

精细化工与催化

碱性离子液体催化单糖脱水制5-羟甲基糠醛

赵 铎¹, 曲永水², 李 莉², 黄崇品^{2*}, 陈标华²

(1. 河南神马尼龙化工公司, 河南 平顶山 467000;

2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 离子液体作为一种新型的环境友好溶剂和液体酸碱催化剂用于单糖脱水制备5-羟甲基糠醛日益成为研究热点, 受到广泛重视。以典型的OH⁻为阴离子的碱性离子液体为催化剂, 研究了其对果糖/葡萄糖转化为5-羟甲基糠醛反应的影响。结果表明, 在二甲亚砜中, 160℃反应6h, 果糖转化率达90.4%, 5-羟甲基糠醛收率为83.3%, 5-羟甲基糠醛选择性为92.1%。这一新的碱性离子液体催化单糖脱水的体系, 取代了传统酸性催化剂的使用, 具有高效、环保、经济的特点, 为5-HMF规模化生产奠定了基础。

关键词: 催化化学; 离子液体; 单糖脱水; 5-羟甲基糠醛

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2015.11.016

中图分类号: TQ426.94; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2015)11-0926-06

Monosaccharide dehydration to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by alkaline ionic liquid

Zhao Duo¹, Qu Yongshui², Li Li², Huang Chongpin^{2*}, Chen Biaohua²

(1. Henan Shenma Nylon Chemical Company, Pingdingshan 467000, Henan, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: As a way of producing liquid fuels from renewable resources, the preparation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) through the dehydration of monosaccharide (fructose and glucose) with room temperature ionic liquids (ILs) has been paid much attention to, but the cost of the process is greatly increased with ILs as a solvent rather than as a catalyst. The influence of the alkaline ionic liquid used as the catalyst on the conversion of monosaccharide to 5-HMF was investigated. The results showed that using dimethylsulfoxide (DMSO) as the solvent, 5-HMF yield of 83.3%, the selectivity to 5-HMF of 92.1% and fructose conversion of 90.4% were attained under the condition of reaction temperature 160℃ and reaction time 6h. The alkaline ionic liquid catalyst system for the dehydration of monosaccharide, which replaced the conventional acidic catalysts, possessed high efficiency, environmental protection and economic characteristics.

Key words: catalytic chemistry; ionic liquid; monosaccharide dehydration; 5-hydroxymethylfurfural

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2015.11.016

CLC number: TQ426.94; O643.36 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2015)11-0926-06

生物质作为数量巨大、价格低廉的可持续性资源, 应用于化学工业是解决目前资源和能源危机的有效途径之一。由于5-羟甲基糠醛(5-HMF)可

以合成2,5-呋喃二甲醛、2,5-呋喃二甲酸和乙酰丙酸等高附加值产品, 也是合成胶黏剂、聚酯、聚酰胺和尼龙等重要高分子材料的原料, 因此以碳水化

合物制备5-HMF这一新型平台化合物视为“连接石化工业和生物质工业具有重要意义的关键环节”,具有十分广阔的前景和深远的意义^[1-2]。

Brönsted无机酸、有机酸、H型沸石及其他分子筛、酸性阳离子交换树脂以及杂多酸等被广泛用于单糖的催化降解,5-HMF收率10%~100%^[3-4]。Roman L Y等^[5]在水/甲基异丁基酮两相体系中以盐酸为催化剂,二甲基亚砷和聚乙烯吡咯烷酮为助剂,180℃反应5 min,5-HMF选择性为80%,果糖转化率为90%。

