

文章编号: 1001-3555(2014)04-0384-09

乙酰丙酸催化加氢制备 γ -戊内酯的研究进展

龙向东^{1,2}, 李泽龙¹, 高 广¹, 夏春谷¹, 李福伟

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

关键词: γ -戊内酯; 乙酰丙酸; 催化; 合成

中图分类号: O643 文献标志码: A

植物通过光合作用将 CO_2 和水转化为生物质, 利用生物质我们可以得到能源原料、化工中间体等有用的产品. 从生物质获得可再生能源与资源方面研究得较多的是纤维素和木质素的转化^[1-5]. 纤维素由 D-葡萄糖单体通过 β -糖苷键连接而形成, 水解打开 β -糖苷键可以得到寡聚葡萄糖和葡萄糖单体, 寡聚葡萄糖可以进一步水解为葡萄糖单体. 葡萄糖单体能作为合成众多能源、化工成品的前体, 例如 5-羟甲基糠醛 (5-HMF)^[6], 乙二醇^[7-9], 丙二醇^[1,11], 己二酸^[8], 乙酰丙酸(LA)^[12-15], γ -戊内酯(GVL)等^[16-19]. 其中 γ -戊内酯由于其独特的

物理化学性质, 在工业中有很大的用途: 由于其蒸汽压(80 °C时 3.5 kpa)低、稳定, 可以在全球范围内大量运输; 其具有果香味且无毒, 可以作为食品添加剂; 其还可以作为高品位且生态友好的溶剂^[20-22], 燃料添加剂, 或者进一步合成戊酸酯^[23]、5-壬酮^[24]、丁烯以及长链烯烃^[25-26]等, 这些化合物具有更高的热值, 可以作为高品味燃料的候选; γ -戊内酯还可以通过羧基化反应得到己二酸, 而已二酸又是合成尼龙的前体, 这就实现了从纤维素到尼龙的合成路线, 及所谓的“生物质基尼龙”^[10].

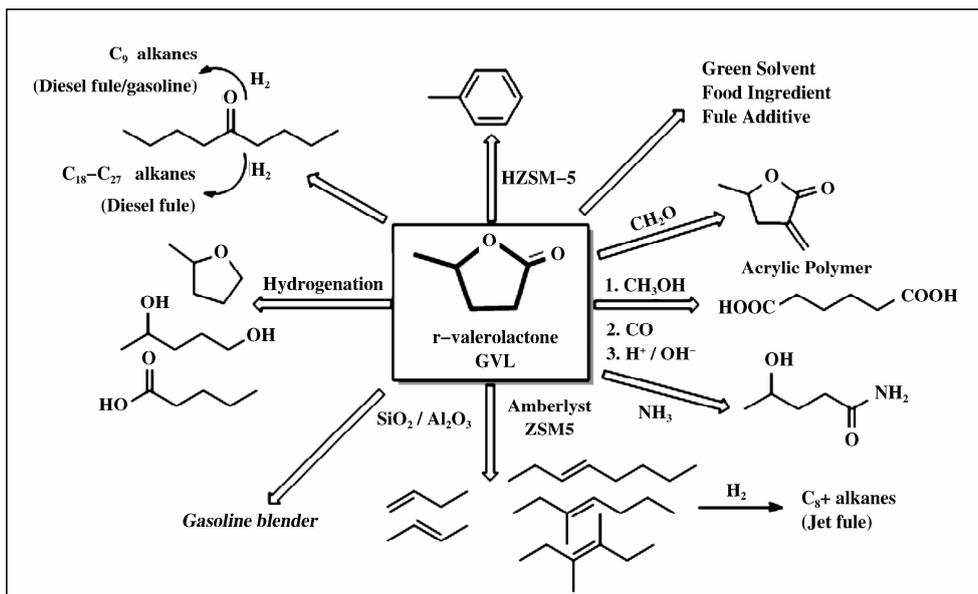


图1 γ -戊内酯的应用

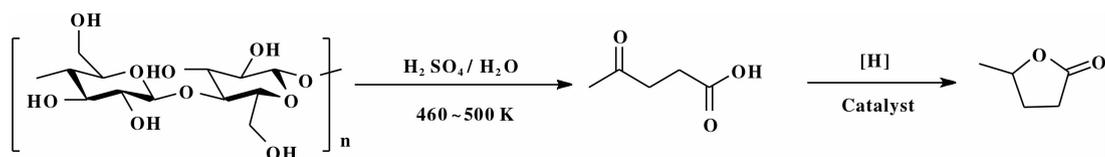
Fig. 1 Application of γ -valerolactone

收稿日期: 2014-02-20; 修回日期: 2014-05-14.

基金项目: 国家自然科学基金(21002106, 21133011, 21373246).

作者简介: 龙向东(1988-), 男, 硕士.

* 通讯联系人, fuweili@licp.cas.cn.

