

固体酸催化淀粉制备5-羟甲基糠醛研究进展

杨柳^{1,2}, 刘玉环^{1,2}, 阮榕生^{1,2}, 王允圃^{1,2}, 曾稳稳^{1,2}, 刘成梅¹, 张锦胜^{1,2}

(1. 南昌大学生物质转化教育部工程研究中心, 江西 南昌 330047;

2. 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘要: 5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一种由可再生生物质转化的重要的平台化合物, 可以作为许多反应的中间体。本文中综述了近10年来利用淀粉转化为葡萄糖制备5-HMF的方法及研究进展, 阐述了5-HMF的形成机理及影响其产率的因素。最后展望了5-HMF的应用。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 淀粉; 葡萄糖; 合成机理; 影响因素

中图分类号: TQ251.1+1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0032-05

Advances in production of 5-hydroxymethylfurfural from starch

YANG Liu^{1,2}, LIU Yu-huan^{1,2}, RUAN Rong-sheng^{1,2}, WANG Yun-pu^{1,2},

ZENG Wen-wen^{1,2}, LIU Cheng-mei¹, ZHANG Jin-sheng²

(1. Engineering Research Center for Biomass Conversion, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. The State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: 5-Hydroxymethylfurfural(5-HMF) is an important platform compound which can be synthesized from renewable biomass, it can be used as intermediates of many reactions and it has potentiality of resolving the crisis of resources and energy. This paper reviews the methods and research progress of synthesizing 5-HMF from starch in the last decade and explains its synthetic mechanism and the effect factors on yield. Finally, the application of 5-HMF is summarized.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural(5-HMF); starch; glucose; synthetic mechanism; effect factors

目前,随着全球石油、天然气等化石原料逐渐枯竭,人们正在努力寻求新的替代原料。生物质是一种可再生性资源,数量巨大,价格低廉,丰富的生物质资源是人类在后化石时代获取替代燃料和有价值的化学品的主要来源。

5-HMF是极具代表性的生物质基材料单体之一。5-HMF分子中含有活泼基团——醛基和羟甲基,化学性质比较活泼,可以作为许多反应的中间体、大环化合物合成的原料、高分子材料合成的单体等。从5-HMF出发可以进一步氧化生成高附加值的产品。目前,5-HMF的制备是通过糖类脱水生成的:在酸性条件下,糖类水解生成六碳糖,再进一步脱水生成5-HMF。但是存在的共同问题是转化效率低,反应程度不好控制,副产物多。

1 5-羟甲基糠醛的制备

5-HMF的结构式如图1。

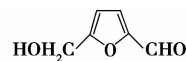


图1 5-HMF的结构

5-HMF的传统制备方法对于原料有很高的要求,一般仅限于果糖^[1]。国内外关于制备5-HMF的报道很多, Qi等^[2]在研究硫酸化氧化锆固体酸催化果糖脱水制备5-HMF时发现:在丙酮-二甲亚砜溶剂中于180℃的条件下反应20 min后,果糖的转化率高达93.6%,5-HMF的产率达72.8%。Zhang等^[3]利用微波辅助在离子液体中转化木质纤维素为呋喃类化合物,5-HMF产率为45%~52%。Lansalot-Matras等^[4]研究了离子液体中果糖脱水制备5-HMF的反应,指出:当溶剂为1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIM⁺BF₄⁻)、催化剂为Amberlyst-15时,5-HMF产率为50%。若溶剂为1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIM⁺BF₄⁻)和1-丁基-4-甲基

收稿日期:2010-09-07

基金项目:江西省自然科学基金项目(2008GZH0047);江西省产业化关键技术攻关项目(2007BN12100);长江学者创新团队发展计划资助(IRT0540)

作者简介:杨柳(1985-),女,硕士生, yangliu-1110@163.com;刘玉环(1963-),男,博士,研究员,研究方向为生物质转化利用,通讯联系人, liuyuhuan@ncu.edu.cn。

咪唑六氟磷酸盐(BMIM⁺PF₆⁻)、DMSO为共溶剂,5-HMF的产率接近80%。目前,由淀粉制备5-HMF的报道微乎其微。但是近10年来,固体酸催化葡萄糖制备5-HMF的研究还是有所进展。这就为淀粉在酸性条件下加热水解为葡萄糖,进一步转化5-HMF提供了基础。

