



生物质及平台分子催化转化制取高值化学品

邬玉珊^{1,3}, 王继大¹, 徐艳飞¹, 定明月^{1,2*}

1. 武汉大学动力与机械学院, 武汉 430072

2. 武汉大学前沿交叉科学研究院, 武汉 430072

3. 武汉科技大学化学与化工学院, 核磁共振与分子科学交叉研究院, 武汉 430081

*通讯作者, E-mail: dingmy@whu.edu.cn

收稿日期: 2024-08-30; 接受日期: 2024-10-22; 网络版发表日期: 2024-11-18

国家自然科学基金(编号: 52306269, U21A20317, U22A20394)资助项目

摘要 随着传统化石能源(石油、煤、天然气等)的迅速消耗, 能源危机和环境污染等问题日益凸显, 亟需开发和利用可再生资源替代石油基资源. 木质纤维素生物质因其来源广泛、价格低廉、环境友好和可再生性等优点而受到研究者的广泛关注, 将其催化转化为高附加值化学品或燃料对缓解我国能源短缺和改善生态环境具有重要意义. 本文梳理和总结了课题组近几年在生物质及平台分子的催化转化的研究进展, 主要包括纤维素一步制取乙醇燃料, 乙酰丙酸/ γ -戊内酯选择性氢化, 糠醛/5-羟甲基糠醛选择性还原/胺化等反应. 阐述目前生物质选择性催化面临的挑战, 分析存在的关键科学问题, 并对生物质定向高效催化转化利用进行展望, 以期对相关研究者提供参考.

关键词 生物质, 木质纤维素, 平台分子, 催化, C-C/C-O键

1 引言

生物质是唯一的可再生有机碳源^[1~4], 生物质能源以其可再生、低污染、替代化石燃料和显著的环境效益等优势, 成为实现我国未来能源转型和碳中和目标中不可或缺的一部分. 生物质能是零碳可持续资源, 植物通过光合作用将太阳能转化为化学能存储在生物质中, 生物质基燃料使用过程中排放的二氧化碳被植物吸收, 形成一个可循环的闭环. 因此, 生物质资源的高价值转化利用是一个近零排放的过程, 可助力我国实现“双碳”目标.

我国生物质资源十分丰富, 主要有农林废弃物、生活有机垃圾和污水污泥等. 目前, 我国生物质资源

的能源化利用量约为4.6亿吨, 实现碳减排2.18亿吨^[5]. 生物质能的利用主要集中在供电、供热和供气等领域, 在生物质催化转化为高附加值化学品或燃料方面虽已取得较大的进步, 但由于生物质结构的稳定性和复杂性, 目前仅有少数几种生物质利用工艺实现了产业化示范. 因此, 未来需要结合生物质的结构特点, 发展高效、高选择性催化体系, 开发绿色低碳技术, 实现木质纤维素的定向催化转化.

2 木质纤维素的基本结构及转化

木质纤维素是地球上最丰富的生物质资源, 主要由纤维素(质量比30%~50%)、半纤维素(质量比20%~

引用格式: Wu Y, Wang J, Xu Y, Ding M. Catalytic conversion of biomass and platform molecules to high value-added chemicals. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 86–96, doi: 10.1360/SSC-2024-0192

40%)和木质素(质量比15%~25%)组成, 另外还含有少量的结构蛋白、脂类和灰分^[6]. 纤维素是由葡萄糖单体通过 β -1,4糖苷键连接而成的均相高聚物. 半纤维素具有无定型结构, 由五碳糖和六碳糖组成的杂聚多糖. 木质素是由氧代苯丙醇结构组成的无定形芳香性三维网状高聚物. 木质纤维素的结构因其化学组分多样和组分之间的相互作用而十分复杂. 纤维素链之间是由氢键作用而形成高结晶性的有序结构, 具有较高的强度和刚性. 半纤维素结构较为无序, 贯穿于纤维素和木质素之间, 从而形成牢固的网络结构. 木质素化学性质较纤维素和半纤维素更加稳定, 分散于纤维素纤维之间, 主要起抗压作用. 因此, 根据木质纤维素的结构特点, 运用绿色技术手段实现各组分的分级分离和高附加值转化利用, 是实现木质纤维素高效定向转化的重要途径.

纤维素、半纤维素和木质素的基本单体结构之间主要由C—C键和C—O键连接, 因此, 生物质的高效选择性利用的核心在于如何控制C—C/C—O键的精准活化和定向功能化转化. 纤维素可以水解为葡萄糖, 再通过脱水、加氢和氢解等反应催化转化为5-羟甲基糠醛、 γ -戊内酯、山梨醇、乙醇等液体燃料和高附加值产品. 以半纤维素为原料可以催化制取糠醛、木糖醇、戊烷等化学品, 而木质素因其独特和丰富的结构可以催化转化为芳烃、液态烷烃等产品. 此外, 生物质衍生的重要平台分子经过一系列催化反应, 可以转化为更高价值的功能性化工产品和清洁液体燃料.

2.1 纤维素一步转化制取乙醇燃料研究

生物乙醇是一种可再生和可持续的低碳环保生物燃料, 被广泛应用于车用乙醇汽油. 传统的生物乙醇主要以蔗糖和淀粉为原料, 通过酶解-发酵生产, 由于酶水解、发酵方法和工艺复杂, 成本较高. 而纤维素是生产乙醇的理想原料, 通过化学催化方法将资源丰富的非粮纤维素直接一锅法转化为生物乙醇燃料为纤维素定向转化提供了新的思路. 纤维素一步高选择性制取乙醇颇有挑战性, 反应网络十分复杂, 主要包括纤维素水解制备糖、糖类逆羟醛制C2中间体以及C2中间体加氢精制到乙醇, 并且不稳定的中间体可能引发副反应, 甚至聚合成难以分解的腐殖质^[7~11]. 因此, 该反应需要多个不同的活性位点协同催化, 才能得到较为理想的单一目标产物. 纤维素的高效转化利用一直是

个挑战, 将其催化转化为高品质生物乙醇需要精确活化和断裂关键中间产物C6单糖及相应糖醇等分子中的C—C/C—O键. 在纤维素水相转化中, 需理性设计高效的多功能催化剂, 利用催化剂的协同作用以及反应物分子在催化剂上的选择性吸附活化, 进而有效调控反应路径.

