综述与专论

DOI：10.11949/0438-1157.

纤维素和半纤维素催化转化制备高碳端二醇

宋凤茹，谭清华，刘雨，聂根阔

（青岛科技大学化工学院，山东 青岛 266000）

摘要： 在化石资源短缺与环境污染的双重压力下，高效转化利用可再生生物质资源已成为全球化工领域实现绿色可持续发展的战略方向。木质纤维素是储量最丰富的生物质，其包含的纤维素和半纤维素组分催化转化生成的平台化合物（如糠醛和5-羟甲基糠醛），是合成高附加值化学品的关键前体。高碳端二醇（特指1，5-戊二醇与1，6-己二醇）凭借其分子两端伯羟基赋予的高反应活性和线性结构，成为合成高性能聚酯、聚氨酯等材料的核心单体，其生物基路线的开发具有重要科学价值与产业前景。围绕以纤维素和半纤维素及其衍生平台化合物为原料，催化转化制备1，5-戊二醇与1，6-己二醇的研究进展，系统综述了该领域典型的催化体系设计（包括贵金属及非贵金属催化剂）与内在机理认识的最新成果。最后，对当前面临的挑战进行总结，并对未来催化剂的理性设计进行展望，以期为推动生物基端二醇的高效制备提供参考。

关键词： 纤维素；半纤维素；高碳端二醇；1，5-戊二醇；1，6-己二醇；催化剂

中图分类号： O643.31；O643.32；O643.36　　**文献标志码：** AA

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-35

Catalytic conversion of cellulose and hemicellulose into higher carbon-number terminal diols

SONG Fengru, TAN Qinghua, LIU Yu, NIE Genkuo

(*College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao* 266000, *Shandong, China*)

Abstract: Under the dual pressures of fossil resource depletion and environmental pollution, the efficient conversion and utilization of renewable biomass resources have become a strategic direction for achieving green and sustainable development in the global chemical industry. As the most abundant biomass, lignocellulose′s cellulose and hemicellulose yield chemicals like furfural (FAL) and 5-hydroxymethylfurfural (HMF), which serve as key precursors for synthesizing high-value-added chemicals. Higher terminal diols, specifically 1,5-pentanediol (1,5-PeD) and 1, 6-hexanediol (1, 6-HDO), have emerged as core monomers for synthesizing high-performance polyesters and polyurethanes due to the high reactivity and linear structure provided by the primary hydroxyl groups at both molecular ends. Consequently, developing bio-based routes for these diols holds significant scientific value and industrial potential. This review summarizes the research progress in the catalytic production of 1,5-PeD and 1, 6-HDO from lignocellulose and its derived platform compounds. It systematically summarizes the latest achievements in catalytic system design (including noble and non-noble metal catalysts) and the fundamental

收稿日期： 2026-03-26　　**修回日期：** 2026-09-30

通信作者： 聂根阔（1988—），女，副教授，niegenkuo@qust.edu.cn

第一作者： 宋凤茹（2001—），女，硕士研究生，1641933279@qq.com

基金项目： 煤转化国家重点实验室自主研究课题（J25-26-508）；中国石油大学（华东）重质油国家重点实验室基金（WX20250156）；山东省自然科学基金（ZR2023MB042）

引用本文： 宋凤茹, 谭清华, 刘雨, 聂根阔. 纤维素和半纤维素催化转化制备高碳端二醇[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-35

Citation: SONG Fengru, TAN Qinghua, LIU Yu, NIE Genkuo. Catalytic conversion of cellulose and hemicellulose into higher carbon-number terminal diols[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-35

understanding of reaction mechanisms. Finally, current challenges are summarized, and future directions for the rational design of catalysts are proposed, aiming to provide a theoretical reference for promoting the efficient production of bio-based terminal diols.

Keywords: cellulose; hemicellulose; higher carbon-number terminal diols; 1, 5-pentanediol; 1, 6-hexanediol; catalyst

引 言

目前，化石资源日趋枯竭，由其引发的气候变暖及环境污染等问题日益凸显，使得开发可再生资源迫在眉睫[1]。生物质作为一种丰富、碳中性且环境友好的可再生资源，被视为化石资源的最佳替代品[2]。木质纤维素作为地球上储量最丰富的生物质资源[3]，可通过催化转化制备多种高附加值平台化学品和燃料，其衍生的含氧有机化合物展现出巨大的应用潜力[4]。木质纤维素中的半纤维素和纤维素组分经酸催化水解[5]可得到五碳糖和六碳糖，这些糖类经催化转化可生成如图1所示的糠醛（FAL）、5-羟甲基糠醛（HMF）等关键平台化合物[2, 6]。美国能源部（DOE）基于市场前景及技术成熟度等指标进行评估，将FAL列为最具开发潜力的30种生物质衍生平台化学品之一[7]，而HMF也被认定为“十大生物基关键中间体”之一，这两种平台化合物不仅自身具有重要的应用价值，更是通过催化转化制备高碳端二醇如1,5-戊二醇（1,5-PeD）与1,6-己二醇（1,6-HDO）的关键原料。

高碳端二醇因其分子末端的双伯羟基具有极高的反应活性，是合成高性能聚合物不可或缺的核心单体[8]。其中，1,5-PeD是合成特种聚酯、聚氨酯[9]（如弹性体、胶粘剂）及环保型增塑剂、溶剂的重要原料[10]；1,6-HDO则凭借其优异的力学性能和耐候性，被广泛应用于高性能工程塑料、医药中间体及高端光固化涂料等领域[11-14]。由于这些高碳长链端二醇能赋予下游材料更优异的力学性能[15]和化学稳定性[16]，其市场需求逐年攀升。因此，以FAL和HMF为起点，通过多相催化转化选择性制备高碳端二醇，已成为生物炼制领域的研究前沿与产业升级的关注焦点。

目前，国内外围绕FAL、HMF及其衍生物制备二醇已经开发了多条反应路径，并构建了涵盖贵金属、非贵金属的多元化催化体系，但对高碳端二醇的研究还是较少，尤其是针对1,6-HDO合成路径的研究。为了高效合成高碳端二醇，需要系统性剖析

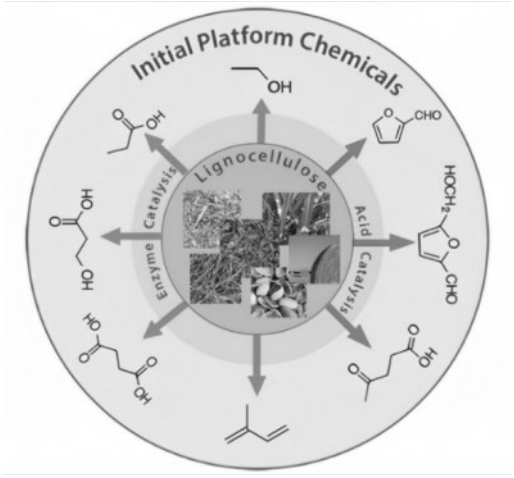


图1 木质纤维素转化为初始平台化合物

Fig.1 Conversion of lignocellulose into primary platform chemicals

催化剂界面结构、溶剂效应对催化转化过程的调控机制，并关联比较不同上下游原料对高碳端二醇合成路径及效率的影响。为此，本综述重点梳理半纤维素、FAL及其衍生物定向制备1,5-PeD的催化转化路径，同步系统归纳纤维素、HMF及其衍生物制备1,6-HDO的最新研究进展，总结各类催化体系的构建特点与转化规律，剖析当前生物质基高碳端二醇催化转化领域的合成瓶颈，并结合行业研究趋势预判该领域未来的重点研究方向与技术发展路径。

1 由半纤维素及其衍生物制备1,5-PeD

木质纤维素作为自然界最丰富的生物质资源，主要由40%-50%的纤维素、25%-35%的半纤维素和15%-20%的木质素三种成分组成[17]。1,5-PeD的制备主要以半纤维素及其下游衍生物作为原料，目前研究主要集中于半纤维素、FAL及其衍生物即糠醇（FFA）和四氢糠醇（THFA）的催化转化。具体来说，半纤维素经酸催化水解可得到FAL[18]，再将FAL加氢可得到FFA/THFA[3]，最后进一步氢解即可获得1,5-PeD。

1.1 由半纤维素制备1,5-PeD

半纤维素约占木质纤维素的25%-35%,相比于FAL、FFA和THFA,以半纤维素为原料直接制备1,5-PeD具有原料来源直接、再生性强的优势,但也面临反应历程长、工艺集成难度大、多步反应催化位点难以协同调控等关键技术挑战。

Kim等[19]设计了一条从半纤维素出发制备1,5-PeD的集成工艺(图2):该工艺首先在γ-戊内酯(GVL)/H_2O复合溶剂体系中通过稀硫酸(0.1 mol/L)催化实现半纤维素的选择性溶解,获得以木糖为主的C_5糖(收率约80%);固液分离后在同条件下使木糖脱水得到收率为89.1%的FAL。随后构建了气-液相连续转化序列:首先FAL在Ni/SiO_2催化下,在160℃、常压H_2条件下气相加氢生成THFA,收率为94.3%;随后THFA在$\gamma-Al_2O_3$催化下,在375℃下气相脱水生成二氢吡喃(DHP),收率为86.8%;DHP再经水合转化为收率90.2%的2-羟基四氢吡喃(2-HY-THP);最终在Ru/C催化下液相加氢(120℃,3.36 MPa H_2)制得1,5-PeD,收率高达97.5%。该研究在实现多步反应协同推进的同时,通过热集成与溶剂循环构建了较为完整的生物炼制工艺,尽管工艺集成度较高、反应步骤复杂,但其可直接将半纤维素升级为高附加值的1,5-PeD,为半纤维素的高值化利用提供了一种工艺集成思路。

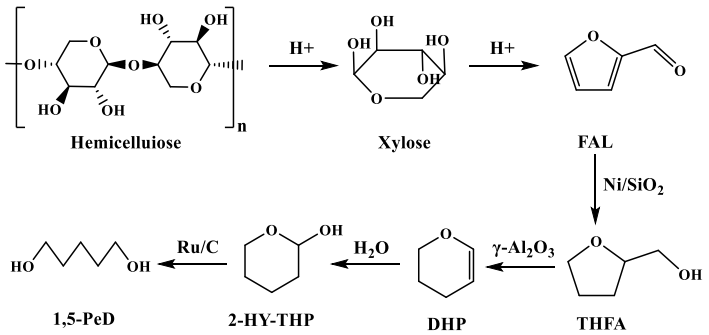


图2 半纤维素催化转化制备1,5-PeD的反应路径

Fig.2 Reaction pathways for the catalytic conversion of hemicellulose to 1,5-PeD

在此之前,Byun和Han[20]也曾提出类似的协同生产体系,即以半纤维素为原料,协同制备生物燃料与戊二醇。该工艺与Kim等人[19]提出的路径类似,即在稀酸预处理后,依次经过木糖脱水、FAL气相加氢及FFA加氢生成THFA,最终经$Rh-MoO_x/SiO_2$催化,在120℃、6 MPa H_2条件下氢解制得1,5-PeD。不同的是,该工艺中省略了THFA的脱水水合步骤,但FAL需多步加氢得到THFA,选择性较低(73.7%)。同时,1,5-PeD的选择性不高(62%),并伴有戊烷(20%)和1-戊醇(16%)等副产物。相比之下,Kim等[19]后续提出的集成工艺在路径优化和原子经济性方面得到了显著提升,将1,5-PeD的收率提高至97.5%的同时,体现了更大的工艺集成优势与目标产物的定向转化能力。

从工艺集成角度看,半纤维素直接制备1,5-PeD的优势在于原料来源直接且可与纤维素、木质素的分级利用相耦合,但其工业可行性高度依赖于多步反应、分离和能量网络之间的协同配合。Kim等[19]提出的集成策略证明了全组分利用提升过程经济性的可行性。然而,该路线涉及半纤维素分馏、C_5糖脱水制FAL、FAL加氢、THFA脱水、水合及最终加氢等多个步骤,同时需要GVL、H_2O等溶剂的高效回收和循环,分离单元与能量管理对过程经济性影响显著。Byun和Han[20]也指出,将半纤维素转化为戊二醇并与燃料制备过程相结合,可提高生物炼制体系的经济性;但该策略会引入额外的加氢、氢解和产物精制步骤,使H_2消耗、贵金属催化剂成本、外部热量需求及溶剂分离负担增加。因此,半纤维素制备1,5-PeD的工业化并非单纯取决于目标产物收率,而是取决于催化剂寿命、溶剂循环效率、产物分离能耗和全流程热集成水平的综合优化。

1.2 由FAL制备1,5-PeD

由FAL一锅法制备1,5-PeD的反应路径通常涉及醛基加氢、呋喃环双键加氢及关键中间体的环C-O键选择性氢解。综合现有研究成果,并依据关键中间体(FFA、THFA)分类,普遍认为其反应历程遵循如图3所示的两条竞争路径:其一,FAL的醛基首先加氢生成FFA,随后直接发生C_2-O键的断裂及进一步加氢,最终生成1,5-PeD;其二,FAL的呋喃环C=C键与醛基同步或分步加氢生成THFA,随后

THFA经四氢呋喃环C_2–O键氢解转化为1,5–PeD。因此,下文将以关键中间体为切入点进行深入解析,同时在表1中汇总了近年来FAL催化转化制备1,5–PeD的代表性研究成果,旨在系统对比不同体系的催化性能。

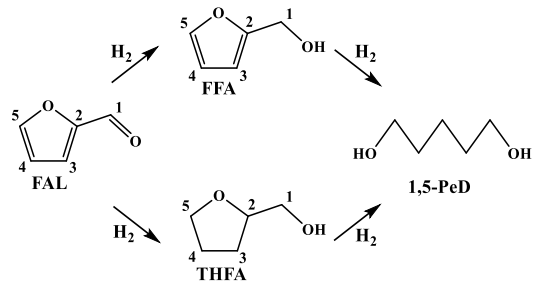


图3　FAL制备1,5–PeD的主要路径

Fig.3　Main pathways for the production of 1,5–PeD from FAL

1.2.1　经由FFA路径制备1,5–PeD　对于以FFA为关键中间体的转化路径,其核心挑战在于催化活性位点的精准调控:既要实现FAL醛基的选择性加氢以生成FFA,又要精准促进FFA呋喃环中特定C_2–O键的氢解开环,同时还要抑制呋喃环的过度加氢(生成THFA)及其他副反应。目前,该路径的研究涵盖了贵金属与非贵金属催化体系。尽管贵金属(如Re、Pt、Ru等)在活化特定化学键方面具有独特优势,但相关研究较为分散;相比之下,非贵金属体系(尤其是金属Co基催化剂)因其优异的C_2–O键断裂能力及与氧空位(O_v)的协同作用,成为近年来的研究热点。

(1)贵金属催化体系

在贵金属催化体系方面,早期研究表明,简单的双金属组分叠加往往难以实现对C_2–O键的精准识别。如Claudio R.等[21]采用等体积浸渍法制备了Ni–Re/C双金属催化剂,在150℃、2 MPa H_2条件下反应2 h,虽实现了FAL的完全转化,但经由FFA生成的1,5–PeD选择性仅为14.0%,该双金属催化剂虽能促进环C–O键断裂并获得戊二醇,但难以实现C_2–O键的精准断裂,对1,5–PeD的选择性有限。

为此,利用强金属–载体相互作用(SMSI)调控活化氢与酸位点的空间分布成为一种有效策略。Yeh等[22]通过原位嵌入金属有机骨架(MIL–53(Al)–NH_2)的方法制备了高分散的Pt@Al_2O_3催化剂,在$NaBH_4$辅助的水相体系中实现了FAL→FFA→1,5–PeD的高效转化。在45℃的温和条件下,FAL完全转化,1,5–PeD收率达75.2%。在该体系中,Al_2O_3中的五配位Al^{3+}和Pt之间的SMSI效应稳定了活化氢物种;同时Al_2O_3表面的Brønsted酸与$NaBH_4$水解生成的偏硼酸钠($NaBO_2$)协同调控了水介导路径,显著抑制了1,2–戊二醇(1,2–PeD)的生成。该体系避免了高温高压的反应条件,但$NaBH_4$的使用增加了一定生产成本,其规模化应用的可行性仍有待考察。此外,该催化剂在至少5次循环中仍保持较高反应活性,表明MOF衍生Al_2O_3对Pt纳米颗粒的限域分散和金属–载体相互作用有助于提高催化剂稳定性。

在此基础上,通过引入过渡金属助剂构筑O_v或酸性界面,进一步强化了对FFA的仲碳原子的吸附与定向活化。这种多功能位点的协同效应在含Co或Sn的体系中表现尤为突出:Barranca等[23]在Mg基层状双金属氢氧化物(LDH)中引入Co^{2+}并负载Pt,构建了衍生混合氧化物催化剂。在150℃、3 MPa H_2条件下反应4 h,FFA作为瞬时中间体在CoO_x物种诱导下发生开环氢解,1,5–PeD最高收率为47.0%。相比之下,Li等[24]采用碳热冲击法(CTs)合成的PtCoCe三元催化剂表现出更优的性能,在170℃、3 MPa H_2条件下反应4 h,1,5–PeD选择性达59.2%。该体系通过引入丰富的O_v作为氢储存与传递位点,促进了活化氢的迁移,与丰富的Co^{2+}一起有效促进了C_2–O键断裂,提高了1,5–PeD的选择性。同时,该催化剂表现出良好的循环稳定性,该催化剂在前5次循环后1,5–PeD选择性有所下降,但经快速碳热冲击处理后活性可基本恢复,并继续循环至第9次仍保持较高转化率和选择性,说明Co^{2+}和O_v等关键活性位点的恢复是其再生性能提升的重要原因。此外,Rodiansono等[25]开发了一种γ–Al_2O_3负载的双金属Ru–SnO_x催化剂(Ru–(*x*)Sn/γ–Al_2O_3),可在水相中实现1,5–PeD的高选择性制备,在180℃、3 MPa H_2、7 h条件下,获得94.0%的1,5–PeD收率,且不生成1,2–PeD。该体系中,SnO_x提供了Brønsted酸位,并与Ru–Sn合金的加氢活性协同,促进了FFA中C_2–O键的选择性断裂;同时可有效抑制环C=C键的深度加氢,避免THFA的生成。该催化剂在循环使用中表现出良好的稳定性,第二次循环时1,5–PeD收率仍可达74.0%,展现出良好的实用潜力。结合ICP结果可知,Ru流失较少而Sn存在一定流失,说明SnO_x相关酸性位点的稳定性是影响Ru–SnO_x/γ–Al_2O_3长周期寿命的重要因素。

综上所述,1,5–PeD的选择性已从早期的14.0%

(Ni-Re/C)[21]提升至94.0%(Ru-(x)Sn/γ-Al_2O_3)[25],催化剂的设计思路从简单的双金属组分叠加,发展为利用合金化、SMSI效应及O_v调控等手段,实现多功能活性位点与酸碱位点的精准匹配。这种深层次的协同效应是实现C_2-O键定向断裂及反应路径精准调控的关键,后续可进一步深入研究相关机理,在保有高选择性的同时,降低贵金属用量,实现更高效、低成本的合成。

(2)非贵金属催化体系

在非贵金属催化体系中,金属Co凭借其优异的C-O键活化能力,成为实现FAL经由FFA路径定向转化制备1,5-PeD的核心活性组分。

早期研究主要体现了金属Co的催化地位及其结构敏感性。Gavilà等[26]采用火焰喷雾热解法制备了Co-Al尖晶石基纳米催化剂,在150℃、3 MPa H_2条件下反应8 h,1,5-PeD的最高收率可达30.0%。该研究较早地证明了Co纳米颗粒是生成1,5-PeD的关键活性位点,并发现高温还原可诱导Co-Al尖晶石结构部分坍塌,形成金属Co纳米颗粒的同时调整载体表面酸位点比例,从而显著促进中间体FFA的选择性氢解。但催化剂在反应中易发生金属烧结和碳沉积,可回收性较差,二次使用后几乎不能继续生成1,5-PeD,即使经过洗涤、焙烧和再还原处理,氢解活性仍难以恢复。

针对金属位点稳定性不足及选择性受限的问题,利用CeO_2构建丰富的O_v活性界面成为后续研究的重要突破口。Wang等[27]构建了Cu修饰的Co/CeO_2催化剂,在150℃、3 MPa H_2条件下反应4 h,1,5-PeD最高收率达53.4%。该体系中Cu的引入可有效调节Co在CeO_2表面的分散状态和电子结构,削弱二者之间的相互作用,并显著提高CoO_x与CeO_2的可还原性,从而在催化剂表面诱导形成了大量O_v和活性CoO_x物种,促进了FAL的选择性氢解开环。此外,该催化剂经6次循环后选择性仅轻微下降,补足循环过程中损失的催化剂后其性能可恢复。Zhao等[28]报道的Co/CeO_2催化剂则通过形貌调控,获得了独特的纳米球形貌,极大地暴露了具有丰富的O_v的CeO_2(111)界面,在160℃、3 MPa H_2条件下反应2 h,获得了50.3%收率的1,5-PeD。该体系中Co位点负责H_2的活化与羰基加氢,富O_v的CeO_2(111)界面则有利于底物的选择性吸附并定向断裂C_2-O键,有效抑制了过度氢化。循环实验表明,催化剂在6次使用后仍能保持较好的催化活性,且未观察到明显的Co物种团聚;但Co^0、Co^{2+}、Ce^{3+}和O_v含量下降,说明表面金属价态变化和O_v减少可能是其选择性降低的主要原因。这两项研究均证明O_v的调控是Co基催化体系提升1,5-PeD选择性的有效途径。图4(a)[27]和(b)[28]直观对比了两种不同调控策略下的催化机理:其中,图4(a)展示了通过Cu组分修饰实现对Co电子结构及Co-CeO_2相互作用的调节,利用辅助组分诱导产生丰富的界面O_v以驱动开环过程;而图4(b)则揭示了利用形貌调控(纳米球)定向暴露活性CeO_2(111)界面的物理手段,通过强化界面O_v对底物的吸附模式,实现了对C_2-O键的定向断裂。综合来看,尽管两者的调控手段有所不同,但其核心逻辑均指向了利用界面O_v协同金属位点,通过优化底物吸附构型来促进1,5-PeD的生成。这种基于界面缺陷工程的调控思路,为后续开发高效、稳定的非贵金属催化体系提供了重要的机理支撑。

在明确了界面效应的重要性后,研究者开始通过精细的形貌控制或多金属掺杂,进一步优化金属位点的电子态与分步加氢能力。Wang等[29]则设计了一种CeO_2负载的CoO@Co核壳催化剂,在150℃、3 MPa H_2、4 h条件下,通过调控Co负载量、Fe掺杂量及还原温度进行优化,使1,5-PeD收率达到50.2%。该核壳结构中Co^{2+}位点负责环C_2-O键的选择性断裂,Co^0位点负责双键加氢,并通过痕量Fe的引入精细调控Co^{2+}/Co^0比例,增强底物吸附的同时抑制THFA的生成。该体系着重体现了痕量Fe的调控作用,通过催化剂结构和组成的调节,提升1,5-PeD的选择性。

此外,除了痕量金属Fe的调控,单一稀土金属的引入也被证实是优化界面吸附环境的有效手段。如Liang等[30]报告了一系列稀土金属(Y、Pr、La、Ce)改性的Co基催化剂,并发现经Y改性后催化活性最高:在150℃、4 MPa H_2、5 h条件下,1,5-PeD收率可达53.7%。与前面类似,该催化剂中Co与Y的协同作用可促进CoO_x和O_v形成,进而断裂C_2-O键;同时CoO_x/Y_2O_3氧化物界面也有利于FAL的吸附,从而高选择性制备1,5-PeD。该催化剂循环5次后金属流失并不明显,活性下降主要与反应过程中CoO_x浓度降低及O_v相关界面位点衰减有关。综合来看,稀土金属改性也是一种高选择性制备1,5-PeD的有效方法。

与此同时,通过构建LDH结构来实现活性位的高度分散,也可有效实现FAL的一锅法转化。例如

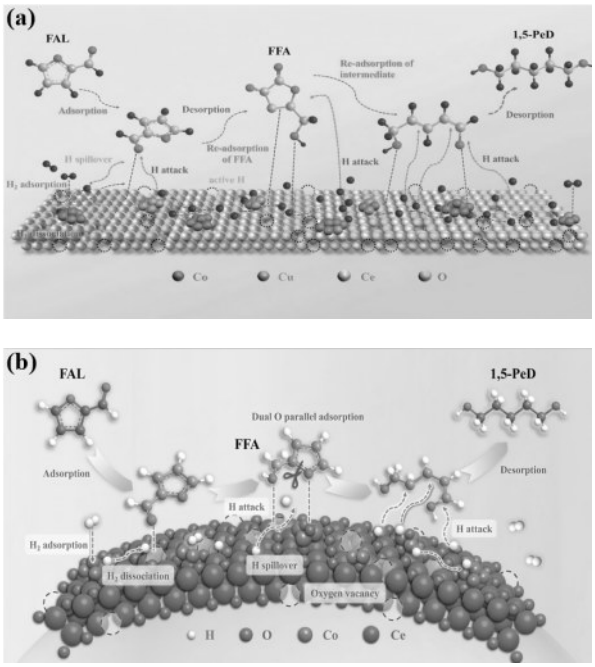


图4(a)　Cu组分对Co-CeO_2界面Ov调控机理图,(b)Co/CeO_2形貌调控CeO_2(111)界面Ov机理示意图.

