

糠醛加氢制备环戊酮研究进展

许银辉, 陈大铜, 王枫亮, 房瑞琪*, 赵鑫*, 李映伟

(华南理工大学化学与化工学院, 广东广州 510641)

摘要: 糠醛(FFA)作为一种重要的生物质衍生化学品,具有广阔的研究前景和极大的市场潜力。以 FFA 为原料生产石化产品,是其高值转化的重要研究方向。通过 FFA 选择性加氢制备环戊酮(CPO)具有重要的工业价值与经济意义。FFA 加氢制备 CPO 的反应机制较为复杂,FFA 与 H₂ 首先吸附在催化剂表面, H₂ 解离为氢原子,随后氢原子逐步加成至 FFA,经过糠醇(FA)等中间产物,最终在水的作用下,发生开环、重排等反应生成 CPO。催化剂类型对反应性能影响显著,常见的贵金属催化剂如 Pd、Pt 等,活性高且选择性佳;而非贵金属催化剂如 Cu、Ni、Co 等,虽然成本较低,但存在稳定性差且制备过程复杂等缺点。现有研究表明,通过调控载体的酸碱性质及金属-载体界面工程等策略,可有效优化催化剂性能,为构建高效稳定的 FFA 转化体系提供了理论基础。在反应条件方面,温度一般控制在 110~180 °C, H₂ 压力维持在 1~5 MPa。综述了用于 FFA 加氢制备 CPO 的催化剂及其催化性能进展,阐述了该反应的机理及关键参数。深入剖析了反应动力学机制与催化剂构效关系,旨在推动生物质资源替代化石原料的工业化进程。

关键词: 生物质; 糠醛; 选择性加氢; 环戊酮; 高值转化

中图分类号: X505

文献标识码: A

Advances in Cyclopentanone Production via Furfural Hydrogenation

XU Yin-hui, CHEN Da-tong, WANG Feng-liang, FANG Rui-qi*,

ZHAO Xin*, LI Ying-wei

(School of Chemistry & Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: This review focuses on the catalytic hydrogenation of furfural (FFA), a biomass-derived platform chemical, to produce cyclopentanone (CPO)—a high-value industrial compound. The primary objective is to systematically analyze recent progress in catalyst design, reaction mechanisms, and process optimization to overcome the limitations of conventional CPO production methods reliant on fossil resources. The scope encompasses the evaluation of catalytic systems to enhance selectivity, stability, and cost-effectiveness in FFA conversion. Catalysts are classified into noble metals (Pd, Pt, Ru, Au) and non-noble metals (Cu, Ni, Co), with emphasis on their structural and electronic properties. Key strategies include metal-support interface engineering, Lewis/Brønsted acid site modulation, and bimetallic synergism. Reaction mechanisms involve sequential steps: (1) FFA adsorption and selective C=O hydrogenation to furfuryl alcohol (FA); (2) acid-catalyzed ring-opening and rearrangement to 2-cyclopentenone (2-CPEO); and (3) 2-CPEO hydrogenation to CPO. Critical parameters such as temperature (110–180 °C), H₂ pressure (1–5 MPa), and aqueous-phase conditions are discussed. Noble metal catalysts, particularly Pd-based systems, demonstrate exceptional performance. For instance,

收稿日期: 2024-11-27

修回日期: 2025-05-06

接受日期: 2025-05-09

DOI: 10.20078/j.eep.20250601

基金项目: 广东省自然科学基金面上资助项目(2025A1515011981); 国家重点实验室自主研究课题重点资助项目(2024ZD09)

第一作者: 许银辉(1999—), 男, 重庆人, 硕士研究生, 主要研究方向为糠醛加氢。E-mail: 202221024336@mail.scut.edu.cn

陈大铜(1995—), 男, 甘肃武威人, 博士研究生, 主要研究方向为绿色能源催化。E-mail: 202210185068@mail.scut.edu.cn

*通讯作者: 房瑞琪(1991—), 男, 黑龙江牡丹江人, 副教授, 主要研究方向为生物质催化。E-mail: fangrq@scut.edu.cn

赵鑫(1994—), 女, 辽宁抚顺人, 助理研究员, 主要研究方向为生物质催化。E-mail: zhaoxin2023@scut.edu.cn

Pd/NiMoO₄ achieves 96.6% CPO yield at 150 °C and 4 MPa H₂, while Pd/La₂Ti₂O₇ attains 98% yield under similar conditions. Bimetallic catalysts (e.g., Pd-Cu/C) and metal-organic framework (MOF)-supported variants (e.g., Pd@Fe-MIL-101) enhance stability and recyclability. Non-noble catalysts, such as Cu/ZrO₂ (85.3% yield) and Ni/SiC-CrCl₃ (88.1% yield), show competitive performances through synergistic metal-acid interactions. Reaction parameters critically influence selectivity: aqueous solvents could suppress side reactions (e.g., tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) formation), while adequate temperatures (140-150 °C) help balance hydrolysis and hydrogenation kinetics. The review highlights the potential of FFA-to-CPO conversion as a sustainable alternative to fossil-based routes. Noble metal catalysts excel in activity but face economic constraints, whereas non-noble systems (Cu, Ni) offer cost advantages with tunable selectivity. Key challenges include catalyst deactivation and harsh operational conditions. Future efforts should prioritize (1) improving the stability of non-noble catalysts via alloying and defect engineering; (2) integrating continuous-flow reactors with in situ product separation; and (3) exploring liquid hydrogen donors (e.g., alcohols) to reduce H₂ pressure dependence. The mechanistic role of FFA adsorption geometry (vertical vs. horizontal binding) on catalytic selectivity provides a foundational framework for rational catalyst design. Furthermore, the synergy between metallic sites and acidic carriers (e.g., MOFs, zeolites) in stabilizing reaction intermediates offers novel pathways for enhancing CPO yield. These insights advance biomass valorization and support broader applications in green chemistry and renewable energy sectors.

Keywords: Biomass; Furfural; Selective hydrogenation; Cyclopentanone; Value-added conversion

0 引言

近年来,随着现代化和工业化步伐的加快,全球化石资源需求激增,导致其储量逐渐枯竭。将可再生的生物质碳资源转化为能源燃料和各种精细化学品逐渐显露其价值,这能够减少人们对化石资源的依赖^[1-3]。植物生物质以二氧化碳和水为原料,阳光作为能源供给,形成的主要产物是C₆和C₅糖,其中纤维素(通过葡萄糖聚合)、半纤维素(葡萄糖和木糖的聚合物)和木质素共同组成了木质纤维素。木质纤维素在植物生物质中占比较大,通过气化、热解、水解等方式用于合成附加值较高的化学品、精细化学品等产品。糠醛(FFA)可由植物原料中的半纤维素分解得到戊糖,然后戊糖在一定条件下环化脱水生成^[4-5],是一种易经木质纤维素转化获得的C₅重要化学物质。FFA有多个性质活跃的官能团,可以通过加氢制备多种化合物^[6-7]。其中,环戊酮(CPO)是一种在溶剂、香料、化妆品、燃料和农药等产品中广泛应用的精细化学品^[8-10]。当前市场中CPO主要是通过己二酸热解法和环戊烯氧化法生产得到^[11-12]。己二酸法原料价格相对昂贵,在生产过程中会产生大量环境污染。环戊烯氧化法的反

应条件较为苛刻。这2种工艺使用的原料均源自不可再生的化石资源^[13-14]。因此,通过FFA选择性加氢制备CPO逐渐发展成研究热点。

FFA加氢合成CPO既可缓解传统制备方法的原料短缺问题,又能提高生物资源利用率,符合绿色化学可持续发展要求。本文系统综述了FFA加氢合成CPO的催化剂研究进展,主要关注使用不同材料的催化过程,其中包括非贵金属催化剂、贵金属催化剂以及双金属催化剂。此外还特别关注了催化体系开发过程中面临的瓶颈问题。

1 反应机制

MIRONENKO等^[15]利用H₂O作为溶剂,在1% Pd/碳纳米管(1% Pd/CNT)催化剂上进行FFA加氢反应。在温度160 °C、H₂压力4 MPa、反应时间4 h条件下,FFA完全转化,CPO的选择性达到62%。反应过程可分为3个步骤(图1): (1)FFA选择性加氢生成糠醇(FA); (2)在水合氢离子(H₃O⁺)的作用下,环中氧变为氧正离子,在H₂O的进攻下呋喃环被打开,在氢和催化剂作用下环结构发生改变,重新闭环得到2-环戊烯酮(2-CPEO); (3)2-CPEO经加氢催化剂作用,加氢得到CPO, C=O键进一步加氢得到环戊醇(CPL)^[16]。

