

doi: 10. 3969/j. issn. 0253-2417. 2017. 02. 003

## 纤维素催化转化制备 C5/C6 烷烃燃料的 反应与催化体系的研究进展



CHEN Lungang

陈伦刚<sup>1</sup>, 刘勇<sup>1,2</sup>, 张兴华<sup>1</sup>, 张琦<sup>1</sup>, 王铁军<sup>1</sup>, 马隆龙<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所; 中国科学院可再生能源重点实验室; 广东省新能源和  
可再生能源重点实验室 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

**摘要:** 介绍了近年来纤维素催化转化制取 C5/C6 烷烃的反应和催化体系的研究进展, 主要论述了纤维素通过水解-加氢脱氧的一锅法过程和纤维素经 C6 平台化合物的加氢脱氧过程, 对天然木质纤维原料、纤维素、葡萄糖及山梨醇转化为烷烃的反应路径及相应的催化剂进行了总结。反应路径主要有山梨醇、异山梨醇、HMF 和己内酯反应路径。催化剂主要为金属-酸多功能催化剂, 酸催化剂包括金属氧化物、分子筛、杂多酸、离子液态酸性溶剂及无机酸等; 金属催化剂主要有 Pd、Pt、Ru、Ir、Ni 等。其中金属 Ru 在酸性水热环境中具有良好的催化活性, 研究最为广泛。通过分析各种反应途径及相应的催化剂, 提出了该研究领域面临的主要问题, 并从技术角度对未来应用前景进行了展望。

**关键词:** 纤维素; 催化; 烷烃; 水解; 加氢脱氧

中图分类号: TQ35; TK6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2017)02-0022-13

引文格式: 陈伦刚, 刘勇, 张兴华, 等. 纤维素催化转化制备 C5/C6 烷烃燃料的反应与催化体系的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(2): 22-34.

## Progress on Reaction and Catalyst for Production of C5/C6 Alkane Fuels from Cellulose by Catalytic Conversion

CHEN Lungang<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>1,2</sup>, ZHANG Xinghua<sup>1</sup>, ZHANG Qi<sup>1</sup>, WANG Tiejun<sup>1</sup>, MA Longlong<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences; Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences; Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The reactions and catalytic systems for the production of C5/C6 alkanes from cellulose or lignocellulosic biomass were summarized. The reaction pathways mainly included one-pot conversion of cellulose to alkanes by hydrolysis-hydrodeoxygenation; and hydrocarbon fuels produced from C6 platform compounds by hydrodeoxygenation. The reaction pathways and catalysts of alkanes production from raw lignocelluloses, cellulose, glucose and sorbitol were summarized. And the reaction pathways mainly included sorbitol, isosorbide, HMF and caprolactone routes. The metal-acid multifunctional catalysts were widely used; acid catalysts included metal oxides, zeolites, heteropoly acids, ionic liquid acid and inorganic acid, etc., and the metal catalysts were mainly Pd, Pt, Ni, Ru, Ir, etc. The metal Ru was popularly studied due to its excellent catalytic performance under the acidic hydrothermal environment. Finally, for the state-of-the-art technologies in the conversion of biomass to C5/C6 alkanes, the main uncertainties, bottlenecks and research needs were concluded and prospected.

**Key words:** cellulose; catalysis; alkane; hydrolysis; hydrodeoxygenation

人类社会发展中, 能源的推动力占据着不可撼动和日趋重要的地位。根据国际能源署 2013 年

收稿日期: 2016-07-20

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51306189); 广东省省级科技计划项目(2014A010106022); 中国科学院 STS 计划项目(KFJ-EW-ST5-138)

作者简介: 陈伦刚(1981—)男, 湖南祁阳人, 副研究员, 博士, 主要从事生物质催化转化制备液态烃燃料的研究工作

\* 通讯作者: 马隆龙, 研究员, 博士生导师, 研究领域为生物质能源; E-mail: mall@ms.giec.ac.cn

发布的《world energy investment outlook》<sup>[1]</sup>,全球对能源的投资逐年增加,其中为消费者提供能源这一项投资在2013年就达到了16 000亿美元。预计到2035年,每年供应世界能源需求的投资会逐步上升到20 000亿美元。其中,低碳能源的地位在不断凸显,持续的低碳政策信号不断强调着可再生能源的重要性,预计到2035年低碳能源供应投资会升至近9 000亿美元。这些数据表明,能源尤其是低碳能源在现代社会发展中具有重要的地位。生物质能作为可再生的碳基能源,具有来源丰富、可利用性强及可再生性3个基本特征。在全球变暖、CO<sub>2</sub>排放量居高不下的背景下,可再生碳基能源极大地刺激了全球市场对生物质的关注。生物质产业发展的一条最基本的路线是将各组分分离,通过水解或发酵等方法得到一些中间产物(如糖类等),进而将其转化为平台化合物,最后这些平台化合物经过化学或生物方法转化为所需的化学品或燃料<sup>[2-4]</sup>,由生物质转化为平台化合物的过程在逐步实现商业化生产。同时,由原料一步转化为平台化合物或者高附加值化学品的过程具有操作单元少、能耗少等优势,研究潜力巨大,具有广阔的市场应用前景。例如,生物质中纤维素和半纤维素为C<sub>6</sub>和C<sub>5</sub>的糖类聚合物,它们可以经过水解-加氢脱氧过程直接转化为高附加值的烷烃(如戊烷、己烷等),避免了多步过程。同时,小分子烷烃如戊烷和己烷由于沸点较低、易分离可避免高能耗的蒸馏过程。生物质及其衍生物的氧含量很高,要生成烷烃类化合物,加氢脱氧的转化路径及催化反应体系的选择显得尤为重要。生物质及其衍生物中含氧官能团较多,例如,羟基、羧基等,亲水性较强,在水相体系中原料易分散可使反应物和催化剂充分接触。虽然水相反应具有溶剂来源广泛,成本相对低廉的特点,但由于酸水解是纤维素降解所必需的一个途径,要实现生物质催化转化为烷烃燃料,适合水相反应的耐酸、耐水热的催化剂和反应体系的开发是研究的核心之一。纤维素的水解加氢反应使用的催化剂主要为金属-酸催化体系<sup>[5-7]</sup>。水解断裂糖苷键反应中,使用的酸有杂多酸(heteropoly acid)<sup>[8-10]</sup>、离子液态酸性溶剂<sup>[11]</sup>、高温下临界水溶液<sup>[12]</sup>、改性分子筛及无机酸<sup>[13-44]</sup>等。对于加氢反应,金属是活性中心,主要有Ru<sup>[15-46]</sup>、Pt<sup>[17]</sup>等贵金属,对于非贵金属,Ni<sup>[18]</sup>是研究的热点之一。贵金属中Ru的价格相对较低,且在酸性水热环境中具有良好的加氢活性,使其得到了极为广泛的关注与研究<sup>[19-22]</sup>。笔者总结了纤维素直接转化为烷烃的反应,及其下游糖类衍生物、平台化合物的加氢脱氧反应的研究现状,并对催化剂及催化作用机制、反应途径和反应机理进行了阐述,旨在为纤维素催化转化制备烷烃燃料提供参考。

## 1 纤维素平台化合物转化为烃类燃料

### 1.1 纤维素水解降解产物转化为己烷

纤维素降解产物中葡萄糖、脱氧葡萄糖及山梨醇等化合物转化的研究热点之一,就是通过催化加氢脱氧来生产烃类燃料,如己烷、戊烷等烷烃。纤维素水相催化转化为己烷的反应中,纤维素不可避免地要经历两个主要过程,首先纤维素发生水解生成葡萄糖或其他低聚物<sup>[23-29]</sup>,接着葡萄糖在金属催化剂上加氢生成C<sub>6</sub>糖醇(山梨醇和甘露醇等)<sup>[8,30-32]</sup>。因此,分析总结纤维素水解-加氢产物的加氢脱氧过程有助于深入认识烷烃生成的反应路径和机理。

多羟基化合物和其它含氧化合物主要是以脱水-加氢、氢解及脱羧/脱羰(CO<sub>x</sub>)反应来实现脱氧(图1)。对于金属-酸催化剂,发生这些反应的同时不可避免要涉及到碳链断裂的副反应,如C—C键断裂生成分子更小的烷烃如甲烷、乙烷等。一般,多羟基化合物的脱水方式有两种:一种为邻位脱水,即羟基(—OH)和邻位碳上的氢(—H)脱去一分子水生成烯烃;另一种为环脱水,即羟基和相邻或不相邻位上的羟基脱去一分子水生成环醚产物,考虑到环张力,一般环脱水产物为五元环或六元环的环醚。氢解反应主要是指金属活性位上发生C—O键断裂,较少经过酸催化的脱水过程。脱CO<sub>x</sub>主要是羧酸脱去一分子CO<sub>2</sub>或羰基化合物脱去一分子CO。因此,要实现选择性地脱除氧而不破坏C—C键是比较困难的,C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>小分子烷烃的生成难以避免。此外,糖类的逆羟醛缩合反应也导致C—C键断裂,造成碳链破坏和C<sub>6</sub>烷烃产率的降低。例如,纤维素水解生成的葡萄糖可以发生逆羟醛缩合反应生成丙二醇、乙二醇<sup>[33-35]</sup>。

