攻击α-C, 从而裂解C-O开环形成IHA, 当HI和H₂都存在时, IHA的C-I键可以氢解成HAA, HAA经过类似途径得到AA。其中IHA的C-I键氢解是决速步骤, 他们在文章中推测氢分子是通过在C-I键激活后形成碘自由基而被活化的, 从而产生C-H和HI, 但该推测并未有强有力证据证明。有机酸溶剂可能在调节系统的酸碱性中起作用, 促进底物质子化成氧鎓离子, 从而大大加快了反应速度。2018年, Gilkey等^[32]报道了一种改进的方法, 其中HI被

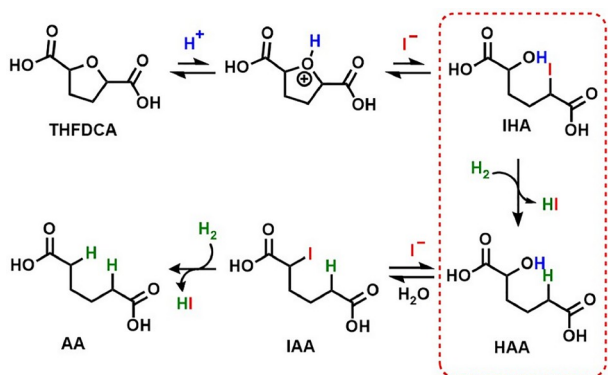


图 7 (网络版彩图) PA-HI-H₂体系下THFDCA合成AA^[14]
Figure 7 (Color online) Synthesis of AA from THFDCA in the PA-HI-H₂ system^[14].

碘盐取代, 如碘化锂(LiI)和使用Nafion树脂. 2019年, 他们^[33]进一步将碘化物盐(NaI)与沸石结合, 在类似的无金属途径中获得了较高的AA产率.

3.3 H⁺-NaI-H₂体系

为了大幅减少酸的用量及避免贵金属催化剂的使用. 2019年, Peng等^[34]进一步开发了一种H⁺-NaI-H₂无金属催化体系, 利用I⁻优异的亲核取代性质和对C-O键断裂的高反应活性, 实现了无金属催化淀粉直接制备MF. 文中探讨了时间、温度、酸度、碘盐、氢气压、两相溶剂的比例对该反应的影响. 在最优反应条件下, 由淀粉可获得38%产率的5-甲基糠醛和46%的总有机产物产率. 通过TEMPO捕获反应中存在的自由基中间体, 用电子顺磁共振波谱仪(EPR)和液相质谱仪测定了中间体的准确结构. 并且通过氢气氢解中间体模型分子2-碘甲基呋喃无需金属参与便可得到2-甲基呋喃再次验证了无金属催化. 基于以上研究, 提出了涉及自由基的反应机理(图8), 首先, 在酸性环境中, 5-羟甲基糠醛(HMF)被I⁻取代形成IMF, 并生成一分子水. 然后, IMF受热解离成一个碘自由基和一个MF自由基. 碘自由基活化了H₂, 反应生成HI和氢自由基, 氢自由基与MF自由基结合生成MF. 此外, 以HMF为底物, 通过此方法可直接获得80.8%产率的MF.

H⁺-NaI-H₂无金属催化体系与之前的HI-RuCl₃-H₂金属催化体系的反应机理有一定的差异, 造成这种差异的主要原因如下: (1) H⁺-NaI-H₂无金属催化体系与HI-RuCl₃-H₂金属催化体系相比使用了较高的温度

(160°C vs. 90°C), 因此可以产生碘自由基活化氢气; (2) H⁺-NaI-H₂无金属催化体系对比HI-RuCl₃-H₂金属催化体系使用了较低浓度的HI (0.09 mmol mL⁻¹ vs. 1.5 mmol mL⁻¹), 因此催化活性更高. 此外, H⁺-NaI-H₂催化体系与PA-HI-H₂催化体系相比, 无需添加HI, 大大减少了酸的用量且用实验捕获到的MF自由基证明了自由基机理.

