

生物质基多元醇的多相催化选择性氢解^{*}

刘露杰^a 张建^b 王亮^a 肖丰收^{*,a,b}

(^a 浙江大学化学工程与生物工程学院生物质化工教育部重点实验室 浙江杭州 310027)

(^b 北京化工大学软物质科学与工程高精尖创新中心 北京 100029)

摘要 由生物质资源衍生得到的糖醇是一种可再生碳原料,并可以通过多相催化技术转化为高附加值的大宗化学品。因此,设计与制备具有高活性、高选择性和高稳定性的多相催化材料对于实现糖醇的定向转化具有重要意义。近年来,有关糖醇选择性氢解制备高附加值的一元醇、二元醇等已有许多报道,其中典型的 Ir-ReO_x 和 Pt-WO_x 催化剂在性能上有了进一步突破。此综述详细介绍了糖醇的选择性转化路径,并从金属-金属氧化物的相互作用、催化剂的构效关系和糖醇 C—O 键断裂的机理等方面进行归纳,并对糖醇定向转化的发展进行讨论与展望,这些对于新型多相催化材料的设计以及糖醇转化潜在的工业应用具有意义。

关键词 生物质基多元醇;糖醇;多相催化剂;双功能催化剂;加氢脱氧;选择性氢解

Heterogeneous Catalysts for Selective Hydrogenolysis of Biomass-derived Polyols^{*}

Liu, Lujie^a Zhang, Jian^b Wang, Liang^a Xiao, Fengshou^{*,a,b}

(^a Key Lab of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027)

(^b Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter, Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Catalytic transformation of biomass-derived polyols into valuable chemicals has attracted attention from the viewpoint on using renewable carbon resources. Therefore, it is important for design and preparation of heterogeneous catalysts with high activity, high selectivity, and high stability for the selective conversion of biomass-derived polyols. Recently, it has been reported the selective production of mono-alcohols and/or diols by selective hydrogenolysis of sugar alcohols, where the Ir-ReO_x and Pt-WO_x as typical heterogeneous catalysts are highly efficient. In this review, we briefly summarized the routes for the selective conversion of sugar alcohols into mono-alcohols and/or diols, where the metal-metal oxide interaction for catalyst design, relationship between catalyst structure and performance, and reaction mechanism for the C—O hydrogenolysis are particularly discussed. In addition, the future trend for the selective hydrogenolysis of sugars is also prospected. This review might be helpful for design of novel heterogeneous catalysts in sugar alcohol conversion.

Keywords biomass-derived polyols; sugar alcohols; heterogeneous catalyst; bifunctional catalyst; hydrodeoxygenation; selective hydrogenolysis

1 引言

人类社会高速的发展正在快速消耗煤炭、石油和天然气等不可再生的化石燃料。这导致大气中的 CO₂ 浓度大幅升高,温室效应愈发严峻^[1-3]。根据相关数据统计,如果要将全球平均气温较前工业化时期上升幅度控制在 2 °C 以内,CO₂ 的总排放量在 2011 至 2050 年间应限定在 870 到 1240 千兆吨^[4]。最新的研究表明,全球化石燃料中的碳原料折合约为 11000 千兆吨 CO₂^[5]。因此,为了实现《巴黎协定》中 CO₂ 的减排目标,减少化石资源

的消耗,研究者们提出了开发利用可再生资源来替代传统化石燃料^[6]。其中生物质基多元醇(C₃~C₆ 糖醇)作为一种极具吸引力的可再生碳原料,可催化转化为高附加值的化学品(图 1)。

甘油是生产生物柴油过程中的重要副产品,也可从糖类发酵制取,价格相对低廉^[7-8];赤藓醇的生产路径主要包括葡萄糖或甘油的发酵^[9];木糖醇的生产主要通过木糖加氢^[10-11];山梨糖醇(或甘露醇)主要通过纤维素的水解和加氢制备^[11]。上述系列糖醇都富含羟基,可进一步选择性脱除羟基或将羟基官能化以制备高附加值

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: fsxiao@zju.edu.cn

Received February 21, 2023; published March 28, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22202176) and the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2021M702802).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受国家自然科学基金(No. 22202176)和中国博士后科学基金(No. 2021M702802)资助。

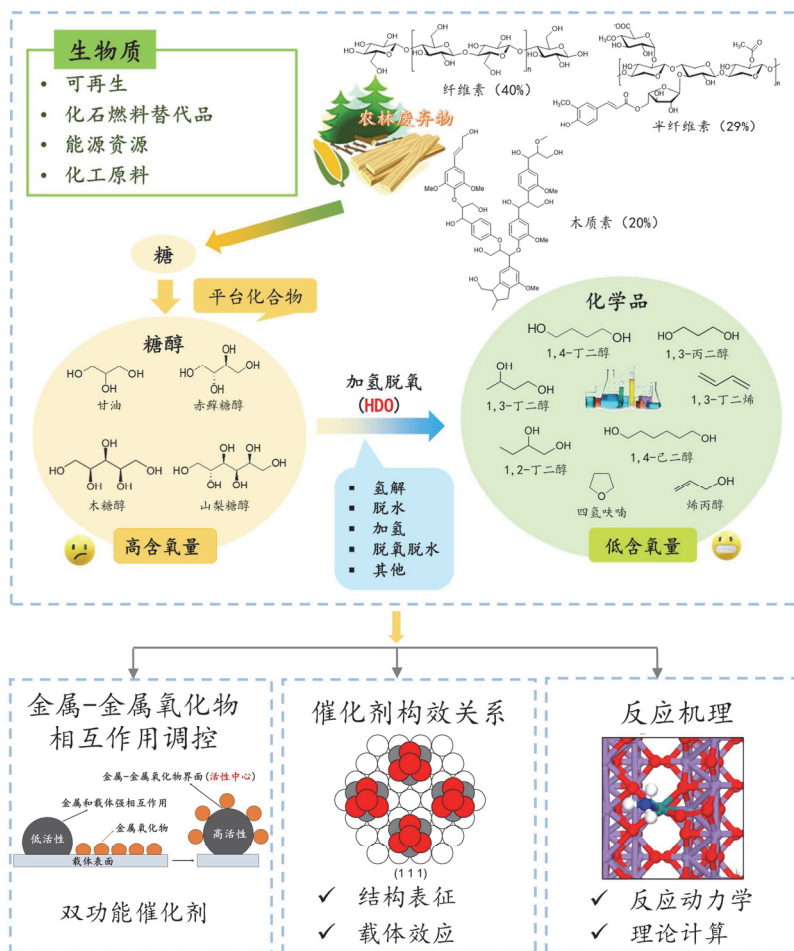
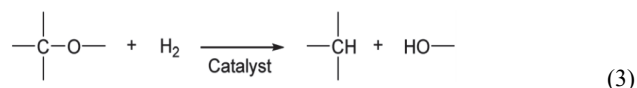
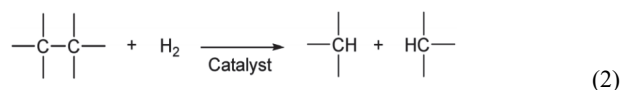
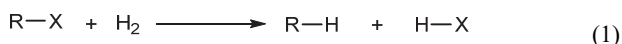


图1 生物质基多元醇的来源、转化及加氢脱氧中的催化过程示意图

Figure 1 Schematic diagram of the source, transformation, and catalytic process in hydrodeoxygenation of biomass-derived polyols

精细化学品, 如图1所示。相比均相催化体系或生物转化路径, 多相催化在上述过程中更具优势。

氢解是加氢脱氧反应中一类包含C—C或C—杂原子单键断裂的反应(Eq. 1, X为OH, OR, NH₂或其他官能团)^[12]。糖醇的催化氢解主要包括C—C键(Eq. 2), C—O键(Eq. 3), 或同时涉及C—C键和C—O键的断裂。选择性氢解能够制备一元醇和二元醇等化工原料, 而完全脱除C₅和C₆糖醇的羟基并保留C—C键则可以产生戊烷和己烷的液相产品^[13]; C₅和C₆糖醇同时断裂C—C键和C—O键则可以得到乙二醇和丙二醇的混合物^[14-16]。其它的糖醇加氢脱氧路线还包括脱氧脱水(DODH), 例如, Tomishige等^[17]报道的ReO_x-Au/CeO₂催化剂能选择性催化甘油和赤藓醇得到烯丙醇和1,3-丁二烯, Dumesic等^[18]报道利用Pt/Al₂O₃催化剂进行糖醇重整制氢。



相比C—C键, 糖醇的C—O键氢解能产生更高附加值的产物, 但选择性断裂C—O键非常困难, 通常需要具有两种活性位点的双功能催化剂来实现^[19], 它们可以是担载的单金属(金属和载体具有不同的作用)或双金属催化剂(载体不直接参与反应)。例如, NaX分子筛负载的Ni催化剂, 在甘油转化中, 分子筛是脱水活性中心, 而Ni是活化氢气的位点^[20]。双金属催化剂通常是过渡金属氧化物修饰的贵金属纳米颗粒, 需要在载体上形成稳定的金属-金属氧化物界面结构^[21]。

相比于单金属催化剂, 双金属催化剂由于性能优异, 是近十年的研究热点, 但仍然存在着巨大挑战: (1)亲氧助剂, 如WO_x和ReO_x, 容易在反应中流失, 导致催化剂失活; (2)金属和金属氧化物的相互作用难以精准调控, 导致氢气活化或底物的吸附无法高效协同, 影响反应性能; (3)载体对金属-金属氧化物间的相互作用的削弱, 导致催化剂的性能难以优化。因此, 通过合理

的结构设计, 开发具备高选择性、高活性和高稳定性的双功能催化剂是研究糖醇氢解过程的关键. 此外, 糖醇氢解中反应机理仍然需要深入理解.

双功能催化剂界面的稳定是提升氢解催化性能的有效策略, 同时还能延长催化剂的寿命. 甘油是生物质基糖醇中结构最简单的化合物, 常常用作模型化合物探究 C—O 键的断裂机理. 当前, 对其选择性氢解转化已有较多的综述文章发表^[7-8,22-27], 而针对 C₃~C₆ 糖醇中 C—O 键氢解的催化剂结构调控以及 C₄~C₆ 糖醇选择性断裂 C—O 键的系统报道较少. 综述了近年来通过催化剂设计提高双功能催化剂氢解性能的研究进展. 首先, 简要概述了 C₃~C₆ 糖醇 C—O 键氢解转化中的催化剂性能; 然后, 通过金属-金属氧化物的相互作用、催化剂的构效关系和糖醇 C—O 键断裂机理等方面进行归纳; 最后, 对设计高效的氢解催化材料进行展望.

