文章编号:1001-3555(2014)05-0485-11

# 呋喃类平台化合物催化转化成可再生化学品和燃料

赵蓉蓉,张玉玲,张维萍

(大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

随着石油资源的相对贫乏和环境问题的加剧, 寻求新的能源和途径来代替传统的化石资源越来越 受到人们的关注. 生物质在地球上含量丰富、分布 广泛、价格较低廉目能够很好的实现碳循环,作为 一种可持续和可再生资源,在取代传统的石油产品 方面具有很大的潜力,能很好满足社会对燃料和化 学品的需求,从而实现由不可再生的石油资源向可 再生的生物能源的过渡. 植物类生物质的主要成分 是碳水化合物即纤维素和木质素,在一定条件下可 分解成相应的单体,其中已糖和戊糖(包括葡萄糖、 果糖和木糖)是最常见的组成单元[1-2]. 呋喃类衍 生物是由葡萄糖转化而来的一类重要的平台化合 物,这些呋喃类衍生物主要包括5-羟甲基糠醛(5-HMF)、2,5-二甲酰呋喃(2,5-DFF)、2,5-呋喃二羧 酸(2,5-FDCA)、2,5-二羟甲基呋喃(2,5-BHF)和 2,5-二甲基呋喃(2,5-DMF)等<sup>[3]</sup>. 它们不仅可代替 由原油产生的化学品同时还可作为原料用于合成新 的化合物,如合成聚酰胺、聚酯和聚氨酯等<sup>[4-8]</sup>.

其中大部分呋喃类衍生物均可由 5-HMF 转化而成, 以它原料还可以用于合成二醛、醚类、氨基醇和其 他有机中间体以及生物燃料.因此,5-HMF 是一种 重要的平台化合物,其潜在工业需求量很高,在化 学品中间体合成领域被称为"沉睡的巨人"<sup>[9-11]</sup>. 目前很多文献和专利研究和综述了由生物质纤维素 和木质素出发制备 5-HMF 的方法,从原料、催化 剂、溶剂等方面进行改善,在提高羟甲基糠醛的产 率和降低其生产成本上取得了一定的进展<sup>[12-14]</sup>. 我们总结了呋喃类平台化合物转化成下游化学品和 生物燃料及燃料添加剂的方法,重点介绍了涉及 5-羟甲基糠醛(5-HMF)的氧化反应、加氢还原反应以 及水解反应的催化新方法和新路线.

# 1 羟甲基糠醛(HMF)的应用

### 1.1 HMF 的催化氧化反应

HMF 含有羟基和醛基两种官能团,选择性氧化会生成多种产物(见图1).其中2,5-FDCA和



图 1 HMF 催化氧化的反应途径<sup>[18]</sup>



收稿日期: 2014-04-10; 修回日期: 2014-08-25.

基金项目:国家自然科学基金(21173029,21373035)、中央高校基本科研业务费专项资金(DUT13YQ107)和辽宁省高校优秀人才支持计划资助(LJQ2012006).

作者简介:赵蓉蓉(1990-),女,博士生.

\* 通讯联系人,张维萍,E-mail: wpzhang@ dlut. edu. cn.

2,5-DFF 作为两种主要的氧化产物具有广阔的应用 前景.2,5-FDCA 不仅可作为中间体用于药物和摄 影方面,还可用作杀菌剂、防腐剂和铸造砂融化 剂.事实上,它除了可代替对苯二甲酸用于聚对苯 二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的合成 外,还可用于丁二酸的制备<sup>[15-16]</sup>.2,5-DFF可用于 合成特殊聚合物、抗真菌药物、制备大环配体以及 作为聚乙二醇合成中的交联剂等<sup>[17]</sup>.

如表1所示,HMF的选择性催化氧化制备2,5-FDCA和2,5-DFF过程中,溶剂种类、pH值、氧分

Catalyst	Reaction condition	Solvent	Products/(yield%)	Reference		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	90 ℃; 6 h; 1.6 MPa air	toluene	DFF(99)	21		
Co/Mn/Zr/Br	75 °C; 2 h; 7 MPa air	acetic acid	DFF(61.4)	22		
$V_2O_5$	150 °C ; 6 h ; 0.1 MPa air	DMSO	DFF(58)	23		
$\mathrm{VOPO}_4$	150 °C ; 6 h ; 0.1 MPa air	DMSO	DFF(81.5)	24		
$VOSO_4 + Cu(NO_3)_2$	80 °C; 1.5 h; 0.1 MPa O <sub>2</sub>	acetonitrile	DFF(98)	26		
Ru/HT	$120^\circ\!\mathrm{C}$ ; 6 h; 0.1 MPa $\mathrm{O_2}$	N, N-dimethylformamie	DFF(92)	27		
Co(OAc) <sub>2</sub> /Mn(OAc) <sub>2</sub> /NaBr	90 °C; 4.5 h; 0.1 MPa O <sub>2</sub>	acetic acid	DFF(96)	28		
15wt% -Ag-OMS-2	165 °C; 240 min; 1.5 MPa air	Isopropyl alcohol	DFF(99)	29		
Pd/C	22 °C; 6 h; 0.7 MPa $O_2$	NaOH	FDCA(71)	30		
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100 °C; 40-260 min; 1 MPa air	NaOH	FDCA(71)	31		
Au/CeO2 或 Au/TiO2	65 °C ; 8 h; 1 MPa air	water	FDCA(>99)	32		
Au-Cu/TiO <sub>2</sub>	110 $^{\circ}\mathrm{C}$ ; 4 h; 2 MPa $\mathrm{O}_2$	NaOH	FDCA(99)	33		
Au/HT	95 °C; 7 h; 50 ml/min $\rm O_2$	water	FDCA(>99)	35		

