

类号

密级

华中农业大学硕士学位论文
双功能化 Lewis-Brønsted 固体酸催化葡萄糖转化为 5-
羟甲基糠醛及其疏水效应的影响

**BIFUNCTIONAL BR NSTED-LEWIS SOLID ACIDS AS
CATALYSTS FOR CONVERSION OF GLUCOSE TO
5-HYDROMETHYLFURFURAL AND THE
HYDROPHOBICITY EFFECT**

研 究 生：王学朋

学 号：2013310110031

指 导 教 师：马忠华 副教授

马敬中 教授

指 导 小 组：王运教授，原弘教授，

刘永红副教授

专业：农药学

研究方向：碳水化合物转化

获得学位名称：农学硕士

获得学位时间：2016 年 6 月 日

华中农业大学理学院

二〇一六年 月

·目录

摘要.....	i
Abstract.....	iii
缩略语.....	v
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 生物质资源的研究.....	1
1.3 5-羟甲基糠醛的研究.....	2
1.3.1 5-羟甲基糠醛的性质及用途.....	2
1.3.2 由六碳糖制备 5-HMF 的研究.....	2
1.4 固体酸的研究现状.....	6
1.4.1 固体酸的分类.....	6
1.4.2 全氟烷基磺酰亚胺固体酸的研究.....	7
1.4 催化剂的疏水性对其稳定性及糖类化合物转化的影响.....	8
1.4.1 疏水性对固体催化剂稳定性的影响.....	8
1.4.2 固体催化剂的疏水性对糖类化合物转化的影响.....	9
1.5 选题意义及思路.....	9
第二章 亲疏水性不同的双功能化 Lewis-Brønsted 固体双酸的合成.....	12
2.1 引言.....	12
2.2 主要测试仪器及方法.....	14
2.3 主要试剂及纯化.....	15
2.4 实验方法.....	15
2.4.1 固体单酸的合成.....	15
2.4.2 目标产物双功能化固体双酸的合成.....	19
2.5 双功能化固体双酸结构及性质的表征.....	20
2.5.1 固体双酸结构的表征.....	20
2.5.2 固体双酸的性质表征.....	25
2.6 本章小结.....	28

第三章 双功能化固体双酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 及其疏水性的影响.....	29
3.1 引言.....	29
3.2 主要测试仪器.....	29
3.3 主要试剂和药品.....	30
3.4 试验方法.....	30
3.4.1 双功能化固体双酸催化葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛.....	30
3.4.2 疏水性对于固体酸催化葡萄糖转化的影响.....	33
3.5 结果与讨论.....	35
3.5.1 标准曲线的绘制结果.....	35
3.5.2 固体双酸催化剂催化葡萄糖转化为 5-HMF 的实验结果.....	38
3.5.3 双功能化固体双酸循环使用实验结果.....	39
3.5.4 小结与讨论.....	41
3.5.5 固体 Brønsted 单酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 的实验结果.....	42
3.5.6 固体双酸催化果糖转化为 5-HMF 的实验结果.....	43
3.5.7 固体双酸催化 5-HMF 转化的实验结果.....	45
3.6 本章小结.....	46
第四章 结论与展望.....	49
4.1 结论.....	49
4.2 展望.....	50
参考文献.....	51
致谢.....	62

摘要

在全球化石能源消耗日益严重的形势下,将储量丰富、来源广泛的可再生生物质资源转化为高附加值平台化合物,部分替代化石能源产品,无疑是当今研究热点之一。

5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一种具有代表性的高附加值平台化合物,能够作为众多反应的中间体和合成高分子材料单体,其本身及其衍生物可以作为多种化工原料。其制备方法可以通过催化糖类化合物转化得到,特别是以葡萄糖和果糖都是制备 5-HMF 很好的可再生原料。

本文制备了三种双功能化的 Brønsted-Lewis 固体酸,其中, Cr(III)-NKC-9 是一种具有 $-SO_3H$ 官能团和 Cr(III),以聚苯乙烯为载体的树脂,具有亲水性; Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂是一种具有全氟丁基磺酰亚胺和 Cr(III),以二氧化硅为载体的固体酸,具有亲水性; Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 是一种具有全氟丁基磺酰亚胺和 Cr(III)的固体酸,以聚二乙烯基苯为载体,具有疏水性。经过接触角测试,三类固体双酸对水的接触角分别为: Cr(III)-NKC-9 (24.2°)、Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ (41.4°)、Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI (109.8°)。通过 FT-IR, TEM, XRF, TG, TEM-EDX mapping, N₂ 吸附-脱附等方法对三类固体双酸的热稳定性、元素分布等性质进行表征。使用 Cr(III)-NKC-9、Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 和 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 分别催化葡萄糖的转化为 5-HMF,葡萄糖的转化率均在 90%以上,5-HMF 产率分别为 67%、62%和 57%。对三种催化剂的循环使用性进行了探究,Cr(III)-NKC-9 仅能循环使用 4 次,5-HMF 产率从 67%下降到 43%; Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 循环使用 7 次后成泥浆状,难以继续循环使用,5-HMF 的产率由 63%下降到 52%; Cr(III)-PDVB-0.3-SSFB 可以循环使用 12 次,5-HMF 产率保持在 55%—57%。对反应动力学进行了计算,三种固体酸催化葡萄糖转化的反应速率常数分别为 Cr(III)-NKC-9: 0.9142、Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂: 0.8921、Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI: 0.3369。

动力学分析表明,疏水性的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化葡萄糖转化的速率慢于两种亲水性的固体双酸,说明催化剂的疏水性会减慢葡萄糖转化的反应速率。循环使用结果表明,将耐水性全氟烷基磺酰亚胺负载到疏水性的聚二乙烯基苯载体上可以大大提高了催化剂在水中的循环使用性能。这为进一步设

计多功能催化剂用于生物质的有效转化，提供了很好的参考。

关键词：葡萄糖；5-羟甲基糠醛；磺酰亚胺；固体酸；疏水性

Abstract

Under the situation of global fossil energy consumption growing, converting the abundant renewable biomass resources into high value-added platform compounds, partly replace fossil energy products, is one hotspot of research.

5-hydroxymethylfurfural(5-HMF) is a kind of typical high value-added platform compounds, as a large number of reaction intermediates and synthetic polymer monomer. It and its derivatives can be used as a variety of chemical raw materials. Thus, it can alleviate the problems of fossil material depleted to some extent. So, 5-HMF is an important platform of compound. It can be acquired by catalyzing carbohydrate compounds into 5-HMF. Especially, glucose and fructose are perfect renewable raw materials to acquire 5-HMF.

In this paper, three kinds of bifunctional Brønsted-Lewis solid acids were composed, among them, Cr(III)-NKC-9 is a hydrophilic resin, which possessing $-\text{SO}_3\text{H}$ functional group and Cr(III) with polystyrene as the carrier; Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ is a kind of hydrophilic solid acid, which possessing perfluorinated butyl sulfonylimide and Cr(III) with silicon dioxide as the carrier; Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI is a kind of hydrophobic solid acid, which possessing perfluorinated butyl sulfonylimide and Cr(III) with polydivinylbenzene as the carrier. The contact angle of binary solid acids were tested respectively: Cr(III)-NKC-9 (24.2°), Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ (41.4°), Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI (109.8°). The thermal stability, element distribution and other properties of binary solid acids were characterized through FT-IR, TEM, XRF, TG, TEM-EDX mapping, nitrogen adsorption-stripping and other methods. Cr(III)-NKC-9, Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ and Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI catalyze glucose into 5-HMF, which glucose conversion rate were over 90%, and 5-HMF yield was 67%, 62% and 57%, respectively. The recycle of binary solid acids were explored, Cr(III)-NKC-9 can only be recycled four times, the yield of 5-HMF decreased from 67% to 43%; Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ turned into slurry, after recycling 7 times, the yield of 5-HMF decreased from 63% to 52%; Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI can be recycled 12 times, the yield of 5-HMF keep at

55 %-57 %. Reaction kinetics were calculated, the reaction rate constant of glucose conversion were acquired respectively, Cr(III)-NKC-9: 0.9142, Cr(III)-PSFSI-MS MA₁₅/SiO₂: 0.8921, Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI: 0.3369.

The kinetics analysis showed that glucose conversion rate of Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI was slower than two kind of hydrophilic solid acids, which illustrated that hydrophobic of catalyst would reduce the conversion rate of glucose. Recycling results showed that the water resistance perfluorinated butyl sulfonylimide was loaded to the hydrophobic polydivinylbenzene carrier would improve the recycling performance of catalyst in water significantly. It provides a good reference for the further design of multifunctional catalyst to the conversion of biomass efficiently.

Keywords: glucose; 5-HMF; sulfonylimide; solid acid; hydrophobic.

缩略语

英文缩写	英文名称	中文名称
5-HMF	5-hydroxymethylfurfural	5-羟甲基糠醛
PDVB	Polydivinylzene	聚二乙烯基苯
DVB	Divinylzene	二乙烯基苯
SSFBI	4-Styrenesulfonyl(perfluorobutylsulfonyl)imide	对苯乙烯磺酰基全氟 丁基磺酰亚胺钠盐
AIBN	Azodiisobutyronitrile	偶氮二异丁腈
HPLC	High Herformance Liquid Chromatograph	高效液相色谱
XRF	X - ray fluorescence spectrum	X 射线荧光光谱
FT-IR	Fourier Transform Infrared Ray Spectrum	傅里叶红外光谱
TG	Thermogravimetric Analysis	热重分析
TEM	Transmission Electron Microscope	透射电子显微镜
TEM-EDX mapping	Transmission Electron Microscope mapping	透射电镜元素分布

第一章 绪论

1.1 引言

生物质资源是作为一类可再生资源，不仅数量巨大，而且成本十分低廉，以其为原料可以制备多种高附加值的平台化合物。因此，近年来生物质的催化转化成为众多学者研究的热点。

5-羟甲基糠醛（5-HMF）是一种具有代表性的高附加值平台化合物，能够作为众多反应的中间体和合成高分子材料单体，其本身及其衍生物可以作为多种化工原料。其制备方法可以通过催化糖类化合物转化得到，特别是以葡萄糖和果糖都是制备 5-HMF 很好的可再生原料。制备的关键在于原料及催化剂的选择，目前使用同时含有 Lewis 酸和 Brønsted 酸的固体双酸催化剂催化葡萄糖转化为 5-HMF 引起了许多研究者的关注。

催化剂本身的性质对于化学反应而言至关重要，由于反应体系的不同，反应介质及反应物的性质也会对催化剂的活性产生影响。对于催化生物质的转化，催化剂自身的亲水和疏水性质是影响糖类化合物转化的重要因素。

综上所述，5-羟甲基糠醛（5-HMF）作为一种应用广泛的化工原料，利用固体酸催化糖类化合物转化为 5-HMF 具有十分重要研究意义。同时，催化剂的亲疏水性质对于催化剂自身的稳定性及糖类化合物的转化有着重要的影响，也是本课题研究的重点工作之一。

1.2 生物质资源的研究

由于各种因素的影响，目前全球的石油、煤炭等化石原料正在逐渐枯竭的趋势，而能源的需求量却在不断地上升。在此情况下，传统的化学化工面临着巨大的考验，由此产生了“绿色化学”这一理念，以达到循环使用节约能源得目的。而通过寻找新的廉价的原料制备重要的平台化合物实现资源的循环使用也是绿色化学的目标之一（吴创之 2009）。

生物质资源是一类储量丰富、来源广泛的可再生资源，将自然界中普遍存在的生物质通过催化反应分解转化为经济价值更高的小分子化合物乙醇酸、乳酸、甲酸等，可以变废为宝提高生物质的利用价值，实现了生物质再利用的目的。因

此，将生物质资源转化为高附加值的平台化合物，是生物质资源研究的重点方向之一（陈曦 2007）。

1.3 5-羟甲基糠醛的研究

1.3.1 5-羟甲基糠醛的性质及用途

5-羟甲基糠醛（5-HMF）作为一种具有代表性的高附加值平台化合物，分子中同时含有羟甲基活泼基团和酸性基团，能够作为众多反应的中间体以及合成复杂化合物的原料和合成高分子材料单体，是一种重要的平台化合物（王军 2008）。

5-HMF 具有较高的商业附加值，主要体现在以下几个方面：1、生产石油类产品。以 5-HMF 及其衍生物为原料，经过缩合脱水可以制备多种液态烷烃，是石油类燃料的优秀替代品；2、合成高分子材料。以 5-HMF 为原料，可以合成具有光学活性的高分子材料，广泛应用于合成纤维、橡胶等领域；3、可应用于农药医药领域。由于 5-HMF 本身具有药物活性，是很多中药的有效成分，以其为原料通过化学反应可以制备一系列重要的呋喃衍生物，其中包括合成医药和农药的先导化合物等（傅紫琴 2008），具有巨大的药用价值。由此可见，5-HMF 其衍生物可以作为多种化工原料应用广泛，是一种高附加值的平台化合物。

1.3.2 由六碳糖制备 5-HMF 的研究

由于 5-羟甲基糠醛(5-HMF)具有较高的经济价值，引起研究者的广泛关注，尤其是其制备方法是人们研究的重点，5-HMF 可以在酸性条件下通过葡萄糖、果糖、蔗糖等糖类化合物转化制备，由六碳糖脱水生成。其原料的选择主要是葡萄糖和果糖，目前，已有大量文献报道了以葡萄糖和果糖为原料在酸性条件下制备 5-HMF 的方法，其中主要包括以下几类：

1、Brønsted 酸催化果糖糖转化为 5-HMF。作为酸性催化剂，Brønsted 酸是最早被用于催化糖类化合物转化研究的，使用 Brønsted 酸可以提高 5-HMF 的产率，但是反应原料只适合于果糖（Choudhary et al 2012），对于葡萄糖等效果较差；

2、Lewis 酸催化果糖糖转化为 5-HMF。近年来的研究发现，Lewis 酸同样可以作为催化葡萄糖和果糖转化为 5-HMF 的催化剂。在反应体系中加入 Lewis

酸(如: SnCl_4 、 CrCl_3 等), 可以显著的提高 5-HMF 的产率。Hitoshi Ishida 等人发现反应体系中加入三价金属离子能够有效的将葡萄糖转化为 5-HMF, 提高了产物的产率 (Hitoshi et al 1996); Yue Shen 等使用 InCl_3 作为催化剂催化果糖转化为 5-HMF, 产率达到 79 % (Yue et al 2014);

3、Lewis 酸与 Brønsted 酸协同催化葡萄糖转化为 5-HMF。以葡萄糖为反应原料得到的 5-HMF 产率要明显低于果糖, 这主要是因为果糖是一种酮糖, 化学性质相对比较活泼, 在酸性条件下可以直接脱水生成 5-HMF, 而葡萄糖作为一种醛糖, 化学性质相对果糖而言更加稳定, 在以其为原料制备 5-HMF 的过程中会产生较多的副产物, 从而降低 5-HMF 的产率。提高由葡萄糖制备 5-HMF 的产率一直是人们研究的重点问题, 有文献报道, Lewis 酸可以将葡萄糖异构化为果糖, 进而在 Brønsted 酸的催化下进一步生成 5-HMF, Yomaira 等使用 Lewis 酸 AlCl_3 和 Brønsted 酸 HCl 作为催化剂, 往体系中加入有机溶剂形成双相体系, 催化葡萄糖转化为 5-HMF, 产物产率达到 62 % (Yomaira et al 2012)。使用 Lewis 酸与 Brønsted 酸协同催化, 可以大大提高以葡萄糖为原料制备 5-HMF 的产率。

同时, 还有文献报道使用固体酸、固体碱、杂多酸、离子液体以及改变反应体系等不同的方法催化糖类化合物转化为 5-HMF, 均取得了不错的效果。例如: Long 等使用 γ -戊内脂作为反应溶剂催化葡萄糖、果糖、蔗糖转化为 5-HMF 取得了不错的效果, 反应过程中使用绿色溶剂 γ -戊内脂作为反应溶剂, 探究了制备 5-HMF 的新体系 (Long et al 2014)。国内外的大量文献报道为本文的研究提供了重要的依据。

1.3.2.1 原料的选择

5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 作为一种重要的平台化合物, 最有效的制备方法是在酸性条件下通过催化糖类化合物分解转化, 由六碳糖脱水生成 5-HMF (Deng et al 2014)。其制备原料的选择可以通过纤维素、纤维二糖、蔗糖等多糖分解转化得到 5-HMF, 也可以通过葡萄糖、果糖等单糖直接催化转化得到 5-HMF (邓理 2013)。因为 5-羟甲基糠醛(5-HMF)的性质并不稳定, 且催化转化的产率较低, 所以对原料以及反应条件的要求比较高。目前, 使用果糖为原料催化转化为 5-HMF, 产物的产率最高, 效果最好 (Daorattanachai et al 2012)。但近年来,

以葡萄糖为原料制备 5-HMF 的研究取得了巨大的进展，引起了研究者的关注。

葡萄糖是一种生物质资源，同时也是自然界中最为重要的一种单糖，在医药等领域有着广泛的应用。其来源十分广泛，可以通过绿色植物本身的光合作用产生，也可以通过化学方法由纤维素等多糖分解得到（Fan et al 2011）。由于葡萄糖属于一种可再生的生物质资源且其来源丰富价格低廉，对其进行分解转化，得到应用价值更高的化合物，引起了研究学者的广泛重视，其中以葡萄糖为原料通过化学反应转化为 5-羟甲基糠醛（5-HMF）更是国内外研究的热点。相比于纤维二糖、蔗糖等多糖，葡萄糖可以更高效的转化为 5-HMF，而与果糖相比，葡萄糖的成本价值要远远低于果糖，从高效且节约成本的角度考虑，我们选择葡萄糖作为制备 5-HMF 的原料（Beckerle et al 2012）。

1.3.2.2 Lewis 酸和 Brønsted 酸协同催化葡萄糖制备 5-HMF 的反应机理

以葡萄糖为原料制备 5-羟甲基糠醛(5-HMF)一般认为是分两步反应进行的。如 Fig.1-1 所示：

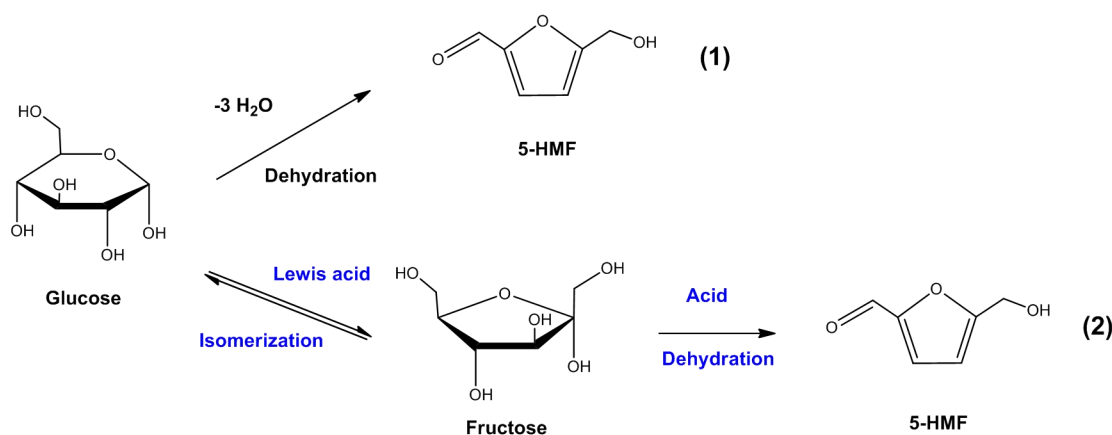


图 1-1 葡萄糖制备 5-HMF 的反应机理

Fig.1-1 The reaction mechanism of converting glucose to 5-HMF

如上图所示，一葡萄糖为原料生成 5-HMF 主要通过两种途径生成 5-HMF，途径(1)：葡萄糖分子会在酸性条件下直接脱水形成 5-HMF，这一过程会有较多的副产物生成，得到的产物 5-HMF 的产率比较低（张阳 2012）；途径(2)：葡萄糖分子首先在 Lewis 酸的催化下会发生异构化转化为果糖，果糖的酮式结构相较于葡萄糖的式是结构更为活泼，在酸性条件下，果糖会进一步发生脱水反应生成 5-HMF。这一过程，葡萄糖的选择性较高，从而提高了生成 5-HMF 的产率

(Jiménez et al 2014)。

根据相关研究表明，以葡萄糖为原料制备 5-HMF，葡萄糖异构化为果糖是关键步骤，作为催化异构化反应的活性中心 Lewis 酸（以 Cr(III) 为例），在异构化过程中 Cr(III) 会与反应体系中的 H_2O 、 OH^- 等发生配位，形成不同类型的配合物，使 Cr(III) 以不同的形式存在于反应体系中，如 $[\text{CrOH}]^{2+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ 等，其中形成的 $[\text{CrOH}]^{2+}$ 的数量对于葡萄糖异构化为果糖的反应速率起着主要的作用 (Vinit 2013)。

1.3.3.3 反应温度的选择

反应温度是影响葡萄糖转化的关键因素之一。研究表明，葡萄糖异构化为果糖的过程不需要过高的温度，但果糖脱水生成 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 却需要在高温 ($>100^\circ\text{C}$) 下才能进行。另一方面，过高的温度容易使葡萄糖等糖类化合物发生碳化，导致副产物增多，同样不利于 5-HMF 的生成 (Ohara et al 2010)。大多数的文献报道中，催化葡萄糖转化的温度在 120°C — 180°C 之间。

