

不同生物质原料催化制备 5-羟甲基糠醛的研究进展

陶 姣, 潘云川, 熊 健, 吕学斌*

(西藏大学 生态环境学院 西藏自治区高原环境工程与污染控制重点实验室, 西藏 拉萨 850000)

摘要: 生物质被视为一种潜在的丰富可再生能源, 可用于生产能源、化学品和材料等, 是传统能源的潜在替代品。5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)是一种多功能、关键的可再生平台化合物, 有许多潜在的应用, 被誉为“沉睡的巨人”, 可以由生物质衍生的碳水化合物生产。目前, 制备 HMF 的原料主要是糖类化合物。本文深入讨论了 HMF 的合成机理以及己糖、多糖和其它生物质等不同来源的原料催化制备 HMF 方法的研究进展。以往的研究可以发现, 葡萄糖转化为 HMF 大多选用路易斯酸催化剂, 对于果糖则更侧重于非均相催化剂的设计。多糖类最终水解为单糖进行转化, 应同时注重多糖的水解以及单糖的转化, 关键点仍是单糖的转化。最后对 HMF 原料未来的研究方向和催化剂的设计开发进行展望, 以期为以后的深入研究提供理论支持。

关键词: 生物质; 5-羟甲基糠醛; 单糖; 多糖

中图分类号: X505

文献标识码: A

Progress in the catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural prepared from different biomass feedstocks

TAO Jiao, PAN Yunchuan, XIONG Jian, LYU Xuebin*

(Key Laboratory of Environmental Engineering and Pollution Control on the Plateau of Tibet Autonomous Region, School of Ecology and Environment, Tibet University, Lhasa 850000, China)

Abstract: Biomass is regarded as a potentially abundant source of renewable energy for the production of energy, chemicals, materials, etc, which is an excellent alternative to traditional energy sources. 5-hydroxymethylfurfural, also known as HMF, is a versatile and critical renewable platform compound, which has been dubbed as the "sleeping giant" due to its numerous potential applications that can be produced from biomass-derived carbohydrates. Currently, the raw materials for the preparation of HMF are mainly saccharides. In this paper, we delve into the mechanism of HMF synthesis and discuss the research progress on the catalytic preparation of HMF from different feedstock sources, such as hexoses, polysaccharides, and other biomasses. Previous studies can be found that most of the Lewis acid catalysts are used for the conversion of glucose to HMF, while for fructose more attention is paid to the design of non-homogeneous catalysts that improve the yield. Polysaccharides are eventually hydrolyzed into monosaccharides for conversion, emphasizing both polysaccharide hydrolysis and monosaccharide conversion, and the conversion of monosaccharides remains a key aspect. Finally, we provide an outlook on the future research direction of HMF feedstocks and the design and development of catalysts, aiming to offer theoretical support for future in-depth research.

Keywords: Biomass; 5-Hydroxymethylfurfural; Monosaccharides; Polysaccharides

收稿日期: 2024-01-14

DOI: 10.20078/j.eep.20240204

基金项目: 科技部重点研发计划资助项目(2023YFC3902802); 国家自然科学基金资助项目(52066017); 中央财政支持地方高校发展专项资金资助项目(2023年1号, 2024年1号)

作者简介: 陶 姣(2000—), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质催化转化。E-mail: tj20002026@163.com

通讯作者: 吕学斌(1980—), 男, 河北衡水人, 教授, 主要研究方向为生物质能源、有机固废资源化及环境污染控制等。E-mail: xbtlu@utibet.edu.cn

0 引言

自上世纪伊始,石油就被作为化学品和能源的主要来源,人类对于石油的需求一直居高不下。石油不可再生且储量固定,随着需求的增加,需要开发新的、可持续的燃料和大宗化学品来源^[1]。生物质是一种独特的可再生资源,目前全球每年产生的生物质所包含的能量约为世界总消耗的10倍,而人类对生物质的有效利用率还不足3%。我国是一个农业大国,拥有丰富的生物质资源,仅农作物秸秆一年的储量便十分庞大,但大部分被焚烧或被废弃^[2-3]。因此,探索有效的生物质资源利用方法正引起学术界和工业界的广泛关注。

