



催化(半)纤维素制呋喃平台分子及下游转化

苑少宇¹, 冯云超¹, 李铮^{1,2}, 唐兴^{1,2}, 林鹿^{1,2}, 曾宪海^{1,2*}

1. 厦门大学能源学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361102

2. 福建省生物质清洁高值化技术工程研究中心, 厦门市生物质清洁高值化利用重点实验室, 厦门大学, 厦门 361102

*通讯作者, E-mail: xianhai.zeng@xmu.edu.cn

收稿日期: 2024-09-15; 接受日期: 2024-11-21; 网络版发表日期: 2024-12-17

国家重点研发计划(编号: 2021YFC2101604)和国家自然科学基金(编号: U23A20123)资助项目

摘要 制备和利用生物质基平台分子来代替部分化石资源利用是能源转型和绿色可持续发展的重要手段。由木质纤维生物质的两大组分纤维素及半纤维素制得的呋喃类平台分子可催化转化为多种生物基化学品、燃料和聚合物单体等, 是生物质资源化利用的重要路径, 是化学品、燃料和材料等可再生化和绿色脱碳的重要手段。结合本团队多年积累, 本文综述了将(半)纤维素转化为呋喃平台分子及其下游高值转化利用途径的研究进展, 主要包括从(半)纤维素出发, 通过催化热解、酸催化等手段制备呋喃平台分子; 将呋喃平台分子通过催化氢化/氧化/胺化等手段进一步转化为多种高附加值产物。最后, 探讨了(半)纤维素制备呋喃平台分子及下游转化面临的机遇与挑战。

关键词 (半)纤维素, 呋喃平台分子, 催化, 生物质转化

1 引言

木质生物质高值转化利用, 对降低化石资源的依赖、实现绿色可持续发展和“双碳”目标至关重要。当前, 木质生物质利用途径主要包括燃烧发电供热、热化学(气化/热解等)转化、经糖/呋喃等平台转化利用等。木质生物质经平台分子转化利用是制备可再生高值化学品、液体燃料、聚合物单体及材料等, 具有重要的科学及实际意义^[1-3]。

木质生物质三大组分中纤维素和半纤维素占比约60%~80%, 其高效利用对生物质高值化至关重要。(半)纤维素可经过预处理(脱木素)的方式分离获得^[4-6], 进一步, (半)纤维素乃至木质生物质原料可经热解、水

解、氢解等步骤进行高值转化为呋喃平台分子及下游产物。催化化学及工业催化使传统(半)纤维素资源化能够在较为温和的条件下进行, 并有望高效定向绿色催化转化制备下游产物, 为生物质资源化利用提供更多的可能^[7,8]。因此, 通过催化手段将(半)纤维素经呋喃平台分子转化为高价值的产物具有良好的应用前景。

本文结合团队研究经历与积累, 回顾近年来国内外(半)纤维素通过催化转化为高附加值呋喃平台分子及其下游应用的研究进展。通过催化热解、酸催化以及耦合生物酶催化技术将(半)纤维素转化为主要呋喃平台分子如糠醛(furfural, FF)、5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)和5-氯甲基糠醛(5-(chloro-

引用格式: Yuan S, Feng Y, Li Z, Tang X, Lin L, Zeng X. Preparation of furan platform molecules from (hemi)cellulose and their downstream conversion. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 221–241, doi: 10.1360/SSC-2024-0211

methyl)furfural, CMF)等。其次, 将上述获得的主要呋喃平台分子进一步催化转化, 并总结其后续催化转化的路径, 主要包括但不限于催化氢化、氧化、胺化、醚化等手段来制备具有特定结构的高值下游分子。最后, 分析梳理(半)纤维素经催化转化为呋喃平台分子及其下游转化存在的不足(如催化热解转化效率有待提高、产物选择性差, 酸催化预处理复杂和下游转化中能量利用率低等问题), 并提出相应的解决思路与未来研究方向。

2 (半)纤维素制备呋喃平台分子

纤维素和半纤维素可以通过预处理分离三大组分并除去木质纤维素原料(如木材、林草等农林业废弃物)中木质素成分来获得^[4,9]。纤维素的晶体结构如图1和图2所示, 通过 β -1,4-糖苷键连接、由d-吡喃葡萄糖单元组成的晶体聚合物^[10,11], 可通过一系列的水解/脱水转化为葡萄糖、HMF、CMF、乙酰丙酸等平台分子^[12,13]。半纤维素则主要以戊糖和己糖组成的非均质多糖混合物, 其通过水解可以得到糠醛、乙酰丙酸等平台分子^[14,15]。通过催化热解和酸催化及耦合生物催化转化的手段给(半)纤维素转化为呋喃平台分子对生物物质的高值化利用提供了重要途径图1。

2.1 催化热解

根据分子间/分子内氢键的程度和方向, 纤维素可以形成不同异质体(即纤维素I、II、III、III₂、IV和IV₂)的各种结晶度模式^[16,17]。此外, 这些分子间氢键对纤维素的稳定作用和纤维素内部排列紧密的结构导致纤维素的微晶区比非晶区更耐热, 这表现在热解过程中非晶区会首先被热解, 而具有晶体结构的区域则需要吸收足够的能量、氢键打破后随之热解^[18]。通常, 非晶纤维素的玻璃化转化温度在243~307℃之间, 而晶态纤维素(图2)分解的温度往往高于300℃^[19]。纤维素结构中的化学键在热解过程中会首先被破坏, 导致挥发性物质形成。然后, 挥发性化合物在高温下也可发生额外的二次转化, 进一步生成更复杂的热解产物^[20]。

纤维素经热解转化为呋喃平台分子的途径往往是纤维素II和非晶纤维素的热解形成主要产物FF和HMF, 通常在>300℃的较高温条件下进行^[21,22]。此时纤

Preparation of furan platform molecules from (Hemi-)cellulose

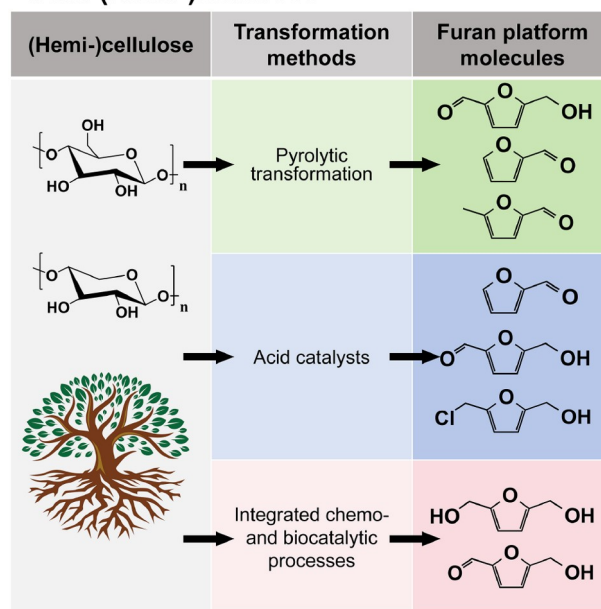


图1 (网络版彩图) (半)纤维素制备呋喃平台分子

Figure 1 (Color online) Preparation of furan platform molecules from (hemi)cellulose.

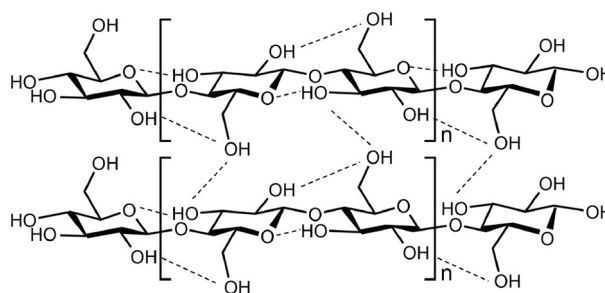


图2 纤维素晶体结构式(虚线表示氢键)

Figure 2 Crystal structure of cellulose (dotted lines represent hydrogen bonds).

维素的糖苷键反应性极高, 可断裂并形成大量挥发产物、各种呋喃、吡喃类化合物和炭^[10,23,24]。其主要机理如图3所示。

用于(半)纤维素催化热解的催化剂通常包括金属氯化物、分子筛和负载型金属催化剂等。2010年Blasi等^[25]发现 ZnCl_2 对玉米芯热解制备FF有良好的催化效果。在反应温度为475℃、 ZnCl_2 的负载量从1%提高到6%, 糠醛的产率从约1.5%提高到近6%。Lu等^[26]通过利用生物质进行 ZnCl_2 浸渍后快速热解的策略, 在热解温

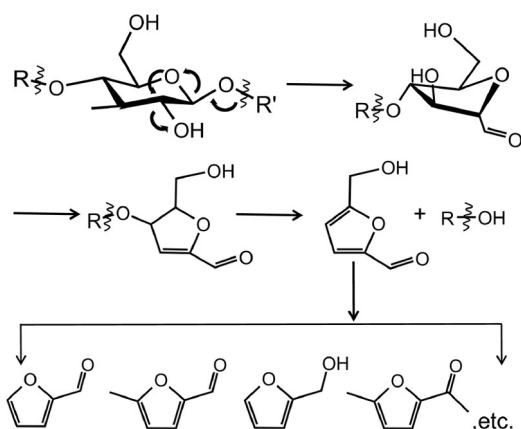


图3 纤维素热解产生呋喃平台分子的机理

Figure 3 Mechanism of cellulose pyrolysis to produce furan platform molecules.

度为340℃, 15%的浸渍量时将玉米芯成功热解制FF, 产率可达8%。Branca等^[27]研究了ZnCl₂和其他催化剂在固定床中催化纤维素产糠醛的反应机理和反应条件对糠醛产率的影响, 结果表明H₂SO₄和Fe₂(SO₄)₃主要催化生物质原料的一级催化热解反应, 而ZnCl₂主要通过催化纤维素产生脱水糖的二级裂解反应来生产糠醛。Zhu等^[28]利用TS-1和Nb₂O₅催化热解纤维素制备呋喃分子, 相较于无催化体系, 在相同反应条件下将呋喃分子的选择性提高到43.9%和20.7%。为了推进催化热解过程的工业化, 催化工艺的合理设计也是需重点考虑的内容之一。Li等^[29]通过设计在回转炉中纤维素催化热解工艺, 综合优化实验条件, 使用Si-MCM-41为催化剂, 在反应条件为催化质量空速1 m³/(m³催化剂 h)、热解温度400℃时, 呋喃类平台分子的含量可达87%。相比于纤维素, 半纤维素异质结构的多样性因此其相关的热解实验和基础研究相对更少并且通常和纤维素一起进行研究^[30,31]。Xu等^[31]研究了纤维素和半纤维素在不同的分子筛(SAPO18、SAPO11、SAPO34和SSZ13)条件下催化热解生成呋喃分子的性能, 发现SSZ13极大提高了纤维素和半纤维素催化转化为呋喃分子(含HMF、FF)的选择性, 分别高达51.83%和70.03%。综合上述研究, 催化热解是十分简便的通过(半)纤维素制备呋喃类平台分子的手段, 然而, 常规的热解产物中呋喃平台分子并不是主要成分。因此后续通过合理设计催化剂和催化工艺乃至装置来提高单一呋喃平台分子的产率是关键。

2.2 酸催化水解

利用酸催化手段将纤维素转化为5-羟甲基糠醛/糠醛等呋喃平台分子的瓶颈在于将纤维素选择性转化为D-葡萄糖^[32,33]。作为纤维素的水解产物, D-葡萄糖(六元环)可在酸性条件下异构转化为果糖(五元环)。随后, 果糖作为中间体, 在合适的酸性位点作用下进一步转化为HMF等, 而半纤维素则可经木糖直接脱水或先异构为木酮糖后脱水而转化为FF^[34]。相较于其他的纤维素转化为呋喃平台分子的手段如酶催化超临界水等体系, 酸催化由于其高效的催化效率相对较低的低毒性等优势而被广泛应用于实验室研究、中试试验与工业生产。研究表明, 多数促进纤维素转化的酸催化体系都遵循相同的催化路径(图4)。此路径通常包括Brønsted酸催化和Lewis酸催化。由于Brønsted酸位点能够促进水的解离释放出氢离子(H⁺)而通常被认为是Brønsted酸催化剂中的关键。相比之下, 包含空轨道的Lewis酸性位点可以通过与质子溶剂提供的电子对相结合而转化为Brønsted型酸性位点, 进一步诱导葡萄糖异构化为果糖和后续的转变^[35,36]。

Brønsted酸催化和Lewis酸催化在具体的催化路径中的作用存在区别^[37,38], 酸催化过程的关键在于酸性催化剂的合理设计。目前对于包含Brønsted和Lewis酸性位点的酸性催化剂, 如磺化固体酸催化剂(Brønsted酸性位点)^[39-41]、碳基酸催化剂(Brønsted酸性位点)^[42,43]、沸石酸催化剂(Lewis酸性位点)^[44,45]等, 已经被大量报道, 其后续的机理研究也较为成熟。Yin等^[46]研究了不同pH下纤维素的转化发现, 在酸性条件下降解时HMF才为主要的产物。由于HMF的产率对体系pH有极大的依赖性, 过高/过低的酸浓度都无法获得最理想的HMF产率。因此, 后续研究人员开始关注Lewis酸/水体系来催化纤维素转化为HMF, Li等^[47]通过在浓缩的氯化锌溶液中成功将棉类纤维转化为HMF和糠醛。在190℃和100 min的反应条件下, HMF的产量可达79.68 g/kg, FF的产量可达17.02 g/kg。为了克服体系过高的酸性及腐蚀性等问题, 作者团队开发了DES/MeCN双相反应体系, 以果糖为底物在极低HCl存在下, 100℃, 4 h内将其成功转化为HMF, 产率可达90%, 并且该体系在5次循环中均保持了良好的HMF产率^[48]。进一步, 他们开发了一种水-天然低共熔溶剂反应体系(A-NADES), 以低浓度的SnCl₄为催化剂, 连续催化葡