1.1 己糖转化5-羟甲基糠醛化学反应机理

己糖脱水生成5-HMF反应机理^[5]如图2。

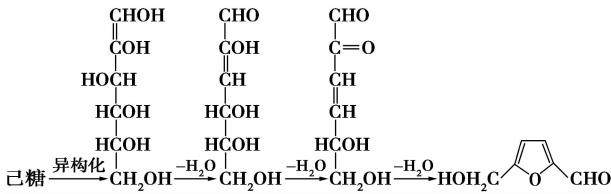


图2 己糖在酸性条件下脱水生成5-HMF的反应过程

己糖在溶液中先异构化成1,2-烯二醇(1,2-enediol),烯醇式结构被认为是生成5-HMF的决定性步骤。1,2-烯二醇进一步转化为3-脱氧-己糖,进而再脱水生成5-HMF。己糖除脱水生成5-HMF外,反应过程中还容易发生聚合,产生可溶的聚合物和不溶的腐黑物以及乙酰丙酸、甲酸等副产物,大大影响了5-HMF的产率^[6]。因此,在制备5-HMF时要选择适当的反应条件以提高其产率。

1.2 淀粉水解、脱水生成5-HMF的机理

淀粉于453~513 K酸性条件、酶催化条件下水解为葡萄糖,同时也产生5-HMF、麦芽糖和果糖。水解产物葡萄糖是最丰富的单糖,葡萄糖脱水是一个非常重要且极具吸引力的化学反应,因为它产生了2个宝贵的衍生物,脱水葡萄糖和5-HMF^[7]。这些脱水葡萄糖中,1,6-脱水-β-D-吡喃葡萄糖和1,6-脱水-β-D-呋喃葡萄糖,都是非常宝贵的化学品,1,6-脱水-β-D-吡喃葡萄糖,可以作为生物降解表面活性剂、立构多糖、大分子聚合物和药物的中间体^[8-9]。这些脱水葡萄糖是从1,6-β-D-吡喃葡萄糖和1,6-β-D-呋喃葡萄糖中脱去一分子水生成的,并且分别以吡喃和呋喃互变异构的形式存在。

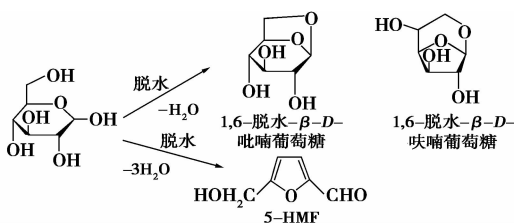


图3 葡萄糖选择性脱水反应机理

5-HMF作为呋喃的衍生物,是由六碳糖脱去3个水分子形成的,它可以作为塑料、高分子聚合物和燃料的中间体^[10]。图3为葡萄糖选择性脱水生成无水葡萄糖和5-HMF的机理。

如何提高葡萄糖脱水的反应选择性,使得产品更便于分离纯化一直是研究的热点。Zheng等^[11]在研究微波辅助ZnCl₂催化碳水化合物转化为5-HMF时发现:ZnCl₂作为催化剂催化葡萄糖水解时比其他金属盐具有更高的选择性,5-HMF的产率为54.6%。Qi等^[12]研究了微波辐射下TiO₂、ZrO₂催化葡萄糖和果糖转化为5-HMF的反应。实验表明ZrO₂促使葡萄糖异构化为果糖。

1.3 葡萄糖制备5-羟甲基糠醛的反应动力学

5-HMF的初始浓度取决于原溶液的pH,当溶液pH为3.8的体系建立以后对溶液加热,5-HMF的初始浓度高达(12.38 ± 1.80) × 10⁻⁶。当加热溶液的pH由5.1降到3.8后,5-HMF的平均初始浓度为(2.03 ± 0.74) × 10⁻⁶。因此,pH决定了5-HMF的形成,pH越低越易形成呋喃类化合物^[13]。