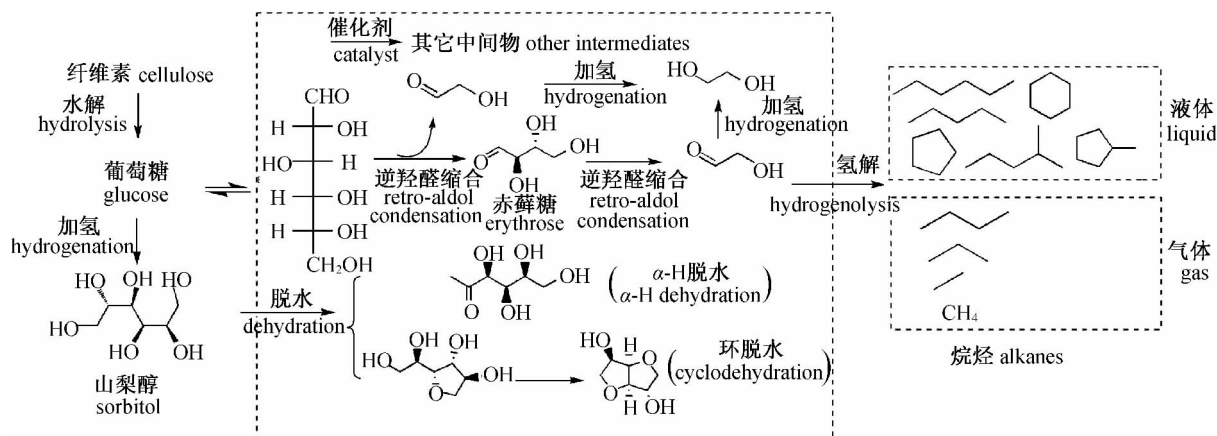


图 1 水相中纤维素的反应途径

Fig. 1 Pathways for cellulose transformation in aqueous medium

## 1.2 水相重整山梨醇生成小分子液态烃

小分子液态烃主要是可以用作交通燃料添加剂的  $C_5$ 、 $C_6$  烷烃。尽管纤维素生成山梨醇的过程中会生成其他  $C_6$  糖醇(甘露醇和赤藓糖醇),但这些  $C_6$  糖醇经加氢脱氧反应也可转化为  $C_5$ 、 $C_6$  烷烃。因此,山梨醇常用作加氢脱氧反应的模型反应物,通常以水作溶剂在间歇或连续反应器上考察催化剂催化山梨醇生成戊烷和己烷的催化性能,催化剂主要为酸性载体负载的贵金属 Pt、Pd、Re 等催化剂。

在 2004 年, Wisconsin 大学的 Dumesic 团队首次提出了山梨醇水相重整制取烷烃的过程<sup>[36-37]</sup>,考察了  $SiO_2-Al_2O_3$  (SiAl) 或  $Al_2O_3$  载体负载 Pt 或 Pd 催化剂,发现 Pt 催化剂可以降低山梨醇 C—C 键断裂的几率,比 Pd 催化剂低一个数量级。对于 Pd-SiAl 催化剂,氢气压力的升高可以减少气相产物中  $CO_2$  的含量,认为山梨醇在 Pd-SiAl 催化剂上 C—C 键的断裂活性要低于金属 Pd 活性位上的加氢活性及酸性位上的脱水活性。此外,发现盐酸的引入有助于长链烷烃的生成,当 pH 值从 7 减到 2 时,气相中  $C_5$ 、 $C_6$  烷烃的选择性逐渐增加。对于不同载体负载的 Pt 催化剂, Pt/ZrP 和 Pt/SiAl 催化性能的差别主要是由载体性质造成的,例如,载体酸性是一个关键因素。与 Pt/SiAl 催化剂相比, Pt/ZrP 催化剂可以得到更高的  $C_5$  和  $C_6$  烷烃选择性,说明 ZrP 载体负载的 Pt 催化剂具有更高的 C—O 键断裂速率。另外,反应物浓度也会影响产物选择性,当反应物的浓度增加时,气体产物中  $CO_2$  的浓度会随山梨醇转化率的降低而增加,在水相中脱水副产物 1,4-脱水山梨糖醇及异山梨醇的含量也大大增加,其选择性可达 99% 以上。

山梨醇的水相加氢脱氧反应 (APHDO) 包括 3 种类型的反应: C—O 键断裂、C—C 键断裂及不饱和键的加氢反应(图 2)<sup>[38]</sup>。C—O 键断裂主要是脱水反应,对于山梨醇脱水反应通常会形成这 3 种类型的化学键: C—O—C 醚键、C=O 键及 C=C 键。山梨醇在酸性条件下也容易形成含四氢咪喃环或四氢吡喃环的化合物,例如,山梨醇脱水形成异山梨醇,1,2,6-己三醇脱水形成羟甲基四氢吡喃。然而,邻二醇脱水易形成羰基化合物,只含一个羟基的醇易生成烯烃(C=C 键)。C—C 键断裂主要有逆羟醛缩合反应和脱羧、脱羧反应。脱羧反应通常是醛类化合物在金属活性位上脱除一分子  $CO$ ; 脱羧反应通常是羧酸化合物脱除一分子  $CO_2$ 。山梨醇在金属作用下失去一分子  $H_2$  生成醛或酮类化合物,然后进行逆羟醛缩合反应发生 C—C 键断裂生成  $C_2$  或  $C_3$  含氧化合物。加氢反应主要是 C=O 键和 C=C 键的加氢,另外 C—O—C 键的氢解也是重要反应之一。Huber 等<sup>[38]</sup> 认为在 Pt/SiAl 催化剂作用下,加氢/氢解反应从难到易的顺序依次为 C—O—C 键、C=O 键、C=C 键,即醚键最难断裂,而 C=C 键最易发生加氢,其次是 C=O 键的加氢。

对于山梨醇 APHDO,水相反应中负载金属催化剂的稳定性直接影响到催化剂的效果。对于 Pt/SiAl 催化的山梨醇 APHDO,研究表明 Pt/SiAl 催化剂在水蒸气及水溶液中会出现 Pt 粒子的烧结现象,水热条件下会导致载体的比表面积下降<sup>[39]</sup>。当采用蒸汽预先老化, Pt/SiAl 催化剂可以抑制水热环境中的结焦现象及载体结构性质的变化,但是预处理并不能导致产物选择性的改变。2014 年, Cabiatic 团队制备了 3 种含  $WO_x$  的固体酸 ( $ZrO_2-WO_x$ ,  $Al_2O_3-WO_x$ ,  $TiO_2-WO_x$ ) 并混合 Pt/ZrO<sub>2</sub> 催化剂来考察山梨醇

APHDO<sup>[40]</sup>。发现  $ZrO_2$  与  $WO_x$  的强相互作用并不能产生较强的酸性位,相反  $TiO_2$  与  $WO_x$  的作用不强却产生了较强的酸性位。通常在水相中酸催化的活性主要依赖于强酸性位,  $C_5$ 、 $C_6$  烷烃的产率主要依赖于固体酸的酸性,所以  $TiO_2$ - $WO_x$  催化剂的加入使得  $C_5$ 、 $C_6$  烷烃的产率较高。

