

# 绿色溶剂体系中纤维素催化转化制备5-HMF

罗丽萍, 沈娅楠, 史欣怡, 王紫怡, 季赵天, 卿青\*

(常州大学生物与食品工程学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**玉米秸秆经丙酮预处理提取富含纤维素的固体原料,经高温高压反应釜“一锅法”制备5-羟甲基糠醛(5-HMF)。以纤维素转化率、反应选择性和5-HMF产率为指标,考察了路易斯酸和布朗斯特酸催化剂种类、有机溶剂种类及配比、底物浓度、催化剂用量、反应温度和时间等因素对催化反应的影响,并通过FT-IR、XRD、FE-SEM等表征手段,对不同反应阶段的固体样品进行分析,辅助揭示催化反应机制。研究表明,以适量的布朗斯特酸与路易斯酸催化剂复配能够有效提高5-HMF的产率,过量的催化剂、过高的反应温度和过长的催化反应时间均会导致反应体系中副产物的增多,从而造成5-HMF产率的下降。确定的最佳工艺条件为:采用30 mL的四氢呋喃(THF)/水(5:1)混合溶剂体系,在5%的底物浓度下,以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (与底物质量比为1:6)和草酸(用量为0.4%)联合催化,在170℃下反应40 min,反应体系纤维素转化达到95.4%,反应选择性为52.3%,5-HMF产率达到49.9%。

**关键词:**纤维素;极性非质子溶剂;金属氯化物;草酸;5-HMF

中图分类号:TQ352

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0126-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.023

## Preparation of 5-HMF by catalytic conversion of cellulose in green solvent system

LUO Li-ping, SHEN Ya-nan, SHI Xin-yi, WANG Zi-yi, JI Zhao-tian, QING Qing\*

(School of Biological and Food Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Cellulose-rich solid raw materials are extracted from corn stover by acetone pretreatment, and used to make 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) via one-pot method in a high-temperature and high-pressure reactor. Taking cellulose conversion rate, reaction selectivity and 5-HMF yield as indicators, the influences of the category of Lewis acid and Brønsted acid catalysts, the types of organic solvent as well as their ratios, substrate concentration, catalyst dosage, reaction temperature, and reaction time on the catalytic reaction are investigated. Solid samples obtained at different reaction stages are analyzed by means of FT-IR, XRD, FE-SEM, etc. to reveal the catalytic reaction mechanism. Study results show that the yield of 5-HMF can be effectively improved by the combination of Brønsted acid and Lewis acid catalysts in a suitable ratio. The yield of 5-HMF would be dented by forming more by-products in the reaction system due to excessive catalyst dosage, over-high reaction temperature or too long reaction time. The optimal reaction conditions are determined as follows: 30 mL of THF and  $\text{H}_2\text{O}$  with a ratio of 5:1 are served as mixing solvent system, substrate concentration is 5%,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with a 1:6 ratio to substrate and oxalic acid with an addition amount of 0.4% are served as the combining catalysts, and the reaction has performed at 170℃ for 40 min. Under these conditions, the conversion rate of cellulose reaches 95.4%, the reactive selectivity reaches 52.3%, and the yield of 5-HMF is 49.9%.

**Key words:** cellulose; polar aprotic solvent; metal chloride; oxalic acid; 5-HMF

化石资源储量有限,不可再生,且使用过程易造成环境污染,因此探索可再生的替代资源备受关注。木质纤维素是一种储量巨大且分布广泛的天然生物质资源,主要由纤维素、半纤维素和木质素相互交联形成,具有取代化石资源的潜力<sup>[1]</sup>。在纤维素等生物质催化转化领域中,5-HMF是可由纤维素催化转化制得的高附加值平台化学品,可用于制备聚合物单体、精细化学品、其他平台化学品,还可以作为液体燃料和燃料添加剂等,具有巨大的应用潜力<sup>[2]</sup>。

目前,大多数研究聚焦于由葡萄糖、果糖等单糖脱水制得5-HMF,时间长且经济成本过高,这也是5-HMF市场价格高居不下的重要原因<sup>[3]</sup>。因此,以

纤维素作为反应底物经一锅法制备5-HMF是一个不错的选择。但由于纤维素化学结构紧凑,多个羟基在相邻的聚合物之间形成氢键,并产生晶体结构使纤维素难以降解<sup>[4]</sup>。由纤维素制备5-HMF一般经过以下步骤:①纤维素在布朗斯特酸催化下降解为葡萄糖;②葡萄糖在路易斯酸催化下异构化为果糖;③果糖在路易斯酸催化下脱去水分子生成5-HMF;④5-HMF继续水合生成乙酰丙酸和甲酸等副产物,或者与反应中间产物果糖聚合产生胡敏素<sup>[5]</sup>。

因为纤维素结构的复杂性,所以设计用于5-HMF制备的溶剂及催化体系极其重要。早期,纤维素类生物质催化转化为5-HMF的研究主要在纯水

收稿日期:2025-02-17;修回日期:2025-09-05

基金项目:江苏省青蓝工程项目(2022);江苏省自然科学基金项目(BK20230636);常州市科技计划项目(CJ20220217)

