



移动扫码阅读

杨佩宏, 郭锐超, 陈亮宇, 等. 基于生物质精炼衍生物催化转化研究进展 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(3): 103–112.

YANG Peihong, GUO Ruichao, CHEN Liangyu, et al. Research Progress of Catalytic Conversion Based on Biomass Refining Derivatives [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(3): 103–112.

基于生物质精炼衍生物催化转化研究进展

杨佩宏¹, 郭锐超², 陈亮宇¹, 李 晋¹, 杨 颂^{1,2,*}

(1. 太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原 030024;

2. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 作为碳中性的可再生资源, 生物质因其具有储量丰富、来源广泛、可持续性等优势, 受到众多研究者的青睐。其中, 农作物秸秆作为重要的生物质资源备受关注。秸秆的年产生量巨大, 其传统处理方式直接焚烧或丢弃, 不仅浪费资源, 还造成环境污染。因此, 如何实现秸秆的清洁化和高值化利用成为当前研究的热点。将生物质基平台化合物进行资源化利用, 有助于缓解资源短缺的问题, 具有广阔的应用前景和巨大的市场潜力。将木质纤维素转化成高附加值化学品, 包括 5-羟甲基糠醛(HMF)和苯甲醛(BZH)等, 实现了秸秆的有效利用, 为生物质资源的转化提供了新的途径。HMF 和 BZH 这 2 种重要的平台化合物, 可通过一系列的化学反应, 衍生出多种液体燃料和高附加值化合物, 在能源、化工、医药等领域应用前景广阔。其中, 2,5-二羟甲基四氢呋喃(BHMTFH)作为 HMF 加氢的典型产物, 被广泛用作液体燃料及各类有机反应的绿色溶剂。BHMTFH 不仅具有热值高、污染低等优点, 还可以作为燃料电池的氢源, 为新能源汽车的发展提供新的动力。N-苄亚甲基苄胺(N-BDB)是 BZH 胺化的典型产物, 可以作为 β -内酰胺类抗生素和生物活性化合物的中间体, 为医药行业提供新的原料来源。此外, N-BDB 还可以用于合成其他高附加值的化合物, 如染料、香料等, 进一步拓展了其应用领域。未来, 随着科技的不断进步和政策的不断完善, 生物质资源的应用领域将会更加广泛, 其在能源系统中的重要地位也将进一步得到巩固和提升。

关键词: 生物质; 催化加氢; 5-羟甲基糠醛; 苯甲醛; 碳中和

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)03-0103-10

Research Progress of Catalytic Conversion Based on Biomass Refining Derivatives

YANG Peihong¹, GUO Ruichao², CHEN Liangyu¹, LI Jin¹, YANG Song^{1,2,*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: As a carbon-neutral, renewable resource, biomass has received considerable attention from researchers due to its abundant reserves, diverse sources, and sustainability. Crop straw, as a major biomass resource, has also attracted considerable attention. It is an agricultural byproduct, generated in vast quantities annually. However, traditional straw treatment methods, such as direct burning or

收稿日期: 2024-12-19

修回日期: 2025-01-23

接受日期: 2025-01-25

DOI: 10.20078/j.eep.20250210

基金项目: 山西省自然科学基金青年资助项目(202203021212245); 山西省教学改革创新资助项目(J20240357)

第一作者: 杨佩宏(2003—), 男, 山东蓬莱人, 主要研究方向为生物质转化。E-mail: 3077586103@qq.com

*通讯作者: 杨 颂(1987—), 男, 山东蓬莱人, 副教授, 主要研究方向为生物质资源转化与污染物去除。E-mail: yangsong@tyut.edu.cn

discarding, waste resources and cause environmental pollution. Therefore, the efficient and high-value-added utilization of straw has become a research hotspot. The utilization of platform compounds based on biomass alleviates resource scarcity and offers broad application prospects and significant market potential. Researchers have transformed lignocellulose into high-value-added chemicals, including 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and benzaldehyde (BZH), through various technical means. The production of these chemicals enables the effective utilization of straw and provides new pathways for biomass resource conversion. For example, biomass-derived HMF and BZH, two important platform compounds, can be converted into a variety of liquid fuels and high-value-added chemicals through chemical reactions. These compounds have broad application prospects in energy, the chemical industry, medicine, and other fields. Among them, 2,5-dimethyltetrahydrofuran (DMTHF), a typical product of HMF hydrogenation, is widely used as a liquid fuel and green solvent for various organic reactions due to its unique chemical properties. DMTHF offers advantages such as high calorific value and low pollution, and can also serve as a hydrogen source for fuel cells, powering the development of new energy vehicles. N-benzylidenebenzylamine (N-BDB), a typical product of BZH amination, plays a vital role in drug synthesis. N-BDB serves as an intermediate for β -lactam antibiotics and bioactive compounds, providing a new source of raw materials for the pharmaceutical industry. Furthermore, N-BDB can be used to synthesize other high-value-added compounds, such as dyes and spices, expanding its applications. These chemical production processes also reduce reliance on traditional fossil fuels, facilitating energy structure transformation and environmental protection goals. Therefore, research and utilization of biomass resources have significant impacts on promoting sustainable economic and social development. In the future, continued scientific and technological advancements, coupled with supportive policies, will expand the application of biomass resources and further solidify their crucial role in the energy system.