2 C₃~C₆ 糖醇 C—O 键的氢解

2.1 甘油的氢解

甘油的选择性氢解主要产生 1,2-丙二醇^[28]和 1,3-丙二醇^[29], 而二元醇的过度氢解会产生丙醇或丙烷等低附加值的产物. 1,2-丙二醇主要用作聚酯单体、防冻剂、食品/化妆品添加剂等, 可以通过对甘油端羟基的选择性断裂, 进行高选择性合成^[22,30]. 目前研究最为广泛的是 Cu 基催化剂, 例如在 473 K, 氢气压力 5 MPa 下,

CuB/SiO₂ 上 1,2-丙二醇的收率高达 98%^[31]. 1,3-丙二醇作为制备聚酯(PTT)的单体, 是甘油转化中最为关键的目标产物. 根据文献报道, Pt-WO_x 和 Ir-ReO_x 催化剂是目前催化甘油氢解制 1,3-丙二醇最高效的两种催化剂. 为了更直观地对比两种催化剂的性能, 本综述引入了基于贵金属(Pt 或 Ir)和过渡金属(W 或 Re)的 1,3-丙二醇的时空收率($P_{1,3-PrD}$). 表 1 汇总了典型的 Pt-WO_x 催化剂在水相甘油氢解中的反应条件和性能. 从表中可以看出, Pt-WO_x 催化体系的反应温度多数在 413~453 K, 氢气压力在 1~8 MPa. 目前, Pt/WO_x/AlOOH 催化剂上的 1,3-丙二醇的收率最高, 可以达到 66%^[32]. Zhao 等^[33]研究发现, Pt 在 WO_x 修饰的 Ta₂O₅ 上可以达到原子级别的分散, 其 $P_{1,3-PrD}$ 高达 30.8 g_{gPt}⁻¹·h⁻¹, 是当前 Pt-WO_x 催化体系的最高水平. 他们把催化剂的优异性能归结于 WO_x 稳定的 Pt^{δ+} 物种促进了氢气解离, 并进一步加速了催化剂上原位 Brønsted 酸性位的形成. WO_x 虽然价格低廉, 但在水相中甘油氢解反应后容易流失, 造成催化剂的稳定性下降. 最近的研究表明, 通过 WO_x 负载量的优化, 可以减少 Pt-WO_x 催化剂上的 WO_x 流失, 这表明 Pt-WO_x 催化剂上 WO_x 物种不同的结构或电子状态对催化性能产生了较大的影响^[33-35]. 另外, Tomishige 等^[36]还发现 Ir-ReO_x/SiO₂ 在甘油氢解中具有高活性. 随后, 他们通过添加助剂^[37-38]、金属负载量优化^[34]、载体优化^[39]等方式, 将 Ir-ReO_x 催化剂的性能逐步提升. 表 2 列出了

表 1 甘油氢解制 1,3-丙二醇反应中的 Pt-WO_x 催化剂性能

Table 1 Catalytic performances of the Pt-WO_x based-catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-PrD

Catalyst	T/K	$p(\text{H}_2)/\text{MPa}$	1,3-PrD yield/%	$P_{1,3-PrD}/(\text{g}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ or $P_{1,3-PrD}/(\text{g}\cdot\text{g}_{\text{W}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	Ref.
Pt-LiSiW/ZrO ₂	453	5.0	23	0.2 (0.012)	[44]
Pt/WO _x /Al ₂ O ₃	493	4.5	28	0.6 (0.68)	[45]
Pt/WO _x /Al ₂ O ₃	493	4.5	39	1 (1.1)	[46]
Pt/WO ₃ /TiO ₂ /SiO ₂	453	5.5	14	1 (0.51)	[47]
Pt/Ti ₈₀ W ₂₀	453	5.5	15	1 (0.10)	[48]
Pt/WO _x /SiO ₂ -ZrO ₂	453	5.0	28	1 (0.17)	[49]
Pt-WO ₃ /SBA-15	483	0.1	36	2 (0.51)	[50]
Pt/W-SBA-15	423	4.0	61	2 (13)	[51]
Pt/WO _x /AlOOH	453	5.0	66	2 (0.45)	[32]
Pt/WO ₃ /ZrO ₂	403	4.0	32	2 (0.61)	[52]
Pt/WO _x /Al ₂ O ₃	453	5.0	28	3 (1.4)	[53]
Pt/meso-WO _x	433	1.0	14	1 (0.020)	[54]
	413	1.0	22	0.7 (0.015)	
Pt-WO _x /SiO ₂	453	8.0	—	3.3 (7.0)	[35]
	413	8.0	57	4.8 (20)	
Pt-WO _x /SiO ₂	413	8.0	—	6.2 (26)	[34]
	413	8.0	—	6.2 (26)	
Pt/ZrW ₃₈ Mn ₃	453	8.0	26	4 (0.21)	[55]
Pt-WO _x /t-ZrO ₂	413	8.0	49	5.1 (1.3)	[56]
Pt ^{δ+} WO _x /T-Ta ₂ O ₅	433	5.0	40	30.8 (42)	[33]

表2 甘油氢解制 1,3-丙二醇反应中的 Ir-ReO_x 催化剂性能Table 2 Catalytic performances of Ir-ReO_x based-catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-PrD

Catalyst	<i>T</i> /K	<i>p</i> (H ₂)/MPa	1,3-PrD yield/%	<i>P</i> _{1,3-PrD} /(g·g _{Ir} ⁻¹ ·h ⁻¹) or <i>P</i> _{1,3-PrD} /(g·g _{Re} ⁻¹ ·h ⁻¹)	Ref.
Ir-Re/KIT-6 (Ir-Re alloy)	393	8.0	22	7 (7)	[57]
Ir-ReO _x /SiO ₂ +H ₂ SO ₄	393	8.0	38	18 (22)	[37]
Ir-ReO _x /SiO ₂	393	8.0	32	22 (67)	[40]
Ir-ReO _x /Rutile	393	8.0	36	94 (323)	[39]

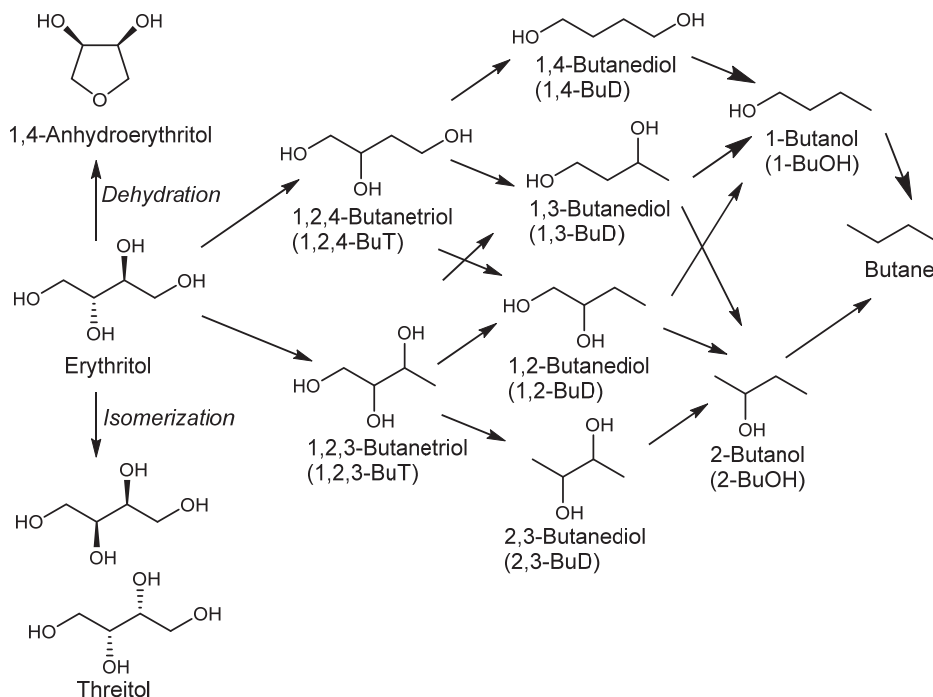
不同 Ir-ReO_x 催化剂的反应性能. 可以看出, Ir-ReO_x 催化剂的反应温度(393 K)明显低于 Pt-WO_x 催化体系, 但是氢气压力较高(8 MPa); 在高转化率情况下, 1,3-丙二醇在 Ir-ReO_x 催化剂上更容易过度氢解成丙醇, 目标产物的收率只有约 35%, 明显低于 Pt-WO_x 催化剂. 相比于 Pt-WO_x 催化剂, Re 的价格高昂, 并在催化剂焙烧时会有部分的 Re 损失, 限制了其应用^[39-40]. 此外, MO_x (M=Re, Mo 和 W)修饰的 Rh-MO_x/SiO₂ 双功能催化剂在甘油氢解中则得到较多的 1,2-丙二醇^[41]. 除了上述的贵金属催化剂外, 也有研究采用非贵金属催化剂来实现甘油到 1,3-丙二醇的转化. 例如 Zhu 等^[42]制备的 Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ 催化剂, 在较低 H₂ 压力下(0.54 MPa, 210 °C), 甘油的转化率在 83%时可以得到 32%选择性的 1,3-丙二醇. Cai 等^[43]利用杂多酸修饰的 Co-Al 催化剂 (HSiW/Co-Al), 在 503 K, 3.5 MPa, 76%甘油转化率下, 该催化剂上 1,3-丙二醇的选择性为 18%. 总体而言, 非贵金属催化剂上 1,3-丙二醇的选择性还有待提高.

2.2 赤藓醇的氢解

赤藓醇虽然和甘油结构相似, 但以赤藓醇为起始原

料, 很难得到丁二醇, 这是因为赤藓醇分子内脱水成环^[58]或异构化反应^[59]会产生副产物(图 2). 另外, 1,2-丁二醇、1,3-丁二醇具有高反应性, 生成的二醇会被进一步氢解成为丁醇^[60]. 因此, 有关赤藓醇直接高选择性氢解转化为 1,2-丁二醇、1,3-丁二醇具有挑战性.

Nakagawa 等^[60]利用 Ir-ReO_x/SiO₂ 催化剂, 在 373 K, 8 MPa, 74%赤藓醇转化率的条件下, 获得 33%的 1,4-丁二醇和 12%的 1,3-丁二醇收率. 进一步, 该课题组优化条件, 提升了该催化剂的活性^[61]. Pinel 等^[62]研究发现, Rh-ReO_x/ZrO₂ 催化剂也可以催化赤藓醇的氢解, 得到 1,4-, 2,3-和 1,2-丁二醇的混合物(二醇总收率约 35%). 为了提高丁二醇的选择性, 考虑以 1,4-脱水赤藓糖醇代替赤藓醇作为起始原料(1,4-脱水赤藓糖醇可以通过赤藓醇简单脱水而大量获得). Tomishige 等采用两步法实现高选择性地将 1,4-脱水赤藓糖醇转化 1,3-丁二醇(图 3). 首先, 利用 Pd-WO_x/ZrO₂ 催化剂将 1,4-脱水赤藓糖醇加氢脱氧得到 3-羟基四氢呋喃^[63], 随后在 24%转化率下得到 81%选择性的 1,3-丁二醇^[64]. 由于两种催化剂在反应温度、溶剂选择方面的差异使得该过程难以整合. 因此,

图2 赤藓醇氢解的反应路径示意图^[61]Figure 2 Schematic diagram of erythritol hydrogenolysis^[61]

