

# CuNiAl 催化乙酰丙酸转移加氢制备 $\gamma$ -戊内酯的研究

张子健<sup>1</sup>, 遇治权<sup>1</sup>, 王 瑶<sup>1,2</sup>, 黄 卉<sup>1</sup>, 刘颖雅<sup>1</sup>, 孙志超<sup>1</sup>, 王安杰<sup>1,2\*</sup>

(1.大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;  
2.辽宁省省级高校石油化工技术与装备重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**通过共沉淀法成功合成 CuNiAl-LDH 前体, 将其直接还原制备一系列 CuNiAl 催化剂, 并考察其在催化乙酰丙酸转移加氢制备  $\gamma$ -戊内酯的反应性能, 研究了活性组分、还原温度、供氢溶剂、反应温度和反应时间对催化性能的影响。结果表明, Cu 组分加入后生成 CuNi 合金, 显著提高了催化活性, 且当  $n(\text{Cu}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Al})$  为 1:14:5、还原温度为 500℃ 时, 催化性能最佳。以异丙醇为供氢溶剂, 在 170℃ 下反应 120 min, 乙酰丙酸的转化率和  $\gamma$ -戊内酯的选择性分别达到 98.2% 和 83.1%。

**关键词:** CuNiAl; 转移加氢; 乙酰丙酸; 异丙醇;  $\gamma$ -戊内酯

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)12-0107-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.022

## Catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to $\gamma$ -valerolactone over CuNiAl catalysts

ZHANG Zi-jian<sup>1</sup>, YU Zhi-quan<sup>1</sup>, WANG Yao<sup>1,2</sup>, HUANG Hui<sup>1</sup>, LIU Ying-ya<sup>1</sup>,  
SUN Zhi-chao<sup>1</sup>, WANG An-jie<sup>1,2\*</sup>

(1.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;  
2.Liaoning Provincial Key Laboratory of Petrochemical Technology and Equipment, Dalian 116024, China)

**Abstract:** A series of CuNiAl catalysts are prepared through direct reduction of CuNiAl-LDH precursors which are obtained by coprecipitation method, and utilized to catalyze the transfer hydrogenation (CTH) of levulinic acid to produce  $\gamma$ -valerolactone. The effects of active components, reduction temperature, hydrogen donor, reaction temperature and reaction time on the catalytic performance of the catalysts are investigated. The results show that the addition of Cu into the catalyst can lead to generate CuNi alloy, which improve the catalytic activity greatly. CuNiAl catalyst that is made with a molar ratio of 1:14:5 between three elements at a reduction temperature of 500℃ exhibits the highest activity in CTH. The selectivity of  $\gamma$ -valerolactone reaches 83.1% and the conversion of levulinic acid reaches 98.2% when the catalyst with the highest activity is used, 2-propanol is used as the hydrogen donor and solvent, and the reaction has performed at 170℃ for 120 min.

**Key words:** CuNiAl; transfer hydrogenation; levulinic acid; 2-propanol;  $\gamma$ -valerolactone

$\gamma$ -戊内酯 ( $\gamma$ -valerolactone, GVL) 是生物质基平台化合物之一, 化学性质稳定且无毒, 可用作食品添加剂、溶剂、液体燃料和燃料添加剂等<sup>[1-2]</sup>。

以乙酰丙酸 (Levulinic acid, LA) 及其酯类为原料, 通过转移加氢制备 GVL, 遵循 Meerwein-Ponndorf-Verley 反应机理, 在催化剂的作用下将供氢体中氢原子转移至 C=O 键进行加氢, 反应所需压力较低、条件温和<sup>[3-4]</sup>。在乙酰丙酸转移加氢反应中, 已开发的催化剂主要有金属催化剂 (包括 Ru 等贵金属催化剂<sup>[5]</sup>、Ni 等过渡金属催化剂<sup>[6]</sup> 和 Zr 基催化剂<sup>[7]</sup> 等) 和金属磷化物催化剂 (包括 Ni<sub>2</sub>P<sup>[8]</sup>、

Co<sub>2</sub>P<sup>[9]</sup> 等)。

水滑石是一种层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxide, LDH), 特殊的结构使其拥有表面酸碱性和金属离子和层间离子可调变性等性质<sup>[10-11]</sup>。以水滑石为前体制备的负载型催化剂与传统负载型催化剂相比具有明显优势。水滑石层板存在晶格能最低效应<sup>[12]</sup>, 使得金属离子均匀分散在层板间<sup>[13]</sup>, 通过还原可形成高分散的负载型催化剂。金属与载体之间存在强相互作用, 可抑制金属颗粒高温团聚和烧结<sup>[14-15]</sup>。根据反应需要, 可调金属离子和层间离子, 提高催化活性。

