

综述

糠醛转化为燃料化合物的双功能催化剂研究进展

张惠铭¹, 邓紫怡¹, 陈琛¹, 王帅浩¹,
刘智尧¹, 徐琼^{1,2*}

(1. 湖南师范大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410081; 2. 石化新材料与资源精细利用国家地方联合工程实验室, 湖南 长沙 410081)

摘要: 以生物质为原料制备燃料化合物对减少化石能源的依赖和构建绿色能源结构具有重要意义。生物质平台化合物糠醛经多步串联反应可得到乙酰丙酸、乙酰丙酸酯、 γ -戊内酯、2-甲基呋喃等高附加值燃料化合物, 一锅法合成避免了中间产物的分离、缩短了工艺流程。近年来, 高效催化糠醛一锅转化为燃料化合物的双、多功能催化剂得到快速发展。该文介绍了高效催化糠醛一锅转化为乙酰丙酸、乙酰丙酸酯、 γ -戊内酯、2-甲基呋喃的反应机理和路线; 归纳了不同产物所需高效双功能催化剂体系, 并探讨了催化剂的活性位点、空间结构、溶剂、氢供体等因素对反应的影响; 最后, 提出双功能催化剂未来的发展方向。

关键词: 生物质; 糠醛; 双功能催化剂; 燃料化合物; 催化加氢; 一锅法

中图分类号: TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 11-2370-10

Research progress on bifunctional catalysts for conversion of furfural into fuel compounds

ZHANG Huiming¹, DENG Ziyi¹, CHEN Chen¹, WANG Shuaihao¹, LIU Zhiyao¹, XU Qiong^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, Hunan, China; 2. National & Local Joint Engineering Laboratory for New Petro-chemical Materials and Fine Utilization of Resources, Changsha 410081, Hunan, China)

Abstract: Preparation of fuel compounds from biomass is of great significance in reducing the dependence on fossil energy and constructing green energy structure. High value-added fuel compounds such as levulinic acid, levulinate, γ -valerolactone and 2-methylfuran can be obtained by multi-step tandem reaction of biomass platform compound furfural, with the one-pot synthesis bypassing the separation of intermediate products and shortening the process flow. In recent years, dual- and multi-functional catalysts for the conversion of furfural into high value-added fuel compounds have been developed rapidly. Here, the mechanism and route of highly efficient catalytic conversion of furfural into levulinic acid, levulinate, γ -valerolactone and 2-methylfuran were reviewed. The efficient bifunctional catalyst systems required for different products was then summarized. The affecting factors on the reaction such as active site, spatial structure, solvent and hydrogen donor of catalyst were further discussed. Finally, the future development direction of bifunctional catalysts was proposed.

Key words: biomass; furfural; bifunctional catalysts; fuel compounds; catalytic hydrogenation; one-pot method

生物质是一种可再生的有机碳资源, 具有储量丰富、环境友好、价格低廉、再生周期短等优点,

被认为是传统化石资源的理想替代品, 是最具潜力的可再生能源之一^[1-2]。中国是传统农业大国, 每年

收稿日期: 2023-11-13; 定用日期: 2024-01-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230968

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21975070、22278121); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202210542050)

作者简介: 张惠铭 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1097701910@qq.com。联系人: 徐琼 (1981—), 女, 教授, E-mail: xuqiong@hunnu.edu.cn。

产生的生物质废弃物如秸秆、玉米芯等高达数十亿吨^[3]。将这些农林废弃物转化为糠醛 (FAL) 类化合物是其高价值利用的重要途径。在“碳中和、碳达峰”背景下, 可再生能源在能源结构中所占比例逐年增大。糠醛下游产品中, 乙酰丙酸 (LA)、乙酰丙酸酯 (LEs) 具有闪点稳定、低温流动性良好及润滑能力强等优点, 可以作为汽油或柴油的高性能添加剂, 能有效改善燃烧清洁度^[4-5]。 γ -戊内酯 (GVL) 饱和蒸汽压低、能量密度高, 可与汽油混溶, 是改善汽油性能的良好燃料添加剂^[6-10]。2-甲基咪唑 (2-MF) 具有比汽油更高的辛烷值和更好的燃烧性能, 被认为是汽油的良好替代品^[11-15]。LA、LEs、GVL 和 2-MF 作为燃料化合物在可再生能源领域具有巨大的应用价值, 对发展绿色可再生能源具有重要意义, 是糠醛类化合物高价值利用的重要方向。

一锅法避免了中间产物的分离, 有利于缩短生产流程、降低成本, 糠醛一锅转化为 LA、LEs、GVL 和 2-MF 等燃料化合物的研究也成为了热点^[16-20]。如图 1 所示, 糠醛转化为 LA、LEs、GVL、2-MF 均经过多步加氢反应, 或串联水解 (醇解) 开环、内酯化等反应, 一锅法想要获得高转化活性和目标产物的高选择性具有很大的挑战性。近年来, 开发了大量的双功能催化剂, 可以同时满足糠醛转化为下游燃料化合物反应中的加氢、开环、内酯化反应等高效催化的要求, 高效双功能催化剂发展迅速。

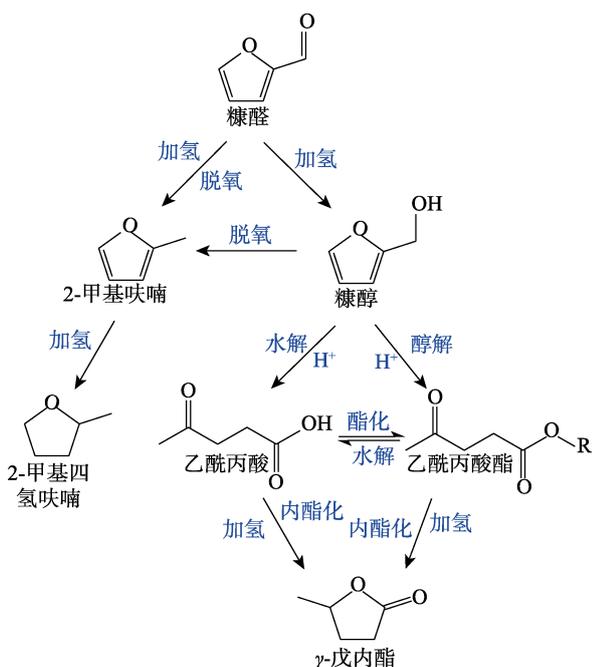


图 1 FAL 转化为高价值燃料化合物的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of conversion of FAL into high value fuel compounds

本文聚焦糠醛一锅转化为 LA、LEs、GVL 和 2-MF 等燃料化合物的高效双功能催化剂的最新研究进展, 总结不同加氢产物的典型反应路径和机理, 归纳不同反应所需双功能催化剂的高效催化体系及影响催化活性的关键因素等, 为推动糠醛综合利用的高效催化剂的设计提供参考。