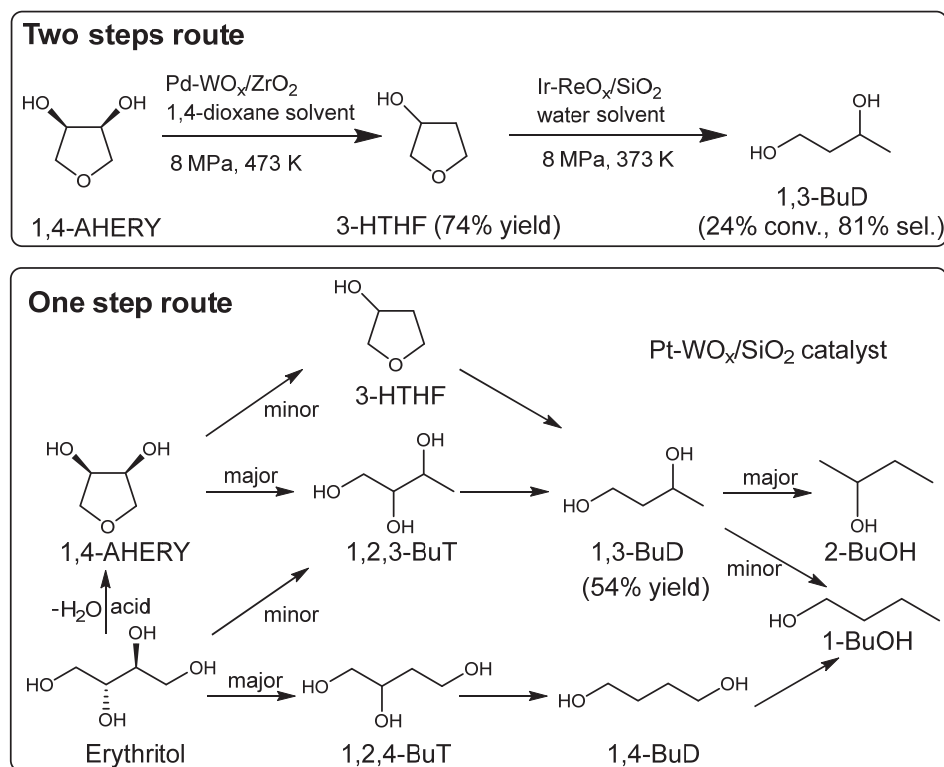


图3 1,4-脱水赤藓糖醇两步法和一步法制1,3-丁二醇的反应示意图^[65]

Figure 3 Schematic diagram of one and two steps for the conversion of 1,4-anhydroerythritol transformation into 1,3-butanediol^[65]

该课题组采用 $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂能够一步法, 在 8 MPa、413 K 下, 以水作溶剂, 催化 1,4-脱水赤藓糖醇氢解高收率得到 1,3-丁二醇(54%)^[65]。该过程的反应路径为开环得到 1,2,3-丁三醇, 然后脱除其 2 号位羟基得到目标产物。值得注意的是, 在相同的反应条件下, 赤藓醇也可以高选择性地生成 1,4-丁二醇(51%收率)^[66]。此外, MO_x ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ 和 Re) 修饰的 $\text{Rh-MO}_x/\text{SiO}_2$ 双功能催化剂能够将 1,4-脱水赤藓糖醇转化为 2-丁醇, 其中 $\text{Rh-MoO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂上 2-丁醇的收率高达 51%^[67]。最新的研究表明, 赤藓醇能够在 $\text{Ir-FeO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂上较高选择性地脱除端羟基, 转化为 2,3-丁二醇(30%收率)^[68]。

2.3 木糖醇、山梨糖醇的氢解

木糖醇和山梨糖醇多用于生物炼制。以 Ru 基、 Cu 基作为催化剂时, 反应物会同时包含 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 键的断裂, 得到的主产物是乙二醇、1,2-丙二醇和甘油(70%~80%的总收率)^[14-16,69-75]。先前的研究表明, Ir-ReO_x 和 Pt-WO_x 催化剂在甘油转化中表现出很弱的 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂能力(烷烃产物很少), 因此这类催化剂也被用作木糖醇和山梨糖醇的氢解(图4)。人们还发现, 将 $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂用于山梨糖醇的转化中, 以 H_2SO_4 作助剂, 在水溶剂中添加长链烷烃, 可以将己醇产物从水相提取到油相, 得到的己醇收率可达 69%^[76]。但是同样的体系用于木糖醇的转化, 却很难得到高收率的戊

醇, 产物主要为戊烷(74%收率)^[13]。这说明木糖醇的端羟基反应性比山梨糖醇要高。此外, Huber 等^[77]采用 $\text{Pt-ReO}_x/\text{Zr-P}$ 催化剂用于山梨糖醇的加氢脱氧, 己醇的收率相对较低(低于 20%)。

$\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂是催化木糖醇、山梨糖醇制 C_5 和 C_6 一元醇的另一类高效催化剂。研究表明, 单一负载的 WO_x/SiO_2 由于具有酸性位点, 会将木糖醇分子内脱水; Pt 的加入则会使木糖醇的主要反应为氢解路径, 如图5所示^[66]。在 453 K 和 7 MPa 条件下, 戊醇的收率可达 59% [1-戊醇(30%), 2-戊醇(9%), 3-戊醇(20%)]。在相似的反应条件下, 山梨糖醇则会转化为己醇[1-己醇(12%), 2-己醇(12%), 3-己醇(36%)]。但该催化剂在重复使用后会逐渐失活, 这可能和低聚物形成的积碳有关^[66]。相比赤藓醇, 木糖醇和山梨糖醇氢解产生的 C_5 和 C_6 二元醇或三元醇会进一步反应, 因此如何高选择性地形成 C_5 和 C_6 的二元醇, 还面临着挑战。

3 金属-金属氧化物催化材料的调控

糖醇氢解过程中, 双功能催化剂上金属-金属氧化物的相互作用强弱以及金属氧化物的电子状态、空间结构和配位环境很大程度决定了该催化剂的性能。由于双功能催化剂多为负载型的双组分催化剂, 相比单一组分的负载型催化剂, 如何调控金属、金属氧化物和载体三者间的相互作用关系会更复杂。目前的研究主要从金属

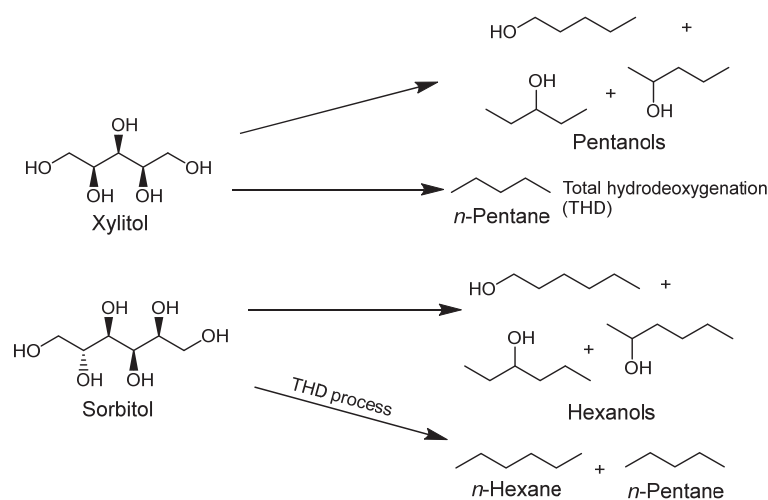


图4 文献中木糖醇和山梨糖醇的转化路径示意图^[66,76]

Figure 4 Schematic diagram of xylitol and sorbitol transformation route in literature^[66,76]

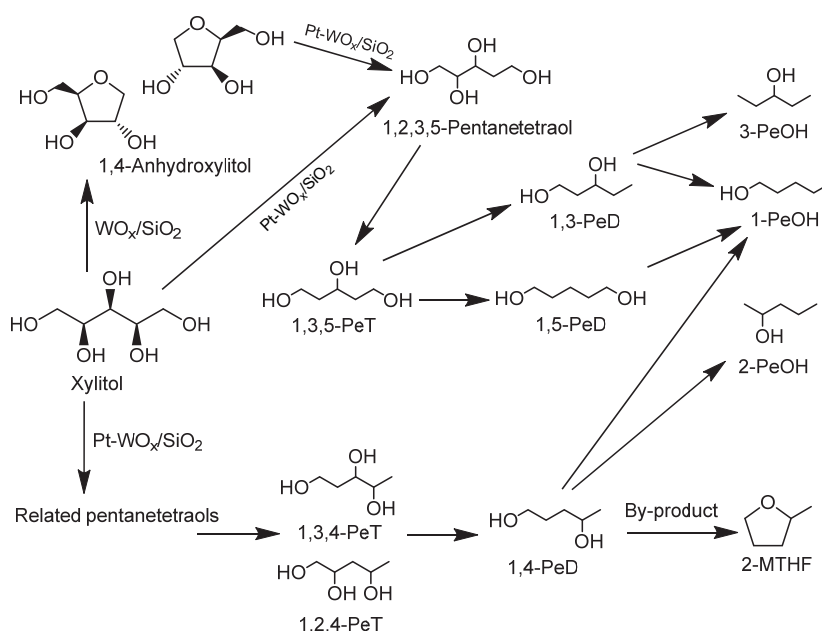


图5 木糖醇在 Pt-WO_x/SiO₂ 催化剂上转化为戊醇的路径示意图^[66]

Figure 5 Schematic diagram of xylitol conversion over Pt-WO_x/SiO₂ catalyst^[66]

负载量、金属氧化物负载量和载体筛选和催化剂前处理等方面去优化,从而实现催化剂在糖醇转化中活性和稳定性的提升.另一方面,糖醇的氢解机理仍然存在争议,当今的表征技术还无法明确反应的中间体,主要依靠非原位表征结合理论计算给出可能的反应路径.在本节中,将对催化剂的结构设计和优化进行讨论,并从金属-金属氧化物的相互作用、催化剂的构效关系和糖醇 C—O 键断裂的机理等方面,讨论催化剂结构的调控策略对糖醇氢解性能的影响.

3.1 金属-金属氧化物的相互作用

为了调控双金属催化剂上金属-金属氧化物的相互作用,首先需要对载体有所认识.对于负载型催化剂,

载体的作用主要为分散与稳定金属纳米粒子^[78]、调控电子性质^[79-82]、包裹金属纳米粒子^[83-87]和直接参与反应^[88].金属-载体的强相互作用(SMSI)早在 1978 年由 Tauster 等^[83]报道.他们发现, TiO₂ 负载的贵金属催化剂在低温还原可以吸附 H₂ 和 CO,但是高温还原后却失去了对 H₂ 和 CO 的吸附能力.对于双组分催化剂, Ito 等^[89-92]在 1988 年研究了如何增强惰性载体 SiO₂ 上 Rh 和金属氧化物的相互作用; Tomishige 等^[21]在 2017 年进一步归纳总结,提出了金属-金属氧化物强相互作用(SMOI).这里的强相互作用有两个重要特征,一是金属氧化物需部分覆盖在金属纳米粒子的表面,导致 CO/H₂ 吸附量比单一的金属纳米粒子少;二是金属和金属氧化物之间会形成化学键,可以通过 X 射线吸收精细结构

(XAFS)能谱解析得到验证^[93-94]。目前双功能氢解催化剂上的金属-金属氧化物强相互作用既可以发生在惰性载体 SiO_2 上,也可以在可还原性载体,如 TiO_2 、 CeO_2 等。此外,氧化物载体的不同晶相也会影响金属-金属氧化物的相互作用。 SiO_2 载体上构筑金属-金属氧化物强相互作用的综述已有发表,主要围绕贵金属(Pt、Ir、Rh 和 Ru)和过渡金属(ReO_x 、 MoO_x 、 WO_x 和 VO_x)等进行了详细总结^[21],因此在本综述中不再进行讨论。本节中主要总结了近年来在 TiO_2 、 CeO_2 和 ZrO_2 等载体上构筑的金属-金属氧化物的强相互作用的代表性工作。

Liu 等^[68]发现,金红石型氧化钛(rutile)上负载的 Ir 催化剂(Ir/rutile),在经过 FeO_x 的修饰后,在多元醇脱除端羟基的反应中展示了良好的性能。结合 CO 吸附和 XAFS 结果分析,他们认为,氢解的活性位点是 Ir-Fe 合金和 Ir- FeO_x 的界面,并提出了可能的催化剂模型。Fe 既有覆盖在 Ir 纳米颗粒的表面+2~+3 价态的 FeO_x (与 Ir 粒子形成强相互作用),也有和 Ir 形成合金的 Fe^0 物种(图 6)。不同方法制备的催化剂稳定性也有差异。Ir/rutile 还原后再浸渍上 Fe 的催化剂($\text{Ir}_{\text{c-r}}\text{-FeO}_x/\text{rutile}$)可以重复利用,但分步浸渍的 Ir- $\text{FeO}_x/\text{rutile}$ 催化剂会逐渐失活,这可能是还原处理增强了金红石载体和 Ir 粒子之间相互作用,使得催化剂的结构更稳定。