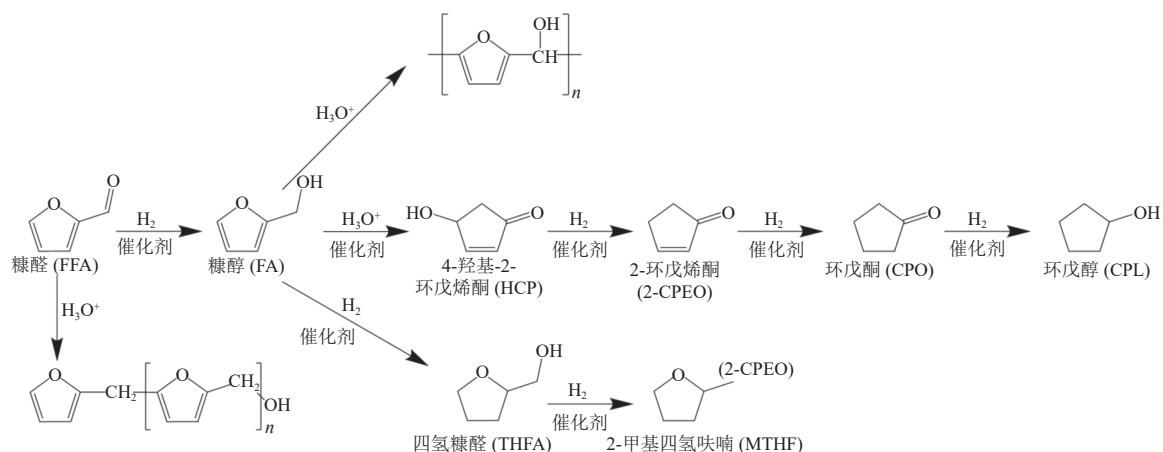


图 1 FFA 加氢制备 CPO 反应路径

Fig. 1 Reaction pathway for hydrogenation of FFA to CPO

FFA 在催化剂上的吸附构型对反应选择性具有重要影响。研究表明, FFA 中的 C=O 基团与金属活性位点之间的吸附模式决定了后续反应路径^[17-20]。以 Pd 基为例, 当 C=O 基团以垂直吸附方式与 Pd 活性位点结合时, 容易发生选择性加氢生成 CPO; 若以平行吸附方式, 则会促进呋喃环的加氢, 生成四氢糠醇 (THFA) (图 2)^[19]。若 C=O 与催化剂表面的酸性位点 (如 H⁺) 发生强相互作用, 则可能促进呋喃环的开环和重排反应^[20]。因此, 通过调控催化剂的金属-酸性位点分布及其电子结构, 可以有效优化 FFA 的吸附方式, 从而提高 CPO 的选择性。例如, LI 等^[6] 采用的 Pd/NiMoO₄ 催化剂, 因其独特的电子转移特性, 使得 FFA 垂直吸附在 Pd 活性位点, 能够在保证 C=O 键选择性加氢的同时, 促进后续 2-CPEO 的生成并最终转化为 CPO。这一结果表明, 合理设计催化剂表面活性位点的几何与电子结构, 是实现 FFA 加氢高效制备 CPO 的关键。

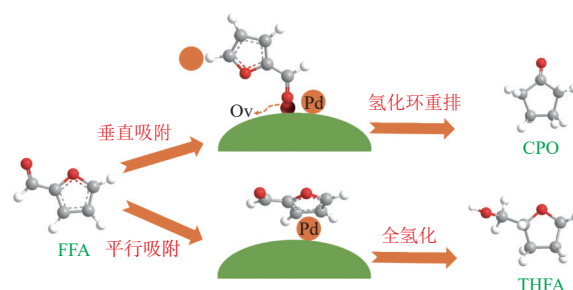


图 2 FFA 在 Pd 基催化剂上的吸附构型示意图^[19]

Fig. 2 Two routes of FFA adsorption on Pd-based catalysts^[19]

2 催化剂类型

2.1 贵金属催化剂

在加氢反应中, 贵金属催化剂通常具有较高的活性, 具有广阔的前景, 已被广泛研究。目前用于 FFA 选择性加氢制备 CPO 的贵金属催化剂包括 Pd 基、Pt 基、Ru 基、Au 基等 (表 1)。

表 1 FFA 加氢制备 CPO 反应的贵金属催化剂

Table 1 Summary of noble metal catalysts for hydrogenation of FFA to CPO

催化剂	温度/°C	压力/MPa	时间/h	产率/%	参考文献
Pd/La ₂ Ti ₂ O ₇	150	4.0	6.0	98.0	[19]
5% Pd-10% Cu/C	160	4.0	1.0	92.1	[21]
Pd@N-C	120	1.0	6.0	85.0	[22]
2% Pd/H-ZSM-5	160	3.0	5.0	91.8	[23]
4% Pd/f-SiO ₂	165	3.4	5.0	89.0	[24]
Pd/Fe-MIL-101	150	4.0	6.0	92.2	[25]
Pd/Cu-BTC	150	4.0	6.0	93.0	[26]
Pd/FeCu-DMC	150	4.0	6.0	0.9	[26]

续表

催化剂	温度/℃	压力/MPa	时间/h	产率/%	参考文献
Pd/FeZn-DMC	150	4.0	6.0	96.6	[27]
5% Pd/UiO-66-NO ₂	150	1.0	5.0	95.0	[28]
Pd-Co@UiO-66	120	3.0	12.0	95.0	[29]
Pd/Y ₂ (Sn _{0.7} Ce _{0.3}) ₂ O _{7-δ}	150	4.0	6.0	95.0	[30]
5% Pd/TiO ₂	170	2.0	4.0	55.5	[31]
Pd/7.74 %Y ₂ (Sn _{0.65} Al _{0.35}) ₂ O _{7-δ} /Al ₂ O ₃	150	4.0	6.0	98.1	[32]
5% Pt/C	175	8.0	0.5	40.0	[33]
5% Pt/NC-BS-800	150	3.0	4.0	76.0	[34]
Pt-Co/C	180	1.0	5.0	75.0	[35]
3% Ru/MIL-101	160	4.0	2.5	96.0	[36]
0.5% Ru/C+Al _{11.6} PO _{23.7}	160	2.0	4.0	78.0	[37]
6% Ru/CNTs	160	1.0	5.0	90.0	[38]
0.1% Au/TiO ₂ -A	160	4.0	15.0	99.0	[39]

2.1.1 Pd 基催化剂

Pd 基催化剂是 FFA 选择性加氢制备 CPO 最常用的贵金属催化剂。以工业上广泛应用的 Pd/C 为例, HRONEC^[21] 等开发的 5% Pd-10% Cu/C 催化剂在 160 °C、4 MPa H₂ 条件下反应 1 h 实现 92.1% 的 CPO 收率。研究表明, 其优异性能源于 Pd⁰ 单金属位点与 Pd⁰-Cu₂O 双金属位点的协同作用: Cu₂O 通过氧孤对电子吸附并极化 FFA 的 C=O 键, 促进邻近 Pd-H 位点的氢转移; 同时 Pd⁰ 高效解离 H₂。单/双金属位点的优化分布是高性能的关键。值得注意的是, 除双金属协同策略外, 单金属催化体系通过载体元素掺杂调控也能实现高效催化。ADVANI 等^[22] 采用热解法处理 Pd-壳聚糖络合物, 成功制备了以壳聚糖衍生氮掺杂石墨碳为载体的 Pd 纳米颗粒催化剂 (Pd@N-C), 在 120 °C、1 MPa H₂ 条件下反应 6 h, CPO 产率为 85.0%。机理研究表明, 其高效催化性能源于氮掺杂碳载体的双重作用: 一方面, 氮原子通过配位作用稳定分散的 Pd 纳米颗粒 (2~6 nm), 防止其聚集; 另一方面, 氮掺杂引入的碱性位点促进 H₂ 异裂解离形成活性 Pd-H 物种, 同时极化 C=O 键增强底物吸附。这种金属-载体协同效应显著提升了加氢活性。经 5 次循环实验验证, 催化剂活性保持稳定, 未出现明显下降。

分子筛载体通过其独特孔道结构和酸性位点, 可精准调控 FFA 加氢反应路径, 提升目标产物选择性。GAO 等^[23] 采用质子型沸石分子筛(H-

ZSM-5)作为载体, 制备了 Pd 负载量为 2% 的催化剂 (2% Pd/H-ZSM-5), 在 160 °C、3 MPa H₂ 条件下反应 5 h, CPO 产率为 91.8%。该反应中 Pd⁰ 位点催化 FFA 加氢生成 FA, 随后 H-ZSM-5 的布朗斯特酸 (Brønsted acid) 位点促进 FA 通过 Piancatelli 重排转化为 CPO。DATE 等^[24] 采用气相二氧化硅 (f-SiO₂) 负载 4% 钯制备的催化剂 (4% Pd/f-SiO₂) 在 165 °C、3.4 MPa H₂ 压力下反应 5 h, CPO 产率可达 89.0%。这主要归因于 f-SiO₂ 具有适宜的 Brønsted acid 位点密度和强度, 能够优先催化中间体 FA 发生重排反应, 从而生成 CPO。