基于离子液体的优良物化性能,离子液体应用于5-HMF的制备受到广泛关注^[6-8]。Clement L M等^[9]将亲水性的[BMIM]BF₄和疏水性的[BMIM]PF₆用于果糖脱水,催化剂为Amberlyst-15树脂,在[BMIM]PF₆和[BMIM]BF₄混合溶剂加入一定量二甲基亚砷作为共溶剂,80℃反应24 h,5-HMF收率达80%。Zhao Z H等^[10]采用3-烯丙基-1-(4-磺丁基)咪唑三氟甲基磺酸盐及其Lewis酸衍生物3-烯丙基-1-(4-硫酰氯丁基)咪唑三氟甲基磺酸盐催化果糖脱水制备5-HMF,微波加热5 min,5-HMF收率达86%。耿丽等^[11]以阳离子相同{[BMIM]⁺}、阴离子不同{Cl⁻、Br⁻、[CF₃COO]⁻、[BF₄]⁻、[H₂SO₄]⁻和[H₂PO₄]⁻}的6种离子液体作溶剂和催化剂,考察了反应时间、反应温度和离子液体种类对果糖脱水制5-HMF的影响。Wei Huifang等^[12]研究了以离子液体[BMIM]Cl为溶剂,N-(4-磺酸基)丁基三甲胺硫酸氢盐和CrCl₃·6H₂O为催化剂,在温和的反应条件下将纤维素一步转化为5-HMF,当加入物质的量分数5.0%的N-(4-磺酸基)丁基三乙胺硫酸氢盐和物质的量分数4.5%的CrCl₃·6H₂O作催化剂时,在130℃反应,5-HMF最高收率为41%,目的产物总收率为56%。Zhao H等^[13]以离子液体作溶剂,CrCl₂为催化剂,将葡萄糖转化为5-HMF,获得了良好效果,反应温度100℃时,葡萄糖转化率达90%,5-HMF收率约70%。

在碱性条件下,果糖更易发生异构反应转化为葡萄糖,降低果糖制备5-HMF的选择性和收率。因此,用碱性离子液体催化制备5-HMF的研究较少^[14],Hu Suqin等^[15]研究了1,1,3,3-四甲基胍三氟醋酸盐、1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐和氯化胆碱/尿素3种碱性离子液体催化制备5-HMF,结果表明,果糖转化率均在5%以下。目前研究重点主要集中在将离子液体用作溶剂或溶剂兼催化剂,虽然

取得了可喜的成效,但离子液体用量大导致制备成本居高不下,制约了工业应用。

本文以OH⁻为阴离子的碱性离子液体为催化剂,研究其对果糖/葡萄糖转化为5-HMF反应的影响,并探讨碱性物质催化生物质制备5-HMF机理。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

甲苯、丙酮、无水乙醇、乙醚、二甲基亚砷、盐酸、葡萄糖、乙酸钾,北京化工厂;N-甲基吡咯烷酮,天津博迪化工股份有限公司;N-甲基咪唑,北京大田丰拓化学技术有限公司;溴乙烷、正丁醇、仲丁醇、甲基异丁基酮、果糖、氢氧化钾,天津福晨化学试剂厂;二氯甲烷,天津市光复科技发展有限公司;氟硼酸钠、异丙醇、异丁醇,国药集团化学试剂有限公司;5-HMF标准样品,上海晶纯化学试剂有限公司;高纯氮气(99.999%),北京海谱气体有限公司。所有试剂均为分析纯,未进行处理直接使用。

1.2 离子液体合成

所有离子液体主要包括氢氧化1-乙基-3-甲基咪唑[EMIM]OH、氢氧化1-丁基-3-甲基咪唑[BMIM]OH、氢氧化1-己基-3-甲基咪唑[HMIM]OH和氢氧化1-辛基-3-甲基咪唑[OMIM]OH,采用两步合成法制备,干燥存储,备用。

1.2.1 离子液体中间体合成

在250 mL烧瓶中将0.1 mol(8.21 g)N-甲基咪唑溶于适量甲苯中,加入溴代正烷烃0.11 mol,搅拌升温至70℃,维持24 h后停止反应。此时,溶液下层呈黄褐色,冷却至室温后,将三口烧瓶放入冰箱冷冻3 h,溶液下层黄褐色液体凝固,倾去上层甲苯溶液,下层产物用丙酮或甲苯洗涤(2~4)次,进行重结晶,得到淡黄色粘稠液体溴代1-取代基-3-甲基咪唑。

1.2.2 碱性离子液体合成

称取中间体0.1 mol溶于50 mL二氯甲烷中,加入0.1 mol(5.60 g)KOH,室温下搅拌10 h,过滤沉淀,旋蒸除溶剂,产物用乙醚洗涤(2~4)次,90℃干燥10 h,即得到所需碱性离子液体。

