

纤维素多相催化一步制备多元醇

席金旭, 刘晓晖, 王艳芹*

华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237

* 联系人, E-mail: wangyanqin@ecust.edu.cn

2014-11-21 收稿, 2014-12-24 接受, 2015-02-13 网络版发表

国家自然科学基金(21273071, 21101063)和上海市科技委员会(13520711400, 13JC1401902)资助

摘要 化石资源的日益枯竭, 能源需求的不断增长以及全球气候和环境的不断恶化, 迫使人类不得不寻找能替代化石资源的可再生新能源. 近年来, 生物质能由于广泛易得、廉价、碳中性等特点获得了世界各国的高度重视并得到飞速发展. 以生物质及其衍生物为原料, 催化转化制备多元醇更是成为当前国内外化学工作者的研究热点. 多元醇作为一种重要的工业原料, 可用于合成氢气、液体燃料和化学品. 作为自然界最为丰富的生物质, 纤维素可以通过催化转化的方法转变为多元醇. 本文对纤维素制备山梨醇、异山梨醇、乙二醇、丙二醇的研究进展进行了总结和评述, 并结合本课题组的一系列工作提出了纤维素制备多元醇的未来挑战.

关键词

纤维素
多元醇
山梨醇
异山梨醇
乙二醇

当前,化学品的生产主要来源于不可再生化石资源(煤、石油和天然气)的利用,然而随着全球经济的快速发展,化石能源的过度消耗不仅降低了这些不可再生能源的储量,而且导致了很严重的环境问题.因此,为了解决上述难题,全世界的科学家开始积极地探索能够取代传统化石能源的可再生能源^[1,2].生物质能由于广泛易得、廉价、碳中性等特点获得了世界各国的高度重视和飞速发展,它主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,其中纤维素是生物质中含量最丰富的组成成分^[3-5].与淀粉不同的是,它不能被人类所直接消化,所以它的使用并不会对人类的食品供应产生负面影响.因此纤维素是未来制备燃料和精细化学品的潜在能源之一^[6-8](图1).

能够由纤维素合成的多元醇主要包括山梨醇和甘露醇(糖醇)、异山梨醇、乙二醇和丙二醇,它们都是非常重要的化工原料。目前山梨醇和甘露醇主要来源于葡萄糖和果糖的加氢^[7];异山梨醇主要来源于山梨醇的脱水^[9];乙二醇和丙二醇由通过石油裂解中获得的环氧乙烷和环氧丙烷水合制备而成^[10]。传统意义上讲,它们可以作为食品行业的重要原材

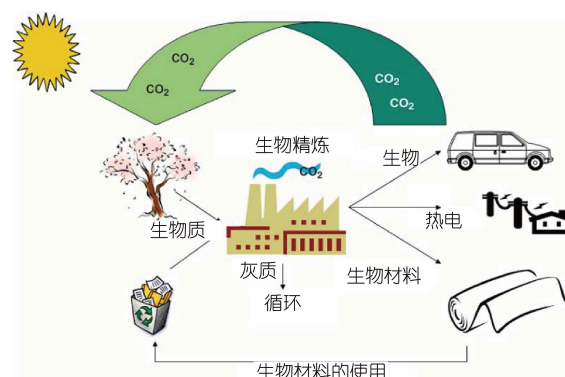


图1 (网络版彩色)生物精炼示意图^[2]

Figure 1 (Color online) The fully integrated agro-biofuel-biomaterial-biower cycle for sustainable technologies^[2]

料、医药行业的中间体、聚合物行业的中间体和食品行业的添加剂^[6]. 在当今生物质的新能源领域, 这些多元醇平台化合物的应用被进一步拓展. 例如, 乙二醇和丙二醇可用作燃料电池的原料来发电, 也可以通过水相重整和蒸气重整过程制备氢气^[11,12]. 最近关于木质纤维素生物质催化转化制备工业化学品和燃料已有很多综述发表^[13-21]. 本文重点讨论了纤维

引用格式: 席金旭, 刘晓晖, 王艳芹. 纤维素多相催化一步制备多元醇. 科学通报, 2015, 60: 1424–1433

Xi J X, Liu X H, Wang Y Q. One-pot catalytic production of polyols from cellulose (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1424–1433, doi: 10.1360/N972014-01237

素在多相催化作用下转化为高附加值多元醇的最新进展。

目前,一步多相催化转化纤维素制备多元醇是最有效和最方便的路径,但是在这个过程中仍然有很多挑战^[22]。在纤维素制备糖醇的过程中,纤维素的水解制备葡萄糖以及葡萄糖的加氢制备山梨醇这2个过程一般是在氢气气氛和水溶剂体系中进行,而反应中的反应物和催化剂都是固体,这就导致了纤维素与催化剂难接触的问题,传质阻力比较大^[23]。

1 纤维素制备多元醇的转化路径

纤维素主要是由葡萄糖为单元,通过 β -1,4-糖苷键连接而成的高度结晶的聚合物,它既不溶于水也不溶于有机溶剂,但可以通过水中本身的 H^+ 或额外加入的 H^+ 进攻纤维素中的 β -1,4-糖苷键,使纤维素解聚为小分子的葡萄糖,然后以葡萄糖为平台化合物,经过多相催化转化反应得到一系列具有高附加值的多元醇。图2展示了以纤维素为原料制备不同多元醇的转化路径。纤维素经过酸水解可以解离成葡萄糖,在纤维素的转化中,葡萄糖是非常重要的中间体。葡