1.3.3.4 反应介质的选择

水作为一种不会造成污染的绿色溶剂无疑是化学反应介质选择最理想的选择。对于制备 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 的反应体系而言，往往需要在相对较高的温度下进行反应，5-HMF 在水相中很容易与水进一步发生反应生成乙酰丙酸和甲酸等产物，从而大大降低了 5-HMF 的产率 (D'Anna et al 2014)。

使用可以溶解 5-HMF 的单相有机溶剂作为反应介质，虽然会抑制 5-HMF 进一步发生反应，但单一的有机溶剂通常对葡萄糖的溶解度很小，导致 5-HMF 的产率并不是很高，所以不适合作为反应的介质。由此，研究者们想到了使用水—有机溶剂双相体系作为制备 5-HMF 的反应介质，反应体系中用水相溶解葡萄糖，加入对 5-HMF 溶解度更高的有机溶剂，可以将反应过程中生成的 5-HMF 萃取到有机相中，抑制 5-HMF 进一步发生反应，从而提高 5-HMF 的产率。与单相体系相比，双相反应体系能够明显地提高 5-HMF 的产率，对于 5-HMF 的制备更加适合，因此引起研究者的关注。Chheda 等人研究了葡萄糖、果糖在水—有机相两相体系中转化为 5-HMF。有机相选用甲基异丁酮、仲丁醇和二氯甲烷等有机

溶剂，同时加入二甲亚砜(DMSO) 提高反应底物转化的选择性，实验结果表明，葡萄糖和果糖的产率分别为 53 %和 89 %，效果较为理想（Chheda et al 2007）。

1.3.3.5 催化剂类型的选择

在催化反应中催化剂起着关键性的作用，借助于催化剂生产的产品总值占全世界产品总值的 18%，仅次于机械产品总值（郑晓玲 2000）。由此可见，催化剂的发展与创新对于社会的生产进步发挥着不可或缺的作用。在此基础上，催化剂的种类也越来越多。在众多的催化剂中，酸性催化剂拥有很大的比重，传统的酸性催化剂（如：液体质子酸等）对于工业生产的发展发挥了重要的作用，但同时由于这类催化剂往往是作为均相反应体系的一部分，导致其不可避免的存在明显地缺点，例如：难以回收使用、对设备腐蚀性强、污染环境等（Román et al 2011）。为了解决这类催化剂存在的缺点，研究者们将酸性位点聚合或者负载到载体上使之成为固体（即固体酸）应用于催化反应，固体酸能够很好地解决传统均相催化存在的缺点，具有对设备损害小、易回收可循环使用等优点（Sampath et al 2013）。因此，固体酸的研究与应用受到了越来越多研究者的关注。

在酸性条件下制备 5-羟甲基糠醛（5-HMF）催化剂的选择是关键因素之一，传统的均相酸催化剂催化葡萄糖转化为 5-HMF，尽管操作容易、方法简单，但具有污染环境、腐蚀设备、不能循环使用显著等缺点（Wang et al 2013）。而固体酸催化剂能够有效地弥补传统均相催化剂的不足，成为研究者关注的热点。

1.4 固体酸的研究现状

1.4.1 固体酸的分类

按照布朗斯特(Brønsted, 简称 B 酸或质子酸) 以及路易斯(Lewis, 简称 L 酸) 酸碱理论的定义, 可以引申出固体酸即具有给出质子或接受电子对能力的一类固体。其催化功能来源于酸中心, 即固体上存在的具有催化活性的酸性部位(如: H^+ 、正价金属离子等)。近年来, 随着固体酸的研究引起人们的广泛关注, 研发出的固体酸的种类和数量也越来越多, 并且已经在工业上得到了应用（Zeidan et al 2006）。大体上固体酸可分为 9 类如表 Table 1-1 所示。

表 1-1 固体酸的分类

Table 1-1 The classification of solid acid catalyst

序号	固体酸类型	具体实例
1	阳离子树脂	NKC-9、Nafion-H、二乙烯基苯共聚物等
2	固载化液体酸	HF/Al ₂ O ₃ 、H ₃ PO ₄ /硅藻土等
3	杂多酸	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·xH ₂ O 等
4	氧化物及复合金属氧化物	ZrO ₂ /SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 等
5	分子筛	丝光沸石等
6	固体超强酸	WO ₃ /ZrO ₂ 、B ₂ O ₃ /ZrO ₂ 等
7	金属盐	硫酸盐、磷酸盐等
8	硫化物	CdS、ZnS 等
9	天然粘土矿	高岭土、膨润土等

1.4.2 全氟烷基磺酰亚胺固体酸的研究

全氟烷基磺酰亚胺是一种有机含氟氮超酸，其结构通式为 R_fSO₂HNSO₂R_f' (其中 R_f, R_f' 为全氟烷基)。全氟烷基磺酰亚胺表现出超酸性质，依赖于其独特的 -R_fSO₂N⁻SO₂R_f' 阴离子结构；同时，在两个全氟烷基磺酰基强吸电子效应的影响下，氮原子上的负电荷处于高度离域状态，电子分散到整个 O-N-S 骨架上，使 -R_fSO₂N⁻SO₂R_f' 阴离子保持极好的稳定性 (Fig.1-2)，尤其是耐水性较为稳定，在水相中不易发生水解。(肖杰展 2005)。

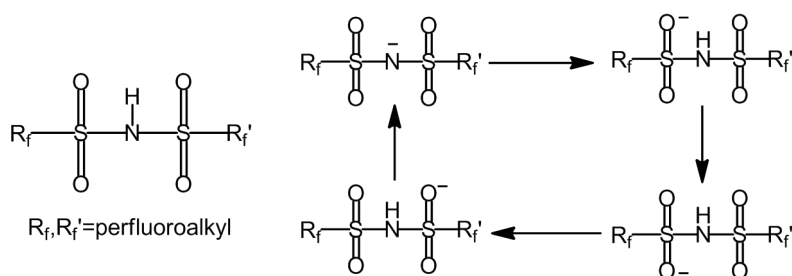


图 1-2 双全氟烷基磺酰亚胺的结构式及其阴离子的共振式

Fig. 1-2 The structure of bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imides (left) and the resonance structure of the anion (right)

全氟烷基磺酰亚胺具有强 Brønsted 酸性和强亲电性，而全氟烷基磺酰亚胺盐则可以表现出 Lewis 酸的特性。由于全氟烷基磺酰亚胺阴离子具有“弱配位”

性质，金属阳离子通过离子交换可以与全氟烷基磺酰亚胺阴离子以离子键结合，从而使全氟烷基磺酰亚胺金属盐成为一种 Lewis 酸。

近年来，绿色化学成为人们研究的热点，一些催化活性高且能够循环使用的固体酸催化剂受到研究者的关注，将全氟烷基磺酰亚胺负载到载体上可以制备成相应的固体酸。通过改变载体可以进一步得到亲疏水性不同的全氟烷基磺酰亚胺固体酸，使其应用于不同的反应体系。

目前常用的载体主要包括亲水性的无机多孔二氧化硅材料以及疏水性的有机高分子聚苯乙烯材料。尤其是将耐水性的全氟烷基磺酰亚胺结构负载到疏水性的载体上，可以大大提高固体酸的稳定性。肖杰展等人（Xiao et al 2005）成功地将全氟烷基磺酰亚胺基团嫁接到聚苯乙烯载体上，从而得到新型强酸树脂 PPFSI (Fig. 1-3)。其酸负载量最高可以达到 3.2 mmol/g，同时热稳性达 170 °C。在 120 °C 左右催化 1, 4-苯二酚与叔丁醇的烷基化反应时，PPFSI 可以循环使用 5 次。

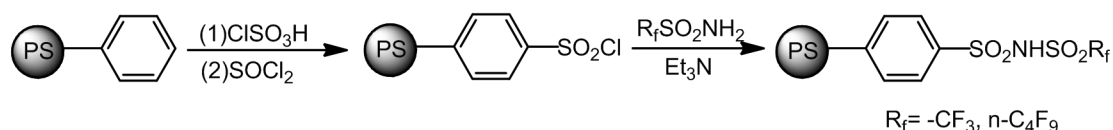


图 1-3 PPFSI 树脂的制备路线

Fig. 1-3 The preparation route of PPFSI resin

1.4 催化剂的疏水性对其稳定性及糖类化合物转化的影响

1.4.1 疏水性对固体催化剂稳定性的影响

催化剂本身的性质对于化学反应而言至关重要，由于反应体系的不同，反应介质及反应物的性质也会对催化剂的催化活性产生影响。对于固体催化剂而言，具备良好的稳定性，能够循环使用是必备的条件。

目前，在催化糖类化合物转化的过程中使用的固体催化剂大多为亲水性的固体酸或固体碱。反应过程通常在高温水相中进行，使亲水性的固体催化剂很容易与水接触使其结构骨架发生水解，导致催化剂失活，降低了催化剂的稳定性，无法达到较好的循环使用效果（Sampath et al 2013）。

与之相比,对于疏水性的固体催化剂而言,其疏水性能够提高固体催化剂的稳定性。有研究表明,将甲基、苯基等官能团连接到有序介孔材料 MCM-41 上,能够提高其稳定性。原因在于增强固体催化疏水性,能够防止固体内部孔道中形成凝结水,减少材料内部包含的水分含量,从而能够降低 MCM-41 结构骨架中 Si-O 键在水中的水解速率,提高 MCM-41 的稳定性 (Burleigh et al 2003)。

1.4.2 固体催化剂的疏水性对糖类化合物转化的影响

固体酸催化剂的疏水性对于催化糖类化合物的转化同样有着重要的影响,疏水性能够提高固体酸催化剂的反应活性。Tucker 等人研究发现,将疏水性的乙烷基官能团引入到带有磺酸官能团的固体材料 SBA-15 上,用其催化果糖转化为 HMF 的过程中,能够可以减少催化剂的失活作用。主要是因为疏水性的增加减少了催化剂空隙内的水含量,从而降低了磺酸官能团的水解速率 (Tucker et al 2012)。

另一方面,固体催化剂的疏水性能够改变反应过程中催化剂上活性中心的空间环境,可以提高催化剂的选择性,并影响催化反应速率。有研究报道,在水相中使用疏水性的微孔和介孔氧化物催化生物质转化的过程中,水分子和反应底物与催化上的活性位点是存在竞争关系的,而催化剂的疏水性会改变活性位点周围的空间环境,使水分子不易与活性位点接触,减弱了水分子的竞争性,从而提高催化剂的选择性;同时,催化剂上活性位点空间环境的改变可以影响反应介质和反应物的传递速率从而对整体的反应速率产生影响 (Rajamani 2014)。

综上所述,固体催化剂疏水性的变化对于其自身的稳定性及催化糖类化合物的转化有着显著的影响,其深入研究对于提高固体催化剂的稳定性及催化活性具有重要的意义。

1.5 选题意义及思路

5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 作为一种具有代表性的高附加值平台化合物,分子中同时含有羟甲基活泼基团和酸性基团,能够作为众多反应的中间体以及合成复杂化合物的原料和合成高分子材料单体,是一种重要的平台化合物。5-HMF 可以在酸性条件下通过催化糖类化合物分解转化。目前以来源丰富价格低廉的葡萄

糖为原料，使用同时含有 Lewis 酸和 Brønsted 酸的双酸体系催化葡萄糖转化为 5-HMF 引起了许多研究者的关注，成为是国内外研究的热点。

由糖类化合物转化制备 5-HMF，通常需要在酸的催化下进行，与传统的液体酸相比，固体酸催化剂具有对设备腐蚀小，易回收、可循环使用等优势，成为研究者关注的热点。全氟烷基磺酰亚胺固体酸由于特殊的结构使其具备较好的耐水性，在水相中表现出良好的稳定性，在众多研究领域得到了广泛的应用。

固体酸催化剂疏水性的变化，对于其自身的稳定性以及糖类化合物的转化均有重要的影响。增加固体酸催化剂的疏水性可以提高其稳定性；同时疏水性能够改变催化剂上活性位点的空间环境，使用疏水性的固体酸催化剂催化糖类化合物转化可以提高催化剂的催化活性和选择性。因此，深入研究疏水性变化对于催化剂稳定性及催化活性的影响具有重要的意义。

本课题拟制备亲水疏性质不同的三种固体酸，在水溶液中与金属阳离子 Cr(III) 进行离子交换，并在离子交换过程中通过控制交换到固体酸上 Cr(III) 的量，得到同时含有 Brønsted 酸和 Lewis 酸的固体双酸催化剂 (Fig.1-4)。用制备的固体双酸催化剂在双相体系中催化葡萄糖转化为 5-HMF，并重点探究固体酸催化剂的亲疏水性对于葡萄糖转化为 5-HMF 的影响。

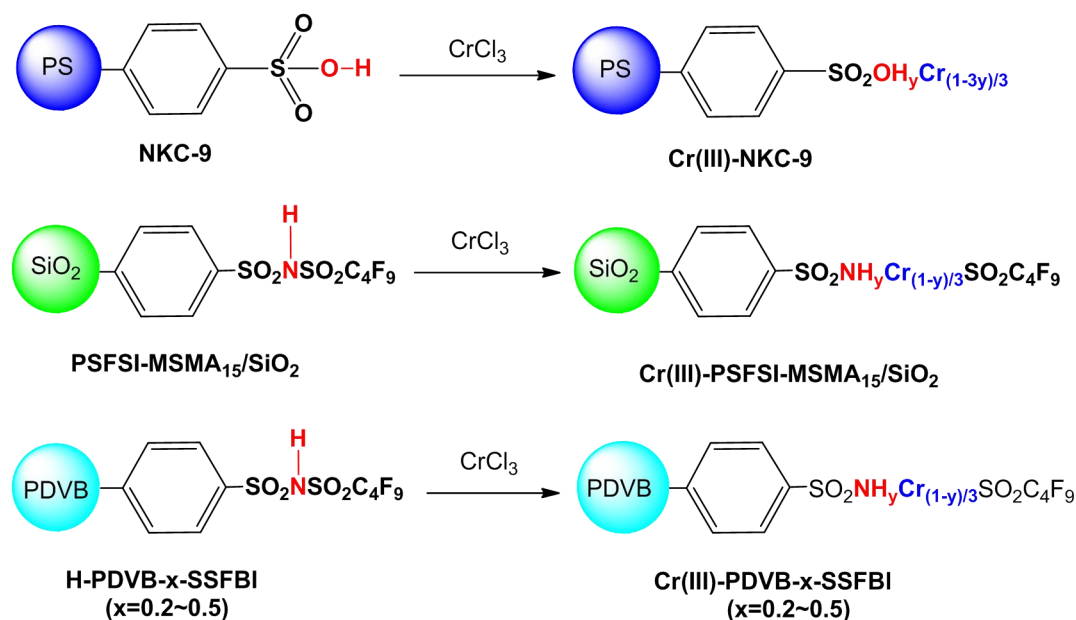


图 1-4 双功能化固体双酸催化剂的制备

Fig. 1-4 The Synthesis of bifunctional Brønsted-Lewis solid acid catalyst

按照上述思路，本论文研究的主要内容包括：1、亲疏水性不同的磺酰亚胺固体双酸的制备；2、通过固体 FT-IR、TG、TEM、N₂ 吸附-脱附、接触角测试、酸碱滴定等方法对制备的固体酸的结构和性质进行表征；3、用制备的三种固体双酸催化葡萄糖转化为 5-HMF，并重点探究固体酸催化剂的疏水性对催化自身稳定性及催化葡萄糖转化为 5-HMF 的影响。

第二章 亲疏水性不同的双功能化 Lewis-Brønsted 固体双酸的合成

2.1 引言

相较于传统的液体酸，固体酸具有易修饰、可回收使用和对设备损害小等特点，凭借其明显的优势，在酸催化应用领域中固体酸的研究和利用得到了快速的发展。含氟烷基磺酰亚胺氮酸是一类酸强度高于磺酸的固体酸，由于磺酰亚胺基团具有良好的耐水性，可以提高催化剂的稳定性。因此，在研究中受到广泛关注，具有很好的研究潜力。

近年来，双酸(Lewis 酸和 Brønsted 酸)协同催化在酸催化研究中占据重要地位，尤其是在催化生物质的转化方面（例如：催化葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸等）得到了迅速地发展。Lewis 酸中金属阳离子可以催化葡萄糖异构化为果糖，果糖在 Brønsted 酸的催化下能够更快的转化为 5-HMF 等小分子，双酸的协同作用能够明显的提高催化效率。

本章内容主要是分别使用亲水性的二氧化硅和疏水性的聚二乙烯基苯为载体合成了亲疏水性不同的三种固体酸。在均相体系中探究了 Lewis 酸和 Brønsted 酸协同催化葡萄糖转化的最佳比例，并在此基础上将 Lewis 酸 Cr(III) 引入到合成的固体酸单酸上，制备成同时含有 Lewis 酸和 Brønsted 酸且亲疏水性质不同的双功能化固体双酸催化剂。

通过 FT-IR, TEM, XRF, TG, TEM-EDXmapping, N₂ 吸附-脱附, 接触角测试等方法对合成的三种固体双酸进行了结构和性质表征, 尤其是对三种固体双酸上 Cr(III) 的含量以及催化剂亲疏水性的差异进行了重点测定。

