

# 戊酸酯类燃料分子制备研究进展

刘新鑫, 严 龙, 陈蒙远, 傅 尧, 郭庆祥

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽省生物质洁净能源重点实验室,  
合肥 230026)

**摘要:** 随着化石燃料的日益枯竭, 从可再生生物质资源制备液体燃料吸引了人们的关注。通过生物质平台分子乙酰丙酸 (levulinic acid, LA) 催化转化为燃料分子更是一个热点课题。与传统的生物质基燃料分子 ( $\gamma$ -戊内酯、甲基四氢呋喃、乙醇等) 相比, 戊酸酯在性质上更易与现有的化石燃料兼容。由乙酰丙酸制备戊酸 (酯) 已开发出多种催化体系, 通过对戊酸 (酯) 的合成方法归纳总结, 为探索更高效的戊酸 (酯) 的合成方法提供参考。

**关键词:** 有机化学; 戊酸; 综述; 非均相催化

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2016)13-1281-07

## Progress in the studies of production of valerate esters

LIU Xinxin, YAN Long, CHEN Mengyuan, FU Yao, GUO Qingxiang

(Anhui Province Key Laboratory of Biomass Clean Energy, School of Chemistry and Materials Science,  
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** With the increasing depletion of fossil resources, preparing the liquid fuel from renewable biomass resources attracts people's attention. The catalytic conversion of fuel molecules by biomass platform molecule levulinic acid (LA) is a hot topic. Comparison with the traditional biomass-based fuel molecules ( $\gamma$ -valerolactone, methyl tetrahydrofuran, ethanol, etc.), the property of valerate esters is more compatible than existing fossil fuels. Many processes for conversing LA into valerate esters have been reported. The summary of the valerate esters synthesis provides a reference for exploring more efficient synthesis method to valerate esters.

**Key words:** organic chemistry; valeric acid; review; heterogeneous catalysis

## 0 引言

随着工业水平的逐步提高, 化石能源的大量使用引发了能源危机、环境污染以及温室效应等问题<sup>[1-2]</sup>。为应对这些问题, 各国政府都在致力于开发可再生资源, 从而减轻对化石资源的依赖。在各种可再生资源中, 以木质纤维素为核心的生物质资源具有分布广泛、再生周期短、成本低廉等特点, 获得了科研工作者的青睐<sup>[3-6]</sup>。木质纤维素由三部分组成: 纤维素、半纤维素以及木质素。纤维素和半纤维素均可通过水解反应转化成为对应的单糖, 并可通过进一步转化获得燃料或大宗化学品, 生物质化工展现出替代石油化工的巨大潜力。

为实现从生物质转化为燃料与大宗化学品的目标, 人们提出了类似石油炼制的“生物炼制”概念<sup>[7]</sup>。2004年, 美国能源部根据原料成本、生产成本、市场规模以及技术可行性等因素筛选出生物炼制过程中12种最具代表性的平台分子 (如图1所示)。在这些平台分子中, 乙酰丙酸占据了一个重要的位置。乙

**基金项目:** 高等学校博士学科点专项科研基金 (20123402130008); 安徽省科技攻关项目 (1604a0702027); 中科院合肥物质科学技术中心方向项目 (2014FXCX006)

**作者简介:** 刘新鑫 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 生物质平台分子催化转化

**通信联系人:** 郭庆祥, 教授, 主要研究方向: 有机化学与绿色化学. E-mail: qxguo@ustc.edu.cn

酰丙酸的发现要追溯到 19 世纪, 但直到 20 世纪 90 年代美国的 Biofine 公司才实现了较为经济、高效、连续的乙酰丙酸生产。该公司开发了以造纸工业产生的富含纤维素残渣为原料, 一步法生产乙酰丙酸的新工艺<sup>[8]</sup>。随着生产工艺的不断优化, 2008 年创立的 GF Biochemicals 公司已经可以实现乙酰丙酸的量产。乙酰丙酸作为新型绿色平台化合物的时代已为时不远。