生物质作为最合适的替代原料,可以用来制备平台化学品,进而转化为液体燃料和高附加值化学品。5-羟甲基糠醛(HMF)是重要的生物质平台化合物之一,被誉为“沉睡的巨人”^[4]。HMF的主要物理特性见表1,需要在低温、避光、干燥的条件下进行储存。HMF分子中含有一个呋喃环,一个醛基和一个羟甲基,化学性质活泼,可以通过氧化、加氢等多种反应转化为各种下游衍生物,如5-羟甲基糠酸(HMFC)、5-甲酰基糠酸(FFCA)、乙酰丙酸(LA)、2,5-呋喃二甲酸(FDCA)、2,5-二甲酰基呋喃(DFP)、糠醇、乙氧甲基糠醛(EMF)等,这些化学品可用作生物塑料和生物燃料添加剂、功能聚合物和大分子的前体,具有广阔的市场前景^[1]。

表1 HMF的物理特性

Table 1 Physical characteristics of HMF

物理特性	参数
分子量	126.11
颜色	黄色
状态	固体
气味	洋甘菊花的气味
密度	1.243 g/mL(25 °C)
沸点	114~116 °C(1 hPa)
熔点	31.5 °C
可溶性	可溶于苯、甲苯等溶剂
折射率	1.562 7(18 °C)
闪点	79 °C
最大紫外线吸收率	283 nm

近年来报道了多种HMF的合成路线^[5-8]。相关的综述更多注重在催化体系和溶剂体系上,鲜有从不同的生物质原料方向对HMF的转化进行总结,尤其是生物质直接作为原料转化制备

HMF,如玉米秸秆、西瓜皮、富含淀粉的食物垃圾等。

HMF是一种具有高潜力的平台化合物。提高HMF的产率和合成HMF的催化体系的研究均具有重要意义。本文综述了不同的生物质原料合成HMF的研究进展,总结了单糖、多糖以及其他生物质转化为HMF的方法,以期为后续的深入研究提供理论支持。

1 HMF合成机理

最早合成HMF的方法由KIERMEYER等于1895年公开发表^[9]。目前多种生物质都可以通过一定的转化方式生成HMF,最直接的是己糖脱水生成HMF(图1)。果糖可以直接脱水得到HMF,但葡萄糖需要先异构化为果糖再脱水生成HMF;葡萄糖异构化时有2种机理,一种是葡萄糖先转化为烯醇式,之后异构化为果糖,不过这种方式会受到酸碱环境的影响;另一种机理是己糖分子先异构化为环状戊酮基呋喃糖,然后C-2位的半缩醛羟基脱水形成叔碳鎓阳离子,最后脱2分子水形成HMF。在这2种机理中,研究者普遍更认同第2种机理(图2)^[10]。生物质(多糖)类原料需要先水解为单糖,然后转化生成HMF。因此制备HMF的原料很多,最主要研究果糖和葡萄糖如何形成HMF。

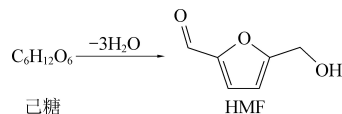


图1 己糖脱水生成HMF

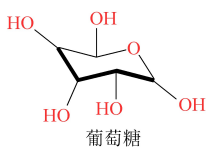
Fig. 1 Dehydration of hexose to form HMF

2 不同原料合成HMF

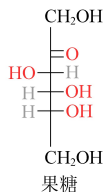
本章节主要对不同的生物质原料类型进行介绍,依次介绍己糖、多糖以及其他生物质原料合成HMF的方法。

糖类化合物又叫碳水化合物,是迄今为止最广泛的天然碳来源。葡萄糖、蔗糖、淀粉等都属于碳水化合物,可以通过一系列反应转化制备HMF,且制备的困难程度依次递增。葡萄糖的结构更加稳定,需要先异构化为果糖再转化为HMF。相较于葡萄糖,果糖、酮糖的结构转化制备HMF所需要的能量更低,因此比葡萄糖更易制备,但成本更高。

路径1 环状路线

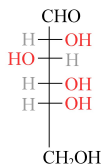


异构化
Lweis酸
加氢



异构化

路径2 非环状路线



异构化

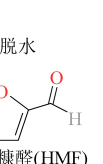
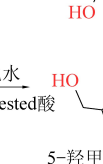
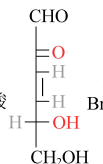
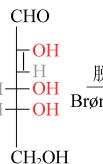
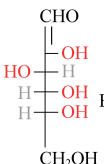


图2 葡萄糖的环状脱水与非环状脱水^[11-13]