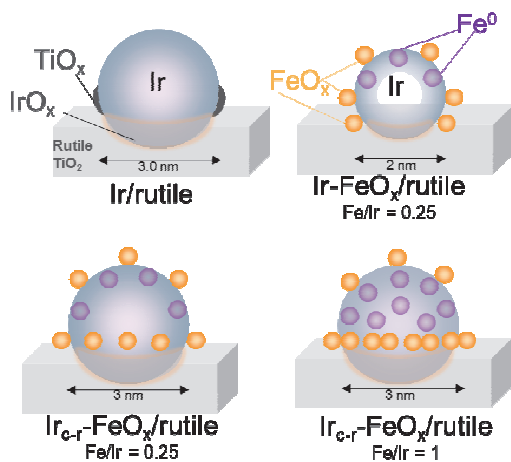


图 6 反应中 Ir/rutile、Ir- $\text{FeO}_x/\text{rutile}$ 和 $\text{Ir}_{\text{c-r}}\text{-FeO}_x/\text{rutile}$ 催化剂的结构模型^[68]

Figure 6 Model structures of Ir/rutile, Ir- $\text{FeO}_x/\text{rutile}$, and $\text{Ir}_{\text{c-r}}\text{-FeO}_x/\text{rutile}$ during the reaction^[68]

贵金属单原子催化剂在生物质衍生物转化中往往会展现独特的催化性能^[95]。但是,糖醇的 C—O 键氢解通常需要提供金属-金属氧化物的界面活性位,而贵金属原子级别的分散会使得界面的构筑更加困难,因此这类催化剂的报道还较少。Li 等在研究邻甲氧基苯酚(生物油模型化合物)加氢脱氧中,报道了一种 Pt 单原子修饰的 Fe 团簇单原子合金催化剂(Fe: 3% (w), Pt/Fe 物质的量比 1/200~1/20)^[96]。通过系列表征,尤其是对 Pt 和 Fe 的配位环境和价态的系统研究,并结合密度泛函理论(DFT)计算,提出载体上活性基本结构单元是 Pt_1Fe_4 的

单原子合金团簇。Pt 起到促进 FeO_x 物种还原的作用, CeO_2 上配位不饱和的 Fe 物种是反应的活性中心。但是,这种单原子合金催化剂非常不稳定。Zhao 等^[33]采用逐步浸渍法,先在 $T\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 上形成“ WO_x 岛屿”,随后将 Pt 的前驱体溶液进一步浸渍,催化剂经焙烧后,得到原子级别分散的 $\text{Pt}^{\delta+}/\text{WO}_x/T\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 催化剂[Pt: 0.51% (w), W: 0.68% (w)]。这种催化剂在甘油氢解中的性能明显高于其它 Pt- WO_x 催化剂,并且能够循环使用,明显地提高了催化剂的稳定性。此外, Wang 等^[54]则直接在介孔 WO_x 上锚定了单原子级别的 Pt,这种催化剂上的 Pt 和 WO_x 存在强相互作用,能够快速将氢气解离,从而促进甘油氢解。

金属氧化物载体的晶型也会影响金属-金属氧化物的相互作用,从而导致催化剂不同的氢解性能。Fan 等^[56]发现,四方氧化锆($t\text{-ZrO}_2$)比单斜氧化锆($m\text{-ZrO}_2$)负载的 Pt- WO_x 催化剂,在甘油氢解中的 $P_{1,3\text{-PD}}$ 要高出 5 倍。两种催化剂上的 Pt 粒子都高度分散在载体表面(0.6~0.7 nm)。通过 X 射线光电子能谱(XPS)、Raman 和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)等表征并没发现两种催化剂上 Pt 和 W 的电子和结构状态的差异。进一步的吡啶红外实验说明, Pt- $\text{WO}_x/t\text{-ZrO}_2$ 上的 Brønsted 酸性位点更多,这和 $t\text{-ZrO}_2$ 上催化剂的高活性密切相关。但是,该工作缺乏对催化剂结构的微观表征。借助 XAFS 能谱分析可以区分出两种晶型 ZrO_2 上 Pt- WO_x 的相互作用强弱,例如 $m\text{-ZrO}_2$ 上的 WO_x 物种可能分散在载体表面,并没有和 Pt 相互作用,导致催化活性低。Liu 等^[39]在优化 Ir- ReO_x 催化剂时发现,锐钛矿型氧化钛(anatase)作载体时,催化剂几乎没有活性;而 Ir- $\text{ReO}_x/\text{rutile}$ 则是目前催化甘油氢解制 1,3-丙二醇最高效的催化剂。透射电子显微镜(TEM)结果表明, Ir- $\text{ReO}_x/\text{anatase}$ 上的粒径在 5 nm 左右,要明显大于 Ir- $\text{ReO}_x/\text{rutile}$ (≈ 2 nm)。他们认为, Ir- $\text{ReO}_x/\text{anatase}$ 催化剂几乎没有氢解的活性可能是 ReO_x 物种没有和 Ir 纳米粒子形成 Ir- ReO_x 的活性界面。

3.2 催化剂的构效关系

构效关系的研究是多相催化材料研究的热点,不同结构的催化材料会对催化活性和产物选择性产生很大的影响^[97]。在制备催化剂过程中,金属负载量的优化虽然是一项基础工作,但确能调控催化剂的结构及改变反应的路径。例如, Li 等^[98]发现 Ir/ CeO_2 催化剂上,不同 Ir 负载量会导致 CO_2 加氢产物根本性的改变。低负载量时, Ir 和 CeO_2 之间有强相互作用($\text{Ir}^{\delta+}$),产物主要是 CO;提高 Ir 的负载量, Ir 粒子主要为 Ir^0 ,产物主要是 CH_4 。对于氢解的双功能催化剂,负载量的优化对能否形成稳定的金属-金属氧化物界面十分关键。另一方面,借助载体的性质,也能对界面活性位的稳定起到作用。因此,本节主要从贵金属负载量、金属氧化物负载量、载体性质三个方面对双功能催化剂的结构调控和氢解反应性能之间的关系进行总结。

Ir-ReO_x/SiO₂ 催化剂虽然早在 2010 年就已报道, 但是稳定 Ir-ReO_x 界面的方法则在近几年才被发现. Liu 等^[40]在进一步优化催化剂上 Ir 负载量后发现, 甘油氢解的活性和 Ir 的负载量呈火山型曲线, 在 Ir 负载量 20% (w) 时催化活性达到最大, 是 4% (w)-Ir 催化剂的两倍. 同时, 这种催化剂不需要添加 H₂SO₄ 助剂也能够循环使用. 动力学研究表明, 催化剂上 C—O 键的断裂机理并未发生改变, 因此活性的提升主要来源于活性位点 (Ir-ReO_x 界面) 数量的增加. 进一步通过 XAFS 的拟合分析发现, 高 Ir 负载量催化剂的 ReO_x 价态要更低和 Re-Re (或 -Ir) 的配位数更大. 基于动力学数据和表征结果, 他们认为, 提高 Ir 的负载量, 给 ReO_x 物种提供了更多与 Ir 纳米粒子配位的环境. 因此, 即使将 Re 的负载量降低到原来的 1/3, 高负载量催化剂上依然有更多的 Ir-ReO_x 活性位, 这从 TEM 图中也得到了验证 (图 7). 但是, 这种高负载量催化剂在制备过程中, 有 2/3 的 Re 物种在焙烧过程中会损失, 增加了催化剂的成本.

金属氧化物负载量对金属-金属氧化物界面的调控主要在 Pt-WO_x 体系中体现. Zhou 等^[35]在 SiO₂ 上优化 WO_x 负载量时发现, 催化剂在甘油氢解中的活性和 W 负载量呈火山型曲线, W 的负载量在 1.9% (w), 催化剂的活性最高. 通过 XPS 表征结合 DFT 计算发现, 催化剂上 Brønsted 酸性位的强度是影响 Pt-WO_x/SiO₂ 性能的决

定性因素, 而催化剂的酸性同时受 WO_x 价态和聚合状态的影响 (图 8). 结合催化剂的性能和表征结果, 他们提出了中等聚合态、高价态的 WO_x 物种会和 Pt 纳米粒子产生强相互作用, 从而大幅提高了基于 W 的 P_{1,3}-PrD. 虽然多数的研究都将 Pt-WO_x 催化剂的性能和 Brønsted 酸性强度进行关联^[32,45-46,51,54,56,99-101], 但是目前仍然缺乏直接的证据进一步阐明两者之间的关系.

随后, Tomishige 课题组^[34]在优化 Pt-WO_x/SiO₂ 催化剂时, 也发现催化剂的氢解活性和 W 负载量存在火山型关系, 当 W 负载量在 ≈1% (w) 时达到最大. 此外, 他们进一步发现催化剂在不同预处理条件下, 活性也有明显差异, 其中未还原的催化活性 > 液相还原 > 气相还原. 通过 TEM、XAFS、XPS 和 NH₃-程序升温脱附 (TPD) 等系统表征, 他们发现, W 在低负载量时, 会和 Pt 形成合金相, 且氢解会优先脱除甘油的 1 号位羟基; 随着负载量的提高, WO_x 会和 Pt 粒子形成相互作用, 部分覆盖在 Pt 粒子表面, 此时氢解会脱除甘油的 2 号位羟基; 进一步提高 W 负载量, 催化剂的活性会急剧下降, 主要是由于高覆盖率的 WO_x 影响了 Pt 粒子活化氢气的能力 (图 9a). 不同预处理方式对催化剂结构也影响较大, 未预处理的催化剂在反应过程中 WO_x 物种会自发迁移到 Pt 粒子表面, 并优先聚集在 Pt 粒子和 SiO₂ 载体界面; 而液相