Keywords: Biomass; Catalytic hydrogenation; 5-hydroxymethylfurfural; Benzaldehyde; Carbon neutrality

0 引 言

能源是促进现代经济稳固发展与社会人民和谐幸福的重要动力之源。根据英国石油公司于 2022 年 6 月公布《BP 世界能源统计年鉴(2022)》^[1]显示,2021 年全球一次能源消费年均增长率为 5.8%,可再生能源产量年均增长率为 15%。国家发展改革委提出,要实施可再生能源发展行动计划,重点推进可再生能源领域的发展,大力推进碳排放减量、能耗降低、清洁能源转型和可再生能源利用等工作。2024 年 7 月,我国正式发布《中国能源发展 2024》,阐述我国对可再生能源发展给予高度重视,大力推进可再生设备建设,稳步实现“双碳”目标的重大决心^[2]。

生物质作为现阶段实现能源可持续发展的重要物质资源,仅次于煤炭、石油和天然气,居于世界能源消费总量第 4 位,具备可再生、可分解、低

污染、低成本等诸多优势,在能源系统中占有重要地位^[3]。我国作为农业大国,生物质能储量丰富,发展潜力巨大。据统计,我国拥有大量的生物质能资源,仅 2023 年我国生物质资源总量约 38.53 亿 t,其中秸秆和林业废弃物合计约 12.15 亿 t^[4]。生物质资源根据来源,主要分为林业资源、农业资源、污废水资源、固体废物资源 4 大类^[5]。其中,农业资源中的农作物秸秆是木质纤维素类物质的重要组成部分。自 21 世纪起,我国农作物秸秆等生物质资源每年可利用量达 9 亿 t 以上,但综合利用率远不足一半。农作物秸秆多被当作农业生产过程中的固体废弃物进行露天焚烧还田,造成严重的空气污染^[6]。目前我国已对农作物秸秆处理作出了相应规范,旨在保证农作物秸秆的安全、有效利用,以及维护环境。对农作物秸秆收集、运输、存储、处理、利用等环节提出技术要求,并明确秸秆处理过程中的安全控制措施。同时规定农

作物秸秆的检测标准,以确保其安全性和有效性,禁止秸秆就地焚烧,要求实现秸秆清洁化、高值化利用,已经成为贯彻绿色发展理念、促进人与自然和谐共生的主流趋势。

目前实现秸秆清洁化和高值化利用的主要方式:(1)生物质能利用:将秸秆进行压缩、粉碎、干燥等处理后,作为生物质燃料,用于发电、供暖等领域。(2)纤维素生产:秸秆中含有丰富的纤维素,可以通过化学或生物法分离纤维素,并将其用于生产纸张、纤维板、木塑复合材料等产品。(3)肥料生产:将秸秆通过厌氧发酵或堆肥等方式制得有机肥料,用于农田种植。(4)生物降解材料生产:利用秸秆的天然纤维素和半纤维素等成分制备生物降解塑料、纤维素膜等产品。(5)生物制氢:利用秸秆进行生物制氢,通过发酵生产 H_2 ,替代化石燃料。(6)生物炭制备:利用秸秆进行生物炭制备,可用于土壤改良、废水处理等领域。(7)热化学转化制备化学品:将秸秆经过化学或生物加工转化为有机酸、醇类、糖类等化学原料,制备化学品。其中,热化学转化技术可以将生物质的化学成分分解并重组成不同的化学物质,可用于制备各种高附加值化学品。该技术涉及多步反应、多个环节,包括干馏、氧化、还原和加氢等步骤,其最终产品可以用于燃料、化工、医药和其他领域。随着科学技术的进步,特别是催化剂的改进,热化学转化技术得到了快速发展并成为一种具有广泛应用前景的技术,且具有较高的环境效益。此外,随着工业燃料乙醇的推广以及“限塑令”下生物质基可降解材料的迅猛发展,生物质基平台化合物的下游产品的市场需求不断扩大,这也为热化学转化技术的发展提供了更多的可能性。同时,全球对环境保护和可持续发展的关注度不断提高,使得热化学转化技术也受到了越来越多的关注。其应用范围已经从生物质燃料扩展到了生物质化学品和高附加值产品。同时,研究者们不断改进热化学转化技术,提高生物质效率和经济性,并探索新的应用领域。在未来的发展中,热化学转化技术不仅可以提高秸秆资源的利用效率,还可以拓宽生物质基平台化合物的应用领域,从而更好地满足市场需求,因此该技术具有重要的研究意义。

生物质能源具有来源广泛、可持续性强等特点。通过对生物质能及其衍生物精炼生物材料的研究开发,可推动我国能源绿色转型发展。5-羟

甲基糠醛(HMF)、苯甲醛(BZH)是重要的平台化合物,同时也是秸秆的重要生物质产物,在生物医药、有机合成、生物燃料等方面也发挥重要作用。通过对这2种物质的研究,可缓解秸秆焚烧造成的环境问题,提高能源利用率。本文综述了生物质精炼衍生物催化转化的研究进展,旨在全面概括生物质精炼衍生物的应用现状,加快推动生物质资源化。

1 生物质衍生物精炼

1.1 生物质组成

木质纤维素是来源丰富、易获取、廉价的非食用生物质原料,广泛存在于植物的根、茎和叶中。如图1所示,木质纤维素由纤维素(38%~50%)、半纤维素(23%~32%)和木质素(15%~30%)组成^[7]。

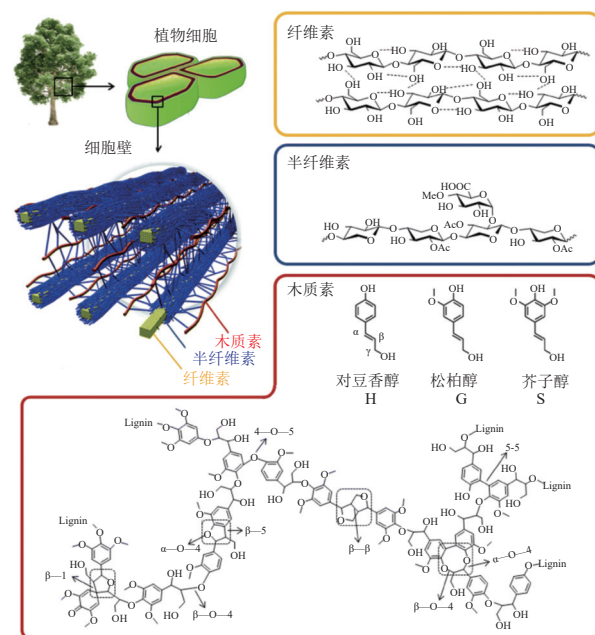


图1 木质纤维素类生物质结构及其三大组分^[7]