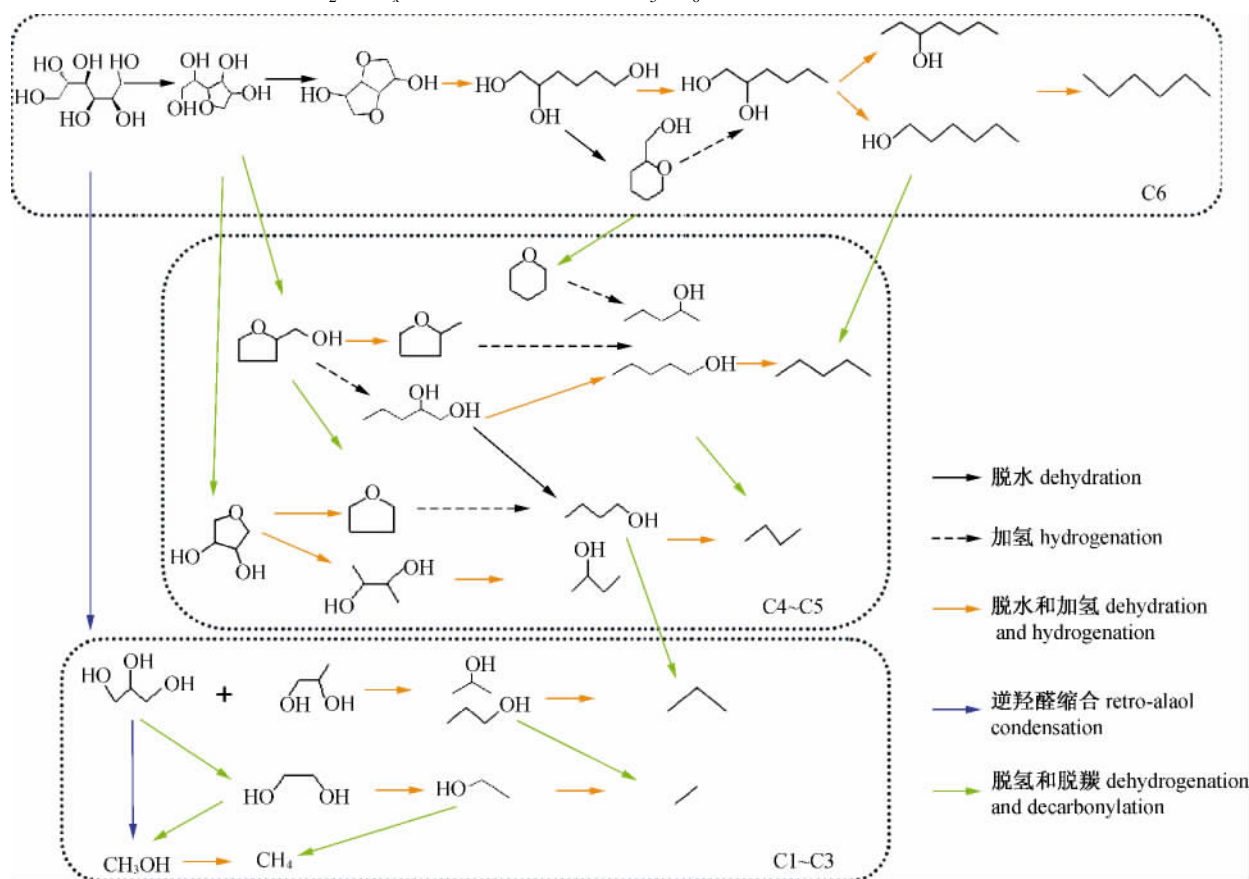


图2 山梨醇加氢脱氧的主要反应路径<sup>[38]</sup>

Fig. 2 Major reaction pathways of sorbitol hydrodeoxygenation<sup>[38]</sup>

Vilcoeq 等<sup>[41]</sup>还研究了  $TiO_2$ - $WO_x$  固体酸混合不同的加氢催化剂  $M/ZrO_2$  ( $M$  为 Pt、Ir、Pd) 来考察它们对山梨醇 APHDO 的影响。 $ZrO_2$  被选作水相催化反应中的催化剂载体,因为  $ZrO_2$  是一种具有良好水热稳定性的金属氧化物, $ZrO_2$  负载金属催化剂的稳定性一般要高于  $SiO_2$ - $Al_2O_3$  负载催化剂,但是  $ZrO_2$  的表面酸性较弱不具有较强的脱水活性。对于金属活性位, Pd 和 Ir 金属对  $C_5$  和  $C_6$  烷烃的选择性较高,对反应底物具有较低的 C—C 键断裂活性,但由于山梨醇 APHDO 的转化频率 (TOF) 低而导致  $C_5$ 、 $C_6$  烃的产率非常低,这与有关多元醇的研究结果相符合<sup>[42-43]</sup>。当 Pt/ $ZrO_2$  与酸催化剂  $TiO_2$ - $WO_x$  按质量比 20:80 混合时,催化性能具有较高的  $C_6$  烃选择性和较高的反应活性,但是烃类化合物的产率仍然受到酮类和含氧杂环化合物加氢反应的影响。Cabiac 团队还以反应过程中检测到的  $C_6$  中间产物来分析山梨醇的 APHDO 反应历程<sup>[44]</sup>。 $C_6$  中间产物分别为单氧化物 1-己醇、2-己醇、2,5-二甲基四氢呋喃以及 2-己酮;还包括双氧中间产物 1,2-己二醇和三氧化物 1,2,6-己三醇。研究指出,二级醇的脱水-加氢反应较易进行,如 2-己醇容易发生脱水-加氢反应转化为正己烷。对于一级醇 1-己醇的转化,反应产物为正己烷、正戊烷及  $CO_2$ ,主要的成分为正戊烷,说明该过程主要为脱氢-脱羰反应,而非理想的脱水-加氢反应。然而 2-己酮和 2,5-二甲基四氢呋喃的转化速率相对较低,但它们均与二级醇 2-己醇的产物选择性相一致。1,2-己二醇可以依次经过两个羟基的脱水-加氢反应最后生成己烷,或是通过一次脱氢-脱羰反应得到戊烷,或连续通过两次脱氢-脱羰反应得到丁烷。在这些模型化合物的转化中,它们生成己烷的选择性均较低,而  $CO_2$  的选择性较高。其中 1,2,6-己三醇的反应相对更为复杂,但生成的产物结

果与1,2-己二醇类似。因此,在山梨醇 APHDO 过程中应当尽量减少脱氢反应的发生或避免脱羧反应,尽量促进加氢反应及脱水反应,从而提高己烷的产率。

另外,马隆龙团队研究了分子筛负载 Ni 催化剂催化山梨醇 APHDO 生成汽油组分烷烃的反应,发现 Ni/HZSM-5 ( $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 38$ ) 具有良好的催化效果<sup>[45-46]</sup>。该催化剂的煅烧温度对其物化性质有较大影响,从而影响反应产物的生成。在 773 K 煅烧温度下, Ni/HZSM-5 催化剂具有较高的比表面积,载体与 Ni 物质具有较强的相互作用,催化剂表面上的 NiO 可以被完全还原,获得的烷烃产率最高达 47.6%。烷烃中有 76.4% 为 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 烷烃。此外,还发现 HZSM-5 载体被纯硅 MCM-41 分子筛修饰后可进一步显著提高液态烷烃的产率<sup>[47]</sup>。当催化剂载体含 40% 的 MCM-41 时, C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 烷烃的总选择性可达到 98.7% (山梨醇的转化率为 67.1%)。研究指出优化催化剂表面金属-酸性质可以实现山梨醇高选择性转化为液态烷烃, MCM-41 的添加可以增大催化剂的比表面积及吸附能力,从而加剧山梨醇与氢气的相互作用,同时通过抑制 HZSM-5 骨架中 Al 酸性位的作用来调节催化剂表面酸性位的分布和含量<sup>[47]</sup>。该团队还以木糖醇为反应物考察了 2% Ni/HZSM-5 及 2% Ni/MCM22 催化剂在 513 K 4.0 MPa 条件下的催化效果,分别得到 91% 及 95% 的戊烷产率<sup>[48]</sup>。

最近,日本的 Tomishige 团队在水/正十二烷两相体系中,以 HZSM-5 为助催化剂,研究了不同催化剂对山梨醇转化为己烷的性能(己烷产率顺序): Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> > Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> > Ru/C > 骨架 Ni > Pt/C<sup>[49]</sup>。Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 可以得到 96.3% 的己烷产率,当使用 HI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 混合酸,可以获得 C<sub>12</sub> ~ C<sub>18</sub> 的长链烃<sup>[50]</sup>。水与 HI 比会影响反应结果,当水含量增加、HI 含量下降时可以提高烃类化合物的选择性,但总产率会降低。当山梨醇、HI、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的物质的量比为 1:3:8 时,水为 34%,反应 12 h 后可以得到 62.07% 的烃类产率。

