



移动扫码阅读

严虎, 田野, 吴雨可, 等. 糠醛催化加氢制备下游醇类产物 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(3): 90-102.

YAN Hu, TIAN Ye, WU Yuke, et al. Catalytic Hydrogenation of Furfural to Downstream Products [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(3): 90-102.

糠醛催化加氢制备下游醇类产物

严 虎¹, 田 野¹, 吴雨可¹, 陈伟平^{1,2,*}, 李 铮^{1,3,4}, 曾宪海^{1,3,4,*}

(1. 厦门大学 能源学院, 福建 厦门 361102; 2. 嘉庚创新实验室, 福建 厦门 361102;
3. 厦门大学 福建省生物质清洁高值化技术工程研究中心, 福建 厦门 361102;
4. 厦门大学 厦门大学生物能源研究中心, 福建 厦门 361102)

摘要: 通过开发利用生物质资源, 替代传统化石资源, 有望满足人类社会对清洁生产的需要, 促进行业降碳脱碳。糠醛作为玉米芯、秸秆等农业加工副产物衍生的关键平台化合物, 主要来源于木质纤维素中的半纤维素, 经过稀酸催化水解反应生成。目前, 糠醛已经实现工业化生产, 并广泛应用于精细化学品、聚酯、石化炼制、医药及农药等领域。此外, 糠醛因含有醛基和呋喃环等特征官能团, 具有较强的化学活性, 能够通过加氢、开环重排、缩合及氧化等反应过程进一步制备高附加值化学品和高密度含氧燃料, 如醇、酮、二元醇等。通过制备糠醛下游产物, 不仅可以提高其附加值, 延伸糠醛产业链, 更能助力相关领域脱碳降碳, 推动“双碳”目标的实现。综述了近年来糠醛催化加氢制备糖醇的研究进展, 包括通过氢气加氢和转移加氢 2 种途径。前者反应条件温和、操作简单方便; 后者则能够有效降低氢源高压、易燃、易爆和易扩散等安全隐患。同时, 总结了糠醛制备环戊酮、环戊醇、戊二醇、四氢糠醇等下游高价值化学品的研究进展。由于糠醛自身活泼的化学性质, 其在高底物浓度条件下制备高价值化学品仍然面临巨大挑战, 因此预防糠醛聚合等副反应的发生, 可能是未来规模化应用的关键。实现糠醛活性官能团及化学键的选择性活化, 是高选择性获得目标产物的重要手段。最后, 探讨了糠醛在热催化体系和工业化中所面临的问题与挑战, 并展望了未来发展的方向与趋势。近年来, 新型催化体系如光催化和电催化等迅速发展, 采用这些新手段进行糠醛加氢转化, 将为其利用提供新的思路。开发新的催化体系、抑制催化过程中的副反应, 并探索可行的新策略, 将传统热催化与新型催化体系相结合, 利用新型反应装置, 构建具有经济性、可持续性的新反应体系, 是探索糠醛催化加氢的新方向。

关键词: 生物质资源; 糠醛; 催化加氢; 催化剂; 高附加值化学品

中图分类号: X505

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)03-0090-13

Catalytic Hydrogenation of Furfural to Downstream Products

YAN Hu¹, TIAN Ye¹, WU Yuke¹, CHEN Weiping^{1,2,*}, LI Zheng^{1,3,4}, ZENG Xianhai^{1,3,4,*}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. Tan Kah Kee Innovation Laboratory, Xiamen 361102, China; 3. Fujian Engineering Research Center for Clean and High-Value Biomass Technology, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 4. Bioenergy Research Center, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

收稿日期: 2024-12-18

修回日期: 2025-01-10

接受日期: 2025-01-15

DOI: 10.20078/j.eep.20250305

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFC2101604); 国家自然科学基金资助项目(U23A20123); 福建省科技重大专项资助项目(2022YZ037013)

第一作者: 严 虎(1999—), 男, 四川南充人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质平台分子催化加氢。

E-mail: 32420231153141@stu.xmu.edu.cn

*通讯作者: 陈伟平(1981—), 男, 福建漳州人, 工程师, 主要研究方向为氢能及生物质碳中和高值利用等。E-mail: chwp@xmu.edu.cn

曾宪海(1984—), 男, 江西赣州人, 教授, 主要研究方向为生物质碳中和高值利用。E-mail: xianhai.zeng@xmu.edu.cn

Abstract: The development and utilization of biomass resources as substitutes for traditional fossil resources are expected to meet society's demand for cleaner production, industrial decarbonization, and a more sustainable future. Furfural is a key platform compound derived from agricultural byproducts such as corncocks and straw. It is primarily produced from the hemicellulose component of lignocellulose via dilute acid hydrolysis. Currently, furfural is widely used in the fine chemical, polyester, petrochemical refining, pharmaceutical, and pesticide industries, demonstrating its industrial viability. Due to its reactive aldehyde group and furan ring, along with other characteristic functional groups, furfural can be further converted through hydrogenation, ring-opening rearrangement, condensation, oxidation, and other reaction processes into alcohols, ketones, diols, and other high-value chemicals and high-density oxygenated fuels. Producing furfural downstream products improves its added value, extends the furfural industry chain, and contributes to decarbonization and carbon emission reduction in related fields, thereby supporting the global carbon neutrality goal. This paper reviews the recent research progress in the catalytic hydrogenation of furfural to alcohol products, including the preparation of furfuryl alcohol via hydrogenation and transfer hydrogenation. The former offers milder reaction conditions and simple operation, while the latter effectively mitigates safety risks associated with high-pressure hydrogen, such as flammability, explosivity, and diffusion. Furthermore, the paper summarizes research progress on the furfural-based preparation of cyclopentanone, cyclopentanol, pentanediol, tetrahydrofurfuryl alcohol, and other high-value chemicals. However, due to furfural's chemical reactivity, the preparation of high-value chemicals such as cyclopentanone, cyclopentanol, pentanediol, and tetrahydrofurfuryl alcohol at high substrate concentrations remains challenging. Preventing side reactions, such as the polymerization of furfural, is crucial for future large-scale applications. Selective activation of furfural's active functional groups and chemical bonds is essential for achieving high selectivity of target products. Finally, this paper discusses the challenges associated with furfural in thermal catalysis systems and industrial applications, and proposes future development directions. In recent years, new catalytic systems such as photocatalysis and electrocatalysis have seen significant progress. Applying these new methods to furfural conversion will provide new routes for utilizing furfural and other biomass-derived platform chemicals. Future directions in furfural catalytic hydrogenation include developing novel catalytic systems, suppressing side reactions, exploring new strategies, integrating traditional thermal catalysis with new catalytic systems, and employing innovative reactor designs. We believe that economically viable and sustainable reaction systems will be achieved in the future.

Keywords: Biomass resources; Furfural; Catalytic hydrogenation; Catalysts; High-value chemicals

0 引言

化石资源的过度利用是造成大气污染、全球气候变暖、环境恶化的主要原因。以可再生木质纤维类生物质替代传统化石资源生产化学品,有望满足当前能源、化工产业对清洁生产方式的需要^[1]。糠醛(FFA)作为一种成熟的生物基产品,主要来源为玉米芯、秸秆等储量十分丰富的半纤维素原料^[2-3],并且在我国已经实现工业化生产。糠醛含有醛基和呋喃环 2 种特征官能团,最主要

的高值化途径为通过加氢还原转化为糠醇(FAL)、环戊酮(CPO)、环戊醇(CPL)、四氢糠醇(THFOL)、戊二醇(PeD)^[4-5]等高附加值化学品,已受到广泛的关注。

FFA 的催化加氢反应路径如图 1 所示, FFA 上的醛基通过选择加氢生成 FAL, FAL 在氢源和质子源的作用下,靠羟基的 C—O 键断裂发生 Piantelli 开环重排反应^[6-8],可能生成中间体 4-羟基-2-环戊烯酮(4-HCPNE),经过加氢脱水可以得到产物 CPO, CPL 是 CPO 深度加氢的产物。类似