Gentry等^[14]提出:5-HMF的浓度与反应时间之间呈线性变化,因此,5-HMF的形成遵循近似的零级反应:[HMF]_t = [HMF]₀ + kt。Jing等^[15]经研究高温液态水中葡萄糖非催化降解动力学时指出:在葡萄糖分解过程中,产生了5-HMF、2种暂不确定的化合物以及不溶性的腐黑物。同时发现,5-HMF会进一步降解为甲酸、乙酰丙酸和腐黑物。图4的一阶动力学模型显示了葡萄糖在高温液态水中的降解。

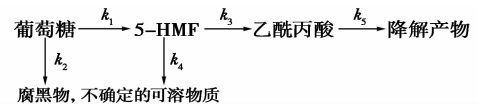


图4 葡萄糖在高温液态水中降解的一阶动力学模型

因此,如何控制反应程度也成为提高5-HMF得率的至关重要的问题。

2 影响5-HMF合成的因素

2.1 反应介质

2.1.1 水相体系

水是最好的溶剂,也是理想中绿色、可持续的溶剂,然而对于己糖的脱水反应而言却不理想,水导致了己糖转化为5-HMF的选择性和产率降低^[16]。反应中生成的5-HMF在水相条件下很容易与水发生

水合作用,生成副产物乙酰丙酸和甲酸等,严重影响 5-HMF 的产率。Aida 等^[17]研究了 80 MPa 时高温水中 *D*-葡萄糖的脱水反应,实验表明:水相中,高温高压有利于提高呋喃类化合物的产量。

葡萄糖在 MgCl_2 和 MgSO_4 饱和水溶液中脱水生成 5-HMF 以及其他呋喃类化合物,如乙酰丙酸、腐黑物等。5-HMF 在硫酸盐水溶液中的形成很可能与水合羟基的参与有关^[18]。但是,葡萄糖在水相体系中的脱水反应是 1 个选择性的反应,转化率很低。硫酸盐和氯化物的水溶液对葡萄糖的脱水反应有不同的影响^[19]。

2.1.2 非水体系

非水体系一般选用有机溶剂作为反应介质。Chheda 等^[20]提出:为了提高 5-HMF 的产率,可以改进水相反应介质,如用二甲亚砜(DMSO)和 1-甲基-2-吡咯烷酮作为反应介质。研究表明:DMSO、乙腈和聚乙二醇等有机溶剂会提高糖转化反应的选择性,并且这些高沸点有机试剂会缩短反应时间,抑制腐黑物的生成。由于己糖在有机溶剂中的溶解度很小,有人开始研究水-有机相的两相体系^[21]。Chheda 等^[22]研究了两相体系中果糖、葡萄糖和木糖脱水后的产物 5-HMF 和呋喃类化合物。水相由 DMSO 进行调节,有机相用甲基异丁酮或二氯甲烷。两相系统使得我们能够找出每一种糖的转化率和 5-HMF 产率最高的 DMSO 用量以及最佳 pH,研究结果表明:两相系统中,果糖、木糖和葡萄糖的选择性分别为 89%、91%、53%。Hu 等^[23]发现:当碳水化合物脱水反应在乙酸乙酯/离子液体两相系统中进行时,5-HMF 的产率和反应的选择性均高于 90%,并且有利于产物的分离。McNeff 等^[24]发现:催化反应器中的两相系统提高了 5-HMF 的产率,尤其是有机相,对于提高 5-HMF 的产率有明显的作用。

2.1.3 其他反应介质

近年来,人们致力于将临界水应用于生物质的水解和分解反应,研究了在临界水、亚临界水中糖类转化为 5-HMF 的反应。目前,国内外关于葡萄糖在临界流体中转化为 5-HMF 的报道很少,Asghari 等^[25]研究了亚临界水中磷酸铝催化果糖脱水制备 5-HMF,研究发现:240℃ 下反应 120 s,80% 的果糖在亚临界水中脱水,且果糖脱水反应生成 5-HMF 的选择性高达 61%。Bicker 等^[26]分别在亚临界和超临界丙酮/水两相体系中研究了 *D*-果糖脱水生成 5-HMF 的反应,指出:这种反应介质提高了 5-HMF 的