萄糖经加氢反应可以生成糖醇(山梨醇和甘露醇),糖醇可以经过连续2步脱水得到附加值更高的异山梨醇^[24];葡萄糖也可以在某些特定的催化剂上经历C-C键的断裂(即逆羟醛缩合反应)得到乙醇醛,然后乙醇醛进一步经过加氢反应可以得到乙二醇^[25];葡萄糖在L酸或碱性条件的催化下经异构化反应可以转化为果糖,果糖可以进行逆羟醛反应得到二羟基丙酮,然后加氢得到1,2-丙二醇^[26]。以上分步展示了纤维素可以通过不同的基元反应最终得到多元醇,在文献报道中大部分体系都可以在一种特定的多功能催化剂下一步催化转化纤维素为不同的多元醇。与多步反应相比,一步催化转化纤维素制备小分子多元醇具有流程简单、设备投资小、易于工业化的优势。本文综述了通过多相催化一步转化纤维素制备各类多元醇的国内外最新研究进展,包括转化纤维素为山梨醇和甘露醇(糖醇)、异山梨醇、乙二醇和丙二醇。

2 纤维素一步制备糖醇

在双功能催化剂的作用下转化纤维素制备糖醇的过程中,纤维素首先在双功能催化剂的酸性位上

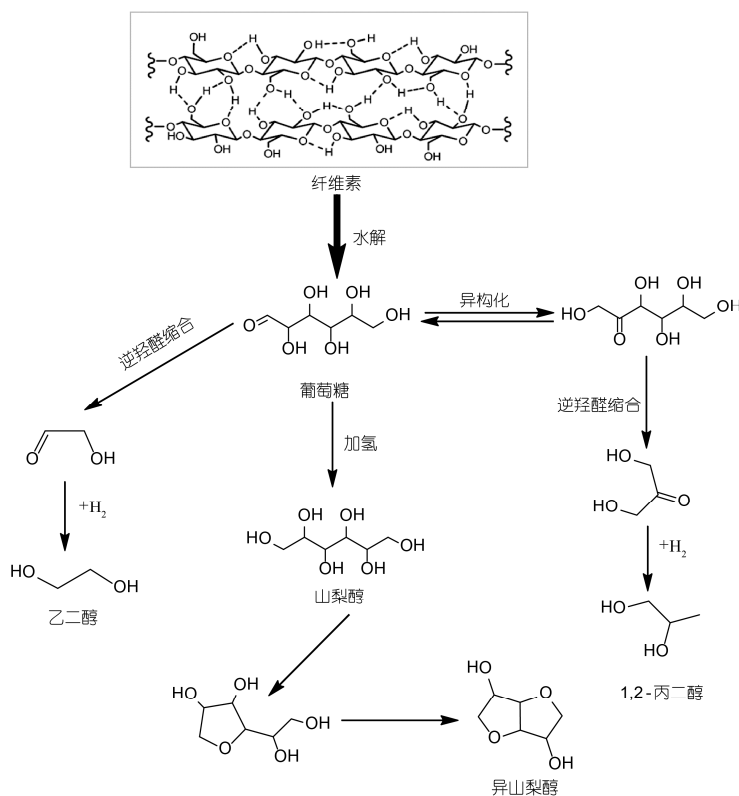


图2 利用纤维素制备不同多元醇的转化路径

Figure 2 Conversion route of cellulose into polyols

水解成葡萄糖,然后葡萄糖在金属位上进行加氢.表S1总结了纤维素在双功能催化剂上水解加氢制备糖醇的体系.2006年,Fukuoka课题组^[27]首次报道了在水溶液中于190℃,5 MPa 氢气压力下,采用Pt/Al₂O₃催化纤维素水解加氢一步得到31%的糖醇(山梨醇和甘露醇,图3).刘海超课题组^[28]进一步对这个体系进行了修饰,当用SnO_x物种去改性Pt/Al₂O₃催化剂时,通过改变Sn/Pt的比例,可以很好地调控产物的选择性.由于纤维素是一种高度结晶的聚合物,分子内和分子间形成的氢键使其很难受到酸性位的进攻,这就降低了它的转化活性,因此在纤维素的转化中,往往要使用球磨的手段来降低它的结晶度,从而提高纤维素的转化率^[29].Fukuoka课题组^[30]使用Pt/BP200作为催化剂,在190℃,5 MPa H₂条件下可以在24 h内把球磨的纤维素转化为57%糖醇,他们也发现催化剂上残留的Cl元素会导致一些C-C或者C-O键断裂的副反应,这降低了过程中糖醇的收率.后来他们发展了一种无定型的Ni₁₂P₅催化剂,在这种催化剂上球磨的纤维素可以在230℃,5 MPa H₂条件下40 min内转化为60%山梨醇,但是该催化剂由于P的流失比较严重,其循环稳定性很差^[31].

与固体酸负载的贵金属双功能催化剂不同,刘

海超课题组^[32]利用Ru/C催化剂在245℃的高温液态水中转化纤维素,在6 MPa氢气下反应30 min得到了39.3%的山梨醇,他们指出高温液态水电离出的氢离子可以催化纤维素的水解.Sels课题组^[33]报道了硝酸氧化的碳纳米纤维负载的非贵金属催化剂在纤维素转化为糖醇中也具有很好的效果,这主要是由于高含量的非贵金属的存在.随后他们又通过甲烷催化蒸汽沉积的方法制备了Ni负载在碳纳米纤维顶端的一种催化剂,用这类方法设计的催化剂能有效提高纤维素的转化效率,在190℃,6 MPa H₂条件下可以在24 h内把球磨的纤维素转化为50.3%糖醇^[34].张涛课题组^[35]制备了一种Ni₂P/AC的双功能催化剂用于纤维素的水解加氢,山梨醇是主要的产物.结果显示能够促进纤维素水解的主要因素是催化剂中析出来的P元素形成的磷酸,因此这种催化剂无法保持很好的水热稳定性.后来他们又制备了介孔碳负载的Ni基双金属催化剂用于纤维素的转化,这种通过纳米浇筑的方法制备的介孔碳不仅能够有效地分散活性位,而且在反应物的吸附和产物的脱附中发挥了非常重要的作用,这种催化剂在纤维素制备山梨醇中优越的反应性能主要是由载体与金属活性组分间的协同作用提供的^[36].王野课题组^[37]发现硝

