文章编号　1000-5269(2022)06-0049-11　　DOI:10.15958/j.cnki.gdxbzrb.2022.06.07

含 Zr/Hf 金属氧化物催化生物质平台分子转移加氢研究进展

刘怡璇[1,2,3],李云聪[1,2,3],李明瑞[1,2,3],李　虎[*1,2,3],杨　松[1,2,3]
(1. 贵州大学 绿色农药与农业生物工程国家重点实验室培育基地和教育部重点实验室,贵州 贵阳 550025;
2. 贵州大学 生物质资源综合利用国家地方联合工程实验室,贵州 贵阳 550025;
3. 贵州大学 精细化工研究开发中心,贵州 贵阳 550025)

摘　要:通过探究催化转移氢化(catalytic transfer hydrogenation,CTH)使高含氧量生物质加氢脱氧为高值平台分子的新策略,以实现生物质的资源化与利用和达成生产净零碳排放燃料的目标。文中以 Zr/Hf 金属氧化物非均相催化体系设计、构筑及性能调控为基本思路,以乙酰丙酸、糠醛、5-羟甲基糠醛及 γ-戊内酯等重要生物质平台分子的可控定向转化为主线,重点评估了催化剂结构对应的酸碱活性位点在 Meerwein-Ponndorf-Verley(MPV)反应中的关键作用,探讨并展望了 Zr/Hf 酸碱双功能催化剂在生物质平台分子转化为高值化学品领域的发展前景。本研究不仅对催化剂活性位点(Lewis/Brønsted 酸和碱)在相应生物质转化过程中的反应机理做出了归纳和总结,并且提出了兼顾经济效益和环境影响的新型固体酸催化剂的设计思路和策略。

关键词:转移加氢;Meerwein-Ponndorf-Verley(MPV)反应;含 Zr/Hf 金属氧化物;酸碱双功能;生物质转化
中图分类号:O643.3　　**文献标志码**:A

化石能源的大规模开采和燃烧带来了一系列全球变暖、酸雨和空气污染等环境恶化等问题[1-3]。2021 年“第 26 届联合国气候变化大会”前夕,全球 230 多家主要期刊联合发表社论,警告全球领导人立即采取行动应对气候变化[4]。这些严重的问题迫使人们寻求可再生和清洁的新能源,以实现燃料和化学品的可持续供应[5-12]。生物质是地球上唯一可再生的有机碳源,主要包含碳、氢和氧等元素[13-16]。生物质能是无处不在的、丰富的、可再生的和可持续的新能源,其主要来源于薪柴、木材废料、农业秸秆、牲畜粪便、糖料废料、城市污水和水生植物等[17-21]。与其他可再生能源相比,生物质在废弃资源的再利用、燃料和高价值化学品的生产等方面具有独特的优势。在科研、政治、经济等诸多方面都受到了高度重视[22-25]。生物质能源消耗与经济增长之间存在显著的长期双向因果关系[26-27],因此,生物质在人类未来的生产和生活中具有广泛的应用潜力[28-30]。生物质能可在各个领域为我国 2030 年的碳达峰和 2060 年的碳中和目标做出巨大贡献。生物质资源化与利用的策略是将结构复杂的原料中各组分分离,通过水解、发酵和脱水等方法得到小分子平台化合物。这些平台分子被广泛用于合成塑料、医药、农药等高值精细化学品和燃料。然而,与燃料或燃料添加剂所需的产品相比,生物质衍生原料及其衍生物中含氧官能团较多(如羟基、酮基、羧基等),通常具有更高的氧含量[31-33]。因此,通过催化转移氢化(catalytic transfer hydrogenation,CTH)对高含氧量生物质原料进行选择性转化是实现碳循环非常有竞争力的方法[34-36]。在生物质转化领域,最广泛使用的方法是通过级联反应催化生物质衍生原料(如纤维素和半纤维素)转化为一系列高值平台分子(图 1)[37-38]。其中,γ-戊内酯(GVL)作为一种绿色有机溶剂和制备液体燃料的前体[39-41],被视为生物质平台分子转化的主要终产物[42]。以玉米芯等农副产品为来源的糠醛主要被用于合成树脂,它可以一锅级联依次转化为糠醇、乙酰丙酸(LA)及其酯,最终得到 GVL。5-羟甲基糠醛(HMF)具有各种呋喃环,并与

收稿日期:2022-07-20
基金项目:国家自然科学基金资助项目(21908033);霍英东教育基金资助项目(161030);贵州省 S&T 资助项目(ZK[2022]011)
作者简介:刘怡璇(1998—),女,在读硕士,研究方向:生物质含氧化合物转移加氢,E-mail:sparkle-liu@foxmail.com.
*通讯作者:李　虎,E-mail:hli13@gzu.edu.cn.

外环碳原子上存在的羟基和醛基偶联[43-44],广泛应用于制备可降解塑料和食品添加剂等精细化学品。HMF 可以一锅级联转化为 LA 和 GVL,或通过氢化反应生成重要的药物中间体 2,5-二羟甲基呋喃(BHMF)[45-46]。因此,本文主要探究以生物质原料生产 GVL、BHMF 等关键平台分子的转化路径。

这些转化过程涉及到众多反应,例如脱水、氢化、开环等复杂的反应[47-48]。但关键的决速步骤是通过 Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV)还原反应完成的转移氢化,也称为间接催化转移氢化(CTH)[49-50]。不同种类的醇可以在相对温和的条件下用作氢供体,对 α,β-不饱和醛/酮的羰基的 CTH 反应具有高效的供氢性能[51],使得 C═O 键被氢化,同时保留 C═C 键[52-55]。

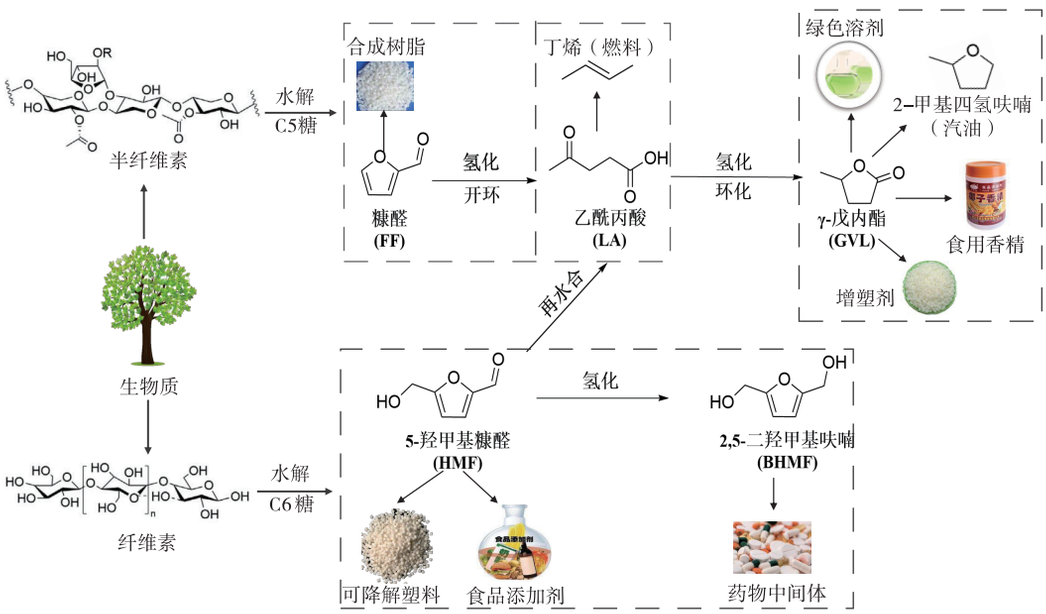


图 1 纤维素和半纤维素转化为高值化学品的一般途径

Fig. 1 General pathways for the conversion of cellulose and hemicellulose to high-value chemicals