Fig.4　(a) Schematic of Ov regulation mechanism at Co-CeO_2 interface by Cu component,(b) Schematic of Ovregulation at CeO_2(111) interface by morphology modulation of Co/CeO_2 catalyst.

Adsorption—吸附;Desorption—脱附;H_2 adsorption—H_2吸附;Re-adsorption of FFA—FFA的再吸附;Re-adsorption of intermediate—中间体的再吸附;active H—活化氢;H attack—氢进攻;H spillover—氢溢流;H_2 dissociation—H_2解离活化;Oxygen vacancy—氧空位;Dual O parallel adsorption—双氧平行吸附

Shao等[31]报道的基于LDH前驱体制备的Co-Mg-Al催化剂,在170℃、5 MPa H_2条件下反应4 h,可获得49.0%收率的1,5-PeD。该体系的反应网络及位点协同机制如图5所示,该体系利用了载体碱性位点对呋喃环中C-O-C键的吸附作用,并与高分散的Co物种(负责H_2活化解离)协同,抑制FFA过度加氢的同时,促进其选择性开环生成1,5-PeD。该Co-Mg-Al催化剂经5次循环后仍保持较好的反应性能,说明LDH结构在提高Co颗粒分散性的同时,也有助于增强催化剂循环稳定性。相较于该团队先前报道的Cu-Mg-Al催化剂(在140℃、6 MPa H_2下反应6 h,戊二醇总收率46.6%,而1,5-PeD仅占9.4%,其余为1,2-PeD)[32],Co基催化剂在1,5-PeD选择性上得到了显著提升,凸显了Co在定向断裂环C_2-O键的重要作用。该团队也尝试过NiFe双金属在同一体系的效果,但收率较低(采用Ni-Fe-Mg-Al催化,在170℃、4 MPa H_2条件下反应3 h,可获得48.6%的戊二醇总收率,但1,5-PeD仅为26.9%,其余为1,2-PeD)[33],这进一步说明了Co在定向氢解开环中的关键作用。Zhang等[34]则在Co-Mg-Al的基础上引入Cu,构建了Co-Cu合金,制备的Co-Cu/$MgAlO_x$催化剂在150℃、3 MPa　H_2条件下反应5 h,可获得收率49.8%的1,5-PeD。该体系利用Co-Cu合金提高了H_2的解离效率,富含O_v的CuO与CoO则选择性吸附并活化了呋喃环中的C-O-C键,结合双金属合金的氢溢流效应,最终实现了高效定向开环。在Co-Cu双金属体系基础上,Liu等[35]通过Zr掺杂制备了CuCoZr三元催化剂,最优$Cu_{4.5}Co_{3.5}Zr_1$催化剂在160℃、4 MPa H_2、6 h条件下可获得56.0%的1,5-PeD收率。其优异性能主要归因于Zr掺杂后形成的丰富O_v、适宜B/L酸比例及中强碱位:Cu^0促进H_2解离和FAL醛基加氢,Co^{2+}/Co^{3+}与O_v协同活化含氧中间体,碱性位点锚定FFA侧链羟基并诱导倾斜吸附,Brønsted酸位点则促进C_2-O键极化与断裂,从而提高1,5-PeD选择性。该催化剂在5次循环中仅表现出轻微失活,TGA结果表明其活性下降可能与表面有机沉积物、碳沉积以及部分金属烧结有关。此外,Tang等[36]报道的$Cu_1Co_5Zr_2$催化剂也表明,Zr对Cu-Co体系中O_v浓度、酸位点和ZrO_2/Co_3O_4-O_v界面的调控可促进FFA吸附及C_2-O键断裂,其1,5-PeD收率为48.6%。

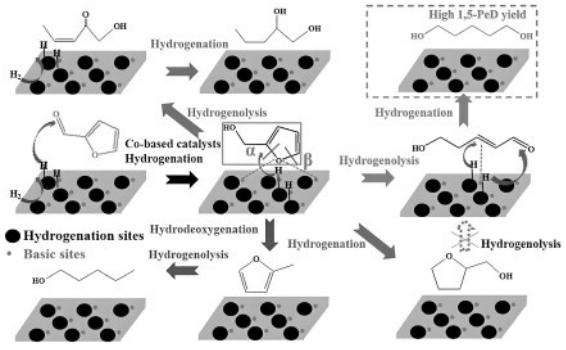


图5　基于Co-Mg-Al催化剂的FAL定向氢解反应网络及位点协同示意图

Fig.5　Schematic reaction network and site synergy of FAL directed hydrogenolysis based on Co-Mg-Al catalysts

注:Hydrogenation sites—加氢活性位;Basic sites—碱性位点;Co-based catalysts—Co基催化剂;Hydrogenation—加氢反应;Hydrogenolysis—氢解反应;Hydrodeoxygenation—加氢脱氧反应;High 1,5-PeD yield—高收率1,5-戊二醇

随着对界面理解的深入,研究重心逐渐从单纯的组分筛选转向对底物吸附构型的精准调控,以从源头上抑制过度加氢。Kurniawan等[37]采用Ni-CoO_x-Al_2O_3混合金属氧化物催化剂,在160℃、3 MPa

H_2条件下反应6 h，1,5-PeD最高收率达47.5%。如图6所示，该体系通过引入无定形Al_2O_3，有效限制了金属Ni^0晶粒的长大，这些稳定且高分散的超小Ni^0结构域有效促进了H_2的解离，随后解离的活化氢通过氢溢流迁移至富含O_v的CoO_x表面；同时，在富电子的$Co^{\delta+}$中心处，FAL以η^1-(O)-醛构型被强烈吸附在催化剂表面，优先进行醛基加氢生成中间体FFA，随后经C_2-O键选择性断裂生成1,5-PeD，且$Co^{\delta+}$中心越富电子，羟基氧吸附强度越大，更有利于提高1,5-PeD选择性。循环实验进一步表明，该催化剂在重复使用过程中活性下降主要与Ni^0和O_v位点氧化有关；经H_2再活化处理后，失活催化剂的活性可基本恢复，说明金属态Ni与O_v-CoO_x界面位点的可逆调控是维持其稳定性的关键。该研究证明吸附构型的调控可有效抑制C=C双键加氢，抑制THFA副产物的生成，是实现FAL向1,5-PeD高选择性转化的有效方法。后续的相关研究中，也涉及了此方法。如Shen等[38]首次通过调节底物浓度的方法实现了从FAL到1,5-PeD或2-甲基呋喃(2-MF)的定向切换，即采用Ni/$CoAlO_x$催化剂，在低底物浓度下，FFA倾向于平行吸附，利于开环生成1,5-PeD(选择性42.8%)；而在高底物浓度下，FFA倾向于倾斜吸附，则利于脱氧，产物以2-MF为主(选择性82.6%)。该研究为吸附构型的调控提供了一种简单且有效的参考方法。另外，Tian等[39]通过Co^{2+}刻蚀ZIF-8制备了ZnCo-LDH纳米片催化剂，在160℃、4 MPa H_2、4 h条件下，1,5-PeD收率达46.9%。该体系中，通过调节Co^{2+}的浓度，改变吸附能，使底物更倾向于倾斜吸附；同时Co^{2+}和Zn^{2+}之间的电子转移也调节了表面Brønsted酸与Lewis酸位点的分布及比例，协同促进了H_2的活化解离与呋喃环的开环氢解，提升了1,5-PeD的选择性。在此基础上，Zhao等[40]进一步采用膜分散微反应器制备了Co-CeO_2/SiO_2催化剂，在170℃、4 MPa H_2、3 h条件下，1,5-PeD收率为39.0%，五次循环后活性下降不足5.0%。虽然该体系的1,5-PeD收率相对较低，但其通过精准控制前驱体混合与成核过程，实现了Co纳米颗粒的均匀分散及Co^{2+}-O_v界面位点的构建，从而在较短时间内完成定向转化。在该体系中，FAL经醛基加氢生成FFA后，FFA分子中的羟基氧与呋喃环氧共同作用于Co^{2+}-O_v界面，形成了双含氧位点协同锚定的吸附构型，进而极化C_2-O键并促进开环氢解。该研究进一步说明，界面O_v也可通过调控关键中间体的吸附构型来提高1,5-PeD的选择性。

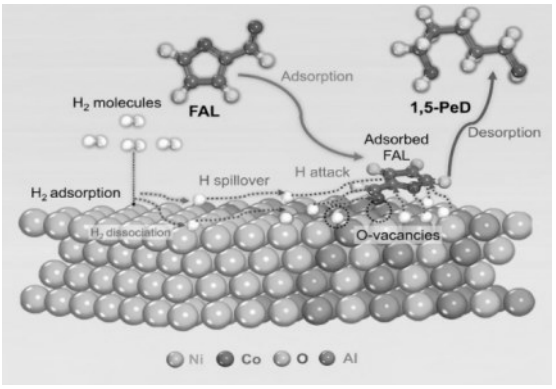


图6 FAL在Ni-CoO_x-Al_2O_3催化剂上定向氢解制备1,5-PeD的机理示意图

Fig.6 Schematic mechanism for the directed hydrogenolysis of FAL to 1,5-PeD over Ni-CoO_x-Al_2O_3 catalysts

注：Adsorption—吸附；Desorption—脱附；H attack—氢进攻；H spillover—氢溢流；H_2 adsorption—H_2吸附；H_2 dissociation—H_2解离；O-vacancies—氧空位；Adsorbed FAL—吸附态FAL

近期，有研究从分子机理层面进一步揭示了质子循环与动态界面过程对选择性的深层贡献。如Li等[41]报道的Co/CoFe-LDHs催化剂在150℃、4 MPa H_2条件下仅反应0.5 h，1,5-PeD收率即高达63.5%。图7深入刻画了该体系中由表面羟基介导的动态质子循环及开环机理：Co位点负责H_2活化，催化剂表面羟基则参与质子传递：H_2异裂产生的H^+和H^-离子对经由催化剂表面羟基介导，发生质子跳跃，实现对FFA的C_2-O键的定向进攻；并与环氧原子处的电子转移协同诱导C_2-O键断裂，进而实现定向开环。可见，催化剂表面羟基并非仅作为酸位点存在，而是作为质子传递位点参与质子-电子耦合转移(PCET)过程，构建了动态表面质子循环；同时FFA自身的羟基也有利于底物吸附与定向活化，缺乏羟基或呋喃环饱和的底物也难以开环，这共同提高了1,5-PeD的选择性。进一步地，该团队发现引入痕量Fe也可以促进质子循环过程，增强FFA吸附的同时抑制全氢化副反应的发生，共同提高1,5-PeD的生成效率。在此基础上，Tian等[42]进一步从溶剂参与和动态质子传递角度揭示了FAL经FFA路径制备1,5-PeD的反应机制。该团队制备了Co-Fe/ZrO_2催化剂，在150℃、4 MPa H_2、H_2O/异丙醇混合溶剂中反应8 h，可获得78.9%的1,5-PeD收率；以FFA为底物时，1,5-PeD收率进一步达到81.0%。其高效转化主要归因于$Co^{\delta+}$-O_v-FeO_x界面的协同作用，其中Co位点促进H_2活化，FeO_x的引入提高了O_v

浓度和酸位点数量，从而增强FFA中羟基氧和呋喃环氧的吸附与活化，促进C_2–O键选择性断裂。更重要的是，混合溶剂中的H_2O并非仅作为反应介质存在，也参与了质子传递过程，降低开环反应能垒，从而进一步提高1,5–PeD的选择性。

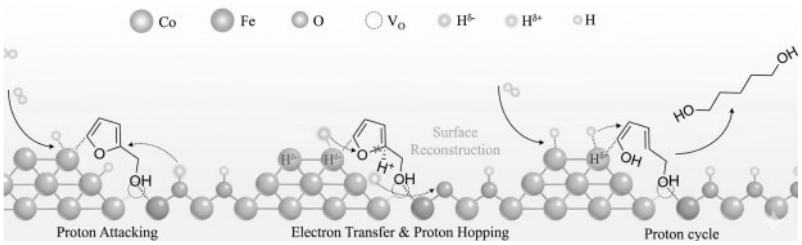


图7　Co/CoFe–LDHs催化体系中基于质子循环机制的FFA定向氢解机理

Fig.7　Mechanism of directed hydrogenolysis of FFA based on proton cycle mechanism in Co/CoFe–LDHs catalytic system

注:Proton Attacking—质子进攻;Electron Transfer—电子转移;Proton Hopping—质子跳跃;Surface Reconstruction—表面重构;Proton cycle—质子循环

亦有研究报道了基于Cu–Co–Al–层状双金属氧化物(LDO)[43]、Cu–Mg–Al[44]水滑石或Co/CeO_2[45]等非贵金属催化体系在FAL向1,5–PeD中的应用。尽管在这些体系中1,5–PeD收率整体低于上述代表性Co基催化体系，但相关结果进一步证明了金属Co对于C_2–O键活化及定向氢解的普适性，再次强调了以金属Co为核心构建高效催化体系，是FAL高选择性制备1,5–PeD的重要发展方向。

1.2.2　经由THFA路径制备1,5–PeD　对于以THFA为关键中间体的转化路径，其核心挑战在于实现呋喃环的深度加氢，及后续四氢呋喃环C–O键的选择性断裂。即该路径既要求催化剂具备优异的加氢活性，以确保FAL完全转化为THFA；又需在后续步骤中精准活化THFA的环C_2–O键，同时避免过度氢解导致侧链断裂[46]。目前，针对此路径的研究相对较少，主要原因在于THFA具有四氢呋喃环，其环C–O键比FFA更为稳定[47]，选择性开环往往需要更高强度的活性位点或特殊的位点构筑，催化剂设计难度增加。如下所述，贵金属体系侧重于多金属位点的分步协作与合金化，而非贵金属体系则侧重于在单一催化剂上集成多功能活性位点，如相界面位点。

(1)贵金属催化体系

在贵金属催化体系方面，Liu等采用多贵金属组分复配的方式展开研究。该团队首先向Ir–ReO_x/SiO_2催化剂中引入Pd，构建了多功能催化剂Pd–Ir–ReO_x/SiO_2，先在低温对FAL进行加氢(40℃，8 h)，后在高温下氢解THFA(100℃，72 h)，在6 MPa H_2下，实现了10 wt% FAL的转化，1,5–PeD收率达71.4%[48]。该体系中Pd–ReO_x与Ir–ReO_x分别负责FAL深度加氢与THFA的氢解开环。该催化剂经4次重复使用后，1,5–PeD收率略有下降，但Pd、Ir和Re几乎未发生流失，说明活性降低主要与再煅烧过程中金属聚集及Ir–ReO_x氢解位点减少有关。在此基础上，他们进一步优化金属组分，发现引入Rh后形成的Rh–Ir–ReO_x/SiO_2催化剂性能更为优越：在8 MPa H_2压力下，将第二步THFA的氢解时间缩短至24 h；同时在对10 wt% FAL进行转化时，可获得78.2%[49]收率的1,5–PeD，且将底物浓度提升至50 wt%后，仍可获得71.1%的1,5–PeD收率。其性能的显著提升源于形成了Ir–Rh合金结构且被ReO_x进一步修饰，增强了加氢与氢解活性。但从稳定性看，Rh–Ir–ReO_x/SiO_2比Pd–Ir–ReO_x/SiO_2更易聚集。这两项连续研究清晰地展示了从双功能位点协同到合金位点集成的催化剂设计理念。

(2)非贵金属催化体系

相较于贵金属的组分堆叠，非贵金属体系则更依赖于通过载体与金属间的界面效应来弥补本征活性的不足。在非贵金属催化体系方面，针对THFA路径的研究主要集中于金属Ni、Co、La和Ce，尤以界面位点的作用最为突出。如Wijaya等[50]报道的Ni–La复合催化剂在150℃、2 MPa H_2、72 h条件下可实现FAL完全转化，并获得55.8%的1,5–PeD收率。该体系的核心在于形成的Ni(0)–$La(OH)_3$界面能有效促进THFA的C_2–O键选择性断裂。该工作通过构筑金属–助剂界面增强了C_2–O键的断裂能力，是一种极好的设计思路。此后，Chen等[51]通过共沉淀–水热法开发了Ni/La_2O_3–CeO_2催化剂，在150℃、2 MPa H_2、12 h条件下，可获得42.5%收率的1,5–PeD。虽然收率低于前者，但是该体系通过CeO_2的引入，

显著提高了催化剂表面O_v含量，从而暴露了更多$Ni^{\delta+}$–O_v–La_xCe界面位点，进一步将FAL向1,5–PeD转化的表观活化能降至57.5 kJ mol^{-1}，在更短的时间内获得了较高的选择性。该工作证明，在构建界面位点的基础上，通过O_v的精细调控，可以大幅缩短反应时间。进一步地，Xun等[52]构建了CeO_2负载Ni–Co双金属催化剂，在170℃、3 MPa H_2、20 h条件下可获得77.3%的1,5–PeD收率。与前述主要依赖Ni–La或Ni–La_xCe界面活化C_2–O键的体系不同，该研究强调少量Ni的引入可增强Co与CeO_2之间的金属–载体相互作用，提高催化剂表面O_v浓度并促进氢溢流，从而提升THFA进一步氢解的能力。该催化剂在重复使用过程中Co^{2+}比例降低、Co^{3+}比例升高，同时Ni^0向Ni^{2+}转变；但经H_2再还原后催化性能可恢复至接近初始水平，说明表面金属价态和O_v相关界面位点的可逆调控是其再生的关键。Gao等[53]则将界面位点的构建应用于O_v较丰富的Co基催化体系，采用柠檬酸溶胶–凝胶法制备了富含O_v的Co/La_2O_3催化剂，在135℃、2.5 MPa H_2、48 h条件下获得了64.9%的1,5–PeD收率。该体系的高选择性则来源于Co–La_2O_3界面对底物的有效吸附及LaH_x提供的活化氢(H^-)对C_2位的定向进攻，从而促进C_2–O键选择性断裂。这一机制将活化氢的存储与定向释放统一于界面结构之中，为THFA路径的非贵金属催化剂设计提供了新的维度。

1.2.3 经由半氢化路径制备1,5–PeD 前述1.2.1和1.2.2小节分别讨论了以FFA和THFA为关键中间体的两条转化路径。然而，FFA路径易发生呋喃环的随机开环，1,5–PeD与1,2–PeD往往并存，选择性提升受限；THFA路径则因四氢呋喃环的高度稳定性，开环能垒较高，往往需要多贵金属催化或苛刻的反应条件；Deng等[54]则提出了一条不同于二者的半氢化开环路径(图8)，即对FAL的呋喃环C_2=C_3键进行加氢，保留特定C_4=C_5键以降低开环能垒，最终实现C_2–O键的定向断裂。具体来说，该团队通过共沉淀法向Cu–Co–La催化剂中引入痕量Fe(约0.2 wt%)，构建了Fe–Cu–Co–La催化体系，在150℃、3 MPa H_2、12 h条件下获得了72.8%的1,5–PeD收率，且戊二醇总选择性达80.2%(1,5–PeD+1,2–PeD)。该体系中痕量Fe的引入可诱导$La_2O_2CO_3$由正交相向单斜相转变，从而促进表面缺陷和O_v生成，同时提高金属态Cu^0/Co^0比例及Lewis酸性，最终增强对羰基和呋喃环的选择性活化能力，显著提高1,5–PeD的选择性。这一路径的提出和验证为设计兼具高活性和高选择性的非贵金属催化体系提供了全新思路。

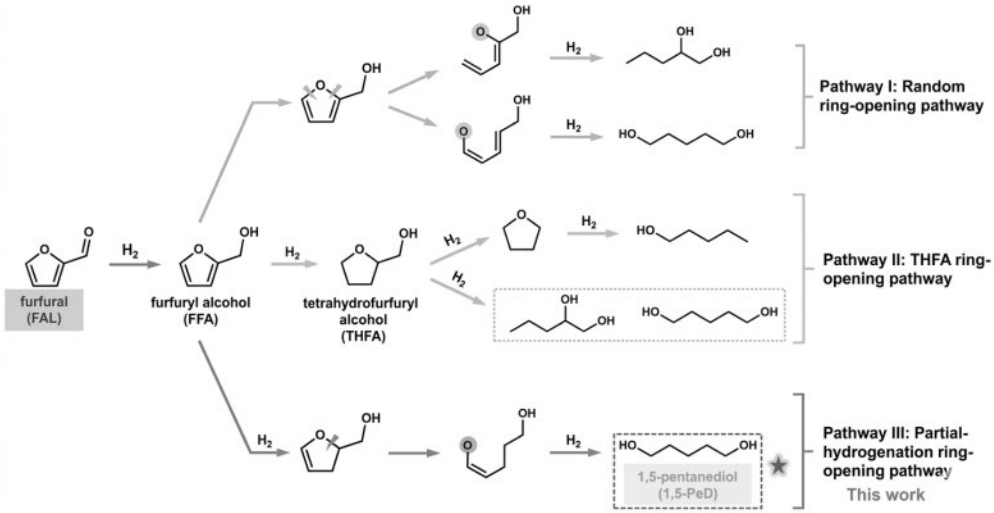


图8 FAL开环加氢的反应路径

Fig.8 Reaction pathways of FAL hydrogenation ring opening

注:Pathway—路径;Random ring–opening pathway—随机开环路径;THFA ring–opening pathway—THFA开环路径;Partial–hydrogenation ring–opening pathway—半氢化开环路径;This work—本工作

由表1可见，FAL一锅法制备1,5–PeD的研究已从早期单纯依赖贵金属或双金属组分复配，逐渐转向构建多功能的界面位点。早期Ni–Re/C等体系虽可实现FAL完全转化，但1,5–PeD选择性较低，说明简单的金属组分叠加难以有效调控FAL加氢、关键中间体吸附和C_2–O键定向断裂等步骤。相比之下，Ru–SnO_x/γ –Al_2O_3、Pd–Ir–ReO_x/SiO_2和Rh–Ir–ReO_x/SiO_2等贵金属催化剂通过合金化、亲氧金属氧化物