在展现出规模化生产潜力的基础上, 乙酰丙酸作为一种重要的平台化合物, 其下游转化已有诸多报道(如图 2 所示)<sup>[9-13]</sup>, 尤其是转化为  $\gamma$ -戊内酯的工艺已很成熟<sup>[13-16]</sup>。乙酰丙酸的一些衍生物具有作为燃料或燃料添加剂的潜力(例如  $\gamma$ -戊内酯、甲基四氢呋喃等)<sup>[17]</sup>。然而, 由于膨胀系数、与传统燃料互溶性等问题, 上述物质难以直接应用于内燃机。2010 年, BOZELL<sup>[18]</sup>

提出了戊酸酯具有发展成为可再生燃料的潜力, 其低分子量酯(甲基、乙基、丙基酯)适合作为汽油添加剂使用(10%~20%, 按体积掺入), 而高级酯(丁基或戊基酯)可以直接作为柴油或柴油添加剂。15% 戊酸乙酯混合汽油的道路模拟试验显示, 发动机性能良好<sup>[19]</sup>。本文主要就近些年乙酰丙酸或  $\gamma$ -戊内酯制备戊酸及戊酸酯的研究进行综述, 旨在对戊酸基燃料的开发起到一定的推进作用。

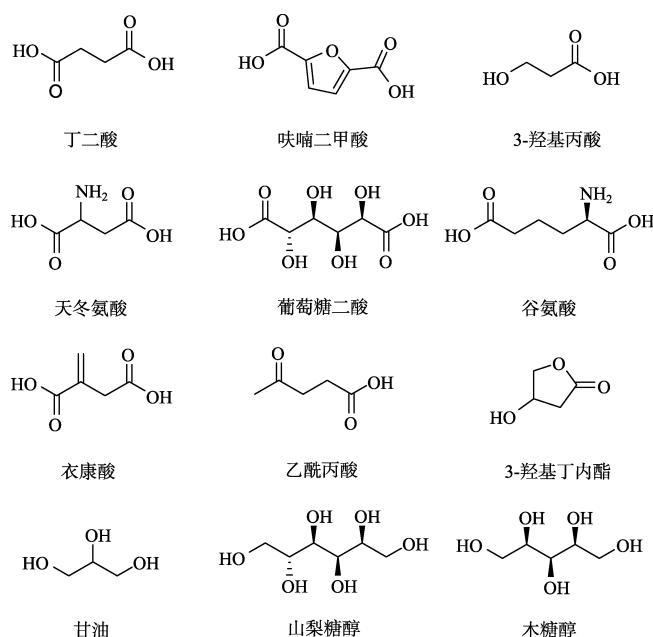


图 1 12 种生物质平台化合物

Fig. 1 Twelve kinds of biomass platform compounds

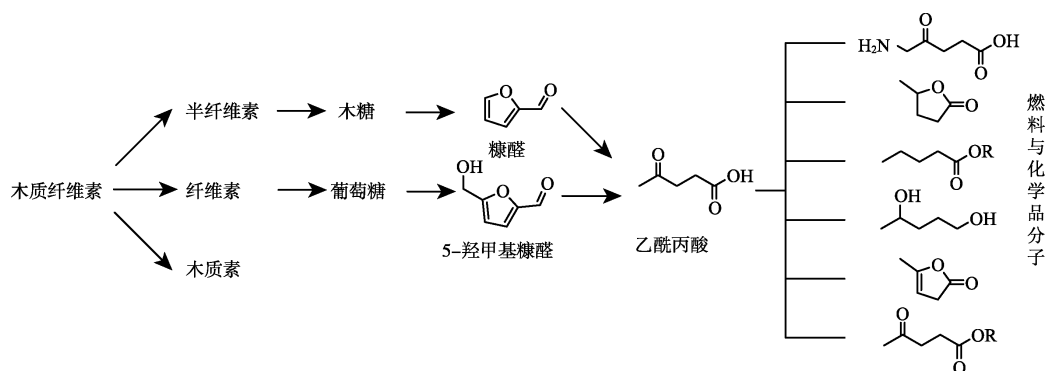


图 2 乙酰丙酸的来源及下游转化

Fig. 2 Sources and downstream processing of levulinic acid

## 1 催化体系

在催化转化乙酰丙酸或  $\gamma$ -戊内酯制备戊酸与戊酸酯的反应中, 由于该反应对催化剂的加氢脱氧能力要求较高, 目前主要使用 Pt、Pd、Ru 等加氢能力较强的贵金属催化体系, 而催化载体主要使用酸性分子筛或金属氧化物辅助脱氧。廉价金属体系的报道相对较少。除非均相催化之外, 如均相有机小分子催化、电化学等其他体系的报道, 在这里不做总结讨论。