多相催化剂在 MPV 还原反应中得到了广泛的应用,其更容易回收利用,从而有效地降低工业生产成本[56-57]。材料的选择对于相关催化体系的重要性不言而喻。与使用醇作为氢供体通过 MPV 反应进行的间接加氢反应相比,CTH 中还有另一种使用贵金属和 H_2 的直接加氢反应。尽管贵金属(例如,Ru、Pd、Ir、Pt)被广泛研究用于直接 CTH,但其价格不适合应用于大规模的工业化生产[58-61]。另一方面,非贵金属(例如,Fe、Co、Cu、Ni)由于相对较低的活性和产品选择性而受到限制[62-65]。这些缺点促使科学家们探索可以平衡经济性和高选择性的可替代催化剂[66]。令人欣喜的是,研究人员发现过渡金属碳化物具有与 Pt 金属相似的特性[67]。由于过渡金属同时具有金属和酸性特性,它们可以作为高效催化剂用于对源自生物质的含氧化合物的转化[68-69],且不易被一般酸碱溶液腐蚀[70]。在过渡金属中,性质相似的 Zr 和 Hf 金属在 CTH 领域掀起了一股研究热潮[71-72]。从 Web of Science 检索得到,2020 年 Zr 基催化剂的发表文章数量近似于 Hf 基催化剂的 5 倍。虽然第四副族的金属具有相似的性质,但对该领域的 Hf 基催化剂的研究还远远不够,这也是未来探索的趋势和方向。

目前已经有一些关于生物质转化和 CTH 反应的相关综述。主要是关注于催化生物质转化为生物燃料的双功能催化剂[72],从木质纤维素生物质生产 GVL[73-74] 和探究非均相的 CTH 机制和界面效应[75-76]。然而,据我们调研所知,还没有关于过渡金属 Zr/Hf 基催化剂在生物质基平台分子化合物合成中的应用的综述。本篇综述针对性讨论了含 Zr/Hf 金属氧化物材料催化生物质基原料经 MPV 还原反应高值转化的最新进展。重点探究了催化剂活性位点(Lewis/Brønsted 酸和碱)在相应生物质转化过程中的具体机制。最后,提出了生物质通过 CTH 转化为液体燃料或高值化学品面临的一些挑战,并对未来的研究进行了展望。

1 含 Zr/Hf 的金属氧化物催化剂

Zr 具有优良的耐高温性,其熔点高达 2 700 ℃。

即使加热到 1 900 ℃也不会与熔融的 Al、Fe、Ni、Pt 等金属发生反应。商业 ZrO_2 已用于核能工业、国防工业、电子元件、陶瓷碳粉以及耐高温材料等领域[77]。其中，ZrO_2 还因其优异的化学稳定性和较高的表面化学活性而被用于催化领域[68,78-79]。作为典型的弱酸碱双功能材料，ZrO_2 和 HfO_2 在 CTH 反应中具有优异的催化性能[80]。在含 Zr/Hf 的金属氧化物催化剂中，如表 1 所示，按反应底物的不同对近年来的主要研究进行了分类汇总。

表 1　Zr/Hf 基金属氧化物催化剂

Tab. 1　Zr/Hf-based metal oxide catalysts

项目	底物	催化剂	反应条件	氢供体	产物	转化率/%	产率/%	参考文献
1	LA/FMA	Ag-Ni/ZrO_2	220 ℃，5 h	水	GVL	100	99	[81]
2	LA	HCl/$ZrO(OH)_2$	240 ℃，2 h	2-丁醇	GVL	99.9	92.4	[82]
3	LA	Cu-ZrO_2	200 ℃，5 h	水	GVL	100	99.9	[83]
4	ML	Cu-ZrO_2	200 ℃，5 h	甲醇	GVL	95	92	[83]
5	ML	Ni/ZrO_2	90 ℃，20 h	异丙醇	GVL	100	92	[84]
6	ML	Cu/$ZrOCO_3$	180 ℃，7 h	异丙醇	GVL	99	89.8	[85]
7	EL	$ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$	240 ℃，1 h	乙醇	GVL	89.1	75.3	[86]
8	EL	ZrO_2-B_2O_3	200 ℃，4 h	异丙醇	GVL	95.1	88.5	[87]
9	EL	ZrO_2	250 ℃，3 h	乙醇	GVL	95.5	81.5	[88]
10	EL	Al_7Zr_3-300	220 ℃，4 h	异丙醇	GVL	95.5	83.2	[89]
11	EL	$ZrFeO_x$	270 ℃，3 h	乙醇	GVL	94.2	87.2	[90]
12	EL	Zr_5Ni_5	200 ℃，3 h	异丙醇	GVL	97.2	95.2	[91]
13	EL	Ti/Zr	180 ℃，6 h	异丙醇	GVL	100	90.1	[92]
14	BL	ZrO_2	150 ℃，16 h	2-丁醇	GVL	99.9	84.7	[93]
15	FF	$Zr(OH)_4$@$CoFe_2O_4$	160 ℃，4 h	异丙醇	FA	95.4	92.6	[94]
16	FF	$HfO(OH)_2 \cdot xH_2O$	180 ℃，8 h	异丙醇	GVL	100	64.2	[95]
17	HMF	$ZrO(OH)_2$	150 ℃，2.5 h	乙醇	BHMF	94.1	88.9	[96]

2　乙酰丙酸及其酯作为底物

2.1　乙酰丙酸(LA)作为底物

LA 被 U. S. DE 列为 12 种来自生物质的高价值化学品之一[97]，是合成有机化学品的重要平台化合物[98]。一般来说，在以 LA 及其酯类(如乙酰丙酸甲酯(ML)、乙酰丙酸乙酯(EL)、乙酰丙酸丁酯(BL))为底物生产 GVL 时，通常有两种多相催化反应途径。这两种反应途径主要取决于反应条件和使用的催化剂的不同(图 2)[99]。路径 1 中，在较低温度下容易发生加氢反应，促进 LA 在水相体系下转化为 4-羟基戊酸，然后在催化剂作用下脱水生成 GVL。在路径 2 中，LA 首先在较高温度下脱水形成当归内酯，然后其氢化得到 GVL。简而言之，氢化和脱水都可能发生，但在不同的反应条件下，这两个过程的顺序会相应发生变化。

