



生物乙醇催化转化

张健^{1,2}, 安哲^{1,2}, 朱彦儒^{1,2}, 何静^{1,2*}

1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

2. 衢州资源化工创新研究院, 衢州 324000

*通讯作者, E-mail: jinghe@263.net.cn, hejing@buct.edu.cn

收稿日期: 2024-09-15; 接受日期: 2024-11-21; 网络版发表日期: 2024-12-16

国家自然科学基金(编号: 22138001, 22288102, 22408012)和科技部重点研发计划(编号: 2021YFB3801603)资助项目

摘要 生物乙醇是重要的生物质平台分子, 全球年产能约9000万吨, 且乙醇分子化学键丰富, 是化学键构成最具代表性的最小的含氧化合物分子, 为其高值化转化提供了丰富的反应路径, 近年来, 引起科学界的广泛关注. 本文对乙醇经O-H键定点活化、 α -C-H键定点活化、O-H键/ α -C-H键同时活化制备高附加值化学品的催化剂设计进行了介绍; 对乙醇催化转化在催化剂理性设计、催化剂机理研究以及未来规模化放大等方面进行了展望.

关键词 生物质, 生物乙醇, 化学键定点活化, 定向转化, 催化剂

1 引言

随着化石资源的不断消耗和日益严重的环境问题, 开发可再生资源迫在眉睫. 生物质作为自然界唯一的可再生有机碳资源, 年产量超过2000亿吨, 在众多的可再生资源中占据举足轻重的地位^[1]. 乙醇是生物质资源转化利用的重要平台小分子. 在过去的几十年中, 全球生物乙醇的生产技术取得了长足的进步, 2023年全球生物乙醇产能已达~9000万吨, 我国生物乙醇年产能超~600万吨, 居全球第三. 乙醇分子是化学键构成最具代表性的最小的含氧化合物分子, 其化学键类型丰富, 同时具有O-H键、 α -C-H键、 β -C-H键、C-O键和C-C键, 为乙醇转化提供了非常丰富的转化路径, 将乙醇高效转化制备高附加值化学品, 是替代石油资源制备大宗化学品、能源化学品、精细化学品的重要途径. 本文从乙醇分子O-H键、 α -C-H键定点活化及

O-H键/ α -C-H键同时活化定向构建C-O键、C-C键、C-N键以制备高附加值化学品(图1)的角度综述了近年来乙醇高值化转化利用的研究进展, 并对乙醇催化转化的未来发展方向进行展望.

2 乙醇O-H键活化直接羰基化

乙醇经O-H键定点活化, 经羰基插入构建酯基键, 首先乙醇在活性中心解离活化形成乙氧基, 羰基源活化为活性羰基, 乙氧基与活性羰基碰撞形成酯类化学品(图2). 因此, 乙醇O-H键活化直接羰基化的前体是乙醇分子O-H键定点解离. 然而, 乙醇分子O-H键解离能为441.0 kJ mol⁻¹, 是乙醇分子中离解能最高的化学键(图3), 乙醇O-H键活化非常容易受到其他化学键干扰, 如 α -C-H键活化形成乙醛, 乙醛分子比较活泼, 继续与乙醇分子反应形成乙缩醛等副产物, 乙醇分子

引用格式: Zhang J, An Z, Zhu Y, He J. Catalytic conversion of bioethanol. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 115–127, doi: [10.1360/SSC-2024-0210](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0210)

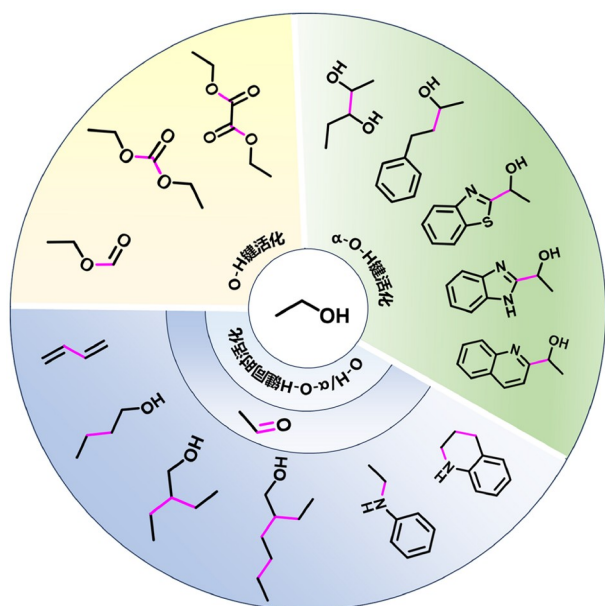


图1 (网络版彩图) 乙醇定向转化制备高附加值化学品

Figure 1 (Color online) Targeted conversion of ethanol to value-added chemicals.

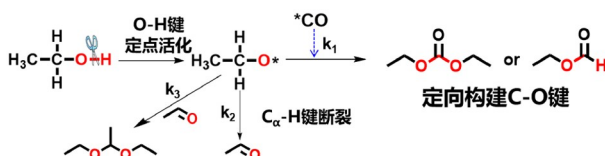


图2 (网络版彩图) 乙醇O-H键活化直接羰基化制备酯类化学品难点分析

Figure 2 (Color online) Difficulty analysis in carbonylation of O-H bond in ethanol toward ester synthesis.

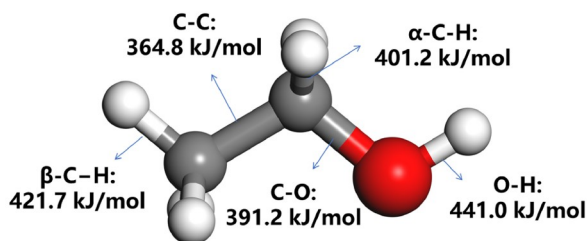


图3 (网络版彩图) 乙醇分子化学键离解能

Figure 3 (Color online) Dissociative energy of chemical bond in ethanol.

单独定点活化O-H键极具挑战性. 与此同时, 乙醇羰基化还需要与乙醇O-H键活化速率相当的活性羰基插入, 否则极易形成乙醛或乙缩醛等副产物. 因此, 乙醇羰基化制备酯类化学品存在巨大挑战.

2.1 乙醇/CO氧化羰基化制碳酸二乙酯

碳酸二乙酯(DEC)分子中含有乙基、乙氧基和羰基, 是常用的碳酰化、烷基化和羰基化试剂, 用于合成酮、叔醇和杂环等化合物. DEC含氧量高, 是一种优良的汽油和柴油添加剂^[2]. DEC可以显著改善离子液体电解液的低温性能, 是锂离子电池电解液的主要组成之一^[3,4]. 目前DEC工业制备方法^[2,5]主要有亚硝酸乙酯羰基化法、尿素醇解法、酯交换法和乙醇氧化羰基化法. 其中, 乙醇氧化羰基化以来源丰富的乙醇、CO和O₂为原料, 副产物仅为水, 过程绿色、无污染, 被誉为最理想、最具发展前景的DEC工业制备方法.

氧化羰基化最早用于甲醇氧化羰基化制备碳酸二甲酯, 催化剂为CuCl. 1984年, 美国Dow化学公司以C₅H₅NcCu(OCH₃)Cl/AC为催化剂, 首次实现了气相氧化羰基化工业化过程, 进一步, 以乙醇、一氧化碳和氧为原料, 率先实现了乙醇氧化羰基化制备DEC. 目前, 氧化羰基化有液相法和气相法两种工艺, 与液相氧化羰基化工艺相比, 气相法采用固定床反应器, 连续化生产, 避免了催化剂的分离工序, 逐渐成为醇氧化羰基化的主流工艺. 但是乙醇氧化羰基化工业催化剂活性低, 且Cl⁻离子易流失造成催化剂失活.

乙醇氧化羰基化制备DEC不仅需要定点活化乙醇O-H键的同时活化羰基源, 且羰基插入速率须与乙醇O-H键活化速率匹配, 否则极易造成乙醇发生α-C-H键活化形成乙醛、乙缩醛等副产物, 造成目标产物选择性差. 因此, 提升催化剂定点活化乙醇O-H键、CO及CO插入能力是实现乙醇氧化羰基化的关键.

增加Cu⁺活性位点数量^[6,7]或者促进Cu²⁺/Cu⁺间的电子循环^[8]有利于同时提升乙醇O-H键活化能力和CO插入能力, 从而提高氧化羰基化性能. 如调控CuCl/MCM-41催化剂载体Si/Al比^[6], 或者在AC表面引入含氧官能团^[8]提升Cu⁺活性位点数量, 提升醇氧化羰基化转化率和碳酸二甲酯的选择性; 采用碱处理的方式, 调控形成Cu₂(OH)₃Cl活性晶相, 强化Cu²⁺/Cu⁺间的电子循环, 提升甲醇氧化羰基化性能^[8].

