

均相体系催化转化农业废弃玉米秸秆为高价值平台分子

易子骁¹, 曾永健¹, 蒋志伟¹, 仇荣亮^{1,2}, 严 凯^{1,2,*}

(1. 中山大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 华南农业大学 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东 广州 510642)

摘要: 生物质作为一种来源广泛、储量丰富的可再生资源,在替代传统化石能源方面具有巨大潜力。在生物质的高效利用过程中,通过催化转化制备生物质基平台分子(如糠醛和 5-羟甲基糠醛)是一个关键环节。平台分子经过催化升级后,可进一步制备高值化学品,对推动绿色可持续能源的发展具有重要意义。以往生物质转化的研究主要关注实现单一产物产率的最大化,限制了生物质的全组分利用。本研究以农业废弃玉米秸秆为原料,采用稀硫酸作为催化剂,通过协同优化策略均相催化玉米秸秆制备糠醛和 5-羟甲基糠醛,实现同步提升 2 种产物产率。深入探讨了温度、酸浓度、固液比和溶剂等因素对反应的影响。结果表明,稀硫酸在 γ -戊内酯-水体系中对玉米秸秆展现出优异的均相催化活性。在固液比为 1:20、水含量为 20% 的反应体系中,180 °C 下反应 60 min 时,糠醛的产率达到最大值 62.4%;而 5-羟甲基糠醛的产率在反应 100 min 时达到最大值 24.9%。进一步对产物稳定性研究显示,糠醛在 γ -戊内酯-水体系中的稳定性要优于 5-羟甲基糠醛。系统性揭示了稀硫酸均相催化玉米秸秆制备糠醛和 5-羟甲基糠醛的反应规律,为生物质资源的高值化利用提供了有利参考。

关键词: 农业废弃秸秆; 稀硫酸均相催化; 糠醛; 5-羟甲基糠醛

中图分类号: X705

文献标识码: A

Homogeneous catalytic conversion of agricultural waste corn stalk into high-value platform molecules

YI Zixiao¹, ZENG Yongjian¹, JIANG Zhiwei¹, QIU Rongliang^{1,2}, YAN Kai^{1,2,*}

(1. *School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China*;
2. *Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China*)

Abstract: The extensive consumption of traditional fossil energy has led to increasingly severe energy shortages and environmental pollution. Biomass, a widely available and abundant renewable resource, exhibits significant potential as a substitute for traditional fossil energy. A critical step in the efficient utilization of biomass is its catalytic conversion into platform molecules, such as furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF). These platform molecules can undergo catalytic upgrading to produce high-value chemicals, playing a pivotal role in promoting the development of green and sustainable energy. Previous research on biomass conversion has mainly focused on maximizing the yield of a single product, which has limited the comprehensive utilization of biomass. In this study, agricultural waste corn stalk was used as the feedstock, with dilute sulfuric acid as the catalyst for the homogeneous

收稿日期: 2024-10-14

修回日期: 2024-11-18

接受日期: 2024-11-21

DOI: 10.20078/j.eep.20241201

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3905804, 2024YFE0203000); 广州市科技计划资助项目(202206010145); 国家自然科学基金资助项目(22078374, 22378434)

作者简介: 易子骁(1995—), 男, 湖北咸宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质催化转化利用。E-mail: yizx3@mail2.sysu.edu.cn

通讯作者: 严 凯(1982—), 男, 安徽六安人, 教授, 主要研究方向为生物质资源化利用。E-mail: yank9@mail.sysu.edu.cn

catalytic conversion of corn stalk into furfural and HMF. A synergistic optimization strategy was employed to simultaneously enhance the yields of both furfural and HMF. The effects of temperature, acid concentration, solid-to-liquid ratio, and solvent on the reaction were thoroughly investigated. The results demonstrated that dilute sulfuric acid exhibited excellent homogeneous catalytic activity in a γ -valerolactone-water system. Under the conditions of a solid-to-liquid ratio of 1 : 20 and 20% water content, the yield of furfural reached a maximum of 62.4% after 60 min at 180 °C, while the yield of HMF reached a maximum of 24.9% after 100 min. Further studies on product stability revealed that furfural exhibited better stability than HMF in the γ -valerolactone-water system. This study systematically reveals the reaction mechanisms of the homogeneous catalytic conversion of corn stalk into furfural and HMF using dilute sulfuric acid, providing valuable insights for the high-value utilization of biomass resources.

Keywords: Agricultural waste stalk; Dilute sulfuric acid homogeneous catalysis; Furfural; 5-hydroxymethylfurfural

0 引 言

绿色可再生资源具有低碳和环保的特性, 对于满足全球日益增长的能源需求及解决环境污染问题展现出巨大潜力^[1-3]。秸秆作为农业生产中常见的固体废弃物, 来源广泛, 具有丰富的可利用化学成分^[4-6]。然而, 当前秸秆资源并未得到合理利用, 通常被不合理处置, 如露天燃烧。秸秆燃烧不仅造成大量生物质资源的浪费, 更引发严重的空气污染, 增加大气中固体颗粒物的含量。目前, 多地已明令禁止秸秆焚烧, 要求提高秸秆等生物质资源的利用率, 促进农业资源的可持续发展。因此, 基于秸秆类农田固体废弃物的资源化利用已经成为科学界研究的热点^[7-10]。