作者简介:罗丽萍(2000-),女,硕士生,研究方向为生物质催化转化,1241424051@qq.com;卿青(1982-),女,博士,教授,研究方向为生物质催化转化,通讯联系人,qqing@cczu.edu.cn。

相中进行,但是生成的 5-HMF 在高温纯水环境中不稳定,极易降解产生甲酸、乙酰丙酸和胡敏素等副产物<sup>[6]</sup>。相比之下,在四氢呋喃(THF)、乙腈和二甲基亚砜(DMSO)等极性非质子有机溶剂中进行反应时,有机溶剂能够有效地抑制 5-HMF 脱水生成乙酰丙酸及其他副产物<sup>[7]</sup>。但纯有机溶剂反应体系也存在着产率和选择性低的问题,且产物分离成本高。因此本研究采用有机溶剂和水的双相体系,在反应过程中,水相作为反应相,有机相作为萃取相,纤维素在水相中高效转化,生成的目标产物 5-HMF 可以被连续萃取并储存到有机相中,有效减少副反应的发生,有助于提高 5-HMF 的产率和选择性。

在纤维素催化转化制备 5-HMF 的催化体系探索中,主要分为布朗斯特酸和路易斯酸。布朗斯特酸包括无机酸和有机酸,能够为反应提供 H<sup>+</sup> 质子,促进纤维素和单糖降解生成 5-HMF<sup>[8]</sup>。Jiang 等<sup>[9]</sup>以 2.5 mol/L 甲酸为催化剂,在水/丁酮双相体系中催化果糖转化为 5-HMF,果糖转化率高达 98%,5-HMF 产率达到 69%。有研究表明,金属盐对碳水化合物转化为呋喃化合物也有很好的催化效果,且具有成本低、催化活性好、选择性高和污染少的优点<sup>[10]</sup>。金属盐生成的路易斯酸对葡萄糖异构化为果糖起着关键催化作用<sup>[11]</sup>。Pagan-Torres 等<sup>[12]</sup>选择了不同的金属氯化物来催化葡萄糖的转化,例如 AlCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>、VCl<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub> 等,其中 AlCl<sub>3</sub> 对 5-HMF 的选择性最好,这可能是因为铝离子和葡萄糖上羟基的氧原子之间的强相互作用。

本研究以溶剂法从玉米秸秆中提取纤维素作为底物,在有机溶剂—水体系中以布朗斯特酸—路易斯酸双催化剂—锅法催化转化纤维素制备 5-HMF。分别对有机溶剂的种类及配比、催化剂的种类及用量以及底物用量和反应条件进行探索及优化,并结合红外(FT-IR)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、X 射线衍射(XRD)对反应前后的固体进行表征分析,系统考察该体系中降解纤维素制备 5-HMF 的催化效果。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

玉米秸秆(CS),从江苏省常州市附近的农场获得。粉碎过筛(40 目)后,洗净干燥备用。

果糖(99%)、葡萄糖(99%)、草酸(99%)、甲酸(FA,98%)、丙酮(AC,99%),国药集团化学试剂有限公司生产;六水合氯化铬(98%)、乙酰丙酸(LA,

99%),5-羟甲基糠醛(5-HMF,99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;六水合氯化铁(99%)、六水合氯化铝(98%)、四氢呋喃(THF,99%)、甲基异丁基酮(MIBK,99%),上海凌峰化学试剂有限公司生产;γ-戊内酯(GVL,99%)、二甲基亚砜(DMSO,99%),上海麦克林生化科技股份有限公司生产;浓硫酸(98%),天津致远化学试剂有限公司生产;蒸馏水,常州市兰亮蒸馏水经营部提供。

Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产;SUPRA-55 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),德国 Carl Zeiss 公司生产;D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司生产;1260 型高效液相色谱仪(HPLC),美国 Aglient 公司生产;Waters1515-2414 型高效液相色谱仪(HPLC),美国 Waters 公司生产;DHG-9104A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 溶剂法提取纤维素

18 g CS 加入 180 g 丙酮/H<sub>2</sub>O(质量比为 3:2)混合溶剂中,添加 0.6% 质量分数为 98% 的浓硫酸作为催化剂,140℃ 下反应 1 h。反应结束后,经固液分离得到富含纤维素的固体,洗涤烘干后粉碎为纤维素粉末备用。

#### 1.2.2 固体中纤维素含量测定

称取 0.3 g 上述步骤得到的纤维素粉末于具塞比色管中,加入 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,置于 30℃ 温水浴中反应 1 h,每隔 10 min 用玻璃棒搅拌一次,使其充分反应。反应完成后,向具塞比色管中加入 84 mL 蒸馏水并转移至西林瓶中,在灭菌锅中 121℃ 下酸解 1 h。

酸解完成后,待样品冷却至室温后,取 3 mL 上清液至平板中,加入 CaCO<sub>3</sub> 调节 pH 至中性,随后转移至 2 mL 离心管中,以 10 000 r/min 转速离心 5 min。离心完成后,取上清液经 0.22 μm 有机相滤膜过滤,采用 HPLC 测定并计算得到样品中纤维素含量为 84.5%。