1 糠醛转化为 LA/LEs

1.1 糠醛制备 LA/LEs 的反应机理

糠醛制备 LA 或 LEs 需经过加氢和开环 2 步反应。通常, 糠醛在金属中心 (以 H_2 为氢源的加氢反应) 或 Lewis (L) 酸位点 (醇为氢源的转移加氢反应) 作用下加氢生成糠醇 (FOL) ^[21-25]。FOL 在 Brönsted (B) 酸位点催化下进行水解转化为 LA, 或进行醇解得到相应的 LEs。其反应动力学研究发现^[26-28], 在该串联反应中, FOL 在 B 酸位点作用下进行的开环反应是整个反应的速率决定步骤。典型的加氢、B 酸催化开环反应的机理如图 2 所示。首先, 糠醛的羰基在金属中心或 L 酸中心的作用下加氢生成 FOL; 随后, 催化剂中的 H^+ 与 FOL 的羟基结合形成质子化中间体 I; 在 H_2O 或醇分子的辅助下, 中间体 I 中被质子化的羟基发生重排反应结合到咪唑环碳上, 完成开环形成中间体 II; 在有水的条件下, H_2O 作为亲核试剂进攻 II 中的 $C=C$ 键, 形成较为稳定的中间体 III-A (4,5,5-三羟基-2-戊酮), III-A 在 B 酸的作用下脱去 H_2O 形成 IV-A (5,5-二羟基-4-烯-2-戊酮); 最后, 经过互变异构转化为 LA^[23]。在醇存在反应条件下, 醇分子对中间体 II 的 $C=O$ 进行攻击, 形成半缩醛 III-B; 再通过氢转移反应转化为 IV-B; 最后, 中间体 IV-B 经过互变异构以及去质子化生成 LEs。此外, 在酸、醇溶液中, FOL 还可发生醚化形成相应的糠醚, 进而转化为 α -或 β -当归内酯中间体, 再进行水解、醚化, 生成 LEs。

反应机理和路径不仅是催化活性中心竞争吸附的结果, 也受到反应条件的影响。TANG 等^[25]还证明, 在以 H_2 为氢源的直接加氢反应中, H_2 初始分压对糠醛的加氢转化路径有重要的影响。CHEN 等^[29]研究发现, 在近临界甲醇环境 ($270\text{ }^\circ\text{C}$) 中, 糠醛在 Brönsted 酸中心的作用下优先生成缩醛, 再醚化、重排反应生成 β -甲氧基-2-咪唑乙醇 (MFE) 中间体, 最后开环生成乙酰丙酸甲酯 (MLA)。同时在反应体系中也检测到了常规反应途径中间体甲基糠醚 (2-FME) 的存在。

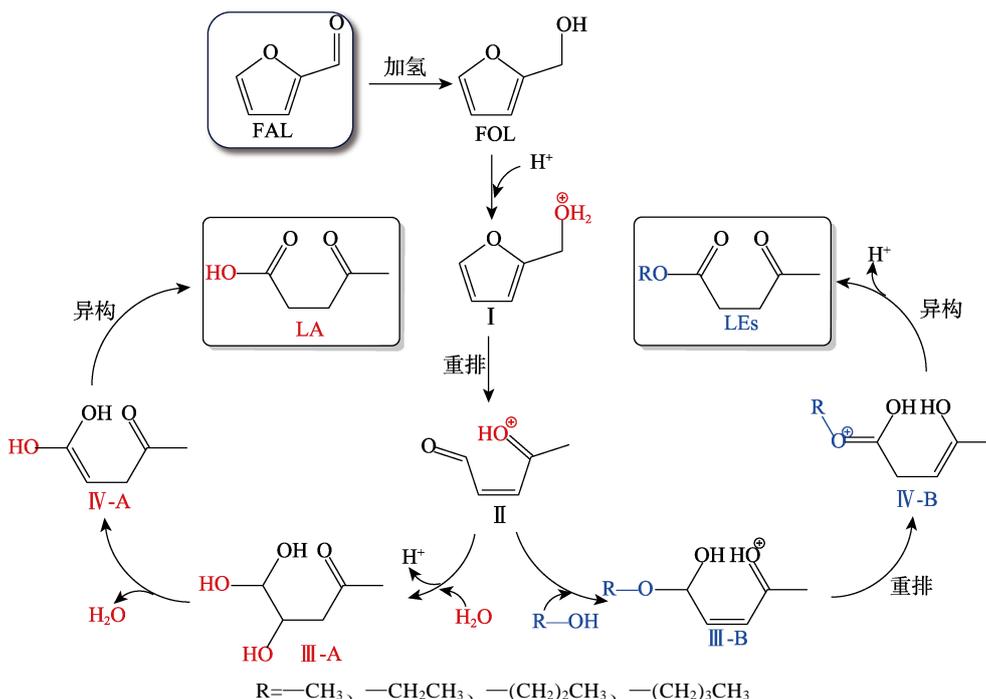


图 2 FAL 转化为 LA 及 LEs 的反应机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of reaction mechanism of FAL conversion into LA and LEs

1.2 制备 LA 及 LEs 的高效催化剂

由 1.1 节反应机理可知，糠醛一锅转化制备 LA 及 LEs 的双功能催化剂需同时具有催化加氢和开环的活性中心。在以 H₂ 为氢源的直接加氢反应中，金属-酸双功能催化剂具有较好的活性。TANG 等^[25]制备了以 Ni 为金属中心、Nb₂O₅ 为酸中心的双功能有序介孔碳 (OMC) (Nb/Ni@OMC) 催化剂，在 200 °C、3 MPa H₂、6 h 的条件下获得了产率为 83% 的乙酰丙酸乙酯 (EL)。然而，催化剂重复使用 1 次后，Nb₂O₅ 酸中心有部分流失，金属中心被积炭

覆盖，导致目标产物的产率大大降低。

与 H₂ 为氢源的直接加氢过程相比，以小分子醇为氢源的糠醛转移加氢反应条件相对温和，且可由酸催化剂代替 Au、Pt 等贵金属催化剂进行催化加氢反应。因此，近几年糠醛转移加氢一锅合成 LA 及 LEs 的双酸 (Lewis 酸-Brønsted 酸) 型双功能催化体系研究报道更多 (表 1)。催化剂中 L 酸中心催化 Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 还原反应，实现糠醛转移加氢，Brønsted 酸中心催化后续开环制备 LA 或 LEs。

表 1 L 酸-B 酸型双功能催化剂催化糠醛一锅法合成 LA 及 LEs 的高效催化体系

Table 1 Efficient catalytic systems for one pot synthesis of LA and LEs from FAL using Lewis acid-Brønsted acid bifunctional catalysts

催化剂	主要产物	催化剂用量/% ^①	反应条件	FAL 转化率/%	产率/%	参考文献
ZrO ₂ @SBA-15	乙酰丙酸异丙酯	13	0.3 g FAL、20 mL 异丙醇、160 °C、18 h	100	87.2	[26]
Zr-SBA-15	乙酰丙酸甲酯	50	0.1 g FAL、7 mL 甲醇、270 °C、10 h	100	36.3	[29]
ZrO-SO ₃ H	乙酰丙酸正丁酯	26	2 mmol FAL、10 mL 正丁醇、1 MPa N ₂ 、180 °C、8 h	100	91	[30]
SO ₃ H@Ni-Al	乙酰丙酸乙酯	32	1 g FAL、20 mL 乙醇、O ₂ 氛围、超声功率 80 W、112 °C、95 min	100	97.2	[31]
Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂	乙酰丙酸异丙酯	33	10 mL FAL、质量分数为 5% 的异丙醇溶液、2 MPa N ₂ 、180 °C、8 h	92.6	71.8	[32]
1.5% Cu/NbP ^②	乙酰丙酸	52	1 mmol FAL、5 mL H ₂ O、10 mL 异丙醇、160 °C、3 h	92.7	67	[33]
Zr-Al/SBA-15(30 : 10) ^③	乙酰丙酸乙酯	50	0.2 g FAL、20 mL 乙醇、180 °C、3 h	92.8	67.2	[34]
HPMo(20)/Zr-MCM-41 ^④	乙酰丙酸异丙酯	830	0.5 mmol FAL、10 mL 异丙醇、150 °C、24 h	99.3	79.6	[35]

①以糠醛的质量计；②百分数代表活性组分占载体的质量分数；③Zr-Al/SBA-15(30 : 10)中的 30 : 10 代表金属氧化物与 SBA-15 的质量比；④HPMo(20)/Zr-MCM-41 中的 20 代表 HPMo 的浸渍浓度为 20 g/L，下同。