纤维素的水解被认为是纤维素转化为乙醇的决速步骤, 文献报道基于含钨的催化剂(钨酸、氧化钨和碳化钨)在纤维素水解和糖类C—C/C—O键断裂方面有着优异的性能^[13,14]. 基于此, 本课题组首先通过醇热法合成了 WO_x 载体, 再通过浸渍法制备了Pt/ WO_x 催化剂并用于纤维素水相一步制取乙醇研究, 获得了35%收率的乙醇, 副产物乙二醇的选择性偏高^[12]. 为了进一步提升乙醇的收率, 我们引入分子筛HZSM-5负载的Pt催化剂(Pt/HZSM-5)并与Pt/ WO_x 催化剂物理混合使用, 乙醇的收率提高到47%, 证明分子筛可以有效提升中间产物乙二醇向乙醇的转化. 催化剂的协同作用是反应性能提高的关键, 在反应中 WO_x 主要负责切割断裂C—C键生成小分子产物, 单质Pt充当氢化位点, HZSM-5则为乙二醇脱水步骤提供酸性位点. 基于前期的结果, 我们进一步对分子筛进行改性, 通过“先浸渍后碱处理”的方法制备出中空封装型Pt@HZSM-5. 封装于中空HZSM-5内部的Pt能进一步促进乙二醇向乙醇的转化, 从而在纤维素水相转化中表现出更优的性能. 通过优化分子筛硅铝比、催化剂比例以及反应时间, 最终实现纤维素一步制取乙醇54.4%的收率. 对比文献报道的催化性能, 我们构筑的Pt/ WO_x +Pt@HZSM-5多功能催化剂具有最高的乙醇收率. 此外, 我们对反应后的溶液做电感耦合等离子体发射光谱测试发现有钨离子的流失, 这可能是其循环性能下降的主要原因.

基于实验检测到的中间体我们推测纤维素催化转化为乙醇的可能路径如下(图1): 首先纤维素在L酸性位的作用下, 分子间氢键被破坏并碎片化; 接着在B酸位作用下, 糖苷C—O键活化解聚, 生成葡萄糖; 葡萄糖通过逆羟醛缩合生成乙醛醇中间体, 而乙醛醇进一步加氢生成乙二醇; 最后在L/B酸的协同作用下经氢化、脱水生成目标产物乙醇.

2.2 乙酰丙酸加氢制取 γ -戊内酯研究

平台分子乙酰丙酸(levulinic acid, LA)可以由纤维素催化转化制得, 由于LA中同时含有羧基、 α -氢和羰

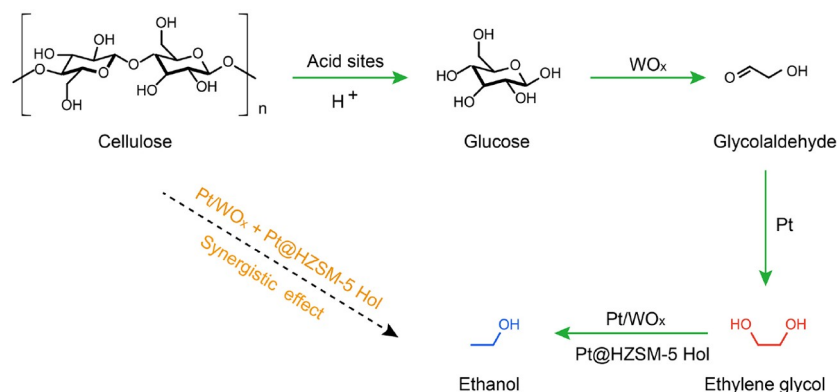


图 1 (网络版彩图)纤维素在Pt/WO_x+Pt@HZSM-5 Hol催化剂上一步制取乙醇路线图^[12]

Figure 1 (Color online) The reaction pathway for the one-pot conversion of cellulose to ethanol over Pt/WO_x+Pt@HZSM-5 Hol catalyst [12].

基, 能够经过加氢、酯化、氧化脱氢等反应合成各种轻化工产品, 在有机合成、工农业和医药等领域具有广泛的应用价值. 其中, LA经加氢、酯化生成高附加值 γ -戊内酯(γ -valerolactone, GVL)备受研究者的关注. GVL不仅可以直接作为绿色溶剂和汽油燃料添加剂, 还可以作为生产精细化工品和燃料的原料^[15-18]. LA加氢制取GVL存在两条可能的反应路径(图2): 路线I是LA上的羰基先经过分子内脱水得到中间体 α -当归内酯, 接着 α -当归内酯进一步加氢得到目标产物GVL; 路线II则是LA先经过加氢反应得到中间体4-羟基戊酸, 4-羟基戊酸再进一步脱水得到GVL产物. 目前由LA制取GVL的催化体系主要是Pt、Au和Pd等贵金属, 均表现出优异的活性和选择性^[19,20]. 而非贵金属Cu、Co和Ni等也有相关报道, 但通常活性较低, 并且非贵金属容易聚集长大和流失, 导致催化剂稳定性较差^[21-23]. 催化体系的供氢体主要是H₂, 甲酸和低碳醇等, 分子氢通常需要较高的压力, 甲酸对催化装置和设备具有一定的腐蚀性. 而低碳醇不仅有较强的供氢能力, 还可

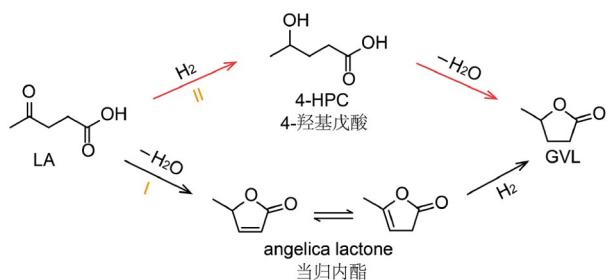


图 2 (网络版彩图)LA转化为GVL的可能路径

Figure 2 (Color online) The possible reaction pathway for LA conversion to GVL.

以作为绿色溶剂, 被广泛应用于催化转移氢化(catalytic transfer hydrogenation, CTH)反应.

我们设计合成了具有缺陷位的Zr-基金属有机框架(metal organic framework, MOF), UiO-66-(COOH)₂, 用于锚定非贵金属Cu, 通过溶剂热后修饰法构筑了UiO-66-(COOH)₂封装的Cu单原子催化剂(Cu@UiO-66-(COOH)₂)^[24]. Cu原子螯合在开放的金属位点上, 并与缺陷位上的O原子配位, 形成高度分散的Cu位点. 我们将Cu@UiO-66-(COOH)₂催化剂应用于LA氢化、酯化制取GVL反应, 以异丙醇为溶剂和供氢剂, 在温和的反应条件下表现出优异的催化性能, 原料LA完全转化, 目标产物GVL的产率高达96.7%. 我们研究了不同的醇(甲醇、乙醇、异丙醇和2-丁醇)对其催化性能影响, 发现在仲醇异丁醇中性能最优, 在伯醇(甲醇、乙醇)中活性较低, 可能由于其供氢能力较低, 而在2-丁醇中虽然具有高的活性但GVL收率较低, 可能是其分子尺寸较大, 中间产物的转化受到限制.

此外, 我们还研究了有机配体上不同官能团(H、NH₂、COOH)对其催化性能影响机制. 所有催化剂都表现出较高的活性, GVL的收率分别为96.7% (Cu@UiO-66-(COOH)₂), 65.2% (Cu@UiO-66), 47.6% (Cu@UiO-66-NH₂). 碱性基团(NH₂)可能会促进副反应LA和异丙醇酯化的进行, 分子内成环反应则被抑制. 羧基(COOH)是一种酸性基团有利于CTH反应, 促进加氢反应进程; 同时羧基也是拉电子基团可以提高催化剂的Lewis酸性, 从而加快分子内成环生成目标产物. Cu@UiO-66-(COOH)₂催化剂性能在5次循环实验中没有明显的衰减, 得益于Cu单原子的高分散性和

MOF骨架对Cu原子的锚定作用.