三种双功能化固体双酸催化剂的合成路线分别见 Fig. 2-1、Fig. 2-2 和 Fig. 2-3。

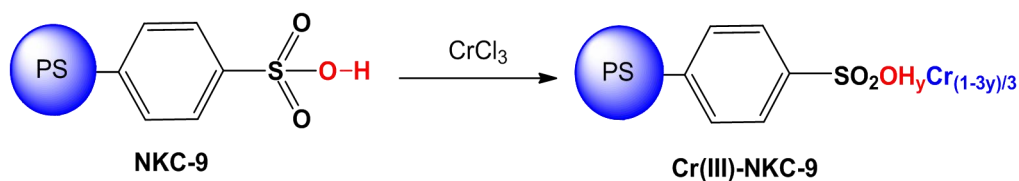


图 2-1 亲水性固体双酸 Cr(III)-NKC-9 的合成路线

Fig. 2-1 Synthesis route of binary solid acid Cr(III)-NKC-9

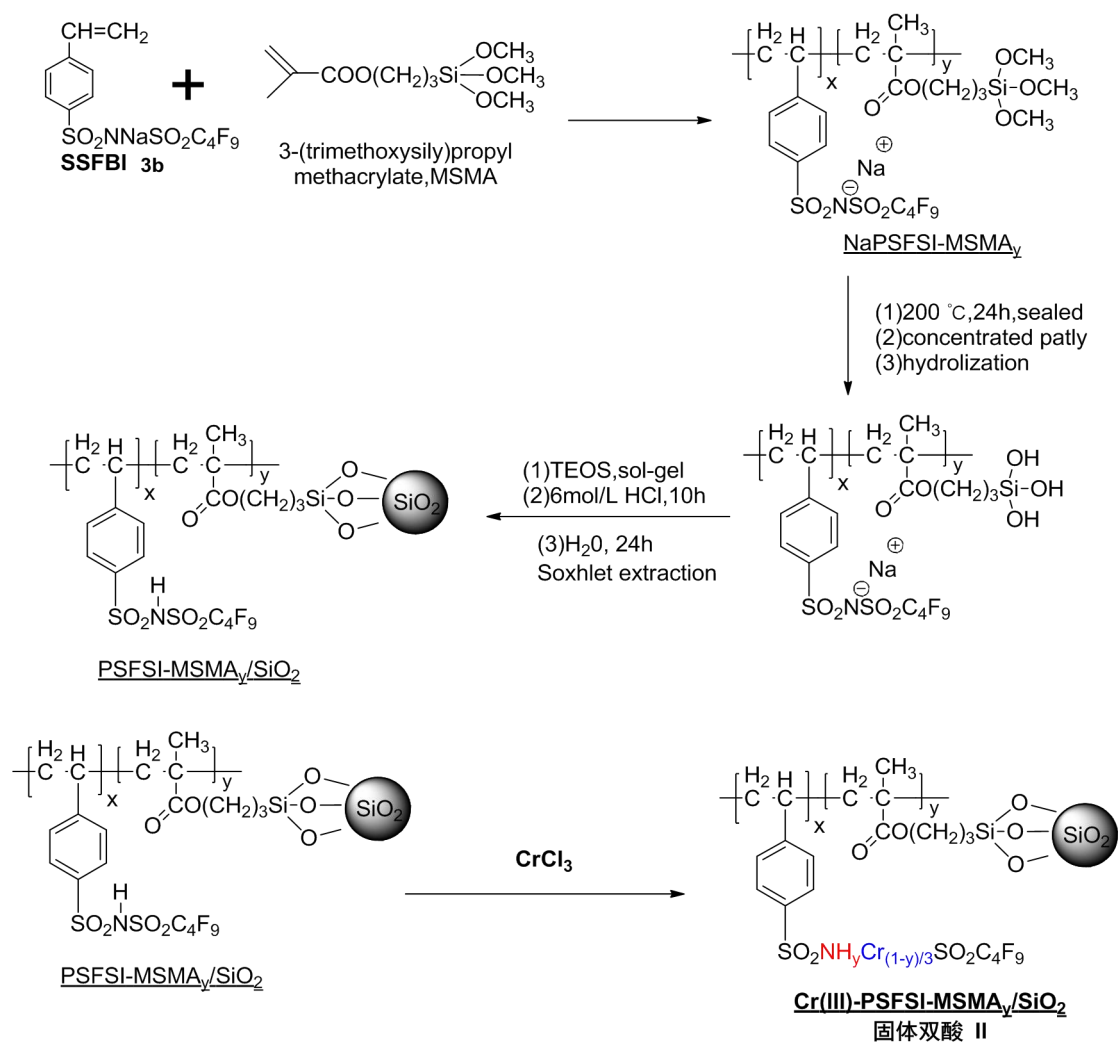


图 2-2 亲水性固体双酸 Cr(III)-PSFSI-MSMA_y/SiO₂ 的合成路线

Fig. 2-2 Synthesis route of binary solid acid Cr(III)-PSFSI-MSMA_y/SiO₂

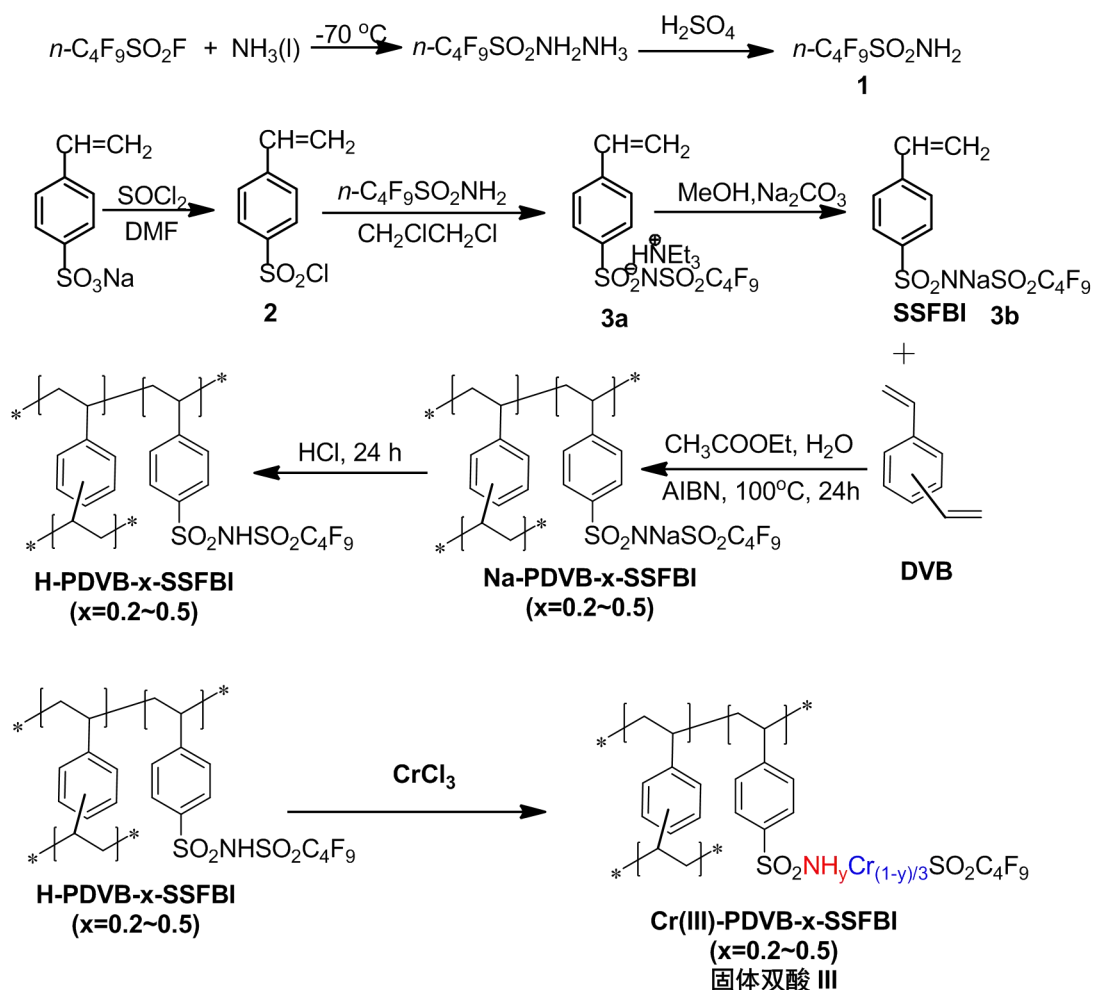


图 2-3 疏水性固体双酸 Cr(III)-PDVB-x-SSFBI 的合成路线

Fig. 2-3 Synthesis route of binary solid acid Cr(III)-PDVB-x-SSFBI

2.2 主要测试仪器及方法

仪器名称	型号	生产厂家（生产地）
真空干燥箱	DZF-6020	上海精宏实验设备有限公司
鼓风干燥箱	XMTD-8222	上海精宏实验设备有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-95	巩义市英峪予华仪器厂
低温冷却液循环泵	LSB-10/25	河南巩义市英峪予华仪器厂
电子分析天平	AL204	梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司
旋转蒸发器	RE-5298	上海市亚荣生化仪器厂
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	河南巩义市英峪予华仪器厂
傅立叶红外光谱仪	HITACHI	日本

热重分析仪	TG209	德国耐驰仪器有限公司
能量色散型 X 荧光光谱仪	X-123	AMPTEK
接触角测量仪	JC2000C	上海中辰数字技术设备有限公司
比表面及孔隙度分析仪	ASAP2020	麦克默瑞提克（上海）仪器有限公司

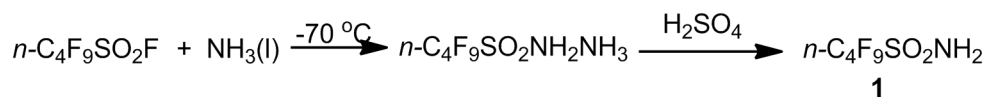
2.3 主要试剂及纯化

试剂名称	纯度	生产厂家
液氨	A. R.	武汉纽瑞德贸易有限公司
二氯亚砷	A. R.常压蒸馏, 收集 76℃ 馏分	国药集团上海试剂有限公司
N, N-二甲基甲酰胺	A. R.无水 MgSO ₄ 干燥	国药集团上海试剂有限公司
二氯乙烷	A. R.常压蒸馏, 收集 83-84℃ 馏分	国药集团上海试剂有限公司
全氟丁基磺酰氟	A. R.	湖北恒新化工有限公司
对苯乙烯磺酸钠	C.P. 2mmHg 柱 60℃ 真空干燥 8 h	山东星之联化工有限公司
二乙烯基苯 (DVB)	A. R.用 5% NaOH 除阻聚剂	阿拉丁试剂
偶氮二异丁腈	C.P.乙醇重结晶	上海试四赫维化工有限公司
六水合氯化铬	>99%	国药集团化学试剂有限公司
NKC-9	固体, 酸含量 4.6 mmol/g	国药集团化学试剂有限公司

2.4 实验方法

2.4.1 固体单酸的合成

2.4.1.1 全氟丁基磺酰胺(1)的制备

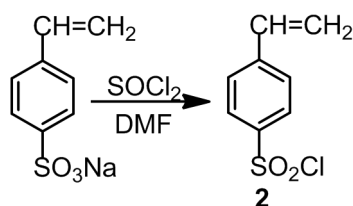


使用装有机机械搅拌和鼓泡器的 1000 mL 三口烧瓶, 利用乙醇-液氮降温, 使反应温度保持在-70 °C 左右, 向烧瓶中缓慢通入氨气, 使氨气液化, 收集约 400 mL 液氨。使用恒压滴液漏斗向烧瓶中缓慢滴加 100 mL C₄F₉SO₂F, 约 1 h 滴加完毕, 滴加过程中不断地进行机械搅拌, 并有白色固体产生, 继续控制温度在-70 °C 左

右，保持低温反应 3 h。反应结束后，撤销装置，烧瓶敞口静置过夜，使反应体系中过量液氨挥发。

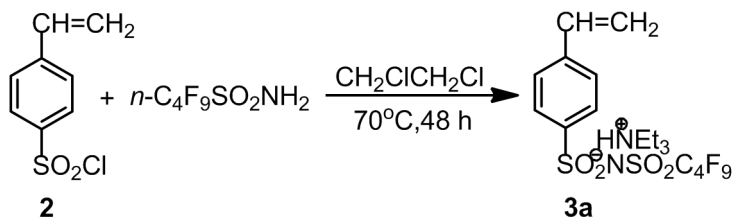
用浓度为 50% 硫酸溶液调节体系的 pH 值为 2 左右。加入 200 mL 精制后的乙腈，充分溶解后进行减压过滤，除去固体盐。使用 45 mL 乙腈洗涤固体三次，合并滤液，使用分液漏斗进行分液，保留乙腈相。50 °C 旋蒸除去乙腈，得黄色蜡状固体。用苯进行重结晶，55 °C 真空干燥 48h，得到白色蜡状固体，产率为 81%（肖杰展 2005，马忠华 2010）。

2.4.1.2 对苯乙烯磺酰氯(2)的制备



向 250 mL 三颈烧瓶中加入 50 mL 精制 SOCl_2 和 0.18 g 阻聚剂（对叔丁基儿茶酚）。使用冰浴保持反应体系温度在 5 °C 左右，使用恒压滴液漏斗缓慢滴加 48 mL 精制后的 DMF，滴加过程中不断搅拌。滴加完毕后继续搅拌 5 min，分批（3-5 次）加入纯化的对苯乙烯磺酸钠 17 g 对苯乙烯磺酸钠，固体溶解后，室温反应约 5 h。反应完毕后，将体系密封，并低温保存 24 h，再倒入冰水中，持续搅拌约 30 min。结束后进行分液，保留下层油状物，使用 1, 2-二氯乙烷萃取上层水相 3 次，合并萃取液，用稀 Na_2CO_3 溶液洗涤有机相至碱性后，再水洗至中性。加入无水 Na_2SO_4 干燥过夜，过滤除去 Na_2SO_4 ，加入痕量阻聚剂后进行脱溶，得黄色液体，粗产率为 87%。使用柱层析纯化，石油醚洗脱，得的浅黄色液体 17.1 g，产率 81%。

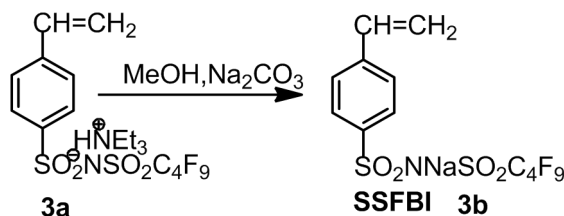
2.4.1.3 对苯乙烯磺酰基全氟丁基磺酰亚胺三乙胺盐(3a)的合成



向 150 mL 圆底烧瓶中加入对苯乙烯磺酰氯 8.5 g，边搅拌边加入 88.2 mL 精制

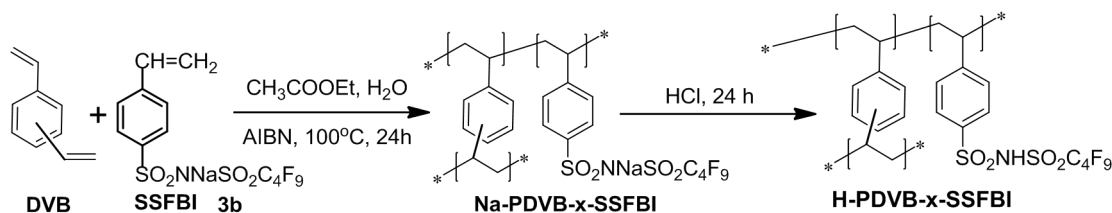
后的1,2-二氯乙烷,另加入13.8 g 全氟丁基磺酰胺,控制反应温度为40 °C,使全氟丁基磺酰胺完全溶解,再逐滴加入缚酸剂精制(C₂H₅)₃N 9.8 g。升高温度至约70 °C,反应48 h。冷却后加入0.5 mol/L H₂SO₄ 约109 mL 除去多余的缚酸剂。进行分液,保留有机相,并使用1,2-二氯乙烷萃取水层3次,合并有机相。使用稀Na₂CO₃溶液洗涤有机相至碱性,再用水洗至中性,浓缩,用无水Na₂SO₄干燥过夜,过滤除去Na₂SO₄,加入痕量阻聚剂后进行脱溶,得到黄色油状液体。用柱层析纯化,依次用石油醚/乙醚(50%/50%)、乙醚洗脱除杂质,最后用丙酮洗脱得化合物**3a**,脱溶干燥后,得到亮黄色油状液体20.1g,产率86%。

2.4.1.4 对苯乙烯磺酰基全氟丁基磺酰亚胺钠盐(3b)的合成



在50 mL 烧瓶中加入8.7 g 化合物**3a** 并加入16 mL无水甲醇,升温至35 °C使其完全溶解,再加入2.4 g 无水Na₂CO₃,维持35 °C继续搅拌10 h,离心除去Na₂CO₃,脱溶干燥,得6.9 g土黄色固体,产率92%。

2.4.1.5 疏水性固体单酸的合成 (H-PDVB-x-SSFBI)

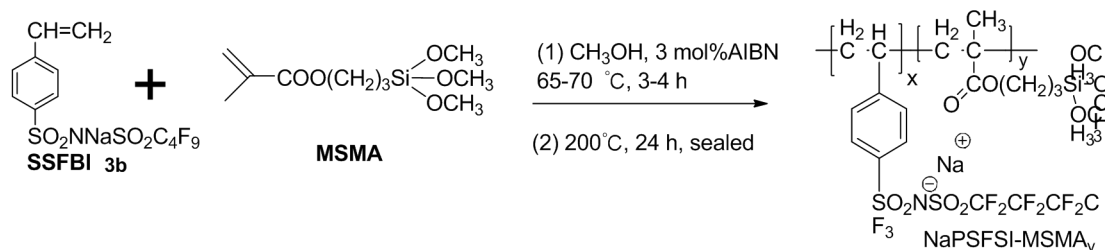


将 6.8g SSFBI 溶于 30 mL 乙酸乙酯中,加入 2.7 gDVB 和 0.15 g AIBN,再加入 0.2 g 纳米 CaCO₃ 和适量 H₂O,室温搅拌 3 h。转移至高压反应釜中,100 °C 下密封反应 24 h。反应结束后得到淡黄色凝胶,100 °C 除去溶剂,得到固体,用甲醇索氏提取 24 h,80 °C 真空干燥,得到共聚钠盐 Na-PDVB-x-SSFBI。

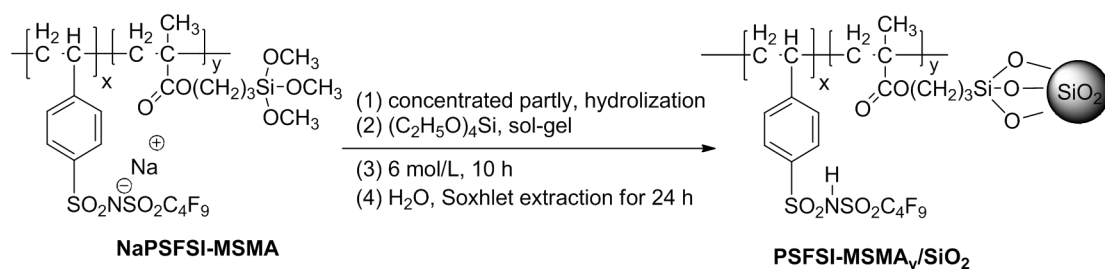
使用约 100 mL 6 mol/L HCl 酸化 Na-PDVB-x-SSFBI 12 h,过滤后用水索氏提取 24 h,80 °C 真空干燥得到浅黄色粉末。

产品为：聚对苯乙烯磺酰基全氟丁基磺酰亚胺（H-PDVB-*x*-SSFBI）其中 *x* 表示 SSFBI 与 DVB 的摩尔比，为 0.2-0.5。

2.4.1.6 亲水性固体单酸的合成 (PSFSI-MSMA_y/SiO₂)



向 15mL 烧瓶中加入对苯乙烯磺酰基全氟丁基磺酰亚胺钠盐（SSFBI）7.2 g，加入 5 mL 无水甲醇，升温至 40 °C 完全溶解后，加入 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MSMA) 0.65g，升温至 65-70 °C。再取 0.08 g AIBN 溶于 2 mL 甲醇后加入，搅拌反应约 4 小时后，得深色溶胀固体，用乙醇和水洗后颜色变浅，80 °C 干燥，得到固体产物 6.8g，产率 79%。



称取上述产物 1.8 g 研磨后加入 25 mL 反应釜中同时加入 20 mL 蒸馏水，密封反应釜，200 °C 加热 24h，聚合物溶解，120 °C 将溶液浓缩至约 10 g，冷却后加入约 2 mL 0.048 mol/L HCl 溶液，40 °C 下水解约 50min，至无明显不溶物(溶液 1)。

取 7.2 g 原硅酸四乙酯，加入 800 μ L 0.048 mol/L HCl 溶液，室温水解至形成均相溶胶(溶液 2)。将溶液 1 快速倒入溶液 2 中，搅拌均匀，使用 2.5 wt% NH₃·H₂O 溶液，调节体系 pH 值至 4.5-4.7，迅速形成半透明凝胶。45 °C 下陈化约 8 h 后，升温至 120 °C 加热约 10 h 除去溶剂分子。经过研磨后得黄色粉末，使用约 50mL 6mol/L HCl 溶液酸化 12 h，过滤，用蒸馏水洗涤至滤液呈中性。使用稀 Na₂CO₃ 溶液索式提取 24h，120 °C 真空干燥 8h，得浅黄色产品。

产品为：二氧化硅负载聚[对苯乙烯磺酰基全氟丁基磺酰亚胺-(γ -甲基丙烯

酰氧基丙基三甲氧基硅烷)] (PSFSI-MSMA_y/SiO₂), 其中 y 为 MSMA 的投料摩尔分数。

2.4.1.7 固体单酸含量测定

采取酸碱滴定法测定固体酸含量, 准确称取固体酸样品 0.15-0.25 g, 移液管准确量取 50 mL 1mol/L 的 NaCl 溶液加入, 室温慢速搅拌 24 h, 确保离子交换进行完全。常压过滤, 不洗涤, 移液管移取滤液 20 mL 两份, 以酚酞为指示剂, 以邻苯二甲酸氢钾标定过的 0.0183 mol/L NaOH 标准溶液进行滴定, 平行两次, 取平均值。

2.4.2 目标产物双功能化固体双酸的合成

2.4.2.1 固体双酸上 Lewis 酸与 Brønsted 酸含量的确定

在查阅文献的过程中, 确定了本课题使用的 Lewis 酸为无毒性的三价金属铬 Cr(III) 以及反应温度为 140 °C (Vinit, Choudhary et al 2013), 双酸固体酸的制备中, 确定固体酸上 Lewis 酸与 Brønsted 酸的含量 (即固体酸上 Lewis 酸与 Brønsted 酸的比例是一个重要因素, 固体酸上 Lewis 酸与 Brønsted 酸的含量在合适的比例能够更好地发挥双酸的协同作用。为了解决这一问题, 我们首先在均相体系中进行了初步地探索, 具体实验内容如下:

在烧杯中称取 94.5g 蒸馏水加入 5.5g D-glucose (C₆H₁₂O₆·H₂O), 溶解后转移至 100mL 容量瓶中, 充分摇匀, 得到 5wt% 的葡萄糖母液, 静置备用。

使用移液枪移取 10mL 上述葡萄糖母液至 20 mL 高压反应釜中, 向反应体系中加入盐酸和 CrCl₃·6H₂O 作为催化剂, 反应温度为 140 °C, 反应体系中 n(Glucose) : n(cat.) = 3 : 1, 保证体系中葡萄糖与催化剂摩尔比不变, 改变反应体系中 Lewis 酸与 Brønsted 酸的量 (即体系中两种酸的摩尔比分别为 L : B = 1 : 3、1 : 2、1 : 1、2 : 1、3 : 1), 做平行反应, 每隔 30min 停止一次, 反应至 240min。

由反应结果(Fig. 2-4) 可以看出, 当反应体系中 Lewis 酸与 Brønsted 酸的摩尔比为 1 : 1 和 2 : 1 (即 L : B = 1 : 1 和 2 : 1) 时得到的 5-HMF 的产率是最高的, 由此可以进一步总结为当反应体系中 L : B = 1-2 时, Lewis 酸与 Brønsted 酸协同催化的效率最高, 由此可以确定固体酸上 Lewis 酸与 Brønsted 酸的比例 (即 L : B = 1-2)。

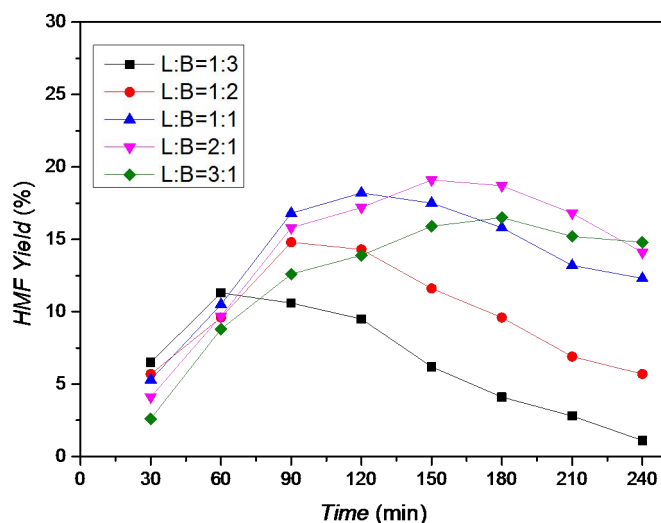


图 2-4 不同比例的 Lewis 酸与 Brønsted 酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 的实验结果

