

不同溶剂下葡萄糖制取5-羟甲基糠醛的动力学研究^{*}

林海周 孙武星 茹斌 陈景平 王树荣

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 为了研究溶剂效应对单糖转化制取5-羟甲基糠醛(HMF)的影响,考察了葡萄糖在3种不同溶剂(水、二甲亚砜(DMSO)、水-DMSO)下较宽温度范围内(100~200℃)无催化条件下的降解行为,实验结果显示,在175℃水-DMSO混合溶剂下,HMF的产率可达到20.7%,远高于水溶剂下的11.86%和DMSO溶剂下的10.0%。采用涉及5-羟甲基糠醛(HMF)、乙酰丙酸(LA)和腐殖质(humin)生成的反应模型分析了葡萄糖降解动力学,该模型较好地吻合了实验结果。动力学分析表明,DMSO的存在改变了葡萄糖的异构化途径并生成了果糖和半乳糖,同时抑制了HMF进一步发生再水合反应生成LA和发生聚合反应生成humin。此外,针对humin的结构表征进一步揭示了水和DMSO对humin生成的不同作用机制。

关键词: 葡萄糖 溶剂效应 5-羟甲基糠醛 动力学

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)11-0201-07

Kinetic Study on Conversion of Glucose to 5-hydroxymethylfurfural in Different Solvents

Lin Haizhou Sun Wuxing Ru Bin Chen Jingping Wang Shurong

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: As a high value-added platform chemical in biorefinery, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) can undergo conversion to various fine chemicals and high quality liquid fuels. Glucose decomposition in liquid-phase system is the conventional route for HMF production. To get insights into the effects of different solvents on HMF formation, the conversion of glucose in three different solvents, including water, dimethylsulfoxide (DMSO), and water-DMSO mixture, was performed over the temperature range of 100℃ to 200℃. The results showed that the yield of HMF in water-DMSO mixture at 175℃ was up to 20.7%, which was much higher than that in pure water (11.86%) and DMSO (10.0%). A reaction model involving the formation pathways of HMF, levulinic acid (LA) and humin was used to analyze the kinetics of glucose decomposition, and the obtained kinetic parameters predicted experimental results very well. It was found that DMSO altered the path of glucose isomerization, resulting in the formation of fructose and galactose. Compared with the enhancement of HMF activity in water, DMSO suppressed the further reaction of HMF to form LA and humin. Moreover, the properties of the humins generated in the three solvents were characterized, and the corresponding formation mechanisms were discussed.

Key words: Glucose Solvent effect 5-hydroxymethylfurfural Kinetic

引言

5-羟甲基糠醛(HMF)可进一步转化为高品位

液体燃料和燃料添加剂^[1],近年来,其作为一种可由生物质制取的高附加值平台化合物受到了广泛的关注。目前,由生物质制取HMF并进一步将其转化

收稿日期:2015-03-14 修回日期:2015-04-24

^{*} 国家自然科学基金资助项目(51476142)

作者简介: 林海周,博士生,主要从事生物质液相分解制取高品位燃料研究,E-mail: 11227068@zju.edu.cn

通讯作者: 王树荣,教授,博士生导师,主要从事生物质热化学转化研究,E-mail: srwang@zju.edu.cn

为高品位液体燃料已被众多学者认为是一条可替代常规动力燃料的新型路线^[2-3]。因此,大力发展以制取平台化合物 HMF 为核心的生物质高效清洁能源化利用技术,对改善我国能源结构、缓解能源短缺和保护生态环境具有重要意义。

生物质降解制备 HMF 过程中,主要经历纤维素和半纤维素水解生成单糖,随后六碳糖如葡萄糖发生连续脱水反应生成 HMF^[4-5]。反应介质作为影响 HMF 生成的重要因素之一,其选择是否合适是实现 HMF 高效制取的必要条件^[6]。水价格低廉而且容易获取,是公认的绿色溶剂,然而,在水相中 HMF 容易发生再水合生成乙酰丙酸(LA)而降低 HMF 的产率^[7]。另一方面,采用二甲基亚砜(DMSO)作反应溶剂,能够抑制 HMF 的再水合,但 DMSO 较高的沸点将增加产物分离的能耗^[8]。为优化反应介质体系,有必要探索水和 DMSO 混合溶剂对 HMF 生成的影响。