图2 纤维素经过乙酰丙酸到 γ -戊内酯的转化示意图Fig. 2 Conversion of cellulose to levulinic acid followed by hydrogenation to γ -valerolactone

γ -戊内酯(GVL)可以通过乙酰丙酸(LA)加氢得到,而乙酰丙酸则可通过纤维素的水解大量得到; Rackemann^[12]等利用葡萄糖,果糖,淀粉,纸等为原料,在硫酸或盐酸的催化下,乙酰丙酸的收率能达到80%以上. 美国 Biofine 公司^[27]发展了一种利用废弃纤维素原料制备 LA 的连续生产工艺,预计 1 000 ~ 2 000 t/d. 装置建成后, LA 生产成本可降至 0.09 ~ 0.11 美元/kg. 基于乙酰丙酸的工业化,大量合成具有更高附加值的 γ -戊内酯一直是近年来生物质转化领域的研究热点之一. 对于乙酰丙酸到 γ -戊内酯的转化,已有多种均相和多相体系,均相催化剂体系虽然活性较高,但难以实现催化剂的回收与重复利用,我们着重从贵金属催化剂(钌、钌、金等)和非贵金属催化剂(镍、铜)两个方面介绍多相催化剂体系的研究进展. 通过综述贵金属和非贵金属催化剂体系的若干实例,指出贵金属催化剂体系在催化剂价格和催化剂稳定性上的不足. 因此,开发廉价、具有高活性和稳定的非贵金属催化剂具有重要意义.

1 催化剂体系

在催化乙酰丙酸加氢转化为 γ -戊内酯的催化体系中,使用到的金属主要有 Ru^[20, 28-34]、Ni^[35-37]、Au^[37, 39]、Pd^[32, 36, 40]、Pt^[32, 36, 41]、Cu^[42-44]、Ir^[36, 45-47]、Co 等^[48]. 2004 年, Manzer^[36]在 150 °C, 800 psi 氢气压力的反应条件下比较了 Ir、Rh、Pd、Ru、Pt、Re、Ni 等催化剂对乙酰丙酸催化加氢的活性,发现 Ru 的活性要远好于其他金属: Ru > Ir > Pd > Rh > Pt > Re > Ni. Upare^[32]在 2011 年使用活性炭负载的 Ru、Pt、Pd 催化剂催化该过程,发现 Ru 的催化活性最好: γ -戊内酯的产率能达到 98.6%, Pd 为 90%, Pt 的活性最差(30%). Ru 具有较好的催化活性,主要是因为 Ru 对于脂肪族的羰基化合物有很好的加氢活性,且 Ru 在一些常用的载体(活性炭,氧化铝)上的分散性非常好. 但是,这些 Ru 基催化剂都有一

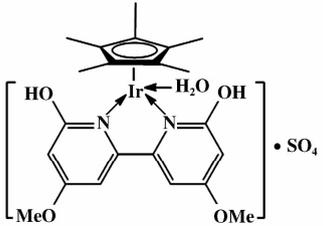
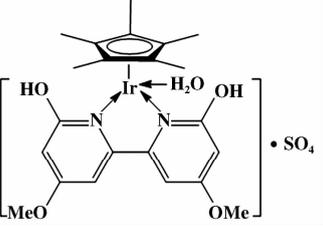
个缺点:它们大都是使用浸渍法得到的, Ru 和载体之间没有较强的相互作用,在使用过程中,通常会出现 Ru 的流失,从而使得该类催化剂稳定性较差,这也决定了其不可能应用于工业生产. 鉴于此,研究人员使用了 Ni、Cu、ZrO₂^[49]以及酸性分子筛等^[50]廉价的催化剂对该反应进行了探究,发现这些催化剂具有能媲美 Ru 的催化活性和选择性,这为以后的催化剂设计提供了一些借鉴. 鉴于 γ -戊内酯广阔的应用前景,发展出廉价,稳定性好,催化效率高的催化剂将能为 γ -戊内酯的大规模工业生产带来可观的经济效益. 在此,我们总结了近几年催化乙酰丙酸到 γ -戊内酯这个过程的一些均相(表 1)和多相催化体系(表 2),希望对以后的催化剂设计有一定的指导意义.

1.1 贵金属催化剂体系

1.1.1 均相体系(钌、铱) 由于 Ru 的高活性和选择性,人们开发出了多种 Ru 的催化体系来催化该过程. Heeres 等^[52]利用 RuCl₃ · 3H₂O 和三间磺酸基苯磺酸钠盐(Na₃TPPTS)在二氯甲烷和水双相体系下原位得到 Ru 催化剂,然后在氢气压力 45 bar, 温度 90 °C 下用于乙酰丙酸的加氢,乙酰丙酸的转化率可以达到 81%,当回收的催化剂第 2 次使用时,乙酰丙酸的转化率降为 55%. Zhou 等^[46]使用的 [Ir(COE)₂Cl]₂/2, 6-bis((di-tert-butylphosphino)methyl)pyridine (PNP) 催化剂体系能高活性的催化乙酰丙酸转化(GVL 产率 >99%, TONs=71 000),但该体系必须加入强碱(如 KOH, NaOH).

乙酰丙酸的氢化并不一定要在氢气气氛下进行,理论上只要有活泼氢的有机物都能作为氢源. 生物质酸水解为乙酰丙酸的过程中会产生与乙酰丙酸当量的甲酸,甲酸可以分解成 H₂和 CO₂,而这原位产生的 H₂可以作为氢化乙酰丙酸的氢源. Guo 等^[54]使用甲酸为氢源,利用均相催化剂 RuCl₃/PPh₃, 吡啶作为碱, 150 °C 反应 12 h, γ -戊内酯的产率能达到 93%,在循环实验中, γ -戊内酯的收率有所降低:第 2 次和第 3 次分别降为 84%和 80%.

