

# 生物质基乙酰丙酸选择性还原制备新型 平台化合物 $\gamma$ -戊内酯\*

唐 兴 胡 磊 孙 勇\*\* 曾宪海 林 鹿\*\*

(厦门大学能源研究院 厦门 361005)

**摘 要** 生物质是唯一能替代化石资源转化得到液体燃料及化学品的可再生资源。近年来,催化转化生物质制备各种平台化合物的研究受到了人们越来越广泛的关注。和乙酰丙酸(LA)一样, $\gamma$ -戊内酯(GVL)也被认为是一种具有广泛应用潜能的新型生物质基平台化合物。目前,人们已经开发出多种催化剂和反应体系用于催化生物质基 LA 选择性还原制备 GVL。根据氢源的不同可将 LA 制备 GVL 的途径概括为 4 种:分别以分子  $H_2$ 、甲酸(FA)、合成气和醇类作为氢源的途径。本文着重从氢源的差异来归纳和总结生物质基 LA 选择性还原制备 GVL 的途径及其研究进展,以期寻找一种高效、经济、环保的 GVL 合成途径提供一些思路和参考。

**关键词** 乙酰丙酸  $\gamma$ -戊内酯 催化加氢 生物质 平台化合物

中图分类号: O623.624; O643.3; TK6 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2013)11-1906-09

## Conversion of Biomass to Novel Platform Chemical $\gamma$ -Valerolactone by Selective Reduction of Levulinic Acid

Tang Xing Hu Lei Sun Yong\*\* Zeng Xianhai Lin Lu\*\*

(School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Biomass is the only renewable resources on the earth that can be converted to liquid fuels and chemicals to replace fossil resources. Recently, the catalytic conversion of biomass to platform molecules has attracted more and more attentions from the researchers worldwide.  $\gamma$ -Valerolactone (GVL) is regarded as a platform molecule that has extensive application potential, similar to levulinic acid (LA). Up to now, various of catalysts and reaction systems were developed and applied to the selective reduction of biomass-derived LA to GVL, and the hydrogenation of LA can be driven by various hydrogen sources, including molecule  $H_2$ , formic acid (FA), syngas and alcohols. In this review, the catalytic hydrogenation routes and recent research progress for the reduction of LA are systematically summarized in view of the diversity of hydrogen sources. The future research trends of the selective reduction of LA to GVL are suggested.

**Key words** levulinic acid;  $\gamma$ -valerolactone; catalytic hydrogenation; biomass; platform chemicals

### Contents

#### 1 Introduction

- 2 Catalytic hydrogenation mechanism of LA to GVL
- 3 Production of GVL using external molecule  $H_2$  as a hydrogen source

收稿: 2013 年 3 月 收修改稿: 2013 年 7 月

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2010CB732201)、国家自然科学基金项目(No. 201106121)、中央高校基本业务费专项资金项目(No. 2010121077)和厦门大学研究生基础创新基金(No. 201212G006)资助

\*\* Corresponding author e-mail: lulin@xmu.edu.cn; sunyong@xmu.edu.cn

- 3.1 Heterogeneous catalytic systems
- 3.2 Homogeneous catalytic systems
- 4 Production of GVL using FA as a hydrogen source
- 5 Production of GVL using syngas as a hydrogen source
- 6 Production of GVL using alcohols as a hydrogen donor
- 7 Conclusion and outlook

## 1 引言

现今广泛使用的燃料、化学品及材料绝大部分都直接或间接由煤、石油和天然气等化石资源转化而来,正是这些不可再生的资源在不断提高我们的生活品质的同时,推动着全球经济的发展。然而不可再生的化石资源终有枯竭的一天,因此必须寻找其他可再生的能源资源以保证社会和经济发展的可持续性。另一方面,化石资源的开发和利用往往伴随着严重的环境污染,随着人们环保意识的不断加强,开发绿色清洁的可再生能源资源将是必然的选择,以降低我们对化石资源的依赖<sup>[1-3]</sup>。

在众多可再生资源中,储量丰富、来源广泛、价格低廉的生物质是唯一可以替代化石资源获取液体燃料和化学品的可再生资源。预计到 2050 年生物能源在全球一次能源消费中所占的比例将达到 15%<sup>[4]</sup>。生物质特别是木质纤维素催化转化制备化学品是生物能源发展的重要方向之一<sup>[5-9]</sup>。将结构复杂而稳定的生物质及其高度功能基团化的初级降解产物(如葡萄糖)选择性地转化成具有某些特定功能基团的平台化合物,如乙酰丙酸(LA)<sup>[10-12]</sup>、5-羟甲基糠醛(5-HMF)<sup>[13,14]</sup>、 $\gamma$ -戊内酯(GVL)<sup>[15]</sup>等,再由这些平台化合物转化获取其他高附加值的化学品、燃料和材料<sup>[16]</sup>,从而实现生物质资源的高效利用。

最近,GVL被认为是一种具有广泛潜在应用前景的平台化合物(见图 1),并越来越受到研究者的重视。GVL是一种无毒、可生物降解、性质稳定安全便于大量储存的化合物,常被用作香料和食品添加剂<sup>[17]</sup>;以 GVL 为原料能转化制备多种高附加值的化学品和绿色的溶剂<sup>[18-21]</sup>;和乙醇相比,GVL 具有更高的沸点(207 °C)、闪点(96 °C)及低挥发性和高热值<sup>[15]</sup>,因此 GVL 更适合用作汽柴油增氧剂和添加剂<sup>[22]</sup>,而且以 GVL 为原料还能合成炼制各种符合汽油、柴油和航空煤油要求的液体燃料<sup>[23,24]</sup>。此外,通过 GVL 还能合成多种热稳定性