金属有机框架材料 (Metal-organic frameworks, MOFs) 作为一种新型多孔载体, 因其可调控的孔道结构和丰富的金属活性位点, 在催化领域展现出独特优势。LI 等^[25] 将 Pd 纳米颗粒封装在铁掺杂铬基金属有机框架材料 (Fe-MIL-101) 的孔道内 (记为 Pd/Fe-MIL-101), 在 150 °C、4.0 MPa H₂ 条件下, 反应 6 h, CPO 的产率为 92.2%。研究表明, 载体 Fe-MIL-101 中铁离子的亲氧性可促进中间体 FA 的吸附与重排。该催化剂在 5 次循环后仍保持 90% 以上的转化率和选择性 (图 3), 展现出优异的稳定性。DENG 等^[26] 采用铜基苯三甲酸金属有机框架 (Cu-BTC) 作为载体, 成功制备了 Pd 纳米颗粒负载型催化剂 (Pd/Cu-BTC)。催化性能测试表明, 该催化剂因其高酸性特征可有效促进 CPO 的生成。在反应温度 150 °C、H₂ 压力 4 MPa、反应时间 6 h 的条件下, CPO 产率达到 93.0%。经

过5次循环后,催化剂仍保持稳定的活性和选择性。对比实验显示,以铁铜双金属氰化物(FeCu-DMC)为载体的Pd催化剂(Pd/FeCu-DMC)由于酸性较弱,仅能获得FA而无法完成后续水解反应(图4)。基于上述金属有机框架材料酸性对反应路径调控机制的研究结果,该团队进一步设计更高效的双功能催化剂。LI等^[27]随后开发了一种基于双金属氰化物(DMC)载体的Pd纳米粒子双功能催化剂(Pd/FeZn-DMC)。该催化剂具有适中的路易斯酸(Lewis acid)位点密度和强度,在相同反应条件(150 °C, 4 MPa H₂, 6 h)下,CPO产率进一步提升至96.6%,且循环使用6次后仍能保持90%以上的CPO产率。WANG等^[28]采用双溶剂浸渍法将Pd纳米颗粒成功封装在硝基功能化错基金属有机框架材料(UiO-66-NO₂)的孔隙中,其中5% Pd/UiO-66-NO₂在150 °C、1 MPa H₂条件下反应5 h,获得了95.0%的CPO产率。

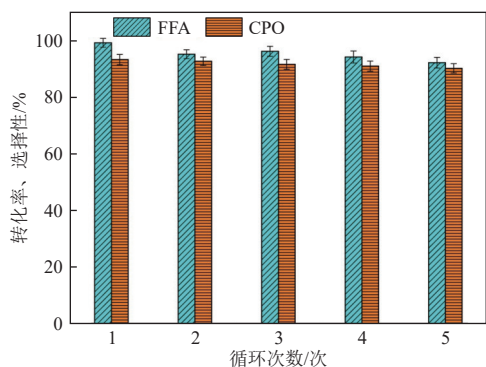


图3 Pd/Fe-MIL-101 催化剂的循环性能^[25]

Fig. 3 Cycling performance of the Pd/Fe-MIL-101 catalyst^[25]

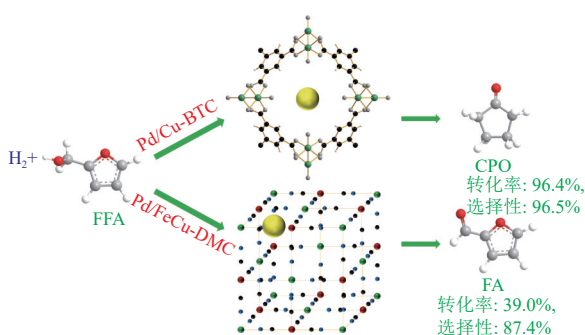


图4 FFA在不同催化剂上的反应示意图^[26]

Fig. 4 Reaction pathways of FFA over different catalysts^[26]

在探索高性能催化剂的同时,研究者们致力于开发新型载体和结构设计,以进一步提升催化性能和反应效率。WANG等^[29]合成了一种核壳

层Pd-Co@UiO-66催化剂,在120 °C、3 MPa H₂条件下反应12 h,CPO产率为95.0%。其优异性能源于核壳结构UiO-66有效限域Pd-Co纳米颗粒,协同提升加氢活性和选择性,实现高效合成CPO。DENG等^[30]报道了3种纯Lewis酸性焦绿石载体,其形式为A₂B₂O₇ [La₂Sn₂O₇, Y₂Sn₂O₇, Y₂(Sn_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇₋₈]。采用浸渍法将Pd纳米颗粒均匀负载在焦绿石表面,成功制备Pd/Y₂(Sn_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇₋₈,其表现出优异的活性和选择性,在150 °C、H₂压力为4 MPa的反应条件下反应6 h,CPO的产率高达95.0%,机理研究表明,该催化剂通过氧空位选择性活化C=O键,同时Lewis酸位点促进中间体重排,二者协同作用实现了高效转化。并且循环4次后仍然保持稳定的性能。

为进一步探究载体特性对催化剂性能的影响,研究者们将目光转向氧化物载体,以优化反应活性和选择性。BYUN等^[31]采用不同氧化物载体(包括SiO₂、TiO₂和Al₂O₃等),制备了一系列负载Pd纳米颗粒(粒径2~10 nm)的催化剂(图5)。研究表明,高分散性和高酸性的5% Pd/TO₂被证明是性能最优的催化剂,其在170 °C、2 MPa H₂条件下反应4 h,CPO产率达55.5%。为进一步提升性能,GAO等^[32]设计了一种双功能Pd/7.74%Y₂(Sn_{0.65}Al_{0.35})₂O₇₋₈/Al₂O₃催化剂,其具有高效的醛基加氢反应活性,与单一金属氧化物催化剂(Pd/Al₂O₃, Pd/Y₂Sn₂O₇)相比,双功能催化剂的优异活性源于表面的配位不饱和金属离子。在150 °C、4 MPa H₂条件下反应6 h,FFA转化率高达99.9%,CPO收率为98.1%。TONG等^[19]制备了一系列以混合金属氧化物La₂B₂O₇(B=Ti、Zr和Ce)为载体的Pd纳米颗粒催化剂,Pd/La₂Ti₂O₇表现出最优的催化性能,其在150 °C、4 MPa H₂条件下反应6 h,CPO产率高达98%。

综上,Pd基催化剂是目前FFA加氢制备CPO研究中应用最广泛的贵金属催化剂之一。通过双金属协同(如Pd-Cu)、载体调控(如MOFs、分子筛、氮掺杂碳)及酸性位点设计,可实现90%以上的CPO产率,并兼具良好稳定性。未来研究可进一步探索新型载体设计和反应条件优化。

2.1.2 Pt基催化剂

Pd基催化剂在FFA选择性加氢制备CPO中表现出优异性能,但高成本促使研究者探索其他贵金属催化剂。Pt基催化剂作为替代选择,在FFA加氢中同样展现出良好活性。

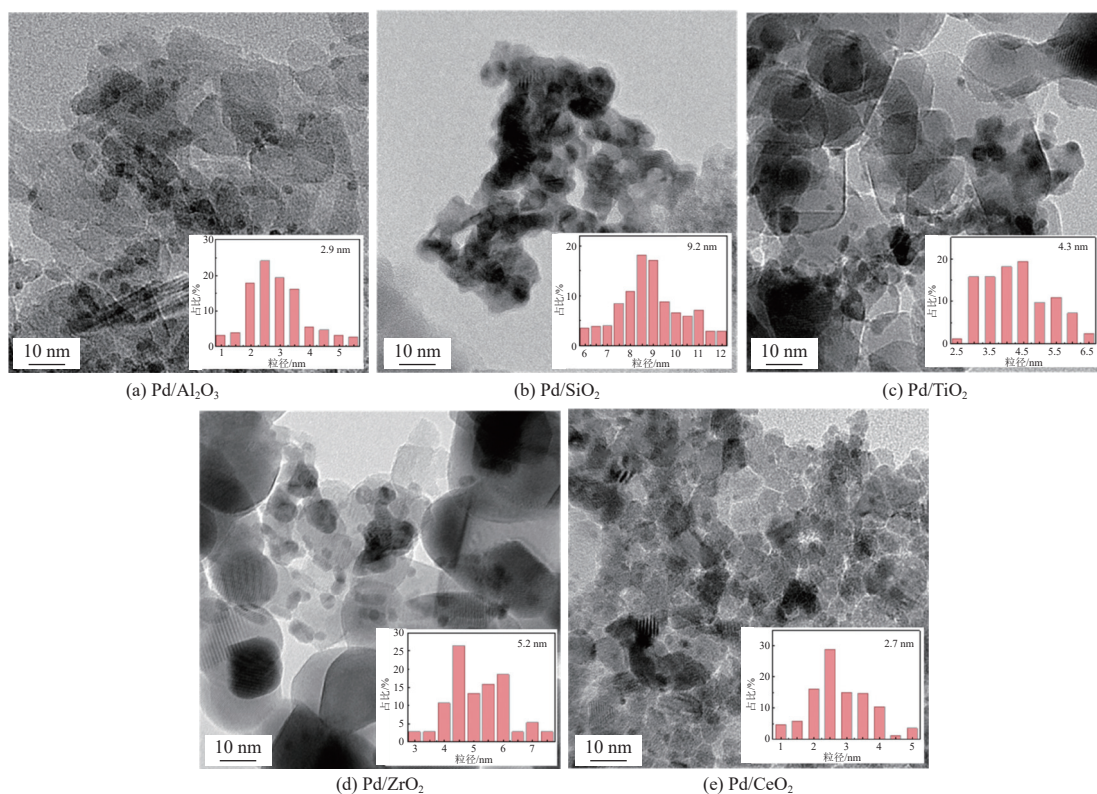


图 5 Pd 催化剂的场发射透射电子显微镜 (FE-TEM) 图像及颗粒尺寸分布^[31]