Fig. 1 Structure of lignocellulosic biomass and its three major components^[7]

1.1.1 纤维素

纤维素(Cellulose)是一种线性均聚糖,由D-吡喃葡萄糖单元(最多104个)组成,通过 β -1,4糖苷键连接。D-吡喃葡萄糖单元之间具有强烈的单元内和单元间氢键的趋势,与范德瓦尔斯力和疏水力结合,形成有组织的结晶区。在纤维素中,结晶区与不太有序的无定形区共存,导致形成半结晶的大结构。该结构不溶于水,具有较高的抗拉强度。这些特性为植物提供化学稳定性和机械强

度,同时也阻碍了下游向燃料(如生物乙醇)或化学品(如乙酰丙酸、山梨醇)的转化^[8]。

1.1.2 半纤维素

半纤维素不仅具有重要的生物学功能,还可以用于制造各种新材料。这些材料具有优异的性能,在工业上具有广泛的应用前景^[9]。此外,半纤维素还可以作为有机酸、醇、醛、酮和其他有机物的原料,生产大量的高附加值化学品^[10]。木聚糖经两步水解可以生产 HMF 及其衍生物、2,5-二羟甲基四氢呋喃(BHMTFH)等高附加值化学品。

1.1.3 木质素

木质素在纸浆和造纸工业中的应用较为广泛。它可以提高纸张的强度和耐磨性,并且可以改善纸张的湿润性和抗污性。然而,在该工业中只有约 2% 的木质素用于商业用途,其余则作为低价值燃料燃烧。木质素也可以用于生物燃料的生产,如生物柴油、乙醇和乙醛等,以及用于生物基化学品的生产,如生物基塑料、生物基润滑油等。此外,木质素还可以用于制造涂料、油墨、橡胶、塑料等,以及用于制造汽车、船舶、飞机等交通工具的复合材料。现有木质素衍生物的产品市场主要集中于分散剂或黏合剂等低价值产品。由此可见,木质素应用较为广泛,可以改善环境,减少碳排放,提高能源利用率,改善能源结构,促进可持续发展^[11-12]。

高附加值化学品如 HMF、BZH、乙酰丙酸(LA)等,都可以从木质纤维素中获得。此外,木质纤维素还可以经过化学水解或酶水解先转化为葡萄糖,然后利用葡萄糖生产乙醇液体燃料和若干种平台化学品。整体来说,木质纤维素是一种非常有价值的原材料,可以用于生产和转化成更多的高附加值含氧化化学品^[13-16]。

1.2 生物质衍生物转化

生物质转化为高附加值化学品的过程可分为 2 个步骤。首先,通过水解反应将原料转化为可溶性糖分子,随后糖分子经过脱水反应生成生物质基平台分子。这些平台分子可制备出各种高价值化学品。鉴于生物质转化为高附加值化学品的巨大潜力以及产业化的可行性,使用碳基催化剂催化生物质及其衍生碳水化合物的高温转化以生产平台化合物,如 HMF、LA 和糠醛(FF)^[17]。这些平台化合物被形象地比喻为未来生物质精炼的“积木”,可以通过加氢脱氧、烷基异构化等化学催化方法进一步转化为绿色环保的精细化学品。其

中,HMF 化学结构中同时含有羟基和醛基,可通过纤维素生物质的水解获得。同时 HMF 是一种多功能的化工原料,可用于合成绿色溶剂、食品添加剂、树脂涂料以及其他高附加值的精细化学品。因此,HMF 在工业和科学领域备受关注。芳香族化合物是一类具有稳定芳环结构的化合物。该类物质主要来源于冶炼、制药、染料等工业活动,易对环境造成污染,特别是对大气环境造成严重的影响。因此,探索芳香族化合物高效转化的技术具有重要意义。先前的研究表明,木质素热解产生的含氧量较低的芳香族化合物具有高辛烷值,使其可应用于燃料运输行业。自 1848 年首次被合成以来,BZH 作为最具代表性的芳香族化合物之一,已广泛应用于医药、防腐、染料载体、树脂涂料等多个领域。工业制备 BZH 的方法主要包括甲苯直接氧化法、间接电化学氧化法、苯甲醇氧化法、苯甲酰氯化法和苯甲酸或苯甲酸甲酯催化加氢法。BZH 具有芳香性和醛类的性质,能够通过苯环的亲电取代反应和醛基胺化、加氢、氧化反应实现高附加值产品的转化。

由此可见,HMF、BZH 是生物质精炼衍生物的重要物质,在多领域发挥重要价值。通过催化转化这 2 种物质,可以一定程度缓解我国秸秆利用率低的问题,在实现秸秆高值化利用的同时缓解环境污染问题。