钼基催化剂作为含有 Lewis 酸位点的催化剂, 在糠醛转移加氢反应中表现出良好的催化活性。ZHANG 等^[26]采用缓慢滴加的方式, 使钼前驱体在 SBA-15 上分布均匀, 在 550 °C 的焙烧温度下制得了 $\text{ZrO}_2\text{@SBA-15}$ 催化剂。异丙醇兼作反应物、氢源及溶剂, 在 160 °C 下反应 18 h, 乙酰丙酸异丙酯 (IPL) 产率达到 87.2%。焙烧温度影响 ZrO_2 的晶型结构, 进而影响催化剂的加氢活性。PENG 等^[30]在室温下构建了一种十二烷氧基钼簇合物 (ZrO-SH-10), 利用 H_2O_2 氧化巯基, 得到具有 L 酸和 B 酸中心的双功能催化剂 $\text{ZrO-SO}_3\text{H}$ 。在 1 MPa N_2 、180 °C 下反应 8 h 的条件下, 其催化糠醛转化为乙酰丙酸正丁酯, 产率达 91%, 且在不影响 L 酸量的前提下, 催化剂中的 B 酸量可通过控制巯基的氧化程度来调节, 以实现 L/B 酸量的调节。

酸催化的生物质转化反应中, 由缩聚反应产生的胡敏素是造成目标产物选择性低的常见原因。KARNJANAKOM 等^[31]利用超声辅助, 在 O_2 氛围中将糠醛转化为 EL。超声辅助促进了糠醛转化, 提高了转化速率; O_2 环境促进副产物胡敏素的氧化降解, 提高了目标产物的选择性和催化剂的稳定性, 使该体系可以在较短的反应时间 (95 min) 和较低的反应温度 (112 °C) 下实现 EL 的高产率。

ANTUNES 等^[27]研究表明, 在糠醛转化为 LA 及 LEs 的过程中, 呋喃环 C—O 键的活化、断裂、重排反应能垒较高, 提高反应温度和压力, 有利于 C—O 键断裂生成目标产物。

为进一步提高催化剂的低温活性, 避免高温下

胡敏素等副产物的生成。ZHU 等^[21]采用超声辅助的沉积法, 在双功能酸催化剂中引入贵金属, 制备了负载型金属-多酸催化剂 $\text{Au-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$, 催化糠醛一锅转化为 IPL, 在 120 °C、反应 24 h, 实现了糠醛的完全转化, IPL 产率达到 80.2%。Au 纳米活性中心的引入促进了酸催化转移加氢反应, 提高了反应速率。Au、硅钨酸与 ZrO_2 之间形成的强相互作用及充足的酸中心是催化剂活性高的原因。

以 H_2 为氢源, 直接加氢的反应通常需要高压和贵金属催化剂, 因而近几年酸催化的以小分子醇为氢源及溶剂的 MPV 反应得到快速发展, 开发出糠醛一锅转化制备 LA 和 LEs 的高效双酸型催化剂。同时具有 L 酸和 B 酸的金属氧化物 ZrO_2 、酸性分子筛 SBA-15 及具有较高 B 酸强度的磺酸、杂多酸等构成的双酸型催化剂表现出良好的催化活性。在减少副反应, 提高目标产物选择性的策略上, 引入金属活性中心, 协同参与转移加氢反应, 提高催化剂低温活性是有效的方法。

2 糠醛转化为 GVL

2.1 糠醛制备 GVL 的反应机理

糠醛转化为 LA 和 LEs 后进一步加氢、内酯化, 可生成另一个燃料化合物 GVL。以 Zr 为 Lewis 酸位点协同 B 酸构建的双酸型催化剂是催化糠醛一锅转化为 GVL 的典型双功能催化剂, 其反应机理具有代表性^[8,36-39]。如图 3 所示, 首先, 糠醛、异丙醇在催化剂表面吸附, 与 Zr^{4+} (Lewis 酸位点) 发生配位形成六元环过渡态。

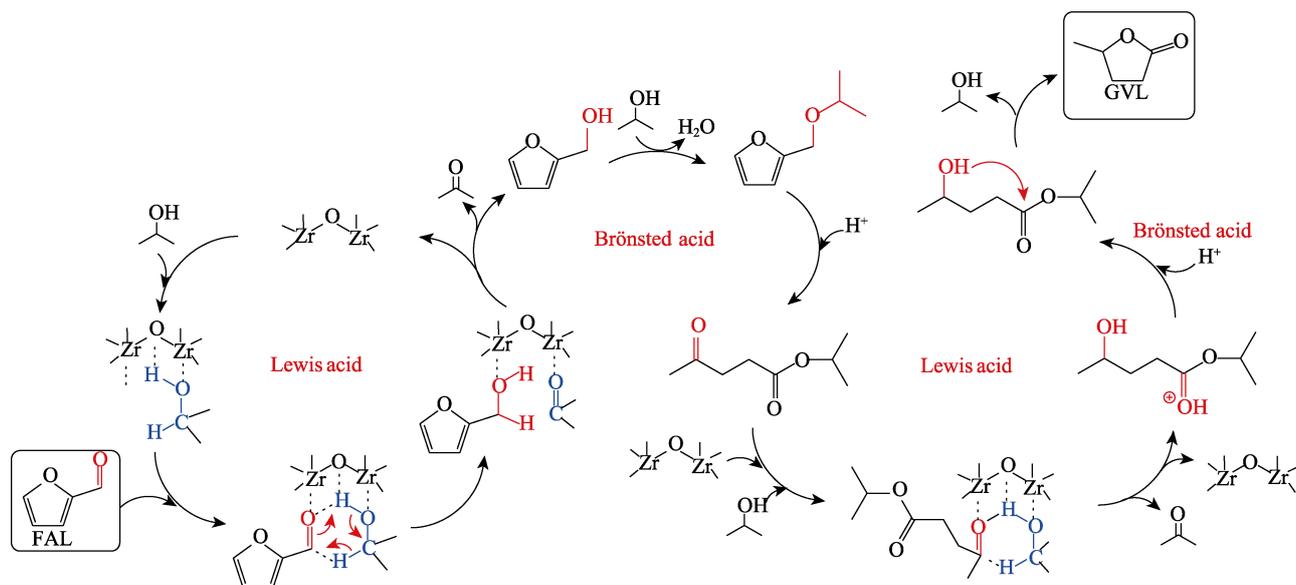


图 3 以 Zr 为 L 酸中心协同 B 酸的双酸型催化剂催化糠醛一锅法转化为 GVL 的反应机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of reaction mechanism of one pot conversion of FAL to GVL catalyzed by Zr based Lewis acid and Brønsted acid bifunctional catalysts

醇上的 α -H 受 L 酸位点的活化发生转移, 将糠醛中的 C=O 键加氢还原生成 FOL; 生成的 FOL 在酸性条件下易与异丙醇发生缩合反应生成相应的糠基异丙基醚 (FE), 在 B 酸作用下, FE 通过开环反应转化为 IPL; IPL 中的羰基在 L 酸位点的作用下与醇结合形成六元环过渡态, 经过 MPV 还原反应, 生成 4-羟基戊酸酯 (4-HPE)。4-HPE 不稳定, 在 B 酸作用下迅速发生分子内酯化反应生成 GVL。

2.2 制备 GVL 的高效双功能催化剂

研究表明, 在糠醛—锅法转化为 LA 及 LEs 反

应中, 具有良好催化活性的 Lewis 酸-Brønsted 酸型双功能催化剂在催化糠醛—锅法转化为 GVL 的反应中也表现出良好的活性, 如表 2 所示。

Zr⁴⁺及其同族的 Hf⁴⁺是高活性的 L 酸位点, 杂多酸、磺酸等作为 B 酸中心。由于本反应串联多步加氢、开、关环反应, 为催化剂构建适合的 Lewis/Brønsted 酸比例, 均匀分布的酸中心对提高催化性能有重要的影响^[52]。因而, 将具有规整孔道结构且易于改性的 β 分子筛、USY、ZSM-5 等作为催化剂载体, 发展了双功能催化剂酸结构、孔结构改性方法。