研究发现, 在反应体系中引入PdCl₂可以提升醇氧化羰基化活性3.4倍^[9,10]. 进一步通过碱处理^[11~14]、盐处理^[15]、热处理^[16]等技术手段可以强化Cu和Pd物种间相互作用, 促进活性相组分Cu(OH)Cl的形成, 从而进一步提升乙醇氧化羰基化性能, 最高可获得30%的

乙醇转化率和95%的DEC选择性。何静教授^[17]通过调控Cu和Pd金属盐前体的配位顺序,在席夫碱接枝的MCM-41介孔孔道内实现了对Cu-Pd对含量的有效调控,Cu-Pd对的形成有助于Cu-Pd间电子转移形成更多的Cu⁺活性位点,获得了207 mg g⁻¹ h⁻¹的DEC时空收率和85.4%的DEC选择性,进一步利用CO、乙醇、CO/乙醇对催化剂进行预处理,进一步促进形成更多的Cu⁺活性位点,将DEC的时空收率提高至325 mg g⁻¹ h⁻¹。

虽然醇氧化羰基化催化剂已取了重大突破,但是催化剂,尤其是无氯催化剂,在稳定性方面依然面临巨大挑战^[7,16,18,19],如活性炭负载氧化亚铜催化剂^[7]展现出良好的甲醇氧化羰基化性能,但反应过程中氧化亚铜易聚集,反应120 h,催化剂活性降低45%(图4)。目前,关于催化剂失活机制的研究还较少,因此,发展原位表征技术,探究催化剂失活机制,为高稳定催化剂设计提供借鉴指导,将是未来发展的一个重要研究方向,对于进一步推动乙醇氧化羰基化工业化进程具有非常重要的研究价值。

2.2 乙醇/CO₂直接羰基化制甲酸乙酯

将CO₂转化为高附加值化学品,降低CO₂排放的同时变废为宝,是实现我国双碳目标的重要途径。与CO相比,CO₂无毒且不存在爆炸风险,是更理想的羰基源。但CO₂为典型的线性分子,化学结构高度稳定($\Delta G_f^0 = -394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, C=O解离能750 kJ mol⁻¹)^[20,21],CO₂中碳原子处于最高的氧化状态,同时其动力学惰性,极不活泼,将其活化转化需要较高的能量输入,如高温。但是高温下,除O-H键外,乙醇 α -C-H、C-C、C-O键易活化形成乙醛甚至是CO、甲烷等副产物。此外,活化的二氧化碳还须与乙氧基及时偶联,否则极易发生自身转化。因此,以CO₂为羰基源的乙醇直接羰基化更具挑战性。

光催化活化CO₂由于反应条件温和、绿色清洁等优点,已成为CO₂转化利用的潜在技术之一^[22-24]。基于此,何静教授课题组^[25]提出了光热协同催化的研究思路,并设计了SrTiCuO_{3-x}负载Cu₂O催化剂体系(Cu₂O-SrTiCuO_{3-x}),采用原位溶出氧化亚铜策略制备了表面氧空位、界面Cu^I-O-Ti^{III}位点发达的Cu₂O-SrTiCuO_{3-x}。SrTiCuO_{3-x}表面氧空位热催化离解活化乙醇O-H键形成活性*OC₂H₅和活性*H,在光照和活性*H共同作用

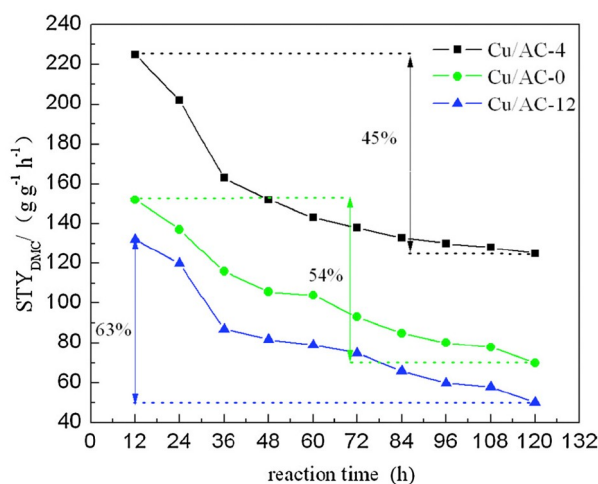


图4 (网络版彩图) Cu/AC催化甲醇氧化羰基化长期稳定性^[7]

Figure 4 (Color online) The long-term catalytic performance of Cu/AC in oxidative carbonylation of methanol [7].

下,Cu₂O-SrTiCuO_{3-x}界面Cu^I-O-Ti^{III}位点活化CO₂为活性*CO,与热催化形成的*OC₂H₅偶联形成甲酸乙酯(图5)。在光热协同作用下,在气固相反应过程中获得了高达320 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的甲酸乙酯形成速率,O-H键选择性高达86%。进一步用同位素标记实验验证了乙醇-CO₂制备甲酸乙酯过程为直接羰基化过程,而不是酯化过程。

3 乙醇 α -C-H键活化构建C-C键制备 α -羟乙基官能化化合物

α -羟乙基官能团^[26-29]是重要的药物活性基团及药物功能修饰基团,如抗癌药吉马替康、蝶呤,抗炎药吲哚美辛、姜油酮,抗高血压拉贝洛尔,抗精神病药思瑞康等。乙醇分子经 α -C-H键活化直接构筑 α -羟乙基官能团原子利用率高,是绿色化工发展的必然需求,具有重要的基础研究意义和实用价值。

目前,醇分子 α -C-H键活化构建 α -羟乙基官能团是典型的自由基反应,其关键在于形成 α -羟乙基自由基($\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) (图6)。但乙醇 α -C-H键活化制备 α -羟乙基官能化化合物面临以下挑战:(1)形成的自由基很活泼,易发生自由基转移至形成乙氧基自由基,进而形成乙醛、乙酸乙酯、乙缩醛等副产物;(2)形成的 α -羟乙基官能化化合物易进一步发生自旋中心迁移脱除羟

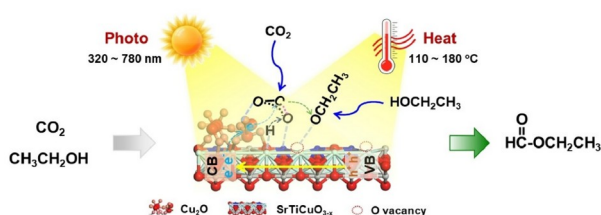


图5 (网络版彩图) 光热协同 Cu_2O - SrTiCuO_{3-x} 催化乙醇- CO_2 羰基化^[25]

Figure 5 (Color online) Photo-thermal cooperation for ethanol carbonylation with CO_2 on Cu_2O - SrTiCuO_{3-x} [25].

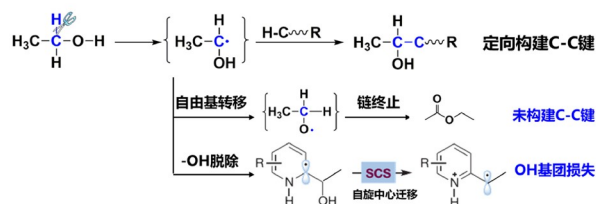


图6 (网络版彩图) 乙醇 α -C-H键活化制备 α -羟乙基官能化合物难点分析

Figure 6 (Color online) Difficulty analysis in activation of α -C-H bond in ethanol toward α -hydroxyethylation synthesis.

基,造成羟基损失,降低目标产物附加值。

$\text{Rh}^{[30]}$ 、 $\text{Ru}^{[31]}$ 、 $\text{Pd}^{[32]}$ 和 $\text{FeCl}_3^{[33]}$ 过渡金属配合物不仅可以吸附活化乙醇分子,且在过渡金属离子氧化还原作用下产生 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 自由基(图7),形成的自由基进一步与烯烃等反应物分子碰撞加成,最后得到目标产物。如Lewis酸($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$)与 Rh 配合物($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$)^[30]协同催化乙醇 α -C-H键,在苯乙烯中引入 α -羟乙基官能团。Lewis酸与乙醇分子中氧配位保护醇羟基,可以有效抑制自由基转移。但是仅仅依赖过渡金属离子自身氧化还原能力活化乙醇 α -C-H键形成 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 自由基效率还有待进一步提高。

有机过氧化物分解是一种高效产生自由基的方式,近年来,已广泛应用于提升 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 自由基效率,以实现乙醇 α -C-H键高效活化制备 α -羟乙基官能团化合物中^[34-36]。例如,在 PdCl_2 -1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦体系中,加入3.5当量过氧化二异丙苯,120 $^\circ\text{C}$,反应16 h,即可获得76%的 α -羟乙基官能团化异喹啉收率^[34]。

虽然添加有机过氧化物能显著提升乙醇 α -C-H键活化效率,但有机过氧化物化学活性太高,存在巨大安全隐患,限制了其进一步应用。

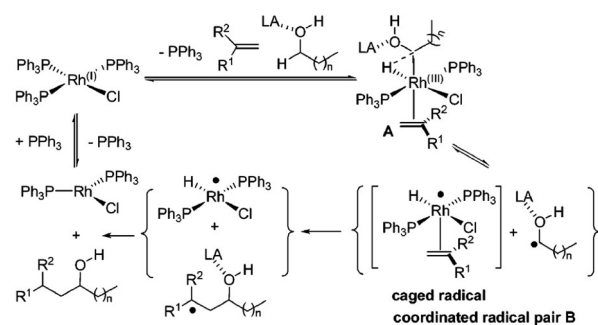


图7 L酸协同Rh活化乙醇 α -C-H键^[30]

Figure 7 Synergy between L acid and Rh in activation of α -C-H bond in ethanol [30].