2 5-羟甲基糠醛加氢转化研究

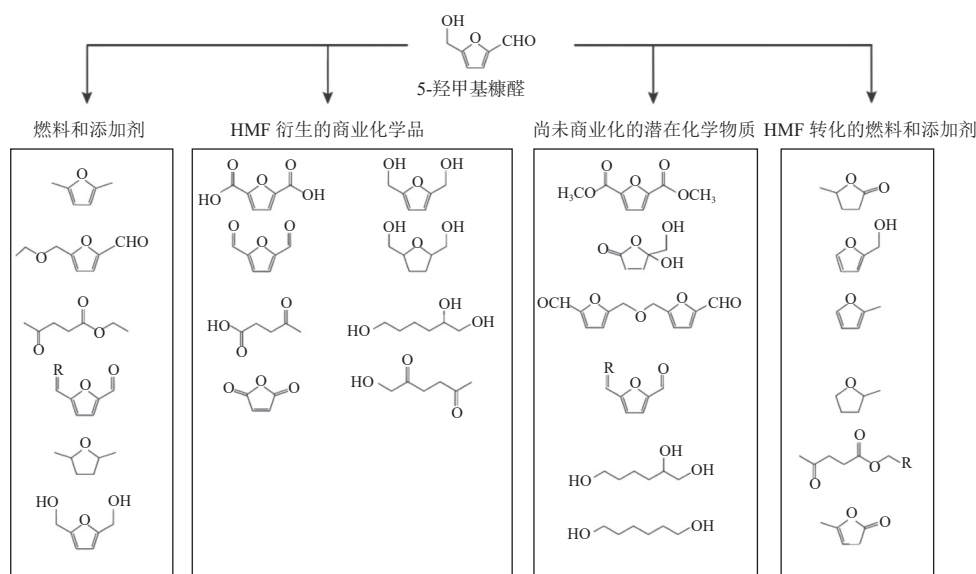
2.1 HMF 及其加氢产物

HMF 由葡萄糖、果糖、蔗糖、淀粉和纤维素等生物质衍生的碳水化合物脱水得到^[18-19],其储存条件要求较高,需避光密封低温(约 8 ℃)保存^[20];HMF 具有呋喃环结构,这决定了其化学性质较活泼,广泛应用于燃油、化工、食品和医药合成等领域(图 2)。

BHMTFH 是 HMF 加氢过程中重要的产物之一。在有机合成中,BHMTFH 是许多有机合成和生物合成反应的中间体,同时还是生物基聚合物的理想候选前体,用于生物医学成像、治疗和诊断^[21]。BHMTFH 也具有较高的实用价值,可以作为燃料以及催化剂等。此外,它还可以用于制备高分子复合材料^[22]。

2.2 HMF 催化转化路径

根据早期研究报道,以 HMF 为底物制备 BHMTFH 的反应路径:在催化剂的作用下,HMF

图2 HMF转化为高附加值含氧化学品^[16]Fig. 2 Conversion of HMF into high-value oxygenated chemicals^[16]

上的羰基官能团($C=O$)优先被还原成羟基($-OH$), 得到 2,5-二羟基呋喃 (BHMF) 中间体, BHMF 上的呋喃环进一步加氢还原生成 BHMTHF^[23-24]。HMF 转化为 BHMTHF 的研究体系可分为均相催化和非均相催化。尽管这 2 种体系存在一定的缺陷, 但其优势突出, 仍引起研究者的关注。下文从 3 种类型催化剂分别阐述研究者改良上述体系缺陷的成果。

2.2.1 配体催化

CADU 等^[25] 使用配体 (N-杂环卡宾 (NHC)、磷基配体等) 和金属 (Ni、Ru 等) 共同还原 HMF 的醛基和芳香环。NHC 和亚磷酸盐使产品四氢呋喃二甲醇 (THFDM) 的反/顺比更高 (1 : 1.25~1 : 3.95), 但转化率仅为 17%, 在 1 MPa H_2 和 120 $^{\circ}C$ 下, BHMTHF 的产率高达 92%。进一步研究发现, 卡宾配体提供了适度的活性和选择性, 优选不饱和和主链和大体积芳香族取代模式, 含二磷配体提供最高的转化率。除了 Ru 基和 Ni 基催化剂, 其他贵金属催化剂如 Ir(COD)Cl 也被报道用于 HMF 加氢的转化研究。

2.2.2 单金属催化

为解决均相催化体系催化剂回收困难、产物难分离提纯以及可能造成严重环境污染等诸多问题, 研究者提供了多种有效的解决方案。其中, Ru 基催化剂是负载型金属催化剂中的佼佼者, 具有优异的催化活性及稳定性, 可以有效地改善均相催化体系的性能。在 ALAMILLO 等^[26] 发表的

一项关于 HMF 催化还原的综合研究中, 通过初湿浸渍法和简单还原的过程, 制备了浸渍在不同载体上的 Ru 阵列催化剂, 如二氧化铈 (CeO_x)、氧化镁-氧化锆 (Mg-Zr)、 γ -氧化铝 ($\gamma-Al_2O_3$)、硫化碳 (CS) 和气相二氧化硅 (SiO_2), 然后在双相介质 (1-丁醇/水) 中进行氢化实验。相同的反应条件下 (130 $^{\circ}C$ 和 2 MPa H_2), 在 Ru/ CeO_x 和 Ru/ $\gamma-Al_2O_3$ 上固定的 Ru (质量分数为 1%) 存在下, 反应 12 h 后 BHMTHF 的产率可达到 89%~91%。CHEN 等^[27] 开发了在纳米结构介孔氧化锆 (5% Ru/MSN-Zr) 上修饰 Ru 簇, 证实该催化剂在水中能将 HMF 有效转化生成 BHMTHF。在该催化剂中, 短介孔通道、Zr 物种的掺入以及 Si/Zr 的最佳摩尔浓度等多种因素是纳米 Ru 簇 (1.1 nm) 的电子缺陷及其在支撑框架内的高分散性的原因, 使还原过程具有高活性和鲁棒性。因此, 修饰成功的 Ru/MSN-Zr-20 能够促进 HMF 水溶液 (1%) 的完全转化, 在 25 $^{\circ}C$, 0.5 MPa H_2 、3 h 和 HMF 与 Ru 摩尔比为 16 的温和条件下, 经过 5 次循环后发现催化剂无活性损失。随着对 Ru 基催化剂性能研究的不断深入, 研究者将开发出更加优异的 Ru 基催化剂应用于非均相催化体系。同时, 不断改进 Ru 基催化剂在非均相催化体系中的应用方法, 促进非均相催化体系进一步发展完善^[28-30]。