产率。

2.2 催化剂类型

催化剂是制备 5-HMF 的核心,早期人们选用的催化剂主要是无机酸,后来随着研究的深入,开始用 Lewis 酸和有机酸,目前应用较为广泛的新型催化剂是固体酸和离子液体。

2.2.1 无机酸催化剂

无机酸在制备 5-HMF 的过程中一直都得到很广泛的应用,它能有效提高 5-HMF 的产率以及六碳糖的转化率。Takeuchi 等^[27]研究了 HCl 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 催化葡萄糖发生降解的反应,研究表明:低酸度有利于 5-HMF 的形成,增加酸浓度会促进 5-HMF 向乙酰丙酸转化。

2.2.2 Lewis 酸催化剂

常见的 Lewis 酸 SnCl_4 可以有效地将葡萄糖转化为 5-HMF。Hu 等^[28]发现:Sn 原子与葡萄糖形成的五元环配合物对 5-HMF 的形成起着关键作用。经研究表明:镧系(Ⅲ)离子在水溶液中具有 Lewis 酸的活性,20 世纪 90 年代以来一直备受人们关注。Ishida 等^[29]发现镧系(Ⅲ)金属能有效催化 *D*-葡萄糖转化为 5-HMF,在 140℃、10 个大气压的条件下提高了 5-HMF 的产率。他们推测其原因为:镧系(Ⅲ)金属可以催化 *D*-葡萄糖降解为 5-HMF,却不会促进 5-HMF 继续降解为乙酰丙酸。

2.2.3 新型催化剂

传统的无机酸均相催化葡萄糖等六碳糖脱水生成 5-HMF 的方法虽然工艺简单,操作容易,投资小,但是存在对设备腐蚀严重、废弃物对环境污染大、反应过程中副产物多等严重缺陷。近代各种高性能的固体酸开发成功,成为新型环境友好催化剂,为 5-HMF 的绿色生产提供了新的可能。

(1) 固体酸催化剂

固体酸催化剂可以使葡萄糖选择性脱水形成 5-HMF 或脱水葡萄糖。Ohara 等^[30]研究了固体酸、碱催化剂催化葡萄糖选择性脱水制备 5-HMF 和左旋葡聚糖。结果表明:固体酸、碱催化剂结合使用会提高葡萄糖转化为 5-HMF 的产率。固体碱催化剂碳酸镁铝催化葡萄糖异构化为果糖,固体酸催化剂 Amberly-15 催化果糖脱水形成 5-HMF。这一催化系统在温和条件(低于 100℃)下大大提高了 5-HMF 的产率和选择性。Yan 等^[31]通过研究用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体酸催化葡萄糖制备 5-HMF,结果表明:该催化剂能有效催化转化葡萄糖制备 5-HMF。最佳的 5-HMF 的收率是在 4 h、

403 K 条件下, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Zr/Al 摩尔比为 1:1, 产率为 47.6%。该催化剂具有较高的酸度和更温和的碱度, 有利于目标产品的形成。Watanabe 等^[32] 经研究 473 K 热水浴中酸、碱催化剂催化葡萄糖发生降解的反应时发现: 固体酸催化剂 TiO_2 促进 5-HMF 的形成, 而固体碱催化剂 ZrO_2 促进葡萄糖异构化为果糖。Atsushi 等^[33] 在温和的条件下用固体酸、碱通过简单的一步法(包括水解反应、异构化和脱水过程)由葡萄糖、果糖和二糖制备 5-HMF。

此外, 分子筛也是一类具有高的酸强度和催化活性的固体酸。Lourvanij 等^[34] 指出: 分子筛催化剂可以促进葡萄糖转化为氧合碳氢化合物。研究中比较了 HY-沸石、铝-柱状蒙脱土、MCM-20 和 MCM-40 4 种固体酸催化剂催化葡萄糖转化为 5-HMF 的速率。Lourvanij^[35] 研究了低温条件下 Y 型沸石固体酸催化葡萄糖降解的反应, 160℃ 下反应 8 h 后, 葡萄糖的转化率为 100%。Moreau 等^[36] 选择 H 型丝光沸石作催化剂时发现: 不同的 Si/Al 摩尔比的 H 型沸石分子筛得到的收率也不同, Si/Al 摩尔比为 11 时, 在水-甲基异丁酮两相体系中 165℃ 反应 30 min, 反应的选择性达到 97%。