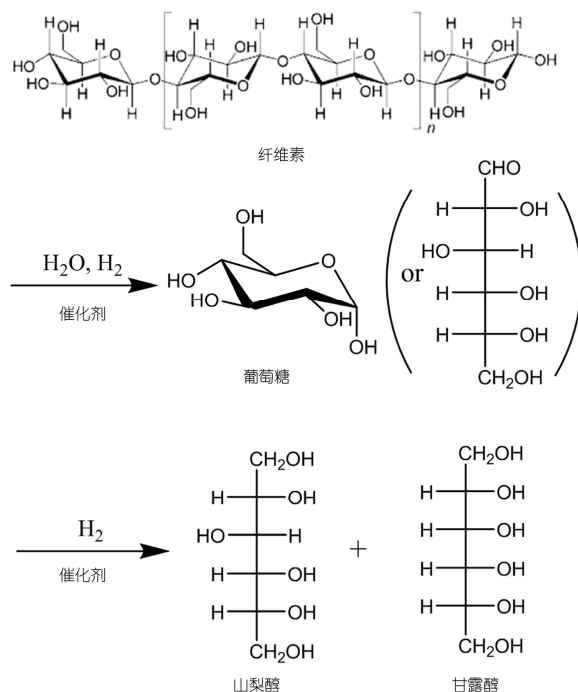


图3 纤维素转化为糖醇的示意图^[16]

Figure 3 Scheme of cellulose into hexitols^[16]

酸预处理的CNT负载的Ru催化剂也可用于纤维素水解加氢制备糖醇。在这个体系中,催化剂的酸性在纤维素的水解中扮演了主要的角色,硝酸的浓度和Ru颗粒的大小对催化剂的酸强度有很大的影响,更高的酸强度和更大的Ru纳米颗粒有利于增加催化剂酸的强度,从而能够很好地提高山梨醇的收率,在185℃, 8 MPa H₂条件下可以在3 h内把球磨的纤维素转化为50.3%的糖醇。后来该课题组^[38]制备了一种Ru/CS₃PW₁₂O₄₀催化剂,在相对温和的条件下于水相中可以选择性地把球磨的纤维素转化为山梨醇,他们认为该催化剂强的酸性主要是H₂上原位产生的,而不是来源于催化剂本身。赵凤玉课题组^[39]报道了一系列沸石ZSM-5负载的Ni催化剂用于纤维素的水解加氢,发现使用浸渍法制备的Ni/ZSM-5显示了高的糖醇得率,催化剂上的Ni(111)晶面被证明是主要的加氢活性位。在Ni/ZSM-5催化剂上,糖醇的选择性可以达到82%,然而其他的Ni基催化剂往往会产生大量小分子的多元醇,研究表明负负载型Ni基催化剂其高的加氢活性和低的脱氢活性是导致山梨醇高选择性的原因。Ni基双金属催化剂PtNi/ZSM-5在245℃, 4 MPa H₂条件下反应得到了76.9%的山梨醇^[40], PtNi合金颗粒高的分散度及在合金表面高的氢溢流能力是催化剂活性和稳定性提高的主要原因。Tsubaki课题组^[41]制备了一种氧化石墨烯负载的Pt催化剂,在纤维素水解加氢制备山梨醇的体系中也展现了很好的活性,这主要归功于载体和Pt纳米颗粒之间的协同作用,催化剂上氢溢流的能力是活性高的主要原因,在190℃, 5 MPa H₂条件下反应4 h得到了58.9%的山梨醇。

本课题组^[42]最近在这方面也做了一些工作,通过水热法制备了一种含介孔的高酸量的磷酸铌材料,负载钌后用于纤维素水解加氢制备山梨醇的体系中。在170℃, 4 MPa H₂条件下反应24 h可以得到69%的山梨醇,该催化剂可以循环4次保持稳定。在研究中发现纤维素的转化和山梨醇的收率跟催化剂的酸量有关,对于强酸和中强酸催化剂,纤维素的转化和山梨醇的收率跟催化剂的酸量有线性关系;而对于弱酸催化剂,催化剂仅仅只是把纤维素转化为寡聚糖,而不是葡萄糖,因此山梨醇的收率非常低。

尽管以上工作都展现了非常好的山梨醇收率,但最好体系的山梨醇的收率也不超过80%,这离工业化的要求还是有一定的距离。最近Schueth课题

组^[43]提出了共球磨的概念,使用低浓度的液体酸跟纤维素混合后进行机械球磨,使纤维素转化为水溶性的寡聚体,然后用于后续的转化。Beltramini课题组^[44]首次把这种方法运用到纤维素转化为山梨醇的研究中,在Ni-Pt/Al₂O₃催化剂的作用下,在200℃, 5 MPa H₂条件下反应1 h就可以得到90%的糖醇,这显然是一个接近于工业化水平的收率。后来Schueth课题组^[45]也采用该方法,在Ru/C催化剂的作用下,在仅仅150℃, 5 MPa H₂条件下即可得到94%的糖醇收率。