1.3 分析

依次取定量离子液体,反应物与溶剂于100 mL三口烧瓶中,通氮气保护,加热搅拌,冷却回流,待样品冷却后,用高效液相色谱流动相稀释后进行分析。

高效液相色谱外标法测定单糖脱水液中5-

HMF 含量,UV 检测器,色谱柱为 C18 柱(3.9 mm × 150 mm),甲醇与水体积比 40:60 为流动相,流速为 1.0 mL · min⁻¹。

采用 Agilent Technologies1200 Series HPLC 色谱仪进行单糖定量分析,RID 检测器,色谱柱为氨基柱 HPX-87C(300 mm × 7.8 mm),水为流动相,流速为 1.0 mL · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 [BMIM]OH 催化单糖脱水制备 5-HMF

将单糖 0.5 g 溶解于 30 mL 溶剂中,在催化剂 [BMIM]OH 用量 0.25 g 和设定温度下反应一段时间,分别测量单糖转化率及 5-HMF 收率,结果如表 1 所示。

表 1 [BMIM]OH 催化果糖/葡萄糖脱水制 5-HMF 结果
Table 1 Results of catalytic dehydration of fructose/glucose to 5-HMF over [BMIM]OH

反应物	溶剂	反应温度/℃	反应时间/h	转化率/%	5-HMF 收率/%	5-HMF 选择性/%
果糖	N-甲基吡咯烷酮	160	2	4.8	3.2	66.7
果糖	甲基异丁基酮	160	2	3.4	2.4	70.6
果糖	正丁醇	160	2	1.2	0.6	50.0
果糖	异丁醇	160	2	2.6	1.4	53.8
果糖	仲丁醇	160	2	1.3	0.5	38.5
果糖	二甲基亚砜	160	2	43.1	33.1	76.8
果糖	二甲基亚砜	160	4	68.2	54.7	80.2
果糖	二甲基亚砜	160	6	90.4	83.3	92.1
果糖	二甲基亚砜	140	2	0.5	0.3	60.0
果糖	二甲基亚砜	140	4	1.1	0.6	54.5
果糖	二甲基亚砜	140	6	8.5	5.6	65.9
果糖	二甲基亚砜	120	2	0.8	0.3	37.5
果糖	二甲基亚砜	120	4	1.1	0.4	36.4
果糖	二甲基亚砜	120	6	0.9	0.5	55.6
葡萄糖	N-甲基吡咯烷酮	160	2	2.5	1.5	60.0
葡萄糖	甲基异丁基酮	160	2	1.6	0.8	50.0
葡萄糖	正丁醇	160	2	1.1	0.2	18.2
葡萄糖	异丁醇	160	2	1.6	0.6	37.5
葡萄糖	仲丁醇	160	2	0.6	0.2	33.3
葡萄糖	二甲基亚砜	160	2	4.5	1.87	41.6

从表 1 可以看出,二甲基亚砜为溶剂果糖转化效果较好,升高反应温度和延长反应时间有助于提高果糖收率。160 ℃ 反应 6 h,果糖转化率达 90.4%,5-HMF 收率为 83.3%,5-HMF 选择性为 92.1%。

以葡萄糖为反应物,在所有溶剂体系中,葡萄糖转化率和 5-HMF 收率均较低,表明二甲基亚砜-[BMIM]OH 体系相较于葡萄糖具有的醛糖结构,更容易促使具有酮糖结构的果糖脱水产生呋喃环结构产物。

2.2 碱性离子液体催化单糖脱水反应

以 30 mL 的二甲基亚砜为溶剂、在催化剂量

0.25 g、果糖/葡萄糖用量 0.5 g、反应温度 160 ℃ 和反应时间 4 h 条件下,果糖/葡萄糖在不同碱性催化液中脱水制 5-HMF 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,以果糖为反应物,在 4 种碱性离子液体作催化剂时,[BMIM]OH 的催化效果最高,果糖转化率为 68.2%,5-HMF 收率为 54.7%。表明碱性离子阳离子中咪唑环取代基的长度对脱水反应起主要作用,并且随着取代基的增长,目标产物选择性先增后减,原因可能是果糖脱水成呋喃环产物是由碱性离子液体阳性离子取代基与酮糖结构相互作用所致,其相互作用力大小决定脱水反应程度。