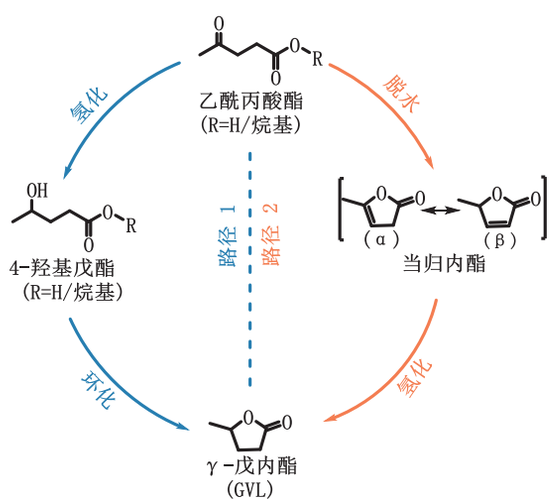


图 2　LA 及其酯转化为 GVL 的两种途径

Fig. 2　Two pathways for the conversion of LA and its esters to GVL

Ag-Ni/ZrO_2 催化剂因其易于分离的磁性而引起了研究人员的关注[81]。这两种金属在 LA 和甲酸(FMA)的 1∶1混合物向 GVL 的转化过程中发挥协同作用。这也证明了 Ag-Ni/ZrO_2 在生物质衍生 C3 到 C6 分子的一锅法 CTH 中具有广泛的应用范围,具有较高的转化率和选择性(表 1 第 1 项)。除了使用高纯度的化学品作为底物外,研究人员还需要进一步探索一些以更接近生物质原料的方法来生产 GVL。Tang 等[82]开发了一种原位催化剂来合成 GVL,该体系可以在 LA 和 2-丁醇)溶液中自主分解为 HCl/$ZrO(OH)_2$ 催化剂,然后采用2-丁醇作为原位氢供体催化 LA,经过加氢、环化生成 GVL。该工作的亮点是 LA 粗产品可以直接用于生产 GVL。首先从纤维素的酸水解过程中提取 LA 粗产物(47.8%的产率),并流入 2-丁醇。再使用 2-丁醇从纤维素水解物中提取 LA 和 FMA(90.2% vs 15.1%),该工作的亮点是 LA 粗产吕可以直接用于生产 GVL,如表 1 第 2 项所示。即使在使用后存在腐殖质的情况下,GVL 的产率也可以达到 82.0%。此外,还研究了溶剂的影响,发现在 200 ℃时,2-丁醇作为氢供体得到的 GVL 产率远低于异丙醇(27.5% vs 62%),这是由于 2-丁醇的空间位阻比异丙醇大。继续升温至 240 ℃,可克服 2-丁醇的空间位阻效应,GVL 收率可提高至 84.5%。根据 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理论,推测了催化剂团聚现象的原理,即吸附的 LA 和氢供体增强了原位形成的 $ZrO(OH)_2$ 颗粒之间的静电排斥,从而降低了在 2-丁醇中的进一步团聚。换言之,起关键催化作用的 $ZrO(OH)_2$ 颗粒的分散性和形貌主要取决于溶剂和底物的性质。大多数 Cu-ZrO_2 催化剂是通过与混合前驱体共沉淀制备的(表 1 第 3 项)[83]。其优异的催化性能应归功于其较强的表面酸性。催化加氢过程中的有效活性成分是分散在催化剂表面的还原性铜颗粒。Cu 引入四方 ZrO_2 晶格中可以增强这些颗粒的粘附性并使其分散,同时还可以提高酸位点的数量,其中 Lewis 酸也可以有效提高转移加氢的活性。当起始原料从 LA 更换为 ML,同时氢供体从水更改为甲醇,Cu-ZrO_2 催化剂仍然具有非常好的活性(表 1 第 4 项)。

2.2 乙酰丙酸甲酯(ML)作为底物

Ni/ZrO_2 被用于催化 ML 和 LA 转化为 GVL[84]得出的结论是:Ni 有助于 ML 和 LA 的氢化反应,而 Zr 有助于氢化产物的内酯化。在相对温和的条件下(90 ℃),GVL 产率可达到 92%(表 1 第 5 项)。但缺点是反应时间长达 20 h。Ma 等[85]发现使用 $ZrOCO_3$ 作为载体,引入 Cu/Cu^+ 可以增加对 CTH 过程的活性(表 1 第 6 项)。而 Cu/$ZrOCO_3$ 还可以通过 MPV 反应进一步催化 GVL 转化为 1,4-戊二醇(1,4-PDO)。这可能是由于 Cu 与载体的酸碱位之间的配位作用所致,原位还原后形成铜空位(Cu^0)和铜离子(Cu^+)。Cu^+ 可以作为 Lewis 酸位点通过孤电子氧原子吸附和活化 C═O 基团。醇可以在 CuO 表面被激发成为活化的金属氢化物,然后进攻活化的 C═O 基团形成 O-H 基团。$ZrOCO_3$ 作为一种两性催化剂,还可以通过六元环过渡态促进 MPV 反应的进行。此外,由于两性载体(如 $Al(OH)_3$ 和 $ZrOCO_3$)比碱性载体(如 $Mg_2(OH)_2CO_3$和 $Fe(OH)_3$)含有更多的酸碱位点,相应地表现出了更好的催化活性。

2.3 乙酰丙酸乙酯(EL)作为底物

EL 经 CTH 过程可转化为 GVL。Tang 等[86]使用 $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$ 催化剂,以乙醇作为氢供体和溶剂,在 240 ℃下反应 1 h,获得了 89.1% 的 EL 转化率和 75.3% 的 GVL 产率(表 1 第 7 项)。首先,乙醇吸附在催化剂表面并解离成相应的醇盐。EL 从乙醇中获得两个氢原子,得到中间体 4-羟基戊酸乙酯(4-HPE)。然后 4-HPE 进行分子内酯化以获得最终产物 GVL。但还有另一条反应路径,4-HPE 和乙醇发生醚化反应,生成副产物 4-乙氧基戊酸酯(4-EPE)。EL、GVL 和由乙醇脱氢生成的醛之间可能发生自醛醇缩合,反应体系中微量副产物的形成可以忽略不计。在含 Zr 催化剂中掺杂硼酸可以提高其酸含量,但传统的湿法浸渍法难以控制反应过程中硼组分的浸出。因此,开发了溶胶-凝胶法改进介孔锆/硼混合氧化物催化剂的合成[87]。$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和硼酸在 40 ℃下搅拌 3 h,然后在超声处理后转移到烘箱中蒸发溶剂 4 h。在 80℃下干燥 1 d 后再于 450 ℃煅烧 6 h。总的来说,制备过程相对简单。使用这种无定形材料催化剂,在 200 ℃下反应 4 h 获得了 95.1% 的 EL 转化率和 88.5% 的 GVL 产率(表 1 第 8 项)。随着硼含量的增加,介孔材料的比表面积、酸密度和碱密度也相应提高。但是在 ZrO_2 中加入过多的硼则会降低碱含量并抑制催化剂的碱强度。研究发现 ZrO_2 催化剂仍然存在反应过程中温度高或时间长的缺点(表 1 第 9 项)[88]。为了解决这个问题,通过共沉淀法制备了 Al-Zr 混合金属催化剂[89]。

