

# 由生物质制备 5-羟甲基糠醛的研究进展

杨凤丽<sup>1,2</sup>, 刘启顺<sup>1</sup>, 白雪芳<sup>1</sup>, 杜昱光<sup>1</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**以生物质为原料制备 5-羟甲基糠醛方法主要有用固体酸、均相液体酸及离子液催化, 但机理比较复杂, 目前多停留在实验室阶段。本文主要就近年来由生物质制备 5-羟甲基糠醛的研究进展进行了总结, 对其应用进行简单介绍。

**关键词:**5-羟甲基糠醛; 生物质; 固体酸; 离子液; 质子酸

中图分类号: S215

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)05-0018-05

## Advances in production of 5-hydroxymethylfurfural from biomass

YANG Feng-li<sup>1,2</sup>, LIU Qi-shun<sup>1</sup>, BAI Xue-fang<sup>1</sup>, DU Yu-guang<sup>1</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The processes for the production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from biomass are mainly catalyzed such as by solid acid, homogeneous liquid acid and ion liquid. However, the mechanism associated the transformation of biomass to HMF is very complicated, and most of the research is still in laboratory. In this paper, the production methods of HMF are mainly summarized, and its application is discussed simply.

**Key words:** 5-hydroxymethylfurfural; biomass; solid acid; ionic liquid; protonic acid

5-羟甲基糠醛(HMF)是一种重要的呋喃基化合物<sup>[1-2]</sup>, 由于其分子中含有活泼基团醛基和羟甲基, 性质比较活泼, 可作为许多化学品的反应中间体, 有望成为新的平台化合物<sup>[3]</sup>。因此, HMF 被认为是一种介于生物质化学和石油基工业有机化学之间的关键中间体。最近, Dumesic 等<sup>[4]</sup>以生物质(单糖类和聚糖类)为原料制备 HMF, 然后再转化为液体烷烃。目前 HMF 的制备还没有实现工业化, 由碳水化合物转化制备 HMF 还停留在实验室阶段, 主要原因是由六碳糖脱水生产 HMF 成本比较高, 反应机理比较复杂, 并且生成的 HMF 容易发生降解和聚合反应<sup>[5]</sup>, 很大程度上影响了 HMF 的收率。

对于用酸催化六碳糖生成 HMF 的反应机理目前还不是十分明了, 一般认为六碳糖在酸催化作用下先生成中间物烯醇互变结构体, 然后脱水生成 HMF, 反应过程要经历异构化(以葡萄糖为底物时)、双键断裂和脱水 3 个步骤。但是以果糖为底物的反应速度比以葡萄糖作为底物时的速度要快, 这是因为在反应过程中葡萄糖需要先异构化为果糖, 然后由果糖进行脱水反应。从它们的分子结构来看, 葡萄糖的吡喃环结构比果糖的呋喃环结构更稳定, 开

环时需更多的能量, 所以以果糖为底物时对 HMF 的生成比较有利, 反应速度也比较快。目前, 大多数 HMF 的制备研究是以果糖作为底物, 虽然也有以葡萄糖作为研究对象的, 但收率和选择性一般比以果糖为底物时要低很多。此外, 由于 HMF 很容易降解成乙酰丙酸和甲酸, 这在均相酸催化的水相体系中表现得最为明显<sup>[6]</sup>, 在制备 HMF 时及时将其分离出来有助于提高其收率和选择性。

## 1 催化方法

催化剂是 HMF 制备的核心。由于六碳糖脱水生成 HMF 需要在酸性条件下进行, 根据常用的催化剂可将 HMF 的制备反应大体分为质子酸、固体酸和离子液等催化。

### 1.1 均相酸催化

用质子酸(主要是盐酸、磷酸、硫酸等无机酸和草酸、乙酰丙酸等有机酸)来催化碳水化合物转化为 HMF 时虽然存在一些问题, 但由于质子酸廉价易得, 催化反应时相对比较简单, 且机理也比较明确, 用均相酸来催化时, 这些酸以分子或离子独立起作用, 机理比较简单, 易于研究, 在目前仍有重要的

收稿日期: 2009-02-13

基金项目: 中国科学院知识创新重要项目(KSCX2-YW-G-012); 中国科学院知识创新工程前沿项目(K2006A8)