Fig. 2-4 The result of different proportions of Lewis acid and Brønsted acid catalyzed glucose into 5-HMF

2.4.2.2 目标产物双功能化固体双酸的合成

NKC-9 是一种亲水性的磺酸树脂，其具有较高的酸含量(4.6mmol/g)，虽然具有疏水性的骨架，但载体上负载了大量的亲水性酸性官能团磺酸 (-SO₃H)，因此表现出亲水性，已在工业上得到广泛的应用，可与我们自己合成的固体酸催化剂进行对比。

称取适量固体酸催化剂于 100mL 烧杯中，用移液枪准确移取 50mL 蒸馏水加入烧杯中，向烧杯中加入 CrCl₃·6H₂O，室温下搅拌，使用 pH 计监测溶液的 pH 值，计算溶液中交换下的 H⁺量，直至计算得到固体酸上 Cr(III):H⁺=1-2 时，停止搅拌，过滤并用蒸馏水充分洗涤，直至滤液呈中性。真空干燥后得到目标产物。

2.5 双功能化固体双酸结构及性质的表征

2.5.1 固体双酸结构的表征

2.5.1.1 吡啶—红外光谱 (Pyridine-FT-IR) 的测定

为了确定制备的固体酸中同时含有 Lewis 酸与 Brønsted 酸，对催化剂做了吡啶吸附红外光谱，实验结果如下(Fig. 2-5)。

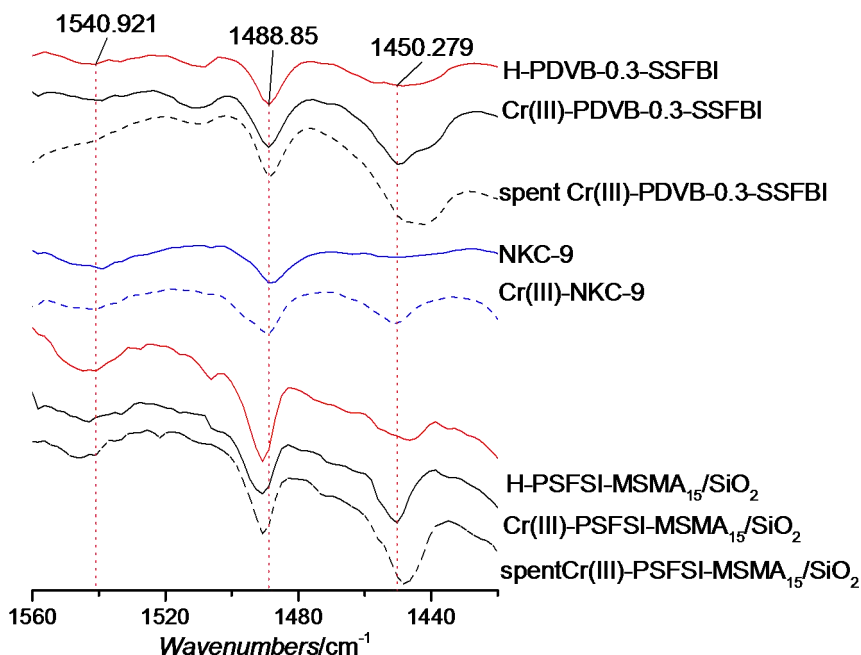


图 2-5 三种固体酸的吡啶红外光谱

Fig. 2-5 The pyridine-FT-IR of three solid acids

由图 Fig. 2-5 中可以找到在 1541cm^{-1} 处为 Brønsted 酸特征吸收峰，在 1450cm^{-1} 处为 Lewis 酸特征吸收峰，在两个图中均能找到相应的吸收峰，同时可以看出经过离子交换后 Brønsted 酸的吸收峰明显减弱，证明我们制备的两种固体酸催化剂均同时含有 Lewis 酸与 Brønsted 酸。

2.5.1.2 X 射线荧光光谱测定催化剂中 Cr(III) 含量

为了进一步确定三种固体双酸催化剂上 Cr(III) 的含量，使用 X 射线荧光光谱对催化剂上的 Cr(III) 进行定量，具体实验方法及结果如下：

X 射线荧光光谱测定催化剂中 Cr(III) 含量的具体条件为：激发源：X 射线，电压：30 kV，电流：100 mA，测定时间：30s，Cr(III) 能量值区域为：5.14-5.56。

2.5.1.2.1 Cr(III) 标准曲线的绘制

保持标准样品总质量 0.8g 不变，使用不同比例的 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KBr，混合，研磨后进行压片，使用 X 射线荧光光谱进行测定，具体数据及标准曲线分别见 Table 2-1 和 Fig, 2-6。

表 2-1 Cr(III) 标准样品测定结果

Table 2-1 The result of standard sample for Cr(III)

序号	1	2	3	4	5
CrCl ₃ 质量(g)	0.0103	0.0503	0.0998	0.2005	0.2999
KBr 质量(g)	0.7898	0.7500	0.7003	0.6000	0.4996
Cr(III)含量(mg/g)	2.512	12.27	24.34	48.88	73.21
峰面积	387.5	1256	2010	3623	5475

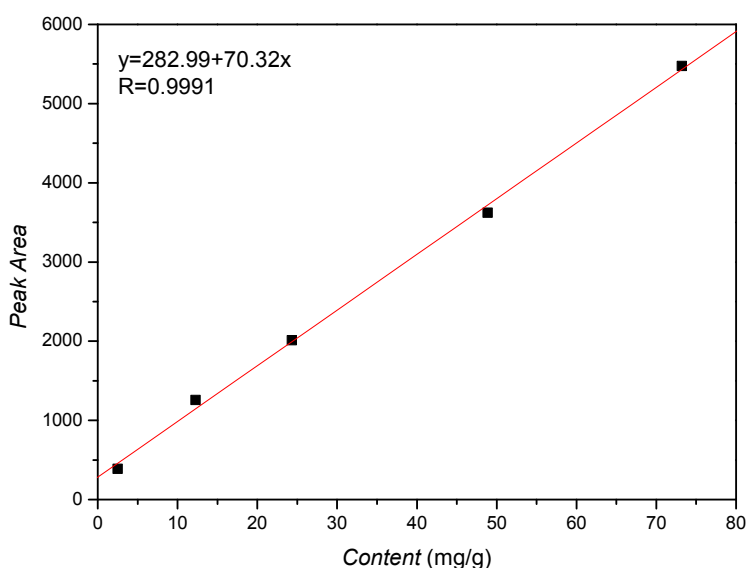


图 2-6 Cr(III)含量标准曲线

Fig, 2-6 The standard curve of Cr (III)

X 射线荧光光谱进行测定的 Cr(III)标准曲线方程为： $y=282.99+70.32x$ ， $R=0.9991$ ，两个变量的相关性较高，达到标准曲线的要求，可以用于计算 Cr(III)的含量。

2.5.1.2.2 固体酸催化剂样品的制备方法

制备催化剂样品时，同样以 KBr 为载体，保持总质量为 0.8g，同时尽量保证催化剂样品的厚度与标准样品一致，具体方法为：称取 0.1003g Cr(x)-NKC-9 + 0.7012g KBr, 0.4010g Cr(x)-PDVB-0.3-SSFBI + 0.3996g KBr, 0.3281g Cr(x)-PSFSI -MSMA₁₅/SiO₂+0.4715g KBr，充分混合均匀后进行压片。

2.5.1.2.3 固体酸催化剂中 Cr(III)含量的测定结果

因使用 X 射线荧光光谱所测定的数据受压片的厚度及样品中目标元素的均匀度影响较大,所以在测定两种催化剂中 Cr(III)的含量时,通过调整催化剂与载体 KBr 的量来保证压片后样品的厚度与标准品尽量保持一致,并且采用多次测定取平均值的方法来保证实验结果的准确性。测定的催化剂样品数据如 Table 2-2 所示。

表 2-2 :X 射线荧光光谱测定催化剂中 Cr(III) 的含量

Table 2-2 The content of Cr (III) by X-ray fluorescence spectrometer

峰面积 催化剂	1	2	3	4	5	6	均值
Cr(x)-NKC-9	725	753	730	758	765	747	748
Cr(x)-PDVB-0.3-SSFBI	543	528	515	562	525	572	541
Cr(x)-PSFSI-MSMA ₁₅ /SiO ₂	633	652	635	667	629	655	645

从 Table 2-2 可以看出 X 射线荧光光谱测定催化剂中 Cr(III)的含量,测定结果有较好的重现性,经过计算后得到三种固体双酸催化剂中 Cr(III)的含量分别为:Cr(x)-NKC-9(x=1.9)、Cr(x)-PDVB-0.3-SSFBI(x=2.1)、Cr(x)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ [x=Cr³⁺:H⁺],与 pH 计测定的结果基本一致。

2.5.1.3 固体双酸比表面积及孔径分布测定

为了确定三种固体双酸催化剂的比表面积及孔径分布情况以及检测使用前后催化剂的表面积和孔径是否有变化,分别对使用前后的三种催化剂进行了 N₂ 吸附脱附表征(Fig. 2-7, Fig. 2-8, Fig. 2-9)。

Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 吸附/脱附等温线属于 IUPAC 所提出典型分类的 IV 型,迟滞环属于 H1 型,在相对低压范围出现且覆盖范围较宽,说明具有一定的介孔特征,孔径分布较宽,BET 比表面为 327 m²/g, BJH 孔容为 0.31 cm³/g。从孔径分布图也可以看出,孔径分布较为均匀,主要分布在 2nm 左右。而使用前后催化剂的表面积和孔径并无明显变化,证明催化剂有较好的稳定性。

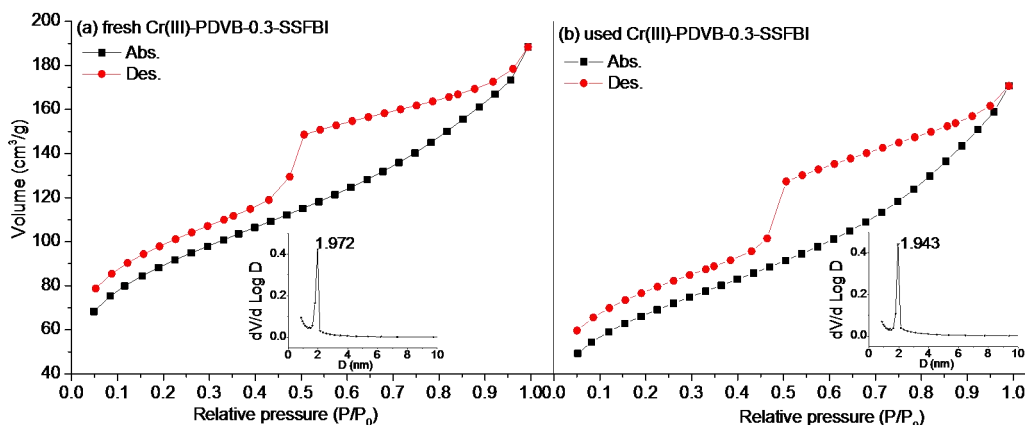


图 2-7 H-PDVB-0.3-SSFAI 的氮气吸附脱附曲线和对应的 BJH 介孔分布(使用前和使用后)

Fig. 2-7 N₂ adsorption-desorption isotherms and BJH mesopore size distribution of Cr(III)-PDVB-0.3-SSFAI (fresh and used).

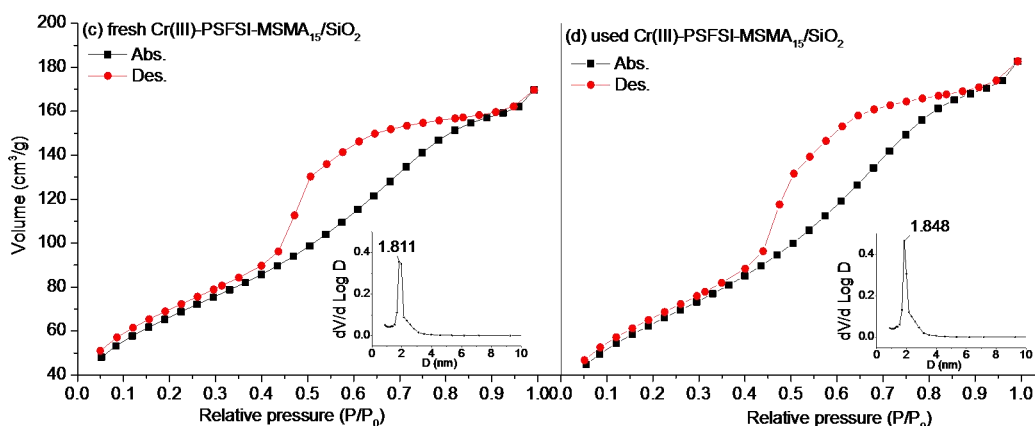


图 2-8 Cr³⁺(1.8)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 的氮气吸附脱附曲线和对应的 BJH 介孔分布(使用前和使用后)

Fig. 2-8 N₂ adsorption-desorption isotherms and BJH mesopore size distribution of Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ (fresh and used).

Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 吸附/脱附等温线属于 IUPAC 所提出典型分类的 IV 型，迟滞环属于 H1 型，说明孔径分布较均匀，BET 比表面为 228 m²/g，BJH 孔容为 0.32 cm³/g。从孔径分布图也可以看出，孔径分布主要分布在 2nm 左右。而用前后催化剂的表面积和孔径并无明显变化，证明催化剂有较好的稳定性。

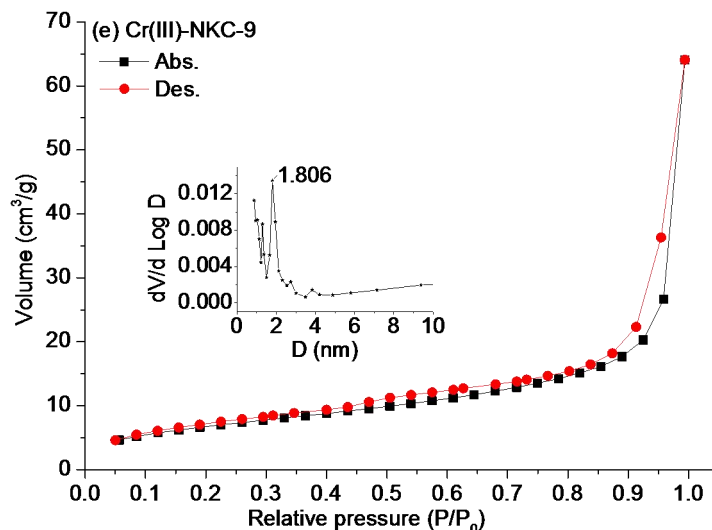


图 2-9 Cr(III)-NKC-9 的氮气吸附脱附曲线和对应的 BJH 介孔分布

Fig. 2-9 N_2 adsorption-desorption isotherms and BJH mesopore size distribution of Cr(III)-NKC-9

Cr(III)-NKC-9 吸附/脱附等温线属于 IUPAC 所提出典型分类的 IV 型，迟滞环属于 H3 型，在较高相对压力区域没有表现出任何吸附限制，孔的形状可能为缝形或片状颗粒材料，BET 比表面为 $24.95 \text{ m}^2/\text{g}$ ，BJH 孔容为 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。从孔径分布图也可以看出，其孔径分布不均匀。

2.5.2 固体双酸的性质表征

2.5.2.1 热重分析实验

催化剂的受热稳定性是衡量固体催化剂性能的一项重要参考因素，为了了解制备的三种固体双酸催化剂的受热稳定性，我们做了对催化剂热重分析实验 (Fig.2-10)。商品化的固体酸 Cr(III)-NKC-9 随着温度的升高一直持续分解，说明其受热稳定性比较差，与之相比，两种磺酰亚胺固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 和 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 分解温度均高于 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ，说明其受热是比较稳定的，在热稳定方面具有明显地优势。(Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时有 5% 的质量损失，主要是由于样品中残留的水分所引起的)。

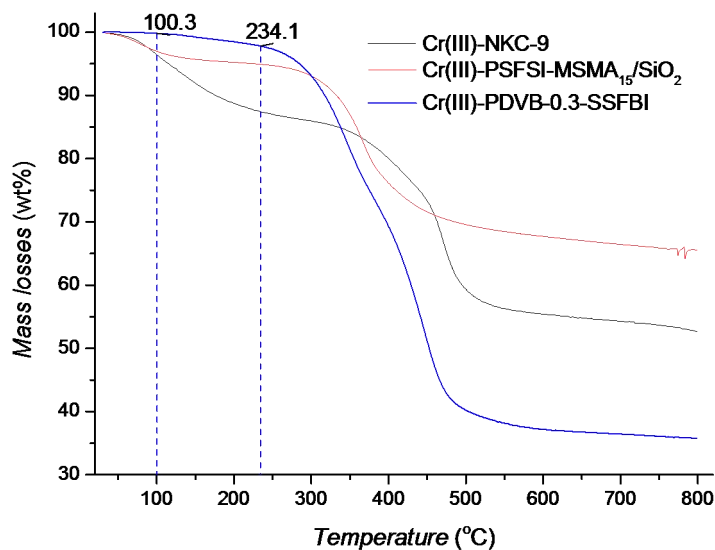


图 2-10 三种固体双酸热重分析

Fig. 2-10 TG analysis of three solid binary acids

2.5.2.2 固体双酸亲疏水性的测定

为了更加直观地说明催化剂的亲疏水性质，通过测定催化剂对水的接触角确定固体酸的亲疏水性质(Fig.2-11)。



(a) Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI (b) Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ (c) Cr(III)-NKC-9
(ca.109.8°) (ca.41.4°) (ca.24.2°)

图 2-11 (a) Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI, (b) Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂, (c) Cr(III)-NKC-9 表面的水接触角

Fig. 2-11 Contact angles of H₂O droplets on the surface of (a) Cr³⁺(2.1)-PDVB-0.3-SSFBI, (b) Cr³⁺(1.8)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂, (c) Cr³⁺(1.9)-NKC-9

通常来说，样品对水的接触角大于等于 90°，则认为该样品具有疏水性，接触角小于 90°，则认为具有亲水性。上图是水滴在三种固体双酸样品表面接触角的照片，经过计算得出，Cr(III)-NKC-9 的水接触角为 24.2°，Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 的水接触角为 41.4°，Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 的水接触角为

109.8°。由此可见，Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 具有良好的疏水性，而 Cr(III)-NKC-9 和 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 为亲水性催化剂。试管中的液体上层为有机溶液下层为水，同样可以看出三种催化剂亲疏水性的差别。

固体催化剂的亲疏水性质主要是由催化剂本身的结构特性决定的，Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 的骨架本体是疏水性的聚苯二乙烯，因此具有疏水性，而 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 是负载到二氧化硅上，其骨架是亲水性的无机骨架，所有具有亲水性。

2.5.2.3 固体双酸上的元素分布测定—TEM-EDXmapping

为了确定固体双酸催化剂 Cr(III)(2.1)-PDVB-0.3-SSFBI 的结构特点及固体酸上主要元素的分布情况，尤其是作为催化中心的 Cr(III) 在固体酸上的分布特点，并验证使用前后催化剂上的元素分布是否有变化。对使用前和使用后的疏水性的固体双酸 Cr(III)(2.1)-PDVB-0.3-SSFBI 进行了透射电子显微镜 (TEM) 以及主要元素的 EDX-mapping 测定(Fig.2-12, Fig.2-13)。

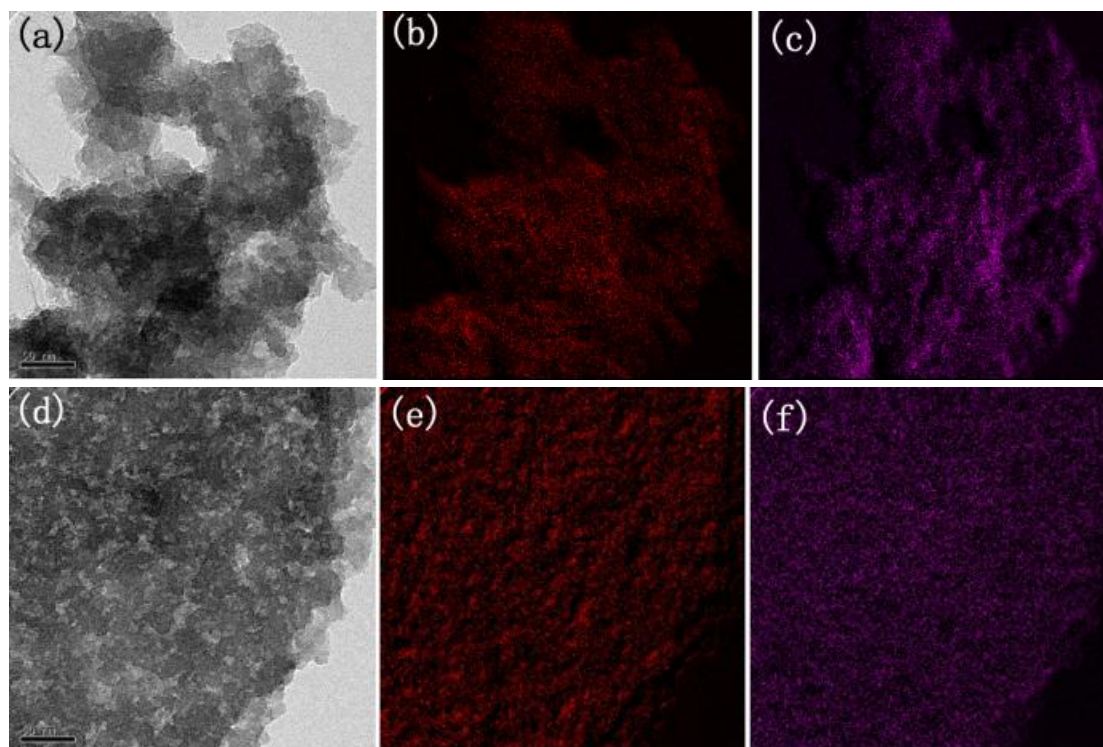


图 2-12 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 的 TEM 图像及元素 Cr 和 F 的分布图像(a,b,c 使用前; d,e,f 使用后)

Fig. 2-12 Representative TEM images and elemental maps of fresh(a, b, and c) and spent (d, e, and f) Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI. (b) and (e) are EDX maps of Cr; (c) and (f) are maps of F.