通常水溶液环境中山梨醇分子进行加氢脱氧需要金属-酸多功能催化活性位,但在转化过程中分子结构及化学性质较稳定的异山梨醇的生成及进一步活化是影响催化剂活性和 C<sub>6</sub> 烷烃产率的关键<sup>[51]</sup>。异山梨醇是含双四氢呋喃环结构的分子,是山梨醇 1,4-和 3,6-位羟基环脱水的产物。当采用 Pt/NbOPO<sub>4</sub> 催化剂能有效地促进山梨糖醇 APHDO 生成己烷的效率并提高产率, 250 °C 4.0 MPa 氢压力下 Pt/NbOPO<sub>4</sub> 催化剂在保持高活性的情况下, C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 烷烃的产率可达 60%<sup>[51]</sup>。图 3 表明山梨醇加氢脱氧过程涉及脱水反应、氢解和 C—C 键裂解反应。其中异山梨醇是主要的脱水产物,也是重要的反应中间物,它会进一步经历开环和后续的氢解反应形成己烷。研究发现 Pt/NbOPO<sub>4</sub> 山梨糖醇脱水和异山梨醇氢解的活化能分别为 72.7 和 147.6 kJ/mol, 要比 Pt/ZrP 和 Pt/H-β 催化剂低得多,这可能与 NbOPO<sub>4</sub> 载体上具有较多的强酸位作用及 NbOX 对环氧 C—O 键断裂的促进作用有关。研究指出,异山梨醇氢解是决定整个反应过程速率的关键步骤,降低异山梨醇的活化能是提高反应活性的关键<sup>[51]</sup>。

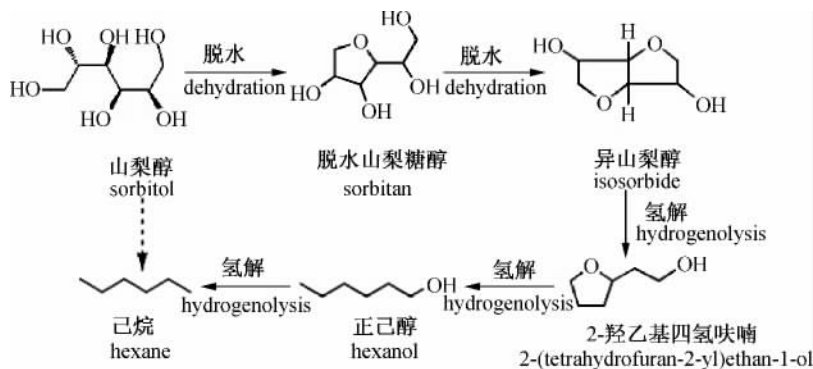


图 3 Pt/NbOPO<sub>4</sub> 催化山梨醇氢解为己烷的反应路径<sup>[51]</sup>

Fig. 3 The reaction pathway of sorbitol hydrogenolysis into hexane over Pt/NbOPO<sub>4</sub><sup>[51]</sup>

### 1.3 葡萄糖低聚物、(脱氧)葡萄糖转化为液态小分子烃

山梨醇可以从葡萄糖或葡萄糖的聚合物(纤维二糖、纤维素以及淀粉等)转化而来。因此研究纤维

素的单体和低聚物(纤维二糖)的转化有助于认识纤维素转化为烷烃的过程。Gagné 团队以葡萄糖为底物,  $\text{Et}_2\text{SiH}_2$  作为氢源,  $[(\text{POCOP})\text{IrH}(\text{丙酮})]^+[\text{B}-(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  ( $\text{POCOP} = 2\text{-}\beta\text{-}[\text{PO}(\text{tBu})_2]_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) 为催化剂, 室温下实现葡萄糖还原为己烷(图 4)<sup>[52]</sup>。原位核磁结果表明葡萄糖的还原反应是通过逐步的脱氧过程来实现, 葡萄糖  $\text{C}_1$  位  $\text{C}-\text{O}$  键的氢硅烷化速率的规律是:  $\text{C}_1$  赤道位,  $\text{OMe} > \text{C}_1$  轴向位,  $\text{OMe} \gg \text{C}_1$  赤道位,  $\text{OSiR}_3 > \text{C}_1$  轴向位,  $\text{OSiR}_3$ 。除了  $\text{C}_1$  上的脱氧过程非常迅速外, 同位素标记  $^{13}\text{C}$  NMR 可以说明其它位置上的脱氧过程不具有选择性, NMR 谱图表明它们的出现几乎和消失是同时的, 这也说明该反应中的消除反应是竞争反应。此外,  $\text{C}_1$  位以甲氧基为取代基的原料所得到的产物主要为 2-甲基戊烷或 3-甲基戊烷, 而  $\text{C}_1$  位以  $-\text{OSiR}_3$  为取代基的原料所得到的产物主要是正己烷。

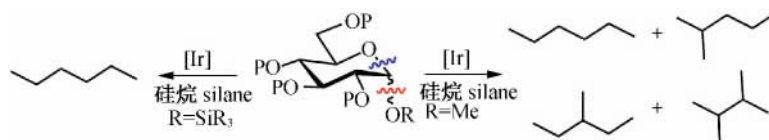


图 4 铱催化葡萄糖氢硅烷化还原为己烷<sup>[52]</sup>

Fig. 4 Hexanes derived from glucose by Iridium-catalyzed hydrosilylative reduction<sup>[52]</sup>

2014 年, Gagné 团队还以商业催化剂  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  替换 Ir 催化剂来研究葡萄糖的转化<sup>[53]</sup>, 该 Lewis 酸通常被用作一级醇和二级醇的还原反应<sup>[54-55]</sup>。研究表明该催化剂也可以将葡萄糖转化为己烷、己烯及其异构体(图 5 中反应式(a))。当使用硅烷化的甲基葡萄糖苷作为反应底物时, 二者的区别在于  $[(\text{POCOP})\text{IrH}(\text{丙酮})]^+[\text{B}-(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  所得到的主要产物不是正己烷, 而  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  所得到的主要产物为正己烷(图 5 中反应式(b))。Ir 催化剂所得的主要产物为含氧化合物, 以及少量的烷烃; 而  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  所得的主要产物为烃类化合物,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  催化反应速率更快。此外, 产物的分布也依赖于反应底物, 如表 1 所示。以 1- $\beta$ -脱氧葡萄糖为反应底物时可以得到更多的甲基戊烷、2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷共占 71.9%; 而以山梨醇为反应底物时则生成的甲基戊烷最少, 仅为 14.1%。产物中的甲基戊烷分布也随反应底物的不同而有差别, 2-脱氧葡萄糖所得的 3-甲基戊烷最高, 达 42.5%。当以  $\text{Me}_2\text{EtSi}$  基团保护的的山梨醇 ( $\text{Me}_2\text{EtSi-6}$ ) 为反应底物时, 主要产物为端基位上的氧被还原的化合物。相同条件下, 未进行保护的的山梨醇反应后的结果相类似, 即 1- $\beta$ -脱氧山梨醇的产率也可达到 70%, 这在动力学上表明伯醇比仲醇更容易还原, 该结果与前人的研究相一致<sup>[54]</sup>。

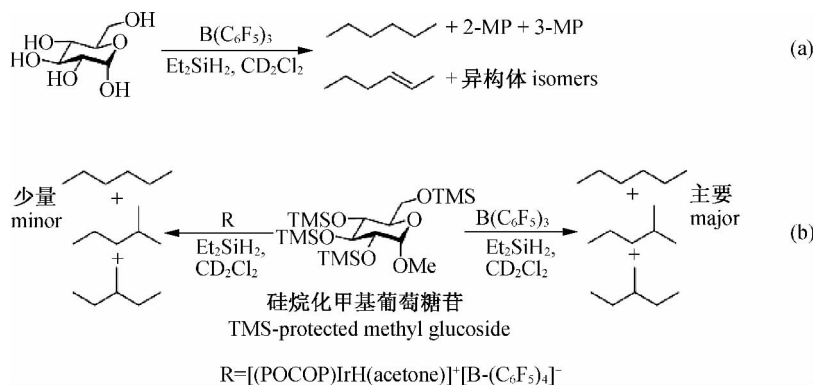


图 5 催化葡萄糖和甲基葡萄糖苷的脱氧反应<sup>[53]</sup>

Fig. 5 Deoxygenation of glucose, methyl glucoside catalyzed by  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>[53]</sup>

日本东北大学的 Tomishige 团队使用  $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2 + \text{HZSM-5}$  为催化剂, 在水/正十二烷(质量比 4:3)中将葡萄糖及纤维二糖转化为烷烃<sup>[49]</sup>。以葡萄糖为反应底物可以得到产率为 98.2% 的烷烃及 94.4% 的正己烷; 以纤维二糖为反应底物可以得到产率为 98.9% 的烷烃及 94.8% 的正己烷。此外, 比利时鲁汶大学的 Sels 团队使用  $\text{Ru}/\text{C} + \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  为催化剂, 在水/正十烷(质量比 20:15)中将葡萄糖

及果糖转化为烷烃<sup>[55]</sup>,以葡萄糖为反应底物,产物为 44.4% 的正己烷、16.5% 的正戊烷及 7.9% 的环己烷;以果糖为反应底物,产物为 35.2% 的正己烷、7.3% 的正戊烷及 2.9% 的环己烷。

表 1 不同反应底物加氢脱氧生成烷烃的产物分布

Table 1 The products distribution of alkanes formed by hydrodeoxygenation of different reaction substrates