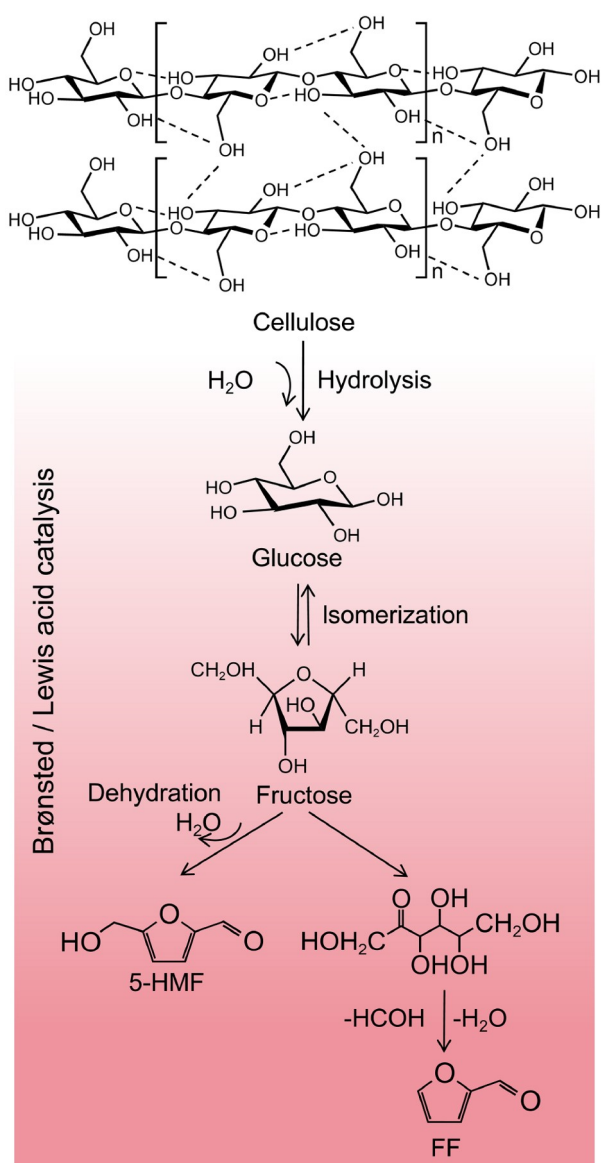


图4 (网络版彩图)酸催化转化纤维素的反应路径

Figure 4 (Color online) Pathways for acid-catalyzed conversion of cellulose.

葡萄糖异构化为果糖以及果糖脱水为HMF。在相对温和的条件下(130°C , 2 h), 以葡萄糖为原料, HMF产物浓度高达64.3%^[49]。为进一步增加技术经济及工业化可行性, 他们将反应底物等扩展为纤维素或木质生物质原料, 在百吨或千吨级原料的中试放大及高底物浓度(不低于10%)的条件下, HMF产物得率可达19.5% (基于原料中纤维素质量得率), 若进一步水解, 乙酰丙酸得率可达31.4% (基于原料中纤维素质量得率), 为纤维

素或生物质原料制备HMF或下游衍生化学品奠定了良好基础。

然而, 液体酸/可溶酸催化剂体系存在不足, 如催化剂无法分离, 且对设备耐腐蚀要求较高。因此易于分离和循环使用的固体酸催化体系开始引起大家关注。Zhang等^[50]通过制备含Brønsted酸的 $\text{CuSO}_4/\text{HZSM-5}$ 复合催化剂, 获得了28%的糠醛产率。Li等^[51]在 $\text{NaCl-H}_2\text{O/THF}$ 两相体系中利用一系列酸性 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{P/SiO}_2$ 催化剂将纤维素成功制备为HMF, 190°C 温度条件下转化率可达86%。Xing等^[52]通过合成系列 $\text{Hf-}\beta$ 沸石催化剂, 在 200°C 温度条件下得到86%的纤维素转化率和53%的HMF收率。Huang等^[53]在微波辐射辅助下, 使用含有多个磷酸单元的糠醇树脂基催化剂SC-FAR-800成功将果糖、葡萄糖、纤维二糖和纤维素选择性转化为HMF。在 200°C 的反应条件下, 木糖制糠醛的产率达到60.46%, 从果糖、葡萄糖、纤维生物糖和纤维素制HMF的产率分别达89.35%、38.17%、42.6%和14.73%。Li等^[42]通过水热法制备了具有不同含量的Brønsted和Lewis酸位点新型铌碳复合材料, 依赖于酸性位点对纤维素水解和脱水的催化作用, Nb/C-50 催化剂极大促进了HMF的选择性, 在 170°C 的THF/水双相体系中, HMF的产率可达53.3%。固体酸催化剂克服了产物于催化剂分离难的问题, 然而其催化效率一般低于均相酸催化剂。大量副产物及残渣的产生是限制其规模化应用的重要障碍。

除了上述体系, Brønsted酸和Lewis酸位点“可设计”的离子液体体系催化纤维素转化为HMF体系逐渐引起研究人员的关注^[54,55]。Binder等^[56]在离子液体DMA-LiCl[EMIM]Cl中利用金属氯化物(CrCl_3)将木质纤维素一步转化为HMF, 在 140°C , 1 h的条件下, HMF的产率可达48%。Liu等^[57]设计了不同配比的Brønsted-Lewis酸离子液体, 其中 $[(\text{HSO}_3\text{-P})_2\text{im}]\text{Cl-ZnCl}_2$ 的催化效果最佳, 在 140°C , 3 h的反应条件下纤维素转化为HMF的产率可达65%。研究证明适中的B酸/L酸酸性是HMF高得率的关键。除上述HMF制备体系外, (半)纤维素还可通过酸催化手段制备FF。例如, Li等^[58]发现沸石催化剂($\text{H}\beta$ 沸石和 $\text{H}\gamma$ 沸石)可高效地将果糖转化为糠醛。进一步的研究发现, 沸石的酸性和内部结构可通过脱铝改性来调节, 其在果糖转化为糠醛反应中起到决定性作用。

基于酸性催化体系的研究, 一些更为简便和环保

的HMF制备方法也被逐渐开发, Nayebi等^[59]通过构建离子液体/酸性双功能催化剂将光催化过程与纳米技术相结合, 在g-C₃N₄-SO₃H(IL)功能化的TiO₂纳米颗粒(NPs)上成功地利用纤维素和葡萄糖完成了5-羟甲基糠醛的光化学合成. 在100℃, 3 mol%的催化剂的反应条件下60 min内从葡萄糖可获得96%的HMF产率和90 min内从纤维素可获得92%的HMF产率. Tana等^[60]设计了一种富里酸(Fulvic acid, 自然界中广泛分布的腐殖质的组分之一)配位的Al³⁺催化剂, 利用可见光在温和条件下高效将葡萄糖转化为HMF. 以自然光为光源时, 在80℃反应温度下获得了43%的HMF产率. 由此, 基于传统热催化剂开发光响应型催化剂并构建自然环境下的催化体系为未来HMF制备的绿色化、规模化和产业化开辟了新的道路, 也将是未来的研究方向.

除了研究较多的纤维素转化为HMF和FF体系, 酸催化纤维素制备另一呋喃平台分子——5-氯甲基糠醛(CMF)由于其优越的疏水性和相对稳定性便于后续分离提纯而逐渐成为研究热点^[61]. 早在19世纪初, Fenton和Gostling^[62]首次报道了CMF的合成反应, 利用HCl在乙醚溶剂中催化滤纸反应可得到9%的CMF. Fischer等^[63]设计了大规模制备CMF的方法, 在HCl水溶液中将蔗糖酸解为CMF的产率提升到25%. 1944年, Hawthorth和Jones^[64]报道了双相溶剂体系用于CMF合成, 从蔗糖为原料出发合成CMF的产率为21%. 然而, 当以葡萄糖、纤维素和真实生物质作为原料时, CMF产率普遍较低. 为了克服这一难题, Mascall和Nikitin^[65]通过设计盐酸/二氯乙烷(1,2-dichloroethane, DCE)双相溶剂体系中连续萃取的工艺流程, 高效地将葡萄糖、蔗糖和纤维素合成CMF, 产率可达71%. 近年来, 除了上述强酸体系, 若干更为温和的制备体系被开发. 他们设计了一条基于3c-DES (氯化胆碱/AlCl₃·6H₂O/草酸)体系合成CMF的新反应路径, 果糖、蔗糖、葡萄糖、纤维素和天然生物质竹原料分别可获得86%、80%、70%、30%和29%的CMF产率^[66], 并构建了一种基于酸性CaCl₂溶液的竹浆反应系统, 取得了高达59%的CMF产率^[67]. 一些其他可代替HMF的平台分子如5-溴甲基糠醛^[68]、5-甲基糠醛(MF)酸催化也被开发, 该团队报道了在AlCl₃/NaCl盐溶液体系中高效催化鼠李糖为5-甲基糠醛(MF)的策略, 提出了以[Al(OH)₂(H₂O)_n]⁺为活性中心的反应机理. 在155℃, 1 h的反应条件下,

成功将鼠李糖制备为MF, 产率高达92%^[69].

相对于HMF和CMF等六碳呋喃平台分子, 五碳结构的糠醛通常通过半纤维素水解得到的五碳糖进一步脱水制备^[12]. 其工业路线相较于纤维素路径更为成熟. 早在1921年, Quaker Oats公司建立了世界上第一个生产糠醛的工厂^[70], 通过无机酸催化燕麦壳实现了糠醛生产的工业化. 在众多的农业废弃物中, 玉米芯、蔗渣及玉米秸秆因半纤维素含量较高而逐渐成为制备糠醛的主流原料^[71]. 可通过这些原料一步法直接在酸和水蒸气反应下制备糠醛. 例如, Wang等^[72]利用以Sn-MMT/SO₄²⁻ (MMT为蒙脱土)固体酸为催化剂, 在双相水热体系中, 反应条件为170℃, 2.4 h, 将蔗渣制备糠醛的收率可达88.1%. He等^[73]通过在橡胶籽壳生物炭上负载磺酸基和Fe³⁺得到固体酸催化剂, 在190℃下反应3 h, 将蔗渣成果转化为糠醛, 收率可达90%. 然而, 一步法制备糠醛的路径中没有考虑纤维素和木质素的有效利用, 产生的残渣难以处理^[74]. 因此, 首先将蔗渣/玉米秸秆水解得到半纤维素糖液, 进而转化为糠醛的两步法逐渐受到研究人员及产业界的关注. Deng等^[75]以生物炭为固体酸催化剂, 在二氯甲烷/水体系中, 反应条件为170℃和1 h, 将玉米芯水解液成功转化为糠醛, 糠醛的收率可达81%. 综上, 相较于产物复杂、反应条件极端的热解催化, 酸催化体系在制备HMF和FF上有其独特的高效优势, 从不同的原料和反应溶剂出发可获得不同产物. 然而, 上述催化体系仍然存在产物在反应过程中缩合、分离困难等问题, 因此未来开发高效的双相体系是发展酸催化(半)纤维素转化过程的新方向.

2.3 化学与生物耦合催化

将生物催化与化学催化相结合可以同时利用两者的固有优势, 并且规避它们各自的缺点, 有望实现在降低成本的同时高效制备目的产物^[76]. 如图5所示, 生物催化和化学催化在反应介质、温度和压力等反应条件并不能完全相容, 因此其往往采取多步骤耦合来串联实现整个反应. 与之对比的“一锅法”技术由于其独特的无需分离、原料利用率高和体系简便等优势也得到广泛应用. 总之, 耦合化学和生物催化从纤维素制备呋喃平台分子正在成为纤维素高值化利用的新手段. 研究人员提出了生物-化学催化耦合制备HMF工艺^[77]. 葡萄糖经酶催化异构化为果糖, 而果糖进一步化学催

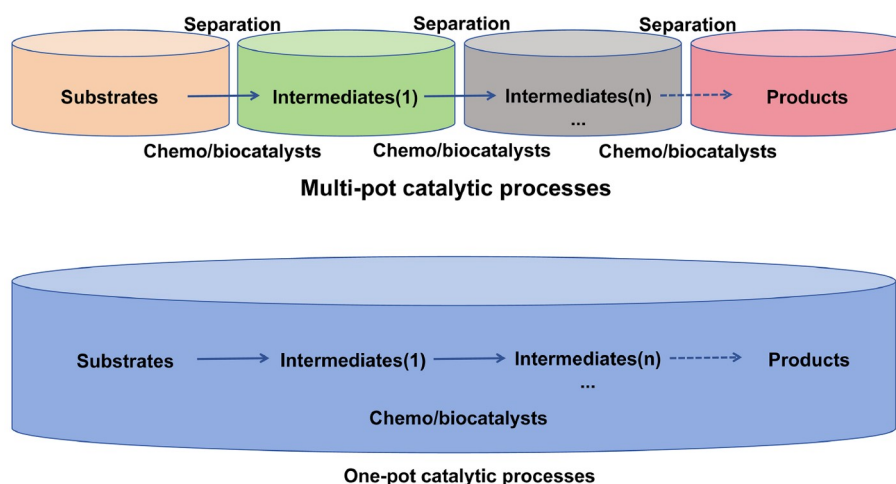


图5 (网络版彩图)耦合生物催化的多步催化过程和一锅催化过程示意图

Figure 5 (Color online) Schematic diagrams of multi-step and one-pot catalytic processes for coupled biocatalysis.