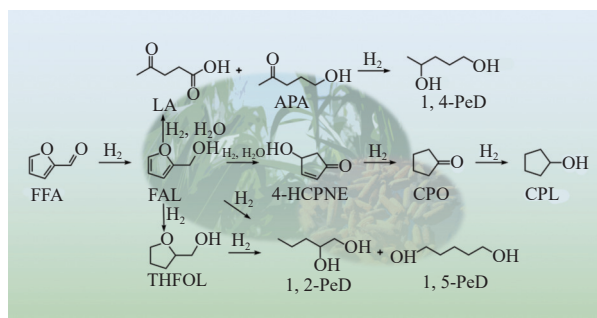


图1 FFA催化加氢的主要反应路径

Fig. 1 Major reaction pathways of the catalytic hydrogenation of FFA

地, FAL在不同位点开环生成乙酰丙酸(LA)或乙酰丙醇(APA), 再经过进一步加氢可以得到产物1,4-戊二醇(1,4-PeD)。对FAL上的呋喃环加氢, 可以得到THFOL, 通过继续加氢, 使靠近2号位或5号位的C—O键断裂, 得到1,2-戊二醇(1,2-PeD)或1,5-戊二醇(1,5-PeD)^[9]。以上目标产物的选择性主要取决于催化剂的金属位点、酸性位点、形貌结构等, 另外还与反应的温度、压力、时间、酸碱度等因素有直接关系。基于此, 本文总结了近年来报道的FFA加氢制备各类下游产物的研究, 汇总并对比了各类金属催化剂在FFA加氢反应中的表现。最后, 分析了FFA催化加氢过程中面临的挑战, 如高底物浓度下转化率快速下降、产物选择性较低等, 并展望了未来的研究方向。

1 糠醛催化加氢制备糠醇

FFA上的醛基可通过选择性加氢得到FAL, 这是最简单的FAL加氢方式(图2)。在近年报道中, 贵金属催化剂Pt、Ru、Pd在该反应中具有明显优势, 如提供高选择性、强加氢活性等, 而非贵金属基催化剂可以通过多种金属之间的相互作用达到等同于贵金属的催化效果, 同时降低催化剂成本, 大规模应用的前景更好。一些过渡金属催化剂Zr、Ce等通过催化FFA转移加氢的方法同样能得到高产率FAL, 这减少了传统加氢方法中存在的氢源高压、易燃易爆等安全隐患^[10-11]。本节综述了在不同加氢方法下制备FAL的各类催化剂及其性能(表1)^[12-29]。

1.1 氢气加氢制糠醇

在传统的加氢反应体系中, 催化活性金属对氢气的活化能力以及催化剂自身的结构决定了反应的可行性。在反应中, FFA以特殊的吸附模式与活性氢结合, 实现选择性加氢到FAL。贵金属



图2 FFA制备FAL的加氢方法

Fig. 2 Hydrogenation methods for the preparation of FAL from FFA

通常具有较高的活化氢气的能力, 如Pt常被用于制备负载型催化剂。例如, YAN等^[12]使用球磨法得到一种功能化六方纳米片催化剂Pt/BN-U10, 载体与Pt之间的电子转移有利于氢气的活化以及FFA上C=O键的吸附, 在80℃、1MPa氢气压力下反应3h得到90.7%的FAL产率。WANG等^[13]利用溶剂热法, 合成一种碳纳米管催化剂PtSn_{0.5}/CNTs-100, Pt₃Sn与SnO_x之间具有协同催化作用, 在140℃、2MPa氢气压力下反应4h可达99.9%的FAL产率。相比之下, Ru催化剂在较低温度和氢压下也具有较好的表现, MUSCI等^[14]合成一种Ru/ZP-A催化剂并研究了金属颗粒的大小、金属的分散程度以及载体的性质对反应的影响, 在90℃、1.25MPa氢气压力下经420min反应得到60.1%的FAL产率。

除了报道的一系列贵金属催化剂, 非贵金属催化剂在加氢催化FFA也逐渐受到关注, 其中具有强加氢活性的Cu表现较好, 被用于制备多金属催化剂和水滑石类(Layered Double Hydroxides, LDHs)催化剂。CAO等^[15]采用原位包埋的方法, 制备了钛硅石催化剂Na-Cu@TS-1, 钛硅石能够提供密闭环境, 均匀分散金属粒子, 诱导Cu与Ti电子相互作用, 在110℃、1MPa氢气压力下反应2h, 得到91.2%的FAL产率。ZHAO等^[16]制备了Cu₃Co₁/MgAlO_x催化剂, Cu和Co的协同作用有利于Cu₂O的形成并作为路易斯酸位点, 使FFA的C=O键极化从而促进FAL的生成。作者还发现Cu与Co之间的协同作用在摩尔比为3:1时最强, 此时氢气和FFA的吸附能最高, 在110℃、2MPa氢气压力下反应2h后FAL的产率达到99.9%, 几乎实现全转化。

LDHs作为一种新型的材料, 具备碱性、层上阳离子可调配、层中阴离子可交换、结构恢复性能与选择性催化好等特点, 在FFA的催化加氢中有着较好的表现。例如, LI等^[17]制备了一种LDHs催化剂Cu_xMg₃AlO_y, 催化剂表面的Cu²⁺和

表 1 用于 FFA 加氢制备 FAL 的催化剂及其性能
Table 1 Performances of catalysts for FFA hydrogenation to FAL

催化剂	温度/℃	氢源	时间/h	产率/%	文献
Pt/BN-U10	80	1.00 MPa H ₂	3.0	90.7	[12]
PtSn _{0.5} /CNTs-100	140	2.00 MPa H ₂	4.0	99.9	[13]
Ru/ZP-A	90	1.25 MPa H ₂	7.0	60.1	[14]
Na-Cu@TS-1	110	1.00 MPa H ₂	2.0	91.2	[15]
Cu ₃ Co ₁ /MgAlO _x	110	2.00 MPa H ₂	2.0	99.9	[16]
Cu _x Mg ₃ AlO _y	120	1.60 MPa H ₂	1.5	97.4	[17]
Cu _{1.5} Co _{1.5} Al	150	2.00 MPa H ₂	3.0	97.2	[18]
Ni@OMC	180	3.00 MPa H ₂	4.0	98.0	[19]
NiIn _{0.2} /MgO-Al ₂ O ₃	100	2.00 MPa H ₂	1.0	98.9	[20]
NiCoCuZnFe/C-800	120	3.00 MPa H ₂	9.0	100.0	[21]
(NdPO ₄) _m /Co ₂ P	140	4.00 MPa H ₂	1.0	97.0	[22]
CuO-Pd/C	170	CH ₂ O ₂	3.0	98.1	[23]
Pd-ZrO ₂	170	i-PrOH	12.0	92.9	[24]
Zr@PS-MSA	150	i-PrOH	2.0	99.6	[25]
Zr@PAN	150	i-PrOH	2.0	90.3	[26]
Zr@OMC	180	i-PrOH	6.0	93.2	[27]
NiZr ₁ /CoO _x -400	180	i-PrOH	2.0	83.5	[28]
Co/LaMnO ₃	240	C ₂ H ₅ OH	5.0	93.6	[29]

Cu⁺在反应过程中被还原为 Cu⁰,促进了氢气的活化与解离,同时可以吸附 FFA 中的 C=O 键,在 120 ℃、1.6 MPa 氢气压力下反应 1.5 h, FAL 的产率为 97.4%。YI 等^[18]通过原位结构拓扑的方法制备了 Cu_{1.5}Co_{1.5}Al 水滑石催化剂,反应中 Cu⁰和 Cu⁺发挥了不同的功能: Cu⁰可以促进氢气的吸附解离,而 Cu⁺是 FFA 加氢的活性位点。在 150 ℃、2 MPa 氢气压力下反应 3 h,得到 97.2% 的 FAL 产率。水滑石在 FFA 催化加氢体系中的效率出色,但存在寿命短、易堵塞的问题,可通过热处理的方法进行再生,由其衍生出的催化剂不含有害的金属,是实现开发可持续利用、环境友好型催化剂的良好选择。

其他非贵金属如 Ni、Co 基催化剂在催化 FFA 加氢领域也有一定报道。TANG 等^[19]将 Ni 掺杂在介孔碳中,发现制备的催化剂中, Ni 在碳骨架中具有约束电子的能力,能够促进反应的进行,在 180 ℃、3 MPa 氢气压力下反应 4 h,得到 98% 的 FAL 产率。YANG 等^[20]制备了双活性位点的 NiIn_{0.2}/MgO-Al₂O₃ 催化剂, Ni 的氢溢流作用使得 FFA 在 Ni₂In 表面加氢生成 FAL,同时促进 FAL 在