2020年, Liu等^[35]基于上述体系, 提出了一种HOAc-NaI-H₂的无金属催化体系, 用于生物基乳酸高选择性转化为丙酸, 并以丙酸为溶剂简化了分离步骤, 其中反应物本身提供了反应所需的酸性, 丙酸的收率最高可达99%以上. 基于动力学研究和中间体捕获实验, 他们提出了热诱导下碘代中间体均裂产生自由基并进一步活化氢气的机理途径(图9): 首先, 在乙酸(HOAc)溶剂中, LA与溶剂快速酯化, 生成AOPA. 然后, AOPA被I⁻取代, 生成2-IPA, 这是该反应的限速步骤. 由于2-IPA不稳定, 它会迅速裂解成PA自由基和碘自由基, 因此反应过程中检测不到2-IPA. 随后, 碘自由基活化H₂形成HI和氢自由基, 氢自由基同时与PA自由基结合形成PA. 因此, 不会产生I₂, 完成催化循环. 该无金属体系可重复使用5次, 活性无损失, 丙酸产品易于分离. 此外, 进一步以纤维素为原料, 可通过两步法

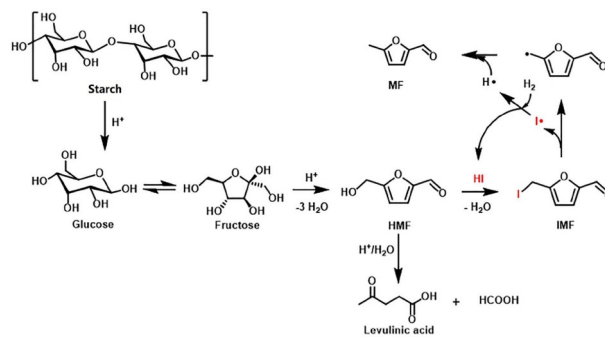


图 8 (网络版彩图) H⁺-NaI-H₂体系下淀粉生成MF^[34]
Figure 8 (Color online) Formation of MF from starch via H⁺-NaI-H₂ system^[34].

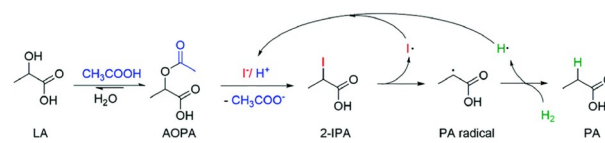


图 9 (网络版彩图) HOAc-NaI-H₂体系下乳酸到丙酸^[35]
Figure 9 (Color online) Lactic acid to propionic acid in the HOAc-NaI-H₂ system^[35].

实现纤维素到丙酸的高效转化. HOAc-NaI-H₂催化体系是PA-HI-H₂催化体系和H⁺-NaI-H₂催化体系的结合版, 无需加入HI, HOAc本身作为溶剂并提供酸性.

3.4 H⁺-NaI-N₂体系

此前, Peng等^[34]发现HMF在无水条件下于H₂SO₄-NaI-H₂催化体系中可生成MF (主要产物)和二甲酰糠醛(DFF) (次要产物), 水的用量的增加会导致MF的产量显著增加. 在此基础上, 2021年, Peng等^[36]进一步开发了酸性条件下碘离子介导的醇的歧化反应体系H₂SO₄-NaI-N₂, 在180℃, N₂气氛下, 以四氢呋喃(THF)为溶剂, 采用NaI和硫酸可催化HMF同时制备MF和DFF, 产率分别为49%和49%^[36]. 将该体系应用于其他醇类, 包括具有吸电子和给电子基团的芳醇衍生物、呋喃环醇衍生物、烯丙醇衍生物和二元醇, 结果表明取代基的电子效应对歧化产物的产率和比例没有显著影响, 该反应具有优异的官能团兼容性, 且反应原子经济性接近100%. 通过机理研究提出了一种自由基途径, 涉及碘代烷烃(用于还原)和碘醇(用于氧化)中间体(图10): 醇首先与HI反应, 形成碘代物; 碘代物在加热作用下均裂成碘自由基和烷基自由基; 烷基自由基与HI反应生成碳氢化合物F和碘自由基; 同时, 醇被碘自