化脱水成HMF。葡萄糖到果糖的酶促异构化是一种成熟的果糖生产工业流程,葡萄糖异构酶(Glase)是其中的关键。因此,将Glase及纤维素酶和果糖脱水的化学催化剂集成到HMF生产体系中,成为了从纤维素出发集成生物催化与化学催化手段制备呋喃平台分子的另一个有效途径。例如, Dedes等^[78]使用有机固体预处理的山毛榉作为原料并通过连续的纤维素酶处理将纤维素转化为果糖。随后,通过加入甲酸催化果糖转化为HMF, HMF的产率和选择性可以达到44.6%和55.8%。融合酶处理的体系一个关键在于酶的回收, Lee等^[79]巧妙地将纤维素酶固定在固体磁性纳米颗粒上来回收反应后的酶,成功地在5个循环内获得最终的HMF产量达46%。除了上述常规体系,海水也被用来作为促进HMF生产的反应介质。例如, Grande等^[80]通过在海水体系中的化学酶促反应获得了高达64%的HMF产率。化学与生物耦合催化可以兼顾高效的反应活性和特定反应物的选择性,相信未来化学与生物耦合催化的方式将成为制备呋喃平台分子的重要思路。

3 呋喃平台分子下游转化

3.1 FF的氢化/氢解

将从(半)纤维素出发制备得来的呋喃平台分子通过催化氢化/氧化/氢化等手段进一步转化为多种高附加值产物(图6)。其中,利用加氢策略将生物质衍生的平台分子转化为价值化学品的过程可首先按照氢来源

进行分类。对于典型的以氢气为氢源的糠醛加氢反应生成糠醇(用于制备糠醛树脂、呋喃树脂、糠醇-尿醛树脂)的基础研究已经较成熟。2018年Wang等^[81]以糠醛为底物,利用PtCo₃纳米晶体(NCs)和Ni-Fe双金属及其单金属负载在碳上的催化剂,在不同氢气压力的条件下成功制备了2-甲基呋喃。贵金属PtCo₃纳米晶体(NCs)催化剂在低压条件下优势明显,2-甲基呋喃的产率可达80%。高压条件下,碳负载10 wt% NiFe的催化剂活性最佳,2-甲基呋喃的产率可达77%。2019年Durnell等^[82]制备了Ru纳米粒子催化剂,用于糠醛加氢制备糠醇。糠醛的加氢机制与Ru纳米粒子的尺寸有关,不同大小的Ru纳米粒子影响了糠醛加氢的产物。除了一系列被报道的贵金属催化剂,一些过渡及非贵金属催化剂的研究也逐渐深入。2016年Halilu等^[83]以糠醛为底物利用具磁性可回收的Fe(NiFe)O₄-SiO₂催化剂,经加氢转化为糠醇,产率可达90%以上。2021年Wang等^[84]制备了Cu/MCM-41催化剂,在120℃和1 bar H₂条件下,糠醛近100%转化为糠醇, Cu⁰和Cu¹⁺作为催化真正的活性位点高度分散在MCM-41的有序六方介孔表面。这种催化剂结构为反应提供了大量的催化位点,并可以更有效地激活糠醛反应分子和氢气,从而提高加氢催化性能。由此可见,氢气作为氢源具备较为优异的还原能力(图7)。

然而,由于氢气存在较高的危险性,在生产、运输、储存和使用中存在安全隐患。因此,研究人员开始研究以小分子酸/醇等作为替代氢源进行转移加氢。

Downstream transformation of furan platform molecules

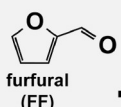
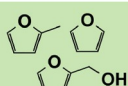
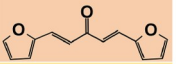
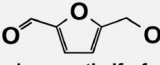
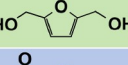
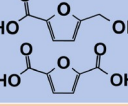
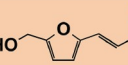
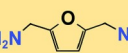
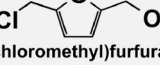
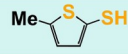
Primary furan platform molecules	Transformation methods	High-value chemicals
 furfural (FF) reactive group: -CHO	Hydrogenation/hydrodeoxygenation	
	Oxidation	
	Condensation	
	Amination	
 5-hydroxymethylfurfural (HMF) reactive group: -CHO, -OH, -Cl	Hydrogenation/hydrodeoxygenation	
	Oxidation	
	Condensation	
	Amination	
 5-(chloromethyl)furfural (CMF) reactive group: -CHO, -OH, -Cl	Thionation	

图 6 (网络版彩图)呋喃平台分子的下游转化

Figure 6 (Color online) Downstream transformation of furan platform molecules.

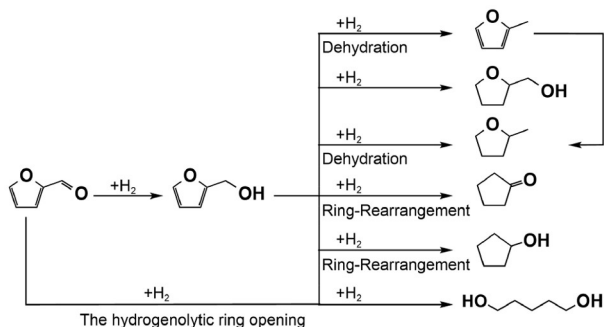


图 7 FF 的加氢反应途径

Figure 7 Hydrogenation reaction pathways of FF.

2018年本研究团队^[85]通过简单的物理混合手段制备了CuO-Pd/C催化剂, 利用甲酸为氢供体, 将糠醛通过催化转移加氢过程制备为糠醇。结果表明, 在反应过程中催化剂发生了原位的还原, 形成的Cu-Pd/C催化剂作为活性物种增强了氢的吸附进而有利于糠醛的转化,

糠醇的选择性可达98%。为了减少贵金属的使用和增强催化剂的耐甲酸性, 2020年Xu等^[86]制备了介孔N掺杂碳包裹Co的耐酸型Co-N-C催化剂并用于甲酸体系中糠醛制备糠醇。150℃和6 h的反应条件下, 几乎完全将糠醛转化为糠醇。醇体系的研究则是为了规避甲酸体系对催化剂和设备的腐蚀以及生物毒性。此外, Wang等^[87]制备了简单的Ni/Al₂O₃催化剂用于糠醛在醇体系中原位加氢为呋喃/2-甲基呋喃。结果表明, 丰富大孔结构的Al₂O₃可以暴露出更多的活性金属位点, 进而有利于糠醛的转化。2021年Kalong等^[88]通过设计双金属NiCuAl和CoCuAl催化剂, 以异丙醇为氢供体将糠醛高效地催化转化为糠醇和2-甲基呋喃。NiCuAl和CoCuAl催化剂优异的活性原因在于其表面具有更强的Lewis酸位点。表1总结了糠醛加氢为糠醇的热催化体系。电催化能够直接利用水作为氢源, 并且可以在温和的条件下完成糠醛的加氢。电催化糠醛加氢的研究一般围绕铜金属展开。Wen等^[89]合成了一种在泡沫铜上原位生长的氮化铜纳米线催化剂(Cu₃N NW/CF), 实现了近100%的糠醇选择性和95%的法拉第效率。硫醇组装实验和原位拉曼光谱研究揭示了FAL的生成机制是依赖吸附氢(H_{ads})的电催化加氢(ECH)过程。

糠醛加氢制备为糠醇、2-甲基呋喃(保留呋喃环)后, 进一步加氢/氢解/重排即可得到四氢糠醇(用于涂料的溶剂、药品的脱色)、四氢呋喃(有机反应良溶剂)、环戊酮(用于橡胶合成、杀虫剂)、环戊醇(用于染料中间体)和线性多元醇(用于聚氨酯胶黏剂)等。例如, Lin等^[102]制备了双功能Ni-ReO_x/TiO₂催化剂, 在130℃和3 MPa H₂的反应条件下, 糠醛转化率可达100%, 四氢糠醇产率可达99%, Lewis酸性的ReO_x位点促进了C=O键的活化, 载体与金属Ni的相互作用促进了催化剂的氢溢流效应二者协同促进反应的进行。Peng等^[103]开发了一种三金属CuNiRe/Hβ催化剂, 在240℃和1 h的反应条件下, 糠醛的转化率可达100%, 2-甲基四氢呋喃产率可达81%。Cai等^[104]合成了不同焙烧温度下的Ni/Nb₂O₅催化剂用于糠醛加氢重排制备环戊酮, 糠醛加氢生成糠醇是决速步骤。在130℃和5 h的反应条件下, 糠醛几乎完全转化为环戊酮, 产率可达92%。Tong等^[105]通过调整不同金属组成和拓扑结构设计合成了金属磷化物催化剂(如CoP、Co₂P和Ni₂P)并用于糠醛加氢环重排生成环戊醇。Ni₂P表现出优异的

表 1 不同催化剂催化糠醛液相加氢制糠醇的性能

Table 1 Performance of different catalysts in liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol

Catalyst	H ₂ (MPa)	T (°C)	t (h)	Yield (%)	Ref.
Pt-Sn _{0.3} /SiO ₂	1	100	4	96	[90]
Ru/Zr-MOF	0.5	70	4	95	[91]
Pd-Cu/MgO	0.6	110	1.3	99	[92]
Co/SBA-15	2	150	1.5	88	[93]
Cu-Co/SBA-15	2	170	4	80	[94]
CoO _x /Nb ₂ O ₅	2	70	4	95.7	[95]
Co ₃ AlO _x	2	120	3	96.2	[96]
CuFe oxides	6	200	4	84	[97]
Cu/Al ₂ O ₃	2	90	2	81	[98]
CuNi-MgAl mixed oxides	1	200	2	83	[99]
Cu-Zn-Cr-Zr oxides	2	170	3.5	96	[100]
ZrMg@Fe ₃ O ₄	Isopropanol (0)	190	5	92.5	[101]

催化性能, 在150℃和6 h的反应条件下, 环戊醇产率可达62.8%。相较于上述过程, 糠醛开环氢解合成线性多元醇过程更为复杂, 难度更大。本团队^[106]针对糠醛氢化开环等反应设计了ZnCo-LDH等一系列催化剂并实现了选择性氢化开环, 定向制备了糠醇、四氢糠醇、环戊酮/环戊醇、1,5戊二醇(1,5-PeD)等一系列下游产物, 并经“一锅法”高效实现了糠醛经糠醇开环氢解生成1,5-PeD。在160℃和0.5 h的反应条件下1,5-PeD的产率可达47%。糠醛在催化剂表面为倾斜式吸附, Co的引入提高了其活化氢的能力, 最终二者协同促进反应更倾向于生成1,5-PeD。上述催化体系表明, 对于糠醛加氢催化剂设计需要综合考虑催化剂的组成对氢源活化的影响、催化剂载体结构对底物和中间体的特异性吸附作用以及在特定反应体系下的性能表现, 以实现高效、绿色的催化过程。

3.2 FF的氧化

糠醛的催化氧化是以氧分子为氧化剂催化生成糠酸(可用作增塑剂、涂料添加剂等)。氧供体通常可选择或空气, 整体过程经济性较高。目前针对糠醛制备糠酸的催化剂研究主要集中在Au、Ag、Cu及其氧化物上。早在1985年, Wei等^[107]以双组分含铜催化剂在50℃, 空气氧化40 min后将糠醛氧化为糠酸, 收率可达87%。除了经典的含铜催化体系, 1994年Verdeguer等^[108]利用Pt/Pd贵金属催化剂在弱碱性和55℃的反应条件下, 将糠醛高选择性、高转化率得氧化为糠酸。随

后, 包含Au、Pd和其他贵金属乃至复合金属催化体系不断被深入研究。2018年, Ferraz等^[109]制备了一系列氧化物(MgO、NiO、TiO₂等)负载的Au催化剂。Au/MgO催化剂在无需外加碱, 110℃和26 bar 空气的条件下, 将糠醛100%得转化为糠酸。研究表明, MgO自带的碱性位点在水中会水解出大量OH⁻从而有利于糠醛的氧化。

除了贵金属催化剂, 过渡金属催化体系开发近年来也取得了突破性进展。Nocito等^[110]制备了MnO₂@CeO₂核壳氧化物催化剂, 可将糠醛高产率(96%)和稳定(50 h)地转化为糠酸。除了多相催化剂的应用, 均相催化剂也逐渐引起关注。表2列举了一些糠醛氧化为糠酸的催化体系。除了上述传统的热催化手段, 电催化氧化利用水作为氧化剂, 亦可使用电能直接将糠醛转化为糠酸。尽管受限于体系中产物的分离困难、底物浓度过低等因素而暂时无法规模化应用, 但相关的研究体系由于其过程较为绿色性而日趋深入。Choi等^[111]采用脉冲激光液相烧蚀法(PLAL)一步制备了Pt-Co₃O₄纳米球, 在1.0 M KOH/50 mM FF, 1.55 V糠醛电解条件下, 2 h后将糠醛转化为糠酸, 转化率达44%。此外, Wang等^[112]在2021年开发了一种燃料电池电催化系统, 实现了生物质转化和制氢以及发电。区别于传统的糠醛电氧化过程, 其构建的集成燃料电池系统在产电的同时实现了生物质转化和产绿氢。此外, 过程更为绿色性的光催化氧化糠醛制备糠酸体系也得到了研究进展。例如, Wang等^[113]通过在K-C₃N₄/UiO-66-NH₂催化

表 2 不同催化剂催化糠醛氧化制糠酸的性能

Table 2 Performance of different catalysts for the catalytic oxidation of furfural to furfuryl acid

Catalyst	Oxidant	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	Yield (%)	Ref.
Au/MnO ₂ -NF	Air, 12 bar	110	4	82	[114]
Au ₄ Pd ₁ @SiTi	Air, 26 bar	110	10	48	[115]
AuPd/Mg(OH) ₂	O ₂ , 3 bar	30	4	84	[116]
Pt/re-Mg ₄ Al-LDHs	O ₂ , 10 bar	60	6	97	[117]
MnO ₂ @CeO ₂	O ₂ , 8 bar	130	4	95	[110]

剂中引入稀土元素铒(Er)制备了一种复合光催化剂 xECNUN并用于光催化糠醛制备糠酸. 优化后的2ECNUN催化剂具有最高的光生载流子转移速率、优异的光催化载流子分离能力, 成功将糠醛光催化氧化为糠酸, 糠醛的转化率最高可达89.3%, 糠酸的产率最高可达79.8%. 综上, 无论是热、电还是光催化氧化糠醛体系, 催化剂对底物吸附和定向活化相关氧物种的能力是提高催化活性的关键.

