选择性热化学催化转化果糖制备 5-甲基糠醛和糠醛

徐禄江^{①†}, 陆强^{②†}, 姚倩^①, 张颖^{①③*}, 傅尧^{①*}

① 中国科学技术大学化学系, 能源材料化学协同创新中心, 合肥 230026;

② 华北电力大学生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206;

③ 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: zhzhying@ustc.edu.cn; fuyao@ustc.edu.cn

2015-02-20 收稿, 2015-03-24 接受, 2015-04-27 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2013CB228103)、国家自然科学基金(21325208, 21172209)、江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金(JSBEM201203)和教育部创新团队资助

摘要 以生物质热解残渣为碳源, 通过不同的方法分别制备了2种具有不同酸含量的碳磺酸催化剂: 活性碳磺酸催化剂(A-SC)和碳磺酸催化剂(SC). 对催化剂的化学物理性质进行了表征, 并将其应用于热化学催化果糖选择性制备5-甲基糠醛(5-MF)和糠醛(FF)化合物. 系统研究了催化剂种类、温度以及催化剂用量等因素对产物的选择性和收率的影响. 当以A-SC为催化剂时, 液体产物中主要含有5-MF(收率为10.9%)和FF(收率为13.7%); 而以SC为催化剂时, 产物则主要为FF(收率为24.6%). 根据对产物分布的变化和中间产物的研究提出了由果糖选择性转化到5-MF和FF的可能路径.

关键词

热化学催化转化
生物碳基固体酸
催化剂
5-甲基糠醛
糠醛
转化路径

化石资源的逐渐枯竭以及环境问题的日益严重使得生物质资源的开发利用越来越受到人们的关注. 生物质是目前地球上来源最广的可再生碳源^[1], 可以转化为人类需要的多种材料、燃料和化学品^[2]. 研究表明, 通过生物炼制的方法可以将生物质转化为各种重要的生物基平台化合物, 如糖类化合物、醇类化合物、合成气、芳烃类以及呋喃类化合物^[3]. 其中, 呋喃类化合物的制备, 包括5-羟甲基糠醛(5-HMF)、5-甲基糠醛(5-MF)和糠醛(FF)等, 一直是生物质转化方向的研究热点^[4~8].

5-MF是一种重要的食品工业香料组分, 也是医药、农药、香水等的重要中间体, 同时也是一种重要的抗癌药物^[9~11]. 此外, 它还可以作为可再生燃料的重要中间体, Corma 等人^[12]报道5-MF可以作为一种重要的中间体生产高品质柴油. Mascall和Nikitin^[13]报道5-MF可用于生产可再生燃料2,5-二甲基呋喃. 基于现有文献报道, 5-MF的制备方法主要有以下几种:

(1) 通过二甲基呋喃、光气和N,N-二甲基甲酰胺反应, 以及水解反应混合物, 即可得到5-MF^[14]; (2) 利用果糖或者葡萄糖在氯化锂和盐酸的条件下转化为氯甲基糠醛, 然后通过加氢反应即可得到5-MF^[13]; (3) 利用HI, RuCl₃或者Pt/C通过一锅两步法转化果糖等碳水化合物制备5-MF^[8]. 然而, 上述方法主要在液相条件下进行反应, 需要大量的有机溶剂、昂贵的贵金属催化剂并且需要较长的反应时间^[15], 基于此, 急需寻找一种绿色、温和、快速的5-MF制备方法.