根据实验检测到的中间体, 我们课题组^[24]提出了LA在Cu/Uio-66-(COOH)₂上经CTH路径制取GVL可能的反应机理(图3). 首先, 异丙醇吸附在单原子Cu上, 并解离出氢源和相应的醇盐. 反应底物LA吸附于金属节点Zr₆上, 并在其Lewis酸性位上活化. 而醇盐则与LA通过酯化缩合反应迅速生成IPL (isopropyl levulinate) 酯类中间体, IPL以六元环过渡态吸附在Zr₆节点. 氢源通过氢转移攻击IPL的羰基, 生成不稳定的4-羟基戊酸异丙酯中间体, 而4-羟基戊酸异丙酯在Lewis酸位上通过分子内脱醇快速转化为目标产物GVL.

2.3 γ -戊内酯选择性催化转化

γ -戊内酯是一种含有内酯键的平台分子, 分子内C-C/C-O键断裂开环路径复杂, 构筑GVL环C-C/C-O键精准活化和定向转化的高效催化体系尤为困难, 导致对单一产物选择性和收率较低. 近年来, 关于GVL催化转化的研究已有较大的发展, 然而这些传统的催化策略通常操作条件较苛刻、反应步骤繁琐、反应机理不明以及催化剂功能单一难以调控GVL复杂的反应路径, 导致产物选择性偏低^[25-29]. 因此, 理性设计具有高活性、高选择性、高稳定性的多功能催化剂, 对实现GVL的一步定向催化转化具有重要意义.

2.3.1 γ -戊内酯一步制取汽油研究

我们采用浸渍法制备了一种负载型Cu/HZSM-5双功能非贵金属催化剂, 并用于GVL的催化转化研究. 在温和的反应条件下(325°C, 2 MPa), 实现了GVL向高品质C₅₊汽油燃料(C5-12烃类)的一步定向合成^[30]. GVL转化率接近100%, 汽油的选择性高达85.3%, 并在60 h的稳定性测试中没有明显的失活. 研究中我们发现载体酸性对GVL催化性能具有重要影响, 通过调变HZSM-5的硅铝比(15、40、80、300)以调节分子筛的酸性, 具有不同硅铝比的10Cu/HZSM-5催化剂对GVL转化率没有明显影响, 而对产物的选择性具有较大的影响. 随着HZSM-5载体硅铝比的降低(酸性增强), C₅₊烃类产物的选择性呈逐渐增加的趋势, 在10Cu/HZSM-5(15)催化剂样品上C₅₊的选择性达56.5%. 为进一步明晰载体酸性的作用, 我们对S-1 (不含酸性位点)负载的10Cu/S-1催化剂进行了测试, 发现在75.3%的GVL转化率下, C₅₊烃类产物的选择性仅为2.0%. 因此, Cu/

HZSM-5双功能催化剂中铜金属位点和HZSM-5载体酸性位点的协同作用促进GVL的转化, 并促进低碳烯烃中间体(尤其是戊烯)向C₅₊烃类燃料的进一步转化, 两种活性位点缺一不可(图4).

此外, 我们通过理论计算进一步揭示了催化反应机理, GVL在Cu/HZSM-5催化剂上发生C1-O1键的自发断裂, 并生成戊烯中间体, 接着戊烯在分子筛质子酸的催化作用下通过芳构化、烷基化和低聚等一系列反应逐步转化为C₅₊烃类汽油燃料.

铜金属位点和HZSM-5酸性位点的协同作用对调控GVL中C-O键精准活化和定向催化转化为汽油燃料

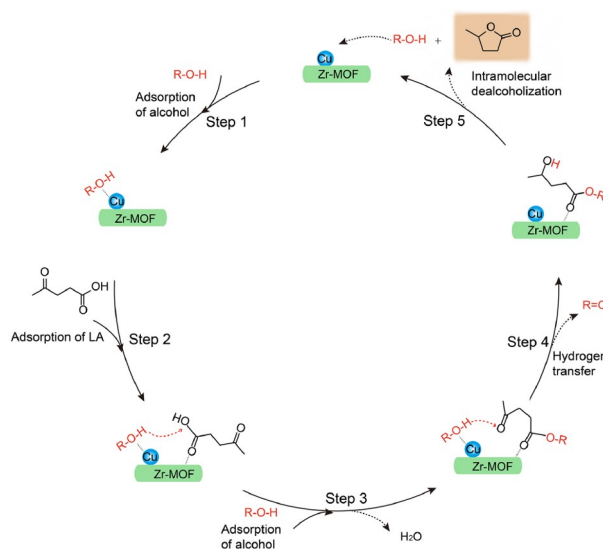


图3 (网络版彩图) Cu@MOF上LA转化为GVL反应路径^[24]
Figure 3 (Color online) The reaction pathway for LA conversion to GVL over Cu@MOF [24].

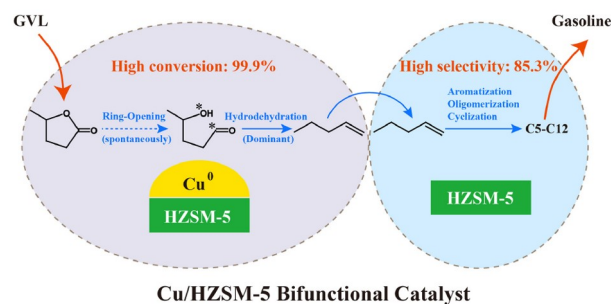


图4 (网络版彩图) GVL在Cu/HZSM-5双功能催化剂上转化为汽油的反应路径^[30]
Figure 4 (Color online) The reaction pathway for GVL conversion to gasoline over Cu/HZSM-5 bi-functional catalyst [30].

至关重要, 为GVL的一步催化转化提供了理论基础和技术指导.

2.3.2 γ -戊内酯一步制取戊酸研究

我们采用水热晶化法原位构筑了HZSM-5封装Cu纳米颗粒的双功能催化剂(Cu@HZSM-5), 并用于GVL的催化转化研究^[31]. Cu@HZSM-5 中没有检测到明显的 Cu^0/CuO_x 衍射峰, 表明封装在HZSM-5中的Cu物种尺寸较小且高度分散, 透射电镜表征进一步证明了Cu被封装于分子筛内部. 该催化剂在GVL转化过程中对戊酸燃料导向的C-O键活化及反应通道表现出良好的控制能力. 在优选的条件下, 戊酸产率高达90.3%, GVL转化效率接近100%. 而 Cu@S-1 催化剂则表现出较低的催化活性和目标产物选择性, 表明 Cu@HZSM-5 中载体的酸性对GVL反应路径方面的重要性. 另外, 当以乙醇为稀释剂时, Cu@HZSM-5 可以实现约94%的戊酸&戊酸乙酯总选择性. 戊酸乙酯的生成路径包括GVL的C-O键断裂、加氢反应以及戊酸产物与乙醇溶剂间的酯化反应等步骤, 这表明 Cu@HZSM-5 双功能催化剂对GVL制取戊酸燃料(戊酸&戊酸乙酯)优异的定向调控能力. 催化反应后 Cu@HZSM-5 中铜纳米颗粒的尺寸几乎不发生变化, 表现出了较强的铜物种抗烧结能力, 表明 Cu@HZSM-5 催化剂具有良好的结构稳定性.