表 2 L/B 酸型催化剂催化糠醛—锅法合成 GVL 的高效催化体系

Table 2 Efficient catalytic systems for one pot synthesis of GVL from FAL using Lewis acid-Brønsted acid bifunctional catalysts

催化剂	催化剂量/%	反应条件	GVL 产率/%	参考文献
HZ-ZrP 1-5	87	2.39 mmol FAL、20 mL 异丙醇、0.5 MPa N ₂ 、180 °C、14 h	64.2	[8]
Zr-P/SAPO-34	200	1 mmol FAL、20 mL 异丙醇、150 °C、18 h	80.0	[37]
HPW/Zr-Beta	800	0.11 mmol FAL、20 mL 异丙醇、160 °C、24 h	67.7	[38]
ZrO ₂ -HPW- β	77	0.196 g FAL、20 mL 异丙醇、170 °C、10 h	90	[39]
9%ZrO ₂ /Sep (海泡石)	830	0.25 mmol FAL、5 mL 异丙醇、180 °C、5 h	50.6	[40]
Sn-Al-Beta	800	0.11 mmol FAL、20 mL 2-丁醇、180 °C、24 h	60	[41]
Fe ₃ O ₄ /ZrO ₂ @MCM-41	830	0.5 mmol FAL、10 mL 异丙醇、150 °C、30 h	85	[42]
Ni-Co-Fe/ZSM-5	160	0.4 mmol FAL、5 mL 乙醇、4 MPa H ₂ 、150 °C、10 h	85.7	[43]
FM-Zr-ARS	210	1 mmol FAL、5 mL 异丙醇、160 °C、8 h	72.4	[44]
VPA-Hf (1 : 1.5) -0.5	210	1 mmol FAL、10 mL 异丙醇、180 °C、14 h	81	[45]
Ti/Zr/O (1 : 1)	-	连续反应、FAL、异丙醇、4 MPa N ₂ 、180 °C、接触时间 10 min	20	[46]
介孔 SO ₃ H-Al ₂ O ₃ (3 : 1)	75	20.8 mmol FAL、0.1 g LiCl、20 mL 2-丁醇 120 °C、2500 Hz 超声、4 h	85.6	[47]
Zr-CN/H- β	45	0.22 g FAL、5 mL 异丙醇、160 °C、18 h	76.5	[48]
硫酸化 DUT-67 (Hf) -0.06	250	1.25 mmol FAL、25 mL 异丙醇、180 °C、24 h	87.1	[49]
Hf-Al-USY	100	0.5 mmol FAL、5 mL 异丙醇、1.0 MPa N ₂ 、140 °C、12 h	64.9	[50]
10%HPW/20%ZrO ₂ -SBA-15	77	0.196 g FAL、20 mL 异丙醇、170 °C、12 h	81	[51]

WINOTO 等^[41]利用固态离子交换 (SSIE) 法, 将 Sn 掺入到酸处理后的 Al-Beta 沸石中, 制备了 Sn-Al-Beta 催化剂, 通过改变酸浓度调节脱铝程度来调整 Sn/Al 比, 并结合改变 Sn 掺杂方法来改变 Sn-Al-Beta 催化剂的 Lewis/Brønsted 酸物质的量比值。合适的反应条件下, GVL 产率达到 60%。在此基础上, WINOTO 等^[38]利用磷钨酸 (HPW) 对 Zr-Beta 沸石进行改性, 制备了 HPW/Zr-Beta 双功能催化剂。在 160 °C 下反应 24 h, 得到了产率为 67.7% 的 GVL。YE 等^[8]研究发现, Lewis 酸中心的加入激活了 B 酸中心对糠醛增值转化过程, 较低的 Lewis/Brønsted 酸物质的量比值有利于 LEs 的形成, 随着 Lewis/Brønsted 酸物质的量比值的增加, GVL

的产率呈先增加后下降的趋势。

分散良好的活性中心和发达的孔道结构有利于反应的进行^[44,53-54]。PENG 等^[44]利用甲酸 (FM) 作为调节剂, 制备了双功能催化剂 FM-Zr-ARS (ARS 为茜素红 S)。在合成过程中引入甲酸可使催化剂具有更大的孔径和比表面积, 有效减少有机-金属框架中金属的聚集, 有利于克服扩散限制。在 FM-Zr-ARS 催化糠醛转化为 GVL 的反应中, 获得了 100% 的糠醛转化率, 72.4% 的 GVL 产率。TAN 等^[45]利用溶剂热法, 通过优化乙烯基膦酸 (VPA)、对甲苯磺酸 (*p*-TSA) 和四氯化铪 (HfCl₄) 物质的量比, 制备了具有大比表面积和较大孔径的 VPA-Hf(1 : 1.5)-0.5 催化剂, 催化糠醛转化为 GVL 的产率达 81%。丰富

的孔隙结构与合适的 Lewis/Brønsted 酸物质的量比值是催化剂高活性的主要原因。

目前,关于糠醛一锅法转化为 GVL 的研究报道大多数是间歇反应^[46],连续反应的报道很少。连续反应所需的接触时间更短、传热效率更高、更容易提高反应器的体积生产率,有利于 GVL 的工业化生产。从间歇式到连续式的过渡可以极大地促进高价值化合物的工业化生产^[55]。ANNA 等^[46]以糠醛为底物、Ti/Zr/O 钛锆混合氧化物为催化剂进行连续反应,180 °C下接触时间为 10 min,获得了 100%的糠醛转化率以及产率为 45%的糠醚和 20%的 GVL。在长达 52 h 的测试过程中催化剂稳定性良好。尽管糠醛连续反应生产 GVL 具有挑战性,但开发经济、高效、适应工业化连续生产的催化剂是实现 GVL 工业化生产的第一步。

由于本反应涉及糠醛加氢开环、LA 及 LEs 的加氢关环,二次加氢及开、关环反应对酸结构的要求不同,催化剂中合适的 Lewis/Brønsted 酸物质的量比值对于催化反应有着重要的影响。较高的 Lewis/Brønsted 酸物质的量比值会抑制开环反应的进行,使反应停留在 FOL 阶段。而较低的 Lewis/Brønsted 酸物质的量比值则是有利于 LA 或 LEs 的生成,且过多的 B 酸位点也会促进副反应的发生,生成难以利用的腐植质。如何合理地平衡 Lewis 酸与 Brønsted 酸位点的比例,对糠醛快速、高效地转化为 GVL 至关重要。此外,催化剂的结构明确、孔隙发达、酸中心易于调节的双功能催化剂更有利于该反应的进行。

尽管糠醛转化为 GVL 高效催化体系的开发已经得到了巨大的发展,但目前仍存在着催化剂用量较大,在反应过程中易产生无用的腐殖质及由腐殖质覆盖活性位点导致催化活性下降等问题。因此,调节、优化催化剂酸中心、孔结构,开发出高效、低廉、环保的双功能催化剂仍是今后本领域研究的重点。

3 糠醛转化为 2-MF

3.1 糠醛制备 2-MF 的反应路径

2-MF 是糠醛下游产品中又一重要燃料化合物,其转化路径如图 4 所示。糠醛加氢脱氧反应(HDO)后转化为 2-MF。理想的 HDO 反应应高选择性进行 C=O 键加氢脱氧,并保持呋喃环的完整,避免呋喃环的加氢。

在 H₂ 或者醇类为氢源的条件下,先在糠醛 C=O 键直接加氢或利用 MPV 反应加氢转化为 FOL。之后,催化剂中的金属位点对 FOL 的 C—O 键进行吸附,在高温条件下 C—OH 键发生氢解断裂,与活性氢物质结合生成 2-MF。FOL 或 2-MF 在高温条件及加氢活性中心的作用下难免发生环加氢反应生成四氢糠醇(THFA)和 2-甲基四氢呋喃(2-MTHF)。

