

乳酸酯氧化脱氢制备丙酮酸酯的研究进展

周亚利 徐京 刘宗辉* 薛冰

(常州大学石油化工学院 常州 213164)

摘要 生物质资源替代化石资源制取燃料和化学品已成为发展可再生能源化工的重要研究方向之一。本文综述了近年来以生物质平台分子乳酸酯为原料制备丙酮酸酯的研究工作,主要涉及的反应包括气相催化反应、液相催化反应和光催化反应。详细讨论了各种类型的催化剂对反应性能的影响;最后,对乳酸酯催化转化制取丙酮酸酯的发展前景进行了展望。

关键词 乳酸酯 丙酮酸酯 催化氧化 生物质转化

Research Progress in Preparation of Alkyl Pyruvate from Alkyl Lactate by Oxidative Dehydrogenation

Zhou Yali, Xu Jing, Liu Zonghui*, Xue Bing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou, 213164)

Abstract Biomass resources instead of fossil to produce fuels and chemicals has become one of the important research fields. This article reviews the research work on the preparation of alkyl pyruvate using biomass platform molecules alkyl lactate as raw materials in recent years. The main reactions include gas phase catalytic reaction, liquid phase catalytic reaction and photocatalytic reaction. The effects of various types of catalysts on the performance of the reaction were discussed in detail. Finally, the development prospect of catalytic conversion of lactate to pyruvate was prospected.

Keywords Alkyl lactate, Alkyl pyruvate, Catalytic oxidation, Biomass conversion

近年来,随着化石资源的逐渐消耗,环境污染问题日趋严重,寻求可替代化石资源的新能源迫在眉睫。生物质是唯一含有碳、氢元素的绿色可再生资源,因此近年来受到人们的广泛关注,其清洁高效利用对解决世界能源短缺和环境污染问题意义重大^[1]。由生物质平台分子进一步转化为高附加值的化学品和液体燃料是实现生物质增值利用的有效途径之一。丙酮酸酯作为重要的化工中间体被广泛应用于食品添加剂、塑料、氨基酸和药品等领域,吸引了人们的广泛关注^[2]。工业上,丙酮酸酯是由酒石酸脱水脱羧制备而成,在此过程中需要大量的KHSO₄作为脱水剂,容易造成环境污染,且该过程工艺成本较高,能耗大^[3]。丙酮酸酯也可以通过微生物法产生。然而,生物工艺存在典型

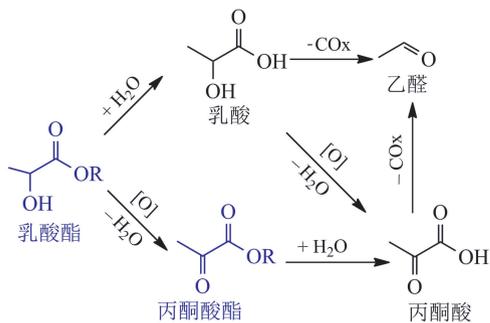
局限性,如较高的稀释度和发酵过程中对工艺参数的关键控制,使这些方法不那么有吸引力^[4]。因此,有必要寻找一条绿色高效的丙酮酸酯生产路线。直接催化氧化乳酸酯制备丙酮酸酯是最有前途的方法之一。乳酸酯的结构与丙酮酸酯结构相似,因此通过该途径制备丙酮酸酯具有更高的原子效率。此外,乳酸酯可以通过各种生物质资源的发酵而廉价地获得。

目前,由乳酸酯氧化脱氢制备丙酮酸酯已有较多报道,但是该过程存在多个副反应的发生(图式1),导致丙酮酸酯的选择性不高,因此该反应的关键是开发设计高效的多相催化剂。本文综述了近些年以生物质平台分子乳酸酯为原料制取丙酮酸酯的研究工作,主要包括气相催化反应、液相催化反应和光催化氧化反应。