Fig. 2 Cyclic and acyclic dehydration of glucose^[11-13]

2.1 己糖

果糖和葡萄糖都属于己糖,本部分主要讨论以果糖和葡萄糖为原料转化制备 HMF 的合成路径。

2.1.1 果糖

果糖可以在亚临界条件下,脱水转化生成少量的 HMF。大多数研究中,酸性催化剂必不可少。最早使用的催化剂是无机酸、有机酸、金属盐溶液等均相催化剂,如 ASGHARI 等^[14]、SALAK 等^[15]将无机酸和有机酸在一定条件下作对比,发现催化活性在 513 K 时较高,收率为 65.3%。研究中还发现质子酸催化果糖时,效果无显著差异。因此研究者们推测,催化的效果主要取决于酸的强度。BHAUMIK 等^[16]使用共晶三元 $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ (LSP) 熔盐熔体催化果糖转化为 HMF,在 135 °C 下反应 35 min 后产率为 37%。LIU 等^[17]合成了多种酸性离子液体,其中 $[4 \cdot 2\text{H}][\text{HSO}_4]$ 离子液体对转化果糖生成 HMF 催化活性最高,产率为 96.5%。然而由于均相催化剂存在对设备腐蚀伤害大、回收处理困难等问题,已逐渐被淘汰。目前,提升果糖对 HMF 的选

择性是研究的重点,可以从催化剂设计和溶剂的调控着手研究。

2.1.2 葡萄糖

相较于储量丰富的葡萄糖,果糖并不是制备 HMF 的理想原料,其来源较窄,制备过程较复杂,成本较高,难以实现大规模工业生产^[18]。以葡萄糖为原料,在酸性催化剂的催化下先异构化为果糖,果糖再脱水转化生成 HMF。葡萄糖的异构化主要是在路易斯酸催化剂的作用下进行,因此葡萄糖的转化过程中更侧重于路易斯酸的异构化作用。表 2 是一些以葡萄糖为原料制备 HMF 的研究情况。我们可以发现,当以葡萄糖为原料时,溶剂一般选择多相溶剂,简单的水溶剂产率相对较低;温度一般控制在 100 ~ 160 °C 之间,制得的 HMF 产率稳定在 40% ~ 90% 之间。LAI 等^[19]发现以低级醇作为反应介质,能有效抑制 HMF 的水合副反应,与其他如 DMSO (二甲基亚砜)、DMF (二甲基甲酰胺) 等高沸点强极性非质子溶剂相比,具有产物分离简单的优势。目前葡萄糖制备 HMF 重点在于葡萄糖的异构化过程。

表 2 己糖为原料制备 HMF

Table 2 Hexose as raw material for HMF preparation

原料	催化剂	溶剂	温度/°C	时间/min	产率/%	参考文献
葡萄糖	H-Beta/CrCl ₃	[EMIM]Br	130	60	>35.0	[20]
葡萄糖	CrCl ₃	[BMIM]Cl-GDE-H ₂ O	108	60	64.5	[21]
葡萄糖	Al-SPFR	GVL/H ₂ O	170	120	47.4	[22]
葡萄糖	AlCl ₃	水/乙醇	160	15	57.0	[23]
葡萄糖	CrCl ₂	[EMIM]Cl	100	180	70.0	[24]
甘露糖	CrCl ₂	DMA-LiBr	100	120	69.0	[25]
甘露糖	Amberlyst-38+KBr	GVL+CrCl ₃ ·6H ₂ O	160	3	69.0	[26]
半乳糖	CrBr ₃	DMA	120	180	33.0	[25]
半乳糖	AlCl ₃ ·6H ₂ O	DMSO/H ₂ O	130/140	60	约 35.0	[26]
半乳糖	[C ₃ SO ₃ HMIM][HSO ₄]-CoCl ₂	[AMIM]Cl	120	60	19.7	[28]