(2) 离子液体

离子液体由含氮、磷有机正离子和大的无机或有机负离子组成, 它不仅仅是一种绿色溶剂, 而且它的离子特性导致它与分子筛不同而具有特殊的催化效果。离子液体是一种更友好、用途更为广泛的催化剂。离子液体比起均相催化剂具有更好的催化能力, 更易分离与回收^[37]。Li 等^[1] 在微波辐射的条件下研究了离子液体 $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ 中葡萄糖和纤维素转化为 5-HMF 的反应, 由葡萄糖制备的 5-HMF 产率为 90%, 远远高于 100℃ 油浴中反应 1 h 后 5-HMF 的产率。

3 5-HMF 的应用

近年来, 利用生物质转化高附加值的精细化学品受到人们的关注^[38]。已经由葡萄糖、果糖、纤维素等催化脱水制得的 5-HMF, 被认为是精细化学品中的潜在石油储备, 属于可再生的呋喃类平台化合物^[39]。5-HMF 作为介于生物基糖化学和石油基工业有机化学之间的关键中间体, 使得其可以作为许多聚合反应的前体物质, 在工业和商业上都有着重要应用。另外, 由 5-HMF 转化得到的其他化学物质, 如呋喃二甲酸、乙酰丙酸等化学物质应用潜力更

加巨大^[40]。

4 结语

由生物质制备 5-HMF 极具前景, 遗憾的是由糖类, 特别是淀粉、纤维素等大分子聚合物制备 5-HMF 迄今还没有实现工业化。但是, 我们相信随着研究的不断深入和科技的发展, 由糖类转化为高产率的 5-HMF 的反应机理将最终被阐明。生物质高效制备 5-HMF 实现工业化生产的目标为期不远。

参考文献

- [1] Li C Z, Zhang Z H, Zhao Z K. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation [J]. *Tetrahedron Letters*, 2009(50): 5403 - 5405.
- [2] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, et al. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Catalysis Communications*, 2009(10): 1771 - 1775.
- [3] Zhang Z H, Zhao Z K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid [J]. *Bioresource Technology*, 2010(10): 1111 - 1114.
- [4] Lansalot-Matras C, Moreau C. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids [J]. *Catalysis Communications*, 2003(4): 517 - 520.
- [5] 董喜恩, 蒋锋, 罗根祥. 糖类脱水生成 5-羟甲基糠醛的研究进展 [J]. *化工中间体*, 2010(2): 17 - 22.
- [6] 王军, 张春鹏, 欧阳平凯. 5-羟甲基糠醛制备及应用的研究进展 [J]. *化工进展*, 2008, 27(5): 702 - 707.
- [7] Nagamori M, Funazukuri T. Glucose production by hydrolysis of starch under hydrothermal conditions [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2004, 79(3): 229 - 233.
- [8] Satoh T, Imai T, Ishihara H, et al. Synthesis, branched structure, and solution property of hyperbranched D-glucose and D-galactan [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4202 - 4210.
- [9] Satoh T, Kakuchi T. Synthesis of hyperbranched carbohydrate polymers by ring-opening multibranching polymerization of anhydro sugar [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2007, 7(8): 999 - 1009.
- [10] Gandini A. Polymers from renewable resources: A challenge for the future of macromolecular materials [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9491 - 9504.
- [11] Zheng B H, Fang Z J, Cheng J, et al. Microwave-assisted conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by ZnCl_2 [J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2010, 65(2): 168 - 172.
- [12] Qi X, Watanabe M, Aida T M, et al. Catalytic conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating [J]. *Catalysis Communications*, 2008(9): 2244 - 2249.
- [13] Bates L, Ames J M, MacDougall D B, et al. Laboratory reaction cell to model Maillard color development in a starch-glucose-lysine system [J]. *Journal of Food Science*, 1998, 63(2): 991 - 996.