FF在生物燃料化学、生化和生物聚合物工业中是一个值得关注的潜在的生物质平台分子. 目前, 以FF为原料可以合成许多重要的非石油衍生的化合物, 如2-甲基四氢呋喃、糠醇、呋喃等. 此外, FF及其衍生物还可用于制造航空煤油和柴油碳数范围的烷烃或生物塑料, 在可再生化学品、材料和液体燃料等产业中FF发挥着越来越重要的作用^[16]. 工业上制备FF主要通过酸水解的方法, 然而这种方法需要大量的

引用格式: 徐禄江, 陆强, 姚倩, 等. 选择性热化学催化转化果糖制备 5-甲基糠醛和糠醛. 科学通报, 2015, 60: 1530–1537

Xu L J, Lu Q, Yao Q, et al. Production of 5-methylfurfural or furfural via thermal-catalytic conversion of fructose with pyrolytic solid residue-derived catalysts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1530–1537, doi: 10.1360/N972014-01359

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972014-01359>

液体酸且会造成严重的环境污染^[16]。因此,采用固体酸水解木糖或热化学催化转化生物质等新方法制备FF,获得了越来越多的研究。

近年来,具有高活性、高稳定性的固体生物质碳基碳磺酸催化剂引起了研究者的广泛关注。以葡萄糖、淀粉等糖类化合物为碳源,通过磺酸化的方法制备碳基磺酸的固体酸催化剂。此类催化剂可用于制备生物柴油,水解纤维素以及催化转化糖类化合物制备呋喃类化合物^[17-20]。在生物质热化学转化过程中一般会产生一定量的副产物——焦炭,而这些焦炭目前还没有得到很好的应用,通常将其作为热源燃烧供热,经济价值不高。如果能够利用焦炭作为原料制备具有良好催化效果的碳磺酸催化剂,将有利于生物质的充分利用并显著提升其经济价值。

本文以热化学转化过程中的副产物焦炭为碳源,通过2种不同的方法制备出2种具有不同酸量的碳磺酸固体酸催化剂——活性碳磺酸催化剂(A-SC)和碳磺酸催化剂(SC),并用于热化学催化转化果糖选择性制备5-MF和FF。通过扫描电子显微镜(SEM)、N₂吸脱附、X射线光电子能谱(XPS)、红外(FTIR)和中和滴定等方法对催化剂的物理和化学结构以及酸量进行了表征,并系统研究了催化剂种类、温度和催化剂用量等因素对产物的选择性和收率的影响。探讨了由果糖选择性转化到5-MF和FF的可能路径。

1 材料和方法

(i) 材料。果糖、蔗糖(≥99%, AR)、丙酮(≥99.5%, AR)、FF(≥99.5%, AR)、甲醇(≥99.5%, AR)、苯甲醇(≥99.5%, AR)、硫酸(96%~98%)和磷酸(≥85.0%)均购自国药集团化学试剂有限公司。5-MF(≥99.5%)和5-HMF(≥99.5%)由合肥利夫生物科技有限公司提供。

(ii) A-SC催化剂的制备。将果糖热解固体残渣与磷酸(≥85%)按一定的质量比混合均匀,混合物在100℃下充分干燥,然后在N₂条件下加热到550℃并保持2 h。使用热蒸馏水多次洗涤由此产生的碳材料直到滤液为中性,然后将滤渣在100℃烘箱中干燥12 h,得到活性炭(A-C)。取10 g活性炭加入到200 mL浓硫酸(>96%)溶液中,在150℃N₂气氛下处理12 h。随后冷却至室温,用80℃蒸馏水洗涤,直至洗液中检测不到SO₄²⁻为止。将滤渣在60℃烘箱中放置12 h,最终得到A-SC催化剂。

SC催化剂的制备。取10 g果糖热解固体残渣直

接加入到200 mL浓硫酸(>96%)溶液中,在150℃N₂气氛下处理12 h。随后冷却至室温,用80℃蒸馏水洗涤,直至洗液中检测不到SO₄²⁻为止,将滤渣在60℃烘箱中放置12 h,得到SC催化剂。