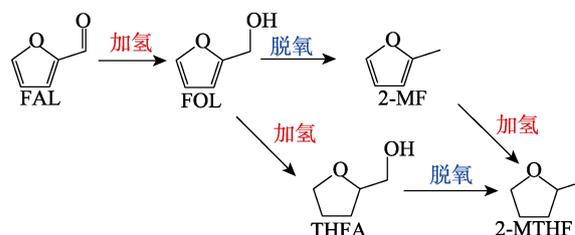


图 4 糠醛转化为 2-MF 的反应路径

Fig. 4 Reaction path of FAL conversion to 2-MF

DATE 等^[56]研究发现,若催化体系中有 Brønsted 酸中心,糠醛可能通过酸催化机理转化为 2-MF。糠醛首先在金属位点上进行 C=O 键的加氢反应转化为 FOL,随后 FOL 被 B 酸位点质子化形成不稳定的碳正离子,然后在 H₂ 存在下脱水、加氢选择性地生成 2-MF。

3.2 制备 2-MF 的高效催化剂

近年来,糠醛转化为 2-MF 的加氢脱氧催化剂以金属-酸双功能催化剂为主,其高效催化体系如表 3 所示。

表 3 糠醛合成 2-MF 的高效催化体系
Table 3 Efficient catalytic systems for synthesis of 2-MF from FAL

催化剂	催化剂用量/%	反应条件	FAL 转化率/%	2-MF 产率/%	参考文献
5% Ir/C	10	2.5 g FAL、95 mL 异丙醇、0.689 MPa H ₂ 、220 °C、5 h	99	95	[56]
10% Cu-3Pd/ZrO ₂	125	1 mmol FAL、14 mL 异丙醇、220 °C、4 h	100	61.9	[57]
Ru ₄ /NiFe ₂ O ₄ -400	79	1 g FAL、19 g 异丙醇、2.1 MPa N ₂ 、180 °C、6 h	98	83	[58]
Cu ₁ Re _{0.14} /γ-Al ₂ O ₃	20	1 g FAL、40 mL 异丙醇、2 MPa H ₂ 、200°C、6 h	100	86.4	[59]
15% Cu-Cu ₂ O/N-RGO	10	1 g FAL、10 g 1,4-二噁烷、1.5 MPa H ₂ 、240 °C、4 h	100	95.5	[60]
20% Co-CoO _x /AC	10	2 g FAL、18 g 异丙醇、2.5 MPa H ₂ 、120 °C、5 h	100	87.4	[61]
Ni ₁₀ Co ₅ -MgAlO	17	3 g FAL、20 mL 2-丁醇、3 MPa H ₂ 、220 °C、6 h	100	92.1	[62]
5Cu3Re/Al ₂ O ₃	20	0.5 g FAL、20 mL 异丙醇、220 °C、4 h	100	94.0	[63]

续表 3

催化剂	催化剂用量/%	反应条件	FAL 转化率/%	2-MF 产率/%	参考文献
Cu _{2.5} Zn-Al-600	25	0.6 g FAL、25 mL 异丙醇、0.1 MPa N ₂ 、180 °C、4 h	99	72	[64]
Cu-Co/ γ -Al ₂ O ₃	12.5	1 g FAL、10 mL 2-甲基四氢呋喃、3 MPa H ₂ 、180 °C、3.5 h 毒化控制选择性	100	94	[65]
10%Ni-10%Cu/Al ₂ O ₃	15	1 g FAL、10 g 异丙醇、2 g 甲酸、1 MPa N ₂ 、210 °C、4 h	97.6	79	[66]
Cu/FeO _x	32	6.5 mmol FAL、25 mL 异丙醇、0.1 MPa N ₂ 、190 °C、4 h	100	82.2	[67]
CuFe ₂ O ₄ 反尖晶石	52	2 mmol FAL、20 mL 异丙醇、200 °C、1.5 h	99.4	97.6	[68]

根据 3.1 节反应路径的分析, 高选择性合成 2-MF 的关键在于控制加氢的位置, 避免呋喃环上的加氢反应及后续开环反应。金属, 特别是贵金属, 具有优异的加氢反应催化活性; 酸中心通常由金属氧化物或合适的载体提供, 是 FOL 选择性转化为 2-MF 的催化位点。

DATE 等^[56]利用碳载体负载贵金属铱 (Ir) 制备了 Ir 负载量 (质量分数) 为 5% 的 Ir/C 催化剂 (5% Ir/C), 金属 Ir 与 IrO₂ 共同催化糠醛制备 2-MF, 其在 220 °C、0.689 MPa H₂ 的条件下表现出优异的催化活性, 糠醛转化率为 99%, 2-MF 产率达 95%, 表明合适的活性中心负载量及温度条件是选择性加氢脱氧的关键。

贵金属催化剂成本太高, 不利于工业化生产, 具有优良加氢活性的 Cu、Co、Ni 等非贵金属催化剂受到了广泛关注。为了在降低成本的同时获得催化剂的高活性, 少量贵金属修饰的非贵金属催化剂通常是催化剂设计的较优选择^[57-59]。Cu 基催化剂因对 C=O 键和 C—O 键具有优异的加氢和氢解活性而备受关注^[60]。铼 (Re) 及其氧化物的亲氧性和氧空位使其具有良好的断裂 C—O 键脱氧的活性^[69-70]。Re 修饰的 Cu 基催化剂在糠醛转化为 2-MF 反应中表现出良好的催化活性。

CHUSEANG 等^[59]以 γ -Al₂O₃ 为载体, 制备了不同 Cu/Re 物质的量比的 Cu_mRe_n 催化剂。与 Cu/ γ -Al₂O₃ 相比, 极少量 Re 物种的引入能极大提高 2-MF 的选择性, 而相同条件下 Re/ γ -Al₂O₃ 催化的产物主要为 FOL 和呋喃环加氢脱氧产物四氢呋喃。对催化剂各活性中心作用的研究表明, 亲氧性 CuO_x 和 ReO_x 均有切断 C—OH 键的能力, 且 ReO_x 脱氧能力更强。Cu 和 CuAl₂O₄ 有利于 H₂ 在催化剂表面的吸附的反应, 而 Re 对糠醛的加氢反应不起关键作用。ZHOU 等^[63]同样证明, 5Cu₃Re/Al₂O₃ 在以异丙醇为氢源的糠醛转移加氢脱氧制备 2-MF 的反应中具有优异的催化活性。糠醛在 220 °C 下反应 4 h 完全转化, 且 2-MF 的产率达到 94.0%。Cu 是糠醛转移加氢生成 FOL 的催化活性中心, 而 Re 的引入、

Al₂O₃ 表面丰富的酸碱位点和较大的比表面积均促进了转移加氢反应的发生。ReO_x 是催化 FOL 中 C—O 键断裂、选择性生成 2-MF 的活性中心^[59], 同时, ReO_x 与 Cu、Al₂O₃ 之间的强相互作用也使 5Cu₃Re/Al₂O₃ 催化剂具有更好的稳定性。