能优良的高分子聚合材料,包括尼龙类、聚丙烯酸酯类的复合材料<sup>[25-30]</sup>。

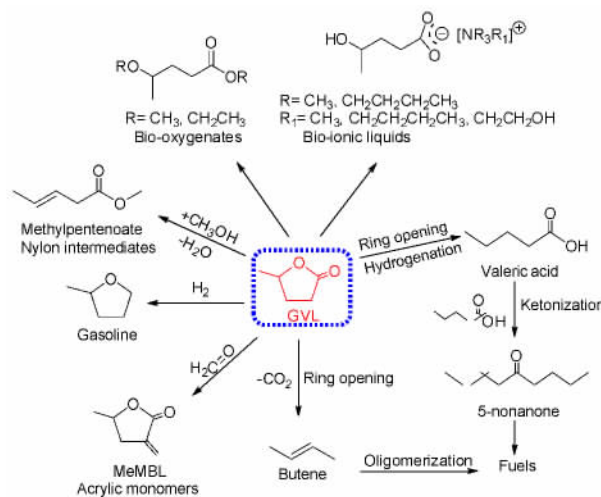


图 1 GVL 转化制备各种化学品及燃料的途径

Fig. 1 The pathways for the conversion of GVL into chemicals and fuels

由于高效经济地从生物质降解产物中分离提纯 LA 还存在困难,故而以生物质为原料大规模地制备 GVL 受到了限制。但是,最近在选择性还原 LA 制备 GVL 的研究方面取得了较大的进展,为将来从生物质大规模生产 GVL 奠定了基础。本文着重从氢源的差异来归纳和总结生物质基 LA 加氢还原制备 GVL 的催化反应途径。依据氢源不同可将 GVL 的合成途径概括为 4 种:分别是分子 H<sub>2</sub>、FA、合成气和醇类作为氢源的途径。本文分别概述了这 4 种 GVL 催化合成途径的特点及其最新研究进展,并对今后利用生物质制备 GVL 的前景进行了展望,以期寻找一种高效、经济、环保的 GVL 催化合成体系提供一些思路和参考。

## 2 LA 加氢还原合成 GVL 的机理

近年来已经报道了多种能高效还原 LA 合成 GVL 的催化途径,其中以液相加氢为主。无论哪种液相加氢途径,选择性还原 LA 合成 GVL 都可分为两步完成(图 2):第一步是 LA 分子中 4 位上的羰基在加氢催化剂的作用下首先被还原成羟基,生成 4-羟基戊酸(GVA);第二步是 GVA 通过调整分子链的状态,并经过分子内酯化脱去一分子水,进而环化生成 GVL。值得注意的是,绝大部分研究者在产物中只检测到非常微量的 GVA,说明 GVA 分子内酯化是快反应,反应速率则由第一步决定。不同的是,在气相加氢反应中,高温可能更利于促使 LA 分子

中4位羰基烯醇化,烯醇化产物再通过分子内酯化反应脱去一分子水形成 $\alpha$ -当归根内酯,最终 $\alpha$ -当归根内酯中的双键被还原成单键后即得到GVL。

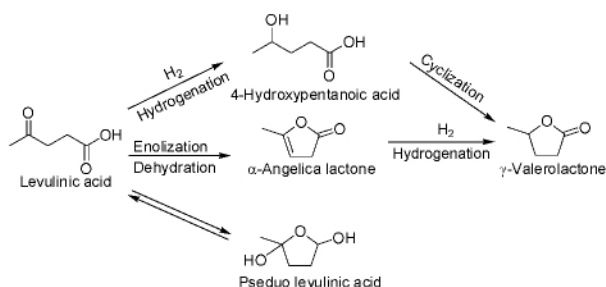


图2 LA加氢还原及环化合成GVL的机理

Fig. 2 Reaction pathways for the reduction of LA to GVL

### 3 以分子 $H_2$ 作为氢源催化还原LA制备GVL

#### 3.1 非均相催化体系

分子 $H_2$ 一般需要在催化剂的作用下才能展现出高效的还原能力,目前用于还原LA合成GVL的催化剂主要以含过渡态活性金属的多相催化剂为主(见表1)。这类加氢催化剂一般都以贵金属为活性组分,从经济性的角度考虑,高度分散的负载型催化剂是必然的选择。在非均相系统中利用分子 $H_2$ 作为氢源还原LA制备GVL的报道最早可以追溯到1930年。Schuette和Thomas等<sup>[31]</sup>在比较低的 $H_2$ 压力和长反应时间条件下以 $PtO_2$ 定量催化LA还原合成GVL。到了20世纪40年代,相继有人利用Raney Ni在高温高压、无溶剂条件下催化合成GVL,GVL的得率都在90%以上<sup>[32,33]</sup>。再之后到50年代,Dunlop和Madden等<sup>[34]</sup>以LA(0.5 g/5 L  $H_2$ )在高温(200 °C)常压气相条件下进料,用还原过的CuO和 $Cr_2O_3$ 的混合物成功地将LA定量地转化为GVL。而Broadbent等<sup>[35]</sup>用 $Re_2O_7$ 作为催化剂,在无溶剂、氢气压高达150 bar的条件下连续反应18 h完成71%的GVL得率。

近年来,多种负载型的贵金属催化剂已被应用于催化LA的选择性还原。这其中以Ru基催化剂效果最好。Manzer等<sup>[29]</sup>最早发现负载型的Ru/C比Pt/C等其他负载型催化剂对LA的选择性还原具有更高的活性。Yan等<sup>[36]</sup>在反应条件相对温和的甲醇体系中也发现了类似的规律。因而,之后大多数研究者都倾向于应用各种Ru基催化剂催化还原LA制备GVL。最近,Palkovits等<sup>[37]</sup>在各种醇和水及其混合体系中,检验了不同载体的Ru基催化

剂加氢还原LA的能力,其中还是以Ru/C的催化效果最好。即使是在无溶剂、室温条件下经过50 h的反应,Ru/C仍能将全部LA选择性还原得到GVL,而同样条件下Ru/ $Al_2O_3$ 和Ru/ $SiO_2$ 催化合成GVL的得率都低于10%。这一结果表明,Ru基负载型催化剂的载体对催化剂活性有着不可忽视的影响,但是Palkovits等并未就载体的影响作进一步深入的表征和分析。而Corma等<sup>[38]</sup>通过透射电镜发现,相对于其他载体,Ru纳米颗粒在活性炭上具有更高的分散度。这说明不同的载体分散活性组分的能力有差异,而活性金属在载体上的分散程度极大地影响着Ru基负载型催化剂的活性。