(iii) 表征。A-SC和SC催化剂的元素组成由元素分析仪(VARIO EL III, Elementar, 德国)检测。催化剂的表面形貌由SEM(S4800 Hitachi, 日本)分析。采用物理吸附法测定样品的N₂吸脱附等温线、比表面积和孔径分布。在测定前,先将样品在真空条件下于300℃脱气2 h,以高纯氮(流量10 mL/min)为吸附质,以He气(流量为30 mL/min)为载气,在比表面测定仪(ASAP 2020, Micromeritics, 美国)上于-196℃测定氮气的吸附量和在室温下氮气的脱附量,并分别用Brunauer-Emmett-Teller(BET)和Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方程计算比表面积和孔径分布。利用分辨率为0.5 eV的XPS能谱仪(ESCALAB250, Thermo VG-Scientific, 美国)测定催化剂表面S, O的结合能(BE), Al Kα(hν=1253.6 eV)。将催化剂与KBr以1:100的质量比研磨均匀,采用德国Bruker EQUINOX55型红外光谱仪在波数400~4000 cm⁻¹范围测定催化剂的特征官能团。

通过中和滴定法测定催化剂表面酸量。将0.1 g催化剂加入20 mL的NaCl溶液(浓度为2 mol/L)中,室温下搅拌24 h,使催化剂表面的H⁺和Na⁺交换达到平衡。催化剂过滤后,清液用50 mmol/L的NaOH溶液滴定。

(iv) 选择性热催化转化果糖制备5-MF和FF以及产物分析。自行设计的重力进样热化学催化反应器(合肥科睿机械科技有限公司, 中国)由进样器、加热炉、石英反应管和液氮冷凝收集器组成。反应载气为N₂, 载气流量控制在200 mL/min, 反应温度区间为250~400℃。每次实验时,首先将果糖与催化剂以一定比例混合均匀并取2 g装入进样器;当反应管达到预定温度时,将果糖与催化剂的混合物以0.2 g/min的进样速度加入反应器内进行反应,进样完成后保留10 min。反应产物通过液氮冷凝的收集器。进料量可以通过称量实验前后进样器的重量差计算得到。液体产物的收率是由实验前后冷凝管的重量差获得。固体副产物的产率由反应管反应前后的重量差获得。

将冷凝收集器中收集的液体产物通过丙酮稀释,并通过气相色谱-质谱联用仪(GC/MS, Thermo Fisher, 美国)分析其成分。GC/MS的色谱柱为TR-5MS毛细管

柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),以He(99.999%)作为载气,采用分流模式,分流比为1:50.气相部分的升温程序为:40 保持3 min,升温速率4 /min,终温280 并保持3 min.离子源温度为280 .根据NIST谱库,确定液体产物中的组成成分.

将冷凝收集器中收集的液体产物通过丙酮稀释并加入苯甲醇作为内标,而后进行气相色谱(GC,杭州科晓,中国)分析.GC的色谱柱为30 m×0.25 mm×0.25 μm熔融石英毛细管柱.载气为氮气;进样口温度250 ,分离模式;检测器(FID)250 ;初始温度40 ;升温程序:以10 /min加热到250 ,保持5.0 min.液体产物的质量和5-MF的产率可以由式(1)和(2)算出;其他产物的收率的计算方法与5-MF的计算方法相同.热化学催化转化实验重复2次,测量变量的偏差在0~5%.

收集器中液体产物的质量(m)=反应后收集器的

$$\text{质量}(m_2)-\text{反应前收集器的质量}(m_1), \quad (1)$$

$$\text{5-MF收率}(\%) = \frac{\text{液体产物中5-MF摩尔数}}{\text{果糖进样摩尔数}} \times 100\%. \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

两种固体酸催化剂的形貌如图1(a)和(b)所示,

图1 SEM图.(a) A-SC; (b) SC

Figure 1 SEM micrographs of the surface of the A-SC (a) and SC (b)

A-SC的颗粒比SC颗粒更小,分散也更均匀.通过元素分析和BET表征对2种催化剂的分析结果见表1. A-SC和SC 2种固体酸的元素组成分别为 $\text{CH}_{0.178}\text{O}_{0.243}\text{S}_{0.005}$ 和 $\text{CH}_{0.542}\text{O}_{0.72}\text{S}_{0.043}$.经过磷酸活化后的A-SC的比表面积高达1305 m^2/g ,远远大于未活化的SC (7.5 m^2/g).然而,A-SC经过磺酸化后负载的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 含量远低于SC.