近年来,光催化氧化作为一种条件温和、安全、绿色的方法,已经广泛应用于氧化乙醇 α -C-H键形成 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ^[37-47]。光照下,光催化剂表面光生空穴氧化乙醇 α -C-H键形成 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 自由基,进而与异喹啉、喹啉酮等含氮杂环化合物形成 α -羟乙基官能化的含氮杂环化合物,甚至 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 自由基自身碰撞形成高附加值的2,3-丁二醇。

$\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 易发生自由基转移至形成乙氧基自由基,而降低 α -C-H键定点活化选择性。为有效抑制 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 自由基转移,近年来,研究者发展了氢键保护醇羟基策略,提升乙醇 α -C-H键定点活化的一种有效方式,如在反应体系中直接加入氢键供体四丁基磷酸氢铵^[37]或者在催化剂表面构筑氢键环境^[47]。何静教授课题组^[48]创新性提出利用乙醇分子O-H键与催化剂表面N原子原位形成氢键保护醇O-H键的策略(图8),并构筑了石墨相氮化碳负载单原子Fe催化剂(Fe@GCN),精准调控了Fe与三个七嗪环空腔的配位结构。其中 $\text{Fe}(\text{II})$ - N_4 -2-heptazine与空腔内另外一个七嗪环N原子可有效形成氢键保护乙醇O-H键的协同吸附活化模式,在自由基引发剂介导的乙醇 α -C-H键活化中,可定点生成并稳定 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 。该策略具有普适性,适用于多种含氮杂环化合物与 C_2 - C_5 脂肪醇的羟烷基化反应,获得了高达49%~98%的羟烷基含氮杂环产率。

4 乙醇O-H/ α -C-H键同时活化

乙醇 α -C-H和O-H键同时活化可制备乙醛或经乙醛制备正丁醇、丁二烯等高附加值化学品,对于乙醇

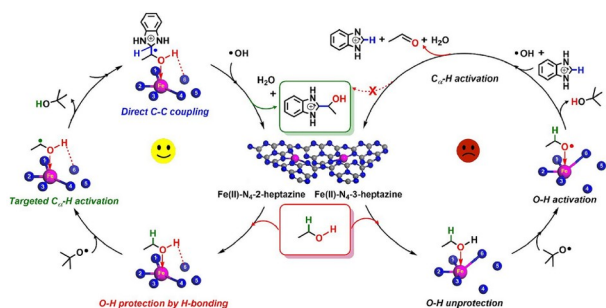


图 8 (网络版彩图) 氢键保护策略定点活化乙醇 α -C-H键^[48]
Figure 8 (Color online) Specific activation of α -C-H bond in ethanol via hydrogen-bond protection strategy [48].

高值化转化具有非常重要的研究价值。本节主要讨论乙醇脱氢制乙醛，乙醇经乙醛构建C-C键制备 C_4+ 醇、1,3-丁二烯，以及构建C-N键制备胺类化合物的研究进展。

4.1 乙醇O-H/ α -C-H键同时活化制乙醛

乙醛是一种非常重要的化学品，年产能超过100万吨，是制备吡啶、巴豆醛、乙缩醛、乙酸乙酯等重要化工产品的关键原料^[49]，同时也是乙醇制备丙烯、1,3-丁二烯、正丁醇、异丁烯等化合物的关键中间体^[50-55]，在工业中占有非常重要的地位。目前，乙醛工业制备方法主要有乙烯氧化法^[56,57]和乙醇脱氢法^[58,59]。其中，乙醇脱氢包含乙醇氧化脱氢和乙醇直接脱氢。与乙醇氧化脱氢相比，直接脱氢无需氧化剂，可有效降低副产物的形成，同时副产未来绿色能源载体氢气，是乙醛制备最为理想的制备方法。同时考虑形成的乙醛后续进一步转化形成 C_4+ 醇、含氮化合物等需要氢转移过程。因此，本小节只针对乙醇直接脱氢展开讨论。

乙醇直接脱氢制乙醛反应过程热力学不利^[60]，需要在较高的温度下才能实现乙醇高活性脱氢，然而高温条件引起乙醇在酸性位点上脱水形成乙烯或乙醚副产物(图9)^[58,59]。此外，形成的乙醛分子易与乙醇在酸性位点进一步反应形成乙酸乙酯或乙缩醛(图9)^[58,59]。因此，乙醇经O-H/ α -C-H键同时活化、高选择性定向制备乙醛存在巨大挑战。

Cu催化剂成本低，可以有效断裂乙醇 α -C-H键，是乙醇直接脱氢反应应用最广的催化剂^[61-75]。研究表明，提升Cu配位不饱和活性位点^[63]或者调控Cu电子结构 Cu^+ 和 Cu^0 协同催化^[69-71]有利于提升乙醇脱氢活性。且

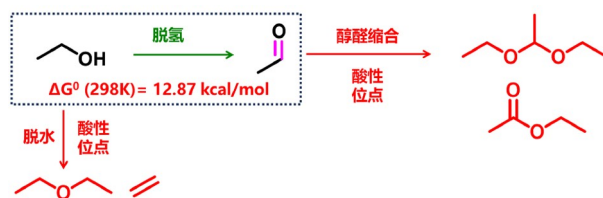


图 9 (网络版彩图) 乙醇直接脱氢反应网络
Figure 9 (Color online) Reaction pathway for ethanol direct dehydrogenation.

Cu^+ 和 Cu^0 协同催化乙醇脱氢的同时， Cu^+ 位点断裂乙氧基中的 α -C-H键形成的氢原子可以快速转移到 Cu^0 位点上，有效抑制了 Cu^+ 还原，从而提升催化剂稳定性(图10)。

为避免在酸中心上的乙醇脱水、乙醛和乙醇缩合副反应的发生，乙醇脱氢制乙醛催化剂往往选用中性的 SiO_2 ^[61,62,64,65]或表面惰性的碳材料^[66-68,74,75]为载体。然而Cu塔曼温度较低，在乙醇脱氢反应过程中极易发生聚集失活。研究发现，添加碱金属氧化物^[76]有助于提升Cu催化剂的稳定性，但是会导致副反应，降低乙醛选择性。Cu合金化^[77-81]不仅可以降低乙醇断裂 α -C-H键反应能垒提高乙醇脱氢活性，还可以有效抑制Cu聚集，提升Cu催化剂稳定性。在催化剂构筑缺陷位点锚定Cu也是一种提升催化剂稳定性的有效方式^[82]。

除Cu外，Au^[83-86]、Ag^[87]、Pd^[88,89]金属催化剂也广泛用于乙醇脱氢反应中。虽然通过调控分散结构获得良好的乙醇脱氢活性和选择性，但是催化机理尚待进一步研究。

近年来研究发现，一些氧化物如氧化铈^[90-93]也在乙醇直接催化脱氢制乙醛过程中表现出了良好的选择性，但活性，尤其是低温条件下的活性尚有进一步提高的空间。

4.2 乙醇O-H/ α -C-H键同时活化定向制备 C_4+ 醇

与燃料乙醇相比， C_4+ 醇具有更高的能量密度和十六烷值、较低的水溶性和饱和蒸气压，对发动机腐蚀性更低，是未来非常有前景的生物燃料^[94]。此外， C_4+ 醇还是非常重要的化工原料^[95]，广泛应用于增塑剂、润滑剂、表面活性剂等领域。目前， C_4+ 醇的工业生产方法主要为烯烃氢甲酰化法，高度依赖于非可再生化石资源。因此亟待发展可再生资源为原料的 C_4+ 醇制备技术，以缓解对化石资源的依赖。

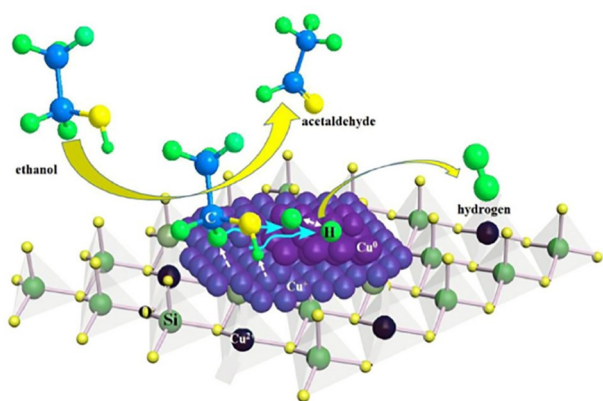


图 10 (网络版彩图) Cu^+ 和 Cu^0 协同催化乙醇脱氢制乙醛^[65]
Figure 10 (Color online) Cu^+ - Cu^0 cooperative catalyzed ethanol dehydrogenation to acetaldehyde^[65].