基于这一发现,Corma等<sup>[38]</sup>通过降低 $TiO_2$ 表面Ru的负载量以提高其分散程度,使载体表面Ru纳米颗粒的粒度由原来的大于5 nm降至2 nm左右,因而Ru/ $TiO_2$ 展现出比Ru/C更好的催化活性。在此基础上,García等<sup>[39]</sup>以 $[Ru_3(CO)_{12}]$ 为前体原位合成粒度在2—3 nm的纳米Ru颗粒(Ru-NPs)。在无溶剂和水体系中,GVL的得率都在95%以上。但是,这种原位合成的Ru-NPs容易失活,在循环使用三次后催化活性急剧下降。

单独使用的Ru基催化剂一般需要在较为苛刻的高温高压条件下才能获得较高的加氢效率,从安全性和经济性方面考虑,在比较温和的条件下实现加氢还原非常值得研究。目前这方面的研究已经取得一些进展,Raspolli-Galletti等<sup>[40]</sup>结合Ru/C和固体酸在较低的温度下共催化LA高效选择性还原制备GVL。在众多共催化剂中,以Amberlyst A70的效果最为突出:在70 °C、0.5 bar  $H_2$ 条件下反应3 h,GVL的得率仍高达97%以上,而当没有共催化剂存在时GVL得率不到15%。若直接以经过中和过滤后的生物质(芦竹)酸水解产物为原料<sup>[41]</sup>,则在这一催化体系中GVL的得率仍可达到81.2%(以原料液中LA的量计算)和16.3 wt%(以芦竹的加入量计算)。

开发便宜的非贵金属加氢催化剂一直是众多研究者努力的方向之一,Rode等<sup>[42]</sup>发现 $ZrO_2$ 和 $Al_2O_3$ 负载的纳米Cu具有高效催化LA还原合成GVL的能力,而且不会出现过度还原的产物。在水溶液中,Cu/ $ZrO_2$ 和Cu/ $Al_2O_3$ 催化下的GVL得率最高达到100%。Rode等认为催化剂的还原活性主要来自于负载的纳米Cu,作为载体的两性氧化物 $ZrO_2$ 和 $Al_2O_3$ 则有助于加氢产物进一步环化脱水生成GVL。但是在水溶液中Cu/ $ZrO_2$ 的活性金属容易流失,在醇体系中能限制活性金属的流失。

表 1 各种非均相反应条件下还原 LA 合成 GVL

Table 1 Production of GVL under various heterogeneous reaction conditions

catalyst	solvent	H <sub>2</sub> pressure/ bar	T/ °C	time/ h	conversion ( % )	yield ( % )	ref
PtO <sub>2</sub>	ethanol	2. 3—3	22—24	44	100	87	31
Raney Ni	no	62	185	4. 5		93	32
Raney Ni	no	48	220	3		94	33
Reduced CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	vapor phase	0. 07—0. 35	200	continuous reaction	100	100	34
5 wt% Ir/C	1 $\beta$ -dioxane	55	150	2	49	47	29
5 wt% Rh/C	1 $\beta$ -dioxane	55	150	2	30	28	
5 wt% Pd/C	1 $\beta$ -dioxane	55	150	2	30	27	
5 wt% Ru/C	1 $\beta$ -dioxane	55	150	2	80	72	
5 wt% Pt/C	1 $\beta$ -dioxane	55	150	2	13	10	
5 wt% Re/C	1 $\beta$ -dioxane	55	150	2	7	6	
5 wt% Ni/C	1 $\beta$ -dioxane	55	150	2	2	0. 4	
5 wt% Ru/SiO <sub>2</sub>	water scCO <sub>2</sub>	100	200	continuous reaction	100	99	44
Raney Ni	methanol	12	130	2. 5	20	6. 6	36
Urushibara Ni	methanol	12	130	2. 5	48	4. 8	
5 wt% Ru/C	vapor phase	1	265	continuous reaction	100	98. 6	49
5 wt% Pd/C	vapor phase	1	265	continuous reaction	100	90	
5 wt% Pt/C	vapor phase	1	265	continuous reaction	100	30	
5 wt% Ru/C	water	12	130	2. 5	99. 5	86. 2	37
5 wt% Ru/TiO <sub>2</sub>	ethanol	12	130	2. 5	67. 7	62. 4	
5 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ethanol	12	130	2. 5	37. 7	32. 3	
5 wt% Ru/SiO <sub>2</sub>	ethanol	12	130	2. 5	82. 9	77	
5 wt% Ru/C	no	12	25	50	100	97. 5	
5 wt% Cu/ZrO <sub>2</sub>	water	35	200	5	100	100	42
5 wt% Cu/ZrO <sub>2</sub>	methanol	35	200	5	100	90	
0. 64 wt% Ru/TiO <sub>2</sub>	water	35	150		100	93	38
5 wt % Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + A70	water	3	70	3	56	55	40
5 wt% Ru/C + A70	water	3	70	3	100	99. 9	
5 wt% Ru/C + A70	water	0. 5	70	3	98	97	
RuSn( 3. 6: 1 ) /C	2-sec-butyl-phenol	35	180	overnight	100	97	46

由于目前尚缺乏高效的从生物质分离提纯 LA 的手段,所以直接在生物质复杂的降解产物中还原 LA 制备 GVL 非常值得研究。最近,Heeres 等<sup>[43]</sup>联合三氟乙酸和 Ru/C 一锅法从果糖直接制备 GVL。为了避免果糖优先被还原成山梨醇,需在低温阶段以降低搅动速度的方式减少果糖与 H<sub>2</sub> 的接触,最终 GVL 的得率可达到 62%。最近几种便于产物和催化剂分离的催化体系相继被开发出来,Poliakoff 等<sup>[44]</sup>用 Ru/SiO<sub>2</sub> 在水和超临界 CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>) 的两相体系中同步完成 LA 的加氢和 GVL 的分离。在这种体系中,LA 和 GVL 能自动分离并分别进入水相和 scCO<sub>2</sub> 相中,从而实现了 GVL 的高效分离。这一工艺具有一定工业应用的价值,但是需要在 100 bar 压力下才能实现 GVL 的分离,这对设备的要求非常高。此外,Selva 等<sup>[45]</sup>描述了一种便于催化剂分离的三相催化体系(水相-离子液体相-有机相)合成 GVL。选用的离子液体能在有机相和水相之间形成第三相,反应前后 Ru/C 能够全部分散在离子液体