3.3 FF的缩合与胺化

糠醛的缩合反应主要用来制备生物燃料或其前体. 糠醛可与丙酮、3-戊酮等通过羟醛缩合得到呋喃分子, 并经过加氢脱氧步骤可得到C₈~C₁₃的直链和支链烷烃. Dumesic等^[118]在氧化锌镁催化体系中对HMF进行了醛醇缩合从而实现了丙酮碳链的延伸. Chottiratanachote等^[119]以MgAl-LDH衍生的混合氧化物为固体催化剂, 通过简单地优化Mg:Al原子比例, 成功将糠醛与2-丁酮经羟醛缩合制备出具有支链的酮醇C9B-OH. Li等^[120]构建Au@ZSM-5分子筛催化剂用于糠醛的氧化缩合, 糠醛转化率可达69.7%, 呋喃-2-丙烯醛选择性可达90.2%. Shen等^[121]通过利用几种不同的固体碱催化剂(MgO-ZrO₂、NaY和氮取代的NaY)催化HMF与丙酮的缩合反应. 在120 $^{\circ}\text{C}$ 的反应条件下, MgO-ZrO₂催化剂表现出最佳的转化率和选择性, 分别可达50%和100%. Bohre等利用镁-镧混合氧化物(ML-3)为催化剂成功将HMF与丙酮进行C-C键缩合, HMF的转化率可达99%, C9产物的产率可达89%^[122]. 进一步的研究表明, ML-3优异的催化活性来源于催化剂表面的高碱度和高比表面积.

胺是重要的含氮化学品之一, 在制药、农药、聚合物和精细化学品中具有广泛应用. 糠醛还原胺化为糠胺是一种高效且实用的生物质胺制备方法, 并且应

用潜力巨大. Zou等^[123]报道了以水合肼(N₂H₄·H₂O)为氮源, 脘为中间体, 通过硼/氮共掺杂的负载Ru的Ru/BNC催化剂对糠醛进行还原胺化反应, 转化率可达99%. 传统的热催化还原胺化往往需要高温高压和氢气的引入, 因此更加绿色的体系有待开发. 例如, Xue等^[124]采用强静电吸附方法在P25上成功制备了超小的Ru纳米团簇, 通过光催化手段完成了乙醇氢转移耦合生物质糠醛还原胺化制备糠胺新路径. 在0.91 W cm⁻²光照下, 0.1% Ru/P25为催化剂的体系中糠醛的选择性可达93.5%, 糠胺的选择性可达86.9%.

3.4 HMF和CMF的氢化/氢解

HMF的加氢反应是目前HMF转化网络中最为重要的方式之一. 由于其更为丰富的官能团(相较于糠醛), 其加氢产物和相关路径更为复杂, 应用前景也更大(图8).

在HMF加氢产物中, 2,5-二甲基呋喃(DMF)由于其高能量密度和低水溶性, 可作为一种重要的生物燃料^[125,126], 是最有希望成为下一代生物燃料的种类之一. DMF的准备路径同时涉及醛基/羟基的加氢和断裂, 包含了HMF加氢利用可能的所有路径. 因此, 对其进行深入的研究将深化对HMF加氢反应的理解. 与糠

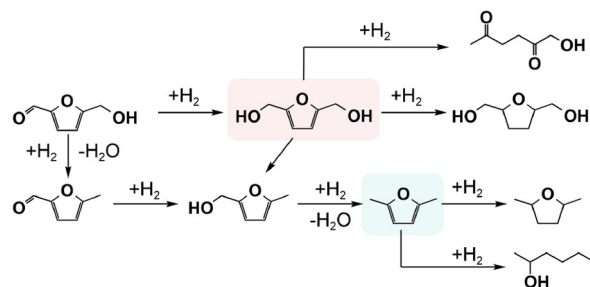


图 8 (网络版彩图) HMF的加氢反应途径

Figure 8 (Color online) Hydrogenation reaction pathways of HMF.

醛加氢类似, HMF加氢也可以按照氢气来源分为氢气加氢体系、酸加氢体和醇加氢体系等。对于选择性加氢, 贵金属催化剂(如Pd、Pt和Ru等)由于其较强的稳定性和活性而被广泛研究。Deng等^[127]通过设计Pd@UiO-SO₃H催化HMF加氢制备DMF体系, 成功将DMF的收率提高到87%。对比试验和衰减全反射红外光谱学(ATR-IR)测试表明, Pd@UiO-SO₃H催化剂界面处的Pd用于活化氢气而酸性位点用于促进HMF氢解反应中羟基的活化。此外, Wu等^[128]利用Br修饰Pd和酸性位点, 在温和条件下将DMF的收率提高到96%。为了减少贵金属的使用, 研究人员开始着力于构建非贵金属体系。Chen等^[129]通过将Cu-Co双金属封装于碳壳中, 利用双金属的协同效应极大提高了HMF催化加氢为DMF的性能, DMF收率可达99.4%。贵金属活性中心作为良好的加氢位点对于DMF的制备十分有利, 相比之下非贵金属目前仍存在反应条件苛刻、活性较差等不足。前文提到, HMF的高活性和不稳定性限制了其应用, 因此近年来研究人员不断开发新的催化体系来代替HMF进行DMF的制备。5-氯甲基糠醛(CMF)作为新型平台分子, 其结构性质与HMF十分相似, 但更易分

离、更稳定, 有望弥补HMF的不足。尽管如此, 国内外对于CMF下游转化的相关研究仍不足。本团队^[130]近年在CMF制备与后续加氢等领域进行了尝试, 发现在CMF制备DMF的过程中, 原位生成的均相酸和Pd-Cl活性位显著增强了反应体系的催化活性和选择性, DMF的产率可达92%。表3总结了部分常见的HMF加氢为DMF的热催化体系。

除了DMF, 2,5-二羟甲基呋喃(BHMF)产物可作为聚醚、聚氨酯和聚酰胺的重要前体对接高分子产业链, 故在HMF加氢转化的网络中十分重要。Dumesic等^[148]详细研究了金属、载体、酸度和溶剂对HMF催化加氢为BHMF催化活性的影响。Ru在高等电点材料上的催化性能最高, BHMF产率可达91%。Wang等^[149]通过还原层状双氢氧化物(LDHs)前驱体构建了一系列非贵金属Cu基催化剂, 深入的研究表明Cu⁺位选择性地吸附HMF中的C-O键, 而Cu⁰位选择性地吸附醛基中的C=O键和解离氢, BHMF的转化率可达100%。除了特定金属位点对反应的影响, 反应中间体的吸附构型与活性的构效关系也被关注。He等^[150]构建了氧化锰八面体分子筛负载铂纳米粒子催化剂(Pt/OMS-2)

表 3 不同催化剂催化HMF加氢制DMF的性能

Table 3 Performance of catalytic hydrogenation of HMF to DMF over different catalysts

Catalyst	H ₂ (MPa)	T (°C)	t (h)	Yield (%)	Ref.
Ru/Co ₃ O ₄	0.7	130	24	94	[131]
Ru/C	0.5	125	1	69.5	[132]
RuCo/CoO _x	0.5	200	2	96.5	[133]
Ru-ZrO ₂	1.5	160	1	90	[134]
Pt-Co/MWCNTs	1	160	8	92.3	[135]
PtCo@HCS	1	180	2	98	[136]
Pd-Co ₉ S ₈ /S-CNT	0.3	120	13	83.7	[137]
Ni-W ₂ C/AC	1	180	3	96	[138]
Cu-Co@C (Cu:Co=1:3)	5	180	8	99.4	[129]
CuZnO	2	220	5	79	[139]
Fe _{0.8} -Co _{3.0} -Ni _{1.9} /h-BN	2	180	4.5	94	[140]
Ni-Co/C	1	130	71	90	[141]
Co _{1.0} /rGO	2	220	1	94.1	[142]
Cu/Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ -773	2	150	10	90	[143]
Cu-CuFe ₂ O ₄	3	170	4	93	[144]
Cu-Ni/BC	4	220	12	93.5	[145]
CuCo@/NGr/ α -Al ₂ O ₃	1	140	16	99	[146]
NiO/WO ₃	1	180	6	95	[147]

用于HMF加氢制备BHMF, 并揭示了垂直吸附的BHMF对体系选择性的促进作用. 在30℃、1.5 MPa H₂和2 h的反应条件下, BHMF的产率最高可达97.6%. 由于载体对产物特异性的吸附构型, Pt/OMS-2催化剂界面处形成的BHMF并未进一步开环. 本团队构建了单原子Ni-N₄位点催化剂用于HMF的乙醇加氢反应体系^[151], 在160℃, 3 h时BHMF产率可达95%. 研究表明, Ni-N₄位点的吡啶N是活性中心, 单原子Ni的存在降低了其配位吡啶N的电子密度, 从而提高了催化活性. 进一步提出了基于“催化剂+助催化剂”构建复合催化体系催化CMF水解氢化的构想, 设计了Ru/CuO_x催化剂上CMF一锅制备BHMF的绿色高效催化体系^[152]. 研究表明, 催化剂中较低电子密度的钌纳米粒子是实现高效催化的关键, 其导致了较低的CMF原位水解获得HMF的吸附能以及在形成醇过程中较小的自由能差. 表4总结了部分常见的HMF加氢为BHMF的热催化体系. 总结而言, HMF及CMF等加氢制备BHMF的反应体系已经逐步成熟, 但还需要进一步克服底物浓度较低等问题, 以进一步推动下游产业化.

BHMF深度加氢(呋喃环加氢)制备的2,5-双(羟甲基)四氢呋喃(BHMTHF)可作为聚合物单体、绿色溶剂等高值化学品, 同样具有较大潜力. Jia等^[162]以Pd@UiO-66-NH为预催化剂制备了碳负载-氮掺杂的高活性单原子Pa催化剂, 在0℃的反应条件下, HMF的转化率可近100%, BHMTHF选择性可达98%. 深入的傅里叶变换红外光谱(FTIR)和理论计算表明, 催化剂

在反应中部分Pd单原子自发重构为Pd纳米粒子从而促进了H₂的解离, 而初始的Pd单原子有助于C=O的活化. Zhong等^[163]通过水热-还原法合成了稳定的Ni/Mg_aAl_{10-a}O_x催化剂, 在80℃、24 h和4 MPa H₂的反应条件下, HMF的转化率可达100%, BHMTHF的选择性可达99.0%. 综上, 在众多的HMF催化加氢体系中, 相较于昂贵的贵金属催化剂, Ni基催化剂由于其优异、可调控的加氢性能和更好的经济性而具有基础研究和规模化制备潜力. 然而, 镍基催化剂在反应条件下易发生烧结和浸出, 还需进一步开发热稳定的镍基催化剂以进一步推动其工业应用.