反应底物 reaction substrates	烷烃产物摩尔分数 mole fraction of alkanes/%			
	正己烷 <i>n</i> -hexane	2-甲基戊烷 2-methylpentane	3-甲基戊烷 3-methylpentane	己烯 hexene
葡萄糖 glucose	35.7	28.5	27.7	8.1
1- $\beta$ -脱水葡萄糖 1- $\beta$ -dehydrated glucose	24.5	31.8	40.1	3.6
1-脱氧葡萄糖 1-deoxyglucose	29.1	30.4	36.4	4.1
2-脱氧葡萄糖 2-deoxyglucose	32.8	12.1	42.5	12.6
山梨醇 sorbitol	65.1	11.7	2.4	20.8
甘露醇 mannitol	57.2	12.6	20.1	10.1
麦芽糖 maltose	42.4	22.8	31.2	3.6
果糖 fructose	37.6	26.2	23.4	12.8
甲基纤维素 methyl cellulose	46.3	28.1	17.8	7.8

## 2 纤维素和天然生物质原料直接转化为烷烃

### 2.1 纤维素的直接转化

纤维素作为高分子化合物是由葡萄糖单体构成,随着葡聚糖的聚合度不断上升,其分子中的羟基数目不断增加,分子内氢键的作用也不断加强。当聚合度达到一定程度后,所得到的化合物在水中的溶解度就会大大下降,以致于不能溶于水及传统的溶剂,这使得纤维素的转化难度增加。由于纤维素不溶于水且含氧量高,纤维素通过脱氧一步转化为烷烃较为困难。

日本的 Iwamoto 团队<sup>[56]</sup>考察了一系列被聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 保护的金属催化剂,在亚临界水条件下各金属对纤维素转化为烷烃的加氢脱氧性能如下:  $Ru \gg Ir > Rh, Pd, Pt$  及  $Au$ 。Ru 具有较高的 C—C 键断裂活性及加氢活性,生成的产物主要为甲烷和一些小分子气体烷烃,而其它金属催化剂所得到的产物主要为醇类化合物。改变载体的种类可以调变金属 Ru 的催化性能,  $Al_2O_3$ 、 $CeO_2$  及活性炭为载体时,金属 Ru 的催化性能并不改变;而  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$  及  $SiO_2-Al_2O_3$  为载体时,导致反应活性降低,同时催化性能发生巨大改变,主要产物为醇类而非烷烃类化合物。Murata 等<sup>[57]</sup>研究了不同载体 (HZSM-5, USY, Y,  $SiO_2-Al_2O_3$ ) 负载的 Pt 催化剂,认为 Pt/HZSM-5 催化剂对纤维素氢解反应具有较好的活性,可以得到  $C_2 \sim C_9$  烷烃。将纤维素用醇进行预处理后可以进一步提高烷烃的产率,在 623 K 下对纤维素用正己醇进行预处理后,可以得到 89% 的  $C_2 \sim C_9$  烷烃,而只有 6% 的  $CH_4$  或  $CO_x$ 。当使用未预处理的纤维素为原料时,催化剂中 Re 的引入虽然可以增加烷烃产物中  $C_2 \sim C_9$  烷烃的选择性,最高可达 76.8%,但是烷烃和  $CO_x$  的产率下降,从 89% 下降到 52%。Sekine 等<sup>[58]</sup>研究了 Pt/H-beta 催化剂,结果表明不同载体对纤维素转化率有明显影响,转化率依次为: Pt/H-FER (18) < Pt/H-MOR (90) < Pt/HZSM-5 (38) < Pt/H-MOR (10.2) < Pt/H-beta (150) < Pt/H-beta (25) < Pt/H-USY (14), 低 Si/Al 比具有大孔结构的载体所负载的 Pt 催化剂具有较高的纤维素氢解活性,这可能是纤维素降解而来的中间产物,如葡萄糖容易在大孔结构的分子筛内进行扩散所导致,另外 Pt 金属能较好的负载在分子筛内部也是重要原因之一,不过所得到的主要产物为  $C_3 \sim C_4$  的烃类化合物,总产率在 10% 左右。

球磨通常能降低纤维素的结晶度,被认为是一种有效增加纤维素在水中溶胀或溶解度的方式<sup>[13, 59-61]</sup>。Shrotri 等<sup>[61]</sup>对使用无机酸处理过的微晶纤维素进行球磨后,用 Ni-Pt/ $Al_2O_3$  催化加氢可以得到 90% 的山梨醇和甘露醇。发现球磨后的纤维素可形成  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  键从而大大增加了低聚

糖在水中的溶解度。Hilgert 等<sup>[13]</sup> 同样使用球磨法处理过的纤维素,其转化为糖醇的产率可提升到 94%。同样,球磨后的纤维素可以被催化转化为更高产率的己烷。Liu 等<sup>[62]</sup> 使用球磨的纤维素为反应物,在水/正十二烷中采用  $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2 + \text{HZSM-5}$  催化剂可以将纤维素转化为正己烷,产率达 83%。当原料为微晶纤维素,其产率降低为 78%,反应温度从 463 K 上升到 483 K。该研究认为反应路径为高温水或 HZSM-5 可以将纤维素降解为水溶性的低聚糖进而水解为葡萄糖;继而葡萄糖被  $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂加氢为山梨醇;最后山梨醇被  $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2 + \text{HZSM-5}$  催化氢解为正己烷(图 6)。

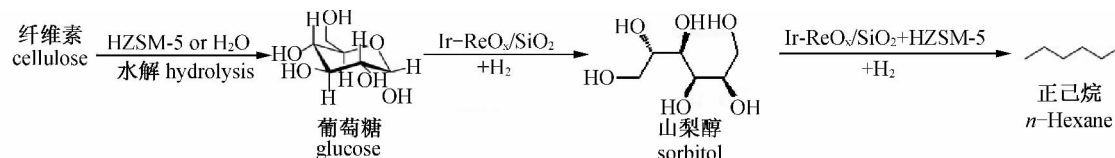


图 6 纤维素转化为正己烷的反应路径<sup>[62]</sup>

Fig. 6 Reaction pathways of conversion of cellulose to hexanes<sup>[62]</sup>

Beeck 等<sup>[55]</sup> 使用  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} + \text{htTSARu/C}$  催化剂( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  预处理过的改性 Ru/C 催化剂)在水/正十烷两相体系中也即可将纤维素直接转化为己烷和戊烷。研究认为纤维素转化为烷烃的反应路径为:纤维素水解产生葡萄糖,然后脱水生成 5-羟甲基糠醛(5-HMF),生成的 5-HMF 迅速加氢为 2,5-二羟甲基呋喃(2,5-DHMF),而 2,5-DHMF 在加氢或氢解作用下得到 2,5-二甲基四氢呋喃(2,5-DMTHF),该化合物通过连续的开环水解及脱水加氢反应最后得到正己烷(图 7)。同时 HMF 的羰基通过加氢或氢解反应也会产生一系列的呋喃类化合物,进而通过开环反应得到 2,5-己二酮,最终加氢脱氧也可以得到正己烷。此外 2,5-DHMF 的开环反应得到的一级醇正己醇也是产生己烷和戊烷的途径。该反应有 3 个关键步骤:1) 双相体系的使用可以使活性中间物在有机相进行更好的反应;2) 控制加热速率使反应逐步释放葡萄糖及形成 HMF,从而避免副反应的发生;3) Ru/C 催化剂的改性可避免催化葡萄糖加氢生成山梨醇从而促进 HMF 的生成。

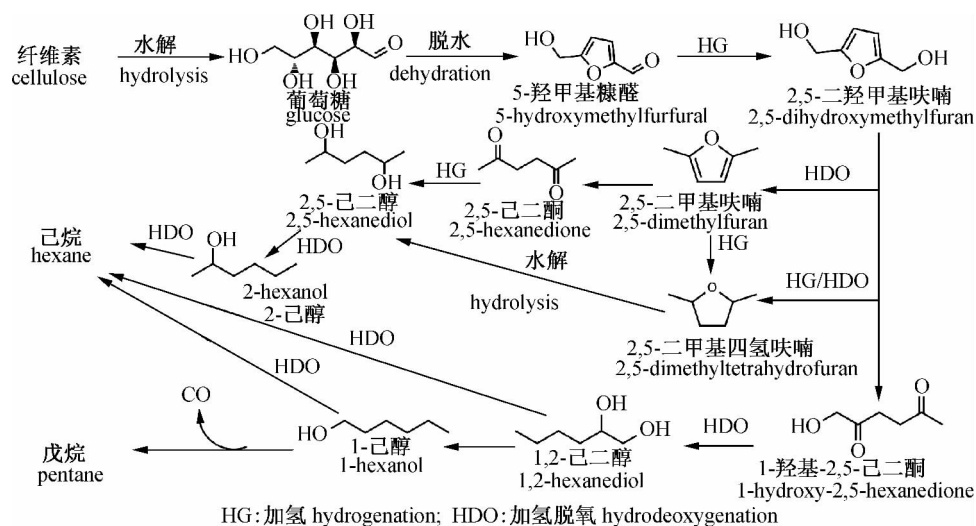


图 7 纤维素转化为烷烃的 HMF 反应路径<sup>[55]</sup>

Fig. 7 Reaction pathways from cellulose to alkane through HMF<sup>[55]</sup>

国内,马隆龙团队开展了纯水相体系中纤维素转化为己烷的研究,采用无机酸或固体酸与 Ru/C 组合的催化剂,考察了 MCM-41, HZSM-5, SBA-15,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  或层状化合物与 Ru/C-磷酸组合催化剂的反应效果<sup>[63]</sup>。结果表明 Ru/C-层状化合物-磷酸的效果最优,最高获得 72% 的己烷产率,且催化剂具有良好的循环使用性能,循环使用 5 次后仍可获得 52.8% 的己烷产率,使用过的  $\text{LiNbMoO}_6$  经焙烧后可恢复