有关葡萄糖降解转化为 HMF 的机理路径,目前主要有 2 种观点:非环状(链状)脱水和环状脱水^[4]。非环状脱水认为葡萄糖首先异构化生成 1,2-烯二醇,随后 1,2-烯二醇经历 2 次 β -脱水和成环脱水生成 HMF^[9];而环状降解机理认为其始于呋喃果糖,在氢离子催化条件下,果糖 C-2 位上半缩醛先脱去一分子水生成环状中间产物,再连续脱去 2 分子水,最终生成 HMF^[10-11]。为深入揭示 HMF 的生成和降解过程,并且寻找最佳的反应工艺,许多学者开展了由葡萄糖水相制取 HMF 的动力学研究。Swift 等^[12]研究表明葡萄糖降解反应速度与浓度成正比,且其降解符合一阶动力学反应。Pilath 等^[13]对葡萄糖降解动力学进行分析发现,较高的葡萄糖浓度还将促使葡萄糖发生逆反应生成二糖。曾珊珊等^[14]针对 HMF 的降解特性进行了研究,考察了温度、反应时间以及酸等因素影响其降解动力学的影响。Girisuta 等^[15]则提出了包含 HMF 和 LA 以及腐殖质(humin)生成的葡萄糖降解动力学模型,在假定反应为一级反应下得到和实验相吻合的结果。Kupiainen 等^[16]则采用更为复杂的动力学模型研究了葡萄糖的降解,葡萄糖首先转化为中间物质,随后中间物质平行生成 HMF 和 humin,同时 HMF 进一步转化平行生成 LA 和 humin,该模型能较为精确地拟合实验结果,但未知中间物的引入并不能反映真实的反应机理路径。Jing 等^[17]针对葡萄糖在高温液体水中(180~220℃,10 MPa)的降解动力学分析发现,较高反应温度和较短反应时间有利于提高 HMF 的产率。相比众多关于 HMF 在水相中的生成和演变的动力学研究报道,其在非水相体系中的动

力学研究则非常欠缺。

本文选取水、DMSO 和水-DMSO 作为葡萄糖降解制取 HMF 反应介质,研究溶剂效应对葡萄糖降解产物分布的影响,并通过涉及葡萄糖主要降解产物的动力学模型进一步探索葡萄糖的降解机理。此外,还将利用元素分析和红外光谱对固体副产物 humin 进行结构表征。

1 实验

1.1 实验材料与方法

实验所用葡萄糖、果糖、半乳糖和 HMF 购自阿拉丁试剂中心,甲酸、糠醛、LA 和 DMSO 购自国药集团化学试剂有限公司。实验过程如下:首先配置质量分数为 1% 的葡萄糖溶液(溶剂分别为水、DMSO、水-DMSO(体积比 1:1),取 2 mL 置于安瓿瓶(直径 11.5 mm,高 70 mm,颈外径 7.0 mm)中,利用氧炔焰熔化封口;将封口完毕的安瓿瓶置于油浴中反应,到达预定时间后将安瓿瓶取出置于冰水浴中,通过迅速降低温度来停止反应;打开安瓿瓶后取出溶液,用 0.22 μm 过滤头进行过滤后用于后续分析。将反应后的溶液离心分离得到固体残渣,利用蒸馏水清洗 5 次后于真空干燥箱(0.01 MPa, 60℃)干燥 24 h 得到 humin。

1.2 分析方法

利用高效液相色谱仪(HPLC)定量分析反应后的单糖浓度,其中 HPLC 购置于 DIONEX 公司,型号为 UltiMate 3000,柱子型号为 Sugar SP0810(Shodex, 8 mm $\times$ 300 mm)中性糖柱,检测器为德国 Schambeck SFD GmbH RI2000 型示差折光检测器。流动相为水,流量为 5 mL/min,柱温设置为 80℃,检测器为 40℃。利用已知浓度的单糖溶液制作标准曲线,获得浓度与峰面积的关系,从而计算单糖转化率,数据由 N2000 色谱工作站进行离线处理。利用气相色谱仪(GC)测量产物 HMF、LA、糠醛和甲酸的含量,根据已标定的标准溶液,进而计算出产物的产率以及选择性。实验所用 GC 为安捷伦 7890 型号, FID 检测器,色谱柱为 INNOWAX 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),载气为 N_2 ,初始柱温为 40℃,随后以 6℃/min 升温至 200℃并保持 10 min,进样口温度为 250℃,利用工作站 Agilent ChemStation 进行在线测量与离线数据处理,分析方法为外标法。葡萄糖转化率 x_G 、HMF 产率 w_{HMF} 、LA 产率 w_{LA} 及产物选择性 s 公式分别为

$$x_G = \left(1 - \frac{c_G}{c_{G0}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$w_{\text{HMF}} = \frac{c_{\text{HMF}}}{c_{\text{G0}}} \times 100\%$$

(2)

$$w_{\text{LA}} = \frac{c_{\text{LA}}}{c_{\text{G0}}} \times 100\%$$

(3)

$$s = \frac{w}{x_{\text{G}}} \times 100\%$$

(4)