Fig. 5 FE-TEM images and particle size distributions of Pd catalysts^[31]

HRONEC 等^[33] 基于 5% Pt/C 催化剂提出了一种从 FFA 高选择性制备 CPO 的路线。研究发现, 在 160 °C 和 H₂ 压力 8 MPa 的条件下, 溶解在 H₂O 中的 FFA 以较高的选择性转化为 CPO。该反应的选择性受到异相催化剂的显著影响, 并依赖于反应条件。延长反应时间会导致 CPO 被氢化为 CPL。如果使用其他溶剂, 则反应的主要产物是 FFA 氢化衍生物, 即 FA、THFA、2-甲基咪喃 (2-MF) 和 MTHF。除了反应条件, 催化剂的稳定性和活性位点的可用性也是影响 CPO 产率的关键因素。HRONEC 等^[16] 研究发现糠醇聚合物 (FALP) 由于沉积在催化剂 (如 5% Pt/C、5% Pd/C) 的表面, 造成催化活性位点的阻塞, 从而避免 CPO 过度加氢到 CPL。

在后续研究中, 研究者通过载体元素掺杂和双金属协同等策略进一步降低了反应压力。LIU 等^[34] 使用竹笋衍生的多孔杂原子掺杂碳材料 (NC-BS) 作为载体制备 Pt/NC-BS 催化剂。由于其分级多孔结构、氮氧官能团含量高、Pt 纳米颗粒高度分散等优势, 表现出良好的 FFA 氢化活性。使用 5% Pt/NC-BS-800 催化剂, 在 150 °C 和 3 MPa H₂ 条件下, 反应 4 h 后 CPO 收率达到

76.0%。DOHADE 等^[35] 制备了负载在活性炭上的铂钴双金属催化剂 (Pt-Co/C), 进一步将反应压力降至 1 MPa, 在 180 °C 下获得 75.0% 的 CPO 产率。研究表明, Pt-Co 双金属间的电子相互作用不仅提高了 H₂ 的活化效率, 同时优化了反应物在活性位点的吸附构型, 从而在较低压力下仍保持优异的催化性能。

总体而言, Pt 基催化剂在 FFA 加氢反应中表现出良好选择性, 但存在反应条件苛刻 (8 MPa H₂) 和过度加氢问题。通过载体改性 (杂原子掺杂碳) 和双金属协同 (Pt-Co) 等策略, 成功将反应压力降至 1~3 MPa, CPO 产率达 75%~76%。后续研究应在维持催化剂优异活性的前提下, 重点提升 CPO 的产物收率。

2.1.3 Ru 基催化剂

除了 Pd 和 Pt, Ru 基催化剂因其独特的催化性能也逐渐受到关注, 特别是在 FFA 加氢反应中表现出高活性和选择性。

FANG 等^[36] 以酸性 MIL-101 为载体, 通过负载超细 Ru 纳米颗粒的方法, 成功制备了 Ru/MIL-101 催化剂。透射电子显微镜 (TEM) 分析显示 (图 6), Ru 纳米颗粒 (图中红圈标示) 分散均匀, 粒

径分布在 4~5 nm 范围内,且未出现明显团聚现象。实验结果表明,3% Ru/MIL-101 催化剂在 160 °C, 4 MPa H₂ 条件下反应 2.5 h, CPO 产率达 96%。该催化剂具有较大的 BET 比表面积(约 3 000 m²/g),孔径为 3 nm,热稳定性高达 310 °C。此外,该催化剂表现出优异的循环使用性能,经过 6 次重复使用后仍未观察到明显的活性下降。

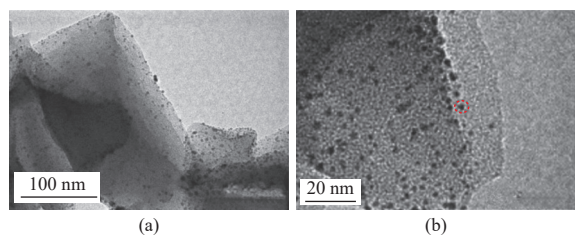


图 6 不同放大倍数下的 3% Ru/MIL-101 的 TEM 图^[36]

Fig. 6 TEM images of 3% Ru/MIL-101 at different magnifications^[36]

为进一步提高催化效率并降低反应条件的需求,研究者们探索了催化机制和载体效应对 FFA 转化的影响。SHEN 等^[37]提出了一种 FFA 转化为 CPO 的新机制,即通 Brønsted acid 和 Lewis acid 的协同催化作用,使用 Ru/C 和 Al_{11.6}PO_{23.7} 催化剂,在 160 °C, 2 MPa H₂ 条件下反应 4 h, CPO 产率达 78%。然而,该研究未明确解释协同催化作用与反应压力降低之间的关联机制。值得注意的是,LIU 等^[38]开发的 6% Ru/CNT 催化剂在更温和的条件下(160 °C、1 MPa H₂)反应 5 h 即可实现 90% 的 CPO 产率。该体系反应压力的大幅降低主要归因于 CNT 载体独特的结构特性。具体而言,CNTs 具有高外比表面积和长径比,不仅显著增加了反应物与活性位点的接触面积,还通过缩短传质路径有效降低了扩散限制,从而在较低氢压条件下仍能保持优异的催化活性。

研究表明,Ru 基催化剂在 FFA 加氢制备 CPO 反应中具有良好的应用前景,但相关研究仍较为有限。实验数据显示,当使用 MIL-101 和 CNT 等载体时,在 1~4 MPa H₂ 压力和 160 °C 反应温度条件下,CPO 产率可达 78%~96%。其中,CNT 载体凭借其独特的结构优势,可使反应压力降低至 1 MPa。此外,该催化剂展现出优异的循环稳定性,经过 6 次重复使用后仍能保持催化活性。不过,相较于其他贵金属催化剂,目前对 Ru 基催化剂的反应机理和构效关系等基础研究尚不充分。因此,后续研究应着重于载体设计和

活性位点调控等关键问题的深入探索,以更好地发挥其催化性能。

2.1.4 Au 基催化剂

相较于 Pd、Pt 和 Ru, Au 基催化剂在 FFA 加氢中的应用研究相对较少,但在某些特定反应条件下也展现出潜在的优势。尤其是 Au 基催化剂能够实现高浓度底物的催化反应,为工业应用提供了新的可能性。

ZHANG 等^[39]以具有温和 Lewis 酸位点的锐钛矿型 TiO₂ 纳米棒为载体,负载 Au 纳米颗粒,开发出一种高效催化体系。该研究突破性地采用 0.1% Au 负载的催化剂(0.1% Au/TiO₂-A),在底物用量高达 50 mmol、160 °C、4 MPa H₂ 条件下,仅需使用 2.4 mg 催化剂反应 15 h, CPO 收率就达到 99%。该 Au 基催化体系展现出三大显著优势:首先,具有超高选择性,几乎完全抑制了副反应;其次,催化效率惊人,其周转频率(TON 值,即每个活性位点催化的反应次数)高达 100 万次;最后,适用性广泛,可拓展至多种呋喃类衍生物的转化。该技术为生物质资源高值化利用提供了新思路,在生物基材料和医药中间体等绿色制造领域展现出广阔应用前景。目前该研究团队正在开展放大试验,推动该技术的产业化进程。

尽管 Au/TiO₂ 催化体系在 FFA 加氢制 CPO 反应中表现出优异的催化性能(99% 收率,百万级 TON 值),但其反应条件(160 °C、4 MPa H₂)较为苛刻。虽然 0.1% 的超低 Au 负载量在一定程度上缓解了成本压力,但高温高压的操作条件仍制约了其实际应用。Au 基催化剂研究相对滞后,可能与其在温和条件下催化活性不足有关。未来研究应着重通过载体改性和合金化等方法优化 Au 催化体系,在保持其高选择性和高效率的同时降低反应条件要求,从而提升其在工业应用中的竞争力。