为了探究封装型 Cu@HZSM-5 催化剂与之前报道的负载型 Cu/HZSM-5 催化剂表现出不同的反应路径和产物选择性, 我们做了相关理论计算研究(图5). 结果表明, 在铜封装和铜负载两种情况下, 铜簇向GVL转移的电子在GVL分子中有着明显不同的再分布现象, 该电子再分布差异是选择性活化GVL环C-O键的关键因素. Cu@HZSM-5 上倾向于C4-O1键的活化和断裂, 从而生成戊酸; 而 Cu/HZSM-5 上则倾向于C1-O1键的自发断裂, 生成戊烯中间体, 并向后续转化.

Cu@HZSM-5 优异的催化性能得益于该封装型催化剂骨架对铜物种的空间限域效应, 以及铜位点和分子筛酸性位点的协同效应. 本课题组在合理设计多功能催化剂以实现生物质向燃料和化学品的定向转化提供了新的思路.

2.3.3 γ -戊内酯一步制取戊酸/戊烷双导向控制研究

通过开环反应实现GVL的定向催化转化需要精确

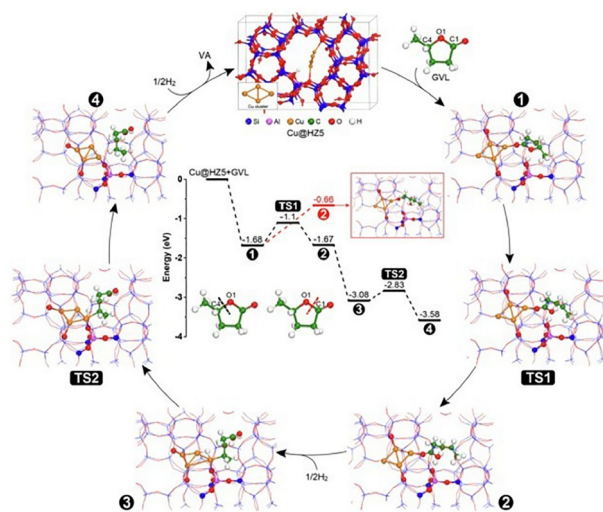


图5 (网络版彩图) GVL在 Cu@HZSM-5 转化的中间体结构和过渡态^[31]

Figure 5 (Color online) Catalytic cycle along with the optimized structures of intermediates and transition states for GVL conversion on Cu@HZSM-5 [31].

活化特定的C-O键, 传统催化体系由于功能单一, 难以实现对GVL化学键断裂/形成的精确调控, 从而导致副产物偏多、目标产物选择性低等问题^[32]. 因此, 设计新型的多功能催化剂, 在温和的条件下, 精准调控GVL催化转化过程中特定C-O键活化, 从而实现对多种高价值产物灵活的选择性切换, 十分具有挑战性.

不同于 Cu@HZSM-5 和 Cu/HZSM-5 催化GVL向单一产物进行定向转化的研究工作, 本课题组^[33]构筑了一种基于HZSM-5负载镍基催化剂的多功能催化体系, 通过灵活调节 Ni/HZSM-5 双功能催化剂的酸性, 可实现GVL对戊酸(选择性高达97.3%)和戊烷燃料(选择性高达93.6%)选择性切换的反应性能.

本课题组^[33]通过调变Ni的载量和HZSM-5的硅铝比, 实现了戊酸/戊烷选择性的精准调控(图6). 当 Ni/HZSM-5 催化剂载体的硅铝比一定时, 镍负载量的减少会使催化剂的酸量略微升高, 并提高戊酸(硅铝比为15)或降低戊烷(硅铝比为300)的选择性, 这表明镍负载量对戊酸/戊烷产物选择性较小的调变能力. 此外, 当 Ni/HZSM-5 催化剂的镍负载量(10 wt%)一定时, 载体硅铝比从15增大到300会显著改变该催化剂的酸量, 同时伴随着由酸量变化导致的切换戊酸/戊烷产物选择性的催化性能. 戊酸选择性与催化剂的酸量呈正相关, 而戊烷选择性与催化剂的酸量呈负相关, 从而实

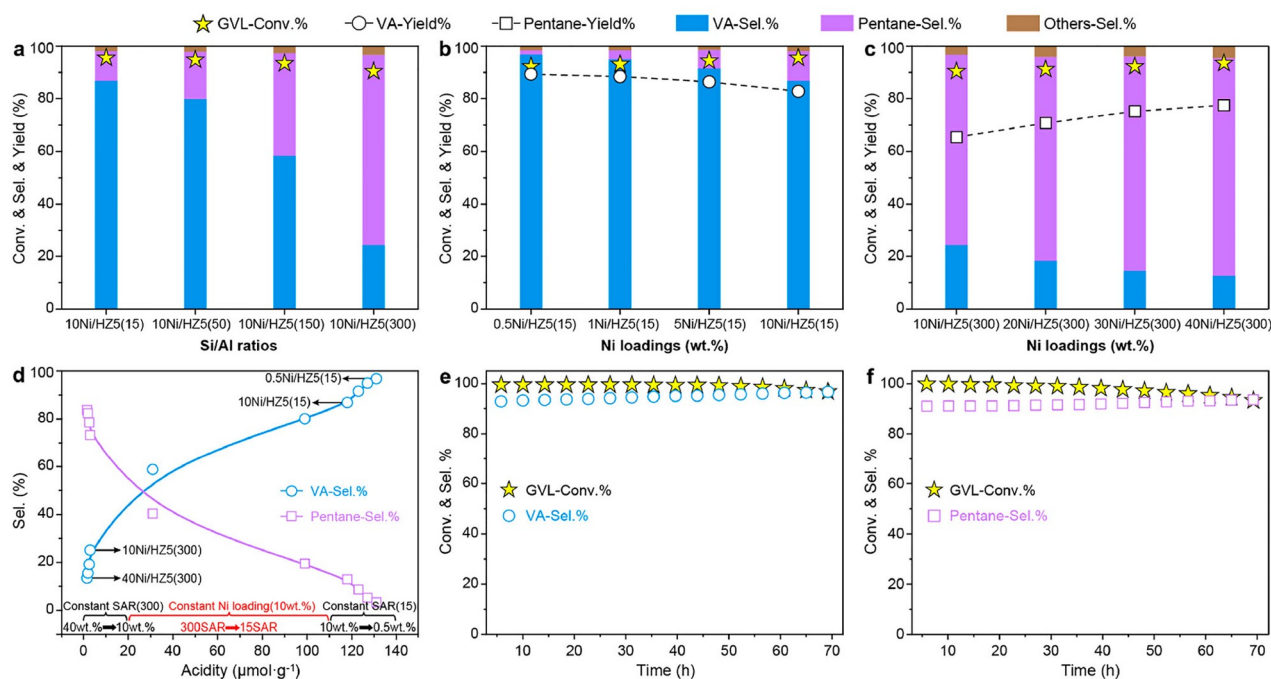


图 6 (网络版彩图) (a) 具有不同Si/Al比的10Ni/HZ5 (SAR)催化性能, 具有不同Ni负载量的(b) Ni/HZ5和(c) Ni/HZ5 (300)催化性能. (d) Ni/HZ5催化剂上戊酸和戊烷选择性与催化剂酸度关系. (e) 0.5Ni/HZ5 (15)催化剂上GVL转化为VA的稳定性. (f) 40Ni/HZ5 (300)催化剂上GVL转化为戊烷的稳定性^[33]