Ni₂In 表面的解吸,在 100 ℃、2 MPa 氢气压力下反应 1 h, FAL 产率为 98.9%。将多种非贵金属组合能得到结构稳定的高熵合金,利用金属间的协同作用改变电子结构,进而提高催化性能。TU 等^[21]合成了一种高熵合金催化剂 NiCoCuZnFe/C, Cu 与 Zn 的电子发生了重分布,分散的 Zn 对 FFA 上的 C=O 键吸附能力最强,壳核结构增强了催化剂在反应过程中的稳定性,促进了电子转移,在 120 ℃、3 MPa 氢气压力下反应 9 h, FAL 产率为 100%。此外, HE 等^[22]制备了 (NdPO₄)_m/Co₂P 催化剂,该催化剂能达到可媲美贵金属的转化频率,高达 0.50 s⁻¹。催化剂中的 NdPO₄成分能使氢活化,将 FFA 快速转化,在 140 ℃、4 MPa 氢气压力下仅反应 1 h,便可给出 97% 的 FAL 产率。由此可见,氢气作为氢源在 FFA 催化加氢体系中具有优异的加氢能力。

1.2 转移加氢制糠醇

在传统氢气活化加氢的反应体系中,存在各类安全隐患,如易燃、易爆、易扩散、易发生氢脆等,因此通过小分子醇/酸替代氢气作为氢源进行转移加氢,受到了更多的研究和关注。作者团

队^[23]通过物理混合制备了一种 CuO-Pd/C 催化剂,以甲酸为原位供氢体,通过转移加氢将 FFA 转化为 FAL。反应过程中形成了 Cu-Pd/C 催化活性物种,其中 Cu-Pd 合金协同作用增强了氢的吸附,有利于 FFA 的转化,FAL 的选择性达 98%。ZHANG 等^[24]基于 Pd-ZrO₂ 催化剂,以异丙醇为供氢体,在 170 ℃、2 MPa 氮气压力下反应 12 h 取得了 92.9% 的 FAL 产率。

过渡金属常以掺杂包覆类催化剂和负载金属氧化物类催化剂的形式应用于 FFA 的转移加氢体系中,报道中多出现以各类前体作为碳源,构建富含酸位点的碳包覆类催化剂。例如,利用天然木质纤维皇竹草为前体,LIU 等^[25]制备了一种 Zr 的杂化体催化剂,通过异丙醇转移加氢,在 150 ℃ 下反应 2 h,得到了 99.6% 的 FAL 产率。LIN 等^[26]利用聚丙烯腈,通过静电纺丝法制备了一种 Zr 掺杂催化剂,Zr 与氰基间的螯合作用引起了路易斯酸位点和路易斯碱位点之间的协同效应、增加了反应的催化活性,以异丙醇为供氢体,在 150 ℃ 下反应 2 h,可得到 90.3% 的 FAL 产率。利用杨果昔作为碳前驱体,XU 等^[27]合成了一种 Zr 掺杂的介孔碳催化剂。同样以异丙醇为供氢剂,在 180 ℃ 下反应 6 h,FAL 产率为 93.2%。除了以碳为载体的催化剂,金属氧化物载体也有较好的转移加氢表现,KANG 等^[28]利用层状双氢氧化物的原位结构拓扑转化,制备了 NiZr₁/CoO_x 多金属催化剂,不同金属之间具有强相互作用,利于产生氧空位使 FFA 在催化剂表面的吸附,在 180 ℃ 时,反应 2 h 后 FAL 产率为 83.5%。YANG 等^[29]合成了一种 Co 掺杂的 LaMnO₃ 催化剂,该催化剂含有丰富的氧缺陷,能够改善催化剂中的电子性能并增强 FFA 的吸附能力,以乙醇为供氢体,在 240 ℃ 下反应 5 h,FAL 产率为 93.6%。可见,过渡金属基催化剂在 FFA 转移加氢体系中具有良好表现,但存在制备合成难度大、成本高、不稳定等问题,影响其工业化进程,未来研究方向应关注降低成本、提高稳定性等。

2 糠醛催化加氢制备环戊酮与环戊醇

FFA 加氢生成 FAL 后,在活性氢和质子源的共同作用下可进一步发生 Piancatelli 重排反应,生成可能的中间体 4-HCPNE,再经过连续的氢化脱水过程得到 CPO/CPL,实现 FFA 的串联加氢催化(图 3)。反应溶液的种类选择对 FAL 实现

Piancatelli 重排至关重要^[4,30]。为探究 FFA 发生重排时可能的路径,MIRONENKO 等^[31]通过使用 D₂O 同位素标记,证明在水热体系下水提供的质子攻击了呋喃环上 5 号位化学键,从而实现呋喃环的开环和 C₅ 环的形成。目前 FAL 开环重排的机制仍需要更多实验来证实。

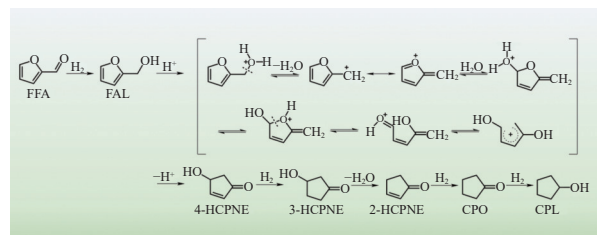


图 3 FFA 发生 Piancatelli 重排可能的路径^[31]

Fig. 3 Possible pathways of Piancatelli rearrangement of FFA^[31]

虽然在 FFA 热催化加氢制备 CPO/CPL 的报道中一般产率较高,但无法克服在高底物浓度下转化率较低的问题,这与 FFA 自身含有的官能团有关。在较高的温度/浓度下,FFA 可能会与加氢后的产物 FAL、CPO 发生羟醛缩合、树脂化反应等^[32-36]。因此,在热催化体系下对高浓度 FFA 的催化加氢亟待更深入的研究,特别是防止发生 FFA 的聚合、与下游产物的缩合等副反应。此外,还应关注催化剂在高浓度底物下由积碳、毒化物种生成等导致的失活问题。近年报道中,除有较强加氢活性的贵金属外,非贵金属 Cu、Ni、Co 催化剂也展现出相似的催化活性。然而对于该串联加氢催化反应,控制活性金属的加氢能力才是提高目标产物选择性的关键,此外含有路易斯酸位点多的催化载体有助于实现 FFA 的开环^[37]。本节综述了 FFA 制备 CPO/CPL 的各类催化剂及其性能(表 2)^[38-56]。

2.1 环戊酮

贵金属 Pd、Pt 常被负载于金属氧化物催化剂或沸石催化剂上,此类催化载体往往含有较多的路易斯酸位点,可控性强,能有效吸附活化气体分子,利于 FAL 的开环反应。例如,LI 等^[38]合成了 Pd/NiMoO₄ 催化剂,在反应过程中,固体催化剂表面会发生氢溢流现象,增加了催化剂表面的加氢活性位点和路易斯酸位点,在 150 ℃、4 MPa 氢气压力下反应 6 h,能得到 85.3% 的 CPO 产率。除了酸性位点的影响,金属与其氧化物之间的相互作用也能促进催化加氢开环的效果。YUAN 等^[39]

表 2 用于 FFA 加氢制备 CPO 与 CPL 的催化剂及其性能
Table 2 Performances of catalysts for the hydrogenation of FFA to CPO and CPL

催化剂	产物	温度/℃	氢气压力/MPa	时间/h	产率/%	文献
Pd/NiMoO ₄	CPO	150	4.0	6.0	85.3	[38]
Pd/Co ₃ O ₄	CPO	150	2.0	2.0	84.1	[39]
Pt/CeO ₂ @ZSM-5	CPO	160	2.0	6.0	97.2	[40]
Cu-Ni/Al-MCM-41	CPO	160	2.0	5.0	96.7	[41]
CuNiZn/Al ₂ O ₃	CPO	170	3.0	0.5	80.0	[42]
Ni-Cu@MOF-5	CPO	150	2.5	5.0	96.0	[43]
CuO/ZrO ₂	CPO	160	8.0	1.0	50.0	[44]
Ni@NP-C	CPO	130	1.5	2.0	86.7	[45]
Ni@HCS	CPO	150	2.0	1.0	99.1	[46]
Ni/ TiO ₂	CPO	140	5.0	4.0	70.0	[47]
Ni-Cu-NPC	CPO	160	2.0	3.0	88.7	[48]
Co@NC	CPO	200	3.0	3.0	86.5	[49]
Co/CoO _x @N-CNTs	CPO	130	1.5	10.0	79.4	[50]
CoO _x /Nb ₂ O ₅	CPO	160	2.0	6.0	61.0	[51]
Ni ₁ Co ₁ @C	CPL	160	1.0	1.0	96.0	[52]
Ni/C-Mo-BTC	CPL	140	2.0	2.0	94.0	[53]
Ni ₃ Co ₇ /ELAC	CPL	140	1.0	2.0	94.0	[54]
Co@Co-NCs	CPL	150	4.0	6.0	90.0	[55]
Cu-Co-Al/SCB	CPL	140	3.0	5.0	97.5	[56]