除贵金属催化剂, 近年来研究者也致力于开发各种廉价的非贵金属镍 (Ni)、钴 (Co) 催化剂, 并用于 HMF 选择性加氢制备 BHMTHF。CONNOLLY

等^[31]使用了改性 Raney Ni 催化剂 (Raney Ni 2800) 在 60 °C、0.41 MPa H₂ 和甲醇中氢化高达 10 kg 的 HMF, BHMTHF 产率接近 83%。然而, 该催化剂暴露在空气中时易自燃。为了从水中将 HMF 转化为 BHMTHF, PERRET 等^[32]首次尝试在氢化活性和耐水性标准方面评估镍基催化剂。通过在 500 °C 下连续煅烧还原层状双氢氧化物 Ni_(1-x)Al_x(OH)₂(CO₃)_{x/2}·mH₂O, 得到含有 47% 镍的 Ni/Al₂O₃, 在优化的反应条件 (80 °C、2 MPa H₂、12 h) 下从 HMF 溶液中生产定量产率的 BHMTHF。稳定性测试表明, 即使在连续 3 次循环之后, 回收的 Ni/Al₂O₃ 中无有害的烧结以及镍物种的浸出。然而, 催化失活不可避免。因为反应过程中焦炭或有机聚合物沉积在 Ni/Al₂O₃ 表面, 在每次反应之前可以通过简单热处理 (在 500 °C 下连续煅烧还原) 恢复活性。自 20 世纪 30 年代以来, Co 逐渐应用于氢化反应^[33]。在 Co 催化作用下, 角鲨烯类化合物以及雷非替尼碘代硝基苯胺关键中间体 (DIM-NA) 制得一系列氢化产物^[34-35]。ARIAS 等^[36]采用水热法一步合成法制备了 CoNi 催化剂。该实验所需的条件较为温和, 在 100 °C 条件下, 可以获得 90% 的 HMF 转化率和 96% 的 BHMTHF 选择性 (86.4% 产率), 而在 160 °C 下, BHMTHF 产率为 91%。

2.2.3 双金属催化

除了单金属催化剂, 双金属催化剂在非均相催化领域也发挥着重要作用。双金属催化剂的研究可以追溯到 20 世纪 50 年代。研究者发现, 双

金属体系的电子和化学性质与单原子体系完全不同^[37], 其具有独特的几何、电子、稳定、协同和双功能效应, 使得双金属催化剂在非均相催化领域具有重要作用^[38]。近年来, 随着材料学、分子计算机模拟技术的发展, 双金属催化剂的研究也有一定进展。已有大量的文献报道了双金属催化剂在不同反应中的应用, 如氧化、氢化、还原、脱水、脱氧、脱氯、脱酸等^[39-40]。其中, Ni 基双金属催化剂的研究最为广泛^[41]。NAKAGAWA 和 TOMISHIGE^[42]报道了一种简单的制备过程 (共浸渍→煅烧→还原), 以制备较大孔径的二氧化硅并负载 Ni-Pd 合金用于氢化呋喃化合物。由于 Ni 和 Pd 颗粒的协同作用, 该催化剂比商业和二氧化硅负载的单金属催化剂 (Raney Ni、Pd/C、Ni/SiO₂ 和 Pd/SiO₂) 更具活性和选择性, 在 40 °C、8 MPa H₂、2 h 条件下, 乙酸作为添加剂, BHMTHF 产率为 96%。HUANG 等^[43]利用氮掺杂镍基催化剂 (Ni-NC/SiO-900) 催化 HMF, 在室温下 BHMTHF 产率为 88%。底物范围扩大到不饱和基团 (C=O、C=C、—NO), 产率范围为 79%~99%。

综上所述, 目前 HMF 选择性加氢制备 BHMTHF 的催化剂分为单金属催化以及其他种类催化 (图 3)^[38-44]。通常使用的是单金属催化中的贵金属催化剂^[45], 由于成本较高以及贵金属的稀缺性, 极大限制了其大范围的应用。尽管引入第二种金属可以提高催化活性, 但大多数双金属催化剂仍难以与纯贵金属催化剂的催化活性相媲美, 且双金属催化剂的稳定性在反应过程中也面

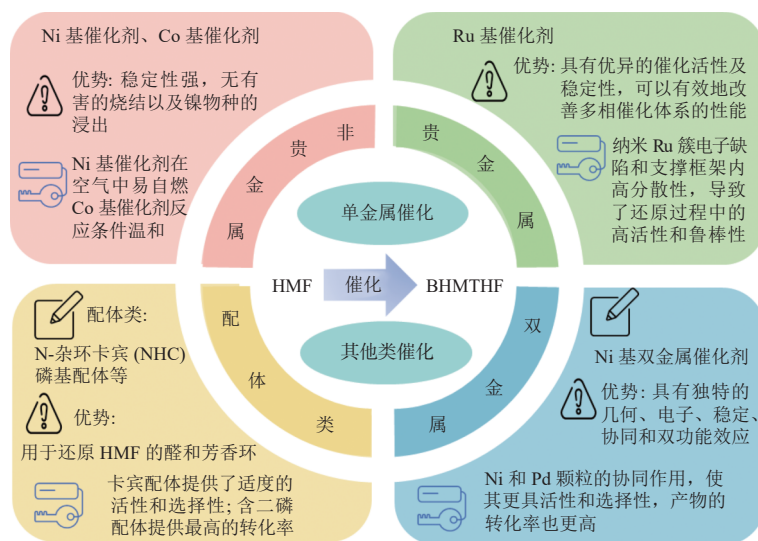


图 3 HMF 制备 BHMTHF 不同方法及其优势^[38-44]

Fig. 3 Different methods for preparing BHMTHF from HMF and their advantages^[38-44]

临挑战。为了克服这些难点,未来的研究应注重采用新的材料制备方法,如原子层沉积技术和单原子技术,改性手段,如杂原子掺杂,以减少金属流失并提高材料的稳定性。此外,新的反应介质,如离子液体、生物质衍生绿色溶剂等,以及新的转化技术,如微波辐射技术、光催化和电化学手段等,也值得更多的关注和研究。