2.2 非贵金属催化剂

Pd、Pt、Ru 和 Au 等贵金属在 FFA 加氢反应中催化性能优异,是常用活性中心,但其资源稀缺、价格昂贵限制了工业应用。相比之下,Ni、Cu、Co 等非贵金属虽然通常催化性能不及贵金属,但成本低、储量丰富且易调控,经优化可获得良好催化效果。表 2 总结了近年来非贵金属催化剂在 FFA 加氢制备 CPO 方面的研究进展,相关研究表明这些催化剂具有良好的催化性能。

表 2 FFA 加氢制备 CPO 反应的非贵金属催化剂

Table 2 Summary of non-noble catalysts for FFA hydrogenation to CPO

催化剂	温度/°C	压力/MPa	时间/h	产率/%	参考文献
Cu/ZrO ₂	150	1.5	6	91.5	[40]
CuZnAl-500-0.5	150	4.0	6	62.0	[41]
(17% Cu+3% Zn)/CNTs	140	4.0	10	85.3	[42]
Cu _{0.4} Mg _{5.6} Al ₂	180	0.2	4	98.1	[43]
20% Ni/HY-0.018	150	4.0	9	86.5	[44]
Ni/SiC+CrCl ₃	160	3.0	2	88.1	[45]
Ni-NiO/TiO ₂ -Re450	140	1.0	6	87.4	[46]
15% Ni-10% P/γ-Al ₂ O ₃	150	3.0	2	85.8	[47]
2% Ni/SiO ₂	160	3.0	3	83.5	[48]
Co@NCNTs	140	4.0	5	75.3	[49]
Co@NC	200	3.0	3	86.5	[50]
Co NPs@NCNTs	160	0.5	8	95.0	[51]
ZnO/Co@NCNTs	130	0.7	2	50.5	[52]
10% Cu/Fe ₃ O ₄	170	3.0	4	91.0	[53]
CuNi _{0.5} @C	130	5.0	5	96.9	[54]
Cu-Ni-Al HT	140	4.0	8	95.8	[55]
Ni ₂ Cu ₁ /Al ₂ O ₃	140	1.0	1	89.5	[56]
CuNi/Al-MCM-41	160	2.0	5	96.7	[57]
NiFe/SBA-15	160	3.4	6	90.0	[58]
2Co-1Ni@NC-800	150	1.5	6	92.5	[59]
Ni ₃ Sn ₂ -ReO ₄ /TiO ₂	140	3.0	3	92.5	[60]

2.2.1 Cu 基催化剂

在 FFA 加氢制备 CPO 的反应体系中,以 Cu 基催化剂为代表的非贵金属催化剂应用最为广泛。Cu 对 C—O 键的氢解反应以及呋喃环的加氢反应表现出显著惰性,这种特性有效抑制了副反应路径,从而大幅降低了 2-MF 和 THFA 等副产物的生成概率。

ZHANG 等^[40]通过一锅还原-氧化法成功合成了一系列 Cu/ZrO₂ 催化剂,并对其在 FFA 转化生成 CPO 的反应机理进行了深入研究(图 7)。研究表明,催化剂表面高度分散的 Cu⁰ 位点作为活性中心,能够有效解离 H₂,为还原 FFA 中的 C=O 键提供活性氢物种并生成 FA。同时,Cu⁺ 位点作为亲电中心,通过羰基氧的孤对电子极化 FFA 中的 C=O 键,进一步促进还原反应。此外,表面 Lewis 酸性位点作为电子受体,接受羰基上的电子,引导活性氢物种优先进攻 C=O 键,而非

呋喃环中的 C=C 键,从而有效抑制了 THFA 等副产物的生成。

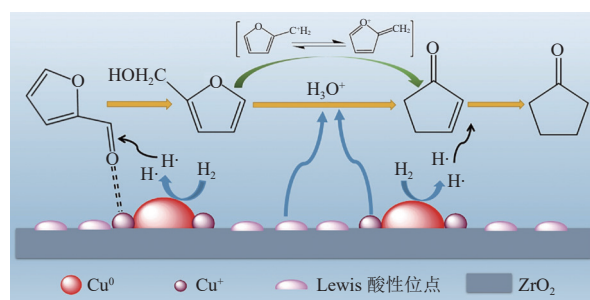


图 7 Cu/ZrO₂ 催化 FFA 加氢生成 CPO 的反应机制^[40]

Fig. 7 Proposed reaction mechanism of the catalytic FFA hydrogenation to CPO over Cu/ZrO₂ catalysts^[40]

随后,FA 通过水的自离解发生重排,生成中间体 2-CPEO,在此过程中,弱 Lewis 酸性位点有助于稳定生成碳正离子中间体,而 Cu 位点则有助于稳定生成氧鎓离子中间体。最终,2-CPEO 加氢

生成 CPO。研究表明, Cu/ZrO₂ 催化剂上 Cu 位点与酸性位点之间的独特协同效应, 是该催化体系实现高 CPO 选择性的关键因素。这一发现为催化剂设计和优化提供了重要理论依据。

Zn 和 Al 作为典型的催化助剂, 通过调控活性金属的分散性和电子结构, 可显著提高 Cu 基催化剂的加氢性能。GUO 等^[41] 制备了一系列具有不同 Cu/Zn 摩尔比的 CuZnAl 催化剂(图 8), X 射线衍射(XRD)图谱中未观察到 Al₂O₃ 的特征峰, 表明 Al₂O₃ 以无定形态存在。实验结果表明, 当使用 CuZnAl-500-0.5 催化剂(Cu/Zn=0.5, 500 °C 下煅烧), 在 150 °C、4 MPa H₂ 条件下反应 6 h, FFA 转化率达到 97.9%, CPO 产率为 62%。相比之下, 未添加 Zn 和 Al 助剂的 Cu 基催化剂在相同条件下仅获得 33.5% 的 FFA 转化率。进一步研究表明, Cu⁰ 是加氢反应的活性组分, ZnO 能够提高 Cu 的分散度, 从而增加活性位点数量; 适量的 Al₂O₃ 可以稳定 Cu-Zn 结构并增大比表面积, 但过量添加则会抑制催化活性。类似的, ZHOU 等^[42] 采用 CNT 负载的 Cu-Zn 催化剂, 在 H₂O 溶液中促进 FFA 氢化为 CPO。研究显示, 使用(17% Cu+3% Zn)/CNTs 催化剂, 在 140 °C、4 MPa H₂ 条件下反应 10 h 后, FFA 转化率高达 95.0%, CPO 产率达 85.3%。ZHOU 等^[43] 制备的 Cu_{0.4}Mg_{5.6}Al₂ 混合金属催化剂在温和条件(180 °C, 0.2 MPa)下反应 4 h 即可获得 98.1% 的 CPO 产率, 展现出优异的催化性能。实验数据表明, 该催化剂在循环使用 5 次后活性出现明显下降。此外, 该研究对催化剂高活性本质的解析不够深入, 特别是未能阐明 Al 组分与 Cu、Mg 组分之间的协同作用机制。

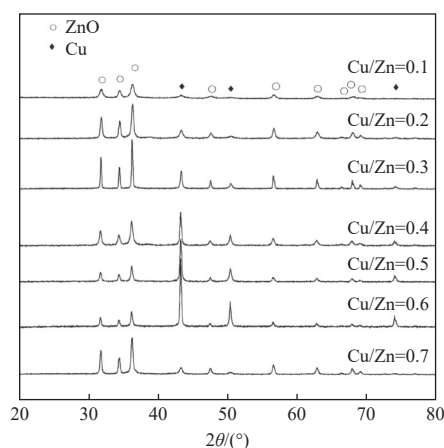


图 8 铜基催化剂的 XRD 图谱^[41]

Fig. 8 XRD patterns of copper-based catalysts^[41]

总体而言, Cu 基催化剂在 FFA 加氢制 CPO

反应中表现优异, 主要依靠 Cu⁰ 位点解离 H₂、Cu⁺ 位点亲电作用及 Lewis 酸的协同效应。添加 Zn、Al 助剂可提高 Cu 分散性和稳定性, 如 CuZnAl-500-0.5 催化剂在 4 MPa H₂ 下 CPO 产率达 62%, Cu-Zn/CNT 体系达 85.3%。特别地, Cu_{0.4}Mg_{5.6}Al₂ 在 0.2 MPa 低压下 CPO 产率高达 98.1%, 但其具体作用机理仍有待阐明。此外, 现有非贵金属催化剂普遍存在稳定性不足的问题。未来应着重开发新型稳定化策略提升催化剂循环性能, 深入研究活性位点调控、助剂作用和低压催化体系, 促进工业应用。

2.2.2 Ni 基催化剂

研究表明, Ni 对 FFA 的 C=O 具有显著的选择性活化作用。当与具有 Lewis 酸特性的载体相结合时, 这种催化体系能够高效实现 FFA 向 CPO 的定向转化^[44-45]。