* 联系人,刘宗辉 男,博士,讲师,主要从事多相催化研究,E-mail: liuzh@cczu.edu.cn

国家自然科学基金项目(22302016)资助

2023-08-04 收稿,2023-09-12 接受



图式 1 乳酸酯制备丙酮酸酯的反应路径

Scheme 1 The reaction pathways for the production of alkyl pyruvate from alkyl lactate

1 气相催化氧化乳酸酯制备丙酮酸酯

对于气相氧化反应,一般需要较高的反应温度。Sugiyama^[5]和 Hayashi^[6]等将过渡金属氧化物用于催化乳酸乙酯甲苯溶液气相氧化脱氢(O_2 为氧化剂)反应,发现 MoO_3 表现出比 TiO_2 、 ZrO_2 和 SnO_2 更高的催化氧化活性和丙酮酸乙酯选择性。反应温度 200~300 °C 的条件下, MoO_3 、 Fe_2O_3 · $4MoO_3$ 和 TeO_2 · $2MoO_3$ 上丙酮酸乙酯选择性可达 85% 以上;反应温度超过 300 °C,丙酮酸乙酯易水解生成乙醇和丙酮酸,部分乙醇脱水/氧化生成乙烯/乙醛,丙酮酸则全部转化为乙醛和 CO_2 。XPS 结果显示 TeO_2 · $2MoO_3$ 催化剂的晶格氧会参与反应, Te^{4+} 逐渐被还原成 Te ,导致晶格氧含量减少和催化剂失活。该课题组还发现 TeO_2 · $2MoO_3$ 中添加 Co 、 Mn 能够显著提高乳酸乙酯的低温氧化活性,但高温下丙酮酸乙酯选择性会下降。这种变化可归因于 Co 和 Mn 使催化剂的晶格缺陷增多,提高了晶格氧的氧化活性和乳酸乙酯及丙酮酸乙酯的反应活性。

金属氧化物负载的钒基催化剂表现出较好的催化性能。Shen 等^[7]研究了 SiO_2 、 TiO_2 和 Al_2O_3 负载 V_2O_5 催化剂中 V^{5+} 的可还原性和表面酸碱性对乳酸乙酯反应活性和选择性的影响, V_2O_5 在载体上分散使 $V=O$ 键变弱, V^{5+} 的可还原性增强,催化活性与 V^{5+} 的可还原性呈正相关性;催化剂表面酸性越强,水解反应速率越快,乙醇、乙醛等副产物选择性越高。Shiju 等^[8]研究了 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 和 TiO_2 负载 V_2O_5 对乳酸乙酯氧化脱氢制备丙酮酸乙酯的催化性能,发现 V_2O_5/TiO_2 催化剂具有最佳的催化性能,获得了

最低的活化能 ($48 kJ \cdot mol^{-1}$),表明 $V-O-Ti$ 键在乳酸乙酯氧化脱氢生成丙酮酸乙酯过程中起关键作用。随着表面 V_2O_5 负载量的增加,多钒酸盐和块状钒晶体逐渐增多,导致催化剂活性的降低。