作者简介: 杨凤丽(1984-), 女, 硕士生; 杜昱光(1963-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事糖化学和糖生物学方面的研究, 通讯联系人,

duyg@dicp.ac.cn。

现实意义。

由于反应中生成的 HMF 在水相条件下很容易与水发生水合反应,生成副产物乙酰丙酸和甲酸等,严重影响了 HMF 的收率,如果用由有机相和水相组成的两相反应体系,及时将生成的 HMF 萃取到有机相中,这样在一定程度上可以抑制 HMF 在水相中的水合反应,对提高收率有一定帮助。国外 Dumesic 等<sup>[7]</sup>用 HCl 催化果糖反应,收率可达 70% 以上。此外,他们还用不同的质子酸对由聚糖脱水生成 HMF 进行了研究<sup>[3]</sup>,对影响 HMF 收率和选择性的因素进行了详细考察和分析。研究发现,HMF 收率和溶液 pH、底物种类及初始浓度、萃取剂种类及用量有关。他们不仅对催化单糖反应生成 HMF 进行了研究,还对聚糖如木糖、菊粉、纤维素等进行了研究,发现在质子酸催化下,这些聚糖能降解成单糖,然后再脱水生成 HMF,且选择性和底物转化率都比较好(50%~90%),这样一步反应就可以省去在糖脱水之前进行酸解的分离过程,对于实际生产有着重要的意义。

此外,除用无机酸催化以外,也有学者对用有机酸<sup>[8]</sup>如甲酸和乙酸等催化六碳糖进行了研究。浙江大学<sup>[9]</sup>用有机酸(甲酸和乙酸)对果糖的脱水反应进行了一定的研究,研究发现,不同种类的有机酸对果糖脱水反应的催化效果不同,HMF 收率和选择性受催化剂种类影响很大。如甲酸可以促进果糖转化生成 HMF,但对 HMF 与水反应生成乙酰丙酸的水合反应也有促进作用,所以在用甲酸催化果糖制备 HMF 时,目标产物的收率没有多大的提高。而有机酸乙酸也可以促进果糖脱水生成 HMF,而且对 HMF 与水发生的水合反应没有明显的促进作用,所以用乙酸作催化剂时,HMF 收率有了明显提高,可达 83%。此外也有研究用草酸<sup>[10]</sup>等作催化剂制备 HMF。

国内有学者<sup>[11]</sup>在超临界水/甲醇中用硫酸催化葡萄糖进行了一定研究,虽然葡萄糖的转化率可达

100%,但收率较低,可能是 HMF 在此条件下降解成其他小分子化合物。

另外,还有学者<sup>[12]</sup>对在高温、高压的超临界液体中无催化剂条件下催化果糖进行了研究,HMF 的收率可达 35% 左右。反应没用其他液体酸或固体酸等催化剂,而果糖就能发生脱水反应,究其原因可能是高温、高压的超临界水具有极强的氧化能力和融合能力,在此条件下,水不但充当溶剂的角色,还是催化果糖脱水反应的催化剂。

用均相酸催化六碳糖进行脱水反应,一般需要高温、高压的反应条件,不利于节能降耗,且反应后还会产生大量的废液,与环境友好的方向背道而驰,而且 HMF 收率中等,很有必要对 HMF 的制备进行更为深入的研究,以寻找更为高效节能的催化体系。

虽然均相催化剂催化六碳糖转化为 HMF 的反应机理比较容易理解,但是副反应较多、选择性较低、反复回收使用困难、生成的 HMF 很容易在酸性水溶液中发生降解及在反应过程中会产生大量废液等缺点,为提高 HMF 的收率和选择性,很有必要发展新的催化体系。

## 1.2 固体酸催化

目前许多均相酸碱催化剂有逐渐为固体酸碱催化剂所取代之势,这是因为固体催化剂具有易于分离回收,易活化再生,高温稳定性好,便于化工连续操作,且对设备腐蚀性小等特点,这些都有助于降低生产成本,且对环境的危害也比均相酸催化剂的小,用固体酸催化是目前催化剂发展的趋势。

用固体酸催化时,起活性的部位主要是其表面的 Bronsted 酸中心和 Lewis 酸中心,从本质上来说,固体酸碱中心和均相酸催化酸碱中心是一致的,不同的是均相酸催化中心分布均匀,催化剂以相同的活性催化反应,而固体酸催化剂表面的催化活性中心可以调节,即酸度对强度有一定的分布,在同一催化剂上 B 酸和 L 酸共存,且表面上不但可以具有不同