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解在去离子水中,然后滴加浓度为 25% ~28% 的氨水溶液,经过调节 pH、老化、干燥、煅烧等一系列方法得到目标催化剂。当 ZrO_2 中加入 Al 后,表面积增大,催化剂的有效酸碱位点数量增加。以异丙醇作为氢供体和溶剂在 220 ℃中反应得到 EL 转化率为 95.5%,GVL 产率为 83.2%(表 1 的第 10 项)。FMA 和 LA 都可以从等摩尔的糖中获得。因此,如果以 FMA 为氢供体,以 LA 为底物合成 GVL,显然是一个合理的体系。据报道,非均相的催化剂和具有磁性的材料由于其可回收的特性而备受青睐[100-101]。通过溶剂热处理和水解缩合反应合成了超顺磁性酸碱双功能的 $FeZrO_x$ 纳米材料催化剂,使用乙醇作为氢供体,能够有效地催化 EL 转化为 GVL(表 1 的第 11 项)[90]。ZrFeO(1∶3)-300 催化剂由 ZrO_2 层覆盖了 Fe_3O_4,具有适当的酸碱位点的分布以及中等的表面积和孔径,反应后 GVL 的产率可达到 87.2%(3 h,230 ℃)。此外,含有 Zr 和 Fe 的催化剂还可以与固体酸 HY2.6 结合,催化糖直接转化为 GVL(产率为 44.7%)。具体而言,$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 被用于合成磁性 Ni-Zr 纳米催化剂,用于各种生物质衍生物的转化[91]。这种氢还原的磁性 Zr_5Ni_5 纳米粒子(平均粒径 < 20 nm)在200 ℃下反应 3 h 能够有效催化 EL 转化为 GVL(95.2% 的产率)(表 1 第 12 项)。令人惊讶的是,该体系还可以催化果糖、葡萄糖、纤维二糖和羧甲基纤维素一锅转化为 GVL 和 EL,总收率分别为 69.5%、60.1%、56.0% 和 51.5%。ICP-OES 检测到只有 0.3 wt% Ni 和 0.5% 的 Zr 浸入异丙醇中。极少量的浸出可以证明催化剂的非均相和易于回收的性质。此外,纳米催化剂与固体酸 HY6 结合使用,可以很容易被永磁体吸引并回收。使用过的催化剂用乙醇洗涤 3 次并干燥,可重复使用 5 次以上。另外,催化剂的回收率可以达到 89% ~93% 以上,从经济和便捷的角度来看是非常合适的。

Yang 等[92]通过溶胶-凝胶工艺结合溶剂热处理开发了一种微球 Ti/Zr 多孔氧化物催化剂。以十六烷基胺(HDA)为导向剂,开发了具有-Zr-O-O-Zr-网络的不同 Ti/Zr 摩尔比的催化剂(Ti_xZr_y)。这不仅使混合氧化物具有可调节的孔隙率和大的表面积,还提高了其酸度和碱度。与商业氧化钛(TiO_2)和 ZrO_2 的无定形结构相比,Ti/Zr 氧化物是球形的。实验和测试结果表明,Ti_2Zr_8 的表面积最大(385 m^2/g),酸度适中(1.12 mmol/g),碱度适中(0.46 mmol/g),是最佳的选择。一般来说,如果反应体系中有碱,会提高反应的活性,反应活性的增加来源于从氢供体接受羟基质子的能力。碱的来源也很多,可以是有机配体、溶剂分子或溶解的碱性物质。该催化剂至少可重复使用 6 次,仍能获得几乎完全的 EL 转化和大于 84.4% 的 GVL 产率(表 1 第 13 项)。除此之外,BL 作为 LA 及其酯之一在转移加氢中也有研究(表 1 第 14 项)[93]。

3　糠醛(FF)作为底物

为了催化 FF 转化为糠醇(FAL),开发了名为 $Zr(OH)_4$@ $CoFe_2O_4$ 的空心核壳磁性催化剂并用于 CTH 过程(表 2 第 15 项)[94]。首先,异丙醇吸附在 $Zr(OH)_4$ 表面,与 Lewis 酸位点(Zr^{4+})和碱位点(O^{2-})相互作用形成金属醇盐。其次,FF 羰基上的 O 原子被 Zr^{4+} 活化,形成了典型的六元环过渡态。再次,氢原子从醇盐中转移到 FF 的羰基上。最后,新形成的 FAL 与丙酮一起从催化剂表面解吸出来,Zr^{4+} 的活性位点被重新暴露以备下一次使用。

FF 到 GVL 的一锅法转化可以使用商业 $HfCl_4$ 作为催化剂[95]。以异丙醇作为氢供体,GVL 的产率在 180 ℃下 8 h 内达到 65.5%(表 2 第 16 项)。在反应过程中,$HfCl_4$ 原位水解生成 $HfO(OH)_2 \cdot xH_2O$(中等强度的 Lewis 碱性)和 HCl(强的 Brønsted 酸性)。它们与 Lewis 酸位点(Hf^{4+})一起在级联反应过程中发挥协同作用,显著提高了催化活性。$HfCl_4$ 提供路易斯酸位点(Hf^{4+}),由 $HfCl_4$ 原位水解生成的 $HfO(OH)_2 \cdot xH_2O$ 和 HCl 提供了 Lewis 碱位点(O^{2-})和 Brønsted 酸位点(HCl)。1)FF 的羰基吸附在 Lewis 酸性位点(Hf^{4+})上,异丙醇中羟基上的氧原子和氢原子分别吸附在 Lewis 酸性 Hf^{4+} 位点和 Lewis 碱性 O^{2-} 位点上。然后,形成六元环过渡态,完成转移氢化过程。FF 转化为 FAL,同时异丙醇转化为丙酮。2)FAL 与异丙醇在 Lewis 酸位点的作用下反应,经醚化反应形成异丙基糠基醚(FE),之后在 Brønsted 酸位点的作用下开环得到乙酰丙酸异丙酯(IPL)。3)IPL 通过转移氢化转化为 4-羟基戊酸异丙酯(4-HPE),这一过程与 FF 到 FAL 的转化相似,这也是由 Lewis 酸碱位点(Hf^{4+}-O^{2-})催化的。4)4-HPE 在酸性位点的存在下进行环化反应转化为 GVL。此外,回收的催化剂在煅烧后可有效催化 FF 向 FAL 的转化(异丙