多金属的钒基氧化物也能较好地催化该反应。Millet 等^[9]合成了一系列不同 V 和 Fe 含量的 $V_xFe_{1-x}SbO_4$ 催化剂,通过优化 V 和 Fe 的含量,在合适的反应条件下可以使乳酸乙酯的转化率达到 87%,丙酮酸乙酯的选择性为 88%。通过关联催化剂的结构和催化性能发现,催化剂表面的 V^{5+} 与反应活性呈线性正相关,说明催化剂的活性位点为 V^{5+} 。该课题组还比较了 20 种不同氧化还原性和酸碱性的催化剂,包括含有 V 、 Mo 和不含 V 、 Mo 的催化剂,发现铁取代的磷钼杂多酸 ($FePMo_{12}O_{40}$) 具有最佳的催化性能^[10]。接着他们采用铁和铈共取代的方法优化了催化剂的性能,在相同的反应条件下得到了更高的丙酮酸乙酯收率。催化剂的酸性显著影响丙酮酸乙酯的选择性,酸性较高促进了产物的水解,进而降低了丙酮酸乙酯的选择性。因此催化剂具有较高的氧化还原性、较低的酸性有利于丙酮酸乙酯的生成。Huang 等^[11]通过固相反应法调节 Mo/V 比合成了纳米棒状 $Mo-VO_x$ 催化剂, Mo 促进的 VO_x 催化剂具有较高的催化活性和选择性。在 180 °C 下反应,乳酸甲酯的转化率 90.1%,丙酮酸甲酯的选择性达到 79.6%。当 Mo 引入 VO_x 时,逐渐形成 MoV_2O_8 相,丙酮酸甲酯产率随着 V^{4+} 比例的增加而显著增加。但过量的 Mo 不能形成活跃的 MoV_2O_8 相,导致丙酮酸甲酯的产率下降。Li 等^[12]研究了乳酸乙酯在 $MoVNbO_x$ 和 $MoVNbO_x/TiO_2$ 催化剂上的动力学。与 $MoVNbO_x$ 相比, $MoVNbO_x/TiO_2$ 表现出了更高的乳酸乙酯转化率和较低的活化能,说明 $MoVNbO_x$ 在 TiO_2 上的良好分散提高了催化活性。在 $MoVNbO_x/TiO_2$ 催化剂上,乳酸乙酯的反应速率与其分压关系不大,为零级反应;而乳酸乙酯的反应速率与氧分压呈线性关系,且为一级反应。Liu 等^[13]发现,四元素混合的 $P-Mo-V-Nb/SiO_2$ 催化性能显著高于三元素的 $P-Mo-V/SiO_2$ 和 $P-Mo-Nb/SiO_2$ 以及二元素混合的 $V-Nb/SiO_2$ 催化剂。 P 的存在可以抑制过氧化; MoO_3 的存在为催化剂提供了更高的氧化性; V 和 Nb 的氧化还原循环可以通过晶格氧和金属阳离子之间的电子转移来完成。此外,催化剂表面的弱酸性有利于避免脱羧反应,提高目标

产物的选择性。

以单金属氧化物作为催化剂也有报道。Tang等^[14]研究了不同形貌(纳米六方双锥体、纳米片、纳米立方体和纳米球)的 α - Fe_2O_3 对乳酸乙酯氧化脱氢制丙酮酸乙酯的催化性能。纳米球形 α - Fe_2O_3 表现出最佳的催化性能,以空气作为氧化剂,230℃下,乳酸乙酯的转化率为94.6%,丙酮酸乙酯的选择性为81.7%。催化剂表面原子的排列和配位状态对表面性能(稳定性、亲水性、吸附能力等)有重要影响,这些性能决定了催化活性。

贵金属作为常用的氧化反应催化剂也被用于该催化反应中,但是价格昂贵。Lu等^[15]制备了Au/NiAl-MMO(Ni-Al混合金属氧化物)催化剂,Au纳米颗粒在载体上的高度分散有利于氧化反应的进行,在空气作为氧化剂、240℃的条件下,乳酸乙酯的转化率达到72.6%,丙酮酸乙酯的选择性为88.3%。他们又通过水解-沉淀法合成了Cu/SiO₂用于催化乳酸乙酯氧化脱氢制备丙酮酸乙酯^[16],该催化剂在320℃下对乳酸乙酯的转化率为85.4%,丙酮酸乙酯的选择性为91.1%。催化剂表面丰富的Cu⁰/Cu⁺的协同作用有利于活化乳酸乙酯中O-H和C-H键,进而提高催化性能。该课题组还发现铯交换富Al- β 沸石(Cs-Beta)对乳酸甲酯到丙酮酸乙酯的脱水反应非常有效,在340℃下,乳酸甲酯完全转化,丙酮酸甲酯的收率为87.4%。动力学研究和理论模拟表明,铯离子在 β 沸石微孔中具有很强的位阻作用,抑制了低聚物和焦炭的形成^[17]。

综上所述,气相条件下虽然得到了较高的乳酸酯转化率和丙酮酸酯收率,但是在进反应器前需要将乳酸乙酯气化,因此需要较高的反应温度(>200℃),设备要求和生产成本较高,不利于工业化生产。