- [14] Gentry T S, Roberts J S. Formation kinetics and application of 5-hydroxymethylfurfural as a time-temperature indicator of lethality for continuous pasteurization of apple cider [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2004(5):327-333.
- [15] Jing Qi, Lv Xiuyang. Kinetics of non-catalyzed decomposition of glucose in high-temperature liquid water [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(6):890-894.
- [16] Hansen T S, Woodley J M, Riisager A. Efficient microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from concentrated aqueous fructose [J]. *Carbohydrate Research*, 2009(344):2568-2572.
- [17] Aida T M, Sato Y, Watanabe M, *et al.* Dehydration of *D*-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007(40):381-388.
- [18] Tyrlik S K, Szerszen D, Olejnik M, *et al.* Concentrated water solutions of salts as solvents for reaction of carbohydrates. Part 2: Influence of some magnesium salts and some ruthenium species on catalysis of dehydration of glucose [J]. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 1996, 106(3):223-233.
- [19] Tyrlik S K, Szerszen D, Olejnik M, *et al.* Selective dehydration of glucose to hydroxymethylfurfural and a one-pot synthesis of a 4-acetylbutyrolactone from glucose and trioxane in solutions of aluminium salts [J]. *Carbohydrate Research*, 1999(315):268-272.
- [20] Chheda J N, Dumesic J A. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates [J]. *Catalysis Today*, 2007(123):59-70.
- [21] 王娜妮, 陈栓虎. 5-羟甲基糠醛的制备与应用 [J]. *化学试剂*, 2009, 31(8):605-608.
- [22] Chheda J N, Roman-Leshkov Y, Dumesic J A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(4):342-350.
- [23] Hu S Q, Zhang Z F, Zhou Y X, *et al.* Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using ionic liquids prepared from renewable materials [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(12):1280-1283.
- [24] McNeff C V, Nowlan D T, McNeff L C, *et al.* Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from simple and complex carbohydrates [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 384(1/2):65-69.
- [25] Asghari F S, Yoshida H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts [J]. *Carbohydrate Research*, 2006(341):2379-2387.
- [26] Bicker M, Kaiser D, Ott L, *et al.* Dehydration of *d*-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2005(36):118-126.
- [27] Takeuchi Y, Jin F, Tohji K, *et al.* Acid catalytic hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into useful substances [J]. *J Mater Sci*, 2008(43):2472-2475.
- [28] Hu S Q, Zhang Z F, Song J L, *et al.* Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid [J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(1):1746-1749.
- [29] Ishida H, Seri K. Catalytic activity of Lanthanoide(III) ions for dehydration of *D*-glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996(112):163-165.
- [30] Ohara M, Takagaki A, Nishimura S, *et al.* Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 383(1/2):149-155.
- [31] Yan Hongpeng, Yang Yu, Tong Dongmei, *et al.* Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2009(10):1558-1563.
- [32] Watanabe M, Aizawa Y, Iida T, *et al.* Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K [J]. *Carbohydrate Research*, 2005(340):1925-1930.
- [33] Atsushi T, Mika O, Shun N, *et al.* A one-pot reaction for biorefinery: Combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides [J]. *Chemical Communication*, 2009(41):6276-6278.
- [34] Lourvanij K, Rorrer G L. Reaction rates for the partial dehydration of glucose to organic acids in solid-acid, molecular-sieving catalyst powders [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 69(1):35-44.
- [35] Lourvanij K, Rorrer G L. Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid Y-zeolite catalysts at 110-160°C [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993(32):11-19.
- [36] Moreau C, Durand R, Razigade S, *et al.* Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996(145):211-224.
- [37] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010(373):1-56.
- [38] Huber G W, Corma A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(38):7184-7201.
- [39] Tong Xinli, Ma Yang, Li Yongdan. An efficient catalytic dehydration of fructose and sucrose to 5-hydroxymethylfurfural with protic ionic liquids [J]. *Carbohydrate Research*, 2010, 345(12):1698-1701.
- [40] 杨凤丽, 刘启顺, 白雪芳, 等. 由生物质制备 5-羟甲基糠醛的研究进展 [J]. *现代化工*, 2009, 29(5):18-24. ■