LIU 等^[44] 使用海藻酸钠作为模板直接合成了分层 Y 沸石催化剂, Y 型沸石是一种常用的固体酸催化剂, 能够提供大量酸性位点。研究表明, 使用 20% Ni/HY-0.018 催化剂, 在 150 °C、4 MPa H₂ 条件下反应 9 h, FFA 转化率达到 96.5%, CPO 的收率达到 86.5%。合成的分层 Y 沸石具有较高的结晶度、较大的比表面积、丰富的中孔体积和适当的酸度, 因而表现出优异的催化活性。为深入探究酸性位点的作用机理, YU 等^[45] 采用表面洁净、酸性位点可忽略不计的 Ni/SiC 催化剂, 系统考察了外加 Lewis 酸(硝酸盐/氯化物)对反应的催化作用。研究发现, 添加 La(NO₃)₃ 使 FFA 氢化为 THFA, 而添加 CrCl₃ 可选择性催化 FFA 转化为 CPO(图 9)。在 Ni/SiC+CrCl₃ 复合催化体系(160 °C、3 MPa H₂、催化剂用量 1%、添加剂用量 0.25%)中反应 2 h, CPO 产率可达 88.1%。研究证实, 金属阳离子与氯阴离子的协同效应对反应路径的选择性调控具有决定性作用。机理分析显示, CrCl₃ 通过与 FA 形成螯合结构, 能够稳定呋喃环的 C=C 键及羟基, 从而有效抑制副反应并定向促进 CPO 生成。

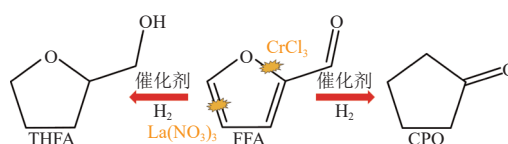


图 9 添加剂对 FFA 选择性加氢影响示意图^[45]

Fig. 9 Schematic diagram of the effect of additives on the selective hydrogenation of FFA^[45]

CHEN 等^[46] 制备了负载在 TiO₂ 上的 Ni-NiO 异质结组成的催化剂 (Ni-NiO/TiO₂-Re450), 其在 140 °C, 1 MPa H₂ 条件下反应 6 h, 实现 87.4% 的 CPO 产率。研究表明, Ni-NiO 异质结结构显著增强了 H₂ 的解离能力, 同时 TiO₂-Re450 载体具有适宜的酸性位点, 能够促进中间体 FFA 的重排反应, 从而在较温和的反应条件下实现高效催化转化。GAO 等^[47] 通过将 P 引入 Ni/γ-Al₂O₃ 中, 调整催化剂的酸性位点和金属位点的活性。使用 15% Ni-10% P/γ-Al₂O₃ 催化剂, 在 150 °C、3 MPa H₂ 条件下反应 2 h, CPO 产率达到 85.8%。研究还发现, 使用具有适宜酸度的 SiO₂ 载体同样可获得较好的催化效果。此外, 金属负载量对产物选择性具有显著影响。TIAN 等^[48] 在研究将生物质衍生的 FFA 转化为 CPO 时, 以 SiO₂ 为载体时, 当镍 (Ni) 负载量低于 2%, FFA 中的 C=O 键优先发生加氢反应, 首先生成 FA, 继而转化为 CPO, 产率可达 83.5%。然而, 当 Ni 负载量增加时, 呋喃环的加氢反应更为显著, 主要产物转变为 THFA。这些结果表明, 通过调控金属位点数量可以有效控制产物的选择性分布。

当前研究开辟了通过外加 Lewis 酸调控 FFA 加氢路径的新思路, 为 CPO 的高效合成提供了创新方案。虽然 CrCl₃ 等助剂已展现出优异的定向调控能力, 但反应条件仍需优化, 产率和选择性还有提升空间。未来研究应着力开发更高效的酸-金属协同催化体系, 并探索温和条件下的反应工艺, 以进一步提升催化性能。

2.2.3 Co 基催化剂

在 FFA 加氢制备 CPO 反应中, Co 基催化剂展现出独特的催化性能差异。GONG 等^[49] 使用封装在氮掺杂碳纳米管中的 Co 纳米颗粒催化剂 (Co@NCNTs), 在 140 °C、4 MPa H₂ 下反应 5 h, CPO 产率为 75.3%。LI 等^[50] 设计并合成了一种新型的氮掺杂包封催化剂 (Co@NC), 在 200 °C、3 MPa H₂ 条件下反应 3 h, CPO 产率达到 86.5%。研究发现, 作为电负性杂原子的 N 原子不仅能增强对 FFA 的吸附, 还能为 CPO 的生成提供弱 Lewis 酸位点。WANG 等^[51] 利用金属钴盐浸渍 g-C₃N₄ 制备负载在 NCNTs 上的 Co 纳米颗粒催化剂 (Co NPs@NCNTs), 在更温和条件 (160 °C、0.5 MPa H₂) 下反应 8 h 即可实现高达 95.0% 的 CPO 产率, 然而, 经过 3 次循环使用后, 催化剂活性出现显著降低。RANAWARE 等^[52] 使用 Zn/Co-ZIF 直接煅烧制备

ZnO/Co@NCNTs 催化剂, 在 130 °C、0.7 MPa H₂ 条件下反应 2 h, CPO 产率达 50.5%。在连续运行 5 次后, 催化剂的稳定性良好。

尽管这些研究均采用 Co 基催化剂, 但对优异加氢活性的作用机制尚未形成统一认识。未来研究需结合原位表征和理论计算, 深入阐明氮掺杂效应与 Co 活性位点的构效关系, 为设计更高效的 Co 基催化剂提供理论指导。

2.2.4 双金属基催化剂

单一非贵金属基催化剂对 FFA 转化为 CPO 表现出良好的催化作用, 但单一金属存在固有缺陷, 如 Cu 的活性通常较低, 需要苛刻的反应条件。相反, 高活性的 Ni 催化剂容易导致 FFA 过度加氢生成 THFA, 限制了综合催化性能的进一步提高。因此, 结合 2 种不同的催化活性中心, 通过金属-金属协同作用来调节活性中心的电子结构是制备高性能催化剂的一种有效策略。

PAN 等^[53] 采用共沉淀法成功制备了一系列具有不同 Cu 负载量的 Cu/Fe₃O₄ 催化剂, 并系统考察了其在 CPO 合成反应中的催化性能。研究表明, 当使用 10% Cu/Fe₃O₄ 催化剂, 在 170 °C、3 MPa H₂ 条件下反应 4 h, CPO 产率达 91.0%。进一步研究发现, 活性金属 Cu 和 Fe 之间存在显著的相互作用。X-射线光电子能谱 (XPS) 表征结果 (图 10) 显示, Cu 元素的电子结合能发生了明显位移, 这一现象有力地证实了 Cu-Fe 之间存在着强烈的电子相互作用。这种电子相互作用可能是该催化剂在 CPO 选择性方面表现优异的主要原因。

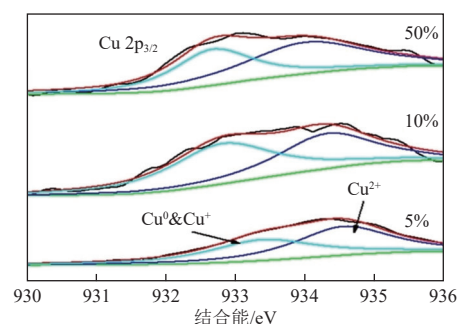


图 10 Cu/Fe₃O₄ 催化剂的 XPS 图^[53]

Fig. 10 XPS spectra of Cu/Fe₃O₄ catalysts^[53]

WANG 等^[54] 通过共沉淀法成功合成了嵌入碳基质的铜镍双金属纳米颗粒 (CuNi@C)。多孔碳基质的引入不仅能起到支撑作用, 还可以防止金属颗粒的堆积。研究进一步改变了镍与铜的摩尔比, 使用 CuNi_{0.5}@C 催化剂, 在 130 °C、5 MPa