表1 不同催化剂催化FAL氢解制备1,5-PeD

Table 1 Catalytic hydrogenolysis of FAL to 1,5-PeD over different catalysts

序号	催化剂	溶剂	反应条件	转化率/%	产物选择性/%	催化剂稳定性	参考文献
1	Ni-Re/C	水	150℃, 2 MPa H_2, 2 h	100	14.0	4次	[21]
2	Pt@Al_2O_3	水	45℃, $NaBH_4$氢源, 8 h	100	75.2	5次	[22]
3	Pt@Co^{2+}	异丙醇	150℃, 3 MPa H_2, 4 h	100	47.0	-	[23]
4	PtCoCe- CTS	异丙醇	170℃, 3 MPa H_2, 4 h	99.3	59.2	5次后再生,累计9次	[24]
5	Ru-SnO_x/γ-Al_2O_3	水	180℃, 3 MPa H_2, 7 h	100	94.0	2次	[25]
6	Co-Al	异丙醇	150℃, 3 MPa H_2, 8 h	100	30.0	2次	[26]
7	Cu-Co-CeO_2	乙醇	150℃, 3 MPa H_2, 12 h	100	53.4	6次,补足催化剂后恢复	[27]
8	Co/CeO_2	异丙醇	160℃, 3 MPa H_2, 2 h	100	50.3	6次	[28]
9	Co-Fe/CeO_2	乙醇	150℃, 3 MPa H_2, 4 h	100	50.2	3次	[29]
10	CoY	异丙醇	150℃, 4 MPa H_2, 5 h	100	53.7	5次	[30]
11	Co-Mg-Al	乙醇	170℃, 5 MPa H_2, 4 h	100	49.0	5次	[31]
12	Cu-Mg-Al	异丙醇	140℃, 6 MPa H_2, 6 h	100	9.4	4次	[32]
13	Ni-Fe-Mg-Al	乙醇	170℃, 4 MPa H_2, 3 h	100	26.9	4次,H_2再生后恢复	[33]
14	Co-Cu/$MgAlO_x$	乙醇	150℃, 3 MPa H_2, 5 h	100	49.8	-	[34]
15	CuCoZr	乙醇	160℃, 4 MPa H_2, 6 h	100	56.0	5次	[35]
16	CuCoZr	乙醇	160℃, 3 MPa H_2, 1.5 h	100	48.6	-	[36]
17	Ni-CoO_x-Al_2O_3	乙醇	160℃, 3 MPa H_2, 6 h	100	47.5	4次,H_2再生后恢复	[37]
18	Ni/$CoAlO_x$	乙醇	150℃, 1.5 MPa H_2, 6 h	100	42.8	-	[38]
19	ZnCo-LDH	乙醇	160℃, 4 MPa H_2, 4 h	100	46.9	2次	[39]
20	Co-CeO_2/SiO_2	异丙醇	170℃, 4 MPa H_2, 3 h	100	39.0	5次	[40]
21	Co/CoFe-LDHs	乙醇	160℃, 4 MPa H_2, 0.5 h	100	63.5	-	[41]
22	Co-Fe/ZrO_2	水+异丙醇	150℃, 4 MPa H_2, 8 h	100	78.9	-	[42]
23	Cu-Co-Al-LDO	乙醇	140℃, 4 MPa H_2, 6 h	100	41.1	-	[43]
24	CuMgAlO	醇类	150℃, 6 MPa H_2, 6 h	84.1	28.5	5次	[44]
25	Co/CeO_2	异丙醇	170℃, 4 MPa H_2, 22 h	100	38.4	5次	[45]
26	Pd-Ir-ReO_x/SiO_2	水	40℃,8 h; 100℃, 72 h; 6 MPa H_2	>99.9	71.4	4次	[48]
27	Rh-Ir-ReO_x/SiO_2	水	40℃,8 h; 100℃, 24 h; 8 MPa H_2	>99.9	78.2	-	[49]
28	Ni-La	异丙醇	150℃, 2 MPa H_2, 72 h	100	55.8	-	[50]
29	Ni/La_2O_3-CeO_2	异丙醇	150℃, 2 MPa H_2, 12 h	100	42.5	-	[51]
30	Ni-Co/CeO_2	异丙醇	170℃, 3 MPa H_2, 20 h	100	77.3	4次,H_2再生后恢复	[52]
31	Co/La_2O_3	异丙醇	135℃, 2.5 MPa H_2, 48 h	>99.9	64.9	5次	[53]
32	Fe-Cu-Co-La	乙醇	150℃, 3 MPa H_2, 12 h	100	72.8	-	[54]

修饰及Brønsted酸位点协同,显著提高了1,5-PeD选择性,但仍存在贵金属用量高、部分体系反应时间较长及成本较高等问题。近年来,Co、Ni、Cu等非贵金属催化体系发展迅速,其性能提升主要依赖于Co^{2+}-O_v活性对、Ni^0-稀土氧化物/氢氧化物界面、金属-酸/碱协同位点以及底物吸附构型的调控。其中,Co基催化剂更倾向于通过FFA路径实现C_2-O键定向断裂,而Ni基催化剂通常具有较强加氢能力,更易经THFA中间体进一步氢解。总体来看,FAL向1,5-PeD的高选择性转化并不只取决于单一金属的加氢能力,而更依赖于金属加氢位点、酸碱位点、O_v及界面结构之间的匹配程度。

从不同溶剂体系来看,水相体系更利于质子转移、水介导开环及酸位点参与的C-O键活化过程,可促进FAL或FFA进一步转化,而不仅仅停留在羰基加氢阶段。例如,部分水相催化体系中,水可参与开环中间体的稳定、羟基交换或Brønsted酸性位点的形成,从而提高1,5-PeD选择性[22, 25]。相比之下,醇类溶剂通常有利于提高FAL及含氧中间体的溶解性,改善传质过程并调节底物在催化剂表面的

吸附构型，但在部分体系中单一醇类溶剂更易使反应停留在FFA、THFA或半氢化中间体阶段，后续C–O键断裂能力取决于催化剂表面金属–酸碱位点、O_v及活化氢物种的协同程度[52, 54]。水/醇混合溶剂则在二者之间形成平衡：适量水可通过质子传递参与C–O–C键断裂并降低开环氢解能垒，醇类组分则有助于改善底物溶解、传质及抑制部分副反应，因此在Co–Fe/ZrO_2体系中表现出较好的路径调控作用[42]。由此可见，溶剂并非惰性介质，其作用应与催化剂表面酸碱性质、O_v浓度、活化氢生成方式及目标反应路径共同分析。

此外，部分研究评价了催化剂的循环稳定性或再生性能。总体来看，FAL制备1,5–PeD过程中催化剂失活并不完全由金属流失引起，而更多与表面活性位点的动态演变有关。对于贵金属–亲氧氧化物体系，Pd–Ir–ReO_x/SiO_2等催化剂重复使用后仍可保持较高活性，且Pd、Ir和Re几乎未发生流失，1,5–PeD收率下降可能与再煅烧过程中金属聚集及Ir–ReO_x氢解位点减少有关[48]。相比之下，非贵金属催化剂的失活原因更为复杂，主要包括Ni^0或Co^0等金属位点表面氧化、Co^{2+}/Co^{3+}或Ni^0/Ni^{2+}比例变化、O_v浓度降低、金属–氧化物界面重构，以及积碳或聚合物覆盖活性位点等[26, 37, 52]。其中，Ni–CoO_x–Al_2O_3和Ni–Co/CeO_2等体系的活性下降主要与金属态Ni和O_v相关界面位点氧化有关，经H_2再活化后催化性能可明显恢复，说明H_2还原处理是恢复金属态位点、O_v及氢溢流能力的有效方式。对于由FAL或FFA缩合、聚合引起的积碳或有机沉积物覆盖，则仅依靠H_2处理往往难以完全去除，应采用溶剂洗涤、空气或惰性气氛煅烧去除沉积物，并结合H_2还原恢复金属态和缺陷位点[33]。对于金属烧结或亲氧助剂迁移导致的不可逆失活，则需要在催化剂设计阶段通过增强金属–载体相互作用、构建金属–氧化物稳定界面、引入La、Ce、Zr等氧化物锚定位点或采用限域结构来抑制金属迁移与颗粒长大。由此可见，FAL制备1,5–PeD催化剂的稳定性提升应从单纯抑制金属流失，进一步转向表面价态调控、稳定O_v、去除积碳、界面稳定化相结合的再生与抗失活策略。

综上所述，FAL一锅法制备1,5–PeD已从早期贵金属或双金属催化体系，逐渐发展为以界面位点、O_v、酸碱位点和吸附构型调控为核心的多功能催化体系。然而，由于FAL转化同时涉及醛基加氢、呋喃环加氢、C_2–O键选择性断裂和过度氢解等竞争过程，该路线仍面临若干问题：一是FFA路径与THFA路径之间难以精准切换，容易导致1,2–PeD、THFA、2–MF或一元醇等副产物生成；二是高选择性体系往往依赖贵金属、亲氧助剂或复杂的多金属/缺陷界面结构，催化剂成本和制备复杂度仍需降低；三是非贵金属体系虽发展迅速，但活性位点在循环反应中的价态变化、O_v衰减、积碳覆盖和金属烧结等问题仍会影响长期稳定性。未来研究应进一步围绕FAL加氢速率与开环氢解速率的匹配、FFA/THFA中间体吸附构型调控、低成本多功能界面构筑及失活–再生机制开展研究，从而推动FAL一锅法由高选择性间歇反应向高底物浓度、长周期和连续化转化发展。

1.3 由FFA制备1,5–PeD

对于直接由FFA制备1,5–PeD的研究，贵金属催化体系相对较少，非贵金属（如Cu、Co和Ni）催化体系占据主要地位。尽管贵金属具备优异的加氢活性，但仍需引入Brønsted酸位点以协同氢解。在非贵金属领域，Cu基催化剂的设计核心在于利用金属–酸碱协同作用或调控底物吸附构型，来实现定向开环；Co基催化剂则倾向于利用Co^{2+}和O_v的协同作用，尤其是构建Co^{2+}–O_v位点协同活化呋喃环和羟基，从而促进C_2–O键的选择性断裂；而Ni基催化剂的设计本质是利用Ni较高的加氢活性，先将FFA氢化成THFA，再配合稀土金属（如La、Y、Pr）的界面效应完成最终定向转化。综上所述，无论采用何种金属体系，实现FFA向1,5–PeD高效转化的关键均在于环C_2–O键的选择性断裂，进而通过精细调控酸碱位点或吸附构型来优化反应路径。为了更系统地对比不同催化体系的差异和发展，表2汇总了近年来FFA催化转化制备1,5–PeD的代表性研究成果。

1.3.1 贵金属催化体系 在贵金属催化体系中，载体表面的酸性质首先被证实是调控FFA氢解路径、抑制脱羰副反应的关键因素。如Durndell等[55]系统探究了Pt基催化剂中载体酸性对反应路径的影响。当将Pt负载到酸性极弱的SiO_2或SBA–15上时，催化活性很低（1,5–PeD选择性仅约25.0%），反应更趋向于发生脱羰副反应生成呋喃。然而当向硅基载体中引入Al^{3+}形成铝硅酸盐（如无定形硅铝ASA或介孔Al–SBA–15）后，由于载体酸量显著提高，促进了C_2–O键的选择性断裂。在150℃、1 MPa H_2条件下，Pt/ASA催化剂可使1,5–PeD选择性提升至65.0%，相应生产率达到186 mmol/(g_{Pt}·h)，且在7 h内

保持稳定。该工作指出，1,5-PeD的收率与载体总酸量呈正相关，说明FFA的开环很可能遵循共同的金属-酸协同机制：Brønsted酸位点可能优先诱导呋喃环发生质子化，并形成碳正离子中间体，而后C_2-O键断裂并配合Pt位点加氢生成1,5-PeD。

在明确了酸位点重要性的基础上，进一步引入亲氧金属（如Sn）构建双金属合金界面，则能通过更精细的电子效应提升目标产物选择性。Rodiansono等[25]此前在Ru-(*x*)Sn/γ-Al_2O_3体系中，利用SnO_x提供的Brønsted酸位点与Ru-Sn合金的协同作用，催化FAL选择性氢解，获得了94.0%选择性的1,5-PeD，催化效果十分亮眼。此后，该团队[56]沿用此机理对关键中间体FFA直接进行氢解，制备了具有限域结构的Ru_3Sn_7合金催化剂((op)Ru-(1.30)Sn@Al_2O_3)，在140℃、1 MPa H_2、3 h条件下实现了FFA的完全转化，1,5-PeD收率高达97.0%，相应生产率达3.67 mmol/(g_{cat}·min)。该体系中，Ru-Sn合金或Ru-SnO_x物种负责呋喃环的部分氢化，生成关键中间体4,5-二氢呋喃甲醇（4,5-DHFM），SnO_x或酸性Al_2O_7负责提供Brønsted酸位点，促进C_2-O键断裂，最终由Ru^0位点完成加氢。该催化剂的循环使用性也十分优异，经H_2高温再活化后，1,5-PeD收率仍可达94.0%。该团队的两项工作明确了FFA的C_2-O键的断键机制，并强调了Brønsted酸位点的重要作用。

1.3.2 非贵金属催化体系 相较于贵金属催化体系，成本低廉的非贵金属（如Cu、Co、Ni等）催化剂在FFA氢解制备1,5-PeD领域展现出巨大的应用潜力。合理地利用金属-酸碱协同效应、吸附构型调控、Co^{2+}-O_v等活性位点的构建或与稀土金属配合，也可实现1,5-PeD的高选择性制备。

1.3.2.1Cu基催化剂金属Cu因其对C=C键的加氢活性适中，能有效避免呋喃环过度氢化为THFA，在FFA定向氢解制备1,5-PeD中展现出独特优势。早期研究通过建立金属中心与载体氧化物间的协同效应，以平衡加氢与开环速率。如Gao等[57]以钙钛矿型$LaCoO_3$为载体制备了Cu-$LaCoO_3$催化剂，在140℃、6 MPa H_2的条件下反应2 h，即可实现FFA的完全转化，且戊二醇总选择性为55.5%（1,5-PeD为40.3%，1,2-PeD为15.2%）。相同条件下，由于贵金属更倾向于促进呋喃环C=C键加氢生成THFA，Pt-$LaCoO_3$，Ru-$LaCoO_3$，Pd-$LaCoO_3$和Rh-$LaCoO_3$的戊二醇选择性明显下降。另外，单独的$LaCoO_3$或Cu^0活性较弱，只有两者共存才能显著提升1,5-PeD的选择性，表明平衡的Cu^0-CoO位点才能协同促进呋喃环C_2-O键的选择性断裂。

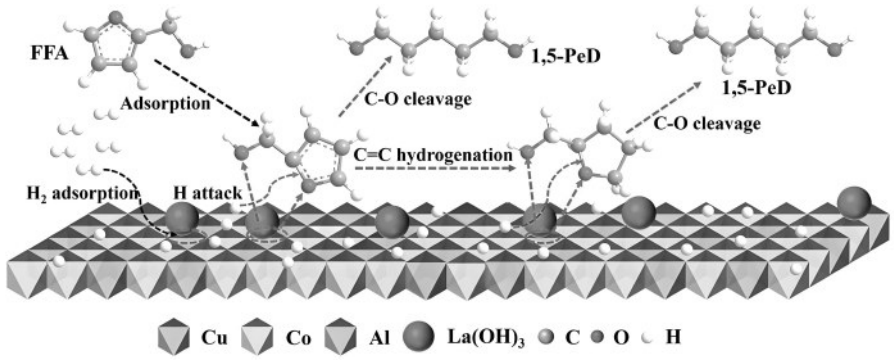


图9 La/CuCoAl-DP催化体系中基于金属-碱性界面调控的FFA定向氢解机理

Fig.9 Mechanism of directed hydrogenolysis of FFA based on metal-base interface regulation in La/CuCoAl-DP catalytic system

注：Adsorption—吸附；H_2 adsorption—H_2吸附；H attack—氢进攻；C-O cleavage—C-O键断裂；C=C hydrogenation—C=C键加氢

在明确了双位点协同的基础上，分子筛载体的Brønsted酸位点与Cu的协同作用也逐渐被揭示。Dai等围绕Cu与载体Brønsted酸位点的协同机制展开了系统研究。该团队首先在连续流体系[58]中阐明了Cu/MFI上Cu^0-Cu^+价态平衡与Brønsted酸位点匹配对FFA选择性开环的关键作用，在160℃、2.5 MPa H_2条件下，实现了99.5%的FFA转化率及85.2%的戊二醇选择性（1,5-PeD为69.2%，1,2-PeD为16.0%）。随后又采用氨蒸发-水热法[59]制备了具有层级孔结构的Cu-MFI催化剂，在连续流体系中，160℃、2.5 MPa H_2、质量空速（WHSV）≈0.19 h^{-1}的条件下稳定运行60 h，FFA转化率接近定量（99.7%），且戊二醇选择性提升至90.7%（1,5-PeD为76.4%，1,2-PeD为14.3%）。性能的提高源于小尺寸Cu的供氢能力及Brønsted酸位点促进C_2-O键开环的协同作用，同时层级孔结构与SMSI效应有效抑制了积碳

与Cu烧结。进一步地，该团队又采用原位配体辅助水热结晶的方法[60]，制备了Cu@ZSM-5（SiO_2/Al_2O_3=40）纳米团簇催化剂，引入四配位铝的同时，赋予催化剂丰富的Brønsted酸位点，并将Cu纳米团簇限制在载体孔道内部，在实现FFA完全转化的同时，获得92.1%的戊二醇选择性（1,5-PeD为76.4%，1,2-PeD为15.7%）。值得注意的是，分子筛限域催化剂在连续流反应中表现出较好的稳定性：分级孔Cu-MFI催化剂在60 h在线运行时间（TOS）内未出现明显失活，而富Al的Cu@ZSM-5在12 h TOS内仍保持较高戊二醇选择性。其稳定性提升主要归因于限域结构和强金属-载体相互作用对Cu烧结的抑制，以及分级孔结构对产物扩散和积碳沉积的缓解作用。该团队的三项工作充分证明只要提供足够且适宜的Brønsted酸位点，并配合Cu的适度加氢能力，即可实现FFA的定向开环。

此外，除前述Brønsted酸位点的参与协同，利用碱性位点调控底物的吸附构型则是另一种极具代表性的设计思路[17]。其核心机理在于碱位点能够通过氢键或化学吸附锚定FFA的侧链羟基，进而调控底物在催化剂表面的吸附构型，以实现C_2-O键的定向断裂及后续开环。如Tan等[61]采用LDH衍生的Cu-Co-Al纳米催化剂，在140°C, 4 MPa H_2条件下反应2 h，1,5-PeD的收率达44.7%。该体系的高效性来源于Cu^0、CoO_x（尤其是Co^{2+}）与表面碱位点之间的协同催化：Cu^0促进H_2的解离活化；碱位点通过锚定FFA的侧链羟基形成醇盐物种，诱导其在C_2端发生倾斜吸附；相邻的CoO_x则进一步吸附并活化C_2=C_3键，使其优先发生部分氢化，从而弱化并促使C_2-O键断裂。在此基础上，该团队引入金属La，制备了La/CuCoAl-DP催化剂[62]，在160℃、4 MPa H_2条件下反应2 h，1,5-PeD收率提升至约60.0%。图9详细描绘了该体系中FFA在金属-碱性界面上的氢解机理及定向吸附模式：La的引入进一步增强了催化剂表面的碱位点浓度，并形成了稳定的Cu^{n+}-O-$La(OH)_3$界面结构：Cu^{n+}在促进H_2解离活化的同时，可吸附并极化呋喃环的氧原子，并与CoO_x协同促进C_2-O键断裂；$La(OH)_3$则作为强碱性位点锚定侧链羟基，诱导其在C_2端倾斜吸附。该工作在更深层次上揭示了金属-碱位点界面在精准调控吸附构型的关键作用。值得注意的是，这两项工作突出了CoO_x在活化C=C键中的关键作用，区别于以往研究中仅将其视作加氢助剂的传统认识。

多金属组分的密切配合及酸碱度的平衡调节也是提升1,5-PeD选择性的重要手段。如Barredo等[63]采用共沉淀法制备了四金属$Cu/CoO_x/MgO/Al_2O_3$催化剂，实现了各组分的明确分工及密切配合：Cu^0负责H_2解离并通过氢溢流向相邻位点提供H*；CoO_x在还原后形成与O_v相邻的配位不饱和$Co^{\delta+}$位点，用于活化FFA并促进C_2-O键断裂；MgO用于中和表面强酸位，从而抑制侧链羟基氢解，避免生成2-甲基呋喃（2-MF）等副产物；Al_2O_3则起到提升金属分散度并抑制呋喃环过度加氢的作用。在最优配比的$Cu_{0.2}Co_{2.85}Mg_{0.05}Al_1$催化剂上，在160℃、总压5.4 MPa H_2条件下反应4 h，获得收率43.8%的1,5-PeD。此外，该四金属催化剂经4次循环后，1,5-PeD选择性轻微降低，主要与$Co^{\delta+}/O_v$相关强酸位减少及碳沉积覆盖活性位有关。该工作清晰揭示了酸碱度与产物的对应关系，指出酸性过强易导致过度脱氧生成2-MF，而碱性过强易导致环加氢生成THFA，对后续催化体系的设计具有重要的参考价值。

1.3.2.2Co基催化剂与前述FAL直接转化类似，FFA的定向开环同样高度依赖界面活性位点。Liu等[64]通过共沉淀法制备了CoPtLa催化剂，在160℃、3 MPa H_2、10 h条件下，FFA转化率达99.9%，1,5-PeD收率为40.3%。对比实验表明，PtLa更倾向于生成1,2-PeD（43.0%），而CoLa则主要生成THFA（45.3%），二者转化率均约57.0%。这是由于该体系中存在CoO_x-PtO_x的界面协同作用，不仅促进了金属分散，还通过电子相互作用诱导了关键活性位Co^{2+}的形成，从而有效驱动C_2-O键断裂。该工作较早地指出Co^{2+}是FFA定向断裂C_2-O键的关键活性位，对后续Co基催化剂的价态调控以提升1,5-PeD选择性具有指导意义。

在明确活性位点的基础上，界面处形成的Co^{2+}-O_v活性对被广泛认为是诱导开环的核心结构，其可协同其他活性位活化呋喃环与羟基，从而促进C_2-O键的选择性断裂。如Zhou等[65]通过Mg修饰Cu-Co_3O_4催化剂，构建了具有丰富表面O_v的$CuCo_xMg_y$体系，在160℃、5 MPa H_2、3 h条件下，1,5-PeD收率为48.5%，生产率达6.7 mmol/(g·h)。该体系通过MgO的引入，促进了Co^{3+}向Co^{2+}转化，并形成了丰富的Co^{2+}-O_v位点，且该位点的浓度与1,5-PeD的收率呈线性关系；同时MgO也带来了更多的Lewis碱位点，抑制呋喃环C=C键加氢的同时，与Co^{2+}-O_v位点一起

促使FFA以η^2-(O,O)构型进行倾斜吸附，从而选择性断裂C_2-O键生成1,5-PeD。该工作表明Co^{2+}-O_v位点是促进C_2-O键选择性断裂的关键位点，为后续Co基催化剂的设计提供了重要思路。Xi等[66]则通过柠檬酸铵（CA）插层改性的方式，制备了具有丰富O_v的Ni-Co-Al水滑石催化剂，如图10所示，CA插层通过调节Co^{2+}/(Co^{2+}+Co^{3+})比例，增加了表面O_v含量，形成了丰富的Co^{2+}-O_v位点，进而通过η^1-(O)-醇吸附构型实现了侧链羟基的定向吸附，并削弱C_2-O键，配合Ni^0的供氢作用，在160℃、4 MPa H_2、1 h条件下，获得44.4%的1,5-PeD收率。该催化剂在7次循环中仍可将1,5-PeD收率维持在40.0%以上，反应后Co^{2+}/(Co^{2+}+Co^{3+})比例略有下降，表明CoO-O_v位点减少可能是其选择性轻微衰减的主要原因。Liu等[67]通过调控Ce/Zr比例制备了具有超小粒径（6.7 nm）的$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$载体，该体系中载体粒径与1,5-PeD/THFA比值呈负相关（R^2=0.991），小尺寸载体可以促进Co的分散，并促进形成丰富的Co^{2+}-O_v活性对，且其浓度与1,5-PeD收率呈正相关，最终在160℃、3 MPa H_2、6 h条件下，1,5-PeD收率达52.2%。循环实验显示，催化剂经8次重复使用后转化率和1,5-PeD选择性基本保持不变，且反应前后Co负载量、晶相结构以及Co物种、Ce^{3+}和O_v含量均无明显变化，说明增强的金属-载体相互作用有助于稳定Co^{2+}-O_v界面位点。