乙醇定向制备 C_{4+} 醇为 C_{4+} 醇的制备提供了一条绿色、可持续的反应途径, 具有广阔的工业应用前景^[96-99]: 首先, 乙醇脱氢形成乙醛, 两分子乙醛Aldol缩合得到巴豆醛, 巴豆醛经氢转移加氢制备正丁醇, 正丁醇和乙醇再进一步反应形成己醇、辛醇等更高碳醇(图11). 与此同时, 乙醇脱氢面临着脱水副反应的竞争, 乙醛Aldol缩合面临乙醛与乙醇缩合竞争, 巴豆醛氢转移加氢面临氢转移脱水形成丁二烯的竞争, 乙醇高选择性制备 C_{4+} 醇极具挑战.

乙醇定向制备 C_{4+} 醇需要催化剂同时具备乙醇脱氢活性中心如金属中心或碱中心, Aldol缩合活性中心如酸碱中心和氢转移活性中心, 而乙醇脱氢、Aldol缩合和氢转移活性中心间高效协同催化是乙醇高选择性制备 C_{4+} 醇的关键. 目前, 乙醇制备 C_{4+} 醇催化剂主要有液体碱协助的金属配合物均相催化剂、固体碱催化剂、酸碱双功能催化剂和负载型金属催化剂. 虽然, 在均相催化剂^[97,99]上可以获得>90%的 C_{4+} 醇选择性, 但与多相催化剂相比, 分离成本高, 间歇生产, 不利于工业化生产. 因此, 本小节仅综述在连续操作的固定床反应器中的多相催化研究进展.

固体碱催化剂主要是碱土金属氧化物^[100]和碱性分子筛催化剂^[101,102]. 虽然通过调控催化剂表面碱量和碱强度可以在一定程度上提升乙醇转化率和 C_{4+} 醇选择性, 但单一碱中心催化Aldol缩合能力严重不足, 产物易停留在乙醛, 影响进一步提升 C_{4+} 醇选择性.

研究发现, 酸碱协同催化能显著提升乙醛缩合能力, 从而提升乙醇制备 C_{4+} 醇的反应性能^[103,104]. 如在

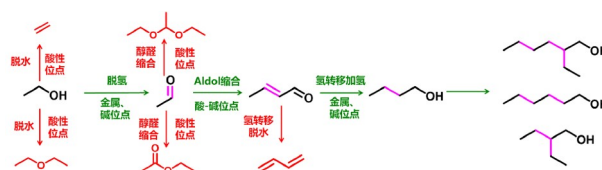


图 11 (网络版彩图) 乙醇制 C_{4+} 醇反应网络
Figure 11 (Color online) Reaction pathway for ethanol conversion to C_{4+} alcohols.

MgO 中引入L酸中心Al离子能显著提升乙醇制备 C_{4+} 醇的反应活性和选择性, 其中酸性位点和碱性位点的协同作用是乙醛Aldol缩合的关键^[104]. 羟基磷灰石(HAP)表面具有原子尺度相邻的酸碱位点, 已经被广泛应用于乙醇制备 C_{4+} 醇反应中^[105-112], 最高获得了45.7%的乙醇转化率和94.3%的 C_{4+} 醇选择性. 进一步利用原位红外光谱表征技术揭示了HAP催化乙醇制备 C_{4+} 醇的反应机理^[105]: 首先, HAP表面 Ca-O-Ca 碱中心断裂活化乙醇 O-H 键形成乙氧基, 然后进一步断裂乙氧基中间体的 $\alpha\text{-C-H}$ 键生成乙醛, 之后两分子乙醛吸附在羟基磷灰石表面相邻的酸碱中心 $\text{CaO}/\text{PO}_4^{3-}$ 发生羟醛缩合反应和脱水反应得到巴豆醛, 最后巴豆醛氢转移加氢形成正丁醇. 虽然提升酸中心能促进乙醛Aldol缩合能力, 但酸性提升还可能引起乙醇脱水副反应形成乙烯或乙醚, 甚至是乙醛与乙醇反应形成乙缩醛或乙酸乙酯副产物, 而降低定向产物 C_{4+} 醇的选择性.

金属催化剂可以有效降低 $\alpha\text{-C-H}$ 键活化能垒, 促进乙醇脱氢活性, 进而提升 C_{4+} 醇形成效率. 近年来, 负载型 Ni ^[113]、 Cu ^[114-119]、 Pd ^[120,121]、 Co ^[122]、 Ag ^[123,124]、 Ru ^[125]等催化剂在乙醇制备 C_{4+} 醇反应中受到了广泛关注. 何静教授课题组^[123]提出了金属-固体酸-碱多中心接力催化概念, 利用水滑石层板晶格诱导 Ag^+ , 经原位拓扑转变制备了酸碱性可调的 $\text{Ag}/\text{MgAl-LDO}$ (LDO, 层状双金属氧化物(layered double oxides))催化剂, 载体碱性位点协同金属 Ag 活性中心促进乙醇 $\alpha\text{-C-H}$ 键的高效活化, 同时金属中心协同促进酸碱位点催化的Aldol缩合过程, 通过调控 Mg/Al 比, 对催化剂酸碱性进行调控, 获得了23%的乙醇转化率和高达77%的正丁醇选择性(图12). 进一步通过调变拓扑转变条件调控了 Ag 活性中心的粒度, 随着 Ag 粒度的减小, Ag-O 界面作用增强, 显著提升正丁醇选择性. 进一步利用水滑石二维层间阴离子可调的结构特点, 将

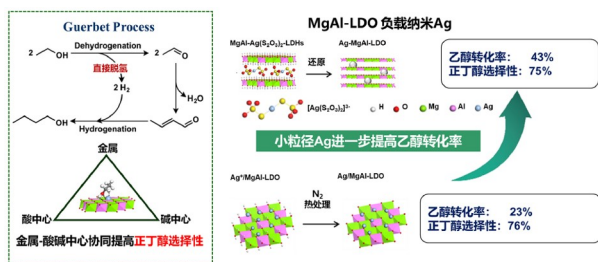


图 12 (网络版彩图) Ag-固体酸-碱协同催化乙醇制C₄₊醇^[123,124]

Figure 12 (Color online) Ag-solid acid-base synergistical catalyzed ethanol coupling to C₄₊ alcohols ^[123,124].

Ag(S₂O₃)₂³⁻配合物阴离子插入水滑石二维层间, 经原位拓扑转变制备得到了具有高密度、粒度为~1.8 nm的均分散负载型Ag-MgAl-LDO催化剂, 获得了44.0%的乙醇转化率和75.6%的正丁醇选择性(图12)^[124].

鉴于Ru配合物催化剂在均相催化乙醇制备C₄₊醇中表现出非常好的C₄₊醇选择性, 何静教授课题组^[125]进一步将原子级分散的Ru引入到金属-固体酸-碱多中心接力催化体系中, 同样利用水滑石表面晶格诱导Ru(OH)₆³⁻, 经原位拓扑转变制备原子级分散的Ru/MgAl-LDO催化剂(图13), 获得了29.6%的乙醇转化率和高达82.6%的C₄₊醇选择性, 且由于单原子Ru与载体间的强相互作用, 700 min反应后Ru依然保持单原子分散状态, 展现出了良好的长期稳定性. 为均相催化体系多相化提供了新认识和新思路.

虽然在负载型金属催化剂上已获得了良好的乙醇脱氢和活性, 但在金属位点引入的同时强化了金属-固体酸协同催化乙醇和乙醛缩合形成乙酸乙酯的能力, 使得C₄₊醇选择性仍有进一步提升的空间.

4.3 乙醇O-H/ α -C-H键同时活化定向制备1,3-丁二烯

1,3-丁二烯是一种重要的聚合单体^[126~128], 广泛应用于合成聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和丁苯橡胶等和合成丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS树脂)、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS树脂)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(SBS树脂)等. 此外, 1,3-丁二烯还是制备己二胺、己二腈等的关键原料. 早在1929年, 苏联科学家Lebedev就实现了乙醇制1,3-丁二烯的工业化, 但随着石油裂解丁二烯的出现, 乙醇路线逐渐被淘汰. 目前, 1,3-丁二烯的

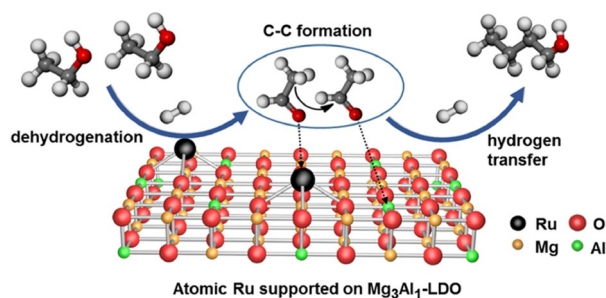


图 13 (网络版彩图) 原子级分散Ru-固体酸-碱协同催化乙醇制C₄₊醇^[125]

Figure 13 (Color online) Atomic dispersed Ru-solid acid-base synergistical catalyzed ethanol coupling to C₄₊ alcohols ^[125].