2.1.3 其他己糖

在过去的几十年间,研究人员主要将目光集中在果糖和葡萄糖上,其他在自然界中有较大储量的己糖(如甘露糖、半乳糖)在 HMF 生产领域受到的关注要更少。在植物半纤维素中,半乳糖和甘露糖是丰富度仅次于葡萄糖的六碳糖,一些以甘露糖和半乳糖为原料的研究见表 2。BINDER 等^[25]利用甘露糖、半乳糖和乳糖作为原料进行了一系列实验,通过实验发现,在不添加铬的情况下,几乎不会有 HMF 生成,添加铬时获得了更高的 HMF 产率,这种趋势与葡萄糖的相当,说明这两种醛糖可以通过相似的机制形成 HMF。甘露糖和半乳糖是葡萄糖的 C-2 和 C-4 差向异构体,也可以取得一定的 HMF 产率,因此也具有作为制备 HMF 原料的潜力。将糖转化为化学品和燃料对利用生物质资源来说至关重要,这些发现不仅为可再生化学品和燃料的生产提供了新的机会,还可深入了解 HMF 的生成机制,为未来的催化剂开发提供可能的方向。

2.2 多糖

果糖和葡萄糖主要来源于粮食作物,大量使用会与粮食供应造成竞争,以及高成本限制其大规模应用。因此,探究利用纤维素类多糖或其他

非食用类生物质生产 HMF 是未来的发展趋势。

多糖是由糖苷键结合的糖链,需要至少 10 个单糖通过缩合、失水而成,是一类分子结构复杂且庞大的糖类物质。相同单糖组成的多糖为同多糖,如淀粉、纤维素等;不同单糖组成的多糖为杂多糖,如菊粉、阿拉伯胶等。

2.2.1 纤维素

纤维素是一种线性多糖,由 β -二氢吡喃葡萄糖单元与 β -1,4-糖苷键连接而成^[29-30]。作为自然界中最丰富的非食用碳源和光合固定碳的主要形式,纤维素在生物燃料和有价值化学品的生产中显示出作为传统化石燃料替代品的巨大潜力^[31-32]。地球上每年可以产生 2 000 亿吨左右的植物纤维素,且由于其含有丰富的葡萄糖单元,被认为是未来理想的化工原料之一^[12]。采用可再生且来源广泛的纤维素作为原料制备 HMF,为不与食品供应竞争的可持续生物炼制计划开辟了可能性^[33]。纤维素能够在酸性条件下水解为葡萄糖,进一步异构化为果糖,进而脱水形成 HMF。以纤维素为原料制备 HMF 的研究见表 3。由于纤维素具有高结晶度和化学稳定性,且不溶于水,因此以纤维素作原料的反应性较差,克服这一难点的方法之一是在反应前将纤维素溶解^[34]。在含

表 3 多糖为原料制备 HMF

Table 3 Polysaccharides as raw material for HMF preparation

原料	催化剂	溶剂	温度/℃	时间/min	产率/%	参考文献
纤维素	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaCl -水-THF	180.00	30	37.0	[35]
木质纤维素	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaCl -水-THF	180.00	30	20.0~35.0	[35]
纤维素	SPPS	ILs	140.00	240	68.2	[36]
纤维素	磷酸化 TiO_2	水-THF+NMP	180.00	30	33.0	[34]
纤维素微晶粉末	甜菜碱-甲酸	水/MIBK	160.00~200.00	20~80	47.0	[37]
淀粉	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaCl -水-THF	160.00	10	50.0	[25]
淀粉	磷酸化 TiO_2	水-THF+NMP	180.00	30	80.0~85.0	[34]
淀粉	Al-mont-10	THF- NaCl	180.00	150	60.1	[38]
淀粉	Sn-CP/HCl	水/DMSO	170.00	240	56.6	[39]
淀粉	SAPO-44	水+MIBK	175.00	360	68.0	[40]
淀粉	15P- TiO_2	H_2O /THF	175.00	120	39.0	[41]
淀粉	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	水/DMSO	149.85	360	55.0	[42]
复合薯蓣	DMA-LiCl	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120.00	240	33.2	[43]
菊粉	$[4 \cdot 2\text{H}][\text{HSO}_4]_2$	DMSO	120.00	120	71.9	[17]
菊粉	LiCl	1-PrOH	130.00	120	70.3	[44]
菊粉	[CMIm]Cl	DMSO	120.00	180	88.4	[45]
菊粉	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	[Bmim]Cl	80.00	60	52.4	[46]
菊粉	CuCl_2	H_2O	180.00	10	30.3	[47]
菊粉	$\text{STM}_{0.2}$	水/丁醇	160.00	120	61.5	[48]