2 液相催化氧化乳酸酯制备丙酮酸酯

从绿色化学和经济性的角度出发,开展低温液相催化反应具有重要的意义。对于液相催化反应,根据氧化剂的不同可以分为以叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧化剂、以H₂O₂为氧化剂和以O₂为氧化剂三种,其中研究较多的是以O₂为氧化剂。

2.1 以TBHP为氧化剂

TBHP作为氧化剂经常用于各类氧化反应中。陈苏芳等^[18]以乳酸乙酯为原料、TBHP为氧化剂、四丁基溴化铵为相转移催化剂,加入一定量的氯化铜在圆底烧瓶中25℃反应20h,丙酮酸乙酯的收率为58.3%。该过程操作简单,反应条件温和,为丙酮酸乙酯的合成提供了一条新思路,但是目标产物的收率较低。

Umbarkar等^[19]以TBHP作为氧化剂,以V₂O₅作为一种简单、可回收的催化剂,80℃下反应10h后乳酸乙酯转化率高达98%,丙酮酸乙酯选择性100%,且催化剂循环使用5次没有明显的失活。接着,以VO(acac)₂作为均相催化剂,在室温下反应16h,乳酸乙酯转化率为83%,丙酮酸乙酯的选择性为100%;该催化体系的缺点是催化剂不能分离再使用。

Qi等^[20]首次采用氧化多壁碳纳米管(oCNT)作为催化剂、TBHP为氧化剂,在无溶剂的条件下,90℃下反应6h,乳酸乙酯的转化率为39%,丙酮酸乙酯的选择性高达93.6%,实现了温和反应条件下乳酸乙酯高选择性氧化脱氢生成丙酮酸乙酯。化学滴定结果证明纳米管上的酮羰基是该反应的活性位点。动力学分析表明,该反应为准一级反应,活化能约为119.1kJ/mol。oCNT具有较高的丙酮酸乙酯选择性,为大规模生产丙酮酸乙酯提供了一种潜在的无金属替代体系。

虽然TBHP作为氧化剂可以高效催化乳酸乙酯制备丙酮酸乙酯,但是在高温条件下,TBHP容易分解,增加了产物的分离难度;此外TBHP价格昂贵,不利于工业化生产。

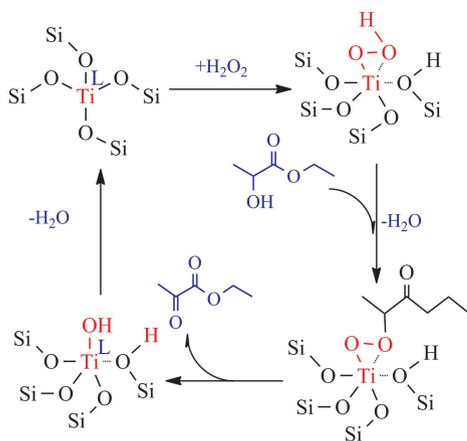
2.2 以H₂O₂为氧化剂

H₂O₂作为氧化剂的唯一副产物为H₂O,其环境友好,符合绿色化学理念。冷一欣等^[21]采用浸渍法制备了一系列不同Mo/P比的Mo/P-SiO₂催化剂,用于催化乳酸乙酯氧化脱氢制备丙酮酸乙酯的反应中。考察了Mo/P摩尔比、反应温度、时间、催化剂质量分数和乳酸乙酯与H₂O₂摩尔比对反应的影响,在合适的反应条件下,丙酮酸乙酯收率达72%。

梅新林等^[22]以V₂O₅和磷酸为前驱体,制备了不同V/P比的负载型钒磷氧(VPO)催化剂,其中载体为TiO₂、SiO₂、Al₂O₃和TiO₂-Al₂O₃。实验发现,VPO/TiO₂的催化效果最佳,优化反应条件