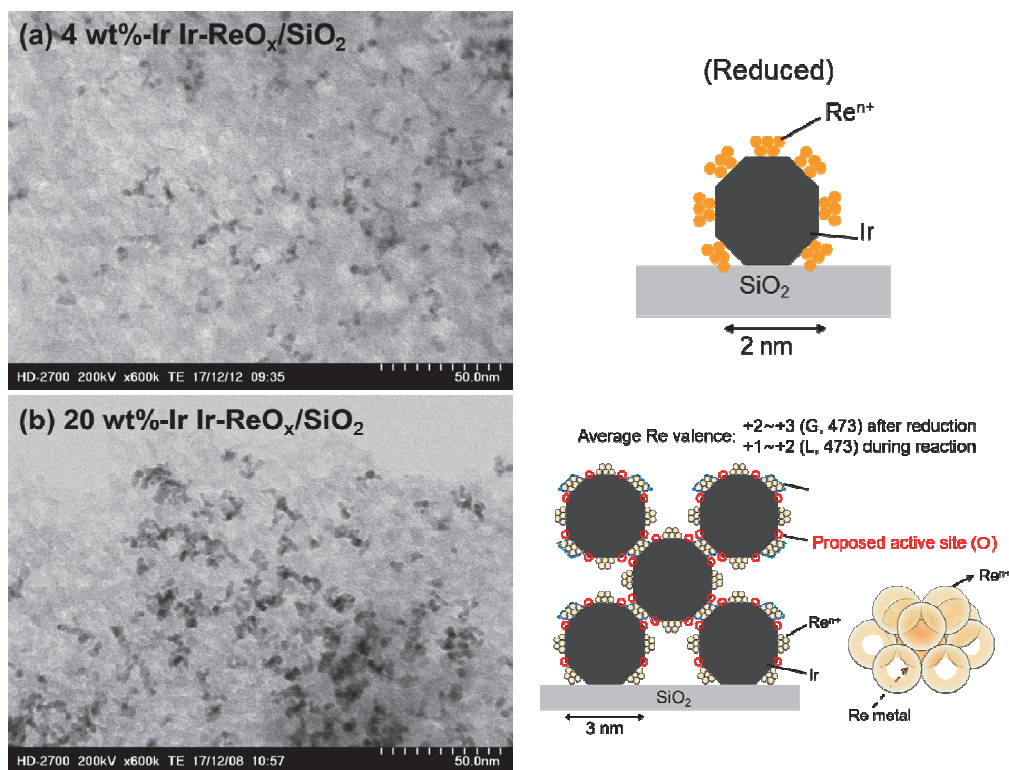


图 7 4% (w)-Ir Ir-ReO_x/SiO₂ (Re/Ir=0.83) (a)^[94]和 20% (w)-Ir Ir-ReO_x/SiO₂ (Re/Ir=0.34) (b) 的电镜图和催化剂模型结构^[40]
Figure 7 TEM image and model structure of (a) 4% (w)-Ir Ir-ReO_x/SiO₂ (Re/Ir=0.83)^[94] and (b) 20% (w)-Ir Ir-ReO_x/SiO₂ (Re/Ir=0.34)^[40]

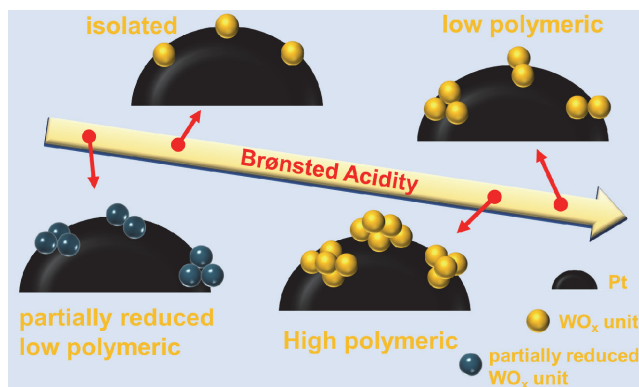


图8 Pt-WO_x/SiO₂ 催化剂上 Brønsted 酸性位强度和 WO_x 负载量的关系^[35]

Figure 8 The relationship between Brønsted acidity and WO_x amount on Pt-WO_x/SiO₂ catalyst^[35]

还原后, 部分 WO_x 物种分散在载体表面, 没有和 Pt 粒子形成强相互作用, 导致活性的下降; 气相还原后的催化

剂, WO_x 物种更多地分散在表面, 使得催化剂活性进一步下降(图 9b). 值得注意的是, 预处理不会影响 WO_x 的价态和催化剂的表面酸性强度.

对于 Ir-ReO_x 催化剂, 由于 IrO₂ 和 rutile TiO₂ 都是金红石型结构^[102-103], Ir 易高度分散在载体表面, 并且 rutile 的比表面积较 SiO₂ 要低很多, 因此会有更大的概率形成密堆积的 Ir-ReO_x 界面. Liu 等^[39]利用载体的性质, 将 Ir-ReO_x 负载在 rutile 上, 在甘油氢解反应中活性得到大幅提升. 催化剂的结构解析和计算结果表明, rutile 上当 Ir 的负载量由 2% (w) 提高至 4% (w), 单个 Ir 纳米粒子占据的载体表面积从 16.2 下降至 9.6 nm², 这说明会有更多的 ReO_x 团簇与相邻的 Ir 粒子间接接触而形成更多的 Ir-ReO_x 界面(图 10a~10d). 这种结构可以将 Re 的使用量减少至原来的 1/4, 成功降低了催化剂的成本. 随后他们还将催化剂上甘油的氢解活性和 Ir 负载量、Re/Ir 物质的量比做了进一步关联. 结果表明, 随着 Ir 负载量的提高, 催化剂活性在负载量 6% (w) 最高, 随后 Ir 粒子

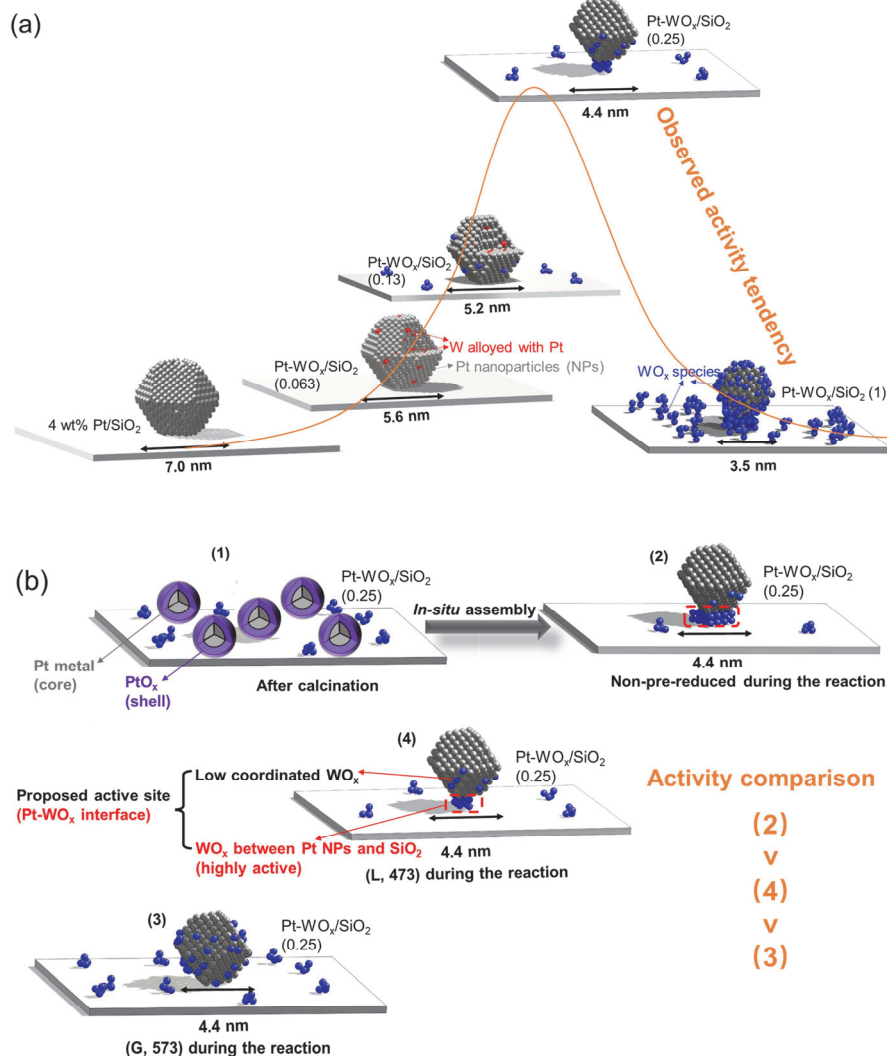


图9 不同 W 负载量的 Pt-WO_x/SiO₂ [4% (w) Pt] 催化剂结构(a)和不同预处理的 Pt-WO_x/SiO₂ [4% (w) Pt, W/Pt=0.25] 催化剂的结构(b)^[34]

Figure 9 Structures of Pt-WO_x/SiO₂ catalysts [4% (w) Pt] tuned by W amount (a), and Pt-WO_x/SiO₂ [4% (w) Pt, W/Pt=0.25] catalyst after different pretreatments during the reaction (b)^[34]

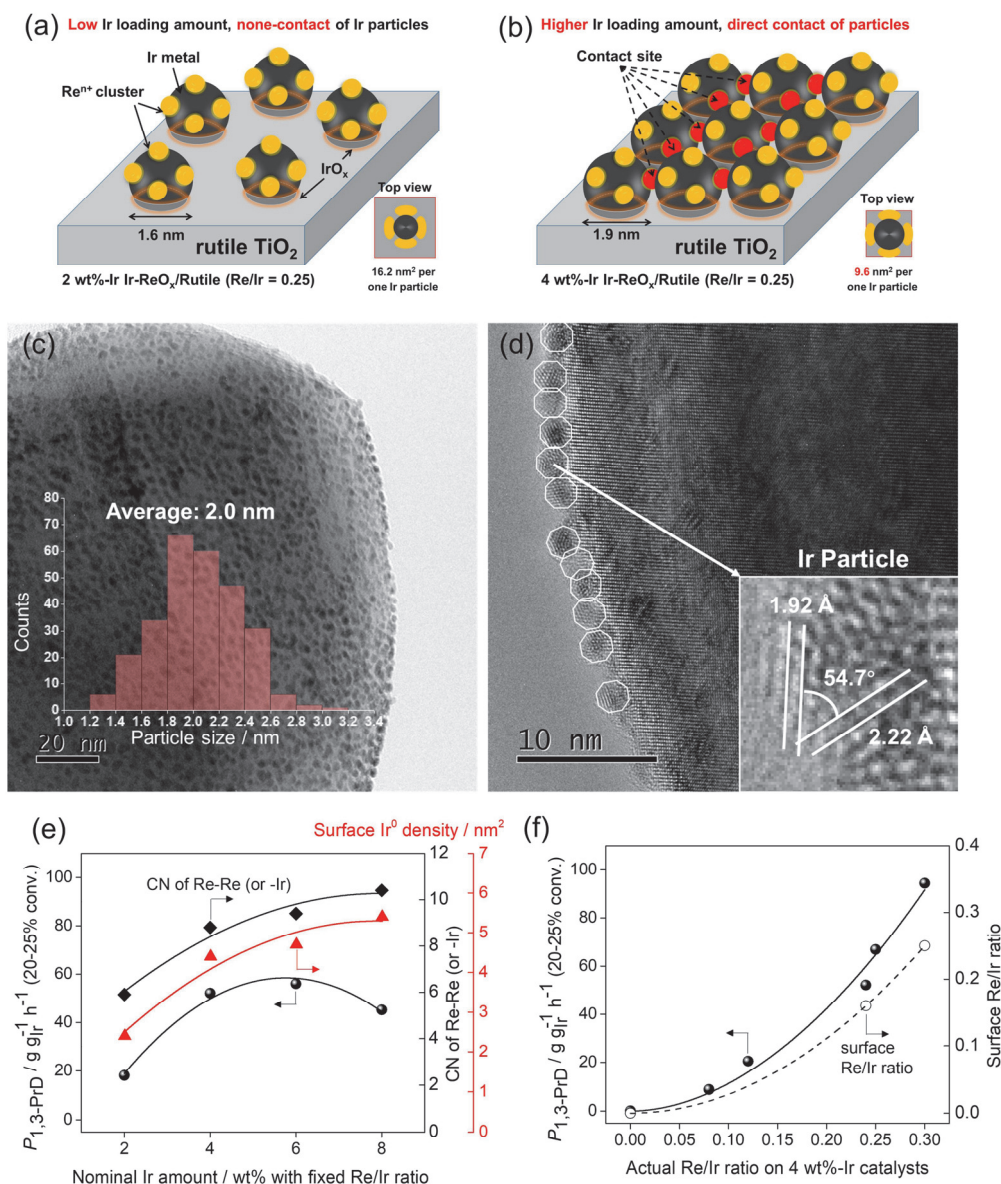


图10 2% (w)-Ir Ir-ReO_x/rutile (a)和4% (w)-Ir Ir-ReO_x/rutile的催化剂结构(b), 4% (w)-Ir Ir-ReO_x/rutile的TEM图(c)和高分辨率的透射电镜(HRTEM)图(d), $P_{1,3\text{-PrD}}$ 和Ir负载量的关系(e), $P_{1,3\text{-PrD}}$ 和Re/Ir物质的量比的关系(f)^[39,61]

Figure 10 Structures of (a) 2% (w)-Ir Ir-ReO_x/rutile and (b) 4% (w)-Ir Ir-ReO_x/rutile, (c) TEM image of 4% (w)-Ir Ir-ReO_x/rutile and (d) high resolution transmission electron microscope (HRTEM) image of 4% (w)-Ir Ir-ReO_x/rutile, (e) relationship between $P_{1,3\text{-PrD}}$ and Ir amount, and (f) relationship between $P_{1,3\text{-PrD}}$ and Re/Ir molar ratio^[39,61]

会逐渐团聚, 活性有所下降; 而在相同 Ir 负载量下, Re/Ir 越高, 催化活性越高(图 10e~10f). 虽然该类催化剂活性很高, 但是在高转化率下, 1,3-丙二醇还是会被过度氢解; 此外, 催化剂制备中 ReO_x 升华的问题还有待解决.

