

木质纤维素酸催化制备糠醛的工艺及机理研究进展

王琼¹, 王闻¹, 齐伟¹, 余强¹, 谭雪松¹,
庄新姝^{1*}, 袁振宏^{1,2}, 王忠铭¹

(1. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 中国科学院可再生能源重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 生物质能源河南省协同创新中心, 郑州 450002)

摘要: 糠醛是一种重要的生物质基平台化合物, 国内外学者针对生物质产糠醛展开诸多研究, 尤其是酸催化水解领域。该文综述了糠醛制备工艺在不同时期的情况, 阐述并评价了目前新颖的同步产糠醛与纤维素基化学品工艺。对酸(稀布朗斯特酸和路易斯金属盐)催化木糖和半纤维素的反应动力学进行系统归纳, 并阐述了相关机理的研究进展。最后, 对现在研究热点——酸/有机溶剂作用体系中有有机溶剂的作用机制进行归纳, 并对计算化学在其中的最新研究情况进行总结。该文旨在为学者开展生物质产糠醛的研究提供信息, 有利于学者进行选择研究。

关键词: 生物质; 催化; 动力学; 糠醛; 有机溶剂; 机理

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.15.035

中图分类号: TQ35; TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2017)-15-0272-11

王琼, 王闻, 齐伟, 余强, 谭雪松, 庄新姝, 袁振宏, 王忠铭. 木质纤维素酸催化制备糠醛的工艺及机理研究进展[J]. 农业工程学报, 2017, 33(15): 272-282. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.15.035 <http://www.tcsae.org>
Wang Qiong, Wang Wen, Qi Wei, Yu Qiang, Tan Xuesong, Zhuang Xinshu, Yuan Zhenhong, Wang Zhongming. Progress on technologies and mechanism of furfural production from lignocellulose catalyzed by acids[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(15): 272-282. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.15.035 <http://www.tcsae.org>

0 引言

美国能源部联合西北太平洋国家实验室(PNNL)、国家可再生能源实验室(NREL)等科学人员发布的报告《Top Value Added Chemicals From Biomass》, 将糠醛、5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)、乙酰丙酸、乳酸等由木质纤维素原料转化的衍生品列为平台化合物, 既充分肯定了这些化学品在化工界的重要性, 又充分肯定了木质纤维素生物质制备这些化合物的可能性和可靠性。随后, 科研人员展开了大量平台化合物的制备研究, 糠醛、5-羟甲基糠醛和乙酰丙酸是其中的研究热点^[1-2]。

糠醛又称呋喃甲醛, 是一种透明无色油状液体, 具有类似苦杏仁的气味。糠醛有一个呋喃环基和一个醛基, 结构的相似性使之与苯甲醛的性质接近, 其分子结构中有 2 两个不饱和双键、一个羰基和一个醚键, 因此化学

性质活泼, 可以发生缩合、氢化、氧化等多种化学反应, 衍生出多种化学品和燃料^[3-4]。糠醛可以经过加氢反应转化为 2-甲基呋喃(2-MF)和 2-甲基四氢呋喃(2-MTHF)^[5-6], 还可以深度加氢开环生成二醇(如 1,2-戊二醇)或者醇(如戊醇)^[4], 经过重整制备 2-呋喃甲醇和乙酰丙酸酯(EL)^[7-9], 经过脱羰反应制备呋喃或者四氢呋喃(THF)^[4], 经过和丙酮羟缩合转化为亚糠基丙酮, 进而通过加氢脱氧制备长链烷烃^[10], 还可以和乙酰丙酸缩合, 进而加氢转化为长链烷烃^[4]。

工业上采用稀酸直接催化木质纤维素(主要是玉米芯)降解实现糠醛生产^[11-13]。该技术操作简易、成本造价低廉, 但是容易造成纤维素和木质素的浪费。随着社会对于环境问题和绿色可持续发展道路的愈加重视, 以及纤维素和木质素应用潜力的不断挖掘, 新型的糠醛制备工艺及相关机理研究层出不穷, 如采用两步稀酸水解以降低糠醛生产过程中纤维素和木质素的消耗; 或者采用固体酸法、离子液体法、酸/有机试剂复合法等新型催化技术提高糠醛产率, 同时定向催化纤维素或者木质素解聚或降解。稀酸水解法是一些方法的基础, 其他酸催化手段某种程度上都是稀酸催化概念的延伸^[4]。鉴于此, 本文深入分析稀酸(布朗斯特酸和路易斯金属盐)水解木质纤维素产糠醛的研究进展, 从工艺技术的发展历程入手, 阐述其作用机理及动力学研究成果, 最后归纳目前最新的研究热点——酸/有机溶剂作用体系中有有机溶剂的作用机制, 并对计算化学在其中的最新研究情况进行总结, 旨在为相关学者开展木质纤维素综合化利用产平

收稿日期: 2017-03-27 修订日期: 2017-06-30

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51506207), 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室项目(Y709ji1001), 国家自然科学基金面上项目(21376241, 51676193), 国家自然科学基金国际交流合作重点项目(51561145015)

作者简介: 王琼, 女, 河南洛阳人, 助理研究员, 博士, 主要从事生物质产燃料乙醇及平台化合物的研究工作。广州 中国科学院广州能源研究所, 510640. Email: wangqiong@ms.giec.ac.cn

*通信作者: 庄新姝, 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质能源化利用及高附加值化学品方面的研究。广州 中国科学院广州能源研究所, 510640. Email: zhuangxs@ms.giec.ac.cn

台化合物及衍生物的研究提供参考。

1 木质纤维素制糠醛工艺

糠醛的生产是基于木质纤维素原料中五碳糖（主要是木糖）的化学转化。糠醛工业的发展在历史上经历了三次较快的发展时期。20 世纪 20 年代，美国桂格燕麦公司（Quaker Oats）为了稳定燕麦麸皮的价格，尝试了多种工艺方法，最终研究发现，采用稀酸水解燕麦麸可以得到大量的糠醛，并实现了大规模的工业化生产，极大促进了该产品的生产与开发^[10]；第二次较快的发展时期是四十年代，糠醛被大量用于合成橡胶、医药、农药等领域^[15]。第三次是六七十年代，四氢呋喃、糠醇等糠醛深加工产品用途的拓展，特别是呋喃树脂在精密铸造方面的应用，使之有了更大规模的发展。目前糠醛生产主要集中在中国、巴西、多米尼加、伊朗等发展中国家，而欧美等发达国家已经基本停止了糠醛的生产^[16]。中国是最大的糠醛生产国，生产能力超过 20 万 t/a^[16]。目前，在工业规模上，唯一能获得糠醛的方法仍是以植物为原料（主要是玉米芯和甘蔗渣），通过水解的方法得到^[10]。

糠醛的生产方法，根据半纤维素中戊聚糖水解和戊

糖单体脱水环化是否在同一个水解锅内进行分为一步法和两步法；根据采用催化剂不同可分为硫酸法、盐酸法、醋酸法、磷酸法、无机盐法以及固体酸法等^[17]；根据进料方式的不同又分为间歇和连续的生产方法。在糠醛生产过程中，为了提高收率，抑制生成的糠醛发生副反应，通常采用汽提、溶剂萃取、超临界 CO₂ 等操作将生成的糠醛及时从体系中移出^[18-20]。现在科研人员又提出了同步转化半纤维素产糠醛及转化纤维素产 5-羟甲基糠醛（或乙酰丙酸）的新工艺。

1.1 一步法

糠醛从 1922 年开始工业化生产到迄今为止，工业上应用的糠醛生产工艺都属于一步法生产工艺。一步法指半纤维素水解至戊糖及戊糖脱水环化在同一个水解锅内完成。常用的工艺条件是在高温（140~185 °C）高压下反应 3~10 h^[21]，H₂SO₄ 用量为 3%，受多种条件限制，工业生产上最大糠醛收率只能达到理论值的 45%~55%^[22-23]。在所报道过的工艺中，应用较广的有 Quaker Oats 工艺、Agrifuran 工艺、Petrole-chimie 工艺、Escher Wyss 工艺、Rosenlew 工艺和 RRL-J 工艺等^[24-25]。表 1 总结了一步法生产糠醛工艺的设备与方法。