后,丙酮酸乙酯的收率达 80.96%,且重复使用 5 此后,丙酮酸乙酯的收率仍达 70%以上。

Zhou 等^[23]在 MFI 型钛硅分子筛(TS-1)上实现了乳酸乙酯低温高效氧化生成丙酮酸乙酯。以 30(wt)% H_2O_2 为氧化剂,50℃下反应 9h,乳酸乙酯的转化率为 100%,丙酮酸乙酯的收率高达 97.8%。温度对乳酸乙酯的转化率有显著影响,较高的反应温度(70℃)使乳酸乙酯的转化率提高,但丙酮酸乙酯的水解和脱羧速度加快,生成较多的乙酸和 CO_2 等副产物。通过动力学分析,证实了 $Ti(OOH)$ 的形成是反应速率的决定步骤。此外,TS-1 具有较高的催化稳定性,循环使用 10 次后乳酸乙酯的转化率和丙酮酸乙酯的产率几乎没有变化。他们提出了可能的反应机理是(图式 2),催化剂上的 $Ti(OSi)_4$ 首先与 H_2O_2 作用,形成 $Ti(OOH)$,然后与乳酸乙酯的羟基发生脱水反应,生成一分子水。丙酮酸乙酯从催化剂表面脱附, $Ti-1$ 表面形成 $Ti(OH)$ 物种。最后, $Ti(OH)$ 与 $Si(OH)$ 发生脱水反应重新生成 $Ti(OOH)$,完成整个催化循环过程。



图式 2 以 H_2O_2 为氧化剂在 TS-1 催化剂上乳酸乙酯氧化制备丙酮酸乙酯的反应机理^[23]

Scheme 2 Reaction mechanism of ethyl lactate to ethyl pyruvate on TS-1 catalyst with H_2O_2 as oxidant^[23]

2.3 以 O_2 为氧化剂

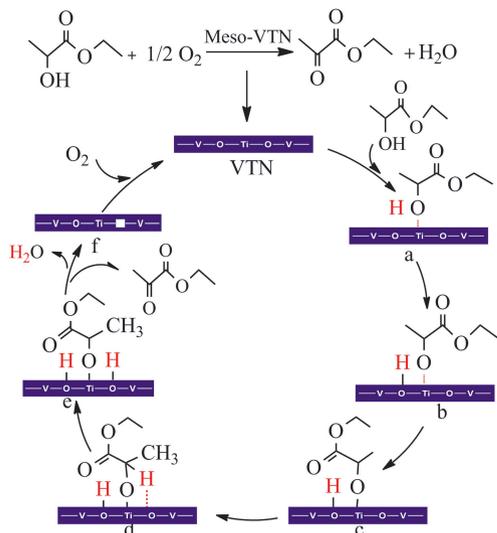
氧气是最经济、绿色的氧化剂,吸引了众多研究者的关注。贵金属催化剂因容易活化分子氧而被广泛用于众多氧化反应中。最近,Yan 等^[24]以活性炭负载的纳米贵金属作为催化剂用于催化乳酸甲酯氧化脱氢制备丙酮酸甲酯的反应。与其他贵金属(Pt、Pd、Rh 和 Au)相比,Ru 表现出了最佳的反应活性和乳酸甲酯选择性(90%)。乳酸甲

酯的氧化脱氢反应经常会伴随着乳酸甲酯和乳酸的水解反应以及连续的二次反应(脱羧、脱羰、氧化等),进而生成 C1~C3 副产物,这些副产物的多少与催化剂表面的酸性和碱性有关。基于 Langmuir-Hinshelwood 模型提出了乳酸甲酯在 Ru/活性炭催化剂上的动力学速率方程,发现吸附的乳酸甲酯与不同活性位点上的氧之间的表面反应是该反应的决速步。