醇为氢供体,170 ℃下反应 1.5 h 后的产率为 60.5%)。

4 5-羟甲基糠醛(HMF)作为底物

$ZrO(OH)_2$ 催化 HMF 进行 CTH 反应的机理如图 3 所示[96]。HMF 的羰基氧与醇盐配位,在 Zr 物种上形成六元环过渡态。之后氢原子从醇盐转移到 HMF 的羰基上,同时新的羰基(醛)解离并释放出中间体。最后,新还原的羰基(BHMF)解离以再生醇盐。在 150 ℃下反应 2.5 h 可以得到 88.9% 的 BHMF 产率(表 1 第 17 项)。

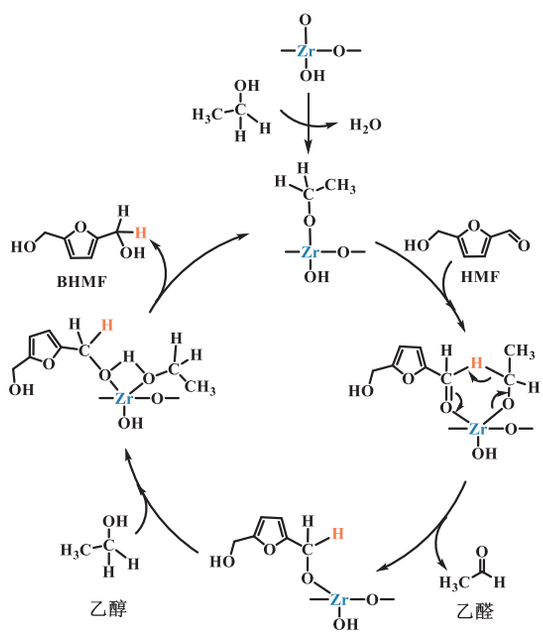


图 3 $ZrO(OH)_2$ 催化 HMF 转化为 BHMF 的机理

Fig. 3 The mechanism for the conversion of HMF into BHMF over $ZrO(OH)_2$

含 Zr 金属氧化物通过 MPV 还原反应催化羰基化合物转移氢化完成的机理如图 4 所示。首先,醇被催化剂中的 Lewis 酸位点吸附形成相应的醇盐。其次,羰基与醇盐结合产生六元环过渡态[102]。再次,在活化的羰基化合物和醇盐之间发生配位氢转移过程,同时释放得到的新羰基化学物质酮。最后,另一个醇分子参与反应生成目标产物和起始醇盐。

5 结论与展望

大量研究表明,CTH 是生物质基原料转化为高价值化学平台产品和燃料前体的非常有竞争力的策略。Zr/Hf 可以负载在其他材料上或与它们配位/偶联形成含 Zr/Hf 的高效催化剂,在 CTH 中发挥类似于贵金属催化的重要作用。在这篇综述中,讨论了含 Zr/Hf 金属氧化物催化剂的催化效果和机理,不同的制备方法表现出了不同的性质。含 Zr/Hf 的氧化物相对便宜且容易获得,但它们的碱性位点不强,易受溶剂影响。

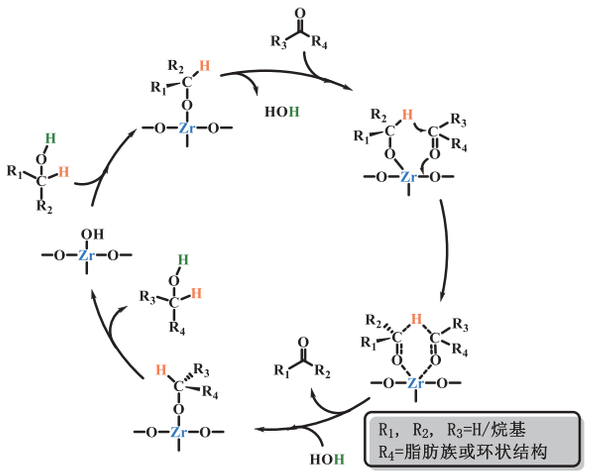


图 4 水合 ZrO_2 应用于 CTH 反应的一般机理

Fig. 4 General mechanism of ZrO_2 hydrate used in CTH reaction

总之,现在的生物质基化学品的升级仍需建立成熟的工业化体系,要兼顾经济效益和环境影响。换言之,催化剂要追求简单和省时的制备和反应过程,低消耗的原材料和能源,得到高纯度和质量的产品。现阶段的问题是生物质原料供应存在季节性差异,经济效益竞争力不强。俗话说,没有无用的垃圾,只有放错位置的资源。如何把大量无用的废弃物转化为可以替代污染严重的传统能源并产生经济效益的资源,是绿色发展道路上亟待解决的问题,而这取决于科研人员、企业和政府的共同努力。我们仍然需要提出一种新型固体酸催化剂的设计策略。1)使用非贵金属材料和绿色溶剂,实现经济与环保的双赢。2)增加催化剂可接触的酸碱位点的密度。3)控制 Lewis/Brønsted 酸位点的比例。4)开发更多官能团的协同催化。5)调节催化剂表面的润湿性并增加其耐水性。6)简化催化剂的制备工艺,降低制备成本,精准控制各环节的能耗。

参考文献:

[1] AHMAD S F K, MD ALI U F, ISA K M. Compilation of liquefaction and pyrolysis method used for bio-oil production from various biomass: a review[J]. Environmental

Engineering Research, 2019, 25: 18-28.

[2] SCHWARZMAN M, SCHILDROTH S, BHETRARATANA M, et al. Raising standards to lower diesel emissions[J]. Science, 2021, 371: 1314-1316.

[3] BRAUER M, CASADEI B, HARRINGTON R A, et al. Taking a stand against air pollution: the impact on cardiovascular disease[J]. European Heart Journal, 2021, 42: 1460-1463.

[4] ATWOLI L, BAQUI A H, BENFIELD T, et al. Call for emergency action to limit global temperature increases, restore biodiversity, and protect health[J]. Medical Journal of Australia, 2021, 215: 210-212.

[5] OSMAN A I, MEHTA N, ELGARAHY A M, et al. Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19: 4075-4118.

[6] KHAN K, TAREEN A K, IQBAL M, et al. Novel emerging graphdiyne based two dimensional materials: synthesis, properties and renewable energy applications[J]. Nano Today, 2021, 39: 101207.

[7] WU H G, ZHANG L L, WANG J Q, et al. Room-temperature quasi-catalytic hydrogen generation from waste and water[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 7528-7533.

[8] YU Z, LI Z, ZHANG L, et al. A substituent- and temperature-controllable NHC-derived zwitterionic catalyst enables CO_2 upgrading for high-efficiency construction of formamides and benzimidazoles[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 5759-5765.

[9] RODE A, CARLETON T, DELGADO M, et al. Estimating a social cost of carbon for global energy consumption[J]. Nature, 2021, 598: 308-314.