式中 c_{G} ——葡萄糖浓度, mol/L
 c_{G0} ——葡萄糖初始浓度, mol/L
 c_{HMF} ——HMF 浓度, mol/L
 c_{LA} ——LA 浓度, mol/L
 w ——对应产物产率, %

humin 的 C 和 H 元素含量由 Vario MICRO 元素分析仪测得, O 元素含量由差减得到。采用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪通过 KBr 压片法对 humin 结构进行分析, 将样品和 KBr 均匀混合研磨后压片成透明薄片状进行分析, 样品与 KBr 质量比约为 1:100。光谱范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 36, 扫描后由 Omnic 软件进行

自动基线校正和数据平滑处理。

2 实验结果与讨论

2.1 溶剂对产物分布的影响

在较宽的温度范围内选取 5 个温度点 (100、125、150、175、200℃) 进行实验, 取 10、30、60、120、240 min 作为反应时间。如图 1 所示, 随着反应温度、时间的增加, 葡萄糖在 3 种溶剂中的转化率都逐渐升高。在 150℃ 以下时, 延长反应时间到 4 h, 葡萄糖在 3 种溶剂中的转化率仍处在一个较低的水平。当反应温度升至 150℃ 和 175℃ 时, 葡萄糖转化率逐渐增加。其中, 葡萄糖在 DMSO 溶剂中的转化率明显高于其他 2 种溶剂, 而在水中其转化率最低。当反应温度达到 200℃ 时, 随着反应时间的增加逐渐增加, 3 种溶剂下的葡萄糖转化率都达到了 95% 以上; 且在纯 DMSO 中, 葡萄糖转化率在较短时间内便达到 90%, 这与 DMSO 对这一反应过程存在催化作用有关^[18-19]。

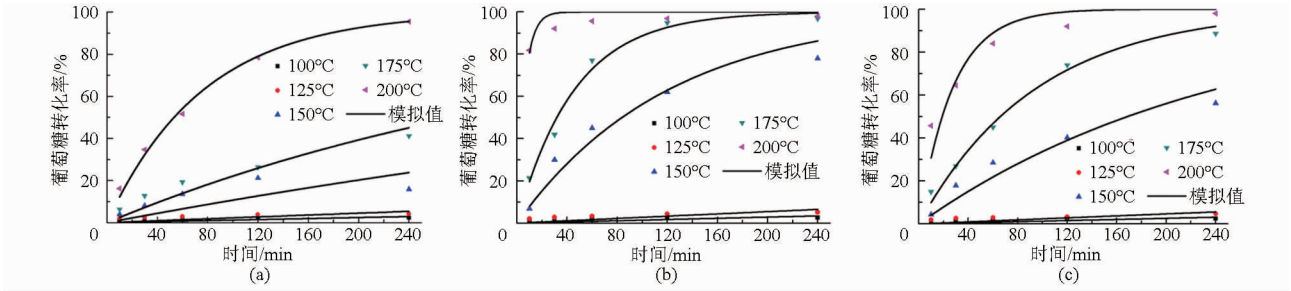


图 1 葡萄糖在不同溶剂中的转化率
Fig.1 Glucose conversion rates in three solvents
(a) 水溶剂 (b) DMSO 溶剂 (c) 水-DMSO 溶剂

图 2 所示为不同溶剂下 HMF 的产率分析。在 175℃ 以下时, HMF 的产率较低, 这与葡萄糖的低转化率有关。另外, 延长反应时间有利于提高 HMF 产率。当温度为 175℃ 时, 水-DMSO 混合溶剂得到的 HMF 产率可达到 20.7%, 远高于水溶剂下的 11.86% 和 DMSO 溶剂下的 10.0%, 这表明采用水和 DMSO 混合溶剂为反应介质, 在相对较低温度下获得高产率 HMF 的可行性。在 200℃

时, HMF 产率从大到小依次为: 水、水-DMSO、DMSO, 且随着反应时间的增加, HMF 的产率先增加后又降低, 这与 HMF 发生再水合与聚合反应有关^[20]。在 200℃、2 h 的情况下, 因为在高温条件下, DMSO 的存在大幅增强了葡萄糖聚合生成 humin 的作用, 使得 DMSO 中 HMF 产率要低于水作为溶剂时的产率。