表 1 典型一步法产糠醛工艺

Table 1 Typical one-step technologies for furfural production

工艺名称 Technical name	反应器 Reactor	原料、催化方式及提取方法
		Raw material, catalytic method and extracting process
Quaker Oats	球形蒸煮罐	蔗渣、燕麦壳、玉米芯、稻壳等。稀硫酸，153 °C，6~8 h，通入蒸汽将生成的糠醛随时移出
Agrifuran	若干个序批式反应器串联	生物质的浆料。1%硫酸处理。
Petrole-chimie	若干个序批式反应器串联	生物质的浆料。磷酸或过磷酸钙催化反应。
Escher Wyss	流化床	3%硫酸，170 °C，0.75 h，蒸汽通过旋转布气装置进入以保持原料的流化态。
Rosenlew	流化床	单宁萃取后的木材和锯末。副产物乙酸、甲酸以及少量其他羧酸为催化剂，1~2 h，1.5~1.7 MPa。反应前原料用二次蒸汽预脱氧，后从反应器顶部进入，过热蒸汽从底部进入，逆流反应生成的糠醛由向上的蒸汽带出。
华夏 83	固定床反应器	玉米芯、蔗渣等。4%~8%硫酸，170~185 °C，2~6 h，通入蒸汽将生成的糠醛随时移出，浓缩糠醛饱和和蒸汽，共沸蒸馏和精馏。

一步法因其设备投资少，操作简单，在糠醛工业中得到了广泛的应用。但是，如表 1 所示的工艺均采用汽提方法从体系中移出糠醛，蒸汽消耗量大，能耗高，此外糠醛在高温下会发生热分解。目前，世界范围内约 70% 的糠醛生产企业采用 Quaker Oats 技术，糠醛收率只有理论值的 50% 左右，但是蒸汽消耗量却是糠醛产量的 30~50 倍^[26]。更重要的是，一步法生产糠醛的过程中存在大量诸如缩合和酯化的副反应^[27]，生成大量胶体附着在未反应的纤维素和木质素表面，因此废渣中的纤维素和木质素很难再利用，一般只用作生产汽提蒸汽的燃料^[16]。据估计，每生产一吨糠醛，在水解工段要排出 10~12 t 废渣，耗费约 20 t 水^[15]。目前，工业上糠醛生产废水主要有 4 种来源：粗馏塔底废水、分醛水、精制工艺脱水和精馏塔清洗废水，其中分醛水和精馏工艺脱水，废水可完全循环利用。另外两部分中，粗馏塔底废水量很大，COD 约为 12 775~22 400 mg/L，是最主要的废水来源。现在，对于粗馏塔底废水的处理有 2 种设计思路。第 1 种采用“双效蒸发技术”和“再沸器”污水处理技术进行处理：废水先排入沉淀池（也可以先回用部分塔底废

水用于拌酸工艺，剩余进入沉淀池），经过沉淀和过滤作用，再用污水泵将其送入废水蒸发器内，与锅炉来的一次蒸汽进行热交换，此时污水生成含醋酸的二次蒸汽，将二次蒸汽通过再沸器进行加热，转化入 1 MPa 蒸汽回用于生产工艺的水解工段，实现工艺废水的零排放^[28-30]，但在实际生产过程中，存在中和调配、循环水冒漏滴、废水外溢等问题。第 2 种是生物技术，首先采用内电解法对废水进行预处理，然后采用 UASB 厌氧反应器匹配好氧生物处理，如 UASB+BCO+混凝沉淀联合工艺^[31]，或者 UASB-MPCAST 工艺^[32]。

1.2 两步法

在两步法生产工艺中，半纤维素水解产戊糖和戊糖的脱水环化分开进行。第一步使半纤维素发生水解反应产戊糖，由于半纤维素聚合度低，较易水解，选择适宜的预水解条件可使半纤维素几乎全部发生水解而纤维素保存完好；第二步再利用第一步所得戊糖制取糠醛^[16]。该工艺的优势在于可以充分利用原料。但是，两步法工艺较为复杂，设备投资高，在工业中基本没有得到应用。尽管如此，随着社会对环境保护和原料综合利用要求的提高，糠

醛两步法生产工艺是糠醛工业发展的必然趋势^[15]。

Dunning 等^[33-35]学者进行了两步法水解木质纤维素原

料产糠醛的试验研究, 如表 2 所示, 通过两步处理可以联产糠醛和乙醇, 另外木质素残渣还可用于酚类物质的生产。

表 2 早期的两步法产糠醛工艺

Table 2 Early two-step technologies for furfural production

文献年份 Year	原料 Raw material	催化剂 Catalyst	第一步产戊糖的条件和产率 Reaction condition of first step and pentose yield	第二步产糠醛的条件和产率 Reaction condition of second step and furfural yield	纤维素和/或木质素的用途 Usage for cellulose and/or lignin
1945	玉米芯、燕麦壳、 甘蔗渣	硫酸	58%硫酸, 98 °C, 129 min, 木糖转化率 95%	硫酸催化, 产率 69%	葡萄糖产率 90%, 用于发酵产乙醇
1984	甘蔗渣	醋酸	0.8%醋酸, 木糖产率 28%	1%醋酸, 220 °C 反应 70 min, 产率 9.8%	葡萄糖产率 61.3%, 用于发酵产乙醇; 剩余残渣中的木质素用于生产苯和苯酚
1985	玉米秸秆	硫酸	5%硫酸, 100 °C, 4 h, 木糖产率约 95%	4.5%硫酸, 170 °C, 70 min, 对硝 基甲苯逆流萃取, 产率 70%	葡萄糖用于发酵产乙醇

两步法糠醛生产工艺的第一步与纤维素乙醇技术的预处理过程异曲同工, 因此第一步已经比较成熟, 所以目前两步法生产工艺的研究主要集中在戊糖制取糠醛这一步骤。20 世纪 70—80 年代国内外糠醛生产企业先后进行了由戊糖溶液生产糠醛的中试试验, 结果表明达到与“一步法”相同糠醛收率时的蒸汽消耗量远高于“一步法”生产工艺, 这对两步法的应用造成巨大阻碍^[16]。因此, 相关科研人员从提高糠醛产率(新颖催化体系和催化剂的使用)和提高反应过程经济性(新颖高效的加热方式、高效节能地把糠醛从反应体系中转移出来)等多个方面进行研究。在此过程中, 离子液体法、固体酸法、微波加热法、溶剂反应萃取法、超临界 CO₂ 反应萃取法等多种方法称为研究热点, 如表 3 所示。

表 3 两步法中戊糖产糠醛新工艺的进展情况

Table 3 Status of new furfural production methods in two-step methods from pentose

原料 Raw material	催化剂 Catalyst	溶剂 Solvent	辅助条件 Auxiliary condition	最优产率 Highest yield/%	文献 Referen- ces
木糖	H ₂ SO ₄	超临界 CO ₂ /水	—	70	[36]
木糖	氢型八面沸石和 氢型丝光沸石	甲基异丁基酮/ 水	—	42	[37]
木糖	硫酸化的氧化钛、 硫酸化的氧化钴	超临界 CO ₂ /水	—	60~70	[38]
木糖	微孔-中孔结构的 磺酸固体催化剂	二甲亚砜、异丁 基甲基酮/水	—	73.8	[39-41]
木糖	Nu-6(1)(Si/Al-29)	甲苯/水	—	47	[42]
木糖、 木聚糖	[EMIM][HSO ₄]	甲苯	—	84	[43]
甘蔗渣、 稻壳等	TiO ₂ -ZrO ₂	高压热水	—	10.3	[44]
木聚糖、玉 米秸秆等	CrCl ₃ ·6H ₂ O	[BMIM]Cl	微波加热	63	[45]
木糖	Amberlyst-70	水、甲苯/水	N ₂ 同步 汽提	70	[26]
木糖、木聚 糖、麦秆	HCl、H ₃ PO ₄ 、H ₂ SO ₄	水	微波加热	72.1	[46]
松木、草、 玉米秸秆	AlCl ₃ ·6H ₂ O	四氢呋喃 THF/ 水	微波加热	66	[47]
木糖	H ₂ SO ₄	甲苯/水	添加 NaCl、 FeCl ₃	83	[27]