表1 均相体系
Table 1 Homogeneous catalysts

Catalyst	Reaction conditions	LA conv. /%	GVL sel. /%	GVL yield. /%	Ref.
$\text{Ru}(\text{acac})_3/3,3',3''\text{-phosphinidynetris}(\text{benzenesulfonic acid})\text{ trisodium salt (TPPTS)}$	140 °C, H_2 (5 MPa), water	99	97	96	51
$[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2/2,6\text{-bis}((\text{di-tert-butylphosphino})\text{methyl})\text{pyridine (PNP)}$	100 °C, H_2 (5 MPa), ethanol, KOH (base, 1.2 eq)	-	-	96	46
$\text{RuCl}_3 \cdot (3\text{H}_2\text{O})/\text{sodiumtris}(m\text{-sulfonylphenyl})\text{phosphine (Na3TPPTS)}$	90 °C, H_2 (45 bar), dichloromethane/water biphasic mixtures	81	-	-	52
$\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{PnOct}_3/\text{NH}_4\text{PF}_6$	160 °C, H_2 (10 MPa)	100	>99	>99	53
	120 °C, H_2 (1.01 MPa), water	-	-	98	45
	120 °C, formic acid (2.0 eq), water	-	-	99	45
$\text{RuCl}_3, \text{PPh}_3$	120 °C, formic acid (1.0 eq), water, Net_3 (base, 0.1 eq)	-	-	90	54

Guo 等的工作最大的创新点在于没有使用外来的氢作为氢源, 实现了原子经济性, 减少了实验反应步骤, 这也为多相催化剂在该途径上的发展提供了借鉴。

虽然均相催化剂能取得较好的 γ -戊内酯收率(表2), 但是催化剂回收和重复利用是导致其不能大规模应用重要因素, 由此, 以均相催化剂所取得的研究成果为基础和实验指导, 进一步合成高效的多相催化剂是研究人员们研究的重点。

1.1.2 多相体系

1.1.2.1 Ru Liu 等^[33]以 Ru/C, Pd/C, Raney Ni, Urushibara nickel 等4种多相催化剂催化乙酰丙

酸的加氢反应, 对比实验结果发现, Ru/C 的催化活性要远好于其他3种催化剂. 在最优反应条件下(温度 130 °C, H_2 压力 1.2 MPa, 催化剂用量 5%, 甲醇为溶剂, 反应时间 160 min), 乙酰丙酸的转化率为 92%, γ -戊内酯的选择性达到了 99%, 但循环实验表明, Ru/C 的稳定性并不理想: 第2次循环时, 乙酰丙酸的转化率和 γ -戊内酯的选择性分别降为 61% 和 70%, 当重复利用4次后, 乙酰丙酸的转化率和 γ -戊内酯的选择性分别降为 42% 和 48%. 作者通过对比反应前后催化剂的 XRD 和 XPS 图谱, 指出 Ru 的流失是导致了 Ru/C 催化活性降低的主要原因。

表2 多相体系

Table 2 Heterogeneous catalysts

Catalyst	Reaction conditions	LA conv. /%	GVL sel. /%	Ref.
Au/ZrO ₂	Butyl levulinate : butyl formate (1 : 1), Au (0.1%), T = 170 °C, N ₂ (1MPa), H ₂ O	98.0	97.0	39
5% Ru/C	H ₂ (1 bar), 265 °C, vapor phase	100.0	98.6	32
5% Pd/C	H ₂ (1 bar), 265 °C, vapor phase	100.0	93.0	32
5% Pt/C	H ₂ (1 bar), 265 °C, vapor phase	100.0	30.0	32
5% Ru/Al ₂ O ₃	H ₂ (3 MPa), 70 °C, Amberlyst A70, H ₂ O,	57.0	98.6	30
5% Ru/C	H ₂ (3 MPa), 70 °C, Amberlyst A70, H ₂ O,	100.0	99.9	30
5% Ru/C	H ₂ (12 bar), 130 °C, 1,4-dioxane	98.8	97.7	31
5% Ru/Al ₂ O ₃	H ₂ (12 bar), 130 °C, ethanol/water	94.7	80.4	31
5% Ru/TiO ₂	H ₂ (12 bar), 130 °C, ethanol/water	81.2	87.8	31
5% Ru/SiO ₂	H ₂ (12 bar), 130 °C, ethanol/water	98.0	76.5	31
5% Ir/C	H ₂ (800 psi), 150 °C, 1,4-dioxane	38.0	98.0	36
5% Rh/C	H ₂ (800 psi), 150 °C, 1,4-dioxane	29.0	97.0	36
5% Pd/C	H ₂ (800 psi), 150 °C, 1,4-dioxane	30.0	90.0	36
5% Ru/C	H ₂ (800 psi), 150 °C, 1,4-dioxane	80.0	91.0	36
5% Pt/C	H ₂ (800 psi), 150 °C, 1,4-dioxane	13.0	81.0	36
5% Re/C	H ₂ (800 psi), 150 °C, 1,4-dioxane	7.0	80.0	36
5% Ni/C	H ₂ (800 psi), 150 °C, 1,4-dioxane	2.0	19.0	36
Au/ZrO ₂ -VS	N ₂ (0.5MPa), 150 °C, water,	99.0	>99.0	38
Cu/ZrO ₂ (1 : 1)	H ₂ (500 psi), 200 °C, water	100.0	100.0	44
Cu/Al ₂ O ₃	H ₂ (500 psi), 200 °C, water	100.0	100.0	44
Cu-Al(2 : 1)	H ₂ (70 bar), 200 °C, water	98.3	87.3	43
Cu-Cr(2 : 1)	H ₂ (70 bar), 200 °C, water	>99.0	90.7	43
Cu-Fe(2 : 1)	H ₂ (70 bar), 200 °C, water	>99.0	81.5	43
20Cu/ZrO ₂ -OG	formic acid, 200 °C, water, N ₂ (1 MPa)	100.0	100.0	42
RANEY ^R Ni	2-PrOH, room temperature	-	>99.0	35
MgO/Al ₂ O ₃	2-BuOH, 150 °C, 16 h	17.0	85.9	49
ZrO ₂	2-BuOH, 150 °C, 16 h	>99.9	84.7	49
Ru/MgO	H ₂ (4 MPa), 250 °C, ethanol	100.0	92.0	28
Ru Black	H ₂ (4 MPa), 250 °C, ethanol	99.0	92.0	28
Ru/ZrO ₂	H ₂ (4 MPa), 250 °C, ethanol	100.0	81.0	28
Ru/TiO ₂	H ₂ (4 MPa), 250 °C, ethanol	100.0	80.0	28