除了传统热催化体系, HMF电催化加氢是近年来较为火热的研究领域. 由绿色电力驱动的HMF催化氢化可在温和反应条件下利用水作为氢源, 为HMF转化提供了一种较低碳排放的路线. 以HMF加氢为DMF/BHMF电催化体系为例, Wu等^[164]在负载了Pd单原子的TiO₂ (Pd SA/TiO₂)催化剂上实现了中性条件下HMF高选择性电还原成二甲基呋喃(DMF). 通过调控氢溢流和HMF吸附构型, 进一步实现了HMF选择性电还原为双(羟甲基)氢呋喃(BHH)、BHMF或DMF. 通过非贵金属掺杂稀释贵金属用量有望在保持反应活性的同时降低催化成本, Ji等^[165]制备了Ru₁Cu单原子合金并用于电催化HMF的还原, 在-0.3 V (vs. RHE)下的反应电位下, BHMF的产率为0.47 mmol cm⁻² h⁻¹, 法拉第效率可达85.6%. 深入的表征和实验表明, Ru的存在增加了H*的表面覆盖率并且减少了HMF的羰基覆盖率从

表 4 不同催化剂电催化HMF加氢制BHMF的性能

Table 4 Performance of catalytic hydrogenation of HMF to BHMF over different catalysts

Catalyst	H ₂ (MPa)	T (°C)	t (h)	Yield (%)	Ref.
Ru/C	5	110	60	100	[153]
Ru/ZrO ₂	1.5	110	120	99	[154]
Ru/Al ₂ O ₃	2.7	30	130	74.5	[148]
Au/FeO _x	3	80	2	96	[155]
Au/Al ₂ O ₃	6.5	120	2	96	[156]
Cu/C	5	180	8	53.8	[129]
Cu/SiO ₂	2.5	100	8	97	[157]
Cu/PMO	5	100	3	99	[158]
CuNi/Al ₂ O ₃	3	130	6	62.4	[159]
CuZn/C	5	180	8	52.2	[129]
CuZn	7	120	3	95	[160]
CoAl	4	120	4	83	[161]

而促进了HMF电催化还原效率, 整体反应按照电催化加氢(ECH)机制进行. Carvajal等^[166]通过置换技术制备了一种CuAg合金电催化剂并实现了HMF电催化还原为BHMF. 在 -0.6 V (vs. RHE)的电位、8 h和50 mM底物浓度的反应条件下, HMF的转化率可达100%, BHMF的产率可达84%. 综合实验和表征发现, CuAg合金催化剂有效地利用了Cu和Ag的协同效应, 金属Cu表现出良好的HMF吸附能力, 而Ag则促进了BHMF的生成. 随着电催化HMF体系发展中对Cu基催化剂的深入理解, 非贵金属电催化HMF加氢体系也得到研究进展. Cao等^[167]在Cu纳米线上负载Keggin型磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, PMo_{12}), 制备了团簇结构的 $\text{PMo}_{12}/\text{Cu}$ 催化剂. 在1.0 M HMF, -0.3 V (vs. RHE)下, $\text{PMo}_{12}/\text{Cu}$ 的法拉第效率高达98%, 对BHMF的生产率高达 $4.35\text{ mmol cm}^{-2}\text{ h}^{-1}$. Zhang等^[168]通过设计较高比表面积的枝晶形态双金属CuNi催化剂, 成功将HMF电催化还原为DMF, 法拉第效率可达88%, 选择性为88.9%. 尽管电催化HMF加氢体系已经取得诸多进展, 但低反应物浓度(通常小于100 mM)、高昂的产物分离成本和复杂的催化剂设计等问题仍限制了其规模化应用.

HMF的开环氢解可用于制备液体运输燃料、润滑剂或清洁剂. Hu等^[169]在Au/ZrO₂催化剂上实现了HMF一步开环氢解为2-己醇, 收率可达65.8%. 进一步的表征和对比试验表明, Au/ZrO₂催化剂表面的Lewis酸性位点用于激活呋喃环的C=O/C-O键, Au纳米粒子用于选择性加氢和进一步氢解, 二者协同促进了HMF的氢解. Zhu等^[170]设计了PdAu/TiO₂催化剂用于HMF开环氢解制备1-羟基-2,5-己二酮(HHD). 在120℃和3.5 h反应条件下, HMF几乎全部转化完成, HHD的产率可达90%.

3.5 HMF的氧化

相对于糠醛的氧化, HMF氧化转化为各种呋喃平台分子的过程又更为丰富(图9). HMF侧链完全氧化产物2,5-呋喃二甲酸(FDCA)被认为是最有前途的对苯二甲酸替代原料. 通过FDCA制备的生物基聚合物-聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)具有较高的玻璃化转变温度和拉伸模量及更好的气体阻隔性, 在塑料、纺织、包装等重大领域具有十分广阔的应用前景. 因此HMF催化氧化制备FDCA的研究得到了广泛关注^[171].

近年来, 光电和热催化HMF氧化研究中, 热催化

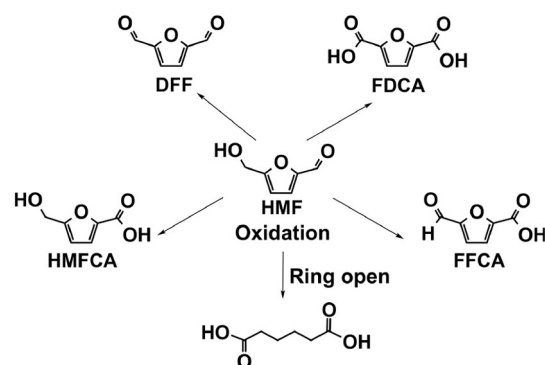


图9 HMF的氧化反应途径
Figure 9 Oxidation reaction pathways of HMF.

具有高底物浓度、高选择性和活性等方面的显著优势, 表5总结了热催化HMF氧化的有关体系. Lv等^[172]通过设计Pd、Au单原子以及Pd-Au双单原子催化剂, 在HMF热催化氧化中取得了较为优异的结果. 在100和6 h的反应条件下, HMF的转化率可达100%, FDCA的产率的达99.6%. 机理研究表明, HMF的催化氧化活性与催化剂对其中间产物等的吸附能力密切相关, 而金属单原子的电荷状态又能够进一步调控HMF以及其中间产物的吸附能进而改善催化活性. 除了上述贵金属元素, Ru基催化剂在HMF催化氧化中应用较为广泛. 例如, Zheng等^[173]通过合成活性炭负载的Ru(Ru/C)催化剂, 在强碱、110℃和1.0 MPa O₂反应条件下, 将HMF高选择性氧化为FDCA, 收率高达97%. 为了减少避免强碱反应条件对器件和催化剂的腐蚀, 无碱体系的开发日趋重要. Chen等^[174]利用原子层沉积(ALD)技术在ZrO₂上负载Pt纳米粒子, 制备的Pt/ZrO₂催化剂用于HMF氧化制FDCA. 在无碱溶液中, 100℃和12 h的反应条件下, HMF的转化率可达100%, FDCA的产率可达97.3%. 本团队^[175]通过设计合成了富氧空位MnO_x负载RuO_x的催化剂, 其可高效催化HMF和MMF无碱氧化合成FDCA, 通过优化催化剂负载、底物浓度和反应条件将FDCA产率提高到90%以上. 为了进一步降低催化剂成本, 本团队^[176]在非贵金属催化剂开发方面也做了尝试, 开发了一种简便的氮掺杂碳负载钴铁合金双金属催化剂的制备方法, 合成的Co₇Fe₃-NC双金属催化剂在无碱条件下反应4 h后FDCA得率可达93%, Fe的引入激活了更多的Co-N_x反应活性位点, 从而显著增强了HMF氧化的效率. 此外, 还设计了金属有机骨架(MOF)材料衍生的Co@C-N催化剂用于HMF

表 5 不同催化剂热催化HMF氧化制FDCA的性能

Table 5 Performance of different catalysts for the catalytic oxidation of HMF to FDCA

Catalyst	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	Oxidant	Yield (%)	Ref.
Magnetic C-Fe ₃ O ₄ -Pd	80	4	O ₂ (30 mL min ⁻¹)	91.8	[178]
Magnetic γ -Fe ₂ O ₃ @HAP-Pd(0)/CN	100	6	O ₂ (30 mL min ⁻¹)	92.9	[179]
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	140	12	O ₂ (1 bar)	96	[180]
Au/TiO ₂	97	0.5	H ₂ O ₂	>99	[181]
Au-CeO ₂	65	8	Air (0.5 mL s ⁻¹)	>99	[182]
Au/TiO ₂	22	22	O ₂ (2000 kPa)	80	[183]
FeNPs@NH ₂ -SBA-15	120	14	O ₂ (0.6 MPa)	89.4	[184]
CoO _x -MC	80	30	O ₂ (5 bar)	95.3	[185]
MnO ₂	130	6	O ₂ (10 bar)	95.8	[186]
Cu-doped MnO-nanorods	80	12	<i>tert</i> -butyl hydroperoxide	95.7	[187]
La-MnO ₂	140	4	O ₂ (0.5 MPa)	91.9	[188]
Nitrogen-doped carbon (NC-700)	160	6	O ₂ (2 MPa)	83	[189]

的氧化酯化^[177]. HMF氧化酯化直接获得呋喃二甲酸二甲酯, 显著降低了后续分离纯化成本. 在100℃和2 MPa O₂条件下, HMF的转化率最高可达99%, 呋喃二甲酸二甲酯产率可达95%. 结合理论计算表明C-N材料促进了活性氧、HMF的吸附和活化从而提高了催化活性.

除了传统的热催化氧化HMF, 电催化体系也备受关注, 表6总结了文献报道的不同电催化HMF氧化体系. 在电催化体系中常用贵金属作为催化剂. Liu等^[190]通过Co掺杂Pd负载等手段制备了Pd/NiCo催化剂, 从热力学和动力学的角度优化了Ni(OH)₂的HMF电催化氧化(HMFOR)的催化活性, 最终实现了HMFOR性能的提升. 除了贵金属, 一些简单的非贵金属催化体系也相继被报道. Chen等^[191]报道了一种负载在泡沫镍(Ni-Cu/NF)上的双金属镍铜电催化剂, 在1.50 V vs. RHE的电压下, 能够实现1000 mA cm⁻²的电流密度. 法拉第效率和FDCA产率均能达到100%, Cu掺杂阻碍了OH*去质子化为O*, 从而显著抑制了OER进而有利于HMFOR. Fu等^[192]通过浸渍法制备了CuNi(OH)₂结构的铜镍双金属催化剂. 在1.45 V vs. RHE的电压下, 完成HMF的电催化氧化, 电流密度可以达到9.2 mA cm⁻², FDCA产率可达93.3%. 尽管电催化HMF氧化的研究在不断深入, 从反应角度研究人员通过提高效率、抑制OER能够缓解强碱HMF聚合这个现象, 但始终无法完全克服该问题, 伴随其中的高碱度为

后续FDCA分离纯化也造成了困难. 然而, 中性pH电解液条件下又面临着贵金属催化剂使用和催化效率低的弊端. 从机理层面, 现有的研究对于HMFOR机理的认识分为直接氧化和间接氧化, 且大多数催化体系遵循催化剂在电化学过程中生成的高价金属物种参与间接氧化路径. 对于瞬时的原位反应过程和反应中电催化剂结构动态演化认识依然较浅. 因此, 电催化HMF氧化在新型电催化体系的构建和催化机理解析方面亟需更多更深入的探索, 尤其是基于不同反应物浓度的规模化电催化制备FDCA技术还有待开发. 相较于热、电催化体系, 利用取之不尽的太阳能在环境条件下实现HMF的可控光催化氧化一直是科研人员的研究目标. Xia等^[193]通过设计CdS量子点上锚定Ru配合物的复合光催化剂, 通过在不同气氛下催化剂表面氧自由基的可控调节, 实现了HMF向2,5-呋喃二甲醛(DFF)和5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA)的选择性氧化. 在Ar气氛下, 光照20 h后, DFF的选择性可达91.8%, HMF的转化率可达81%. 在空气气氛下, 光照17.5 h后, HMFCA的选择性可达92.6%, HMF的转化率可达85%. 此外, Chang等^[194]巧妙地将吸光基团与氧化基团共价连接, 制备了一种钛簇基共价有机骨架(MCOF-Ti6BTT)纳米片. Ti₆-NH₂ (作为吸光基团)与BTT (作为氧化基团)的共价连接组合同时兼顾了O₂活化和HMF的氧化, 在36 h的反应条件下, HMF的转化率可达100%, FDCA的产率可达95%. 相较于热、电催化体系中催化剂表界

表 6 不同催化剂电氧化HMF氧化制FDCA的催化性能

Table 6 Performance of different catalysts for the electrocatalytic oxidation of HMF to FDCA

Catalyst	Condition (electrolyte/pH)	Current density (mA cm ⁻²)/potential (V)	Initial HMF (mM)	Yield (%)	Ref.
Pt/C	0.1 mM NaOH (pH 10)	0.44/2.5	5	<1	[195]
PtNiS _x /CB	1.0 M KOH (pH 14)	10/1.47	10	95~99	[196]
Pd/C	0.1 M KOH (pH 13)	1/0.55	20	1	[197]
Au/C	0.1 M KOH (pH 13)	1/0.29	20	1	
Pd ₂ Au ₁ /C	0.1 M KOH (pH 13)	1/0.48	20	64	
Pd ₁ Au ₂ /C	0.1 M KOH (pH 13)	1/0.30	20	83	
Pd ₇ Au ₇ /nGO	1.0 M KOH (pH 14)	1/0.34	5	16.4	[198]
pCoHA-Ru	1 M KHCO ₃ , 60°C	135/1.45	100	92.1	[199]
Ni ₃ S ₂ /NF	1.0 M KOH (pH 14)	100/~1.38	10	98	[200]
Ni ₂ P/NF	1.0 M KOH (pH 14)	50/~1.37	10	98	[201]
Ni _x B/NF	1.0 M KOH (pH 14)	100/1.45	10	98.5	[202]
NiCu(OH) ₂ /C	1.0 M KOH (pH 14)	9.2/1.45	5	93.3	[192]
CuCo ₂ O ₄ /NF	1.0 M KOH (pH 14)	1.0/1.23	50	93.7	[203]
MnO _x	H ₂ SO ₄ (pH 1.0)/60°C	—	20	53.8	[204]