[10] ZHANG H, LI H, WANG A P, et al. Progress of catalytic valorization of bio-glycerol with urea into glycerol carbonate as a monomer for polymeric materials[J]. Advances in Polymer Technology, 2020, 2020: 1-17.

[11] ZANTYE M S, ARORA A, HASAN M M F. Renewable-integrated flexible carbon capture: a synergistic path forward to clean energy future[J]. Energy and Environmental Science, 2021, 14: 3986-4008.

[12] ZHANG H, ZHANG L L, TAN X, et al. Catalytic high-yield biodiesel production from fatty acids and non-food oils over a magnetically separable acid nanosphere[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 173: 114126.

[13] PATTNAIK F, TRIPATHI S, PATRA B R, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic polysaccharides to commodity biochemicals: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19: 4119-4136.

[14] ZHU Y, LI Z, CHEN J. Applications of lignin-derived catalysts for green synthesis[J]. Green Energy and Environment, 2019, 4: 210-244.

[15] SPINELLI R, VISSER R, BJÖRHEDEN R, et al. Recovering energy biomass in conventional forest operations: a review of integrated harvesting systems[J]. Current Forestry Reports, 2019, 5: 90-100.

[16] HAN X W, GUO Y, LIU X H, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: a mini review[J]. Catalysis Today, 2019, 319: 2-13.

[17] LI H, DAI M W, DAI S L, et al. Current status and environment impact of direct straw return in China's cropland: a review[J]. Ecotoxicology Environmental Safety, 2018, 159: 293-300.

[18] LUO Y P, LI Z, LI X L, et al. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: a review[J]. Catalysis Today, 2019, 319: 14-24.

[19] SUDARSANAM P, LI H, SAGAR T V. TiO_2-based water-tolerant acid catalysis for biomass-based fuels and chemicals[J]. ACS Catalysis, 2020, 10: 9555-9584.

[20] ABOMOHRA A E F, ELSAYED M, ESAKKIMUTHU S, et al. Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: a critical review on the recent progress and future perspectives[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2020, 81: 100868.

[21] WU H G, DAI W M, SARAVANAMURUGAN S, et al. Endogenous X-C═O species enable catalyst-free formylation prerequisite for CO_2 reductive upgrading[J]. Green Chemistry, 2020, 22: 5822-5832.

[22] MATHIMANI T, MALLICK N. A review on the hydrothermal processing of microalgal biomass to bio-oil-knowledge gaps and recent advances[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 217: 69-84.

[23] WU H G, LIU Y C, LI H, et al. Rapid and efficient conversion of bio-based sugar to 5-hydroxymethylfurfural using amino-acid derived catalysts[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2018, 40: 2632-2639.

[24] WELCH A J, DIGDAYA I A, KENT R, et al. Comparative technoeconomic analysis of renewable generation of methane using sunlight, water, and carbon dioxide[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6: 1540-1549.

[25] TAN X, ZHANG H, LI H, et al. Electrovalent bifunctional acid enables heterogeneously catalytic production of biodiesel by (trans) esterification of non-edible oils[J]. Fuel, 2022, 310: 122273.

[26] AJMI A N, INGLESI-LOTZ R. Biomass energy consumption and economic growth nexus in OECD countries: a panel analysis[J]. Renewable Energy, 2020, 162:

1649-1654.

[27] SABYRZHAN A, BALGIMBEKOVA G, SHESTAK V. Economic and legal regulation of the use and development of renewable energy sources[J]. International Environmental Agreements: Politics, Law and Economics, 2021, 21: 595-610.

[28] LIU S Q, MENG Y, LI H, et al. Hierarchical porous MIL-101(Cr) solid acid-catalyzed production of value-added acetals from biomass-derived furfural[J]. Polymers, 2021, 13: 3498.

[29] HU L, YANG M, XU N, et al. Selective transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-dihydroxymethylfuran via catalytic transfer hydrogenation over magnetic zirconium hydroxides[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 35: 99-109.

[30] GAWADE A B, TIWARI M S, YADAV G D. Biobased green process: selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethyl furan under mild conditions using Pd-$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$/K-10 clay[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2016, 4: 4113-4123.

[31] LI H, GUO H X, FANG Z, et al. Cycloamination strategies for renewable N-heterocycles[J]. Green Chemistry, 2020, 22: 582-611.

[32] LI H, WANG C H, XU Y F, et al. Heterogeneous (de) chlorination-enabled control of reactivity in the liquid-phase synthesis of furanic biofuel from cellulosic feedstock[J]. Green Chemistry, 2020, 22: 637-645.

[33] WANG A P, SUDARSANAM P, XU Y F, et al. Functionalized magnetic nanosized materials for efficient biodiesel synthesis via acid-base/enzyme catalysis[J]. Green Chemistry, 2020, 22: 2977-3012.

[34] DABROS T M H, STUMMANN M Z, HØJ M, et al. Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 68: 268-309.

[35] LI H, WU H G, ZHANG H, et al. A facile direct route to N-(un) substituted lactams by cycloamination of oxocarboxylic acids without external hydrogen[J]. ChemSusChem, 2019, 12: 3778-3784.

[36] IGLESIAS J, MARTINEZ-SALAZAR I, MAIRELES-TORRES P, et al. Advances in catalytic routes for the production of carboxylic acids from biomass: a step forward for sustainable polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(16): 5704-5771.

[37] CHEN Y M, ZHANG L, YANG Y, et al. Recent progress on nanocellulose aerogels: preparation, modification, composite fabrication, applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33(11): e2005569.

[38] LIU C, XU G Z, HU A Y, et al. Porous zirconium hydroxyphosphonoacetate: catalyst for conversion of furfural into furfuryl alcohol[J]. ChemistrySelect, 2019, 4: 8000-8006.

[39] DELGADO J, VASQUEZ SALCEDO W N, BRONZETTI G, et al. Kinetic model assessment for the synthesis of γ-valerolactone from n-butyl levulinate and levulinic acid hydrogenation over the synergy effect of dual catalysts Ru/C and Amberlite IR-120[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133053.

[40] KERKEL F, MARKIEWICZ M, STOLTE S, et al. The green platform molecule gamma-valerolactone-ecotoxicity, biodegradability, solvent properties, and potential applications[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 2962-2976.

[41] LIU C, WEI L S, YIN X Y, et al. Synthesis of furfural from xylan in γ-valerolactone/molten salt hydrate biphasic system[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425. DOI: 10.1016/J.CEJ.2021.130608.

[42] CRABTREE R H. Transfer hydrogenation with glycerol as H-donor: catalyst activation, deactivation and homogeneity[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 7: 15845-15853.

[43] ZHANG S D, LIU Y X, YANG S, et al. Catalytic upgrading of bio-based 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran with non-noble metals[J]. Energy Technology, 2021, 9: 2100653.