液相反应中 Ru 容易流失是其失活的一种原因, 其易被硫化物毒化也是导致其失活的一种原因. 乙酰丙酸通常是由木质纤维素或者六碳糖通过无机酸水解而得到的, 如果不进行分离步骤, 直接将水解液用于下一步的加氢反应, 无机酸对 Ru 的活性具有一定的毒化作用. Dumesic^[55] 在硫酸对 Ru/C 的毒化作用上进行了一定的研究: 在连续反应中, 没有加入硫酸时, Ru/C 的活性会以较慢的

速率减小, 当加入硫酸后, Ru/C 的活性急剧下降, 只有原来的 3% 左右. 在其他反应中, Ru 被含硫化物毒化也已被证实: Miyazawa 等^[56] 报道, 在甘油转化为 1, 2-丙二醇的过程中, 如果反应温度过高(大于 120 °C), Ru/C 催化剂会被离子交换树脂热分解所产生的硫化物所毒化; Shirai 等^[57] 在木质素气化成生成甲烷的反应中发现, Ru/TiO₂ 会被 S 毒化, 生成 S- Ru/TiO₂, 从而使得 Ru 活性大大降

低。所以,想提高 Ru 催化剂的稳定性及循环能力,就必须从某些因素上作出改变。研究人员目前主要通过下列方法达到了目的:(1)合金:使用 Ru-Re, Ru-Sn 合金来改善 Ru 对硫酸的敏感性和稳定性;(2)其他酸:在无机酸水解木质纤维素一步改用其他酸(如三氟乙酸)代替无机酸,从而避免无机酸对 Ru 的毒化;(3)乙酰丙酸改性:将乙酰丙酸酯化或者丁烯化,将其从纤维素的水解液中萃取出来,然后进入下一步的反应;(4)辅助催化:以固体酸(Amberlyst A70)为辅助催化,与 Ru/C 结合使用。

1.1.2.1.1 使用三氟乙酸取代无机酸 Heeres 等^[58]利用三氟乙酸(TFA)为酸催化剂, Ru/C 为加氢催化剂—锅法从六碳糖(D-葡萄糖和 D-果糖)得到了 γ -戊内酯,并取得了较好的收率(62%)。作者通过酸的改变,一定程度上解决了 Ru/C 与无机酸不兼容的缺点。

1.1.2.1.2 辅助催化 Galletti 等^[30]在 Ru/C 催化体系中加入阳离子酸性树脂 Amberlyst A70,在较温和的条件下(70 °C, H₂压力 3 MPa,此条件不会导致酸性树脂热分解产生硫化物),乙酰丙酸能完全转化, γ -戊内酯的选择性达到了 99.9%,经过 5 个催化循环后,催化剂的催化活性基本没有降低。作者认为酸性树脂对酮羰基加氢和羧基分子内关环都有一定的促进作用,所以该体系能高活性、高选择性、高稳定性地得到 γ -戊内酯。

1.1.2.1.3 乙酰丙酸改性 将乙酰丙酸与醇或者烯烃反应,得到相应的乙酰丙酸酯,乙酰丙酸酯能够很容易地从含无机酸的纤维素水解液中分离出来,有效的避免了水解液中无机酸对催化剂的毒化,使得催化剂的选择范围更加广泛,另一方面,还能简化传统工艺(主要是蒸馏)将乙酰丙酸从纤维素水解液中分离的步骤,在一定程度上较少能源的消耗。Dumesic 课题组^[59]和 Fan 课题组^[39]就通过这一原理,在乙酰丙酸氢化制 γ -戊内酯的反应中取得了很好的实验效果。

Dumesic 课题组^[59]使用丁烯将纤维素水解液中的乙酰丙酸和甲酸分别酯化成疏水性的乙酰丙酸丁酯和甲酸丁酯,然后利用 Pt/C 和 Ru/C 双催化剂将上述两种酯高产率的转化为 γ -戊内酯(95%)。在该催化体系中, Pt/C 的作用是催化甲酸丁酯转化为 H₂和 CO₂。该双催化剂体系在反应 400 h 后, γ -戊内酯的产率仍能达到 94%,体现了很好的稳定性。Fan 课题组^[39]使用丁醇来酯化乙酰丙酸和甲

酸,以 Au/ZrO₂为催化剂,能高产率的得到 γ -戊内酯(95%),催化剂经过第 3 次循环后,活性基本没有降低。将乙酰丙酸和甲酸酯化得到相应地疏水性酯,再进行下一步的氢化反应,不但能重复利用纤维素水解一步中用到的硫酸,还能将甲酸作为氢源,从而减少外部氢源的使用;另一方面,还能简化将乙酰丙酸和甲酸从纤维素水解液中提取出来的步骤,减少了能源的消耗。