面的构建，光催化体系主要面临如何克服反应底物浓度低、反应速率低以及如何通过合理设计实现自然环境中的催化体系构建等难题。

3.6 HMF的缩合与硫代

为了提高HMF作为燃料特别是高密度航空燃料前体的应用价值，研究人员通常利用缩合反应来实现HMF的碳链增长，进而制备高品质航空燃料或其他特种燃料(图10)。Tampieri等^[205]制备了一系列含不同层间组分的催化剂-羟镁铝石(MX)用于HMF与丙酮的羟醛缩合反应，在微波反应器中辐射10 min反应条件下，HMF的转化率可达96%，C9~C15的选择性可达89%。HMF的缩合反应在制备聚合物前体结构上也十分重要。例如，Chang等^[206]以HMF和丙酮为原料，经碱催化的羟醛缩合反应制备了HMF-acetone-HMF (HAH)单体结构。然后经Cu和Ru基催化剂在120°C下加氢，制备了部分加氢(PHAH)和全加氢(FHAH)的聚合物前体结构。

此外，HMF的硫代反应可用于合成多种具有特定结构和功能的有机化合物。例如，2016年，本团队^[207]提出了基于纤维素经HMF或下游产物合成生物基噻吩的路径。纤维素通过HMF等路径转化为LA，随后硫代合成的中间体高选择性转化为带有多种硫官能团的噻

吩分子，硫代反应收率最高可达78%。硫代反应在呋喃平台分子及下游产物的应用，进一步扩宽了生物质制高值化学品的思路^[208]，为更多传统化学品的绿色可持续脱碳合成提供了可行选择。

3.7 HMF的胺化

HMF的还原胺化反应也是将其转化为高附加值化学品的步骤之一。HMF的还原胺化一般要经过两个

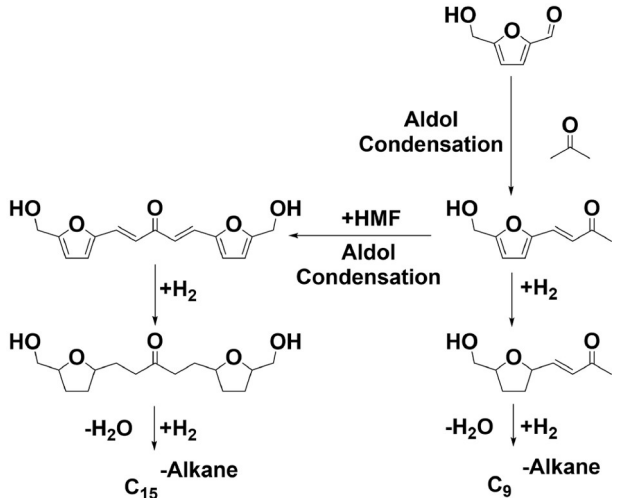


图 10 HMF的缩合反应途径
Figure 10 Condensation reaction pathway of HMF.

步骤, 首先完成亲核加成反应, 胺对HMF的羰基进行攻击, 形成C-N键; 其次将亚胺还原成胺, 通常该步骤决定了最终产物的胺类结构, 是整个反应的关键. Yuan等^[209]开发了一种两段反应策略, 通过使用双功能催化剂与NH₃直接进行胺化反应, 实现了从HMF到2,5-双(氨基甲基)呋喃的选择性合成. 通过精细调控铜镍摩尔比, 显著提高了催化剂对HMF直接胺化反应的活性, 2,5-双(氨基甲基)呋喃的收率可达85.9%. 本团队^[210]于2018年报道了一种新的HMF胺化反应途径, 分别对HMF的羟基和醛基进行胺化. 首先通过Ritter反应对羟基进行胺化, 随后对醛基进行直接还原胺化, 2,5-双(氨基甲基)呋喃综合可达45.6%. 除了两步法, 一步还原胺化法进一步拓展了HMF转化的边界, Komanoya等^[211]提出了在Ru/Nb₂O₅催化剂上的一步还原胺化法. 实验表明, HMF上进行C=O还原胺化反应得到5-羟甲基呋喃胺, 然后通过Ru催化剂催化C-OH的胺化反应生成2,5-双(氨基甲基)呋喃(BAMF), 本质上还是两个催化体系. 进一步的研究进展中, Xu等^[212]在90℃温和条件下, 利用NH₃和H₂分别作为氮源和氢源, Ru/SBA-15为催化剂将HMF的醛基还原胺化, 产率可达95%. Wei等^[213]通过传统浸渍法制备了一系列Ni基双金属负载型催化剂并用于HMF的“一步法”还原胺化反应. 研究发现, 10NiMn(4:1)/ γ -Al₂O₃催化剂展现出最优的性能, 其转化频率(TOF)达到0.41 h⁻¹, 显著优于Raney Ni (0.04 h⁻¹)和10Ni/ γ -Al₂O₃ (0.09 h⁻¹). 优化的实验条件下, BAMF的产率可高达82.1%.

4 总结与展望

利用纤维素和半纤维素制备呋喃平台分子已经成为能源转型与化学品工业绿色化的研究热点. 从该角度出发, 讨论了(半)纤维素通过催化手段制备主要的呋喃平台分子(如FF、HMF、CMF)及其下游转化制备其他高值呋喃分子. 然而, 现有的反应体系依然存在催化体系活性不足、特定呋喃分子的选择性不高、催化体系稳定性有待提高、副产物及残渣等产生量偏高

等一系列问题, 是实现木质生物质/纤维素经呋喃平台分子制化学品工业化的重要障碍. 同时, 反应体系工业化放大中传质和传热问题以及产品与原料及能源消耗和三废等之间的平衡等关键问题, 均需要进一步深入研究和设计优化. 因地制宜探索木质生物质原料或纤维素通过接力催化转化为特定呋喃分子的可行策略, 将纤维素直接一锅体系内多步接力催化为特定类型的呋喃分子, 并选择合适的终端产品, 实现下游高效定向转化, 是推动(半)纤维素经呋喃平台分子制备下游产品工业化落地的必经之路.

另一方面, 此外纤维素制备HMF等平台分子等虽然研究十分广泛, 纤维素及半纤维素催化水解过程中腐殖质的大量生成依然是制约呋喃平台分子制备及下游转化的瓶颈. 呋喃平台分子及下游产物大多性质较为活泼, 极易发生(自)缩合、树脂化、高温结焦等副反应, 不仅降低原料利用率和产物选择性, 生成大量固体残渣, 更导致催化剂失活. 反应体系同时受体系中添加剂、催化剂和溶剂的影响, 极大提高了目标产物的分离及储存运输难度, 带来高昂的分离成本而减缓了其工业进程. 因此, 考虑抑制(腐殖质生成等)副反应进行、开发绿色高效廉价的呋喃平台分子及下游产物分离提纯技术, 将有望显著提高产物得率、降低其分离成本, 进而提高整体技术工艺的经济可行性. 此外, 开发可靠的针对呋喃平台分子特定基团(如羟基或醛基等)保护或稳定的新方法, 设计新型可代替的呋喃平台分子亦是可选方案.

虽然近年来更加绿色低碳的催化体系如光、电催化被人们所关注, 并取得一系列进展. 新型呋喃平台分子和耦合光、电、热的催化体系有望克服传统催化体系在规模化面临的部分问题. 然而, 在反应效率、底物浓度、催化体系、溶剂选择、体系规模化等方面仍面临巨大挑战, 有待进一步深入研究. 通过(半)纤维素制备呋喃平台分子作为新时代重要可再生碳资源的高值化路径, 未来也应建立更加全面的技术经济分析和生命周期评价体系来验证所构建体系的经济性、可持续性和工业化潜力.

参考文献

- 1 Sen Ma, Yan Y, He C, Li Z, Tang X, Sperry J, Sun Y, Lin L, Zeng X. *Ind Crops Prod*, 2022, 180: 114712
- 2 Xiong B, Ma S, Chen B, Feng Y, Peng Z, Tang X, Yang S, Sun Y, Lin L, Zeng X, Chen Y. *Ind Crops Prod*, 2023, 193: 116195

- 3 Rao J, Lv Z, Chen G, Peng F. *Prog Polym Sci*, 2023, 140: 101675
- 4 Li N, Yan K, Rukkijakan T, Liang J, Liu Y, Wang Z, Nie H, Muangmeesri S, Castiella-Ona G, Pan X, Zhou Q, Jiang G, Zhou G, Ralph J, Samec JSM, Wang F. *Nature*, 2024, 630: 381–386
- 5 Abolore RS, Jaiswal S, Jaiswal AK. *Carbohydr Polym Technol Appl*, 2024, 7: 100396
- 6 Zhan Q, Lin Q, Wu Y, Liu Y, Wang X, Ren J. *Bioresour Technol*, 2023, 376: 128887
- 7 Bielski R, Grynkiewicz G. *Green Chem*, 2021, 23: 7458–7487
- 8 Becerra ML, Prieto GA, Rendueles M, Diaz M. *Biomass Conv Bioref*, 2024, 14: 26611–26629
- 9 Ma S, Li Z, Sperry J, Tang X, Sun Y, Lin L, Liu J, Zeng X. *Green Energy Environ*, 2024, 9: 1101–1111
- 10 Kawamoto H. *Curr Org Chem*, 2016, 20: 2444–2457
- 11 Li C, Zhang J, Yuan H, Wang S, Chen Y. *J Fuel Chem Tech*, 2021, 49: 1733–1752
- 12 Mariscal R, Maireles-Torres P, Ojeda M, Sádaba I, López Granados M. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1144–1189
- 13 Li L, Wang M, MA J, Xu Z, Zhang Y, Jia S. *Chem Ind For Prod*, 2022, 42: 139–150 (in Chinese) [李磊, 王敏超, 马娇, 许占威, 张雅静, 贾松岩. 林产化学与工业, 2022, 42: 139–150]
- 14 Van de Vyver S, Geboers J, Jacobs PA, Sels BF. *ChemInform*, 2011, 42: 201115246
- 15 Rezayan A, Zhang Y, Li B, Xu CC. *ChemCatChem*, 2023, 15: e202300973
- 16 Mazeau K, Heux L. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 2394–2403
- 17 Rostamabadi H, Bist Y, Kumar Y, Yildirim-Yalcin M, Ceyhan T, Falsafi SR. *Future Postharvest Food*, 2024, 1: 5–33
- 18 Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z. *Prog Energy Combust Sci*, 2017, 62: 33–86
- 19 Yu S, Dong X, Zhao P, Luo Z, Sun Z, Yang X, Li Q, Wang L, Zhang Y, Zhou H. *Nat Commun*, 2022, 13: 3616
- 20 Shi L, Hu Z, Li X, Li S, Yi L, Wang X, Hu H, Luo G, Yao H. *Bioresour Technol*, 2023, 385: 129414
- 21 Shen DK, Gu S. *Bioresour Technol*, 2009, 100: 6496–6504
- 22 Yogalakshmi KN, Poornima DT, Sivashanmugam P, Kavitha S, Yukesh KR, Varjani S, Adish KS, Kumar G, J RB. *Chemosphere*, 2022, 286: 131824
- 23 Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. *Fuel*, 2007, 86: 1781–1788
- 24 Collard FX, Blin J. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 38: 594–608
- 25 Branca C, Di Blasi C, Galgano A. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 9743–9752
- 26 Lu Q, Dong C, Zhang X, Tian H, Yang Y, Zhu X. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2011, 90: 204–212
- 27 Branca C, Di Blasi C, Galgano A. *Energy Fuels*, 2012, 26: 1520–1530
- 28 Zhu Y, Li W, Huang Y, Zheng Y, Wang D, Ye Y, Li S, Zheng Z. *Biomass Conv Bioref*, 2021, 11: 2695–2702
- 29 Li A, Xu S, Chen X, Liu X, Lu X, Yu F. *J Cellul Sci Technol*, 2022, 30: 19–27 (in Chinese) [李翱, 徐申政, 陈昕, 刘学军, 陆向红, 于凤文. 纤维素科学与技术, 2022, 30: 19–27]
- 30 Zhou X, Li W, Mabon R, Broadbelt LJ. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1240–1260
- 31 Xu J, Guo Y, Gao Y, Qian K, Wang Y, Li N, Wang Y, Ran S, Hou X, Zhu Y. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2023, 173: 106102
- 32 Yao Y, Chen S, Zhang M. *Front Chem*, 2022, 10: 880603
- 33 Inoue R, Agutaya JKC, Quitain AT, Sasaki M, Cocero MJ, Kida T. *J Supercrit Fluids*, 2021, 168: 105079
- 34 Bao Y, Du Z, Liu X, Liu H, Tang J, Qin C, Liang C, Huang C, Yao S. *Green Chem*, 2024, 26: 6318–6338
- 35 Liang J, Jiang J, Cai T, Liu C, Ye J, Zeng X, Wang K. *Green Energy Environ*. 2024, 9: 1384–1406
- 36 Marqués PS, Londi G, Yurash B, Nguyen TQ, Barlow S, Marder SR, Beljonne D. *Chem Sci*, 2021, 12: 7012–7022
- 37 Xu S, Zhang L, Xiao K, Xia H. *Carbohydr Res*, 2017, 446–447: 48–51
- 38 Delidovich I, Palkovits R. *J Catal*, 2015, 327: 1–9
- 39 Yang T, Chen D, Li W, Zhang H. *Mol Catal*, 2021, 515: 111920
- 40 Huang X, Ren J, Ran JY, Qin CL, Yang ZQ, Cao JP. *Fuel Process Technol*, 2022, 229: 107175
- 41 Gromov NV, Medvedeva TB, Taran OP, Bukhtiyarov AV, Aymonier C, Prosvirin IP, Parmon VN. *Top Catal*, 2018, 61: 1912–1927
- 42 Li X, Peng K, Xia Q, Liu X, Wang Y. *Chem Eng J*, 2018, 332: 528–536
- 43 Jin C, Xiang N, Zhu X, E S, Sheng K, Zhang X. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 285: 119799
- 44 Chung NH, Oanh VT, Thoa LK, Hoang PH. *Catal Lett*, 2020, 150: 170–177