现在有一种新颖的两步法产糠醛思路, 即利用预处理将纤维素和半纤维素分离, 两者再分别转化。Zhao 等利用甲酸(或乙酸)法预处理生物质, 可以有效分离三组分, 如图 1 所示, 木质纤维素原料在 100~105 °C 的甲酸或者乙酸溶液中进行预处理, 纤维素进一步酶解产糖、

发酵产 1,3 丁二烯和甲乙酮, 半纤维素进一步产糠醛, 糠醛和甲乙酮碱催化下羟醛缩合, 用于制备液体烷烃燃料, 木质素可以制备固体酸, 该生物炼制技术实现了生物质三组分的全利用^[48-49]。但是该工艺路径较为复杂, 预处理后半纤维素和木质素仍需进一步分离。

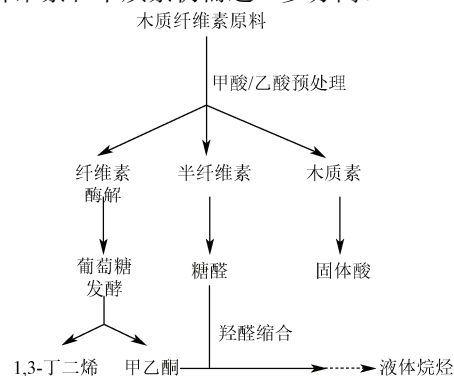


图 1 木质纤维素原料甲酸/乙酸预处理后三组分全利用流程图
Fig.1 Simplified diagram of comprehensive lignocelluloses conversion process that integrates formic acid/acetic acid pretreatment with followed conversions of three components

1.3 同步产糠醛和其他平台化合物

随着科技的推进和环保的需求, 科研人员致力于简便、高效地同时获得糠醛和纤维素转化的其他化学品。依赖于稀酸/有机溶剂体系的开发, 科技人员开展了大量“一锅法”同步产糠醛和其他平台化合物(糠醛和 HMF、糠醛和 HMF 衍生物、糠醛和乙酰丙酸等)的研究, 如表 4 所示。

Wyman 团队构建了稀酸/THF 体系中 C5 和 C6 糖同步产糠醛和乙酰丙酸的体系。Cai 等^[50]利用液固比 20:1 的稀硫酸-THF 均相体系催化转化枫木, 同时获得糠醛和乙酰丙酸, 在最优工况下(170 °C, 40 min, 1%硫酸, 3:1 THF/H₂O), 两者的最高摩尔产率分别是 87% 和 32%。当温度提高到 200 °C, 硫酸含量提高到 1.5%, 并且不添加 THF 时, 乙酰丙酸的最高摩尔产率达到 75%, 但此时糠醛产率降为 0。Dumesic 团队开展了稀酸/ γ -戊内酯(GVL)体系中 C5 和 C6 糖同步产糠醛和乙酰丙酸的研究, Alonso 等^[51]发现, 玉米秸秆和阔叶木在稀硫酸/GVL 均相体系中同步转化产糠醛和乙酰丙酸时, 尽管在最优工况下, 糠醛摩尔产率可达 73%, 但乙酰丙酸产率仅为 51%, 即使调整反应参数, 两者也很难同步提高。

表 4 典型“一锅法”稀酸/有机溶剂体系产平台化合物的研究进展
Table 4 Typical one-pot diluted acid/organic solvent systems for platform chemicals production

原料 Raw material	催化剂 Catalyst	溶剂 Solvent	糠醛产率 Furfural yield/%	5-羟甲基糠醛产率 HMF/%	乙酰丙酸产率 Levulinic acid/%	其他产物及产率 Other products yield/%	文献 Reference
枫木/玉米秸秆	金属盐、硫酸	THF	95/95	51/45	6/7	—	[52]
枫木	硫酸	THF	86	21	40	—	[50]
枫木	硫酸	MIBK	85	36	8	—	[53]
玉米秸秆	硫酸	γ -戊内酯	96/73	—	10/51	—	[51]
桦木	硫酸	水	47/47	—	55/25	—	[54-55]
玉米秸秆	HCl/CrCl ₃	添加 EMIMCl 的 N,N-二甲基乙酰胺-LiCl 溶液	34	—	48	—	[56]
玉米秸秆	盐酸/LiCl	1,2-二氯乙烷	40	3	6	5-氯甲基糠醛	[57]

一锅法减少了反应步骤，缩短了反应时间，是一种高效低成本的方法。但是细胞壁中纤维素和半纤维素的结构以及物化特性均不相同^[58]，半纤维素结构疏松，成分不均，易被酸催化转化成糠醛，而纤维素结构致密，成分均一，难以降解。同时，纤维素首先生成 HMF，然后 HMF 进一步转化为乙酰丙酸。因此 3 种产物随时间的生成顺序为糠醛、HMF、乙酰丙酸，很难同时高产。通过表 4 也可以观察到这一点：糠醛产率很高的时候，HMF 或乙酰丙酸产率不高，如 Cai 和 Zhang 的研究结果所示；若使 HMF 或乙酰丙酸高产，糠醛的产率就会降低，如 Alonso 的研究结果所示。而且，一锅法获得了 2 种平台化合物，其后续的分离也较困难。Cai 等^[50]的研究也指出，由于糠醛的不稳定性，因此和一锅法相比，两步法更适合糠醛和 HMF（或乙酰丙酸）的高产。

2 稀布朗斯特酸催化产糠醛动力学

均相稀布朗斯特酸（Brönsted acid，B 酸）催化木糖或者生物质产糠醛已经研究多年。B 酸是氢离子的给体，主要包括稀无机酸（硫酸^[59]、盐酸^[60]、硝酸^[61]等），稀有机酸（甲酸^[62]等），部分固体酸（沸石^[63-64]、磺酸型离子交换树脂（amberlyst）等^[65-66]），而且高温液态水解也能释放氢离子，发挥 B 酸催化的作用^[67-68]。

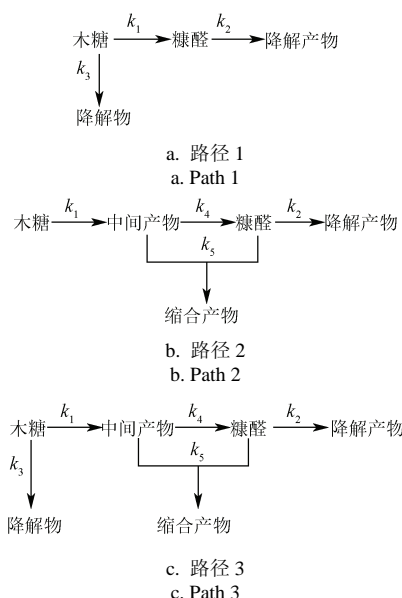
木质纤维素中的半纤维素，除了木糖能够生产糠醛，还有部分阿拉伯糖也能脱水环化生成糠醛，其机制和木糖制糠醛机制相似，但是阿拉伯糖脱水形成糠醛的速率要慢很多^[4]，因此学者通常选择木糖作为模化物，研究其产糠醛的动力学。