3 纤维素直接转化制备异山梨醇

异山梨醇除了可以作为新型溶剂、医药中间体、手性助剂、增塑剂和燃料添加剂外,还可以作为PET等聚合物材料的单体,具有非常广泛的应用前景。目前为止,异山梨醇基本都是在酸催化剂的作用下经山梨醇催化脱水制备得到,在Rose和Palkovits^[9]的综述中详细介绍了异山梨醇的制备及其应用。山梨醇脱水制备异山梨醇的过程研究的比较多,也有很多的催化剂应用在这个过程中,并且取得了不错的效果^[46-53]。但是从纤维素出发一步制备异山梨醇显然是个不小的挑战,首先纤维素要解聚成葡萄糖,然后加氢成山梨醇,最后连续2步脱水得到异山梨醇(图4),这个过程需要多功能活性位的存在,因此纤维素制备异山梨醇通常是在双功能催化剂或复合多功能催化剂下进行的。表1总结了利用纤维素制备异山梨醇的一系列体系, Liang等人^[54]首次报道了HCl+Ru/C组成的复合催化剂在215℃下催化纤维素转化6 h,得到了49.5%的异山梨醇收率,但是HCl是均相的腐蚀性液体酸,这不利于其工业化应用。后来Op de Beeck等人^[55]采用H₄SiW₁₂O₄₀+Ru/C的复合催化体系催化纤维素在210℃ 5 h内可以得到50%以上的异山梨醇收率,在该体系中,选择H₄SiW₁₂O₄₀作为酸性催化剂是因为它对纤维素的亲和度高,而且比HCl更加环保,无毒且更容易回收循环,此外他们把这种催化剂组合应用到原生生物质的转化中,可以得到63%的异山梨醇。

本课题组^[56]也在这个领域做了一些工作,当采用Ru/NbOPO₄作为双功能催化剂一步法降解纤维素时,仅仅得到20%的异山梨醇。这主要是由于在催化剂的制备过程中,采用浸渍的方法把RuCl₃负载在NbOPO₄上影响了载体的酸性位的分布。后来他们^[56]发展了一种两步反应的体系可以得到56%的异

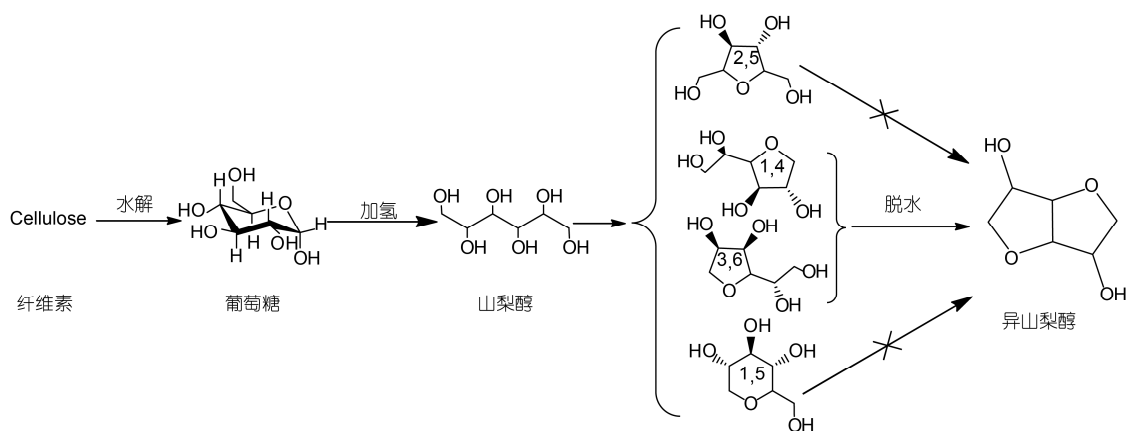


图4 纤维素转化为异山梨醇的反应路径

Figure 4 The reaction route of cellulose conversion into isosorbide

山梨醇收率,即首先用Ru/NbOPO₄催化剂催化纤维素的水解和加氢制备山梨醇的溶液,之后得到的山梨醇溶液在NbOPO₄的催化下脱水得到异山梨醇。该方法的优点是磷酸铌的水热稳定性非常好,在固定床上连续反应220 h,异山梨醇的收率基本不变,这可能是迄今为止最稳定的固体酸催化剂。紧随其后,李福伟课题组^[57]采用Ru溶胶负载在磷酸铌上制备了纳米级的Ru/NbOPO₄催化剂,实现了纤维素一步转化得到了50%的异山梨醇,且发现Ru粒子的大小对异山梨醇收率具有很大的影响。

4 纤维素催化转化制备乙二醇及1,2-丙二醇

乙二醇和1,2-丙二醇是一类重要的化工原料,广泛应用于生产聚酯纤维(涤纶)以及防冻剂等行业,预计在未来的几十年,其需求量将成倍增加^[10]。目前,工业上主要是由石油乙烯和石油丙烯环氧乙烷与环氧丙烷的水合来得到,即首先从石油中得到相应碳数的烯烃,然后再经过环氧化得到环氧烷烃,最后环氧烷烃经过水合反应得到乙二醇及1,2-丙二醇^[10]。因此使用生物质基纤维素为原料来合成乙二醇能够减少

对石化资源的过度依赖,并减少CO₂的排放,这一过程将具有非常高的原子经济性,符合绿色化学的要求。

张涛课题组^[25]首次报道了从纤维素制备乙二醇的过程。2008年,他们惊奇地发现当采用Ni-W₂C/AC为催化剂时,得到的并不是山梨醇或异山梨醇等常规产物,而是乙二醇,收率可以达到61% (245℃, 6 MPa H₂压力),这提供了一条新型的生物质转化的路径。随后其课题组^[58]进一步采用三维介孔碳作为活性组分的载体,这种载体不仅能够有效地分散活性组分,而且还有利于反应物与产物的快速转移,在同样的条件下可以得到74%的乙二醇收率。尽管获得了非常好的结果,但是他们对反应还是缺乏深入的认识。在他们的反应体系中, Ni与W₂C的协同作用导致了高的乙二醇收率。为了探索其他的催化剂是否也会产生这样的效果,他们^[59]后来以W元素为基础制备了一系列W基双金属催化剂,如 Pd-W/AC, Pt-W/AC, Ru-W/AC和Ir-W/AC(表2),这些催化剂都能有效地转化纤维素为乙二醇,且收率达到50%~76%。另外,他们^[60,61]也报道了一种温度可控的相转移催化体系,在该体系中采用H₂WO₄+Ru/C