图2为A-SC与SC催化剂的FTIR谱图,从图中可以看出在3340 cm^{-1} 出现 $-\text{OH}$ 的振动吸收峰,表明2种催化剂的表面均具有大量的羟基官能团;1756和1640 cm^{-1} 分别出现了 $\text{COO}-$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的振动吸收峰;1050和1410 cm^{-1} 是 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的振动吸收峰,表明固体酸材料中存在 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团.由图3(a)和(b)的XPS检测发现,A-SC和SC催化剂表面的S元素均呈现高价态(169 eV),说明A-SC和SC表面的所有S元素均是以 SO_3H 形式存在.因此,根据元素分析S元素的含量,可以测算出A-SC和SC中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的含量分别为0.028和1.67 mmol/g.中和滴定结果表明,A-SC和SC固体酸催化剂的酸含量分别为0.032和1.87 mmol/g,与通过S元素计算值非常接近.由于A-SC与SC的酸都是Bronsted酸,酸量大小直接影响A-SC与SC的酸性,因此A-SC的酸性弱于SC.

2.2 热化学催化转化果糖制备5-MF和FF

陆强等人^[21]研究发现,从热力学考虑,果糖可

表1 A-SC和SC催化剂的基本性质

Table 1 Characterization of A-SC and SC catalysts

催化剂	元素组成	比表面积(m^2/g)	硫含量(%)	酸量(mmol/g)
A-SC	$\text{CH}_{0.178}\text{O}_{0.243}\text{S}_{0.005}$	1305	0.99	0.032
SC	$\text{CH}_{0.542}\text{O}_{0.72}\text{S}_{0.043}$	7.5	5.36	1.870

图2 A-SC与SC的FTIR谱图

Figure 2 FTIR spectra of A-SC and SC

以发生脱水产生5-HMF并产生FF，并通过理论计算提出了由果糖到5-HMF和FF的反应路径。此外，前人的研究也表明引入催化剂，特别是酸性催化剂，如 H_2SO_4 ， H_3PO_4 ， $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 等，可以改变生物质热力学作用下的反应路径^[22~24]。

表2为GC/MS分析不同反应条件下果糖热化学转化产物的峰面积百分比。当无催化剂时，主要产物为5-HMF和FF^[21,25,26]，这2种化合物的总峰面积占有所有产物峰面积的95.78%，其中5-HMF为85.70%。当具有低酸性的A-SC为催化剂催化果糖发生热化学反应时(A-SC和果糖以1:1质量比混合均匀)，液体产物分布发生了很大的改变：5-HMF完全消失，5-MF成为主要产物，其峰面积为所有产物峰面积的56.54%；FF是另一种主产物，它的峰面积为所有产物峰面积的31.35%。当具有高酸性的固体酸催化剂(SC)催化果糖发生热化学反应时(SC和果糖以1:1质量比混合均匀)，液体产物的分布发生进一步改变：5-HMF和5-MF几乎完全消失，FF成为主要产物，其峰面积为

所有产物峰面积的85.62%。

在热催化转化过程中，反应温度和催化剂的用量对产物的收率有着重要的影响。图4所示为温度和催化剂用量对A-SC热催化转化果糖制备5-MF的影响。如图4(a)所示，随着温度从250 上升到325 ，5-MF的产率有着明显的增加，从3.6%(摩尔百分比，下同)上升到9.5%。FF的产率也从5.6%增加到10.7%。然而，随着温度继续上升，5-MF的收率开始降低，而FF的产率则继续增加，375 时FF的产率达到11.9%。因此，当以A-SC为催化剂热催化转化果糖生产5-MF的最适温度为325 。