将 Pd 负载到 Co 氧化物上得到 Pd/Co₃O₄ 催化剂,发现 Pd 能在 Co₃O₄ 上均匀分散, Pd-Co 界面上电子转移导致 d 带中心下移,促进了 FFA 的加氢以及 FAL 在 Co 表面的解吸,在 150 ℃、2 MPa 氢气压力下反应 120 min, CPO 产率为 84.1%。通过改变催化剂的构建方式能有效调控产物选择性, ZHAO 等^[40] 采用受限自氧化还原的方法,将 CeO₂ 锚定的 Pt 固定在 ZSM-5 沸石上,制备了 Pt/CeO₂@ZSM-5 催化剂,与负载型催化剂相比,包封状态下催化活性与选择性更好,在 160 ℃、2 MPa 氢气压力下反应 6 h,能得到 97.2% 的 CPO 产率。

Cu 在非贵金属 Cu、Ni、Co 中的加氢活性最小,具备多个氧化态和酸位点,通过与其他金属或配体之间的相互作用,能够有效促进重排反应的发生。Cu 能有效调控 Ni 较强的加氢活性,以避免深度加氢影响 CPO 的选择性。例如, ZHANG 等^[41] 使用介孔材料 MCM-41 合成了双金属 Cu-Ni/Al-MCM-41 催化剂,发现 Al 能锚定 Cu、Ni 纳米颗粒,使其高度分散,而高催化性能可能是双金属之间的协同效应和电荷转移引起,在 160 ℃、

2 MPa 氢气压力下反应 5 h,得到 96.7% 的 CPO 产率。为了抑制 Cu 在水相反应中出现的烧结问题, SHAO 等^[42] 制备了一种 CuNiZn/Al₂O₃ 催化剂,合金能形成多孔结构,诱导路易斯酸位点和布朗斯特酸位点的形成,具有比双金属更好的催化性能,在 170 ℃、3 MPa 氢气压力下反应 0.5 h, CPO 产率为 80%。KADAM 等^[43] 采用初湿法将 Ni、Cu 包覆在 MOF-5 金属有机框架上,金属之间的协同效应提高了催化剂在水中的稳定性和还原能力,抑制了呋喃环的加氢。此外, Ni 和 Cu 还增强了对反应物的吸附,提供路易斯酸位点,提高对 CPO 的选择性,在 150 ℃、2.5 MPa 氢气压力下反应 5 h, CPO 产率为 96%。体系的酸碱度也可能对产物的选择性产生影响, BALDENHOFER 等^[44] 报道了 Cu 基催化剂 CuO/ZrO₂ 在不同底物浓度和 pH 中的表现,发现在 pH 为 3.5 时,温度 160 ℃、8 MPa 氢气压力下反应 1 h 后 CPO 产率可达 50%。金属与金属氧化物之间的协同效应能提升催化剂的加氢/开环能力,其中 Cu 具有可调控、成本低的特点,具有规模化应用的潜力,但存在高温下易烧

结等问题。

Ni 的加氢能力强于 Cu, 在高温、高压以及强酸碱条件下性能基本不会发生变化, 具有出色的稳定性, 但在 FFA 的串联加氢体系中可能会因自身较强的加氢能力使得目标产物 CPO 进一步加氢到 CPL, 因此需要对 Ni 的催化活性进行调控。将 Ni 纳米颗粒包裹在碳层中, 提高催化剂表面对反应物吸附能力。例如, HU 等^[45] 使用离子液体合成了一种掺杂 N、P 杂原子的 Ni@NP-C 催化剂, 杂原子的引入提供了路易斯酸位点并提高了产物选择性, 在 130 °C、1.5 MPa 氢气压力下反应 2 h, CPO 的产率可达 86.7%。将碳层替换为空心碳球, HU 等^[46] 使用相同的办法将 Ni 封装在空心碳球中, 每个独立的碳球都可作为单独的反应点, 减少因尺寸选择效应产生的副反应, 在 150 °C、2 MPa 氢气压力下反应 1 h, CPO 产率为 99.1%。金属氧化物载体具有不同晶相, 在体系中也具有不同的催化表现, RAJPUROHIT 等^[47] 研究了 Ni 负载的 TiO₂ 催化剂在不同的 TiO₂ 晶相中的表现, 其中锐钛矿上得到的氢化产物仅为 CPO, 表现出高还原性。晶相的结构影响了界面活性位点和金属表面电荷的分配, 在 140 °C、5 MPa 氢气压力下反应 4 h, 得到约 70% 的 CPO 产率。CAI 等^[48] 使用卟啉-MOFs, 通过浸渍法合成了一种负载双金属的金属有机骨架催化剂 Ni-Cu-NPC, 其具有较多分散的金属活性位点。在反应过程中, N 与 Ni 的相互作用调节了酸性位点的数量和分布并提高了重排反应的速率, 在 160 °C、2 MPa 氢气压力下反应 3 h, CPO 产率可达 88.7%。

Co 基催化剂的加氢能力过强, 在 FFA 加氢还原到 CPO 的反应中, 易过度加氢到 CPL。因此, 掺杂其他原子或选择合适的催化载体来调控 Co 的强加氢能力是提高 CPO 选择性的关键。LI 等^[49] 合成了一种 N 掺杂的包封催化剂 Co@NC, N 原子提供了弱路易斯酸位点, 增强了 FFA 在催化剂上的吸附, 并且能避免产物的过度氢化, 在 200 °C、3 MPa 氢气压力下反应 3 h, CPO 产率为 86.5%。RANAWARE 等^[50] 制备了 N 掺杂的碳纳米管催化剂 (Co/CoO_x@N-CNTs), 研究了其在不同溶剂中的表现。在乙醇中的产物主要为 THFOL, 而在水相中产物主要为 CPO 和 CPL, 对比说明水可能是 FAL 实现 Piancatelli 开环的关键。在 130 °C、1.5 MPa 氢气压力下反应 10 h, CPO 产率可达 79.4%。Nb₂O₅ 具备丰富的路易斯酸位

点, 能有效促进 FAL 发生开环重排反应, 作者团队^[51] 采用浸渍法制备了一种 CoO_x/Nb₂O₅ 催化剂, 研究发现 CoO 比 Co₃O₄ 具有更高的吸附能, 且能提供 FFA 加氢的活性位点, 催化剂的酸度可调, 在 160 °C、2 MPa 氢气压力下反应 6 h 后得到 61% 的 CPO 产率。综上所述, 在构建 FFA 催化加氢制 CPO 催化剂需要考虑催化金属加氢活性对目标产物选择性的影响、催化载体结构 (路易斯酸位点、氧空位等) 对底物的吸附模式以及在不同溶剂体系下的性能表现, 还要防止非贵金属在反应中出现的易烧结、失活、毒化等问题, 以实现 FFA 的高效转化。