图 3 为不同溶剂下的 LA 产率。在温度低于

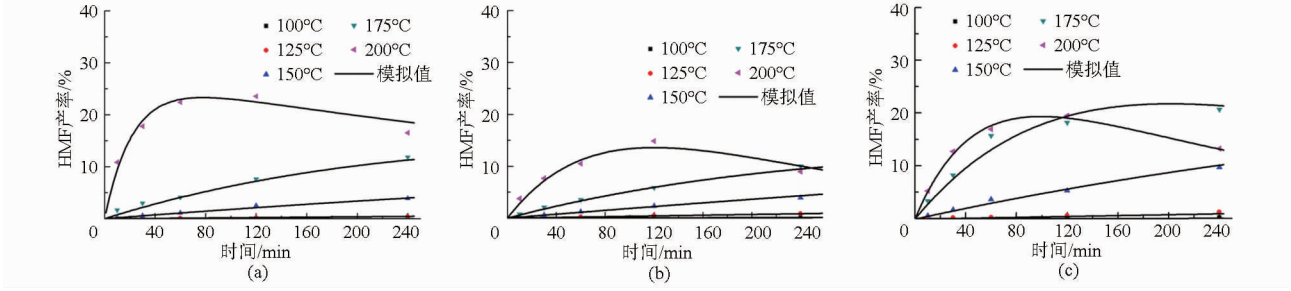


图 2 HMF 在不同溶剂下的产率
Fig.2 HMF yields in three solvents
(a) 水溶剂 (b) DMSO 溶剂 (c) 水-DMSO 溶剂

175℃时,LA 在 3 种溶剂中的产率都在较低的水平;当温度为 200℃时,LA 产率呈明显增加,其中纯水相中 LA 产率增加最为显著,而 DMSO 相中的增加

则最弱。这说明较低反应温度以及减少 HMF 与水的接触能有效抑制 HMF 的再水合作用,最终降低了 LA 的产率。

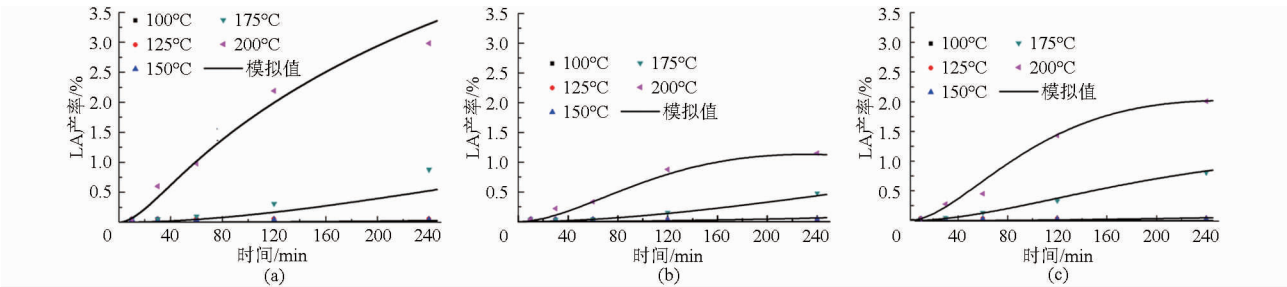


图 3 LA 在不同溶剂下的产率
Fig. 3 LA yields in three solvents

(a) 水溶剂 (b) DMSO 溶剂 (c) 水-DMSO 溶剂

图 4 给出了葡萄糖在 200℃下不同溶剂中的产物选择性。在水相反应体系中,随着反应时间的增加,HMF 的选择性逐渐降低,而 LA 的选择性呈相反趋势。而在 DMSO 与水-DMSO 溶剂中,HMF 选择性随着时间增加呈现先上升后降低的趋势,同时 LA 的选择性保持上升趋势。这是由于 DMSO 的催化作用使葡萄糖转化率在短时间达到 90% 以上,大幅促进了葡萄糖异构化过程,同时使一定量的果糖囤积^[21],在 HPLC 中也检测到一定量果糖(对应保留时间为 23.69 min)的存在。葡萄糖异构化过程是其降解的关键控制步骤^[22],随着反应的进行,异构化生成的果糖含量迅速上升^[23],同时生成 HMF 的速率也迅速上升,导致葡萄糖在 DMSO 存在时 HMF 选择性先逐渐上升,而随着反应时间增加,HMF 再聚合生成 humin 和再水合生成 LA 与甲酸,使其选择性相应逐渐降低。

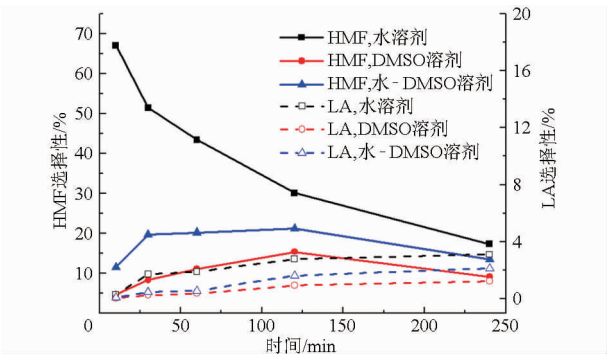


图 4 200℃时不同溶剂下 HMF 和 LA 的选择性
Fig. 4 Products selectivities of HMF and LA under different solvents at 200°C