1.1.2.1.4 Ru-Re, Ru-Sn(合金) 双金属体系在催化中具有非常广泛的应用,在过去的几十年中受到广泛的关注。当向单金属中引入第 2 种金属后,金属体系在物理和化学性质上都有较大的改变,从而改善单金属体系在催化活性、选择性以及稳定性上的不足,因而双金属催化剂在基础研究和工业应用中都有很重要的地位^[60-61]。Neurock 等^[62]在研究乙酸氢解为乙醇的反应中,使用了 3 种催化剂: Pd(111), Re(0001), Pd-Re 合金,结果表明, Pd-Re 合金的催化效果要远好于单金属 Re(0001)和 Pd(111)。在乙酰丙酸加氢生成 γ -戊内酯的反应中,人们也尝试采用了双金属催化剂来催化该反应,以弥补单金属催化剂在活性、选择性和稳定性方面的不足,结果表明双金属催化剂体系在选择性、活性和稳定性方面比单金属都要优越。

Dumesic 等^[55]将 Re 浸渍到 Ru/C 催化剂上,形成 Ru-Re/C 双金属催化剂,该催化剂在一定程度上解决了 Ru/C 对无机酸敏感的难题:硫酸的存在能明显降低 Ru/C 的催化活性;而硫酸的存在不但不会降低 Ru-Re/C 的催化活性,反而会一定程度地提高催化剂的活性。在相同的反应条件下,通过对比 γ -戊内酯的生成速率,发现 Ru-Re/C (0.034 mmol min⁻¹ g-cat⁻¹)也远好于 Ru/C (0.0028 mmol min⁻¹ g-cat⁻¹)。除了 Re,金属 Sn^[20,29]也能在一定程度上改善 Ru/C 催化剂的催化性能。Dumesic 课题组将金属 Sn 负载到 Ru/C 上,制备了一系列不同 Sn, Ru 比的复合金属催化剂,与 Ru/C 的催化性能相比,虽然加入 Sn 后降低了 Ru/C 的起始催化活性(LA 的 TOF 从 0.051 s⁻¹ 降为 0.005 s⁻¹),但催化剂的稳定性明显增强,经过长时间反应后,催化剂的活性没有明显变化。在该工作中,作者使用 γ -戊内酯为溶剂,将乙酰丙酸从纤维素水解混合液中萃取出来再进行下一步的加氢反应。使用 γ -戊内酯为溶剂,有 2 个好处:(1)由于 γ -戊内酯既是溶剂又是产物,就免去了将产物从溶剂中分离的这一步;

(2) GVL 作为一种很好的溶剂, 能溶解包括木质纤维素, 腐殖质在内的很多纤维素分解产物, 可以省去纤维素水解液过滤这一步, 这也为其他生物质转化提供了一种较好的溶剂参考。

1.1.2.2 Pt, Pd Thomas 等^[41]在 1930 年曾用氧化铂为催化剂, 在室温条件下用乙醚为溶剂, γ -戊内酯的产率能达到 87%。Chang 等^[32]曾使用 Pt/C, Pd/C 催化剂以固定床的形式对乙酰丙酸氢化制备 γ -戊内酯进行了研究。结果表明: 虽然 Pd/C 和 Pt/C 也能使乙酰丙酸完全转化, 但前者只能得到 90% 的 γ -戊内酯, 后者大部分产物是当归内酯 (Anjelica lactone), γ -戊内酯选择性只有 30%。

1.1.2.3 Au Fan 课题组^[38]使用负载在具有较多酸性位点 ZrO_2 上的纳米金颗粒 (1.2 ~ 2.5 nm), 以甲酸作为氢源, 在 150 °C 下, 反应 6 h, 乙酰丙酸的转化能达到 99%, γ -戊内酯的选择性高达 99% 以上。作者还对 Pd/ ZrO_2 、Pt/ ZrO_2 、Ru/ ZrO_2 3 个催化剂在相同的反应条件下进行了对比试验: 以 Pd/ ZrO_2 、Pt/ ZrO_2 为催化剂是, γ -戊内酯的产率为 trace, 以 Ru/ ZrO_2 为催化剂时, γ -戊内酯的产率为 2%, 这 3 个催化剂的活性远远次于 Au/ ZrO_2 。作者通过对反应产物分析, 发现 Au 能有效的将甲酸分解为 H_2 和 CO_2 , 产生的氢用于乙酰丙酸的氢化反应, 而其他 3 种贵金属 (Pd、Pt、Ru) 却部分将甲酸分解为了 CO 和水, 生成的 CO 对催化剂有很大的毒害作用, 使得最终 γ -戊内酯的产率不高。作者还用其他六碳糖 (葡萄糖, 果糖), 二糖 (蔗糖) 以及纤维素作为制备 γ -戊内酯的底物, 都得到不错的总 γ -戊内酯收率。