3 苯甲醛胺化转化研究

3.1 BZH 及其衍生物

BZH 作为目前国内外用途最广泛、开发最早的芳香醛产品之一,同时也是一种重要的有机合成中间体,具有苦杏仁油气味,本身可用作香料及调味料,还可直接应用于肥皂、食品和其他产品。传统的合成 BZH 方法是以甲苯(可由木质素转化)为原料,在氯气和光照条件下深度氯化,后经水解、脱色、精制得到高纯度的 BZH。目前苯甲醛合成工艺的研究主要集中在甲苯直接氧化成 BZH(包括液相氧化和气相氧化 2 种方法)。BZH 兼具芳香性和醛类的性质,易于发生苯环上的亲电取代反应和醛基胺化、加氢、氧化反应。以 BZH 为底物可以衍生出苄胺、N-亚苄基苄胺、二苄胺、苯甲醇和环己甲醇等众多化学品。此外,价键理论认为共振使得苯环十分稳定,苯环加氢需要克服高共振能(150.5 kJ/mol),这也是苯环不易发生加成反应的原因。

N-亚苄基苄胺(N-BDB)是一种重要的中间体,可以通过苯甲醛和苄胺类化合物通过席夫碱反应缩合得到,其物理性质见表 1。N-BDB 是化工行业中的重要产物,广泛应用于建筑、汽车、航空航天等领域。同时 N-BDB 具有优异的抗氧化性能,可以有效地抑制自由基的形成。此外,还具有较高的医用价值,可以用于制备多种药物(例如

与酯、酰氯、烯酮等发生加成反应能生成 β -内酰胺抗生素)^[45]。

3.2 BZH 转化进展

BZH 胺化反应通常需使用金属基催化剂,如 Co^[46]、Ni^[47]、Cu^[48] 和 Ru^[49-50]。据报道,这些催化剂在相对苛刻的反应条件下(如高反应温度和长时间反应)显示出良好的催化性能^[51]。WANG 等^[52]设计了一种球磨方法,大规模生产 S、N 共掺杂碳(SNC)锚定 Co 单原子催化剂,该催化剂在苄胺偶联反应中显示出 97.5% 的高转化率。LIU 等^[53]发现氮掺杂的碳负载的 Co 催化剂(Co/N-C-800)对羰基化合物的还原胺化具有高度活性。在温和条件下,结构多样的羰基化合物以优异的产率(82.8%~99.6%)选择性转化为胺。其中,Co/N-C-800 催化剂显示出与报道的贵金属催化剂相当或更好的催化性能,在反应温度为 110 °C,反应时长 4 h 下,BZH 转化率和 N-BDB 选择性分别为 83.4%、66.2%。

尽管 BZH 催化转化为 N-BDB 的研究已取得了一系列的进展,但是对 N-BDB 合成的研究仍然不够全面,尤其是对双金属材料作为催化剂的报道较少,大多数研究仍然集中在以 Pd、Ru、Co 等单金属催化剂为核心的催化转化反应中。此外,已报道的 Ni 基非贵金属催化剂应用于 BZH 高效胺化的研究,通常需要复杂且耗时的材料制备过程。因此,对于 BZH 高效加氢转化为 N-BDB 的反应体系,今后的研究应聚焦开发更加简单有效的双金属材料制备方法。

生物质作为唯一能够转化为三态的原料,具备储量丰富、碳中和性等优势^[54],其精炼衍生物在多个领域均能发挥重要价值(图 4)。通过对生物质衍生物的研究,能够进一步发挥生物质的价值,对解决我国生物质能过剩问题起到重要作用。

4 结论与展望

HMF 和 BZH 是木质纤维素生物质原料转化为高附加值化学品如液体燃料的重要平台分子。作为生物质精炼衍生物的代表性物质,HMF 和 BZH 的衍生物在多个领域均具有重要价值,然而当前对其催化转化的研究不够深入,许多利用方式存在弊端,不能有效进行。深入探究 HMF、BZH 加氢反应和胺化反应过程以及催化作用机理,对我国现有生物质资源化利用具有重要的研究意义。此外,贵金属催化剂优异的催化活性在

表 1 N-BDB 的物理参数

Table 1 Physical properties of N-BDB

物理参数	数值
沸点(101.3 kPa)/°C	143~144
熔点/°C	141~142
闪点/°C	113
折射率, n_D^{20}	1.600 4
密度(25 °C)/(g·cm ⁻³)	1.038

注: n_D^{20} /D 表示在 20 °C 下使用 D 线测量。

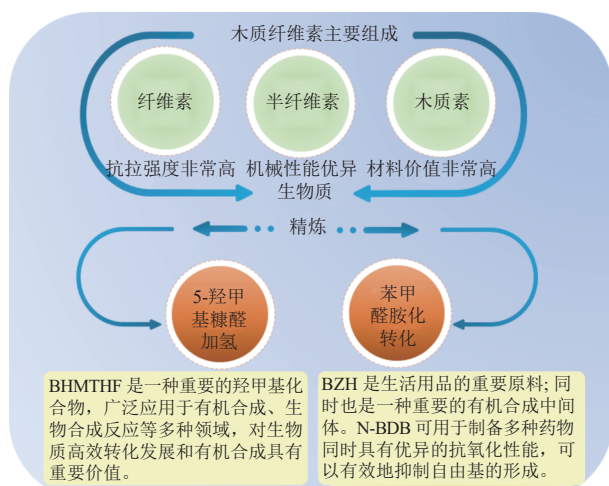


图 4 生物质精炼木质纤维素原料及其衍生物^[54]

Fig. 4 Refining of lignocellulosic biomass feedstock and its derivatives^[54]

催化反应中具有显著优势,但高昂的价格是制约其大规模工业化利用的主要因素。对此,非贵金属催化剂,如 Ni、Cu、Co、Fe 等,同样具有不饱和的 d 轨道,在催化反应中表现出一定的催化活性,但其稳定性和催化能力普遍较差。通过添加第二金属 Pd 或 Ru 等方法,利用金属协同效应,调节催化剂的稳定性和催化活性,能够在一定程度上提高催化效果。

本文对木质纤维素的三大组成进行详细概括,总结了生物质精炼衍生物转化,并在 5-羟甲基糠醛加氢转化研究的催化剂选择中提出了双金属催化剂的应用,为解决双原子催化剂不稳定的问题提出一系列意见,以期对 5-羟甲基糠醛加氢转化提供新的研究思路,对行业技术的高质量发展提供综合性的建议。同时,总结了苯甲醛胺化转化的研究进展,未来可能会借助双金属催化剂进行更简单、高效的转化。

参考文献 (References):

- [1] 李洪言, 张景谦, 陈健斌, 等. 2021 年全球能源转型面临挑战——基于《bp 世界能源统计年鉴(2022)》[J]. *天然气与石油*, 2022, 40(6): 129–138.
LI Hongyan, ZHANG Jingqian, CHEN Jianbin, et al. Global energy transition faces challenges in 2021—Based on the bp Statistical Review of World Energy(2022)[J]. *Natural Gas and Oil*, 2022, 40(6): 129–138.
- [2] LU Fei, HU Huifeng, SUN Wenjuan, et al. Effects of national ecological restoration projects on carbon sequestration in China from 2001 to 2010[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(16): 4039–4044.