表1不同催化剂及反应条件下 HMF 的氧化产物分布 Table 1 Oxidation products of HMF under different reaction conditions

压、温度和催化剂的种类等均能影响产物的分 布<sup>[18]</sup>.5-羟甲基糠醛向2,5-二甲酰呋喃(DFF)的 选择性氧化受到广泛研究,起初以传统氧化剂如 BaMnO<sub>4</sub>、KMnO<sub>4</sub>、NaOCl、氯铬酸吡啶、草酰氯等 选择性氧化 HMF 生成 DFF 取得了一定的效 果<sup>[19-20]</sup>,然而,该类氧化剂比较昂贵、且具有腐蚀 性和毒性.后来采用空气等分子氧为氧化剂能很好 地解决上述催化剂存在的缺点,从经济和安全性方 面而言有很大的优势,且通过对催化剂、溶剂等反 应条件的调节,反应的转化率大大提高.Moreau 等<sup>[21]</sup>以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 为催化剂,甲苯为溶剂的条件 下,DFF 的产率能达到 90%;Partenheimer 等<sup>[22]</sup>以 Co/Mn/Zr/Br 为催化剂时,DFF 产率为 61.4%; Halliday 等<sup>[23]</sup>探索了在无机钒化合物(如: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、 VOHPO<sub>4</sub>、VO(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SiO<sub>2</sub>)存在下 DFF 的产率,指出  $V_2O_5$  为催化剂,以 DMSO 为溶 剂时,反应活性最高,能达到 58%; Carlini 等<sup>[24]</sup>发 现以 VOPO<sub>4</sub> 为催化剂、DMSO 为溶剂时,DFF 产率 能达到 81.5%;为了进一步提高 DFF 产率,徐杰 等<sup>[25]</sup>以空气或者氧气为氧源,无机钒氧化合物、2, 2,6,6-四甲基哌啶-氧自由基及其衍生物和亚硝酸 盐等 3 种组分组成的复合催化剂体系,将 HMF 氧 化为 DFF,该方法具有很高的实用性.Ma 等<sup>[26]</sup>研 究发现以 VOSO<sub>4</sub> 和 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 混合物为催化剂时, DFF 的产率能达到 98%.近年来,对 Ru/HT(水滑 石)、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Ru/Mg(OH)<sub>2</sub>等催化剂的研究越 来越多,这类催化剂的活性显著高于 Pd/C、Pt/C 等催化剂的反应活性,其中当以 Ru/HT 为催化剂, 产率能达到了 92%<sup>[27]</sup>.Saha 等<sup>[28]</sup>提出以 Co(OAc)<sub>2</sub>/Mn(OAc)<sub>2</sub>/NaBr 为催化剂,在醋酸溶 剂中, DFF 产率能达到 96%. Yadav 等<sup>[29]</sup>以 Ag 取 代的 K-OMS-2 为催化剂, HMF 能高选择性地转化 生成 DFF(选择性为 100%), 且反应过程中的温度 大大降低, 为该氧化工艺的工业化提供了可能.

以负载的 Pd 或 Pt 为催化剂时, HMF 很容易深 度氧化生成呋喃二羧酸(FDCA). Davis 等<sup>[30]</sup>以 Pd/C 为催化剂, FDCA 的产率为 71%; 在以 Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为催化剂时,得到了类似的产率<sup>[31]</sup>.近年来 发现,以负载的纳米 Au 为催化剂时,具有较高的 反应活性.为了提高 FDCA 的产率, 越来越多的人 将注意力集中到载体的改性上. Casanova 等<sup>[32]</sup>研 究了不同载体上(如:C、CeO,、Fe,O,和TiO,)纳米 金的催化氧化活性,指出在相同的反应条件下 Au/ CeO,和 Au/TiO,表现出良好的活性,FDCA的产率 能达到 99% 以上; 当以双金属纳米颗粒 Au-Cu/ TiO<sub>2</sub>为催化剂时,产物的产率能达到 99%<sup>[33]</sup>.以 上由 HMF 转化成 FDCA 均是在碱性溶剂中进行的. Saha 等<sup>[28]</sup> 探讨了在酸性溶剂内, 以 Au/CeO, 和 Au/TiO,为催化剂的情况下,产物中只有 DFF 生 成, 故碱性环境对 HMF 的彻底氧化是至关重要的.