2.2 动力学分析

由上文分析可知,不同溶剂对葡萄糖的降解行为存在重要的影响,且其在液相中降解的反应机理比较复杂。葡萄糖除了脱水生成 HMF,其自身也会聚合脱水生成多糖,若分子量较大则直接生成不溶

残渣,同时部分会直接降解生成小分子物质;生成的 HMF 通过开环再水合反应会生成一定量的 LA 和甲酸以及发生聚合生成不溶残渣^[15]。对此,本文采用如图 5 所示的动力学模型分析不同反应溶剂介质对葡萄糖降解制取 HMF 的影响,并假定模型中所涉及

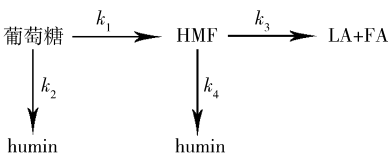


图 5 葡萄糖降解模型

Fig. 5 Kinetic model of glucose decomposition

由图 5 降解过程可以得到

$$\frac{dc_G}{dt} = -(k_1 + k_2)c_G \tag{5}$$

$$\frac{dc_{HMF}}{dt} = k_1c_G - (k_3 + k_4)c_{HMF} \tag{6}$$

$$\frac{dc_{LA}}{dt} = k_3c_{HMF} \tag{7}$$

再通过积分得到浓度与时间 t 的公式

$$c_{LA} = k_3c_{HMF}t \tag{8}$$

$$c_G = c_{G0}\exp(-k_Gt) \tag{9}$$

$$c_{HMF} = \frac{k_1c_{G0}}{k_{HMF} - k_G}(\exp(-k_Gt) - \exp(-k_{HMF}t)) \tag{10}$$

其中 $k_1 + k_2 = k_G$ $k_3 + k_4 = k_{HMF}$

式中 k ——相应过程的速率常数, min^{-1}

根据式(5)~(10),并基于最小方差原理,利用 Matlab 进行非线性拟合得出相应温度下的速率常数 k ,由该动力学模型对葡萄糖的转化以及 HMF 和 LA 的生成进行预测,结果如图 1~3 所示。可以发现,预测结果与实验结果能较好吻合。在 DMSO 溶剂中, k_1/k_2 随着温度增加有下降趋势

(图 6),说明随着温度的增加,更多的葡萄糖趋向于转化为其他物质,而并非 HMF。根据 HPLC 分析 DMSO 溶剂下的反应产物,发现葡萄糖在 200℃ 下生成了大量的半乳糖(保留时间为 19.29 min),这表明 DMSO 的作用下改变了葡萄糖的异构化过程,促进葡萄糖转化为半乳糖而非更容易生成 HMF 的果糖^[24]。在水溶剂中 k_1/k_2 则随着温度的升高呈上升趋势且在 200℃ 时超过 1,也说明高温下葡萄糖更倾向于生成 HMF。对比 3 种溶剂下的 k_3/k_4 随温度变化趋势可以发现,高温下 k_3/k_4 呈下降趋势,表明高温阶段 HMF 更倾向去生成 humin 而非发生再水合反应生成 LA。图 7 为由葡萄糖聚合和 HMF 聚合分别生成 humin 的速率常数,可以发现不同的溶剂对 humin 的生成影响显著,在整个温度范围内,水溶剂下的 k_2 小于 k_4 ,与 DMSO 和水-DMSO 溶剂下呈现相反趋势,同时值得注意的是 DMSO 下的 k_2 在高温下急剧增加,这表明 DMSO 溶剂下的 humin 生成主要来自于葡萄糖聚合而非 HMF 聚合,与水溶剂的影响相反,其原因是相比水,DMSO 与 HMF 的羰基和羟基结合更牢固,受 DMSO 的影响,HMF 的前线轨道 LUMO 能更高,这降低了其受亲核攻击的敏感性,使得 HMF 在 DMSO 中更加稳定^[25]。

利用阿伦尼乌斯方程即可求得活化能 E ,表 1 给出了葡萄糖在 3 种溶剂中降解时所涉及的反应活化能和指前因子。可以发现,不同溶剂对葡萄糖降解各个反应的活化能存在显著的影响。在水溶剂下, E_{k_3} 最小,说明水环境下 HMF 容易发生水合生成 LA,较高的 E_{k_1} 则表明水相条件下,为获得高的 HMF 产率,需要在较高的反应温度进行,这与上文中水在