2.2 环戊醇

CPL 是 CPO 进一步加氢的产物, 因此需要在 CPO 催化剂的基础上适当提高活性金属的加氢能力, 已有研究主要集中于非贵金属 Cu、Ni、Co。Co、Ni 具有强于 Cu 的加氢活性, 是 FFA 加氢制备 CPL 的理想非贵金属, 可通过不同金属之间的协同效应来提高催化性能。例如, XIA 等^[52] 在多孔碳基上负载不同配比的 Ni、Co, 制得一种碳包覆催化剂 NiCo@C, 其具有不同大小粒径分布, 可改变金属的分散性以提高其加氢活性, 在 160 °C、1 MPa 氢气压力下反应 1 h, CPL 的产率达到 96%。类似地, XIA 等^[53] 将 Ni、Mo 金属通过浸渍法负载在球形的多孔碳基上, 当 Ni 和 Mo 的摩尔比为 5 : 2 时, 在 140 °C、2 MPa 氢气压力的条件下反应 2 h, 可得到 94% 的 CPL 产率。GUO 等^[54] 将使用磷酸活化后的酶解木质素活性炭负载 Ni 和 Co, 载体的孔隙结构对 FFA 的转化有影响, 在 140 °C、1 MPa 氢气压力下反应 2 h, CPL 的产率为 94%。LI 等^[55] 通过高温热解制备了一种 Co@Co-NCs 催化剂, Co 颗粒的大小和 Co-N 位点掺杂量可调控, 氢气既作为还原剂, 又能在重排过程中诱导酸位点的形成, 在 150 °C、4 MPa 氢气压力下反应 6 h, CPL 的产率达 90% 以上。GONG 等^[56] 使用 LDHs 衍生的合金催化剂 Cu-Co-Al 负载到含硫生物炭上, Cu-Co 合金存在强相互作用, 能和原位生成的布朗斯特酸位点共同催化重排反应, 在 140 °C、3 MPa 氢气压力下反应 5 h, 得到 97.5% 的 CPL 产率。无论是碳包覆/负载型、金属氧化物型或 LDH 衍生型催化剂, 在构建设计上都需要考虑活性成分对氢气活化的能力, 载体酸位点的成型以及对开环重排反应的影响, 以实现高转化率及高选择性的催化过程。

3 糠醛催化加氢制备四氢糠醇与戊二醇

THFOL 是 FAL 呋喃环上选择性加氢的产物,同时也是 PeD、四氢呋喃等化学品的重要前体(图 4),具有较高的应用价值,通过 FFA 一锅法催化加氢制备 THFOL 对减少环境污染、生产环保型溶剂具有重要意义^[57-60]。FAL 和 THFOL 进一步加氢,开环产物为 PeD^[61-62],其中产生 1,2-PeD 和 1,5-PeD 可能的路径为 FAL/THFOL 上的 2 号位或 5 号位 C—O 键在活性氢的攻击下断裂,实现开环。1,4-PeD 的可能产生路径为 FAL 在弱酸性位点的作用下发生了 Pianctelli 重排,生成的 LA/APA 进一步氢化得到目标产物^[63]。

在 FFA 一锅法加氢产生 THFOL 的催化过程中,非贵金属已具有与贵金属相同的催化性能,其中 Ni 作为活性金属被使用最多,常常与其他非贵金属协同作用来增强对 FFA 的加氢转化,在使用除氢气以外的供氢剂时,可以使反应的条件更加温和,并且 FFA 几乎全部转化为 THFOL。FFA 催化加氢到 PeD 的反应中,1,2-PeD 与 1,5-PeD 都是由中间体 THFOL 开环得到,属于竞争关系^[64],目标产物的高选择性可能取决于活性金属在呋喃环

上的加氢位点、催化载体的酸位点与氧空位的含量以及底物在催化剂上的吸附模式等^[65-66]。贵金属基催化剂能够在温和的条件下得到更高的 PeD 产率,而非贵金属基催化剂在选择上可通过与其他金属结合产生协同效应来提高催化效果。目前关于 1,4-PeD 的报道较少,推测其由 FAL 加氢开环后得到^[67],中间体可能为 LA/APA,反应路径多。因此,开发构建具有良好催化活性及酸位点的催化剂能有效促进 FAL 开环,提高其选择性。本节综述了近年来 FFA 催化加氢制备 THFOL 和 PeD 的进展,并对催化剂的种类进行总结(表 3)。

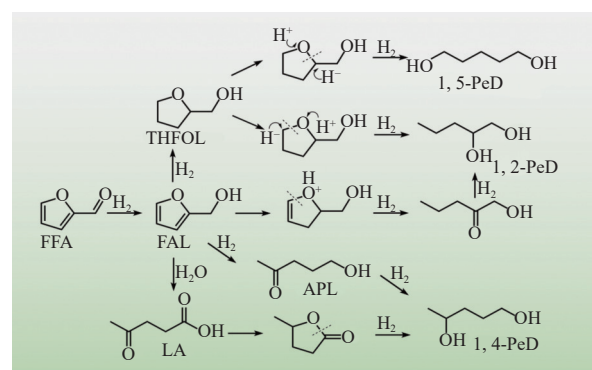


图 4 FFA 制备 PeD 可能的路径^[63]

Fig. 4 Possible pathways produce PeD from FFA^[63]

表 3 用于 FFA 加氢制备 THFOL 与 PeD 的催化剂及其性能

Table 3 Catalysts for the hydrogenation of FFA to THFOL and PeD and their performances

催化剂	产物	温度/℃	氢源	时间/h	产率/%	文献
Ni-Cu-Al	THFOL	140	3.00 MPa H ₂	4	98.0	[68]
Ni-ReO ₃ /TiO ₂	THFOL	130	3.00 MPa H ₂	4	97.6	[69]
Ni-CA	THFOL	80	3.00 MPa H ₂	3	99.8	[70]
Ni-AC	THFOL	30	NaBH ₄	7	99.0	[71]
Pt-Fe/MT	1,2-PeD	140	1.00 MPa H ₂	10	71.4	[72]
Pt/MgAlO	1,2-PeD	160	3.00 MPa H ₂	1	64.6	[65]
RuSn/ZnO	1,2-PeD	140	3.50 MPa H ₂	6	84.5	[73]
Al(OH) ₃ /Cu	1,2-PeD	170	4.50 MPa H ₂	6	34.1	[66]
Ru-FeO _x /AC	1,4-PeD	80	0.20 MPa H ₂	20	86.0	[74]
Ni/SiO ₂	1,4-PeD	150	3.00 MPa H ₂	2	85.3	[75]
Cu/SiO ₂	1,4-PeD	120	4.00 MPa H ₂	24	86.2	[76]
Pt@Al ₂ O ₃	1,5-PeD	45	0.45 MPa H ₂	8	75.2	[77]
Ni-CoO _x -Al ₂ O ₃	1,5-PeD	160	3.00 MPa H ₂	6	47.5	[78]
CuCo/CeO ₂	1,5-PeD	150	3.00 MPa H ₂	4	53.4	[79]
ZnCo-LDH	1,5-PeD	160	4.00 MPa H ₂	4	46.9	[80]

3.1 四氢糠醇

在近年报道中,非贵金属 Cu、Ni 催化剂有较好的催化表现,Cu 只对 FFA 上的羰基有高活性,

而 Ni 对 FFA 的 C=C 键和 C=O 键都表现出强的加氢活性,能较好地避开对呋喃环上的 C—O 键加氢裂解,选择性加氢呋喃环上的 C=C 键以

实现完整的催化过程。RAO等^[68]采用共沉淀法将Ni和Cu的合金颗粒分散在Al上,以2-丁醇作为供氢体在140℃和3MPa氢气压力下反应4h,可得到98.0%的THFOL产率,Al促进Ni-Cu在其表面分散,它们之间的电子交换增强了催化效率。LIN等^[69]将Ni-ReO_x浸渍负载在TiO₂载体上,将FFA在130℃和3MPa氢气压力下还原4h,THFOL产率达97.6%,通过掺入ReO_x与Ni之间产生强相互作用以促进FFA上C=O键的加氢,提高反应速率。利用柠檬酸作为络合剂与碳源,SHENG等^[70]制备了一种碳包封高分散的Ni催化剂,在80℃和3MPa氢气压力的温和条件下可以得到99.8%的THFOL产率,结果表明碳包覆结构不仅比表面积更大,碳层的缺陷位点更多,同时避免活性Ni的聚集及氧化。利用硼氢化钠优秀的供氢能力,MATSAGAR等^[71]采用转移加氢的方式,在常温的条件下使用Ni负载的活性炭催化剂,得到了99.0%的THFOL产率,结果表明在该催化剂下直接使用氢气,FFA不会被加氢,但硼氢化钠能够高效氢化FFA,生成的偏硼酸钠与FAL的相互作用加强了呋喃环在Ni表面吸附。综上,使用不同的加氢方式或催化剂实现THFOL的高产率,关键是对FFA上C=C/C=O键的选择性氢化。