### 1.1 Pt 系催化剂

由于金属 Pt 具有较高的加氢活性及稳定性, 以其为活性中心的负载型催化剂在非均相加氢脱氧反应

体系中有非常广泛的应用。2010年, LANGE及其课题组<sup>[19]</sup>首先提出了一种基于气相反应基础上的三步连续反应: 1) Pt/TiO<sub>2</sub>催化乙酰丙酸加氢内酯化得到 $\gamma$ -戊内酯; 2) Pt/ZSM-5催化 $\gamma$ -戊内酯加氢脱氧至正戊酸; 3) 酸性离子交换树脂催化戊酸酯化反应生成戊酸酯。在这三步中, $\gamma$ -戊内酯加氢脱氧反应是整个过程中最关键的一步, 在进行了超过150种催化剂的尝试之后, 筛选出Pt/SiO<sub>2</sub>/HZSM-5催化剂催化 $\gamma$ -戊内酯在250°C条件下还原得到戊酸, 戊酸的选择性超过80%。然而, 由于戊酸酯通过多步耦合得到, 从乙酰丙酸到戊酸酯的总反应效率相对较低。为解决这个问题, LANGE及其课题组尝试 $\gamma$ -戊内酯一步合成戊酸酯。研究发现, 利用Pt/TiO<sub>2</sub>催化剂在最优条件下(250°C, 1 MPa, 氢气与 $\gamma$ -戊内酯物质的量为9:1)反应, 最终得到约20%的戊酸及戊酸戊酯总收率。除此之外, 他们还提出了一个直接获得戊酸乙酯的试验方案: 以乙酰丙酸乙酯(或乙酰丙酸与乙醇)作为原料, 催化加氢脱氧反应制得戊酸乙酯, 并利用戊酸乙酯低沸点的性质将其不断蒸馏出体系, 从而使反应平衡正向移动, 提高了反应的效率, 但并没有报道该体系的乙酰丙酸转化率和戊酸乙酯选择性。在此之后, SHIMIZU课题组<sup>[20]</sup>报道了在无溶剂条件下, 利用Pt负载的HMF分子筛催化剂催化乙酰丙酸加氢脱氧得到戊酸。在经过一系列的加氢金属以及催化剂载体优化后, 筛选出最优条件: 反应在Pt/HMF催化下以200°C, 0.8 MPa氢气条件下进行, 几乎定量地得到戊酸。通过在反应体系中加入不同的醇即可控制所得到的不同戊酸酯, 加入甲醇或乙醇可以分别得到产率为91%与80%的戊酸甲酯与戊酸乙酯。相比于LANGE课题组报道的体系, 该体系的反应条件相对温和, 戊酸酯的选择性更高。在反应机理方面, 他们对经过 $\gamma$ -戊内酯吸附处理的不同载体催化剂进行了红外表征, 发现Brønsted酸较强的载体对 $\gamma$ -戊内酯的结构影响远强于Lewis酸较强的载体, 从而证明了反应的酸催化位点是Brønsted酸位点而非Lewis酸位点, 并提出了一个戊烯酸中间体的反应路径。这个发现对将来开发新的催化体系提供了一定的参考。