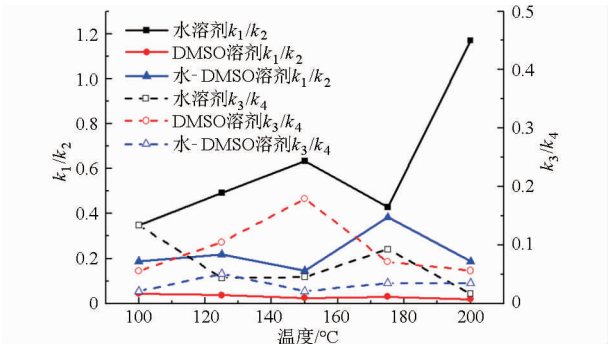


图 6 不同溶剂作用下葡萄糖降解速率常数比值
Fig. 6 Rate constants ratios for glucose decomposition in three solvents

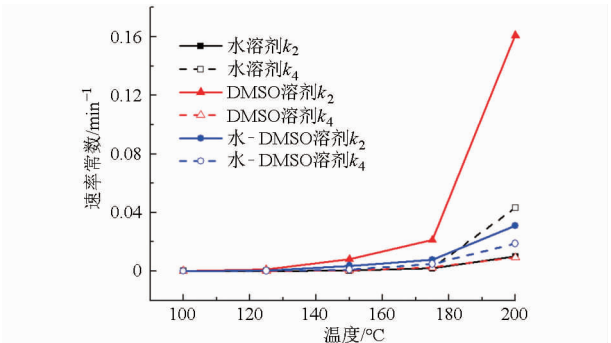


图 7 不同溶剂下 humin 生成速率常数
Fig. 7 Rate constants for humin generation in three solvents

200℃ 达到最大 HMF 产率相一致;而 DMSO 溶剂下, E_{k_3} 和 E_{k_4} 较大,说明 HMF 在 DMSO 能够较为稳定的存在,同时较低的 E_{k_1} 表明在 DMSO 中较低的反应温度有助于促进 HMF 的生成。由于水和 DMSO 两种溶剂的协同效应,水-DMSO 溶剂下的反应活化能较为均衡,中等的反应温度有利于 HMF 的生成,这与 175℃ 时水-DMSO 混合溶剂下的 HMF 产率取得最大值相吻合。

表 1 3 种溶剂下的葡萄糖降解动力学参数

溶剂	活化能 $E/(kJ\cdot mol^{-1})$				指前因子 A			
	E_{k_1}	E_{k_2}	E_{k_3}	E_{k_4}	A_{k_1}	A_{k_2}	A_{k_3}	A_{k_4}
水	128.1	115.0	93.9	113.6	1.13×10^{12}	4.77×10^{10}	1.54×10^7	3.20×10^7
DMSO	91.0	101.4	102.8	103.9	3.20×10^7	2.10×10^{10}	2.01×10^8	2.70×10^9
水-DMSO	104.0	100.7	100.4	96.7	2.62×10^9	4.81×10^9	7.92×10^7	8.73×10^8

2.3 humin 结构分析

humin 作为 HMF 生成过程中的主要副产物,分析其结构特征有助于探索其生成机理。不同溶剂下 humin 的元素分析结果如表 2 所示,图 8 为 humin、HMF、葡萄糖和纤维素的氧碳和氢碳摩尔比 van Krevelen 图,图中同时给出了脱水线。可以发现,水和 DMSO 2 种溶剂下的 humin 均处于脱水线上,说明在这 2 种溶剂中,humin 的生成主要是经历脱水反应,而水-DMSO 溶剂下的 humin 处于脱水线以

上,说明在水和 DMSO 的共同作用下的 humin,其生成过程除了涉及脱水反应,可能还发生脱氢、脱甲基等反应^[26-27]。从 van Krevelen 图可以看出,DMSO 溶剂下生成的 humin 与纤维素的位置非常接近,说明该 humin 的生成主要来自于葡萄糖的聚合,这与上述动力学分析结构一致。同时由于 DMSO 作用下葡萄糖的聚合占到了 humin 的主要部分,导致较高的氧含量和较低的碳含量。水溶剂下生成的 humin 在图中的位置更靠近 HMF,说明水相 humin

表 2 humin 元素分析

Tab.2 Ultimate analysis of humin, HMF and glucose

样品	C 质量分数/%	H 质量分数/%	O 质量分数/%	氧碳摩尔比	氢碳摩尔比
水溶剂 humin	48.65	5.78	45.57	0.70	1.43
DMSO 溶剂 humin	44.76	6.08	49.16	0.82	1.63
水-DMSO 溶剂 humin	45.77	5.34	48.89	0.80	1.40
葡萄糖(C ₆ H ₁₂ O ₆)	40.00	6.67	53.33	1.00	2.00
HMF(C ₆ H ₆ O ₃)	57.14	4.76	38.10	0.50	1.00