有 ATANDA 等^[34] N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的水-THF 双向体系以磷酸化 TiO_2 (P- TiO_2) 为催化剂,催化转化纤维素,得到了 33% 的 HMF 产率;同时发现,纤维素通过机械催化解聚可以显著提高转化率,这样可以降低纤维素的结晶度,促进 β -1,4-糖苷键的断裂,而且还可以通过酸浸渍纤维素,促进球磨过程中的可溶性纤维低聚物的形成,能够将 HMF 的产率提高至 86.2%。研究小组经过 X 射线衍射和扫描电子显微镜分析发现处理后的纤维素的结构是无定形的,且经过液态核磁共振结果发现主要是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 碳的低聚物,可能是由于这样处理降低了纤维素的结晶度和颗粒尺寸,形成了可溶性的纤维低聚物。因此纤维素的机械催化解聚是一种提高纤维素的催化转化的有效手段。

2.2.2 淀粉

淀粉是一种用途广泛的多糖,相较于葡萄糖和果糖价格更为低廉,且淀粉的水解更优于纤维素^[49]。淀粉是绿色植物光合作用的产物,是植物的主要储能物质,与纤维素一样,也是由葡萄糖单元组成,有的淀粉含有支链结构,更容易被水解为单糖^[12]。淀粉转化为 HMF 主要有 3 个步骤:(1) 淀粉先水解为葡萄糖;(2) 葡萄糖异构化为果糖;(3) 果糖脱水形成 HMF。水解和脱水反应都可以用酸催化,因此许多酸催化剂被用于淀粉转化 HMF 的反应。从表 3 可以看到在相同条件下,淀粉的转化率也比纤维素略高一些,这种差异性或可归因于淀粉和纤维素的结构差异,淀粉是通过 α -1,4 或 α -1,6 键连接葡萄糖单元在一起的聚合物,而纤维素是以非支链的 β -1,4 方式连接在一起,由于强链间氢键而紧密堆积。纤维素的糖部分之间存在强糖苷键,因此比淀粉结晶度更高,可溶性更低。相较于纤维素,淀粉的 HMF 收率更高,但纤维素比淀粉更适合作为原料,因其来源最为丰富。

2.2.3 菊糖

菊芋对各种土壤和 pH 的适应性较强,易种植。与大多数以淀粉(葡萄糖的聚合物)形式储存碳的作物不同,菊芋中的碳是以菊粉(果糖的聚合物)的形式储存,因此被认为是生产 HMF 的最佳原料^[43]。一分子菊粉含有一分子葡萄糖和 1~59 分子果糖。菊粉水解可以产生果糖和葡萄糖,再进一步转化为 HMF。菊粉的水解和单糖的脱水都可以被酸催化,故一锅法催化转化菊粉制备

HMF 是可行的。SAIKIA 等^[50] 采用两步工艺从菊粉中生产 HMF,先利用固定化菊粉酶将菊粉水解为果糖,然后在 TiO_2 -磁性二氧化硅球(TiO_2 -MSS)的存在下将果糖脱水为 HMF,优化工艺参数后,HMF 的产率高达 96.58%。从表 3 中可以看到,以菊粉为原料时,一般可以取得中等到较高的 HMF 产率。因此菊粉作为廉价原料为 HMF 的大规模生产带来可能性。

2.3 其它生物质

在前面讨论的原料中,尤其是葡萄糖和果糖,它们主要源于粮食作物,若作为转化原料可能会对全球的粮食供应产生负面影响,这在社会经济背景下是不可持续的,因此可以选择像富含淀粉的食物垃圾^[51]、秸秆^[52]、果皮^[53]、甜菜^[54]等作为合成 HMF 的原料。SHAO 等^[53] 使用微波水热法将西瓜皮转化为 HMF,产率为 3.8%。IRYANI 等^[55] 采用热压缩水法在间歇式反应器中处理甘蔗渣,在 270 °C,10 min 内获得 3.09% (质量分数) 的 HMF 产率。热压缩水(HCW)是一种转化生物质的热化学方法之一,是从农业废弃物中转化木质纤维素可以不干燥原料,直接应用湿物质,节省了干燥过程的能量,且对环境友好,是一种很有前途的方法。ABDILLA 等^[56] 利用甜菜浓汁作原料, H_2SO_4 为催化剂,HMF 的转化率和产量均达到 90% 以上。浓汁是甜菜精炼厂典型的中间产品,是一种粘稠、透明的黄色液体,富含蔗糖(通常为 60%~70%),最长可以储存一年,用于生产糖,由于其避免了结晶这一步骤,用于代替结晶蔗糖可以降低成本。SANG 等^[57] 提出了用红藻衍生的生物质材料琼脂糖生产 HMF,产率为 62%。红藻主要由卡拉胶和琼脂等半乳聚糖生物聚合物组成,来源丰富且不会与粮食作物造成竞争,也是生产绿色化学品和燃料的重要原料之一。这些催化原料和催化体系的诞生为非粮作物和固废的高值化、资源化利用提供了新思路。