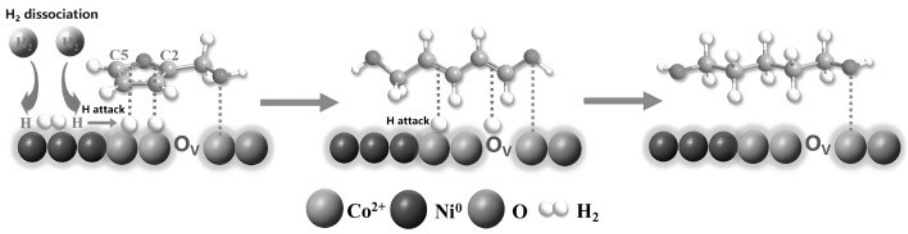


图10 CA插层改性的Ni-Co-Al水滑石催化剂上FFA定向氢解机理示意图

Fig.10 Schematic mechanism for the directed hydrogenolysis of FFA over CA-intercalated Ni-Co-Al hydrotalcite catalysts

注：H_2 adsorption—H_2吸附；H attack—氢进攻

进一步地，Gao等[68]通过MOF衍生策略向Co基催化剂中引入Al_2O_3等酸性金属氧化物，发现其可通过Co-O-Al的相互作用促进CoO_x中O_v的形成，并增加Lewis酸量，在160℃、3 MPa H_2、3 h条件下可实现98.4%的FFA转化率和52.5%的1,5-PeD选择性。该体系进一步表明，FFA的转化率与O_v浓度呈正相关，而1,5-PeD选择性则与酸量呈正相关，说明酸性氧化物的引入不仅能够增加CoO_x表面O_v，还可通过Lewis酸量与O_v协同促进FFA的C_2-O键定向断裂效率。该催化剂经5次循环后仍保持约90%的初始活性，活性下降主要与Co^0氧化及微孔堵塞有关，说明稳定金属态Co并改善孔道抗堵塞能力，是提升该类催化剂循环性能的重要方向。

前述FAL一锅法研究[40]已提示，羟基氧与呋喃环氧的共同锚定会显著影响FFA中间体的开环取向，在直接以FFA为底物的Co基催化体系中，这一吸附模式得到了更集中和系统的阐释，并逐渐被归纳为双氧协同吸附机理。Xiang等[69]以2D Co-MOF为前驱体制备了Co-CoO_x/氮掺杂碳材料（NCs）催化剂，在170℃，3 MPa H_2，1.5 h条件下，FFA转化率达97.2%，1,5-PeD选择性为46.0%。该体系通过Co^{2+}与MOF中羧酸配体配位，形成了高分散的Co纳米粒子，并与O_v协同促进C_2-O键的选择性断裂。该团队提出了“双氧协同吸附”机理，即呋喃环氧与羟基氧同时吸附于含O_v的CoO_x表面，使FFA发生倾斜吸附，从而定向活化C_2-O键。随后，Yu等[70]利用CoMg-MOF-74衍生的CoMgO/C催化剂，在160℃、2.5 MPa H_2、3 h条件下获得了37.6%的1,5-PeD选择性，实现了高达25.2 mmol/(g_{cat}·h)的1,5-PeD生产率。Cao等[71]设计的Co/CeO_2催化剂在170℃、4 MPa H_2条件下反应1 h，1,5-PeD收率达54.0%。如图11所示，该研究进一步证实界面Co^{2+}和CeO_2相关的O_v直接负责FFA的双氧协同吸附。Li等[72]从另一角度对比了Co_xAl_y-MMO体系中活性金属（Co/Ni）的影响：富Ni催化剂对C=C键具有强亲和力倾向于平行吸附生成THFA（选择性高达94.9%）；而富Co催化剂表面的CoO位点则基于双氧协同吸附机理，诱导倾斜吸附，更有利于C_2-O键断裂，1,5-PeD选择性达55.2%（160℃、3 MPa H_2、3 h）。该催化剂经5次循环后，1,5-PeD生产率由4.3 mmo/(g·h)降至2.9 mmol/(g·h)，但经550℃ H_2/Ar处理后可恢复至3.9 mmol/(g·h)，其活性衰减主要与$Co^{\delta+}$和O_v位点氧化以及表面有机沉

积物覆盖有关，说明H_2再活化是恢复该类Co–O_v界面位点的重要方式。此前Peng等[73]的研究也同样证实Ni/Co比例会影响FFA的吸附构型及反应路径的选择性。

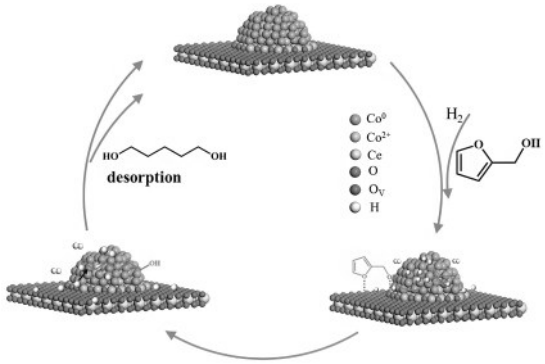


图11 基于Co/CeO_2催化体系的FFA“双氧协同吸附”氢解循环机理

Fig.11 Hydrogenolysis cycle mechanism of FFA based on "dual oxygen synergistic adsorption" over Co/CeO2 catalytic system

注:desorption—脱附

1.3.2.3Ni基催化剂 Ni基催化剂通常利用Ni较强的加氢活性与稀土氧化物界面的协同效应，通过“先加氢、后氢解”的串联路径实现FFA向1,5–PeD的转化。如Wijaya等[74]通过共沉淀–水热法制备了Ni–Y_2O_3复合催化剂，在150℃、2 MPa H_2、24 h条件下，实现了FFA完全转化及41.9%的1,5–PeD收率。该体系中，FFA首先在Ni^0上加氢生成THFA，THFA再在Ni^0–Y_2O_3界面处发生C_2–O键选择性断裂，最终转化为1,5–PeD。不过，该Ni–Y_2O_3催化剂二次使用后1,5–PeD收率由41.9%明显降至15.3%，作者认为这主要与FFA聚合产物覆盖Ni^0–Y_2O_3界面位点有关，说明早期Ni–稀土氧化物界面体系仍面临有机沉积物导致的快速失活问题。在此基础上，引入多元组分或调控界面O_v被证实能显著降低反应能垒并提升选择性。如Tang等[75]将Ni、La与ZrO_2复合，构建了紧密相邻的Ni^0–O_v–La_2O_3结构：Ni^0负责H_2均裂并优先氢化FFA生成THFA；La诱导的碱性位点（La_2O_3–O_v）负责H_2异裂生成H^+、H^-，协同促进THFA的C_2–O键断裂。在180℃、6 MPa H_2、5 h条件下，1,5–PeD收率高达72.5%。循环实验表明，催化剂在4次使用后仍可实现FFA完全转化，但1,5–PeD收率由72.5%降至55.3%，活性下降主要与Ni^0氧化、O_v浓度降低及碳沉积覆盖活性位有关。经400℃ H_2再还原处理后，催化剂活性可基本恢复，说明金属态Ni和O_v相关界面位点的再生是维持该体系稳定性的关键。类似地，Huang等[76]制备的Ni/PrO_x催化剂在170℃、6 MPa H_2、60 h条件下表现出优异的1,5–PeD定向生成能力，1,5–PeD产率高达86.3%。该体系中PrO_x的引入促进了金属Ni的分散，并带来了一定弱、中强碱性与丰富的表面O_v，最终构建了如图12所示的Ni^0–O_v–Ni^{2+}–PrO_x界面位点：Ni^0负责H_2活化解离，促进FFA快速加氢生成THFA；界面O_v/碱性位则与Ni^{2+}协同，增强了含氧基团的吸附与C–O–C键极化，从而诱导THFA在C_2–O键处选择性断裂。该催化剂在前三次循环中FFA转化率和1,5–PeD选择性基本保持稳定，但自第四次循环后1,5–PeD选择性开始下降，并伴随THFA残留增加，积碳覆盖和催化剂回收损失是造成活性衰减的重要因素。经空气焙烧去除积碳并重新H_2还原后，催化剂可恢复初始活性。

由表2可见，直接以FFA为原料制备1,5–PeD时，多数催化体系均可实现较高的FFA转化率，但目标产物选择性差异明显，说明反应的限制步骤已变为呋喃环C_2–O键的定向断裂及竞争反应的抑制。贵金属催化体系在相对温和条件下即可表现出较高活性，其中，Ru–Sn、Pt–酸性氧化物等体系体现了金属加氢位点与亲氧/酸性位点协同促进C–O键活化的优势，但贵金属成本和工艺放大仍是限制因素。相比之下，Cu基、Co基和Ni基等非贵金属催化体系占据主体地位，其性能提升主要依赖于金属–酸/碱位点协同、O_v调控、限域结构以及底物吸附构型优化。Cu基催化剂通常需要借助分子筛孔道、Cu^0/Cu^+物种和Brønsted酸位点协同，以提高C_2–O键断裂的选择性；Co基催化剂则多通过CoO_x/$Co^{\delta+}$物种、O_v和碱性位点调控FFA的C_2端倾斜吸附，从而促进C_2–O键优先断裂并抑制1,2–PeD生成；Ni基催化剂通常具有较强的呋喃环加氢能力，更容易先生成THFA，再依靠Ni–稀土氧化物界面、O_v和酸碱位点完成THFA进一步开环氢解。总体来看，FFA制备1,5–PeD的关键并非单纯提高氢化活性，而是在FFA直接开环、THFA中间体氢解、C_5–O键断裂、过度加氢及加氢脱氧等竞争路径之间实现选择性调控。

从溶剂作用看，水相体系多用于Ru–Sn、SnO_x或酸性氧化物协同催化体系中，其作用不仅体现在反应介质层面，还可能通过促进SnO_x/$Sn^{\delta+}$相关酸性物种参与、增强质子转移和稳定开环中间体等方式，

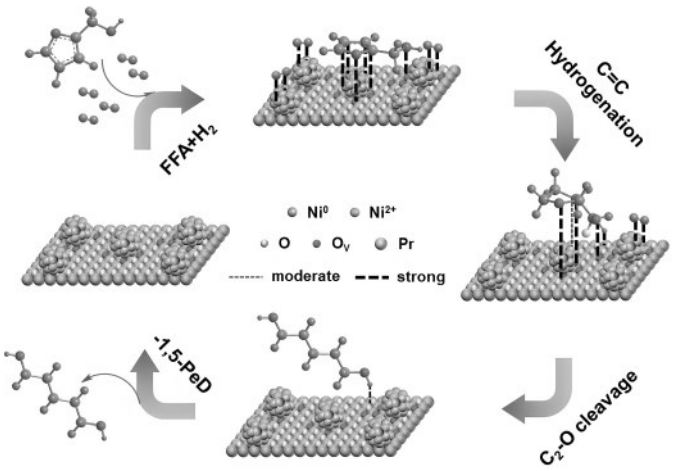


图12 Ni/PrO_x催化体系中FFA定向氢解制备1,5-PeD的机理示意图

Fig.12 Schematic mechanism for the directed hydrogenolysis of FFA to 1,5-PeD over Ni/PrO_x catalytic system

注:C=C Hydrogenation—C=C键加氢;C_2-O cleavage—C_2-O键断裂;moderate/strong—中强/强相互作用

表2 不同催化剂催化FFA氢解制备1,5-PeD

Table 2 Catalytic hydrogenolysis of FFA to 1,5-PeD over different catalysts

序号	催化剂	溶剂	反应条件	转化率/%	产物选择性/%	催化剂稳定性	参考文献
1	Pt/ASA	甲苯	150℃, 1 MPa H_2,τ=18 min	98.0	65.0	7 h	[55]
2	Ru-Sn@Al_2O_3	水	140℃, 1 MPa H_2, 3 h	100	97.0	3次,H_2再生后恢复	[56]
3	Cu-$LaCoO_3$	乙醇	140℃, 6 MPa H_2, 2 h	100	40.3	–	[57]
4	Cu/MFI型分子筛(MFI)	乙醇	160℃, 2.5 MPa H_2, WHSV = 0.19 h^{-1}	99.5	69.2	50 h	[58]
5	Cu-MFI-氨蒸发水热法(AEH)	乙醇	160℃, 2.5 MPa H_2, WHSV = 0.19 h^{-1}	99.7	76.4	60 h	[59]
6	Cu@ZSM-5	乙醇	160℃, 2.5 MPa H_2, WHSV = 0.19 h^{-1}	100	76.4	12 h	[60]
7	$CuCo/Al_2O_3$	乙醇	140℃, 4 MPa H_2, 2 h	97.2	45.5	–	[61]
8	La/CuCoAl-DP	乙醇	140℃, 4 MPa H_2, 2 h	100	59.5	–	[62]
9	$Cu/CoO_x/MgO/Al_2O_3$	乙醇	160℃, 4 MPa H_2, 5.4 h	100	43.8	4次	[63]
10	CoPtLa	异丙醇	160℃, 3 MPa H_2, 10 h	99.9	40.3	6次	[64]
11	$CuCo_xMg_y$	异丙醇	160℃, 5 MPa H_2, 3 h	100	48.5	–	[65]
12	Co/CeO_2	乙醇	160℃, 3 MPa H_2, 6 h	100	52.2	8次	[67]
13	AlCo@C	乙醇	160℃, 3 MPa H_2, 3 h	98.4	52.5	5次	[68]
14	$Co_2Ni_1Al_1O_x$-CA	乙醇	160℃, 4 MPa H_2, 1 h	100	44.4	7次	[66]
15	Co-CoO_x/NCs	乙醇	170℃, 3 MPa H_2, 1.5 h	97.2	46.0	5次	[69]
16	CoMgO/C	乙醇	160℃, 2.5 MPa H_2, 3 h	98.4	37.6	5次	[70]
17	Co/CeO_2	乙醇	170℃, 4 MPa H_2, 1 h	100	54.0	5次	[71]
18	Co_xAl_y-MMO	乙醇	160℃, 3 MPa H_2, 3 h	100	55.2	5次	[72]
19	NiCoAl	异丙醇	160℃, 4 MPa H_2, 4 h	100	42.5	5次	[73]
20	Ni-Y_2O_3	异丙醇	150℃, 2 MPa H_2, 24 h	100	41.9	2次	[74]
21	NiLa@ZrO_2	异丙醇	180℃, 6 MPa H_2, 5 h	100	72.5	4次	[75]
22	Ni/PrO_x	异丙醇	170℃, 6 MPa H_2, 60 h	100	86.3	4次	[76]

提高FFA环C-O键活化及1,5-PeD生成能力[25, 56]。相比之下,乙醇是Co基及Cu基分子筛等非贵金属催化体系中常用的反应介质。对于Co基金属体系,1,5-PeD选择性主要与$CoO_x/Co^{\delta+}$物种、O_v、金属-酸/碱位点及底物吸附构型调控有关;乙醇不仅可改善FFA及含氧中间体的溶解和传质,还能在一定程度上影响活化氢供给、中间体稳定性及呋喃环加氢与开环氢解之间的竞争关系[61, 62, 69]。对于Cu-MFI、Cu@ZSM-5等Cu基金属体系,目标产物选择性则更多取决于Cu^0/Cu^+物种、Brønsted酸位点、限域结构及

分级孔道传质之间的协同作用；乙醇主要发挥溶解底物、改善传质并适应连续流操作的作用，而不宜简单视为主导开环选择性的唯一因素[58-60]。异丙醇则多见于Ni基或Ni-稀土氧化物体系，其一方面可作为溶剂改善FFA及THFA类中间体的溶解和传质，另一方面在特定条件下也可能参与转移氢过程；但在H_2存在时，目标产物生成仍主要取决于Ni^0位点对呋喃环C=C键加氢、O_v或$Ni^{\delta+}/Ni^{2+}$-稀土氧化物界面对THFA环C-O键活化之间的协同关系[75, 76]。此外，水对不同催化体系的影响并不一致，适量水在部分贵金属或酸性氧化物体系中有利于质子转移和开环过程，但在水滑石衍生催化剂等体系中可能引起结构重构或改变底物转化路径，反而降低FFA转化率或1,5-PeD选择性[62]。因此，FFA氢解体系中的溶剂效应并非孤立因素，而是通过影响底物溶解、传质、中间体稳定性、活化氢来源和表面吸附构型，与催化剂的金属-酸/碱位点、O_v及限域结构共同决定1,5-PeD的生成路径。

从稳定性看，表2中部分催化体系的失活规律与表1中FAL转化体系具有一定相似性，主要仍与表面活性位点氧化、O_v浓度降低、金属颗粒聚集以及积碳或有机沉积物覆盖有关。对于分子筛限域催化剂，连续流反应中可维持数十小时的稳定运行，表明分子筛孔道限域、分级孔结构和较强金属-载体相互作用有助于抑制Cu物种烧结并缓解积碳堵孔问题[58-60]。相比之下，Ni、Co及稀土氧化物界面催化剂在间歇循环中更易表现出表面价态变化和缺陷位点衰减，如$Co^{\delta+}/O_v$、Ni^0-O_v-La/Zr/PrO_x等界面结构在反应和回收过程中可能发生氧化或重构，导致C-O键氢解能力下降[66, 72, 75]。针对这类失活，H_2再活化通常能够恢复金属位点和部分O_v，而对于积碳或聚合物覆盖较明显的体系，则需要先通过煅烧去除沉积物，再结合H_2还原恢复金属-氧化物界面活性[56, 60, 76]。因此，FFA制备1,5-PeD催化剂的稳定性提升不应仅依赖反应后再生处理，还应在催化剂设计阶段通过限域结构、强金属-载体相互作用、抗积碳孔道结构以及可逆氧化还原界面构筑，提高活性位点在连续或循环反应中的保持能力。

综上所述，由FFA直接制备1,5-PeD已取得显著进展，但该领域仍面临一些挑战：(1)贵金属催化体系虽获得了非常优异的1,5-PeD选择性，但成本问题始终限制其大规模应用；(2)非贵金属催化体系虽在成本上具有一定优势，但Cu基催化剂的高性能往往需要建立复杂的纳米限域结构，以克服金属颗粒的烧结，制备条件复杂；Co基催化剂可利用Co^{2+}-O_v活性对和双氧协同吸附机理对FFA进行直接氢解，虽在能效上更具优势，但受限于Co本身也具有较强的C-C键断裂倾向[77]，其1,5-PeD的选择性存在物理瓶颈(低于60.0%)；而Ni基催化剂虽获得了极高的收率，但本质上遵循“先加氢、后氢解”的串联路径，THFA的开环较为困难，该体系的反应周期往往长达数十小时；(3)从稳定性角度看，Cu、Co、Ni基催化剂在循环或连续流反应中仍可能发生金属氧化、O_v衰减、积碳堵孔、金属烧结及稀土助剂流失等问题，活性位点的长期保持和可再生性仍需进一步验证；(4)从机理层面看，FFA吸附构型、活化氢传递、Co^{2+}-O_v动态演变及THFA中间体开环过程仍缺乏原位证据支撑，限制了催化剂的理性设计。

针对上述问题，未来研究可围绕以下几个方面展开：(1)打破体系局限，可将贵金属Pt、Ru等与非贵金属Cu、Co、Ni相结合，通过构建合金结构或设计一种独特的新型催化剂，利用电子效应、界面效应等内在机理研究，确保各金属充分发挥各自的性能优势，同时降低催化剂的制备成本；(2)探索Cu基催化剂的原位自组装策略，通过某种方式进行定向诱导或开发具有特殊结构的复合催化剂，使Cu可以在反应过程中实现原位迁移，自发限域；(3)继续深入理解Co^{2+}-O_v位点的形成机制、电子结构及其动态作用过程，在此基础上可引入第二金属或通过界面结构设计，使活性位点更易作用于C_2-O键，提高Co基催化剂的定向断键能力；(4)对于Ni基催化剂，可通过添加助剂或特定配体，协同Brønsted酸位点提升其断裂THFA的环C_2-O键的能力，降低氢解活化能，缩短反应时间，或降低Ni的用量，加入Co、Cu等金属，使其直接催化FFA进行开环氢解；(5)应将催化剂稳定性和再生性能纳入核心评价指标，结合原位表征、同位素标记、循环和连续流测试及失活后结构分析，厘清活性位点动态演变和再生机制，建立更具实际意义的抗失活和可再生催化体系。

1.4 由THFA制备1,5-PeD

正因Ni等加氢活性较高的金属易将呋喃环深度加氢生成THFA，直接以THFA为起点进行氢解的研究便显得尤为重要。由前文1.2.2及1.3.2.3可知，由THFA直接氢解制备1,5-PeD时，非贵金属催化体系主要为Ni基催化剂，且通常与稀土金属配合使用。贵金属催化体系则主要为Pt基、Rh基催化剂。

不管采用何种金属，THFA制备1,5-PeD的催化剂设计原则都主要借助于金属-酸/碱协同催化，或与O_v等缺陷位协同作用促使C_2-O键选择性断裂，近年来不同催化体系中THFA催化转化制备1,5-PeD的代表性研究成果如表3所示。

1.4.1 贵金属催化体系 在早期探索中，Guan等[78]将Rh/SiO_2与MoO_3复合，提出MoO_3在氢溢流作用下可发生部分还原，生成具有酸功能特征的活性物种，并与供氢金属协同促进THFA的C_2-O键活化与断裂。随后，Wang等[79]在$Ir-MoO_x/SiO_2$体系中进一步强调，该协同效应依赖于供氢金属与MoO_x间的紧密接触，而非简单的物理混合或单纯依靠载体的本征酸性。Pholjaroen等[80]则将氧化物拓展至VO_x，指出氢溢流在诱导VO_x部分还原时可生成O_v，从而促进底物吸附活化。总体而言，这三项研究表明供氢金属与可还原氧化物复合后，可通过氢溢流的方式产生一定酸功能位点或O_v，为后续$Pt/Rh-MO_x$(M=W、Mo、Re、Nb)体系中的探索和进一步发展奠定了重要基础。

1.4.1.1Pt基催化剂在Pt基催化体系中，如何精确调控WO_x或MoO_x物种的还原程度以产生适量的Brønsted酸位点，是提升1,5-PeD选择性的核心。Feng等[81]采用$Pt/WO_3/ZrO_2$催化剂，在150℃、5 MPa H_2条件下反应15 h，实现了接近100%的THFA转化率及43.0%的1,5-PeD收率。该体系中，位于Pt-WO_3-ZrO_2界面处的W-(OH)-Zr酸位点负责吸附并活化THFA中的C_2-O键，邻近的Pt纳米颗粒负责H_2的活化解离，机理如图13所示。Kuang等[1]采用溶胶-凝胶法将WO_3包埋在$WO_3@SiO_2$中，负载Pt制备了$Pt/WO_3@SiO_2$催化剂，在200℃、6 MPa H_2、12 h条件下，获得了选择性93.3%的1,5-PeD(转化率27.3%)；提高温度或增加催化剂用量后，转化率可提升至68.1-82.9%，但选择性会有所下降(1-戊醇、2-甲基四氢呋喃等副产物增多)。该体系中，$WO_3@SiO_2$以Lewis酸为主，但Pt的引入通过氢溢流效应将WO_x部分还原，原位生成了Brønsted酸位点(H_xWO_3/W-OH)，且催化活性与Brønsted酸量直接关联，其可通过质子化环氧，形成碳正离子中间体，随后经重排加氢得到1,5-PeD。但需要在酸强度与过度氢解副反应间取得平衡，以在高转化率下维持高选择性。Wang等[82]则通过$MgAl_2O_4$改性$Pt/WO_x/\gamma-Al_2O_3$催化剂，发现碱性助剂$MgAl_2O_4$的引入可有效提高Pt的分散度，同时防止催化剂总酸量过高，从而改善催化性能。在150℃、4 MPa H_2条件下，THFA转化率为47.3%，1,5-PeD选择性为88.4%，相比改性前(转化率26.0%，1,5-PeD选择性86.9%)得到明显提升。该体系进一步在固定床反应器中表现出30 h的稳定性，表明$MgAl_2O_4$改性可提高Pt分散度并增加表面O_v浓度，从而改善$Pt/WO_x/\gamma-Al_2O_3$在THFA氢解中的连续运行性能。Li等[83]报道的Pt/MoS_2催化剂，在250℃、4 MPa H_2、8 h条件下，实现了63.7%的THFA转化率，但1,5-PeD选择性仅为35.4%，副产物四氢吡喃(THP)选择性达40.4%。不过其连续循环5次后仍能维持55.0%-65.0%的THFA转化率和67.0%-75.0%的1,5-PeD/THP的总选择性，且Mo未发生明显流失，Pt流失量也可忽略，说明$Pt-MoS_2$强金属-载体相互作用有助于提高催化剂在水热条件下的结构稳定性。该催化剂本征酸性很弱，但该体系中Pt位点可在水热环境下诱导使H_2异裂产生原位H^+，从而弥补了酸位点的缺失。此外，高温下1,5-PeD易进一步转化为THP，该体系在抑制过度氢解方面仍有优化空间。