以葡萄糖为底物的脱水反应效果远低于果糖为底物的反应,这是由于葡萄糖的醛糖结构在实验条

件下,易于保持自身结构稳定,抑制了葡萄糖转化为 5-HMF 过程中醇烯化反应的进行。

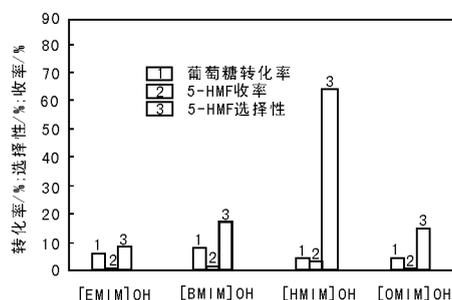
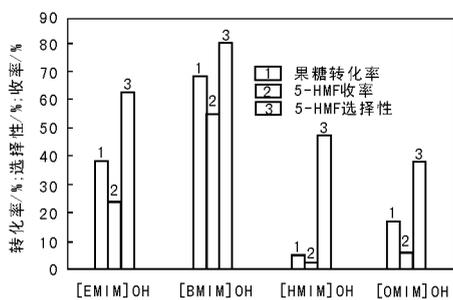


图 1 碱性离子液体对果糖/葡萄糖脱水制 5-HMF 的催化作用

Figure 1 Dehydration of fructose and glucose catalyzed by alkaline ionic liquid

2.3 反应温度

在催化剂[BMMIM]OH与果糖质量比0.50和溶剂二甲基亚砜用量30 mL条件下,反应温度对[BMMIM]OH催化果糖脱水制备5-HMF性能的影响结果如图2所示。从图2可以看出,随着反应温度升高,5-HMF收率和选择性先增后减,只有在

180 °C, 5-HMF选择性随着反应时间的延长而下降,由最初的85.15%降至67.80%,这是由于高温下,5-HMF自脱水反应加剧,分析过程中也观察到乙酰丙酸的量相应增加。从动力学反应平衡角度分析,原因在于碱性环境中,生成的目标产物有继续分解成酸性物质的倾向。适宜的反应温度为160 °C。

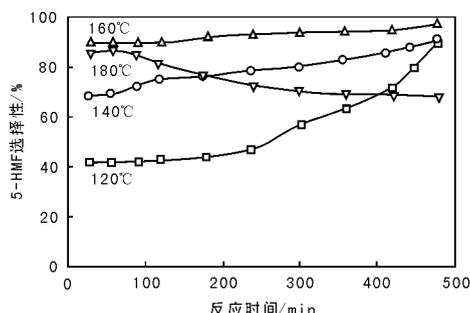
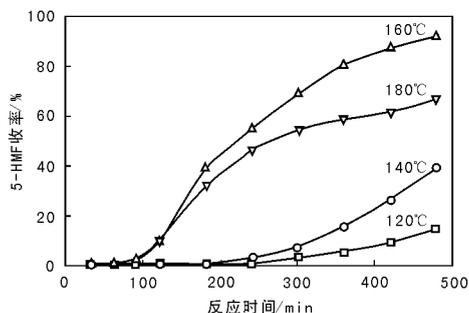


图 2 反应温度对[BMMIM]OH催化制备5-HMF性能的影响

Figure 2 Effect of reaction temperatures on catalytic performance of [BMMIM]OH for fructose dehydration to 5-HMF

2.4 离子液体用量

在反应温度160 °C,取[BMMIM]OH与果糖质量比0.2、0.5、1.0,考察碱性离子液体用量对5-HMF收率的影响,结果见图3。由图3可见,[BMMIM]OH与果糖质量比从0.2增至1.0,5-HMF收率提高。因为增加碱性离子液体用量,有助于加快果糖异构化及此后的脱水反应,但随着体系中碱含量的增加,5-HMF降解为小分子的乙酰丙酸及甲酸的反应加快,使最终目标产物收率下降,这也是碱性离子液体催化体系中存在的主要副反应。

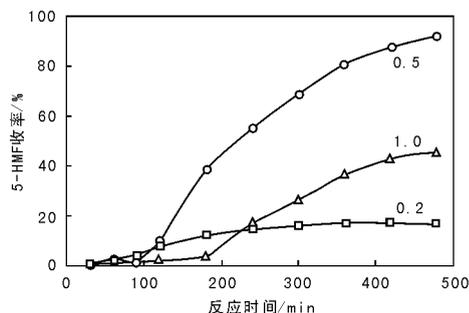


图 3 碱性离子液体用量对5-HMF收率的影响
Figure 3 Effect of alkaline ionic liquid amounts on 5-HMF yield