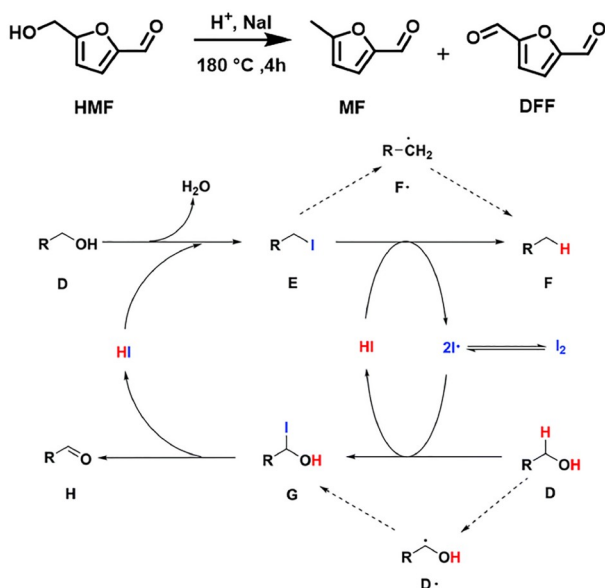


图 10 (网络版彩图) H⁺-NaI-N₂体系下5-羟甲基糠醛的歧化反应制备MF^[36]

Figure 10 (Color online) Preparation of MF by disproportionation reaction of 5-hydroxymethylfurfural via the H⁺-NaI-N₂ system^[36].

由基进攻形成HI和自由基D, 自由基D再与另一个碘自由基结合形成碘代物G; G物质释放一分子HI, 生成目标产物醛H, 实现HI-I₂的相互转化从而完成催化循环.

3.5 FA-NaI-微波体系

根据文献记载, I₂可被甲酸还原成HI, 这意味着甲酸中的氢可通过碘化物介导过程转移到产物中. 在此基础上, 2021年, Xu等^[37]通过提高反应温度, 开发了FA-NaI-微波体系并将其应用于多种生物质催化转化, 该体系中FA作为氢供体且提供酸性(图11). 通过中间体捕获实验, 作者提出了果糖制备MF的可能途径: 首先在甲酸催化作用下果糖脱水生成HMF, 然后其羟基被碘代生成IMF, 随后经相转移进入有机相进而被HI还原为MF, 而过程中生成的碘会被甲酸原位还原成HI. 他们提出该过程可能也涉及自由基机理. 因为通过自由基捕获剂捕获到了MF自由基, 但在文章中并未重点描述. 该反应体系具有普适性, 糖类化合物、淀粉甚至原生生物质均可高效转化.

4 总结与展望

氢碘酸(HI)在生物质加氢脱氧(HDO)转化为生物

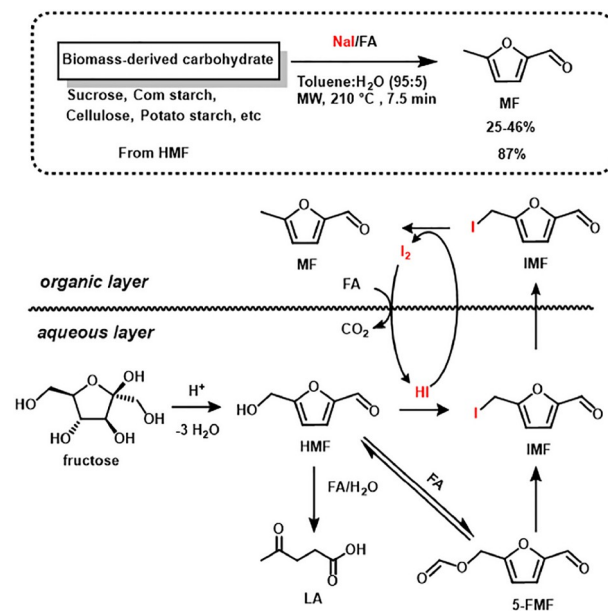


图 11 (网络版彩图) FA-NaI-微波体系下生物质衍生物获取MF^[37]

Figure 11 (Color online) Obtaining MF from biomass derivatives in the FA-NaI-microwave system^[37].

