

文章编号: 1001-3555(2018)03-0276-18

生物质基呋喃衍生物选择氢解制备戊二醇和己二醇研究进展

高芳芳^{1,2}, 陈静^{1*}, 黄志威^{1*}, 夏春谷¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 生物质基呋喃衍生物来源广泛, 利用生物糠醛、5-羟甲基糠醛及他们的衍生物选择氢解制备戊二醇、己二醇具有重要的研究价值和意义. 根据原料和催化剂体系不同对生物质基呋喃衍生物选择氢解制备高碳二元醇的代表性工作进行了归纳总结, 对影响催化剂活性和选择性的关键因素如活性金属、载体、助剂及反应溶剂等进行了分析讨论, 对反应可能涉及的路径和机理进行了阐述, 并对未来的研究方向和发展趋势作了展望.

关键词: 生物质; 呋喃衍生物; 选择氢解; 戊二醇; 己二醇

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着化石能源日益枯竭以及使用过程中造成的环境污染和气候恶化, 经济和社会的可持续发展面临严峻挑战, 资源和环境的双重压力下大大推动了人们对清洁可再生资源的开发和利用^[1-3]. 生物质是自然界中分布广泛、储量最丰富的可再生碳资源, 绿色植物每年通过光合作用生成 1.7×10^{11} t 生物质资源, 75%为碳水化合物^[4]. 这些碳水化合物在酸、碱或酶催化下可水解成相应的单体, 其中戊糖(包括木糖)和己糖(包括葡萄糖和果糖)是最常见的组成单元^[5-10]. 这些高碳糖在酸催化作用下经脱水反应可高效制备如糠醛(FA)和5-羟甲基糠醛(5-HMF)等可用于合成多种燃料化学品的呋喃衍生物, 这对减少人类对化石能源的依赖具有重要意义. FA和5-HMF等生物质基呋喃衍生物来源广泛, 其中由玉米芯、甘蔗渣和小麦秸秆等农林废弃物为原料经水解精制生产FA以及FA加氢制糠醇(FFA)均已实现大规模工业化生产. 我国是FA生产大国, 全球FA年总产量约 4.5×10^5 t, 其中70%左右产自中国^[3]. 5-HMF作为一种重要的平台化合物, 其潜在需求量很高, 在化学品中间体合成领域

被称为“沉睡的巨人”^[11].

从FA和HMF出发经加氢/氢解可得到一系列不同的化学品, 如糠醇(FFA)、四氢糠醇(THFA)、2-甲基呋喃(2-MF)、2-甲基四氢呋喃(2-MTHF)、1,2-戊二醇(1,2-PeD)、1,5-戊二醇(1,5-PeD)、2,5-二羟甲基呋喃(2,5-DHMF)、2,5-二甲基呋喃(2,5-DMF)、2,5-二甲基四氢呋喃(2,5-DMTHF)、2,5-二羟甲基四氢呋喃(2,5-DHMTHF)、1,2,6-己三醇(1,2,6-HTO)和1,6-己二醇(1,6-HDO)等(图1)^[3, 7-8]. 在众多的呋喃衍生物化学品中, 1,2-、1,5-PeD和1,6-HDO等二元醇极具吸引力. 它们都是用途广泛的精细化工产品, 主要用于生产不饱和聚酯、聚氨酯、表面活性剂、增塑剂、医(农)药等. 此外, 还作为性能优异的保湿剂、防霉剂和溶剂等用于食品、医药和化妆品等领域. 目前这些二元醇主要通过石化基(环)戊烯、己二酸酯等经氧化开环或加氢还原等多步路径制得. 与石化基原料相比, 生物质基FA和5-HMF等呋喃衍生物不仅原料可再生易得, 而且含有与二元醇相同或相近的氧原子数, 这些特性使得它们成为一步选择氢解合成戊二醇和

收稿日期: 2017-12-20; 修回日期: 2018-03-10.

基金项目: 国家自然科学基金(21473224); 中国科学院青年创新促进会(2016371); 苏州科技发展计划(SYG201626)(National Natural Science Foundation of China(21473224); The Youth Innovation Promotion Association, CAS(2016371); The Suzhou Science and Technology Development Plan(SYG201626)).

作者简介: 高芳芳(1991-), 女, 硕士生; 研究方向: 多相催化. E-mail: gaofangfang@licp.cas.cn(GAO Fang-fang(1991-)) Female, Master student, Research direction: heterogeneous catalysis).

* 通讯联系人, E-mail: zwhuang@licp.cas.cn; chenj@licp.cas.cn.

己二醇的理想原料。

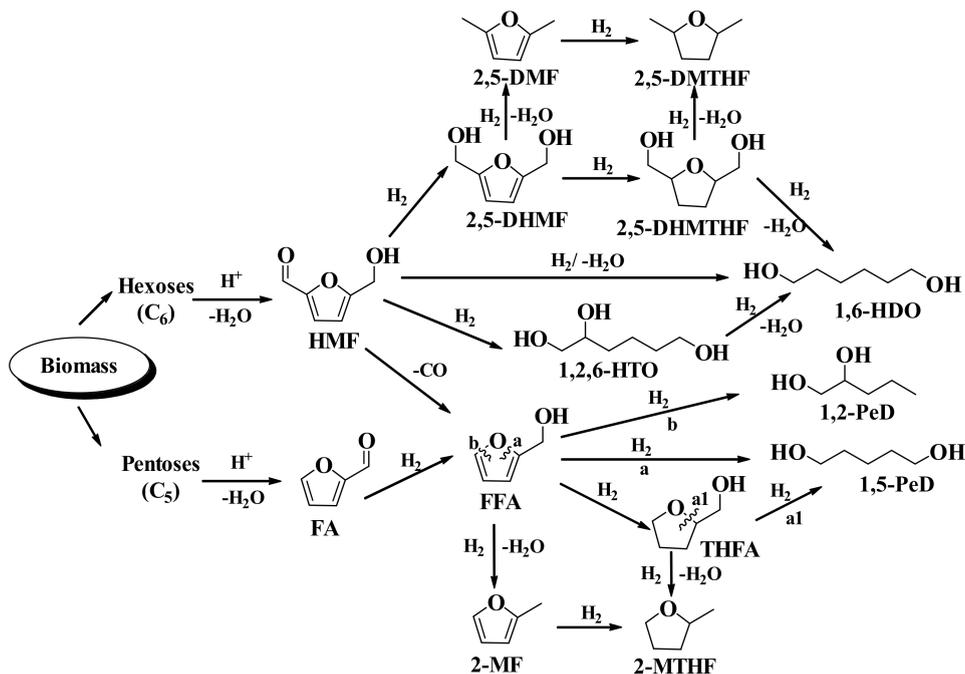


图1 生物质基呋喃衍生物选择性加氢/氢解合成戊二醇、己二醇和其他呋喃类化合物反应路径

Fig.1 The pathways of selective hydrogenation/ hydrogenolysis of biomass-derived compounds to pentanediols, hexanediol and other furan compounds

近年来, FA 及其加氢产物 FFA、THFA 和 5-HMF 及其加氢产物 2,5-DHMTFH 等环醚化合物选择氢解制备二元醇的研究越来越引起人们的关注。到目前为止, 国内外对 FA 和 5-HMF 等呋喃衍生物选择氢解制二元醇的研究主要集中在第 VIII 副族中的一种或两种贵金属(如 Pt^[12-19]、Ir^[20-26]、Ru^[27-28]、Rh^[29-35]、Pd^[36])作为活性中心, 多以 Re、Mo、W 或 V 等低价金属氧化物作为助催化剂制备的负载型催化体系, 载体多为惰性材料(如: 二氧化硅, 活性炭等)。非贵金属催化剂的研究相对较少, 主要集中在 Cu^[37-40]、Co^[41-42]、Ni^[43-46] 基催化体系, 对单一目标产物的选择性还不太理想, 反应条件较为苛刻。根据呋喃环的饱和程度可将生物质基呋喃衍生物的氢解路径和机理分为两类: 一类是不饱和呋喃衍生物如 FFA 和 5-HMF 的氢解, 可能经呋喃环 C—O 键在活性金属^[27-28, 41]、载体^[12-14, 36]或活性金属与载体界面^[15, 42]作用下开环, 然后在活性金属作用下反应中间体 C=C 键加氢得到目标二元醇; 另一类是饱和呋喃衍生物如 THFA 和 2,5-DHMTFH 多在催化剂表面酸性中心或金属载体界面的作用下吸附活化并促进四氢呋喃环 C—O 键裂解开环, 继而经活性金属表面的活性氢

物种作用转化为目标二元醇产物^[7, 16-17, 19, 22-23, 29-33, 43-45, 47]。

大多数金属催化剂可同时催化醛基 C=O 键和呋喃环 C=C 键加氢, 羟甲基脱水与环醚 C—O—C 键氢解开环的主反应竞争, 因此设计控制催化剂对 C=O/C=C/C—OH/C—O—C 键的选择性加氢/氢解相对活性对取得高目标二元醇收率至关重要。我们根据原料(不饱和呋喃环、饱和呋喃环)以及催化剂体系的不同(贵金属、非贵金属)对生物质基呋喃衍生物选择氢解制备戊二醇和己二醇的代表性工作进行了归纳总结, 并对该课题今后的发展趋势和研究方向作了进一步展望。

1 FA 及其衍生物选择氢解制备戊二醇

1.1 FFA/FA 选择氢解制备戊二醇

呋喃环环醚 C—O—C 键断裂选择性生成 1,2-PeD 主要发生在金属位点^[27-28], 而 1,5-PeD 的产生常发生在活性金属与助剂(或载体)之间的双金属位点^[42-44], 因此活性金属的选择以及金属与助剂(或载体)双功能位点的设计十分重要。目前文献报道 FA、FFA 的氢解研究主要集中在贵金属 Pt^[12-15]、M-Ir(M = Pd、Rh)^[20-21]、Ru^[27-28] 和非贵

金属 Cu^[37-40] 基催化体系, 对非贵金属 Co^[41-42]、Ni^[43-44, 46] 催化体系研究相对较少, 并致力于通过调控催化剂组成、载体酸碱性、溶剂以及优化反应动力学条件等提高催化氢解活性并揭示氢解反应路径和机理。

1.1.1 负载型 Pt 催化体系 Wang 等^[12] 以 Co₂-AlO₄ 尖晶石为载体采用共沉淀法制备 Pt/Co₂AlO₄ (Cop-Pt/Co₂AlO₄) 双功能催化剂, 在 413 K、1.5 MPa H₂ 的温和反应条件下直接催化 FA 的乙醇溶液氢解, 反应 24 h 后取得约 100% 的 FA 转化率及 27.2% 的 1,5-PeD 选择性和 9.3% 的 1,2-PeD 选择性. 催化剂经碱金属 Li 修饰后表面碱性提高, 抑制了糠醇脱水向 2-甲基呋喃的转化, 同时提高催化剂

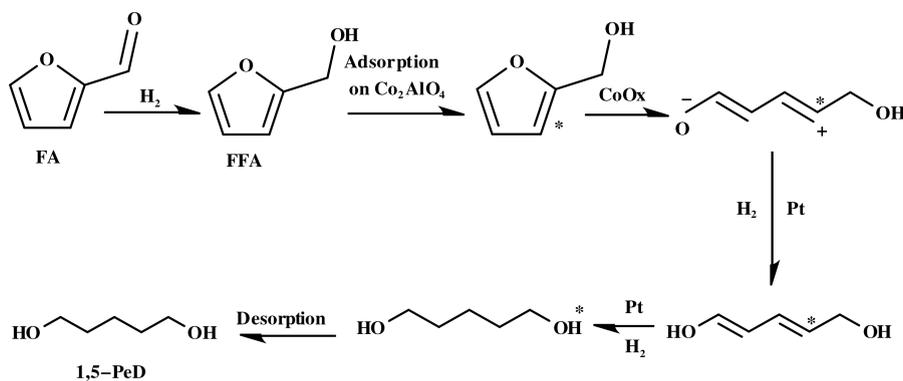


图 2 Cop-Pt/Co₂AlO₄ 催化 FA 直接转化机理^[12]

Fig.2 The direct conversion mechanism of furfural over Cop-Pt/Co₂AlO₄ catalysts^[12]

随后, Wang 等^[13] 以碱性 CeO₂ 为载体, 合成了 Pt/CeO₂ 催化剂, 实现 FA 高选择性氢解制 1,2-PeD. 以水作溶剂在 443 K、1 MPa H₂ 压力下催化 FA 氢解, FA 转化率达 100%, 1,2-PeD 的收率达 65.5%, 1,5-PeD 的收率仅有 8.0%. 研究发现溶剂水对催化 FA 氢解获取较高的 1,2-PeD 收率起重要作用, 结合密度泛函理论(DFT)计算和 H₂¹⁸O 同位素追踪实验, 他们发现水参与并促进中间体 FFA 的呋喃环开环. 由于酸性载体易造成 FFA 异构和聚合, 采用碱性载体或使用碱助剂覆盖催化剂酸性位点对 FFA 呋喃环氢解开环取得高 1,2-PeD 收率十分重要. 但以水作溶剂易导致 FFA 在较高温度下聚合并造成 Pt/CeO₂ 催化剂表面积碳, 当改以 2-丙醇作溶剂^[14], Pt/CeO₂ 的稳定性显著提高, 循环使用 5 次没有明显失活, 在温和反应条件下 (393 ~ 453 K、1.5 ~ 2 MPa H₂) 取得高达 59.9% 的 1,2-PeD 收率.