## 1.2 Pd系催化剂

Pd催化合成戊酸以及戊酸乙酯的报道相对较多, LANGE课题组<sup>[19]</sup>在2010年报道的体系中发现, 直接催化乙酰丙酸合成戊酸戊酯燃料的反应中, Pd的催化效果优于Pt, 相同催化条件下, Pd/TiO<sub>2</sub>在275°C条件下得到了约55%的戊酸与戊酸戊酯总产率, 而Pt/TiO<sub>2</sub>在同样的条件下仅有20%。随后, DUMESIC及DATYE课题组<sup>[21-25]</sup>报道了一系列的以Pd与Nb氧化物修饰载体为核心的催化剂, 通过Pd的加氢活性与Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>酸性的协同作用, 该催化体系在固定床反应器上得到了比较好的效果。2010年所报道的Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>催化剂<sup>[21]</sup>以及2012年所报道的Pd-NbCe-C催化剂<sup>[22]</sup>均可以高选择性地转化乙酰丙酸乙酯生成戊酸, 在325°C的温度下两种催化剂的选择性均在90%以上。研究发现, 掺杂少量CeO<sub>2</sub>进入Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>后会造成Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>酸性位点的大量流失, 而利用碳作为载体之后, 不仅Pd-NbCe-C催化剂的Pd金属粒子分散性更好, 并且通过分散活性位点的手段避免了酸位点的过度流失, 提高了催化剂的稳定性, 这点在NH<sub>3</sub>-TPD的表征中得到了证实<sup>[22]</sup>。为进一步提高催化剂的稳定性, 他们通过一个以葡萄糖为碳源的水热碳沉积过程得到了碳掺杂的氧化铌(如图3<sup>[23]</sup>所示), 由于氧化铌在体系中的分散性良好, 氧化铌在水热条件下的团聚过程得到了明显的抑制, 防止了结晶导致的催化剂比表面积的流失, 使催化剂的水热稳定性得到了明显的提升。除此之外, 他们还研究了Pd/Nb-Si的催化体系, 研究发现, 在Pd-Nb体系中掺杂硅既可以提高催化剂的水热稳定性, 还可以促进催化剂形成多孔开放结构, 提高了催化剂的比表面积。除以上工作外, 太原理工大学的谢鲜梅课题组<sup>[26]</sup>在2015年报道了Pd/HY催化剂催化 $\gamma$ -戊内酯还原, 在280°C以及4 MPa氢气条件下得到了60.6%的戊酸戊酯以及22.9%的戊烷。但由于反应积碳等原因, 催化剂的活性在循环反应试验中快速下降。在将催化剂经历一个再生过程(煅烧后重新还原)后, 催化剂的活性恢复, 利用此方法处理的催化剂在循环4次之后反应活性没有明显降低。除金属氧化物与分子筛载

体外,近年来作为材料科学热点前沿之一的金属有机骨架(metal organic framework, MOF)材料作为催化剂载体应用于乙酰丙酸还原反应也有报道。MOF材料具有很好的可修饰性,可以在其有机骨架上或者在其空腔内部进行修饰,使之带有酸性或碱性位点,因此MOF材料在催化科学的应用上有非常广阔的前景。上海师范大学的关业军课题组<sup>[27]</sup>报道了Pd/MIL-101-SO<sub>3</sub>H催化乙酰丙酸还原反应,利用磺酸基团修饰MOF材料使之具有反应所必须的Brønsted酸位点,在250℃,3 MPa氢气条件下得到了86%的乙酰丙酸转化率以及90%的戊酸乙酯选择性,但催化剂的稳定性相对较差,由于MOF材料的结构在高温下可能坍塌,以及Pd在酸条件下产生团聚现象,循环试验中催化剂的加氢性急剧下降,检测到大量戊烯酸产物。催化稳定性是妨碍MOF材料在催化领域更好地发展的一个重要因素。总的看来,Pd金属在催化乙酰丙酸还原至戊酸的反应中有非常好的应用前景。