催化活性。Ru/C-LiNbMoO<sub>6</sub>-磷酸对不同底物的催化效果如下(己烷产率):纤维素 > 葡萄糖 > 山梨醇 > 异山梨醇。相同条件下,异山梨醇的转化率仅为 14.1%,难以转化为己烷。研究认为层状催化剂具有较大孔径及层状结构的特征对反应影响显著,XRD 实验表明葡萄糖和山梨醇可以进入层间孔道,而异山梨醇无法进入,由于层状催化剂层间孔道的空间位阻作用,进入的葡萄糖和山梨醇转化为异山梨醇的过程被抑制,使反应朝有利于己烷生成的方向进行。提出以下反应路径:在磷酸及高温水的催化作用下,纤维素逐渐水解释放出可溶性的低聚糖及葡萄糖,而葡萄糖被层状化合物吸附进入层间孔道,同时经 Ru/C 加氢葡萄糖转化为山梨醇,逐步释放的葡萄糖及山梨醇可以有效地进入层状化合物的层间孔道,由于孔道空间位阻作用山梨醇难以发生环脱水反应生成稳定的异山梨醇,促进了山梨醇通过连续的 C—O 键断裂反应生成己烷。

## 2.2 天然木质纤维原料的直接转化

木质纤维原料主要包括纤维素、半纤维素及木质素 3 种组分。纤维素和半纤维素分别由 C<sub>6</sub> 和 C<sub>5</sub> 的糖单元聚合而成,木质素则是由 3 种不同的苯丙烯单体交联聚合而成。除此之外,天然原料还含有灰分、不纯无机物和有机物等杂质,所以天然木质纤维原料的转化要比纤维素复杂得多。近年来,从应用角度出发,木质纤维原料不经化学预处理或分离,直接在温和的条件下实现加氢脱氧生成液态烷烃的研究开始受到关注。

马隆龙团队研究了几种木质纤维原料的直接转化,例如,松木屑、玉米秸秆、玉米芯、麦秆和稻秆(图 8)<sup>[64]</sup>。以松木屑为底物,考察了 3 种层状催化剂 LiNbMoO<sub>6</sub>、LiNbWO<sub>6</sub> 及 LiTaMoO<sub>6</sub> 的反应效果,发现 Ru/C-LiTaMoO<sub>6</sub>-磷酸组合的催化剂可以高效地将松木屑转化为小分子液态烷烃如己烷和戊烷。以玉米秸秆为原料,依据纤维素和半纤维素的碳含量,可以得到 82.4% 的小分子液态烃,即 60.4% 的 C<sub>6</sub> 烃和 22% 的 C<sub>5</sub> 烃。以玉米芯为原料可以得到 51.4% 的木质素降解产率,产物主要为愈创木酚类、单酚类、烃类、醇类等化合物。

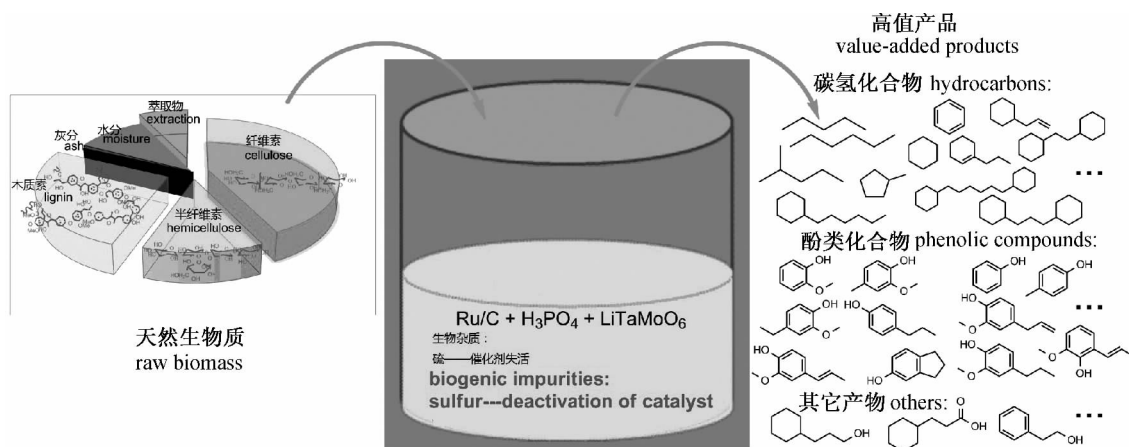


图 8 三组分催化剂一锅法转化天然木质纤维原料生成的产物<sup>[64]</sup>

Fig. 8 The products from one-pot conversion of raw lignocelluloses by three-catalyst system<sup>[64]</sup>

马隆龙团队提出了天然木质纤维原料的反应途径(图 9)<sup>[64]</sup>,主要有 3 种路径。发现转化过程中主要的 C<sub>6</sub> 中间产物为正己醇、山梨醇、脱水山梨糖醇、异山梨醇、甲基环戊酮、己酸、 $\gamma$ -己内酯、2-羟甲基四氢吡喃、5-羟甲基糠醛及 2-甲基戊酸。分析表明:木质纤维原料转化为烷烃的过程中,除了中间产物山梨醇的反应路径和中间产物 5-羟甲基糠醛的反应路径外,还可能存在着另一种反应路径,即中间产物内酯类的反应路径,发现这些内酯( $\gamma$ -己内酯、己酸及 2-甲基戊酸)也可以有效地转化为戊烷和己烷。使用相同的催化剂,以  $\gamma$ -己内酯、己酸、2-甲基戊酸为反应底物可以分别得到气相选择性为 97.8%、96.8%、97.6% 的液态烷烃,降低来源于  $\gamma$ -己内酯的己酸的量可以得到 83.3% 的己烷产率。相比其它 3 种木质纤维原料,稻秆和麦秆的小分子液态烃的产率相对较低,不到 42%。分析认为,其主要原因可

能是由于它们含有其它原料 10 倍左右的硫元素, 这些硫元素以有机物形式存在导致金属催化剂中毒、活性严重下降, 同时发现氨基酸中的硫(含量相当于稻秆或麦秆中的硫)对金属催化剂的催化性能影响明显, 使催化剂的加氢活性显著下降, 造成大量未加氢完全的不饱和气体产物生成。然而, 对于灰分中无机硫的存在却没有这样的影响, 对金属催化剂性能的影响较小。

此外, 华东理工大学王艳芹团队近期报道了天然木质生物质(软木: 松树、白松、落叶松、杉树, 硬木: 樟树、白桦树、白杨树)催化转化生成液态烃燃料的工作<sup>[65]</sup>。该研究构建了多功能 Pt/NbOPO<sub>4</sub> 催化剂, 木质生物质不经化学预处理或分离在温和的条件下直接加氢脱氧生成液态烷烃(纤维素、半纤维素和木质素组分分别转化为己烷、戊烷和烷基环己烷), 质量收率高达 28.1%。Pt/NbOPO<sub>4</sub> 催化剂中 NbOX 物种起到了决定性的作用, 既作为酸中心发挥水解、脱水的作用, 同时又具有活化 C—O 键的能力, 促进了加氢脱氧过程的进行, DFT 理论计算和原位非弹性中子散射实验进一步证实了这一结果。