基燃料或精细化学品应用中发挥重要作用, 本文对HI在生物质加氢脱氧反应中的催化作用进行了系统的概括, 即采用不同方案(金属催化剂、提高温度、微波等), 使不同氢供体($\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_2/\text{FA}$ 等)原位将 I_2 还原成HI, 实现HI和 I_2 在反应体系中的催化循环, 从而实现了生物质的定向转化。催化体系主要概括为“HI-金属催化剂- H_2 ”催化体系和“HI-氢供体”无金属催化体系。其中“HI-金属催化剂- H_2 ”催化体系大部分使用的是贵金属, 该体系展现出强大的催化能力, 多种生物质原料均能适用。但过量的HI和金属催化剂的使用使得该体系面临着环境、成本等诸多问题。“HI-氢供体”无金属催化体系包括 H_3PO_3 -HI体系、PA-HI- H_2 体系、 H^+ -NaI- H_2 体系、 H^+ -NaI- N_2 体系及FA-NaI-微波5种催化体系, 从加入后会产生磷副产物的共还原剂 H_3PO_3 到 H_2 作为还原剂, 然后到 N_2 下醇自身的氧化还原, 最后到甲酸参与的氢转移反应, “HI-氢供体”无金属催化体系一步步发展。机理方面, 一般C-OH键经过 I^- 亲核取代得到C-I

键, 在 H_3PO_3 -HI体系中C-I键是在酸性条件下经过极性反转后被 I^- 亲核取代到C-H键, 而在其他4个无金属催化体系中, C-I键经过碘自由基活化 H_2 氢解得到C-H键。总体而言, 无金属体系比贵金属体系反应成本更低、HI酸用量更少, 但是反应温度更高。

未来HI在生物质催化转化领域的应用充满机遇和挑战。首先, 需要加强机理研究, 包括反应中各物质的相互作用、关键步骤的动态变化, 以期发现新的催化途径或优化现有过程。目前, C-I键氢解为C-H键过程中产生的碘自由基并未有直接证据证实, 以及IMF被认为可能是中间体, 但不能排除 I^- 直接还原的可能性等。其次, 目前研究范围主要局限在生物质的纤维素和半纤维素衍生的多元醇、糖类以及淀粉等简单生物质原料, 生物质中的木质素部分还需进一步探究, 以实现生物质的全组分利用。最后, 还需重视HI催化过程的环境影响评估, 应发展更有效的回收与再利用技术, 有助于减少环境污染, 提高资源利用率。

参考文献

- 1 Corma A, Iborra S, Velty A. *Chem Rev*, 2007, 107: 2411–2502
- 2 van Putten RJ, van der Waal JC, de Jong E, Rasrendra CB, Heeres HJ, de Vries JG. *Chem Rev*, 2013, 113: 1499–1597
- 3 Samec JSM. *Chem*, 2018, 4: 1199–1200
- 4 Ingram LO, Aldrich HC, Borges ACC, Causey TB, Martinez A, Morales F, Saleh A, Underwood SA, Yomano LP, York SW, Zaldivar J, Zhou S. *Biotechnol Prog*, 1999, 15: 855–866
- 5 Wei H, Wang Z, Li H. *Green Chem*, 2022, 24: 1930–1950
- 6 Qu L, Jiang X, Zhang Z, Zhang X, Song G, Wang H, Yuan Y, Chang Y. *Green Chem*, 2021, 23: 9348–9376
- 7 Alonso DM, Wettstein SG, Dumesic JA. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 8075–8098
- 8 Lian CX, Li N, Jiang W. *Chem Ind Eng Prog*, 2020, 39: 153–162 (in Chinese) [练彩霞, 李凝, 蒋武. 化工进展, 2020, 39: 153–162]
- 9 Zhang ZH, Liu QB. *Chem Ind Eng Prog*, 2006, 18: 270–280 (in Chinese) [张占辉, 刘庆彬. 化学进展, 2006, 18: 270–280]
- 10 Luján-Montelongo JA, Mateus-Ruiz JB, Valdez-García RM. *Eur J Org Chem*, 2023, 26: e202201156
- 11 Breugst M, von der Heiden D. *Chem Eur J*, 2018, 24: 9187–9199
- 12 Satam JR, Jayaram RV. *Catal Commun*, 2008, 9: 1033–1039
- 13 Lv DC, Liu YQ, Li SR, Ye YY, Wang D. *Fuel Processing Tech*, 2015, 131: 325–329
- 14 Gilkey MJ, Mironenko AV, Vlachos DG, Xu B. *ACS Catal*, 2017, 7: 6619–6634
- 15 Yang W, Sen A. *ChemSusChem*, 2010, 3: 597–603
- 16 Yang W, Sen A. *ChemSusChem*, 2011, 4: 349–352
- 17 Yang W, Grochowski MR, Sen A. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1218–1222
- 18 Gillis RJ, Lolur P, Green WH. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 7369–7377
- 19 Grochowski MR, Yang W, Sen A. *Chem Eur J*, 2012, 18: 12363–12371
- 20 Hu Y, Jiang† H, Hu M, Liu Y, Zhao F, Yang W. *Fuel*, 2022, 310: 122476
- 21 Galkin KI, Ananikov VP. *ChemSusChem*, 2019, 12: 185–189
- 22 Xiao J, Chen Q, Yu R, Qian J, Liu Z, Li T, Yang H, Shao J, Yang W, Chen H. *Appl Surf Sci*, 2021, 565: 150523