1.2 非贵金属催化剂

上面介绍的工作中所用到的催化剂体系都能高活性、高选择性地使乙酰丙酸或者乙酰丙酸衍生物

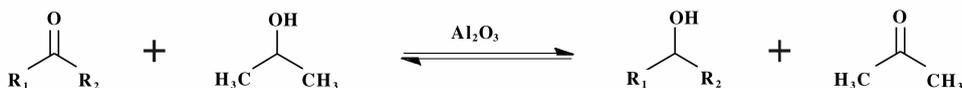


图 3 Meerwein-Ponndorf-Verley 反应

Fig. 3 Reaction of Meerwein-Ponndorf-Verley

Williams^[63]用该机理以 $Ru(PPh_3)_3(CO)H_2$ 为催化剂对乙酰丙酸的氢化进行了研究, 由于均相催化剂在回收和重复利用上的缺点, 其不能作为工业化制备 γ -戊内酯的理想方案。由此, 人们针对 Meerwein-Ponndorf-Verley 反应和乙酰丙酸氢化, 开

转化为 γ -戊内酯, 但他们用到的都是价格比较昂贵的贵金属 (Ru, Pd, Pt, Re, Rh, Au, Ir 等), 且催化剂的稳定性不尽人意, 这在 γ -戊内酯的大规模工业生产中必定没有优势可言。这就促使人们去发展一些活性高, 稳定性好的廉价催化剂体系。

1.2.1 Cu Rode 等^[44]尝试使用铜 (Cu) 来催化乙酰丙酸加氢反应, 取得了很好的结果: 他们用共沉淀法制得了 4 种铜催化剂 (Cu/ZrO_2 , Cu/Al_2O_3 , Cu/Cr_2O_3 , Cu/BaO), 然后在 473 K, 氢气压力 500 psi, 水为溶剂的条件下对四种催化剂的催化性能进行了评价, Cu/ZrO_2 和 Cu/Al_2O_3 的催化活性较高, 反应 5 h, 乙酰丙酸完全转化, γ -戊内酯的选择性达到 100%。这主要是由于 ZrO_2 和 Al_2O_3 载体具有较强的酸性位点, 能够加速酯化这一步。但循环试验发现, Cu/Al_2O_3 在水相中由于生成了铜-羧基复合物, 造成铜的流失较大, 催化活性降低。由于 ZrO_2 是以一种四方晶型的形式存在的, 该四方晶型能够非常牢固地将活性中心铜固定住, 在水相中流失比较轻微, 在甲醇中流失更小。这就为 Cu/ZrO_2 的重复使用奠定了基础。从作者后面的重复利用实验也可以看出, Cu/ZrO_2 催化剂在循环 3 次后, γ -戊内酯的收率也能保持在 80% 以上。

2013 年, Cao 等^[42]利用草酸凝胶共沉淀法制备了 Cu/ZrO_2 催化剂, 然后利用甲酸为氢源, 高活性 (100%) 高选择性 (100%) 地将乙酰丙酸转化为了 γ -戊内酯。在每次反应完成后, 再次还原的催化剂还能保持原来的活性, 实现了循环利用。

1.2.2 ZrO_2 , 兰尼镍 由于乙酰丙酸含有一个酮羰基, 所以可以利用 Meerwein-Ponndorf-Verley 反应来对其加氢, Meerwein-Ponndorf-Verley 反应的模式反应如图 3。

发了一些多相体系。Dumesic 课题组^[49]以 ZrO_2 为催化剂, 2-丁醇为氢源于溶剂, 在 150 °C 下反应 4 h, 乙酰丙酸丁酯完全转化, γ -戊内酯的产率能够达到 80% 以上。在催化剂的循环利用上, 虽然 ZrO_2 在反应一段时间后活性有所降低, 但这完全可以通

过重新再空气中煅烧得到解决. 而由低级醇得到的酮还可以通过氢化后重复利用.

继承上面的工作, Fu 等^[35] 利用 Meerwein-Ponndorf-Verley 反应, 以二丙醇作为氢源, 兰尼镍为催化剂, 在室温条件下, 乙酰丙酸乙酯能完全转化为 γ -戊内酯 (> 99%), 且循环利用 5 次后, 催化剂的活性依然能很好的保持.

从目前已有的催化体系来看, 实现乙酰丙酸及其衍生物到 γ -戊内酯这一步用到的催化剂主要还是以贵金属为主, 主要是钌 (Ru), 但从目前一些已经利用的非贵金属催化体系来看, 实现非贵金属化也不是望洋兴叹, 有的非贵金属不但具有很高的活性, 循环利用效果也要好于贵金属催化体系.

2 结论与展望

最近几年对生物质转化的系统研究, 使我们认识到了以生物质为基础制备一些重要的化工中间体和能源原料的广阔前景. γ -戊内酯作为一个非常具有利用价值的中间体, 人们开发了多种催化剂体系 (如 Ru、Pt、Pd、Ni、Cu、Ir、Au 等) 来合成 γ -戊内酯, 在这些催化剂体系中, 又由其以 Ru 的使用为最多. 虽然目前的催化剂体系能够高转化, 高选择性地乙酰丙酸转化为 γ -戊内酯, 但不得不承认的是贵金属的使用, 苛刻的反应条件, 催化剂制备过程的繁琐, 催化剂的稳定性等问题一直没有得到很好的解决. 且大部分催化体系还局限在实验室制备层次上, 发展具有更高催化活性和稳定性地催化剂并应用与工业化生产是从事生物质转化工作的广大科研工作站面临的巨大挑战和不断追求的目标.

参考文献:

[1] Liu Y, Luo C, Liu H C. Tungsten trioxide promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst [J]. *Angew Chem*, 2012, **124**: 3303–3307.

[2] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chem Rev*, 2006, **106**: 4044–4098.

[3] Haggin J. Biomass becoming more important in U. S. energy mix [J]. *Chem Eng News Archive*, 1983, **61**: 28–30.