Mizugaki 等^[15] 研究了碱性水滑石 (HT) 负载 Pt

的反应稳定性及循环使用性, 相同条件下 1,5-PeD 和 1,2-PeD 的收率分别提高至 34.9% 和 16.2%. 因饱和呋喃环氢解通常需要更苛刻的反应条件, 相同反应条件下 Pt/Co₂AlO₄ 对 THFA 无氢解活性, 说明 FA 氢解制 PeDs 是通过 FFA 中间体氢解开环而非 THFA. 他们推测 CoO_x 具有与前过渡金属氧化物如 ReO_x、MnO_x 相似的化学性质, 可促进临近甲基的呋喃环 C=C 键吸附^[48], 继而诱导呋喃环 C—O 键开环, 高选择性的制得 1,5-戊二醇. 提出了如图 2 所示 FA 氢解反应路径, 首先 FA 的醛基 C=O 快速加氢生成 FFA, FFA 的呋喃环 C=C 键选择性吸附在 CoO_x 位点, 并促使邻近甲基的呋喃环 C—O 键开环, 贵金属 Pt 快速加氢开环中间体生成 1,5-PeD.

催化剂的 FA 氢解性能. 以 2-丙醇作溶剂, 在 423 K、3 MPa H₂ 压力下反应 4 h 后, FA 转化率达 100%, 1,2-PeD 的选择性为 73%, 1,5-PeD 的选择性只有 8%, 循环使用 3 次 1,2-PeD 的收率仅略微下降. 若以该催化剂直接催化 FFA 氢解, 可取得更高的 1,2-PeD 收率 (80%), 但以 THFA 为原料则无氢解产物生成, 说明 PeDs 是通过 FFA 中间体氢解开环而非 THFA. 研究发现催化剂的碱性位点一方面促进 FFA 吸附活化, 另一方面对反应中间体也具有稳定作用, Pt 纳米粒子同碱性 HT 的紧密接触是取得高 1,2-PeD 选择性的关键. 此外, 高 Pt/FA (FFA) 摩尔比也对取得高 1,2-PeD 收率起到决定性作用. 在 FA 和 FFA 氢解反应过程中他们检测到了少量 1-羟基-2-戊酮活泼中间体, 推测了如图 3 所示的反应机理, 首先 FA 在 Pt/HT 催化剂上选择性 C=O 加氢生成 FFA, 在 Pt 和碱性 HT 载体协同作用下, 加氢中间体 FFA 的羟甲基强吸附于水滑石

碱性位点上形成醇盐, 呋喃环吸附在 Pt 纳米粒子上, 随后在 Pt 纳米粒子和碱性水滑石界面处产生的极性氢物种进攻 FFA 呋喃环 C⁵—O¹ 键, C⁵—O¹

键选择性断裂、加氢生成 1-羟基-2-戊酮, 酮基化合物进一步加氢还原得到目标产物 1,2-PeD.

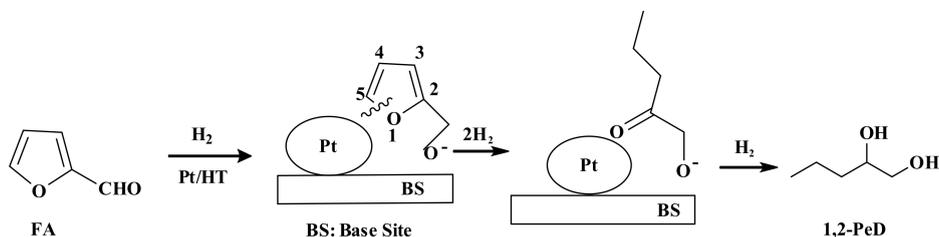


图3 Pt/水滑石催化下 FA 转化机理^[15]

Fig.3 The conversion mechanism of furfural over Pt/HT catalysts^[15]

1.1.2 负载型 M-Ir-ReO_x/SiO₂ (M = Pd, Rh) Tomishige 课题组尝试采用 Ir-ReO_x/SiO₂ 催化 FA 水溶液“一锅法”转化制戊二醇, 然而由于呋喃化合物水溶液高温下易发生聚合^[49], 反应中基本无 1,5-PeD 产生. 为增强呋喃环加氢活性降低聚合能力, 他们在 Ir-ReO_x/SiO₂ 基础上加入另一种贵金属 Pd^[20], 采用“一锅法”两段控温反应催化 FA 氢解, 首先 Pd/ReO_x 在低温 (313 K) 催化 FA 完全加氢生成

THFA, 然后 Ir-ReO_x 在高温 (373 K) 催化 THFA 氢解开环生成 1,5-PeD, 选择性达 71.4%.

换用 Rh 助剂^[21] 他们采用相同策略催化高浓度 FA (50% (重量比)) 氢解, 取得相近的 1,5-PeD 收率 (71.1%), 若催化低浓度 FA (10% (重量比)) 可取得更高的 1,5-PeD 收率 (78.2%), 同时获得极少量 1,2-PeD (选择性 1.2%). 他们提出了如图 4 所示的反应路径:

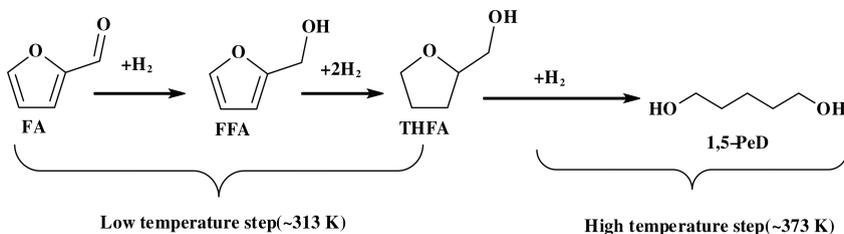
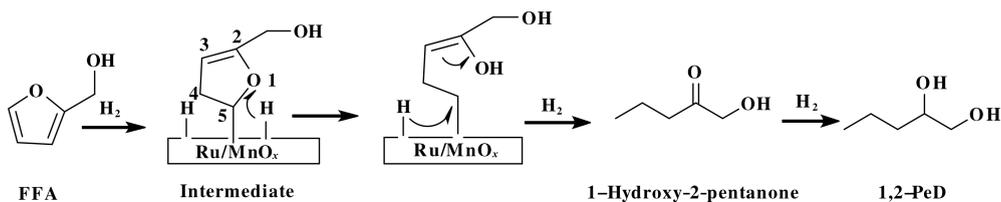


图4 M-Ir-ReO_x/SiO₂ (M = Pd, Rh) 催化 FA 转化路径^[21]

Fig.4 The conversion pathway of furfural over M-Ir-ReO_x/SiO₂ (M = Pd, Rh) catalysts^[21]

1.1.3 负载型 Ru 催化剂体系 因 Lewis 酸性催化剂催化 FFA 氢解极易发生聚合^[50], 朱玉雷课题组^[27] 发现一系列碱性载体 (MgO、MgAlO₄、NaY 和 MnO_x) 负载的 Ru 催化剂催化 FFA 氢解均能抑制 FFA 聚合, 其中 Ru/MnO_x 催化剂表现出最优的 FFA 氢解性能. 在 423 K、1.5 MPa H₂ 压力下反应 4 h 后, FFA 水溶液转化率为 89.2%, 1,2-PeD 的选择性可达 41.4%, 未检测到 1,5-PeD 的生成. 对比发现 MnO_x 负载的 Pt、Pd 和 Rh 催化 FFA 氢解性能均不及 Ru 基催化剂, 且 Pd 和 Rh 催化下主要生成 THFA. 结合实验及 DFT 理论计算发现 FFA 氢解生成 1,2-PeD 的活性位点主要由活性金属 Ru 提供, 碱性载体 MnO_x 与 CoO_x 类似, 促进呋喃环 C = C 键

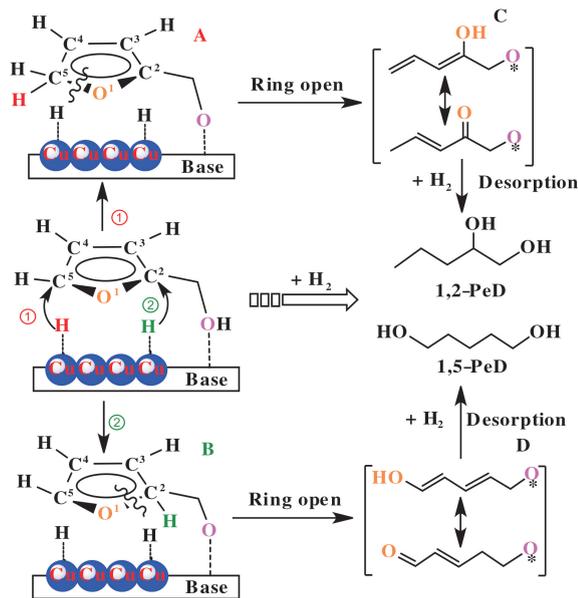
吸附, 提高 FFA 氢解反应中间体的稳定性. FFA 吸附方式 (倾斜或平行) 影响产物 (1,2-PeD 或 THFA) 选择性, FFA 羟甲基的存在一方面促进呋喃环 C—O 键断裂, 另一方面受表面 Ru 排斥, 其位阻效应抑制 C² = C³ 半加氢产物的生成, 从而提高对 1,2-PeD 产物选择性. 基于以上发现他们提出如图 5 所示的反应机理, FFA 倾斜吸附于 MnO_x 表面, C⁴ = C⁵ 位加氢生成半加氢物种, C⁴ = C⁵ 半加氢中间体吸附在金属表面形成 C⁵-金属键, 随后 C⁵—O¹ 键断裂生成的 1-羟基-2-戊酮经加氢生成 1,2-PeD. Claus 等^[28] 也发现 Ru/Al₂O₃ 在碱性添加剂 Na₂CO₃ 的促进作用下催化 FFA 呋喃环氢解的主要产物为 1,2-PeD (选择性最高可达 32%).

图 5 Ru/MnO_x 催化 FFA 转化机理^[27]Fig.5 The conversion mechanism of furfuryl alcohol over Ru/MnO_x catalysts^[27]

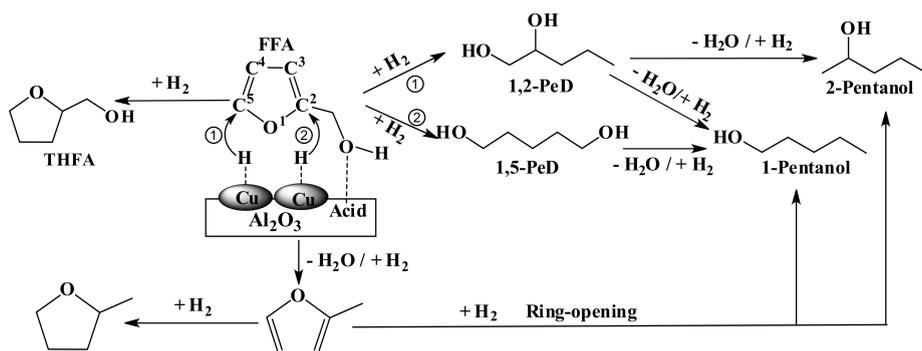
1.1.4 负载型 Cu、Co、Ni 非贵金属催化剂 早在 1931 年 Adkins 及其同事^[37] 报道了 CuCr₂O₄ 催化 FFA 氢解制戊二醇相关研究. 在 448 K, 10~15 MPa H₂ 压力下反应 11.5 h 后, 1,2-PeD 的收率达 40%, 1,5-PeD 的收率达 30%. 但反应条件较为苛刻且 Cr 的使用会造成环境污染, 开发高效无 Cr 非贵金属催化剂成为挑战.