表1 利用纤维素制备异山梨醇的研究体系

Table 1 The research systems of cellulose conversion into isosorbide

序号	原料 ^{a)}	催化剂	反应条件	异山梨醇收率(%)	文献
1	2%纤维素	HCl+Ru/C	215℃, 6 MPa H ₂ , 12 h	49.5	[54]
2	10%纤维素	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ +Ru/C	210℃, 5 MPa H ₂ , 1 h	50	[55]
3	10%麦草纸浆	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ +Ru/C	210℃, 5 MPa H ₂ , 1 h	63	[55]
4	1%纤维素	Ru/NbOPO ₄ + NbOPO ₄	—	56.4	[56]
5	2%纤维素	Ru/NbOPO ₄	22℃, 6 MPa H ₂ , 1 h	52	[57]

a) 质量分数, 余同

为复合催化剂体系,体系中的钨酸展现了非常有趣的温度可控的相转移现象,即在反应条件下钨酸可以在氢气的气氛中被还原为 H_xWO_3 ,不仅可以作为一种均相酸催化纤维素的水解,而且在逆羟醛缩合制备羟基乙醛的反应中也起到了非常重要的作用(图5),反应体系冷却到室温后它又变成了固体.而且催化剂展现了非常好的稳定性,在经过21次的循环之后,依然能够保持很高的活性.后来,张涛课题组^[62]也报道了未经处理的生物质在钨类催化剂上的转化,最高可以得到54%的乙二醇收率以及46%的酚类(相对含量).这个过程具有非常好的原子经济性,几乎原生生物质中的所有成分都可以转化为高附加值的产物,使生物质的规模化工业化应用又向前推进了一步.最近,张涛课题组^[63]又报道了玉米秸秆在钨基催化剂上的转化,在经过稀的双氧水或者氨溶液处理后,玉米秸秆的转化活性能够得到很大的提升.

针对钨基催化剂上生物质转化生成乙二醇的机理,刘海超课题组^[26]采用 WO_3+Ru/C 二元催化剂体系通过一系列中间体在该催化剂上的转化(表3),发现在中间体中 $\alpha-OH$ 的存在是发生逆羟醛缩合反应的必要条件,这不同于经典的逆羟醛缩合反应(必须要有 $\beta-OH$ 存在).

除了含钨的催化剂之外,Liang课题组^[64]采用Cu-Cr催化剂在 $Ca(OH)_2$ 的共同作用下,可以转化高浓度的纤维素,在245℃, 6 MPa H_2 的条件下反应5 h可以得到42.6%的1,2-丙二醇和31.6%的乙二醇,他们认为 $Ca(OH)_2$ 的加入能够促进逆羟醛缩合的发生.本课题组^[65]最近发现采用 $Ru/NbOPO_4$ 催化剂可以在甲醇中实现纤维素到乙二醇及乙二醇甲醚的转化.在

前期的研究中发现 $Ru/NbOPO_4$ 可以选择性地转化纤维素为山梨醇以及异山梨醇,而在甲醇中显示了一条完全不同的路径,这主要是由于在甲醇体系中,甲醇能够通过缩醛化反应保护产生的葡萄糖的羰基,进而把纤维素转化为甲基葡萄糖苷,甲基葡萄糖苷在 $NbOPO_4$ 上能够高选择性地断裂成二碳的醚,最后再加氢就可以形成乙二醇及乙二醇甲醚(图6).在220℃, 3 MPa H_2 的条件下反应18 h可以得到35.5%的乙二醇甲醚和29.6%的乙二醇.

5 结论与展望

生物质是目前地球上仅有的能够转化为化学品和液态燃料的可再生碳资源.纤维素及其生物质衍生物的进一步转化具有非常大的潜力去解决目前遇到的一些全球性的问题,如全球变暖、粮食危机、环境问题等.

最近在纤维素通过催化的手段一步转化为多元醇方面取得了非常大的进展.但是目前催化剂的发展还不能满足商业化的需求,由于纤维素结构稳定,它在大部分的溶剂中都不溶解,所以对纤维素的转

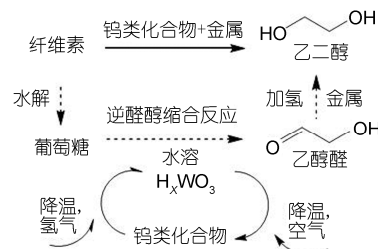


图5 钨类化合物在催化纤维素制备乙二醇的作用机制^[59,60]

Figure 5 Action mechanism of tungsten compounds on cellulose conversion into ethylene glycol^[59,60]