2.1 稀 B 酸中木糖产糠醛动力学

在有关木糖脱水生成糠醛的动力学研究中，稀无机酸的相关研究是基础。一般情况下，包含木糖降解—木糖产糠醛—糠醛降解这条主路径的简化动力学模型能够描述试验结果^[61,68]。

在木糖转化为糠醛的过程中，有一种或多种中间产物产生，早在 1948 年，Dunlop^[60]研究表明木糖在液相稀酸环境中的水解速率遵循一级反应动力学，而且该反应相对于氢离子浓度也是一阶；在给定的物料浓度和温度，酸强度增加一倍将使氢离子浓度提高一倍，因此 0.1 mol/L 盐酸中木糖水解的速率常数是 0.05 mol/L 盐酸中的两倍；温度每升高约 10 °C，水解速率约增加一倍。

Lamminpää 等^[62]详细研究了甲酸体系中木糖脱水产糠醛的动力学（130~200 °C），提出了如图 2 所示的路径 1、路径 2 与路径 3。路径 1 是最常规的反应路线，即木糖—糠醛—降解产物，并考虑了木糖降解为其他产物的可能，路径 2 加入了糠醛与中间产物的缩合步骤，路径 3 涵盖路径 1 和路径 2。



注：k_i 为速率常数。
Note: k_i is reaction rate constant.

图 2 三种假设的木糖脱水产糠醛路径^[62]
Fig.2 Three proposed paths for xylose dehydration into furfural

基于反应路径 1 提出的动力学方程如方程 (7) 和 (8) 所示，基于路径 2 提出的动力学方程如方程 (9) — (11) 所示，方程 (7)、(10) 和 (11) 基于路径 3。其中 k₁、k₂、k₃、k₄ 和 k₅ 是反应速率常数，C_X、C_F 和 C_I 分别是木糖，糠醛和中间产物的浓度（mol/L）。

$$\frac{dC_X}{dt} = -k_1 C_X - k_3 C_X \quad (7)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_1 C_X - k_2 C_F \quad (8)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = -k_1 C_X \quad (9)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_4 C_I - k_2 C_F - k_5 C_I C_F \quad (10)$$

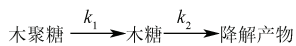
$$\frac{dC_I}{dt} = k_1 C_X - k_4 C_I - k_5 C_I C_F \quad (11)$$

反应速率常数的表达式是 $k_i = (k_{0,i} + k_{H,i} C_H) e^{-E_i/R(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{mean}})}$,

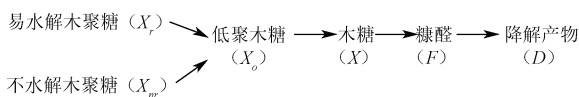
其中 $k_{0,i}$ 是水溶剂中非催化反应的速率常数, $k_{H,i}$ 是参考温度 T_{mean} 中酸催化剂 (H^+) 的速率常数, C_H 是反应温度下的氢离子浓度, T 是反应温度, E_i 是活化能。Lamminpää 等^[62]的研究结果表明, 基于路径 3 所得的动力学模型并没有显示出比基于路径 1 所得模型更好的性能, 即路径 1 可以很好地描述甲酸环境中木糖脱水产糠醛的反应过程。Jing 等^[68]研究了 10 MPa, 180~220 °C 条件下高温液态水中木糖降解产糠醛的动力学, 所用模型如图 2 中路线 1 所示, 结果表明模型与试验结果拟合度很高。

2.2 稀 B 酸中木质纤维素产糠醛的动力学

典型木质纤维素在稀 B 酸中产糠醛的动力学模型一般以木糖或木聚糖作为产糠醛的初始反应物, 构建的模型与模化物木糖研究所得模型相类似^[69-70]。Mamman 等^[71]提出了以木聚糖为起始反应物的一级反应动力学反应模型, 即简化的木聚糖反应模型:



Conner^[72]指出, 简化的木聚糖反应模型不能完整描述木聚糖水解过程。木聚糖链应首先被分解为低聚木糖 (xylo-oligosaccharides), 随后低聚木糖逐渐转化为单体 (木糖)。Conner 等^[73]随后研究了稀乙酸 (5%) 催化橡木水解的动力学 (170~200 和 239.6 °C), 推导出木聚糖在低温条件下 (170~200 °C) 从橡木解离, 低聚糖生成, 游离木糖生成和进一步降解的动力学参数, 提出如图 3 所示的反应模型, 并研究了高温下 (236.9 °C) 木聚糖水解模型, 和低温相比添加了低聚木糖生成糠醛的副反应支线。其提出木聚糖的水解由 2 个平行初始物组成: 一种是易水解木聚糖成分, 另一种是难水解或不水解的部分。



Note: where X_r =reactive xylan fraction in the wood; X_m =nonreactive xylan fraction in the wood; X_o =xylan oligosaccharides in the prehydrolyzates; X =xylan in the prehydrolyzate; F =furfural in the prehydrolyzate; D =further degradation products.

图 3 木聚糖水解反应模型
Fig.3 Xylan hydrolysis model

Liu 等^[74-76]的研究发现, 生物质的反应速率和其颗粒尺寸相关度较高, 以木材为例, 尺寸为块状水解速率较慢, 随着尺寸逐渐减小, 反应速率明显升高。同时, Liu 等深入研究了块状木材在高温液态水环境的水解反应, 提出了新颖的动力学模型, 其研究表明, 块状木材在高温液态水中反应的初始阶段不能简化为易水解木聚糖和不水解木聚糖, 还包含木聚糖 (、木聚糖片段、低

聚木糖等多种糖成分。

Zhang 等^[61]开展了稀硝酸水解玉米秸秆的动力学研究, 系统研究了木糖、葡萄糖、糠醛等产物浓度的动力学方程, 提出了与简化木聚糖反应模型类似的模型, 并在模型基础上得到预测产物 (如单糖、糠醛等) 浓度的微分方程, 但是, 发现该方程并不能很好地匹配试验结果。Zhang 等^[61]将模型中聚糖的分解分为两部分, 一部分解聚为木糖, 另一部分产生了低聚糖和其他降解产物, 同时引入解聚为单糖的聚糖量与玉米秸秆中该聚糖初始量之比, 发现改进后的方程可以与试验结果很好的吻合。

Lavarack 等^[77]研究了多种条件下 (80~200 °C、液固比 1:5~1:20、酸浓度 0.25%~8%、硫酸和盐酸催化、10~2 000 min) 2 种甘蔗渣 (bagasse 和 bagacillo) 半纤维素在稀酸催化下的水解, 针对木糖、阿拉伯糖、葡萄糖、酸可溶木质素和糠醛提出不同的动力学模型。其研究结果与 Zhang 等^[61]的研究结果不同, 相比引入了易水解部分和难水解部分的模型, 简化的模型与真实结果最吻合。同时, Lavarack 等的研究发现盐酸催化效果不如硫酸催化。

通过上文可以分析出, 稀 B 酸催化生物质水解产糠醛的动力学模型深受酸浓度和温度影响, 酸浓度越高, 反应温度越高, 反应越彻底, 其反应路径更接近木糖-糠醛-降解产物或者木聚糖-木糖-糠醛路线; 相反, 酸浓度越低, 酸性越弱, 条件越温和, 其反应路径更复杂, 如高温液态水反应, 往往在木聚糖 (固体) 与木糖 (单体) 之间加入各种聚合度的低聚糖更符合实际反映情况, 或者在酸强度较弱的反应中, 将模型的木聚糖水解释分为“快速水解部分”和“慢速水解部分”以修正^[73,77]。除了产糠醛的主路径, 根据实际反应情况往往还需要加入木聚糖 (或木糖) 降解为其他副产物、糠醛缩合、或者产物糠醛与木糖等反应的部分。而且, 不同的反应底物和反应条件相结合还会造成试验结果差别较大, 因此精确描述试验的模型种类繁多, 有的使用反应模型即可, 有的还需要加入温度、浓度以及 pH 值所构成的方程才能准确描述。