基于水滑石结构材料优异的热稳定性、高分散性和适度的表面碱性, Liu 等^[38] 设计合成了以水滑石为前躯体的弱碱性 Cu-Mg₃AlO_{4.5} (Cu-LDO) 双功能催化剂, 该催化剂无 Cr 高效廉价. 优化组成的 10Cu-LDO 催化剂在 413 K、6 MPa H₂ 温和反应条件下取得接近 51% 的 1,2-PeD 和 29% 的 1,5-PeD 收率, 远高于相同载体负载的廉价金属 Co、Ni 以及贵金属 Ru、Pt、Rh 和商业 CuCr₂O₄ 催化剂, 是目前在非贵金属催化剂上取得的最高戊二醇收率. 同时, 该催化剂还表现出良好的循环使用稳定性. 研究发现 FFA 氢解反应受 Cu 颗粒尺寸控制, 为结构敏感型反应, Cu 颗粒尺寸在 1.7 nm 时表现出最高的 TOF. 高分散的 Cu 颗粒及 Cu 颗粒与碱性 LDO 载体之间紧密有效接触对获取高 FFA 氢解活性和 PeDs 选择性至关重要. 基于实验发现和相关 DFT 理论计算推测了 Cu-LDO 双功能催化剂催化 FFA 氢解的反应机理(图 6). 首先 FFA 分子通过 -OH 吸附于催化剂碱性位, 然后 Cu⁰ 表面的活泼 H 进攻呋喃环的 C⁴ = C⁵ 或 C² = C³ 生成加氢半饱和物种, 其中 C² 或 C⁵ 原子最可能被加氢而诱导呋喃环中 C—O 键断裂开环, 最后开环物种快速被加氢至目标产物 1,2-PeD 和 1,5-PeD, 同时也可能伴随着脱水、重排等副反应. 由于 FFA 中羟甲基的位阻效应, 相比于进攻 C² 位, 活泼 H 更容易进攻 C⁵ 而生成半加氢物种, 从而使 C⁵—O¹ 键更容易断裂得到 1,2-PeD 的前驱体, 因此在该催化剂上取得了更高的 1,2-PeD 选择性.

此外, 为了研究 Cu-固体酸双功能催化剂在

图 6 Cu-LDO 催化 FFA 氢解机理^[38]Fig.6 The hydrogenolysis mechanism of furfuryl alcohol over Cu-LDO catalysts^[38]

FFA 氢解中的催化性能, Liu 等^[39] 还采用共沉淀法制备了酸性 Al₂O₃ 载体负载的不同 Cu 含量(2%~30% (重量比)) 的纳米催化剂, 发现 Cu-Al₂O₃ 催化剂的转化率随 Cu 铜含量的升高先增高后降低, 在 20% (重量比) 时达最高, 而戊二醇的总选择性在 10% (重量比) 时达最高. Cu 颗粒尺寸和催化剂表面酸性之间的平衡是催化剂在 10%~20% Cu (Cu 颗粒 1.9~2.4 nm) 取得最佳性能的主要原因, 10Cu-Al₂O₃ 优化催化剂在 413 K、6 MPa H₂ 反应 8 h 后 FFA 转化率为 60.4%, 1,2-PeD 和 1,5-PeD 的选择性分别为 48.6% 和 22.7%. Cu-酸双功能催化剂表面的反应机理和路径与 Cu-LDO 有很大的相似性(如图 7), 不同的是 FFA 通过 -OH 吸附于 Lewis 酸性位点. Al₂O₃ 载体的 lewis 酸性位点除了使 FFA 中 -OH 脱水, 同时还可诱导戊二醇及反应中间体脱水, 导致目标二元醇收率下降.

图 7 Cu-Al₂O₃ 催化 FFA 氢解机理^[39]Fig.7 The hydrogenolysis mechanism of furfuryl alcohol over Cu-Al₂O₃ catalysts^[39]

Cu 基催化剂的 FFA 氢解性能与催化剂组成密切相关。Claus 等^[40]对比考察了不同组成的商业 Cu 催化剂的 FFA 液相氢解性能,发现含两性 ZnO 或 ZrO₂的催化剂体系表现出更高的活性和 1,2-PeD 选择性,对 THFA 的选择性极低。如以 60CuO40ZrO₂ 为催化剂,在 443 K、9 MPa H₂ 下催化含碱性 Na₂CO₃ 的 FFA 水溶液氢解反应 6 h 后,FFA 转化率为 28%,1,2-PeD 和 1,5-PeD 选择性分别为 34% 和 10%。反应液中加入碱性 Na₂CO₃ 可能会抑制液相反应中因催化剂酸性位存在导致的聚合等副反应的发生,对提高 1,2-PeD 选择性具有积极作用,但碳平衡仍不理想。

Jones 等^[41]考察了混合金属氧化物 Cu-Co-Al 催化 FFA 液相氢解反应性能,发现大量 Co²⁺ 的存在促进邻近甲基的呋喃环 C—O 键裂解开环,少量 Cu 的添加促进了 Co 氧化物的还原,增加了表面活性金属(Cu⁰和 Co⁰)的数量,促进呋喃环 C—O 开环活性中间体的加氢,继而提高 FFA 催化氢解活性和 1,5-PeD 选择性。在 413 K、4 MPa H₂ 压力下少量 Cu 改性的 0.1Cu-2.9Co-Al 催化剂催化 FFA 氢解,反应 2 h 后转化率可达 41.5%,1,5-PeD 选择性可达 40.4%,1,2-PeD 选择性为 18.5%,而相同条件下未添加 Cu 的 3Co-Al 催化剂的转化率仅有 10.3%,1,5-PeD 和 1,2-PeD 的选择性分别只有 30.6% 和 9.1%。活性金属(Cu⁰和 Co⁰)和 Co²⁺ 之间的平衡和协同是获得高戊二醇,特别是高 1,5-PeD 收率的关键。

Huber 等^[42]研究了 Co/TiO₂ 催化剂在固定床反应器中催化 FFA 水溶液氢解性能。发现催化剂的焙烧及还原处理温度对 FFA 氢解活性、PeDs 选择性和催化剂稳定性具有显著影响。经 873 K 焙烧和

873 K 还原(873C-873R)后的催化剂表现出最佳的 FFA 氢解性能,在 413 K、2.34 MPa H₂、WHSV = 5.8 h⁻¹ 条件下催化 FFA 氢解转化率可达 99.0%,主产物 1,5-PeD 的选择性为 30.3%,1,2-PeD 选择性很低,只有 2.4%。通过多项表征他们发现经上述高温焙烧和还原处理后,催化剂中存在强金属与载体相互作用((SMSI),一方面在 Co-TiO_y 界面处产生双功能位点,选择性促进呋喃环 C—O 键裂解,有利于 1,5-PeD 高选择性生成,另一方面可防止 Co 粒子在液相加氢反应中的析出、烧结以及积碳,提高催化剂稳定性。

以非贵金属 Ni 为活性组分催化 FFA/FA 氢解的主要产物与 Co 基催化剂相似,为 1,5-PeD,但反应历程有所不同。例如最近 Shimazu 等^[43]研究了 Ni-Y₂O₃ 复合催化剂的 FFA 氢解性能,发现反应过程中 Ni⁰ 促进 FFA 呋喃环 C=C 加氢饱和至 THFA,而 Ni⁰-Y₂O₃ 边界对催化 THFA 环醚 C—O 键氢解开环制 1,5-PeD 起主要作用,即氢解反应是经历 THFA 中间体开环合成 1,5-PeD 而非 FFA 直接开环,FFA 直接开环则生成少量 1,2-PeD。Ni/Y 摩尔比为 2.5 的催化剂经 623 K 焙烧后表现出最高的 1,5-PeD 收率,在 423 K、2 MPa H₂ 压力下反应 24 h 后,1,5-PeD 的收率达 41.9%。进一步优化反应条件提高反应压力至 3 MPa 后 1,5-PeD 收率可增高至 47.8%,反应过程中只有极少量 1,2-PeD 生成(收率 ≤ 2%)。此外,他们还以 Ni-La(2.5)HT573^[44](Ni/La 摩尔比 2.5;氢气预还原温度 573 K)复合物催化剂催化 FA 氢解取得 53.5% 的 1,5-PeD 收率。与 Ni-Y₂O₃^[43] 催化体系相似,FA 氢解中间体为 THFA, Ni⁰-La(OH)₃ 界面处产生饱和呋喃环 C—O 键裂解活性位点,促进 1,5-戊二醇的高选择性生成。他们

提出如图 8 所示的 FA/FFA 氢解反应历程: 首先 FA 醛基加氢生成 FFA, 然后 FFA 呋喃环 C=C 键

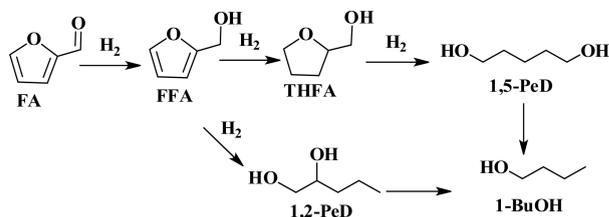


图 8 Ni-La 催化 FA 氢解反应历程^[44]

Fig.8 The pathway of furfuryl alcohol hydrogenolysis over Ni-La catalysts^[44]

加氢饱和生成 THFA(伴有少量呋喃环 C—O 键氢解开环生成 1,2-PeD), 之后 THFA 氢解开环生成 1,5-PeD, 最后产物戊二醇因过度氢解产生极少量的正丁醇。

表 1 为不同催化剂催化 FFA/FA 氢解制戊二醇简表. 对比分析不同种类催化剂对 FFA/FA 催化氢解活性和选择性的规律及差异, 发现无论是贵金属还是非贵金属催化下, FA 氢解首先加氢生成 FFA 或 THFA 中间体, 然后呋喃环或四氢呋喃环 C—O 键氢解开环生成戊二醇. 由于 FFA 或 THFA 中羟甲基的位阻效应, 活泼 H 更容易进攻远离羟甲基的 C—O 键取得更高的 1,2-PeD 选择性, 而含 Co 催化剂如 0.1Cu-2.9Co-Al^[41]、Co-TiO₂^[42]、Pt/Co₂-AlO₄^[12] 以及经低价金属氧化物 ReO_x 修饰的 M-Ir (M=Pd、Rh)^[20-21] 催化剂可促进活泼 H 对邻近羟甲基的环醚 C—O 键进攻, 高选择性生成 1,5-PeD. 通过构筑特定的 Ni⁰-载体^[43-44] 边界上活性位点也可选择性催化 THFA 邻近羟甲基的环醚 C—O 键氢解开环生成 1,5-PeD. 不饱和呋喃衍生物含有多个活泼官能团, 在氢解反应过程中极易发生聚合, 对催

表 1 一些代表性催化剂催化 FFA/FA 选择氢解制戊二醇性能

Table 1 The hydrogenolysis properties of furfuryl alcohol / furfuryl over representative catalysts

| Substrate | Catalyst | Reaction conditions | Conv. /% | Sel. /% | | Ref. |
|-----------|--|--------------------------|----------|-------------------|-------------------|------|
| | | | | 1,5-PeD | 1,2-PeD | |
| FFA | CuCr ₂ O ₄ | 448 K, 10-15 MPa, 11.5 h | — | 30.0 ^a | 40.0 ^a | [37] |
| FFA | Cu-Mg ₃ AlO _{4.5} | 413 K, 6 MPa, 24 h | 100.0 | 28.8 | 51.2 | [38] |
| FFA | Cu-Al ₂ O ₃ | 413 K, 6 MPa, 8 h | 60.4 | 22.7 | 48.6 | [39] |
| FFA | 60CuO40ZrO ₂ | 443 K, 9 MPa, 6 h | 28.0 | 10.0 | 34.0 | [40] |
| FFA | 3Co-Al | 413 K, 4 MPa, 2 h | 10.3 | 30.6 | 9.1 | [41] |
| FFA | 0.1Cu-2.9Co-Al | 413 K, 4 MPa, 2 h | 41.5 | 40.4 | 18.5 | [41] |
| FFA | Co-TiO ₂ ^b | 413 K, 2.34 MPa | 99.0 | 30.3 | 2.4 | [42] |
| FFA | Ni-Y ₂ O ₃ | 423 K, 2 MPa, 24 h | 100.0 | 41.9 | 1.2 | [43] |
| FA | Ni-La(OH) ₃ | 423 K, 2 MPa, 72 h | 100.0 | 53.5 | 1.9 | [44] |
| FFA | Ru/MnO _x | 423 K, 1.5 MPa, 4 h | 89.2 | 0.0 | 41.4 | [27] |
| FFA | Ru/Al ₂ O ₃ | 473 K, 10 MPa, 1 h | 100.0 | 0.0 | 32.0 | [28] |
| FA | Pt-Li/Co ₂ AlO ₄ | 413 K, 1.5 MPa, 24 h | 99.9 | 34.9 | 16.2 | [12] |
| FA | Pt/CeO ₂ | 443 K, 1 MPa, 1.5h | 100.0 | 8.0 | 65.5 | [13] |
| FA | Pt/HT | 423 K, 3 MPa, 4 h | 100.0 | 8.0 | 73.0 | [15] |
| FA | Pd-Ir-ReO _x /SiO ₂ | 313/373 K, 8 MPa, 72 h | 99.9 | 71.4 | 1.4 | [20] |
| FA | Rh-Ir-ReO _x /SiO ₂ | 313/373 K, 8 MPa, 32 h | 99.9 | 78.2 | 1.2 | [21] |

a. Yield; b. Fixed-bed reactor, WHSV = 5.8 h⁻¹

化剂载体的表面酸碱性等性质有极高的要求. 碱性载体或碱性助剂在一定程度上可以抑制 FFA 脱水以及反应原料或反应中间体聚合, 有利于提高目标戊二醇产物的选择性, 同时提高催化剂的反应稳定性, 在 Pt/CeO₂^[13-14]、Pt/HT^[15]、Ru/MnO_x^[27] 和 Cu-Mg₃AlO_{4.5}^[38] 等催化剂上取得优异的戊二醇收率. M-Ir (M = Pd、Rh)^[20-21] 催化体系中另一种贵金属的加入, 增强呋喃环加氢活性降低聚合几率, 在 FA “一锅” 两段控温反应中取得高达 80% 的 1,5-PeD 收率. 催化剂中金属与载体的相互作用对提高 FFA/FA 氢解活性及戊二醇选择性具有重要影响^[15, 38-39, 42], 此外, 催化剂的活性金属颗粒尺寸对催化活性也有着显著的影响^[15, 38]. 总的来说, 贵金属催化剂表现出更高的单一戊二醇产物选择性, 但催化剂成本较高; 非贵金属成本较低, 但在产物选择性调控方面还具有很大发展空间.