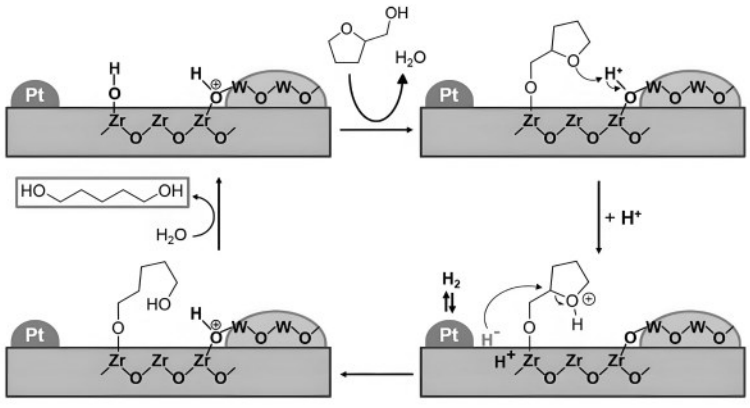


图13 $Pt/WO_3/ZrO_2$催化体系中THFA定向氢解制备1,5-PeD的机理示意图

Fig.13 Schematic mechanism for the directed hydrogenolysis of THFA to 1,5-PeD over $Pt/WO_3/ZrO_2$ catalytic system

此外，除去酸位点的原位生成或通过引入碱性助剂调节催化剂的酸量，从微观结构出发，精准调控氧化物在金属表面的分布状态也可以达到调控目的。如Zhou等[84]从“反相催化剂”的独特视角出发，通过顺序浸渍结合高压水洗处理，揭示了$PtMO_x$/C(M=W、Mo、Re、Nb)体系中，MO_x在Pt纳米颗粒表面形成的亚单层二维覆盖结构是氢解反应的核心：过高的负载会导致MO_x在载体上沉积或在Pt表面形成纳米晶，降低Brønsted酸性及金属-酸协同效率；当MO_x覆盖度约50%时，金属位与Brønsted酸位点达到最佳平衡，在140℃、3.5 MPa H_2、4 h条件下可获得92.0%的1,5-PeD选择性。该工作创新性地利用高压水洗处理，对催化剂进行结构修饰，证明精准调控氧化物在金属表面的分布状态也是一种改善催化活性的有效方法。Wang等[85]系统考察了碳负载的金属-金属氧化物(M^1-M^2O_x)组合对THFA氢解的影响，指出仅当金属与可还原性氧化物(如WO_x、MoO_x、ReO_x)特定配对时，才会促进1,5-PeD的生成，而不可还原的氧化物(如Al_2O_3)几乎不起促进作用。同时活性中心必须具备亚单层覆盖特征：金属表面在被氧化物修饰的同时，需保持部分裸露区域用于H_2的吸附与解离。Lin等[86]结合模型表面实验与DFT计算，从分子水平阐明了WO_x/Pt逆氧化物催化剂的反应机理，研究证实了沉积在Pt(111)表面的WO_x亚单层通过氢键作用稳定了类氧碳鎓离子过渡态，从而降低了开环能垒，随后中间体5-羟基戊醛在WO_x提供的Brønsted酸位点参与下加氢生成1,5-PeD。该研究与Zhou等[84]和Wang等[85]提出的亚单层覆盖结构模型相互印证，为催化体系中酸位点的调控和金属-酸协同效应的实现提供了另一种可行办法。

1.4.1.2Rh基催化剂 Yang等[87]系统考察了还原温度对Rh/WO_x催化剂性能的影响，发现提高还原温度可提高Rh/W原子比并强化氢溢流效应，从而将表面W=O键原位还原为W-OH结构，且该体系中W=O/W-OH的相对含量与1,5-PeD收率呈线性正相关，证明了W-OH作为原位生成的Brønsted酸位点，是选择性活化THFA的C_2-O键的关键。在140℃、1 MPa H_2、12 h条件下，获得了60.7%的THFA转化率和77.1%的1,5-PeD选择性。该工作为通过热处理手段动态调节金属-酸协同界面提供了理论指导。

Gondre等[88]报道了$Rh-MO_x/ZrO_2$(M=Re、W、Mo)双功能体系，在120℃、8 MPa H_2、24 h条件下，5%Rh-4%Mo/ZrO_2催化剂可实现90.0%的THFA转化率及81.0%的1,5-PeD收率。作者创新性地利用微热量法在水相中实测了催化剂酸性，发现Rh-Mo<Rh-Re≈Rh-W，指出适中的酸强度是维持高选择性的前提，能够有效避免1,5-PeD深度氢解为1-戊醇。该体系中MoO_x簇与Rh纳米粒子紧密邻近，形成双功能结构：Rh负责H_2解离，形成的Zr-Mo-OH活性位点负责吸附THFA的侧链羟基，共同驱动C_2-O键的定向断裂。

1.4.2 非贵金属催化体系 在非贵金属体系中，Ni基催化剂由于具备低成本和优异的加氢性能，成为THFA定向氢解的研究重点。早期探索也仿照贵金属催化体系来构建金属-酸双功能位点，但催化活性不尽人意。如Soghrati等[89]报道的$Ni-WO_x/SiO_2$催化剂，随着W负载量的增加，催化剂的Lewis酸量显著提升；尽管高W负载时诱导生成的Ni_xW金属间相增强了催化剂的水热稳定性，但转化率仍然较低(约29.0%)，1,5-PeD的选择性仅为47.0%。

此后的研究逐渐转向金属-碱协同作用，主要体现在利用Ni与稀土金属(如La、Y等)构建高效的界面位点。早期Al-Yusufi等[90]提出并验证了由THFA向1,5-PeD的转化可利用Ni^0供氢与镧系氢氧化物($Ln(OH)_x$，Ln=La、Pr、Sm)强碱位点的协同效应：界面处羟基的去质子化促进了烷氧基中间体的形成，进而诱导环C_2-O键的选择性断裂。近年来，相关研究主要围绕这一核心进行研究和探索。如Zhao等[91]采用共沉淀-水热法制备了$Ni-La(OH)_3$催化剂，在170℃、4 MPa H_2条件下反应24 h，获得了93.5%的THFA转化率，1,5-PeD收率达87.6%。该体系中，催化剂表面Ni^0与Ni^{n+}(2<n<3)共存，Ni^0负责H_2的活化解离，形成的Ni^{n+}-O-La^{3+}界面则是高活性的关键，负责THFA的C_2-O键选择性断裂；同时，$La(OH)_3$的碱性位点负责THFA中羟基的吸附与去质子化，进而共同提升1,5-PeD收率。该体系在固定床反应中展现出超过400 h的卓越稳定性，为连续流工艺设计提供了重要参考。在此基础上，Liu等[92]采用真空辅助浸渍制备了碳壳封装的La-Ni@C催化剂，在180℃、3 MPa H_2条件下反应3 h，即实现了高达95.0%的1,5-PeD选择性(收率约57.0%)，并再次验证了Ni-La界面在形成烷氧基中间体及促进C_2-O键选择性断裂中的普适性，且多孔碳壳会抑制对Ni-La物种的流失和烧结，提高其稳定性。进一步地，Chen等[93]在Ni-La体系中引入Co构建了Ni-

Co/La(OH)$_x$双金属体系，在更温和的条件下（150℃、2 MPa H_2、16 h）获得了98.1%的THFA转化率和88.6%的1,5-PeD选择性。该体系中，La(OH)$_x$载体中的O_v极化了NiCo合金，促进H_2异裂为高活性的H^+、H^-；同时界面NiCo-O_x-La^{3+}位点协同碱性位点对底物进行定向攻击。这种双金属合金化与稀土界面位点的结合，显著增强了催化剂的低温活性与循环稳定性。随后，Barredo等[94]进一步制备了Ni-Co-$La_2O_2CO_3$催化剂，在180℃、3 MPa H_2、12 h的无溶剂条件下，1,5-PeD选择性达89.4%，生产率达到8.9 $mmol_{1,5-PeD}/(g_{cat}\cdot h)$。在该体系中，$Ni^{2+}/O_v$位点有利于$H_2$活化并促进$CoO_x$中$O_v$形成；$Co^{2+}/O_v$作为Lewis酸位点可吸附并活化THFA的环氧原子；而$La_2O_2CO_3$提供Brønsted碱性位，促进THFA羟基去质子化形成烷氧基中间体，共同促进C_2-O键断裂，并提高1,5-PeD选择性。该研究进一步说明，金属-O_v-Lewis酸位点与稀土碱性位点的协同界面是提高THFA开环氢解效率的重要结构基础。同时，减少溶剂竞争吸附也可提高THFA氢解效率。该催化剂在4次重复使用中具有一定稳定性，说明反应介质同样影响催化剂的实际应用潜力。综上可见，构建金属Ni（或合金）-碱性稀土界面已成为实现THFA向1,5-PeD高效转化的有效结构范式：金属Ni（或合金）负责H_2活化解离，稀土氢氧化物（如La(OH)$_x$）或氧碳酸盐（$La_2O_2CO_3$）提供碱性位点吸附THFA的羟基并诱导去质子化，这种金属-碱协同催化策略为后续催化剂的设计和更新迭代奠定了坚实基础。

除了界面碱性位点，O_v在Ni-La体系中对活化氢物种的调控作用也逐渐被阐明。如Zhang等[95]以

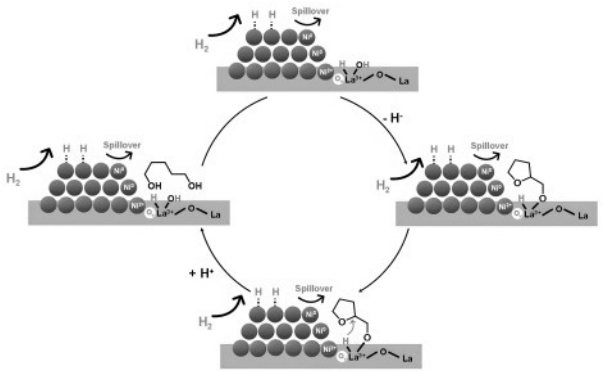


图14 基于Ni^{2+}-O_v-La^{3+}界面协同效应的THFA定向氢解机理循环图

Fig.14 Mechanism cycle of THFA directed hydrogenolysis based on the synergistic effect of Ni^{2+}-O_v-La^{3+} interface

注:Spillover—溢流

$LaNiO_3$钙钛矿为前驱体，通过调控还原温度制备了富含Ni^{2+}-O_v-La^{3+}结构的Ni-La_2O_3催化剂，在180℃、3 MPa H_2条件下反应6 h，实现了55.8%的THFA转化率，1,5-PeD选择性为91.7%。该研究在深层次上揭示了界面O_v的作用，其能捕获并稳定来自Ni的溢流氢，从而在反应条件下原位生成紧邻共存的La-OH与La-H物种。其中，La-OH负责锚定THFA的羟基并形成烷氧基中间体，而相邻的La-H则精准攻击被极化的环内C_2-O键实施氢解。图14详细展示了在该体系界面上原位生成的La-OH与La-H物种协同驱动THFA定向氢解的循环机理。该工作强调了侧链羟基的锚定是实现选择性开环的前提，不包含侧链羟基的四氢呋喃类底物则难以开环，为Ni-La体系中活化氢的来源及其界面特异性提供了明确的结构化解释。

除去金属La，稀土金属Y同样表现出卓越的协同效应。早期Wijaya等[96]在Ni-Y_2O_3体系中证实了界面位点对THFA的C_2-O键断裂的促进作用，并通过引入微量Ru，形成了Ru-Ni^0-Y_2O_3界面，显著提升了1,5-PeD的收率（在150℃、2 MPa H_2条件下反应40 h，THFA转化率达93.4%，1,5-PeD收率达86.5%）。随后，Peng等[97]系统考察了Ni/Y摩尔比的影响。发现在Ni/Y=5时，Y_2O_3不仅显著提高了Ni的分散度，其提供的适中碱性位点与Ni的氢解离能力高度协同，在150℃、3 MPa H_2条件下反应24 h，实现了近乎定量的1,5-PeD选择性（>99.5%），THFA转化率为84.2%。且该催化剂在前5次循环中，1,5-PeD选择性始终高于99.5%，但THFA转化率由84.2%降至54.6%；经H_2还原再生后，催化活性基本恢复，说明其失活主要与Ni^0物种部分氧化有关；此外，反应液中检测到一定量Y物种，表明Ni^0-Y_2O_3界面位点的流失也可能参与活性衰减。该工作与Ni-La(OH)$_x$等催化体系形成呼应，进一步佐证了金属-碱协同催化策略在不同稀土体系中的普适性。

此外，利用PrO_x的可变价特性构筑缺陷位点也是一种高效策略。Wang等[98]开发的Ni-PrO_x/Al_2O_3催化剂在200℃、6 MPa H_2、24 h条件下，THFA转化率达88.4%，1,5-PeD选择性为79.2%。不同于传统的酸碱协同，该体系的核心在于Ni^0与富含Pr^{3+}缺陷位点的PrO_x界面之间的强相互作用。PrO_x缺陷位点优先锚定THFA的侧链羟基并诱导分子定向，使得呋喃环C_2-O键靠近相邻的Ni^0位点，进而通过活化氢进攻，促进C_2-O键选择性断裂。不同于前述金属

Ni-酸/碱协同催化体系，这种精细的金属-缺陷氧化物界面协同机制，也可以较好地提高1,5-PeD的选择性，为非贵金属催化体系提供了另一种参考策略。

近期，Lin等[99]进一步将Ni基催化体系的设计思路转向构建双金属合金，并结合载体形貌进行协同调控。该团队以棒状CeO_2为载体制备了NiRe/r-CeO_2催化剂，在180℃、5 MPa H_2条件下，可获得94.0%的1,5-PeD收率和97.0%的选择性。该体系中，NiRe合金可通过双金属间的电子协同作用调控Ni的电子结构，增强其H_2活化和C-O键氢解能力；而棒状CeO_2暴露的特定晶面则有利于提高金属分散度并强化金属-载体相互作用，从而稳定合金结构并抑制副反应。机理上，THFA通过侧链羟基氧和环醚氧在NiRe/r-CeO_2界面发生协同吸附，随后经活化氢进攻被极化的环C-O键，最终实现选择性并生成1,5-PeD。并且该催化剂在8次循环中可保持较好的稳定性，反应后未检测到明显Ni/Re流失、晶相变化或金属团聚，表明CeO_2纳米棒增强的金属-载体相互作用有助于稳定NiRe合金位点并提高循环稳定性。该研究表明，通过引入亲氧金属Re并结合CeO_2形貌调控，也可有效促进C_2-O键的选择性断裂，提供了一种不同于Ni-La、Ni-Y等稀土碱性界面的新型设计策略。

表3 不同催化剂催化THFA氢解制备1,5-PeD

Table 3 Catalytic hydrogenolysis of THFA to 1,5-PeD over different catalysts

序号	催化剂	溶剂	反应条件	转化率/%	产物选择性/%	催化剂稳定性	参考文献
1	Rh/SiO_2+ MoO_3	水	120℃, 6 MPa H_2, 20 h	33.0	78.3	-	[78]
2	Ir-MoO_x/SiO_2	水	140℃, 6 MPa H_2, 6 h	70.0	74.0	-	[79]
3	Ir-VO_x/SiO_2	水	80℃, 6 MPa H_2, 6 h	~84	~67	-	[80]
4	$Pt/WO_3/ZrO_2$	异丙醇	150℃, 5 MPa H_2, 15 h	~95	~45	-	[81]
5	$Pt/WO_3@SiO_2$	水	220℃, 6 MPa H_2, 24 h	82.9	72.9	-	[1]
6	$Pt/MgAl_2O_4$@(WO_x/γ-Al_2O_3)	水	150℃, 4 MPa H_2, WHSV = 0.2 h^{-1}	47.3	88.4	30 h	[82]
7	Pt/MoS_2	水	250℃, 4 MPa H_2, 8 h	63.7	35.4	5次	[83]
8	$PtMoO_x/C$	水	140℃, 3.5 MPa H_2, 4 h	42.4	92.0	-	[84]
9	Pt-WO_x/C	水	200℃, 3.6 MPa H_2, space time = 1.67 min·g·mL^{-1}	~62	~64	-	[85]
10	$WO_x/Pt/SiO_2$	水	90℃, 0.1 MPa 总压, 4 h	~5	65.0	-	[86]
11	Rh/WO_x	水	140℃, 1 MPa H_2, 12 h	60.7	77.1	-	[87]
12	Rh-Mo/ZrO_2	乙醇	120℃, 8 MPa H_2, 24 h	90.0	90.0	-	[88]
13	Ni-WO_x/SiO_2	水	250℃, 3.4 MPa H_2, 4 h	28.7	47.3	-	[89]
14	$Ni/La(OH)_3$	异丙醇	150℃, 3 MPa H_2, 24 h	97.6	90.1	连续流386 h	[90]
15	Ni-$La(OH)_3$	异丙醇	170℃, 4 MPa H_2, 24 h	93.5	93.7	固定床 >400 h	[91]
16	La-Ni@C	异丙醇	180℃, 3 MPa H_2, 3 h	60.0	95.0	5次	[92]
17	Ni-$Co/La(OH)_x$	异丙醇	150℃, 2 MPa H_2, 16 h	98.1	88.6	7次	[93]
18	Ni-Co-$La_2O_2CO_3$	-	180℃, 3 MPa H_2, 12 h	82.3	89.4	4次	[94]
19	Ni-La_2O_3	异丙醇	180℃, 3 MPa H_2, 6 h	55.8	91.7	5次	[95]
20	Ru/Ni-Y_2O_3	异丙醇	150℃, 2 MPa H_2, 40 h	93.4	86.5	-	[96]
21	Ni/Y_2O_3	异丙醇	150℃, 3 MPa H_2, 24 h	84.2	>99.5	5次，H_2再生后恢复	[97]
22	$NiPr/Al_2O_3$	异丙醇	200℃, 6 MPa H_2, 24 h	88.4	79.2	3次	[98]
23	NiRe/r-CeO_2	异丙醇	180℃, 5 MPa H_2, 24 h	96.9	97.0	8次	[99]

由表3可见，THFA氢解体系的催化剂设计更集中于邻近多功能位点的构建，即通过金属位点活化H_2，并借助酸性、碱性或缺陷位点实现THFA羟基锚定和环C-O键极化。贵金属体系主要以Rh、Ir、Pt等金属与ReO_x、MoO_x、WO_x等亲氧可还原氧化物复合为代表，其优势在于金属位点可高效活化H_2，而氧化物助剂或原位形成的酸性物种可吸附THFA中的羟基，并促进环C-O键断裂，因此通常能够在较

温和温度下获得较高的1,5-PeD选择性。近年来，贵金属体系的研究已由简单的金属-氧化物复配，逐渐延伸至载体修饰、O_v调控、活性金属分散和水热稳定性优化。例如，$MgAl_2O_4$修饰$Pt/WO_x/\gamma-Al_2O_3$体现了通过调节酸量、Pt分散度和表面O_v提升$Pt-WO_x$体系性能的思路；Pt/MoS_2体系则说明强金属-载体相互作用和稳定载体结构有助于改善水热条件下的循环稳定性，但其1,5-PeD选择性仍受副产物生成和活性位可及性的限制。相比之下，近年来非贵金属体系主要集中于Ni基或Ni-Co基催化剂，并通常与La、Y、Ce、Pr等稀土氧化物/氢氧化物结合。该类体系的设计重点不在于提高THFA的加氢能力，而在于利用Ni^0或Ni-Co合金位点活化H_2，并借助Ni^0-稀土氧化物/氢氧化物界面、$Ni^{\delta+}/Ni^{2+}-O_v$-稀土位点、$NiCo-O_v-La^{3+}$界面或碱性位点诱导THFA羟基去质子化和C_2端定向吸附，从而促进C_2-O键选择性氢解。进一步来看，碳壳限域、双金属合金化、O_v调控和无溶剂反应等策略的出现，说明THFA路径的研究已从单纯追求高选择性，逐渐转向兼顾活性、稳定性、催化剂成本和过程强化。总体而言，THFA制备1,5-PeD的关键并非单纯提升氢化能力，而是构建能够协同完成H_2活化、THFA定向吸附、羟基去质子化和C_2-O键极化断裂的金属-酸/碱或金属-缺陷界面位点。

从溶剂作用看，表3中水相体系主要集中于$Rh-MoO_x$、$Ir-MoO_x$、$Pt-WO_x$及Pt/MoS_2等贵金属或亲氧氧化物协同催化体系中，其作用不仅体现在较高的H_2溶解性方面，还可参与Brønsted酸性物种的形成、质子传递及稳定过渡态过程，从而促进THFA环C-O键活化。例如，在$Rh-MoO_x$体系中，适量水有助于维持Mo-OH或H_xMoO_3相关活性物种并稳定开环过渡态；在Pt/MoS_2体系中，水则可能促进H_2异裂产生的质子向MoS_2邻近位点迁移，进而参与环开裂过程[78, 83]。但水相环境也存在双重影响，一方面有利于质子转移和开环氢解，另一方面可能引发MoO_x等亲氧组分溶出或迁移，导致催化剂稳定性下降，因此后续研究开始通过固定床操作、载体修饰或稳定载体构筑来提升水热稳定性[79, 82]。与水相体系不同，异丙醇多用于Ni-La、La-Ni@C和$Ni-Co/La(OH)_x$等非贵金属-稀土界面催化体系中，其作用主要体现为改善THFA及含氧中间体的溶解和传质，并在部分体系中通过二级醇脱氢过程辅助活化氢供给；但THFA开环选择性仍主要取决于Ni^0或Ni-Co合金位点、稀土氧化物/氢氧化物碱性位点、O_v及金属-载体界面的协同作用[91-93]。值得注意的是，$Ni-Co-La_2O_2CO_3$体系进一步提出了无溶剂反应策略，该体系认为醇类溶剂可与THFA竞争吸附于活性位点，而无溶剂条件能减少溶剂分子对金属-酸/碱界面的覆盖，使THFA更充分地与Co^{2+}/O_v、Ni^{2+}/O_v和$La_2O_2CO_3$碱性位点接触，从而显著提高单位催化剂生产效率[94]。因此，THFA氢解中的溶剂效应不能简单归结为水相或醇相优劣，而应结合催化剂活性位类型、反应路径、活化氢来源、底物吸附强度和水热稳定性综合判断。

从稳定性看，THFA制备1,5-PeD体系中催化剂稳定性未被系统讨论，尤其是早期Rh、Ir、Pt与MoO_x、WO_x、ReO_x、VO_x等亲氧氧化物复合体系，多数研究主要集中于金属供氢位点与酸性/亲氧氧化物位点的协同作用，而对循环稳定性和失活机制涉及较少。不过，已有的稳定性结果表明，贵金属-亲氧氧化物体系的潜在失活主要与MoO_x、WO_x等助剂在水热条件下的迁移、流失或覆盖状态变化有关，因此提高亲氧氧化物与金属或载体之间的结合强度，是维持双功能位点稳定性的关键[83, 85, 89]。近年来发展的Ni-La、Ni-Y、Ni-Pr和$NiRe/CeO_2$等非贵金属体系进一步将稳定性问题转向金属-稀土氧化物/氢氧化物界面的保持能力。其中，Ni-La类碱性界面催化剂已拓展至连续流或固定床稳定性评价，Ni-La和$Ni/La(OH)_3$体系分别表现出386 h TOS和超过400 h的连续运行能力，说明稳定的$Ni-Ln(OH)_x$界面对THFA选择性开环氢解具有较好的持续催化潜力[90, 91]。对于Ni/Y_2O_3、$NiPr_{1.2}/Al_2O_3$等体系，活性下降主要与Ni^0部分氧化、Ni或稀土组分流失以及Ni颗粒长大有关，H_2还原处理可在一定程度上恢复金属态Ni和界面供氢能力[97, 98]。而$NiRe/r-CeO_2$等体系则通过CeO_2纳米棒增强金属-载体相互作用，抑制NiRe合金位点流失和团聚，从而表现出较好的循环稳定性[99]。因此，THFA路线催化剂的稳定性提升应从单纯提高初始活性，进一步转向亲氧助剂抗流失、金属价态可逆调控、金属-载体强相互作用及限域/形貌稳定界面构筑等方向。