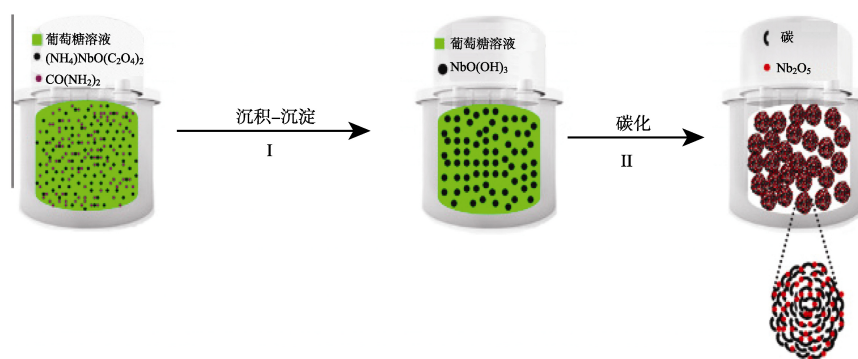


图3 水热碳沉积过程示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of deposition-precipitation-carbonization<sup>[23]</sup>

### 1.3 Ru系催化剂

在诸多贵金属催化剂当中,Ru对脂肪族羰基的加氢能力比较强。2013年,中国科学技术大学的傅尧课题组<sup>[28]</sup>对Ru系催化剂催化乙酰丙酸制备戊酸进行了研究。在利用常见的催化剂载体制备了一系列Ru催化剂尝试反应之后,发现反应几乎都只能得到 $\gamma$ -戊内酯,根据分析可能是由于催化剂酸性不足所导致的。为解决载体酸性不足的问题,他们尝试制备Ru/SBA-SO<sub>3</sub>催化剂在乙醇溶剂中催化转化乙酰丙酸至戊酸乙酯,反应在250℃,4 MPa氢气条件下进行,最终得到了90%的戊酸乙酯与戊酸总产率。虽然酸性不足所导致的催化剂活性问题得到了解决。但催化剂乙醇中存在严重的磺酸位点丢失的问题,导致回收循环的催化剂反应效果不好。除此之外,WECKHUYSEN课题组<sup>[29-30]</sup>报道了Ru/HZSM-5体系催化乙酰丙酸还原反应,Ru/HZSM-5催化剂在200℃,4 MPa氢气条件下只得到45%左右的戊酸与戊酸乙酯总收率。为增强催化剂的活性,他们对Ru/HZSM-5催化体系进行了更为深入的研究,通过改变Ru的前体、ZSM-5载体的阳离子以及分子筛的硅铝比探究不同因素对反应的影响。最终筛选出了以Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>为Ru源,硅铝比为11.5的Ru/HZSM-5催化剂催化下,在200℃,4 MPa氢气氛围下得到了66.3%的戊酸与25%的戊酸乙酯。催化剂的循环试验也展现出了良好的催化剂稳定性。虽然以上两种Ru催化剂的戊酸(酯)的选择性一般高于Pd与Pt催化剂,但由于乙酰丙酸的生产过程中常用硫酸作为纤维素水解的催化剂,而Ru催化剂具有易被硫元素毒化的性质<sup>[31]</sup>,这个缺点可能会导致Ru催化剂的催化活性以及稳定性在实际应用中有一定的降低。

### 1.4 其他廉价金属催化体系

贵金属催化剂在显示较高活性的同时,也因其自身较高的价格,极大地提升了转化体系的运行成本。

因此, 开发廉价加氢金属完成戊酸及戊酸酯的相关催化制备具有更重要的意义及更广泛的应用前景。廉价金属催化剂(如 Ni、Co、Cu 等)在生物质加氢脱氧反应当中已有很多报道<sup>[32-34]</sup>, 但无论是乙酰丙酸还是  $\gamma$ -戊内酯, 其加氢脱氧至戊酸的反应中需要较强的加氢能力与酸性协同完成, 廉价金属相对较弱的加氢脱氧能力以及酸耐受度是其在催化制备戊酸及戊酸酯反应体系中需要解决的关键科学问题。RAVASIO 课题组<sup>[35]</sup>报道了一种双功能 Cu-SiZr 催化剂实现  $\gamma$ -戊内酯至戊酸酯的催化转化。虽然其对乙醇溶剂中生成戊酸乙酯的反应效果较差, 只有 69%的转化率以及 59%的选择性。但催化剂催化制备戊酸戊酯有良好的效果, 在 250°C 以及 1 MPa 氢气条件下得到了 90%的  $\gamma$ -戊内酯转化率以及 83%的戊酸戊酯选择性。除了金属 Cu 之外, 兰州化学物理研究所的李福伟课题组<sup>[36]</sup>在 2014 年报道了利用 Co@HZSM-5 催化转化乙酰丙酸得到戊酸或戊酸乙酯的体系。为更好地使加氢与酸性反应位点协同作用, 他们合成了一种嵌入式的 Co@HZSM-5 催化剂代替普通浸渍法得到的 Co/HZSM-5 催化反应。催化剂表现出了良好的催化效果, 利用固定床反应器在 280°C 条件下可以得到 93%的戊酸收率, 而以乙醇作溶剂, 在 240°C 条件下利用釜式反应器反应可以得到 97%的戊酸与戊酸乙酯总收率。与此同时, 其文章中指出, 针对体系中水含量对催化剂的影响研究显示, 催化剂随体系中水含量增加催化活性逐渐降低。廉价金属体系在制备戊酸酯燃料的研究中还处于初级阶段, 具有广阔的开发前景。