H₂ 条件下反应 5 h, CPO 收率达到 96.9%。此外, 研究还发现 CuNi_{0.5}@C 具有良好的重复使用性能, 活性和稳定性较好。ZHU 等^[55] 通过共沉淀法制备了一系列铜-镍-铝氢铝酸盐衍生氧化物(Cu-Ni-Al HT) 催化剂。使用 Cu : Ni : Al 摩尔比为 1 : 14 : 5 的催化剂, 在 140 °C、4 MPa H₂ 条件下反应 8 h, CPO 产率达 95.8%。LIU 等^[56] 以三元 Ni-Cu-Al 层状双氢氧化物前驱体制备了一种表面氧改性的双金属 Ni-Cu 纳米颗粒催化剂(Ni₂Cu₁/Al₂O₃), 并在 140 °C、1 MPa H₂ 下反应 1 h, CPO 产率达 89.5%。ZHANG 等^[57] 以铝掺杂介孔分子筛(Al-MCM-41) 为载体, 合成了 CuNi/Al-MCM-41 催化剂, 并在 160 °C、2.0 MPa H₂ 条件下反应 5 h, 获得了 99.0% 的 FFA 转化率和 96.7% 的 CPO 产率。研究表明, Al-MCM-41 分子筛中高度分散的微量铝物种能够有效锚定金属活性中心, 促使铜镍双金属纳米颗粒均匀分散。催化性能的提升主要归因于铜物种的引入对镍电子结构的调控作用, 这种调控有利于 FFA 形成更优的吸附取向。此外, 双金属催化剂对呋喃环的吸附作用明显弱于对羰基的吸附, 这种选择性吸附特性与铜镍之间的电子转移效应共同作用, 显著提升了催化反应的选择性, 其性能明显优于单一金属催化剂。JIA 等^[58] 制备了负载在 SBA-15 分子筛上的 NiFe 双金属催化剂, 得益于 Ni 和 Fe 之间的双金属协同作用, 其在 160 °C、3.4 MPa H₂ 条件下, 反应 6 h, 获得了 90.0% 的 CPO 产率。研究表明, Fe 的引入使 FFA 吸附构型从平行吸附(纯 Ni) 转变为倾斜吸附(NiFe), 抑制了呋喃环过度加氢生成 THFA, 从而显著提高了 CPO 选择性。HUANG 等^[59] 通过热解 MOF 模板制备了多孔氮掺杂碳基质负载的高分散 Co-Ni 合金催化剂(xCo-yNi@NC)。研究发现, Co-Ni 合金表现出显著的双金属协同效应, 氮掺杂有效调控了催化剂的理化性质, 从而提高了催化性能。金属氧化物提供的 Lewis 酸位点能够通过氧原子孤对电子极化 C=O 键, 促进 FA 的形成并加速其重排为 CPO。溶剂效应研究表明, 在甲醇溶剂中 120 °C 反应时 FA 收率达到 99.0%, 而在水溶剂中 150 °C 反应时 CPO 收率可达 92.5%。然而, 该催化剂在循环稳定性测试中表现欠佳。经过 5 次连续循环使用后, 其在 FFA 加氢重排生成 CPO 反应中的催化活性出现明显下降。LIN 等^[60] 采用连续浸渍法制备了 Ni₃Sn₂-ReO_x/TiO₂ 催化剂, 在 140 °C、3.0 MPa H₂ 条

件下反应 3 h, CPO 的产率达到 92.5%。该催化体系通过 Ni₃Sn₂ 合金选择性活化 C=O 键, 同时 ReO_x 作为 Lewis 酸位点促进中间体重排, 二者协同作用实现了高效转化。

双金属催化剂通过金属间电子转移和协同作用显著提升了 FFA 加氢制 CPO 的选择性。Cu-Ni、Ni-Fe 等体系不仅优化了底物吸附构型, 还抑制了呋喃环过度加氢, 其中 Ni₂Cu₁/Al₂O₃ 在温和条件下实现 89.5% 的 CPO 产率尤为突出。载体酸性位点与金属活性中心的协同进一步促进了中间体重排。未来需深入探究双金属组分的精准调控机制, 并开发更高效稳定的催化体系。

3 反应参数

从 FFA 加氢生成 CPO 的反应条件揭示了多个反应参数对 CPO 选择性和产率的关键影响。已有研究表明, 该反应主要介质为 H₂O, 在有机溶剂中反应时, 常伴随生成 2-MF、FA 及 THFA 等副产物^[32]。反应温度是决定 CPO 选择性和产率的重要因素。研究显示, 在 110~180 °C 的温度范围内, 最佳反应温度通常集中在 140~150 °C 之间, 这表明水解及环重排步骤具有较高的活化能。FA 中间体的环重排反应发生在较高温度下, 并由 H₂O 分裂产生的质子催化作用驱动。H₂ 压力也是一个关键参数, 它直接影响 CPO 与其他加氢产物之间的选择性和产率。生成 CPO 通常需要较高的 H₂ 压力, 仅有少数研究报道在低于 1 MPa 的氢气压力下能够生成 CPO^[43, 51-52], 而大多数研究则集中在 1~5 MPa 的 H₂ 压力范围内。此外, 催化剂载体的选择对 CPO 产率也具有重要影响。载体表面的酸性位点(如 Lewis 酸和 Brønsted 酸) 可有效促进 FA 的环重排过程。另外, 碳基载体、金属有机框架(MOFs)、SiO₂、金属氧化物及分子筛等材料也被探索用于该反应中^[21, 44, 48, 53]。

4 总结与展望

近年来, FFA 加氢制备 CPO 的催化体系研究取得显著进展, 涌现出多种高性能的贵金属(如 Pd、Pt 基) 及非贵金属(如 Cu、Ni 基) 催化剂。然而, 贵金属催化剂因价格昂贵、资源稀缺等问题难以支撑大规模工业化应用。值得注意的是, 部分非贵金属催化剂在活性与选择性方面已接近甚至超越贵金属体系, 展现出巨大潜力。然而, 当前 FFA 加氢制 CPO 工艺尚未实现工业化。因此, 未

来的研究应聚焦于开发更高效且环境友好的催化剂,优化反应工艺以提高能效并减少副产物生成,重点关注以下方面。

(1)在催化剂体系开发中,非贵金属基材料(如Ni、Cu、Co等)因其经济性与催化活性优势,在生物质衍生物转化领域展现应用潜力。当前研究重点在于通过结构调控(如载体修饰、合金化处理)提升其抗烧结和抗积碳性能,这是实现工业级催化体系构建的重要突破口。

(2)反应工艺优化方面,建议探索双路径改进策略:一方面通过助剂添加或串联反应设计降低加氢活化能,从而缓解高温高压条件需求;另一方面可构建原位供氢体系,采用醇类溶剂(如异丙醇)或有机酸作为液态氢源替代气态H₂,这有助于降低设备承压要求和操作能耗。

(3)工艺放大方面,建议整合连续流反应装置与模块化分离单元,通过固定床催化体系的精准设计实现原料-催化剂高效接触,同时结合在线产物分离技术提升过程效率,这对建立规模化生产平台具有工程实践价值。

参考文献 (References):

- [1] LEE C B T L, WU T Y. A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 137: 110172.
- [2] MARISCAL R, MAIRELES TORRES P, OJEDA M, et al. Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1144–1189.
- [3] ZHAO Kangyu, WEN Bin, TANG Qing, et al. Recent catalytic innovations in furfural transformation[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(19): 9957–9992.
- [4] WANG Qiong, QI Wei, WANG Wen, et al. Production of furfural with high yields from corncob under extremely low water/solid ratios[J]. *Renewable Energy*, 2019, 144: 139–146.
- [5] DELBECQ F, WANG Yantao, MURALIDHARA A, et al. Hydrolysis of hemicellulose and derivatives—A review of recent advances in the production of furfural[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 146.
- [6] 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.
- [7] WIRANARONGKORN K, IM ORB K, PATCHARAVORACHOT Y, et al. Comparative techno-economic and energy analyses of integrated biorefinery processes of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from biomass residue[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 175: 113146.
- [8] YAN Kai, WU Guosheng, LAFLEUR T, et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38: 663–676.
- [9] LI Xiaodan, JIA Pei, WANG Tiefeng. Furfural: A promising platform compound for sustainable production of C₄ and C₅ chemicals[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7621–7640.
- [10] ZHOU Qiaoqiao, LIU Zhenyu, WU T Y, et al. Furfural from pyrolysis of agroforestry waste: Critical factors for utilisation of C₅ and C₆ sugars[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 176: 113194.
- [11] VAN DE VYVER S, ROMÁN LESHKOV Y. Emerging catalytic processes for the production of adipic acid[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(6): 1465–1479.
- [12] LIU Weiwei, FENG Yisi, WANG Guangyu, et al. Characterization and reactivity of γ -Al₂O₃ supported Pd-Cu bimetallic nanocatalysts for the selective oxygenation of cyclopentene[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(6): 905–909.
- [13] DUTTA S, BHAT N S. Catalytic transformation of biomass-derived furfurals to cyclopentanones and their derivatives: A review[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(51): 35145–35172.
- [14] YUAN Enxian, DENG Yuncong, WU Chan, et al. Nanoscale intimacy in hierarchical catalytic structures for mediating furfural hydroconversion over Pd/Co₃O₄/SiAlO₂[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2024, 677: 119679.
- [15] 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.
- [16] HRONEC M, FULAJTÁROVA K, MIČUŠÍK M. Influence of furanic polymers on selectivity of furfural rearrangement to cyclopentanone[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 468: 426–431.
- [17] MA Mingwei, HOU Pan, CAO Jingjie, et al. Simple basic zirconium carbonate: Low temperature catalysis for hydrogen transfer of biomass-derived carboxides[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(21): 5969–5979.
- [18] 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.
- [19] TONG Zhikun, GAO Rui, LI Xiang, et al. Highly controllable hydrogenative ring rearrangement and complete hydrogenation of biobased furfurals over Pd/La₂B₂O₇ (B=Ti, Zr, Ce)[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(21): 4549–4556.
- [20] LI Xiang, DENG Qiang. Review on metal–acid tandem catalysis for hydrogenative rearrangement of furfurals to C₅ cyclic compounds[J]. *Transactions of Tianjin University*,