1.2 THFA 选择氢解制备戊二醇

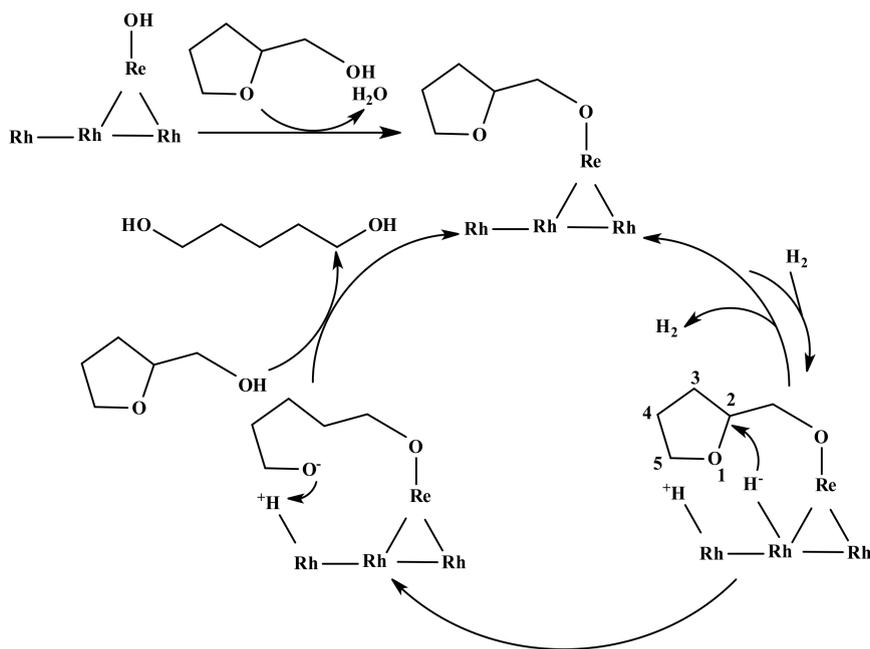
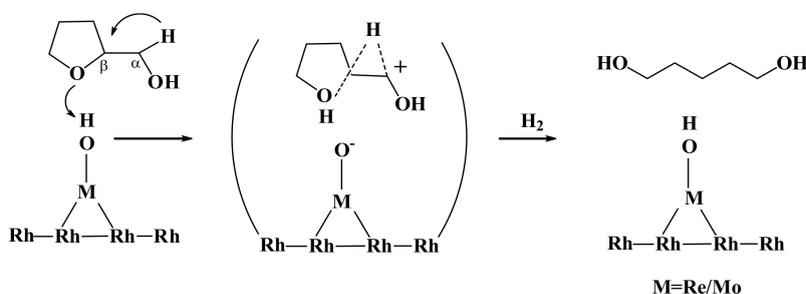
氢解反应有较大的负吉布斯自由能 (ΔG), 本质上是不可逆的. 由于 THFA 氢解生成 1,2-PeD 放热比 1,5-PeD 多, 且 1,2-PeD 的吉布斯自由能更负, 所以理论上 THFA 在不具有选择性的催化剂催化下 1,2-PeD 的选择性要比 1,5-PeD 高^[47], 如需提高 1,5-PeD 的收率需要设计具有特定结构和功能的催化剂. 目前催化 THFA 液相氢解的研究主要集中在低价金属氧化物如 ReO_x、MoO_x、WO_x 或 VO_x 修饰的 Rh^[29-33, 51]、Ir^[22-24]、Pt^[16-17] 等贵金属催化剂. 由于非贵金属催化饱和呋喃衍生物的环醚 C—O 键裂解开环所需的反应条件更为苛刻, 仅 Ni 基催化剂表现出一定的 THFA 氢解制 1,5-PeD 活性.

1.2.1 负载型 Rh-MO_x (Re、Mo 和 W) Tomishige 研究组^[29] 在 2009 年开创性的采用浸渍法制备 ReO_x 修饰的 Rh/SiO₂ (摩尔比 Re/Rh = 0.5) 催化 THFA 氢解, 以水作溶剂在 393 K、8 MPa 初始 H₂ 压力下反应 24 h 后 THFA 转化率为 96.2%, 单一目标产物 1,5-PeD 的选择性达 80.1%, 主要副产物是过度氢解产生的正戊醇 (15.9%). 随后研究发现 WO_x 和 MoO_x 修饰对 Rh/SiO₂^[30] 催化 THFA 氢解也有良好促进作用. MoO_x 修饰的 Rh/SiO₂ (摩尔比 Mo/Rh = 0.13) 催化剂在相同条件下反应 4 h 后 THFA 转化率为 50.1%, 1,5-PeD 产物的选择性可达 95.5%^[30] (表 2). 考察单金属负载的 Rh/SiO₂ 催化 THFA 氢解活性远低于 Rh-MO_x/SiO₂ (M = Re、Mo 和 W) 双金属催化剂, 前者 THFA 转化率仅有 5.7%,

对 1,2-PeD 有较高的选择性为 61.7%, 1,5-PeD 的选择性仅有 18.0%, 而 ReO_x/SiO₂、MoO_x/SiO₂ 和 WO_x/SiO₂ 对 THFA 基本无氢解活性, 说明低价金属氧化物 (ReO_x、MoO_x 和 WO_x) 可选择性调控饱和呋喃环的 C—O 键断裂, 金属 Rh 促进开环中间体加氢. 多项表征结果显示贵金属 Rh 同附加金属氧化物之间的直接相互作用是获得高催化性能的关键^[52]. 受 Rh-M (M = Re、Mo 和 W) 配位数不同影响, Rh/M 比显著影响 Rh-MO_x/SiO₂ 催化剂的性能, 最佳催化体系的活性顺序: Rh-ReO_x/SiO₂ (Re/Rh = 0.5) > Rh-MoO_x/SiO₂ (Mo/Rh = 0.13) > Rh-WO_x/SiO₂ (W/Rh = 0.13)^[47]. 优化动力学反应条件发现低温长时间反应更有利于 Rh-MO_x/SiO₂ (M = Re, Mo, W) 催化 THFA 氢解生产 1,5-PeD, 但高温易导致 1,5-PeD 过度氢解生成正戊醇^[30]. 为抑制戊二醇产物在酸性载体表面的过度氢解, 他们采用表面酸性更弱的活性炭 (C) 为载体, 在 373 K、8 MPa 初始 H₂ 压力下 Rh-ReO_x/C (摩尔比 Re/Rh = 0.25) 催化 THFA 氢解取得了更高的 1,5-PeD 收率 (94%)^[31].

基于相关底物的反应性, 经动力学分析和重氢标记等实验, Tomishige 等^[7, 47] 提出如图 9 所示的 THFA 氢解机理: 首先反应物的甲氧基在低价金属氧化物上吸附形成末端醇盐, 氢化物在 Rh 金属表面活化并通过 S_N2 反应进攻 2 号位醇盐, 邻近-CH₂OM 的 C—O 键断裂, 最终还原后的醇盐经水解生成目标产物 1,5-PeD. 水作溶剂促进活化氢物种直接作用于 THFA 并在质子传递中起重要作用^[13].

Dumesic 等^[32] 也深入研究了 Rh-MO_x/C (M = Re、Mo) 催化 THFA 选择性氢解. 通过调整低价酸性亲氧助剂如 ReO_x 和 MoO_x 与活性金属 Rh 之间的摩尔比实现较高的 1,5-PeD 选择性. 在 393 K、3.4 MPa H₂ 压力下 4% (重量比) Rh-ReO_x/C (摩尔比 Re/Rh = 0.5) 催化 THFA 反应 4 h 后转化率为 47.2%, 1,5-PeD 的选择性可达 97.2%, 4% (重量比) Rh-MoO_x/C (摩尔比 Mo/Rh = 0.1) 催化 THFA 氢解转化率略高 (51.6%), 1,5-PeD 的选择性略低 (91.3%), 低价金属氧化物形成的羟基化物种的酸性差异可能是造成不同催化活性的原因. 单金属 Rh/C 催化 THFA 氢解活性较低, 转化率仅有 8.5%, 但 1,5-PeD 和 1,2-PeD 的选择性分别为 59.1% 和 20.7%. 结合 DFT 理论计算, 他们提出了如图 10 所示 THFA 氢解的“协同”机理. Re-OH 作为质子给

图 9 Rh-ReO_x 催化 THFA 氢解机理^[47]Fig.9 Catalytic hydrogenolysis mechanism of tetrahydrofurfuryl alcohol over Rh-ReO_x catalysts^[47]图 10 Rh-MO_x (Re, Mo)/C 催化 THFA 氢解机理^[32]Fig.10 Catalytic hydrogenolysis mechanism of tetrahydrofurfuryl alcohol over Rh-MO_x (Re, Mo)/C catalysts^[32]

体, 经过 H 转移使得醇上 α 位氢转移至 β 位, 形成稳定的含氧碳正离子过渡态, 临近羟甲基的 C—O 键断裂开环, 质子化的 5-羟基戊醛经加氢得到高的单一产物 1,5-PeD 的选择性, 而溶剂水的存在可稳定含氧碳正离子过渡态, 降低四氢呋喃环 C—O 的开环活性位阻。

牟新东等^[33] 深入研究了 MoO₃ 在 Rh-MoO_x/SiO₂ 催化 THFA 氢解中的作用. 对比不同 Mo(W) 物种对 Rh-MO_x/C (M=Mo、W) 催化 THFA 氢解活性顺序为: H₃PMo₁₂O₄₀ > H₃PW₁₂O₄₀ > H₄SiW₁₂O₄₀ > H₂MoO₄. 当向 H₂MoO₄ 和 Rh/C 形成的催化剂中加入适量的酸, 催化活性和目标产物选择性均有明显提升, 说明催化体系中酸功能位点对催化活性具有

重要作用. 多种表征结果证实反应过程中 MoO₃ 发生相转变形成 H_{0.9}MoO₃ 并部分溶解在液相中, 形成明显的酸性位点, 对 THFA 氢解起到重要作用. 结合 DFT 理论计算, 他们提出 1,5-PeD 经“氢转移-开环”两步连续反应协同作用生成, H_{0.9}MoO₃ 表面的 Brønsted 酸性位点 (Mo-OH) 促进四氢呋喃环 C—O 键断裂形成关键中间体 5-羟基戊醛, 然后该中间体在 Rh 催化下迅速加氢为 1,5-PeD, 合理的解释了由 THFA 氢解高选择性的生成 1,5-PeD.