2.5 离子液体循环使用次数

本实验反应体系中离子液体为催化剂,占溶剂的量仅约0.8%,因而,离子液体从反应物中提取不能采用简单的“萃取-提纯”模式,而是将溶剂先减压蒸馏,而后将催化剂提取出来,将溶剂和催化剂循环使用。0.25 g的[BMIM]OH与30 mL二甲亚砜在160 °C反应8 h,反应结束后,将二甲亚砜减压蒸馏出,剩余物添加1.0 g水,并用5 mL乙酸乙酯萃取,合并溶液并旋蒸制得催化剂,用于循环实验,结果如图4所示。从图4可以看出,离子液体循环使用6次后,溶液中5-HMF收率仍为80.48%,用乙酸乙酯萃取液中的收率为75.45%。

在Brønsted碱性离子液体的催化作用下,果糖能够充分脱水生成5-HMF,最高收率为94.63%,这一结果与酸性催化作用结果相当,并且在所用的多种碱性离子液体催化作用下均取得较为理想的效果,表明在果糖脱水过程中经历了能被碱性有效催化的步骤。与酸性体系不同的是,在碱性离子液体

催化剂体系中主要副反应为5-HMF自降解成乙酰丙酸等。

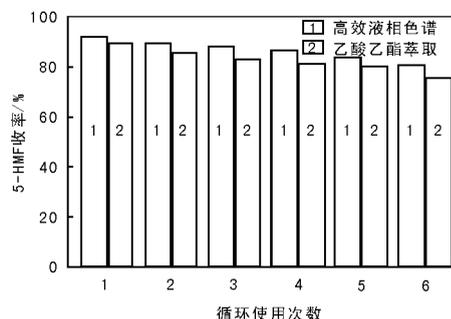


图4 [BMIM]OH和DMSO的循环使用次数对5-HMF收率的影响

Figure 4 Effect of repeated use times of [BMIM]OH and DMSO on 5-HMF yield

2.6 碱性离子液体催化单糖脱水制备5-HMF机理

在实验的基础上证实了碱性离子液体在碳水化合物脱水制备5-HMF的过程中也发挥了一定的作用,其中,葡萄糖的转化可能遵循图5所示机理。

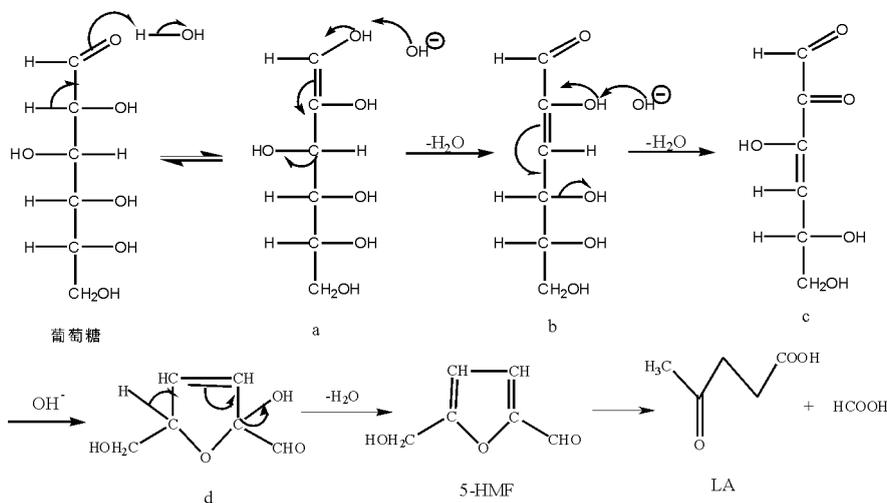


图5 葡萄糖糖转化为5-HMF的机理

Figure 5 Possible mechanism for glucose dehydration to 5-HMF

葡萄糖作为多羟基的酮糖,可以通过Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein(LBAE)反应实现异构化,即在碱性条件下,葡萄糖分子发生重排,主要是羰基旁边的碳原子上的碳氢键断裂形成烯醇中间体,通过烯二醇中间体转化成果糖或甘露糖,称为酮-烯醇互变异构,但在强碱溶液中,单糖则发生降解以及分子内的氧化和重排。糖的分子内氧化与重排生成羧酸,这也是实验过程中碱性离子液体催化