3 结论与展望

如今各国都在努力减少碳排放来应对全球变暖问题,为了减少对化石能源的消耗,近些年来生物质转化为化学品和燃料的研究越来越热门。HMF 是己糖脱水的产物,被认为是最有前途的平台化合物之一。将生物质转化为 HMF 对缓解传统化石能源的消耗具有重要意义。本文综述了一些常见的用于制备 HMF 的生物质原料,在众多原

料中,纤维素、淀粉及更为多见的生物质原料如秸秆、食物垃圾等转化为 HMF 的难度相较于普通的己糖要更高。因此这对开发更加高效的催化剂、催化体系应用于生物质原料及多糖类的转化提出了更大的挑战。由此,未来应重点关注以下几方面。

(1)未来 HMF 的生产应该更侧重于非粮生物质和其他己糖类的转化,探究其他己糖类转化的途径,开发新的催化体系。

(2)针对多糖及生物质类的原料,制备 HMF 的主要难点在于葡萄糖的异构化过程,因此应设计开发多功能位点的催化剂,以期提高这类原料的转化率。

(3)以价格更加低廉、来源更加广泛的生物质作为原料,力求拓宽原料的种类,降低生产的成本,以求实现 HMF 的大规模生产。

参考文献 (References) :

[1] VAN Putten RJ, VAN D WJC, DE Jong E, et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(3): 1499–1597.

[2] HARALD Röper. Renewable raw materials in europe-industrial utilisation of starch and sugar [1][J].*Starch Stärke*, 2002, 54(3–4): 89–99.

[3] 朱晨杰, 张会岩, 肖睿, 等. 木质纤维素高值化利用的研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2015, 45(5): 454–478.

ZHU Chenjie, ZHANG Huiyan, XIAO Rui, et al. Research progress in catalytic valorization of lignocellulose[J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2015, 45(5): 454–478.

[4] WENG Rengui, LU Xuebin, JI Na, et al. Taming the butterfly effect: Modulating catalyst nanostructures for better selectivity control of the catalytic hydrogenation of biomass-derived furan platform chemicals[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(24): 7785–7806.

[5] YONG Gen, ZHANG Yugen, YING Jackie Y. Efficient catalytic system for the selective production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose and fructose[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(48): 9345–9348.

[6] LEE Sang Bum, JEONG Gwi Taek. Catalytic conversion of chitosan to 5-hydroxymethylfurfural under low temperature hydrothermal process[J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2015, 176(4): 1151–1161.

[7] SANG Jin Oh, JUYI Park, JEONG Geol Na, et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from agarose by using a solid acid catalyst in dimethyl sulfoxide[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(59): 47983–47989.

[8] JIA Song, HE Yangdong, WANG Guosheng. Dimethylsulfoxide/water mixed solvent mediated synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from galactose with aluminum salt catalyst

[J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(8): 2356–2362.

[9] KIERMAYER J. A derivative of furfuraldehyde from laevulose [J]. *Chemiker Zeitung*, 1895, 19: 1003–1006.

[10] 杨鸿燕. 纤维素催化转化制备糠醛和乙酰丙酸的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020: 1–8.

YANG Hongyan. Study on the catalytic conversion of cellulose to furfural and levulinic acid [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020: 1–8.

[11] 熊健, 吕学斌, 任国权, 等. 生物质材料制备糠醛和 5-羟甲基糠醛的研究进展[J]. *现代化工*, 2022, 42(5): 30–34.

XIONG Jian, LYU Xuebin, REN Guoquan, et al. Research progress in preparation of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from biomass materials[J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(5): 30–34.

[12] 张秀东. 生物质转化为呋喃类化合物研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 2–34.

ZHANG Xiudong. Conversion of biomass into furan compounds [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 2–34.

[13] ANTAL M J, MOK W S L, RICHARDS G N. Mechanism of formation of S (hydroxymethyl) - 2 - furfuraldehyde from D-fructose and sucrose[J]. *Carbohydrate Research*, 1990, 199: 91–109.