在325 的条件下研究了催化剂的用量(A-SC与果糖的质量比)对5-MF的影响，由图4(b)所示。无催化剂时，果糖热化学转化的主要产物为5-HMF和FF，5-HMF的收率为18.2%，FF的收率为12.3%。然而，当少量的A-SC与果糖(A-SC:果糖=0.2:1)混合后，热解产物的分布发生明显变化，5-HMF的收率从18.2%下降至10.7%，而FF的收率从12.3%增加到17.8%，与此同时约有5.5%的5-MF产生。随着A-SC与果糖的质量比从0.2:1增加到0.8:1，5-MF的产率也明显增加，从5.5%上升到10.9%，增加了将近1倍。与此同时，5-HMF的产量不断减少，最后完全消失。然而，催化剂的使用并不是越多越好。当A-SC与果糖的质量比达到1.0:1时，5-MF产率开始降低；A-SC与果糖的质量比增加到1.2:1时，5-MF的产率只有不到6%。因此，以A-SC为催化剂热催化转化果糖生产5-MF的最佳条件为：反应温度325 ，A-SC与果糖的质量比0.8:1。至于FF，少量A-SC催化剂的加入可以显著促进其生成，但随着A-SC量的增加，其产率又逐渐降低。但是当A-SC与果糖的质量比从0.6:1增加到0.8:1时，随

图3 S元素的XPS图。(a) A-SC；(b) SC

Figure 3 XPS survey scanning spectra of the S in A-SC (a) and SC (b)

表 2 GC/MS 分析不同反应条件下果糖热化学转化产物分布(%)^{a)}

Table 2 Main products analyzed by GC/MS from thermal-catalytic conversion of fructose under different conditions

化合物	化学式	无催化剂(%) ^{b)}	有催化剂(%)	
			A-SC ^{c)}	SC ^{d)}
呋喃类化合物				
2,5-二甲基呋喃	C ₆ H ₈ O	0.00	0.93	0.15
FF	C ₅ H ₄ O ₂	10.08	31.35	85.62
5-MF	C ₆ H ₆ O ₂	0.36	56.54	1.46
乙烯基呋喃	C ₆ H ₆ O	0.00	0.05	0.00
2,5-二甲基-4-羟基-3(二氢)-呋喃酮	C ₆ H ₈ O ₃	0.65	0.66	0.75
2,5-呋喃二醛(2,5-DFF)	C ₆ H ₄ O ₃	0.61	5.90	1.19
2-乙基-5-甲基呋喃	C ₇ H ₁₀ O	0.00	0.04	0.00
2,4-二羟基-2,5-二甲基-3(二氢)-呋喃酮	C ₆ H ₈ O ₄	1.44	0.00	0.00
5-HMF	C ₆ H ₆ O ₃	85.70	0.00	0.00
小分子氧化物				
羟基乙醛(HAA)	C ₂ H ₄ O ₂	0.42	1.34	1.92
乙酸(AA)	C ₂ H ₄ O ₂	0.00	0.35	2.44
2,3-丁二酮	C ₄ H ₆ O ₂	0.04	0.00	0.56
羟基丙酮	C ₃ H ₆ O ₂	0.05	2.33	2.39
乙酰氧基丙酮	C ₅ H ₈ O ₃	0.24	0.00	1.87
其他化合物				
1,2-环戊二酮	C ₅ H ₆ O ₂	0.35	0.14	0.87
2-羟基-3-甲基-环戊酮	C ₆ H ₈ O ₂	0.05	0.07	0.36
左旋葡萄糖酮 (LGO)	C ₆ H ₆ O ₃	0.00	0.30	0.42

a) GC/MS检测后产物峰面积占总峰面积的百分比; b) 无催化剂325 条件下果糖热化学反应; c) A-SC为催化剂(A-SC与果糖质量比为1:1), 325 条件下热催化转化果糖; d) SC为催化剂(SC与果糖质量比为1:1), 325 条件下热催化转化果糖

图 4 温度(a)和催化剂与果糖的比例(b)对 A-SC 热催化转化果糖的影响

Figure 4 The effects of temperature (a) and mass ratio of catalyst to fructose (b) on the production of 5-MF and FF of thermal-catalytic conversion of fructose with A-SC

着HMF的完全消失, FF的产率不降反升. A-SC与果糖的质量比进一步升高, FF的产率又开始逐步下降. 说明催化剂量过高不利于5-MF和FF等呋喃类化合物的生成.