[4] Zhang Qin-sheng (张勤生), Wang Lai-lai (王来来). Research and development of the hydrodeoxygenation of ligin and its model compounds [J]. *J Mol Catal(China)*

(分子催化), 2013, **27(1)**: 89–97.

- [5] Tao Fu-rong (陶芙蓉), Cui Yue-zhi (崔月芝), Zhuang Chen (庄辰), Chou Lin-jun (丑凌军). The dissolution and regeneration of cellulose in sawdust from ionic liquids [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27(4)**: 420–428.
- [6] Zakrzewska M E, Bogel-Lukasik W, Bogel-Lukasik R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural-a promising biomass-derived building block [J]. *Chem Rev*, 2011, **111**: 397–417.
- [7] Zhang Y H, Wang A Q, Zhang T. A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol [J]. *Chem Commun*, 2010, **46**: 862–864.
- [8] Ji N, Zhang T, Zheng M. Y, et al. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2009, **147**: 77–85.
- [9] Ji N, Zhang T, Zheng M Y, et al. Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**: 8510–8513.
- [10] Lange J P, Vestering J. Z, Haan R J. Towards ‘bio-based’ Nylon: conversion of γ -valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions [J]. *Chem Commun*, 2007, **2007**: 3488–3490.
- [11] Wu Cong-yi (吴从意), Chen Jing (陈静). Progress in the synthesis of 1, 3-propanediol [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, **26(3)**: 276–283.
- [12] Rackemann D W, Doherty W O. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2011, **5**: 198–214.
- [13] Ren H F, Zhou Y G, Liu L. Selective conversion of cellulose to levulinic acid via microwave-assisted synthesis in ionic liquids [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **129**: 616–619.
- [14] Alonso D M, Gallo J M R, Mellmer M A, et al. Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**: 927–931.
- [15] Song J L, Fan H L, Ma J, Han B X. Conversion of glucose and cellulose into value-added products in water and ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2013, **15**: 2619–2635.
- [16] Alonso D M, Wettstein S G, Dumesic J A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass [J]. *Green Chem*, 2013, **15**: 584–595.
- [17] Wright W R H, Palkovits R. Development of heterogene-

- ous catalysts for the conversion of levulinic acid to gamma-valerolactone [J]. *ChemSusChem*, 2012, **5**: 1657–1667.
- [18] Qi L, Horváth T I. Catalytic conversion of fructose to γ -valerolactone in γ -valerolactone [J]. *ACS Catal*, 2012, **2**: 2247–2249.
- [19] Horváth T I, Qi L, Akien G R. Sustainable synthesis of gamma-valerolactone [J]. *Abstracts of Papers American Chemical Society*, 2011, **241**: 258.
- [20] Wettstein S G, Alonso D M, Chong Y X, Dumesic J A. Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**: 8199–8203.
- [21] Duan Z Q, Hu F. Highly efficient synthesis of phosphatidylserine in the eco-friendly solvent gamma-valerolactone [J]. *Green Chem*, 2012, **14**: 1581–1583.
- [22] Horváth T I. Solvents from nature [J]. *Green Chem*, 2008, **10**: 1024–1028.
- [23] Lange J P, Price R, Ayoub P M, *et al.* Valeric biofuels: a platform of cellulosic transportation fuels [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**: 4479–4483.
- [24] Serrano-Ruiz J C, Braden D J, West R M, *et al.* Conversion of cellulose to hydrocarbon by progressive removal of oxygen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **100**: 184–189.
- [25] Bond J Q, Alonso D M, Wang D, *et al.* Integrated catalytic conversion of gamma-valerolactone to liquid Alkenes for transportation fuels [J]. *Science*, 2010, **327**: 1110–1114.
- [26] Bond J Q, Wang D, Alonso D M, *et al.* Interconversion between gamma-valerolactone and pentenoic acid combined with decarboxylation to form butene over silica/alumina [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, **281**: 290–299.
- [27] Farone W A, Cuzens J E. USP, 6054611 [P], 2000.
- [28] Pan T, Deng J, Xu Q, *et al.* Catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid to valerate esters as oxygenated fuels using supported ruthenium catalysts [J]. *Green Chem*, 2013, **15**: 2967–2974.
- [29] Wettstein S G, Bond J Q, Alonso D M, *et al.* RuSn bimetallic catalysts for selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **117**: 321–329.
- [30] Galletti A M R, Antonetti C, Luise V D, *et al.* A sustainable process for the production of gamma-valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid [J]. *Green Chem*, 2012, **14**: 688–694.
- [31] Al-Shaal M G, Wright W R H, Palkovits R. Exploring the ruthenium catalysed synthesis of gamma-valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions [J]. *Green Chem*, 2012, **14**: 1260–1263.
- [32] Upare P P, Lee J M, Hwang D W, *et al.* Selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts [J]. *Journal of Industry and Engineering Chemistry*, 2011, **17**: 287–292.
- [33] Yan Z P, Lin L, Liu S J. Synthesis of γ -Valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst [J]. *Energy & Fuels*, 2009, **23**: 3853–3858.
- [34] Yan Zhi-pei (闫智培), Lin Lu (林鹿). Synthesis of gamma-valerolactone from biomass-based levulinic acid over Ru/C catalyst [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林业化学与工业)*, 2010, **30**: 11–16.
- [35] Yang Z, Huang Y B, Guo Q X, *et al.* Raney Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to valerolactone at roomtemperature [J]. *Chem Commun*, 2013, **49**: 5328–5330.
- [36] Manzer L E. Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **272**: 249–256.
- [37] Christian R V, Brown H D, Hixon R M. Derivatives of γ -valerolactone, 1, 4-pentanediol and 1, 4-di-(β -cyanoethoxy)-pentane1 [J]. *J Am Chem Soc*, 1947, **69**: 1961–1963.
- [38] Du X L, He L, Zhao S, *et al.* Hydrogen-independent reductive transformation of carbohydrate biomass into gamma-valerolactone and pyrrolidone derivatives with supported gold catalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**: 7815–7819.
- [39] Du X L, Bi Q Y, Liu Y M, *et al.* Conversion of biomass-derived levulinate and formate esters into γ -valerolactone over supported gold catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2011, **4**: 1838–1843.
- [40] Zhang Jian-wei (张建伟), Fan Jin-long (樊金龙), Wu Wei-ze (吴卫泽). Hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone reaction kinetics [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science) (北京化工大学学报(自然科学版))*, 2010, **37**: 25–29.
- [41] Schuette H A, Thomas R W. Normal valerolactone: its preparation by the catalytic reduction of levulinic acid with hydrogen in the presence of platinum oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1930, **52**: 3010–3012.