- 23 Elsayed M, Eraky M, Osman AI, Wang J, Farghali M, Rashwan AK, Yacoub IH, Hanelt D, Abomohra A. *Environ Chem Lett*, 2024, 22: 609–634
- 24 Aprialdi F, Mujahidin D, Kadja GTM. *Waste Biomass Valor*, 2024, 15: 5069–5092
- 25 Li T, Liu S, Wang B, Long J, Jiang J, Jin P, Fu Y, Yu H, Yang W. *Green Chem*, 2019, 21: 4434–4442
- 26 Li T, Jin P, Zhang Y, Huang K, Long J, Jiang J, Liu S, Sen A, Yang W. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 17173–17181
- 27 Shi H, Zhang L, Wu Y, Yu R, Peng Y, Wang Y, Li T, Yang W. *Catal Lett*, 2020, 151: 338–343
- 28 Robinson JM. *Prepr Pap- Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 1995, 40: 729–732
- 29 Lv DC, Liu YQ, Zhang BB, Wang D. *Energy Fuels*, 2014, 28: 3802–3807
- 30 Gunawan M, Hudaya T, Soerawidjaja TH. *J Eng Technol Sci*, 2021, 53: 210106
- 31 Fu J, Vasiliadou ES, Goulas KA, Saha B, Vlachos DG. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 4944–4954
- 32 Gilkey MJ, Balakumar R, Vlachos DG, Xu B. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 2661–2671
- 33 Gilkey MJ, Cho HJ, Murphy BM, Wu J, Vlachos DG, Xu B. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 99–105
- 34 Peng Y, Li X, Gao T, Li T, Yang W. *Green Chem*, 2019, 21: 4169–4177
- 35 Liu S, Feng H, Li T, Wang Y, Rong N, Yang W. *Green Chem*, 2020, 22: 7468–7475
- 36 Peng Y, Huang Y, Li T, Rong N, Jiang H, Shi H, Yang W. *Green Chem*, 2021, 23: 8108–8115
- 37 Xu J, Miao X, Liu L, Wang Y, Yang W. *ChemSusChem*, 2021, 14: 5311–5319

Applications of hydroiodic acid catalysis for hydrodeoxygenation of biomass

Huidu Xu¹, Conghao Ku¹, Zhengli Liu^{2*}, Weiran Yang^{1*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China

² School of Resources & Environment, Nanchang University, Nanchang 330031, China

*Corresponding authors (email: liuzhengli@ncu.edu.cn; wyang16@ncu.edu.cn)

Abstract: Biomass, as a green and renewable resource, has the potential to replace fossil resources for the production of high-value chemicals and biofuels. Due to the high oxygen content in biomass feedstocks, hydrogenolysis (HDO) reactions become a key step in their conversion process. Hydroiodic acid (HI) can effectively catalyze the hydrogenolysis of biomass under mild conditions due to its strong nucleophilicity and reductive properties, and in some biomass conversion processes, it can achieve the application of metal-free catalysis. This article reviews the research progress of the “HI-metal catalyst-H₂” catalytic system and the “HI-hydrogen donor” metal-free catalytic system in biomass HDO reactions. Future explorations of the HI system should focus on mechanism studies, expand the application scope of HI in the directed conversion of biomass, and pay attention to the environmental impact of the reaction process.

Keywords: biomass, hydrodeoxygenation, hydroiodic acid

doi: [10.1360/SSC-2024-0213](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0213)