以往研究已广泛探讨了多种生物质资源的催化转化过程^[11]。均相催化作为一种高效的催化体系, 在生物质转化领域迅速发展^[12-15]。稀硫酸作为一种常用的无机酸均相催化剂, 在生物质转化中表现出较高的催化效率。张森佳等^[16]报道了以稀硫酸预处理玉米秸秆后的水洗液制备糠醛, 在 210 °C 条件下, 糠醛产率可达 46.5%。糠醛^[17-20]和 5-羟甲基糠醛^[21-24]均属于生物质基平台分子, 已被用来制备多种高价值化学品。当前, 众多研究以玉米芯、玉米秸秆及棉等生物质为原料, 利用催化转化技术高效制备糠醛^[25-27]和 5-羟甲基糠醛^[28-30]。然而, 这些研究大多聚焦于单独考察糠醛、5-羟甲基糠醛的产率及其影响因素, 只能实现单一产物产率的最大化, 这不可避免地忽视了另一关键产物的生成, 进而限制了生物质资源的全面利用。为了充分挖掘生物质资源的利用潜

能, 有必要探索一锅法工艺以同步制备糠醛和 5-羟甲基糠醛, 并通过协同优化策略实现同步提升 2 种产物产率, 从而推动生物质资源的高效利用。

本研究首先在水相环境中, 探究了单纯水热处理对玉米秸秆转化为糠醛和 5-羟甲基糠醛的效率。随后, 利用稀硫酸均相催化体系, 深入研究了同步提升糠醛和 5-羟甲基糠醛产率的协同策略。系统探索了温度、酸浓度、固液比和溶剂等因素对糠醛和 5-羟甲基糠醛产率的影响, 明晰了二者的生成机理, 并揭示了其内在联系。最后, 利用扫描电子显微镜 (SEM), 对不同反应体系处理后的玉米秸秆残余粉末进行了形貌表征分析, 对比了不同体系对原料秸秆的破坏程度。本研究可为生物质资源的高效利用及多种产物产率的协同提升提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

实验原料: 玉米秸秆取自广东省大宝山, 该玉米秸秆的纤维素含量为 36.9%, 半纤维素含量为 20.4%, 木质素含量为 17.4%。实验试剂: 浓硫酸 (H_2SO_4 , 98%, 广州化学试剂厂)、糠醛 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, 99%, 上海麦克林有限公司)、5-羟甲基糠醛 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, >95%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、 γ -戊内酯 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 98%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、 γ -丁内酯 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, >99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, >99.5%, 广州化学试剂厂)、1,4-二氧六环 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, >99.5%, 广东光华科技)。

1.2 玉米秸秆预处理

第一步:清洗处理。将采集的玉米秸秆使用大量去离子水进行冲洗,去除表面的灰分及杂质,并于 50 °C 烘箱进行烘干;

第二步:破碎处理。将烘干的玉米秸秆剪碎后放入破碎机中进行破碎处理,收集后于 50 °C 烘箱烘干至恒重;

第三步:球磨与筛分。取一定量玉米秸秆碎渣于球磨机中进行 6 h 球磨,球磨后过 40 目筛;

第四步:索氏提取脱蜡。利用索氏提取器,以丙酮和乙醇混合液(体积比 2 : 1)抽提 10 h,去除玉米秸秆中蜡质或其他有机溶剂可溶物。抽提完成后,烘干玉米秸秆粉末,保存待使用。

1.3 玉米秸秆催化转化实验

玉米秸秆催化转化实验在高压反应釜和多通道反应釜中进行,反应釜配备磁力搅拌设备及控温装置。具体实验过程:称取 0.25 g 玉米秸秆于石英内衬中,加入一定比例的溶剂和催化剂,超声 30 min 后,搅拌 10 min,保证秸秆充分浸润、与催化剂充分混合;随后,密封反应釜进行水热或催化实验。为去除反应体系中的空气,充入 1 MPa N₂ 并释放,重复 3 次后关闭出气阀。搅拌转速设定为 500 r/min,升温时间为 25 min,加热至指定反应温度后开始计时,待反应结束后,室温下自然降温。降温后,对反应后混合液进行离心,取上清液过 0.22 μm 膜后进行高效液相色谱检测。反应后固体残余用对应溶剂多次洗涤并烘干保存。

1.4 定量分析

使用高效液相色谱(Shimadzu, SIL-20A 220V)定性及定量分析催化反应液中的糠醛和 5-羟甲基糠醛。反应后溶液在高效液相色谱中自动进样测定,进样体积为 20 μL。产率计算定义如下:

$$\eta_{\text{furfural}} = (M_1 \times m_{\text{furfural}}) / (m_0 \times C_1 \times M_{\text{furfural}}) \times 100\%$$

$$\eta_{\text{HMF}} = (M_2 \times m_{\text{HMF}}) / (m_0 \times C_2 \times M_{\text{HMF}}) \times 100\%$$