工业制备方法主要是乙烯副产抽提法和丁烷丁烯脱氢法, 严重依赖于非可再生的化石资源. 近年来, 随着生物乙醇行业的蓬勃发展, 乙醇制1,3-丁二烯路线又开始逐渐引起学术界和工业界的广泛兴趣.

乙醇制1,3-丁二烯分为一步法和两步法两种路径^[50,129~131]: 一步法以乙醇为原料, 两步法以乙醇和乙醛为原料. 乙醇一步法制1,3-丁二烯遵循Lebedev反应路径(图14): 乙醇先脱氢形成乙醛, 乙醛Aldol缩合得到巴豆醛, 巴豆醛与乙醇脱氢形成的氢物种作用形成巴豆醇, 巴豆醇再脱水制备1,3-丁二烯. 同时, 乙醇还可能发生脱水反应, 形成乙烯或乙醚副产物, 形成的乙醛与乙醇反应生成乙酸乙酯或乙缩醛副产物; 巴豆醛经氢转移直接正丁醇. 因此, 乙醇高选择性制备1,3-丁二烯存在巨大挑战.

乙醇制1,3-丁二烯主要围绕同时具备催化脱氢、Aldol缩合和巴豆醇脱水多功能催化剂展开, 主要有MgO-SiO₂基催化剂^[132~139]、ZrO₂-SiO₂基催化剂^[140~144]和新型分子筛催化剂^[145~147]等. 研究表明, 弱碱中心促进乙醇脱氢, 强碱中心催化Aldol缩合和氢转移反应, 而强酸中心催化乙醛Aldol缩合及巴豆醇脱水反应, 弱酸中心致使乙醇脱水副反应发生. MgO-SiO₂催化剂的酸碱强度和分布取决于MgO和SiO₂间的相互作用, 是影响1,3-丁二烯收率的关键. 同时研究结果表明, 加入活性组分, 如Ga³⁺^[138]、La^[141]、金属Ag^[139,142,143]等, 可以显著提升提升乙醇脱氢性能而抑制乙醇脱水副反应, 从而提升乙醇制1,3-丁二烯反应效率. 同样, 活性组分Ag与载体界面Ag^{δ+}位点是提升1,3-丁二烯反应效率的关键(图15)^[142].

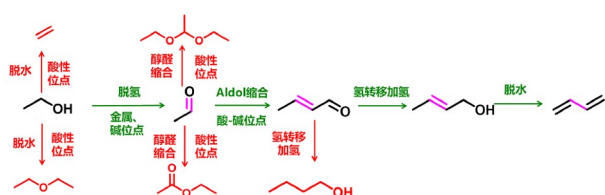


图 14 (网络版彩图) 乙醇制1,3-丁二烯反应网络

Figure 14 (Color online) Reaction pathway for ethanol conversion to 1,3-butadiene.

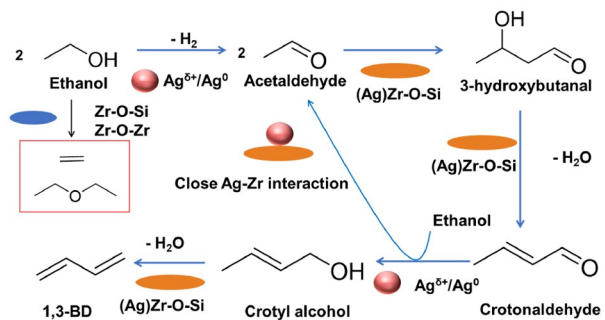


图 15 (网络版彩图) Ag-ZrO₂/SiO₂界面催化乙醇制1,3-丁二烯^[142]

Figure 15 (Color online) Ag-ZrO₂/SiO₂ interface promoted ethanol coupling to 1,3-butadiene^[142].

4.4 乙醇O-H/ α -C-H键同时活化定向制备含氮化合物

N-烷基胺类化合物是一类非常重要的胺类化合物, 广泛应用于合成医药、农药以及染料中间体^[148,149]. 据统计, 在美国食品药品监督管理局所批准的近2000个药物分子中, 有近60%的药物分子为胺类化合物^[150]. 目前胺类化合物常用的制备方法^[151,152]主要有卤代烃胺化法以及醛酮还原胺化法. 胺与醇的催化烷基化是一条环境友好且原子经济的合成*N*-烷基胺类化合物的途径, 并受到了广泛关注.

胺与醇的催化烷基化过程是一个氢转移过程或者借氢过程^[153~156]: 醇分子首先在金属活性中心上发生脱氢反应形成醛, 形成的醛与胺在酸性活性位或碱性活性位作用下进一步反应形成亚胺, 亚胺再与第一步脱的氢反应形成*N*-烷基胺类化合物. 在胺与醇的烷基化反应中, 水是唯一的副产品, 无污染.

自1981年, Grigg^[155]和Watanabe^[156]分别以RhH(PPh₃)₄和RuCl₂(PPh₃)₃为催化剂, 同时报道了醇与胺的借氢胺化反应以来, 无论是均相催化^[157~162]还是多相催化^[163~165]乙醇胺化均取得了巨大进展. 何静教

授课题组^[164]甚至提出了乙醇脱氢, 经乙醛双重交叉缩合及高效氢转移同时构建C-C键和C-N键, 绿色合成1,2,3,4-四氢喹啉及其衍生物的新反应路径, 并基于水滑石材料拓扑转变特性, 利用NiAl-LDHs原位拓扑转变设计了酸碱双功能NiAl复合氧化物负载均匀分散的Ni催化剂, Ni⁰-Ni^{δ+}协同催化乙醇直接脱氢, NiAl-LDO表面酸-碱性中心协同催化双重交叉缩合同时构建C=C和C=N键, 再经高效氢转移形成C-C和C-N键. 以乙醇与2-氨基苄醇反应, 高效制备1,2,3,4-四氢喹啉及其衍生物, 在无外加碱及氢气条件下, 收率可高达97%, 为含氮杂环化合物提供了一条绿色可持续的制备方法. 研究表明, 乙醇脱氢为反应决速步骤, 降低Ni粒径有助于提升催化剂表面Ni^{δ+}/Ni⁰比例, 提升乙醇脱氢活性. 他们进一步控制Ni颗粒表面钝化程度, 调控Ni^{δ+}/Ni⁰比例, 结合乙醇原位红外, 揭示了Ni⁰-Ni^{δ+}协同催化乙醇脱氢过程.

5 总结与展望

随着不可再生化石资源的不断消耗, 发展生物质资源迫在眉睫. 生物乙醇作为目前最成熟的生物质平台分子, 转化为高附加值化学品对于促进生物质产业的快速可持续发展具有非常重要的科学意义和应用前景. 本文综述了近年来乙醇经O-H键、 α -C-H键定点转化和O-H/ α -C-H键同时活化制备酯类化学品、 α -羟乙基官能化化学品、高碳醇、丁二烯、含氮化合物等高附加值精细化学品/能源化学品的研究进展. 尽管已经取得了突破性研究成果, 但与乙醇同系物甲醇分子催化转化相比, 乙醇催化转化方向明显不足且乙醇分子化学键定点活化定向转化催化剂理性设计和作用机制也缺乏更深入的研究, 乙醇催化转化大都停留在实验室研究阶段, 距离实际工业化生产还有很长距离. 为解决这些问题, 还需要从以下6个方面进行更为深入的探索.

(1) 乙醇化学键定点活化定向转化催化剂理性设计. 目前, 乙醇化学键定点活化定向转化催化剂设计开发主要基于研究者过往经验, 是个试错过程, 存在盲目性. 因此, 亟需在已有催化剂基础上, 精准调控催化剂精细结构, 发展先进原位动态表征技术, 探究乙醇O-H键、 α -C-H键, 甚至是 β -C-H键定点吸附活化机制; 进一步利用机器学习与理论计算模拟, 探索针对

乙醇分子特定化学键活化的高效催化剂的特征描述符, 为催化剂设计提供理论指导, 并发展先进催化剂制备技术.