贵金属价格昂贵,从经济性考虑不利于工业生产,过渡金属氧化物也可以活化分子氧而被广泛用于该氧化反应中。钒基催化剂作为典型的氧化催化剂吸引了人们的广泛研究。肖毅等^[25]以氧化改性的活性炭为载体, VO_2 为前驱体,采用浸渍法制备了 VO/ACO 催化剂,并考察了其在氧化乳酸乙酯反应中的催化作用。在合适的反应条件(80℃,18h)下,丙酮酸乙酯的选择性高达 95.2%,催化剂重复 3 次后性能几乎不变。Shiju 等^[26]发现,活性炭负载的钒催化剂(VO_x/C)与吡啶的协同作用可以显著提高催化剂的性能。基于此,他们提出了一种新的催化剂合成策略:首先合成一种富含“吡啶”基团的载体,然后用钒前驱体浸渍这种载体,最后高温焙烧成氧化钒负载的吡啶载体催化剂。在 130℃和 1 个标准大气压氧气条件下,该催化剂在 80%乳酸乙酯转化率下具有 90%以上的丙酮酸乙酯选择性,并且可以重复使用至少 5 次而不失活。他们以氮掺杂的碳纳米片为载体,合成了一系列不同焙烧温度的 V-NCNs-T 催化剂,发现 800℃焙烧的催化剂具有最好的催化性能,130℃反应 9h,乳酸乙酯的转化率为 99%,丙酮酸乙酯的选择性为 85%。进一步研究表明在高温退火处理中形成的活性吡啶 N-氧化物与钒活性位点协同作用,促进了乳酸乙酯氧化脱氢转化为丙酮酸乙酯^[27]。Yue 等^[28]采用浸渍法制备了石墨氮化碳($g-C_3N_4$)负载的 V_2O_5 催化剂。 $13V_2O_5/g-C_3N_4$ 催化剂在 1atm 氧气条件下,反应温度 130℃,反应 4h 后,乳酸乙酯转化率为 96.2%,丙酮酸乙酯的选择性为 85.6%。优异的催化性能来自于钒表面丰富缺陷位点,导致催化剂表面化学吸附的氧增加,这些化学吸附的氧更容易被还原,导致催化剂氧化活性增强。

除了负载型钒基催化剂外,钒和钛的复合型催化剂也有报道。Shiju 等^[29]采用一锅法合成了介孔钒-钛催化剂(VTN)用于乳酸乙酯制备丙酮酸乙酯的反应中。VTN 催化剂具有表面积高、孔

体积大的特点,可以将钒高度分散在催化剂表面,进而暴露出更多活性位点。与浸渍法制备的 VO_x/TiO_2 相比,介孔 VTN 催化剂在乳酸乙酯有氧化制丙酮酸乙酯方面表现出更强的活性、选择性和稳定性。漫反射傅立叶变换红外光谱和密度泛函理论计算表明,乳酸乙酯通过羟基与钛的配位优先吸附在 VTN 表面。 $\text{V}^{4+}-\text{O}-\text{Ti}$ 键在乳酸乙酯的解离中起关键作用,并进一步促进 β -氢的去质子化。此外,分子氧可以补充表面氧,使 $\text{V}^{4+}-\text{O}-\text{Ti}$ 键再生(图式 3)。



图式 3 介孔 VTN 催化剂上乳酸乙酯氧化脱氢制丙酮酸乙酯的反应机理^[29]

Scheme 3 Reaction mechanism of ethyl lactate to ethyl pyruvate on Mesoporous VTN catalyst^[29]

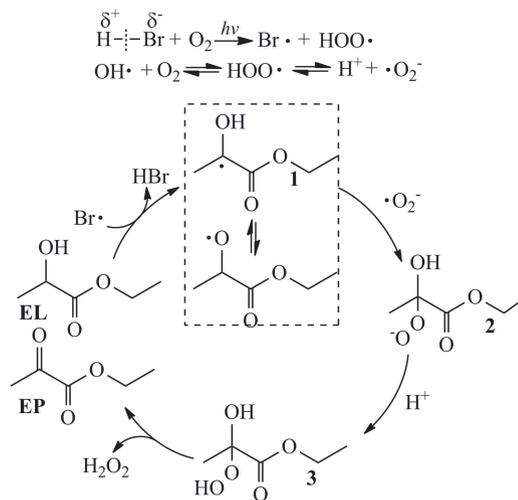
除钒钛催化剂外,锰作为催化剂也有研究。Meng 等^[30]合成了钠掺杂的氧化锰八面体分子筛 (Na-OMS-2), 50°C 下反应 700min 后,乳酸乙酯的转化率为 78%,丙酮酸乙酯的选择性高达 95%。动力学研究发现,OMS-2 的初始反应速率略高于 Na 修饰后的 OMS-2,Na 修饰后的 OMS-2 由于晶格氧更不稳定,其丙酮酸乙酯的产率更高。