式中: η_{furfural} 为糠醛的产率,%; M_1 表示木聚糖分子量,为 132.0 g·mol⁻¹; m_{furfural} 表示生成糠醛的质量,单位为 g; m_0 表示玉米秸秆添加量,为 0.25 g; C_1 表示玉米秸秆中半纤维素含量,为 20.4%; M_{furfural} 表示糠醛分子量,为 96.1 g·mol⁻¹; η_{HMF} 为 5-羟甲基糠醛产率,%; M_2 表示葡聚糖分子量,为 162.0 g·mol⁻¹; m_{HMF} 表示生成 5-羟甲基糠醛的质量,单位为 g; C_2 表示纤维素含量,为 36.9%; M_{HMF} 表示 5-羟甲基糠醛分子量,为 126.1 g·mol⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 水热处理玉米秸秆

玉米秸秆中含有丰富的纤维素和半纤维素组分,由于其结构的高度稳定性难以直接利用。为深入探究温度对玉米秸秆复杂化学结构及其成分转化的影响,并揭示糠醛与 5-羟甲基糠醛的生成机制,本研究首先在无催化剂条件下水热处理玉米秸秆,固液比为 1 : 40。糠醛与 5-羟甲基糠醛的产率结果如图 1 所示。

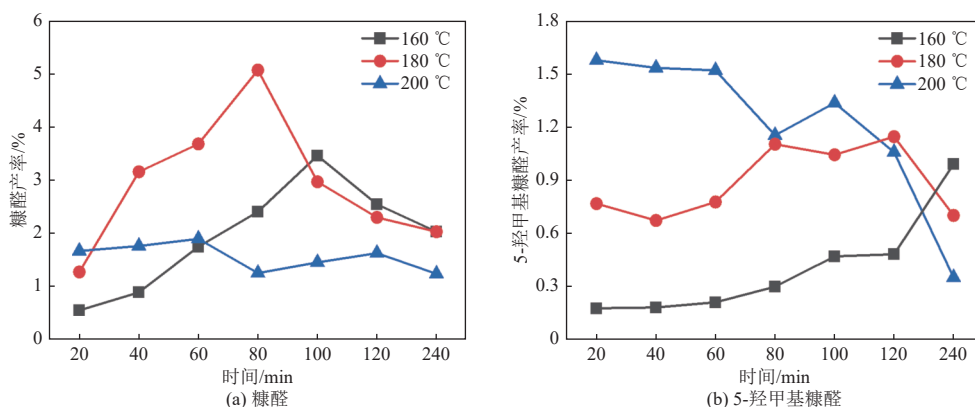


图 1 水热条件下温度和时间对玉米秸秆制备糠醛和 5-羟甲基糠醛的影响

Fig. 1 Effects of temperature and time on conversion of corn stalk to furfural and HMF

在单纯水热处理的条件下,玉米秸秆转化生成糠醛和 5-羟甲基糠醛的产率均较低。随着温度的增加,二者的产率均呈现出先增后减的趋势,表明二者在高温条件下均不稳定,易发生降解或缩

合反应,导致产率降低。糠醛的产率在 180 °C 下反应 80 min 时达到最大。当反应时间超过 80 min 后,产率逐渐降低,该趋势在 160 °C 及 200 °C 的条件下同样存在。对于 5-羟甲基糠醛,其产率随

温度升高的趋势更为明显,温度较低(160 ℃)时,产率持续升高。180 ℃时,其产率在120 min达到最大值,随后逐渐降低。在200 ℃条件下,5-羟甲基糠醛的产率在反应初期即迅速达到最大值,并随着时间的推移而逐渐降低。以上结果表明,5-羟甲基糠醛较糠醛更倾向于在高温下生成,但在高温条件下会同时促进其发生降解等副反应,导致产率下降。相比之下,糠醛在200 ℃时的产率反而低于在180 ℃时的产率,表现出更差的稳定性。5-羟甲基糠醛主要产生于纤维素的解聚反应,而糠醛主要产生于半纤维素的解聚反应,一定程度上表明纤维素在结构上比半纤维素更稳定,更难被破坏。因此,同时实现糠醛和5-羟甲基糠醛的高产率需考虑反应温度和时间的影响。水热

条件下,糠醛和5-羟甲基糠醛的产生主要是由于反应初期水合氢根离子为纤维素和半纤维素的溶出提供了酸性条件。在反应中期,体系中生成的如甲酸和乙酰丙酸等有机酸进一步促进了纤维结构的解聚,为连续反应提供了有利的条件^[31]。

2.2 稀硫酸于水溶剂中催化转化玉米秸秆

鉴于无催化剂下水热处理玉米秸秆时,糠醛与5-羟甲基糠醛的产率相对较低,本研究进一步探索了在均相酸催化条件下的玉米秸秆转化过程,旨在提高这2种目标产物的产率。采用超纯水作为反应溶剂,固液比为1:20,探索酸浓度和温度对玉米秸秆转化过程中产物产率的影响,结果如图2所示。