综上所述，由THFA氢解制备1,5-PeD时，由于四氢呋喃环相比呋喃环具有更高的化学稳定性，其C_2-O键的选择性断裂高度依赖于活性位点对底物分子的定向锚定与极化，目前虽已取得一定进展，但仍存在一些问题：(1)在贵金属催化体系(Pt、Rh)

中，由于贵金属对C-O键的氢解能力过强，其通常与Brønsted酸位点协同催化，容易导致1,5-PeD发生过度氢解生成1-戊醇或进一步脱氧；而为了维持高选择性，通常需要构筑精密且不稳定的亚单层覆盖的反相结构，难以放大生产；另外贵金属的成本也较高。(2)以Ni-La、Ni-Y、Ni-Pr为代表的非贵金属体系，可充分利用稀土氢氧化物的碱性位点构建高活性界面结构，在机理的认知和体系构建上展现出巨大潜力，但目前该体系对不含侧链羟基的底物几乎无开环活性，这种锚定效应的局限性限制了其在其他领域的应用范围。(3)从稳定性角度看，贵金属-亲氧氧化物体系可能发生MoO_x、WO_x或ReO_x迁移和流失，非贵金属体系则可能出现Ni^0氧化、稀土组分流失、O_v衰减和金属颗粒长大等问题，长周期运行与可再生性仍需进一步强化。

针对上述问题，未来研究可围绕以下几个方面展开：(1)可将贵金属与非贵金属相结合或找到一种更简单的修饰催化剂酸性的有效方法，更加有效且方便地调节催化剂的酸量，抑制贵金属催化体系的过度氢解反应，同时降低催化剂的制备成本；(2)对于Ni-La、Ni-Y体系，可通过添加助剂或特定配体的方式，向体系中引入辅助功能位点，使不含侧链羟基的四氢呋喃衍生物也能通过相似的锚定极化机制，比如锚定环氧原子，进而发生定向开环。(3)应进一步加强水相、醇相及无溶剂体系中的稳定性评价，重点关注亲氧助剂抗流失、金属价态可逆调控、O_v稳定化和金属颗粒抗烧结等问题，并结合强金属-载体相互作用、限域结构和H_2再活化等策略提升催化剂的长周期运行能力。

进一步从FAL、FFA和THFA等平台化合物路线来看，虽然表1~3中部分催化体系已表现出较高的1,5-PeD选择性，但多数研究仍停留在间歇反应或短时固定床实验阶段，距离连续化工业生产仍存在差距。高选择性贵金属体系通常涉及Pt、Ru、Rh、Ir或Re等组分，催化剂成本较高，且在水相或酸性环境中可能存在金属流失、助剂迁移和载体水热稳定性不足等问题；非贵金属体系虽具有成本优势，但常需要较高H_2压力、较长反应时间或复杂的金属-稀土/缺陷界面结构，活性位在长周期运行中的稳定性和可再生性仍需进一步验证。此外，1,5-PeD与水、醇类溶剂及未反应中间体之间存在较强相互作用，产物精制和溶剂回收也可能带来较高能耗。由此可见，后续研究除继续提高催化剂活性与选择性外，还应重点关注连续流反应器适配、高底物浓度运行、催化剂长周期寿命、失活后再生以及低能耗分离过程的协同优化。

2 由纤维素及其衍生物制备1,6-HDO

纤维素作为木质纤维素中含量最丰富的组分，其可以通过无机酸水解使自身转化为葡萄糖，进而由其变旋氧化得到左旋葡萄糖酮(LGO)、加氢得到山梨醇、脱水得到HMF等底物[100]。1,6-HDO的制备主要依赖纤维素及其下游的这些衍生物(如LGO、山梨醇、HMF、2,5-四氢呋喃二甲醇(THFDM)、1,2,6-己三醇(1,2,6-HTO)和四氢吡喃-2-甲醇(THP-2-M)等)为原料。

2.1 由纤维素制备1,6-HDO

固体酸催化纤维素解聚过程中，β-1,4-糖苷键在酸性位点作用下逐步断裂，优先生成纤维寡聚糖，进一步水解得到葡萄糖；传统固体酸存在底物吸附差、传质受限的问题，类酶固体酸通过同时引入底物结合位点与酸性催化位点模拟纤维素酶功能，强化固-固界面相互作用，实现纤维素向葡萄糖与寡聚糖的高效转化，所得糖产物可继续催化转化得到C_2-C_6小分子化学品，如山梨醇、糠醛、HMF、乙二醇、丙二醇、甘油、赤藓糖醇、木糖醇等[101]。其中，由纤维素一步直接合成1,6-HDO的选择性较低，多体现在多步集成工艺中。

He等[8]提出了由纤维素制备1,6-HDO的三步催化路线。首先在四氢呋喃(THF)/H_2O混合溶剂中，通过稀硫酸催化纤维素脱水得到LGO和HMF(混合产物收率为48.0%)；随后利用Ni/SiO_2和Pd/Si-Al催化剂对LGO/HMF混合物进行低温(100℃)加氢和高温(150℃)氢解，转化为THFDM(总选择性为83.0%)；最后，THFDM在Pt基催化剂上无水氢解，获得70.0%收率的1,6-HDO。技术经济分析显示，该工艺测算的己二醇最低售价(MSP)约为4090美元/吨，与石油基产品价格相当。然而，该工艺仍面临多步串联带来的分离负担及对贵金属的依赖，大规模应用需进一步优化中间体浓度并降低催化剂成本L

为了提升过程经济性，Kim等[102, 103]开发了一种生物质全组分利用的多级催化集成工艺，可同步生产1,6-HDO(收率21.8%)、糠醛(收率87.2%)及高纯

木质素（收率71.7%）。其核心优势在于全组分利用，通过分级转化提升了碳效率，其己二醇MSP估算为3922美元/吨，相较石油基产品（约4400美元/吨）具有一定竞争力；但该集成工艺涵盖了生物质分馏、木质素提纯、糠醛分离、THFDM/左旋葡萄糖醇（Lgol）和1,6-HDO生产五个子系统，依赖多溶剂体系与多级分离回收，增加了设备投资与运行控制难度。

随后，Ahn等[104]在上述研究基础上，引入了木质素转化为己二酸（ADA）的全新价值链，构建了同步生产1,6-HDO、THF与ADA的高度集成工艺。通过深度热集成设计，该集成工艺大幅降低了对外部能源的依赖，不仅将己二醇MSP降至3402美元/吨，且全生命周期碳排放低至-26.9 kg CO_2 eq./kg产品，表现出优于石油基路线的经济与环境双重竞争力，代表了未来直接利用纤维素进行生物炼制的发展方向。

从工艺集成角度看，纤维素直接制备1,6-HDO具有原料来源丰富和碳链保留完整等优势，但其工业可行性并不取决于单步催化效率，而是受多步反应衔接、溶剂循环、H_2回收、产物分离和能量集成等因素共同制约。现有研究已从纤维素经HMF/LGO、THFDM/Lgol等中间体的催化路线设计，逐渐拓展至全组分利用、过程模拟、技术经济分析和生命周期评价。相关结果表明，热集成、多产品联产和木质素高值化利用有助于降低生产成本和环境负荷，但THF等溶剂补充与回收、纤维素脱水反应器、1,6-HDO分离精制、废水处理及催化剂长周期稳定性仍是影响放大应用的关键因素。因此，纤维素基1,6-HDO路线后续应在提高高底物浓度转化效率的同时，进一步优化溶剂低损耗循环、H_2高效利用、催化剂寿命和低能耗分离过程。

2.1.1 由LGO制备1,6-HDO LGO通常由纤维素在酸性条件下快速热解制得，其结构中独特的1,6-内醚桥与α,β-不饱和酮官能团，使其具备转化为多种高附加值化学品的潜力。由于LGO具有与1,6-HDO一致的六碳骨架，理论上可通过催化加氢与C-O键断裂直接制备1,6-HDO。如Allgeier等[105]提出了一种以LGO为原料、经两步加氢合成1,6-HDO的方法：首先，LGO在Pt/C或Pd/C催化下进行分段升温：在5.52 MPa H_2、60℃下反应2 h，升至180℃反应4 h，得到收率为84.0%的THFDM，此步骤仅生成少量1,6-HDO（≤5%）；随后，THFDM在Pt/W/TiO_2催化下，于6.90 MPa H_2、160℃中进一步氢解6 h，得到62.0%的1,6-HDO。该方法虽能实现从LGO到1,6-HDO的转化，但涉及多步高压操作且高度依赖贵金属催化剂，过程经济性仍面临较大挑战。

2.1.2 由山梨醇制备1,6-HDO 理论上，山梨醇可通过选择性C-O键断裂生成1,2,6-HTO，再进一步脱氧得到1,6-HDO。然而，由于山梨醇分子中存在多个性质相似的羟基，实现定向断裂特定C-O键极其困难，产物通常为多种C_2-C_6醇的复杂混合物。Ota等[106]使用ReO_x-Pd/CeO_2催化剂，在160℃、8 MPa H_2、72 h条件下，将山梨醇转化为己二醇混合物，收率达85.0%，这是目前山梨醇制备己二醇报道中的最高水平，但其产物分布较宽，难以高选择性获得单一异构体1,6-HDO，限制了该路径在工业精细化学品生产中的应用。

综上所述，以纤维素为原料的制备路线具有原料储量丰富的显著优势，但也因底物结构复杂、反应路径冗长而面临严峻的选择性控制与工艺集成难题。当前研究主要围绕三条技术路径展开：（1）纤维素直接转化法虽能直接利用原始生物质，但受限于纤维素的高度结晶结构与复杂的降解过程，反应倾向于生成多种糖类与小分子降解产物的混合物，对1,6-HDO的选择性极低，经济竞争优势不明显；（2）以LGO为关键平台分子进行制备时，虽然其六碳骨架与目标产物高度契合，理论原子经济性较高，但现有工艺普遍存在步骤繁琐、高度依赖贵金属催化剂及反应条件苛刻等瓶颈，导致整体转化成本高昂；（3）山梨醇作为纤维素加氢的稳定中间体，来源广泛且性质稳定。然而，其分子中多个羟基环境相似，实现特定C-O键的选择性断裂极具挑战，产物多为己二醇异构体混合物，显著增加了下游分离成本。

未来研究的突破点可能在于：（1）开发兼具高效氢解活性与精准C-O键断裂选择性的新型催化剂（如特定结构的双金属合金、金属-酸/碱多功能催化剂）是实现从复杂底物定向合成1,6-HDO的关键；（2）需开发更高效稳定的连续流工艺，减少反应步骤和分离单元并优化溶剂体系，可继续深入探索并引入热集成等手段减少分离单元损耗，以提升工艺效率。总之，纤维素基1,6-HDO的合成是一项复杂的系统工程，其成功不仅依赖于催化化学的原始创新，更依赖于反应工程、过程设计与系统集成的协同进步，通过多学科交叉融合，有望最终打通从

廉价可再生纤维素到高价值1,6-己二醇的经济可行路径。

2.2 由HMF及其衍生物制备1,6-HDO

HMF为连接生物质与精细化学品的核心平台化合物,其分子内含有醛基(C=O)、羟基(-OH)和呋喃环C=C双键等多种高活性官能团,通过精准调控加氢、脱氧及协同开环反应,可实现HMF向多种高价值衍生物的选择性转化。HMF及其衍生物制备1,6-HDO的反应路径如图15所示:HMF首先经侧链醛基加氢生成2,5-呋喃二甲醇(BHMF),随后呋喃环C=C双键加氢生成THFDM,经环C-O键断裂生成1,2,6-己三醇(1,2,6-HTO),最后脱去仲羟基形成1,6-HDO。其中在1,2,6-HTO形成过程中,可能发生分子内脱水环化得到THP-2-M,再次开环加氢转化为1,6-HDO。亦有研究表明[107],BHMF可绕过环饱和步骤,直接开环生成1,3,5-己三烯-1,6-二醇(H-1,3,5-TN-1,6-DO),后再加氢得到1,6-HDO。表4依此梳理了近年来HMF及其衍生物催化转化制备1,6-HDO的研究成果。

早期研究中,Buntara等[108]探索了由HMF制备1,6-HDO的可行性,并成功通过四步法实现了1,6-HDO的高选择性合成:第一步,使用Raney-Ni催化剂在100℃,9 MPa H_2下反应14 h将HMF定量转化为THFDM,收率达99.0%;第二步,使用Rh-Re/SiO_2催化剂对THFDM进行氢解,先在80℃、1 MPa H_2下反应1 h后,继续加压至8 MPa反应19 h,对1,2,6-HTO选择性为97.0%,THFDM转化率为21.0%;第三步,在125℃下用0.6 mol%的三氟甲磺酸在环丁砜中处理1,2,6-HTO 0.5 h,使其完全转化为THP-2-M;第四步,使用Rh-Re/SiO_2在180℃处理THP-2-M,连续在1 MPa H_2和8 MPa H_2条件下分别加热1 h和3.5 h,THP-2-M转化率为17.0%,1,6-HDO选择性达100%。尽管该四步法过程繁多且部分中间步骤转化率受限,但每步反应都实现了极高(≥97.0%)的产物选择性,在原理上验证了一条高选择性合成路线。基于此,该团队提出了优化的两步法路线:在第一步获得THFDM后,直接向体系中添加固体酸Nafion SAC-13辅助氢解,显著促进了中间体的开环氢解与随后的脱水加氢过程,实现THFDM完全转化的同时,1,6-HDO选择性高达86.0%。这一改进大幅提升了整个路线的原子经济性与操作效率,为后续研究中探索金属-酸协同催化体系提供了关键的科学基础。

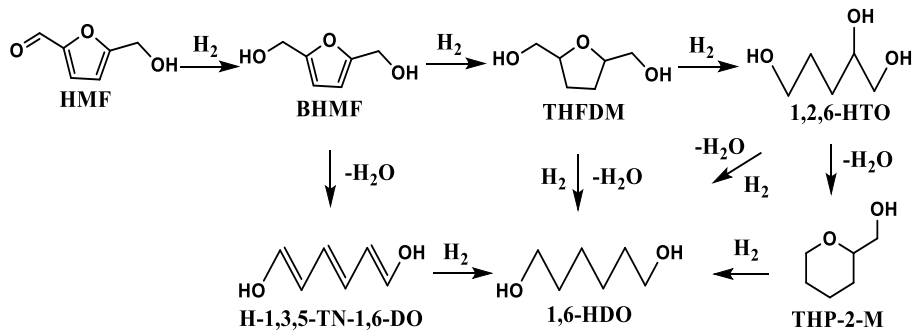


图15 HMF及其衍生物氢解生成1,6-HDO的反应路径

Fig.15 Reaction pathways for the hydrogenolysis of HMF and its derivatives to 1,6-HDO

2.2.1 由HMF制备1,6-HDO 如前文图15所示,若要实现HMF向1,6-HDO的一步法转化极具挑战,既要求催化剂具备高效的加氢活性以实现侧链醛基和呋喃环C=C键的深度加氢,又要精准调控酸位点强度(尤其是Brønsted酸)以诱导环C-O键的断裂,同时保留侧链羟基,以提高目标产物选择性。

早期研究中,Tuteja等[107]以甲酸为氢源,在Pd/ZrP催化下于常压、140℃的条件下,由HMF直接制备了1,6-HDO,反应21 h后,收率达到最大值42.5%(HMF转化率为96.9%)。该催化剂经离心回收、乙醇洗涤、真空干燥和煅烧处理后可重复使用5次,且未表现出明显活性损失。由于ZrP相比其他载体具有最高的Brønsted/Lewis酸位点比值,且呋喃环的氢解开环需要较高的Brønsted酸位点,相同条件下Pd/HY、Pd/Nb_2O_5、Pd/ZSM-5、Pd/Al_2O_3等催化剂对1,6-HDO的选择性都较低。值得注意的是,ZrP合成后又经稀硝酸处理,使得其Brønsted酸位点进一步增加,催化性能比未处理前得到显著提升(1,6-HDO收率仅为26.9%,HMF转化率为72.0%)。具体反应机理(图16)为:HMF首先吸附于Pd/ZrP表面,其呋

喃环在Brønsted酸位点作用下开环，生成不饱和中间体1,3,5-己三烯-1,6-二醇（H-1,3,5-TN-1,6-DO）；与此同时，Pd催化甲酸解离提供活化氢，中间体经烯醇加氢得到1,6-HDO。该研究凸显了Brønsted/Lewis酸位点平衡在HMF氢解开环制备1,6-HDO的关键作用，为后续催化体系的开发提供了有效参考。

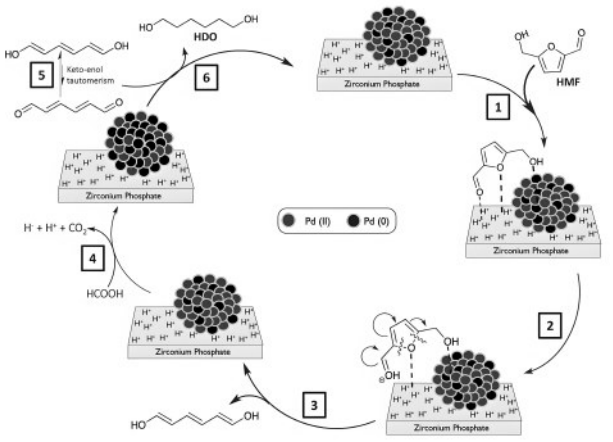


图16 Pd/ZrP催化HMF氢解制备1,6-HDO的反应机理

Fig.16 Reaction mechanism for the hydrogenolysis of HMF to 1,6-HDO over Pd/ZrP catalysts

注：Zirconium Phosphate—ZrP载体；Keto-enol tautomerism—酮-烯醇互变异构

Xiao等[109]在固定床反应器中，设计了Pd/SiO_2+$Ir-ReO_x/SiO_2$双层催化体系。上层Pd/SiO_2负责将HMF饱和加氢为THFDM，下层$Ir-ReO_x/SiO_2$负责将THFDM开环氢解，经1,2,6-HTO中间体转化为1,6-HDO。在100℃、7 MPa H_2、水/THF（体积比40:60）的混合溶剂中，获得57.8%收率的1,6-HDO。该研究证实，溶剂水的存在能促使ReO_x物种水解并原位生成Brønsted酸位，从而高效诱导呋喃环C-O键断裂；而高压H_2则可抑制中间体与产物的过度氢解。需指出的是，该工作主要关注双层固定床中加氢位点与开环氢解位点的串联匹配，并未系统评价催化剂的长周期稳定性；同时，作者指出HMF在高温水相中易发生自缩合、交叉缩合反应生成腐殖质，进而覆盖催化剂活性位点，限制高底物浓度HMF转化，并且纯水体系可能不利于硅基载体的水热稳定性，因此采用水/THF混合溶剂作为反应介质。该研究首次在连续流动中实现了HMF至1,6-HDO的高效转化，展现了强大的过程强化潜力，同时再一次证明Brønsted酸位点对制备1,6-HDO的决定性作用。

Alsharif等[110]开发了负载于羟基磷灰石（HAP）的PtRu双金属催化剂，在120℃、2 MPa H_2、甲醇溶剂中反应15 h，可获得62.0%的1,6-HDO选择性（转化率85.0%），远超单金属Pt或Ru催化剂，表现出显著的Pt-Ru协同效应。且该催化剂具有适宜的酸碱位点平衡（表面Ca/P=1.50，偏酸性），配合高度分散的合金纳米颗粒（约3.6 nm），有利于呋喃环的吸附与C-O键选择性断裂。该工作在温和的间歇反应条件下实现了HMF向1,6-HDO的选择性转化，并凸显了通过载体性质调控与双金属协同作用优化催化性能的巨大潜力，但催化剂在3次循环中，1,6-HDO选择性均较低，仍需进一步兼顾高选择性与循环稳定性。

值得注意的是，目前还未见到非贵金属高收率催化HMF制备1,6-己二醇的报道。虽然非贵金属催化剂如NiCoAl等可催化HMF及其加氢中间体发生呋喃环开环，但受限于非贵金属对不同位置C-O键识别能力不足，HMF一步直接转化制备1,6-己二醇很难获得高选择性（0.6%收率），主要面临呋喃环过度加氢、邻位C2-羟基难选择性脱除以及C-C键裂解生成C_2-C_5小分子副产物等竞争反应。受本征催化性能限制，现阶段非贵金属路线更适合采用多步集成工艺，先将HMF加氢制备四氢呋喃二甲醇或1,2,6-己三醇中间体，再对中间体实施选择性氢解，以此获得较高的1,6-己二醇总收率[111]。

2.2.2 由THFDM制备1,6-HDO Buntara等[108]在探索由HMF制备1,6-HDO的四步法时，曾尝试使用一种由75%$Cu_2Cr_2O_5$和25%CuO组成的CuCr催化剂，在260℃、10 MPa H_2和1-丙醇作溶剂的条件下，THFDM转化率为41.0%，对1,6-HDO的最大选择性为41.0%。尽管可以实现1,6-HDO的合成，但选择性仍然太低，无法进一步放大生产。

He等[112]采用$Pt-WO_x/TiO_2$催化剂，在160℃、5.5 MPa H_2、水为溶剂的条件下，8 h内即实现THFDM的完全转化，1,6-HDO收率达70.0%以上，展现了优异的催化活性与选择性。其高活性源于氢溢流效应：H_2在Pt位点解离后，通过可还原的TiO_2载体溢流至邻近的WO_x，将W^{6+}部分还原为W^{5+}，并使W=O键转化为关键的W-OH酸性位点（即Brønsted酸位点），进而优先吸附并活化THFDM，促进C-O键选择性断裂，再最终加氢获得1,6-HDO。值得注意的是，该催化剂在连续流反应中仍表现出较高的1,6-HDO选择性，但THFDM转化率随运行时间逐渐降至22.0%，其失活主要与WO_x物种在水相反应条件

下的流失有关。该团队[113]进一步对比发现，在M-WO_x/TiO_2(M=Pt、Rh、Pd、Ru)催化剂中，W^{5+}含量与催化活性呈正相关，Pd基和Ru基催化剂因金属表面被WO_x/TiO_2过度覆盖，导致整体反应速率大幅下降。该研究在证实Brønsted酸位点在C-O键活化中关键作用的同时，阐明了金属与载体间的协同机制与氢溢流效应在THFDM氢解中的重要性。

2.2.3 由1,2,6-HTO制备1,6-HDO Buntara等[114]对由1,2,6-HTO催化制备1,6-HDO进行了系统研究，提出了两种催化方案。方案一采用Rh-ReO_x/SiO_2催化剂，在180℃、8 MPa H_2条件下对1,2,6-HTO进行直接加氢脱氧，20 h内实现原料完全转化，1,6-HDO选择性为73.0%。该体系通过Re物种与羟基的配位，实现了仲羟基的选择性断裂。方案二则采用两步法：首先在三氟甲磺酸催化下，将1,2,6-HTO在125℃下定量环化为THP-2-M；随后在Rh-ReO_x/SiO_2催化下，在120℃、8 MPa H_2条件下对THP-2-M进行开环加氢，在20 h内获得96.0%的1,6-HDO选择性，但转化率仅为26.0%。该体系中ReO_x通过氧原子配位活化了吡喃环中的C-O键，Rh位点则提供活化氢进攻被活化的碳原子，从而实现环的高选择性开环并最终加氢为目标二醇。