Figure 6 (Color online) Catalytic performances of (a) 10Ni/HZ5 (SAR) catalysts with different Si/Al molar ratios, (b) Ni/HZ5 (15) catalysts with different Ni loadings, and (c) Ni/HZ5 (300) catalysts with different Ni loadings. (d) valeric acid (VA) and pentane selectivity in GVL conversion over Ni/HZ5 catalysts as a function of the catalyst acidity. (e) Stability of the 0.5Ni/HZ5 (15) catalyst for GVL to VA. (f) Stability of the 40Ni/HZ5 (300) catalyst for GVL to pentane^[33].

现GVL转化过程中依赖于Ni/HZSM-5催化剂酸量的戊酸/戊烷双向选择性切换性能。

为了阐明GVL在Ni/HZSM-5上的反应机理, 密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算比较了GVL开环反应中两种C–O键断裂方式. 计算结果表明, 在强酸环境下, 倾向于C4–O1键断裂; 在弱酸环境下则倾向于C1–O1键断裂, 即Ni/HZSM-5催化剂的酸性强弱决定了GVL中C–O键的活化和断裂方式, 从而实现产物选择性的调变。

2.3.4 γ -戊内酯一步制取1,4-戊二醇研究

近年来, GVL氢解开环制备高附加值化学品1,4-戊二醇(1,4-PeD)受到研究者的广泛关注. 1,4-PeD是精细化学品、化妆品或药品生产过程中的关键中间体, 在合成可生物降解的聚酯、热塑性塑料和聚氨酯等方面亦有重要用途. GVL制取1,4-PeD需要经历开环和加氢反应, 转化过程中存在过度加氢和脱水反应, 导致副产物偏多, 要实现一步高选择性制取1,4-PeD仍具有较

大挑战。

目前GVL制取1,4-PeD的催化剂主要为均相催化体系, 如Ru基^[34]、Co基^[35]和Fe基^[36]催化剂都实现了接近100%的1,4-PeD收率. 但均相催化体系成本较高, 催化剂的分离与回收操作复杂, 难以实现大规模生产. 因此, 越来越多的研究者们将目光转向高效非均相催化剂的开发. 异相催化剂则主要以Cu基催化剂为主, 但Cu金属载量较高, 且Cu在催化过程中易发生聚集和流失, 导致催化剂活性降低. 双金属催化剂能显著调节催化剂的电子构型, 并提高催化反应活性和选择性. 此外, 催化剂的酸碱性质对反应性能也有重要影响。

基于前期调研, 我们通过共沉淀法构筑了水滑石衍生的CuCoAl双活性金属催化剂, 研究了其对GVL氢解制取1,4-PeD的催化反应性能^[37]. 相比单活性金属的CuAl和CoAl催化剂, CuCoAl催化剂上Cu–Co协同作用的存在显著提高了其反应活性. 同时通过调节Cu/Co双金属的比例, 发现Cu/Co比为1:4时, 催化性能最佳, 在优选的条件下CuCoAl催化剂取得了接近100%的

1,4-PeD收率。此外, 催化剂在5次循环实验中表现出较好的稳定性, 目标产物1,4-PeD的收率略微下降。综合运用多种表征手段探究了金属、界面结构位点以及电子状态在GVL催化氢解反应中的作用。结果表明, Cu的引入促进了Co物种的还原, 并向Co发生电子转移, 形成大量的CoO_x物种, 具有缺陷的CoO_x位点最终促进了 γ -戊内酯的吸附与活化。Cu与CoO_x之间的氢溢流效应也显著提高了催化剂表面活性氢浓度与氢转移效率, 进而促进了GVL中C-O键活化和断裂。CuCoAl催化剂对其他内酯也具有较好的催化性能, 并转化为相应的二醇, 表明催化剂对不同底物的普适性和耐受性。

2.4 糠醛还原胺化制备伯胺研究

伯胺是一种重要的化学中间体, 在农药、药品、聚酰胺和其他精细化学品领域具有重要作用^[38-41]。以羰基化合物(醛或酮)为底物, 以NH₃和H₂为氮源和氢源制取伯胺是最具原子效率的方法之一。该过程以可持续可再生生物质为原料, 制取过程无废弃物产生, 只有水作为副产品, 清洁无污染。尽管如此, 由于在此过程中存在许多副反应, 高活性和选择性合成伯胺仍然具有很大的挑战性。醛转化为胺涉及到一个相当复杂的反应网络, 反应系统中氨和氢分子同时存在、醛基团的高活性以及中间体亚胺的不稳定性, 导致多种竞争反应同时发生^[42-45]。例如醛氢化成醇, 甚至过度氢化呋喃环。此外, 稳定的中间体席夫碱(仲亚胺)可以氢化成副产物仲胺, 不稳定中间体亚胺的三聚化为低聚物。因此, 从羰基化合物高选择性制取伯胺具有较大挑战性。

我们课题组^[46]制备了商用 γ -Al₂O₃负载Ni纳米颗粒的非均相催化剂, 在氨和氢存在下应用于糠醛还原胺化制取伯胺研究。制得的Ni/Al₂O₃催化剂在温和的反应条件下(100℃和2 MPa)表现出优异的催化性能, 糠醛完全转化, 糠胺的选择性高达99%。我们也筛选了不同的金属(Ni、Cu、Co、Ru和Pd等), 发现金属Ni具有最好的催化性能。此外, Ni/Al₂O₃催化剂具有较好的底物耐受性, 能够将不同的羰基化合物包括芳香的、支链的和纯脂肪族底物转化成相应的伯胺。其优异的催化性能得益于强金属-载体相互作用与中强酸性位点的协同作用。但其在循环使用5次后, 目标产物收率降至80%, 主要归因于活性金属Ni的氧化所致。

此外, 我们以金属有机框架为前驱体构筑了氮掺杂多孔碳-无定型氧化铝包覆的Ru簇催化剂(Ru@NC-Al₂O₃), Ru簇与N原子配位结合, 并包覆于多孔碳^[47]。负载量为0.5 wt%的催化剂在糠醛还原胺化制取伯胺反应中表现出优异的催化性能, 在温和的条件下, 糠醛转化率接近100%, 目标产物糠胺的选择性高达99%。0.5Ru@NC-Al₂O₃催化剂还表现出广泛的底物耐受性, 能够将30余种不同的醛/酮高选择性转化为相应的伯胺。值得注意的是, 该催化剂在连续循环5次后, 活性和选择性均没有出现显著的降低, 表明其优异的稳定性, 其出色的还原胺化性能源于催化剂金属-酸协同作用。金属Ru有利于氢化反应中H₂分子的活化, 而L酸位点促进亚胺和席夫碱中C-N键的活化并转化为目标产物伯胺。0.5Ru@NC-Al₂O₃催化剂具有合适的Ru⁰百分比和最高的酸性位点, 金属-酸双功能催化位点协同促进了还原胺化反应。另外, 掺杂的N原子能有效促进Ru簇的稳定和高分散, 并有利于催化剂的高稳定性。