收稿日期: 2021-01-25; 修回日期: 2021-10-09

基金项目: 国家自然科学基金 (21972014, 21473017, 21603024, U1508205); 科技部国家重点研发计划 (2016YFE0109800); 中央高校基本科研业务费 (DUT19GJ205)

作者简介: 张子健 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物质加氢, 1844800018@qq.com; 王安杰 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为加氢精制和催化剂新材料研究, 通讯联系人, ajwang@dlut.edu.cn。

笔者通过直接还原水滑石制备催化剂,以乙酰丙酸为反应底物考察其催化转移加氢性能。研究了活性组分、还原温度、供氢溶剂、反应温度和反应时间对催化转移加氢性能的影响。

## 1 试剂与仪器

三水合硝酸铜、六水合硝酸镍、九水合硝酸铝、氢氧化钠、碳酸钠、乙酰丙酸、异丙醇、无水乙醇、甲醇、正丙醇、2-丁醇,均为分析纯。

D/Max 2400 型 X 射线衍射仪; Micromeritics Tristar II 3020 物理吸附仪; Chembet-3000 型化学吸附仪; Tecnai G2 F30 透射电子显微镜; Multilab 2000 型 X 射线光电子能谱仪。

## 2 实验方法

### 2.1 催化剂制备

以制备  $n(\text{Cu}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Al})$  为 1 : 14 : 5 的 CuNiAl-LDH 催化剂前体为例,制备过程如下:在室温下将 4 mmol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、56 mmol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 20 mmol  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于 50 mL 去离子水中得到溶液 A;将 140 mmol NaOH 和 100 mmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶于 40 mL 去离子水中得到溶液 B。在 60℃ 水浴条件下,将溶液 A、B 同时缓慢滴入 10 mL 去离子水中,剧烈搅拌,保持溶液 pH 为 9~11。滴加完全后,继续搅拌 2.5 h,过滤,去离子水洗涤至中性。所得沉淀在 90℃ 烘箱中干燥过夜,制得催化剂前体,记为 CuNiAl-LDH。

采用氢气程序升温还原法制备催化剂,过程如下:在  $\text{H}_2$  (100 mL/min) 中,以 2℃/min 的升温速率从室温升至还原温度,保持 3 h。降至室温后,通入  $\text{O}_2/\text{Ar}$  (体积分数为 0.5%) 钝化 2 h,所得催化剂记为 CuNiAl(*T*),其中 *T* 为还原温度。采用上述方法,从不同前体分别制备了 CuAl(*T*) 和 NiAl(*T*),其中 Cu(或 Ni):Al 摩尔比为 3:1。

### 2.2 催化剂性能评价

乙酰丙酸的催化转移加氢反应在 100 mL 不锈钢高压反应釜中进行。将 20 mmol 乙酰丙酸和 38 mL 异丙醇加入反应釜中,加入 0.1 g 催化剂。先检查密封性,然后用  $\text{N}_2$  将釜内气体连续置换 3 次,充入 1 MPa  $\text{N}_2$ ,升温至预定的反应温度,搅拌速率设为 750 r/min。反应结束后,将反应釜用冰水浴迅速冷却至室温,离心分离出固体催化剂。采用 Agilent 公司生产的 6890N 型气相色谱仪分析液体产物,检测器为氢火焰离子检测器,色谱柱为毛细管

HP-INNOWax,固定相为聚乙二醇。

乙酰丙酸转化率的计算式为:

$$\text{乙酰丙酸转化率}(\%) = \frac{[C_{0(\text{LA})} - C_{(\text{LA})}]/C_{0(\text{LA})}}{1} \times 100\%$$

式中:  $C_{0(\text{LA})}$  为乙酰丙酸的初始摩尔浓度, mol/L;  $C_{(\text{LA})}$  为反应后乙酰丙酸的摩尔浓度, mol/L。

各种产物选择性的计算式为:

$$\text{选择性}(\%) = \frac{C_{(i)}}{\sum C_{(i)}} \times 100\%$$

式中:  $C_{(i)}$  为产物 *i* 的摩尔浓度, mol/L; 而  $\sum C_{(i)}$  (mol/L) 则是由乙酰丙酸转化的反应产物摩尔浓度的总和,即样品中除乙酰丙酸外其他物质的总浓度。

GVL 收率的计算式为:

$$\text{GVL 收率}(\%) = \frac{C_{(\text{GVL})}}{C_{0(\text{LA})}} \times 100\%$$

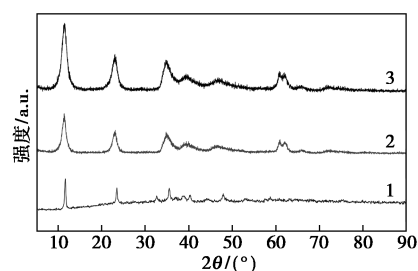
式中:  $C_{(\text{GVL})}$  为产物 GVL 的摩尔浓度, mol/L;  $C_{0(\text{LA})}$  为反应物中乙酰丙酸的初始摩尔浓度, mol/L。