3 光催化氧化乳酸酯制备丙酮酸酯

气相法和液相法催化乳酸乙酯制备丙酮酸乙酯的反应条件比较苛刻,导致副反应较多。光催化反应以光为驱动力,在室温条件下即可反应,可以有效避免高温引起的副反应,提高目标产物的选择性^[31]。Zhang 等^[32]首次以 ZnIn 硫化物 (ZIS) 作为催化剂,采用光催化法将乳酸乙酯转化为丙酮酸乙酯。他们发现 Zn/In 比对催化剂的

理化性质有很大的影响,ZIS-4 具有较高的比表面积 ($215.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和更高的电子-空穴对分离和运输效率,可以有效催化乳酸乙酯制备丙酮酸乙酯。在可见光照射下,以分子氧为氧化剂, 30°C 下反应 7h,乳酸乙酯可以完全转化,主产物丙酮酸乙酯的收率高达 88.4%,唯一的副产物为乙酸。动力学同位素实验表明, $\text{C}(\text{OH})-\text{H}$ 键的裂解为该反应的速率控制步骤。

近来,Tong 等^[33]以少量的 HBr 作为催化剂,在蓝光 (455 nm) 照射下,以氧气作为氧化剂,在室温下反应 4h,乳酸乙酯转化率可以达到 99.2%,丙酮酸乙酯的选择性达到了 99%。通过用空气代替纯氧或将反应放大 20 倍,丙酮酸乙酯的产率也可以达到 90% 以上。此外,即使以太阳光作为光源也能得到较高的丙酮酸乙酯产率。基于自由基捕获机理和控制实验,他们提出了一种可能的反应机理(图式 4)。在光照条件下,生成的 $\text{Br}\cdot$ 自由基和 $\cdot\text{O}_2^-$ 在乳酸乙酯氧化反应中起着至关重要的作用。



图式 4 蓝光下 HBr 催化剂上乳酸乙酯氧化生成丙酮酸乙酯的反应机理^[33]

Scheme 4 Reaction mechanism of ethyl lactate to ethyl pyruvate on HBr catalyst under blue light^[33]

4 结语与展望

由生物质平台分子乳酸酯经氧化脱氢制备丙酮酸酯具有绿色、经济、原子效率高等优点,是替代当前酒石酸脱水脱羧(产率低、污染环境)路线的良好选择。

本文综述了近年来以乳酸酯为原料制备丙酮酸酯的研究进展,讨论了以气相法、液相法、光催

化法等几种不同方法所使用的催化剂对该反应的催化性能的影响。气相法反应温度高、设备要求严格、生成成本高;以 TBHP 作为氧化剂的液相法虽然可以高效催化乳酸酯制备丙酮酸酯,但是 TBHP 容易分解,增加了产物的分离的难度,而且 TBHP 价格昂贵,不利于商业化生产。以氧气/空气作为氧源的液相法和光催化法反应具有条件温和、原料经济等优势,更符合“绿色化学”的发展需求。但是目前仍面临诸多挑战,例如如何降低反应温度(普遍 100℃ 以上)和反应时间长,提高目标产物的选择性等。

根据目前国内外研究进展,设计合成更加高效的多相催化剂用于乳酸酯氧化脱氢制备丙酮酸酯仍是未来主要研究方向。催化剂失活较快是影响其工业化的主要因素,加深对催化剂失活机理的研究,将有助于开发高活性、高稳定性的多相催化剂。此外,开发高催化活性和产物选择性的催化剂离不开对相关反应机理的认识,因此加深对相关催化机理的研究,例如反应底物和产物在催化剂表面上的吸脱附过程、中间体的形成机制等也是未来研究的重点。