- 45 Wang Y, Wang M, Li Y, Liu Q. *Chem*, 2021, 7: 1180–1223
- 46 Yin S, Pan Y, Tan Z. *Int J Green Energy*, 2011, 8: 234–247
- 47 Lv XN, Li G, Yang F, Gao P, Liu Z, Meng L, Yu XQ. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 52: 121227134733005
- 48 Zuo M, Le K, Li Z, Jiang Y, Zeng X, Tang X, Sun Y, Lin L. *Ind Crops Prod*, 2017, 99: 1–6
- 49 Zuo M, Wang X, Wang Q, Zeng X, Lin L. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202101889
- 50 Zhang H, Liu X, Lu M, Hu X, Lu L, Tian X, Ji J. *Bioresour Technol*, 2014, 169: 800–803
- 51 Li N, Xu M, Wang N, Shen Q, Wang K, Zhou J. *Reac Kinet Mech Cat*, 2021, 133: 157–171
- 52 Xing X, Shi X, Hu R, Guan Y, Gao H, Xu S. *Int J Biol Macromolecules*, 2022, 222: 3014–3023
- 53 Huang T, Zhou Y, Zhang X, Peng D, Nie X, Chen J, Xiong WM. *Cellulose*, 2022, 29: 1419–1433
- 54 Tao F, Song H, Chou L. *J Mol Catal A-Chem*, 2012, 357: 11–18
- 55 Zhang S, Sun J, Zhang X, Xin J, Miao Q, Wang J. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7838–7869
- 56 Binder JB, Raines RT. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1979–1985
- 57 Liu S, Zheng WW, Wen X, Fang Z, Li H, Li C, Fang J. *Carbohydr Polym*, 2022, 278: 118936
- 58 Li R, Lin Q, Ren J, Yang X, Wang Y, Kong L. *Green Energy Environ*, 2024, 9: 311–320
- 59 Nayebi M, Faraji A, Bahadoran A, Othman ZJ, Arghavani S, Kargar PG, Sajjadinezhad SM, Varma RS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 8054–8065
- 60 Tana T, Han P, Brock AJ, Mao X, Sarina S, Waclawik ER, Du A, Bottle SE, Zhu HY. *Nat Commun*, 2023, 14: 4609
- 61 Bueno Morón J, Arbore F, van Klink GPM, Mascal M, Gruter GM. *ChemSusChem*, 2024, 17: e202400495
- 62 Fenton HJH, Gostling M. *J Chem Soc Trans*, 1901, 79: 807–816
- 63 Fischer E, von Neyman H. *Berichte*, 1914, 47: 7
- 64 Haworth WN, Jones WGM. *J Chem Soc*, 1944, 667
- 65 Mascal M, Nikitin EB. *Angew Chem*, 2008, 120: 8042–8044
- 66 Chen B, Li Z, Feng Y, Hao W, Sun Y, Tang X, Zeng X, Lin L. *ChemSusChem*, 2021, 14: 847–851
- 67 Nong G, Hao W, Li Z, Tang X, Zhou H, Lin L. *Biomass Chem Eng*, 2023, 57: 11–19 (in Chinese) [农贵形, 郝唯唯, 李铮, 唐兴, 周宏才, 林鹿. 生物质化学工程, 2023, 57: 11–19]
- 68 Meller E, Aviv A, Aizenshtat Z, Sasson Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 36069–36076
- 69 Feng Y, Li Z, Long S, Sun Y, Tang X, Zeng X, Lin L. *Green Chem*, 2020, 22: 5984–5988
- 70 Zeitsch KJ. *The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products*. Netherlands: Elsevier, 2000
- 71 Jaswal A, Singh PP, Mondal T. *Green Chem*, 2022, 24: 510–551
- 72 Wang X, Zhang C, Lin Q, Cheng B, Kong F, Li H, Ren J. *Ind Crops Prod*, 2018, 123: 118–127
- 73 Wang W, Zhou H, Guan Q, Shen L, He L, Miao R, Xu X, Wang M. *Fuel*, 2023, 333: 126389
- 74 Antal Jr. MJ, Leesomboon T, Mok WS, Richards GN. *Carbohydr Res*, 1991, 217: 71–85
- 75 Deng A, Lin Q, Yan Y, Li H, Ren J, Liu C, Sun R. *Bioresour Technol*, 2016, 216: 754–760
- 76 Chen Z, Wang Y, Cheng H, Zhou H. *J Chem Technol Biotechnol*, 2023, 98: 331–345
- 77 Gallo JMR, Alonso DM, Mellmer MA, Dumesic JA. *Green Chem*, 2013, 15: 85–90
- 78 Dedes G, Karnaouri A, Marianou AA, Kalogiannis KG, Michailof CM, Lappas AA, Topakas E. *Biotechnol Biofuels*, 2021, 14: 172
- 79 Lee YC, Dutta S, Wu KCW. *ChemSusChem*, 2014, 7: 3241–3246
- 80 Grande PM, Bergs C, Domínguez de María P. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1203–1206
- 81 Wang C, Luo J, Liao V, Lee JD, Onn TM, Murray CB, Gorte RJ. *Catal Today*, 2018, 302: 73–79
- 82 Durndell LJ, Zou G, Shangguan W, Lee AF, Wilson K. *ChemCatChem*, 2019, 11: 3927–3932
- 83 Halilu A, Ali TH, Atta AY, Sudarsanam P, Bhargava SK, Abd Hamid SB. *Energy Fuels*, 2016, 30: 2216–2226
- 84 Wang Y, Wang Y, Tang Q, Jing F, Cao Q, Fang W. *Mol Catal*, 2021, 515: 111921
- 85 Du J, Zhang J, Sun Y, Jia W, Si Z, Gao H, Tang X, Zeng X, Lei T, Liu S, Lin L. *J Catal*, 2018, 368: 69–78
- 86 Xu L, Nie R, Lyu X, Wang J, Lu X. *Fuel Process Technol*, 2020, 197: 106205
- 87 Wang Z, Fu Z, Lin W, Li S, Song W. *Korean J Chem Eng*, 2019, 36: 1235–1242
- 88 Kalong M, Hongmanorom P, Ratchahat S, Koo-amornpattana W, Faungnawakij K, Assabumrungrat S, Srifa A, Kawi S. *Fuel Process Technol*,

- 2021, 214: 106721
- 89 Wen H, Li T, Fan Z, Jing Y, Zhang W, Chen Z. *Green Chem*, 2024, 26: 8861–8871
- 90 Merlo AB, Vetere V, Ruggera JF, Casella ML. *Catal Commun*, 2009, 10: 1665–1669
- 91 Yuan Q, Zhang D, Haandel L, Ye F, Xue T, Hensen EJM, Guan Y. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, 406: 58–64
- 92 Fulajtárova K, Soták T, Hronec M, Vávra I, Dobročka E, Omastová M. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 502: 78–85
- 93 Audemar M, Ciotonea C, De Oliveira Vigier K, Royer S, Ungureanu A, Dragoi B, Dumitriu E, Jérôme F. *ChemSusChem*, 2015, 8: 1885–1891
- 94 Srivastava S, Mohanty P, Parikh JK, Dalai AK, Amritphale SS, Khare AK. *Chin J Catal*, 2015, 36: 933–942
- 95 Tian Y, Feng Y, Li Z, Fan Y, Sperry J, Sun Y, Yang S, Tang X, Lin L, Zeng X. *Mol Catal*, 2023, 538: 112981
- 96 Chen J, Jia W, Yu X, Sun Y, Zhang J, Yang S, Tang X, Peng L, Zeng X, Lin L. *Fuel*, 2023, 332: 126137
- 97 Yan K, Chen A. *Fuel*, 2014, 115: 101–108
- 98 Lesiak M, Binczarski M, Karski S, Maniukiewicz W, Rogowski J, Szubiakiewicz E, Berłowska J, Dziugan P, Witońska I. *J Mol Catal A-Chem*, 2014, 395: 337–348
- 99 Xu C, Zheng L, Liu J, Huang Z. *Chin J Chem*, 2011, 29: 691–697
- 100 Sharma RV, Das U, Sammynaiken R, Dalai AK. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 454: 127–136
- 101 Qiu J, Zhou B, Yang Q, Liu Y, Zhang L, Wang B, Song S, Zhang J, Huang S, Chen J, Lin L, Zeng X. *Fuel Process Technol*, 2024, 254: 108010
- 102 Lin W, Chen Y, Zhang Y, Zhang Y, Wang J, Wang L, Xu CC, Nie R. *ACS Catal*, 2023, 13: 11256–11267
- 103 Peng Y, Xu Z, Yu L, Li X, Yang W. *Chem Eng J*, 2023, 454: 139746
- 104 Cai W, Li Y, Zheng Q, Song M, Ma P, Fang W, Song W, Lai W. *Fuel*, 2023, 338: 127345
- 105 Tong Z, Li X, Dong J, Gao R, Deng Q, Wang J, Zeng Z, Zou JJ, Deng S. *ACS Catal*, 2021, 11: 6406–6415
- 106 Tian Y, Xie W, Yang Z, Yu Z, Huang R, Luo L, Zuo M, Li Z, Lin L, Zeng X. *Chem Eng J*, 2024, 493: 152669
- 107 Wei T, Zhao C, Li Y, Zhang L, Yan Q. *Shanxi Univ J, Nat Sci Ed*, 1985, 3: 102–103 (in Chinese) [魏缙志, 赵春禄, 李跃龙, 张靓华, 阎维富. 山西大学学报(自然科学版), 1985, 3: 102–103]
- 108 Verdeguer P, Merat N, Rigal L, Gaset A. *J Chem Tech Biotech*, 1994, 61: 97–102
- 109 Ferraz CP, Zieliński M, Pietrowski M, Heyte S, Dumeignil F, Rossi LM, Wojcieszak R. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 16332–16340
- 110 Nocito F, Ditaranto N, Linsalata D, Naschetti M, Comparelli R, Aresta M, Dibenedetto A. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 8615–8623
- 111 Begildayeva T, Theerthagiri J, Lee SJ, Min A, Kim GA, Manickam S, Choi MY. *Energy & Environ Mater*, 2024, 7: e12563
- 112 Wang T, Huang Z, Liu T, Tao L, Tian J, Gu K, Wei X, Zhou P, Gan L, Du S, Zou Y, Chen R, Li Y, Fu XZ, Wang S. *Angew Chem*, 2022, 134: e202115636
- 113 Wang HZ, Liu L, Bian J, Li C. *J Fuel Chem Technol*, 2024, 52: 1617–1628
- 114 Ferraz CP, Da Silva AGM, Rodrigues TS, Camargo PHC, Paul S, Wojcieszak R. *Appl Sci*, 2018, 8: 1246
- 115 P. Ferraz C, Costa NJS, Teixeira-Neto E, Teixeira-Neto AA, Liria CW, Thuriot-Roukos J, Machini MT, Froidevaux R, Dumeignil F, Rossi LM, Wojcieszak R. *Catalysts*, 2020, 10: 75
- 116 Douthwaite M, Huang X, Iqbal S, Miedziak PJ, Brett GL, Kondrat SA, Edwards JK, Sankar M, Knight DW, Bethell D, Hutchings GJ. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 5284–5293
- 117 Ren Z, Yang Y, Wang S, Li X, Feng H, Wang L, Li Y, Zhang X, Wei M. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 295: 120290
- 118 Brentzel ZJ, Ball MR, Dumesic JA. *Catal Lett*, 2018, 148: 3072–3081
- 119 Chottiratanachote A, Suttipong M, Rashid U, Parasuk V, Kondo JN, Yokoi T, Alsalmeh A, Ngamcharussrivichai C. *Catalysts*, 2023, 13: 242
- 120 Li W, Gao M, Qin B, Deng X, Li L. *Front Chem Sci Eng*, 2024, 18: 90
- 121 Shen W, Tompsett GA, Hammond KD, Xing R, Dogan F, Grey CP, Conner Jr. WC, Auerbach SM, Huber GW. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 392: 57–68
- 122 Bohre A, Alam MI, Avasthi K, Ruiz-Zepeda F, Likozar B. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 276: 119069
- 123 Zou H, Chen J. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 309: 121262
- 124 Xue Z, Wu S, Fu Y, Luo L, Li M, Li Z, Shao M, Zheng L, Xu M, Duan H. *J Energy Chem*, 2023, 76: 239–248
- 125 Hoang AT, Nižetić S, Ölçer AI. *Fuel*, 2021, 285: 119140
- 126 Gan T, Liu Y, He Q, Zhang H, He X, Ji H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 8692–8699
- 127 Deng Q, Zhu J, Zhong Y, Li X, Wang J, Cai J, Zeng Z, Zou JJ, Deng S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 11127–11136