## 3 结果与分析

### 3.1 催化剂的表征与分析

#### 3.1.1 催化剂的 XRD 分析

CuAl-LDH、NiAl-LDH 和 CuNiAl-LDH 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,3 种样品均在  $2\theta$  约为 11.3、22.8、34.7、39.1° 和 46.4° 检测到衍射峰,分别对应于 (003)、(006)、(012)、(015) 和 (018) 晶面,说明制备出具有层状结构的催化剂前体<sup>[16]</sup>。同时,在  $2\theta$  为 32.5° 和 38.7° 检测到归属于 CuO 的衍射峰,这是因为前体制备过程中有  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  生成,经过干燥热分解为 CuO。

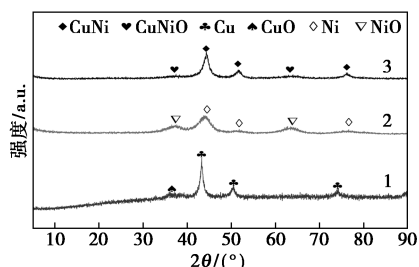


1—CuAl-LDH; 2—CuNiAl-LDH; 3—NiAl-LDH

图 1 CuAl-LDH、CuNiAl-LDH 和 NiAl-LDH 的 XRD 谱图

将 CuAl-LDH、NiAl-LDH 和 CuNiAl-LDH 在 400℃ 还原 3 h,分别生成金属 Cu、Ni 和 CuNi 合金,其 XRD 表征结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, CuAl 催化剂中 Cu 出峰位置为 43.3、50.4、74.1°; NiAl 催化剂中 Ni 出峰位置为 44.3、51.8、76.4°; CuNiAl 催化剂中 CuNi 出峰位置为 44.1、51.5、75.9°。随着 Cu 的加入, CuNi 出峰位置与 Ni 出峰

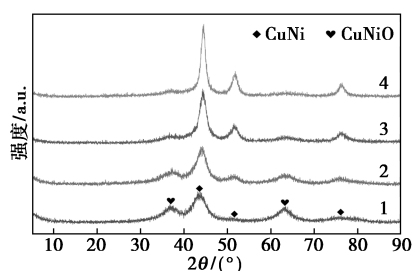
位置相比向  $2\theta$  偏低方向移动,其中 Cu、Ni、CuNi 的 3 组衍射峰对应的晶面均为 (111)、(200)、(220),证明经过还原后 CuNiAl 催化剂生成 CuNi 合金<sup>[17]</sup>。



1—CuAl(400); 2—NiAl(400); 3—CuNiAl(400)

图2 CuAl(400)、CuNiAl(400)和NiAl(400)催化剂的XRD谱图

不同还原温度催化剂的XRD谱图如图3所示。由图3中可以看出,当还原温度从400℃升高至500℃后,CuNiO的衍射峰强度显著降低,同时CuNi的衍射峰明显提高;当还原温度进一步升高至600℃时,主要晶相为CuNi,表明CuNiAl-LDH完全还原。

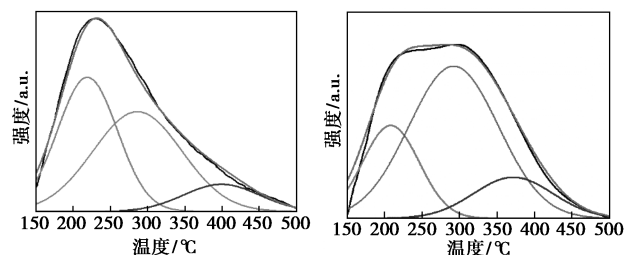


1—300℃; 2—400℃; 3—500℃; 4—600℃

图3 CuNiAl(T)催化剂XRD谱图

### 3.1.2 催化剂物理性质分析

CuNiAl(500)催化剂的 $\text{NH}_3$ -TPD和 $\text{CO}_2$ -TPD曲线如图4所示。经分峰拟合, $\text{NH}_3$ -TPD脱附峰位置分别为217、287℃和399℃。由 $\text{CO}_2$ -TPD曲线可知,其脱附峰位置分别为209、290℃和371℃。可