#### 1.2.3 纤维素催化转化制备 5-HMF

将上述纤维素粉末、有机溶剂、水和催化剂按一定比例投入 100 mL 高温高压反应釜中并封闭,设置转速为 300 r/min,采用夹套将反应釜加热至目标反应温度后开始计时。反应完成后,将反应釜置于冰水浴中迅速冷却至室温。开启反应釜,将反应液过滤并收集滤液和固体残渣。滤液经 0.22 μm 有机滤膜过滤后,利用 HPLC 测定 5-HMF 等产物的浓

度,固体残渣经蒸馏水洗涤多次后烘干称重备用。

### 1.3 表征、测试和分析

SEM 表征:在 5 kV 加速电压下观察确定样品的形态和结构特征。FT-IR 表征:采用溴化钾压片法处理样品,测定波长范围  $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ 。XRD 分析:采用连续扫描模式,扫描范围为  $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速度为  $0.02^\circ/\text{min}$ ,工作电压和电流分别设置为 40 kV 和 40 mA,结晶度系数(Crystallinity index,  $CrI$ ) 计算式如下所示:

$$CrI = [(I_{002} - I_{am})/I_{002}] \times 100 \quad (1)$$

使用 HPLC (Waters) 测定葡萄糖、FA 和 LA 浓度,流动相为 5 mmol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,流速 0.6 mL/min,柱温  $65^\circ\text{C}$ ,进样量 10  $\mu\text{L}$ ,HPX-87H 柱,示差折光检测器;使用 HPLC (Agilent) 测定 5-HMF 浓度,流动相为 20% 甲醇水溶液,流速 0.6 mL/min,柱温  $30^\circ\text{C}$ ,进样量 10  $\mu\text{L}$ ,C18 柱,紫外检测器。纤维素转化率、5-HMF 产率、反应选择性、FA 产率和 LA 产率分别根据下式计算。

$$\text{纤维素转化率} = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\% \quad (2)$$

$$5\text{-HMF 产率} =$$

$$(m_3/m_1 \times 1.1 \times M_{\text{葡萄糖}}/M_{5\text{-HMF}}) \times 100\% \quad (3)$$

$$5\text{-HMF 选择性} =$$

$$[m_3/(m_1 - m_2) \times 1.1 \times M_{\text{葡萄糖}}/M_{5\text{-HMF}}] \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{FA 产率} = (m_4/m_1 \times 1.1 \times M_{\text{葡萄糖}}/M_{\text{FA}}) \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{LA 产率} = (m_5/m_1 \times 1.1 \times M_{\text{葡萄糖}}/M_{\text{LA}}) \times 100\% \quad (6)$$

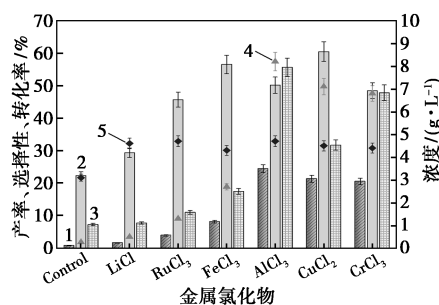
式中: $m_1$ 、 $m_2$  和  $m_3$  分别为添加纤维素的质量、反应后剩余纤维素质量及生成 5-HMF 质量, g;  $M_{\text{葡萄糖}}$ 、 $M_{5\text{-HMF}}$ 、 $M_{\text{FA}}$  和  $M_{\text{LA}}$  为葡萄糖、5-HMF、甲酸和乙酰丙酸的摩尔质量, g/mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同金属氯化物的催化效果比较

金属氯化物在溶剂体系中可以水解产生金属离子络合物和氢离子,分别表现出路易斯酸和布朗斯特酸的特征<sup>[13-15]</sup>。因此,首先研究几种常用金属氯化物作为催化剂对纤维素降解制备 5-HMF 的影响。在溶剂体积 30 mL、 $v(\text{THF}):v(\text{H}_2\text{O})=4:1$ 、底物浓度 5%、催底质量比 1:3、 $170^\circ\text{C}$  条件下反应 30 min,不同金属氯化物的催化效果如图 1 所示。由图 1 可知,相较于无催化剂的对照组而言,6 种不同金属氯化物均对纤维素降解制备 5-HMF 有促进作用。以  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为催化剂时,体系中纤维素转化率明显高于以  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为催化剂的情况,这可能是因为  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CrCl}_3 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$  可以在溶液中形成  $[\text{Al}(\text{HO})_2(\text{aq})]^+$  和  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ,从而促进葡萄糖异构化为果糖<sup>[16]</sup>。总体而言, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为催化剂时,5-HMF 产率(24.5%)、纤维素转化率(55.6%)和反应选择性(50.1%)相较于无催化剂的对照组分别提高了 23.7%、48.3%、27.7%,值得进一步研究。