[44] SARKAR C, PAUL R, CHANDRA SHIT S, et al. Navigating copper-atom-pair structural effect inside a porous organic polymer cavity for selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2021, 9: 2136-2151.

[45] LI X, JIANG J W. Molecular design of chiral zirconium metal-organic frameworks for asymmetric transfer hydrogenation of imines[J]. Catalysis Science and Technology, 2019, 9: 4888-4897.

[46] PRIECEL P, ENDOT N A, CARÀ P D, et al. Fast catalytic hydrogenation of 2,5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran with ruthenium on carbon nanotubes[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 1991-2002.

[47] SOLANKI B S, RODE C V. Selective hydrogenation of 5-HMF to 2,5-DMF over a magnetically recoverable non-noble metal catalyst[J]. Green Chemistry, 2019, 21: 6390-6406.

[48] YANG Y, LIU Q Y, LI D, et al. Selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran on Ru-MoO_x/C catalysts[J]. RSC Advances, 2017, 7:

16311-16318.

[49] LI H, ZHAO W F, DAI W S, et al. Noble metal-free upgrading of multi-unsaturated biomass derivatives at room temperature: silyl species enable reactivity [J]. Green Chemistry, 2018, 20: 5327-5335.

[50] SHAO Y W, LI Q Y, DONG X Y, et al. Cooperation between hydrogenation and acidic sites in Cu-based catalyst for selective conversion of furfural to γ-valerolactone [J]. Fuel, 2021, 293: 120457.

[51] MONDELLI C, GOZAYDIN G, YAN N, et al. Biomass valorisation over metal-based solid catalysts from nanoparticles to single atoms [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49: 3764-3782.

[52] JIN W, PASTOR-PÉREZ L, SHEN D, et al. Catalytic upgrading of biomass model compounds: novel approaches and lessons learnt from traditional hydrodeoxygenation: a review[J]. ChemCatChem, 2019, 11(3): 924-960.

[53] LI H, ZHAO W F, SARAVANAMURUGAN S, et al. Control of selectivity in hydrosilane-promoted heterogeneous palladium-catalysed reduction of furfural and aromatic carboxides [J]. Communications Chemistry, 2018, 1(1): 1-11.

[54] LIU X, YIN B, ZHANG W X, et al. Catalytic transfer hydrogenolysis of glycerol over heterogeneous catalysts: a short review on mechanistic studies [J]. The Chemical Record, 2021,21(7): 1792-1810.

[55] WU W B, LI Y, LI H, et al. Acid-base bifunctional Hf nanohybrids enable high selectivity in the catalytic conversion of ethyl levulinate to γ-valerolactone [J]. Catalysts, 2018, 8(7): 264.

[56] SANTANA C G, KRISCHE M J. From hydrogenation to transfer hydrogenation to hydrogen auto-transfer in enantioselective metal-catalyzed carbonyl reductive coupling: past, present, and future[J]. ACS Catalysis, 2021, 11: 5572-5585.

[57] ZHANG H, XU C B C, YANG S. Functionalized polymeric materials for catalytic upgrading of biobased feedstocks [J]. Advances in Polymer Technology, 2021, 2021. DOI: 10.1155/2021/5036404.

[58] BRETHAUER S, STUDER M H. Biochemical conversion processes of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals: a review[J]. Chimia, 2015, 69: 572-581.

[59] TUTEJA J, NISHIMURA S, EBITANI K. Base-free chemoselective transfer hydrogenation of nitroarenes to anilines with formic acid as hydrogen source by a reusable heterogeneous Pd/ZrP catalyst [J]. RSC Advances, 2014, 4: 38241-38249.

[60] CAO W X, LUO W H, GE H G, et al. UiO-66 derived Ru/ZrO_2@C as a highly stable catalyst for hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone [J]. Green Chemistry, 2017, 19: 2201-2211.

[61] WANG T L, HE J H, ZHANG Y T. Production of γ-valerolactone from one-pot transformation of biomass-derived carbohydrates over chitosan-supported ruthenium catalyst combined with zeolite ZSM-5 [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2020, 2020: 1611-1619.

[62] JIANG S S, LI F, HUANG J, et al. Catalytic transfer hydrogenation of furfural over magnetic carbon-encapsulated CoO@C catalyst [J]. ChemistrySelect, 2020, 5: 9883-9892.

[63] ZHANG X, HAN M M, LIU G Q, et al. Simultaneously high-rate furfural hydrogenation and oxidation upgrading on nanostructured transition metal phosphides through electrocatalytic conversion at ambient conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 899-908.

[64] SHI D C, YANG Q F, PETERSON C, et al. Bimetallic $Fe-Ni/SiO_2$ catalysts for furfural hydrogenation: identification of the interplay between Fe and Ni during deposition-precipitation and thermal treatments [J]. Catalysis Today, 2019, 334: 162-172.

[65] HU F, WANG Y, XU S Q, et al. Efficient and selective Ni/Al_2O_3-C catalyst derived from metal-organic frameworks for the hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol [J]. Catalysis Letters, 2019, 149: 2158-2168.

[66] YIN K J, SHEN Y L. Theoretical insights into CO_2 hydrogenation to HCOOH over $Fe_xZr_{1-x}O_2$ solid solution catalyst[J]. Applied Surface Science, 2020, 528: 146926.

[67] PANG J F, SUN J M, ZHENG M Y, et al. Transition metal carbide catalysts for biomass conversion: a review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 254: 510-522.

[68] GONELL F, BORONAT M, CORMA A. Structure-reactivity relationship in isolated Zr sites present in Zr-zeolite and ZrO_2 for the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction[J]. Catalysis Science and Technology, 2017, 7: 2865-2873.

[69] WAGNER M, MEYER B, SETVIN M, et al. Direct assessment of the acidity of individual surface hydroxyls [J]. Nature, 2021, 592: 722-725.

[70] WEI J C, JIANG L L, HUANG M L, et al. Intrinsic defect limit to the growth of orthorhombic HfO_2 and $(Hf,Zr)O_2$ with strong ferroelectricity: first-principles insights [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2104913.

[71] B S R, P K K, D D L, et al. One pot selective transformation of biomass derived chemicals towards alkyl levulinates over titanium exchanged heteropoly tungstate cata-

lysts[J]. Catalysis Today, 2018, 309: 269-275.

[72] LI H, FANG Z, SMITH R L, et al. Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, 55: 98-194.

[73] YE L, HAN Y W, FENG J, et al. A review about GVL production from lignocellulose: focusing on the full components utilization[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 144: 112031.

[74] TANG X, ZENG X H, LI Z, et al. Production of γ-valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 40: 608-620.

[75] GILKEY M J, XU B J. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading[J]. ACS Catalysis, 2016, 6: 1420-1436.

[76] LIU K L, QIN R X, ZHENG N F. Insights into the interfacial effects in heterogeneous metal nanocatalysts toward selective hydrogenation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 4483-4499.