纯非贵金属及其氧化物构筑的金属-酸双功能催化剂也得到了迅速发展, 特别是 Cu 基催化剂表现出众^[60,64-68]。GENG 等^[60]通过氨蒸发法将 Cu 物种负载到氮掺杂的还原石墨烯材料 (N-RGO) 上, 经过 H₂ 还原制成了 15% Cu-Cu₂O/N-RGO 催化剂, 其中 15% 为活性成分的质量分数。利用 N-RGO 中产生的缺陷空位将 Cu 物种牢牢锚定, 形成高度分散的活性位点, 促进了 C—O 键氢解生成 2-MF。在 1.5 MPa H₂、240 °C 下反应 4 h, 即可获得产率高达 95.5% 的 2-MF。NIU 等^[64]制备 Cu/Zn 物质的量比值为 2.5 的 Cu_{2.5}Zn-Al-600 催化剂。Zn 组分有助于 Cu 物种在催化剂表面的分散, 高度分散的 Cu 位点有利于催化糠醛转移加氢以及 C—OH 键的断裂, 促进 2-MF 的快速产生。较高的 Cu/Zn 物质的量比增强了铜和锌物种之间的协同作用, 进一步促进了金属位点对活性氢的吸附及活化能力。在 180 °C、0.1 MPa N₂ 条件下反应 4 h, 即可获得产率为 72% 的 2-MF。ALBERTO 等^[65]利用湿浸渍法制备了 Cu-Co 双金属催化剂 Cu-Co/ γ -Al₂O₃。Cu-Co 双金属之间的相互作用使 Cu-Co/ γ -Al₂O₃ 在催化 FAL 转化为 2-MF 中显示出优良的催化性能 (2-MF 产率为 94%)。

以上研究表明, 无论是 H₂ 直接加氢还是以异丙醇等小分子醇为氢源的转移加氢, 糠醛转化为 2-MF 的高效催化剂均为金属-酸双功能催化剂, 其中, Cu 基金属-酸双功能催化剂具有优异的催化性能。高效、高选择性催化剂一般具有高度分散的 Cu 活性位点、孔隙结构良好的载体、金属-金属和金属-金属氧化物之间良好的协同作用。引入第二种金属既能起到分散 Cu 活性中心的作用, 又能通过双金属、金属与载体的相互作用影响金属 Cu 的还原, 产生不同还原产物 (Cu⁰、Cu⁺、CuAl₂O₄、CuFe₂O₄ 等), 进而调节催化剂活性。此外, 还原温度等制备条件

的控制也是调控催化剂活性中心组成的有效方法。

4 糠醛转化为其他高附加值化合物

除了燃料化合物, 糠醛下游产品还有许多其他高附加值化合物也值得关注, 如可作为聚酯单体的二醇化合物 1,2-戊二醇 (1,2-PeD) 和 1,5-戊二醇 (1,5-PeD), 重要的精细化工中间体环戊酮 (CPO) 等。1,2-PeD 和 1,5-PeD 作为聚酯单体、表面活性剂、香料等精细化学品, 具有广泛的用途^[71], 可由糠醛经加氢、氢解等多步串联反应转化而成。以 Ru、Pt、Rh 等贵金属或 Cu、Ni、Sn 等具有较强氢解活性的非贵金属为活性中心, 通过金属与金属之间的协同作用促进氢解反应的进行^[72-76], 是目前 1,2-PeD 和 1,5-PeD 领域常见的催化策略。UPARE 等^[77]制备了以氧化锌为载体负载 Ru-Sn 双金属中心的双功能催化剂 (Ru-Sn/ZnO), 将其用于糠醛转化为戊二醇, 在 3.5 MPa H₂、140 °C 的最佳条件下反应 6 h, 1,2-PeD 和 1,5-PeD 的产率分别为 84% 和 12%。其中, 由 ZnO 与 Ru 和 Sn 之间强金属-载体相互作用力形成的 Ru₃Sn₇ 合金相被认为是 Ru-Sn/ZnO 催化剂具有良好催化性能的原因。目前, 对糠醛转化为 1,2-PeD 或 1,5-PeD 反应机理的研究还不够深入, 尤其是对 FOL 氢解机理的研究, 还需要更严谨的实验证明。

CPO 是香料、医药中间体及航空生物燃料等重要化学品的原料^[78]。由糠醛经加氢、Piancatelli 重排、加氢多步串联反应转化而来^[79], 其高活性双功能催化剂一定具有加氢中心和催化 Piancatelli 重排的酸中心^[80]。贵金属 Pd^[79]、Ru^[81]与非贵金属 Ni^[82]、Co^[81]、Cu^[83]等催化剂仍是本反应优秀的加氢活性中心。其中, Cu 基催化剂因为对 C=O 键具有极高的选择性加氢活性而受到关注。WANG 等^[83]通过热解金属有机骨架 (MOFs) 的方法, 将 Cu 和 Ni 以纳米粒子的形式嵌入到多孔碳载体上, 制备了 CuNi_{0.5}@C 双金属催化剂, 在 130 °C、5 h、5 MPa H₂ 的最佳条件下, 获得 99.3% 的糠醛转化率和高达 96.9% 的 CPO 产率。高度分散的 Cu⁰ 和 Ni⁰ 活性位点是实现高催化活性的主要原因。这些研究进一步扩展了生物质平台化合物糠醛的应用, 促进了生物质资源的有效利用。

5 结束语与展望

将生物质资源转化为液体燃料或燃料添加剂, 逐步代替化石能源的使用, 是一种具有广阔前景的方案。其中, 利用生物质平台化合物糠醛, 将生物质资源绿色、高效地转化为燃料化合物, 是目前研究的一个热点方向, 其关键点在于双功能催化剂的

设计以及反应体系的选择。本文以糠醛一锅法高效转化为燃料化合物为主题, 综述了近 6 年关于糠醛转化的高效双功能催化剂体系, 讨论了催化剂的活性位点、空间结构、溶剂、氢供体等因素对连续反应的影响, 并提出以下建议, 希望为研究开发糠醛转化为高价值化合物的双功能催化剂提供一定的参考。

(1) 将糠醛一锅转化为燃料化合物或高附加值化学品, 可极大降低实验的复杂度与制备的成本, 但在此过程中通常会涉及到多个反应步骤, 并且反应过程中, 许多中间产物在不同的条件下可以转化为不同的物质。因此, 开发具有多个活性位点的双功能催化剂是实现糠醛连续反应以及反应路径控制的主要方式。其中, 优化金属位点 (负责催化加氢、氢解反应)、L 酸位点 (负责催化转移加氢反应) 和 B 酸位点 (负责催化开环、酯化反应) 之间的组合, 将反应的每个步骤与相应的活性位点和反应条件相匹配, 是实现控制反应路径以及糠醛高效转化的关键。此外, 将反应动力学研究与实验相结合, 为糠醛转化为燃料化合物或高附加值化学品提供明确且合理的反应机理, 也是一个值得关注的发展方向。

(2) 催化剂的结构特征可通过影响活性位点的分散及相互之间的协同作用、反应分子和产物分子的扩散与吸附来间接影响糠醛转化为燃料化合物或高附加值化学品的反应进程, 也是影响催化剂催化性能的重要因素。其中, 大的比表面积有利于活性位点的分散, 使反应物更加容易与活性位点结合; 发达的孔隙结构有利于反应物和产物分子的扩散, 使反应物更容易达到、产物更容易脱离活性位点。因此, 具有大比表面积、发达孔隙结构和较高的水热稳定性的分子筛材料常被用于糠醛催化转化的研究。此外, 具有丰富酸碱位点、大比表面积、发达孔隙结构和易于合成特点的 MOFs 材料在生物质转化领域也有着广阔的应用前景。

综上所述, 与使用化石资源为原料生产燃料的工艺相比, 从生物质平台化合物糠醛出发合成高价值的燃料化合物, 所需反应步骤更少、更加符合可持续生产的绿色化学理念。且随着人工智能技术的发展, 在未来的研究中, 还可利用 AI 技术进行辅助, 以构建涵盖低温转化、绿色溶剂和原位氢源等更具环境友好型要素的催化体系, 为促进生物质平台化合物糠醛“绿色精炼”过程的实现提供一定的思路。

参考文献:

- [1] KUCHEROV F A, ROMASHOV L V, GALKIN K I, *et al.* Chemical transformations of biomass-derived C₆-furanic platform chemicals for sustainable energy research, materials science, and synthetic building blocks[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018,