(2) 乙醇定点活化定向转化作用机制探究. 乙醇催化转化虽然已经制备了碳酸二乙酯、发展高时空分辨的原位表征技术, 结合理论模拟计算, 精准识别活性位点、识别反应中间体、确定优势反应历程、明晰化学键活化和演变规律, 确定反应机制, 阐明工况条件下的催化剂结构演变规律, 为高效、高稳定催化剂理性设计提供新思路和新认识.

(3) 进一步拓展乙醇催化转化反应路径及转化方向. 目前乙醇制备 C_{4+} 醇产物主要以正丁醇为主, 如何设计催化剂制备更高碳链醇, 如 C_8 醇甚至是 C_{10} 醇, 突破高碳醇制备面临的“卡脖子”难题, 甚至设计催化剂使乙醛缩合产物停留在3-羟基丁醛, 再进一步加氢制备1,3-丁二醇等, 值得进一步研究; 设计催化剂活化乙醇 β -C-H键, 在保留乙醇羟基的同时, 引入活性官能团, 提升乙醇转化方向, 也是值得研究的方向.

(4) 电催化乙醇定点活化定向转化. 电催化借助电化学反应来加速催化剂与反应物间相互作用, 展现出

较高的能量转换效率和较快的反应速度, 是未来发展的重要方向. 鉴于电催化反应过程良好的电荷可控性, 电催化定点活化乙醇某一特定化学键将具有非常大的优势, 将是未来研究的一个重点方向. 目前, 电催化乙醇转化制备乙醛、乙酸、二氧化碳等文献已有报道, 但是选择性有进一步提升的空间, 亟需进一步发展高选择性催化剂及工艺技术.

(5) 直接利用生物质发酵产生的粗乙醇溶液. 目前乙醇制备高附加值化学品主要以纯乙醇为原料, 难以适用于真实生物质发酵液, 设计抗水或水热稳定性强的催化剂, 探究生物质发酵液杂质对反应的影响规律, 避免生物质发酵液分离提纯工序, 对于实现生物质高值化利用也是未来值得研究的方向.

(6) 推进乙醇催化转化工业化进程. 随化石资源不断消耗, 生物质替代势在必行. 但实现大规模化的工业生产不仅仅是开发高效催化剂, 厘清科学问题, 还须完善技术问题, 优化工艺路线, 建立具有经济、社会和环境效益的工艺过程. 因此, 探索乙醇催化转化工艺路线, 推进乙醇转化工业化进程, 也是未来研究方向之一.

参考文献

- Ren J, Liu YL, Zhao XY, Cao JP. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 45: 4223–4243
- Huang S, Yan B, Wang S, Ma X. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 3079–3116
- Selva M, Caretto A, Noè M, Perosa A. *Org Biomol Chem*, 2014, 12: 4143–4155
- Hansen PL, Wagner JB, Helveg S, Rostrup-Nielsen JR, Clausen BS, Topsøe H. *Science*, 2002, 295: 2053–2055
- Shukla K, Srivastava VC. *RSC Adv*, 2016, 6: 32624–32645
- Li Z, Xie K, Slade RCT. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 205: 85–92
- Zhang G, Li Z, Zheng H, Fu T, Ju Y, Wang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 95–105
- Han MS, Lee BG, Suh I, Kim HS, Ahn BS, Hong SI. *J Mol Catal A-Chem*, 2001, 170: 225–234
- Roh NS, Dunn BC, Eyring EM, Pugmire RJ, Meuzelaar HLC. *Fuel Processing Tech*, 2003, 83: 27–38
- Punnoose A, Seehra MS, Dunn BC, Eyring EM. *Energy Fuels*, 2002, 16: 182–188
- Zhang P, Ma X. *Chem Eng J*, 2010, 163: 93–97
- Zhang P, Zhang Z, Wang S, Ma X. *Catal Commun*, 2007, 8: 21–26
- Yang P, Cao Y, Hu JC, Dai WL, Fan KN. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 241: 363–373
- Zhang P, Wang S, Chen S, Zhang Z, Ma X. *Chem Eng J*, 2008, 143: 220–224
- Zhang Z, Ma X, Zhang J, He F, Wang S. *J Mol Catal A-Chem*, 2005, 227: 141–146
- Zhang Z, Ma X, Zhang P, Li Y, Wang S. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 266: 202–206
- Zhang J, Zhang Y, Zhao J, An Z, Zhu Y, Shu X, Song H, Xiang X, Ma X, He J. *J Catal*, 2020, 386: 81–93
- Peng L, Ren X, Zhao J, Ren J. *Appl Surf Sci*, 2025, 679: 161234
- Wang H, Xiang Y, Guo M, Su J, Wang G, Cui W, Deng Z. *Energy Fuels*, 2020, 34: 8697–8706
- Sakakura T, Choi JC, Yasuda H. *Chem Rev*, 2007, 107: 2365–2387

- 21 Das S, Pérez-Ramírez J, Gong J, Dewangan N, Hidajat K, Gates BC, Kawi S. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 2937–3004
- 22 Fang S, Rahaman M, Bharti J, Reisner E, Robert M, Ozin GA, Hu YH. *Nat Rev Methods Primers*, 2023, 3: 61
- 23 White JL, Baruch MF, Pander Iii JE, Hu Y, Fortmeyer IC, Park JE, Zhang T, Liao K, Gu J, Yan Y, Shaw TW, Abelev E, Bocarsly AB. *Chem Rev*, 2015, 115: 12888–12935
- 24 Kim W, McClure BA, Edri E, Frei H. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3221–3243
- 25 Zhang J, Shang C, An Z, Zhu Y, Song H, Chai Z, Shu X, Zheng L, He J. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202312068
- 26 Dallavalle S, Delsoldato T, Ferrari A, Merlini L, Penco S, Carenini N, Perego P, De Cesare M, Pratesi G, Zunino F. *J Med Chem*, 2000, 43: 3963–3969
- 27 Xie ZF, Ootsu K, Akimoto H. *Bioorg Med Chem Lett*, 1995, 5: 2189–2194
- 28 Giannini G, Marzi M, Cabri W, Marastoni E, Battistuzzi G, Vesci L, Pisano C, Beretta GL, Cesare MD, Zunino F. *Bioorg Med Chem Lett*, 2008, 18: 2910–2915
- 29 Zhongli C, Yongke H, Jilan W. *Radiat Phys Chem*, 1996, 47: 213–215
- 30 Shi L, Tu YQ, Wang M, Zhang FM, Fan CA, Zhao YM, Xia WJ. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10836–10837
- 31 Zhang SY, Tu YQ, Fan CA, Jiang YJ, Shi L, Cao K, Zhang E. *Chem Eur J*, 2008, 14: 10201–10205
- 32 Jiang YJ, Tu YQ, Zhang E, Zhang SY, Cao K, Shi L. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 552–556
- 33 Zhang SY, Tu YQ, Fan CA, Zhang FM, Shi L. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8761–8765
- 34 Correia CA, Yang L, Li CJ. *Org Lett*, 2011, 13: 4581–4583
- 35 He T, Yu L, Zhang L, Wang L, Wang M. *Org Lett*, 2011, 13: 5016–5019
- 36 Neubert TD, Schmidt Y, Conroy E, Stamos D. *Org Lett*, 2015, 17: 2362–2365
- 37 Jeffrey JL, Terrett JA, MacMillan DWC. *Science*, 2015, 349: 1532–1536
- 38 Proctor RSJ, Phipps RJ. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 13666–13699
- 39 Vijeta A, Reisner E. *Chem Commun*, 2019, 55: 14007–14010
- 40 Wang L, Chen Z, Fan G, Liu X, Liu P. *J Org Chem*, 2022, 87: 14580–14587
- 41 Colgan AC, Proctor RSJ, Gibson DC, Chuentragool P, Lahdenperä ASK, Ermanis K, Phipps RJ. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202200266
- 42 Gao Z, Luo N, Huang Z, Taylor SH, Wang F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 6188–6202
- 43 Lu H, Zhao J, Li L, Gong L, Zheng J, Zhang L, Wang Z, Zhang J, Zhu Z. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3384–3388
- 44 Yang P, Zhao J, Cao B, Li L, Wang Z, Tian X, Jia S, Zhu Z. *ChemCatChem*, 2015, 7: 2384–2390
- 45 Zhang H, Xie S, Hu J, Wu X, Zhang Q, Cheng J, Wang Y. *Chem Commun*, 2020, 56: 1776–1779
- 46 Li N, Yan W, Yang P, Zhang H, Wang Z, Zheng J, Jia S, Zhu Z. *Green Chem*, 2016, 18: 6029–6034
- 47 Gao Z, Mu J, Zhang J, Huang Z, Lin X, Luo N, Wang F. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 18986–18994
- 48 Yuan B, Wang H, Song B, An Z, Zhang J, Zhu Y, Shu X, Song H, Xiang X, Zheng L, Lei M, He J. *J Catal*, 2024, 433: 115505
- 49 Takei T, Iguchi N, Haruta M. *Catal Surv Asia*, 2011, 15: 80–88
- 50 Makshina EV, Dusselier M, Janssens W, Degreé J, Jacobs PA, Sels BF. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7917–7953
- 51 Li X, Pang J, Wang C, Li L, Pan XL, Zheng M, Zhang T. *Green Chem*, 2020, 22: 2852–2861
- 52 Moore CM, Staples O, Jenkins RW, Brooks TJ, Semelsberger TA, Sutton AD. *Green Chem*, 2017, 19: 169–174
- 53 Ding J, Huang L, Ji G, Zeng Y, Chen Z, Eddings EG, Fan M, Zhong Q, Kung HH. *ACS Catal*, 2021, 11: 5347–5357
- 54 Sun J, Baylon RAL, Liu C, Mei D, Martin KJ, Venkitasubramanian P, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 507–517
- 55 Yamamoto T, Kurimoto A, Sato R, Katada S, Mine H, Tanimura N, Kamata R. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 2047–2056
- 56 Stirling A, Nair NN, Lledós A, Ujaque G. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 4940–4952
- 57 Keith JA, Henry PM. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9038–9049
- 58 Pang J, Yin M, Wu P, Li X, Li H, Zheng M, Zhang T. *Green Chem*, 2021, 23: 7902–7916
- 59 Huang Y, Wang B, Yuan H, Sun Y, Yang D, Cui X, Shi F. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 1652–1664
- 60 Chakraborty S, Piszal PE, Hayes CE, Baker RT, Jones WD. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 14264–14267
- 61 Chang FW, Kuo WY, Lee KC. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 246: 253–264
- 62 Chang FW, Yang HC, Roselin LS, Kuo WY. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 304: 30–39
- 63 He X, Wang Y, Zhang X, Dong M, Wang G, Zhang B, Niu Y, Yao S, He X, Liu H. *ACS Catal*, 2019, 9: 2213–2221