表2 利用纤维素制备乙二醇及丙二醇的研究体系

Table 2 The systems of cellulose conversion into EG and 1,2-PG

序号	原料	催化剂	反应条件	乙二醇及丙二醇收率(%)	文献
1	纤维素	Ni-W ₂ C/AC	245℃, 6 MPa H ₂ , 0.5 h	乙二醇(61); 丙二醇(7)	[25]
2	纤维素	Ni-WC _x /AC	245℃, 6 MPa H ₂ , 0.5 h	乙二醇(70.4); 丙二醇(6.2)	[58]
3	纤维素	(Pd or Pt or Ir or Ru)-W/AC	245℃, 6 MPa H ₂ , 0.5 h	乙二醇(50.6~60.7)	[59]
4	纤维素	Ru/AC+ H ₂ WO ₄	245℃, 6 MPa H ₂ , 0.5 h	乙二醇(54.4); 丙二醇(6.0)	[60]
5	纤维素	Raney Ni+H ₂ WO ₄	245℃, 6 MPa H ₂ , 0.5 h	乙二醇(65); 丙二醇(3.4)	[61]
6	未经处理的生物质	Ni-W ₂ C/AC	245℃, 6 MPa H ₂ , 0.5 h	乙二醇(54); 酚类(46.0)	[62]
7	玉米秸秆	2%Ni-W ₂ C	245℃, 6 MPa H ₂ , 5 h	乙二醇(55.3); 丙二醇(8.4)	[63]
8	纤维素	Cu-Cr	245℃, 6 MPa H ₂ , 5 h	乙二醇(31.6); 丙二醇(42.6)	[64]
9	纤维素	Ru/NbOPO ₄	220℃, 3 MPa H ₂ , 18 h	乙二醇(29.6); 乙二醇甲醚(35.5)	[65]

表 3 不同的糖和山梨醇在 Ru/C 催化剂上转化^{[26] a)}
Table 3 The conversion of different sugars and sorbitol on Ru/C^[26]

序号	原料和催化剂	乙二醇	丙二醇	甘油	戊糖醇	甘露醇	山梨醇
1	山梨醇+WO ₃	0	0	0	0	0	100
2	葡萄糖	9.3	6.1	1.9	3.5	7.4	70.3
3	果糖	8.3	6.6	2.9	1.9	35.8	43.5
4	葡萄糖+WO ₃	59.4	14.1	2.9	0	1.8	9.2
5	果糖+WO ₃	15.7	47.9	17.7	0	9.4	10.8
6	甘露糖+WO ₃	54.2	11.3	3.4	0	17.6	3.3
7	木糖+WO ₃	32.1	35.5	10.0	15.5	—	—
8	核糖+WO ₃	25.8	29.0	7.6	20.3	—	—
9	2-脱氧葡萄糖+WO ₃	0	0	0	0	0	0
10	2-脱氧核糖+WO ₃	0	0	0	0	—	—

a) 反应条件: 205 °C, 10 min, 6 MPa H₂, 40 mL H₂O, 0.1 g 糖或者山梨醇, 0.02 g 3%Ru/C, 1.0 g WO₃. 山梨醇转化率为 1%, 糖的转化率为 100%

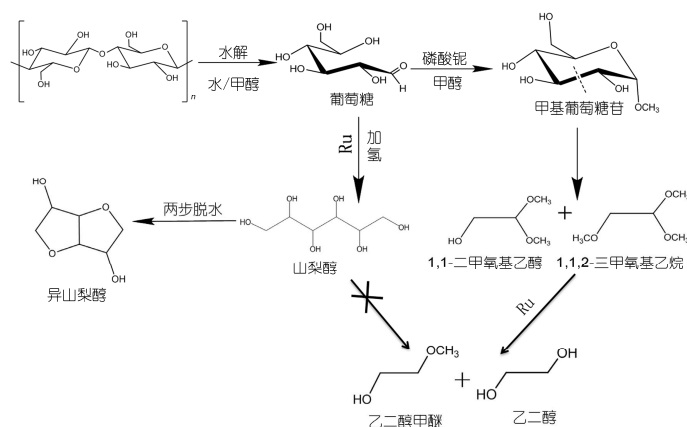


图 6 纤维素在甲醇体系中于 Ru/NbOPO₄ 催化剂上的转化路径

Figure 6 Possible reaction route of cellulose into EG and EGME in methanol on Ru/NbOPO₄

化条件一般都比较苛刻、能耗比较高而且效率低。为了解决上述过程中底物与催化剂难接触的问题，机械降解的方法被引入到体系中来提高纤维素的转化效率，如球磨、蒸爆^[62]、化学预处理^[66]、离子液体^[67, 68]。纤维素水解加氢/氢解反应中的产物分布主要由纤维素的水解与葡萄糖的加氢/氢解各自的能力来控制。应该开发一些具有特定酸性位/金属位比例的催化剂来调控纤维素的水解及其葡萄糖的水解加氢/氢解，通过这种方式糖醇(山梨醇、甘露醇)、异山梨醇和小分子多元醇(乙二醇和1,2-丙二醇)可以得到可控的制

备。除此之外，还应该更进一步地考察纤维素水解加氢/氢解的机理，这有利于纤维素催化转化的相关催化剂的设计与制备。

最后，目前为止大部分催化体系所使用的反应器都是间歇式反应器，而连续式反应器使用的比较少，恰恰连续式反应器才是符合工业化大规模生产的设备。纤维素通往工业化生产的最主要的问题是纤维素几乎不溶解在大部分的溶剂中，在这种背景下，应该发展有效的预处理及糖化技术，这也是生物精炼中制备多元醇及其他精细化学品的另一个焦点。

参考文献

- 1 Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 2012, 488: 294–303
- 2 Sheldon R A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: State of the art. *Green Chem*, 2014, 16: 950–963