除了上述负载型 Rh-MO_x (Re, Mo 和 W) 催化体系外, Chatterjee 等^[34] 研究了 Rh-MCM-41 (金属负载量 $\approx 1\%$) 催化剂在超临界 CO₂ 中催化 THFA 氢解性能. 因超临界 CO₂ 作溶剂可溶解大量的反应气

(H₂), 反应允许动力学控制且不受气相反应在气-液界面处传递对反应速率的限制, 在优化反应条件下(353 K、4 MPa H₂)取得 80.5% 的 THFA 转化率和 91.2% 的 1,5-PeD 选择性. 研究发现以 H₂O 代替超临界 CO₂, THFA 氢解转化率和选择性均大幅度降低, Rh₂O₃ 和 Rh⁰ 的共存使得催化剂对 1,5-PeD 具有较高的选择性, 说明金属氧化态、载体和溶剂是决定产物选择性的关键因素. 如何进一步提高目标产物的收率以及催化剂循环使用稳定性等还有待深入研究.

1.2.2 负载型 Ir-MO_x (M = Mo、Re 和 V) 在 Rh-MO_x/SiO₂ (M = Re、Mo 和 W) 催化剂研究基础上, Tomishige 等^[22]进一步研究发现 Ir-ReO_x/SiO₂ 催化 THFA 氢解制 1,5-PeD 的 TOF 值比 Rh-ReO_x/SiO₂ 更高. 在 373 K、8 MPa H₂ 下反应 8 h 后, Ir-ReO_x/SiO₂ 催化 THFA 转化率为 94.0%, 1,5-PeD 的选择性可达 87.0%. 单金属 Ir/SiO₂ 催化 THFA 氢解活性很低(1.6%), 但对 1,5-PeD 有着极好的选择性(98.6%). 与 Rh/SiO₂ 相比 Ir/SiO₂ 催化 THFA 氢解活性较低且主产物选择性不同, 他们认为可能是氢解所需活性氢物种不同造成的. Ir-MO_x (M = Mo、Re 和 V) 的活性也受剂添加量的影响, 当摩尔比 M/Ir=0.25 时, Ir-MO_x/SiO₂ 催化 THFA 反应活性顺序: Ir-ReO_x/SiO₂ > Ir-MoO_x/SiO₂ > Ir-WO₃/SiO₂. 与“一锅法”两段控温催化 FA 制 1,5-PeD 相比^[21-22], Ir-ReO_x/SiO₂ 直接催化 THFA 氢解制 1,5-PeD 的收率提高约 20%.

李宁等^[23]采用 MoO_x 修饰的 Ir/SiO₂ (摩尔比 Mo/Ir=0.13) 催化剂在 393 K、6 MPa H₂ 下催化 20% (重量比) 的 THFA 氢解反应 6 h 后, 转化率为 75.0%, 1,5-PeD 的选择性达 65.0%. 此外, VO_x 修饰的 Ir/SiO₂ (摩尔比 V/Ir=0.10)^[24] 在 353 K 催化 THFA 氢解, 转化率较 Ir-MoO_x/SiO₂ 略低(57.0%), 但 1,5-PeD 的选择性提高至 89.0%. 他们认为 VO_x (MoO_x) 化合物与 Ir 粒子之间的相互作用促进 VO_x (MoO_x) 在低温下的还原, 紧密相互作用的 Ir 粒子与吸附在其表面部分还原的孤立的 VO_x (MoO_x) 之间的协同作用是提高催化性能的关键. 反应过程中 V 的流失使催化活性降低, 但 V 在酸性条件下溶解度较低, 因此在 THFA 溶剂中加入矿物质酸(或有机酸)可有效抑制 V 的流失, 提高催化剂的稳定性.

1.2.3 负载型 Pt-WO_x 催化体系 Gorte 等^[17]采用

原子层沉积法(ALD)将部分还原的 WO_x 覆盖在 Pt 纳米颗粒上制备 Pt-WO_x/C 并研究了其对 THFA 的氢解活性. 研究发现经一次原子层沉积制备的 Pt-WO_x/C 催化 THFA 氢解可取得最佳的催化活性, 其中 THFA 的转化率为 20%, 1,5-PeD 的选择性接近 80%. 他们认为 Pt-WO_x/C 催化 THFA 氢解与 Tomishige、Dumesic 等揭示的低价金属氧化物修饰的贵金属催化剂催化 THFA 氢解机理相符, 而且贵金属与覆盖在其上的部分还原的低价金属氧化物之间的协同作用对催化 THFA 氢解起促进作用.

此外, Shishido 等^[16]发现 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂中 WO₃ 负载量显著影响 1,5-PeD 的收率, 考察不同 WO₃ 含量的(0.5%~20% (重量比)) Pt/WO₃/ZrO₂ 催化 THFA 氢解发现 WO₃ 负载量为 5% (重量比) (单层 WO₃ 对 ZrO₂ 的覆盖率为 50%) 取得最优的催化活性及 1,5-PeD 选择性. 在 423 K、5 MPa H₂ 压力下, 反应 15 h 后取得 43% 的 1,5-PeD 收率. 结合多种表征技术发现 WO₃ 负载量低于 10% 时, WO₃ 呈单分子二维结构. WO₃ 与 ZrO₂ 界面处的 W-(OH)-Zr 位点对 THFA 的饱和呋喃环 C—O 键选择性裂解生成 1,5-PeD 起到至关重要的作用. ZrO₂ 和 W-(OH)-Zr 吸附位点之间的平衡通过促进初级醇盐和次级碳正离子的形成, 促进 1,5-PeD 的选择性生成. 他们提出如图 11 所示的反应机理: 在 Pt 纳米粒子表面活化的 H 物种通过 H 溢流转移至 WO₃/ZrO₂ 表面. THFA 通过 -CH₂OH 吸附在 ZrO₂ 表面, 然后在 W-(OH)-Zr 界面处, 活化的 H⁺ 选择性进攻 C—O 键, 随后产生的 1,5-PeD 解吸附.

1.2.4 负载型非贵金属催化体系 由于 THFA 氢解往往需要苛刻的反应条件^[12,27], 目前文献报道的非贵金属催化 THFA 氢解很少, 且活性和选择性均不高. 如 Tomishige 等^[29]考察了商业 CuCr 和 Raney Ni 催化剂的 THFA 氢解性能, 在 453 K、8 MPa H₂ 压力反应条件, THFA 转化率 < 1%, 戊二醇总选择性 < 30%. Huber 等^[46]发现由于 Ni 同四氢呋喃环的作用较强, 使得四氢呋喃环 C—O 键强度减弱而开环, 且 Ni/Al₂O₃ 催化 THFA 转化率和 1,5-PeD 选择性均随 Ni 含量的升高而增高. 以 20% (重量比) Ni/Al₂O₃ 为催化剂, 在 523 K、5.5 MPa H₂ 压力下, THFA 转化率为 17.3%, 1,5-PeD 选择性为 59.2%, 无 1,2-PeD 生成.

Shimazu 等^[43-44]基于前期在 Ni-Y₂O₃ 和 Ni-

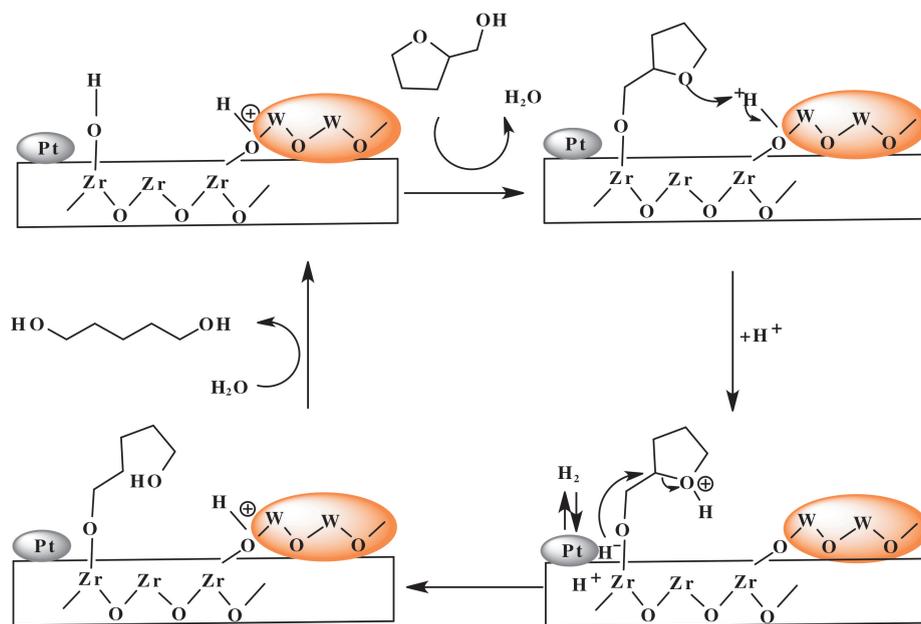


图 11 Pt/WO₃/ZrO₂催化 THFA 氢解机理^[16]

Fig.11 Catalytic hydrogenolysis mechanism of tetrahydrofurfuryl alcohol over Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts^[16]

La(OH)₃分别催化 FFA 和 FA 氢解制 1,5-PeD 的基础上,通过掺入少量贵金属提高催化剂的加氢活性,Ru 改性的 Ni-Y₂O₃复合催化剂^[45]在 423 K、2 MPa H₂压力下取得 93.4%的 THFA 转化率及 86.5%的 1,5-PeD 收率,催化性能明显优于 Ni-Y₂O₃催化剂.他们认为在 Ru-Ni⁰-Y₂O₃界面处产生的活性位可显著促进四氢呋喃环的 C—O 键裂解生成 1,5-PeD.值得一提的是,他们先前报道的 Ni-基复合物催化剂催化 FA/FFA 氢解制 1,5-PeD 的实质仍为 THFA 的 C—O 键开环转化为目标产物.

表 2 为不同催化剂催化 THFA 氢解性能对比简表,与传统的商业加氢催化剂如 Ru/C、Cu-Cr 和 Raney Ni^[29]相比,Re、Mo 或 W 等修饰的负载型 Rh^[29-33, 51]、Ir^[22-24]、Pt^[16-17] 贵金属催化剂在催化 THFA 氢解时由于部分贵金属表面被 Re、Mo 或 W 等低价酸性金属氧化物覆盖并在贵金属与附着的金属助剂之间形成新的金属键促进 THFA 吸附活化,同时调控活性 H 物种进攻邻近羟甲基的四氢呋喃环 C—O 键开环,提高催化活性和 1,5-PeD 绝对选择性.因氢解活性位点可能存在于贵金属粒子与低价金属氧化物之间的界面处,活性金属与助剂之间的比例优化是取得高活性、选择性的关键因素.此外,载体的表面酸碱性、反应动力学条件等对获取

高 1,5-PeD 收率也具有重要影响.非贵金属 Ni 表现出较高的 THFA 氢解制 1,5-PeD 选择性,但目前收率还不够高(最高接近 50%)^[43],当加入少量贵金属 Ru 构筑的 Ru-Ni⁰-Y₂O₃^[45]界面处产生的活性位可显著促进四氢呋喃环的 C—O 键裂解生成 1,5-PeD(约 80%的收率).因此筛选合适的载体和/或助剂,构筑特定的 Ni⁰-载体/助剂界面对提高该类催化性能具有重要意义,对该类催化剂选择性调控的机理有待结合理论计算作更深入研究.

2 5-HMF 及其衍生物选择氢解制己二醇

相比于 FA 及其衍生物氢解制戊二醇,通过 5-HMF 及其衍生物氢解制备己二醇的研究报道很少,一方面 5-HMF 及其衍生物含有较 FA 及其衍生物更多的官能团(图 1)致使氢解产物更加复杂,对催化剂的功能和结构要求更高,另一方面 5-HMF 及其衍生物目前还未实现规模化生产,原料成本高也限制了其研究与应用.虽然目前已有生物基 1,6-HDO 合成的相关综述文献报道^[53],但我们根据反应物分子不同如 5-HMF 及其衍生物进行了归纳总结并补充了最新研究进展.