为了改善溶剂对 Au 纳米颗粒的限制, Wan 等<sup>[34]</sup>以 Au-Pd 合金为催化剂, 以水溶剂条件下高选择性地 合成了 FDCA. Gupta 等<sup>[35]</sup>制备了 Au/HT 两种催化 剂,实现了以水为溶剂的条件下 HMF 高效转化成 FDCA, 产率达99%, 目转化过程既环保又安全, 在 催化过程中是一个很大的进步. 马红等[36]利用贵 金属负载碱性载体为催化剂,以氧气或空气为氧化 剂,可高效高洗择性地催化 HMF 氧化合成 FDCA. 该反应操作简单、条件温和,产物2,5-呋喃二甲酸 的选择性可达99%以上,催化剂具有良好的重复使 用性. 值得注意的是, 当以氧化还原酶 HmfH 氧化 HMF 时, FDCA 的产率能达到 97%<sup>[37]</sup>, 与化学过 程相比, 生物转化一般都在比较温和的条件下进 行,且较少使用有毒的化学试剂,作为一种环保、 节能和安全的转化过程,具有广阔的发展前景.综 上所述,温度较高时,羟甲基易被氧化为醛基, 从而生成 DFF, 温度较低以及在碱性条件下, 醛基 倾向于被氧化生成 FDCA, 如图 2 所示, 在实 际操作过程中要根据具体产物选择合适的催化反应 条件.





#### 1.2 HMF 的催化加氢反应

HMF 是一种高氧化的有机化合物,其加氢反 应途径如图 3 所示.对于 HMF 而言,分子中含有 C = O、C—O 和呋喃环,在加氢还原过程中不可 避免地会发生 C—C 键的断裂和重排反应,表 2 中 列出了生成特定产物的催化剂和反应条件.  $\alpha$ , $\beta$ -不 饱和醛选择性还原生成 2,5-二羟甲基呋喃(BHF), 其中 C = O 的选择性还原一般以两种以上的金属 为催化剂,当以 Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 为催化剂,水为溶剂 的条件下二羟甲基糠醛(BHF)的选择性能达到 99%以上<sup>[38]</sup>. Ohyama 等<sup>[39]</sup>报道了以 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 催化剂,水为溶剂的条件下 BHF 的选择性为 96% 以上. HMF 中 C = C 的选择性还原生成的 5-羟甲 基四氢糠醛可发生自缩合反应生成C<sub>12</sub>烷烃,提供



图 3 HMF 的加氢反应途径 Fig. 3 Hydrogenation pathways of HMF

:	表 2	不同條	崔化剂及	反应条	件下 H	IMF 的还	原产物分	分布
Table 2	2 Redu	iction	products	of HMF	under	different	reaction	conditions

Catalyst	Reaction condition	Solvent	Products/(yield%)	Reference
Ir-ReOx/SiO <sub>2</sub>	0.8 MPa H <sub>2</sub> ; 30 °C; 6 h	water	BHF(>99)	38
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5 MPa $\rm H_2$ ; 120 $^{\circ}\!\rm C$ ; 2 h	water	BHF(>96)	39
Ni-Pd/SiO <sub>2</sub>	8 MPa $H_2$ ; 40 °C; 2 h	water	BHTHF(96)	46
Shvo's catalyst	0.1 MPa $H_2$ ; 90 °C; 80 min	toluene	BHTHF(99)	48
Ru/CeO <sub>2</sub>	1.8 MPa H <sub>2</sub> ; 130°C; 12 h	1-butanol/water(2:1)	BHTHF(91)	59
Pd/C	6.8 MPa $H_2$ ; 120°C; 60 min	[EMIM]Cl and acrylonitrile	DMF(15)	66
Cu-Ru/C	0.68 MPaH <sub>2</sub> ; 220°C; 10 h	1-butanol	DMF(71)	67
Pd/C	0.1 MPa $H_2$ ; 60°C; 150 min	propanol	DMF(35.7)	68
Pd/C	70 ℃; 15 h	$\rm HCOOH\searrow H_2SO_4\searrow THF$	DMF(95)	69
Pd-Au/C	atmospheric $\rm H_2;60~^\circ\!C$ ; 12 h	THF and HCl	DMF(>99)	71

了一条由糠醛转化为链状烷烃的途径<sup>[40-41]</sup>.与 C=O相比, C=C双键的加氢较为复杂, HMF选择性加氢为羟甲基四氢糠醛(HMTHFA)的选择性 较低.由反应机理来看(见图4),极性溶剂的存在 有利于 C=O的加氢还原,而弱极性的溶剂对 C=C双键的还原比较有利, Merlo等<sup>[42]</sup>研究了 Pt 金属催化剂条件下 HMF 的还原效果, HMTHFA

的产率不是很理想,因此,开发新的催化剂以提高 C = C 的选择性成为该 HMF 催化还原中的难点. 2,5-二羟甲基四氢呋喃是一种非常有用的化合物, 除了可作为合成聚酯的单体外,还可以氢解生成链 状多元醇<sup>[43]</sup>.Ni 是一种常用的可将 HMF 彻底氢解 为二羟甲基四氢呋喃(BHTHF)的催化剂<sup>[44-45]</sup>. Nakagawa 等<sup>[46]</sup>指出以 Ni-Pd/SiO<sub>2</sub> 为催化剂时, BHTHF 的产率能达到 96%,明显高于雷尼 Ni 和 Ni/SiO<sub>2</sub> 的反应活性.然而,Ni 催化剂会浸入反应 溶液中,严重影响催化剂的使用寿命.后来,Dumesic 等<sup>[47]</sup>提出以 Ru 负载在等电点大于 7 的氧化物 (如: CeO<sub>2</sub>、MgO-ZrO<sub>2</sub>、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为催化剂时,不仅 能克服 Ni 为催化剂时的缺点,同时 BHTHF 的产率 能达到(88%~91%).针对 Ru 基催化剂在 HMF 选择还原生成 BHTHF 过程中的机理,Pasini 等<sup>[48]</sup> 从实验和理论计算方面进行了探讨,指出 Shvo 催 化剂在生物质分子转化过程中的应用潜能.