- 6(7): 8064-8092.
- [2] XU Z M, LUO J Y, HUANG Y B. Recent advances in the chemical valorization of cellulose and its derivatives into ester compounds[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(10): 3895-3921.
- [3] LIU F (刘菲), ZHENG M Y (郑明远), WANG A Q (王爱琴), *et al.* Research progresses in furfural production by acid catalysts[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2017, 36(1): 156-165.
- [4] ZHOU S L (周硕林), LIU X X (刘贤响), XU Q (徐琼), *et al.* Sulfonic acid-functionalized titanium oxide nanotubes as a solid acid catalyst for synthesis of *n*-butyl levulinate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(8): 875-879.
- [5] YAN L, YAO Q, FU Y. Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(23): 5527-5547.
- [6] WEI J N (魏珺楠), TANG X (唐兴), SUN Y (孙勇), *et al.* Applications of novel biomass-derived platform molecule γ -valerolactone[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2016, 28(11): 1672-1681.
- [7] YE L, HAN Y W, FENG J, *et al.* A review about GVL production from lignocellulose: Focusing on the full components utilization[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 144: 112031.
- [8] YE L, HAN Y W, BAI H, *et al.* HZ-ZrP catalysts with adjustable ratio of bronsted and Lewis acids for the one-pot value-added conversion of biomass-derived furfural[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(19): 7403-7413.
- [9] WANG J H, XIANG Z Y, HUANG Z X, *et al.* Recent advances on bifunctional catalysts for one-pot conversion of furfural to γ -valerolactone[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 959572.
- [10] SUN W J, LI H F, WANG X C, *et al.* Cascade upgrading of biomass-derived furfural to γ -valerolactone over Zr/Hf-based catalysts[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 863674.
- [11] ANH TUAN H, VAN VIET P. 2-Methylfuran (MF) as a potential biofuel: A thorough review on the production pathway from biomass, combustion progress, and application in engines[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2021, 148: 111265.
- [12] ERSHOV M A, GRIGOR'EVA E V, GUSEVA A I, *et al.* A review of furfural derivatives as promising octane boosters[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, 90(9): 1402-1411.
- [13] CHEN S, WOJCIESZAK R, DUMEIGNIL F, *et al.* How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(22): 11023-11117.
- [14] ALDOSARI O, ALSHAMMARI H, ALHUMAIMESS M, *et al.* Catalytic hydrogenation of furfural and furfuryl alcohol to fuel additives and value-added chemicals[J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2019, 43(1): 24-38.
- [15] ABDELLATIEF T M M, ERSHOV M A, KAPUSTIN V M, *et al.* Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review[J]. *Fuel*, 2021, 291(1): 120112.
- [16] PENG L C, GAO X Y, CHEN K L. Catalytic upgrading of renewable furfuryl alcohol to alkyl levulinates using AlCl_3 as a facile, efficient, and reusable catalyst[J]. *Fuel*, 2015, 160: 123-131.
- [17] WANG J H (王建华), ZHANG S S (张思思), ZHUANG Y T (庄雨婷), *et al.* Research progress on heterogenous catalytic conversion of furfural to γ -valerolactone by one-pot reaction[J]. *Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程)*, 2023, 57(1): 62-72.
- [18] XIANG Y P (向艳平), LIU J (刘健), TIAN Y (田益), *et al.* Progress in the catalytic synthesis of biomass-based chemical 5-ethoxymethylfurfural[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(11): 2238-2245.
- [19] LI X D, JIA P, WANG T F. Furfural: A promising platform compound for sustainable production of C_4 and C_5 chemicals[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7621-7640.
- [20] TIAN Y J, ZHANG F F, WANG J N, *et al.* A review on solid acid catalysis for sustainable production of levulinic acid and levulinate esters from biomass derivatives[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 342: 125977.
- [21] ZHU S H, CEN Y L, GUO J, *et al.* One-pot conversion of furfural to alkyl levulinate over bifunctional $\text{Au-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ without external H_2 [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(20): 5667-5675.
- [22] GONZALEZ M G M, ASSARY R S, DUMESIC J, *et al.* Acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate in liquid ethanol[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 8990-8997.
- [23] GONZÁLEZ M G M, ASSARY R S, DUMESIC J, *et al.* Experimental and theoretical studies of the acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6981-6989.
- [24] JAROSLAV HORVAT B K. Biserka metelko and vitomir sunjid. Mechanism of levulinic acid formation[J]. *Tetrahedron Letters*, 1985, 26(17): 2111-2114.
- [25] TANG Y W, LIU X N, RAN X, *et al.* Catalytic one-pot conversion of biomass-derived furfural to ethyl levulinate over bifunctional Nb/Ni@OMC [J]. *Renewable Energy*, 2022, 200: 821-831.
- [26] ZHANG J H, LIU Y, YANG S B, *et al.* Highly selective conversion of furfural to furfural alcohol or levulinate ester in one pot over $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ and its kinetic behavior[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(14): 5584-5594.
- [27] ANTUNES M M, SILVA A F, FERNANDES A, *et al.* Micro/mesoporous LTL derived materials for catalytic transfer hydrogenation and acid reactions of bio-based levulinic acid and furanics[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 1006981.
- [28] ANTUNES M M, LIMA S, NEVES P, *et al.* One-pot conversion of furfural to useful bio-products in the presence of a Sn, Al-containing zeolite beta catalyst prepared *via* post-synthesis routes[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329: 522-537.
- [29] CHEN H, RUAN H H, LU X L, *et al.* Catalytic conversion of furfural to methyl levulinate in a single-step route over Zr/SBA-15 in near-critical methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 434-442.
- [30] PENG Q P, JIANG Y J, XU B B, *et al.* Zr oxo cluster for cascade conversion of furfural to alkyl levulinates[J]. *ChemCatChem*, 2023, 15(5): e202201352.
- [31] KARNJANAKOM S, BAYU A, MANEECHAKR P, *et al.* Rapid transformation of furfural to biofuel additive ethyl levulinate with *in situ* suppression of humins promoted by an acidic-oxygen environment[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(42): 14170-14179.
- [32] CHEN B F, LI F B, HUANG Z J, *et al.* Hydrogen-transfer conversion of furfural into levulinate esters as potential biofuel feedstock[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(5): 888-894.
- [33] FANG C J, LIU Y X, WU W B, *et al.* One pot cascade conversion of bio-based furfural to levulinic acid with Cu-doped niobium phosphate catalysts[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 10(5): 1141-1150.
- [34] LI M Z, WEI J N, YAN G H, *et al.* Cascade conversion of furfural to fuel bioadditive ethyl levulinate over bifunctional zirconium-based catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2020, 147: 916-923.
- [35] PENG L C, GAO X Y, LIU Y, *et al.* Coupled transfer hydrogenation and alcoholysis of furfural to yield alkyl levulinate over multifunctional zirconia-zeolite-supported heteropoly acid[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(5): 4182-4190.
- [36] SHAO Y W, LI Q Y, DONG X Y, *et al.* Cooperation between hydrogenation and acidic sites in Cu-based catalyst for selective conversion of furfural to γ -valerolactone[J]. *Fuel*, 2021, 293(1): 120457.
- [37] LI W L, LI M Z, LIU H, *et al.* Domino transformation of furfural to γ -valerolactone over SAPO-34 zeolite supported zirconium phosphate catalysts with tunable Lewis and Brønsted acid sites[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 506: 111538.
- [38] WINOTO H P, FIKRI Z A, HA J M, *et al.* Heteropolyacid supported on Zr-beta zeolite as an active catalyst for one-pot transformation of furfural to γ -valerolactone[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 241: 588-597.
- [39] RAO B S, KUMARI P K, KOLEY P, *et al.* One pot selective