3.2 1,2-戊二醇

贵金属基催化剂在温和的条件下对FFA催化加氢到1,2-戊二醇起到很好的效果,重点在于可抑制产生1,5-PeD的竞争反应。例如,CAO等^[72]将Pt和Fe的金属纳米颗粒分散在商业钛酸镁载体上,得到的Pt-Fe/MT催化剂能够在140℃和1MPa氢气压力的条件下使1,2-PeD的产率达到71.4%,结果表明从Fe到Pt的电子转移减弱了Pt金属位点对呋喃环的加氢活性,Fe²⁺对开环反应起到了促进的作用。使用相同的金属,对载体的比例进行调控,WANG等^[65]对比了一系列Pt/MgAlO催化剂来调节氧空位和金属与载体之间的相互作用,最高可以得到64.6%的1,2-PeD产率,研究发现Pt⁰促进C₅-O键的加氢裂解,产物的高选择性归因于催化剂对呋喃环的扭曲吸附模式。UPARE等^[73]将RuSn合金负载在ZnO上,在140℃和3.5MPa的氢气压力下可达84.5%的1,2-PeD产率,这主要归于RuSn合金相和ZnO碱性载体之间的共同作用,在该催化体系中,FFA上的δ-C-O键的选择性裂解比α-C-O键更快,限

制了1,5-PeD和其他加氢竞争反应。非贵金属基催化剂在FFA的选择性加氢中也具有较好的表现,但对反应条件的要求较高。LI等^[66]采用反向合成催化剂的方法,在Cu颗粒上引入碱性金属氧化物,碱性物种Al(OH)₃/Cu能够提高1,2-PeD的选择性,在170℃和4.5MPa下反应6h能达到34.1%的产率,该催化剂表面上呋喃环的C—O—C键呈现平行吸附,促进生成1,2-PeD。上述生成1,2-PeD的体系中,贵金属催化剂有着更好的表现,碱性载体对1,2-PeD似乎有更高的选择性,但目前关于非贵金属的报道较少,且开环机理尚不明确。开发能抑制竞争反应、高效廉价的非贵金属催化剂以实现中间体物种的选择性开环,在未来规模化应用中仍具有潜力。

3.3 1,4-戊二醇

在以FFA为原料催化加氢到1,4-PeD的过程中,会发生水解、聚合等多种反应,抑制开环反应中发生的副反应同样是提高1,4-PeD选择性的关键。Ru催化剂能够在温和的反应条件下得到高的1,4-PeD产率。例如,LIU等^[74]报道了一种负载在活性炭上的RuFeO_x催化剂,在80℃和0.2MPa氢气压力下能得到86%的1,4-PeD产率,研究结果表明,FeO_x的加入调节了Ru的分散性并降低催化剂的路易斯酸度,抑制FFA水解成LA的副反应。Ru与Fe之间还存在电子转移,利于Ru与Fe的还原。Ni基催化剂通常存在过度加氢的问题,因此,GAO等^[75]将Ni与P合金化并负载在SiO₂上,调控其加氢活性以抑制副反应发生。在150℃和3MPa氢气压力的条件下可得85.3%的1,4-PeD产率,结果表明P—O结构存在的酸性位点可防止FFA上C=O键的垂直吸附,有利于开环重排反应。Cu能够有效促进FFA加氢过程中的开环重排,ZHENG等^[76]从含铜的层状硅酸盐衍生出一种Cu/SiO₂催化剂,使用乙醇作为溶剂诱导FFA转化,可在120℃和4MPa氢气压力下得到86.2%的1,4-PeD产率,水的溶剂效应会使催化剂的酸性降低,而使用乙醇作为溶剂可以保留催化剂的酸性与活性。总的来说,1,4-PeD的催化反应路径/开环机理复杂,相对于其他PeD,反应条件要求极高,但其广泛的用途如作为高级有机溶剂、稳定剂等,具有较好的市场前景及开发价值,优化实验反应条件或使用其他生物质平台分子作为反应底物替代FFA亦或是可行策略。

3.4 1,5-戊二醇

通过 THFOL/FAL 上 C—O 键的加氢裂解能得到更高产率的 1,5-PeD, 而以 FFA 为原料时会伴随更多的副反应, 呋喃环上不同位置的 C—O 键会选择断裂生成 1,2-PeD 等副产物, 因此需要提高催化剂的选择性氢化来抑制副反应的发生。在该体系中, 贵金属催化剂在温和条件下有不错的催化表现。YEH 等^[77]通过水介导的氢解过程, 使用 Pt 负载的氧化铝催化剂, 以硼氢酸钠作为供氢剂, 在 45 °C 和 0.45 MPa 氢气压力下可得到 75.2% 的 1,5-PeD 产率, 结果表明该体系的高催化表现归因于 Pt 和 Al 之间的强金属支撑相互作用以及含有布朗斯特酸的氧化铝与偏硼酸钠的协同作用, 并且硼氢酸钠的加入能很好地抑制 1,2-PeD 的产生。

近年来, 非贵金属基催化剂一锅法加氢催化 FFA 到 1,5-PeD 备受关注, 但 Cu、Ni、Co 等金属过高的催化活性导致存在诸多副反应, 影响目标产物的选择性, 导致 1,5-PeD 的产率普遍仅为 40%~60%。例如, KURNIAWAN 等^[78]采用了混合金属氧化物催化剂 Ni-CoO_x-Al₂O₃, 在 160 °C 和 3 MPa 氢气压力下反应 6 h 可得 47.5% 的 1,5-PeD 产率, 结果表明 Ni⁰ 和 CoO_x 上的氧空位有利于氢气的解离吸附, 在 FFA 的 C=O 键加氢生成 FAL 后, C—O 键吸附在氧空位的 Co^{δ+} 上, 随后裂解为 1,5-PeD。在 CeO₂ 载体上, WANG 等^[79]使用 Cu 修饰 Co 金属来改变其分散性, 减弱 Co 与 CeO₂ 的相互作用以促进催化剂表面产生 Co 的氧化物和氧空位, 提高产物的选择性, 催化剂在 150 °C 和 3 MPa 氢气压力条件下经 4 h 可给出 53.4% 的 1,5-PeD 产率。作者团队^[80]利用 Co²⁺ 刻蚀 ZIF-8 衍生出一种 LDHs 催化剂 ZnCo, 在 160 °C 和 4 MPa 氢气压力下可得 46.9% 的 1,5-PeD 产率, 结果表明, Co 的引入改变了布朗斯特酸和路易斯酸的含量, Co^{δ+} 与 Zn^{δ+} 之间的电子转移促进了氢气的解离吸附, FFA 的倾斜吸附模式更有利于开环反应。以上, 在 FFA 一锅法加氢到 1,5-戊二醇过程中, 设计富含氧空位, 对 FFA 具有特异性吸附以及能高效活化氢源的催化剂是提高目标产物选择性的关键。

4 结论与展望

FFA 在热催化体系上加氢催化制备下游产物已经成为替代传统化石资源生产的清洁能源技术之一。本文从热催化的角度出发, 讨论了各类金

属催化剂在制备高值下游产物 FAL、CPO、CPL、THFOL、PeD 的催化性能表现。其中 FAL 和 THFOL 可在温和条件下高效制备, 还可通过转移加氢提高体系安全性, 研究较为完善。CPO、CPL、PeD 因为存在开环/Piancatelli 重排反应, 对反应条件如温度、氢气压力、浓度等要求较高, 产率可观, 但开环机制尚不明确, 鉴于反应体系在水相中进行, 需要进一步使用含氧溶剂反应物追踪可能存在的中间体, 推测可能的反应路径。此外, 控制金属的加氢活性和加氢位点是提高选择性的重点, 过强的加氢能力能使 CPO 深度加氢到 CPL, 不同的加氢位点会导致 1,2-PeD 和 1,5-PeD 之间的竞争反应。目前, 因为 FFA 自身存在较活泼的官能团, 尚无有效办法完全解决催化加氢过程中 FFA 在高浓度或高温条件下的树脂化、羟醛缩合等问题。由此造成的原料浪费、催化剂快速失活、产物选择性极大降低等后果是 FFA 催化加氢工业化面临的瓶颈问题。因此, 开发新的催化体系、抑制催化过程中的副反应以及探索新型可行策略是生物质平台分子加氢催化工业化的研究方向。

近年来, 光/电催化体系因环保绿色低碳的特点应用于 FFA 加氢转化中, 能得到较高的目标产物产率, 但受限于实验条件, 面临诸多问题与挑战, 如产物分离、体系扩大等。化石资源生产限制导致 FFA 的下游产物价格居高不下, 这使得 FFA 的催化加氢仍具有巨大的发展前景和工业化潜力。将传统热催化与新型催化体系相结合, 开发新的反应模式以及构建具有经济性、可持续性的新反应体系是探索 FFA 催化加氢的新方向。

参考文献 (References) :

- [1] DENG Weiping, FENG Yunchao, FU Jie, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(1): 10-114.
- [2] PALONEN H, TJERNELD F, ZACCHI G, et al. Adsorption of *Trichoderma reesei* CBH I and EG II and their catalytic domains on steam pretreated softwood and isolated lignin[J]. *Journal of Biotechnology*, 2004, 107(1): 65-72.
- [3] BU Lingxi, TANG Yong, GAO Yuxia, et al. Comparative characterization of milled wood lignin from furfural residues and corncob[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175: 176-184.
- [4] HRONEC M, FULAJTAROVÁ K. Selective transformation of furfural to cyclopentanone[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 24: 100-104.