基于实验结果, 我们推测糠醛还原胺化可能的反应路径如下(图7): 首先糠醛和NH₃快速形成不稳定的中间体亚胺, 亚胺与糠胺反应生成稳定的中间体席夫碱(仲亚胺), 接着仲亚胺在酸性作用下氢解生成目标产物伯胺。

2.5 5-羟甲基糠醛选择性加氢研究

5-羟甲基糠醛(HMF)也是一种重要的生物质平台分子, 可以由纤维素或者糖通过水解/脱水得到。HMF选择性加氢可以生成各种高值化学品和液体燃料, 如2,5-二羟甲基四氢呋喃(DHMTF)。DHMTF是一种绿色溶剂, 同时也是合成重要化工产品以及高价值产品的原料。DHMTF还可以转换为1,6-己二醇, 它是合成特种高分子材料的前驱体^[48-50]。由于HMF中同时含有C=C、C=O及呋喃环等官能团, 导致其反应路径比较复杂, 在加氢过程中不可避免地产生各种各样的副产物, 如2,5-二羟甲基呋喃、5-甲基四氢糠醇、2,5-二甲基呋喃、2,5-二甲基四氢呋喃、5-甲基糠醛、5-甲基糠醛醇以及开环产物1,2,6-己三醇和2,5-己二醇等^[51-54]。因此, 为了提高HMF加氢过程中目标产物的选择性, 关键是精准控制C-C/C-O键的活化和定向转化。

我们设计合成了一种金属有机骨架封装金属Pd的纳米催化剂(Pd@MOF-303)^[55]。MOF中相邻的有机

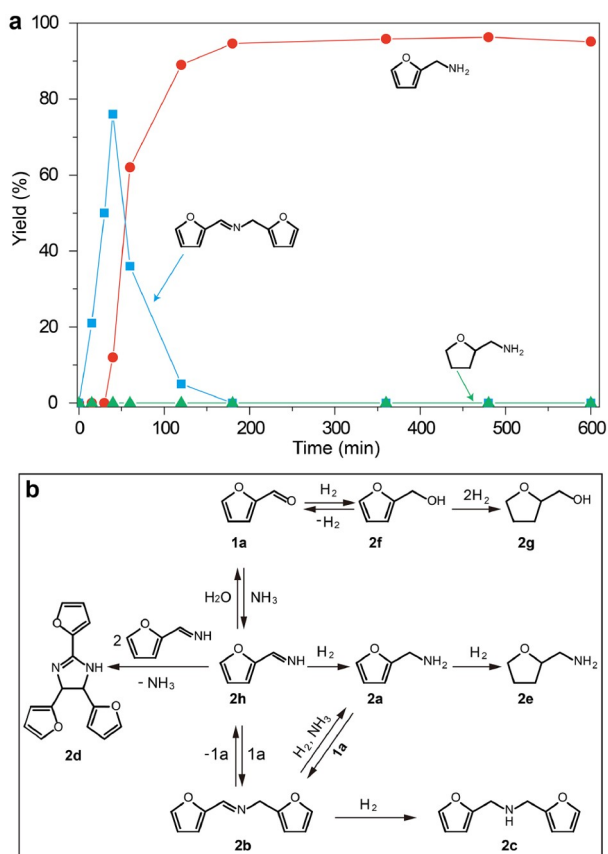


图 7 (网络版彩图) (a) Ru@NC-Al₂O₃ 催化剂上糠醛还原胺化产物随时间变化关系图; (b) 糠醛转化为糠胺的可能反应路线^[47]

Figure 7 (Color online) (a) The product distribution of reductive amination of furfural over Ru@NC-Al₂O₃ catalyst; (b) the possible reaction pathway for the reductive amination of furfural to furfuryl amine^[47].

配体的N原子能够与活性金属Pd配位, 促进其稳定和高度分散. 该催化剂在HMF全加氢反应中表现出优异的催化性能, 在温和的反应条件下(1 MPa H₂, 60°C), HMF转化率接近于100%, DHMTHF的产率高达95.8%, 相应的产物生成速率达85.1 h⁻¹, 优于普通负载的Pd催化剂(Pd/MOF-303, 选择性76%). 此外, Pd@MOF-303催化剂在5次循环实验后, 仍保持较高的活性和目标产物选择性(图8). MOF的框架结构有利于Pd的封装, 配体中N原子能有效促进Pd的螯合、高分散, 并形成小的钯纳米粒子, 从而有助于提高催化活性、选择性和稳定性能.

为了阐述Pd@MOF-303催化剂催化机理, 我们做了相关理论计算研究. 结果表明, HMF先在呋喃环上

加氢, 再于醛基上加氢得到目标产物, HMF在贵金属Pd上倾向于平躺吸附, 因而优先在呋喃环上加氢, 与实验结果一致. Pd@MOF-303中Pd纳米粒子相较于Pd/MOF-303具有较小的颗粒尺寸, 具有更多的缺陷并能够暴露更多的活性位点, 因而具有更优异的活性和产物选择性.

3 总结与展望

近年来, 以生物质为原料催化转化制取高价值化学品和燃料取得了较快发展, 对缓解我国能源危机和助力实现“双碳”目标具有重要意义. 生物质种类繁多、组分复杂, 导致其高效利用和定向转化存在诸多挑战. 亟需开发和改进催化剂、溶剂、反应路径和工艺条件来提高催化活性和单一产物的选择性/收率.

生物质资源利用的关键核心技术是C-O/C-C键的精准活化与定向功能化转化, 亟需发展高效/高选择性催化体系、精准转化制备高值化学品/功能材料. 虽然生物质催化转化取得了长足的进步, 但其机理研究较少. 未来需要深入研究以生物质平台分子为探针, 利用先进的原位表征手段(原位红外、原位拉曼等), 结合理论计算等, 明晰生物质转化的中间体、反应路线, 揭示生物质催化转化的反应机理, 构建催化剂与反应性能的关系.

目前, 生物质的组分没有得到充分利用, 往往只是利用了其中的一种(纤维素或半纤维素或木质素), 而其他组分在处理过程中结构被破坏或是没有得到有效转化利用. 因此, 未来需要深入探究生物质的直接转化和分质分级利用新技术和方法. 此外, 生物质的催化转化路线十分复杂, 往往涉及多个反应网络, 分步反应固然可以得到较高的目标产物选择性, 但反应操作困难、步骤繁琐、能耗较高, 功能单一的催化剂难以实现串联反应进行, 因此, 未来需要发展多功能催化剂实现生物质的一步定向催化转化.