Chia等[115]使用Rh-ReO_x/C催化剂，在更深层次上阐明了Rh-ReO_x金属-酸活性对的作用机理，在120℃、3.4 MPa H_2条件下反应14 h后，1,2,6-HTO转化率达59.3%，1,6-HDO选择性为61.9%。该体系中，ReO_x在Rh的表面形成Brønsted酸位点，可优先吸附并活化仲羟基，促使脱水形成碳正离子中间体；相邻Rh位点则负责H_2解离与氢转移，实现中间体加氢。DFT计算表明，当羟基位于α或β位时，经协同质子化-氢负离子转移路径形成稳定的氧鎓离子中间体，可显著降低反应能垒，从而驱动仲羟基的选择性脱除，最终实现1,2,6-HTO向1,6-HDO的高效转化。

类似的，Stephens等[116]以Pt-WO_x/TiO_2为催化剂，在180℃、6.9 MPa H_2的条件下反应4 h，1,6-HDO收率为62.0%，1,2,6-HTO转化率为89.0%。该团队通过同位素标记实验证实：WO_x提供的Brønsted酸位点(W-OH)可以促使仲羟基脱水，形成仲碳正离子；随后水分子从α-C提取质子生成烯醇中间体；最后烯醇或其互变异构体在Pt位点上加氢，最终得到1,6-HDO。

Li等[117]则发现额外添加酸助剂，同样能有效脱除仲羟基，采用Ru/ZrO_2结合磷钨酸作为助剂可直接脱除仲羟基，在200℃、2 MPa H_2条件下反应2 h，1,2,6-HTO转化率达95.0%，1,6-HDO选择性最高为49.0%。该催化体系对其它直链醇的仲羟基脱除也具有良好效果，但伯羟基的存在会抑制该过程。

2.2.4 由THP-2-M制备1,6-HDO Chen等[118]采用Rh-ReO_x/C催化剂(Re/Rh=0.25)，在100℃、8 MPa H_2、水溶剂中反应84 h，1,6-HDO收率达84.0%。该催化剂中Re以ReO_x簇(平均价态约+2.5~+2.8)的形式直接键合于Rh颗粒表面，并与Rh金属界面协同促进C-O键选择性断裂；同时载体碳的弱酸性相较于SiO_2载体能有效抑制产物进一步脱水氢解。Chia等[115]也使用Rh-ReO_x/C催化剂(Re/Rh=0.5)，在120℃、3.4 MPa H_2、水相连续流中反应，THP-2-M转化率约27.0%，1,6-HDO选择性达97.0%，且反应120 h后活性仅下降16.0%。同时该体系证明，H_2预处理后可显著降低Re物种流失，说明适当的还原预处理有助于稳定Rh-ReO_x双功能位点。随后该团队进一步深化研究[119]，提出了“Rh核-Re壳”的结构模型，认为低配位Re原子可通过水分子活化原位产生Brønsted酸性，促进C-O键质子化开环。同时发现预处理温度对催化剂性能影响显著。

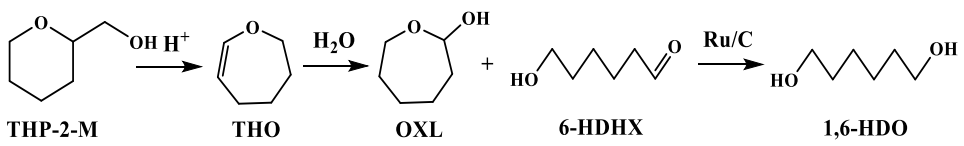


图17 Burt三步法反应路径示意图

Fig.17 Schematic reaction pathways of Burt's three-step method

为了降低成本，Burt等[120]提出了一种不同于Rh-Re双金属催化剂的方法，主要分为三步(图17)：首先利用K-BEA沸石的弱Lewis酸性诱导THP-2-M脱水生成2,3,4,5-四氢氧杂环庚烷(THO)，收率达40.0%；随后在70℃水相中将THO水合为2-氧杂环庚醇(OXL)及6-羟基己醛(6-HDHX)，总收率85.0%，此步骤无需添加催化剂；最后在市售Ru/C或Ni/C催化剂上加氢，定量转化为1,

6-HDO，全过程总收率达34.0%。该路径虽然总收率仍有提升空间，但提供了一种替代昂贵双金属体系的思路，为工业化生产提供了极具吸引力的备选方案。

表4 不同催化剂催化HMF及其衍生物氢解制备1,6-HDO

Table 4 Catalytic hydrogenolysis of HMF and its derivatives to 1,6-HDO over different catalysts

序号	原料	催化剂	溶剂	反应条件	转化率/%	产物选择性/%	催化剂稳定性	参考文献
1	HMF	Pd/ZrP	乙醇	140℃, 甲酸氢源, 21 h	96.9	42.5	5次	[107]
2	HMF	Pd/SiO_2 +Ir-ReO_x/SiO_2	水+四氢呋喃	100℃, 7 MPa H_2, 液时空速(LHSV) = 6 h^{-1}	100	57.8	未评价	[109]
3	HMF	PtRu/HAP	甲醇	120℃, 2 MPa H_2, 15 h	85.0	62.0	3次	[110]
4	THFDM	$Cu_2Cr_2O_5$+CuO	1-丙醇	260℃, 10 MPa H_2	41.0	41.0	–	[108]
5	THFDM	Rh-Re/SiO_2 +Nafion SAC-13	水	80℃, (1 MPa H_2, 1 h; 8 MPa H_2, 20 h)	100	86.0	–	[108]
6	THFDM	Pt-WO_x/TiO_2	水	160℃, 5.5 MPa H_2, 8 h	100	70.0	连续流45 h	[112]
7	1,2,6-HTO	Rh-ReO_x/SiO_2	水	180℃, 8 MPa H_2, 20 h	100	73.0	–	[114]
8	1,2,6-HTO	Rh-ReO_x/C	水	120℃, 3.4 MPa H_2, 14 h	59.3	61.9	–	[115]
9	1,2,6-HTO	Pt-WO_x/TiO_2	水	180℃, 6.9 MPa H_2, 4 h	89.0	69.7	–	[116]
10	1,2,6-HTO	Ru/ZrO_2+磷钨酸	水	200℃, 2 MPa H_2, 2 h	95.0	49.0	–	[116]
11	THP-2-M	Rh-ReO_x/SiO_2	水	180℃, 8 MPa H_2, 20 h	26.0	96.0	–	[114]
12	THP-2-M	Rh-ReO_x/C	水	120℃, 3.4 MPa H_2, 4 h	27.3	97.0	连续流120 h	[115]
13	THP-2-M	Rh-ReO_x/C	水	100℃, 8 MPa H_2, 84 h	97.0	87.0	4次	[118]
14	THP-2-M	Rh-Re/C	水	120℃, 3.4 MPa H_2, 24 h	14.9	>99	–	[119]

由表4可见，HMF及其衍生物制备1,6-HDO的反应原料包含HMF及THFDM、1,2,6-HTO和THP-2-M等不同反应阶段的底物，其反应难点随底物结构的变化而发生明显转移。对于HMF直接转化而言，HMF分子同时含有醛基、羟甲基和呋喃环结构，反应过程中需依次或同步经历羰基加氢、呋喃环加氢、环C-O键断裂及后续加氢脱氧等步骤，因此最容易受到缩合聚合、过度加氢脱氧、C-C键断裂和溶剂副反应等竞争路径影响。表中Pd/ZrP、Pd/SiO_2+Ir-ReO_x/SiO_2以及PtRu/HAP等体系表明，HMF一步法或串联法的核心并不是单纯提高HMF转化率，而是需要通过金属加氢位点与酸碱位点、亲氧氧化物或双金属界面的匹配，协调HMF加氢、环开裂和端羟基保留之间的关系[107, 109, 110]。相比之下，以THFDM为原料时，醛基和呋喃环加氢步骤已基本完成，反应核心转变为饱和四氢呋喃环C-O键的选择性开环氢解，并通常经历THFDM→1,2,6-HTO→1,6-HDO的连续过程。因此，Rh-ReO_x、Ir-ReO_x和Pt-WO_x等金属-亲氧氧化物体系表现出较明显优势，其关键在于金属位点活化H_2，ReO_x或WO_x等亲氧组分诱导羟基吸附、Brønsted酸位形成或C-O键极化，从而提高开环氢解效率[108, 112, 113]。对于多元醇中间体1,2,6-HTO，反应已不再涉及环开裂，而是需要在两个伯羟基存在下选择性脱除仲羟基，因此催化剂设计重点进一步转向选择性C-O键加氢脱氧及副产物1,5-HDO、1,2-HDO和1-己醇的抑制[114-116]。此外，THP-2-M作为六元含氧环中间体时，环状醚底物的羟甲基取代位置、环张力和金属-ReO_x界面结构同样会影响C-O键断裂方向[118]。总体来看，HMF直接转化制备1,6-HDO仍是最具过程简化优势的理想路线，但由于其涉及多官能团协同转化和复杂竞争反应，目前高选择性体系仍较少。因此，近年来较多研究转而以THFDM、1,2,6-HTO和THP-2-M等下游关键中间体为底物，通过分步解析环C-O键开裂、仲羟基脱除和端羟基保留等关键过程，进而为HMF直接转化体系的催化剂设计提供机理基础。由此可见，该路线的本质问题并非底物能否完全转化，而是如何在多步加氢、选择性开环、定向脱氧和端羟基保留之间建立协同关系。

从溶剂作用看，表4中反应介质以水相或含水混合溶剂为主，说明水在HMF及其衍生物制备1,6-HDO过程中具有较强的体系适配性。对于THFDM、1,2,6-HTO和THP-2-M等高含氧中间体，水不仅能够改善底物和多元醇中间体的溶解与传

质，还可通过促进质子转移、稳定极性过渡态以及参与表面羟基物种形成，影响C–O键氢解和加氢脱氧路径。例如，在Rh–ReO_x和Pt–WO_x等金属–亲氧氧化物体系中，水相环境有利于Re–OH或W–OH等Brønsted酸性物种的形成，并与金属位点活化H_2过程相结合，从而促进环醚开环或多元醇中仲羟基的选择性脱除[108, 112, 113]。对于1,2,6–HTO转化而言，水相比1–丙醇更有利于提高Rh–ReO_x/SiO_2体系的转化率和1,6–HDO选择性，这可能与醇类溶剂和底物在ReO_x位点上的竞争吸附有关；而Pt–WO_x/TiO_2体系中的同位素实验进一步表明，水相不仅影响反应介质环境，还可能通过快速H/D交换参与表面活化氢物种的传递过程[114, 116]。类似地，THP–2–M在水相中可经Rh–ReO_x/C高选择性氢解为1,6–HDO，说明水相环境有助于维持环状醚底物在Rh–ReO_x界面上的吸附和开环氢解过程[118]。然而，水相体系也存在一定局限，例如SiO_2载体或WO_x、ReO_x等亲氧组分在水热条件下可能发生溶解、迁移或流失，导致催化剂稳定性下降，因此后续研究逐渐通过碳载体、TiO_2等较稳定载体、固定床操作或载体–助剂强相互作用来改善水相反应中的稳定性[112, 113, 115]。相比之下，乙醇、1–丙醇、THF和环丁砜等非水或混合溶剂更多用于特定步骤，例如HMF预加氢、早期CuCr体系筛选或1,2,6–HTO酸催化环化过程，其作用主要体现在调节底物溶解性、抑制副反应或适应特定反应步骤，而不是普遍优于水相体系[108, 114]。因此，表4所体现的溶剂效应并不能简单归结为水相优势，而应理解为水相介质与高含氧底物、金属–亲氧氧化物界面、Brønsted酸位点和活化氢传递过程之间的协同；同时，催化剂的水热稳定性和助剂抗流失能力仍是该路线进一步发展的关键限制因素。

从稳定性看，相较于反应路径构建和目标产物收率提升，HMF及其衍生物制备1,6–HDO过程中催化剂稳定性仍缺乏系统评价。对于HMF直接转化体系，Pd/ZrP催化剂经5次循环后未表现出明显活性损失，表明酸性载体与Pd位点的协同结构具有一定循环稳定性[107]；然而，Pd/SiO_2+Ir–ReO_x/SiO_2双层固定床体系虽可有效组合HMF加氢与THFDM开环氢解步骤，但其研究重点主要集中于床层匹配、溶剂效应和反应路径分析，尚未系统给出长周期稳定性数据[109]。近期PtRu/HAP双金属催化剂在3次重复使用中可基本保持HMF转化率，但循环测试条件下1,6–HDO选择性仍较低，说明HMF直接转化路线仍需进一步兼顾高选择性与循环稳定性[110]。对于HMF衍生物路线，Pt–WO_x/TiO_2催化THFDM氢解可在批式反应中获得较高1,6–HDO收率，但连续流反应中THFDM转化率随运行时间明显下降，主要与水相条件下WO_x物种流失有关[112]。类似地，Rh–ReO_x/C体系用于THP–2–M开环氢解时表现出较好的1,6–HDO选择性和一定连续运行稳定性，但Re物种流失、Re表面配位环境变化以及酸性位数量下降仍是影响长期稳定性的关键因素；适当的H_2预处理有助于降低Re流失并稳定Rh–ReO_x双功能位点[115, 118]。因此，HMF及其衍生物制备1,6–HDO催化剂的稳定性提升应从单纯提高初始活性，进一步转向亲氧助剂抗流失、金属–助剂界面保持、水相/醇相条件下载体稳定化以及酸性位可控再生等方面。

以HMF及其衍生物为平台分子合成1,6–HDO，是连接丰富糖类资源与高价值聚合物单体的一条极具潜力的技术路径。该转化过程本质上是多步加氢与选择性C–O键断裂的精密串联，其核心挑战在于如何在复杂的反应网络中，诱导呋喃环的C–O键的高选择性氢解，同时保留末端的伯羟基。纵观现有研究，成功的催化体系普遍遵循金属加氢位点与Brønsted酸活化位点紧密协同的双功能机制。无论是贵金属（Pt、Rh、Ir、Ru、Pd）与可还原氧化物（WO_x、ReO_x、MoO_x）的复合，还是与酸性载体（ZrP、HAP）或固体酸的组合，其活性均源于对界面活性位点的精细调控。其中，Brønsted酸的强度与分布是决定C–O键断裂选择性的关键。

尽管该领域已取得了显著进展，但仍面临多重挑战：（1）即便采用HMF衍生物（如THFDM、1,2,6–HTO等中间体）作为初始原料，仍难以完全抑制过度氢解或环化等副反应，活性位点对特定C–O键的识别与断裂机制有待深层次研究和阐明；（2）所用高性能催化体系无一例外均依赖贵金属或稀有金属，成本高昂；同时由HMF直接一步法高选择性制备1,6–HDO的报道少之又少，未来将是极具潜力的研究领域；（3）HMF直接一步法制备1,6–HDO具有更高的过程简化潜力，但目前高选择性报道较少，关键限制在于难以同时实现HMF深度加氢、环C–O键选择性断裂和端羟基保留；（4）催化剂成本、WO_x/ReO_x流失、载体水热稳定性及长周期连续运行性能仍是限制实际应用的重要因素。

未来研究可围绕以下方向深入展开：（1）继续加深对多步加氢与选择性C–O键断裂的理解，设计

新型双功能催化剂，如单原子催化、合金或核壳结构等，实现对金属-酸位点距离、酸强度与金属电子态的原子级调控，以有效控制复杂反应路径的最终导向；(2)积极开发基于廉价金属(如Ni、Co、Cu)的高性能催化剂，可通过掺杂、缺陷工程等手段优化其性能，或者将其与Pd、Ru等贵金属结合，充分发挥各自性能的同时，降低催化剂的制备成本；(3)可着重设计并寻找具有适宜酸性质的分子筛或氧化物载体，通过一步法实现HMF向1,6-HDO的直接转化，提升过程经济性；(4)应重点围绕亲氧助剂抗流失设计、连续流高浓度进料评价及低能耗分离与溶剂循环等方向展开，推动HMF基1,6-HDO路线由单步催化性能优化向全流程过程强化发展。结合近期关于1,6-HDO联产高值化学品的工艺集成与生命周期评价研究可以看出，未来该路线的发展不应局限于单一目标产物收率的提升，而应进一步面向全流程集成，综合考虑原料全组分利用、共产品价值、过程能耗及环境影响等因素[104]。

3 结语

本文系统综述了以纤维素和半纤维素及其衍生的关键平台化合物(FAL、HMF等)为原料，通过选择性氢解路径制备高碳端二醇(特指1,5-PeD与1,6-HDO)的研究进展。总体来看，相关研究已在以下方面取得重要进展：(1)已逐步厘清半纤维素、FAL、FFA和THFA向1,5-PeD转化，及纤维素、HMF及其衍生物向1,6-HDO转化的主要反应路径；(2)形成了以金属加氢位点与酸碱位点、O_v及金属-氧化物界面协同为核心的催化剂设计思路；(3)对溶剂参与、底物吸附构型、活化氢传递和C-O键选择性断裂之间的关系有了更深入认识；(4)部分研究已开始关注催化剂循环稳定性、失活再生和连续流工艺，为后续过程放大提供了基础。然而，面向实际应用仍存在几个关键难题：(1)催化剂的性能与成本难以兼顾。贵金属催化体系(如Pt、Rh、Ir)虽展现出优异的活性与选择性，但高昂的成本制约了其大规模应用；非贵金属体系(如Ni、Cu、Co)虽具价格优势，但在复杂C_6底物尤其是HMF及其衍生物转化中，高选择性、长寿命且可放大的催化体系仍相对缺乏。(2)多步反应选择性的精准控制仍具挑战。在涉及加氢、脱水、开环及脱氧等竞争反应的复杂网络中，如何精准诱导特定C-O键(如1,5-戊二醇制备中的C_2-O键)的断裂，同时有效抑制过度氢化、脱羰(如1,6-己二醇合成中，氢解开环的同时保留侧链羟基)等竞争副反应，对催化剂的结构设计提出了极高的要求。(3)催化剂稳定性和再生策略仍缺乏系统研究。现有失活原因主要包括金属氧化、O_v衰减、金属或亲氧助剂流失、金属颗粒烧结、积碳及有机沉积物覆盖等，相应再生策略也需从简单H_2还原，进一步拓展至煅烧去除沉积物、限域结构构建和强金属-载体相互作用稳定界面等综合策略。(4)工艺路线的经济性与环境友好性有待优化。现有高效制备的集成工艺往往依赖高压氢气、有机溶剂及繁琐的分离单元，导致过程能耗高、原子经济性不理想。从系统集成的角度看，距实现真正绿色、低碳的规模化生产仍有较大差距。

针对上述问题，未来研究可重点从以下方向寻求突破：(1)重点开发低成本的非贵金属催化体系，通过构筑单原子合金、稀土修饰或核壳结构，探索低负载贵金属或直接开发贵金属-非贵金属合金催化体系，在大幅降低催化剂成本的同时，利用双金属界面效应维持目标产物的高选择性。(2)推动表征与理论的深度融合，可通过先进的原位表征技术、同位素标记实验，实时捕捉反应中间体、活性位点及活化氢物种的动态演变规律，通过厘清副反应的发生机制，溶剂参与机制，活化氢传递路径和关键C-O键断裂过程，指导设计具有适宜酸碱位点平衡或特定几何效应的催化剂，实现对特定C-O键的断裂和关键产物结构的保留。(3)开发原子经济性更高的简约合成路线，积极探索由原始生物质制备目标二醇的新型催化体系，减少中间步骤与分离能耗。(4)应将催化剂稳定性作为与活性和选择性同等重要的评价指标，系统开展循环反应、连续流长周期运行、失活表征和再生测试，建立更接近实际工况的催化剂寿命评价体系。(5)应进一步加强反应工程和过程系统研究，推动高底物浓度转化、连续流固定床工艺、低能耗分离、溶剂/H_2循环和全组分生物炼制集成，从而促进生物质基1,5-PeD和1,6-HDO路线由实验室催化体系向可放大的绿色制造过程发展。

符号说明

R^2——决定系数

τ——停留时间(min)

参考文献

[1] Kuang B F, Zhang Q, Fang Y X, et al. Ring opening of cyclic ether for selective synthesis of renewable 1, 5-pentanediol over Pt/WO_3@SiO_2 catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, **59**(20): 9372-9381.

[2] Li X D, Jia P, Wang T F. Furfural: a promising platform compound for sustainable production of C_4 and C_5 chemicals[J]. ACS Catalysis, 2016, **6**(11): 7621-7640.

[3] 许恩泽. 生物质衍生化合物串联加氢反应高效催化剂的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2025.
Xu E Z. Structure design and preparation of high-performance catalysts towards tandem hydrogenation reactions of biomass-derived compounds [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2025.

[4] Fang R Q, Dhakshinamoorthy A, Li Y W, et al. Metal organic frameworks for biomass conversion[J]. Chemical Society Reviews, 2020, **49**(11): 3638-3687.

[5] 王艺, 张翔龙, 汪庭宇, 等. 推动绿色转型: 木质纤维素生物质增值的未来展望与挑战[J]. 环境化学, 2026, **45**(1): 14-32.
Wang Y, Zhang X L, Wang T Y, et al. Driving the green transition: Future prospects and challenges for adding value to lignocellulosic biomass[J]. Environmental Chemistry, 2026, **45**(1): 14-32.

[6] Xu C, Paone E, Rodríguez-Padrón D, et al. Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural[J]. Chemical Society Reviews, 2020, **49**(13): 4273-4306.

[7] Hou Q D, Qi X H, Zhen M N, et al. Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural[J]. Green Chemistry, 2021, **23**(1): 119-231.

[8] He J Y, Huang K F, Barnett K J, et al. New catalytic strategies for α, ω -diols production from lignocellulosic biomass[J]. Faraday Discussions, 2017, **202**: 247-267.

[9] 邓佳慧, 刘毅, 张良清, 等. 生物质基平台化合物催化转化制备戊二醇[J]. 化学进展, 2024, **36**(7): 1061-1087.
Deng J H, Liu Y, Zhang L Q, et al. Catalytic transformation of biomass-based platform compounds to pentanediols [J]. Progress in Chemistry, 2024, **36**(7): 1061-1087.

[10] 吴巧妹, 杨启悦, 曾宪海, 等. 纤维素基生物质催化转化制备二醇[J]. 化学进展, 2022, **34**(10): 2173-2189.
Wu Q M, Yang Q Y, Zeng X H, et al. Catalytic conversion of cellulose-based biomass to diols [J]. Progress in Chemistry, 2022, **34**(10): 2173-2189.

[11] Enjamuri N, Darbha S. Solid catalysts for conversion of furfural and its derivatives to alkanediols[J]. Catalysis Reviews, 2020, **62**(4): 566-606.

[12] 匡碧锋, 江婷, 余雅玲, 等. 生物质催化转化制备1,5-戊二醇和1,6-己二醇研究进展[J]. 精细化工, 2019, **36**(5): 781-785.
Kuang B F, Jiang T, Yu Y L, et al. Research progress on hydrogenolysis of biomass to 1,5-pentanediol and 1,6-hexanediol [J]. Fine Chemicals, 2019, **36**(5): 781-785.

[13] 高芳芳, 陈静, 黄志威,等. 生物质基呋喃衍生物选择氢解制备戊二醇和己二醇研究进展[J]. 分子催化, 2018, **32**(3): 276-293.
Gao F F, Chen J, Huang Z W, et al. Recent advances in the selective hydrogenolysis of biomass-based furan derivatives to pentanediols and hexanediol[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2018, **32**(3): 276-293.

[14] 马要耀, 邬一凡. 国内外1,5-戊二醇和1,6-己二醇市场分析[J]. 精细与专用化学品, 2016, **24**(12): 5-10.
Ma Y Y, Wu Y F. Global market analysis of 1, 5-pentanediol and 1, 6-hexanediol [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2016, **24**(12): 5-10.

[15] 费凡. 长链二醇对硬质密胺泡沫改性的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
Fei F. Study on modification of rigid melamine foam by long-chain diols modifier[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.

[16] 李印文. CuFe基二元催化剂的制备及合成气转化制长链醇的性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
Li Y W. Preparation of CuFe binary catalysts towards syngas conversion to long-chain alcohol[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.

[17] 宋顺明, 张敬雯, 张良清, 等. 生物质基多元醇催化转化制备二醇[J]. 化工进展, 2025, **44**(1): 228-252.
Song S M, Zhang J W, Zhang L Q, et al. Catalytic transformation of biomass-derived polyols to diols[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(1): 228-252.