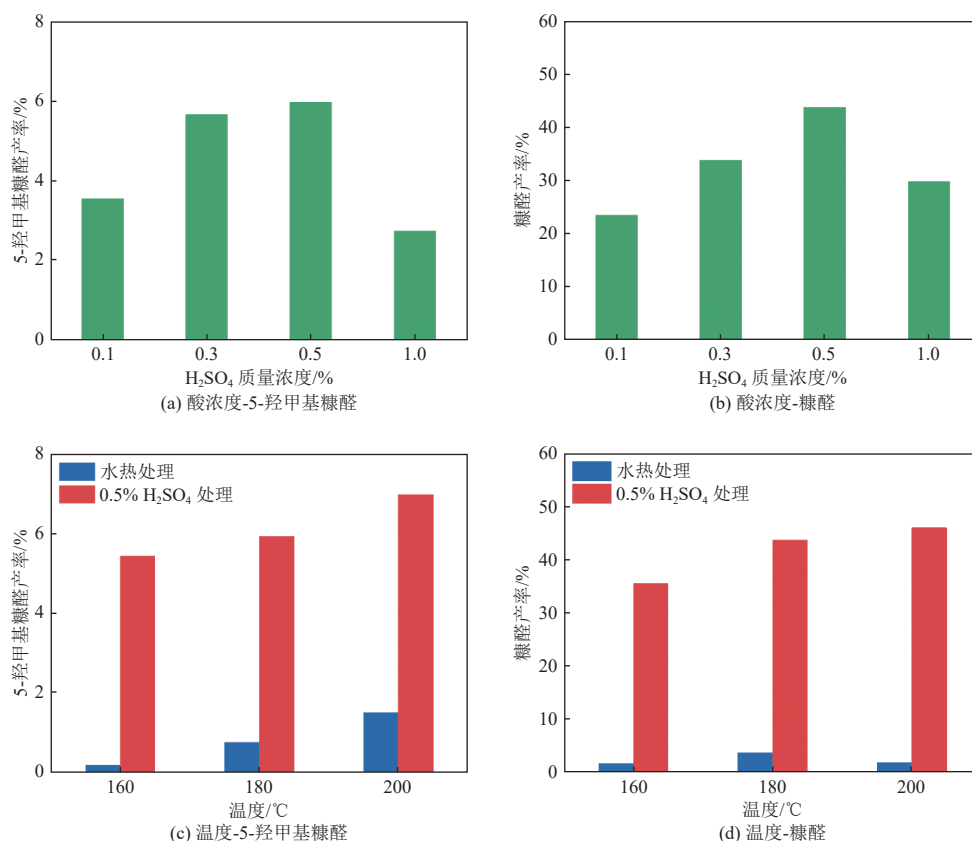


图2 酸浓度和温度对稀硫酸催化玉米秸秆制备5-羟甲基糠醛和糠醛的影响

Fig. 2 Effects of acid concentration and temperature on the preparation of HMF and furfural from corn stalk catalyzed by dilute sulfuric acid

实验结果表明,以水作反应溶剂时,稀硫酸的加入显著提高了5-羟甲基糠醛和糠醛的产率。在硫酸质量浓度为0.5%时,5-羟甲基糠醛与糠醛的产率均达到最大值,分别为6.0%和43.4%(图2(a)(b))。在此浓度下,随着反应温度的升高,5-羟甲基糠醛与糠醛的产率均呈现上升趋势,在200 ℃

时,二者的产率分别为7.0%和46.1%,与单纯的水热条件相比,两者产率均有大幅提升(图2(c)(d))。这表明酸性环境促进了玉米秸秆结构的破坏,使得解聚反应更加剧烈,从而加速了玉米秸秆的转化。进一步对比相同条件下5-羟甲基糠醛和糠醛的产率,表明纤维素较半纤维素结构更加稳

定,其化学键结构更难被破坏,该结论与 2.1 节中结果一致。因此,后续研究均采用稀硫酸质量浓度为 0.5%。

2.3 稀硫酸于 γ -戊内酯-水溶剂体系中催化转化玉米秸秆

2.3.1 固液比和水含量对产物产率的影响

上述已探讨在水溶剂中,酸浓度与温度对稀硫酸均相催化玉米秸秆的影响。为进一步优化反应条件,提升产物产率,采用生物质基平台化合物 γ -戊内酯作为溶剂,旨在探究其对催化过程中产物产率的影响,实验结果如图 3 所示。

结果表明,使用 γ -戊内酯作为反应溶剂,糠醛和 5-羟甲基糠醛的产率均得到显著提升。如图 3 (a) 所示,糠醛产率随着固液比减小而逐渐增大;对于 5-羟甲基糠醛而言,在固液比为 1 : 20 时,其产率达到最大。因此,为保证 5-羟甲基糠醛和糠

醛同时获得高产率,确定最优固液比为 1 : 20。当使用纯 γ -戊内酯为溶剂时,在 180 $^{\circ}\text{C}$ 、1 h 反应条件下,5-羟甲基糠醛和糠醛的产率分别为 17.7% 和 58.6%。 γ -戊内酯做反应溶剂时,成本较高,其可与水互溶,因此考虑在纯 γ -戊内酯溶剂体系中加入一定量的水,考察目标产物产率的变化,结果如图 3 (b) 所示。糠醛的产率随着 γ -戊内酯中水含量的上升无明显变化,而在水含量为 20% 时,5-羟甲基糠醛的产率达到最大值,为 22.5%,此时糠醛的产率为 62.4%。这可能与水含量增加导致 5-羟甲基糠醛发生吸水反应或缩合反应,进而产生后续产物或腐黑物有关。玉米秸秆的酸解过程在 γ -戊内酯-水溶液体系中更加有效,水的存在能促进玉米秸秆发生更大程度的解聚。因此,后续探究均在固液比为 1 : 20 及有机溶剂-水体系中水含量为 20% 的条件下进行。