- 128 Wu D, Zhang S, Hernández WY, Baaziz W, Ersen O, Marinova M, Khodakov AY, Ordonsky VV. *ACS Catal*, 2020, 11: 19–30
- 129 Chen B, Li F, Huang Z, Yuan G. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 200: 192–199
- 130 Chen B, Feng Y, Huang R, Yang S, Li Z, Sperry J, Yang S, Tang X, Sun Y, Lin L, Zeng X. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 318: 121842
- 131 Zu Y, Yang P, Wang J, Liu X, Ren J, Lu G, Wang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 146: 244–248
- 132 Tzeng TW, Lin CY, Pao CW, Chen JL, Nuguid RJG, Chung PW. *Fuel Process Technol*, 2020, 199: 106225
- 133 Gao Z, Fan G, Liu M, Yang L, Li F. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 237: 649–659
- 134 Raut AB, Nanda B, Parida KM, Bhanage BM. *ChemistrySelect*, 2019, 4: 6080–6089
- 135 Wang X, Liu Y, Liang X. *Green Chem*, 2018, 20: 2894–2902
- 136 Wang GH, Hilgert J, Richter FH, Wang F, Bongard HJ, Spliethoff B, Weidenthaler C, Schüth F. *Nat Mater*, 2014, 13: 293–300
- 137 Liao W, Zhu Z, Chen N, Su T, Deng C, Zhao Y, Ren W, Lü H. *Mol Catal*, 2020, 482: 110756
- 138 Huang YB, Chen MY, Yan L, Guo QX, Fu Y. *ChemSusChem*, 2014, 7: 1068–1072
- 139 Brzezińska M, Keller N, Ruppert AM. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 658–670
- 140 Chen N, Zhu Z, Su T, Liao W, Deng C, Ren W, Zhao Y, Lü H. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122755
- 141 Yang P, Xia Q, Liu X, Wang Y. *J Energy Chem*, 2016, 25: 1015–1020
- 142 Yang F, Mao J, Li S, Yin J, Zhou J, Liu W. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 1329–1333
- 143 Esteves LM, Brijaldo MH, Oliveira EG, Martinez JJ, Rojas H, Caytuelo A, Passos FB. *Fuel*, 2020, 270: 117524
- 144 Solanki BS, Rode CV. *Green Chem*, 2019, 21: 6390–6406
- 145 Zhu C, Wang H, Li H, Cai B, Lv W, Cai C, Wang C, Yan L, Liu Q, Ma L. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 19556–19569
- 146 Guo W, Liu H, Zhang S, Han H, Liu H, Jiang T, Han B, Wu T. *Green Chem*, 2016, 18: 6222–6228
- 147 Siddiqui N, Roy AS, Goyal R, Khatun R, Pendem C, Chokkapu AN, Bordoloi A, Bal R. *Sustain Energy Fuels*, 2018, 2: 191–198
- 148 Alamillo R, Tucker M, Chia M, Pagán-Torres Y, Dumesic J. *Green Chem*, 2012, 14: 1413–1419
- 149 Wang Q, Yu Z, Feng J, Fornasiero P, He Y, Li D. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 15288–15298
- 150 He HL, Yang J, Kang B, Lv MX, Du EH, Chen ZL, Xie WP, Huai LY, Hu HL, Chen CL, Zhang J. *Fuel*, 2024, 372: 12
- 151 Feng Y, Long S, Chen B, Jia W, Xie S, Sun Y, Tang X, Yang S, Zeng X, Lin L. *ACS Catal*, 2021, 11: 6398–6405
- 152 Chen B, Yu Z, Huang R, Tian Y, Li Z, Sperry J, Yang S, Tang X, Sun Y, Lin L, Zeng X. *ACS Catal*, 2023, 13: 9871–9881
- 153 Op de Beeck B, Dusselier M, Geboers J, Holsbeek J, Morr   E, Oswald S, Giebelers L, Sels BF. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 230–240
- 154 Han J, Kim YH, Jang HS, Hwang SY, Jegal J, Kim JW, Lee YS. *RSC Adv*, 2016, 6: 93394–93397
- 155 Ohyama J, Hayashi Y, Ueda K, Yamamoto Y, Arai S, Satsuma A. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 15129–15136
- 156 Ohyama J, Esaki A, Yamamoto Y, Arai S, Satsuma A. *RSC Adv*, 2013, 3: 1033–1036
- 157 Cao Q, Liang W, Guan J, Wang L, Qu Q, Zhang X, Wang X, Mu X. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 481: 49–53
- 158 Kumalaputri AJ, Bottari G, Erne PM, Heeres HJ, Barta K. *ChemSusChem*, 2014, 7: 2266–2275
- 159 Srivastava S, Jadeja GC, Parikh J. *J Mol Catal A-Chem*, 2017, 426: 244–256
- 160 Bottari G, Kumalaputri AJ, Krawczyk KK, Feringa BL, Heeres HJ, Barta K. *ChemSusChem*, 2015, 8: 1323–1327
- 161 Yao S, Wang X, Jiang Y, Wu F, Chen X, Mu X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 173–180
- 162 Jia XY, Yuan K, Wang GF, Zhu SH, Dong M, Wang JM, Li XM, Fan WB. *Chem Eng J*, 2024, 487: 9
- 163 Zhong FZY, Ge XH, Sun WX, Du W, Sang K, Yao C, Cao YQ, Chen WY, Qian G, Duan XZ, Yang ZR, Zhou XG, Zhang J. *Chem Eng J*, 2023, 455: 11
- 164 Wu Y, Jiang Y, Chen W, Yue X, Dong CL, Qiu M, Nga TTT, Yang M, Xia Z, Xie C, Xu L, Wang R, Wang S, Zou Y. *Adv Mater*, 2024, 36: 2307799
- 165 Ji K, Xu M, Xu SY, Wang Y, Ge R, Hu X, Sun X, Duan H. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202209849
- 166 Carvajal D, Bolos-S  nchez V, Solera-Rojas J, Mejuto C, Fabregat-Santiago F, Mas-Marz   E. *Electrochim Acta*, 2024, 475: 143676
- 167 Cao X, Ding Y, Chen D, Ye W, Yang W, Sun L. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 25125–25136
- 168 Zhang YR, Wang BX, Qin L, Li Q, Fan YM. *Green Chem*, 2019, 21: 1108–1113
- 169 Hu X, Li Z, Wang H, Xin H, Li S, Wang C, Ma L, Liu Q. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202200092
- 170 Zhu MM, Du XL, Zhao Y, Mei BB, Zhang Q, Sun FF, Jiang Z, Liu YM, He HY, Cao Y. *ACS Catal*, 2019, 9: 6212–6222
- 171 Aranha DJ, Gogate PR. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 3053–3078

- 172 Lv G, Zhang Z, Liu S, Tao F, Wang J, Meng Y, Yang Y. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139816
- 173 Zheng L, Zhao J, Du Z, Zong B, Liu H. *Sci China Chem*, 2017, 60: 950–957
- 174 Chen H, Shen J, Chen K, Qin Y, Lu X, Ouyang P, Fu J. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 555: 98–107
- 175 Wu J, Xie W, Zhang Y, Ke X, Li T, Fang H, Sun Y, Zeng X, Lin L, Tang X. *J Energy Chem*, 2024, 95: 670–683
- 176 Xie W, Chen B, Jia W, Liu H, Li Z, Yang S, Tang X, Zeng X, Sun Y, Ke X, Li T, Fang H, Lin L. *J Energy Chem*, 2022, 75: 95–108
- 177 Feng Y, Jia W, Yan G, Zeng X, Sperry J, Xu B, Sun Y, Tang X, Lei T, Lin L. *J Catal*, 2020, 381: 570–578
- 178 Mei N, Liu B, Zheng J, Lv K, Tang D, Zhang Z. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 3194–3202
- 179 Zhang Z, Zhen J, Liu B, Lv K, Deng K. *Green Chem*, 2015, 17: 1308–1317
- 180 Sahu R, Dhepe PL. *Reac Kinet Mech Cat*, 2014, 112: 173–187
- 181 Ji T, Liu C, Lu X, Zhu J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 11493–11501
- 182 Casanova O, Iborra S, Corma A. *ChemSusChem*, 2009, 2: 1138–1144
- 183 Davis SE, Houk LR, Tamargo EC, Datye AK, Davis RJ. *Catal Today*, 2011, 160: 55–60
- 184 Anbu Anjugam Vandarkuzhali S, Karthikeyan G, Pachamuthu MP. *Mol Catal*, 2021, 516: 111951
- 185 Liu X, Zhang M, Li Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 4801–4808
- 186 Al Ghatta A, Hallett JP. *Green Chem*, 2022, 24: 3309–3313
- 187 Cheng F, Guo D, Lai J, Long M, Zhao W, Liu X, Yin D. *Front Chem Sci Eng*, 2021, 15: 960–968
- 188 Yu L, Chen H, Wen Z, Jin M, Ma X, Li Y, Sang Y, Chen M, Li Y. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 1624–1632
- 189 Rao KTV, Hu Y, Yuan Z, Zhang Y, Xu CC. *Chem Eng J*, 2021, 404: 127063
- 190 Liu G, Nie T, Song Z, Sun X, Shen T, Bai S, Zheng L, Song YF. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202311696
- 191 Chen D, Ding Y, Cao X, Wang L, Lee H, Lin G, Li W, Ding G, Sun L. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202309478
- 192 Chen H, Wang J, Yao Y, Zhang Z, Yang Z, Li J, Chen K, Lu X, Ouyang P, Fu J. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 5797–5801
- 193 Xia T, Gong W, Chen Y, Duan M, Ma J, Cui X, Dai Y, Gao C, Xiong Y. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202204225
- 194 Chang J N, Li Q, Yan Y, Shi J W, Zhou J, Lu M, Zhang M, Ding H M, Chen Y F, Li S L, Lan Y Q. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61
- 195 Vuyyuru KR, Strasser P. *Catal Today*, 2012, 195: 144–154
- 196 Wang J, Zhang X, Wang G, Zhang Y, Zhang H. *Chem Commun*, 2020, 56: 13611–13614
- 197 Chadderton DJ, Xin L, Qi J, Qiu Y, Krishna P, More KL, Li W. *Green Chem*, 2014, 16: 3778–3786
- 198 Park M, Gu M, Kim BS. *ACS Nano*, 2020, 14: 6812–6822
- 199 Lei C, Chen Z, Jiang T, Wang S, Du W, Cha S, Hao Y, Wang R, Cao X, Gong M. *Angew Chem*, 2024, 136: e202319642
- 200 You B, Liu X, Jiang N, Sun Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 13639–13646
- 201 You B, Jiang N, Liu X, Sun Y. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9913–9917
- 202 Barwe S, Weidner J, Cychy S, Morales DM, Dieckhöfer S, Hiltrop D, Masa J, Muhler M, Schuhmann W. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11460–11464
- 203 Zhao Y, Cai M, Xian J, Sun Y, Li G. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 20164–20183
- 204 Kubota SR, Choi KS. *ChemSusChem*, 2018, 11: 2138–2145
- 205 Tampieri A, Russo C, Marotta R, Constanti M, Contreras S, Medina F. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 282: 119599
- 206 Chang H, Gilcher EB, Huber GW, Dumesic JA. *Green Chem*, 2021, 23: 4355–4364
- 207 Li Z, Tang X, Jiang Y, Zuo M, Wang Y, Chen W, Zeng X, Sun Y, Lin L. *Green Chem*, 2016, 18: 2971–2975
- 208 Qiu Y, Feng Y, Lindsay AC, Zeng X, Sperry J. *Phil Trans R Soc A*, 2021, 379: 20200350
- 209 Yuan H, Kusema BT, Yan Z, Streiff S, Shi F. *RSC Adv*, 2019, 9: 38877–38881
- 210 Wang X, Chen W, Li Z, Zeng X, Tang X, Sun Y, Lei T, Lin L. *J Energy Chem*, 2018, 27: 209–214
- 211 Komanoya T, Kinemura T, Kita Y, Kamata K, Hara M. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 11493–11499
- 212 Xu G, Tu Z, Hu X, Zhang X, Wu Y. *Chem Eng J*, 2024, 481: 148704
- 213 Wei Z, Cheng Y, Huang H, Ma Z, Zhou K, Liu Y. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202200233

Preparation of furan platform molecules from (hemi)cellulose and their downstream conversion

Shaoyu Yuan¹, Yunchao Feng¹, Zheng Li^{1,2}, Xing Tang^{1,2}, Lu Lin^{1,2}, Xianhai Zeng^{1,2*}

¹ College of Energy, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361102, China

² Fujian Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass, Xiamen Key Laboratory of Clean and High-valued Utilization for Biomass, Xiamen University, Xiamen 361102, China

*Corresponding author (email: xianhai.zeng@xmu.edu.cn)

Abstract: The preparation and utilization of biomass-derived platform molecules to replace traditional non-renewable organic synthetic pathways based on fossil resources is important for the energy transition and sustainable development goals. Furan-based platform molecules derived from (hemi)cellulose, can be catalysed into a variety of bio-based chemicals, fuels and polymer monomers, which is an important means of sustainability and green decarbonization of chemicals, fuels and materials. Based on the accumulation by the author's group, this paper reviews the conversion of (hemi)cellulose into furan platform molecules and its downstream high-value conversion and utilization ways. It mainly includes the preparation of furan platform molecules by catalytic pyrolysis and acid catalysis from (hemi)cellulose and their further conversion into a variety of high value-added products by catalytic hydrogenation/oxidation/ammonification. Finally, the opportunities and challenges in the preparation of furan platform molecules from (hemi)cellulose and their downstream conversion are discussed.

Keywords: (hemi)cellulose, furan platform molecule, catalysis, conversion of biomass

doi: [10.1360/SSC-2024-0211](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0211)