(上接第 10 页)

- [7] 张寅平,王馨,陈斌娇,等. 潜热型功能流体的制备及其传热和流动特性研究进展[J]. 高技术通讯,2006,16(5):485-490.
- [8] 邹得球,宋文吉,肖睿,等. 石蜡球状液储热技术研究进展与应用前景[J]. 现代化工,2008,28(7):12-15.
- [9] 庄秋虹,张正国,方晓明. 微/纳米胶囊相变材料的制备及应用进展[J]. 化工进展,2006,25(4):388-391.
- [10] Chen Binjiao, Wang Xin, Zeng Ruolang, et al. An experimental study of convective heat transfer with microencapsulated phase change material suspension: Laminar flow in a circular tube under constant heat flux [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2008(32):1638-1646.

- [11] Fukushima S, Takao S, Ogoshi H, et al. Development of high-density cold latent heat with clathrate hydrate[C]//NKK Technical Report, No 166, 1999:65-70.
- [12] Shimada W, Ebinuma T, Oyama H, et al. Separation of gas molecule using Tetra-*n*-Butyl Ammonium Bromide semi-clathrate hydrate crystals [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42: 129-131.
- [13] Darboret M, Cournil M, Herri J-M. Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants[J]. International Journal of Refrigeration, 2005, 28(5):663-671.
- [14] 肖睿. TBAB 包络化合物浆的管内流动和传热特性研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2008. ■

强度的酸中心,可能还会有碱中心。如用金属氧化物二氧化钛和二氧化锆催化六碳糖制备 HMF 时,它们表面的碱中心对于果糖和葡萄糖的异构化反应有着很大的影响<sup>[13]</sup>。

对于 HMF 的制备,大多采用金属盐(磷酸锆、磷酸钒等)<sup>[14-15]</sup>及氧化物(二氧化钛、二氧化锆等)<sup>[16-19]</sup>来催化,但收率不是很高,需要进一步深入研究。除金属类固体酸催化剂外,也有学者用阳离子交换树脂作为催化剂进行研究的。如国内南开大学学者用阳离子交换树脂<sup>[20-21]</sup>在微波加热并有催化剂存在下 HMF 收率可达 83%,而且催化剂反复利用 5 次后其活性没有明显变化。也有学者用分子筛作催化剂<sup>[22-24]</sup>来制备 HMF,当用分子筛作催化剂时,除分子筛的酸强度外,分子筛的孔径、表面积及组成分子筛的硅铝比对 HMF 的收率影响大。杂多酸在均相和非均相体系中可以作为性能优异的酸碱、氧化还原等催化剂,但是用杂多酸催化的报道却不多。刘欣颖等<sup>[25]</sup>用杂多酸作催化剂,可得到 77% 的收率。国外一些学者<sup>[26-28]</sup>对铈类化合物作为固体酸做了一定的研究,对其表面的酸性位点及酸强度的研究比较深入。用铈酸催化糖时,选择性很高<sup>[29]</sup>,而且对菊粉这样的聚糖也有很好的活性。铈类化合物作为催化剂时,虽然 HMF 的选择性比较高,但其收率却不是很理想,用铈类催化剂催化糖类转化 HMF 时,要提高目标产物收率仍需对催化剂及反应体系进行更深入细致的研究。

固体酸催化相比均相酸催化来说,固体酸的改性及催化机理的研究比较困难,但是固体酸催化剂催化时,其酸强度可以调节,而且分离简单,回收利用比较有优势,是目前催化研究的发展方向。

### 1.3 离子液反应体系

离子液是在室温或低温下为液体的盐,它由含氮、磷有机正离子和大的无机或有机负离子组成,对于有机物、金属有机化合物和无机化合物都有很好的溶解性能。由于该液体蒸气压很低,无味,不易燃,已被应用于许多有机化学反应。目前用离子液催化碳水化合物的研究也逐渐增多,对果糖和葡萄糖都有很高的活性。Zhao 等<sup>[30]</sup>用金属卤化物在 1-烷基-3-甲基咪唑氯[EMIM]Cl 的离子液中作催化剂,发现二氯化铬与其他二氯化物相比,催化活性很好,收率可达 80% 以上,但离子液的回收及其毒性目前还不太清楚。Claude 等<sup>[31-32]</sup>直接用 1-H-3-甲基咪唑氯 HMIM<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 作为催化剂,催化果糖和蔗糖水解制备 HMF,实验发现,反应 15~45 min, HMF 收