3.3 糖醇 C—O 键断裂的机理

对糖醇 C—O 键断裂机理的深入理解首先应选择合适的反应体系. $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 糖醇氢解中会产生许多副产物, 不利于机理研究; 甘油是结构最简单的多元醇, 充分研究 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇的形成机理, 有利于理解催化剂上选择性断裂糖醇中 1 号位羟基和 2 号位羟基的行

为. 甘油 1 号位羟基断裂制取 1,2-丙二醇的机理研究已有相关的综述发表^[22], 本节主要围绕双功能催化剂上脱除 2 号位羟基的机理展开. 尽管目前的机理讨论仍然存在争议, 研究糖醇选择性 C—O 断裂的方式主要通过动力学分析和理论计算, 并结合表征技术进行. 本节选取了其中代表性的 Ir-ReO_x、Rh-ReO_x 和 Pt-WO_x 双功能催化剂, 对多元醇 2 号位羟基的选择性断裂进行了介绍, 主要可分为以下三种机理.

(1) C—O 键直接断裂. Tomiohige 等^[37,39-40]认为 Ir-ReO_x 催化剂上 H_2 的反应级数(1 级)说明 H_2 在 Ir 粒子表面为异裂, 而甘油的反应级数(0 级)表明催化剂表面的活性位点基本都被底物分子覆盖. 直接氢解的机理包

含甘油的端羟基通过解离, 吸附在 ReO_x 团簇的表面, 同时 H_2 在 Ir 粒子表面解离成 H^+ 和 H^- , H^- 作为反应的活性物种进攻 2 号位羟基形成 6 元环过渡态(决速步骤, 图 11). 此外, 他们认为 $\text{Rh-ReO}_x/\text{SiO}_2$ 催化多元醇中 2 号位羟基 C—O 键的断裂也遵循同样的机理^[104]. 该机理主要从动力学和底物拓展出发, 对于催化剂上 ReO_x 团簇的酸性缺乏考虑, 因此很少用于解释具有较强 Brønsted 酸性位的 Pt-WO_x 催化剂的选择性氢解.

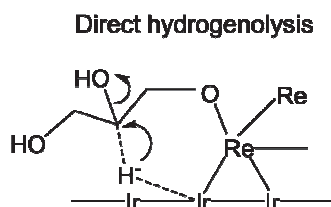


图 11 Ir- ReO_x 催化剂上甘油的直接氢解机理^[37]

Figure 11 Direct hydrogenolysis mechanism for glycerol over Ir- ReO_x catalyst^[37]

在此研究基础上, Mushrif 等^[105]考虑了 Ir- $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的酸性, 结合 DFT 计算, 对甘油直接氢解的机理做了进一步补充. 计算结果表明, 甘油通过端羟基的吸附在 ReO_x 团簇表面是能量最低的(图 12a), 而 Ir- ReO_x 催化剂上 ReO_x 物种的 Brønsted 酸性(Re-OH-Re)能促进

甘油 2 号位羟基通过质子化-脱水机理, 选择性断裂(图 12b). 该机理的能量(123.3 kJ/mol)比羟基直接脱除的能量(165.2 kJ/mol)要低很多. 但是, 该机理无法解释 Ir- ReO_x 催化剂在乙二醇异丙基醚氢解中, 产物中乙醇和异丙醇接近 1:1, 且没有丙烷和乙二醇的生成^[37]. 还有一种可能的解释是, 这类结构醚的加氢脱氧和甘油不是同一种机理.

(2) 碳氧鎓离子机理. Dumesic 等^[106]通过一系列的多元醇的氢解实验, 并结合 DFT 计算, 提出在 $\text{Rh-ReO}_x/\text{C}$ 催化剂上, 甘油 2 号位羟基通过酸性位点进行脱水, 形成碳氧鎓离子的中间体而实现选择性脱除. 该中间体形成于端羟基碳上的氢物种协同转移, 同时催化剂的酸性位点对 2 号位羟基进行脱水. 随后在贵金属表面解离的活性氢物种对碳氧鎓离子中间体进行加氢, 生成目标产物, 该机理的决速步骤是酸中心催化 C—O 键断裂. 由于 WO_x 和 ReO_x 都具有较强的酸性, 相同的机理也能用于解释 Pt-WO_x 催化剂对 1,2-二元醇中 2 号位羟基的选择性脱除(图 13)^[107].

(3) 烯醇中间体机理. 目前文献中关于 Pt-WO_x 催化剂催化甘油氢解至 1,3-丙二醇机理的主流观点是酸催化的 E1 机理(图 14)^[32,45-46,51,54,56,99,107]. 该机理主要是催化剂的酸性位对甘油 2 号位羟基活化脱除形成碳正离子.

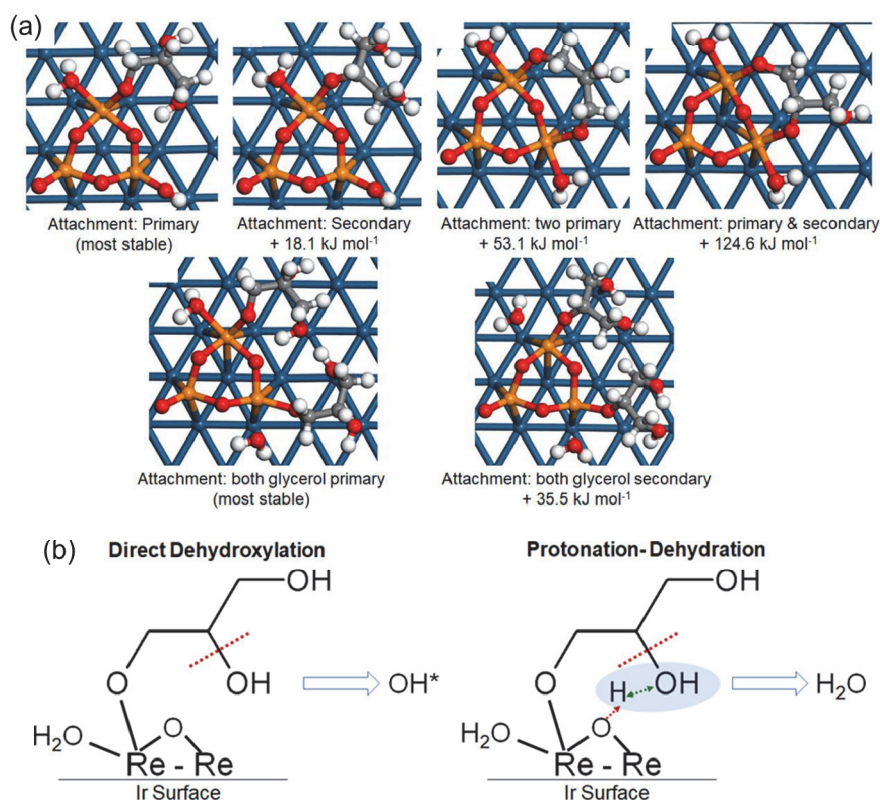


图 12 甘油在 $\text{Re}_3\text{O}_6\text{H}_2$ 团簇的 ReO_x 物种上不同的吸附模式(a)和 Ir- ReO_x 催化剂上的甘油氢解机理(b)^[105]

Figure 12 (a) Different modes of attachment of glycerol on Re species of the $\text{Re}_3\text{O}_6\text{H}_2$ cluster and (b) mechanism for glycerol hydrogenolysis on the Ir- ReO_x catalyst^[105]

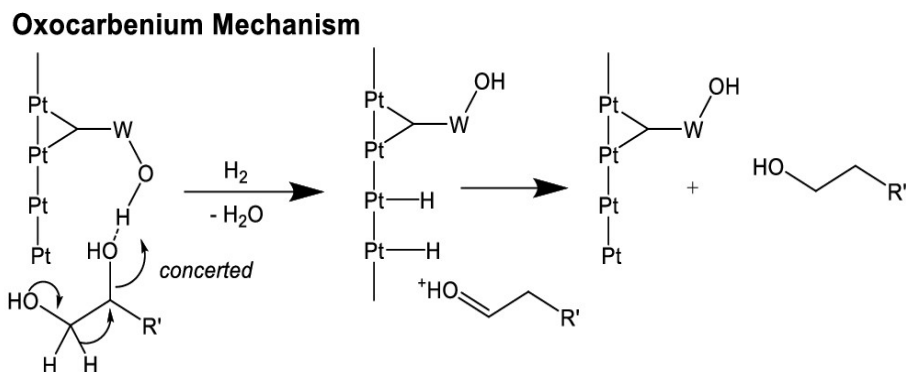


图 13 Pt-WO_x 催化剂上 1,2-二元醇脱除 2 号位羟基的碳氧鎓离子机理^[107]

Figure 13 Oxocarbenium mechanism for 1,2-diols hydrodeoxygenation over Pt-WO_x catalyst^[107]

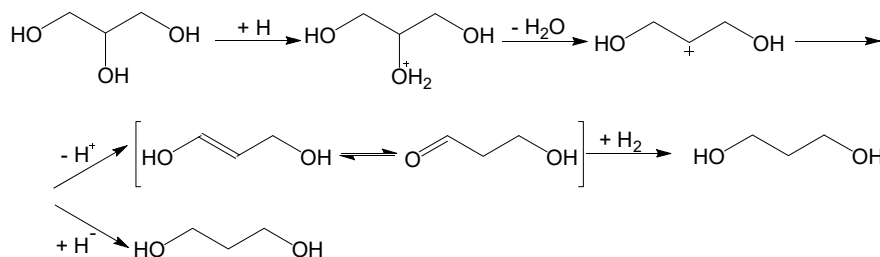


图 14 Pt-WO_x 催化剂上甘油氢解至 1,3-丙二醇的烯醇中间体机理

Figure 14 Enol mechanism for glycerol hydrogenolysis to 1,3-PrD over Pt-WO_x catalysts