3 稀 B 酸催化木糖水解产糠醛的机理

3.1 木糖脱水制备糠醛的机理

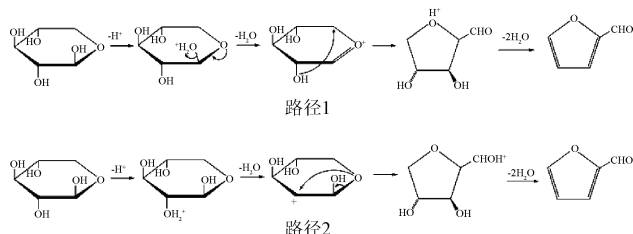
木糖脱水制备糠醛的反应机理非常复杂, 目前仍无定论^[4]。Antal 等^[78]系统研究了稀 B 酸环境中 D-木糖脱水产糠醛的机理, 提出如图 4a 所示的 2 条反应路径。这 2 条路径的区别在于起始氧原子的质子化发生在 C1 还是 C2 位。路径 1 中, C1 位羟基的氧原子首先质子化, 失去 1 个水分子, 形成氧鎓离子, C2 位羟基上的氧原子与 C5 加成, 生成呋喃糖, 然后脱去 2 个水分子生成糠醛。路径 2 中, C2 位羟基氧原子的质子化导致 C2 位失去 1 分子水, 随后 O5 攻击 C2, 在失去 2 分子水后, 形成糠醛。

Nimlos 等^[79]通过量子化学计算, 发现 C2 位羟基氧原子质子化的木糖, 其反应的能垒低于 71.16 kJ/mol, 而 C1

位羟基氧原子质子化的木糖形成呋喃形式的能垒为 133.95 kJ/mol, 这个机制较路径 b 的机制不具备竞争力, 因此 C2 位羟基氧原子的质子化和随后的环收缩是糠醛生成最可能的途径。

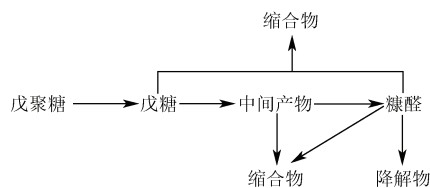
3.2 糠醛制备过程的副反应

在木糖生成糠醛的过程中, 除了脱水产糠醛的路径, 还有其他不期望的各种副反应。B 酸催化介导的糠醛降解与糠醛的生成同时发生。图 4b 为简化的糠醛生成至降解的反应路径^[60], 一般存在 3 个重要的副反应: 糠醛分子的酸催化降解; 糠醛与反应中间体发生缩合反应; 糠醛与戊糖(木质纤维素中主要是木糖)缩合。这 3 个反应的发生程度取决于生成的糠醛是否停留在酸反应体系中, 以及在酸中停留的时间^[15]。除此之外, 木糖逆向醇醛缩合还会产生 C1-4 酸、醛类和酮类化合物^[78,80]。这些降解反应又称为副反应, 会造成糠醛的消耗。



a. 木糖脱水产糠醛机理^[78]

a. Diagrams of mechanism of xylose dehydration into furfural



b. 糠醛制备过程副反应

b. Side reactions of process of furfural production

图 4 木糖脱水产糠醛机理和糠醛制备过程副反应的示意图
Fig.4 Diagrams of mechanism of xylose dehydration into furfural and side reactions

4 稀路易斯酸 (Lewis acid, L 酸) 类金属盐催化产糠醛的机理

具有 L 酸酸性的金属盐催化剂也是一类重要的稀酸催化剂。L 酸是指一类能接受电子对的物质, 一般属于中等强度或弱酸^[81]。在稀 L 酸金属盐中, 木糖的转化和在 B 酸中有所不同, 存在金属离子诱导的酮糖-醛糖异构化过程^[82], Choudhary 的研究进一步表明, 不仅存在木糖异构为木酮糖, 木酮糖脱水产糠醛的路径, 中间还有木糖和木酮糖与来苏糖的差向异构化^[83], 再由金属盐在水相中解离出的 B 酸催化木酮糖和来苏糖脱水生成糠醛, 如图 5 所示^[81]。其中, 木糖向木酮糖的异构化需要 O2 向 O1 的氢转移, 以及 C2 向 C1 的氢转移, 通过金属离子与 O2 和 O1 形成螯合物实现氢的转移^[83], 这一过程与负载金属 Sn 的 Sn-Beta 沸石分子筛催化木糖产糠醛路径类似^[84], 同时和 L 酸金属催化葡萄糖异构为果糖的路径类似^[85]。

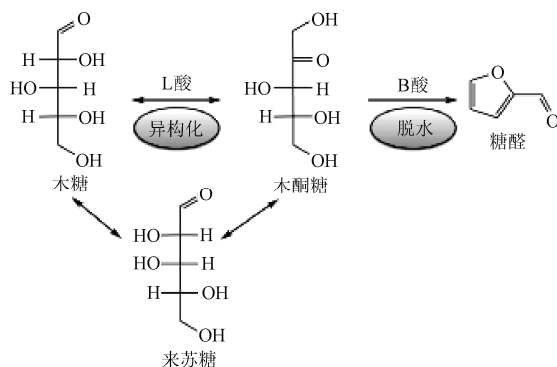


图 5 L 酸金属盐催化木糖脱水制糠醛机理

Fig.5 Mechanism of xylose dehydration into furfural catalyzed by Lewis acid (metal salts)

Choudhary 等^[83]的研究表明, 糖分子结构的差异可造成反应路径不同, 导致木酮糖脱水生成的糠醛产率大于木糖脱水的产率, 因此 L 酸金属盐溶液在催化木糖产糠醛方面具有优越性能。但是, 由于水相中糠醛的稳定性差, 易在酸催化作用下进一步降解, 因此学者采用两相体系等方式提高 L 酸催化作用效果。Stein 等^[86]利用 2-甲基四氢呋喃和水的两相体系, 考察木糖在不同金属盐催化下的转化性能, 发现 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可使糠醛收率达到 31%。Enslow 等^[87]在水和丁醇的两相体系中使用 SnCl_4 和 LiCl 共同催化, 发现其不仅提高了糠醛在有机相的分配比, 抑制羟醛缩合副反应, 而且提高了反应速率和转化率, 最优木糖转化率为 95%, 糠醛选择性为 88%, 但是存在成本较高的问题。

5 有机溶剂在糠醛制备中的作用机制

现在, 科研人员较少单一地利用稀 B 酸或者 L 酸金属盐制备糠醛, 而较多采用将其与有机溶剂相结合的方式。有机溶剂包括非极性、极性质子、非质子和离子液体, 根据其自身性质的不同发挥不同的溶剂化作用^[88]。含有可溶性有机溶剂的体系能通过溶解生物质组分, 提高底物可及性, 大大提高生物质组分的传质效率和反应速率^[53,89-90], 还可以通过构建两相体系, 通过有机相萃取呋喃类产物, 使其脱离酸溶液体系从而抑制缩合, 提高选择性^[91]。不仅如此, 有机溶剂还能够影响参与反应各组分(如底物、中间态化合物、产品和催化剂)的热力学特性, 从而改变这些反应的速率和选择性。

有机溶剂的添加可以改变底物的反应性。Vasudevan 等^[92]利用 GROMACS 软件分析了葡萄糖在纯水溶剂和三种混合溶剂(二甲亚砜(DMSO)/水, THF/水和二甲基甲酰胺(DMF)/水)中的分子动力学, 发现在高浓度 DMSO 的体系中, 葡萄糖 C1 上的羟基优先被水分子遮盖, C2 羟基的氧原子优先覆盖水分子, 但是氢原子附近, 水和 DMSO 的等值面重叠, 到了 C3 和 C4, 氧原子附近不存在水的高密度等值面, 而且在氢原子附近, 水和 DMSO 的等值面重叠, THF 和 DMF 的混合溶液存在类似现象。这些现象说明, 葡萄糖分子 C3 和 C4 位质子化生成的非目标产物可以通过共溶剂分子的竞争性溶剂化来阻止。