率就可达 92%。他们对果糖和蔗糖<sup>[33-34]</sup>在离子液中的反应也做了比较深入的研究,发现蔗糖在离子液中可以很快被分解成葡萄糖和果糖,生成的果糖也很容易转化成 HMF,但是葡萄糖却几乎不反应。Bao<sup>[35]</sup>对离子液进行固定化,这样对其就可进一步回收利用,也有利于目的产物的分离,而且仍有着很优异的催化性能,研究发现, HMF 的产率和离子液的酸性有关,离子液的浓度及反应温度和时间对 HMF 的收率也有影响。虽然,目前离子液对于由果糖和葡萄糖制备 HMF 都有很高的收率,而且因离子液具有不易挥发等特点,被认为是绿色化学试剂,但这并不等于其是无毒性的,已有研究表明离子液和现有的有机试剂一样对生物体会产生毒性<sup>[36-37]</sup>,且其毒性可以通过改变离子液中阴离子来进行调节。此外,离子液的价格高昂,不利于降低成本。所以离子液体体系制备 HMF 的工业化还有很大距离,还需要更多的努力。

## 2 影响因素

影响 HMF 收率的因素有很多,如催化剂种类、底物种类及浓度、反应体系等,但其本质在于催化剂。对于底物种类,目前以果糖为底物研究时所得到的收率比较高,用葡萄糖的研究不多,而且收率比较低<sup>[5,8]</sup>。

### 2.1 反应溶剂

由于六碳糖脱水反应需要在酸性体系中进行,而生成的 HMF 在酸性水溶液中很不稳定,如果不及分离出生成的 HMF,它将会和水发生下一步水合反应,降解成乙酰丙酸和甲酸等产物,从而降低了 HMF 的选择性和收率。为了抑制 HMF 的降解,有必要将其及时从水相中分离出去。常用的方法是在两相体系中进行,即水相中的六碳糖脱水反应生成 HMF 后,及时将 HMF 萃取到有机相中,如二甲基亚砜(DMSO)<sup>[6]</sup>、丙酮<sup>[19]</sup>、甲基异丁基酮<sup>[6]</sup>等有机溶剂中。这样在一定程度上可以减少 HMF 的降解,提高其选择性和收率,但是有机相的加入也必将给后续的分选纯化工作带来困难,特别是对于像 DMSO 这样高沸点的有机溶剂分离时更是困难,需要消耗更多的能量。

### 2.2 底物初始浓度

底物的浓度对 HMF 的收率都会有一定程度的影响。虽然高浓度的底物有利于工业上的生产制备,但是底物浓度过高时, HMF 的选择性会降低,这是由于在较高的底物浓度下,底物(果糖、葡萄糖等)

会发生聚合反应,生成一些腐黑素及可溶或不可溶的聚合物,且生成的 HMF 也易发生聚合反应生成一些聚合物,这些副产物除降低 HMF 选择性外,附着在催化剂表面上还可能使催化剂失活。常用的方法就是降低底物浓度,这是因为在较低的底物浓度下能减轻聚合反应的发生。

### 2.3 溶液 pH

溶液的 pH 也影响 HMF 的收率,研究<sup>[2,6]</sup>表明:溶液 pH 为 2.5 左右时有利于 HMF 的生成,如果进一步增加酸强度,反而不利于 HMF 收率的提高,如 pH 为 1.5 时对乙酰丙酸的生成比较有利。所以在用均相酸作催化剂时需要控制其用量。

### 2.4 反应温度和压力

反应温度和压力对 HMF 的生成和降解也有重要的影响<sup>[6]</sup>,目前,除用离子液催化时反应不需太高的温度外,几乎所有的均相及非均相催化剂都须在高压反应釜中进行。较高的温度和压力可以加快反应速率,这是因为在较高温度和压力条件下,烯醇缩合反应及相关的水解和脱水反应都比较容易进行<sup>[1,12]</sup>。但温度和压力较低时,反应比较慢而且副反应发生几率会增加,但是在较高的温度且反应时间较长时,生成的 HMF 很容易发生降解反应。日本学者<sup>[6]</sup>对此也做了深入的研究,结果发现,温度对 HMF 的收率和选择性影响更大,在一定温度范围内(483~543 K),反应速率随着温度的增加而增加。而压力的影响则没有那么明显。而且综合所有的反应途径(由果糖制备 HMF、HMF 的降解及果糖和 HMF 的聚合反应等),他们还建立了一个动力学模型,该模型可以很好地预测果糖和其他降解产物的反应速率数值。