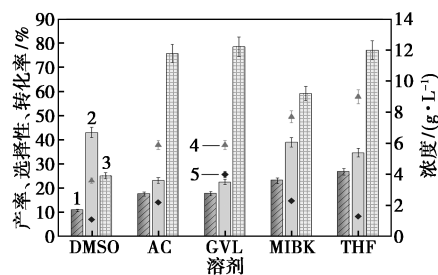


1—5-HMF 产率;2—5-HMF 选择性;3—纤维素转化率;  
4—5-HMF 浓度;5—LA 浓度

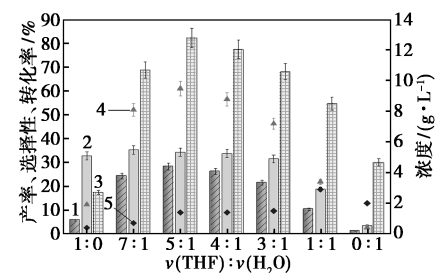
图 1 不同金属氯化物的催化效果比较

### 2.2 溶剂体系对催化反应的影响

不同溶剂对纤维素的溶剂化作用不同,且在催化过程中具有不同的供电子能力,以及溶剂与催化剂之间的相互作用影响等,使得 5-HMF 产率及反应选择性受到影响<sup>[17]</sup>。在溶剂体积 30 mL、底物浓度 5%、 $m(\text{AlCl}_3):m(\text{底物})=1:3$ 、 $170^\circ\text{C}$ 、反应时间 30 min 条件下,比较了 DMSO、AC、GVL、MIBK 和 THF 等 5 种溶剂及 THF 与水的体积比对催化反应的影响,结果如图 2 所示。



(a) 溶剂种类



(b) THF 与水之比

1—5-HMF 产率;2—5-HMF 选择性;3—纤维素转化率;  
4—5-HMF 浓度;5—LA 浓度

图 2 不同溶剂及溶剂与水之比对催化反应的影响

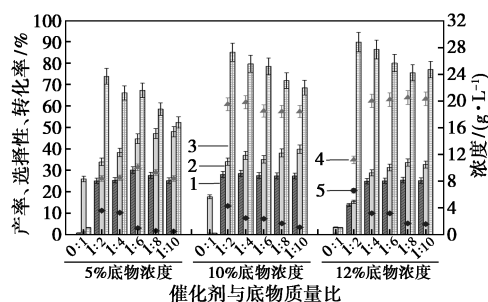
由图2(a)可以看出,纤维素在AC和GVL为溶剂时转化率相对较高,但是5-HMF选择性很低,仅为23.3%和22.6%,导致5-HMF产率分别只有17.6%和17.7%,这可能是因为在反应过程中生成了较多的FA、LA和胡敏素等降解产物。相比较而言,在MIBK和THF为溶剂时纤维素转化率有所下降,但反应选择性更高,因此5-HMF产率分别为23.1%和26.8%,说明这两种溶剂有效抑制了5-HMF的进一步降解。值得注意的是,在DMSO溶剂体系中,纤维素转化率仅为25.2%,这可能是因为在DMSO的高极性、高碱度,不利于纤维素的降解,同时碱性DMSO与 $\text{AlCl}_3$ 的路易斯酸性中心反应,抑制了醛糖异构化为酮糖,从而导致5-HMF产率低<sup>[18]</sup>,仅为10.9%。以THF作为反应体系的有机溶剂时,纤维素转化率为77.1%,5-HMF产率最高,为26.8%,且副产物FA和LA也相对较少。这可能是因为THF能够与体系中的水混溶,形成混合单相体系,从而提高了反应效率并抑制了副产物的形成。此外,还有研究报道说明了THF和水形成的混合单相体系对反应过程中关键中间产物葡萄糖具有溶剂化的影响,它会与水分子竞争葡萄糖的第一层溶剂化层,导致水-葡萄糖的相互作用增强并促进5-HMF的形成<sup>[19]</sup>。

在此基础上,本研究以THF为有机溶剂进一步探讨了其与水之比对催化反应的影响。如图2(b)所示,在纯水或纯有机溶剂体系中纤维素转化率和5-HMF产率均较低。在纯有机溶剂体系中5-HMF产率低,可能是因为纤维素转化率非常低,而水分子的加入能够增加纤维素与溶剂之间的氢键作用,促进底物纤维素的降解。相比较而言,纯水时反应选择性很低则可能是因为5-HMF在酸性条件下不稳定,在纯水相中极易发生水合反应生成FA和LA等副产物<sup>[20]</sup>。此外,还可以观察到随着混合溶剂体系中水含量的增加,5-HMF产率呈现出先上升后下降的趋势,这表明溶剂体系中添加适量的水能够提高底物的转化率。THF- $\text{H}_2\text{O}$ 形成混合单相体系,提高了反应体系的传质效率,另一方面THF对5-HMF具有更高的亲和力<sup>[21]</sup>,从而削弱了反应过程中5-HMF与水分子的相互作用,在一定程度上避免了5-HMF进一步水合生成FA和LA等副产物,提高了5-HMF产率。然而当体系中存在过多的水则会造成FA、LA和胡敏素产生,降低5-HMF产率。当 $v(\text{THF}):v(\text{H}_2\text{O})=5:1$ 时,5-HMF产率最高,为28.3%,此时对应纤维素转化率为82.4%,并且