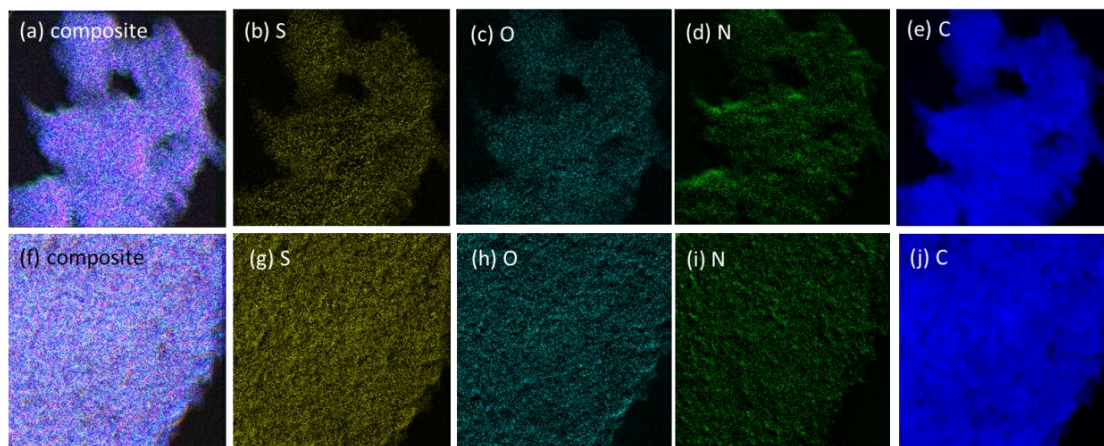


图 2-13 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 元素分布图像(a,b,c,d,e 使用前; f,g,h,i,j 使用后)

Fig. 2-13 Elemental maps of Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI.(fresh(a, b,d and e) ;spent (f, g, i and j)

从上图可以看出, Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 上的主要元素, 包括交换上的 Cr(III) 都是均匀分布在固体酸上; 同时使用前后的元素分布图无明显变化, 说明其结构并未发生明显的改变, 进一步证明其具备良好地稳定性。

2.6 本章小结

1. 制备了含氮酸官能团的疏水性固体酸 H-PDVB-0.3-SSFBI 亲水性固体酸 H-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂, 固体酸的酸含量分别为 0.72 mmol/g 和 0.53 mmol/g。

2. 通过在单相体系中不同比例的 Lewis 酸与 Brønsted 酸协同催化葡萄糖转化为 5-HMF 的实验, 确定了当反应体系中 L : B = 1—2 时, Lewis 酸与 Brønsted 酸协同催化的效率最高; 在此基础上通过离子交换将 Cr(III) 分别固载到三种固体单酸催化剂上, 使其变为固体双酸催化剂, 通过 X 射线荧光光谱进一步确定了固体催化剂上 Cr(III) 的含量, 得到了同时含有 Lewis 酸与 Brønsted 酸的三种固体酸催化剂分别是 Cr(III)(1.9)-NKC-9, Cr(III)(1.8)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 和 Cr(III)(2.1)-PDVB-0.3-SSFBI [1.9, 1.8, 2.1=Cr(III):H⁺]

3. 通过 FT-IR, TEM, XRF, TG, TEM-EDX mapping, N₂ 吸附-脱附, 接触角测试等方法对合成的固体双酸进行表征, 实验结果表明, 相比于的固体酸 NKC-9, 两种磺酰亚胺固体酸具有较好的热稳定性, 受热分解温度均在 200℃ 以上; 接触角的测试能够明显地区分固体催化剂的亲疏水性, 其中疏水性催化剂 H-PDVB-0.3-SSFBI 对水的接触角为 109.8°; 通过 TEM-EDX mapping 可以看出催化剂上的主要元素是均匀分布在催化剂上的。

第三章 双功能化固体双酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 及其疏水性的影响

3.1 引言

Lewis 酸与 Brønsted 酸协同催化葡萄糖转化的研究引起相关领域的广泛关注，关于其催化原理的探究也越来越多，其中大多数人赞同的原理是，在反应体系中，葡萄糖分子上的醛基能够在 Lewis 酸的催化下发生异构化转变为酮基（即果糖），果糖在 Brønsted 酸的催化下进一步分解为羟甲基糠醛（5-HMF）、乙酰丙酸（LA）等小分子物质。反应过程中作为 Lewis 酸催化中心的金属离子对于葡萄糖异构化为果糖起着十分关键的作用。

同时，由于 5-HMF 在水相中十分不稳定，很容易在 Brønsted 酸的催化下进一步分解，所以向体系中加入有机相（2-丁醇、3-甲基异丁基甲酮等），使反应过程中产生的 5-HMF 从水相进入到有机相中，由于有机相中不存在 H^+ ，能够有效的抑制 5-HMF 进一步被分解，从而提高了 5-HMF 的产率。

对于固体酸催化剂，催化剂的循环使用性是检验催化剂性能的一项重要指标，在不影响催化效果的前提下，能够进行多次循环使用，是固体酸催化剂需要具备的要求。在本部分内容中，分别对三种催化剂的循环使用性进行了详细地探究。

本章内容是使用合成的三种同时含有 Lewis 酸和 Brønsted 酸但亲疏水性质不同的固体双酸，在双相体系中催化葡萄糖转化为 5-HMF，测定了催化剂的催化效果以及固体催化剂的稳定性，并重点探究了固体酸催化剂的疏水性对于葡萄糖和果糖转化的影响。

3.2 主要测试仪器

仪器名称	型号	生产厂家（生产地）
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	河南巩义市英峪予华仪器厂
真空干燥箱	DZF-6020	上海精宏实验设备有限公司
鼓风干燥箱	XMTD-8222	上海精宏实验设备有限公司

循环水式多用真空泵	TG209	德国耐驰仪器有限公司
低温冷却液循环泵	LSB-10/25	河南巩义市英峪予华仪器厂
电子分析天平	AL204	梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司
旋转蒸发器	RE-5298	上海市亚荣生化仪器厂
高压反应釜	20 mL	上海精宏实验设备有限公司
高效液相色谱仪	1200Series	美国安捷伦科技有限公司

3.3 主要试剂和药品

试剂名称	纯度	生产厂家
3-甲基异丁基甲酮	A.R.	国药集团上海试剂有限公司
仲丁醇	A.R.	国药集团上海试剂有限公司
二氯亚砷	A.R.	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	G.R.	国药集团上海试剂有限公司
双氧水	30%	国药集团化学试剂有限公司
葡萄糖	>99%	国药集团化学试剂有限公司
果糖	>99%	国药集团化学试剂有限公司
5-羟甲基糠醛	>99.99 %	国药集团上海试剂有限公司

3.4 试验方法

3.4.1 双功能化固体双酸催化葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛

3.4.1.1 葡萄糖催化降解的过程

葡萄糖的催化降解是一个十分复杂的过程，在不同的条件下，使用不同的催化剂会将葡萄糖分解为不同的小分子或者聚合物杂质。本文所依据的降解过程是，葡萄糖分子在水相中首先在 Lewis 酸的催化下异构化为果糖，果糖进而在 Brønsted 酸的催化下分解为 5-HMF，而 5-HMF 不稳定，会在酸性条件下会进一步与水发生反应生成乙酰丙酸和甲酸等。向反应体系中加入有机相（3-甲基异丁基甲酮：仲丁醇 = 7:3），使反应过程中产生的 5-HMF 从水相进入到有机相中，

由于有机相中不存在 H^+ ，能够有效的抑制 5-HMF 进一步被分解，从而提高了 5-HMF 的产率。

3.4.1.2 标准曲线的绘制方法

根据实验内容的需要，分别绘制了葡萄糖、果糖和 5-羟甲基糠醛的浓度标准曲线，具体实验方法如下：

1、葡萄糖标准曲线的绘制

准确称取 D-glucose 0.1513g 至 50mL 烧杯中，加入少量水溶解，转移至 10mL 容量瓶中定容，摇匀，得到浓度为 15.13 mg/mL 的葡萄糖溶液，静置备用。用移液枪分别取 50 μ L、200 μ L、400 μ L、600 μ L、800 μ L、1000 μ L 葡萄糖母液，转移至液相瓶中，用移液枪移取蒸馏水定容至 1.0 mL。使用高效液相色谱仪(HPLC)进行检测，具体检测条件为：色谱柱：Carbomix Ca-NP10:8% (7.8 \times 300mm)，柱温 80 $^{\circ}$ C，检测器：示差折光检测器，流动相：去离子水，流速 0.6mL/min。

2、果糖标准曲线的绘制

准确称取果糖 0.1019g 至 50mL 烧杯中，加入少量水溶解，转移至 10mL 容量瓶中定容，摇匀，得到浓度为 10.19 mg/mL 的葡萄糖溶液，静置备用。用移液枪分别取 50 μ L、200 μ L、400 μ L、600 μ L、800 μ L、1000 μ L 葡萄糖母液，转移至液相瓶中，用移液枪移取蒸馏水定容至 1.0 mL。使用高效液相色谱仪(HPLC)进行检测，具体检测条件为：色谱柱：Carbomix Ca-NP10:8% (7.8 \times 300mm)，柱温 80 $^{\circ}$ C，检测器：示差折光检测器，流动相：去离子水，流速 0.6mL/min。

3、果糖标准曲线的绘制

准确称取 5-羟甲基糠醛(5-HMF)标准品 0.0630g 至 50mL 烧杯中，加入少量水溶解，转移至 10mL 容量瓶中定容，摇匀，得到浓度为 6.30 mg/mL 的 5-HMF 溶液，静置备用。用移液枪分别取 5 μ L、40 μ L、80 μ L、120 μ L、160 μ L、200 μ L 葡萄糖母液，转移至液相瓶中，用移液枪移取蒸馏水定容至 1.0 mL。使用高效液相色谱仪(HPLC)进行检测，检测条件为：色谱柱：XDB-C18 (4.6 \times 150mm)，柱温：40 $^{\circ}$ C，流动相：甲醇：水=30:70，流速：0.6 mL/min，检测器：紫外检测器，检测波长：280nm。

3.4.1.3 双功能化固体双酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 实验方法

使用制备的三种双功能化固体双酸催化葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛, 具体实验方法如下:

1、Cr(III)-NKC-9 催化葡萄糖转化为 5-HMF 实验方法

在烧杯中称取 94.5g 蒸馏水加入 5.5g D-glucose ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$), 溶解后转移至 100mL 容量瓶中, 充分摇匀, 得到 5wt% 的葡萄糖母液, 静置备用。

使用移液枪移取 1.5 mL 上述葡萄糖母液至 20 mL 高压反应釜中, 向反应体系中加入固体酸催化剂 $Cr^{3+}(1.9)$ -NKC-9 (酸含量约 4.6 mmol/g) 约 0.101 g, 反应体系中 $n(\text{Glucose}) : n(\text{Cr(III)}) = 10 : 3$, 加入 0.5 mL DMSO 和 14mL 有机溶剂 (3-甲基异丁基甲酮 : 仲丁醇 = 7 : 3), 反应温度为 140 °C, 做平行反应, 每隔 30min 停止一次, 反应至 240min。结束反应, 使用高效液相色谱仪分别检测葡萄糖的转化率以及 5-HMF 的产率。

2、Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 催化葡萄糖转化为 5-HMF 实验方法

在烧杯中称取 94.5g 蒸馏水加入 5.5g D-glucose ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$), 溶解后转移至 100mL 容量瓶中, 充分摇匀, 得到 5wt% 的葡萄糖母液, 静置备用。

使用移液枪移取 1.5 mL 上述葡萄糖母液至 20 mL 高压反应釜中, 向反应体系中加入固体酸催化剂 $Cr(III)(1.8)$ -PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ (酸含量约 0.53 mmol/g) 约 0.722 g, 反应体系中 $n(\text{Glucose}) : n(\text{Cr(III)}) = 10 : 3$, 加入 0.5 mL DMSO 和 14mL 有机溶剂 (3-甲基异丁基甲酮 : 仲丁醇 = 7 : 3), 反应温度为 140 °C, 做平行反应, 每隔 60min 停止一次, 反应至 360min。结束反应, 使用高效液相色谱仪分别检测葡萄糖的转化率以及 5-HMF 的产率。

3、Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化葡萄糖转化为 5-HMF 实验方法

在烧杯中称取 94.5g 蒸馏水加入 5.5g D-glucose ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$), 溶解后转移至 100mL 容量瓶中, 充分摇匀, 得到 5wt% 的葡萄糖母液, 静置备用。

使用移液枪移取 1.5 mL 上述葡萄糖母液至 20 mL 高压反应釜中, 向反应体系中加入固体酸催化剂 $Cr(III)(2.1)$ -PDVB-0.3-SSFBI (酸含量约 0.72 mmol/g) 约 0.570 g, 反应体系中 $n(\text{Glucose}) : n(\text{Cr(III)}) = 10 : 3$, 加入 0.5 mL DMSO 和 14mL 有机溶剂 (3-甲基异丁基甲酮 : 仲丁醇 = 7 : 3), 反应温度为 140 °C, 做平行反应, 每隔 60min 停止一次, 反应至 540min。结束反应, 使用高效液相色谱仪

分别检测葡萄糖的转化率以及 5-HMF 的产率。

3.4.1.4 双功能化固体双酸催化剂循环使用实验方法

在烧杯中称取 94.5g 蒸馏水加入 5.5g D-glucose ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$)，溶解后转移至 100mL 容量瓶中，充分摇匀，得到 5wt% 的葡萄糖母液，静置备用。

使用移液枪移取 1.5 mL 上述葡萄糖母液至 20 mL 高压反应釜中，按照反应体系中 $n(\text{Glucose}) : \text{Cr(III)} = 10 : 3$ 的比例加入固体酸催化剂，加入 0.5 mL DMSO 和 14mL 有机溶剂（3-甲基异丁基甲酮：仲丁醇 = 7 : 3），反应温度为 140 °C，反应时间为 5-HMF 产率最高的时间（Cr(III)(1.9)-NKC-9 为 240 min、Cr(III)(1.8)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 为 210 min、Cr(III)(2.1)-PDVB-0.3-SSFBI 为 420 min）。

将第一次反应后的催化剂进行回收，使用 30%双氧水，40 °C 条件下搅拌反应 6 h，减压过滤，用蒸馏水充分洗涤，80 °C 下真空干燥 10 h，干燥后催化剂由灰褐色重新变为原来的蓝绿色。重新称量回收处理后的催化剂的质量，按照第一次反应时反应体系中各组分的比例计算加入的葡萄糖溶液、有机相和 DMSO 的量，反应温度和反应时间保持不变。

按照以上方法进行反应，直至催化剂无法回收或产物 5-HMF 的产率出现明显下降为止，结束反应，使用高效液相色谱仪分别检测葡萄糖的转化率以及 5-HMF 的产率。

2.4.2 疏水性对于固体酸催化葡萄糖转化的影响

使用不含 Cr(III) 的固体 Brønsted 单酸催化葡萄糖转化为 5-HMF，并用双功能化的固体双酸分布催化果糖和 5-羟甲基糠醛的转化，进一步验证作为 Lewis 酸的 Cr(III) 在催化葡萄糖转化为 5-HMF 过程中的重要作用以及催化剂的疏水性对于葡萄糖和果糖转化的影响。

2.4.2.1 固体 Brønsted 单酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 的实验方法

在烧杯中称取 94.5g 蒸馏水加入 5.5g D-glucose ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$)，溶解后转移至 100mL 容量瓶中，充分摇匀，得到 5wt% 的葡萄糖母液，静置备用。

使用移液枪移取 1.5 mL 上述葡萄糖母液至 20 mL 高压反应釜中，按照反应

体系中 $n(\text{Glucose}) : n(\text{H}^+) = 10 : 3$ 的比例，向反应体系中加入不含 Cr(III) 的固体单酸催化剂 NKC-9 约 0.045 g (H-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 约 0.362 g、H-PDVB-0.3-SSFBI 约 0.248 g)，加入 0.5 mL DMSO 和 14mL 有机溶剂（3-甲基异丁基甲酮：仲丁醇 = 7 : 3），反应温度为 140 °C，做平行反应，每隔 1 h 停止一次，反应至 12 h。结束反应，使用高效液相色谱仪分别检测葡萄糖的转化率以及 5-HMF 的产率。

2.4.2.2 固体双酸催化果糖转化为 5-HMF 的实验方法

在烧杯中称取 95 g 蒸馏水加入 5 g 果糖 (C₆H₁₂O₆)，溶解后转移至 100mL 容量瓶中，充分摇匀，得到 5wt% 的果糖母液，静置备用。

使用移液枪移取 1.5 mL 上述果糖母液至 20 mL 高压反应釜中，按照反应体系中 $n(\text{Glucose}) : n(\text{H}^+) = 10 : 3$ 的比例，向反应体系中加入不含 Cr(III) 的固体单酸催化剂 Cr³⁺(1.9)-NKC-9 约 0.101 g (Cr(III) (1.8)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 约 0.722 g、Cr(III)(2.1)-PDVB-0.3-SSFBI 约 0.570 g)，加入 0.5 mL DMSO 和 14mL 有机溶剂（3-甲基异丁基甲酮：仲丁醇 = 7 : 3），反应温度为 140 °C，做平行反应，每隔 1 h 停止一次，反应至 12 h。结束反应，使用高效液相色谱仪分别检测葡萄糖的转化率以及 5-HMF 的产率。

2.4.2.3 固体双酸催化 5-HMF 转化的实验方法

在烧杯中称取 94.5g 蒸馏水加入 5.5g D-glucose (C₆H₁₂O₆·H₂O)，使用有机溶剂（3-甲基异丁基甲酮：仲丁醇 = 7 : 3）溶解后转移至 100mL 容量瓶中，充分摇匀，得到 5wt% 的葡萄糖母液，静置备用。

使用移液枪移取 1.5 mL 上述葡萄糖母液至 20 mL 高压反应釜中，向反应体系中加入固体酸催化剂 Cr(III)(2.1)-PDVB-0.3-SSFBI (酸含量约 0.72 mmol/g) 约 0.57 g，反应体系中 $n(\text{Glucose}) : n(\text{Cr(III)}) = 10 : 3$ ，加入 0.5 mL DMSO 和 14mL 有机溶剂（3-甲基异丁基甲酮：仲丁醇 = 7 : 3），反应温度为 140 °C，做平行反应，每隔 1 h 停止一次，反应至 12 h。结束反应，使用高效液相色谱仪分别检测葡萄糖的转化率以及 5-HMF 的产率

3.5 结果与讨论

3.5.1 标准曲线的绘制结果

1、葡萄糖标准曲线的绘制结果

通过配制不同浓度梯度的葡萄糖溶液，使用高效液相色谱（HPLC）进行检测，葡萄糖的出峰时间大约在 10 min，对测得的数据进行汇总，绘制了葡萄糖浓度的标准曲线（Table 3-1 和 Fig. 3-1）。

表 3-1 葡萄糖标准曲线测定结果

Table 3-1 The result of standard curve for glucose

序号	1	2	3	4	5	6
浓度(mg/mL)	0.7565	3.026	6.052	9.078	12.10	15.13
峰面积	106297.8	429013.1	829952.3	1250671	1686540	2109067