- [3] KUMAR A, DAW P, MILSTEIN D. Homogeneous catalysis for sustainable energy: Hydrogen and methanol economies, fuels from biomass, and related topics[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(1): 385–441.
- [4] WANG Tong, ZHOU Tuo, LI Chaoran, et al. Development status and prospects of biomass energy in China[J]. *Energies*, 2024, 17(17): 4484.
- [5] 蒋志伟, 刘鹏昊, 赵峻, 等. 微波热解木质生物质的研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(2): 57–66.
JIANG Zhiwei, LIU Penghao, ZHAO Jun, et al. Recent advances in the microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(2): 57–66.
- [6] YIN Huajun, ZHAO Wenqiang, LI Ting, et al. Balancing straw returning and chemical fertilizers in China: Role of straw nutrient resources[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 2695–2702.
- [7] VAN DEN BOSCH S, KOELEWIJN S F, RENDERS T, et al. Catalytic strategies towards lignin-derived chemicals[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2018, 376(5): 36.
- [8] 王宇辰, 许镇浩, 刘瑶钰, 等. 电化学加氢合成生物质基呋喃类高值化学品的研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2025, 55(1): 97–106.
WANG Yuchen, XU Zhenhao, LIU Yaoyu, et al. Recent progress in the synthesis of high-value biomass-derived furanic chemicals through electrochemical hydrogenation[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2025, 55(1): 97–106.
- [9] GÍRIO F M, FONSECA C, CARVALHEIRO F, et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(13): 4775–4800.
- [10] 易子骁, 曾永健, 蒋志伟, 等. 均相体系催化转化农业废弃玉米秸秆为高价值平台分子 [J/OL]. *能源环境保护*: 1–9[2024-12-20]. <https://doi.org/10.20078/j.eep.20241201>.
YI Zixiao, ZENG Yongjian, JIANG Zhiwei, et al. Homogeneous catalytic conversion of agricultural waste corn stalk into high-value platform molecules[J/OL]. *Energy Environmental Protection*: 1–9[2024-12-20]. <https://doi.org/10.20078/j.eep.20241201>.
- [11] ZAKZESKI J, BRUIJNINCX P C A, JONGERIUS A L, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3552–3599.
- [12] CHIO C, SAIN M, QIN Wensheng. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 107: 232–249.
- [13] CHOUDHARY V, MUSHIRIF S H, HO C, et al. Insights into the interplay of Lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl) furfural and levulinic acid in aqueous media[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(10): 3997–4006.

- [14] LIU Yanxiu, LI Hu, HE Jian, et al. Catalytic conversion of carbohydrates to levulinic acid with mesoporous niobium-containing oxides[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 93: 20–24.
- [15] HUANG Xin, KUDO S, SPERRY J, et al. Clean synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid by aqueous phase conversion of levoglucosenone over solid acid catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(6): 5892–5899.
- [16] JIANG Zhiwei, ZENG Yongjian, HU Di, et al. Chemical transformations of 5-hydroxymethylfurfural into highly added value products: Present and future[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(3): 871–892.
- [17] XIONG Shanshan, GUAN Yingsha, LUO Chao, et al. Critical review on the preparation of platform compounds from biomass or saccharides via hydrothermal conversion over carbon-based solid acid catalysts[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(18): 14462–14483.
- [18] 张曼, 郑智铿, 王宇辰, 等. 水滑石纳米片用于生物质衍生物电催化氧化的研究进展 [J]. *科学通报*, 2024, 69(16): 2203–2220.
- ZHANG Man, ZHENG Zhikeng, WANG Yuchen, et al. Recent progress on electrocatalytic oxidation of biomass-derived chemicals over layered double hydroxides nanosheets[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2024, 69(16): 2203–2220.
- [19] XU C, PAONE E, RODRÍGUEZ PADRÓN D, et al. Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(13): 4273–4306.
- [20] YU I K M, TSANG D C W. Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 716–732.
- [21] GUO Ruichao, ZENG Yongjian, LIN Lu, et al. CO₂-assisted controllable synthesis of PdNi nanoalloys for highly selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2025, 64(6): e202418234.
- [22] PRASERTSAB A, NUNTHAKITGOSON W, PORNSET-METAKUL P, et al. Selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis(hydroxymethyl) tetrahydrofuran with NaBH₄ over non-thermal plasma treated Ru supported on hierarchical MFI[J]. *Catalysis Today*, 2024, 437: 114785.
- [23] LIN Lu, ZENG Yongjian, ZHANG Suyu, et al. Tuning ligand-vacancies in Pd-UiO-66 to boost biofuel production from 5-hydroxymethylfurfural hydrodeoxygenation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 361: 124592.
- [24] WEI Junnan, WANG Ting, TANG Peifeng, et al. Chemoselective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into furanyl diols[J]. *Current Organic Chemistry*, 2019, 23(20): 2155–2167.
- [25] CADU A, SEKINE K, MORMUL J, et al. Homogeneous catalysed hydrogenation of HMF[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(14): 3386–3393.
- [26] ALAMILLO R, TUCKER M, MEI Chia, et al. The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(5): 1413–1419.
- [27] CHEN Jiazhi, LU D F, ZHANG Junjie, et al. Immobilized Ru clusters in nanosized mesoporous zirconium silica for the aqueous hydrogenation of furan derivatives at room temperature[J]. *ChemCatChem*, 2013, 5(10): 2822–2826.
- [28] GE D R, WANG Ye, LI Zezhou, et al. Selective electrooxidation of biomass-derived alcohols to aldehydes in a neutral medium: Promoted water dissociation over a nickel-oxide-supported ruthenium single-atom catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(19): e202200211.
- [29] WANG Li, CHEN Jiuling, PATEL A, et al. Catalytic performance of Ru nanoparticles supported on different mesoporous silicas for preferential oxidation of CO in H₂-rich atmosphere[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 447: 200–209.
- [30] WU Bo, LIN Tiejun, YANG Ruouou, et al. Ru single atoms for efficient chemoselective hydrogenation of nitrobenzene to azoxybenzene[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(13): 4753–4761.
- [31] CONNOLLY T J, CONSIDINE J L, DING Zhixian, et al. Efficient synthesis of 8-oxa-3-aza-bicyclo [3.2.1] octane hydrochloride[J]. *Organic Process Research & Development*, 2010, 14(2): 459–465.
- [32] PERRET N, GRIGOROPOULOS A, ZANELLA M, et al. Catalytic response and stability of nickel/alumina for the hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in water[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(5): 521–531.
- [33] TOHIDI M M, PAYMARD B, VASQUEZ GARCÍA S R, et al. Recent progress in applications of cobalt catalysts in organic reactions[J]. *Tetrahedron*, 2023, 136: 133352.
- [34] BEN SAID M, BARAMOV T, HERRMANN T, et al. Continuous selective hydrogenation of refametinib iodone-nitroaniline key intermediate DIM-NA over raney cobalt catalyst at kg/day scale with online UV-visible conversion control[J]. *Organic Process Research & Development*, 2017, 21(5): 705–714.
- [35] GARCIANO L O, TRAN N H, KAMALI KANNAN-GARA G S, et al. Development of Raney cobalt catalysts for the hydrogenation of squalene type compounds[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2013, 108(1): 127–138.
- [36] ARIAS D K S, HURTADO P B, CLIMENT P M J, et al. Noble-metal-free carbon encapsulated CoNi alloy catalyst for the hydrogenation of 5-(hydroxymethyl) furfural to tetrahy-