在实验过程中观察到胡敏素等深色腐殖质生成也较少。

### 2.3 底物浓度及催化剂用量对催化反应的影响

由于纤维素在水及大多数有机溶剂中溶解度很低,因此以其为底物制备5-HMF的催化反应多采用1%~5%的底物浓度以促进催化体系的传质。在溶剂体积为30 mL,  $v(\text{THF}):v(\text{H}_2\text{O})=5:1$ ,  $\text{AlCl}_3$ 为催化剂、170℃下反应30 min,探讨了在较高底物浓度下以及不同催化剂用量情况下,该催化反应产率及选择性的变化,如图3。从图3可以看出,在所考察的3种底物浓度下,随着催化剂用量的增加,纤维素转化率和反应选择性都有所提高,这可能是因为 $\text{AlCl}_3$ 在体系中水解产生质子酸,释放出 $\text{H}^+$ 促进了纤维素的水解<sup>[22-23]</sup>。底物浓度为5%,催化剂与底物质量比为1:6时,5-HMF产率达到峰值30.3%;而随着底物浓度提高到10%和12%,催化质量比为1:4时,5-HMF产率较高。这说明随着底物浓度的加大,体系中所需的催化剂需有所增加。



1—5-HMF 产率;2—5-HMF 选择性;3—纤维素转化率;  
4—5-HMF 浓度;5—LA 浓度

图3 底物浓度和催化剂用量对催化反应的影响

在相同底物浓度下,随着催化剂用量的增加,5-HMF产率呈现先上升后下降的趋势,这表明在一定范围内增加催化剂的用量能够有效地促进纤维素降解产5-HMF,但催化剂用量超过临界值后,过量的催化剂则会加速副反应的发生<sup>[24]</sup>。底物浓度由5%增加到10%和12%的过程中,5-HMF产率和选择性呈现整体下降的趋势,这可能是因为反应过程中积累的中间产物和5-HMF缩合形成了胡敏素造成的<sup>[25]</sup>。从实验结果可知,在较高底物浓度情况下,以 $\text{AlCl}_3$ 单独作为催化剂难以得到较好的5-HMF产率和选择性。

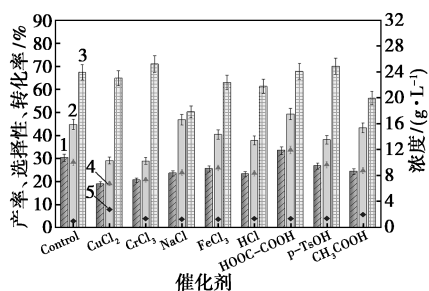
### 2.4 复配催化剂体系对纤维素降解反应的影响

采用复配金属氯化物作为催化剂或金属氯化物与布朗斯特酸催化剂联合使用可在纤维素降解反应中起到协同催化作用,提高5-HMF产率及反应选

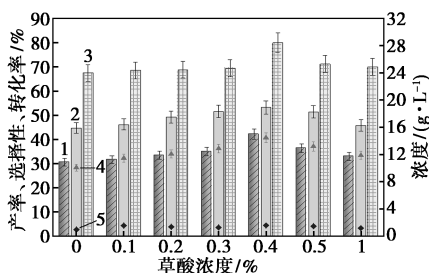
择性。Yang 等<sup>[26]</sup>研究发现在离子液体中复配 PdCl<sub>2</sub>-CuCl 水解葡萄糖的 β-1,4-糖苷键的催化性能要优于单一金属氯化物。Mittal 等<sup>[27]</sup>在二噁烷/水(4:1)混合溶剂体系中,使用 33 mmol/L HCl 和 8 mmol/L AlCl<sub>3</sub> 在 200℃ 下反应 5 min,能够使葡聚糖转化为 5-HMF 的产率达到 69%。Martina 等<sup>[28]</sup>发现在 MIBK/H<sub>2</sub>O 体系中,使用 HCl 和 AlCl<sub>3</sub> 联合催化 D-半乳糖产 5-HMF,在 135℃ 下反应 90 min,5-HMF 产率达到 49%,远高于在类似反应条件下单独使用 HCl 催化的产率。

因此,比较了几种路易斯酸金属氯化物和布朗斯特酸与 AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 进行复配的方案,在溶剂体积为 30 mL, *v*(THF) : *v*(H<sub>2</sub>O) = 5 : 1、底物浓度 5%、*m*(AlCl<sub>3</sub>) : *m*(底物) = 1 : 6、*m*(AlCl<sub>3</sub>) : *m*(辅助催化剂) = 1 : 1、170℃、30 min 反应条件下,结果如图 4 (a) 所示。当以草酸作为辅助催化剂与 AlCl<sub>3</sub> 联合使用时,纤维素转化率和 5-HMF 产率明显上升,这可能是因为路易斯酸和布朗斯特酸共催化能够在纤维素水解为葡萄糖、葡萄糖异构化为果糖、果糖脱水生成 5-HMF 的不同反应阶段均提供积极的催化作用。除草酸外,其他几种金属氯化物或布朗斯特酸作为辅助催化剂时对催化反应未表现出明显的促进作用。