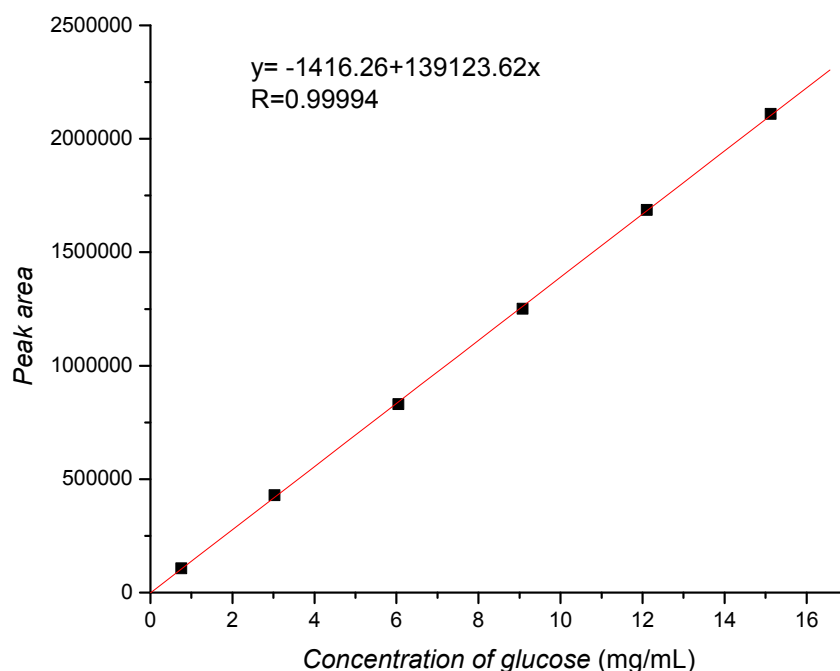


图 3-1 葡萄糖标准曲线

Fig. 3-1 The standard curve of glucose

通过高效液相色谱测得葡萄糖标准曲线方程为： $y = -1416 + 139123.62x$ ， $R = 0.99994$ ，两个变量的相关性较高，达到标准曲线的要求，可以用于计算葡萄糖

糖溶液的浓度。

2、果糖标准曲线的绘制结果

通过配制不同浓度梯度的果糖溶液，使用高效液相色谱（HPLC）进行检测，果糖的出峰时间大约在 12 min，对测得的数据进行汇总，绘制了果糖浓度的标准曲线（Table 3-2 和 Fig. 3-2）。

表 3-2 果糖标准曲线测定结果

Table 3-2 The result of standard curve for fructose

序号	1	2	3	4	5	6
浓度(mg/mL)	0.5095	2.038	4.076	6.114	8.152	10.19
峰面积	70968.4	302744.6	606910.7	907121.3	1231383.6	1538153.4

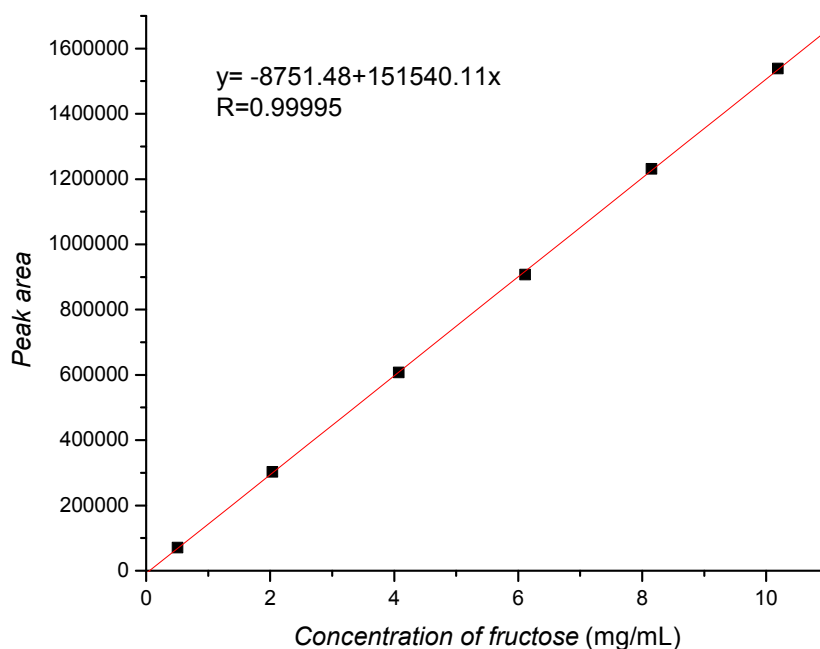


图 3-2 果糖标准曲线

Fig. 3-2 The standard curve of fructose

通过高效液相色谱测得果糖标准曲线方程为： $y = -8751.48 + 11338.77x$ ， $R = 0.99995$ ，两个变量的相关性较高，达到标准曲线的要求，可以用于计算果糖溶液的浓度。

3、5-羟甲基糠醛标准曲线的绘制结果

通过配制不同浓度梯度的 5-HMF 溶液，使用高效液相色谱（HPLC）进行检测，5-HMF 的出峰时间大约在 3.9 min，对测得的数据进行汇总，绘制了 5-HMF 浓度的标准曲线（Table 3-3 和 Fig. 3-3）。

表 3-3 5-HMF 标准曲线测定结果

Table 3-3 The result of standard curve for 5-HMF

序号	1	2	3	4	5	6
浓度(mg/mL)	0.0315	0.2520	0.5040	0.7560	1.008	1.260
峰面积	410.3	2953.6	5734.7	8569	11398.5	14420.5

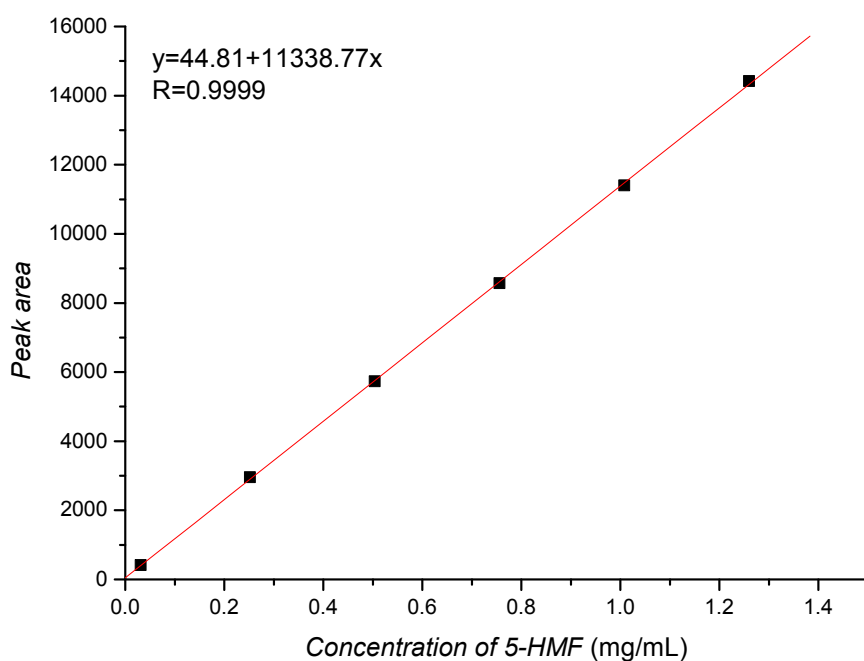


图 3-3 5-HMF 标准曲线

Fig. 3-3 The standard curve of 5-HMF

通过高效液相色谱测得葡萄糖标准曲线方程为： $y=44.81+11338.77x$ ， $R=0.9999$ ，两个变量的相关性较高，达到标准曲线的要求，可以用于计算 5-HMF 的浓度。

3.5.2 固体双酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 的实验结果

使用三种固体双酸在双相体系中分别催化葡萄糖转化为 5-HMF，利用标准曲线得到的方程，对葡萄糖的转化率以及 5-HMF 的产率分别进行了计算，汇总后作图（Fig. 3-4）。

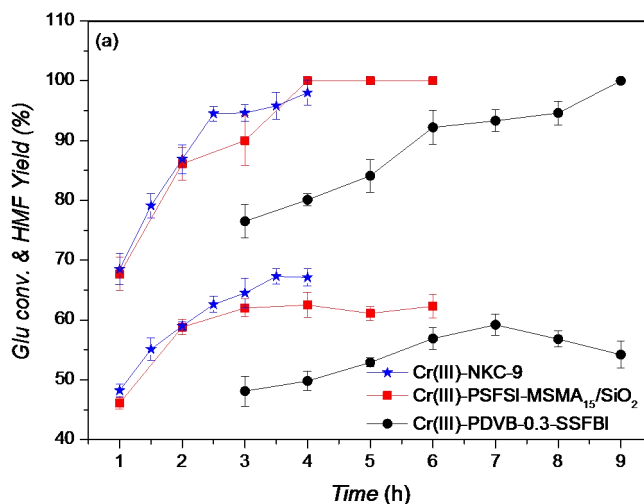


图 3-4 三种固体双酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 实验结果

Fig. 3-4 The result of three solid acids catalyzed glucose into 5-HMF

从上图的数据中可以看出，三种固体双酸催化葡萄糖转化得到的 5-HMF 产率最低的是 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI（产率 57%），这一产率与已报道的文献中的数据相差不大（在已报道的文献中由葡萄糖转化为 5-HMF 产物的产率大多在 60% 左右），说明这三种固体双酸催化葡萄糖转化得到的 5-HMF 的效果较为理想。

为了了解三种催化剂催化葡萄糖转化的速率，我们分别计算了反应的动力学方程，通过反应速率常数进一步说明反应速率的快慢（Fig. 3-5）。通过对反应动力学的计算，得到了三种固体双酸催化葡萄糖转化的反应速率常数分别为 Cr(III)-NKC-9: 0.9142、Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂: 0.8921、Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI: 0.3369，通过反应速率常数可以明显看出，疏水性固体酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化葡萄糖转化的反应速率明显慢于两种亲水性固体酸，导致这一结果的原因可能是催化剂的疏水性影响了反应体系中葡萄糖的转化速率，具体原因将在后面的实验中进一步探究。

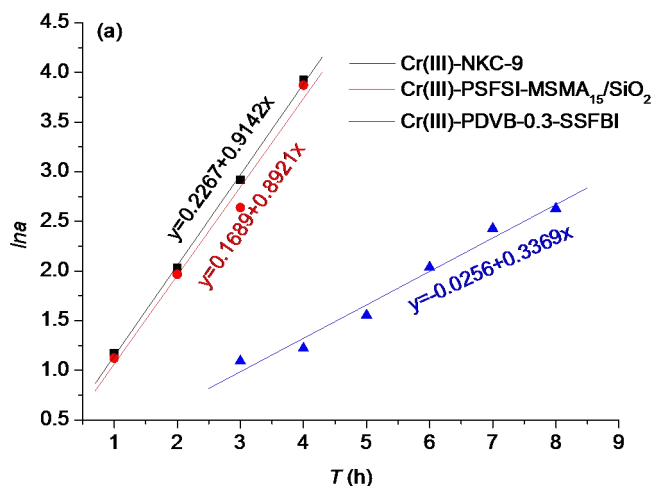


图 3-5 三种固体双酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 反应动力学方程

Fig. 3-5 The reaction kinetics equation of glucose conversion for three solid acids catalyzed glucose into 5-HMF

3.5.3 双功能化固体双酸循环使用实验结果

3.5.3.1 固体双酸 Cr(III)-NKC-9 循环使用实验结果

为了确定催化剂的稳定性，我们对固体双酸 Cr(III)-NKC-9 进行了循环使用实验，对催化剂的回收率以及 5-HMF 的产率分别进行了计算 (Fig. 3-6)。

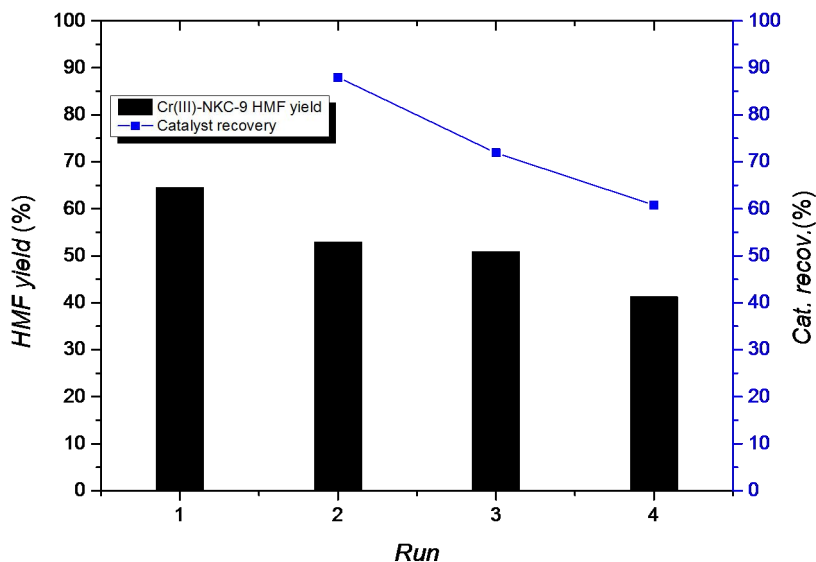


图 3-6 Cr(III)-NKC-9 循环使用实验结果

Fig. 3-6 The recycling result of Cr(III)-NKC-9

从上图中可以看出，固体双酸 Cr(III)-NKC-9 在使用一次后催化葡萄糖得到的 5-HMF 的产率以及催化剂的回收率有明显的下降，说明 Cr(III)-NKC-9 虽然在第一次使用时催化效果较好，得到的 5-HMF 产率较高，但其稳定性较差，无法进行循环使用。

3.5.3.2 固体双酸 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 循环使用实验结果

对固体双酸 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 进行了循环使用实验，对催化剂的回收率以及 5-HMF 的产率分别进行了计算 (Fig. 3-7)。

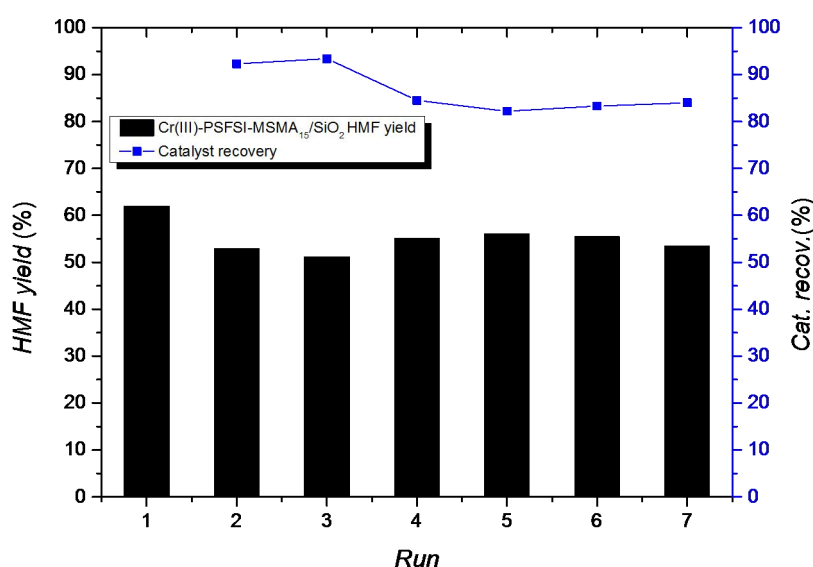


图 3-7 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 循环使用实验结果

Fig. 3-7 The recycling result of Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂

由上图可以看出，固体双酸 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 能够循环使用 7 次，每次循环实验催化剂的回收率可保持在 80% 以上，5-HMF 的产率无明显降低，说明 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 比较稳定，与固体酸 Cr(III)-NKC-9 相比，可以明显看出其具有更好的循环使用性。

3.5.3.3 固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 循环使用实验结果

为了确定催化剂的稳定性，我们对固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 进行了循环使用实验，对催化剂的回收率以及 5-HMF 的产率分别进行了计算 (Fig. 3-8)。实验结果表明，固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 能够循环使用 13 次，每次循环实验催化剂的回收率均可保持在 90% 以上，而产物 5-HMF 的产率无明显降

低，与亲水性的固体酸 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 相比，疏水性的固体酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 更加稳定，具有更好的循环使用性。

我们对疏水性催化剂循环使用性更好的原因进行了推测，催化反应是在水相中进行的，在反应的过程中，催化剂的疏水性会影响及催化剂上活性中心周围的空间环境，使催化剂不容易发生中毒现象，进而能够提高催化剂的稳定性。

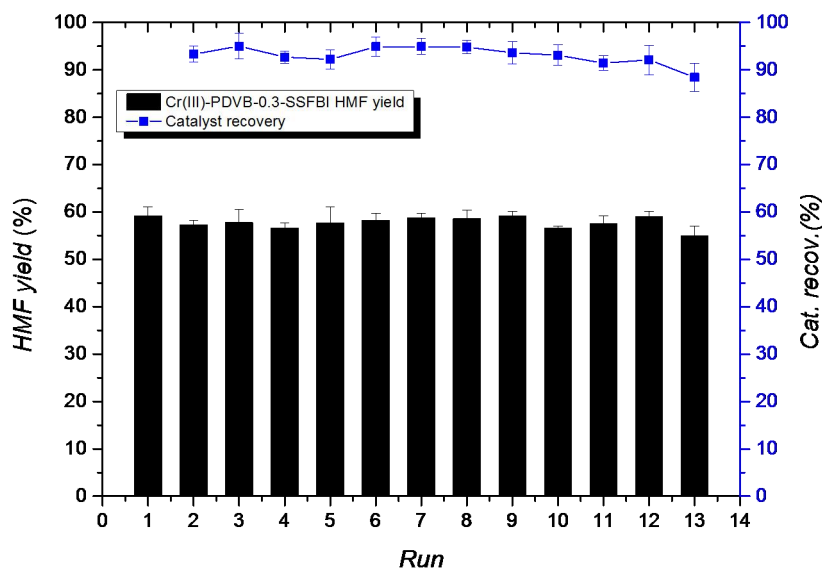


图 3-8 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 循环使用实验结果

Fig. 3-8 The recycling result of Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI

3.5.4 小结与讨论

在以上实验过程中，使用制备的三种双功能化固体双酸的催化葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛，并分别对三种固体双酸做了循环使用实验，针对得到的实验数据可以总结如下：

1、通过催化剂的循环使用实验，发现相比于两种亲水性的固体双酸，疏水性固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 表现出更好地稳定性，说明耐水性的酸官能团全氟烷基磺酰亚胺负载到疏水性的有机载体上能够有利于提高固体酸的稳定性；

2、在催化葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛的过程中，疏水性的固体酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化葡萄糖的反应速率要明显慢于亲水性的固体酸，同时产物 5-HMF 的产率略低于两种亲水性的固体双酸。

针对文献查阅的结果，我们对上述发现的问题的原因进行了推测，葡萄糖属于亲水性分子，催化其转化的反应在水相中进行，在异构化过程中 Cr(III)会与反应体系中的 H₂O、OH⁻等发生配位，形成不同类型的配合物，使 Cr(III) 以不同的形式存在于反应体系中，如[CrOH]²⁺、[Cr(OH)₂]⁺等，其中形成的[CrOH]²⁺的数量对于葡萄糖异构化为果糖的反应速率起着主要的作用。对于疏水性的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 而言，催化剂的疏水性虽然不会影响反应体系中 [CrOH]²⁺、[Cr(OH)₂]⁺等配位体的形成，但由于其具备疏水性能够改变固体酸上活性位点周围的空间环境，减慢反应体系中亲水性分子在固体酸表面及内部的传递速率，进而减慢其催化葡萄糖异构化为果糖的反应速率。

因为反应是在双相体系中进行的，反应过程中生成的 5-HMF 会从水相中进入到有机相，由于催化剂的疏水性可能会相对更容易催化有机相中的 5-HMF 进一步分解，使其产率下降。

3.5.5 固体 Brønsted 单酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 的实验结果

Lewis 酸能够催化葡萄糖异构化为果糖，从而加快葡萄糖的转化，在葡萄糖转化过程中起着重要的作用，关于这一点已有大量文献做了相关报道，为了验证作为 Lewis 酸的 Cr(III) 在催化葡萄糖转化为 5-HMF 过程中的重要作用，使用不含 Cr(III) 的三种固体 Brønsted 单酸催化葡萄糖转化为 5-HMF。

通过得到的 5-HMF 产率 (Fig. 3-9) 以及对反应速率常数的计算 (Fig. 3-10)，并与固体双酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 的实验结果相对比，我们发现三种固体单酸催化葡萄糖得到的 5-HMF 的产率均较低，同时葡萄糖的转化速率常数 (H-NKC-9: 0.1250、H-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂: 0.1200、H-PDVB-0-3-SSFBI: 0.0700) 明显小于固体双酸催化葡萄糖转化的转化速率常数。两者对比说明 Lewis 酸 Cr(III) 在葡萄糖转化为 5-HMF 的过程中起到重要的作用，从反应速率的差异可以进一步说明在葡萄糖转化为 5-HMF 的过程中，葡萄糖异构化为果糖是关键步骤，决定反应速率的快慢。