- [5] AL YUSUFI M, STEINFELDT N, ECKELT R, et al. Efficient base nickel-catalyzed hydrogenolysis of furfural-derived tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(15): 4954–4968.
- [6] YANG Rui, ZHANG Hetao, LI Xianda, et al. When furfural meets piancatelli rearrangement[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(33): 12378–12385.
- [7] LIU Fei, LIU Qiaoyun, XU Jinming, et al. Catalytic cascade conversion of furfural to 1,4-pentanediol in a single reactor[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(8): 1770–1776.
- [8] LI D H, TONG P R, SUN P J. Catalytic enantioselective aza-piancatelli rearrangement[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(48): 15125–15128.
- [9] TAN Jingjing, SU Yihao, GAO Kuan, et al. Recent advances in the selective hydrogenation of furfural and its derivatives to pentanediol[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(6): 780–790.
- [10] HE Jian, SCHILL L, YANG Song, et al. Catalytic transfer hydrogenation of bio-based furfural with NiO nanoparticles[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 17220–17229.
- [11] LYU Shuang, LIU Huifang, ZHANG Jian, et al. Water promoted photocatalytic transfer hydrogenation of furfural to furfural alcohol over ultralow loading metal supported on TiO₂[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 73: 259–267.
- [12] YAN Dong, LI Jiang, ZAHID M, et al. Efficient catalytic selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt-supported on surface amino functionalized hexagonal BN nanosheets[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 609: 155308.
- [13] WANG Ruonan, MA Xuran, DING Dairui, et al. Synthesis of a Pt₃Sn catalyst using a solvothermal method assisted by deep eutectic solvents for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(18): 5420–5429.
- [14] MUSCI J J, MONTAÑA M, MERLO A B, et al. Supported ruthenium catalysts for the aqueous-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Catalysis Today*, 2022, 394: 81–93.
- [15] CAO Peng, LIN Lu, QI Haifeng, et al. Zeolite-encapsulated Cu nanoparticles for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(16): 10246–10256.
- [16] ZHAO Hao, LIAO Xiaoqing, CUI Haishuai, et al. Efficient Cu-Co bimetallic catalysts for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Fuel*, 2023, 351: 128887.
- [17] LI Jiaxin, NIU Xiaoyu, ZHU Yujun. Synergistic effect of surface Cu⁰ and Cu⁺ species on improved selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over hydrotalcite-derived Cu_xMg₃Al oxides[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 635: 157774.
- [18] YI Wenjing, GAO Yongzhen, YANG Jingyi, et al. Synergistic effect of surface Cu⁰ and Cu⁺ species over hydrotalcite-derived Cu_xCo_{3-x}AlO_y mixed-metal oxides toward efficient hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 641: 158559.
- [19] TANG Yiwei, QIU Mo, YANG Jirui, et al. One-pot self-assembly synthesis of Ni-doped ordered mesoporous carbon for quantitative hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(4): 1861–1870.
- [20] YANG Kaixuan, LI Yueyue, WANG Ruonan, et al. Synthesis of dual-active-sites Ni-Ni₂In catalysts for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Fuel*, 2022, 325: 124898.
- [21] TU Ren, LIANG Kaili, SUN Yan, et al. Ultra-dilute high-entropy alloy catalyst with core-shell structure for high-active hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol at mild temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139526.
- [22] HE Xianghua, DAI Ben, ZHANG Yafang, et al. Unique capability of NdPO₄ to activate hydrogen for efficient hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Nd-Co-P composites[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(7): 1073–1082.
- [23] DU Juan, ZHANG Jiaren, SUN Yong, et al. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol over *in situ* prepared nano Cu-Pd/C catalyst using formic acid as hydrogen source[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 368: 69–78.
- [24] ZHANG Chenghu, ZHANG Yanbin, LI Ying, et al. Palladium-modified zirconium dioxide as a selective catalyst for hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 179: 112946.
- [25] LIU Yao, HUANG Rulu, ZHANG Junhua, et al. Design of a multifunctional zirconium-based hybrid with natural lignocellulose for transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(24): 20231–20242.
- [26] LIN Wansi, CHENG Yuan, LIU Huai, et al. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural into furfuryl alcohol over zirconium doped nanofiber[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125792.
- [27] XU Yingying, LIU Xiaoning, GUO Haixin, et al. Efficient catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Zr-doped ordered mesoporous carbon synthesized by Zr-arbutin coordinated self-assembly[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125834.
- [28] KANG Rui, WANG Shuai, GUO Dayi, et al. Trimetallic NiZr/CoO_x catalyst for the selective hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 1471–1482.
- [29] YANG Hui, CHEN Hao, ZHOU Wenhua, et al. Defect engineered efficient catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in ethanol by Co-doped LaMnO₃[J]. *Fuel*, 2023, 354: 129388.
- [30] DOHADE M, DHEPE P L. Efficient method for cyclopentanone synthesis from furfural: Understanding the role of solvents and solubility in a bimetallic catalytic system[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(20): 5259–5269.
- [31] MIRONENKO R M, BELSKAYA O B, TALSI V P, et al. Mechanism of Pd/C-catalyzed hydrogenation of furfural