2.1 5-HMF 选择氢解制 1,6-HDO

Tuteja 等^[36]以具有强酸性的 Pd/Zr(HPO₄)₂为

表2 一些代表性催化剂催化 THFA 氢解性能

Table 2 The hydrogenolysis properties of THFA over representative catalysts

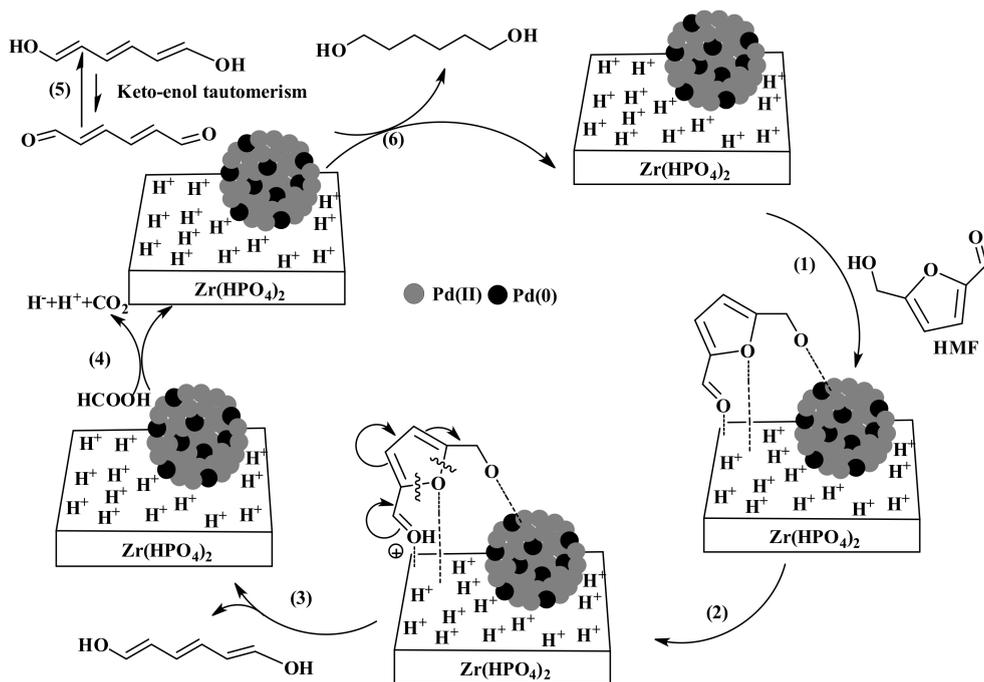
| Catalyst | Reaction conditions | Conv. /% | Sel. /% | | Ref. |
|--|---------------------|----------|-------------------|---------|------|
| | | | 1,5-PeD | 1,2-PeD | |
| Cu-Cr | 453 K, 8 MPa, 4 h | 0.6 | 0.0 | 9.4 | [29] |
| RaneyNi | 453 K, 8 MPa, 4 h | 0.2 | 13.1 | 12.7 | [29] |
| Ni/Al ₂ O ₃ ^a | 523 K, 5.5 MPa | 17.3 | 59.2 | 0.0 | [46] |
| Ru/C | 393 K, 8 MPa, 4 h | 5.0 | 15.1 | 26.1 | [29] |
| Rh/SiO ₂ | 393 K, 8 MPa, 4 h | 5.7 | 18.0 | 61.7 | [29] |
| Rh-ReO _x /SiO ₂ | 393 K, 8 MPa, 24 h | 96.2 | 80.1 | 0.0 | [29] |
| Rh-MoO _x /SiO ₂ | 393 K, 8 MPa, 4 h | 50.1 | 95.5 | 0.0 | [30] |
| Rh-WO _x /SiO ₂ | 393 K, 8 MPa, 4 h | 30.4 | 84.7 | 0.0 | [30] |
| Rh-ReO _x /C | 373 K, 8 MPa, 24 h | 99.0 | 95.0 | 0.0 | [31] |
| Rh/C | 393 K, 3.4 MPa, 4 h | 8.5 | 59.1 | 20.7 | [32] |
| Rh-ReO _x /C | 393 K, 3.4 MPa, 4 h | 47.2 | 97.2 | 0.0 | [32] |
| Rh-MoO _x /C | 393 K, 3.4 MPa, 4 h | 51.6 | 91.3 | 0.0 | [32] |
| Ir-ReO _x /SiO ₂ | 373 K, 8 MPa, 8 h | 94.0 | 87.0 | 0.0 | [22] |
| Ir-MoO _x /SiO ₂ | 393 K, 6 MPa, 6 h | 75.0 | 65.0 | 0.0 | [23] |
| Ir-VO _x /SiO ₂ | 353 K, 6 MPa, 6 h | 57.0 | 89.0 | 0.0 | [24] |
| H _x MoO ₃ +Rh | 393 K, 6 MPa, 20 h | 22.5 | 80.0 | – | [33] |
| Rh/MCM-41 | 353 K, 4 MPa, 24 h | 80.5 | 91.2 | 0.0 | [34] |
| Pt/WO ₃ /ZrO ₂ | 423 K, 5 MPa, 15 h | – | 43.0 ^b | – | [16] |
| Ni-Y ₂ O ₃ | 423 K, 2 MPa, 24 h | 59.8 | 54.7 ^b | – | [43] |
| Ru-Ni-Y ₂ O ₃ | 423 K, 2 MPa, 40 h | 93.4 | 86.5 ^b | – | [45] |

a. High-throughput reactor(HTR), TOF=0.004 s⁻¹; b. Yield

催化剂, 在常压(空气)、甲酸为氢源、413 K 下反应 21 h 后, 5-HMF 的转化率为 96.9%, 1,6-HDO 的选择性达 42.5%。该催化剂同时表现出良好的循环使用稳定性。Pd 作为金属活性中心, 催化甲酸分解产生 H⁺, 并促使醛基 C=O、呋喃环 C=C 加氢。通过比较不同的 Brønsted (B 酸) 与 Lewis 酸 (L 酸) 性载体, 发现由于 Zr(HPO₄)₂ 具有较高 B/L 比, 能更有效的加速呋喃环 C—O 键裂解。B 酸作为呋喃环 C—O 键氢解开环的活性中心, 其酸性越强越有利于呋喃环 C—O 键在温和的条件下氢解开环^[54]。他们提出了如图 12 所示的催化机

理, 首先 5-HMF 吸附在金属与载体表面, 随后酸中心使呋喃环 C—O 氢解开环并脱去氧原子, 形成烯醇中间体, Pd 催化甲酸分解提供氢, 催化烯醇中间体加氢生成 1,6-HDO。

此外, Dias 等^[18]以 Pt-Mo/SiO₂ 为催化剂, 在 433 K、4.6 MPa H₂ 压力下催化 5-HMF 氢解, 反应 5 h 后转化率为 87.0%, 1,6-HDO 的收率为 14.0%, 主要副产物为 1,2,6-HTO (收率 48.0%)。Vries 等^[55]以 CuCr 和 Pd/C 为催化剂, 甲醇为溶剂, 在 543 K、15 MPa H₂ 压力下催化 5-HMF 氢解反应 14.5 h 后, 1,6-HDO 收率仅有 4.2%, 主要副产物

图 12 Pd/Zr(HPO₄)₂催化 5-HMF 氢解机理^[36]Fig. 12 The hydrogenolysis mechanism of 5-HMF over Pd/Zr(HPO₄)₂ catalysts^[36]

为 2,5-DHMTHF, 存在较多的呋喃环侧链 C—C 断裂产生的 C₅副产物。

2.2 5-HMF 衍生物选择氢解制 1,6-HDO

考虑到由 5-HMF 直接氢解制备己二醇的产率偏低, 且呋喃环醚 C—O 键断裂需要在较高的温度和压力下进行, 易使呋喃环侧链羟基脱去, 致使目标产物选择性下降, 因此通过在温和条件下对 5-HMF 呋喃环加氢饱和生成 2,5-DHMTHF 或氢解开环生成 1,2,6-HTO 等衍生物, 再催化 C—O 键断裂制 1,6-HDO(如图 13)受到很多关注^[56]。目前由 2,5-DHMTHF 和 1,2,6-HTO 氢解制备 1,6-HDO 的报道主要集中在专利文献, 催化剂主要为 CuCr 或贵金属。

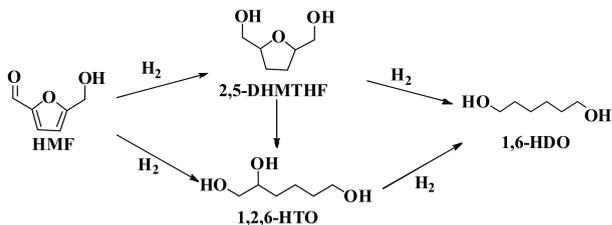


图 13 5-HMF 经不同衍生物选择氢解合成 1,6-HDO 反应路径

Fig.13 The pathways of selective hydrogenolysis of different 5-HMF derivatives to 1,6-HDO

2.2.1 2,5-DHMTHF 选择氢解制 1,6-HDO 5-HMF 在适宜的加氢催化剂作用下可高收率加氢为 2,5-DHMTHF, 如 Vries 等^[55]以 Rany Ni 为催化剂, 在 373 K、9 MPa H₂压力下催化 5-HMF 加氢取得 99%的 2,5-DHMTHF 收率。Nakagawa 等^[57]采用共浸渍法制备的 SiO₂负载 Ni-Pd(摩尔比 Ni/Pd=7)双金属催化剂在更温和反应条件下(313 K、8 MPa H₂)也取得 99%的 2,5-DHMTHF 收率。以 Pd-Ir/SiO₂^[58]双金属催化剂催化 5-HMF 水溶液加氢也获得 95.0%的 2,5-DHMTHF 收率。

基于 2,5-DHMTHF 的易得性, 其选择性氢解合成 1,6-HDO 的研究近年来逐渐增多。Vries 等^[55]在 533 K、10 MPa H₂压力下以 CuCr 为催化剂催化 2,5-DHMTHF 氢解反应 15 h 后, 1,6-HDO 的收率为 22%。Utne 等^[59]以 CuCr 为催化剂, 甲醇作溶剂, 在 573 K、38 MPa H₂压力的苛刻条件下催化 2,5-DHMTHF 氢解, 反应 10 h 后 1,6-HDO 的收率达 50%。Buntara 等^[56]以 Rh-Re/SiO₂与 Nafion SAC-13 固体酸为催化剂, 水作溶剂, 在 393 K、1-8 MPa H₂压力下催化 2,5-DHMTHF 氢解, 反应 20 h 后 1,6-HDO 的收率达 86%。

Zhang 等^[26]采用上层为 Pd/SiO₂, 下层为 Ir-ReO_x/SiO₂的双元催化剂体系在固定床反应器中催

化 40% (重量比) 的 5-HMF 水溶液氢解. 在 373 K、7 MPa H_2 , $LHSV = 6^{-1}$ 的反应条件下, 5-HMF 氢解转化率为 100%, 1,6-HDO 的选择性达 57.8%, 是目前以 5-HMF 为原料取得的最高己二醇收率. 该二元催化剂中上层 Pd/SiO₂ 催化醛基和 C=C 加氢形成 2,5-DHMTHF; 下层 Ir 基双金属催化剂催化四氢呋喃环 C—O 键断裂和加氢脱氧反应. 该催化体系通过二元催化剂有效复合提高目标产物选择性, 与 Tomishige 等的“一锅法”两段控温反应氢解 FA 制 1,5-PeD 具有一定相似性^[20-21]. 比较发现反应溶剂可影响产物分布, 水存在使得催化剂上产生 B 酸位点, 对催化剂的活性和选择性有重要的作用. 较高的 H_2 压力有利于 1,6-HDO 从活性位点脱附, 抑制反应中间体或产物的过度氢解, 从而更利于 1,6-HDO 的生成. 值得一提的是随着反应时间延长, 由于 ReO_x 流失, 催化剂逐渐失活, 该类催化体系的稳定性还有待进一步提高.

最近 Huber 等^[19] 以 Pt-WO_x/TiO₂ 为催化剂在 433 K、5.5 MPa H_2 压力下催化 2,5-DHMTHF 氢解, 取得高达 70% 的 1,6-HDO 收率. 对比已有的 2,5-DHMTHF 氢解制 1,6-HDO 报道, Pt 与 WO_x 之间的协同作用使该催化剂具有更高的催化活性、产物选择性以及催化稳定性. 他们认为 Pt 位点上溢出的 H 转移至 WO_x/TiO₂, W=O 官能团还原产生 Brønsted 酸性位点 (W-OH) 促进 2,5-DHMTHF 脱水产生碳正离子, 之后碳正离子在 Pt 上氢化脱附产生 1,2,6-HTO, 最后 1,2,6-HTO 氢解生成 1,6-HDO.

2.2.2 1,2,6-HTO 选择氢解制 1,6-HDO 通过 5-HMF 氢解合成 1,2,6-HTO 中间体, 以 1,2,6-HTO 进一步氢解制 1,6-HDO. 例如 Yao 等^[60] 以类水滑石结构的 Ni-Co-Al 混合氧化物为催化剂在 393 K、4 MPa H_2 压力下催化 5-HMF 氢解, 取得 64.5% 的 1,2,6-HTO 收率. Buntara 等^[56] 以 Rh-Re/SiO₂ 为催化剂, 水作溶剂, 在 353 K、1~8 MPa H_2 压力条件下催化 2,5-DHMTHF 氢解, 反应 20 h 后 2,5-DHMTHF 的转化率为 21%, 1,2,6-HTO 的选择性达 97%, 最后 1,2,6-HTO 氢解经 2-THPM 中间体可取得 100% 1,6-HDO 选择性 (图 14).