### 2.5 加热方式

加热方式对 HMF 的收率也有很大的影响。目前,使用较多的还是传统的加热方式,即油浴或沙浴等加热,这是靠物质热传导性能将物体加热,与微波加热相比,加热到一定温度需要较长的时间,从而使发生副反应的几率增加。而且还可能有受热不均匀等现象发生,此外能耗也比较大。而新发展的微波加热可以克服上述缺点,对研究 HMF 的制备有着重要意义。

近年来,微波加热代替传统的加热方式应用于化学反应的研究也逐渐增多,也引起了越来越多的关注。微波应用于化学反应,能极大地加快反应速率,缩短反应时间,而且在微波加热的情况下,HMF 的收率和选择性相比传统的一般加热反应要高出许

多,但对这一现象的解释并无定论。这可能与微波加热时,分子在电场中基团偶极矩振动及反应活化能的改变有关<sup>[18-19]</sup>,而且微波加热时底物溶剂受热快而均匀,在一定程度上可以减轻副反应的发生。现在不少学者对微波加热制备 HMF 的研究也日渐增多<sup>[18-20,37-38]</sup>。国内南开大学与日本合作对微波加热和传统的沙浴加热制备 HMF 做了比较详尽的研究,在相同条件下,微波加热比沙浴时 HMF 的收率要高出很多,反应中他们用离子交换树脂作催化剂,可以使 HMF 收率达到 83%,而且反应温度还比较低,如此温和的条件可以得到比较理想的收率,这可能与微波加热的方式有关,但具体机理还不明确。

有学者认为,在微波的电场中,六碳糖以酮糖结构形式存在,这样的分子存在形式无疑对 HMF 的生成是有利的。也有学者<sup>[18]</sup>认为可能与电场中分子基团振动的偶极矩有关。虽然微波作为辅助化学反应的手段已得到越来越多人的认可,但微波辅助化学反应的主要缺点在放大过程中就会显现出来,毕竟微波渗透的深度是有限的<sup>[39]</sup>,这在大宗生产中会受到限制,再者,微波反应存在的安全问题也值得考虑。总之,用微波加热促进化学反应仍需要更全面、更深入的研究。

## 3 应用

许多化学中间体都可以由碳水化合物转化得到,单糖类碳水化合物通过选择性氧化脱去三分子水反应得到的 HMF 作为重要的呋喃基化合物有着重要的应用。如,HMF 可以转化为液体燃料添加剂,这给日益紧张的石油资源指明了出路。此外,HMF 还可以转化为现在大规模应用的工业试剂(如呋喃、四氢糠醇、糠基醇等)、多种生物基聚合物及 P 系列燃料<sup>[1]</sup>等。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 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。

## 4 结语及展望

以生物质为原料制备 HMF 具有极其广泛的前景,这是因为生物质作为取之不尽的资源宝库,而且每年以上亿吨的速度再生,能量相当于石油产量的 20 倍左右,如果生物质能得到很好的利用,将会为人类带来巨大的利益。

HMF 作为有重要应用潜力的化学反应中间体,目前还没有实现从生物质转化制备的大规模生产,这是由于由碳水化合物脱水制备 HMF 反应复杂(如反应有脱水反应、异构化反应、水合反应、醇醛缩合反应、脱水反应、加氢反应等),且影响因素很多(催化剂种类及活性部位、催化剂载体、溶液酸性强度、温度、反应溶剂、底物浓度、反应加料方式等),这些因素都会对 HMF 选择性和收率产生影响。由于由碳水化合物转化成 HMF 反应中既有串联反应,还有并联反应,反应路径比较复杂,副产物也很多,这些构成了对 HMF 制备研究的主要困难。在对单糖类化合物的处理技术进行研究时需要催化剂的性质和基本的化学知识有比较深的认识和理解,认清反应条件、全面考虑反应体系和寻找高效专一的催化剂是糖类化合物转化制备 HMF 的关键。