图 4 醛基和羟基加氢还原机理 Fig. 4 Proposed mechanism for the hydrogenation of the formyl and hydroxyl

HMF 侧链彻底还原生成 2,5-二甲基呋喃 (DMF)受到人们的关注,DMF 在芳烃化合物的合 成中具有重要作用,可实现生物质向化学品的转 化.例如 DMF 与乙烯反应可生成对二甲苯(见图 5),以酸处理的活性炭为催化剂时反应的转化率达 到 40% 以上<sup>[49]</sup>,而选择 HY 分子筛为催化 剂<sup>[50-52]</sup>,2,5-二甲基呋喃的转化率能达到 95%, 对二甲苯的选择性能达到 75%.我们发现 HBEA 分 子筛也能高选择性催化该反应,在环己烷为溶剂的 条件下,对二甲苯的选择性能达到 80%,进一步的 表征结果表明 L 酸有利于 DMF 转化率的提高,B 酸则是生成对二甲苯的主要酸类型<sup>[53]</sup>.此外,由于 HMF 向 DMF 转化过程中需以贵金属为催化剂且以 H<sub>2</sub> 作为反应气限制了该反应过程的工业化,寻求 新的转化途径是今后研究的另一重点.Pacheco 等<sup>[54]</sup>以 HMF 氧化产物作为原料,与乙烯反应成功 合成了对苯二甲酸避免了上述加氢还原过程,在合 成方面是一个很大的进步.



图 5 DMF 和乙烯反应生成对二甲苯的反应途径<sup>[50]</sup> Fig. 5 Synthesis of p-xylene from 2, 5-dimethylfuran and ethylene

### 1.3 HMF 的酸性水解反应

如图 6 所示,由 HMF 酸性水解可生成另外一 种平台化合物—乙酰丙酸(LA),在不同酸条件下 乙酰丙酸的产率会有所不同.起初反应过程中使用 的催化剂是液体酸如 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 等<sup>[55-57]</sup>,近年来广泛采用固体酸催化剂,如 LZY 分子筛、CrCl<sub>3</sub>/HY 分子筛以及像 CrCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>这类 的 Lewis 酸等为催化剂,不仅克服了液体酸腐蚀以 及环境污染的问题,同时使乙酰丙酸的产率由 23.5%提高到 73.9%<sup>[58-60]</sup>.从结构上看乙酰丙酸 同时具有羰基和羧基两种官能团,故具有酮和羧酸 的性质,由它出发可进行多元化的有机合成,这主 要包括乙酰丙酸酯、5-氨基乙酰丙酸、双酚酸、γ-戊内酯、戊酸、戊烯酸、甲基四氢呋喃、丁二酸、丁 二醇以及 5-壬酮等(见图 7).



图 6 HMF 生成乙酰丙酸的反应途径<sup>[70]</sup> Fig. 6 Synthesis of levulinic acid from HMF



图 7 乙酰丙酸转化合成化学品的反应途径<sup>[3]</sup> Fig. 7 Synthesis of chemicals from levulinic acid

从图中看出,乙酰丙酸的氢解是合成化学品的 一条主线,γ-戊内酯作为中间产物,由它出发可制 备多种化学品.例如,2-甲基四氢呋喃(MTHA)是 一种重要的有机合成原料和溶剂,乙酰丙酸氢解是 合成 MTHA 的一种典型手段,在氢解过程中催化剂 的种类以及反应时间的控制对产物的分布具有较大 的影响.如以 Cu-ZrO<sub>2</sub> 为催化剂,反应温度控制在 200 ℃时,PDO 的产率为 98%,当温度控制在 240 ℃时,MTHA 的产率为 91%<sup>[61]</sup>.

# 2 羟甲基糠醛在合成燃料方面的应用

羟甲基糠醛含有一系列的官能团,如:羟基、 羰基、碳碳双键以及呋喃环,这些官能团在转化成 化学品方面非常重要.另一方面,这些官能团的存 在对于燃料的生产来说是不利的,必须经过一系列 的"去官能化"方可用于液态燃料的生产,生物质液 态燃料可直接或与石油基燃料混合后作为燃料使 用,而不需要改变交通工具的发动机.

#### 2.1 HMF 制备液态燃料

长链烷烃和烯烃是最主要的液态燃料, 羟醛缩 合是增长碳链的一种典型的手段, 羟甲基糠醛羟醛 缩合的产物经过一系列的加氢脱水等手段可制备不 同长度的链状烷烃,转化过程主要包括羟醛缩合、呋 喃环断裂、烯烃氢解以及加氢脱氧(如图8所示). 2005 年, Dumesic 等<sup>[40]</sup>率先提出利用 HMF 作为中 间体制备液态烷烃的思路. Andrew 等<sup>[62]</sup>研究了羟 甲基糠醛与丙酮缩合制备链状烷烃的方法,生成的 C<sub>0</sub>-C<sub>15</sub>的长链烷烃可代替汽油或柴油等用于运输燃 料. 但该过程中消耗了大量的 H<sub>2</sub>,转化成本较高. Hoskins 等<sup>[63]</sup>以丙二酸作为羟醛缩合的原料用于合 成链状烷烃,因原料均可由生物质转化而来,具有一 定的发展前景,反应生成的 C。 链状烷烃可很好的用 于汽油组分. 除了以羟甲基糠醛为原料直接生产燃 料外,其部分还原和水解产物也是一种主要的生产 燃料的原料.如:羟甲基四氢糠醛(HMTHFA)由于 结构上的特殊性自身可发生羟醛缩合生成 C1, 的链 状烷烃,用于柴油的液态燃料<sup>[43]</sup>.