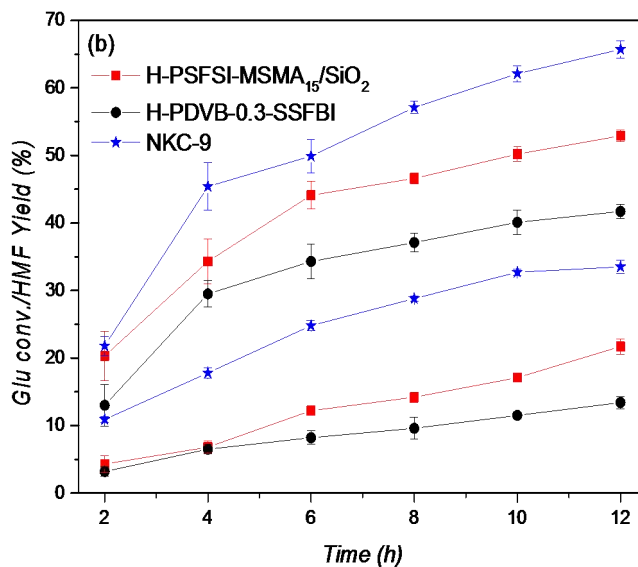


图 3-9 三种固体 Brønsted 单酸催化葡萄糖转化为 5-HMF 实验结果
 Fig. 3-9 The result of three solid Brønsted acids catalyzed glucose into 5-HMF

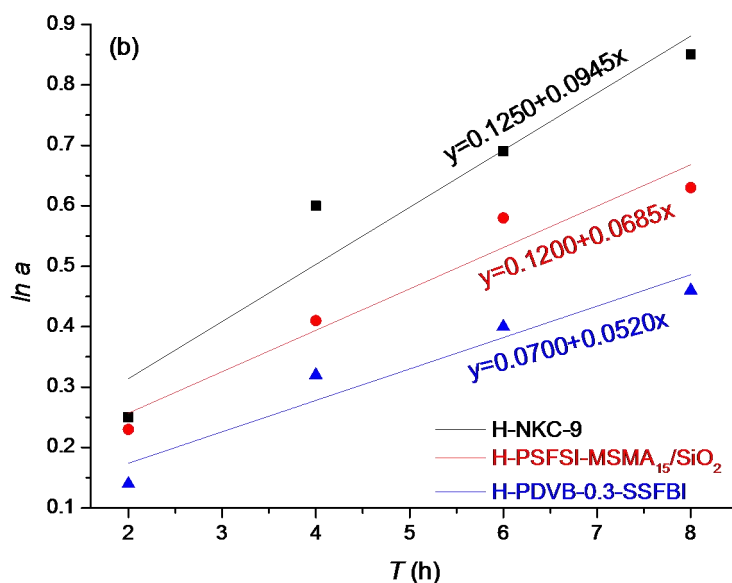


图 3-10 三种固体 Brønsted 单酸葡萄糖转化为 5-HMF 反应动力学方程
 Fig. 3-10 The reaction kinetics equation of glucose conversion for three solid Brønsted acids catalyzed glucose into 5-HMF

3.5.6 固体双酸催化果糖转化为 5-HMF 的实验结果

为了进一步验证在整个反应过程中 Lewis 酸 Cr(III) 对于催化葡萄糖转化为

果糖的重要作用，我们使用固体双酸催化果糖转化为 5-HMF，得到了葡萄糖的转化率及 5-HMF 的产率（Fig. 3-11），并计算反应速率常数（Fig. 3-12）。

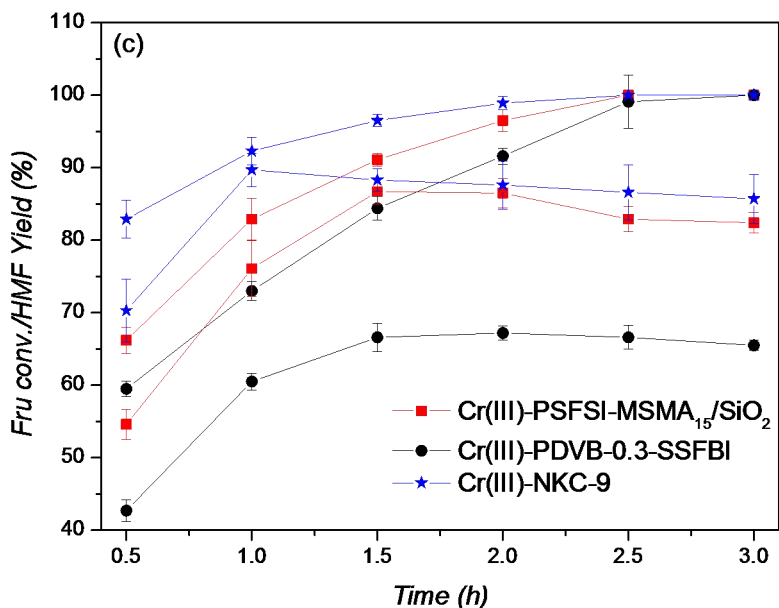


图 3-11 三种固体双酸催化果糖转化为 5-HMF 实验结果

Fig. 3-11 The result of three solid binary acids catalyzed fructose into 5-HMF

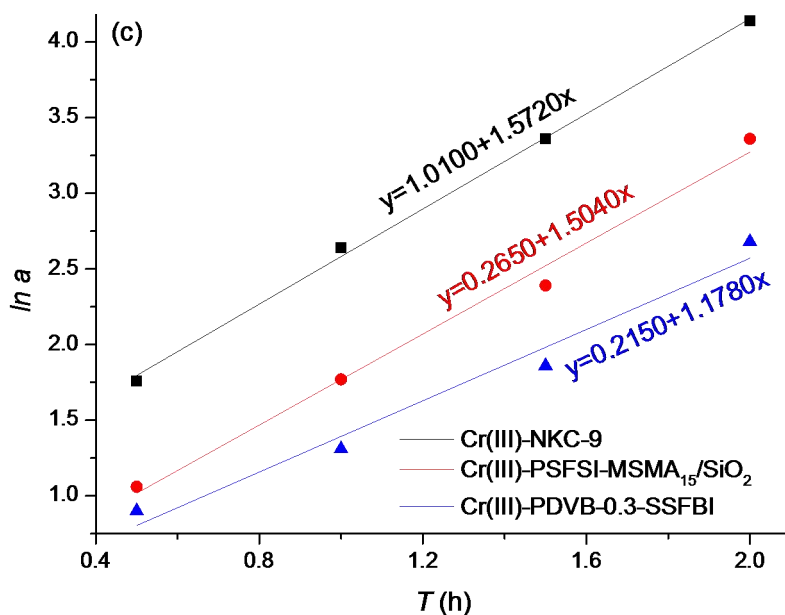


图 3-12 三种固体双酸葡萄糖转化为 5-HMF 反应动力学方程

Fig. 3-12 The reaction kinetics equation of glucose conversion for three solid binary acids catalyzed glucose into 5-HMF

固体双酸催化果糖转化为 5-HMF，反应在较短的时间内即可完成，在 1.5h 果糖的转化率可以达到 80—90%，明显快于固体双酸催化葡萄糖转化的速率，说

明在整个反应过程中，葡萄糖异构化为果糖是一步慢反应，对于整个反应速率的快慢起着决定性的作用。

通过对动力学方程进行计算得到了三种固体双酸催化果糖转化的反应速率常数分别为 Cr(III)-NKC-9: 1.5720、Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂: 1.5040、Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI: 1.1780，可以看出三个反应的速率常数相差并不大，说明固体双酸催化剂的疏水性对于果糖转化速率快慢的影响不大，而在之前的数据中我们发现疏水性的固体酸 Cr³⁺(2.1)-PDVB-0.3-SSFBI 催化葡萄糖的速率要明显慢于亲水性的固体酸，两者进行对比，可以说明固体双酸催化剂的疏水性主要是影响葡萄糖异构化为果糖的反应速率。

3.5.7 固体双酸催化 5-HMF 转化的实验结果

为了探究疏水性的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化葡萄糖转化为 5-HMF，产物的产率略低于两种亲水性的固体双酸的原因，我们在有机相中使用三种固体双酸直接催化 5-HMF 转化(Fig. 3-13)，并计算反应速率常数(Fig. 3-14)。

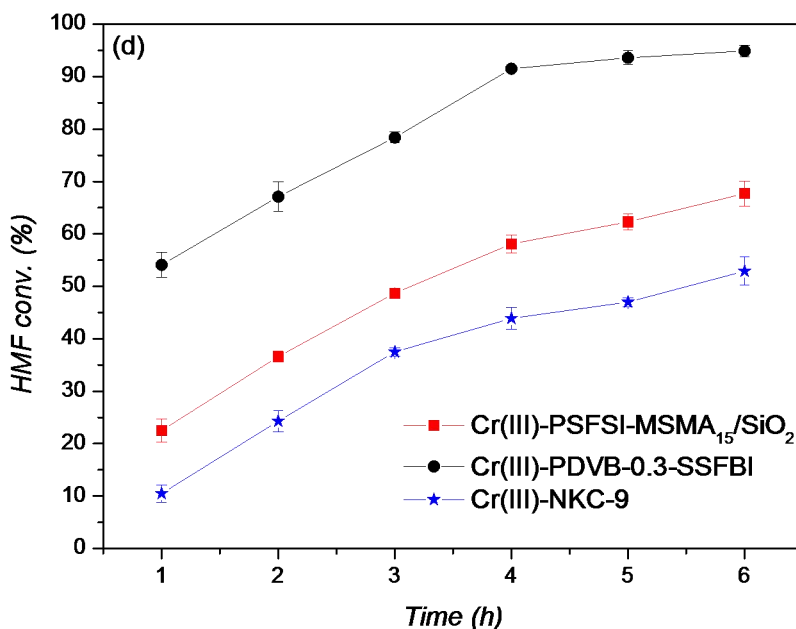


图 3-13 三种固体双酸催化 5-HMF 转化实验结果

Fig. 3-13 The result of three solid binary acids catalyzed 5-HMF conversion

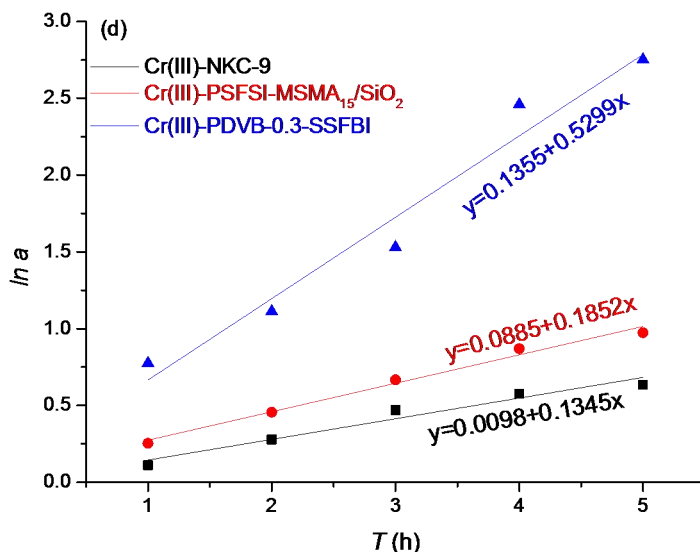


图 3-14 三种固体催化 5-HMF 转化反应动力学方程

Fig. 3-14 The reaction kinetics equation of hree soild binary acids catalyze

5-HMF conversion

通过对反应动力学的计算，得到了三种固体双酸催化剂催化 5-HMF 转化的反应速率常数分别为 Cr(III)-NKC-9: 0.1345、Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂: 0.1852、Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI: 0.5299，从反应速率常数可以看出，疏水性固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化 5-HMF 转化的反应速率明显快于两种亲水性固体双酸，说明 5-HMF 在有机相中更容易被疏水性催化剂催化发生转化，这可能是由于疏水性的固体酸可以在有机相中分散，更容易与有机相中的 5-HM 分子接触，从而催化其进一步分解，降低了 5-HM 的产率。

3.6 本章小结

1、本章中对三种双功能化的固体双酸催化葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛的催化效果进行了探究，葡萄糖的转化率均高于 90%，产物 5-HMF 的产率别为：Cr(III)-NKC-9 (67%)、Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ (63%)、Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI (59%)。

2、通过三种固体双酸催化剂进行循环使用实验，结果表明 Cr(III)-NKC-9 仅能循环使用 4 次，5-HMF 产率从 67% 下降到 43%；Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 循环使用 7 次后成泥浆状，难以继续循环使用，5-HMF 的产率由 63% 下降到

52 %; Cr(III)-PDVB-0.3-SSFB 可以循环使用 12 次, 5-HMF 产率保持在 55 %—59 %。

固体双酸 Cr(III)-NKC-9 虽然具有疏水性的骨架, 但载体上负载了大量的亲水性酸性官能团磺酸 (-SO₃H), 因此表现出亲水性, 在温度高于 120 °C 的水相中磺酸基团很容易发生水解, 所以循环使用效果差; 而亲水性的固体双酸 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 能够循环使用 7 次主要是因为其酸性官能团为耐水性的全氟烷基磺酰亚胺, 使其在水相中具有一定的稳定性, 但作为亲水性载体二氧化硅在高温水相中也会发生水解, 使 Si-O 键断裂, 从而破坏了固体的骨架结构; 与之相比, 疏水性的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 表现出更好的稳定性, 一方面是因为其酸性官能团是耐水性的全氟烷基磺酰亚胺, 具有较好的水热稳定性; 另一方面是因为 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 的骨架是疏水性的聚二乙烯基苯, 在催化反应过程中, 疏水性能够阻止水分子进入固体催化剂的空隙, 使催化剂不易发生水解, 增加了固体催化剂的稳定性, 所以将耐水性的酸性官能团负载到疏水性载体聚乙烯基苯上得到的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 具有更好的稳定性。

通过实验验证了作为 Lewis 酸的 Cr(III) 在催化葡萄糖转化为 5-HMF 过程中的有着十分重要的作用, 同时证明葡萄糖异构化为果糖的速率决定了整个反应过程的快慢, 而固体催化剂的疏水性主要是对葡萄糖异构化为果糖的反应速率有着重要的影响。在葡萄糖异构化为果糖的过程中 Cr(III) 会与反应体系中的 H₂O、OH⁻ 等发生配位, 形成不同类型的配合物, 使 Cr(III) 以不同的形式存在于反应体系中, 如 [CrOH]²⁺、[Cr(OH)₂]⁺ 等, 其中形成的 [CrOH]²⁺ 的数量对于葡萄糖异构化为果糖的反应速率起着主要的作用。对于疏水性的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 而言, 催化剂的疏水性虽然不会影响反应体系中 [CrOH]²⁺、[Cr(OH)₂]⁺ 等配位体的形成, 但由于其具备疏水性能够改变固体酸上活性位点周围的空间环境, 减慢反应体系中亲水性分子在固体酸表面及内部的传递速率, 进而减慢其催化葡萄糖异构化为果糖的反应速率使整个过程的反应速率降低, 所以, 疏水性的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化葡萄糖转化的反应速率明显慢于两种亲水性的固体双酸。

3、疏水性会改变催化剂上活性位点 Cr(III) 周围的空间环境, 影响亲水性分

子的扩散速率（Fig. 3-15），所以疏水性的固体双酸催化葡萄糖转化的反应速率要明显慢于两种亲水性的固体双酸。

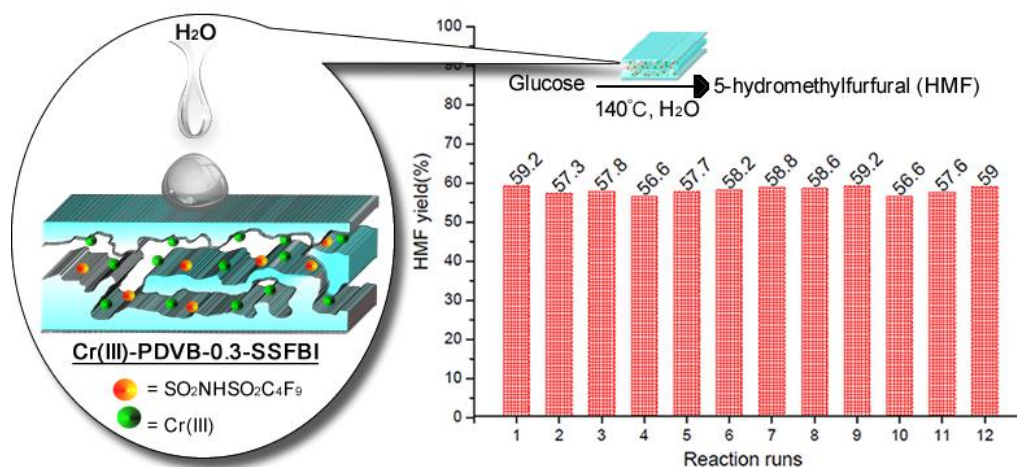


图 3-15 疏水性固体双酸催化葡萄糖转化为 5-HMF

Fig. 3-15 The hydrophobic binary solid acid catalyze glucose into 5-HMF

2、为了探究疏水性的固体酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化葡萄糖转化为 5-HMF，产物的产率略低于亲水性的固体酸的原因，在有机相中使用三种固体双酸直接催化 5-HMF 转化，得到的反应速率常数分别为：Cr(III)-NKC-9 (0.1345)、Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ (0.1852)、Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI (0.5299)，从反应速率常数可以看出，疏水性固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化 5-HMF 转化的反应速率明显快于两种亲水性固体双酸，说明 5-HMF 在有机相中更容易被疏水性催化剂催化转化，是因为疏水性的固体酸可以在有机相中分散，更容易与有机相中的 5-HMF 分子进行接触，从而催化其进一步分解，降低了产物 5-HMF 的产率。

第四章 结论与展望

4.1 结论

本文中通过制备的三种双功能化固体双酸催化剂催化葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛, 并重点探究了固体双酸催化剂的疏水性对于催化剂稳定性及葡萄糖转化的影响, 根据上述实验结果可以对本论文作出如下总结:

1、制备了三种双功能化的固体双酸催化剂, 并分别通过 TG, Pyridine-FT-IR, TEM- EDX mapping, N₂ 吸附-脱附, 亲疏水性测定等方法对三种催化剂的结构和性质进行了表征。结果表明相比于固体酸 NKC-9, 两种磺酰亚胺固体酸具有较好的热稳定性, 受热分解温度均在 200℃ 以上; 接触角的测试能够明显地区分固体催化剂的亲疏水性, 其中疏水性催化剂 H-PDVB -0.3-SSFBI 对水的接触角为 109.8°; 通过 TEM-EDX mapping 可以看出催化剂上的主要元素是均匀分布在催化剂上的。

2、通过三种固体双酸催化剂进行循环使用实验, 发现固体酸 Cr(III)-NKC-9 循环使用效果较差, 循环使用 4 次后催化剂变为泥浆状无法进行回收, 葡萄糖的转化率及产物 5-HMF 的产率明显下降; 同样, 亲水性的固体双酸 Cr(III)-PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 在循环使用 7 次后无法进行回收, 产物 5-HMF 的产率由 63% 下降到 52%, 催化剂的回收率只有 80%; 与两种亲水性的固体双酸相比, 疏水性的固体双酸 Cr(III)- PDVB-0.3-SSFBI 能够循环使用 12 次, 且葡萄糖的转化率以及产物 5-HMF 的产率均无明显下降, 同时催化剂的回收率均在 90% 以上。

疏水性的固体双酸 Cr(III)- PDVB-0.3-SSFBI 表现出更好的稳定性, 一方面是因为其酸性官能团是耐水性的全氟烷基磺酰亚胺, 具有较好的水热稳定性; 另一方面是因为 Cr(III)- PDVB-0.3-SSFBI 的载体骨架是疏水性的聚二乙烯基苯, 在催化反应过程中, 疏水性能够阻止水分子进入固体催化剂的空隙, 使催化剂不易发生水解, 增加了固体催化剂的稳定性。所以, 将耐水性的酸性官能团负载到疏水性载体聚乙烯基苯上得到的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 具有更好的稳定性。

3、催化剂的疏水性对于葡萄糖转化的影响是本课题重点研究的内容之一, 通过实验验证了作为 Lewis 酸的 Cr(III) 在催化葡萄糖转化为 5-HMF 过程中的有

着十分重要的作用，同时证明葡萄糖异构化为果糖的速率决定了整个反应过程的快慢，而固体催化剂的疏水性主要是对葡萄糖异构化为果糖的反应速率有着重要的影响。在使用双功能化的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 葡萄糖异构化为果糖的过程中，疏水性会改变催化剂上活性位点 Cr(III) 周围的空间环境，减慢反应体系中亲水性分子在固体酸表面及内部的传递速率，进而减慢其催化葡萄糖异构化为果糖的反应速率使整个过程的反应速率降低，所以，疏水性的固体双酸 Cr(III)-PDVB-0.3-SSFBI 催化葡萄糖转化的反应速率明显慢于两种亲水性的固体双酸。

4.2 展望

在全球化石能源消耗日益严重的形势下，将储量丰富、来源广泛的可再生生物质资源转化为高附加值平台化合物，无疑是当今研究热点之一。以生物质资源为原料在固体酸的催化下制备重要的化工产品，具有良好研究的前景。但因为固体酸存在一些尚未解决的缺点，想要实现大规模的工业生产还需要进行更加深入的研究探索。对于下一步的工作而言，可以从以下几个方面着手研究：

- 1、开发新型固体酸。近年来，研究者们研发了多种类型的固体酸，除了本文中使用的磺酰亚胺类固体酸以外，可以探索使用其他类型的固体酸，同时与亲疏水性质相结合，寻找更加适合于生物质转化的固体酸催化剂。

- 2、进一步加深对糖类化合物转化为 5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸等重要平台化合物反应机理的研究，从反应机理出发改变催化剂的结构或者反应条件，从而提高产物的产率。