(a)  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

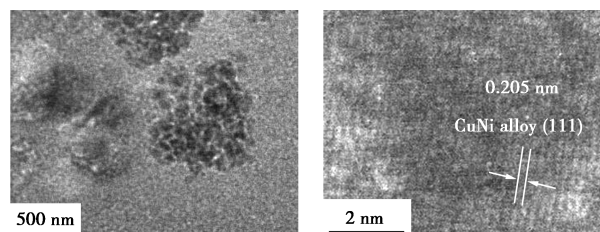
(b)  $\text{CO}_2$ -TPD 曲线

图4 CuNiAl(500)催化剂 $\text{NH}_3$ -TPD曲线和 $\text{CO}_2$ -TPD曲线

见,CuNiAl(500)催化剂同时拥有酸中心和碱中心,可用作催化转移加氢反应中乙酰丙酸 $\text{C}=\text{O}$ 的活化,促进异丙醇中羟基解离,形成活性 $\text{H}^{[19-20]}$ 。

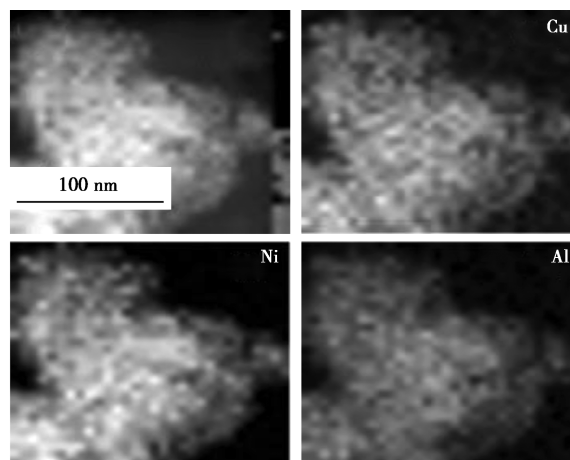
### 3.1.3 催化剂的TEM分析

CuNiAl(500)催化剂的TEM图如图5所示。由图5(a)中可以看出,催化剂颗粒分散均匀,未见团聚现象。由图5(b)中可以观察到晶格间距为0.205 nm的晶格条纹,归属于CuNi合金相的(111)晶面,证实催化剂中含有CuNi合金,与XRD结果一致(如图2所示)。由图5(c)可知,Cu、Ni和Al金属均匀分布在催化剂上。由图5(d)中可以看出,催化剂平均颗粒尺寸为7.8 nm。

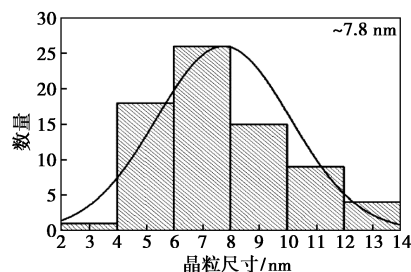


(a) TEM 图

(b) HRTEM 图



(c) EDX 图



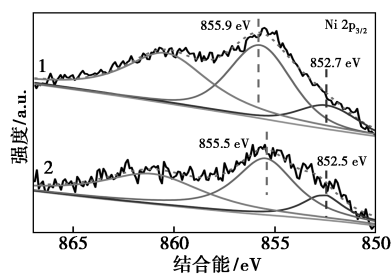
(d) 粒径分布图

图5 CuNiAl(500)催化剂TEM图、HRTEM图、EDX图及粒径分布图

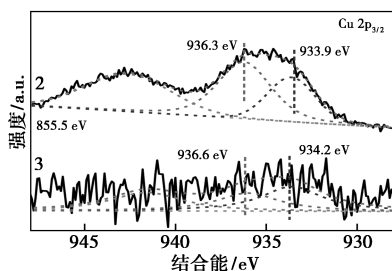
### 3.1.4 催化剂XPS分析

NiAl(500)、CuAl(500)和CuNiAl(500)XPS谱图如图6所示。由图6中可以看出,852.5~852.7 eV的

峰归属于还原后的  $Ni^0$ , 855.5 ~ 855.9 eV 的峰归属于  $Ni^{2+}$ , 并伴有卫星峰。与 NiAl(500) 对比, CuNiAl(500) 中由于 Cu 组分的加入,  $Ni^0$  的电子结合能由 852.7 eV 降至 852.5 eV。与 CuAl(500) 对比, CuNiAl(500) 中  $Cu^0/Cu^+$  的电子结合能由 933.9 eV 升至 934.2 eV, 其中结合能的增加归因于电子从 Cu 转移至 Ni, 证明 Cu 与 Ni 之间存在相互作用, 生成 CuNi 合金, 与 XRD 表征结果一致<sup>[21-22]</sup>。



(a) Ni XPS



(b) Cu XPS

1—NiAl(500); 2—CuAl(500); 3—CuNiAl(500)