图 8 HMF 转化成链状烷烃的反应途径<sup>[38]</sup> Fig. 8 Reaction pathways for the conversion of HMF into alkanes

羟甲基糠醛水解产物乙酰丙酸由于含有羰基可 以与丙二酸羟醛缩合生成 C<sub>8</sub> 链状烷烃,此外由 LA 进一步转化而来的 5-壬酮和丁烯(如图 7 所示)同 样可以生成适用于汽油或柴油的液态烃类燃料(见 图 9),其中丁烯聚合生成的低聚烯烃符合航天燃料的标准,且在过程中除了氧原子外不需要外加氢源,大大提高了燃料生产过程中的经济性和可持续性<sup>[64-65]</sup>.



图 9 5-壬酮、丁烯转化成燃料的反应途径<sup>[64-65]</sup> Fig. 9 Reaction pathways for the conversion of 5-nonylketone and butene into fuels

2,5-二甲基呋喃作为 HMF 的最终还原产物, 由于其所具有的高能量密度(31.5 MJ/L,类似于汽 油的能量密度,高于乙醇 40%)、高沸点、高辛烷 值和不溶于水等优点,被认为是一种比较有前途的 液态燃料<sup>[66-67]</sup>.DMF 作为液态燃料和合成芳香化 合物的主要原料之一,如何提高其产率吸引了人们 的注意力<sup>[68-70]</sup>,傅尧等<sup>[71]</sup>在镍系金属催化剂(负 载型双金属催化剂)的作用下,将 HMF 高效、高选 择性转化为 DMF,使 DMF 的产率较高.值得注意 的是 Nishimura 等<sup>[72]</sup>以 Pd-Au/C 为催化剂,以常压 H<sub>2</sub> 为还原气选择性还原生成高产率的 DMF,具有 一定的应用前景.

#### 2.2 HMF 制备燃料添加剂

酯类和醚类是主要的液态燃料添加剂,羟甲基 糠醛 与乙 醇 的 醚 化 产 物 可 作 为 燃 料 添 加 剂. Lanzafame 等<sup>[73]</sup>研究了以 SiO<sub>2</sub> 介孔材料为催化剂, HMF 与乙醇发生醚化反应生成的产物主要包括有 5-(乙氧)呋喃-2-甲醛(EMF),1,1-二乙氧基乙烷 (DE),乙基-4-氧代戊酸甲酯(EOP)(见图 10).在 反应过程中,改变催化剂的酸度可以选择性地生成 EMF,DE 或 EOP.其中,EMF 是很好的柴油添加 剂,能量密度为 8.7 kWh/L,与普通汽油(8.8 kWh/L)相似,接近柴油值(9.7 kWh/L),比乙醇 (6.1kWh/L)要高.DE也是一种具有潜力的生物



图 10 HMF 与乙醇的醚化反应途径<sup>[73]</sup> Fig. 10 The reactions between HMF and ethanol

燃料添加剂.以HMF的水解产物乙酰乙酸(LA)为 原料也可用于燃料添加剂的生产,与烯烃反应合成 的乙酰乙酸酯是一类主要的汽油添加剂,辛烷值超 过100,具有很好的抗爆性<sup>[74]</sup>.LA还原产物γ-戊 内酯是一种主要的汽油和柴油添加剂.Huber 等<sup>[75]</sup>以雷尼Ni为催化剂,γ-戊内酯的产率能达到 94%.Manzer等<sup>[76]</sup>发现超临界CO<sub>2</sub>条件下,负载 Au 催化剂上乙酰丙酸还原生成γ-戊内酯的产率能 达到97%.为了避免上述反应中产物的过渡还原生 成2-甲基四氢呋喃,Deng等<sup>[77]</sup>采用甲酸为氢源、 以RuCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub>为催化剂,得到了96%的γ-戊内酯. 此外,乙酰丙酸的彻底加氢产物2-甲基四氢呋喃是 一种优良的汽车燃料添加剂,用它可代替部分 汽油.

## 3 结语

生物质能源是一种潜在的应用价值高的可再生 资源,具有广阔的开发利用前景.由生物质转化而 来的呋喃类衍生物更是一种主要的平台化合物,广 泛地用于多种化学品和生物燃料的合成.作为大宗 化学品和精细化学品的一种新型原料,生物质衍生 物涉及的反应还应该进一步丰富和完善,已有的氧 化、加氢和水解反应中如何提高催化剂的选择性、 稳定性、寿命以及可再生性能、以环境友好的水或 者离子液体取代有机溶剂或将成为今后研究的重 点.另外,生物质平台化合物催化转化过程的构效 关系和反应机理的研究也是今后的重点,随着原位 谱学研究手段的应用,由呋喃类衍生物出发合成一 系列化学品和燃料的反应途径和机理将会明确,这 有助于提高催化剂的性能并丰富生物质平台化合物 的转化路线,为可再生资源替代化石资源提供 支持.