- [42] Yuan J, Li S S, Yu L, *et al.* Copper-based catalysts for the efficient conversion of carbohydrate biomass into γ -valerolactone in the absence of externally added hydrogen [J]. *Energy Environ Sci*, 2013, **6**: 3308–3313.
- [43] Yan K, Liao J Y, Wu X, *et al.* A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid [J]. *RSC Advances*, 2013, **3**: 3853–3856.
- [44] Hengne A M, Rode C V. Cu-ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone [J]. *Green Chem*, 2012, **14**: 1064–1072.
- [45] Deng J, Wang Y, Pan T, *et al.* Conversion of carbohydrate biomass to γ -valerolactone by using water-soluble and reusable iridium complexes in acidic aqueous media [J]. *ChemSusChem*, 2013, **6**: 1163–1167.
- [46] Li W, Xie J H, Lin H, *et al.* Highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone catalyzed by iridium pincer complexes [J]. *Green Chem*, 2012, **14**: 2388–2390.
- [47] Du Xian-long (杜贤龙), Yuan Jing (袁静), Cao Yong (曹勇), *et al.* Efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone under mild condition [J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)* (复旦学报(自然科学版)), 2012, **51**: 613–620.
- [48] Zhang Lin (张琳), Lu Xiao-lei (陆晓蕾), Wang Weixian (王伟仙), Liu Ying-xin (刘迎新). Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Co/Al₂O₃ catalyst [J]. *INDUSTRIAL CATALYSIS*, 2013, **21**: 68–71.
- [49] Chia M, Dumesic J A. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**: 12233–12235.
- [50] Bui L, Luo H, Gunther W R, *et al.* Domino reaction catalyzed by zeolites with bronsted and lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**: 8022–8025.
- [51] Delhomme C, Schaper L A, Zhang-Prebe M, *et al.* Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, **724**: 297–299.
- [52] Chalid M, Broekhuis A A, Heeres H J. Experimental and kinetic modeling studies on the biphasic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using a homogeneous water-soluble Ru-(TPPTS) catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, **341**: 14–21.
- [53] Geilen F M A, Engendahl B, Harwardt A, *et al.* Selective and flexible transformation of biomass-derived platform chemicals by a multifunctional catalytic system [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**: 5510–5514.
- [54] Deng L, Li J, Lai D M, *et al.* Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into γ -valerolactone without using an external H₂ supply [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**: 6529–6532.
- [55] Braden D J, Henao C A, Heltzel J, *et al.* Production of liquid hydrocarbon fuels by catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid [J]. *Green Chem*, 2011, **13**: 1755–1765.
- [56] Miyazawa T, Koso S, Kunimori K, *et al.* Glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **329**: 30–35.
- [57] Osada M, Hiyoshi N, Sato Osamu, *et al.* Subcritical water regeneration of supported ruthenium catalyst poisoned by sulfur [J]. *Energy & Fuels*, 2008, **22**: 845–849.
- [58] Heeres H, Handana R, Chunai D, *et al.* Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C₆-sugars (D-glucose and D-fructose) to γ -valerolactone using ruthenium catalysts [J]. *Green Chem*, 2009, **11**: 1247–1255.
- [59] Guerbuez E I, Alonso D M, Bond J Q, *et al.* Reactive extraction of levulinic esters and conversion to γ -valerolactone for production of liquid fuels [J]. *ChemSusChem*, 2011, **4**: 357–361.
- [60] Zhang Xue-qin (张学勤), He Nian-zhi (何年志), Xiao Mei-tian (肖美添), *et al.* Asymmetric hydrogenation of ethyl 2-oxo-4-phenylbutyrate on Pt-Ir/Al₂O₃ catalysts [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27** (4): 342–348.
- [61] Gao Yue-hua (高月华), Xu Li-wen (徐利文), Xia Chun-gu (夏春谷). The progress and application of the novel bimetallic catalysts in asymmetric synthesis [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2008, **22** (6): 565–574.
- [62] Pallasama V, Neurock M. Reaction paths in the hydrogenolysis of acetic acid to ethanol over Pd(111), Re(0001), and PdRe alloys [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **209**: 289–305.
- [63] Wise N J, Williams M J. Oxidation of alcohols by transfer hydrogenation: driving the equilibrium with an intramolecular trap [J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, **48**: 3639–3641.