- 3 Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*, 2006, 311: 484–489
- 4 Geboers J A, van de Vyver S, Ooms R, et al. Chemocatalytic conversion of cellulose: Opportunities, advances and pitfalls. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 714–726
- 5 Caes B R, Palte M J, Raines R T. Organocatalytic conversion of cellulose into a platform chemical. *Chem Sci*, 2013, 4: 196–199
- 6 Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1538–1558
- 7 Zhang J, Li J B, Wu S B, et al. Advances in the catalytic production and utilization of Sorbitol. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 11799–11815
- 8 Liu C, Wang H, Karim A M, et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7594–7623
- 9 Rose M, Palkovits R. Isosorbide as a renewable platform chemical for versatile applications—Quo vadis? *ChemSusChem*, 2012, 5: 167–176
- 10 Yue H, Zhao Y, Ma X, et al. Ethylene glycol: Properties, synthesis, and applications. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4218–4244
- 11 Xuan J, Leung M K H, Leung D Y C, et al. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renew Sust Energy Rev*, 2009, 13: 1301–1313
- 12 Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 2002, 418: 964–967
- 13 Hu L, Zhao G, Hao W, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes. *RSC Adv*, 2012, 2: 11184
- 14 Bozell J J, Petersen G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—The US Department of Energy's "top 10" revisited. *Green Chem*, 2010, 12: 539–554
- 15 Kobayashi H, Fukuoka A. Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass. *Green Chem*, 2013, 15: 1740–1763
- 16 Dhepe P L, Fukuoka A. Cellulose conversion under heterogeneous catalysis. *ChemSusChem*, 2008, 1: 969–975
- 17 Maki-Arvela P, Salmi T, Holmbom B, et al. Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses—A review. *Chem Rev*, 2011, 111: 5638–5666
- 18 Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem Rev*, 2007, 107: 2411–2502
- 19 Van de Vyver S, Geboers J, Jacobs P A, et al. Recent advances in the catalytic conversion of cellulose. *ChemCatChem*, 2011, 3: 82–94
- 20 Stöcker M. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9200–9211
- 21 Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7164–7183
- 22 Climent M J, Corma A, Iborra S. Heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of chemicals and fine chemicals. *Chem Rev*, 2010, 111: 1072–1133
- 23 Kobayashi H, Komanoya T, Guha S K, et al. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis. *Appl Catal A: Gen*, 2011, 409–410: 13–20
- 24 de Almeida R M, Li J, Nederlof C, et al. Cellulose conversion to isosorbide in molten salt hydrate media. *ChemSusChem*, 2010, 3: 325–328
- 25 Ji N, Zhang T, Zheng M, et al. Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 120: 8638–8641
- 26 Liu Y, Luo C, Liu H C. Tungsten trioxide promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3249–3253
- 27 Fukuoka A, Dhepe P L. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 5161–5163
- 28 Deng T, Liu H. Promoting effect of SnO_x on selective conversion of cellulose to polyols over bimetallic $\text{Pt-SnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Green Chem*, 2013, 15: 116–124
- 29 Yu Y, Wu H W. Effect of ball Milling on the hydrolysis of microcrystalline cellulose in hot-compressed water. *AIChE J*, 2011, 57: 793–800
- 30 Kobayashi H, Hosaka Y, Hara K, et al. Control of selectivity, activity and durability of simple supported nickel catalysts for hydrolytic hydrogenation of cellulose. *Green Chem*, 2013, 16: 637–644
- 31 Yang P, Kobayashi H, Hara K, et al. Phase change of nickel phosphide catalysts in the conversion of cellulose into sorbitol. *ChemSusChem*, 2012, 5: 920–926
- 32 Luo C, Wang S A, Liu H C. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7636–7639
- 33 van de Vyver S, Geboers J, Dusselier M, et al. Selective bifunctional catalytic conversion of cellulose over reshaped Ni particles at the tip of carbon nanofibers. *ChemSusChem*, 2010, 3: 698–701
- 34 van de Vyver S, Geboers J, Dusselier M, et al. Tuning the acid/metal balance of carbon nanofiber-supported nickel catalysts for hydrolytic hydrogenation of cellulose. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1549–1558