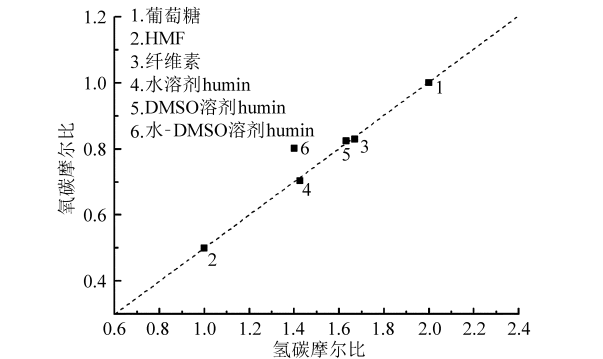


图 8 humin、HMF、葡萄糖和纤维素的 van Krevelen 图

Fig.8 van Krevelen diagram of humins, HMF, glucose and cellulose

的生成主要与 HMF 有关,这也反映其较高的碳含量和较低的氧含量。而水和 DMSO 共同作用下生成的 humin 的元素组成则介于上述 2 种 humin 之间。

为更深入地研究 humin 的结构特征,进一步对不同溶剂下的葡萄糖降解生成的 humin 进行 FTIR 光谱分析。如图 9 所示,3 种 humin 在 3 600 ~ 3 200 cm⁻¹ 和 2 860 ~ 2 950 cm⁻¹ 处均呈现出明显的吸收峰,分别对应于 O—H 强振动和脂肪 C—H 振动,说明其结构中均含有大量的羟基和甲基、亚甲基等官能团;

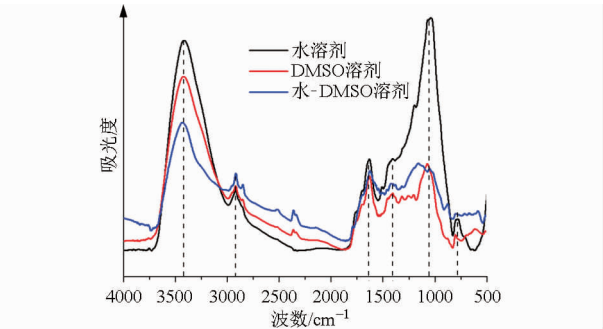


图 9 不同溶剂下 humin FTIR 谱图

Fig.9 FTIR spectra of humin formed in three solvents

此外,1 630 cm⁻¹ 和 14 200 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别对应于 C=O 和 C—O 的伸缩振动^[27]。相比 DMSO 和水-DMSO 2 种溶剂下生成的 humin,水溶剂下生成的 humin 在 1 150 ~ 1 070 cm⁻¹ 处和 820 ~ 750 cm⁻¹ 处存在更为强烈的吸收峰,分别对应于 C—O—C 连接的强伸缩振动和呋喃环上 C—H 的平面外形变,可以说明水溶剂下生成的 humin 主要是由 HMF 聚合生成的呋喃环基聚合物,这与上述的讨论结果相一致^[28]。

3 结论

(1)在一个较宽的温度范围内(100 ~ 200℃)研究了葡萄糖在水、DMSO 和水-DMSO 3 种溶剂的降解特性,结果发现在 175℃ 水-DMSO 混合溶剂下,HMF 的产率可达到 20.7%,远高于以纯水相或 DMSO 相时的 HMF 产率,表明采用水和 DMSO 混溶剂作为葡萄糖降解制取 HMF 反应介质的可行性。

(2)以主反应生成 HMF 及 LA、副反应生成 humin 的平行反应动力学模型能很好地预测葡萄糖降解过程,基于此模型的动力学分析表明,DMSO 的存在不仅促进了葡萄糖异构化生成果糖并进一步降解生成 HMF,同时也大大促进了葡萄糖的聚合生成 humin,此外,高温下 DMSO 还将促进葡萄糖异构化为半乳糖。

(3)纯水和 DMSO 溶剂中生成的 humin 之间的元素组成和结构存在较大差异,表明水和 DMSO 对 humin 生成的不同作用机制,其生成分别主要来自 HMF 和葡萄糖的聚合,且 humin 的生成主要涉及脱水反应。

参 考 文 献

1 Climent M J, Corma A, Iborra S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels[J]. Green Chemistry, 2014,16(2):516-547.

2 Dutta S, De S, Saha B. A brief summary of the synthesis of polyester building-block chemicals and biofuels from 5-hydroxymethylfurfural[J]. ChemPlusChem, 2012,77(4):259-272.

3 张琦,马隆龙,张兴华. 生物质转化为高品位烃类燃料研究进展[J]. 农业机械学报, 2015,46(1):170-179. Zhang Qi, Ma Longlong, Zhang Xinghua. Progress in production of high-quality hydrocarbon fuels from biomass[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015,46(1):170-179. (in Chinese)

4 石宁,刘琪英,王铁军,等. 葡萄糖催化脱水制取 5-羟甲基糠醛研究进展[J]. 化工进展, 2012,34(4):792-800.