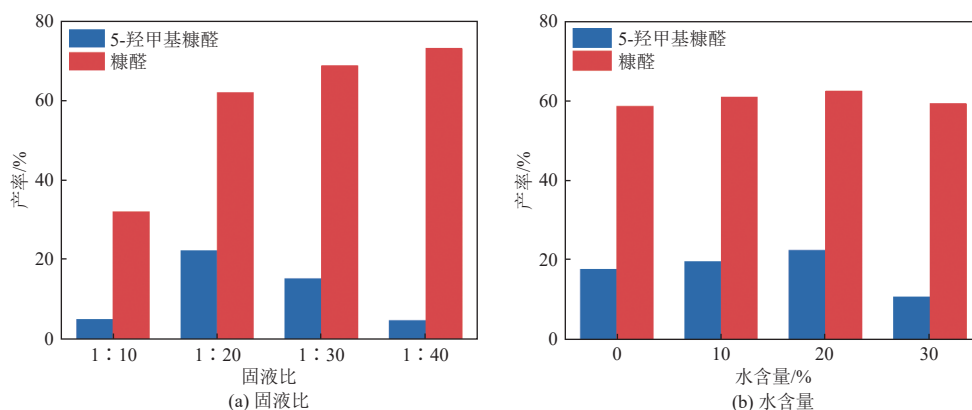


图 3 固液比和水含量对 γ -戊内酯-水溶剂体系中稀硫酸催化玉米秸秆制备 5-羟甲基糠醛和糠醛的影响

Fig. 3 Effects of solid-liquid ratio and water content on the preparation of HMF and furfural from corn stalk catalyzed by dilute sulfuric acid in γ -valerolactone-water system

2.3.2 温度、时间对产物产率的影响

有机溶剂 γ -戊内酯对稀硫酸催化转化玉米秸秆有显著的促进作用。在此基础上,深入探究了反应温度和时间对 5-羟甲基糠醛及糠醛产率的影响,结果如图 4 所示。

在 γ -戊内酯-水体系中,温度较低或较高均不利于 5-羟甲基糠醛和糠醛产率的提升(图 4(a))。温度较低时不足以解聚复杂的纤维素和半纤维素,而在温度较高的酸性体系中,转化过程中生成的产物可能很快发生缩合反应,导致产率降低。因此,确定最佳的反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,在此温度下进行了产率随反应时间变化的实验,结果如图 4 (b) 所示。糠醛产率在 60 min 时达到最大值,为 62.4%;而 5-羟甲基糠醛产率在 100 min 时达到最

大值,为 24.9%。随后,糠醛产率缓慢下降并平衡;而 5-羟甲基糠醛产率则持续下降,这可能与其在反应体系中的稳定性较差有关。5-羟甲基糠醛产率的最大值出现时间较糠醛稍滞后。研究再次表明,纤维素结构比半纤维素结构更加稳定,其解聚发生时间较半纤维素更长,与前文研究结果一致。表 1 总结了不同反应体系下玉米秸秆的转化性能,对比结果表明,本研究从玉米秸秆直接转化得到的糠醛产率高于文献的报道值。

2.3.3 不同溶剂对产物产率的影响

鉴于 γ -戊内酯作为溶剂时能显著提升产物产率,探究了其他溶剂对玉米秸秆转化过程的促进作用。选取了生物质基化合物 γ -丁内酯及常用溶剂 1,4-二氧六环进行对比实验,结果如图 5 所示。

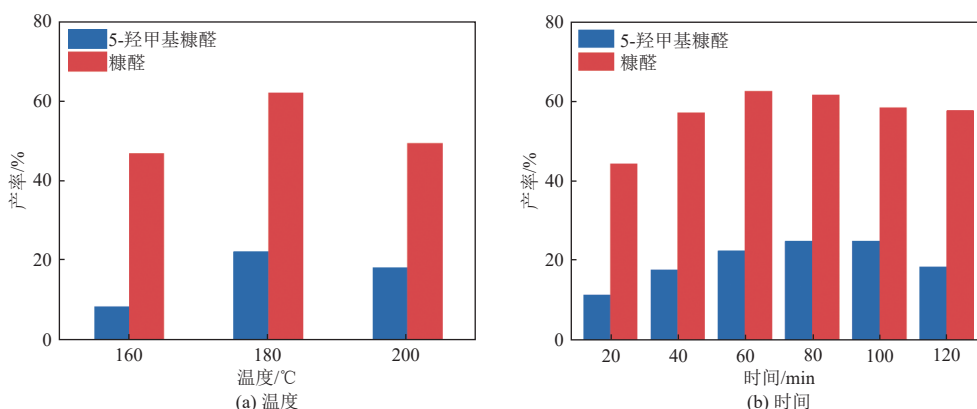


图 4 温度和时间对 γ -戊内酯-水溶剂体系中稀硫酸催化玉米秸秆制备 5-羟甲基糠醛和糠醛的影响

Fig. 4 Effects of temperature and time on the preparation of HMF and furfural from corn stalk catalyzed by dilute sulfuric acid in γ -valerolactone-water system