- conversion of furfural to γ -valerolactone over zirconia containing heteropoly tungstate supported on β -zeolite catalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 466: 52-59.
- [40] ADRIÁN G, ELEONORA M, ALESSIA V, *et al.* Zr supported on non-acidic sepiolite for the efficient one-pot transformation of furfural into γ -valerolactone[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2023, 170: 106730.
- [41] WINOTO H P, AHN B S, JAE J. Production of γ -valerolactone from furfural by a single-step process using Sn-Al-beta zeolites: Optimizing the catalyst acid properties and process conditions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 40: 62-71.
- [42] GAO X Y, YU X, PENG L C, *et al.* Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles and ZrO₂-doped mesoporous MCM-41 as a monolithic multifunctional catalyst for γ -valerolactone production directly from furfural[J]. *Fuel*, 2021, 300: 120996.
- [43] SHAO Y W, GUO M Z, FAN M J, *et al.* Alloying nickel and cobalt with iron on ZSM-5 for tuning competitive hydrogenation reactions for selective one-pot conversion of furfural to γ -valerolactone[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(45): 17441-17453.
- [44] PENG Q G, WANG H J, XIA Y M, *et al.* One-pot conversion of furfural to γ -valerolactone in the presence of multifunctional zirconium alizarin red S hybrid[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2021, 621: 118203.
- [45] TAN J Y, LIU Y X, LI M R, *et al.* One-step catalytic upgrading of bio-based furfural to γ -valerolactone actuated by coordination organophosphate-Hf polymers[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, 6(2): 484-501.
- [46] ANNA S, ALESSANDRO A, FRANCESCA L, *et al.* Ti/Zr/O mixed oxides for the catalytic transfer hydrogenation of furfural to GVL in a liquid-phase continuous-flow reactor[J]. *ChemEngineering*, 2023, 7(2): 23.
- [47] KARNJANAKOM S, BAYU A, MANEECHAKR P, *et al.* Simultaneous assistance of molecular oxygen and mesoporous SO₃H-alumina for a selective conversion of biomass-derived furfural to γ -valerolactone without an external addition of H₂[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(16): 4041-4052.
- [48] ZHANG T W, LU Y J, LI W Z, *et al.* One-pot production of γ -valerolactone from furfural using Zr-graphitic carbon nitride/H-beta composite[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(29): 14527-14535.
- [49] LI W K, CAI Z, LI H, *et al.* Hf-based metal organic frameworks as bifunctional catalysts for the one-pot conversion of furfural to γ -valerolactone[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 472: 17-26.
- [50] TANG B, LI S, SONG W C, *et al.* One-pot transformation of furfural into γ -valerolactone catalyzed by a hierarchical Hf-Al-USY zeolite with balanced Lewis and Brønsted acid sites[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(18): 4724-4735.
- [51] RAO B S, YOGITA, LAKSHMI D D, *et al.* Influence of metal oxide and heteropoly tungstate location in mesoporous silica towards catalytic transfer hydrogenation of furfural to γ -valerolactone[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(14): 3719-3728.
- [52] ZHAN Q W, LIN Q X, LIU Y, *et al.* Insights into Lewis/Brønsted acidity of metal chlorides and solvent effect of alcohols for synthesis of γ -valerolactone by combining molecular dynamics simulations and experiments[J]. *Fuel*, 2023, 335: 126749.
- [53] HU Z G, WANG Y X, ZHAO D. Modulated hydrothermal chemistry of metal-organic frameworks[J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, 3(11): 1106-1114.
- [54] ASHLEE J, LIU Y Y, LI P, *et al.* Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(3): 15018.
- [55] AZRI N A, PATEL R, OZBUYUKKAYA G, *et al.* Batch-to-continuous transition in the specialty chemicals industry: Impact of operational differences on the production of dispersants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445(1): 136775.
- [56] DATE N S, HENGNE A M, HUANG K W, *et al.* Single pot selective hydrogenation of furfural to 2-methylfuran over carbon supported iridium catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(9): 2027-2037.
- [57] CHANG X, LIU A F, CAI B, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of furfural to 2-methylfuran and 2-methyltetrahydrofuran over bimetallic copper-palladium catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(23): 3330-3337.
- [58] WANG B W, LI C, HE B, *et al.* Highly stable and selective Ru/NiFe₂O₄ catalysts for transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(4): 799-807.
- [59] CHUSEANG J, NAKWACHARA R, KALONG M, *et al.* Selective hydrogenolysis of furfural into fuel-additive 2-methylfuran over a rhodium-promoted copper catalyst[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(5): 1379-1393.
- [60] GENG W J, LI W X, LIU L, *et al.* Facile assembly of Cu-Cu₂O/N-reduced graphene oxide nanocomposites for efficient synthesis of 2-methylfuran[J]. *Fuel*, 2020, 259(1): 116267.
- [61] ZHANG Z L, ZHANG Z W, ZHANG X B, *et al.* Single pot selective conversion of furfural into 2-methylfuran over a Co-CoO_x/AC bifunctional catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 612: 155871.
- [62] GONG X X, LI N, LI Y, *et al.* The catalytic hydrogenation of furfural to 2-methylfuran over the Mg-Al oxides supported Co-Ni bimetallic catalysts[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 531: 112651.
- [63] ZHOU K, CHEN J X, CHENG Y J, *et al.* Enhanced catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural into 2-methylfuran over multifunctional Cu-Re bimetallic catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(44): 16624-16636.
- [64] NIU H Y, LUO J J, LI C, *et al.* Transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran over CuZnAl catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(16): 6298-6308.
- [65] ALBERTO B, IKER A T, MARCOS R P, *et al.* Selective furfural hydrogenolysis towards 2-methylfuran by controlled poisoning of Cu-Co catalysts with chlorine[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2022, 8(3): 687-698.
- [66] FU Z L, WANG Z, LIN W J, *et al.* High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst with formic acid as a hydrogen donor[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2017, 547: 248-255.
- [67] LUO J J, CHENG Y, NIU H Y, *et al.* Efficient Cu/FeO_x catalyst with developed structure for catalytic transfer hydrogenation of furfural[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 413: 575-587.
- [68] MORE G S, SHIVHARE A, KAUR S P, *et al.* Catalytic interplay of metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺ and Fe²⁺) in MFe₂O₄ inverse spinel catalysts for enhancing the activity and selectivity during selective transfer hydrogenation of furfural into 2-methylfuran[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(15): 4857-4870.
- [69] YANG F, LIU D, WANG H, *et al.* Geometric and electronic effects of bimetallic Ni-Re catalysts for selective deoxygenation of *m*-cresol to toluene[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 349: 84-97.
- [70] ZHANG B, QI Z J, LI X X, *et al.* ReO_x/AC-catalyzed cleavage of C—O bonds in lignin model compounds and alkaline lignins[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(1): 208-215.
- [71] NAKAGAWA Y, TAMURA M, TOMISHIGE K. Catalytic conversions of furfural to pentanediols[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2015, 19(4): 249-256.
- [72] MA R F, WU X P, TONG T, *et al.* The critical role of water in the ring opening of furfural alcohol to 1,2-pentanediol[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 333-337.
- [73] HUANG K, BRENTZEL Z J, BARNETT K J, *et al.* Conversion of furfural to 1,5-pentanediol: Process synthesis and analysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4699-4706.
- [74] MIZUGAKI T, YAMAKAWA T, NAGATSU Y, *et al.* Direct transformation of furfural to 1,2-pentanediol using a hydrothermalite-supported platinum nanoparticle catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(10): 2243-2247.
- [75] LI H X, NIE X Z, DU H, *et al.* Understanding the role of base species on reversed Cu catalyst in ring opening of furan compounds to 1,2-pentanediol[J]. *ChemSusChem*, 2023, 17(1): e202300880.