[18] 赵子龙. 分子筛催化半纤维素和纤维素转化制糠醛的研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
Zhao Z L. Conversion of hemicellulose and cellulose to furfural catalyzed by zeolites[D]. Taiyuan: North University of China, 2023.

[19] Kim H, Lee S, Lee B, et al. Improving revenue from lignocellulosic biofuels: an integrated strategy for coproducing liquid transportation fuels and high value-added chemicals[J]. Fuel, 2021, **287**: 119369.

[20] Byun J, Han J. Economic feasible strategy of cellulosic biofuels: co-production of pentanediols[J]. Energy, 2020, **193**: 116797.

[21] de Abreu C R A, Simon P, Wojcieszak R, et al. Effect of rhenium on the catalytic activity of activated carbon-supported nickel applied in the hydrogenation of furfural and levulinic acid[J]. Topics in Catalysis, 2022, **65**(7): 902-914.

[22] Yeh J Y, Matsagar B M, Chen S S, et al. Synergistic effects of Pt-embedded, MIL-53-derived catalysts (Pt@Al_2O_3) and $NaBH_4$ for water-mediated hydrogenolysis of biomass-derived furfural to 1, 5-pentanediol at near-ambient temperature[J]. Journal of Catalysis, 2020, **390**: 46-56.

[23] Barranca A, Gandarias I, Arias P L, et al. One-pot production of 1, 5-pentanediol from furfural through tailored hydrotalcite-based catalysts[J]. Catalysis Letters, 2023, **153**(7): 2018-2025.

[24] Li Y, Zhang J, Zhang W, et al. Carbothermal shock synthesis of a PtCoCe ternary oxide catalyst for selective hydrogenolysis of furfural to 1,5-pentanediol[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(10): 7731-7740.

[25] Rodiansono, Azzahra A S, Santoso U T, et al. Highly efficient and selective aqueous phase hydrogenolysis of furfural to 1, 5-pentanediol using bimetallic Ru-SnO_x/γ -Al_2O_3 catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2025, **15**(3): 808-821.

[26] Gavilà L, Lähde A, Jokiniemi J, et al. Insights on the one-pot formation of 1, 5-pentanediol from furfural with Co-Al spinel-based nanoparticles as an alternative to noble metal catalysts[J]. ChemCatChem, 2019, **11**(19): 4944-4953.

[27] Wang F, Zhao K Y, Xu Q, et al. Efficient one-pot transformation

of furfural to pentanediol over Cu-modified cobalt-based catalysts [J]. Bioresource Technology, 2024, **403**: 130858.

[28] Zhao K Y, Liu S Y, Wang J H, et al. One-step efficient conversion of furfural to 1, 5-pentanediol over Co/CeO_2(111) interface-engineered nanospheres with abundant oxygen vacancies[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **524**: 169014.

[29] Wang S Y, Zhang J J, Zhang Y. Trace iron-modified CeO_2-supported core-shell CoO@Co catalyst for selective conversion of furfural to 1, 5-pentanediol[J]. ChemSusChem, 2025, **18**(6): e202401938.

[30] Liang Y J, Zuo J L, Cai Z H, et al. Rare-earth metal modified Co-based catalysts for highly selective hydrogenation of furfural to 1, 5-pentanediol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, **64**(14): 7220-7231.

[31] Shao Y W, Guo M Z, Wang J Z, et al. Selective conversion of furfural into diols over Co-based catalysts: importance of the coordination of hydrogenation sites and basic sites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, **60**(28): 10393-10406.

[32] Shao Y W, Wang J Z, Du H N, et al. Importance of magnesium in Cu-based catalysts for selective conversion of biomass-derived furan compounds to diols[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, **8**(13): 5217-5228.

[33] Shao Y W, Wang J Z, Sun K, et al. Selective hydrogenation of furfural and its derivative over bimetallic NiFe-based catalysts: Understanding the synergy between Ni sites and Ni-Fe alloy[J]. Renewable Energy, 2021, **170**: 1114-1128.

[34] Zhang Z H, Huang L, Liu P L. Oxygen vacancy-rich metal oxides and Co-Cu alloy bifunctional sites for selective conversion of furfural to 1, 2-pentanediol and 1, 5-pentanediol[J]. Journal of Catalysis, 2025, **451**: 116378.

[35] Liu Y, Song F R, Huang X S, et al. Direct conversion of furfural to 1, 5-pentanediol over Zr-doped CuCo-based catalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(50): 21556-21567.

[36] Tang Y W, Yang B W, Guo H X, et al. Structure-activity relationship for trimetallic CuCoZr catalyst in hydrogenolysis of furfural to 1, 5-pentanediol[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **526**: 170814.

[37] Kurniawan R G, Karanwal N, Park J, et al. Direct conversion of furfural to 1, 5-pentanediol over a nickel-cobalt oxide-alumina trimetallic catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, **320**: 121971.

[38] Shen Q, Li Y W, Wang F M, et al. Controlled targeted conversion of furfural to 1, 5-pentanediol or 2-methylfuran over Ni/$CoAlO_x$ catalyst[J]. Molecular Catalysis, 2024, **556**: 113919.

[39] Tian Y, Xie W L, Yang Z H, et al. Efficient and selective upgrading of biomass-derived furfural into 1, 5 pentanediol by Co^{2+} etched ZIF-8 derived ZnCo layered double hydroxides nanoflake[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **493**: 152669.

[40] Zhao F F, Wang X Q, Zhao J Q, et al. Membrane-dispersion microreactor synthesis of Co-CeO_2/SiO_2 for selective hydrogenolysis of furfural to 1, 5-pentanediol[J]. ChemCatChem, 2026, **18**: e01632.

[41] Li Y W, Sun M S, Wu B T, et al. Proton hopping-induced ring-opening hydrogenation of furfural into 1, 5-pentanediol over Co/CoFe LDHs via surface proton cycling[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(21): 18700-18711.

[42] Tian H J, Zhu T Y, Liu X Y, et al. Highly efficient production of 1, 5-pentanediol from furfural hydrogenation over Co-Fe/ZrO_2 catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2026, **385**: 126247.

[43] Hai X Q, Tan J J, He J, et al. Hydrogenation of furfural to 1,5-pentanediol over CuCo bimetallic catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, **51**(7): 959-969.

[44] Fu X M, Ren X Q, Shen J C, et al. Synergistic catalytic hydrogenation of furfural to 1,2-pentanediol and 1,5-pentanediol with LDO derived from CuMgAl hydrotalcite[J]. Molecular Catalysis, 2021, **499**: 111298.

[45] Maderuelo-Solera R, Cecilia-Buenestado J A, Vila F, et al. Synthesis and catalytic activity of Cu-Co/CeO_2 catalysts in the hydrogenation of furfural to pentanediols[J]. Catalysts, 2025, **15**(9): 872.

[46] 王亚举. 糠醛和四氢糠醇选择性加氢/氢解制备1,5-戊二醇的研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2023.
Wang Y J. Preparation of 1, 5-pentanediol by selective hydrogenation/hydrogenolysis of furfural and tetrahydrofurfuryl alcohol[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2023.

[47] 刘琪, 李福伟, 孙鹏, 等. 沉淀剂对Ni-Ce催化剂催化四氢糠醇选择性加氢开环性能的影响[J]. 分子催化, 2025, **39**(1): 14-22.
Liu Q, Li F W, Sun P, et al. Effect of precipitators on selective hydrogenation ring-opening of tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni-Ce catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2025, **39**(1): 14-22.

[48] Liu S B, Amada Y, Tamura M, et al. One-pot selective conversion of furfural into 1, 5-pentanediol over a Pd-added Ir-ReO_x/SiO_2 bifunctional catalyst[J]. Green Chemistry, 2014, **16**(2): 617-626.

[49] Liu S B, Amada Y, Tamura M, et al. Performance and characterization of rhenium-modified Rh-Ir alloy catalyst for one-pot conversion of furfural into 1, 5-pentanediol[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, **4**(8): 2535-2549.

[50] Wijaya H W, Sato T, Tange H, et al. Hydrogenolysis of furfural into 1,5-pentanediol by employing Ni-M (M = Y or La) composite catalysts[J]. Chemistry Letters, 2017, **46**(5): 744-746.

[51] Chen X, Li R R, Zhong Y, et al. Insights on the hydrogenation of furfural and its derivatives to 1, 5-pentanediol over Ni/La-substituted CeO_2 catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **499**: 155854.

[52] Xun Y Y, Sun X A, Liu X X. CeO_2-supported Ni-Co bimetallic catalysts for one-pot selective hydroconversion of furfural to 1,5-pentanediol[J]. Industrial Crops and Products, 2025, **234**: 121595.

[53] Gao W, Yu G Q, Liu C, et al. A sol-gel strategy-constructed Co/La_2O_3 catalyst for highly efficient furfural hydrogenation to 1,5-pentanediol: role of LaH_x[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2026, **65**(8): 4348-4360.

[54] Deng Z Q, Long J R, Zhao Z P, et al. Trace Fe induces a semi-hydrogenation pathway for selective conversion of furfural to 1,5-pentanediol over CuCo/$La_2O_2CO_3$ catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2026, **456**: 116784.

[55] Durndell L J, dos Santos-Durndell V C, Shivhare A, et al. Selective ring-opening of furfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over Pt/aluminosilicates[J]. RSC Sustainability, 2025, **3**(9): 4108-4115.

[56] Rodiansono, Azzahra A S, Mikrianto E, et al. One-pot synthesis of confined structure Ru_3Sn_7 alloys on alumina for exceptionally rapid and selective hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1, 5-

pentanediol[J]. Catalysis Science & Technology, 2025, **15**(18): 5452-5463.

[57] Gao F F, Liu H L, Hu X, et al. Selective hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1, 5-and 1, 2-pentanediol over Cu-$LaCoO_3$ catalysts with balanced Cu^0-CoO sites[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, **39**(10): 1711-1723.

[58] Dai D F, Feng C, Wang M M, et al. Ring-opening of furfuryl alcohol to pentanediol with extremely high selectivity over Cu/MFI catalysts with balanced Cu^0-Cu^+ and Brønsted acid sites[J]. Catalysis Science & Technology, 2022, **12**(19): 5879-5890.

[59] Dai D F, Shi Y T, Feng C, et al. Ring-opening of furfuryl alcohol to pentanediol with hierarchically structured Cu-MFI catalysts[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, **351**: 112484.

[60] Dai D F, Zhang Y, Zhao T, et al. In-situ hydrothermal synthesis of Al-rich Cu@ZSM-5 catalyst for furfuryl alcohol upgrading to pentanediols[J]. Molecular Catalysis, 2023, **547**: 113381.

[61] Tan J J, Su Y H, Hai X Q, et al. Conversion of furfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over CuCoAl nanocatalyst: The synergetic catalysis between Cu, CoO_x and the basicity of metal oxides[J]. Molecular Catalysis, 2022, **526**: 112391.

[62] Tan J J, Huang H L, Zhang Y N, et al. Rational design of the La-doped CuCoAl hydrotalcite catalyst for selective hydrogenation of furfuryl alcohol to 1,5-pentanediol[J]. Green Chemistry, 2024, **26** (23): 11608-11624.

[63] Barredo A, Bueno A, Viar N, et al. Conversion of furfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over tetrametallic Cu/CoO_x/MgO/Al_2O_3 mixed metal oxide catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2025, **450**: 116283.

[64] Liu D, Fu J H, Wang J, et al. Interfacial synergy within bimetallic oxide promotes selective hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1,5-pentanediol[J]. Applied Surface Science, 2024, **642**: 158571.

[65] Zhou K, Zhang Y S, Zhang M Y, et al. Highly efficient conversion of biomass-derived furanic compounds into alkyl diols by selective hydrogenolysis using non-noble metal catalysts with tunable surface oxygen vacancies[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **492**: 152347.

[66] Xi N, Li Q W, Chen Y, et al. Reduced mixed Ni-Co-Al metal oxide catalysts with rich oxygen vacancy derived from layered double hydrotalcite for selective hydrogenation of furfuryl alcohol to 1,5-pentanediol[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **512**: 162222.

[67] Liu Y, Liu D, Fu J H, et al. Size-dependent metal-support interactions in cobalt/ceria-based catalysts for the selective conversion of furfural alcohol to 1, 5-pentanediol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(45): 19909-19914.

[68] Gao Q, Wang L Y, Shi Y T, et al. Insight into the synergistic enhancement of acidic sites in Co-based catalysts for catalytic production of 1, 5-pentanediol by furfuryl alcohol hydrogenation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2026, **205**: 153338.

[69] Xiang T S, Dai D F, Li X, et al. In situ self-derived Co/CoO_x active sites from Co-TCPP for the efficient hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, **348**: 123841.

[70] Yu S F, Shi Y T, Liu D D, et al. Controllable construction of MgO promoted Co-based catalyst for highly efficient hydrogenolysis of furfuryl alcohol to bio-based 1,5-pentanediol[J]. Applied Surface Science, 2025, **700**: 163225.

[71] Cao C, Liu F, Li L, et al. Selective hydrogenolysis of furfuryl alcohol towards 1, 5-pentanediol over a Co/CeO_2 catalyst[J]. Catalysis Science & Technology, 2025, **15**(9): 2928-2937.

[72] Li Y, Shen Y, Zhang J, et al. Sustainable production of bio-based pentanediol from ring-opening hydrogenolysis of furan derivative over hydrotalcite-derived mixed metal oxide catalyst[J]. Fuel, 2025, **387**: 134398.

[73] Peng J B, Zhang D H, Wu Y S, et al. Selectivity control of furfuryl alcohol upgrading to 1, 5-pentanediol over hydrotalcite-derived Ni-Co-Al catalyst[J]. Fuel, 2023, **332**: 126261.

[74] Wijaya H W, Kojima T, Hara T, et al. Synthesis of 1, 5-pentanediol by hydrogenolysis of furfuryl alcohol over Ni-Y_2O_3 composite catalyst[J]. ChemCatChem, 2017, **9**(14): 2869-2874.

[75] Tang Y W, Smith R L, Yang B, et al. Efficient hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over NiLa@ZrO_2 catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **508**: 160968.

[76] Huang Y, Zhao P P, Cui K, et al. Highly selective hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over an efficient Ni/PrO_x catalyst[J]. Fuel, 2025, **398**: 135516.

[77] Luo H H, Wang L Y, Shang S S, et al. Cobalt nanoparticles-catalyzed widely applicable successive C-C bond cleavage in alcohols to access esters[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, **59**(43): 19268-19274.

[78] Guan J, Peng G M, Cao Q, et al. Role of MoO_3 on a rhodium catalyst in the selective hydrogenolysis of biomass-derived tetrahydrofurfuryl alcohol into 1,5-pentanediol[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, **118**(44): 25555-25566.

[79] Wang Z Q, Pholjaroen B, Li M X, et al. Chemoselective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over Ir-MoO_x/SiO_2 catalyst[J]. Journal of Energy Chemistry, 2014, **23**(4): 427-434.

[80] Pholjaroen B, Li N, Huang Y Q, et al. Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over vanadium modified Ir/SiO_2 catalyst[J]. Catalysis Today, 2015, **245**: 93-99.

[81] Feng S X, Nagao A, Aihara T, et al. Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol on Pt/WO_3/ZrO_2 catalysts: Effect of WO_3 loading amount on activity[J]. Catalysis Today, 2018, **303**: 207-212.

[82] Wang W Y, Chen C L. Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over $MgAl_2O_4$-modified Pt/WO_3/γ-Al_2O_3 catalyst[J]. Catalysts, 2024, **14**(7): 428.

[83] Li X S, Pang J F, Luo W H, et al. Catalytic conversion of tetrahydrofurfuryl alcohol over stable Pt/MoS_2 catalysts[J]. Catalysis Letters, 2021, **151**(9): 2734-2747.

[84] Zhou J H, Fu J Y, Yang P P, et al. Controlling oxide promoter coverage and microstructure on metals of inverse catalysts: Application to liquid phase tetrahydrofurfuryl alcohol conversion to 1, 5-pentanediol[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, **346**: 123724.

[85] Wang C, Lee J D, Ji Y C, et al. A study of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over Pt-WO_x/C[J]. Catalysis Letters, 2018, **148**(4): 1047-1054.

[86] Lin Z X, Deshpande S, Denny S R, et al. Mechanistic understanding of ring-opening of tetrahydrofurfuryl alcohol over WO_x-modified Pt model surfaces and powder catalysts[J]. ACS Catalysis, 2023, **13**(12): 8014-8024.

[87] Yang M, Jiao Y X, Duan J L, et al. Unraveling the dependence of

critical active sites of WO_x on Rh/WO_x catalysts in tetrahydrofurfuryl alcohol hydrogenolysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, **11**(34): 12494-12502.

[88] Gondre C, Meille V, Ouali M, et al. Investigation of the bifunctionality of catalysts based on Rh associated with an oxophilic promoter in the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol[J]. Journal of Catalysis, 2024, **430**: 115305.

[89] Soghrati E, Kok Poh C, Du Y H, et al. C-O hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over bi-functional nickel-tungsten catalysts[J]. ChemCatChem, 2018, **10**(20): 4652-4664.

[90] Al-Yusufi M, Steinfeldt N, Eckelt R, et al. Efficient base nickel-catalyzed hydrogenolysis of furfural-derived tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, **10**(15): 4954-4968.

[91] Zhao W Q, Bai X W, Lin X R, et al. Selective and efficient production of 1, 5-pentanediol from tetrahydrofurfuryl alcohol using $Ni-La(OH)_3$ catalysts[J]. Fuel, 2023, **354**: 129312.

[92] Liu W, Jiang C B, Huang Z D, et al. Carbon shell-encapsulated La-Ni composite catalyst for hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(11): 4570-4579.

[93] Chen X, Li R R, Hu Z W, et al. Selective hydrogenolysis of furfural-derived tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over $Ni-Co/La(OH)_x$ bimetallic catalysts[J]. Fuel, 2025, **383**: 133905.

[94] Barredo A, Viar N, Requies J M, et al. Highly efficient hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over a $Ni-Co-La_2O_2CO_3$ mixed oxide catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2026, **454**: 116628.

[95] Zhang Y S, Xue H Y, Cheng M Q, et al. Oxygen vacancy-induced interfacial lanthanum hydride and hydroxide bifunctional sites for selective hydrogenolysis of furanic compounds to alkyl diols[J]. ACS Catalysis, 2024, **14**(13): 10009-10021.

[96] Wijaya H W, Hara T, Ichikuni N, et al. Hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over a nickel-yttrium oxide catalyst containing ruthenium[J]. Chemistry Letters, 2018, **47**(1): 103-106.

[97] Peng J B, Zhang D H, Zhang Y, et al. Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni/Y_2O_3 catalyst to produce 1, 5-pentanediol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(18): 8044-8053.

[98] Wang Z Q, Wang X C, Zhang C, et al. Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over PrO_x promoted Ni catalysts[J]. Catalysis Today, 2022, **402**: 79-87.

[99] Lin Y M, Lv Y K, Sun K K, et al. NiRe nanoparticles supported on CeO_2 nanorods for the selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol[J]. ACS Applied Nano Materials, 2026, **9**(1): 572-580.

[100] 丁璟, 赵俊琦, 程时标, 等. 生物基1,6-己二醇的研究进展[J]. 化工进展, 2015, **34**(12): 4209-4213.
Ding J, Zhao J Q, Cheng S B, et al. Advances in production of biobased 1, 6-HDO[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, **34**(12): 4209-4213.

[101] 洪泽龙, 周本, 邱佳容, 等. 生物质基催化转化制备己醇和己二醇及其衍生品[J]. 化工进展, 2024, **43**(11): 6091-6110.
Hong Z L, Zhou B, Qiu J R, et al. Biomass-based catalytic transformation for producing hexanol, hexanediol, and their derivatives[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, **43**(11): 6091-6110.

[102] Kim H, Lee S, Won W. System-level analyses for the production of 1,6-hexanediol from cellulose[J]. Energy, 2021, **214**: 118974.

[103] Kim H, Lee S, Lee J, et al. Simultaneous production of 1, 6-hexanediol, furfural, and high-purity lignin from white birch: Process integration and techno-economic evaluation[J]. Bioresource Technology, 2021, **331**: 125009.

[104] Ahn B, Jo S, Na J, et al. Maximizing biomass utilization: an integrated strategy for coproducing multiple chemicals[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, **100**: 180-191.

[105] Allgeier A M, Silva W I N D, Korovessi E, et al. Process for preparing 1,6-hexanediol: US13/870,095[P]. 2014-8-14.

[106] Ota N, Tamura M, Nakagawa Y, et al. Hydrodeoxygenation of vicinal OH groups over heterogeneous rhenium catalyst promoted by palladium and ceria support[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, **54**(6): 1897-1900.

[107] Tuteja J, Choudhary H, Nishimura S, et al. Direct synthesis of 1,6-hexanediol from HMF over a heterogeneous Pd/ZrP catalyst using formic acid as hydrogen source[J]. ChemSusChem, 2014, **7**(1): 96-100.

[108] Buntara T, Noel S, Phua P H, et al. Caprolactam from renewable resources: catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural into caprolactone[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, **50**(31): 7083-7087.

[109] Xiao B, Zheng M Y, Li X S, et al. Synthesis of 1, 6-hexanediol from HMF over double-layered catalysts of Pd/SiO_2 + $Ir-ReO_x/SiO_2$ in a fixed-bed reactor[J]. Green Chemistry, 2016, **18**(7): 2175-2184.

[110] Alsharif H, Conway M, Chernova M, et al. Ring opening hydrogenolysis of 5-hydroxymethyl furfural over supported bimetallic catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2026, **16**(1): 280-292.

[111] Yao S X, Wang X C, Jiang Y J, et al. One-step conversion of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 1,2,6-hexanetriol over Ni-Co-Al mixed oxide catalysts under mild conditions [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2014,**2**(2):173-180.

[112] He J Y, Burt S P, Ball M, et al. Synthesis of 1,6-hexanediol from cellulose derived tetrahydrofuran-dimethanol with $Pt-WO_x/TiO_2$ catalysts[J]. ACS Catalysis, 2018, **8**(2): 1427-1439.

[113] He J Y, Burt S P, Ball M R, et al. Catalytic C-O bond hydrogenolysis of tetrahydrofuran-dimethanol over metal supported WO_x/TiO_2 catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, **258**: 117945.

[114] Buntara T, Noel S, Phua P H, et al. From 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to polymer precursors: catalyst screening studies on the conversion of 1, 2, 6-hexanetriol to 1, 6-hexanediol[J]. Topics in Catalysis, 2012, **55**(7): 612-619.

[115] Chia M, Púgan-Torres Y J, Hibbitts D, et al. Selective hydrogenolysis of polyols and cyclic ethers over bifunctional surface sites on rhodium-rhenium catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, **133**(32): 12675-12689.

[116] Stephens K J, Allgeier A M, Bell A L, et al. A mechanistic study of polyol hydrodeoxygenation over a bifunctional $Pt-WO_x/TiO_2$ catalyst[J]. ACS Catalysis, 2020, **10**(21): 12996-13007.

[117] 李幸霏. 钌基催化剂上1,2,6-己三醇催化氢解制1,6-己二醇与1,2-戊二醇的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
Li X F. Transformation of 1, 2, 6-hexanetriol to 1, 6-hexanediol and 1, 2-pentanediol over ruthenium-based catalysts by catalytic hydrogenolysis process[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.

[118] Chen K Y, Koso S, Kubota T, et al. Chemoselective hydrogenolysis of tetrahydropyran-2-methanol to 1,6-hexanediol over rhenium-modified carbon-supported rhodium catalysts[J]. ChemCatChem, 2010, **2**(5): 547-555.

[119] Chia M, O′Neill B J, Alamillo R, et al. Bimetallic RhRe/C catalysts for the production of biomass-derived chemicals[J]. Journal of Catalysis, 2013, **308**: 226-236.

[120] Burt S P, Barnett K J, McClelland D J, et al. Production of 1,6-hexanediol from tetrahydropyran-2-methanol by dehydration-hydration and hydrogenation[J]. Green Chemistry, 2017, **19**(5): 1390-1398.