随后进一步探讨了草酸用量对催化反应的影响



(a) 不同辅助催化剂的影响



(b) 草酸用量的影响

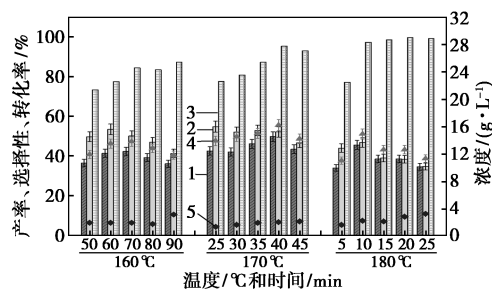
1—5-HMF 产率;2—5-HMF 选择性;3—纤维素转化率;  
4—5-HMF 浓度;5—LA 浓度

图 4 不同辅助催化剂与 AlCl<sub>3</sub> 复配对催化反应的影响

响,结果如图 4(b) 所示。可以看到在几组反应体系中,纤维素转化率均保持在较高水平(≥67%)。随着草酸用量的增加,5-HMF 产率和选择性均呈现先上升后下降的趋势。草酸用量为 0.4% 时,纤维素转化率和 5-HMF 产率均达到最高,分别为 80% 和 42.2%。表明在此用量下,草酸可与 AlCl<sub>3</sub> 协同促进纤维素水解以及果糖脱水产 5-HMF 反应。随着草酸用量继续增加,体系中过量的酸催化剂会导致 5-HMF 快速降解,从而急剧降低 5-HMF 产率。

### 2.5 温度和时间对催化反应的影响

反应温度和时间对该催化反应的速率及选择性具有重要影响。本研究探讨了在溶剂体积为 30 mL, *v*(THF) : *v*(H<sub>2</sub>O) = 5 : 1、底物浓度为 5%、*m*(AlCl<sub>3</sub>) : *m*(底物) = 1 : 6、草酸浓度为 0.4% 条件下,反应温度分别为 160℃、170℃、180℃,不同反应时间下反应体系中 5-HMF 及副产物产率的变化情况,结果如图 5 所示。



1—5-HMF 产率;2—5-HMF 选择性;3—纤维素转化率;  
4—5-HMF 浓度;5—LA 浓度

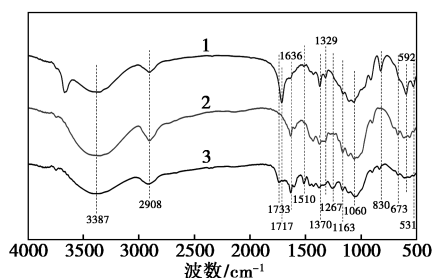
图 5 温度和时间对催化反应的影响

在不同温度下,随着反应时间的延长,纤维素转化率均呈现逐渐上升的趋势。在 160℃ 下,5-HMF 产率和选择性呈现先上升后下降的趋势,并在反应 70 min 时达到最大值,分别为 42.4% 和 50.2%。在 170℃ 下 5-HMF 选择性整体呈下降趋势,5-HMF 产率先上升后下降,最佳反应时间缩短到 40 min,此时 5-HMF 选择性较高为 52.3%,且 5-HMF 产率最高值为 49.9%。反应温度升高到 180℃ 时,最佳反应时间进一步缩短至 10 min,说明体系中反应速率进一步增大,此时 5-HMF 产率为 45.7%。180℃ 下反应选择性明显低于 170℃ 下,说明随着反应速率的增大,体系中副产物也随之增多,在实验过程中也观察到反应体系生成的深色腐殖质增多。这可能是因为 5-HMF 在高温下不稳定,其活泼的羟甲基、醛基和呋喃环在过高的温度下极易水解为 FA,或直接降解为胡敏素等副产物<sup>[29]</sup>。

## 2.6 反应过程中不同阶段的固体样品分析

### 2.6.1 FT-IR 分析

利用 FT-IR 分析了反应过程中不同阶段固体样品的官能团和化学结构变化,如图 6 所示。 $3\ 387\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 908\ \text{cm}^{-1}$  处分别为纤维素结构中分子间氢键和纤维素中甲基和亚甲基的特征吸收峰。相对于玉米秸秆原料,溶剂法提取的纤维素固体在此处吸收峰明显增强,而经催化反应后,随着纤维素组分被大量降解,对应吸收峰明显减弱。 $1\ 510\ \text{cm}^{-1}$  处为木质素中芳环上的 C=C 伸缩振动,在溶剂提取的纤维素样品中该处的吸收峰消失。在  $1\ 733\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 267\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为半纤维素中乙酰基的 C=O 伸缩振动和酯键的伸缩振动,这两处的吸收峰仅在玉米秸秆原料中出现,表明经溶剂法提取后玉米秸秆中的大部分木质素和半纤维素被去除了<sup>[30]</sup>,反应底物主要以纤维素为主,这也与不同样品的组分分析结果一致。催化降解后的固体样品在  $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰增强,此处可能是胡敏素分子中含有一定的含氮官能团中 C—N 伸缩振动峰,此外催化反应后残余的固体样品在  $1\ 717\ \text{cm}^{-1}$  处出现了一个明显的强吸收峰,这可能是胡敏素羰基伸缩振动的吸收峰,综上所述说明反应过程中部分 5-HMF 进一步降解成了胡敏素等残留在固体中。