相中,而反应则在水相中进行,故能方便地实现离子液体和催化剂的回收再利用。虽然这种三相体系能够高效地实现 GVL 和催化剂的分离,但是价格昂贵的离子液体使得这一体系不适合进一步放大。最近,Dumesic 等<sup>[46,47]</sup>应用双金属催化剂 RuSn/C 在 2-丁基苯酚(SBP) 和水的两相体系中实现了 LA 的选择性还原和 GVL 的同步分离,而 SBP 中的碳碳双键几乎不受影响。这一工艺在未来可能具有一定的工业应用潜能:一方面,SBP 可从木质素衍生制得<sup>[48]</sup>,是便宜可再生的溶剂;另一方面,在水和 SBP 形成的两相体系中,GVL 在 SBP 中具有比较大的分配系数,因而在水相中加氢还原得到的 GVL 可以迅速地转移到有机层中,从而实现产物的快速分离。但是 RuSn/C 的催化活性相较于 Ru/C 不是很令人满意。

除了上述间歇的液相非均相加氢体系外,气相的连续加氢反应也被应用于 LA 的选择性还原。最近,Upare 等<sup>[49]</sup>在固定床反应器中以 LA 的 1,4-二

氧六环溶液进料,在 265 °C 下以 Ru/C 催化还原 LA ,GVL 的得率达到了 100% ,而且催化剂的活性在经历 240 h 的反应后没有出现明显的降低。当以 Pd/C 和 Pt/C 催化时,产物中出现了大量的  $\alpha$ -当归内酯,而且产物中还检测到一定量的过度加氢产物 2-甲基四氢喹啉。2-甲基四氢喹啉在空气中极易被过氧化,其过氧化物是极易燃易爆的化合物,当其在空气中含量达到 100 ppm 左右时就非常危险,所以 2-甲基四氢喹啉是我们极力要避免的过度加氢产物。

连续的气相加氢具有加氢效率高、贴近实际生产的特点,但是需要在比液相反应高得多的温度下进行,而且如何避免过度加氢仍是亟需解决的难题之一。

### 3.2 均相催化体系

均相催化剂是加氢催化剂另一重要的研究方向,均相催化剂一般具有用量少、加氢效率高等特点,缺点则是结构复杂、回收困难。LA 的均相催化加氢可以追溯到 1991 年,Braca 等<sup>[50]</sup>应用多种 Ru 基配合物催化剂在水相中实现 LA 的还原,其中以 Ru(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub> 的催化效果最为突出,但是必须要同时以 HI 或 NaI 作为促进剂时,Ru 配合物才能稳定存在。研究发现,Ru(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub> 在水中主要以 HRu

(CO)<sub>3</sub>I<sub>3</sub> 的形式存在,这种形式的 Ru 配合物不但具有酸性,而且有很强的加氢能力。Braca 等便利用 Ru(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub> 在水中的这种性质,用一种催化剂同步实现了以葡萄糖和果糖为原料降解转化 LA,进而加氢制得 GVL<sup>[50]</sup>,但是催化剂回收困难且容易失活。

近年来,研究者相继开发了多种均相催化剂(见表 2),其中仍以 Ru 基催化剂效果最为突出。最近,Vinogradov 等<sup>[51]</sup>在 60°C 下,用手性的 Ru<sup>II</sup>-BINAP 在乙醇中催化还原乙酰丙酸乙酯(EL)合成 GVL,GVL 的得率可在 95% 以上。Ru<sup>II</sup>-BINAP 在室温下仍有很好的催化活性,在 25°C 下反应 18 h 后 GVL 的得率也在 85% 以上。Horváth 等<sup>[52]</sup>则分别以 Ru(acac)<sub>3</sub>/TPPTS 在水相中和 Ru(acac)<sub>3</sub>/PBu<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 在无溶剂的条件下催化还原 LA,GVL 的得率分别达到了 95% 和 100%。活性中心 Ru 的加氢能力在很大程度上受制于配体的结构,但是 Horváth 等并未就 TPPTS、PBu<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 等配体和辅助剂在促进加氢的机理方面作详细的说明。鉴于配体对催化剂的调节作用,Kühn 等<sup>[53]</sup>考察了各种水溶性的膦配体对 Ru(acac)<sub>3</sub> 加氢活性的影响,发现 Ru(acac)<sub>3</sub>+TPPTS 的催化效果最佳。Kühn 认为配体的重要作用之一是稳定 Ru(acac)<sub>3</sub>,在没有配体存在的条件下,催化剂容易分解为不溶的黑色颗粒。

表 2 各种均相条件下催化 LA 选择性还原合成 GVL

Table 2 Production of GVL under various homogeneous reaction conditions

catalyst	solvent	H <sub>2</sub> pressure / bar	T / °C	time / h	yield (%)	ref
Ru(CO) <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	water	100	150	8	87	50
Ru <sup>II</sup> -BINAP	ethanol	60	60	5	95	51
Ru(acac) <sub>3</sub> +TPPTS	water	69	140	12	95	52
Ru(acac) <sub>3</sub> +PBu <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	no	100	135	8	100	
RuCl <sub>3</sub> +TPPTS	dichloromethane / water	45	90	1.3	100	55
Ru(acac) <sub>3</sub> +PTA	water	50	140	5	3	53
Ru(acac) <sub>3</sub> +TXTPS	water	50	140	5	21.85	
Ru(acac) <sub>3</sub> +TPPMS	water	50	140	5	88.36	
Ru(acac) <sub>3</sub> +TPPTS	water	50	140	5	96.03	
Ru(acac) <sub>3</sub>	water	50	140	5	98	
Ir(COE) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +KOH	ethanol	50	100	15	96	56
Ru(acac) <sub>3</sub> +Bu-DPPDS	no	10	140	4.5	99.9	54
Ru(acac) <sub>3</sub> +Pr-DPPDS	no	10	140	4.5	98.9	

上述均相催化体系都需要在较高 H<sub>2</sub> 压力下(通常大于 50 bar)才能保证 GVL 的高得率。最近,Mika 等<sup>[54]</sup>以 Ru(acac)<sub>3</sub> 结合烷基取代的苯基膦磺酸盐(R<sub>n</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-SO<sub>3</sub>Na)<sub>3-n</sub>(n=1 or 2; R=Me, Pr, *i*Pr, Bu, Cp))为配体,在无溶剂 10 bar H<sub>2</sub> 条件下即完成了 LA 的定量还原。配体中烷基取代的数量和种类对催化体系的催化活性影响很大,其中以