随后碳正离子进一步稳定, 形成烯醇(或互变异构的羰基化合物), 通过加氢得到产物; 或者 H₂ 异裂形成的 H⁻ 进攻碳正离子得到 1,3-丙二醇。然而该机理缺乏动力学等直接证据, Allgeier 等^[107]最近通过同位素标记和动力学做了进一步研究。他们利用 Pt-WO_x/TiO₂ 催化剂, 考察了 1,2-丙二醇氢解中的动力学同位素效应(KIE), 并结合底物拓展和氘代实验, 比较充分地证明了 Pt-WO_x/TiO₂ 催化剂上 2 号位羟基的脱除遵循烯醇中间体机理。此外, Liu 等^[65]在将 Pt-WO_x/SiO₂ 用于 1,3-丁二醇氢解时发现, 产物中 2-丁醇/1-丁醇的比例约为 4:1, 而上述的碳氧鎓离子机理和烯醇中间体机理都无法解释实验结果, 因此多元醇上羟基位置的改变也会使氢解的反应机理发生变化。

需要指出的是, 目前关于糖醇氢解的机理研究依然不够充分。反应机理不仅和催化剂密切相关, 还和具体的反应条件和底物的选择有关。因此在未来的研究中, 需要进一步从动力学、底物拓展和理论计算等方面进行深入研究。另外, 对于糖醇氢解这类缺乏原位表征和可能存在溶剂效应的反应, 氘代实验能够为机理的阐明提供更直接的证据^[107], 有必要在后续的研究中充分应用。

4 总结与展望

从生物质资源衍生而来的糖醇出发, 定向实现向精细化学品的转化符合当前减碳的目标, 也为实现碳中和提供了新路径。本文综述了近年来双功能催化剂从早期设计到性能提升的进展。首先, 介绍了 C₃~C₆ 糖醇的选

择性氢解制备不同醇类的反应路径, 并将典型的催化剂进行了对比和评述。然后, 对金属-金属氧化物的相互作用、催化剂的构效关系和糖醇 C—O 键断裂的机理等方面进行了介绍。从增强金属-金属氧化物相互作用的角度出发, 讨论了负载量、载体和催化剂预处理对调控二者之间关系的重要影响, 并总结了双功能催化剂的构效关系和反应机理。虽然糖醇的定向转化技术伴随着催化剂的创新有了明显的突破, 但目前仍然面临一些亟待解决的问题和挑战。

(1) 目标醇的选择性有待提高。以甘油氢解制备 1,3-丙二醇为例, 目前的催化体系很难进一步将 1,3-丙二醇的选择性突破至 80% 以上, 这会增加潜在工业应用上的分离、纯化成本。而 C₄~C₆ 糖醇氢解的过程更为复杂, 目标产物的过度氢解难以得到有效抑制, 会进一步降低选择性。因此, 在未来的研究中要考虑如何将产生的高附加值醇从催化剂表面及时脱附, 并进一步将产物从反应体系中及时移除, 从而达到抑制过度反应的目标, 这对催化剂和反应器的设计都提出了新的要求。

(2) 催化剂的制备方法需要创新。当前氢解催化剂主要依靠传统的浸渍法进行制备, 需要贵金属(Pt、Ir 和 Rh 等)活化氢气, 成本较为高昂。而廉价的过渡金属, 如 Cu、Ni 和 Fe 等都无法在氢解反应中有满意的性能, 这可能与传统浸渍法无法构筑有效的金属-金属氧化物界面有关。为了克服这一困难, 可以借鉴核壳材料合成方法, 利用不同金属团簇的氧化还原能力差异, 选择性地将活性金属团簇还原为金属纳米粒子并实现金属氧

化物在粒子表面的有效覆盖,从而最大程度地构筑金属-金属氧化物界面,提高催化剂活性.此外,原子层沉积技术的快速发展,已经可以实现对负载型催化剂上金属纳米粒子的表面修饰,这为金属-金属氧化物的氢解催化剂制备提供了一种新的思路.

(3)催化剂的稳定性须进一步提升.糖醇的氢解反应主要在水相中进行,而 ReO_x 、 WO_x 和 MoO_x 等金属氧化物容易在反应中析出,破坏催化剂的稳定性,影响其潜在的工业应用.对于此类变价金属,通过合理的实验设计可以将过渡金属掺杂进入分子筛中,达到抑制金属流失的目标.此外,还可以通过特定的方法,形成分子筛封装的纳米粒子抗烧结结构,一方面能够延长催化剂的寿命,另一方面由于分子筛特殊的孔道结构,可能在产物选择性调控方面也会有独特的性质.

(4)糖醇氢解的反应机理不够深入.目前的表征结果多为非原位表征,催化剂表面的金属和金属氧化物的价态、配位环境等可能在反应过程中发生变化,使得无法准确研究催化剂的构效关系.未来需要借助原位光谱技术,例如原位 X 射线光电子能谱、原位同步辐射等手段来深入理解反应过程中的催化剂活性位点演变及其催化作用机制.另外,借助理论计算可以模拟氢解反应的过渡态、中间体和反应路径.结合原位表征技术和理论计算,能更深入理解反应机理.总之,催化材料的创新是实现糖醇高效转化的基本和关键,因此还需要研究人员的深入研究,以期早日实现糖醇定向转化在化工生产中的应用.

作者简介



刘露杰,男,博士.2021年毕业于 Tohoku University 获工学博士学位,导师为 Keiichi Tomishige 教授,主要研究生物质平台化合物多元醇的加氢脱氧研究.同年,加入浙江大学肖丰收教授课题组,开展有关分子筛类加氢催化剂稳定性和构效关系的博士后工作研究.



张建,男,北京化工大学副教授.2017年毕业于浙江大学,获理学博士学位,导师为肖丰收教授.2019年入职北京化工大

学软物质科学与工程高精尖创新中心.主要从事沸石基催化材料的合成、表征与催化生物质转化性能等方面的研究.



王亮,男,分别于2008和2013年从吉林大学获得理学学士和理学博士学位,导师为肖丰收教授.随后加入浙江大学从事博士后研究工作.2018年10月,在浙江大学化学与生物工程学院任“百人计划”研究员.主要研究多孔催化材料及其在碳资源转化与精细化学品合成方面的应用.



肖丰收,男,浙江大学求是特聘教授.于1983和1986年在吉林大学化学系分别获得学士和硕士学位.1986~1990年间,作为中日联合培养博士生,分别在吉林大学、大连化学物理研究所、日本北海道大学学习,1990获吉林大学博士学位,并于1993~1994年间在美国加州大学戴维斯分校进行博士后研究.他的研究工作主要从事沸石分子筛和纳米孔材料的合成、表征与催化性能等方面的研究.

References

- [1] Botkin, D. B.; Saxe, H.; Araujo, M. B.; Betts, R.; Bradshaw, R. H.; Cedhagen, T.; Chesson, P.; Dawson, T. P.; Etterson, J. R.; Faith, D. P. *Bioscience* **2007**, 57, 227.
- [2] Trenberth, K. E.; Dai, A.; Van Der Schrier, G.; Jones, P. D.; Barichivich, J.; Briffa, K. R.; Sheffield, J. *Nat. Clim. Chang.* **2014**, 4, 17.
- [3] Galdos, M.; Cavalett, O.; Seabra, J. E.; Nogueira, L. A. H.; Bonomi, A. *Appl. Energy* **2013**, 104, 576.
- [4] Duan, L.; Cao, L.; Bala, G.; Caldeira, K. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2020**, 125, e2019JD031883.
- [5] McGlade, C.; Ekins, P. *Nature* **2015**, 517, 187.
- [6] Tian, Z.; Da, W.; Wang, L.; Yang, Y.; Wei, M. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 1322 (in Chinese). (田钊炜, 达伟民, 王雷, 杨宇森, 卫敏, 化学学报, **2022**, 80, 1322.)
- [7] Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4434.
- [8] Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S.; Ueda, W. *Appl. Catal. B* **2016**, 193, 75.
- [9] Nakagawa, Y.; Kasumi, T.; Ogihara, J.; Tamura, M.; Arai, T.; Tomishige, K. *ACS Omega* **2020**, 5, 2520.
- [10] Zhang, L.; Qiu, J.; Tang, X.; Sun, Y.; Zeng, X.; Lin, L. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 2467.
- [11] Zada, B.; Chen, M.; Chen, C.; Yan, L.; Xu, Q.; Li, W.; Guo, Q.; Fu, Y. *Sci. Chin. Chem.* **2017**, 60, 853.
- [12] Ruppert, A. M.; Weinberg, K.; Palkovits, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 2564.
- [13] Liu, S. B.; Okuyama, Y.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Imai, A.; Tomishige, K. *Green Chem.* **2016**, 18, 165.
- [14] Jin, X.; Shen, J.; Yan, W.; Zhao, M.; Thapa, P. S.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. V. *ACS Catal.* **2015**, 5, 6545.
- [15] Liu, H.; Huang, Z.; Kang, H.; Li, X.; Xia, C.; Chen, J.; Liu, H. *Appl.*