参 考 文 献

- [1] Zhang Z, Liu Z, Gu Z, et al. *Res. Chem. Intermed.*, 2022, 48(3): 1181~1198.
- [2] Wang Y, Lewis J D, Román-Leshkov Y. *ACS Catal.*, 2016, 6(5): 2739~2744.
- [3] Sugiyama S, Fukunaga S, Ito K, et al. *J. Catal.*, 1991, 129(1): 12~18.
- [4] Xu P, Qiu J, Gao C, et al. *J. Biosci. Bioeng.*, 2008, 105(3): 169~175.
- [5] Shigeru S, Naoya S, Naoki M, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, 66(5): 1542~1547.
- [6] Hayashi H, Shigemoto N, Sugiyama S, et al. *Catal. Lett.*, 1993, 19(2): 273~277.
- [7] 李康, 葛欣, 韩毓旺, 等. *无机化学学报*, 1999(06): 826~830.
- [8] Zhang W, Innocenti G, Ferbinteanu M, et al. *Catal. Sci. Technol.*, 2018, 8(15): 3737~3747.
- [9] Huchede M, Morvan D, Vera R, et al. *Appl. Catal. A*, 2021, 617: 118016.
- [10] Huchede M, Morvan D, Bellière-Baca V, et al. *Appl. Catal. A*, 2020, 601: 117619.
- [11] Huang Y, Xiong D, Wu S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2023, 62(1): 302~313.
- [12] Zhao X, Zhang C, Xu C, et al. *Chem. Eng. J.*, 2016, 296: 217~224.
- [13] Liu X, Wang Q, Liu C, et al. *Catalysts*, 2020, 10(2): 197.
- [14] Yin C, Li X, Dai Y, et al. *Green Chem.*, 2021, 23(1): 328~332.
- [15] Lu S, Zhang J, Wu Z, et al. *Catal. Surveys Asia*, 2022, 26(3): 211~220.
- [16] Lu S, Zhang J, Meng H, et al. *Appl. Catal. B*, 2023, 325: 122329.
- [17] Lu S, Zhang J, Meng H, et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, 11(23): 8624~8632.
- [18] 陈苏芳, 袁华, 喻宗沅. *精细石油化工进展*, 2007(11): 18~19.
- [19] Doke D S, Khomane S B, Pandhare S L, et al. *Appl. Catal. A*, 2019, 587: 117246.
- [20] Wang D, Liu W, Xie Z, et al. *Catal. Today*, 2020, 347: 96~101.
- [21] 冷一欣, 单凯, 韶晖, 等. *现代化工*, 2015, 35(01): 76~79.
- [22] 梅新林, 邹勇, 陶鹏飞, 等. *精细化工*, 2017, 34(08): 868~874.
- [23] Lu T, Zou J, Zhan Y, et al. *ACS Catal.*, 2018, 8(2): 1287~1296.
- [24] Chu Y, Yan B, Yang X, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, 60(40): 14397~14409.
- [25] 肖毅, 黄红梅, 尹笃林, 等. *分子催化*, 2010, 24(04): 298~303.
- [26] Zhang W, Ensing B, Rothenberg G, et al. *Green Chem.*, 2018, 20(8): 1866~1873.
- [27] Zhang W, Oulego P, Slot T K, et al. *ChemCatChem*, 2019, 11(15): 3381~3387.
- [28] Wu J, Hua W, Yue Y, et al. *ACS Omega*, 2020, 5(26): 16200~16207.
- [29] Zhang W, Innocenti G, Oulego P, et al. *ACS Catal.*, 2018, 8(3): 2365~2374.
- [30] Tao L, Bi X, Zhang L, et al. *Appl. Catal. A*, 2020, 605: 117813.
- [31] Colmenares J C, Luque R. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(3): 765~778.
- [32] Lu T, Yang Z, Li H, et al. *J. Catal.*, 2022, 410: 103~111.
- [33] Zhang Y, Liao S, Zhang H, et al. *Mol. Catal.*, 2023, 540: 113066.