一取代的配体 BuP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub> 和 PrP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub> 效果最好。同等条件下直接以没有烷基取代的 TPPTS 作为配体时,GVL 的得率只有 26.9%。

为了方便地回收催化剂,Heeres 等<sup>[55]</sup>以二氯甲烷和水构成两相体系,以原位合成的水溶性 Ru/TPPTS 催化还原水相中 LA 合成 GVL。反应完成

后, Ru 基催化剂和生成的 GVL 分别溶解在水相和有机相中, 经过简单相分离后回收的催化剂仍保留了相当的活性。除此以外, 为了避开高能耗的 LA 分离, Heeres 等<sup>[43]</sup>以三氟乙酸和原位生成的 Ru/TPPTS 分别作为糖水解和 LA 加氢的催化剂, 以一锅法催化转化葡萄糖制备 GVL, 最终产物中 LA 和 GVL 的得率分别达到 19% 和 23%。值得注意的是, 在上述反应条件下, Ru/TPPTS 催化效率反而不如非均相催化剂 Ru/C, 这可能是因为成分复杂的葡萄糖降解产物破坏了 Ru/TPPTS 的稳定性。因而, 结构简单而稳定的其他均相催化剂亟待开发。

除了 Ru 基催化剂以外, 最近 Zhou 等<sup>[56]</sup>开发了以 Ir( [Ir( COE)<sub>2</sub>Cl ]<sub>2</sub>) 为活性中心的螯合配合物在乙醇体系中催化还原 LA。含不同螯合配位体的催化剂活性差别比较大, 且都需要加入 KOH 等碱促进剂才能实现较高的催化活性。这种催化剂同样结构比较复杂, 而且需要在配体和碱促进剂的共同作用下才具备高活性。

总之, 无论是非均相催化剂还是均相催化剂, 都需要具有高效、选择性的催化还原能力和长期的稳定性才有可能应用于未来实际生产中, 未来的催化剂研究应朝着这一方向努力。

#### 4 以 FA 作为氢源催化还原 LA 制备 GVL

FA 作为一种极有前景的储氢化合物已经被广泛地研究<sup>[57]</sup>。FA 可以在各种均相和非均相的催化剂作用下分解为 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub><sup>[58, 59]</sup>。根据葡萄糖酸水解的机理, 葡萄糖在降解生成 LA 的同时伴随着等摩尔量的 FA 产生<sup>[60, 61]</sup>。实际上, 由于副反应的存在, 最终的水解产物中 FA 的摩尔量总要稍多于 LA<sup>[62, 63]</sup>, 这就可以保证仅以上一步水解所生成的 FA 作为原位氢源就能将 LA 还原得到 GVL。从原子经济性和资源充分利用的角度来考虑, 如果能开发合适的催化剂将这部分 FA 充分利用起来, 对于从生物质直接选择性合成 GVL 具有重大的现实意义。

近年来, 在以 FA 作为原位氢源选择性还原 LA 合成 GVL 的研究方面已经取得了一些进展。最近 Horváth 等<sup>[52]</sup>在 pH = 4 的 HCOONa 水溶液中以 [ (  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>) Ru( bpy) ( H<sub>2</sub>O) ] [SO<sub>4</sub>] 催化 LA 定量还原合成 GVL。但是反应需要在惰性气氛中进行, GVL 的得率也只有 25%, 另外还发现 25% 的过度加氢产物 1, 4-戊二醇。然而, Horváth 等没有就 HCOONa 在催化剂作用下发生的变化做深入的研

究, 因此 HCOONa 的加氢机理需要进一步研究。Heeres 等<sup>[43]</sup>则以果糖和 FA 为原料, 同时使用三氟乙酸( 糖水解催化剂) 和 Ru/C( LA 加氢催化剂) 一锅法直接制备 GVL, GVL 得率达到 52%。但是, 文中也并未阐明 FA 在 Ru/C 催化下是以直接氢转移的方式还是以分解为 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的方式作为氢供体的。

基于 Horváth 等的研究, Fu 等<sup>[62]</sup>通过在碱促进剂和配体可调的 Ru 基催化剂体系中, 以 FA 为氢源选择性还原 LA 合成 GVL。该催化剂以 RuCl<sub>3</sub> 作为活性中心, 催化剂的活性同碱促进剂的碱性强度呈正相关( KOH > NaOH > NEt<sub>3</sub> > pyridine > NH<sub>3</sub> > LiOH); 配体对催化体系的影响也很大, 其中以 PPh<sub>3</sub> 效果最佳。Fu 等证明, 在 Ru 基催化剂的作用下 FA 是通过先分解成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 然后再完成对 LA 还原。换言之, 该 Ru 基催化剂既催化 FA 分解, 同时也催化 LA 还原, 但是这种催化剂对水不稳定。当直接以中和后的葡萄糖酸水解产物浓缩液为原料时, 不向反应系统中添加任何外部氢源的情况下, GVL 的得率可达 48% ( 按葡萄糖的摩尔量算)。为了方便催化剂的回收, Fu 等<sup>[64]</sup>将 RuCl<sub>3</sub> 固定到功能化的 SiO<sub>2</sub> 表面。但是发现这些固定化的 Ru 基催化剂催化 FA 分解的效率比催化 LA 加氢还原的效率要高, 而且在加氢还原过程中活性金属 Ru 容易流失和失活。

除了 Ru 基催化剂之外, 负载型的纳米 Au 也被应用于 FA 的分解和 LA 的加氢反应。纳米 Au 催化剂在有机合成化学中具有非常广泛的应用<sup>[65, 66]</sup>, ZrO<sub>2</sub> 负载的纳米 Au 能够高效地将 FA 分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub><sup>[67]</sup>。最近 Cao 等<sup>[63, 68]</sup>用 Au/ZrO<sub>2</sub> 一种催化剂同时实现了高效的 FA 分解和 LA 加氢还原。Au/ZrO<sub>2</sub> 不但具有很好的耐酸耐水性, 而且 Au/ZrO<sub>2</sub> 分解 FA 的产物中只含有 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>, CO 并未出现在分解产物中, 这是因为 Au/ZrO<sub>2</sub> 还能催化 CO 跟 H<sub>2</sub>O 生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub><sup>[69]</sup>。直接以中和过的生物质酸水解的混合液为原料时, Au/ZrO<sub>2</sub> 仍表现出高度的催化活性。以果糖为例, 在经历酸水解和 Au/ZrO<sub>2</sub> 催化加氢后, GVL 的得率能达到 60%。但是, 在原始生物质水解产物中( 特别是其中包含腐殖质等各种复杂底物), Au/ZrO<sub>2</sub> 的稳定性及其重复使用性能还需要更深入的研究。除纳米 Au 催化剂外, García 等<sup>[39]</sup>以原位合成的 Ru-NPs 在 Et<sub>3</sub>N 促进下催化 FA 分解和 LA 还原合成 GVL, 但是 Ru-NPs 的催化活性及其稳定性都不如 Au/ZrO<sub>2</sub>。