表 1 不同反应体系下玉米秸秆转化对比

Table 1 Comparison of corn stalk conversion under different reaction systems

反应物	催化剂	溶剂	反应条件	产物	文献
玉米芯	H ₂ SO ₄	水	170 °C, 90 min	41.0%糠醛	[32]
玉米芯	Amberlyst-15酸性树脂	γ -戊内酯-水	150 °C, 60 min	48.5%糠醛	[33]
玉米秸秆水洗液	—	—	210 °C, 20 min	46.5%糠醛	[16]
玉米秸秆	H ₂ SO ₄	γ -戊内酯-水	180 °C, 60 min	62.4%糠醛, 24.9% 5-羟甲基糠醛	本研究

结果表明,糠醛产率在 γ -戊内酯、1,4-二氧六环和 γ -丁内酯体系中类似,而 5-羟甲基糠醛产率在不同有机溶剂中呈现出显著的差异,这种差异可能源于其不同溶剂中的稳定性不同,也可能与溶剂本身的极性有关。

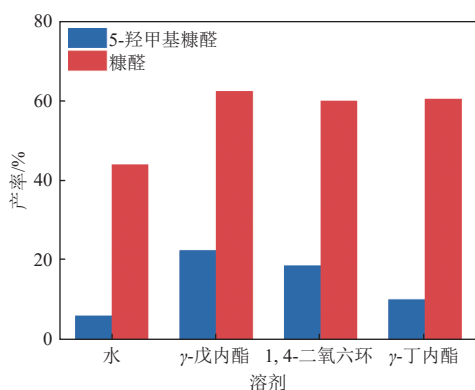


图 5 溶剂对稀硫酸催化玉米秸秆制备 5-羟甲基糠醛和糠醛的影响

Fig. 5 Effects of solvent on the preparation of HMF and furfural from corn stalk catalyzed by dilute sulfuric acid

2.4 玉米秸秆转化产物的稳定性研究

在玉米秸秆转化制备 5-羟甲基糠醛和糠醛的反应过程中,反应时间和温度对二者的产率具有显著影响。当反应时间过长或反应温度过高时,

二者的产率均呈下降趋势,这表明 5-羟甲基糠醛和糠醛在反应体系中可能发生自降解或缩合反应,导致其稳定性不足,进而影响最终产率。由于 5-羟甲基糠醛和糠醛既是目标产物又是副反应的反应底物,其在反应体系的稳定性对于抑制副反应的发生至关重要。因此,针对 5-羟甲基糠醛和糠醛的稳定性开展了研究,旨在明晰二者的稳定性特征,为实现产率最大化提供支撑。在 γ -戊内酯-水体系中,分别以 5-羟甲基糠醛和糠醛为底物、0.5% 稀硫酸作催化剂,在最优反应条件(糠醛: 180 °C、60 min, 5-羟甲基糠醛: 180 °C、100 min)下进行了稳定性测试,结果如图 6 所示。

糠醛在 γ -戊内酯-水体系中的稳定性相比于水溶液有了显著提升,质量损失率从水溶液中的 25.5% 降低为 γ -戊内酯-水体系中的 3.2%,表明糠醛在 γ -戊内酯-水体系中能够更加稳定地存在。有机溶剂的存在限制了糠醛自身的降解反应和缩合反应,不仅有利于糠醛产率的提高,更保证了糠醛产生后在体系中的稳定存在。对于 5-羟甲基糠醛,其在水体系和 γ -戊内酯-水体系中质量损失分别达到 80.6% 和 78.6%,表明溶剂体系对 5-羟甲基糠醛的稳定性无显著影响,而且相比糠醛,其稳定性更差。

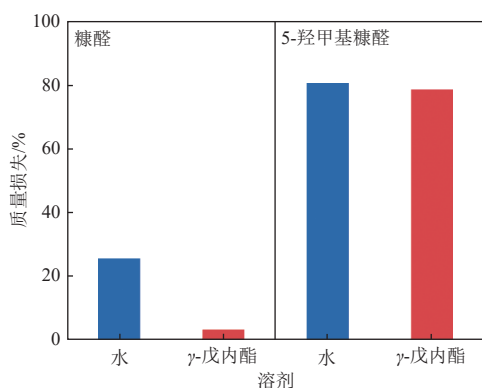


图 6 糠醛和 5-羟甲基糠醛的稳定性测试

Fig. 6 Stability tests of furfural and HMF

在酸性环境下,醇醛缩合的路径如图 7 所示。醛羰基的诱导效应激活的 α -H 原子,在酸催化下被分离。在酸性催化剂存在下,质子化作用的羰基氧原子增加了诱导效应,进一步促进 α -H 原子的分离,导致烯醇分子形式的形成。图 7 显示了由酸催化的 2 个醛(或酮)分子的标准醛醇缩合路径,该过程开始于烯醇的生成。

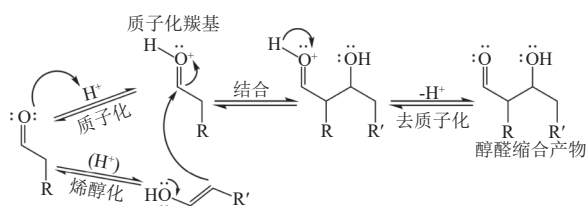


图 7 醛分子在酸催化下的缩合路径

Fig. 7 Aldol condensation paths of aldehyde molecules catalyzed by acid

实验结果表明,在玉米秸秆催化转化产生 5-羟甲基糠醛的过程中,5-羟甲基糠醛同时经历着激烈的降解或缩合反应,从而导致其产率不足。此外,用高效液相色谱对 5-羟甲基糠醛反应后的溶液进行分析,发现有少量糠醛产生,而在糠醛反应后的溶液中未发现 5-羟甲基糠醛的产生,表明糠醛的产生不仅来源于半纤维素产生的五碳糖,也来源于纤维素产生的六碳糖的后续产物。