[14] ASGHARI F S, YOSHIDA H. Kinetics of the decomposition of fructose catalyzed by hydrochloric acid in subcritical water: Formation of 5-hydroxymethylfurfural, levulinic, and formic acids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 46(23): 7703–7710.

[15] ASGHARI F S, YOSHIDA H. Acid-catalyzed production of 5-hydroxymethyl furfural from D-fructose in subcritical water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(7): 2163–2173.

[16] BHAUMIK P, CHOU H J, LEE L C, et al. Chemical transformation for 5-hydroxymethylfurfural (HMF) production from saccharides using molten salt system [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 5712–5729.

[17] LIU W, WANG Y, LI W, et al. Polyethylene glycol-400-functionalized dicationic acidic ionic liquids for highly efficient conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145(4): 1080–1088.

[18] 马李亚, 何知行, 孙鑫. 生物质催化制备 5-羟甲基糠醛的研究进展[J]. *精细石油化工*, 2022, 39(4): 73–77.

MA Liya, HE Zhixing, SUN Xin. Research progress in the synthesis of succinic acid via catalytic hydrogenation of maleic anhydride[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2022, 39(4): 73–77.

[19] LINKE L, YUGEN Z. The production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose in isopropyl alcohol: A green and efficient system [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(12): 1745–1748.

[20] 施金亮, 刘民, 贾松岩, 等. 金属离子改性分子筛催化葡萄糖生成 5-羟甲基糠醛[J]. *现代化工*, 2010, 30(7): 54–57.

- SHI Jinliang, LIU Min, JIA Songyan, et al. Catalytic conversion of glucose into 5-HMF with metal ions modified molecular sieves[J]. *Modern Chemical Industry*, 2010, 30(7) : 54–57.
- [21] ZHOU Jinxia, XIA Zhi, HUANG Tingyu, et al. Ionic liquid–organics–water ternary biphasic system enhances 5-hydroxymethylfurfural yield in catalytic conversion of glucose at high concentration[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(8) : 4206–4216.
- [22] ZHANG T W, LI W Z, X H S, et al. Production of HMF from glucose using an Al³⁺ – promoted acidic phenolformaldehyde resin catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 124: 56–61.
- [23] YANG Y, HU C, ABU Omar M M. Conversion of glucose into furans in the presence of AlCl₃ in an ethanol–water solvent system[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 190–194.
- [24] ZHAO H, HOLLADAY J E, BROWN H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Science*, 2007, 316(5831) : 1597–1600.
- [25] BINDER J B, CEFALI A V, BLANK JJ, et al. Mechanistic insights on the conversion of sugars into 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(6) : 765–771.
- [26] WRIGSTEDT P, KESKIVALI J, PEPO T. Microwave-enhanced aqueous biphasic dehydration of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(23) : 18973–18979.
- [27] JIA S, HE Y, WANG G. Dimethylsulfoxide/water mixed solvent mediated synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from galactose with aluminum salt catalyst[J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(8) : 2356–2362.
- [28] SHI J C, LIU W T, WANG N N, et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from mono and disaccharides in the presence of ionic liquids[J]. *Catalysis Letters*, 2014, 114(2) : 252–260
- [29] STIJN VV, GEBOERS J, JACOBS P A, et al. Recent advances in the catalytic conversion of cellulose[J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(1) : 82–94.
- [30] MASCAL M, NITIKIN E B. Direct, high-yield conversion of cellulose into biofuel [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(41) : 7924–7926.
- [31] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering.[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9) : 4044–4098.
- [32] PIERRE Gallezot. Conversion of biomass to selected chemical products[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(4) : 1538–1558.
- [33] ZHANG Y, PAN J, SHEN Y, et al. Brsted acidic polymer nanotubes with tunable wettability toward efficient conversion of one-pot cellulose to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(5) : 871–879.
- [34] ATANDA L, SHROTRI A, MUKUNDAN S, et al. Direct production of 5-hydroxymethylfurfural via catalytic conversion of simple and complex sugars over phosphated TiO₂ [J]. *ChemSuschem*, 2015, 8(17) : 2907–2916.
- [35] YANG Y, HU C W, ABU Omar M 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.
- [36] LI Z, SU K M, REN J, et al. Direct catalytic conversion of glucose and cellulose [J]. *Green chemistry*, 2018, 20(4) : 863–872.
- [37] DELBECQ F, WANG Y T, LEN C. Various carbohydrate precursors dehydration to 5-HMF in an acidic biphasic system under microwave heating using betaine as a co-catalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 434: 80–85.
- [38] CAO J J, MA M W, LIU J C, et al. Highly effective transformation of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural with Al-montmorillonite as catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 571: 96–101.
- [39] JIANG N, QI W, WU Z, et al. "One-pot" conversions of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using Sn – ceramic powder and hydrochloric acid [J]. *Catalysis Today*, 2017, 302: 94–99.
- [40] BHAUMIK P, DHEPE P L. Influence of properties of SAPO's on the one – pot conversion of mono -, di - and poly - saccharides into 5-hydroxymethylfurfural[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(38) : 17156–17165.
- [41] RAO K T V, SOUZANCHI S, YUAN Z, et al. One-pot sol-gel synthesis of a phosphated TiO₂ catalyst for conversion of monosaccharide, disaccharides, and polysaccharides to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(31) : 12483–12493.
- [42] YANG Y, XIANG X, TONG D, et al. One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural directly from starch over SO₄²⁻/ZrO₂ – Al₂O₃ solid catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116(7) : 302–306.
- [43] LI F, SHI G, WANG G, et al. Catalytic conversion of raw *Dioscorea composita* biomass to 5-hydroxymethylfurfural using a combination of metal chlorides in *N,N*-dimethylacetamide solvent containing lithium chloride[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(8) : 6757–6767.
- [44] MA H, LI Z Z, CHEN L L, et al. LiCl-promoted-dehydration of fructose-based carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in isopropanol [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(3) : 1404–1410.
- [45] HU Z, LIU B, ZHANG Z, et al. Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by acidic ionic liquids in dimethyl sulfoxide [J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 50: 264–269.
- [46] SONG J, ZHANG B, SHI J, et al. Dehydration of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids catalyzed by hexachlorotriphosphazene [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(9) : 2079–2084.
- [47] FACHRI B A, RASRENDRA C B, HEERES H J. Experimental and modeling studies on the conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural using metal salts in water[J]. *Catalysts*, 2015, 5(4) : 2287–2308.