Dias 等^[18] 研究了由 5-HMF 经 1,2,6-HTO 制备 1,6-HDO 的反应. 首先, 在 393 K、1.4 MPa H_2 压力下分别以 Pt-Mo/SiO₂、Pt-Mo/Al₂O₃、Pt-La/Al₂O₃、Pt-Sm/Al₂O₃ 为催化剂催化 5-HMF 反应 5 h 后, 1,2,6-HTO 的收率均在 50% 左右. 然后在 433 K、

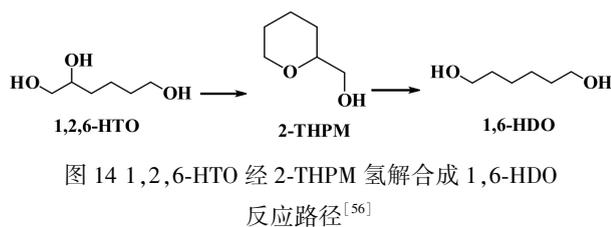


Fig.14 1,6-HDO production from 1,2,6-HTO via 2-THPM^[56]

4.6 MPa H_2 压力下分别以 Pt-Mo/SiO₂、Pt-Mo/Y 型分子筛为催化剂催化 1,2,6-HTO 氢解反应 2.5 h 后, 1,6-HDO 的收率分别为 55% 和 65%.

Vries 等^[55] 以 CuCr 为催化剂, 正丙醇作溶剂, 在 533 K、10 MPa H_2 压力下催化 1,2,6-HTO 氢解反应 6 h 后, 1,6-HDO 的收率为 40%. Chia 等^[32] 以 Rh-ReO_x/C 为催化剂, 在 393 K、 H_2 压力 3.4 MPa 催化 1,2,6-HTO 氢解反应 4 h 后, 1,2,6-HTO 转化率为 8.1%, 1,6-HDO 的选择性 >99.9%. 继续延长反应时间至 14 h, 转化率达 59.3%, 1,6-HDO 经异构和过度氢解产生 1,5-HDO、1-己醇、2-己醇、1-戊醇、2-戊醇等副产物, 导致 1,6-HDO 的选择性降低 (61.9%). Buntara 等^[35] 以 Rh-ReO_x/SiO₂ 为催化剂, 在 453 K、8 MPa H_2 压力下催化 1,2,6-HTO 氢解反应 20 h 后, 1,6-HDO 的收率为 73%. 研究发现溶剂对 1,2,6-HTO 氢解具有重要影响, 丙醇作溶剂可能存在丙醇羟基和 1,2,6-HTO 羟基在 ReO_x 上的竞争吸附, 不利于 1,2,6-HTO 的吸附活化, 故以水作溶剂催化活性更优异. 值得一提的是 Huber 等^[19] 报道的由 Pt-WO_x/TiO₂ 催化 2,5-DHMTHF 氢解制 1,6-HDO, 其呋喃环开环活性中间体也是 1,2,6-HTO.

表 3 为不同催化剂催化 5-HMF 及其衍生物选择氢解制备己二醇的性能, 由 5-HMF 制备 1,6-HDO 的路径和机理与 FA 及其衍生物氢解制戊二醇类似可分为两大类: 一是先开环后加氢氢解; 二是先加氢饱和后再开环氢解. 5-HMF 及其衍生物选择氢解主要以过渡金属为加氢活性中心, 酸性载体促进开环氢解的双功能催化剂. 由 5-HMF 一步氢解制备 1,6-HDO 较困难且产物收率较低, 设计由 2,5-DHMTHF 和 1,2,6-HTO 等中间体氢解制备 1,6-HDO 可提高 1,6-HDO 的收率, 但过程较为繁琐. 由 5-HMF 及其衍生物选择氢解制备 1,6-HDO 的研究尚处于初级阶段, 1,6-HDO 的收率仍较低, 如何开发多功能高效催化剂, 缩短反应过程, 提高己二醇的收率是未来研究的重点和难点.

表3 一些代表性催化剂催化 5-HMF 及其衍生物选择氢解制 1,6-HDO 性能

Table 3 The hydrogenolysis properties of 5-HMF and its derivatives to 1,6-HDO over representative catalysts

| Substrate | Catalyst | Reaction conditions | Conv./% | Sel./% | Ref. |
|------------|---|-----------------------------|---------|-------------------|------|
| 5-HMF | Pt-Mo/SiO ₂ | 433 K, 4.6 MPa | 87.0 | 14.0 ^a | [18] |
| 5-HMF | Pd/Zr(HPO ₄) ₂ | 413 K, 0.1 MPa | 96.9 | 42.5 | [36] |
| 5-HMF | Pd/SiO ₂ +Ir-ReO _x /SiO ₂ ^b | 373 K, 7 MPa, | 100.0 | 57.8 | [26] |
| 5-HMF | CuCr+Pd/C | 543 K, 15 MPa | — | 4.2 ^a | [55] |
| 2,5-DHMTHF | CuCr | 573 K, 38 MPa | — | 50.0 ^a | [59] |
| 2,5-DHMTHF | Rh-Re/SiO ₂ ^c | 393 K, 1-8 MPa | — | 86.0 ^a | [56] |
| 2,5-DHMTHF | Pt-WO _x /TiO ₂ | 433 K, 5.5 MPa | — | 70.0 ^a | [19] |
| 1,2,6-HTO | Pt-Mo/SiO ₂ | 433 K, 4.6 MPa | — | 55.0 ^a | [18] |
| 1,2,6-HTO | Pt-Mo/Y | 433 K, 4.6 MPa | — | 65.0 ^a | [18] |
| 1,2,6-HTO | CuCr | 533 K, 10 MPa | — | 40.0 ^a | [55] |
| 1,2,6-HTO | Rh-ReO _x /SiO ₂ | 453 K, 8 MPa | — | 73.0 ^a | [35] |
| 1,2,6-HTO | Rh-ReO _x /C | 393 K, 3.4 MPa ^b | 8.1 | >99.9 | [32] |

a. Yield; b. Fixed-bed reactor, LHSV = 6 h⁻¹; c. Nafion SAC-13 as a solid acid catalyst.

3 结论

目前已有较多文献报道生物基呋喃衍生物选择氢解制备二元醇的研究工作,其中以 FA 及其加氢衍生物 FFA 和 THFA 的选择氢解为主,在优化催化剂和反应条件下可分别取得高达 80% 和 94% 的 1,2-PeD 和 1,5-PeD 收率;对 5-HMF 及其加氢/氢解衍生物的研究相对较少,且目标 1,6-HDO 的收率还不够高(最高达 86%)。催化剂以贵金属为主,对无 Cr 非贵金属催化剂的研究逐年增多。贵金属催化剂,特别是低价金属氧化物如 ReO_x、MoO_x 或 WO_x 修饰的 Rh 或 Ir 基催化剂在 THFA 选择氢解中表现出较高的活性和 1,5-PeD 单一产物选择性(>95%),在 5-HMF 衍生物如 2,5-DHMTHF 和 1,2,6-HTO 选择氢解中也取得较高的 1,6-HDO 选择性(可达 86%)。碱性金属氧化物负载的 Pt 和 Ru 催化剂催化 FA(FFA) 氢解可高选择性的获得 1,2-PeD 产物(80%)。非贵金属催化剂中 Cu 基催化剂可以在温和条件下催化 FA(FFA) 氢解,获得较高的 1,2-PeD 和 1,5-PeD 总收率(达 80%),产物以 1,2-PeD 为主,但缺乏对单一戊二醇的高选择性;Co 基催化剂催化 FFA 氢解和 Ni 基催化剂催化 THFA 氢解倾向于生成 1,5-PeD,获得中等收率(接近 50%)。催化剂的活性金属和载体选择及金属载

体相互作用力对调控催化剂活性和选择性至关重要,而活性金属尺寸、溶剂选择等也显著影响催化性能。结合对反应历程、机理的认识及相关理论计算,设计制备具有特定结构和功能的催化剂体系,特别是非贵金属催化剂,实现在温和条件下高选择性合成特定目标二元醇仍是今后努力的方向。此外,基于不同催化剂对呋喃环 C=C 键、醛 C=O 键、环醚 C—O—C 键的加氢/氢解活性不同,采用多段控温或多段串联的方式“一锅法”将 FA 和 5-HMF 高收率的氢解为目标二元醇具有很高的吸引力,是值得继续研究的方向,催化剂的选择和优化仍是关键。

参考文献:

- [1] a. Mika L T, Csefalvay E, Nemeth A. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: Chemistry and sustainability [J]. *Chem Rev*, 2018, **118**(2): 505-613.
b. Di Yan-bing(狄艳冰), Xiao Zi-hui(肖子辉), Di Xin(邸鑫), et al. Hydrogenolysis of glucose to value-added C2-C4 compounds over bimetallic NiCu/MgO catalysts (双金属 NiCu/MgO 催化剂上葡萄糖氢解制备高附加值 C2-C4 化学品) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(4): 324-337.
c. Chen Lun-gang(陈伦刚), Zhang Xing-hua(张兴

- 华), Liu Qi-ying(刘琪英), *et al.* Research progress on reaction mechanism and catalysts for hydrogenation of carboxylic acids(羧酸加氢反应机理及催化剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31** (3): 267–276.
- [2] Li C, Zhao X, Wang A, *et al.* Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels [J]. *Chem Rev*, 2015, **115**(21): 11559–11624.
- [3] Mariscal R, Maireles-Torres P, Ojeda, M, *et al.* Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels [J]. *Energy Environ Sci*, 2016, **9**(4): 1144–1189.
- [4] Hu L, Zhao G, Hao W W, *et al.* Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes [J]. *RSC Adv*, 2012, **2** (30): 11184–11206.
- [5] He J, Huang K, Barnett K J, *et al.* New catalytic strategies for alpha-omega diol production from lignocellulosic biomass [J]. *Faraday Discuss*, 2017, **202**: 247–267.
- [6] Besson M, Gallezot P, Pinel C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts [J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(3): 1827–1870.
- [7] Nakagawa Y, Tamura M, Tomishige K. Catalytic reduction of biomass-derived furanic compounds with hydrogen [J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(12): 2655–2668.
- [8] van Putten R J, van der Waal J C, de Jong E, *et al.* Hydroxymethylfurfural, A versatile platform chemical made from renewable resources [J]. *Chem Rev*, 2013, **113**(3): 1499–1597.
- [9] Agirrezabal-Telleria I, Gandarias I, Arias P L. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review [J]. *Catal Today*, 2014, **234**: 42–58.
- [10] Climent M J, Corma A, Iborra S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels [J]. *Green Chem*, 2014, **16**(2): 516–547.
- [11] Bicker M, Hirth J, Vogel H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone [J]. *Green Chem*, 2003, **5**(2): 280–284.
- [12] Xu W, Wang H, Liu X, *et al.* Direct catalytic conversion of furfural to 1,5-pentanediol by hydrogenolysis of the furan ring under mild conditions over Pt/Co₂AlO₄ catalyst [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(13): 3924–3926.
- [13] 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 Catal*, 2017, **7**(1): 333–337.
- [14] Tong T, Xia Q, Liu X, *et al.* Direct hydrogenolysis of biomass-derived furans over Pt/CeO₂ catalyst with high activity and stability [J]. *Catal Commun*, 2017, **101**: 129–133.
- [15] Mizugaki T, Yamakawa T, Nagatsu Y, *et al.* Direct transformation of furfural to 1, 2-Pentanediol using a hydrotalcite-supported platinum nanoparticle catalyst [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, **2** (10): 2243–2247.
- [16] Feng S X, Nagao A, Aihara T, *et al.* Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol on Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts: Effect of WO₃ loading amount on activity [J]. *Catal Today*, 2018, **303**: 207–212.
- [17] Wang C, Lee J D, Ji Y C, *et al.* A Study of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-Pentanediol over Pt-WO_x/C [J]. *Catal Lett*, 2018, **148**(4): 1047–1054.
- [18] Dias E L, Shoemaker J A W, Boussie T R, *et al.* Process for production of hexamethylenediamine from carbohydrate-containing materials and intermediates therefor: US[P], 20130184495A1, 2013.
- [19] He J, Burt S P, Ball M, *et al.* Synthesis of 1,6-Hexanediol from cellulose derived tetrahydrofuran-dimethanol with Pt-WO_x/TiO₂ catalysts [J]. *ACS Catal*, 2018, **8** (2): 1427–1439.
- [20] Liu S B, Amada Y, Tamura M, *et al.* One-pot selective conversion of furfural into 1,5-pentanediol over a Pd-added Ir-ReO_x/SiO₂ bifunctional catalyst [J]. *Green Chem*, 2014, **16**(2): 617–626.
- [21] Liu S B, Amada Y, Tamura M, *et al.* Performance and characterization of rhenium-modified Rh-Ir alloy catalyst for one-pot conversion of furfural into 1, 5-pentanediol [J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(8): 2535–2549.
- [22] Chen K, Mori K, Watanabe H, *et al.* C—O bond hydrogenolysis of cyclic ethers with OH groups over rhenium-modified supported iridium catalysts [J]. *J Catal*, 2012, **294**: 171–183.
- [23] Wang Z Q, Pholjaroen B, Li M X, *et al.* Chemoselective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over Ir-MoO_x/SiO₂ catalyst [J]. *J Energy Chem*, 2014, **23**(4): 427–434.
- [24] Pholjaroen B, Li N, Huang Y Q, *et al.* Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over vanadium modified Ir/SiO₂ catalyst [J]. *Catal Today*, 2015, **245**: 93–99.
- [25] Wan W, Jenness G R, Xiong K, *et al.* Ring-opening reaction of furfural and tetrahydrofurfuryl alcohol on hydrogen-predosed iridium (111) and cobalt/iridium (111)