- 3、在葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛的过程中，反应需要在较高的温度下进行，而高温很容易使糖类化合物碳化，这是影响产物产率的重要因素之一，因此，探索新的反应体系，对于提高产物的选择性及产率具有重要的意义。

参考文献

1. 陈曦, 韩志群, 孔繁华, 胡徐腾. 生物质资源的开发与利用. 化学进展, 2007, 19: 1091-1102.
2. 邓理, 廖兵, 郭庆祥. 纤维素选择性催化转化为重要平台化合物的研究进展. 化工进展, 2013, 32: 245-258.
3. 傅紫琴, 王明艳, 蔡宝昌. 5-羟甲基糠醛(5-HMF)在中药中的研究现状探讨. 中华中医药学, 2008, 26: 508-514.
4. 杭志喜. 二次纤维酶水解生成葡萄糖的研究. 林产化学与工业. 2004, 24: 87-91.
5. 卢崇兵, 吕秀阳. 高温液态水中氯化铜催化葡萄糖分解反应动力学. 化工学报, 2010, 61: 1450-1459.
6. 刘娣, 林鹿. 多相催化葡萄糖转化合成生物质基乙酰丙酸丁酯. 现代化工, 2012, 32: 53-59.
7. 罗家凤, 吴剑, 张钰萍, 杨松. 碳水化合物制备 5-羟甲基糠醛研究进展. 精细化工中间体, 2012, 42: 5-9.
8. 李小保, 宴宇宏, 叶菊娣, 马跃进. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化葡萄糖水解制乙酰丙酸研究. 广东化工, 2009, 11: 10-15.
9. 彭新文, 吕秀阳. 5-羟甲基糠醛在稀硫酸催化下的降解反应动力学. 化工学报, 2008, 59: 1150-1158.
10. 任呼博, 别振英, 朱友. 超高效液相色谱法同时测定烟用香精料液中的糠醛、5-羟甲基糠醛与 5-甲基糠醛. 分析测试学报, 2015, 34: 1291-1295.
11. 吴创之, 周肇秋, 阴秀丽, 易维明. 我国生物质资源发展现状与思考. 农业机械学报, 2009, 40: 91-106.
12. 王军, 张春鹏, 欧阳平凯. 5-羟甲基糠醛制备及应用的研究进展. 化工进展, 2008, 27: 702-715.
13. 肖杰展. 含有全氟烷基磺酰亚胺基侧链聚苯乙烯的合成、表征及其催化研究. 硕士学位论文. 武汉: 华中科技大学图书馆, 2005
14. 杨柳, 刘玉环, 阮榕生, 王允圃, 曾稳稳, 刘成梅, 张锦胜. 固体酸催化淀粉制

- 备 5-羟甲基糠醛研究进展. 现代化工, 2011, 31: 32-40.
15. 袁玉国, 王景芸. 复合催化剂降解纤维素制备 5-羟甲基糠醛. 石油化工, 2015, 45: 79-86.
 16. 张欢欢, 陈丰秋, 詹晓力, 任其龙. 环境友好催化剂催化葡萄糖水解的研究. 工业催化, 2006, 14: 27-32.
 17. 张元元, 邓俊辉. 固定化磺基离子液体催化合成 5-羟甲基糠醛研究. 高校化学工程学报, 2010, 24: 524-532.
 18. 张阳, 陆强, 廖航涛, 董长青, 杨勇平. 葡萄糖热解生成 5-羟甲基糠醛机理. 燃烧科学与技术, 2015, 21: 89-88.
 19. 曾珊珊, 林鹿, 刘娣. 固体酸催化 5-羟甲基糠醛的降解动力学研究. 林产化学与工业, 2013, 33: 32-38.
 20. 曾珊珊, 林鹿, 彭林才. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TO}_2$ 催化葡萄糖制备乙酰丙酸甲酯. 现代食品科技, 2011, 27: 783-790.
 21. 郑晓玲, 魏可镁. 催化化学与经济社会的发展. 自然辩证法研究, 2000, 16: 62-67.
 22. 章仁劭, 徐明仙, 林春绵. 纤维素在亚临界水中催化水解制取葡萄糖的研究. 化学反应工程与工艺, 2012, 28: 92-98.
 23. Alam MI, De S, Singh B. Titanium hydrogenphosphate: An efficient dual acidic catalyst for 5-hydroxymethylfurfural (HMF) production. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 486: 42-48.
 24. Amarasekara AS, Razzaq A. Mechanism of 1-(1-propylsulfonic)- 3-methylimidazolium chloride catalyzed transformation of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in DMSO: an NMR study. *Carbohydr Res*, 2014, 386: 86-91.
 25. Baudry DB, Dormond A, Duris F. Lanthanide is (trifluoromethanesulfonyl) amides, synthesis, characterization and catalytic activity. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2003, 121: 233-238.36.
 26. Beckerle K, Okuda J. Conversion of glucose and cellobiose into 5-hydroxymethyl-furfural (HMF) by rare earth metal salts in N,N'-dimethylacetamide (DMA). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 356: 158-164.

27. Choudhary V, Burnett RI, Vlachos DG. Dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural and anhydroglucose: Thermodynamic insights. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 5116-5120.
28. Chheda JN, Roman-Leshkov Y, Dumesic JA. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono-and polysaccharides. *Green Chemistry*, 2007, 9(4): 342-350.
29. Clippel F, Dusselier M, Van Rompaey R. Fast and selective sugar conversion to alkyl lactate and lactic acid with bifunctional carbon-silica catalysts. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10089-10101.
30. Combs E, Cinlar B, Pagan-Torres Y. Influence of alkali and alkaline earth metal salts on glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural in an aqueous system. *Catalysis Communications*, 2013, 30: 1-4.28.
31. Caratzoulas S, Vlachos DG. Converting fructose to 5-hydroxymethylfurfural: a quantum mechanics/molecular mechanics study of the mechanism and energetics. *Carbohydr Res*, 2011, 346: 664-672.
32. Crossley S, Faria J, Shen M. Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface. *Science*, 2010, 327: 68-72.
33. Cao Q, Guo X, Guan J. A process for efficient conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in ammonium salts. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 403: 98-103.
34. Chundawat SP, Bellesia G, Uppugundla N. Restructuring the crystalline cellulose hydrogen bond network enhances its depolymerization rate. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11163-11174.
35. Durrant JD, Carlson KE, Martin TA. Neural-network scoring functions identify structurally novel estrogen-receptor ligands. *J Chem Inf Model*, 2015, 55: 1953-1961.
36. Daorattanachai P, Khemthong P, Viriya-Empikul N. Conversion of fructose, glucose, and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural by alkaline earth phosphate catalysts in hot compressed water. *Carbohydr Res*, 2012, 363: 58-61.
37. Daorattanachai P, Namuangruk S, Viriya-empikul N. 5-Hydroxymethylfurfural

- production from sugars and cellulose in acid- and base-catalyzed conditions under hot compressed water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18: 1893-1901.
38. Demuynck ALW, Peng L, de Clippel F. Solid acids as heterogeneous support for primary amino acid-derived diamines in direct asymmetric aldol reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353: 725-732.
 39. D'Anna F, Marullo S, Vitale P. Ionic liquid binary mixtures: Promising reaction media for carbohydrate conversion into 5-hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 482: 287-293.
 40. Davis SE, Benavidez AD, Gosselink RW. Kinetics and mechanism of 5-hydroxymethylfurfural oxidation and their implications for catalyst development. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 388-389: 123-132.
 41. Deng W, Zhang Q, Wang Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. *Catalysis Today*, 2014, 234: 31-41.
 42. Despax S, Maurer C, Estrine B. Fast and efficient DMSO-mediated dehydration of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications*, 2014, 51: 5-9.
 43. Fan C, Guan H, Zhang H. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35: 2659-2665.
 44. Fan J, De bruyn M, Budarin VL. Direct microwave-assisted hydrothermal depolymerization of cellulose. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11728-11731.
 45. Fang Z, Liu B, Luo J. Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by the chromium-exchanged montmorillonite K-10 clay. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 60: 171-177.
 46. Gounder R. Hydrophobic microporous and mesoporous oxides as Brønsted and Lewis acid catalysts for biomass conversion in liquid water. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4: 2877.
 47. Guo F, Fang Z, Zhou TJ. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxy-

- methyl-furfural with lignin-derived carbonaceous catalyst under microwave irradiation in dimethyl sulfoxide-ionic liquid mixtures. *Bioresour Technol*, 2012, 112: 313-318.
48. Guo X, Cao Q, Jiang Y. Selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous SBA-15-SO(3)H in ionic liquid BmimCl. *Carbohydr Res*, 2012, 351: 35-41.
 49. Gazit OM, Katz A. Understanding the role of defect sites in glucan hydrolysis on surfaces. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4398-4402.
 50. Guo H, Lian Y, Yan L. Cellulose-derived superparamagnetic carbonaceous solid acid catalyst for cellulose hydrolysis in an ionic liquid or aqueous reaction system. *Green Chemistry*, 2013, 15: 2167.
 51. Herrero M, Castro-Puyana M, Rocamora-Reverte L. Formation and relevance of 5-hydroxymethylfurfural in bioactive subcritical water extracts from olive leaves. *Food Research International*, 2012, 47: 31-37.
 52. Hu L, Sun Y, Lin L. Catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural using double catalysts in ionic liquid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, 43: 718-723.
 53. Hitoshi Ishida, Kei-ichi Seri. Catalytic activity of Lanthanoride(III) ions for dehydration of D-glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, 112(2): 163-165.
 54. Hu Z, Liu B, Zhang Z. Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by acidic ionic liquids in dimethyl sulfoxide. *Industrial Crops and Products*, 2013, 50: 264-269.
 55. Huang Y-B, Fu Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. *Green Chemistry*, 2013, 15: 1095.
 56. Jadhav AH, Chinnappan A, Patil RH. Green chemical conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using unsymmetrical dicationic ionic liquids under mild reaction condition. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 92-98.
 57. Javier P-M, Irene A-L, López Ó. Eco-friendly preparation of 5-hydroxymethylfurfural from sucrose using ion-exchange resins. *Chemical Engineering Science*,

- 2014, 109: 244-250.
58. Jiménez-Morales I, Moreno-Recio M, Santamaría-González J. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using aluminium doped MCM-41 silica as acid catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 70-76.
 59. Jiménez-Morales I, Moreno-Recio M, Santamaría-González J. Mesoporous tantalum oxide as catalyst for dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154-155: 190-196.
 60. Jiménez-Morales I, Santamaría-González J, Jiménez-López A. Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural on zirconium containing mesoporous MCM-41 silica catalysts. *Fuel*, 2014, 118: 265-271.
 61. Jiménez-Morales I, Teckchandani-Ortiz A, Santamaría-González J. Selective dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural on acidic mesoporous tantalum phosphate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 22-28.
 62. Liu J, Tang Y, Wu K. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol. *Carbohydr Res*, 2012, 350: 20-24.
 63. Liu LA, Bradley P. Atomistic modeling of protein-DNA interaction specificity: progress and applications. *Curr Opin Struct Biol*, 2012, 22: 397-405.
 64. Long Qi, Yiu Fung Mui, See Wing Lo, Matthew Y. Lui. Catalytic conversion of fructose, glucose, and sucrose to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic and formic acids in γ -valerolactone as a green solvent. *ACS Catalysis*, 2014, 4, 1470-1477.
 65. Mackenzie KJ, Francis MB. Recyclable thermoresponsive polymer-cellulase bioconjugates for biomass depolymerization. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 293-300.
 66. Mazzobre MF, Roman MV, Mourelle AF. Octanol-water partition coefficient of glucose, sucrose, and trehalose. *Carbohydr Res*, 2005, 340: 1207-1211.
 67. Matson TD, Barta K, Iretskii AV. One-pot catalytic conversion of cellulose and of woody biomass solids to liquid fuels. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14090-14097.
 68. Matsumiya H, Hara T. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural with

- boric acid in molten mixtures of choline salts and carboxylic acids. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 72: 227-232.
69. Mark H. Tucker, Anthony J. Crisci, Bethany N. Wigington, Neelay Phadke, Ricardo Alamillo, Jinping Zhang, Susannah L. Scott, James A. Dumesic. Acid-functionalized SBA-15-type periodic mesoporous organosilicas and their use in the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural. *ACS Catal.*, 2012, 2: 1865-1876.
70. Osatiashtiani A, Lee AF, Brown DR. Bifunctional SO₄/ZrO₂ catalysts for 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from glucose. *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4: 333-342.
71. Ohara M, Takagaki A, Nishimura S. Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 383: 149-155.
72. Otomo R, Yokoi T, Kondo JN. Dealuminated Beta zeolite as effective bifunctional catalyst for direct transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 470: 318-326.
73. Ordonsky VV, van der Schaaf J, Schouten JC. The effect of solvent addition on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system over zeolites. *Journal of Catalysis*, 2012, 287: 68-75.
74. Ordonsky VV, Sushkevich VL, Schouten JC. Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts. *Journal of Catalysis*, 2013, 300: 37-46.
75. Parshetti GK, Suryadharma MS, Pham TP. Heterogeneous catalyst-assisted thermochemical conversion of food waste biomass into 5-hydroxymethylfurfural. *Bioresour Technol*, 2015, 178: 19-27.
76. Peng L, Lin L, Zhang J. Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 397: 259-265.90.
77. Qi X, Lian Y, Yan L. One-step preparation of carbonaceous solid acid catalysts by hydrothermal carbonization of glucose for cellulose hydrolysis. *Catalysis Communications*, 2014, 57: 50-54.

78. Ren Q, Huang Y, Ma H. Catalytic conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural promoted by metal halides. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35: 496-500.
79. Rajamani Gounder. Hydrophobic microporous and mesoporous oxides as Brønsted and Lewis acid catalysis for biomass conversion in liquid water. *Catalysis Science Technology*, 2014, 4, 2877-2886.
80. Román-Leshkov Y, Davis ME. Activation of carbonyl-containing molecules with solid Lewis acids in aqueous media. *ACS Catalysis*, 2011, 1: 1566-1580.
81. Sampath G, Kannan S. Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural: Remarkable solvent influence on recyclability of Amberlyst-15 catalyst and regeneration studies. *Catalysis Communications*, 2013, 37: 41-44.
82. Shen S, Wang C, Cai B. Heterogeneous hydrolysis of cellulose into glucose over phenolic residue-derived solid acid. *Fuel*, 2013, 113: 644-649.
83. Shi J, Yang Y, Wang N. Catalytic conversion of fructose and sucrose to 5-hydroxymethylfurfural using simple ionic liquid/DMF binary reaction media. *Catalysis Communications*, 2013, 42: 89-92.
84. Scott Burleigh, Adrian Hooke, Leigh Torgerson. Delay-tolerant networking: An approach to interplanetary internet. *IEEE Commun. Mag*, 2003, 41: 128-136.
85. Su K, Liu X, Ding M. Effective conversion of sucrose into 5-hydroxymethylfurfural by tyrosine in [Emim]Br. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 379: 350-354.
86. Szabolcs Á, Molnár M, Dibó G. Microwave-assisted conversion of carbohydrates to levulinic acid: an essential step in biomass conversion. *Green Chem.*, 2013, 15: 439-445.
87. Shen Y, Sun J, Yi Y. 5-Hydroxymethylfurfural and levulinic acid derived from monosaccharides dehydration promoted by InCl_3 in aqueous medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 394: 114-120.
88. Shen Y, Xu Y, Sun J. Efficient conversion of monosaccharides into 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in $\text{InCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ medium. *Catalysis Communications*, 2014, 50: 17-20.

89. Tao F-R, Zhuang C, Cui Y-Z. Dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in SO₃H-functionalized ionic liquids. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25: 757-761.
90. Teimouri A, Mazaheri M, Chermahini AN. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using nano-POM/nano-ZrO₂/nano- γ -Al₂O₃. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 49: 40-50.
91. Tong X, Li M, Yan N. Defunctionalization of fructose and sucrose: Iron-catalyzed production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and sucrose. *Catalysis Today*, 2011, 175: 524-527.
92. Vinit Choudhary, Samir H. Mushrif, Christopher Ho, Andrzej Anderko, Vladimiro Nikolakis. Insights into the interplay of Lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 3997-4006.
93. Wang D, Hakim SH, Alonso DM. A highly selective route to linear alpha olefins from biomass-derived lactones and unsaturated acids. *Chem Commun (Camb)*, 2013, 49: 7040-7042.
94. Wang F, Wu HZ, Liu CL. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb₂O₅ catalyst in organic solvent. *Carbohydr Res*, 2013, 368: 78-83.
95. Wang H, Deng T, Wang Y. Efficient catalytic system for the conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural. *Bioresour Technol*, 2013, 136: 394-400.
96. Wang L, Zhang J, Zhu L. Efficient conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfated porous carbon catalyst. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22: 241-244.
97. Wang Y, Pedersen CM, Deng T. Direct conversion of chitin biomass to 5-hydroxymethylfurfural in concentrated ZnCl₂ aqueous solution. *Bioresour Technol*, 2013, 143: 384-390.
98. Weingarten R, Kim YT, Tompsett GA. Conversion of glucose into levulinic acid with solid metal(IV) phosphate catalysts. *Journal of Catalysis*, 2013, 304: 123-134.

99. Wu X, Fu J, Lu X. Hydrothermal decomposition of glucose and fructose with inorganic and organic potassium salts. *Bioresour Technol*, 2012, 119: 48-54.
- 100 Wang Y, Tong X, Yan Y. Efficient and selective conversion of hexose to 5-hydroxymethylfurfural with tin–zirconium-containing heterogeneous catalysts. *Catalysis Communications*, 2014, 50: 38-43.
101. Xiong H, Wang T, Shanks BH. Tuning the Location of Niobia/Carbon Composites in a Biphasic Reaction: Dehydration of d-Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural. *Catalysis Letters*, 2013, 143: 509-516.
102. Yan L, Liu N, Wang Y. Production of 5-hydroxymethylfurfural from corn stalk catalyzed by corn stalk-derived carbonaceous solid acid catalyst. *Bioresour Technol*, 2014, 173: 462-466.
103. Ya'aini N, Amin NAS, Endud S. Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 171: 14-23.
104. Yang G, Pidko EA, Hensen EJM. Mechanism of Brønsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates. *Journal of Catalysis*, 2012, 295: 122-132.
105. Yomaira J. Pagan-Torres, Tianfu Wang, Jean Marcel R. Gallo, Brent H. Shanks, James A. Dumesic. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of Lewis and Brønsted acid catalysts in water in a biphasic reactor with an alkylphenol solvent. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 930-934.
106. Yue Shen, Yafei Xu, Jiankui Sun, Bo Wang, Feng Xu, Runcang Sun. Efficient conversion of monosaccharides into 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in $\text{InCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ medium. *Catalysis Communications*, 2014, 50: 17-20.
107. Zapata PA, Faria J, Ruiz MP. Hydrophobic zeolites for biofuel upgrading reactions at the liquid-liquid interface in water/oil emulsions. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8570-8578.
108. Zhang X, Zhang Z, Wang F. Lignosulfonate-based heterogeneous sulfonic acid catalyst for hydrolyzing glycosidic bonds of polysaccharides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 377: 102-107.
109. Zhao Y, Pan T, Zuo Y. Production of aromatic hydrocarbons through catalytic

- pyrolysis of 5-Hydroxymethylfurfural from biomass. *Bioresour Technol*, 2013, 147: 37-42.
110. Zhou X, Zhang Z, Liu B. Microwave-assisted rapid conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural by ScCl_3 in ionic liquids. *Carbohydr Res*, 2013, 375: 68-72.
111. Zhou L, He Y, Ma Z. One-step degradation of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under mild conditions. *Carbohydr Polym*, 2015, 117: 694-700.
112. Zeidan RK, Hwang SJ, Davis ME. Multifunctional heterogeneous catalysts: SBA-15-containing primary amines and sulfonic acids. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2006, 45: 6332-6335.

致谢

本论文是在我的导师马忠华副教授和马敬中教授的悉心指导下完成的，感谢两位导师在硕士三年的时间里给予我学业及生活上的无私帮助和鼓励，使我在获取专业知识的同时懂得更多做事做人的道理，并顺利完成硕士论文的研究工作。马敬中老师学识渊博，对我的实验课题提供了很多宝贵的意见。马忠华老师对待科研和工作严谨的态度是我学习的榜样，同时能够耐心地与学生讨论实验中遇到的困难，寻找解决的方法；尤其感谢马忠华老师在实验课题思路给予我的启发。在此临近毕业之际，谨向我的两位导师马忠华副教授和马敬中教授致以最诚挚的感谢！

还要衷心的感谢理学院化学系的老在我的研究生期间为我提供的帮助。尤其感谢王嘉讯老师、钱辉跃老师、任国兰老师在热重分析、红外分析、高效液相色谱、接触角测量等方面为我提供的帮助。

此外，还要感谢已经毕业的贺梦丽师姐、熊蕾师姐、任小菲师姐以及张涛师兄教会我很多实验技能和经验，同时，感谢师妹张海娟、师弟华乐舟在催化剂原料合成上提供的帮助，还要感谢课题组的田文军、陈萌、游立、程园对我的关心和帮助。

基金号

最后，感谢我的父母对我的培养，也感谢我的女友给予我的鼓励，让我充满自信，感谢你们的支持和理解！

王学朋

2016年5月于南湖畔狮子山