## 2 反应路径

除不断地开发新的反应体系催化乙酰丙酸还原反应以及不断的优化反应条件外, 对反应机制也进行了一些研究。在 LANGE 课题组<sup>[19]</sup>的工作中就指出  $\gamma$ -戊内酯是乙酰丙酸至戊酸过程的一个关键中间体, 在之后的工作中也得到了证实。在得到戊酸之后, 戊酸可能会继续反应生成戊醇, 进而再和戊酸酯化生成戊酸戊酯。SHIMIZU 课题组<sup>[20]</sup>以及傅尧课题组<sup>[28]</sup>的研究中都指出, 反应需要 Brønsted 酸活化  $\gamma$ -戊内酯(如图 4 所示), 进而生成戊烯酸后再加氢生成戊酸。关业军课题组<sup>[27]</sup>则在乙醇相中的反应循环试验中检测到大量的戊烯酸以及 4-乙氧基戊酸乙酯, 证明了  $\gamma$ -戊内酯也可能通过一个开环至醇酸的过程后脱水得到戊烯酸。除此之外, 反应还可能产生  $\gamma$ -戊内酯过度还原产生的 2-甲基四氢呋喃副产物<sup>[28]</sup>。根据以上研究可以看出, 乙酰丙酸到戊酸乙酯的过程为: 首先加氢并内酯化得到  $\gamma$ -戊内酯, 随后  $\gamma$ -戊内酯先开环再脱水或直接酸活化开环得到戊烯酸, 最后由戊烯酸加氢得到戊酸。反应的副产物主要为戊酸过度还原的产物戊醇与戊烷,  $\gamma$ -戊内酯过度还原的产物 2-甲基四氢呋喃。

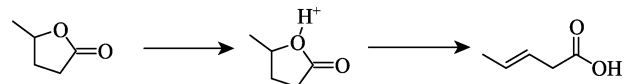


图 4  $\gamma$ -戊内酯的 Brønsted 酸活化过程

Fig. 4 Brønsted acid activation of  $\gamma$ -valerolactone

## 3 结论与展望

尽管完整的“生物炼制”产业链距离实际产业化还有一定的距离, 大部分的反应还仅仅局限于实验室的程度, 但不能忽视生物质转化制备高附加值化学品以及液体燃料的广阔前景。不断的推陈出新, 发展新的催化转化体系将促进可再生生物质作为下一代生物燃料的使用, 并可能替代传统的石油与煤的原材料供应。现有的乙酰丙酸转化至戊酸酯燃料的研究仍具有一定的局限性, 反应条件普遍相对较为剧烈, 并且催化剂对戊酸酯的选择性还不尽如人意, 但也不能忽视近几年来所取得的巨大进步。现阶段的研究主要集中在贵金属催化体系, 贵金属催化剂普遍价格高昂, 开发一种高效的廉价金属催化体系对戊酸酯的实际生产具有重要意义。此外, 在醇溶剂的乙酰丙酸生产过程中, 最终产物通常以乙酰丙酸酯的形式存在, 那么发展一种高效还原乙酰丙酸酯加氢脱氧得到戊酸酯的体系就显得尤其重要。这些点都可能会