- [48] SHEN X, WANG Y X, HU C W, et al. One-pot conversion of inulin to furan derivatives catalyzed by sulfated TiO₂/mordenite solid acid [J]. *ChemCatChem*, 2012, 4 (12) : 2013–2019.
- [49] ZHOU C H, XIA X, LIN C X, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11) : 5588–5617.
- [50] SAIKIA K, RATHANKUMAR A K, VARGHESE B A, et al. Magnetically assisted commercially attractive chemo-enzymatic route for the production of 5-hydroxymethylfurfural from inulin [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, 11 (6) : 2557–2567.
- [51] LEICHANG C, YU I K M, TSANG D C W, et al. Phosphoric acid-activated wood biochar for catalytic conversion of starch-rich food waste into glucose and 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267 : 242–248.
- [52] XU S, PAN D, WU Y, et al. Direct conversion of wheat straw components into furan compounds using a highly efficient and reusable SnCl₂-PTA/ β zeolite catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(22) : 9276–9285.
- [53] SHAO Y, LONG Y, ZHOU Y, et al. 5-Hydroxymethylfurfural production from watermelon peel by microwave hydrothermal liquefaction [J]. *Energy*, 2019, 174 : 198–205.
- [54] HANNA Pińkowska, KRZYWONOS M, WOLAK P, et al. Sustainable production of 5-hydroxymethylfurfural from pectin-free sugar beet pulp in a simple aqueous phase system-optimization with doehlert design [J]. *Energies*, 2020, 13 (21) : 5649–5663.
- [55] IRYANI D A, KUMAGAI S, NONAKA M, et al. Production of 5-hydroxymethyl furfural from sugarcane bagasse under hot compressed water [C]. *International Conference on Earth Science and Technology*, 2013, 6 : 441–447.
- [56] ABDILLA S R M, GUO Wenzhe, BRUIJNINCX P C A, et al. Heeres, Hero J. High-yield 5-hydroxymethylfurfural synthesis from crude sugar beet juice in a biphasic microreactor [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(18) : 4304–4312.
- [57] OH S J, PARKA J, JEONG G N, et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from agarose by using solid acid catalyst in dimethylsulfoxide [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (59) : 47983–47989.