图 6 NiAl(500)、CuAl(500) 和 CuNiAl(500) 催化剂 XPS 谱图

### 3.2 金属组分对催化乙酰丙酸转移加氢反应的影响

CuNiAl 催化 LA 转移加氢制备 GVL 的反应路径如图 7 所示<sup>[4]</sup>。

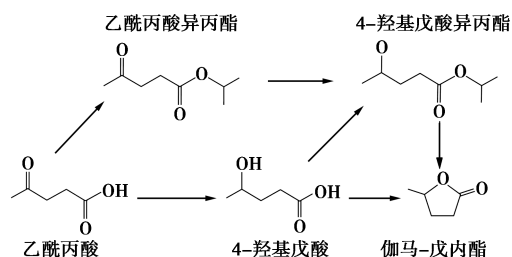


图 7 乙酰丙酸催化转移加氢反应路径图

金属组分对催化性能的影响如表 1 所示。由表 1 中可以看出, CuAl(400) 为催化剂时, LA 的转化率为 45.3%, GVL 选择性仅为 2.0%; 以 NiAl(400) 为催化剂时, LA 转化率和 GVL 选择性明显提高, 说明

Ni 的反应活性较高; 在此基础上引入一定量的 Cu, 催化活性进一步提高, 以 CuNiAl(400) 为催化剂, LA 转化率和 GVL 选择性分别为 87.0% 和 75.2%。结合 XRD 和 XPS 表征结果可知, CuNiAl 催化剂的高催化活性可归结于 CuNi 合金的形成。

表 1 金属组分对催化性能的影响

催化剂	LA 转化率/%	GVL 选择性/%
CuAl(400)	45.3	2.0
NiAl(400)	62.9	45.7
CuNiAl(400)	87.0	75.2

注: 反应条件: 乙酰丙酸物质的量为 20 mmol, 异丙醇用量为 38 mL, 催化剂质量为 0.1 g, 转速为 750 r/min, 反应温度为 180℃, 反应时间为 1 h,  $N_2$  的压力为 1 MPa。

$n(Cu) : n(Ni) : n(Al)$  对催化性能的影响如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 随着催化剂中 Cu 摩尔分数的增加, 催化活性先升高后降低, 在  $n(Cu) : n(Ni) : n(Al)$  为 1:14:5 的催化剂上反应 1 h 后, LA 的转化率可达 89.2%, 高于  $n(Cu) : n(Ni) : n(Al)$  为 1:29:10 和 1:5:2 的催化剂 (83.2% 和 81.4%), 说明 CuNiAl 催化剂中 Cu 摩尔分数过低或过高皆导致 CuNi 合金加氢活性下降。

表 2 金属摩尔比对催化性能的影响

$n(Cu) : n(Ni) : n(Al)$	LA 转化率/%	GVL 选择性/%
1:29:10	83.2	72.8
1:14:5	89.2	79.1
1:5:2	81.4	71.7

注: 反应条件: 乙酰丙酸物质的量为 20 mmol, 异丙醇用量为 38 mL, 催化剂质量为 0.1 g, 转速为 750 r/min, 反应温度为 180℃, 反应时间为 1 h,  $N_2$  的压力为 1 MPa。

### 3.3 还原温度对催化剂性能的影响

还原温度对催化性能的影响如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 随着还原温度的升高, LA 的转化率和 GVL 的选择性均呈现先升高再降低的趋势。当还原温度为 500℃ 时, 催化剂的活性最高, LA 的转化率为 89.2%, GVL 选择性为 79.1%。结合 XRD 结果可知, 当还原温度为 300、400℃ 时, 催化剂还原不完全, 催化活性较低; 当还原温度升至 500℃, CuNi 的衍射峰明显提高, 且催化剂具有较高比表面积和较小晶粒尺寸, 催化性能达到最佳; 而当还原温度进一步提高至 600℃ 时, 使得 CuNi 合金粒径尺寸变大, 降低了反应活性。

表3 还原温度对催化性能的影响

还原温度/°C	LA 转化率/%	GVL 选择性/%
300	77.6	66.9
400	87.0	75.2
500	89.2	79.1
600	69.0	62.7

注:反应条件:乙酰丙酸物质的量为 20 mmol,异丙醇用量为 38 mL,催化剂质量为 0.1 g,转速为 750 r/min,反应温度为 180°C,反应时间为 1 h, $N_2$  的压力为 1 MPa。