本文进一步研究了高酸量的SC催化果糖热化学转化过程的影响因素(图5). 催化剂用量对FF收率的影响如图5(a)所示. 无催化剂时, 如前所述, 果糖热化学转化的主要产物为5-HMF和FF. 当引入高酸量

图5 SC催化剂与果糖质量比(a)和反应温度(b)对SC热催化转化果糖的影响. (a) 反应温度325 °C; (b) SC与果糖质量比为1:1
Figure 5 The effects of temperature (a) and mass ratio of catalyst to fructose (b) on the production of FF and 5-HMF of thermal-catalytic conversion of fructose with SC. (a) The reaction temperature was 325 °C; (b) the mass ratio of catalyst to fructose was 1:1

SC时, 5-HMF的产率明显下降, 而FF的收率从12.3%增加到15.2%, 产物中没有检测到5-MF, 说明SC不利于转化果糖产生5-MF. SC与果糖的质量比为1:1时, FF的收率达到最高24.6%. 随着SC与果糖质量比的增加, FF的收率开始下降. 反应温度对SC热催化转化果糖制备FF的影响如图5(b)所示. 较高和较低的温度都不利于FF的产生, 适宜生产FF的温度为300~325 °C. 因此, 以SC为催化剂催化转化果糖生产FF的最佳条件为: SC与果糖的质量比1:1, 反应温度325 °C.

2.3 果糖到5-MF和FF的反应路径

本文通过对催化剂和反应条件的调控实现了选择性地热催化转化果糖制备5-MF和FF. 前人研究表明, 5-HMF可以在无催化剂条件下可以直接由果糖经过脱水作用选择性的产生^[21,25,26]. 然而, 当前还未有研究报道可以由果糖直接制备5-MF. 因此, 有必要对从果糖产生5-MF的机理进行进一步的研究. 5-MF有可能是由果糖一步生成, 也有可能是果糖先发生脱水作用产生HMF, HMF再在A-SC的催化作用下生成5-MF. 本文研究表明, 5-MF可以由低酸性的A-SC直接催化果糖转化得到. 如表3所示, 当以5-HMF为原料, 用A-SC为催化剂在相同条件下热催化转化5-HMF, 发现5-MF是A-SC催化转化5-HMF的唯一产物. 证明了果糖先发生脱水作用产生HMF, HMF再在A-SC的催化作用下生产5-MF这条路径的存在. 理论计算表明, MF官能团的C-OH键能是5-HMF结构中键能最弱的键^[27], 因此在弱酸性A-SC催化剂的作用下5-HMF很容易产生5-MF. 当以酸性强的SC为催化剂

时, 5-HMF的催化转化产物中只有FF, 没有5-MF. 因此, 在A-SC催化剂作用下, 5-MF既可以由果糖直接催化转化产生, 也可通过5-HMF这一中间产物转化而成. 同理, FF也可以由果糖直接催化转化产生, 或经过中间产物产生. 为了考察5-MF是否可以转化为FF, 分别以A-SC和SC催化转化5-MF, 产物中没有发现FF, 说明5-MF在本文的热催化转化条件下难以形成FF. 而实验验证HMF是可以在SC催化剂的作用下生成FF的. 由果糖到5-MF和FF的转化路径如图6所示.