成为乙酰丙酸催化转化戊酸基燃料分子的未来研究方向, 最终形成完整的产业链, 这也是科研工作者们共同的最终目标。

### [参考文献] (References)

- [1] ARMAROLI N, BALZANI V. The future of energy supply: challenges and opportunities[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 52-66.
- [2] 张淑芬, 杨锦宗. 资源、环境与生物质精细化学品[J]. *中国科技论文在线*, 2006, 1(1): 27-33.  
ZHANG S F, YANG J Z. Resources, environment and biomass fine chemicals[J]. *Sciencepaper Online*, 2006, 1(1): 27-33. (in Chinese)
- [3] WRIGHT W R, PALKOVITS R. Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(9): 1657-1667.
- [4] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. *Chem. Rev.*, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [5] CORMA A, IBORRA S, VELTY A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107(6): 2411-2502.
- [6] 陈文文, 李春喜. 固体酸碱催化葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛[J]. *中国科技论文*, 2013, 8(6): 549-552.  
CHEN W W, LI C X. Conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by cation and anion exchange resins in ionic liquid solvent[J]. *Sciencepaper Online*, 2013, 8(6): 549-552. (in Chinese)
- [7] 波吉特·卡姆. 生物炼制——工业过程与产品[M]. 马延和, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
KAMN B. Biorefineries: industrial progresses and products[M]. Translated by MA Y H. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (in Chinese)
- [8] FITZPATRICK S W. The biofine technology: a “bio-refinery” concept based on thermochemical conversion of cellulosic biomass[J]. *ACS Symp. Ser.*, 2006, 921: 271-287.
- [9] SAIKEUR A, CHORIT W, PRASERTSAN P, et al. Influence of precursors and inhibitor on the production of extracellular 5-aminolevulinic acid and biomass by *rhodospseudomonas palustris* KG31[J]. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 2009, 73(5): 987-992.
- [10] HUANG Y B, YANG T, CAI B, et al. Highly efficient metal salt catalyst for the esterification of biomass derived levulinic acid under microwave irradiation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 2106-2111.
- [11] GEILEN F M, ENGENDAHL B, HOELSCHER M, et al. Selective homogeneous hydrogenation of biogenic carboxylic acids with  $[\text{ru}(\text{triphos})\text{h}]^+$ : a mechanistic study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(36): 14349-14358.
- [12] XIN J Y, ZHANG S J, YAN D X, et al. Formation of C—C bonds for the production of bio-alkanes under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(7): 3589-3595.
- [13] 杨珍, 傅尧, 郭庆祥. 生物质平台分子  $\gamma$ -戊内酯的研究进展[J]. *有机化学*, 2015(35): 273-283.  
YANG Z, FU Y, GUO Q X. Recent progress in the studies of biomass platform molecule  $\gamma$ -valerolactone[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2015(35): 273-283. (in Chinese)
- [14] YANG Y, GAO G, ZHANG X, et al. Facile fabrication of composition-tuned Ru-Ni bimetallics in ordered mesoporous carbon for levulinic acid hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(5): 1419-1425.
- [15] MICHEL C, ZAFFRAN J, RUPPERT A M, et al. Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into  $\gamma$ -valerolactone[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(83): 12450-12453.
- [16] 龙向东, 李泽龙, 高广, 等. 乙酰丙酸催化加氢制备  $\gamma$ -戊内酯的研究进展[J]. *分子催化*, 2014, 28(4): 384-392.  
LONG X D, LI Z L, GAO G, et al. Recent progress in studies of  $\gamma$ -valerolactone from levulinic acid[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2014, 28(4): 384-392. (in Chinese)