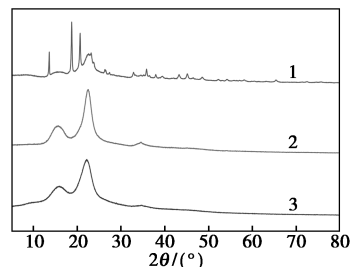
1—催化反应后固体;2—溶剂法提取的纤维素;3—玉米秸秆原料

图 6 玉米秸秆原料、溶剂法提取的纤维素和催化反应后固体的 FT-IR 图谱

### 2.6.2 XRD 分析

采用 XRD 对不同阶段收集到的固体样品晶体结构进行了探究,并计算其结晶度指数  $CrI$ ,结果如图 7 所示。玉米秸秆原料和溶剂法提取的纤维素样品在  $2\theta$  入射角  $16.6^\circ$ 、 $21.3^\circ$ 、 $34.6^\circ$  处均存在纤维素晶面特征峰,说明纤维素的结晶区没有发生明显变化。玉米秸秆原料的  $CrI$  为 45.5%,纤维素样品的  $CrI$  上升至 55.6%,表明在溶剂提取过程中去除了大部分的无定形木质素和半纤维素。在催化反应后的固体样品中,衍射峰形窄且尖锐,有别于无定形结

构样品的特征,这可能与催化反应过程中消耗掉了大部分的纤维素,且生成了胡敏素等不溶性副产物有关。

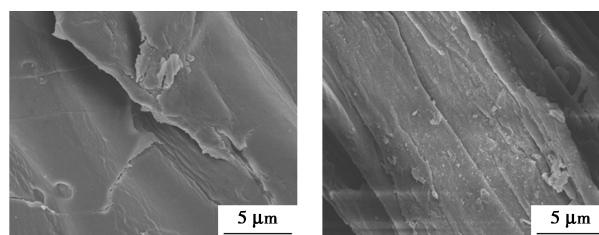


1—催化反应后固体;2—溶剂法提取的纤维素;3—玉米秸秆原料

图 7 玉米秸秆原料、溶剂法提取的纤维素和催化反应后固体的 XRD 图谱

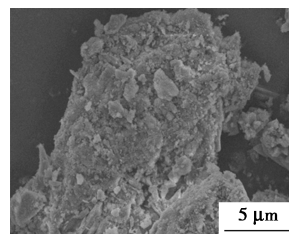
### 2.6.3 FE-SEM 分析

图 8 描述了玉米秸秆原料、溶剂法提取的纤维素和催化反应后固体在相同放大倍率下 FE-SEM 的结果。可以发现,未经处理的玉米秸秆原料表面较为光滑,具有致密的纤维结构;溶剂法提取的纤维素表面粗糙,出现了纤维扭曲、裂缝以及颗粒碎片,这可能是因为丙酮预处理过程中,大部分半纤维素和木质素被去除;催化反应后的固体表面结构发生了较大的变化,呈多孔的不规则颗粒状,这可能是因为反应过程中,大部分纤维素被解聚,残留的固体形成了多孔疏松的形态。



(a) 玉米秸秆原料

(b) 溶剂法提取的纤维素



(c) 催化反应后的固体

图 8 玉米秸秆原料、溶剂法提取的纤维素和催化反应后固体的 FE-SEM 图

## 3 结论

本研究以溶剂法提取玉米秸秆纤维素为原料,通过构建和优化催化反应体系,实现从固体纤维素

原料到 5-HMF 的一步法催化制备。在最佳反应条件下, 30 mL [ $v(\text{THF}) : v(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 1$ ] 溶剂体系中, 采用 5% 的底物浓度, 利用  $\text{AlCl}_3$  和草酸复配形成催化剂体系,  $\text{AlCl}_3$  与底物质量比为 1:6、草酸浓度为 0.4%, 在 170℃ 下反应 40 min, 5-HMF 产率最高可达 49.9%。通过溶剂及催化体系的优化过程结合 FT-IR、XRD、FE-SEM 等表征手段分析说明了在纤维素催化降解产 5-HMF 的反应体系中, 过多的水分子和过量的催化剂都会促使目标产物 5-HMF 的进一步降解, 从而造成 FA、LA 和胡敏素等副产物的累积而降低 5-HMF 的产率, 而过高的底物浓度则会影响反应过程的传质效率, 也不利于 5-HMF 的催化制备。