此外, 羟基基团上氢原子附近共溶剂分子的优先或者竞争性排列能够阻止 2 个葡萄糖分子之间的酸催化缩合反应。木糖在有机溶剂溶液中的溶剂化也会发生类似现象。

有机溶剂的添加可以改变过渡态特性。Mellmer 等^[93]研究了 GVL 体系中, 酸催化木糖转化成糠醛的反应动力学, 量化极性非质子有机溶剂 GVL 对酸催化木糖转化成糠醛的影响, 发现 GVL 通过改变质子化过渡态相关的酸性质子的稳定性来影响反应动力学, 以及强酸如 H-丝光沸石和 H- β 也有一样的行为 (部分揭示强酸环境中反应在主路径进行的原因)。

有机溶剂的添加可以改变催化剂特性。质子的标准吉布斯自由能在水和有机溶剂之间有明显区别^[88]。Casey 等^[94]的研究显示, 一个质子在水中的溶剂化自由能为 1 113 kJ/mol, 而在非质子溶剂乙腈中降为 1 089 kJ/mol。降低的 24 kJ/mol 自由能使该质子具有更高的反应活性。但是, 同样的质子在 DMSO 中却更稳定, 这是由于和水相比, DMSO 有更高的路易斯碱度。Kalidas 等^[95]发现金属离子 Li^+ 、 Cs^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Rb^+ 在 DMSO 溶解的吉布斯自由能排序和纯水中一致, 意味着 DMSO 是一个纯粹的极性非质子溶剂, 但是在 DMSO 中这些金属离子的吉布斯自由能更低。学者进一步研究表明, 有机溶剂 DMF 和 DMSO 可与金属离子 Li^+ 之间进行配位, 导致自由阴离子的释放, 因此 DMF (或 DMSO) / Li^+ 体系在催化木质纤维素溶解、葡萄糖脱水产羟甲基糠醛等反应时具有良好的溶剂性能^[96-99]。

6 展 望

生物质产糠醛是利用可再生资源制备高附加值化学品的重要途径之一, 是替代化石资源的有效途径。随着经济社会的进一步发展, 人们对糠醛产业的绿色发展途径提出了进一步思索, 不仅满足于糠醛的单一高产, 而是在兼顾环保的基础上, 对于生物质综合全面利用提出更高要求。在广度上, 历年来科技人员开发出一步法、两步法、同步产糠醛和其他化学品等多种工艺, 并且相应的机理研究也在往纵深进行。下一步面临的任务是将新颖、高效的糠醛相关工艺推向市场, 与目前市场上广泛存在的糠醛制备产业相衔接; 同时, 由于糠醛下游的高附加值产品 (如糠醇、四氢糠醇、甲基呋喃、航空燃油) 具有巨大市场空间, 如何将糠醛反应工艺与下游产品生产路线简洁、高效、低成本的对接, 实现糠醛和下游产品联产也是必须面对的任务和挑战。

参 考 文 献

- [1] Werpy T, Petersen G. Top value added chemicals from biomass. Volume I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas[R]. USA: U. S. Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, 2004.
- [2] Abad S, Alonso J L, Santos V, et al. Furfural from wood in catalyzed acetic acid media: A mathematical assessment[J]. *Bioresource Technology*, 1997, 62(3): 115-122.
- [3] 荣春光. 糠醛生产工艺研究及糠醛废渣的综合利用[D].

长春: 吉林大学, 2012.

- Rong Chunguang. Studies on Preparation of Furfural and Comprehensive Utilization of Furfural Residue[D]. Changchun: Jilin University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [4] Lange J P, Evert V D H, Jeroen V B, et al. Furfural-a promising platform for lignocellulosic biofuels[J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5(1): 150-166.
- [5] Román-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates[J]. *Nature*, 2007, 447(7147): 982-986.
- [6] Hayes D J, Fitzpatrick S, Hayes H B, et al. Biorefineries-Industrial Processes and Products[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2006:139-164.
- [7] Lange J P, Price R, Ayoub P M, et al. Valeric biofuels: A platform of cellulosic transportation fuels[J]. *Angew Chem*, 2010, 49(26): 4479-4483.
- [8] Bond J Q, Alonso D M, Wang D, et al. Integrated catalytic conversion of γ -valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels[J]. *Science*, 2010, 327(5969): 1110-1114.
- [9] Lange J P, Vestering J Z, Haan R J. Towards 'bio-based' Nylon: conversion of γ -valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions[J]. *Chem Commun*, 2007, 33: 3488-3490.
- [10] 张晔. 无机盐催化半纤维素水解制备糠醛的研究[D]. 淮南: 安徽理工大, 2014.
Zhang Ye. Conversion of Hemicellulose Into Furfural Using Inorganic Salt Catalysts[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [11] 殷艳飞, 房桂干, 施英乔, 等. 生物质转化制糠醛及其应用[J]. *生物质化学工程*, 2011, 45(1): 53-56.
Yin Yanfei, Fang Guigan, Shi Yingqiao, et al. Production and application of furfural from biomass[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2011, 45(1): 53-56. (in Chinese with English abstract)
- [12] O'Neill R, Ahmad M N, Vanoye L, et al. Kinetics of aqueous phase dehydration of xylose into furfural catalyzed by ZSM-5 zeolite[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(9): 4300-4306.
- [13] Xing R, Qi W, Huber G W. Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicelluloses solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries[J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(6): 2193-2205.
- [14] 王琼, 庄新妹, 袁振宏, 等. 酸催化水解生物质产乙酰丙酸的现状分析[J]. *林产化学与工业*, 2014, 34(6): 155-164.
Wang Qiong, Zhuang Xinshu, Yuan Zhenhong, et al. Research status analysis of acid catalyzed hydrolysis of biomass to levulinic acid[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2014, 34(6): 155-164. (in Chinese with English abstract)
- [15] 赵志福. 常压两步法生产糠醛工艺条件研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.