- drofurandiol in aqueous media[J]. *ChemPlusChem*, 2024, 89(5): e202300643.
- [37] WEI Zhehao, SUN Junming, LI Yan, et al. Bimetallic catalysts for hydrogen generation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 7994–8008.
- [38] LUNEAU M, LIM J S, PATEL D A, et al. Guidelines to achieving high selectivity for the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes with bimetallic and dilute alloy catalysts: A review[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(23): 12834–12872.
- [39] ALONSO D M, WETTSTEIN S G, DUMESIC J A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 8075–8098.
- [40] DE S, ZHANG Jianguang, LUQUE R, et al. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(11): 3314–3347.
- [41] YAMANAKA N, SHIMAZU S. Selective hydrogenation properties of Ni-based bimetallic catalysts[J]. *Eng*, 2022, 3(1): 60–77.
- [42] NAKAGAWA Y, TOMISHIGE K. Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 12(3): 154–156.
- [43] HUANG Renjie, YUAN Shaoyu, CHEN Binglin, et al. Selective conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)tetrahydrofuran over Ni-NC/SiO₂ at room temperature[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 298: 120243.
- [44] 曾安琪, 闫贵花, 孙勇, 等. NiAl 催化剂催化 5-羟甲基糠醛加氢制备 2,5-二羟甲基四氢呋喃 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2024, 63(1): 82–93.
ZENG Anqi, YAN Guihua, SUN Yong, et al. Catalytic hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to prepare 2,5-bis(hydroxymethyl) tetrahydrofuran over NiAl catalyst[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2024, 63(1): 82–93.
- [45] NEELI C K P, KUMAR M R, SAIDULU G, et al. Selective oxidation of benzylamine to N-benzyl benzaldimine over nanogold immobilized SBA-15 under solvent-free conditions[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(9): 1657–1664.
- [46] LIU Lin, LI Wenxiu, QI Ran, et al. Cobalt encapsulated in N-doped graphene sheet for one-pot reductive amination to synthesize secondary amines[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 505: 111504.
- [47] HAHN G, KUNNAS P, DE JONGE N, et al. General synthesis of primary amines via reductive amination employing a reusable nickel catalyst[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 71–77.
- [48] SHAO Fangjun, WANG Xiaojian, ZHAO Zijiang, et al. Ru cluster-decorated Cu nanoparticles enhanced selectivity to imine from one-pot cascade transformations[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(9): 3474–3482.
- [49] CHANDRA D, INOUE Y, SASASE M, et al. A high performance catalyst of shape-specific ruthenium nanoparticles for production of primary amines by reductive amination of carbonyl compounds[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(27): 5949–5956.
- [50] FANG L, YAN Z, WU J, et al. Highly selective Ru/HBEA catalyst for the direct amination of fatty alcohols with ammonia[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119942.
- [51] GONG Wanbing, HAN Miaomiao, CHEN Chun, et al. Rational design of cobalt-platinum alloy decorated cobalt nanoparticles for one-pot synthesis of imines from nitroarenes and aldehydes[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(23): 5948–5958.
- [52] WANG Huilin, WANG Xiao, PAN Jing, et al. Ball-milling induced debonding of surface atoms from metal bulk for construing high-performance dual-site single-atom catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(43): 23154–23158.
- [53] LIU Xixi, WANG Yanxin, JIN Shiwei, et al. High performance of nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst for the mild and selective synthesis of primary amines[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(4): 4916–4925.
- [54] 马隆龙, 唐志华, 汪丛伟, 等. 生物质能研究现状及未来发展策略 [J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 434–442.
MA Longlong, TANG Zhihua, WANG Congwei, et al. Research status and future development strategy of biomass energy[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2019, 34(4): 434–442.