[77] ISHIKAWA S, JONES D R, IQBAL S, et al. Identification of the catalytically active component of Cu-Zr-O catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone[J]. Green Chemistry, 2017, 19: 225-236.

[78] LIU S H, JAENICKE S, CHUAH G K. Hydrous zirconia as a selective catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of cinnamaldehyde[J]. Journal of Catalysis, 2002, 206: 321-330.

[79] ZHU Y Z, LIU S H, JAENICKE S, et al. Zirconia catalysts in Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of citral[J]. Catalysis Today, 2004, 97: 249-255.

[80] PANIAGUA M, MORALES G, MELERO J A, et al. Understanding the role of Al/Zr ratio in Zr-Al-Beta zeolite: towards the one-pot production of GVL from glucose[J]. Catalysis Today, 2021, 367: 228-238.

[81] HENGNE A M, MALAWADKAR A V, BIRADAR N S, et al. Surface synergism of an Ag-Ni/ZrO_2 nanocomposite for the catalytic transfer hydrogenation of bio-derived platform molecules[J]. RSC Advances, 2014, 4: 9730-9736.

[82] TANG X, ZENG X H, LI Z, et al. In situ generated catalyst system to convert biomass-derived levulinic acid to γ-valerolactone[J]. ChemCatChem, 2015, 7: 1372-1379.

[83] HENGNE A M, RODE C V. Cu-ZrO_2 nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ-valerolactone[J]. Green Chemistry, 2012, 14: 1064-1072.

[84] SAKAKIBARA K, ENDO K, OSAWA T. Facile synthesis of γ-valerolactone by transfer hydrogenation of methyl levulinate and levulinic acid over Ni/ZrO_2[J]. Catalysis Communications, 2019, 125: 52-55.

[85] MA M, YAN X, HOU P, et al. One-pot transfer hydrogenation of methyl levulinate into valerolactone and 1,4-pentanediol over in situ reduced Cu/$ZrOCO_3$ in 2-PrOH[J]. ChemistrySelect, 2020, 5: 924-930.

[86] TANG X, CHEN H W, HU L, et al. Conversion of biomass to γ-valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 827-834.

[87] HE J, LI H, LIU Y X, et al. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate into γ-valerolactone over mesoporous Zr/B mixed oxides[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 43: 133-141.

[88] TANG X, HU L, SUN Y, et al. Conversion of biomass-derived ethyl levulinate into γ-valerolactone via hydrogen transfer from supercritical ethanol over a ZrO_2 catalyst[J]. RSC Advances, 2013, 3: 10277.

[89] HE J, LI H, LU Y M, et al. Cascade catalytic transfer hydrogenation-cyclization of ethyl levulinate to γ-valerolactone with Al-Zr mixed oxides[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 510: 11-19.

[90] LI H, FANG Z, YANG S. Direct conversion of sugars and ethyl levulinate into γ-valerolactone with superparamagnetic acid-base bifunctional $ZrFeO_x$ nanocatalysts[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2015, 4: 236-246.

[91] LI H, FANG Z, YANG S. Direct catalytic transformation of biomass derivatives into biofuel component gamma-valerolactone with magnetic nickel-zirconium nanoparticles[J]. Chempluschem, 2016, 81: 135-142.

[92] YANG T T, LI H, HE J, et al. Porous Ti/Zr microspheres for efficient transfer hydrogenation of biobased ethyl levulinate to gamma-valerolactone[J]. ACS Omega, 2017, 2: 1047-1054.

[93] CHIA M, DUMESIC J A. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to gamma-valerolactone over metal oxide catalysts[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 12233-12235.

[94] HOU P, MA M W, ZHANG P, et al. Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol using easy-to-separate core-shell magnetic zirconium hydroxide[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45: 2715-2722.

[95] LI M R, LIU Y X, LIN X L, et al. One-step upgrading of bio-based furfural to γ-valerolactone via $HfCl_4$-mediated bifunctional catalysis[J]. RSC Advances, 2021, 11: 35415-35424.

[96] HAO W W, LI W F, TANG X, et al. Catalytic transfer

hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethyl furfural to the building block 2,5-bishydroxymethyl furan[J]. Green Chemistry, 2016, 18: 1080-1088.

[97]BOGALE T F, GUL I, WANG L, et al. Biodegradation of 1, 2, 3-trichloropropane to valuable (S)-2, 3-DCP using a one-pot reaction system[J]. Catalysts, 2020, 10(1): 3.

[98]TIAN Y J, ZHANG F F, WANG J N, et al. A review on solid acid catalysis for sustainable production of levulinic acid and levulinate esters from biomass derivatives[J]. Bioresource Technology, 2021, 342: 125977.

[99]DUTTA S, YU I K M, TSANG D C W, et al. Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: a critical review[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 992-1006.

[100]李虎,王克平,杨英,等. 磁性磺酸催化生物质基呋喃"一锅多步"合成 N-取代吡咯[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2021, 38(3):1-9.

[101]张秋云,李虎. 羧酸 MOFs 基催化剂的制备及其催化性能研究进展[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2021, 38(4): 67-74.

[102]INJONGKOL Y, MAIHOM T, TREESUKUL P, et al. Theoretical study on the reaction mechanism of hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on Lewis acidic BEA zeolites: effects of defect structure and tetravalent metals substitution[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19: 24042-24048.

(责任编辑:曾　晶)

Catalytic Transfer Hydrogenative Upgrading of Biomass-based Platform Molecules with Zr/Hf-containing Metal Oxides: A Review

LIU Yixuan[1,2,3], LI Yuncong[1,2,3], LI Mingrui[1,2,3], LI Hu*[1,2,3], YANG Song[1,2,3]

(1. State Key Laboratory Breeding Base of Green Pesticide & Agricultural Bioengineering, Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. State-Local Joint Laboratory for Comprehensive Utilization of Biomass, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Center for Research & Development of Fine Chemicals, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: By exploring the new strategy for catalytic transfer hydrogenation (CTH) to hydrodeoxygenate high-oxygen-content biomass into value-added platform molecules in this research, the biomass resources utilization and the goal of producing net zero carbon emissions fuels were achieved. This review focused on the design, construction, and performance regulation of Zr/Hf heterogeneous catalytic systems. The controlled directional transformation of important biomass platform molecules such as levulinic acid, furfural, 5-hydroxymethylfurfural, and γ-valerolactone was described. Also the key role of acid-base active sites corresponding to the catalyst structure in Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reaction was emphatically evaluated. Then the development prospect of Zr/Hf acid-base bifunctional catalyst in the conversion of biomass platform molecules into high-value chemicals was discussed. This review not only summarized the reaction mechanism of the active sites (Lewis/Brønsted acid and base) in the corresponding biomass conversion process, but also proposed the design and strategies of novel solid acid catalysts that take into account economic benefits and environmental impacts.

Key words: transfer hydrogenation; Meerwein-Ponndorf-Verley reaction; Zr/Hf-containing metal oxides catalyst; acid-base bifunctionality; biomass conversion