2.5 玉米秸秆扫描电镜分析

为研究不同催化体系下玉米秸秆结构的变化情况,对不同反应体系处理后的玉米秸秆残余粉末进行了 SEM 表征(图 8)。样品的 SEM 表征在 SEM500(Gemini)上进行,扫描电压为 10 kV。

从 SEM 表征看出,经丙酮和乙醇混合溶液脱蜡处理后,玉米秸秆表面较粗糙,纤维外露,但其主体结构并未有明显破坏,表明有机溶剂脱蜡处

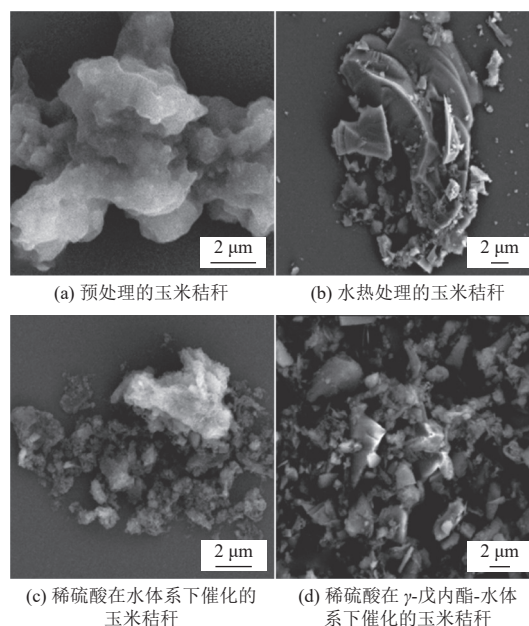


图 8 玉米秸秆在不同条件下反应后的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of corn stalk after reaction under different conditions

理只去除秸秆细胞壁中可溶有机物和蜡质,有利于后续催化转化反应的充分接触和发生,对秸秆本身结构无明显破坏作用(图 8(a))。经水热处理后,秸秆纤维外露更加明显,并且主体结构的周围颗粒增多。这是由于植物细胞壁中半纤维素的溶解和部分木质素的解除并在其表面沉积^[34],表明水热处理在一定程度上对秸秆有破坏作用,但不足以破坏其稳定的化学结构,从而导致 5-羟甲基糠醛和糠醛的产率较低(图 8(b))。在水作溶剂、稀硫酸作为催化剂的反应体系中,玉米秸秆明显被破坏,其大部分结构发生改变。这表明 0.5% 稀硫酸足以破坏玉米秸秆中稳定存在的纤维素、半纤维素结构,促进其水解、解聚产生后续产物,促进更多 5-羟甲基糠醛和糠醛的产生(图 8(c))。当使用 γ -戊内酯-水体系,玉米秸秆结构被破坏得更加明显,表面纤维结构被完全破坏,解聚反应进行更加彻底(图 8(d)),此结果也与该体系中的 5-羟甲基糠醛和糠醛产率特征相符。

3 结 论

本文对稀硫酸催化转化农业废弃玉米秸秆制备糠醛和 5-羟甲基糠醛平台分子进行了系统性研究,揭示了温度、酸浓度、固液比和溶剂等因素对糠醛和 5-羟甲基糠醛产率的影响。以 γ -戊内酯-水为反应体系,在固液比为 1:20、水含量为 20%、反应温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 下反应,糠醛和 5-羟甲基糠

醛的最大产率分别可达 62.4% 和 24.9%。糠醛的产率高于以往文献中关于玉米秸秆一锅法转化报道。5-羟甲基糠醛的低产率与其在反应体系中不稳定有关。 γ -戊内酯-水体系对玉米秸秆结构的破坏作用促进了糠醛和 5-羟甲基糠醛的生成。本研究深入探索了废弃玉米秸秆在均相催化体系中的转化规律,为农业废弃物的高值化利用提供了思路。

参考文献 (References) :