- Shi Ning, Liu Qiying, Wang Tiejun, et al. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose by catalytic dehydration[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012,34(4): 792 – 800. (in Chinese)
- 5 田龙, 马晓建. 丙酸预处理小麦秸秆的纤维素水解动力学[J]. 农业机械学报, 2012,43(9):111 – 115.
Tian Long, Ma Xiaojian. Kinetics hydrolysis of cellulose of wheat straw pretreated with propionic acid[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012,43(9):111 – 115. (in Chinese)
- 6 Tucker M H, Alamillo R, Crisci A J, et al. Sustainable solvent systems for use in tandem carbohydrate dehydration hydrogenation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013,1(5):554 – 560.
- 7 van Putten R, van der Waal J C, de Jong E, et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources[J]. Chemical Reviews, 2013,113(3):1499 – 1597.
- 8 Dashtban M, Gilbert A, Fatehi P. Recent advancements in the production of hydroxymethylfurfural[J]. RSC Advances, 2014, 4(4):2037 – 2050.
- 9 Moreau C, Durand R, Razigade S, et al. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites[J]. Applied Catalysis A-General, 1996,145(1 – 2):211 – 224.
- 10 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.
- 11 Antal M J, Mok W, Richards G N. Kinetic-studies of the reactions of ketoses and aldoses in water at high-temperature 1. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose[J]. Carbohydrate Research, 1990, 199(1):91 – 109.
- 12 Swift T D, Bagia C, Choudhary V, et al. Kinetics of homogeneous bronsted acid catalyzed fructose dehydration and 5-hydroxymethyl furfural rehydration: a combined experimental and computational study[J]. ACS Catalysis, 2014,4(1):259 – 267.
- 13 Pilath H M, Nimlos M R, Mittal A, et al. Glucose reversion reaction kinetics[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010,58(10):6131 – 6140.
- 14 曾珊珊, 林鹿, 刘娣. 固体酸催化 5-羟甲基糠醛的降解动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2013,33(4):32 – 36.
Zeng Shanshan, Lin Lu, Liu Di. Decomposition kinetics of 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by solid acids[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(4): 32 – 36. (in Chinese)
- 15 Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid[J]. Green Chemistry, 2006,8(8):701 – 709.
- 16 Kupiainen L, Ahola J, Tanskanen J. Kinetics of glucose decomposition in formic acid[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2011,89(12A):2706 – 2713.
- 17 Jing Q, Lue X Y. Kinetics of non-catalyzed decomposition of glucose in high-temperature liquid water[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008,16(6):890 – 894.
- 18 Amarasekara A S, Williams L D, Ebade C C. Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 degrees C: an NMR study[J]. Carbohydrate Research, 2008,343(18):3021 – 3024.
- 19 Kimura H, Nakahara M, Matubayasi N. Solvent effect on pathways and mechanisms for D-Fructose conversion to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde: In situ C-13 NMR study[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2013,117(10):2102 – 2113.
- 20 Musau R M, Munavu R M. The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from d-fructose in the presence of DMSO[J]. Biomass, 1987,13(1):67 – 74.
- 21 Yang Y, Hu C W, Abu-Omar M M. Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using AlCl₃ center dot 6H(2)O catalyst in a biphasic solvent system[J]. Green Chemistry, 2012,14(2):509 – 513.
- 22 Weingarten R, Cho J, Xing R, et al. Kinetics and reaction engineering of levulinic acid production from aqueous glucose solutions[J]. Chemsuschem, 2012,5(7):1280 – 1290.
- 23 Pidko E A, Degirmenci V, van Santen R A, et al. Glucose activation by transient Cr²⁺ dimers[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2010,49(14):2530 – 2534.
- 24 Lu X, Saka S. New insights on monosaccharides' isomerization, dehydration and fragmentation in hot-compressed water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012,61:146 – 156.
- 25 Tsilomelekis G, Josephson T R, Nikolakis V, et al. Origin of 5-hydroxymethylfurfural stability in water/dimethyl sulfoxide mixtures[J]. Chemsuschem, 2014,7(1):117 – 126.
- 26 Kim S, Kramer R W, Hatcher P G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram[J]. Analytical Chemistry, 2003,75(20):5336 – 5344.
- 27 Rasrendra C B, Windt M, Wang Y, et al. Experimental studies on the pyrolysis of humins from the acid-catalysed dehydration of C6-sugars[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013,104:299 – 307.
- 28 Van Zandvoort I, Wang Y H, Rasrendra C B, et al. Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions[J]. Chemsuschem, 2013,6(9):1745 – 1758.