### 参考文献:

- Kobayashi H, Komanoya T, Guha S K, et al. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis[J]. Appl Catal A: Generl, 2011, 409: 13-20.
- [2] a. Zhang Qin-sheng(张勤生), Wang Lai-lai(王来来). The research progress of the hydrodeoxygenation reactions about lignin and its model compounds(木质素及其模型 化合物的加氢脱氧反应研究进展)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2013, 27(1): 89-97.
  - b. Zhao Shui-xia(赵水侠), Wang Lai-lai(王来来). Hydrogenolysis of lignin catalyzed by NaBH<sub>4</sub>/I<sub>2</sub>[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(2): 105-110.

c. Zhao Shui-xia(赵水侠), Wang Lai-lai(王来来).
Hydrogenolysis of alkaline lignin catalyzed by metal complex and triphenyl phosphine[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, 26(6): 502-505.

- [3] Hu L, Zhao G, Hao W, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes[J]. RSC Adv, 2012, 2(30): 11184– 11206.
- [4] Tong X, Ma Y, Li Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes
   [J]. Appl Catal A: Gener, 2010, 385(1): 1-13.
- [5] Gandini A, Belgacem M N. Furans in polymer chemistry
   [J]. Prog Poly Sci, 1997, 22(6): 1203-1379.
- [6] a. Moreau C, Belgacem M N, Gandini A. Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers [J]. Top Catal, 2004, 27(1/4): 11-30.
  b. Leng Yi-xin(冷一欣), Gao Zai-ling(高再玲), Su Ji-guang(苏继光). Synthesis of maleic anhydride by oxidizing furfural over phosphorusmoly belenumic acid supported on silica gel[J]. J Mol Catal(China) (分子)
- [7] Tao Fu-rong (陶芙蓉), Wang Dan-jun(王丹君), Song Huan-ling(宋焕玲), et al. The research progress of the preparation of furan compounds from the dehydration of monosaccharide. (单糖脱水制备呋喃类化合物的研究 进展) [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2011, 25(5): 467-475.

催化), 2012, 26(3): 246-251.

[8] Gandini A, Belgacem M N. Recent contributions to the preparation of polymers derived from renewable resources
 [J]. J Poly Envir, 2002, 10(3): 105-114.

- [9] Gandini A. Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress [J]. Poly Chem, 2010, 1 (3): 245-251.
- [10] Vaitheeswaran S, Green S K, Dauenhauer P, et al. On the way to biofuels from furan: discriminating diels-alder and ring-opening mechanisms[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(9): 2012-2019.
- Bicker M, Hirth J, Vogel H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-and supercritical acetone
   [J]. Green Chem, 2003, 5(2): 280-284.
- [12] Li Yanming (黎演明), Li Bingzheng (李秉正), Wu Xuezhong (吴学众), et al. Preparation of supported phosphotungstic acid catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-htdroxymethylfurfural. (负载型磷 钨酸催化剂的制备及其催化果糖分解制备 5-羟甲基 糠醛的研究) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2011, 25(6): 503-507.
- [13] Agirrezabal-Telleria I, Gandarias I, Arias P L. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review [J]. Catal Today, 2014, 234: 42-58.
- [14] Xiao Feng-shou(肖丰收), Tian Liang(王亮), Meng Xiang-ju(孟祥举), et al. A preparation method for the conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural(一种催化生物质转化制备 5-羟甲基糠醛的方法). CN[P]. 201210543569.3. 2013.
- [15] Partenheimer W, Grushin V. Synthesis of 2, 5-diformylfuran and furan-2, 5-dicarboxylic acid by catalytic airoxidation of 5-hydroxymethylfurfural. unexpectedly selective aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with metal = bromide catalysts [J]. Adv Syn & Catal, 2001, 343(1): 102-111.
- [16] Okkerse C, Van Bekkum H. From fossil to green[J]. Green Chem, 1999, 1(2): 107-114.
- [17] Rosatella A A, Simeonov S P, Frade R F M, et al. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications[J]. Green Chem, 2011, 13(4): 754–793.
- [18] Lilga M A, Hallen R T, Gray M. Production of oxidized derivatives of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) [J]. Top Catal, 2010, 53(15/18): 1264-1269.
- [19] Amarasekara A S, Green D, McMillan E. Efficient oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran using Mn (III)-salen catalysts [J]. Catal Commun, 2008, 9(2): 286-288.