FA 除了能在催化剂作用下分解提供分子  $H_2$  外,在适当的条件下还能直接通过 H 负离子转移还原 LA。最近,Kopetzki 等<sup>[70]</sup>在水热条件下(175—300℃)实现了以  $Na_2SO_4$  等盐类催化 FA 氢转移还原 LA。Kopetzki 等发现氢转移过程受溶液 pH 值控制,调整 pH 值使 FA 和 LA 分别以甲酸盐和中性分子的形式存在,有利于氢转移的发生。 $Na_2SO_4$  在高温水热条件下的解离常数较常温下发生了变化,使得  $Na_2SO_4$  变成一种温度控制的碱,从而可把反应液的 pH 值调整到有利于 FA 氢转移的发生。相较于贵金属催化剂而言,硫酸盐的价格非常便宜,但是这种转移加氢工艺的效率比较低:在 0.5 M  $Na_2SO_4$  水溶液中,220℃ 下反应 12 h 后 GVL 的得率只有 11.0%。

将 FA 作为储氢载体的研究已广泛开展,但是以 FA 作为原位氢源还原 LA 制备 GVL 的研究还不是很多。现在使用的催化剂或多或少地存在价格昂贵、易分解或效率低等缺点,如果能开发出便宜、高效和稳定的催化剂直接将 FA 作为原位氢源还原 LA 合成 GVL,相信会极大地推动生物质转化生产 GVL 向着市场化的方向发展。

## 5 以合成气作为氢源催化还原 LA 制备 GVL

合成气是以 CO 和  $H_2$  为主要组分的一种化工原料气,可广泛地由煤、石油、天然气及生物质等转化而来<sup>[71,72]</sup>。如果能以来源广泛的合成气直接作为氢源,则加氢工艺的成本有可能大幅度降低。最近,Braca 等<sup>[50]</sup>在 CO 和  $H_2$  的混合气氛中以  $Ru(CO)_4I_2$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$  及  $Ru_3O(AcO)_6OH(H_2O)_2$  等 Ru 基配合物催化 LA 还原时发现,CO 的引入导致催化剂的活性降低,在水溶液中 GVL 的得率不到 30%。而且,在没有稳定剂存在时,这些 Ru 基催化剂在实验条件下都极易分解。

之后,Cao 等<sup>[69]</sup>成功地应用负载的纳米 Au/m- $ZrO_2$  在合成气( $H_2/CO = 2:1$ )中实现了 LA 到 GVL 的完全转化。实验发现,催化剂载体和活性金属对催化剂的催化活性都起着决定性的作用:只有纳米 Au 才具有催化还原的能力,其他贵金属如 Pt、Pd、Ru 及 Rh 等在合成气中几乎没有还原活性;另一方面,只有单斜晶系的  $ZrO_2(m-ZrO_2)$  作为载体才能实现 LA 高效还原,四方晶系的  $ZrO_2(t-ZrO_2)$  为载体时 GVL 得率很低,而 Au/C、Au/ $TiO_2$  及 Au/ $SiO_2$  在合成气中几乎都没有催化活性。Au/m- $ZrO_2$  的催化活

性得益于其能够催化合成气中的 CO 和  $H_2O$  反应生成  $H_2$  和  $CO_2$ ,所以即使是在完全没有  $H_2$  的纯 CO 气体中,仍能将水溶液中的 LA 全部转化为 GVL<sup>[69]</sup>。但是 Au/m- $ZrO_2$  的稳定性及重复使用性能有待进一步的检验。

## 6 以醇作为氢供体催化转移加氢 LA 制备 GVL

LA 加氢还原制备 GVL 本质上是一个羰基的选择性还原和环化的过程,涉及羰基选择性还原有一类特殊的反应:Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 反应。MPV 转移加氢反应以醇为氢供体,并对羰基具有高度的选择性,所以 MPV 反应在不饱和醛酮的选择性还原领域有广泛的应用<sup>[73,74]</sup>。

最近,Dumesic 等<sup>[75]</sup>以金属氧化物催化醇类(乙醇、2-丁醇、异丙醇等)氢转移还原 LA 及其酯类,GVL 的得率均可达到 90% 以上。在众多的金属氧化物中, $ZrO_2$  的催化活性最为突出, $ZrO_2$  属于典型的两性氧化物<sup>[76]</sup>,在 MPV 转移加氢中有广泛的应用<sup>[77-80]</sup>。但 Dumesic 等构建的反应体系较为复杂:既需要溶剂(SBP),又需要充入 He 来维持反应需要的高压,完成反应的时间也长达 16 h 以上。而在一般的 MPV 反应体系中,醇同时作为氢供体和溶剂,底物在比较温和的条件下(不超过醇的沸点)经历数十个小时才完成反应<sup>[74]</sup>。因此,应用简单高效的催化转移加氢体系还原 LA 合成 GVL 非常值得研究。

目前,将 MPV 转移加氢体系应用到 LA 及其酯类的选择性还原的研究相对较少,所以这一领域也具有较大的研究空间。和其他加氢途径相比,MPV 转移加氢体系以廉价的醇作为氢供体和便宜易得的金属(如 Al、Mg、Zr 等)的化合物作为催化剂;另外,MPV 转移加氢反应对羰基的高度选择性能有效地阻止过度还原的发生,而这种现象在贵金属催化分子  $H_2$  还原体系中则很常见,因而这是 MPV 转移加氢的另一大优势。