### 参考文献

- [1] Yadav V G, Yadav G D, Patankar S C. The production of fuels and chemicals in the new world; Critical analysis of the choice between crude oil and biomass vis-a-vis sustainability and the environment [J]. *Clean Technol Environ Policy*, 2020, 22(9): 1757-1774.
- [2] Nakason K, Sumrannit P, Youngjan S, et al. Environmental impact of 5-hydroxymethylfurfural production from cellulosic sugars using biochar-based acid catalyst [J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 287: 119729.
- [3] Nie G, Tong X, Zhang Y, et al. Efficient production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from D-fructose and inulin with graphite derivatives as the catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(10): 1759-1765.
- [4] Zhang X, Cui H, Li Q, et al. High-yield synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from untreated wheat straw catalyzed by  $\text{FePO}_4$  and organic acid in a biphasic system [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(17): 12953-12965.
- [5] Iris K, Tsang D C, Chen S S, et al. Polar aprotic solvent-water mixture as the medium for catalytic production of hydroxymethylfurfural (HMF) from bread waste [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 456-462.
- [6] Girisuta B, Janssen L, Heeres H. Green chemicals: A kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2006, 84(5): 339-349.
- [7] Zuo M, Wang X, Wang Q, et al. Aqueous-natural deep eutectic solvent-enhanced 5-hydroxymethylfurfural production from glucose, starch, and food wastes [J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(13): e202101889.
- [8] 王越. 金属基磺酸型固体酸催化剂催化纤维素降解制备 5-羟甲基糠醛的研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- [9] Jiang N, Huang R, Qi W, et al. Effect of formic acid on conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in aqueous/butanol media [J]. *BioEnergy Research*, 2012, 5: 380-386.
- [10] Liu C, Wei L, Yin X, et al. Selective conversion of hemicellulose into furfural over low-cost metal salts in a  $\gamma$ -valerolactone/water solution [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 147: 112248.
- [11] 张雄飞, 于梦姣, 邱健豪, 等. 葡萄糖催化制备 5-羟甲基糠醛研究新进展 [J]. *林业工程学报*, 2022, 7(2): 14-25.
- [12] Pagan-Torres Y J, Wang T, Gallo J M R, et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of Lewis and Brønsted acid catalysts in water in a biphasic reactor with an alkylphenol solvent [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(6): 930-934.
- [13] Choudhary V, Pinar A B, Lobo R F, et al. Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts for glucose-to-fructose isomerization in aqueous media [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(12): 2369-2376.
- [14] Loerbroks C, Van Rijn J, Ruby M P, et al. Reactivity of metal catalysts in glucose-fructose conversion [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(38): 12298-12309.
- [15] Norton A M, Nguyen H, Xiao N L, et al. Direct speciation methods to quantify catalytically active species of  $\text{AlCl}_3$  in glucose isomerization [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(31): 17101-17109.
- [16] Mushrif S H, Varghese J J, Vlachos D G. Insights into the Cr(III) catalyzed isomerization mechanism of glucose to fructose in the presence of water using ab initio molecular dynamics [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(36): 19564-19572.
- [17] Zhu H, Guo X, Si Y, et al. Insights into pathways and solvent effects of fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in acetone-water solvent [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 267: 118352.
- [18] Bhaumik P, Dhepe P L. Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates [J]. *Catalysis Reviews*, 2016, 58(1): 36-112.
- [19] Vasudevan V, Mushrif S H. Insights into the solvation of glucose in water, dimethyl sulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF) and *N,N*-dimethylformamide (DMF) and its possible implications on the conversion of glucose to platform chemicals [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(27): 20756-20763.
- [20] Zhu L, Fu X, Hu Y, et al. Controlling the reaction networks for efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(18): 4812-4832.
- [21] 崔京京. 有机溶剂对离子液体中 5-羟甲基糠醛的萃取和相互作用研究 [D]. 新乡: 河南师范大学, 2018.
- [22] Iris K, Tsang D C, Yip A C, et al. Valorization of food waste into hydroxymethylfurfural: Dual role of metal ions in successive conversion steps [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 338-347.
- [23] Yu S, Zang H, Chen S, et al. Efficient conversion of chitin biomass into 5-hydroxymethylfurfural over metal salts catalysts in dimethyl sulfoxide-water mixture under hydrothermal conditions [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 134: 105-114.
- [24] Mukherjee A, Dumont M J, Raghavan V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 72: 143-183.
- [25] Liu S, Zhu Y, Liao Y, et al. Advances in understanding the humins: Formation, prevention and application [J]. *Applications in Energy and Combustion Science*, 2022, 10: 100062.
- [26] Yang Y, Qi H, Li H, et al. Heterometallic  $\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Cl}-\text{Cu}^{\text{I}}$  catalyst for efficient hydrolysis of  $\beta$ -1,4-glycosidic bonds in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(18): 11774-11785.
- [27] Mittal A, Pilath H M, Johnson D K. Direct conversion of biomass carbohydrates to platform chemicals: 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(3): 3284-3293.
- [28] Martina A, Van De Bovenkamp H H, Winkelaman J G, et al. Biobased chemicals from d-galactose: An efficient route to 5-hydroxymethylfurfural using a water/MIBK system in combination with an  $\text{HCl}/\text{AlCl}_3$  catalyst [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(39): 40378-40393.
- [29] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5): 1979-1985.
- [30] Wang C S, Guo J J, Hein S, et al. Foliar morphology and spatial distribution in five-year-old plantations of *Betula alnoides* [J]. *Forest Ecology and Management*, 2019, 432: 514-521. ■