效果优于KOH等无机碱的原因。据此推测碱性环境中葡萄糖分子转化机理:葡萄糖分子先异构化为烯二醇(a),烯二醇发生消去反应后脱水产生烯醇式中间产物(b),而后进一步脱水生成烯醇式中间体(c),在碱性催化下,C-5上的羟基氧原子对羰基分子内亲核进攻成五元环状半缩醛(d),后者进一步分子内消去脱除一个水分子,得到目标产物5-HMF。值得注意的是,在碱性环境中5-HMF易

反生降解,再脱水生成乙酰丙酸与甲酸等小分子酸性物质,在实验过程中也发现在碱性较强的离子液体体系中乙酰丙酸含量相应较高。

3 结 论

以 4 种典型碱性离子液体为催化剂,研究了对果糖和葡萄糖转化为 5-HMF 的反应的影响,结果表明,160 ℃ 在二甲基亚砷中反应 6 h,果糖转化率达 90.4%,5-HMF 收率为 83.3%,5-HMF 选择性为 92.1%。这一新的碱性离子液体催化单糖脱水体系取代了传统酸性催化剂的使用,同时赋予了离子液体作为催化剂使用的新角色,符合现代化绿色生产要求,是一种全新、高效和环保体系,具有重要的理论研究价值及广阔的应用前景。

参考文献:

[1] Hew K L, Tamidi A M, Yusup S, et al. Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (OLP) [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 8855 - 8858.

[2] Liu Q B, Janssen M H A, Rantwijk F, et al. Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations [J]. *Green Chemistry*, 2005, (7): 39 - 42.

[3] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, et al. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Catalysis Communications*, 2009, (10): 1771 - 1775.

[4] Shimizu K, Uozumi R, Satsuma A. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods [J]. *Catalysis Communications*, 2009, (10): 1849 - 1853.

[5] Roman L Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312: 1933 - 1937.

[6] Tong X L, Ma Y, Li Y D. An efficient catalytic dehydration of fructose and sucrose to 5-hydroxymethylfurfural with protic ionic liquids [J]. *Carbohydrate Research*, 2010, 345: 1698 - 1701.

[7] Zakrzewska M E, Bogel Ł E, Bogel Ł R. Ionic liquid-mediated

formation of 5-hydroxymethylfurfurals: a promising biomass-derived building block [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111: 397 - 417.

- [8] 刘宝友, 许丹倩, 罗书平, 等. Brønsted 酸离子液体催化的醛、酮、胺三组分 Mannich 反应 [J]. *化工学报*, 2004, 55 (12): 2043 - 2046.
- Liu Baoyou, Xu Danqian, Luo Shuping, et al. Mannich reaction of aldehydes, ketones and amines catalyzed by brønsted acid ionic liquids [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2004, 55 (12): 2043 - 2046.
- [9] Clement L M, Claude M. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids [J]. *Catalysis Communications*, 2003, (4): 517 - 520.
- [10] Zhang Z H, Zhao Z B K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furfural in ionic liquid [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 1111 - 1114.
- [11] 耿丽, 魏立纲, 马英冲, 等. 离子液体中果糖脱水制 5-羟甲基糠醛 [J]. *现代化工*, 2008, (10): 245 - 247.
- Gen Li, Wei Ligang, Ma Yingchong, et al. 5-Hydroxymethylfurfural production from fructose dehydration in ionic liquid [J]. *Modern Chemical Industry*, 2008, (10): 245 - 247.
- [12] 魏会芳, 刘民, 宋春山, 等. 离子液体中纤维素催化转化制 5-羟甲基糠醛 [J]. *石油学报 (石油加工)*, 2011, 27 (3): 387 - 392.
- Wei Huifang, Liu Min, Song Chunshan, et al. Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde (HMF) in ionic liquids [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2011, 27 (3): 387 - 392.
- [13] Zhao H, Holladay J E, Brown H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Science*, 2007, 316: 1597 - 1600.
- [14] Qi Xinhua, Watanabe M, Aida T M. Catalytic conversion of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating [J]. *Catalysis Communications*, 2008, (9): 2244 - 2249.
- [15] Hu Suqin, Zhang Zhaofu, Zhou Yinxi. Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using ionic liquids prepared from renewable materials [J]. *Green Chemistry*, 2008, (10): 1280 - 1283.