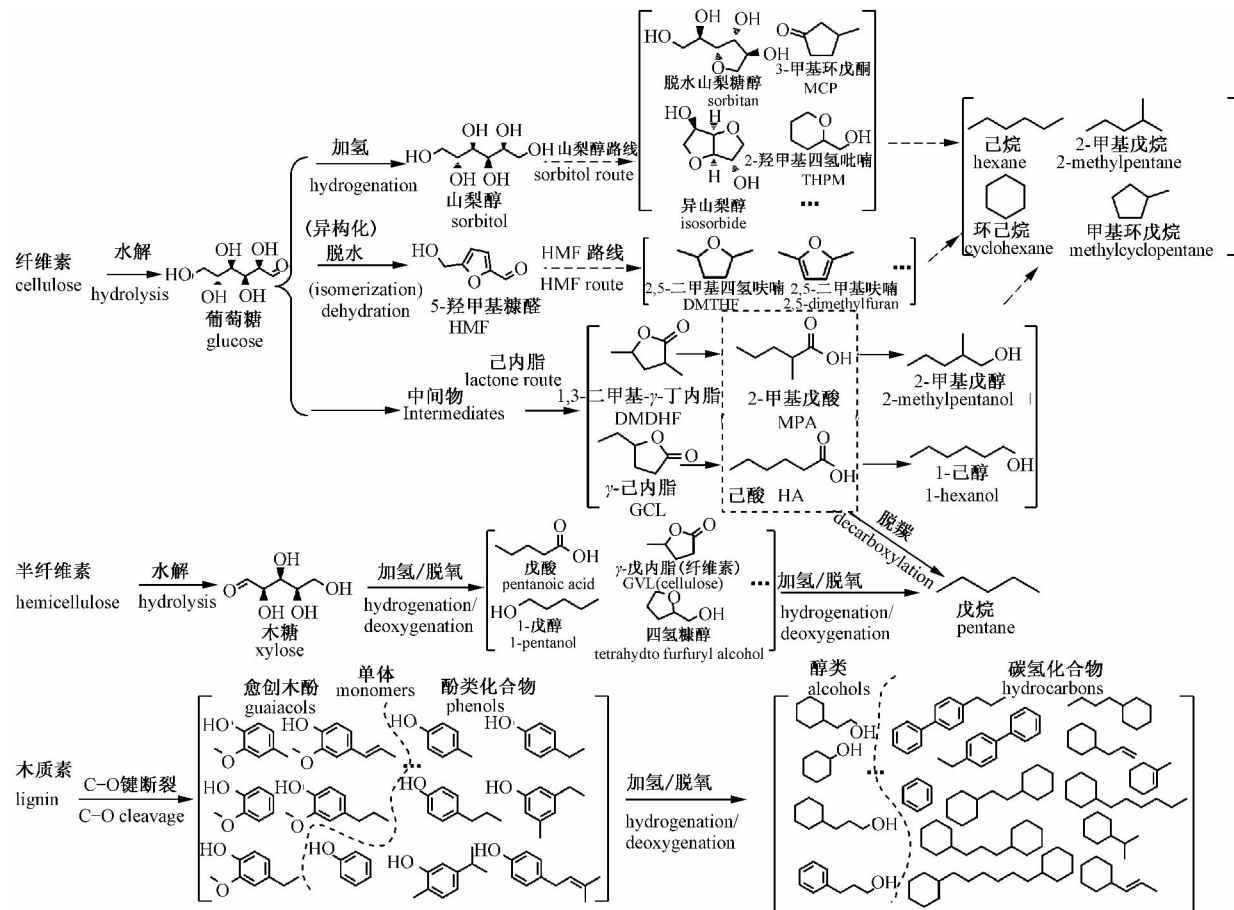


图 9 木质纤维原料的反应网络图<sup>[64]</sup>

Fig. 9 Proposed routes for the conversion of raw biomass<sup>[64]</sup>

### 3 展望

生物质催化转化合成 C5/C6 液态烃燃料是近 10 年迅速发展起来的新技术, 目前已成为国内外科人员的研究热点。无论是通过生物质原料水解-加氢脱氧一锅法, 还是经糖平台化合物的加氢脱氧法, 制备生物质液态烃燃料仍存在各种问题与挑战。目前报道较多的研究主要是以模型化合物(纤维素和山梨醇等)为原料的转化, 研究集中在催化剂和相应的反应路径及其机理, 也有少量以天然生物质为原料的研究。这些研究说明, 此项技术从路线上来说是可行的, 但实际应用仍需长时间研究与开发。

需要解决的关键问题归纳起来有两个方面, 即催化剂的耐用性和生产效率。催化剂的耐用性指的

是在复杂多相体系中催化剂保持高活性和高产率的稳定性,以及导致催化剂失活的复杂因素,这需要从催化剂及反应体系的研究来解决。而影响生产效率的因素涉及到多方面,例如,原料本身就是结构稳定的高分子材料,能量密度低、含氧量高;木质纤维原料仍不能高效转化为平台化合物,副产物多,目标平台化合物收率低;含氧平台化合物的脱氧效率及液态烃的产率低。如果能够充分利用木质纤维原料中 3 种组分在转化过程中的副产物,则能够有效提高转化过程中生物质的碳利用率,从而提高技术经济性。目前加氢脱氧反应均涉及到高温、高压条件,以及普遍使用贵金属催化剂,大大提高了成本,阻碍了该技术的发展与应用。因此,进一步降低反应条件,寻找可替代的高效非贵金属催化剂将是实现技术应用的前提。其次是水解和水相加氢脱氧技术中涉及到的反应过程对反应设备和工程工艺的要求苛刻,尤其进行大规模生产在反应设备和工程工艺上均无经验可参考,有可能会面临不确定的困难和问题。同时,由于木质纤维原料的低密度特点决定了转化技术的规模化在空间和时间上均有所限制,即实现大规模生产需要更大或更多的反应设备,有可能导致生产效率偏低。

此外,氢气的需求也制约技术的发展和應用。加氢脱氧技术是去除生物质原料中氧元素的重要手段,由于生物质原料中氧含量高,脱氧过程中要消耗大量的氢气,因此解决大量廉价氢气的来源直接关系到技术经济性问题。这也是广大研究者为实现地球上分布最广泛、最多的生物质资源的转化利用而思考的问题。尽管面临着诸多困难与挑战,生物质催化转化制备烃类燃料技术的进一步发展和成熟将有助于液态烃燃料的生产从生物质原料的种类及供应系统、技术革新及集成、规模化应用等方面形成一种新的发展格局,为人类利用生物质资源提供新的思路。

#### 参考文献:

- [1] IEA. World Energy Investment Outlook 2014 [M]. International Energy Agency.
- [2] ALONSO D M, WETTSTEIN S G, DUMESIC J A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 8075-8098.
- [3] CORMA A, IBORRA S, VELTY A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2411-2502.
- [4] GRAY H L, STAUD C J. Recent advances in cellulose and starch chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 1928, 4(4): 355-373.
- [5] CLIMENT M J, CORMA A, IBORRA S. Heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of chemicals and fine chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(2): 1072-1133.
- [6] FUKUOKA A, DHEPE P L. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols [J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 118(31): 5285-5287.
- [7] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [8] NEGAHDAR L, OLTMANN S J U, PALKOVITS S, et al. Kinetic investigation of the catalytic conversion of cellobiose to sorbitol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 677-683.
- [9] OGASAWARA Y, ITAGAKI S, YAMAGUCHI K, et al. Saccharification of natural lignocellulose biomass and polysaccharides by highly negatively charged heteropolyacids in concentrated aqueous solution [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(4): 519-525.
- [10] PALKOVITS R, TAJVIDI K, RUPPERT A M, et al. Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(1): 576-578.
- [11] ZHU Y H, KONG Z N, STUBBS L P, et al. Conversion of cellulose to hexitols catalyzed by ionic liquid-stabilized ruthenium nanoparticles and a reversible binding agent [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(1): 67-70.
- [12] LUO C, WANG S, LIU H C. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(40): 7780-7783.
- [13] HILGERT J, MEINE N, RINALDI R, et al. Mechanochemical depolymerization of cellulose combined with hydrogenolysis as a highly efficient pathway to sugar alcohols [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 92-96.
- [14] PHILIPPAERTS A, GOOSSENS S, VERMANDEL W, et al. Design of Ru-zeolites for hydrogen-free production of conjugated linoleic acids [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(6): 757-767.
- [15] KOBAYASHI H, MATSUHASHI H, KOMANOYA T, et al. Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(8): 2366-2368.
- [16] OP DE BEECK B, GEBOERS J, VAN DE VYVER S, et al. Conversion of (ligno) cellulose feeds to isosorbide with heteropoly acids and ru