- 64 Zhang H, Tan HR, Jaenicke S, Chuah GK. *J Catal*, 2020, 389: 19–28
- 65 Pang J, Zheng M, Wang C, Yang X, Liu H, Liu X, Sun J, Wang Y, Zhang T. *ACS Catal*, 2020, 10: 13624–13629
- 66 Wang QN, Shi L, Lu AH. *ChemCatChem*, 2015, 7: 2846–2852
- 67 Morales MV, Asedegbega-Nieto E, Bachiller-Baeza B, Guerrero-Ruiz A. *Carbon*, 2016, 102: 426–436
- 68 Pulikkal Thumbayil R, Christensen DB, Mielby J, Kegnæs S. *ChemCatChem*, 2020, 12: 5644–5655
- 69 Tang F, Li WC, Wang D, Lu AH. *J Phys Chem C*, 2023, 127: 11014–11025
- 70 Li X, Pang J, Zhao Y, Wu P, Yu W, Yan P, Su Y, Zheng M. *Chin J Catal*, 2023, 49: 91–101
- 71 Guo J, Pang J, Yin M, Feng L, Liu S, Wu P, Zheng M. *ChemCatChem*, 2024, 16: e202400269
- 72 Lin L, Cao P, Pang J, Wang Z, Jiang Q, Su Y, Chen R, Wu Z, Zheng M, Luo W. *J Catal*, 2022, 413: 565–574
- 73 Cheng SQ, Weng XF, Wang QN, Zhou BC, Li WC, Li MR, He L, Wang DQ, Lu AH. *Chin J Catal*, 2022, 43: 1092–1100
- 74 Wang QN, Shi L, Li W, Li WC, Si R, Schüth F, Lu AH. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 472–479
- 75 Li MY, Lu WD, He L, Schüth F, Lu AH. *ChemCatChem*, 2019, 11: 481–487
- 76 Tu YJ, Chen YW. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 5889–5893
- 77 Shan J, Janvelyan N, Li H, Liu J, Egle TM, Ye J, Biener MM, Biener J, Friend CM, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 205: 541–550
- 78 Shan J, Liu J, Li M, Lustig S, Lee S, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 226: 534–543
- 79 Amokrane S, Boualouache A, Simon P, Capron M, Otmanine G, Allam D, Hocine S. *Catal Lett*, 2021, 151: 2864–2883
- 80 Janvelyan N, van Spronsen MA, Wu CH, Qi Z, Montemore MM, Shan J, Zakharov DN, Xu F, Boscoboinik JA, Salmeron MB, Stach EA, Flytzani-Stephanopoulos M, Biener J, Friend CM. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 5207–5217
- 81 Conesa JM, Morales MV, López-Olmos C, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 576: 54–64
- 82 Yu D, Dai W, Wu G, Guan N, Li L. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1375–1384
- 83 Guan Y, Hensen EJM. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 361: 49–56
- 84 He R, Men Y, Liu J, Wang J, An W, Huang X, Song W, Liu J, Dai S. *ChemCatChem*, 2018, 10: 3969–3973
- 85 Wang C, Garbarino G, Allard LF, Wilson F, Busca G, Flytzani-Stephanopoulos M. *ACS Catal*, 2016, 6: 210–218
- 86 Yang J, Zheng J, Dun C, Falling LJ, Zheng Q, Chen JH, Zhang M, Jaegers NR, Asokan C, Guo J, Salmeron M, Prendergast D, Urban JJ, Somorjai GA, Guo Y, Su J. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: 202408894
- 87 Kim C, Suh BL, Yun H, Kim J, Lee H. *ACS Catal*, 2017, 7: 2294–2302
- 88 Ouyang M, Cao S, Yang S, Li M, Flytzani-Stephanopoulos M. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 2648–2656
- 89 Autthanit C, Khaochartchai C, Praserttham P, Jongsomjit B. *Catal Commun*, 2021, 148: 106169
- 90 Gao K, Mielby J, Kegnæs S. *Catal Today*, 2022, 405–406: 144–151
- 91 Ohira M, Liu H, He D, Hirata Y, Sano M, Suzuki T, Miyake T. *J Jpn Petrol Inst*, 2018, 61: 205–212
- 92 Raynes SJ, Taylor RA. *Sustain Energy Fuels*, 2021, 5: 2136–2148
- 93 Qi L, Zhang Y, Conrad MA, Russell CK, Miller J, Bell AT. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 14674–14687
- 94 Konjević L, Racar M, Ilinčić P, Faraguna F. *Energy*, 2023, 262: 125430
- 95 Mascal M. *Biofuels Bioprod Bioref*, 2012, 6: 483–493
- 96 Kozłowski JT, Davis RJ. *ACS Catal*, 2013, 3: 1588–1600
- 97 Aitchison H, Wingad RL, Wass DF. *ACS Catal*, 2016, 6: 7125–7132
- 98 Eagan NM, Kumbhalkar MD, Buchanan JS, Dumesic JA, Huber GW. *Nat Rev Chem*, 2019, 3: 223–249
- 99 Wu X, Fang G, Tong Y, Jiang D, Liang Z, Leng W, Liu L, Tu P, Wang H, Ni J, Li X. *ChemSusChem*, 2018, 11: 71–85
- 100 Ndou A, Plint N, Coville NJ. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 251: 337–345
- 101 Yang C, Meng ZY. *J Catal*, 1993, 142: 37–44
- 102 Yotkkham N, Choojun K, Promchana P, Fan X, Sooknoi T. *Appl Catal A-Gen*, 2022, 632: 118502
- 103 Carvalho DL, de Avillez RR, Rodrigues MT, Borges LEP, Appel LG. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 415–416: 96–100
- 104 León M, Díaz E, Ordóñez S. *Catal Today*, 2011, 164: 436–442
- 105 Ho CR, Shylesh S, Bell AT. *ACS Catal*, 2016, 6: 939–948
- 106 Kiani D, Baltrusaitis J. *Chem Catal*, 2021, 1: 782–801