### 3.4 供氢溶剂对催化乙酰丙酸转移加氢反应的影响

在催化乙酰丙酸转移加氢过程中,供氢溶剂对反应有较大的影响。选取甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和 2-丁醇为供氢溶剂,研究其对反应的影响,结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,GVL 收率由高到低为:异丙醇>正丙醇>2-丁醇>乙醇>甲醇。用甲醇、乙醇为供氢溶剂时,GVL 收率较低,其供氢能力弱;以正丙醇为溶剂时,GVL 收率略有提高;而以异丙醇为溶剂时,GVL 收率提高至 70.1%。仲醇相比伯醇活性较低,这是因为伯醇在反应过程中生成烷氧基,并且其氧化产物(醛类化合物)造成催化剂失活<sup>[23-24]</sup>。而仲醇易于进行 $\beta$ -H 的消除反应,生成酮类化合物,产生的 H 可以转移到 C=O 进行加氢<sup>[25]</sup>。 $\Delta_f H^0$  是醇类化合物与其相应羰基化合物的标准摩尔生成焓的差值,醇类化合物的 $\Delta_f H^0$  越低,其供氢能力越强<sup>[26]</sup>。伯醇具有较高 $\Delta_f H^0$ ,导致其供氢能力较弱,在乙酰丙酸转移加氢反应中活性较低。当以 2-丁醇为溶剂时,GVL 收率下降至 16.9%,这是因为碳链较长时空间位阻变大,导致活性下降。由此可见,仲醇是转移加氢反应的良好供氢溶剂,而异丙醇是在催化乙酰丙酸转移加氢反应中效果最佳的供氢溶剂。

表4 供氢溶剂对催化性能的影响

供氢溶剂	$\Delta_f H^0 / (kJ \cdot mol^{-1})$	LA 转化率/%	GVL 收率/%
甲醇	130.1	64.5	0.4
乙醇	85.4	61.7	4.6
正丙醇	87.3	63.6	33.4
异丙醇	70.0	89.2	70.1
2-丁醇	69.3	47.9	16.9

注:反应条件:乙酰丙酸物质的量为 20 mmol,异丙醇用量为 38 mL,催化剂质量为 0.1 g,转速为 750 r/min,反应温度为 180°C,反应时间为 1 h, $N_2$  的压力为 1 MPa。

### 3.5 反应温度对催化乙酰丙酸转移加氢反应的影响

在不同温度下进行乙酰丙酸转移加氢反应时的反应结果如表 5 所示。由表 5 中可以看出,当反应温度为 160°C 时,反应速率较慢,LA 转化率仅为 28.6%;随着反应温度升高,反应速率逐渐加快,LA 转化率和 GVL 选择性逐渐提高,当温度升至 190°C 时,LA 完全转化,GVL 选择性达到 86.0%。较高反应温度有利于提高异丙醇的供氢能力,从而促进 GVL 的生成<sup>[27]</sup>。

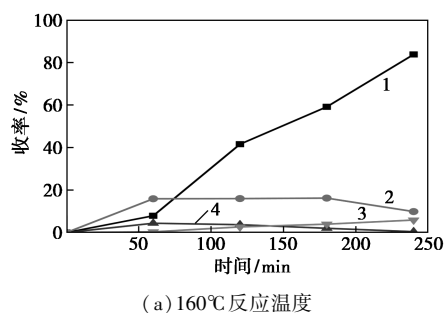
表5 反应温度对催化性能的影响

反应温度/°C	LA 转化率/%	GVL 选择性/%
160	28.6	27.7
170	46.8	45.9
180	89.2	79.1
190	100.0	86.0

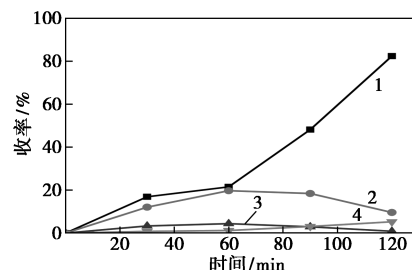
注:反应条件:乙酰丙酸物质的量为 20 mmol,异丙醇用量为 38 mL,催化剂质量为 0.1 g,转速为 750 r/min,反应温度为 180°C,反应时间为 1 h, $N_2$  的压力为 1 MPa。

### 3.6 反应时间对催化乙酰丙酸转移加氢反应的影响

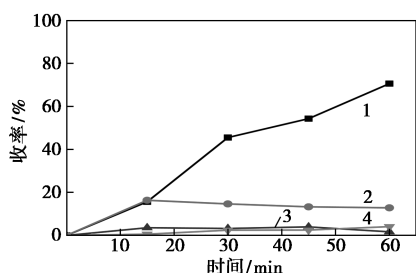
不同温度下 4 种产物收率随时间的变化关系如图 8 所示。由图 8 中可以看出,随着反应时间增加,GVL 收率逐渐增加,IPL 和 4-HPA 收率先增加后减少,说明 IPL 和 4-HPA 为反应的主要中间体,GVL 为反应的终产物。随着反应温度的上升,IPL 和 4-HPA 收率达到峰值的时间逐渐缩短,表明其生成速率加快。