3 结论

本文以生物质热解残渣为碳源, 制备了2种具有不同酸含量的碳磺酸催化剂: A-SC和SC. 与A-SC相比, SC具有更多的SO₃H基团, 酸性强于A-SC. 利用该催化剂开展了果糖热化学转化制备5-MF和FF的研究, 系统考察了催化剂种类、温度和催化剂用量等因素对目标产物选择性和收率的影响. 当以A-SC为催

表3 不同催化剂热催化转化 5-HMF 和 5-MF 的实验研究^{a)}
Table 3 Thermal-catalytic conversion of 5-HMF, 5-MF with A-SC and SC as catalyst

	原料	催化剂	产率(% ,基于原料)	
			FF	5-MF
1	5-HMF	A-SC	—	36.5
2	5-HMF	SC	32.6	—
3	5-MF	A-SC	—	60.2
4	5-MF	SC	—	58.3

a) 反应温度325 °C, 催化剂与原料的质量比为1:1; “—”表示未测到

图6 由果糖到5-MF和FF的反应路径

Figure 6 The scheme of conversion of fructose to 5-HMF, 5-MF and FF via thermal-catalytic conversion process

化剂, 温度325℃, A-SC与果糖质量比为0.8:1时, 可获得5-MF和FF 2种主产物, 收率分别为10.9%和13.7%。当以SC为催化剂, 温度为325℃, SC与果糖质

量比为1:1时, FF为唯一主产物, 收率高达24.6%。通过对果糖、5-HMF和5-MF热化学催化转化的研究, 确定了由果糖选择性制备5-MF和FF的反应路径。

参考文献

- 1 Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*, 2006, 311: 484–489
- 2 Corma A, Sara L, Alexandra V. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem Rev*, 2007, 107: 2411–2502
- 3 Zhou C H, Xia X, Lin C X, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5588–5617
- 4 Huber G W, Chheda J B, Barrett C J, et al. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science*, 2005, 308: 1446–1550
- 5 van Putten R J, van der Waal J C, Jong E D, et al. Hydroxymethylfurfural: A versatile platform chemical made from renewable resources. *Chem Rev*, 2013, 113: 1499–1597
- 6 Branca C, di Blasi C, Galgano A. Pyrolysis of corncobs catalyzed by zinc chloride for furfural production. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 9743–9752
- 7 di Blasi C, Branca C, Galgano A. Biomass screening for the production of furfural via thermal decomposition. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 2658–2671
- 8 Yang W R, Sen A. Direct catalytic synthesis of 5-methylfurfural from biomass-derived carbohydrates. *ChemSusChem*, 2011, 4: 349–352
- 9 Tradtrantip L, Sonawane N D, Namkung W, et al. Nanomolar potency pyrimido-pyrrolo-quinoxalinedione CFTR inhibitor reduces cyst size in a polycystic kidney disease model. *J Med Chem*, 2009, 52: 6447–6455
- 10 Michail K, Matzi V, Maier A, et al. Hydroxymethylfurfural: An enemy or a friendly xenobiotic? A bio-analytical approach. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387: 2801–2814
- 11 Man J M. *Principles of Food Chemistry*. 3rd ed. Heidelberg: Springer, 1999
- 12 Corma A, de Le Torre O, Renz M, et al. Production of high-quality diesel from biomass waste products. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2375–2378
- 13 Mascal M, Nikitin E B. Direct high-yield conversion of cellulose into biofuel. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 7924–7926
- 14 Miller J J, de Benneville P L. Notes-reaction of ethyl acrylate with methyl *n*-hexyl ketone. *J Org Chem*, 1957, 22: 1268–1269
- 15 Rosatella A A, Simenov S P, Raquel Frade F M, et al. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chem*, 2011, 13: 754–793
- 16 Lange J P, van der Heide E, van Buijtenen J, et al. Furfural—A promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem*, 2012, 5: 150–166