- [20] Gray M J, Hallen R T, Hu J, et al. Hydroxymethyl furfural oxidation methods: US [P]. 7, 700, 788. 2010.
- [21] Moreau C, Durand R, Pourcheron C, et al. Selective oxidation of 5-(hydroxymethyl) furfural to 2, 5-furandicarboxaldehyde in the presence of titania-supported vanadia catalysts[J]. Stud Surf Sci Catal, 1997, 108: 399– 406.
- [22] Partenheimer W, Grushin V V. Synthesis of 2, 5-diformylfuran and furan-2, 5-dicarboxylic acid by catalytic air-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. unexpectedly selective aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with metal = bromide catalysts [J]. Adv Syn & Catal, 2001, 343(1): 102-111.
- [23] Halliday G A, Young R J, Grushin V V. One-pot, twostep, practical catalytic synthesis of 2, 5-diformylfuran from fructose[J]. Org Lett, 2003, 5(11): 2003-2005.
- [24] Carlini C, Patrono P, Galletti A M R, et al. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to furan-2, 5dicarboxaldehyde by catalytic systems based on vanadyl phosphate[J]. Appl Catal A: Gener, 2005, 289(2): 197-204.
- [25] Xu Jie(徐杰), Du Zhong-tian(杜中田), Ma Ji-ping (马继平), et al. Method for the catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran(催化 5-羟 甲基糠醛制备 2, 5-二甲酰基呋喃的方法). CN[P]. 200810012159. X. 2010.
- [26] Ma J, Du Z, Xu J, et al. Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran, and synthesis of a fluorescent material [J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(1): 51-54.
- [27] Takagaki A, Takahashi M, Nishimura S, et al. One-pot synthesis of 2, 5-diformylfuran from carbohydrate derivatives by sulfonated resin and hydrotalcite-supported ruthenium catalysts[J]. ACS Catal, 2011, 1(11): 1562-1565.
- [28] Saha B, Dutta S, Abu-Omar M M. Aerobic oxidation of 5-hydroxylmethylfurfural with homogeneous and nanoparticulate catalysts[J]. *Catal Sci& Technol*, 2012, 2(1): 79-81.
- [29] Yadav G D, Sharma R V. Biomass derived chemicals: environmentally benign process for oxidation of 5hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran by using nano-fibrous Ag-OMS-2-catalyst[J]. Appl Catal B: Envir, 2014, 147: 293-301.
- [30] Davis S E, Houk L R, Tamargo E C, et al. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts[J]. Catal Today, 2011, 160(1): 55-60.

- [31] Davis S E, Zope B N, Davis R J. On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts
   [J]. Green Chem, 2012, 14(1): 143-147.
- [32] Casanova O, Iborra S, Corma A. Biomass into chemicals: aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2, 5-furandicarboxylic acid with gold nanoparticle catalysts[J]. Chem Sus Chem, 2009, 2(12): 1138-1144.
- [33] Pasini T, Piccinini M, Blosi M, et al. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported goldcopper nanoparticles [J]. Green Chem, 2011, 13(8): 2091-2099.
- [34] Wan X, Zhou C, Chen J, et al. Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid in water catalyzed by functionalized carbon nanotube-supported Au-Pd alloy nanoparticles [J]. ACS Catalysis, 2014, 4: 2175-2185.
- [35] Gupta N K, Nishimura S, Takagaki A, et al. Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2, 5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure[J]. Green Chem, 2011, 13(4): 824–827.
- [36] Ma Hong(马红), Xu Jie(徐杰), Nie Xin(聂鑫), et al. A method for the preparation of 2, 5-furandicarboxylic acid(一种催化氧化制备 2, 5-呋喃二甲酸的方法) CN(中国专利)201210390203.7 [P]. 2014.
- [37] Koopman F, Wierckx N, de Winde J H, et al. Efficient whole-cell biotransformation of 5-(hydroxymethyl) furfural into FDCA, 2, 5-furandicarboxylic acid [J]. Biore Technol, 2010, 101(16): 6291-6296.
- [38] Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, et al. Rapid synthesis of unsaturated alcohols under mild conditions by highly selective hydrogenation [J]. Chem Commun, 2013, 49(63): 7034-7036.
- [39] Ohyama J, Esaki A, Yamamoto Y, et al. Selective hydrogenation of 2-hydroxymethyl-5-furfural to 2, 5-bis (hydroxymethyl) furan over gold sub-nano clusters [J]. RSC Adv, 2013, 3(4): 1033-1036.
- [40] Huber G W, Chheda J, Barrett C B, et al. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomassderived carbohydrates [J]. Sci, 2005, 308: 1446-2079.
- [41] Chheda J N, Dumesic J A. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates[J]. *Catal Today*, 2007, **123**(1): 59–70.
- [42] Merlo A B, Vetere V, Ruggera J F, et al. Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to

furfuryl alcohol in liquid-phase [ J ]. Catal Commun, 2009, 10(13): 1665-1669.

- [43] Moreau C, Belgacem M N, Gandini A. Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers[J]. *Top Catal*, 2004, 27(1/4): 11-30.
- [44] Khairi S, Hara T, Ichikuni N, et al. Highly efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni-Sn alloy catalysts[J]. Catal Sci & Technol, 2012, 2(10): 2139-2145.
- [45] Nakagawa Y, Nakazawa H, Watanabe H, et al. Total hydrogenation of furfural over a silica-supported nickel catalyst prepared by the reduction of a nickel nitrate precursor[J]. Chem Cat Chem, 2012, 4 (11): 1791 – 1797.
- [46] Nakagawa Y, Tomishige K. Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst[J]. *Catal Commun*, 2010, **12**(3): 154–156.
- [47] Alamillo R, Tucker M, Chia M, et al. The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts [J]. Green Chem, 2012, 14(5): 1413-1419.
- [48] Pasini T, Solinas G, Zanotti V, et al. Substrate and product role in the Shvo's catalyzed selective hydrogenation of the platform bio-based chemical 5-hydroxymethylfurfural[J]. Dalt Trans, 2014, 43(26): 10224-10234.
- [49] Brandvold T A. Carbohydrate route to para-xylene and terephthalic acid: US [P] 12/492, 18. 2009
- [50] Nikbin N, Do P T, Caratzoulas S, et al. A DFT study of the acid-catalyzed conversion of 2, 5-dimethylfuran and ethylene to p-xylene[J]. J Catal, 2013, 297: 35-43.
- [51] Williams C L, Chang C C, Do P, et al. Cycloaddition of biomass-derived furans for catalytic production of renewable p-xylene[J]. ACS Catal, 2012, 2(6): 935–939.
- [52] Do P T M, McAtee J R, Watson D A, et al. Elucidation of Diels-Alder reaction network of 2, 5-dimethylfuran and ethylene on HY zeolite catalyst[J]. ACS Catal, 2012, 3 (1): 41-46.
- [53] Zhao Rong-rong(赵蓉蓉), Zhang Yu-ling(张玉玲), Zhang Wei-ping(张维萍). Catalytic conversion of 2, 5dimethylfuran to p-xylene over Hβ zeolite (Hβ分子筛在 2, 5-二甲基呋喃合成对二甲苯中的催化作用)[C]. Hangzhou(杭州): Proceedings of the 17th National Catalysis Conference(第十七届全国催化学术会议), 2014.
- [54] Pacheco J J, Davis M E. Synthesis of terephthalic acid via Diels-Alder reactions with ethylene and oxidized vari-