- [17] 朱晨杰, 杜风光, 应汉杰, 等. 木质纤维素基平台化合物催化转化制备液体燃料及燃料添加剂[J]. 化工学报, 2015, 66(8): 2784-2794.  
ZHU C J, DU F G, YING H J, et al. Catalytic production of hydrocarbon fuels and fuel additives from lignocellulosic platform molecules[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(8): 2784-2794. (in Chinese)
- [18] BOZELL J J. Connecting biomass and petroleum processing with a chemical bridge[J]. *Science*, 2010, 329(5991): 522-523.
- [19] LANGE J P, PRICE R, AYOUB P M, et al. Valeric biofuels: a platform of cellulosic transportation fuels[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(26): 4479-4483.
- [20] KON K, ONODERA W, SHIMIZU K I. Selective hydrogenation of levulinic acid to valeric acid and valeric biofuels by a Pt/HMFI catalyst[J]. *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4(9): 3227-3234.
- [21] SERRANO-RUIZ J C, WANG D, DUMESIC J A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone[J]. *Green Chem.*, 2010, 12(4): 574-577.
- [22] BUITRAGO-SIERRA R, SERRANO-RUIZ J C, RODRÍGUEZ-REINOSO F, et al. Ce promoted Pd-Nb catalysts for  $\gamma$ -valerolactone ring-opening and hydrogenation[J]. *Green Chem.*, 2012, 14(12): 3318-3324.
- [23] XIONG H F, PHAM H N, DATYE A K. A facile approach for the synthesis of niobia/carbon composites having improved hydrothermal stability for aqueous-phase reactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 302(6): 93-100.
- [24] PHAM H N, PAGAN-TORRES Y J, SERRANO-RUIZ J C, et al. Improved hydrothermal stability of niobia-supported Pd catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 397(1-2): 153-162.
- [25] XIONG H F, NOLAN M, SHANKS B H, et al. Comparison of impregnation and deposition precipitation for the synthesis of hydrothermally stable niobia/carbon[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 471(71): 165-174.
- [26] YAN K, LAFLEUR T, WU X, et al. Cascade upgrading of  $\gamma$ -valerolactone to biofuels[J]. *Chem. Commun.*, 2015, 51(32): 6984-6987.
- [27] ZHANG D, YE F Y, GUAN Y J, et al. Hydrogenation of  $\gamma$ -valerolactone in ethanol over Pd nanoparticles supported on sulfonic acid functionalized MIL-101[J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(74): 39558-39564.
- [28] PAN T, DENG J, XU Q, et al. Catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid to valerate esters as oxygenated fuels using supported ruthenium catalysts[J]. *Green Chem.*, 2013, 15(10): 2967-2974.
- [29] LUO W H, DEKA U, BEALE A M, et al. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301(5): 175-186.
- [30] LUO W H, BRUIJNINCX P C A, WECKHUYSEN B M. Selective, one-pot catalytic conversion of levulinic acid to pentanoic acid over Ru/H-ZSM5[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 320: 33-41.
- [31] BRADEN D J, HENAO C A, HELTZEL J, et al. Production of liquid hydrocarbon fuels by catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid[J]. *Green Chem.*, 2011, 13(13): 1755-1765.
- [32] KONG X, ZHU Y F, ZHENG H Y, et al. Ni nanoparticles inlaid nickel phyllosilicate as a metal-acid bifunctional catalyst for low-temperature hydrogenolysis reactions[J]. *ACS Catal.*, 2015, 5(10): 5914-5920.
- [33] 张琳, 陆晓蕾, 王伟仙, 等. Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化乙酰丙酸加氢合成  $\gamma$ -戊内酯的研究[J]. 工业催化, 2013, 21(7): 68-71.  
ZHANG L, LU X L, WANG W X, et al. Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Industrial Catalysis*, 2013, 21(7): 68-71. (in Chinese)
- [34] HENGNE A M, RODE C V. Cu-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to gamma-valerolactone[J]. *Green Chem.*, 2012, 14: 1064-1072.
- [35] CHAN-THAW C E, MARELLI M, PSARO R, et al. New generation biofuels:  $\gamma$ -valerolactone into valeric esters in one pot[J]. *RSC Adv.*, 2013, 3(5): 1302-1306.
- [36] SUN P, GAO G, ZHAO Z L, et al. Stabilization of cobalt catalysts by embedment for efficient production of valeric biofuel[J]. *ACS Catal.*, 2014, 4(11): 4136-4142.