- under hydrothermal conditions[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 721–734.
- [32] CUETO J, FABA D L, DÍAZ D E, et al. Cyclopentanone as an alternative linking reactant for heterogeneously catalyzed furfural aldol condensation[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(10): 1765–1770.
- [33] TIŠLER Z, VONDROVÁ P, HRACHOVCOVÁ K, et al. Aldol condensation of cyclohexanone and furfural in fixed-bed reactor[J]. *Catalysts*, 2019, 9(12): 1068.
- [34] KOROLOVA V, KIKHTYANIN O, GRECHMAN E, et al. Kinetics of furfural aldol condensation with acetone[J]. *Catalysis Today*, 2023, 423: 114272.
- [35] TERHO R A, KAINULAINEN T P, SALONEN M A, et al. Renewable furfural-based sulfur-bridged epoxy resins with excellent adhesive properties[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(22): 10735–10744.
- [36] JIANG Yuan, YUN Jie, PAN Xiangcheng. Renewable furan-based epoxy resins derived from 5-hydroxymethylfurfural and furfural[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(50): 16555–16562.
- [37] YU Zhenjie, TIAN Hongli, SUN Kai, et al. Impacts of externally added Brønsted and Lewis acid on conversion of furfural to cyclopentanone over Ni/SiC catalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 496: 111187.
- [38] LI Xiang, TONG Zhikun, ZHU Shuang, et al. Water-mediated hydrogen spillover accelerates hydrogenative ring-rearrangement of furfurals to cyclic compounds[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 405: 363–372.
- [39] YUAN Enxian, WANG Changlong, WU Chan, et al. Constructing a Pd-Co interface to tailor a d-band center for highly efficient hydroconversion of furfural over cobalt oxide-supported Pd catalysts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(37): 43845–43858.
- [40] ZHAO Meng, WANG Xiao, XU Jing, et al. Strengthening the metal–acid interactions by using CeO₂ as regulators of precisely placing Pt species in ZSM-5 for furfural hydrogenation[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(21): 2313596.
- [41] ZHANG Shujing, MA Hong, SUN Yuxia, et al. Selective tandem hydrogenation and rearrangement of furfural to cyclopentanone over CuNi bimetallic catalyst in water[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(12): 2216–2224.
- [42] SHAO Yuewen, SUN Kai, FAN Mengjiao, et al. Synthesis of a thermally and hydrothermally stable copper-based catalyst via alloying of Cu with Ni and Zn for catalyzing conversion of furfural into cyclopentanone[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(27): 8763–8777.
- [43] KADAM V M, YADAV G D. Development of a green process for the synthesis of cyclopentanone using selective aqueous phase hydrogenation of furfural over Ni-Cu@MOF-5 catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(43): 17408–17427.
- [44] BALDENHOFER R, LANGE P J, KERSTEN P S R A, et al. Furfural to cyclopentanone—A search for putative oligomeric by-products[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(12): e202400108.
- [45] HU Zhi, XIE Aidi, CHEN Chun, et al. Facile synthesis of N,P Co-doped carbon encapsulated Ni catalyst for green production of cyclopentanone from biomass derivative furfural[J]. *Fuel*, 2022, 319: 123815.
- [46] HU Zhi, HAN Miaomiao, CHEN Chun, et al. Hollow carbon sphere encapsulated nickel nanoreactor for aqueous-phase hydrogenation-rearrangement tandem reaction with enhanced catalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121140.
- [47] RAJPUROHIT A S, TALLA V R M, JACCOB M, et al. Aqueous phase hydrogenation of furfural on Ni/TiO₂ catalysts: Nature of the support phase steers the product selectivity[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2023, 7(12): 2861–2872.
- [48] CAI Zhiqun, ZHANG Zhiyan, QI Yuxuan, et al. Selective conversion of furfural to cyclopentanone over the N-doped CuNi alloy carbon materials derived from porphyrin-based bimetallic metal-organic frameworks[J]. *Fuel*, 2024, 371: 131898.
- [49] LI Hao, LIU Jia, CAI Chiliu, et al. Selectivity catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural to cyclopentanone[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126057.
- [50] RANAWARE V, KURNIAWAN R G, VERMA D, et al. Solvent-mediated selectivity control of furfural hydrogenation over a N-doped carbon-nanotube-supported Co/CoO_x catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 318: 121838.
- [51] TIAN Ye, CHEN Binglin, YU Zhendong, et al. Efficient catalytic hydrogenation of furfural over cobalt-based catalysts with adjustable acidity[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 270: 118527.
- [52] XIA Haihong, CHEN Changzhou, LIU Peng, et al. Selective hydrogenation of furfural for high-value chemicals: Effect of catalysts and temperature[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(11): 5709–5720.
- [53] XIA Haihong, LI Jing, CHEN Changzhou, et al. Selective aqueous-phase hydrogenation of furfural to cyclopentanol over Ni-based catalysts prepared from Ni-MOF composite[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 133: 108894.
- [54] GUO Qi, HOU Xinglong, XU Wei, et al. Efficient conversion of furfural to cyclopentanol over lignin activated carbon supported Ni-Co catalyst[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(19): 11843–11852.
- [55] LI Xiang, ZHANG Likang, ZHOU Rong, et al. Bifunctional role of hydrogen in aqueous hydrogenative ring rearrangement of furfurals over Co@Co-NC[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(22): 7321–7329.
- [56] GONG Honghui, WANG Fei, LI Qi, et al. Selective hydrogenative rearrangement of furfural to cyclopentanol over alloyed Cu-Co supported on sulfur-doped coffee biochar[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(18): 7211–7225.
- [57] MATSAGAR B M, HSU C Y, CHEN S S, et al. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over a Rh-loaded carbon catalyst in aqueous solution under mild conditions[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(1): 293–301.

- [58] YIN Dongdong, REN Hangxing, LI Chuang, et al. Highly selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over MIL-101(Cr)-NH₂ supported Pd catalyst at low temperature[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(2): 319–326.
- [59] CAO Yueling, ZHANG Hepeng, LIU Kangkai, et al. Biowaste-derived bimetallic Ru-MoO_x catalyst for the direct hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(15): 12858–12866.
- [60] WU Jingcheng, ZHANG Xinghua, CHEN Qiang, et al. One-pot hydrogenation of furfural into tetrahydrofurfuryl alcohol under ambient conditions over PtNi alloy catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 2178–2184.
- [61] MA Rongfang, WU Xiping, TONG Tao, et al. The critical role of water in the ring opening of furfural alcohol to 1,2-pentanediol[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 333–337.
- [62] HUANG Kefeng, BRENTZEL Z J, BARNETT K J, et al. Conversion of furfural to 1,5-pentanediol: Process synthesis and analysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4699–4706.
- [63] SUN Xiaobao, WEN Bin, WANG Feng, et al. Research advances on the catalytic conversion of biomass-derived furfural into pentanediols[J]. *Catalysis Communications*, 2024, 187: 106864.
- [64] FU Xiaomin, REN Xiaoqian, SHEN Jiecan, et al. Synergistic catalytic hydrogenation of furfural to 1,2-pentanediol and 1,5-pentanediol with LDO derived from CuMgAl hydroxide[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 499: 111298.
- [65] WANG Jiamin, ZHU Shanhui, HE Yue, et al. Pt/Mg₂AlO₄ bifunctional catalysts with various Mg/Al ratios for selective hydrogenation of furfural alcohol to 1,2-pentanediol[J]. *Catalysis Today*, 2024, 433: 114647.
- [66] LI D H, NIE D X, DU P H, et al. Understanding the role of base species on reversed Cu catalyst in ring opening of furan compounds to 1,2-pentanediol[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(1): e202300880.
- [67] RODIANSONO R, DEWI ASTUTI M, HARA T, et al. One-pot selective conversion of C₅-furan into 1,4-pentanediol over bulk Ni-Sn alloy catalysts in an ethanol/H₂O solvent mixture[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(9): 2307–2315.
- [68] RAO T U, SUCHADA S, CHOI C, et al. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol in 2-butanol over an equimolar Ni-Cu-Al catalyst prepared by the coprecipitation method[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 265: 115736.
- [69] LIN Wei, CHEN Yi, ZHANG Yuexing, et al. Surface synergistic effects of Ni-ReO_x for promoting the mild hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(17): 11256–11267.
- [70] SHENG Yingying, TIAN Fuping, WANG Xiang, et al. Carbon-encapsulated Ni catalysts derived from citrate complexes for highly efficient hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol[J]. *Energy*, 2024, 292: 130360.
- [71] MATSAGAR B M, LI T H, VAN NGUYEN C, et al. Furfural hydrogenation into tetrahydrofurfuryl alcohol under ambient conditions: Role of Ni-supported catalysts and hydrogen source[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 195: 116390.
- [72] CAO Chen, GUAN Weixiang, LIU Qiaoyun, et al. Selective hydrogenolysis of furfural to 1,2-pentanediol over a Pt-Fe/MT catalyst under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(11): 6511–6519.
- [73] UPARE P P, KIM Y, OH K R, et al. A bimetallic Ru₃Sn₇ nanoalloy on ZnO catalyst for selective conversion of biomass-derived furfural into 1,2-pentanediol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(51): 17242–17253.
- [74] LIU Qiaoyun, QIAO Botao, LIU Fei, et al. Catalytic production of 1,4-pentanediol from furfural in a fixed-bed system under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(11): 3532–3538.
- [75] GAO Guoming, HU Xun, SHAO Yuewen, et al. Alloying nickel with phosphorus to switch the selective conversion of furfural from furans to cyclopentanones or 1,4-pentanediol[J]. *Fuel*, 2024, 371: 131934.
- [76] ZHENG Yanni, ZANG Jiaxuan, ZHANG Qian, et al. Ethanol-induced transformation of furfural into 1,4-pentanediol over a Cu/SiO₂ catalyst with enhanced metal–acid sites by copper phyllosilicate[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(3): 1128–1136.
- [77] YEH J Y, MATSAGAR B M, CHEN S S, et al. Synergistic effects of Pt-embedded, MIL-53-derived catalysts (Pt@Al₂O₃) and NaBH₄ for water-mediated hydrogenolysis of biomass-derived furfural to 1,5-pentanediol at near-ambient temperature[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 390: 46–56.
- [78] KURNIAWAN R G, KARANWAL N, PARK J, et al. Direct conversion of furfural to 1,5-pentanediol over a nickel-cobalt oxide-alumina trimetallic catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121971.
- [79] WANG Feng, ZHAO Kangyu, XU Qiong, et al. Efficient one-pot transformation of furfural to pentanediol over Cu-modified cobalt-based catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 403: 130858.
- [80] TIAN Ye, XIE Wenlong, YANG Zihao, et al. Efficient and selective upgrading of biomass-derived furfural into 1,5-pentanediol by Co²⁺ etched ZIF-8 derived ZnCo layered double hydroxides nanoflake[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152669.