- 35 Ding L N, Wang A Q, Zheng M Y, et al. Selective transformation of cellulose into sorbitol by using a bifunctional nickel phosphide catalyst. *ChemSusChem*, 2010, 3: 818–821
- 36 Pang J, Wang A, Zheng M, et al. Catalytic conversion of cellulose to hexitols with mesoporous carbon supported Ni-based bimetallic catalysts. *Green Chem*, 2012, 14: 614–617
- 37 Deng W, Liu M, Tan X, et al. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts. *J Catal*, 2010, 271: 22–32
- 38 Liu M, Deng W, Zhang Q, et al. Polyoxometalate-supported ruthenium nanoparticles as bifunctional heterogeneous catalysts for the conversions of cellobiose and cellulose into sorbitol under mild conditions. *Chem Commun*, 2011, 47: 9717–9719
- 39 Liang G, Cheng H, Li W, et al. Selective conversion of microcrystalline cellulose into hexitols on nickel particles encapsulated within ZSM-5 zeolite. *Green Chem*, 2012, 14: 2146–2149
- 40 Liang G, He L, Arai M, et al. The Pt-enriched PtNi alloy surface and its excellent catalytic performance in hydrolytic hydrogenation of cellulose. *ChemSusChem*, 2014, 7: 1415–1421
- 41 Wang D, Niu W, Tan M, et al. Pt nanocatalysts supported on reduced graphene oxide for selective conversion of cellulose or cellobiose to sorbitol. *ChemSusChem*, 2014, 7: 1398–1406
- 42 Xi J X, Zhang Y, Xia Q N, et al. Direct conversion of cellulose into sorbitol with high yield by a novel mesoporous niobium phosphate supported Ruthenium bifunctional catalyst. *Appl Catal A*, 2013, 459: 52–58
- 43 Meine N, Rinaldi R, Schüth F. Solvent-free catalytic depolymerization of cellulose to water-soluble oligosaccharides. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1449–1454
- 44 Shrotri A, Lambert L K, Tanksale A, et al. Mechanical depolymerisation of acidulated cellulose: Understanding the solubility of high molecular weight oligomers. *Green Chem*, 2013, 15: 2761–2768
- 45 Hilgert J, Meine N, Rinaldi R, et al. Mechanocatalytic depolymerization of cellulose combined with hydrogenolysis as a highly efficient pathway to sugar alcohols. *Energ Environ Sci*, 2013, 6: 92–96
- 46 Khan N A, Mishra D K, Ahmed I, et al. Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated zirconia as a solid acid catalyst. *Appl Catal A*, 2013, 452: 34–38
- 47 Xia J J, Yu D H, Hu Y Z, et al. Sulfated copper oxide: An efficient catalyst for dehydration of sorbitol to isosorbide. *Catal Commun*, 2011, 12: 544–547
- 48 Gu M G, Yu D H, Zhang H M, et al. Metal (IV) phosphates as solid catalysts for selective dehydration of Sorbitol to Isosorbide. *Catal Lett*, 2009, 133: 214–220
- 49 Polaert I, Felix M C, Fornasero M, et al. A greener process for isosorbide production: Kinetic study of the catalytic dehydration of pure sorbitol under microwave. *Chem Eng J*, 2013, 222: 228–239
- 50 Ahmed I, Khan N A, Mishra D K, et al. Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated titania as a solid acid catalyst. *Chem Eng Sci*, 2013, 93: 91–95
- 51 Morita Y, Furusato S, Takagaki A, et al. Intercalation-controlled cyclodehydration of Sorbitol in water over layered-niobium-molybdate solid acid. *ChemSusChem*, 2014, 7: 748–752
- 52 Yamaguchi A, Hiyoshi N, Sato O, et al. Sorbitol dehydration in high temperature liquid water. *Green Chem*, 2011, 13: 873–881
- 53 Khan N A, Mishra D K, Hwang J S, et al. Liquid-phase dehydration of sorbitol under microwave irradiation in the presence of acidic resin catalysts. *Res Chem Intermediat*, 2011, 37: 1231–1238
- 54 Liang G, Wu C, He L, et al. Selective conversion of concentrated microcrystalline cellulose to isosorbide over Ru/C catalyst. *Green Chem*, 2011, 13: 839–842
- 55 Op de Beeck B, Geboers J, van de Vyver S, et al. Conversion of (Ligno) cellulose feeds to Isosorbide with heteropoly acids and Ru on Carbon. *ChemSusChem*, 2013, 6: 199–208
- 56 Xi J X, Zhang Y, Ding D Q, et al. Catalytic production of isosorbide from cellulose over mesoporous niobium phosphate-based heterogeneous catalysts via a sequential process. *Appl Catal A*, 2014, 469: 108–115
- 57 Sun P, Long X, He H, et al. Conversion of cellulose into isosorbide over bifunctional ruthenium nanoparticles supported on niobium phosphate. *ChemSusChem*, 2013, 6: 2190–2197
- 58 Zhang Y, Wang A, Zhang T. A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol. *Chem Commun*, 2010, 46: 862–864
- 59 Zheng M Y, Wang A Q, Ji N, et al. Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol. *ChemSusChem*, 2010, 3: 63–66
- 60 Tai Z, Zhang J, Wang A, et al. Temperature-controlled phase-transfer catalysis for ethylene glycol production from cellulose. *Chem Commun*, 2012, 48: 7052–7054

- 61 Tai Z, Zhang J, Wang A, et al. Catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol over a low-cost binary catalyst of raney Ni and tungstic acid. *ChemSusChem*, 2013, 6: 652–658
- 62 Li C, Zheng M, Wang A, et al. One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: Simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin. *Energ Environ Sci*, 2012, 5: 6383–6390
- 63 Pang J, Zheng M, Wang A, et al. Catalytic hydrogenation of corn stalk to ethylene glycol and 1,2-propylene glycol. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 6601–6608
- 64 Xiao Z, Jin S, Pang M, et al. Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol and ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts. *Green Chem*, 2013, 15: 891–895
- 65 Xi J, Ding D, Shao Y, et al. Production of ethylene glycol and its monoether derivative from cellulose. *ACS Sust Chem Eng*, 2014, 2: 2355–2362
- 66 Sun Y G, Ma Y, Wang Z, et al. Evaluating and optimizing pretreatment technique for catalytic hydrogenolysis conversion of corn stalk into polyol. *Bioresour Technol*, 2014, 158: 307–312
- 67 Ignatyev I A, van Doorslaer C, Mertens P G N, et al. Reductive splitting of cellulose in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *ChemSusChem*, 2010, 3: 91–96
- 68 Xie X, Han J, Wang H, et al. Selective conversion of microcrystalline cellulose into hexitols over a Ru/[Bmim]₃PW₁₂O₄₀ catalyst under mild conditions. *Catal Today*, 2014, 233: 70–76

One-pot catalytic production of polyols from cellulose

XI JinXu, LIU XiaoHui & WANG YanQin

Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Because of decreasing crude-oil reserves, and increasing concerns regarding global climate change and higher energy demands, focus has recently turned to the exploration of new renewable alternatives to fossil feedstocks for the production of energy fuels and chemicals. Recently, biomass has attracted much attention and been rapidly developed because it is readily available, cheap, and carbon neutral. In particular, the catalytic production of polyols from biomass and its derived compounds has become the subject of global research. Polyols, which are important industrial raw materials, are widely used for the production of hydrogen, liquid fuels, and chemicals. Cellulose, the most abundant source of biomass in nature, can be catalytically converted to polyols. This review summarizes and comments on recent advances in cellulose upgrading for the production of polyols (sorbitol, isosorbide, ethylene glycol, and 1,2-propylene glycol); it also outlines the challenges in this field, and our research work.

cellulose, polyols, sorbitol, isosorbide, ethylene glycol

doi: 10.1360/N972014-01237

补充材料

表 S1 利用纤维素制备糖醇的研究体系

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.