- Zhao Zhifu. Studies on the Two-step Process for Furfural Production at Atmospheric Pressure[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009. (in Chinese with English abstract)
- [16] 薄德臣, 李凭力. 糠醛生产技术发展及展望[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(6): 128—134.
- Bo Dechen, Li Pingli. Development and prospect of furfural production technology[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(6): 128—134. (in Chinese with English abstract)
- [17] 马新起, 刘伟, 余军成. 糠醛生产现状及前景展望[J]. 河南化工, 1998(2): 13—15.
- [18] Madan A K, Baveja K K. Manufacture of furfural by solvent extraction process[J]. Chemical Age of India, 1982, 33(3): 149—151.
- [19] 张运明, 李宽宏, 黄华江. 溶剂萃取法分离糠醛的研究[J]. 林产化学与工业, 1991, 11(3): 231—240.
- Zhang Yunming, Li Kuanhong, Huang Huajiang. Study on solvent extraction process for furfural separation[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 1991, 11(3): 231—240. (in Chinese with English abstract)
- [20] Sangarunlert W, Piumsomboon P, Ngamprasertsith S. Furfural production by acid hydrolysis and supercritical carbon dioxide extraction from rice husk[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(6): 936—941.
- [21] 李凭力, 肖文平, 常贺英, 等. 糠醛生产工艺的发展[J]. 林产工业, 2006, 33(2): 13—16.
- Li Pingli, Xiao Wenping, Chang Heying, et al. Development of furfural production process[J]. China Forest Products Industry, 2006, 33(2): 13—16. (in Chinese with English abstract)
- [22] 高礼芳, 徐红彬, 张懿. 玉米芯水解生产糠醛清洁工艺[J]. 环境科学研究, 2010, 23(7): 924—929.
- Gao Lifang, Xu Hongbin, Zhang Yi. Clean process of furfural production through the hydrolysis of corncobs [J]. Research of Environmental Science, 2010, 23(7): 924—929. (in Chinese with English abstract)
- [23] 陈文明. 生物质基木糖制备糠醛的研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2007.
- Chen Wenming. The Study of Producing Furfural from Biomass-Derived Xylose[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2007. (in Chinese with English abstract)
- [24] Sain B, Chaudhuri A, Borgohain J N, et al. Furfural and furfural-based industrial chemicals[J]. Journal of Scientific and Industrial Research, 1982, 41: 431—438.
- [25] 肖文平. 木糖脱水制备糠醛的工艺研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- Xiao Wenping. Studies on Preparation of Furfural from Xylose Dehydration[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006. (in Chinese with English abstract)
- [26] Agirrezabal-Telleria I, Larreategui A, Requies J, et al. Furfural production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(16): 7478—7485.
- [27] Rong C, Ding X, Zhu Y, et al. Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts[J]. Carbohydrate Research, 2012, 350: 77—80.
- [28] 李滨丹. 糠醛生产工艺污染防治措施研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2014.
- [29] 花拉. 糠醛生产企业废水处理措施[J]. 环境与发展, 2014, 26(3): 129—130.
- Hua La. A brief introduction to the waste water treatment of furfuraldehyde manufacturing firms[J]. Environment and Development, 2014, 26(3): 129—130. (in Chinese with English abstract)
- [30] 王洪莉. 糠醛生产污染来源与污染防治[J]. 环境保护与循环经济, 2013, 33(4): 45—46.
- [31] 范毓萍, 孙青斌. 内电解法处理糠醛废水工程实例[J]. 河南机电高等专科学校学报, 2012, 20(2): 31—33.
- Fan Yuping, Sun Qingbin. The engineering example of interior electrolytic in treating furfural waste water[J]. Journal of Henan Mechanical and Electrical Engineering College, 2012, 20(2): 31—33. (in Chinese with English abstract)
- [32] 贾雪艳, 朱冬红, 崔秀霞, 等. 糠醛生产废水处理新工艺的工程应用[J]. 工业用水与废水, 2009, 40(5): 73—76.
- Jia Xueyan, Zhu Donghong, Cui Xiuxia. Application of new technology for furfural waste water treatment in engineering[J]. Industrial Water and Waste Water, 2009, 40(5): 73—76. (in Chinese with English abstract)
- [33] Dunning J W, Lathrop E C. Saccharification of agricultural residues[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1945, 37(1): 24—29.
- [34] Singh A, Das K, Sharma D K. Integrated process for production of xylose, furfural and glucose from bagasse by two-step acid hydrolysis[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1984, 23: 257—262.
- [35] Sproull R D, Bienkowski P R, Tsao G T. Production of furfural from corn stover hemicellulose[J]. Biotechnology and Bioengineering Symposium, 1985, (15): 561—577.
- [36] Sako T, Sugeta T, Nakazawa N, et al. Phase equilibria study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Chemical Engineering Japan, 1991, 24(4): 449—455.
- [37] Moreau C, Durand R, Peyron D, et al. Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts[J]. Industrial Crops and Products, 1998, 7: 95—99.
- [38] Kim Y C, Lee H S. Selective synthesis of furfural from xylose with supercritical carbon dioxide and solid acid Catalyst[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2001, 7(6): 424—429.
- [39] Dias A S, Lima S, Brandão P, et al. Liquid-phase dehydration of D-xylose over microporous and mesoporous niobium silicates[J]. Catalysis Letters, 2006, 108: 179—186.
- [40] Dias A S, Lima S, Carriazo D, et al. Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of D-xylose into furfural[J]. Journal of Catalysis, 2006, 244: 230—237.

- [41] Dias A S, Pillinger M, Valente A A. Mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for the liquid phase dehydration of D-xylose[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 94: 214–225.
- [42] Lima S, Pillinger M, Valente A A. Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1)[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(11/12): 2144–2148.
- [43] Lima S, Neves P, Antunes M M, et al. Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 363(1/2): 93–99.
- [44] Chareonlimkun A, Champreda V, Shotipruk A, et al. Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO₂, ZrO₂ and mixed-oxide TiO₂-ZrO₂ under hot compressed water (HCW) condition[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 4179–4186.
- [45] Zhang Z, Zhao Z K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3): 1111–1114.
- [46] Yemis O, Mazza G. Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(15): 7371–7378.
- [47] Yang Y, Hu C, Abu-Omar M. Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using AlCl₃·6H₂O catalyst in a biphasic solvent system[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(2): 509–513.
- [48] Zhao X B, Liu D H. Fractionating pretreatment of sugarcane bagasse by aqueous formic acid with direct recycle of spent liquor to increase cellulose digestibility: The formiline process[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 117: 25–32.
- [49] Zhao X B, Morikawa W C, Qi F, et al. A novel kinetic model for polysaccharide dissolution during atmospheric acetic acid pretreatment of sugarcane bagasse[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 151: 128–136.
- [50] Cai C M, Zhang T Y, Kumar R, et al. THF co-solvent enhances hydrocarbon fuel precursor yields from lignocellulosic biomass[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15: 3140–3145.
- [51] Alonso D M, Wettstein S G, Mellmer M A, et al. Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass[J]. *Energy and Environmental Science*, 2013, 6: 76–80.
- [52] Cai C M, Nikhil N, Kumar R, et al. Coupling metal halides with a co-solvent to produce furfural and 5-HMF at high yields directly from lignocellulosic biomass as an integrated biofuels strategy[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 3819–3829.
- [53] Zhang T Y, Kumar R, Wyman C E. Enhanced yields of furfural and other products by simultaneous solvent extraction during thermochemical treatment of cellulosic biomass[J]. *RSC Advances*, 2013, 3: 9809–9819.
- [54] Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J. Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 1696–1708.
- [55] Girisuta B, Danon B, Manurung R, et al. Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17): 8367–8375.
- [56] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1979–1985.
- [57] Mark M, Edward B N. Towards the efficient, total glycan utilization of biomass[J]. *Chem Sus Chem*, 2009, 2(5): 423–426.
- [58] Wyman C E, Dale B E, Elander R T, et al. Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(8): 2026–2032.
- [59] 梁莹. 玉米秸秆稀硫酸预处理工艺研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
Liang Ying. Study of Dilute Sulfuric Acid Pretreatment of Corn Stover[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007. (in Chinese with English abstract)
- [60] Dunlop A P. Furfural formation and behavior [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1948, 40(2): 204–209.
- [61] Zhang R, Lu X, Sun Y, et al. Modeling and optimization of dilute nitric acid hydrolysis on corn stover[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86(2): 306–314.
- [62] Lamminpää K, Ahola J, Tanskanen J. Kinetics of xylose dehydration into furfural in formic acid[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 6297–6303.
- [63] Lima S, Antunes M, Fernandes A, et al. Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 388(1/2): 141–148.
- [64] Kim S B, You S J, Kim Y T, et al. Dehydration of D-xylose into furfural over H-zeolites[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28(3): 710–716.
- [65] Takagaki A, Ohara M, Nishimura S, et al. One-pot formation of furfural from xylose via isomerization and successive dehydration reactions over heterogeneous acid and base catalysts[J]. *Chemistry Letters*, 2010, 39(8): 838–840.
- [66] Dias A S, Pillinger M, Valente A A. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(2): 414–423.
- [67] 余强. 高温液态水法水解木质纤维素生物质的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2011.
Yu Qiang. The Study on Lignocellulosic Biomass Hydrolysis with Liquid Hot Water[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [68] Jing Q, Lv X Y. Kinetics of non-catalyzed decomposition of D-xylose in high temperature liquid water[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, 15(5): 666–669.
- [69] Lee Y Y, Lin C M, Johnson T, et al. Selective hydrolysis of hardwood hemicellulose by acids[J]. *Biotechnol Bioeng, Symp*, 1979, 8: 75–88.