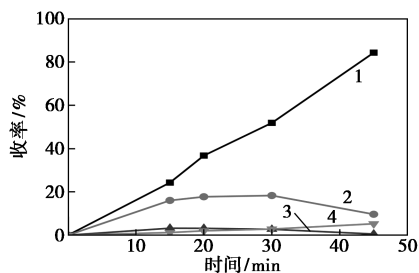
(a) 160°C 反应温度



(b) 170°C 反应温度



(c) 180°C 反应温度



(d) 190°C 反应温度

1—CVL; 2—IPL; 3—HPA; 4—4H-IPL

图 8 反应时间对催化性能的影响

反应条件: 乙酰丙酸物质的量为 20 mmol, 异丙醇用量为 38 mL, 催化剂质量为 0.1 g, 转速为 750 r/min, 反应温度为 180°C, 反应时间为 1 h,  $N_2$  的压力为 1 MPa。

## 4 结论

采用共沉淀法制备了具有层状结构的 CuNiAl-LDH 前体, 氢气还原制得 CuNiAl 催化剂, 表征结果表明, 催化剂生成了 CuNi 合金加氢活性相, 并具有酸性和碱性中心。将其用于催化乙酰丙酸转移加氢制备  $\gamma$ -戊内酯的反应表现出较高的催化性能。最佳  $n(\text{Cu}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Al})$  为 1:14:5, 仲醇作为供氢溶剂时反应活性优于伯醇, 其中异丙醇活性最佳, 在 170°C、1 MPa  $N_2$  下反应 120 min, 乙酰丙酸转化率和  $\gamma$ -戊内酯选择性分别为 98.2% 和 83.1%。

## 参考文献

[1] Alonso D M, Wettstein S G, Dumesic J A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(3): 584-595.

[2] Yan K, Yang Y, Chai J, *et al.* Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 292-304.

[3] Gilkey M J, Xu B. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(3): 1420-1436.

[4] Yu Z Q, Meng F X, Wang Y, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over  $Ni_3P$ - $CePO_4$  catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(16):

7416-7425.

- [5] Mandi U, Salam N, Kundu S K, *et al.* Ruthenium nanoparticles supported over mesoporous  $TiO_2$  as an efficient bifunctional nanocatalyst for esterification of biomass-derived levulinic acid and transfer-hydrogenation reactions [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(77): 73440-73449.
- [6] Hengne A M, Kadu B S, Biradar N S, *et al.* Transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over supported Ni catalysts [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(64): 59753-59761.
- [7] Cabanillas M, Franco A, Lázaro N, *et al.* Continuous flow transfer hydrogenation of biomass derived methyl levulinate over Zr containing zeolites: Insights into the role of the catalyst acidity [J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 477: 110522.
- [8] Jimenez-Gomez C P, Cecilia J A, Moreno-Tost R, *et al.* Nickel phosphide/silica catalysts for the gas-phase hydrogenation of furfural to high-added-value chemicals [J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(14): 2881-2889.
- [9] Feng H, Li X, Qian H, *et al.* Efficient and sustainable hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone in aqueous solution over acid-resistant  $CePO_4/Co_2P$  catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(7): 1743-1756.
- [10] Feng Y, Li D, Li C, *et al.* Synthesis of Cu-containing layered double hydroxides with a narrow crystallite-size distribution [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2003, 51(5): 566-569.
- [11] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications [J]. *Catalysis Today*, 1991, 11(2): 173-301.
- [12] Chaves L H G, Curry J E, Stone D A. nickel incorporation in Fe (II, III) hydroxysulfate green rust: effect on crystal lattice spacing and oxidation products [J]. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2009, 33(5): 1115-1123.
- [13] Sideris P J, Nielsen U G, Gan Z, *et al.* Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy [J]. *Science*, 2008, 321(5885): 113-117.
- [14] Li C, Wei M, Evans D G, *et al.* Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents [J]. *Small*, 2014, 10(22): 4469-4486.
- [15] Du X, Zhang D, Gao R, *et al.* Design of modular catalysts derived from NiMgAl-LDH@m-SiO<sub>2</sub> with dual confinement effects for dry reforming of methane [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(60): 6770.
- [16] Wu J, Gao G, Li J, *et al.* Efficient and versatile CuNi alloy nanocatalysts for the highly selective hydrogenation of furfural [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 227-236.
- [17] Zhang J, Chen J. Selective transfer hydrogenation of biomass-based furfural and 5-hydroxymethylfurfural over hydrotalcite-derived copper catalysts using methanol as a hydrogen donor [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 5982-5993.