我国是农业大国, 每年产生大量的农林废弃物. 而目前生物质的催化转化多以模型化合物和平台分子为对象, 而直接以原生生物质(农林废弃物等)为原料的研究更具有现实意义和经济价值. 生物质利用的下游路线已趋于成熟, 而上游路线则发展缓慢, 从生物质源头出发, 贯通生物质利用上下游, 对生物质全产业链具有重要意义.

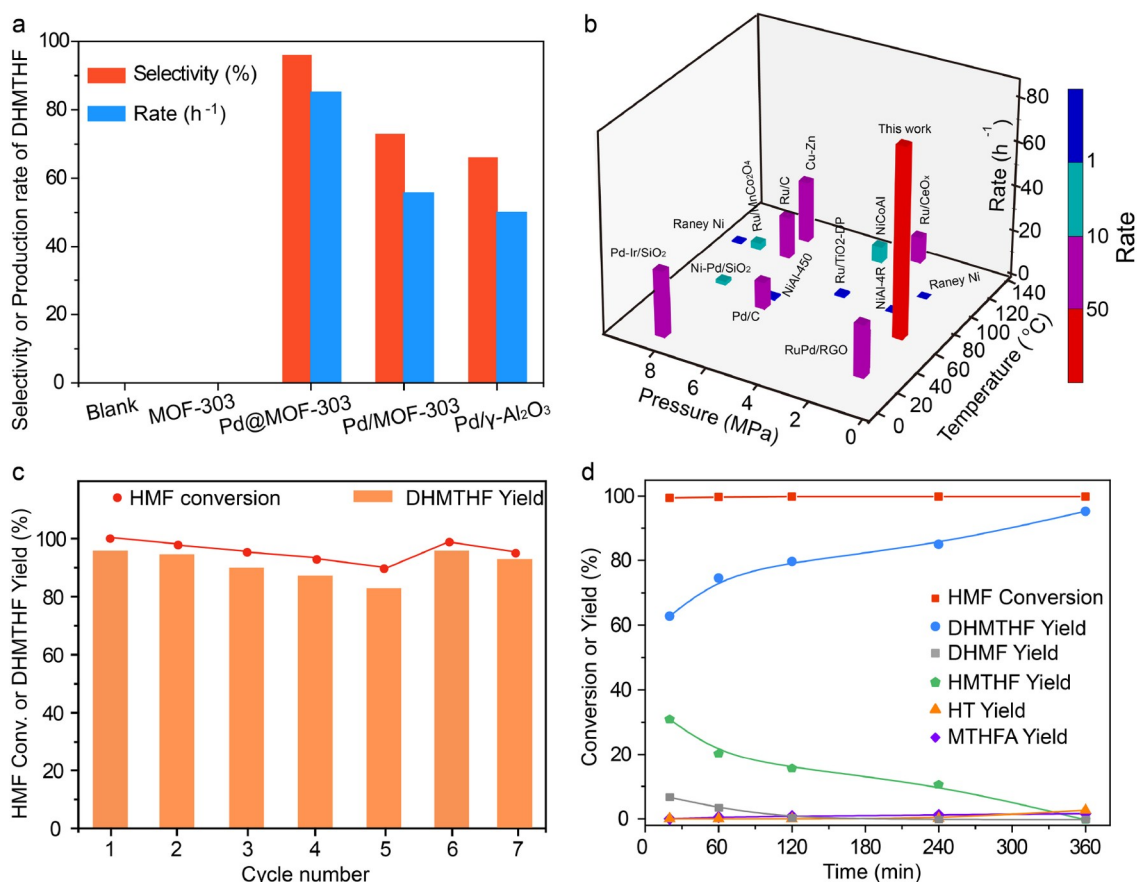


图 8 (网络版彩图) (a) 不同催化剂上DHMTF的选择性和生成速率; (b) 不同催化剂上DHMTF生成速率性能对比; (c) Pd@MOF-303催化剂的循环稳定性; (d) Pd@MOF-303催化剂上产物分布与时间关系^[55]

Figure 8 (Color online) (a) Selectivity and production rate of DHMTF over various catalysts. (b) Comparison for the catalytic performance of production rate of DHMTF with previous metal based catalysts. Production rate = moles of product $\times$ moles of metal⁻¹ $\times$ h⁻¹. (c) The recycling performance of Pd@MOF-303. (d) The product distribution as a function of reaction time over Pd@MOF-303 [55].

参考文献

- Sudarsanam P, Zhong R, Van den Bosch S, Coman SM, Parvulescu VI, Sels BF. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 8349–8402
- Fang R, Dhakshinamoorthy A, Li Y, Garcia H. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 3638–3687
- Lin L, Han X, Han B, Yang S. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 11270–11292
- Mika LT, Cséfalvay E, Németh Á. *Chem Rev*, 2018, 118: 505–613
- 3060零碳生物质能发展潜力蓝皮书. 中国环境报, 2021. http://epaper.cenews.com.cn/html/2021-09/23/content_70055.htm
- Alonso DM, Wettstein SG, Dumesic JA. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 8075–8098
- Xu G, Wang A, Pang J, Zhao X, Xu J, Lei N, Wang J, Zheng M, Yin J, Zhang T. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1390–1394
- Song H, Wang P, Li S, Deng W, Li Y, Zhang Q, Wang Y. *Chem Commun*, 2019, 55: 4303–4306
- Li C, Xu G, Wang C, Ma L, Qiao Y, Zhang Y, Fu Y. *Green Chem*, 2019, 21: 2234–2239
- Liu Q, Wang H, Xin H, Wang C, Yan L, Wang Y, Zhang Q, Zhang X, Xu Y, Huber GW, Ma L. *ChemSusChem*, 2019, 12: 3977–3987
- Yang M, Qi H, Liu F, Ren Y, Pan X, Zhang L, Liu X, Wang H, Pang J, Zheng M, Wang A, Zhang T. *Joule*, 2019, 3: 1937–1948
- Wu Y, Dong C, Wang H, Peng J, Li Y, Samart C, Ding M. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10: 2802–2810
- Zheng MY, Wang AQ, Ji N, Pang JF, Wang XD, Zhang T. *ChemSusChem*, 2010, 3: 63–66