- 107 Tsuchida T, Sakuma S, Takeguchi T, Ueda W. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 8634–8642
- 108 Tsuchida T, Kubo J, Yoshioka T, Sakuma S, Takeguchi T, Ueda W. *J Catal*, 2008, 259: 183–189
- 109 Silvester L, Lamonier JF, Lamonier C, Capron M, Vannier RN, Mamede AS, Dumeignil F. *ChemCatChem*, 2017, 9: 2250–2261
- 110 Ogo S, Onda A, Yanagisawa K. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 402: 188–195
- 111 Ogo S, Onda A, Iwasa Y, Hara K, Fukuoka A, Yanagisawa K. *J Catal*, 2012, 296: 24–30
- 112 Wang QN, Zhou BC, Weng XF, Lv SP, Schüth F, Lu AH. *Chem Commun*, 2019, 55: 10420–10423
- 113 Pang J, Zheng M, He L, Li L, Pan X, Wang A, Wang X, Zhang T. *J Catal*, 2016, 344: 184–193
- 114 Jiang D, Wu X, Mao J, Ni J, Li X. *Chem Commun*, 2016, 52: 13749–13752
- 115 Tong Y, Zhou J, He Y, Tu P, Xue B, Cheng Y, Cen J, Zheng Y, Ni J, Li X. *ChemistrySelect*, 2020, 5: 7714–7719
- 116 Zhou BC, Li WC, Lv WL, Xiang SY, Gao XQ, Lu AH. *ACS Catal*, 2022, 12: 12045–12054
- 117 Lopez-Olmos C, Morales MV, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 16626–16636
- 118 Yuan L, Zhang M, Fan G, Li F. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 343: 123488
- 119 He J, Li X, Kou J, Tao T, Shen X, Jiang D, Lin L, Li X. *Catal Sci Technol*, 2023, 13: 170–177
- 120 Jiang D, Fang G, Tong Y, Wu X, Wang Y, Hong D, Leng W, Liang Z, Tu P, Liu L, Xu K, Ni J, Li X. *ACS Catal*, 2018, 8: 11973–11978
- 121 López-Olmos C, Morales MV, Guerrero-Ruiz A, Ramirez-Barria C, Asedegbega-Nieto E, Rodríguez-Ramos I. *ChemSusChem*, 2018, 11: 3502–3511
- 122 Lv WL, He L, Li WC, Zhou BC, Lv SP, Lu AH. *Green Chem*, 2023, 25: 2653–2662
- 123 Zhang J, Shi K, An Z, Zhu Y, Shu X, Song H, Xiang X, He J. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 3342–3350
- 124 Zhang J, Shi K, Zhu Y, An Z, Wang W, Ma X, Shu X, Song H, Xiang X, He J. *ChemistryOpen*, 2021, 10: 1095–1103
- 125 Yuan B, Zhang J, An Z, Zhu Y, Shu X, Song H, Xiang X, Wang W, Jing Y, Zheng L, He J. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 309: 121271
- 126 Choi SS. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79: 1127–1133
- 127 Kotal M, Bhowmick AK. *Prog Polym Sci*, 2015, 51: 127–187
- 128 Lynch J. *Chemico-Biol Interact*, 2001, 135-136: 147–153
- 129 Pomalaza G, Arango Ponton P, Capron M, Dumeignil F. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 4860–4911
- 130 Bin Samsudin I, Zhang H, Jaenicke S, Chuah GK. *Chem – An Asian J*, 2020, 15: 4199–4214
- 131 Dai J, Zhang H. *Sci China Mater*, 2019, 62: 1642–1654
- 132 Zhang M, Li R, Wu Y, Yu Y. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 2871–2880
- 133 Butera V, Tanabe Y, Shinke Y, Miyazawa T, Fujitani T, Kayanuma M, Choe YK. *Int J Quantum Chem*, 2021, 121: e26494
- 134 Fan D, Dong X, Yu Y, Zhang M. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 25671–25682
- 135 Taifan WE, Baltrusaitis J. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 20894–20906
- 136 Chung SH, Angelici C, Hintertding SOM, Weingarh M, Baldus M, Houben K, Weckhuysen BM, Bruijninx PCA. *ACS Catal*, 2016, 6: 4034–4045
- 137 Chung SH, Li T, Shoinkhorova T, Komaty S, Ramirez A, Mukhambetov I, Abou-Hamad E, Shterk G, Telalovic S, Dikhtiarenko A, Sirks B, Lavrik P, Tang X, Weckhuysen BM, Bruijninx PCA, Gascon J, Ruiz-Martínez J. *Nat Catal*, 2023, 6: 363–376
- 138 Ochoa JV, Malmusi A, Recchi C, Cavani F. *ChemCatChem*, 2017, 9: 2128–2135
- 139 Janssens W, Makshina EV, Vanelderen P, De Clippel F, Houthoofd K, Kerkhofs S, Martens JA, Jacobs PA, Sels BF. *ChemSusChem*, 2015, 8: 994–1008
- 140 Larina OV, Kyriienko PI, Balakin DY, Vorokhta M, Khalakhan I, Nychiporuk YM, Matolín V, Soloviev SO, Orlyk SM. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 3964–3978
- 141 Wang K, Liu N, Ma Q, Kawabata Y, Wang F, Gao W, Zhang B, Guo X, He Y, Yang G, Tsubaki N. *Catal Today*, 2023, 411-412: 113800
- 142 Li H, Pang J, Jaegers NR, Kovarik L, Engelhard M, Savoy AW, Hu J, Sun J, Wang Y. *J Energy Chem*, 2021, 54: 7–15
- 143 Dagle VL, Winkelman AD, Jaegers NR, Saavedra-Lopez J, Hu J, Engelhard MH, Habas SE, Akhade SA, Kovarik L, Glezakou VA, Rousseau R, Wang Y, Dagle RA. *ACS Catal*, 2020, 10: 10602–10613
- 144 Akhade SA, Winkelman A, Lebarbier Dagle V, Kovarik L, Yuk SF, Lee MS, Zhang J, Padmaperuma AB, Dagle RA, Glezakou VA, Wang Y, Rousseau R. *J Catal*, 2020, 386: 30–38
- 145 Kyriienko PI, Larina OV, Soloviev SO, Orlyk SM, Calers C, Dzwigaj S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 2075–2083

- 146 Wang C, Zheng M, Li X, Li X, Zhang T. *Green Chem*, 2019, 21: 1006–1010
- 147 Yan T, Dai W, Wu G, Lang S, Hunger M, Guan N, Li L. *ACS Catal*, 2018, 8: 2760–2773
- 148 Guillena G, Ramón DJ, Yus M. *Chem Rev*, 2010, 110: 1611–1641
- 149 Sorribes I, Cabrero-Antonino JR, Vicent C, Junge K, Beller M. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13580–13587
- 150 Vitaku E, Smith DT, Njardarson JT. *J Med Chem*, 2014, 57: 10257–10274
- 151 Irrgang T, Kempe R. *Chem Rev*, 2020, 120: 9583–9674
- 152 Murugesan K, Senthamarai T, Chandrashekhara VG, Natte K, Kamer PCJ, Beller M, Jagadeesh RV. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 6273–6328
- 153 Corma A, Navas J, Sabater MJ. *Chem Rev*, 2018, 118: 1410–1459
- 154 Cook A, Newman SG. *Chem Rev*, 2024, 124: 6078–6144
- 155 Grigg R, Mitchell TRB, Sutthivaiyakit S, Tongpenyai N. *J Chem Soc Chem Commun*, 1981, 611–612
- 156 Watanabe Y, Tsuji Y, Ohsugi Y. *Tetrahedron Lett*, 1981, 22: 2667–2670
- 157 Li JQ, Andersson PG. *Chem Commun*, 2013, 49: 6131–6133
- 158 Enyong AB, Moasser B. *J Org Chem*, 2014, 79: 7553–7563
- 159 Mastalir M, Tomsu G, Pittenauer E, Allmaier G, Kirchner K. *Org Lett*, 2016, 18: 3462–3465
- 160 Homborg L, Roller A, Hultsch KC. *Org Lett*, 2019, 21: 3142–3147
- 161 Huang M, Li Y, Li Y, Liu J, Shu S, Liu Y, Ke Z. *Chem Commun*, 2019, 55: 6213–6216
- 162 Afanasenko A, Elangovan S, Stuart MCA, Bonura G, Frusteri F, Barta K. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 5498–5505
- 163 Shimizu K, Imaiida N, Kon K, Hakim Siddiki SMA, Satsuma A. *ACS Catal*, 2013, 3: 998–1005
- 164 Zhang J, An Z, Zhu Y, Shu X, Song H, Jiang Y, Wang W, Xiang X, Xu L, He J. *ACS Catal*, 2019, 9: 11438–11446
- 165 Wei Y, You K, Xu W, Ou X, Zhao F, Chen Z, Yan D, Zhang X, Luo H. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 4947–4954

Catalytic conversion of bioethanol

Jian Zhang^{1,2}, Zhe An^{1,2}, Yanru Zhu^{1,2}, Jing He^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² Quzhou Institute for Innovation in Resource Chemical Engineering, Quzhou 324000, China

*Corresponding author (email: jinghe@263.net.cn, hejing@buct.edu.cn)

Abstract: Bioethanol is an important platform molecule derived from biomass, with a global annual production of about 90 million tons. Ethanol is the most representative and the smallest oxygen-containing compound molecule due to its abundant type of chemical bonds that provide a diverse reaction path for its conversion to value-added chemicals, which has attracted extensive attention in recent years. In this paper, the progress in catalysts for the preparation of value-added chemicals via specific activation of O–H bond, α -C–H bond and the simultaneous activation of O–H bond/ α -C–H bond in ethanol are summarized. Also, the ethanol catalytic conversion in the aspects of catalyst rational design, catalytic mechanism and future industrial scale-up is prospected.

Keywords: biomass, bioethanol, specific activation of chemical bond, targeted conversion, catalyst

doi: [10.1360/SSC-2024-0210](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0210)