(下转第 119 页)

- formic acid pretreated bamboo sawdust for bio-oil production [J]. *Environmental Research*, 2020, 182: 108988.
- [9] Sweygens N, Harrer J, Dewil R, *et al.* A microwave-assisted process for the in-situ production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from lignocellulosic polysaccharides in a biphasic reaction system [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 1014–1024.
- [10] Xu Z P, Li W Z, Du Z J, *et al.* Conversion of corn stalk into furfural using a novel heterogeneous strong acid catalyst in  $\gamma$ -valerolactone [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 764–771.
- [11] Tsilomeleki G, Orella M J, Lin Z X, *et al.* Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18 (7): 1983–1993.
- [12] Ordonsky D V V, Schaaf D J V, Schouten P D J C, *et al.* Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid acid catalysts in a biphasic system [J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5 (9): 1812–1819.
- [13] 刘超, 魏琳珊, 尹小燕, 等.  $\gamma$ -戊内酯/水复合溶剂体系中金属硫酸盐催化半纤维素定向转化制备糠醛 [J]. *林产化学与工业*, 2020, 40 (1): 17–24.
- [14] 赵玮, 周瑾琨, 刘婷婷, 等. 响应面法优化高温液态水催化木糖制备糠醛的工艺 [J]. *食品科学*, 2016, 37 (24): 40–46.
- [15] Cai Q, Fan Z S, Chen J B, *et al.* Dissolving process of bamboo powder analyzed by FT-IR spectroscopy [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1171: 639–643.
- [16] Xu Y H, Li X Y, Li M F, *et al.* Acetone fractionation of heterogeneous tetrahydrofurfuryl alcohol lignin to improve its homogeneity and functionality [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 10: 632–642.
- [17] Hu L F, Peng H, Xia Q, *et al.* Effect of ionic liquid pretreatment on the physicochemical properties of hemicellulose from bamboo [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1210: 128067.
- [18] Xu J K, Sun Y C, Sun R C. Ionic liquid pretreatment of woody biomass to facilitate biorefinery; Structural elucidation of alkali-soluble hemicelluloses [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2 (4): 1035–1042.
- [19] Gupta S, Madan R N, Bansal M C. Chemical composition of *Pinus caribaea* hemicellulose [J]. *Tappi Journal*, 1987, 70 (8): 113–114.
- [20] Wada M, Hori R, Kim U J, *et al.* X-ray diffraction study on the thermal expansion behavior of cellulose I $\beta$  and its high-temperature phase [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95 (8): 1330–1334.
- [21] Zheng A Q, Zhao Z L, Chang S, *et al.* Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 15–22.
- [22] Xiao L P, Sun Z J, Shi Z J, *et al.* Impact of hot compressed water pretreatment on the structural changes of woody biomass for bioethanol production [J]. *BioResources*, 2011, 6 (2): 1576–1598.
- [23] Wang S R, Ru B, Dai G X, *et al.* Pyrolysis mechanism study of minimally damaged hemicellulose polymers isolated from agricultural waste straw samples [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 190: 211–218.
- [24] Dong Q, Zhang S P, Zhang L, *et al.* Effects of four types of dilute acid washing on *moso* bamboo pyrolysis using Py-GC/MS [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185: 62–69.
- [25] Wang H, Srinivasan R, Yu F, *et al.* Effect of acid, alkali, and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25 (8): 3758–3764. ■
- .....
- (上接第 112 页)
- [18] Maderuelo-Solera R, López-Asensio R, Cecilia J A, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over calcined MgFe hydrotalcites [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 183: 105351.
- [19] Dutta S, Yu I K M, Tsang D C W, *et al.* Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts; A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 992–1006.
- [20] Liu M, Li S, Fan G, *et al.* Hierarchical flower-like bimetallic NiCu catalysts for catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate into  $\gamma$ -valerolactone [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58 (24): 10317–10327.
- [21] Gonzalez-Elipse A R, Munuera G, Espinos J P. XPS Intensities and binding energy shifts as metal dispersion parameters in Ni/SiO $_2$  catalysts [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1990, 16: 375–379.
- [22] Jiang Z, Zhang W, Jin L, *et al.* Direct XPS evidence for charge transfer from a reduced rutile TiO $_2$  (110) surface to Au clusters [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111 (33): 12434–12439.
- [23] Yang Z, Huang Y B, Guo Q X, *et al.* RANEY (R) Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to gamma-valerolactone at room temperature [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49 (46): 5328–5330.
- [24] Cai B, Zhou X, Miao Y, *et al.* Enhanced catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone over a robust Cu-Ni bimetallic catalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 5 (2): 1322–1331.
- [25] Wang X, Rinaldi R. Exploiting H-transfer reactions with RANEY $^{\text{®}}$  Ni for upgrade of phenolic and aromatic biorefinery feeds under unusual, low-severity conditions [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5 (8): 8244–8826.
- [26] Van der Waal J C, Kunkeler P J, Tan K, *et al.* Zeolite titanium beta-A selective catalyst for the gas-phase Meerwein-Ponndorf-Verley, and Oppenauer reactions [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 173 (1): 74–83.
- [27] Shafaghat H, Lee I, Jae J, *et al.* Pd/C catalyzed transfer hydrogenation of pyrolysis oil using 2-propanol as hydrogen source [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 377: 119986. ■