- 2023, 29(5): 347–359.
- [21] HRONEC M, FULAJTÁROVÁ K, VÁVRA I, et al. Carbon supported Pd-Cu catalysts for highly selective rearrangement of furfural to cyclopentanone[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 210–219.
- [22] ADVANI J H, KHAN N H, BAJAJ H C, et al. Stabilization of palladium nanoparticles on chitosan derived N-doped carbon for hydrogenation of various functional groups[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 1307–1315.
- [23] GAO Xing, DING Yingying, PENG Lilin, et al. On the effect of zeolite acid property and reaction pathway in Pd-catalyzed hydrogenation of furfural to cyclopentanone[J]. *Fuel*, 2022, 314: 123074.
- [24] DATE N S, KONDAWAR S E, CHIKATE R C, et al. Single-pot reductive rearrangement of furfural to cyclopentanone over silica-supported Pd catalysts[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(8): 9860–9871.
- [25] LI Xiang, DENG Qiang, ZHANG Likang, et al. Highly efficient hydrogenative ring-rearrangement of furanic aldehydes to cyclopentanone compounds catalyzed by noble metals/MIL-MOFs[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 575: 152–158.
- [26] DENG Qiang, WEN Xiaohan, ZHANG Ping. Pd/Cu-MOF as a highly efficient catalyst for synthesis of cyclopentanone compounds from biomass-derived furanic aldehydes[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 126: 5–9.
- [27] LI Xiang, DENG Qiang, ZHOU Shihong, et al. Double-metal cyanide-supported Pd catalysts for highly efficient hydrogenative ring-rearrangement of biomass-derived furanic aldehydes to cyclopentanone compounds[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 378: 201–208.
- [28] WANG Chunhua, YU Zhiquan, YANG Yuhao, et al. Hydrogenative ring-rearrangement of furfural to cyclopentanone over Pd/UiO-66-NO₂ with tunable missing-linker defects[J]. *Molecules*, 2021, 26(19): 5736.
- [29] WANG Yanling, LIU Cun, ZHANG Xiongfu. One-step encapsulation of bimetallic Pd-Co nanoparticles within UiO-66 for selective conversion of furfural to cyclopentanone[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(8): 2158–2166.
- [30] DENG Qiang, GAO Rui, LI Xiang, et al. Hydrogenative ring-rearrangement of biobased furanic aldehydes to cyclopentanone compounds over Pd/pyrochlore by introducing oxygen vacancies[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(13): 7355–7366.
- [31] BYUN M Y, PARK D W, LEE M S. Effect of oxide supports on the activity of Pd based catalysts for furfural hydrogenation[J]. *Catalysts*, 2020, 10(8): 837.
- [32] GAO Rui, LI Xiang, GUO Lingyun, et al. Pyrochlore/Al₂O₃ composites supported Pd for the selective synthesis of cyclopentanones from biobased furfurals[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 612: 117985.
- [33] HRONEC M, FULAJTÁROVÁ K. Selective transformation of furfural to cyclopentanone[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 24: 100–104.
- [34] LIU Xiuyun, ZHANG Bo, FEI Benhua, et al. Tunable and selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol and cyclopentanone over Pt supported on biomass-derived porous heteroatom doped carbon[J]. *Faraday Discussions*, 2017, 202: 79–98.
- [35] 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.
- [36] FANG Ruiqi, LIU Hongli, LUQUE R, et al. Efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to cyclopentanone using Ru catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(8): 4183–4188.
- [37] SHEN Tao, HU Ruijia, ZHU Chenjie, et al. Production of cyclopentanone from furfural over Ru/C with Al_{11.6}PO_{23.7} and application in the synthesis of diesel range alkanes[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(66): 37993–38001.
- [38] LIU Yanhua, CHEN Zhihao, WANG Xiaofeng, et al. Highly selective and efficient rearrangement of biomass-derived furfural to cyclopentanone over interface-active Ru/carbon nanotubes catalyst in water[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 744–751.
- [39] ZHANG Gaoshuo, ZHU Mingming, ZHANG Qi, et al. Towards quantitative and scalable transformation of furfural to cyclopentanone with supported gold catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(7): 2155–2164.
- [40] ZHANG Yifeng, FAN Guoli, YANG Lan, et al. Efficient conversion of furfural into cyclopentanone over high performing and stable Cu/ZrO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 561: 117–126.
- [41] GUO Jianhua, XU Guangyue, HAN Zheng, et al. Selective conversion of furfural to cyclopentanone with CuZnAl catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(10): 2259–2266.
- [42] ZHOU Minghao, LI Jing, WANG Kui, et al. Selective conversion of furfural to cyclopentanone over CNT-supported Cu based catalysts: Model reaction for upgrading of bio-oil[J]. *Fuel*, 2017, 202: 1–11.
- [43] ZHOU Xuyang, FENG Zhipeng, GUO Wanwan, et al. Hydrogenation and hydrolysis of furfural to furfuryl alcohol, cyclopentanone, and cyclopentanol with a heterogeneous copper catalyst in water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(10): 3988–3993.
- [44] LIU Chuanying, WEI Ruiping, GENG Gaoli, et al. Aqueous-phase catalytic hydrogenation of furfural over Ni-bearing hierarchical Y zeolite catalysts synthesized by a facile route[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134: 168–174.
- [45] 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.
- [46] CHEN Shuo, QIAN Tingting, LING Lili, et al. Hydrogenation of furfural to cyclopentanone under mild conditions by a structure-optimized Ni-NiO/TiO₂ heterojunction catalyst[J]. *ChemSus-Chem*, 2020, 13(20): 5507–5515.
- [47] GAO Guoming, SHAO Yuewen, GAO Yong, et al. Synergetic effects of hydrogenation and acidic sites in phosphorus-modified nickel catalysts for the selective conversion of furfural to cyclopentanone[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(2): 575–593.
- [48] TIAN Hongli, GAO Guoming, XU Qing, et al. Facilitating selective conversion of furfural to cyclopentanone *via* reducing availability of metallic nickel sites[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 510: 111697.
- [49] GONG Wanbing, CHEN Chun, ZHANG Haimin, et al. Highly dispersed Co and Ni nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanotubes as efficient catalysts for the reduction of unsaturated oxygen compounds in aqueous phase[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(21): 5506–5514.
- [50] LI Hao, LIU Jia, CAI Chilian, et al. Selectivity catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural to cyclopentanone[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126057.
- [51] WANG Dongdong, AL MAMUN M, GONG Wanbing, et al. Converting Co²⁺-impregnated g-C₃N₄ into N-doped CNTs-confined Co nanoparticles for efficient hydrogenation rearrangement reactions of furanic aldehydes[J]. *Nano Research*, 2021, 14(8): 2846–2852.
- [52] RANAWARE V, VERMA D, INSYANI R, et al. Highly-efficient and magnetically-separable ZnO/Co@N-CNTs catalyst for hydrodeoxygenation of lignin and its derived species under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(5): 1021–1042.
- [53] PAN Pan, XU Wenyi, PU Tongjun, et al. Selective conversion of furfural to cyclopentanone and cyclopentanol by magnetic Cu-Fe₃O₄ NPs catalyst[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(19): 5845–5852.
- [54] WANG Yuan, SANG Shengya, ZHU Wei, et al. CuNi@C catalysts with high activity derived from metal-organic frameworks precursor for conversion of furfural to cyclopentanone[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 104–111.
- [55] ZHU Hongyan, ZHOU Minghao, ZENG Zuo, et al. Selective hydrogenation of furfural to cyclopentanone over Cu-Ni-Al hydrotalcite-based catalysts[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31(4): 593–597.
- [56] LIU Mengran, YUAN Liyuan, FAN Guoli, et al. NiCu nanoparticles for catalytic hydrogenation of biomass-derived carbonyl compounds[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(9): 9226–9237.
- [57] 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.
- [58] JIA Pei, LAN Xiaocheng, LI Xiaodan, et al. Highly selective hydrogenation of furfural to cyclopentanone over a NiFe bimetallic catalyst in a methanol/water solution with a solvent effect[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(18): 15221–15229.
- [59] HUANG Lei, HAO Fang, LYU Yang, et al. MOF-derived well-structured bimetallic catalyst for highly selective conversion of furfural[J]. *Fuel*, 2021, 289: 119910.
- [60] LIN Wei, ZHANG Yuexing, MA Zixu, et al. Synergy between Ni₃Sn₂ alloy and Lewis acidic ReO_x enables selectivity control of furfural hydrogenation to cyclopentanone[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123191.