- Catal. B* **2018**, 220, 251.
- [16] Sun, J.; Liu, H. *Green Chem.* **2011**, 13, 135.
- [17] Tazawa, S.; Ota, N.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Okumura, K.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2016**, 6, 6393.
- [18] Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. *Nature* **2002**, 418, 964.
- [19] Robinson, A. M.; Hensley, J. E.; Medlin, J. W. *ACS Catal.* **2016**, 6, 5026.
- [20] Zhao, J.; Yu, W.; Chen, C.; Miao, H.; Ma, H.; Xu, J. *Catal. Lett.* **2010**, 134, 184.
- [21] Tomishige, K.; Nakagawa, Y.; Tamura, M. *Green Chem.* **2017**, 19, 2876.
- [22] Zhao, H.; Zheng, L.; Li, X.; Chen, P.; Hou, Z. *Catal. Today* **2020**, 355, 84.
- [23] Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. *Res. Chem. Intermed.* **2018**, 44, 3879.
- [24] Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 6688.
- [25] Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 179.
- [26] Zhou, C.; Beltramini, J.; Fan, Y.; Lu, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527.
- [27] Zhang, D.; Zhang, Q.; Zhou, Z.; Li, Z.; Meng, K.; Fang, T.; You, Z.; Zhang, G.; Yin, B.; Shen, J.; Yang, C.; Yan, W.; Jin, X. *ChemCatChem* **2022**, 14, e202101316.
- [28] Guo, X.; Yin, A.; Guo, X.; Guo, X.; Dai, W.; Fan, K. *Chin. J. Chem.* **2011**, 29, 1563.
- [29] Lei, N.; Miao, Z.; Liu, F.; Wang, H.; Pan, X.; Wang, A.; Zhang, T. *Chin. J. Catal.* **2020**, 41, 1261.
- [30] Gilkey, M. J.; Xu, B. *ACS Catal.* **2016**, 6, 1420.
- [31] Zhu, S.; Gao, X.; Zhu, Y.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Li, Y. *J. Catal.* **2013**, 303, 70.
- [32] Arundhati, R.; Mizugaki, T.; Mitsudome, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *ChemSusChem* **2013**, 6, 1345.
- [33] Zhao, B.; Liang, Y.; Liu, L.; He, Q.; Dong, J. *Green Chem.* **2020**, 22, 8254.
- [34] Liu, L.; Asano, T.; Nakagawa, Y.; Gu, M.; Li, C.; Tamura, M.; Tomishige, K. *Appl. Catal. B* **2021**, 292, 120164.
- [35] Zhou, W.; Li, Y.; Wang, X. F.; Yao, D. W.; Wang, Y.; Huang, S. Y.; Li, W.; Zhao, Y. J.; Wang, S. P.; Ma, X. B. *J. Catal.* **2020**, 388, 154.
- [36] Nakagawa, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Tomishige, K. *J. Catal.* **2010**, 272, 191.
- [37] Amada, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Appl. Catal. B* **2011**, 105, 117.
- [38] Nakagawa, Y.; Ning, X. H.; Amada, Y.; Tomishige, K. *Appl. Catal. A* **2012**, 433, 128.
- [39] Liu, L.; Asano, T.; Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Okumura, K.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2019**, 9, 10913.
- [40] Liu, L.; Kawakami, S.; Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. *Appl. Catal. B* **2019**, 256, 117775.
- [41] Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Appl. Catal. B* **2010**, 94, 318.
- [42] Huang, L.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Ding, G.; Li, Y. *Catal. Lett.* **2009**, 131, 312.
- [43] Cai, F.; Song, X.; Wu, Y.; Zhang, J.; Xiao, G. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 110.
- [44] Zhu, S.; Gao, X.; Zhu, Y.; Zhu, Y.; Xiang, X.; Hu, C.; Li, Y. *Appl. Catal. B* **2013**, 140-141, 60.
- [45] García-Fernández, S.; Gandarias, I.; Requies, J.; Güemez, M. B.; Bennici, S.; Auroux, A.; Arias, P. L. *J. Catal.* **2015**, 323, 65.
- [46] García-Fernández, S.; Gandarias, I.; Requies, J.; Soulimani, F.; Arias, P. L.; Weckhuysen, B. M. *Appl. Catal. B* **2017**, 204, 260.
- [47] Gong, L.; Lu, Y.; Ding, Y.; Lin, R.; Li, J.; Dong, W.; Wang, T.; Chen, W. *Appl. Catal. A* **2010**, 390, 119.
- [48] Zhang, Y.; Zhao, X.; Wang, Y.; Zhou, L.; Zhang, J.; Wang, J.; Wang, A.; Zhang, T. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 3724.
- [49] Zhu, S.; Gao, X.; Zhu, Y.; Cui, J.; Zheng, H.; Li, Y. *Appl. Catal. B* **2014**, 158, 391.
- [50] Priya, S. S.; Kumar, V. P.; Kantam, M. L.; Bhargava, S. K.; Srikanth, A.; Chary, K. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 9104.
- [51] Fan, Y.; Cheng, S.; Wang, H.; Ye, D.; Xie, S.; Pei, Y.; Hu, H.; Hua, W.; Li, Z. H.; Qiao, M.; Zong, B. *Green Chem.* **2017**, 19, 2174.
- [52] Qin, L.; Song, M.; Chen, C. *Green Chem.* **2010**, 12, 1466.
- [53] Lei, N.; Zhao, X.; Hou, B.; Yang, M.; Zhou, M.; Liu, F.; Wang, A.; Zhang, T. *ChemCatChem* **2019**, 11, 3903.
- [54] Wang, J.; Zhao, X.; Lei, N.; Li, L.; Zhang, L.; Xu, S.; Miao, S.; Pan, X.; Wang, A.; Zhang, T. *ChemSusChem* **2016**, 9, 784.
- [55] Zhou, W.; Luo, J.; Wang, Y.; Liu, J.; Zhao, Y.; Wang, S.; Ma, X. *Appl. Catal. B* **2019**, 242, 410.
- [56] Fan, Y.; Cheng, S.; Wang, H.; Tian, J.; Xie, S.; Pei, Y.; Qiao, M.; Zong, B. *Appl. Catal. B* **2017**, 217, 331.
- [57] Deng, C.; Duan, X.; Zhou, J.; Zhou, X.; Yuan, W.; Scott, S. L. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 1540.
- [58] Takagaki, A. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 791.
- [59] Tajvidi, K.; Hausoul, P. J.; Palkovits, R. *ChemSusChem* **2014**, 7, 1311.
- [60] Amada, Y.; Watanabe, H.; Hirai, Y.; Kajikawa, Y.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *ChemSusChem* **2012**, 5, 1991.
- [61] Gu, M.; Liu, L.; Nakagawa, Y.; Li, C.; Tamura, M.; Shen, Z.; Zhou, X.; Zhang, Y.; Tomishige, K. *ChemSusChem* **2021**, 14, 642.
- [62] Said, A.; Da Silva Perez, D.; Perret, N.; Pinel, C.; Besson, M. *ChemCatChem* **2017**, 9, 2768.
- [63] Amada, Y.; Ota, N.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *ChemSusChem* **2014**, 7, 2185.
- [64] Chen, K.; Mori, K.; Watanabe, H.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *J. Catal.* **2012**, 294, 171.
- [65] Liu, L.; Asano, T.; Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. *Green Chem.* **2020**, 22, 2375.
- [66] Liu, L.; Cao, J.; Nakagawa, Y.; Betchaku, M.; Tamura, M.; Yabushita, M.; Tomishige, K. *Green Chem.* **2021**, 23, 5665.
- [67] Arai, T.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *ChemSusChem* **2016**, 9, 1680.
- [68] Liu, B.; Nakagawa, Y.; Li, C.; Yabushita, M.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2022**, 12, 15431.
- [69] Sun, J.; Liu, H. *Catal. Today* **2014**, 234, 75.
- [70] Soták, T.; Schmidt, T.; Hronec, M. *Appl. Catal. A* **2013**, 459, 26.
- [71] Rivière, M.; Perret, N. m.; Delcroix, D.; Cabiac, A.; Pinel, C.; Besson, M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 4076.
- [72] Zhu, S.; Gao, X.; Zhu, Y.; Li, Y. *Green Chem.* **2016**, 18, 782.
- [73] Zhou, J.; Zhang, M.; Zhao, L.; Li, P.; Zhou, X.; Yuan, W. *Catal. Today* **2009**, 147, S225.
- [74] Leo, I. M.; Granados, M. L.; Fierro, J. L. G.; Mariscal, R. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 614.
- [75] Jia, Y.; Liu, H. *Chin. J. Catal.* **2015**, 36, 1552.
- [76] Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. *Catal. Surv. Asia* **2015**, 19, 249.
- [77] Lee, J.; Ro, I.; Kim, H.; Kim, Y.; Kwon, E.; Huber, G. *Process Saf. Environ. Prot.* **2018**, 115, 2.
- [78] Farmer, J. A.; Campbell, C. T. *Science* **2010**, 329, 933.
- [79] Lykhach, Y.; Kozlov, S. M.; Skala, T.; Tovt, A.; Stetsovych, V.; Tsud, N.; Dvorak, F.; Johaneck, V.; Neitzel, A.; Myslivecek, J.; Fabris, S.; Matolin, V.; Neyman, K. M.; Libuda, J. *Nat. Mater.* **2016**, 15, 284.
- [80] Liu, X. Y.; Liu, M. H.; Luo, Y. C.; Mou, C. Y.; Lin, S. D.; Cheng, H. K.; Chen, J. M.; Lee, J. F.; Lin, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10251.
- [81] Bruix, A.; Rodriguez, J. A.; Ramirez, P. J.; Senanayake, S. D.; Evans, J.; Park, J. B.; Stacchiola, D.; Liu, P.; Hrbek, J.; Illas, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8968.
- [82] He, J. Y.; Burt, S. P.; Ball, M.; Zhao, D. T.; Hermans, I.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. *ACS Catal.* **2018**, 8, 1427.
- [83] Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 170.
- [84] Zhang, X.; Cui, G.; Feng, H.; Chen, L.; Wang, H.; Wang, B.; Zhang, X.; Zheng, L.; Hong, S.; Wei, M. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 1.
- [85] Zhang, J.; Wang, H.; Wang, L.; Ali, S.; Wang, C.; Wang, L.; Meng, X.; Li, B.; Su, D. S.; Xiao, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 2975.
- [86] Wang, H.; Wang, L.; Lin, D.; Feng, X.; Niu, Y.; Zhang, B.; Xiao, F. *Nat. Catal.* **2021**, 4, 418.
- [87] Matsubu, J. C.; Zhang, S. Y.; DeRita, L.; Marinkovic, N. S.; Chen, J. G. G.; Graham, G. W.; Pan, X. Q.; Christopher, P. *Nat. Chem.* **2017**, 9, 120.
- [88] Saavedra, J.; Doan, H. A.; Pursell, C. J.; Grabow, L. C.; Chandler, B. D. *Science* **2014**, 345, 1599.
- [89] Hu, Z.; Nakamura, H.; Kunimori, K.; Asano, H.; Uchijima, T. *J. Catal.* **1988**, 112, 478.
- [90] Ito, S.; Chibana, C.; Nagashima, K.; Kameoka, S.; Tomishige, K.; Kunimori, K. *Appl. Catal. A* **2002**, 236, 113.
- [91] Ito, S.; Ishiguro, S.; Nagashima, K.; Kunimori, K. *Catal. Lett.* **1998**, 55, 197.
- [92] Tomishige, K.; Furikado, I.; Yamagishi, T.; Ito, S.; Kunimori, K. *Catal. Lett.* **2005**, 103, 15.

- [93] Koso, S.; Watanabe, H.; Okumura, K.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3079.
- [94] Amada, Y.; Watanabe, H.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Okumura, K.; Tomishige, K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23503.
- [95] Mondelli, C.; Gözaydın, G.; Yan, N.; Pérez-Ramírez, J. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3764.
- [96] Li, C.; Nakagawa, Y.; Yabushita, M.; Nakayama, A.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12794.
- [97] Wang, C.; Wang, Z.; Mao, S.; Chen, Z.; Wang, Y. *Chin. J. Catal.* **2022**, *43*, 928.
- [98] Li, S.; Xu, Y.; Chen, Y.; Li, W.; Lin, L.; Li, M.; Deng, Y.; Wang, X.; Ge, B.; Yang, C.; Yao, S.; Xie, J.; Li, Y.; Liu, X.; Ma, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 10761.
- [99] Wang, J.; Yang, M.; Wang, A. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 1311.
- [100] Cheng, S.; Zeng, Y.; Pei, Y.; Fan, K.; Qiao, M.; Zong, B. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1054 (in Chinese). (成诗婕, 曾杨, 裴燕, 范康年, 乔明华, 宗保宁, 化学学报, **2019**, *77*, 1054.)
- [101] Zeng, Y.; Jiang, L.; Zhang, X.; Xie, S.; Pei, Y.; Qiao, M.; Li, Z.; Xu, H.; Fan, K.; Zong, B. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 903 (in Chinese). (曾杨, 姜兰, 张晓昕, 谢颂海, 裴燕, 乔明华, 李振华, 徐华龙, 范康年, 宗保宁, 化学学报, **2022**, *80*, 903.)
- [102] Akita, T.; Okumura, M.; Tanaka, K.; Tsubota, S.; Haruta, M. *J. Electron Microsc.* **2003**, *52*, 119.
- [103] Aranda-Perez, N.; Ruiz, M. P.; Echave, J.; Faria, J. *Appl. Catal. A* **2017**, *531*, 106.
- [104] Koso, S.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *J. Catal.* **2011**, *280*, 221.
- [105] Varghese, J. J.; Cao, L.; Robertson, C.; Yang, Y.; Gladden, L. F.; Lapkin, A. A.; Mushrif, S. H. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 485.
- [106] Chia, M.; Pagán-Torres, Y. J.; Hibbitts, D.; Tan, Q.; Pham, H. N.; Datye, A. K.; Neurock, M.; Davis, R. J.; Dumesic, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675.
- [107] Stephens, K. J.; Allgeier, A. M.; Bell, A. L.; Carlson, T. R.; Cheng, Y.; Douglas, J. T.; Howe, L. A.; Menning, C. A.; Neuenswander, S. A.; Sengupta, S. K.; Thapa, P. S.; Ritter, J. C. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12996.

(Lu, Y.)