- surfaces [J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(9): 1701–1707.
- [26] Xiao B, Zheng M, Li X, *et al.* Synthesis of 1,6-hexanediol from HMF over double-layered catalysts of Pd/SiO₂+ Ir - ReO_x/SiO₂ in a fixed-bed reactor [J]. *Green Chem*, 2016, **18**(7): 2175–2184.
- [27] Zhang B, Zhu Y L, Ding G Q, *et al.* Selective conversion of furfuryl alcohol to 1,2-pentanediol over a Ru/MnO_x catalyst in aqueous phase [J]. *Green Chem*, 2012, **14**(12): 3402–3409.
- [28] Götz D, Lucas M, Claus P. C-O bond hydrogenolysis vs. C = C group hydrogenation of furfuryl alcohol: Towards sustainable synthesis of 1,2-pentanediol [J]. *React Chem Eng*, 2016, **1**(2): 161–164.
- [29] Koso S, Furikado I, Shimao A, *et al.* Chemoselective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol [J]. *Chem Commun*, 2009, **2009**(15): 2035–2037.
- [30] Koso S, Ueda N, Shinmi Y, *et al.* Promoting effect of Mo on the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over Rh/SiO₂ [J]. *J Catal*, 2009, **267**(1): 89–92.
- [31] Chen K Y, Koso S, Kubota T, *et al.* Chemoselective hydrogenolysis of tetrahydropyran-2-methanol to 1,6-hexanediol over rhenium-modified carbon-supported rhodium catalysts [J]. *ChemCatChem*, 2010, **2**(5): 547–555.
- [32] Chia M, Pagan-Torres Y J, Hibbitts D, *et al.* Selective hydrogenolysis of polyols and cyclic ethers over bifunctional surface sites on rhodium-rhenium catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(32): 12675–12689.
- [33] Guan J, Peng G M, Cao Q, *et al.* Role of MoO₃ on a rhodium catalyst in the selective hydrogenolysis of biomass-derived tetrahydrofurfuryl alcohol into 1,5-pentanediol [J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(44): 25555–25566.
- [34] Chatterjee M, Kawanami H, Ishizaka T, *et al.* An attempt to achieve the direct hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol in supercritical carbon dioxide [J]. *Catal Sci Technol*, 2011, **1**(8): 1466–1471.
- [35] Buntara T, Noel S, Phua P H, *et al.* From 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to polymer precursors: Catalyst screening studies on the conversion of 1,2,6-hexanetriol to 1,6-hexanediol [J]. *Top Catal*, 2012, **55**(7/10): 612–619.
- [36] Chem Sus Chem, Tuteja J, Choudhary H, *et al.* Direct synthesis of 1,6-hexanediol from HMF over a heterogeneous Pd/ZrP catalyst using formic acid as hydrogen source [J]. *ChemSusChem*, 2014, **7**(1): 96–100.
- [37] Adkins H, Connor P. The catalytic hydrogenation of organic compounds [J]. *J Am Chem Soc*, 1931, **53**: 1091–1095.
- [38] Liu H L, Huang Z W, Zhao F, *et al.* Efficient hydrogenolysis of biomass-derived furfuryl alcohol to 1,2-and 1,5-pentanediols over a non-precious Cu-Mg₃AlO_{4.5} bifunctional catalyst [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(3): 668–671.
- [39] Liu H L, Huang Z W, Kang H X, *et al.* Selective hydrogenolysis of biomass-derived furfuryl alcohol into 1,2-and 1,5-pentanediol over highly dispersed Cu-Al₂O₃ catalysts [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(5): 700–710.
- [40] Gotz D, Lucas M, Claus P. Aqueous phase hydrogenolysis of bio-derivable furfuryl alcohol to pentanediols using copper catalysts [J]. *Catal*, 2017, **7**(2): 1–7.
- [41] Sulmonetti T P, Hu B, Lee S, *et al.* Reduced Cu-Co-Al mixed metal oxides for the ring-opening of furfuryl alcohol to produce renewable diols [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, **5**(10): 8959–8969.
- [42] Lee J, Burt S P, Carrero C A, *et al.* Stabilizing cobalt catalysts for aqueous-phase reactions by strong metal-support interaction [J]. *J Catal*, 2015, **330**: 19–27.
- [43] Wijaya H W, Kojima T, Hara T, *et al.* Synthesis of 1,5-Pentanediol by hydrogenolysis of furfuryl alcohol over Ni-Y₂O₃ Composite Catalyst [J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(14): 2869–2874.
- [44] Wijaya H W, Sato T, Tange H, *et al.* Hydrogenolysis of furfural into 1,5-Pentanediol by employing Ni-M (M = Y or La) composite catalysts [J]. *Chem Lett*, 2017, **46**(5): 744–746.
- [45] Wijaya H W, Hara T, Ichikuni N, *et al.* Hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over a nickel-yttrium oxide catalyst containing ruthenium [J]. *Chem Lett*, 2018, **47**(1): 103–106.
- [46] Lee J C, Xu Y, Huber G W. High-throughput screening of monometallic catalysts for aqueous-phase hydrogenation of biomass-derived oxygenates [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2013, **140**: 98–107.
- [47] Nakagawa Y, Tomishige K. Production of 1,5-pentanediol from biomass via furfural and tetrahydrofurfuryl alcohol [J]. *Catal Today*, 2012, **195**(1): 136–143.
- [48] Ma C Y, Mu Z, Li J J, *et al.* Mesoporous Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ catalysts for low-temperature oxidation of trace ethylene [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**: 2608–2613.
- [49] Zeitsch K J. The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-products. Elsevier Science [M]. Amsterdam, 2000.

- [50] Choura M, Belgacem N M, Gandini A. Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: Mechanisms of chromophore formation and cross-linking [J]. *Macromolecules*, 1996, **29**: 3839–3850.
- [51] Koso S, Watanabe H, Okumura K, *et al.*, Stable low-valence ReO_x cluster attached on Rh metal particles formed by hydrogen reduction and its formation mechanism [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(4): 3079–3090.
- [52] Tomishige K, Nakagawa Y, Tamura M. Selective hydrogenolysis and hydrogenation using metal catalysts directly modified with metal oxide species [J]. *Green Chem*, 2017, **19**(13): 2876–2924.
- [53] Ding Jing(丁璟), Zhao Jun-qi(赵俊琦), Cheng Shiao(程时标), *et al.* Advances in production of biobased 1,6-HDO(生物基1,6-己二醇的研究进展) [J]. *Chem Ind & Engineer Pro(China)* (化工进展), 2015, **32**(12): 4209–4213.
- [54] Waidmann C R, Pierpont A W, Batista E R, *et al.* Functional group dependence of the acid catalyzed ring opening of biomass derived furan rings: An experimental and theoretical study [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(1): 106–115.
- [55] De Vries J G, Teddy, Huat Phua P, *et al.* Preparing caprolactone comprises converting 5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde by hydrogenation into at least one intermediate compound, and preparing caprolactone from the intermediate compound. WO[P], 2011149339-A1, 2011.
- [56] Buntara T, Noel S, Phua P H, *et al.* Caprolactam from renewable resources: Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural into caprolactone [J]. *Angew Chem-Int Edit*, 2011, **50**(31): 7083–7087.
- [57] Nakagawa Y, Tomishige K. Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst [J]. *Catal Commun*, 2010, **12**(3): 154–156.
- [58] Nakagawa Y, Takada K, Tamura M, *et al.* Total Hydrogenation of furfural and 5-Hydroxymethylfurfural over supported Pd-Ir alloy catalyst [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(8): 2718–2726.
- [59] Utne T W, Robert E J, *et al.* Process for producing 1,6-hexanediol. US [P], 3070633A. 1962.
- [60] Yao S X, Wang X C, Jiang Y J, *et al.* One-step conversion of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 1,2,6-hexanetriol over Ni-Co-Al mixed oxide catalysts under mild conditions [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, **2**(2): 173–180.

Recent Advances in the Selective Hydrogenolysis of Biomass-based Furan Derivatives to Pentanediols and Hexanediol

GAO Fang-fang, CHEN Jing*, HUANG Zhi-wei*, XIA Chun-gu

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics (LICP), Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The selective hydrogenolysis of abundant biomass-based furan derivatives in nature, including furfural (FA), 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) and their derivatives, into pentanediols and hexanediol is significant for academic research and industrial application. The representative works on the selective hydrogenolysis of biomass-based furan derivatives into high-carbon glycols were summarized according to the different raw materials and catalyst systems. The important factors for activity and selectivity consisting of active metal, carrier, additives and solvents were remarked. The possible reaction pathways and mechanism were demonstrated, and prospect for the research directions as well as future development was proposed.

Key words: biomass; furan derivatives; selective hydrogenolysis; pentanediols; hexanediol

《分子催化》征稿启事

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物.主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果.辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目.内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等.工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎.读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生.欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元.中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6.邮发代号:54-69. E-mail 信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmchina.org 通过兰州市邮局发行.亦可向本刊编辑部直接函购.

来稿注意事项

1. 自由投稿,文责自负,来稿请附作者单位推荐信(负责稿件的保密审查).请勿一稿两投,勿将稿件寄给个人.
 2. 来稿一式两份(微机打印稿).稿中外文字母应分清文种、大写、小写、上角、下角、正体、斜体,易混淆之处请注明.
 3. 稿件应主题突出,论点明确,论据可靠,文字简练通顺.文稿形式包括:
 - 研究论文:一般不超过 6000 字(含图、表、200 字的中文摘要和约 2000 印刷字符的英文摘要).
 - 研究简报:约 4000 字(含图、表及英文摘要).
 - 研究快报:中英文皆可,2500 字左右(占两页版面),中文需提供简短的英文摘要.
 4. 论文题目一般不超过 20 个字.应使用规范的缩略字、符号、代号,非常见的科技名词和化合物在第一次出现时应给出英文全称.并在正文前、英文摘要后,给出 3~5 个相对应的中、英文关键词.
 5. 图、表应尽量精简.同时给出中、英文图题、表题,图、表中的注释用英文表示.
 6. 参考文献的作者不超过 3 人时,全部列出;多于 3 人的一般只列主要 3 人,后加“等”或“et al”.本刊采用顺序编码制,格式如下:
 - 专著:作者.书名.版本(第 1 版不著录).出版地:出版者,出版年,起止页码
 - 期刊:作者.文题名.刊名,出版年,卷号(期号):起止页码
 - 论文集:作者.见:编者.论文集名.出版地:出版者,出版年,起止页码
 - 专利:专利申请者.题名.专利国别,专利号.年代
 - * 中文文献全部用英(中)文方式列出,举例(期刊)如下:
Zhong Shun-he(钟顺和), Kong Ling-li(孔令丽), Lei Ze(雷泽), et al. 文题名(注:一定要加文题名)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2002, 16(6):401-407.
 - 参考文献类型(文献类型标识):专著([M]) 论文集([C]) 报纸文章([N]) 期刊文章([J])
学位论文([D]) 报告([R]) 标准([S]) 专利([P])
7. 文稿中的计量单位请采用我国法定计量单位.
 8. 作者收到修改意见后,一般应在 2 个月内寄回修改稿,逾期请来信说明.
 9. 本刊文稿中的中、英文摘要将由编辑部提供给有关文摘检索刊物编辑部及《中国学术期刊》(光盘版).如作者不同意提供,请在投稿时声明.
 10. 来稿一经发表,即付稿酬,并赠送载有本文的期刊 1 本和 10 本抽印本.
 11. 来稿请提供第一作者的个人信息:性别、出生年月、职称、学位.
 12. 请作者提供修改稿电子版文件(要求用以下编辑及排版软件:Word、华光书版、北大方正).
 - 来稿请寄:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部
 - 邮政编码 730000;电话:(0931)-4968226;传真:(0931)8277088.