### 参考文献

- [1] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A, *et al.* Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7164 - 7183.
- [2] Chheda J N, Dumesic J A, *et al.* Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides[J]. *Green Chem*, 2007, 9: 342 - 350.
- [3] 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.
- [4] Kunkes E L, Simonetti D A, Dumesic J A, *et al.* Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes[J]. *Science*, 2008, 322: 417 - 421.
- [5] Kabiyemela B M, Malaluan R M, Arai K, *et al.* Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: Detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 2888 - 2895.
- [6] Asghari F S, Yoshida H. Kinetics of the decomposition of fructose catalyzed by hydrochloric acid in subcritical water: Formation of 5-hydroxymethylfurfural, levulinic, and formic acids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 7703 - 7710.
- [7] Leshkov Y R, Chheda J N, Dumesic J A, *et al.* Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose[J]. *Science*, 2006, 312: 1933.
- [8] Bicker M, Kaiser D, Vogel H, *et al.* Dehydration of *D*-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids[J]. *J of Supercritical Fluids*, 2005, 36: 118 - 126.
- [9] 刘昕, 吕秀阳, 夏文莉, 等. 高温液态水中有机酸对果糖分解反应动力学的影响[J]. *化工学报*, 2006(57): 52 - 56.
- [10] Kuster B F M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF): A Review Focusing on its manufacture[J]. *Starch*, 1990, 42: 314 - 321.
- [11] 张明, 巩玉红, 邢兆武, 等. 葡萄糖在超(近)临界水/甲醇中的稳定性研究[J]. *可再生资源*, 2007, 25(2): 13 - 16.
- [12] Aida T M, Tajima K, Watanabe M, *et al.* Reactions of *D*-fructose in water at temperatures up to 400°C and pressures up to 100 MPa[J]. *J of Supercritical Fluids*, 2007, 42: 110 - 119.
- [13] Watanabe M, Aizawa Y, Inomata H, *et al.* Catalytic glucose and fructose conversions with TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295: 150 - 156.
- [14] 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.
- [15] Carlini C, Patronob P, Gallettia A M R, *et al.* Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 275: 111 - 118.
- [16] Watanabe M, Aizawa Y, Inomata H, *et al.* Catalytic glucose and fructose conversions with TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295: 150 - 156.
- [17] Watanabe M, Aizawa Y, Inomata H, *et al.* Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K[J]. *Carbohydrate Research*, 2005, 340: 1925 - 1930.
- [18] Benvenuti F, Carlini C, Galli P, *et al.* Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 193: 147 - 153.
- [19] Qi X H, 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.
- [20] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, *et al.* Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating[J]. *Green Chem*, 2008, 10: 799 - 805.
- [21] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, *et al.* Selective conversion of *D*-fructose to 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in acetone/dimethyl sulfoxide solvent mixtures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(23): 9234 - 9239.
- [22] Claude M, Durand R, Duhamet J, *et al.* Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over *H*-mordenites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 145: 211 - 224.
- [23] 张欢欢, 陈凤秋, 等. 环境友好催化剂催化葡萄糖水解的研究[J]. *工业催化*, 2006, 14(5): 27 - 29.
- [24] Lourvanij K, Rorrer G L. Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid Y-zeolite catalyst at 110-160[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 11 - 19.
- [25] 刘欣颖. 固体酸催化果糖选择性合成 5-羟甲基糠醛[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [26] Carniti P, Gervasini A, Biella S, *et al.* Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction[J]. *Catalysis Today*, 2006, 118: 373 - 378.
- [27] Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds[J]. *Catalysis Today*, 2003, 78: 65 - 77.
- [28] Armaroli T, Busca G, Carlini C, *et al.* Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 151: 233 - 243.

产生  $43 \text{ mW/cm}^2$  的功率密度。当用 6 个单电池组成有效面积为  $27 \text{ cm}^2$  的电池组时, 电池组能够产生  $1\ 000 \text{ mW}$  的功率<sup>[3]</sup>。不过这种供液方式的电池阳极排二氧化碳气体能力较差, 电池总体性能较差, 使其应用受到限制, 以后也没有见到这种供液方式的文献报道。