- 14 Tai Z, Zhang J, Wang A, Pang J, Zheng M, Zhang T. *ChemSusChem*, 2013, 6: 652–658
- 15 Karanwal N, Sibi MG, Khan MK, Myint AA, Chan Ryu B, Kang JW, Kim J. *ACS Catal*, 2021, 11: 2846–2864
- 16 Sun P, Gao G, Zhao Z, Xia C, Li F. *ACS Catal*, 2014, 4: 4136–4142
- 17 Obregón I, Gandarias I, Miletic N, Ocio A, Arias PL. *ChemSusChem*, 2015, 8: 3483–3488
- 18 Lin L, Sheveleva AM, da Silva I, Parlett CMA, Tang Z, Liu Y, Fan M, Han X, Carter JH, Tuna F, McInnes EJJ, Cheng Y, Daemen LL, Rudić S, Ramirez-Cuesta AJ, Tang CC, Yang S. *Nat Mater*, 2020, 19: 86–93
- 19 Xiao C, Goh TW, Qi Z, Goes S, Brashler K, Perez C, Huang W. *ACS Catal*, 2016, 6: 593–599
- 20 Al-Naji M, Popova M, Chen Z, Wilde N, Gläser R. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 393–402
- 21 Orłowski I, Douthwaite M, Iqbal S, Hayward JS, Davies TE, Bartley JK, Miedziak PJ, Hirayama J, Morgan DJ, Willock DJ, Hutchings GJ. *J Energy Chem*, 2019, 36: 15–24
- 22 Nandi S, Saha A, Patel P, Khan NH, Kureshy RI, Panda AB. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 24480–24490
- 23 Murugesan K, Alshammari AS, Sohail M, Jagadeesh RV. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 14756–14764
- 24 Wu Y, Wang H, Peng J, Zhang J, Ding M. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140156
- 25 Bond JQ, Alonso DM, Wang D, West RM, Dumesic JA. *Science*, 2010, 327: 1110–1114
- 26 Xin J, Yan D, Ayodele O, Zhang Z, Lu X, Zhang S. *Green Chem*, 2015, 17: 1065–1070
- 27 Yan K, Lafleur T, Wu X, Chai J, Wu G, Xie X. *Chem Commun*, 2015, 51: 6984–6987
- 28 Kang S, Fu J, Ye Y, Liao W, Xiao Y, Yang P, Liu G. *Fuel*, 2018, 216: 747–751
- 29 Wang H, Wang Q, Tong Y, Wu Y, Peng J, Gu XK, Ding M. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 318: 121840
- 30 Wang H, Wu Y, Li Y, Peng J, Gu XK, Ding M. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 296: 120338
- 31 Wang H, Wang Q, Wu Y, Peng J, Gu XK, Ding M. *Chem Eng J*, 2022, 446: 137404
- 32 Wang H, Wu Y, Li Y, Peng J, Gu XK, Ding M. *Green Chem*, 2021, 23: 4780–4789
- 33 Wang H, Wang Q, Wu Y, Peng J, Gu XK, Ding M. *ACS Catal*, 2022, 12: 12027–12035
- 34 Li W, Xie JH, Yuan ML, Zhou QL. *Green Chem*, 2014, 16: 4081–4085
- 35 Srimani D, Mukherjee A, Goldberg AFG, Leiturs G, Diskin-Posner Y, Shimon LJW, Ben David Y, Milstein D. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 12357–12360
- 36 Elangovan S, Wendt B, Topf C, Bachmann S, Scalone M, Spannenberg A, Jiao H, Baumann W, Junge K, Beller M. *Adv Synth Catal*, 2016, 358: 820–825
- 37 Peng J, Zhang D, Tian X, Ding M. *Fuel Processing Tech*, 2024, 256: 108068
- 38 Afanasyev OI, Kuchuk E, Usanov DL, Chusov D. *Chem Rev*, 2019, 119: 11857–11911
- 39 Irrgang T, Kempe R. *Chem Rev*, 2020, 120: 9583–9674
- 40 Murugesan K, Senthamarai T, Chandrashekar VG, Natte K, Kamer PCJ, Beller M, Jagadeesh RV. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 6273–6328
- 41 Reshi NUD, Saptal VB, Beller M, Bera JK. *ACS Catal*, 2021, 11: 13809–13837
- 42 Jagadeesh RV, Murugesan K, Alshammari AS, Neumann H, Pohl MM, Radnik J, Beller M. *Science*, 2017, 358: 326–332
- 43 Senthamarai T, Murugesan K, Schneidewind J, Kalevaru NV, Baumann W, Neumann H, Kamer PCJ, Beller M, Jagadeesh RV. *Nat Commun*, 2018, 9: 4123
- 44 Qi H, Yang J, Liu F, Zhang LL, Yang J, Liu X, Li L, Su Y, Liu Y, Hao R, Wang A, Zhang T. *Nat Commun*, 2021, 12: 3295
- 45 Wang T, Ibañez J, Wang K, Fang L, Sabbe M, Michel C, Paul S, Pera-Titus M, Sautet P. *Nat Catal*, 2019, 2: 773–779
- 46 Dong C, Wu Y, Wang H, Peng J, Li Y, Samart C, Ding M. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9: 7318–7327
- 47 Wu Y, Xu D, Xu Y, Tian X, Ding M. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 343: 123462
- 48 Chia M, Pagán-Torres YJ, Hibbitts D, Tan Q, Pham HN, Datye AK, Neurock M, Davis RJ, Dumesic JA. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12675–12689
- 49 Koso S, Watanabe H, Okumura K, Nakagawa Y, Tomishige K. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 111–112: 27–37
- 50 He J, Burt SP, Ball M, Zhao D, Hermans I, Dumesic JA, Huber GW. *ACS Catal*, 2018, 8: 1427–1439
- 51 Gao G, Remón J, Jiang Z, Yao L, Hu C. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 309: 121260
- 52 Wang GH, Hilgert J, Richter FH, Wang F, Bongard HJ, Spliethoff B, Weidenthaler C, Schüth F. *Nat Mater*, 2014, 13: 293–300
- 53 Xiao T, Liu X, Xu G, Zhang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 295: 120270

54 Li S, Dong M, Yang J, Cheng X, Shen X, Liu S, Wang ZQ, Gong XQ, Liu H, Han B. *Nat Commun*, 2021, 12: 584

55 Wu Y, Tong Y, Liang H, Peng J, Gu XK, Ding M. *Chem Eng J*, 2023, 460: 141779

Catalytic conversion of biomass and platform molecules to high value-added chemicals

Yushan Wu^{1,3}, Jida Wang¹, Yanfei Xu¹, Mingyue Ding^{1,2*}

¹ School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China

² Academy of Advanced Interdisciplinary Studies, Wuhan University, Wuhan 430072, China

³ School of Chemical and Chemical Engineering, Interdisciplinary Institute of NMR and Molecular Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

*Corresponding author (email: dingmy@whu.edu.cn)

Abstract: With the rapid consumption of traditional fossil energy (oil, coal, natural gas, etc.), energy crisis and environmental pollution have gained increasing attention, and it is urgent to develop and use renewable resources to replace petroleum-based resources. Lignocellulosic biomass has attracted extensive attention due to its wide sources, low price, environmental friendliness and renewability. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into high value-added chemicals or fuels is of great significance to alleviate energy shortage and improve the ecological environment in China. This paper reviews and summarizes the research progress of catalytic conversion of biomass and platform molecules of our group in recent years, including the one-pot conversion of cellulose to ethanol fuel, selective hydrogenation of levulinic acid/ γ -valerolactone, selective reduction/amination of furfural/5-hydroxymethylfurfural and other reactions. We will clarify the challenges of the selective catalytic conversion of biomass, analyze the key scientific problems, and prospect the directional and efficient catalytic conversion and utilization of biomass, in order to provide guides for relevant researchers.

Keywords: biomass, lignocellulose, platform molecules, catalysis, C–C/C–O bonds

doi: [10.1360/SSC-2024-0192](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0192)