- 17 Toda M, Takagaki A, Okamura M, et al. Green chemistry: Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*, 2005, 438:178–178
- 18 Guo F, Fang Z, Zhou T J. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural with lignin-derived carbonaceous catalyst under microwave irradiation in dimethyl sulfoxide-ionic liquid mixtures. *Bioresour Technol*, 2012, 112: 313–318
- 19 Dehkhoda A M, West A H, Ellis N. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Appl Catal A Gen*, 2010, 382: 197–204
- 20 Suganuma S, Nakajima K, Kitano M, et al. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12787–12793
- 21 Lu Q, Liao H T, Zhang Y, et al. Mechanistic study on low-temperature fast pyrolysis of fructose to produce furfural (in Chinese). *J Fuel Chem Technol*, 2013, 41: 1070–1075 [陆强, 廖航涛, 张阳, 等. 果糖低温快速热解制备5-羟甲基糠醛的机理研究. *燃料化学学报*, 2013, 41: 1070–1075]
- 22 Wang Z, Lu Q, Zhu X F, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose to prepare levoglucosenone using sulfate zirconia. *ChemSusChem*, 2011, 4: 79–84
- 23 Sui X W, Wang Z, Liao B, et al. Preparation of levoglucosenone through sulfuric acid promoted pyrolysis of bagasse at low temperature. *Bioresour Technol*, 2012, 103: 466–469
- 24 Branca C, Di Blasi C, Galgano A. Catalyst screening for the production of furfural from corncob pyrolysis. *Energy Fuels*, 2012, 26: 1520–1530
- 25 Ponder G R, Richards G N. Pyrolysis of inulin, glucose, and fructose. *Carbohydr Res*, 1993, 244: 341–359
- 26 Sanders E B, Goldsmith A I, Seeman J I. A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation. *J Anal Appl Pyrol*, 2003, 66: 29–50
- 27 Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648–5652

Production of 5-methylfurfural or furfural via thermal-catalytic conversion of fructose with pyrolytic solid residue-derived catalysts

XU LuJiang¹, LU Qiang², YAO Qian¹, ZHANG Ying^{1,3} & FU Yao¹

¹ Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

² National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

³ Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China

5-Methylfurfural (5-MF), is a useful chemical intermediate which has been widely used in the synthesis of various chemicals for agriculture, pharmaceuticals, flavouring agents, perfumes, renewable fuels, and so on. Furfural (FF) also deserves attention as a potential platform chemical for the bio-fuels, biochemical and biopolymer industries. However, long reaction time, high pressure, noble metal catalysts, and large quantities of organic solvent and surfactants were required in current 5-MF and FF production processes, and some of them were environmentally harsh. In this study, we demonstrate an efficient and environmentally friendly process to selectively produce 5-MF or FF via thermal-catalytic conversion of fructose with activated sulfonated carbon (A-SC) and sulfonated carbon (SC) catalysts. In order to realize the comprehensive utilization of biomass, the A-SC and SC catalysts were prepared from the fructose pyrolytic solid residues through two different methods. They were characterized by scanning electron microscope (SEM), N₂ physisorption, elemental analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Compared with A-SC, SC possessed more –SO₃H groups and thus displayed stronger acidity. The effects of catalysts, temperature and the mass ratio of catalyst to fructose on the production of the target products were examined systematically. All these factors played important roles on the yield and selectivity of 5-MF and FF. Highly concentrated target products could be obtained selectively by adjusting these factors. In the presence of A-SC catalyst, both 5-MF and FF were formed. The optimal condition for the production of 5-MF from fructose was using A-SC as catalyst and conversion at about 325°C with mass ratio of catalyst to fructose as 0.8:1. Whereas in the presence of SC catalyst, FF was the main product. The maximal yield up to 24.6 mol% was achieved at 325°C with the catalyst to fructose as about 1:1. Accordingly, the possible pathways for the formation of 5-MF and FF from fructose were also proposed based on both the experimental and quantum calculation studies. The possible conversion mechanism of fructose to 5-MF and FF via thermal-catalytic conversion was related to the strength of the internal bond energy of intermediate 5-hydroxymethylfurfural and 5-MF molecules, and the acidity or acid concentration of the catalyst.

thermal-catalytic conversion, solid-residue based catalysts, 5-methylfurfural, furfural, mechanism study

doi: 10.1360/N972014-01359