ants of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Proce Natl Acad Sci*, 2014, **111**(23): 8363-8367.

- [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]. Biore Technol, 2008, 99(17): 8367-8375.
- [56] Rackemann D W, Doherty W O S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid [J]. Biofuels, Biopro Bioref, 2011, 5(2): 198-214.
- [57] Shen J, Wyman C E. Hydrochloric acid-catalyzed levulinic acid formation from cellulose: data and kinetic model to maximize yields [J]. AIChE J, 2012, 58 (1): 236-246.
- [58] Hegner J, Pereira K C, DeBoef B, et al. Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis [J]. Tetra Lett, 2010, 51 (17): 2356-2358.
- [59] Potvin J, Sorlien E, Hegner J, et al. Effect of NaCl on the conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid supported acid catalysis[J]. Tetra Lett, 2011, 52(44): 5891-5893.
- [60] Ya'aini N, Amin N A S, Asmadi M. Optimization of levulinic acid from lignocellulosic biomass using a new hybrid catalyst[J]. *Biores Technol*, 2012, 116: 58-65.
- [61] Du X L, Bi Q Y, Liu Y M, et al. Tunable copper-catalyzed chemoselective hydrogenolysis of biomass-derived γ-valerolactone into 1, 4-pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran[J]. Green Chem, 2012, 14(4): 935-939.
- [62] Sutton A D, Waldie F D, Wu R, et al. The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes [J]. Nat Chem, 2013, 5(5): 428-432.
- [63] Hoskins T J C. Carbon-carbon bond forming reactions of biomass derived aldehydes. Master dissertion of georgia institute of technology[D]. 2008.
- [64] Alonso D M, Bond J Q, Serrano-Ruiz J C, et al. Production of liquid hydrocarbon transportation fuels by oligomerization of biomass-derived C9 alkenes [J]. Green Chem, 2010, 12(6): 992-999.
- [65] Bond J Q, Alonso D M, Wang D, et al. Integrated catalytic conversion of γ-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels[J]. Sci, 2010, 327(5969): 1110– 1114.
- [66] Hu Lei (胡磊), Sun Yong(孙勇), Lin Lu(林鹿). Pathways and mechanisms of liquid fuel 2, 5-dimethylfuran from biomass.(生物质转化为液体燃料 2, 5-二甲

基呋喃的途径与机理) [J]. Prog Chem(化学进展), 2011, 23(10): 2079-2084

- [67] Chidambaram M, Bell A T. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2, 5-dimethylfuran in ionic liquids [J]. Green Chem, 2010, 12(7): 1253-1262.
- [68] 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 – 985.
- [69] Luijkx G C A, Huck N P M, van Rantwijk F, et al. Ether formation in the hydrogenolysis of hydroxymethylfurfural over palladium catalysts in alcoholic solution [J]. *Heterocycles*, 2009, 77(2): 1037–1044.
- [70] Thananatthanachon T, Rauchfuss T B. Efficient production of the liquid fuel 2, 5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent [J]. Angew Chem Inter Ed, 2010, 49(37): 6616-6618.
- [71] Fu Yao(傅 尧), Huang Yao-bing(黄耀兵), Yan Long (严 龙), et al. A method for preparation of 2, 5-dime-thylfuran(一种 2, 5-二甲基呋喃的制备方法). CN [P]. 201310572055.5. 2014.
- [72] Nishimura S, Ikeda N, Ebitani K. Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2, 5-dimethylfuran (DMF) under atmospheric hydrogen pressure over carbon supported PdAu bimetallic catalyst[J]. *Catal Today*, 2014, 232: 89–98.
- [73] Lanzafame P, Temi D M, Perathoner S, et al. Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts[J]. Catal Today, 2011, 175(1): 435-441.
- [74] Fagan P J, Korovessi E, Manzer L E, et al. Preparation of levulinic acid esters and formic acid esters from biomass and olefins: US [P]. 20, 050, 118, 691. 2005
- [75] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering [J]. Chem Rev, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [76] Manzer L E. Catalytic synthesis of α-methylene-γ-valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer [J]. Appl Catal A: Gener, 2004, 272(1): 249-256.
- [77] Deng L, Zhao Y, Li J, et al. Conversion of levulinic acid and formic acid into γ-valerolactone over heterogeneous catalysts [J]. Chem Sus Chem, 2010, 3 (10): 1172-1175.