## 7 总结与展望

生物质是唯一可以替代化石资源获取液体燃料和化学品的可再生资源,推动生物能源的发展对保障经济社会发展的可持续性和环境保护有着极大的裨益。发展高效绿色的生物质转化平台化合物的工艺是生物能源发展的重要方向之一。就目前的技术而言,特别是在 LA 的高效经济分离工艺取得突破

之前,从生物质大规模获取 GVL 还存在较大的困难。所以,现在大多数的研究主要集中在以 LA 为原料合成 GVL,鲜有报道直接以生物质为原料的反应转化体系。要实现从生物质大规模生产 GVL 仍需要从以下几个方面努力。

(1) 发展高效经济的 LA 分离提纯工艺。尽管目前人们在催化生物质转化 LA 方面进行了非常广泛而深入的研究,但是由于生物质降解产物的复杂性及 LA 的低挥发性和高酸性等原因,高效经济的 LA 分离工艺尚未被开发出来。要实现从生物质大规模获取 GVL,首先实现从生物质大规模生产并提纯 LA 是重要前提之一。

(2) 从 LA 加氢催化剂上创新。绕开 LA 的分离,开发能直接应用于含有 LA 的生物质降解混合物的、高效稳定的加氢催化剂。在 LA 实现高效经济分离之前,这是探索直接从生物质制备 GVL 的另一重要途径之一。就现有的研究来看,无论是均相还是多相加氢催化剂,能直接应用于生物质降解混合物中的并不多见。如果在这一方面的研究能取得突破,毫无疑问这将具有重大的现实意义。

(3) 从氢源体系上创新。除了传统的分子  $H_2$  外,FA、合成气和醇类等都可以作为氢源还原 LA 制备 GVL。特别是 FA 作为生物质降解生产 LA 的副产物,开发能利用 FA 作为原位氢源的催化剂以实现原料的充分利用,有利于降低成本。此外,以醇作为氢供体的转移加氢途径在非贵金属催化剂的作用下即可实现 GVL 的高效转化。如果能将生物质醇解制备乙酰丙酸酯和乙酰丙酸酯转移加氢合成 GVL 结合起来,则可以在同一醇体系中实现从生物质到乙酰丙酸酯进而再制备 GVL 的整个过程。这样的工艺相对简单,而且转移加氢使用的催化剂廉价易得。

总的来说,无论是直接以生物质为原料或是经由 LA 的选择性还原合成 GVL,都应向着工艺相对简单、高效转化、环境友好的低成本低能耗方向发展,特别应着重催化剂和催化转化体系的创新发展。

#### 参 考 文 献

- [1] 袁振宏 (Yuan Z H), 罗文 (Luo W), 吕鹏梅 (Lv P M), 王忠铭 (Wang Z M), 李惠文 (Li H W). 化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress), 2009, 28 (10): 1687—1692
- [2] Field C B, Campbell J E, Lobell D B. Trends Ecol. Evol., 2008, 23: 65—72
- [3] 方向晨 (Fang X C). 化工进展 (Chemical Industry and

- Engineering Progress), 2011, 30 (11): 2333—2339
- [4] Fischer G, Schrattenholzer L. Biomass Bioenergy, 2001, 20: 151—159
- [5] Huber G W, Iborra S, Corma A. Chem. Rev., 2006, 106: 4044—4098
- [6] Corma A, Iborra S, Velty A. Chem. Rev., 2007, 107: 2411—2502
- [7] 林鹿 (Lin L), 何北海 (He B H), 孙润仓 (Sun R C), 胡若飞 (Hu R F). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2007, 19 (7/8): 1206—1216
- [8] 王泽 (Wang Z), 林伟刚 (Lin W G), 宋文立 (Song W L), 姚建中 (Yao J Z), 鲁长波 (Lu C B), 都林 (Du L). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2007, 19 (7/8): 1190—1197
- [9] 余强 (Yu Q), 庄新姝 (Zhuang X S), 袁振宏 (Yuan Z H), 亓伟 (Qi W), 王琼 (Wang Q), 谭雪松 (Tan X S), 许敬亮 (Xu J L), 张宇 (Zhang Y), 徐慧娟 (Xu H J), 马隆龙 (Ma L L). 化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress), 2012, 31 (4): 784—791
- [10] Rackemann D W, Doherty W O S. Biofuels, Bioprod. Biorefin., 2011, 5: 198—214
- [11] 彭红 (Peng H), 刘玉环 (Liu Y H), 张锦胜 (Zhang J S), 阮榕生 (Ruan R S). 化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress), 2009, 28 (12): 2237—2241
- [12] 彭林才 (Peng L C), 林鹿 (Lin L), 李辉 (Li H). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2012, 24 (5): 801—809
- [13] Hu L, Zhao G, Hao W, Tang X, Sun Y, Lin L, Liu S J. RSC Advances, 2012, 2: 11184—11206
- [14] 胡磊 (Hu L), 孙勇 (Sun Y), 林鹿 (Lin L). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2012, 24 (4): 483—491
- [15] Horváth I T, Mehdi H, Fábos V, Boda L, Mika L T. Green Chem., 2008, 10: 238—242
- [16] Kamm B. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 5056—5058
- [17] Oser B L, Carson S, Oser M. Food Cosmet. Toxicol., 1965, 3: 563—569
- [18] Cannon G W, Casler J J Jr, Gaines W A. J. Org. Chem., 1952, 17: 1245—1251
- [19] Bond J Q, Alonso D M, West R M, Dumesic J A. Langmuir, 2010, 26: 16291—16298
- [20] Fegyvermeki D, Orha L, Lúng G, Horváth I T. Tetrahedron, 2010, 66: 1078—1081
- [21] Chalid M, Heeres H J, Broekhuis A A. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 123: 3556—3564
- [22] Bruno T J, Wolk A, Naydich A. Energy Fuels, 2010, 24: 2758—2767
- [23] Alonso D M, Bond J Q, Serrano-Ruiz J C, Dumesic J A. Green Chem., 2010, 12: 992—999
- [24] Bond J Q, Alonso D M, Wang D, West R M, Dumesic J A. Science, 2010, 327: 1110—1114
- [25] Mosby W L. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74: 2564—2569
- [26] Mosby W L. J. Org. Chem., 1953, 18: 964—970
- [27] Mosby W L. J. Org. Chem., 1954, 19: 294—304
- [28] Lee C W, Urakawa R, Kimura Y. Eur. Polym. J., 1998, 34:



- 117—122
- [29] Manzer L E. *Appl. Catal. A*, 2004, 272: 249—256
- [30] Lange J P, Vestering J Z, Haan R J. *Chem. Commun.*, 2007, 3488—3490
- [31] Schuette H A, Thomas R W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52: 3010—3012
- [32] Kyrides L P, Craver J K. US 2368366, 1945
- [33] Christian R V Jr, Brown H D, Hixon R M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69: 1961—1963
- [34] Dunlop A P, Madden J W. US 2786852, 1957
- [35] Broadbent H S, Campbell G C, Bartley W J, Johnson J H. *J. Org. Chem.*, 1959, 24: 1847—1854
- [36] Yan Z P, Lin L, Liu S. *Energy Fuels*, 2009, 23: 3853—3858
- [37] Al-Shaal M G, Wright W R H, Palkovits R. *Green Chem.*, 2012, 14: 1260—1263
- [38] Primo A, Concepcion P, Corma A. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 3613—3615
- [39] Ortiz-Cervantes C, García J J. *Inorg. Chim. Acta*, 2013, 397: 124—128
- [40] Raspolli-Galletti A M, Antonetti C, De Luise V, Martinelli M. *Green Chem.*, 2012, 14: 688—694
- [41] Raspolli-Galletti A M, Antonetti C, Ribechini E, Colombini M P, Di Nasso N D O, Bonari E. *Appl. Energy*, 2013, 102: 157—162
- [42] Hengne A M, Rode C V. *Green Chem.*, 2012, 14: 1064—1072
- [43] Heeres H, Handana R, Chunai D, Borromeus R C, Girisuta B, Heeres H J. *Green Chem.*, 2009, 11: 1247—1255
- [44] Bourne R A, Stevens J G, Ke J, Poliakov M. *Chem. Commun.*, 2007, 4632—4634
- [45] Selva M, Gottardo M, Perosa A. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, 1: 180—189
- [46] Alonso D M, Wettstein S G, Bond J Q, Root T W, Dumesic J A. *ChemSusChem*, 2011, 4: 1078—1081
- [47] Wettstein S G, Bond J Q, Alonso D M, Pham H N, Datye A K, Dumesic J A. *Appl. Catal. B*, 2012, 117/118: 321—329
- [48] Azadi P, Carrasquillo-Flores R, Pagán-Torres Y J, Gürbüz E I, Farnood R, Dumesic J A. *Green Chem.*, 2012, 14: 1573—1576
- [49] Upare P P, Lee J M, Hwang D W, Halligudi S B, Hwang Y K, Chang J S. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2011, 17: 287—292
- [50] Braca G, Galletti A M R, Sbrana G. *J. Organomet. Chem.*, 1991, 417: 41—49
- [51] Starodubtseva E V, Turova O V, Vinogradov M G, Gorshkova L S, Ferapontov V A. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, 54: 2374—2378
- [52] Mehdi H, Fábos V, Tuba R, Bodor A, Mika L T, Horváth I T. *Top. Catal.*, 2008, 48: 49—54
- [53] Delhomme C, Schaper L A, Zhang-Preße M, Raudaschl-Sieber G, Weuster-Botz D, Kühn F E. *J. Organomet. Chem.*, 2013, 724: 297—299
- [54] Tukacs J M, Király D, Strádi A, Novodárszki G, Eke Z, Dibó G, Kégl T, Mika L T. *Green Chem.*, 2012, 14: 2057—2065
- [55] Chalid M, Broekhuis A A, Heeres H J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, 341: 14—21
- [56] Li W, Xie J H, Lin H, Zhou Q L. *Green Chem.*, 2012, 14: 2388—2390
- [57] Laurency G, Grasemann M. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5: 8171—8181
- [58] Johnson T C, Morris D J, Wills M. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 81—88
- [59] Gu X, Lu Z H, Jiang H L, Akita T, Xu Q. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 11822—11825
- [60] Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2006, 84: 339—349
- [61] Weingarten R, Cho J, Xing R, Conner W C, Huber G W. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1280—1290
- [62] Deng L, Li J, Lai D M, Fu Y, Guo Q X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48: 6529—6532
- [63] Du X L, He L, Zhao S, Liu Y M, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 7815—7819
- [64] Deng L, Zhao Y, Li J, Fu Y, Liao B, Guo Q X. *ChemSusChem*, 2010, 3: 1172—1175
- [65] Stratakis M, Garcia H. *Chem. Rev.*, 2012, 112: 4469—4506
- [66] Zhang Y, Cui X, Shi F, Deng Y. *Chem. Rev.*, 2012, 112: 2467—2505
- [67] Bi Q Y, Du X L, Liu Y M, Cao Y, He H Y, Fan K N. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 8926—8933
- [68] Du X L, Bi Q Y, Liu Y M, Cao Y, Fan K N. *ChemSusChem*, 2011, 4: 1838—1843
- [69] Yu L, Du X L, Yuan J, Liu Y M, Cao Y, He H Y, Fan K N. *ChemSusChem*, 2013, 6: 42—46
- [70] Kopetzki D, Antonietti M. *Green Chem.*, 2010, 12: 656—660
- [71] Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, Rossi M, Pina C D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 4434—4440
- [72] Yung M M, Jablonski W S, Magrini-Bair K A. *Energy Fuels*, 2009, 23: 1874—1887
- [73] Ruiz J R, Jiménez-Sanchidrián C. *Cur. Org. Chem.*, 2007, 11: 1113—1125
- [74] Graauw C F D, Peters J A, Bekkum H V, Huskens J. *Synthesis*, 1994, 10: 1007—1017
- [75] Chia M, Dumesic J A. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 12233—12235
- [76] Tanabe K, Yamaguchi T. *Catal. Today*, 1994, 20: 185—198
- [77] Liu S H, Jaenicke S, Chuah G K. *J. Catal.*, 2002, 206: 321—330
- [78] Zhu Y. *J. Catal.*, 2003, 218: 396—404
- [79] Zhu Y, Liu S, Jaenicke S, Chuah G. *Catal. Today*, 2004, 97: 249—255
- [80] Miñambres J F, Aramendía M A, Marinas A, Marinas J M, Urbano F J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, 338: 121—129