- [1] 赵志月, 蒋志伟, 曾永健, 等. 农林生物质热解制富酚生物油研究进展 [J]. 能源环境保护, 2023, 37(2): 134-146. ZHAO Zhiyue, JIANG Zhiwei, ZENG Yongjian, et al. Advances in the pyrolytic transformation of lignocellulosic biomass to phenol-enriched bio-oil[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(2): 134-146.
- [2] CHEN Fei, WANG Yuqi, ZHENG Lan, et al. Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass with potassium phosphate and iron and their binary mixture: A comprehensive investigation on the yields and compositions of biocrude and solid residue[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 386: 129532.
- [3] PERIYASAMY S, KARTHIK V, SENTHIL KUMAR P, et al. Chemical, physical and biological methods to convert lignocellulosic waste into value-added products. A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(2): 1129-1152.
- [4] JIANG Zhiwei, ZENG Yongjian, GUO Ruichao, et al. Recent advances on CO₂-assisted synthesis of metal nanoparticles for the upgrading of biomass-derived compounds[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 203: 114756.
- [5] KOHLER A J, VINCENT SAHAYARAJ D, A L, et al. Nonreductive fast lignin solvolysis in flow-through reactors for the sustainable production of BTEX aromatics from corn stover[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(33): 12504-12515.
- [6] LIN Lu, ZENG Yongjian, ZHANG Suyu, et al. Tuning ligand-vacancies in Pd-UiO-66 to boost biofuel production from 5-hydroxymethylfurfural hydrodeoxygenation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 361: 124592.
- [7] JIANG Linhai, YU Manman, SHU Weiwei, et al. An efficient and mild fractionation of corn stover *via* 2-phenoxyethanol and silicotungstic acid biphasic pretreatment for biomass valorization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151654.
- [8] GUO Ruichao, ZENG Yongjian, LIN Lu, et al. CO₂-assisted controllable synthesis of PdNi nanoalloys for highly selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024: e202418234.
- [9] YUAN Xinchuan, SHEN Guannan, CHEN Sitong, et al. Elucidating the mechanism of densifying lignocellulosic biomass with acidic chemicals (DLC) for lignocellulosic biorefinery[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(17): 6759-6773.
- [10] ZHAO Zhiyue, JIANG Zhiwei, XU Hong, et al. Selective production of phenol-rich bio-oil from corn straw waste by direct microwave pyrolysis without extra catalyst[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 700887.
- [11] TIAN Shuangqi, ZHAO Renyong, CHEN Zhicheng. Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 91: 483-489.
- [12] JIANG Chunxia, DI Junhua, SU Chun, et al. One-pot cocatalysis of corncob with dilute hydrochloric acid and tin-based solid acid for the enhancement of furfural production[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 268: 315-322.
- [13] TULAPHOL S, HOSSAIN M A, RAHAMAN M S, et al. Direct production of levulinic acid in one pot from hemp hurd by dilute acid in ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 1764-1772.
- [14] BENDER T A, DABROWSKI J A, GAGNÉ M R. Homogeneous catalysis for the production of low-volume, high-value chemicals from biomass[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2: 35-46.
- [15] HUANG Yibo, LIAO Xiaolong, DENG Yuying, et al. Cocatalysis of corncob with dilute formic acid plus solid acid SO₄²⁻/SnO₂-montmorillonite under the microwave for enhancing the biosynthesis of furfuralcohol[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 120: 38-41.
- [16] 张森佳. 分级预处理玉米秸秆制备乙醇和糠醛的研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2021: 27-29. ZHANG Senjia. Study on production of ethanol and furfural by two-step pretreatment of corn stover[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2021: 27-29.
- [17] YAN Kai, WU Guosheng, LAFLEUR T, et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38: 663-676.
- [18] LI Xiaodan, JIA Pei, WANG Tiefeng. Furfural: A promising platform compound for sustainable production of C₄ and C₅ chemicals[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7621-7640.
- [19] KUMAR VAIDYANATHAN V, SAIKIA K, SENTHIL KUMAR P, et al. Advances in enzymatic conversion of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural to value-added chemicals and solvents[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 378: 128975.
- [20] LI Xinxin, CONG Linchuan, LIN Nan, et al. Efficient electrochemical upgradation strategies for the biomass deriva-

- tive furfural[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(43): 23133-23147.
- [21] CHEN Shuo, WOJCIESZAK R, DUMEIGNIL F, et al. How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(22): 11023-11117.
- [22] KONG Xiao, ZHU Yifeng, FANG Zhen, et al. Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural to some value-added derivatives[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(16): 3657-3682.
- [23] CATTANEO S, STUCCHI M, VILLA A, et al. Gold catalysts for the selective oxidation of biomass-derived products[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(1): 309-323.
- [24] PAL P, SARAVANAMURUGAN S. Recent advances in the development of 5-hydroxymethylfurfural oxidation with base (nonprecious)-metal-containing catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(1): 145-163.
- [25] YEMİŞ 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.
- [26] XU Siquan, PAN Donghui, WU Yuanfeng, et al. Efficient production of furfural from xylose and wheat straw by bifunctional chromium phosphate catalyst in biphasic systems[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 175: 90-96.
- [27] BRANCA C, DI BLASI C, GALGANO A. Catalyst screening for the production of furfural from corncob pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(3): 1520-1530.
- [28] YAN Lulu, LIU Nian, WANG Yu, et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from corn stalk catalyzed by corn stalk-derived carbonaceous solid acid catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 173: 462-466.
- [29] LI Xiaoyun, XU Rui, YANG Jiabin, et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 130: 184-197.
- [30] HUANG Xin, KUDO S, SPERRY J, et al. Clean synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid by aqueous phase conversion of levoglucosenone over solid acid catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(6): 5892-5899.
- [31] DENG Aojie, REN Junli, LI Huiling, et al. Corncob lignocellulose for the production of furfural by hydrothermal pretreatment and heterogeneous catalytic process[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(74): 60264-60272.
- [32] XU Wenjuan, ZHANG Suping, LU Junjie, et al. Furfural production from corncobs using thiourea as additive[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36(3): 690-695.
- [33] 曹晓梅. 固体酸催化生物质转化制备糠醛的研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2022: 19-21.
CAO Xiaomei. Preparation of furfural from biomass over solid acid[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2022: 19-21.
- [34] RAMLI N A S, AMIN N A S. Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 487-498.