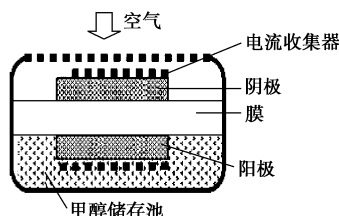


图 1 直接浸泡阳极供液<sup>[3]</sup>

## 2 利用生成物二氧化碳驱动供液

这种供液方式是利用阳极生成的二氧化碳来产生供应甲醇溶液的动力, Ye 等报道了使用生成的二氧化碳促成流道内产生甲醇溶液浓度差来实现燃料供应的自循环<sup>[8]</sup>。其工作原理为: 直接甲醇燃料电池竖直放置, 阳极的燃料进口位于电池阳极的左下角, 出口位于电池的右上角。燃料的储存罐位于电池的上方。甲醇溶液通过左下方的入口进入电池, 阳极的出口管道与甲醇的储液罐相连, 初始时所有的管道内都充满甲醇溶液, 当电池开始放电时, 二氧化碳气泡会连续不断地产生, 在阴极的流道内产生气体和液体的两相流, 但是在燃料的进口管段依然充满甲醇溶液, 所以阳极流场内的两相流和入口处

充满甲醇溶液而产生密度差, 成为驱动燃料供应的动力。生成的二氧化碳气泡能够通过甲醇溶液罐上的阀门排出系统之外<sup>[9]</sup>。

这种自循环方式的缺点在于: 在低的电流密度下会发生电压的震荡, 电流密度越低震荡现象越严重。因为在低电流密度下二氧化碳产生的速率相当低, 所以在环路上的密度差比较低, 不能很好地克服环路内的毛细阻力, 生成的二氧化碳就会发生聚集。当聚集到一定程度、密度差足够大时, 大的气泡就会冲破阻力而排出, 新的气泡重新聚集, 重复循环, 所以会造成电压的震荡。

Chan 等设计的被动式燃料电池供液系统使用生成的二氧化碳来调节系统的平衡, 不仅能够保持在高的甲醇浓度下不发生甲醇的串流, 而且能够使甲醇溶液的供液速率随放电电流的变化自行协调变化。实验表明, 使用该系统的燃料电池能够在  $12 \text{ mol/L}$  的甲醇浓度下产生与常规设计电池  $4 \text{ mol/L}$  相同的电池性能。因为提高了甲醇浓度, 因而也提高了电池的持续放电时间。其构造图如图 2 所示。

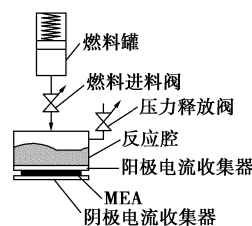


图 2 被动式燃料电池供料系统结构图<sup>[10]</sup>

(上接第 22 页)

- [29] Carlini C, Giuttari M, Galletti A M R, *et al.* Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 183: 295 - 302.
- [30] Zhao H B, Holladay J E, Brown H, *et al.* Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Science*, 2007, 316: 1597 - 1600.
- [31] Claude M, Finiels A, Vanoye L, *et al.* Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 253: 165 - 169.
- [32] Moreau C, Belgacem M N, Gandini A. Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers[J]. *Topics in Catalysis*, 2004, 27(1/2/3/4): 10 - 30.
- [33] Moreau C, Finiels A, Vanoye L. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst[J]. *Journal of Molecular*

*Catalysis A: Chemical*, 2006, 253: 165 - 169.

- [34] Lansalot-Matras C, Moreau C. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids[J]. *Catalysis Communications*, 2003, 4: 517 - 520.
- [35] Bao Q X, Qiao K, Tomida D, *et al.* Preparation of 5-hydroxymethylfurfural by dehydration of fructose in the presence of acidic ionic liquid[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 1383 - 1388.
- [36] Zhao D, Liao Y C, Zhang Z D. Toxicity of ionic liquids[J]. *Clean*, 2007, 35(1): 42 - 48.
- [37] Zhao D, Liao Y, Zhang Z. Toxicity of ionic liquids[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2007, 35(1): 42 - 48.
- [38] Sarotti A M, Spanevello R A, Suarez A G. An efficient microwave-assisted green transformation of cellulose into levoglucosone: Advantages of the use of an experimental design approach[J]. *Green Chem*, 2007, 9: 1137 - 1140.
- [39] Dressen M H C L, Stumpel J E, Bastiaan H P, *et al.* The mechanism of the oxidation of benzyl alcohol by iron(III) nitrate: Conventional versus microwave heating[J]. *Green Chem*, 2009, 11: 60 - 64. ■