- [70] Kobayashi T, Sakai Y. Hydrolysis rate of pentosan of hardwood in dilute sulfuric acid[J]. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 1956, 20(1): 1–7.
- [71] Mamman A S, Lee J M, Kim Y C, et al. Furfural: hemicellulose/xylose-derived biochemical[J]. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 2008, 2: 438–454.
- [72] Conner A H. Kinetic modeling of hardwood prehydrolysis. part I. xylan removal by water prehydrolysis[J]. *Wood and Fiber Science*, 1984, 16(2): 268–277.
- [73] Conner A H, Lorenz L F. Kinetic modeling of hardwood prehydrolysis. III. Water and dilute acetic acid prehydrolysis of southern red oak [J]. *Wood and Fiber Science*, 1986, 18(2): 248–263.
- [74] Liu S J. A kinetic model on autocatalytic reactions in woody biomass hydrolysis[J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2008, 2: 135–147.
- [75] Liu S J. Chemical reactions on surfaces during woody biomass hydrolysis[J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2013, 2: 125–142.
- [76] Liu S J. A synergetic pretreatment technology for woody biomass conversion[J]. *Applied Energy*, 2015, 144: 114–128.
- [77] Lavarack B P, Griffin G J, Rodman D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23(5): 367–380.
- [78] Antal M L, Leesomboon T, Mok W S. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose[J]. *Carbohydrate Research*, 1991, 217: 71–85.
- [79] Nimlos M R, Qian X H, Davis M, et al. Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(42): 11824–11838.
- [80] Du B, Sharma L N, Becker C, et al. Effect of varying feedstock pretreatment chemistry combinations on the formation and accumulation of potentially inhibitory degradation products in biomass hydrolysates[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2010, 107(3): 430–440.
- [81] 刘菲, 郑明远, 王爱琴, 等. 酸催化制备糠醛研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(1): 156–165.
Liu Fei, Zheng Mingyuan, Wang Aiqin, et al. Research progresses in furfural production by acid catalysts[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(1): 156–165. (in Chinese with English abstract)
- [82] Nagorski R W, Richard J P. Mechanistic imperatives for aldose-ketose isomerization in water: Specific, general base- and metal ion-catalyzed isomerization of glyceraldehyde with proton and hydride transfer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(5): 794–802.
- [83] Choudhary V, Sandler S I, Vlachos D G. Conversion of xylose to furfural using lewis and brønsted acid catalysts in aqueous media[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 2022–2028.
- [84] Choudhary V, Pinar A B, Sandler S I, et al. Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(12): 1724–1728.
- [85] Román-Leshkov Y, Moliner M, Labinger J A, et al. Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(47): 8954–8957.
- [86] Stein T V, Grande P M, Leitner W, et al. Iron-catalyzed furfural production in biobased biphasic systems: from pure sugars to direct use of crude xylose effluents as feedstock[J]. *Chem Sus Chem*, 2011, 11 (4): 1592–1594.
- [87] Enslow K R, Bell A T. SnCl₄-catalyzed isomerization/dehydration of xylose and glucose to furanics in water[J]. *Catalysis Science and Technology*, 2015, 5(5): 2839–2847.
- [88] Li S, Jeremy L. Organic solvent effect in biomass conversion reactions[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 9(2): 133–155.
- [89] Burket C L, Sabesan S. Process for furfural production from biomass[P]. US Patent: 8524924, 2013-09-03.
- [90] Shi N, Liu Q Y, Zhang Q, et al. High yield production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose by high concentration of sulfates in biphasic system[J]. *Green Chem*, 2013, 15(7): 1967–1974.
- [91] Román-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312(5782): 1933–1937.
- [92] 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: 20756–20763.
- [93] Mellmer M A, Sener C, Gallo J M R, et al. Solvent effects in acid catalyzed biomass conversion reactions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11872–11875.
- [94] Casey P K, Christopher J C, Donald G T. Single ion solvation free energies and the normal hydrogen electrode potential in methanol, acetonitrile and dimethyl sulfoxide[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(2): 408–422.
- [95] Kalidas C, Hefter G, Marcus Y. Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents[J]. *Chem Rev*, 2000, 100(3): 819–852.
- [96] 潘燕. 基于 DMF 溶液体系溶剂化过程和理论研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2011.
Pan Yan. Study and Calculation of Ion Solvation Process in Dimethylformamide (DMF) Solution System[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [97] Wang Z G, Yokoyama T, Chang H M, et al. Dissolution of beech and spruce milled woods in LiCl/DMSO[J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(14): 6167–6170.
- [98] Rasrendra C B, Soetedjo J N M, Makertihartha I G B N, et al. The catalytic conversion of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in DMSO using metal salts[J]. *Top Catal*, 2012, 55: 543–549.
- [99] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1979–1985.

Progress on technologies and mechanism of furfural production from lignocellulose catalyzed by acids

Wang Qiong¹, Wang Wen¹, Qi Wei¹, Yu Qiang¹, Tan Xuesong¹,
Zhuang Xinshu^{1*}, Yuan Zhenhong^{1,2}, Wang Zhongming¹

(1. *Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*

2. *Collaborative Innovation Centre of Biomass Energy, Zhengzhou 450002, China*)

Abstract: Furfural is an important high value-added platform chemical derived from lignocellulosic biomass. Domestic and foreign scholars launched various studies of furfural production from biomass, especially in the field of acid catalyzed hydrolysis. In this study, it was reviewed that the progress on technologies and mechanism of furfural production from lignocellulose catalyzed by acids, especially diluted Brönsted acid. The progress status of traditional one-step furfural production technologies was summarized at first, and the problem of large amount of waste water treatment in traditional furfural industry was analyzed. To solve the shortages of one-step technologies, different types of two-step technologies were proposed to achieve the saccharides of hemicellulose to C5 sugars and the dehydration of C5 sugars to furfural separately. The first step of two-step technology was similar to the pretreatment in cellulose ethanol technology, so researchers mainly focus on the second step of furfural preparation from C5 sugars. They invented new methods (such as new solvent systems and catalysts) to increase furfural yields, or improve the economic efficiency of reaction progress by applying effective heating methods or by transferring furfural from reaction system as soon as its generation. In this section, methods of ionic liquid solvent, solid acid catalyst, microwave-assisted heating, organic solvent extraction, supercritical carbon dioxide extraction were studied. Then the new and hot technologies of simultaneous production of furfural and cellulose-derived chemicals, such as 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid were described and evaluated. In the second part, the reaction kinetics of xylose and lignocellulosic biomass catalyzed by diluted Brönsted acids were comprehensively analyzed, and the research progress of related mechanisms was depicted. It was concluded that the kinetic models of the furfural production from lignocellulose were significantly influenced by the acid concentration and temperature. Under higher acid concentration and temperature, the kinetic model was more simple, and close to the “xylose-furfural-degradation products” path or the “xylan-xylose-furfural” path. In the third part, both the mechanisms of furfural generation from xylose and by-products generation from furfural were introduced. In the fourth part, due to Lewis acid catalysis was confirmed important and effective for xylose isomerization to xylulose, and xylulose conversion into furfural was more easier, we summarized the progress and mechanism of xylose conversion into furfural catalyzed by Lewis acid, such as FeCl₃, SnCl₄ and LiCl. Finally, the research status of the solvent effects in acid/organic solvent reaction systems was concluded, and due to quantum chemistry was used in platform chemical production progress recently, the application of related software was introduced, such as GROMACS. This paper aimed to provide sufficient information for relative scholars to carry out research on furfural production from biomass, and to help scholars to conduct selective research.

Keywords: biomass; catalyzation; kinetics; furfural; organic solvent; mechanism