- on carbon [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(1): 199–208.
- [17] PARK D S, YUN D, KIM T Y, et al. A mesoporous carbon-supported Pt nanocatalyst for the conversion of lignocellulose to sugar alcohols [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(12): 2281–2289.
- [18] DING L N, WANG A Q, ZHENG M Y, et al. Selective transformation of cellulose into sorbitol by using a bifunctional nickel phosphide catalyst [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(7): 818–821.
- [19] HUANG Y B, DAI J J, DENG X J, et al. Ruthenium-catalyzed conversion of levulinic acid to pyrrolidines by reductive amination [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(11): 1578–1581.
- [20] MIYAZAWA T, KOSO S, KUNIMORI K, et al. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 318: 244–251.
- [21] OLIVIERO L, BARBIER-JR J, DUPREZ D, et al. Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru-CeO<sub>2</sub>/C catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 25(4): 267–275.
- [22] ROSSETTI I, FORNI L. Effect of Ru loading and of Ru precursor in Ru/C catalysts for ammonia synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 282(1/2): 315–320.
- [23] FANG Z, ZHANG F, ZENG H Y, et al. Production of glucose by hydrolysis of cellulose at 423 K in the presence of activated hydrothermal nanoparticles [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(17): 8017–8021.
- [24] KOBAYASHI H, YABUSHITA M, KOMANOYA T, et al. High-yielding one-pot synthesis of glucose from cellulose using simple activated carbons and trace hydrochloric acid [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(4): 581–587.
- [25] LAI D M, DENG L, LI J A, et al. Hydrolysis of cellulose into glucose by magnetic solid acid [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(1): 55–58.
- [26] LANZAFAME P, TEMI D M, PERATHONER S, et al. Direct conversion of cellulose to glucose and valuable intermediates in mild reaction conditions over solid acid catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2012, 179(1): 178–184.
- [27] PANG J F, WANG A Q, ZHENG M Y, et al. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(37): 6935–6937.
- [28] TAKAGAKI A, TAGUSAGAWA C, DOMEN K. Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst [J]. *Chemical Communications*, 2008(42): 5363–5365.
- [29] WANG H Y, ZHANG C B, HE H, et al. Glucose production from hydrolysis of cellulose over a novel silica catalyst under hydrothermal conditions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 473–478.
- [30] DENG W P, LIU M, TAN X S, et al. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271(1): 22–32.
- [31] LI J R, SOARES H S M P, MOULIJN J A, et al. Simultaneous hydrolysis and hydrogenation of cellobiose to sorbitol in molten salt hydrate media [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(6): 1565–1572.
- [32] WANG D, NIU W Q, TAN M H, et al. Pt nanocatalysts supported on reduced graphene oxide for selective conversion of cellulose or cellobiose to sorbitol [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(5): 1398–1406.
- [33] PANG J F, ZHENG M Y, WANG A Q, et al. Catalytic hydrogenation of corn stalk to ethylene glycol and 1,2-propylene glycol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(11): 6601–6608.
- [34] TAI Z J, ZHANG J Y, WANG A Q, et al. Catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol over a low-cost binary catalyst of Raney Ni and tungstic acid [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(4): 652–658.
- [35] ZHENG M Y, WANG A Q, JI N, et al. Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(1): 63–66.
- [36] HUBER G W, CORTRIGHT R D, DUMESIC J A. Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates [J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(12): 1575–1577.
- [37] LI N, TOMPSETT G A, HUBER G W. Renewable high-octane gasoline by aqueous-phase hydrodeoxygenation of C<sub>5</sub> and C<sub>6</sub> carbohydrates over Pt/Zirconium phosphate catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(10): 1154–1157.
- [38] LI N, HUBER G W. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Identification of reaction intermediates [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 270(1): 48–59.
- [39] VILCOCQ L, CABIAC A, ESPECEL C, et al. Study of the stability of Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in aqueous medium: Application for sorbitol transformation [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 15(1): 18–22.
- [40] VILCOCQ L, KOERIN R, CABIAC A, et al. New bifunctional catalytic systems for sorbitol transformation into biofuels [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148: 499–508.
- [41] VILCOCQ L, CABIAC A, ESPECEL C, et al. Hydrocarbon fuel synthesis from sorbitol over bifunctional catalysts: Association of tungstated titania with platinum, palladium or iridium [J]. *Catalysis Today*, 2015, 242: 91–100.
- [42] AMADA Y, SHINMI Y, KOSO S, et al. Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst

- [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 105(1/2): 117–127.
- [43] DAVDA R R, SHABAKER J W, HUBER G W, et al. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 43(1): 13–26.
- [44] VILCOCQ L, CABIAC A, ESPECEL C, et al. New insights into the mechanism of sorbitol transformation over an original bifunctional catalytic system [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 320: 16–25.
- [45] ZHANG Q, WANG T J, LI B, et al. Aqueous phase reforming of sorbitol to bio-gasoline over Ni/HZSM-5 catalysts [J]. *Applied Energy*, 2012, 97: 509–513.
- [46] ZHANG Q, WANG T J, XU Y, et al. Production of liquid alkanes by controlling reactivity of sorbitol hydrogenation with a Ni/HZSM-5 catalyst in water [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 77: 262–268.
- [47] ZHANG Q, JIANG T, LI B, et al. Highly selective sorbitol hydrogenolysis to liquid alkanes over Ni/HZSM-5 catalysts modified with pure silica MCM-41 [J]. *ChemCatChem*, 2012, 4(8): 1084–1087.
- [48] JIANG T, ZHANG Q, WANG T J, et al. High yield of pentane production by aqueous-phase reforming of xylitol over Ni/HZSM-5 and Ni/MCM22 catalysts [J]. *Energy Conversion and Management*, 2012, 59: 58–65.
- [49] CHEN K Y, TAMURA M, YUAN Z L, et al. One-pot conversion of sugar and sugar polyols to *n*-alkanes without C-C Dissociation over the Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst combined with H-ZSM-5 [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(4): 613–21.
- [50] LV D C, LIU Y Q, ZHANG B B, et al. Production of liquid hydrocarbons from sorbitol by reduction with hydroiodic acid [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(6): 3802–3807.
- [51] XI J X, XIA Q N, SHAO Y, et al. Production of hexane from sorbitol in aqueous medium over Pt/NbOPO<sub>4</sub> catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 699–706.
- [52] MCLAUGHLIN M P, ADDUCI L L, BECKER J J, et al. Iridium-catalyzed hydrosilylative reduction of glucose to hexane(6) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1225–1227.
- [53] ADDUCI L L, MCLAUGHLIN M P, BENDER T A, et al. Metal-free deoxygenation of carbohydrates [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(6): 1646–1649.
- [54] GEVORGYAN V, LIU J X, RUBIN M, et al. A novel reduction of alcohols and ethers with a HSiEt<sub>3</sub>/catalytic B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> system [J]. *Tetrahedron Letters*, 1999, 40(50): 8919–8922.
- [55] OP DE BEECK B, DUSSELIER M, GEBOERS J, et al. Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(1): 230–240.
- [56] OSAKA Y, IKEDA Y, HASHIZUME D, et al. Direct hydrodeoxygenation of cellulose and xylan to lower alkanes on ruthenium catalysts in subcritical water [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 56: 1–7.
- [57] MURATA K, LIU Y Y, INABA M, et al. Hydrocracking of biomass-derived materials into alkanes in the presence of platinum-based catalyst and hydrogen [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 140(1): 8–13.
- [58] KATO Y, SEKINE Y. One pot direct catalytic conversion of cellulose to hydrocarbon by decarbonation using Pt/H-beta zeolite catalyst at low temperature [J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(5): 418–423.
- [59] LIAO Y H, LIU Q Y, WANG T J, et al. Zirconium phosphate combined with Ru/C as a highly efficient catalyst for the direct transformation of cellulose to C<sub>6</sub> alditols [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(6): 3305–3312.
- [60] MEINE N, RINALDI R, SCHUTH F. Solvent-free catalytic depolymerization of cellulose to water-soluble oligosaccharides [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(8): 1449–1454.
- [61] SHROTRI A, LAMBERT L K, TANKSALE A, et al. Mechanical depolymerisation of acidulated cellulose: Understanding the solubility of high molecular weight oligomers [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2761–2770.
- [62] LIU S B, TAMURA M, NAKAGAWA Y, et al. One-pot conversion of cellulose into *n*-Hexane over the Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst combined with HZSM-5 [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(7): 1819–1827.
- [63] LIU Y, CHEN L G, WANG T J, et al. High yield of renewable hexanes by direct hydrolysis-hydrodeoxygenation of cellulose in aqueous phase catalytic system [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 11649–11657.
- [64] LIU Y, CHEN L G, WANG T J, et al. One-pot catalytic conversion of raw lignocellulosic biomass into gasoline alkanes and chemicals over LiTaMoO<sub>6</sub> and Ru/C in aqueous phosphoric acid [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(8): 1745–1755.
- [65] XIA Q N, CHEN Z J, SHAO Y, et al. Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11162.