

## 酸性沸石催化葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛研究\*

### Acidic Zeolite Catalysts for Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from Glucose

李秉正,黎演明,吴学众,黄日波

LI Bing-zheng, LI Yan-ming, WU Xue-zhong, HUANG Ri-bo

(广西科学院非粮生物质酶解国家重点实验室,国家非粮生物质能源工程技术研究中心,广西生物质炼制重点实验室,广西南宁 530007)

(State Key Laboratory of Non-Food Biomass and Enzyme Technology, National Engineering Research Center for Non-Food Biorefinery, Guangxi Key Laboratory of Biorefinery, Guangxi Academy of Science, Nanning, Guangxi, 530007, China)

**摘要:**以酸性沸石为催化剂,催化葡萄糖脱水制备 5-羟甲基糠醛(5-HMF)。沸石催化剂采用固载磷钨酸(PW)和脱铝两种方法制备,固载 PW 方法用 3 种类型沸石:HY、MCM-41 和 HMOR,脱铝方法用 HY 型沸石,共制得产物 PW/MCM-41、PW/HMOR、PW/HY、HY-D0.2 和 HY-D1.0,考察沸石结构、反应温度、葡萄糖与水质量比、催化剂与葡萄糖质量比对制备 5-HMF 的影响。结果表明,沸石固载 PW 后 5-HMF 的产率均有所提高,其中,以 Y 型沸石(HY)固载 PW 后(PW/HY)作为催化剂时 5-HMF 产率最高,为 27.9%;HY 特殊的结构对提高 5-HMF 的产率具有重要的作用。另外,提高反应温度有利于加快 5-HMF 的生成;葡萄糖与水质量比为 3.0:100 时 5-HMF 产率最高,反应 2.5h 时达到 30.4%,说明适当的葡萄糖与水质量比有利于 5-HMF 的制备。

**关键词:**5-羟甲基糠醛 葡萄糖 酸性沸石 磷钨酸 Y 型沸石

中图分类号:TQ42 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2013)02-0158-04

**Abstract:** Dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) was carried out by using acidic zeolites as catalysts. A series of zeolite catalysts were prepared by phosphotungstic acid (PW) supporting and dealumination, respectively. Specifically, MCM-41, HMOR and HY were employed for PW supporting, and HY was used for dealumination. The obtained catalysts were named as PW/MCM-41, PW/HMOR, PW/HY, HY-D0.2 and HY-D1.0, respectively. Influence of catalyst structure, reaction temperature, mass ratio of glucose to water, as well as mass ratio of catalyst to glucose on 5-HMF yield were studied. The results showed that higher yields of 5-HMF were obtained for zeolites after PW supporting. Among these catalysts, PW supported HY zeolite (PW/HY) gave the highest 5-HMF yield of 27.9%. The particular structure of HY zeolite had significant positive influence on 5-HMF yield. In addition, increasing reaction temperature accelerated the 5-HMF generation. When mass ratio of glucose to water was 3.0:100, the highest 5-HMF yield of 30.4% was achieved at 2.5 h, which indicated that a proper mass ratio of glucose to water was favorable for 5-HMF preparation.

**Key words:** 5-hydroxymethylfurfural, glucose, acidic zeolite, phosphotungstic acid, Y zeolite

5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一种重要的化工中间体,可以进一步转化成二甲基呋喃<sup>[1]</sup>、乙酰丙酸<sup>[2]</sup>和呋喃二甲酸等多种有价值的精细化学品或合成树脂

类塑料的前驱体。其中,由于二甲基呋喃最有希望成为新一代生物燃料,而以 5-HMF 为原料制备二甲基呋喃最为简单、高效,因此近十年来有关 5-HMF 制备的研究重新引起了各国科学家的强烈关注<sup>[1,3]</sup>。5-HMF 可由果糖<sup>[4]</sup>、葡萄糖<sup>[5]</sup>、蔗糖<sup>[6]</sup>、菊粉<sup>[7]</sup>和纤维素<sup>[8]</sup>等生物质为原料,在酸性催化剂的催化下制得。其中,以果糖为原料制备 5-HMF 不仅具有较高的反应速率,同时还具有较高的选择性,因此最早受到各国科学家的重视,到目前为止已经得到了较为广泛和深入的研究<sup>[9,10]</sup>。然而对工业化生产而言,果糖较高

收稿日期:2013-01-13

收稿日期:2013-02-05

作者简介:李秉正(1982-),男,副研究员,主要从事生物质转化与利用研究。

\* 广西自然科学基金项目(编号:桂科自 0991006Z),广西科技创新能力与条件建设计划项目(桂科能 12237022),广西科学院基本科研业务费项目(编号:10YJ25SW03)资助。

的价格成为一个不容忽视的限制因素。近年来,价格相对低廉、来源更广泛的葡萄糖越来越受到重视,以葡萄糖为原料制备 5-HMF 的研究逐渐增多<sup>[11~13]</sup>。然而与果糖相比,葡萄糖催化脱水制备 5-HMF 的产率仍然较低,因此需进行更深入的研究。

寻找和制备高效的催化剂一直都是碳水化合物降解领域的首要任务,对于结构比较稳定的葡萄糖显得尤为重要。酸性沸石具有巨大的比表面积和良好的热稳定,而且酸性和结构易于调变,目前已作为催化剂被广泛应用于催化脱水反应中<sup>[14,15]</sup>。葡萄糖转化为 5-HMF 是典型的酸催化反应,然而在现有文献中,有关酸性沸石催化葡萄糖脱水制备 5-HMF 的报道较少。本文通过固载杂多酸和脱铝改性两种方法对沸石的酸性和结构进行调节,并研究酸性和结构的改变对葡萄糖催化脱水制备 5-HMF 的影响。另外,还将考察制备条件对 5-HMF 产率的影响。

## 1 试验方法

### 1.1 材料与设备

葡萄糖(AR)购自国药集团化学试剂有限公司。5-HMF 标准品(纯度 99%)购自 Aldrich 公司。草酸  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$  购自天津市大茂化学试剂厂。磷钨酸  $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$  购自天津市博迪化工有限公司。MCM-41、丝光沸石(HMOR)和 Y 型沸石(HY)购自南开大学催化剂厂,使用前均在 700 °C 马弗炉中活化 5 h。

磁力搅拌油浴锅是巩义市予华仪器有限责任公司产品。U3000 型高效液相色谱仪是美国戴安公司产品。Ultima IV 型 X 射线衍射仪由日本 Rigaku 公司出品。JW-BK1212W 型静态氮吸附仪由北京精微高博科学技术有限公司出品。

### 1.2 催化剂制备

分别采用水热法固载磷钨酸和草酸脱铝两种方法制备不同酸量的沸石催化剂。水热法固载磷钨酸是将活化处理后的沸石(MCM-41、HMOR 或 HY)、磷钨酸(PW)和  $H_2O$  按 1 : 0.3 : 20(W/W)的比例放入圆底烧瓶中,超声分散 30 min 后于室温下浸渍 24 h,然后转入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,于 110 °C 浸渍 48 h;在 80 °C 将水分蒸干后将产物转入 250 °C 马弗炉焙烧 4 h,然后再缓慢冷却至室温;将焙烧后的粉末用水洗涤数次,然后在 100 °C 真空干燥 24 h。将干燥后的产物,即固载 PW 的沸石放入干燥器中以备使用。其中,PW/MCM-41、PW/HMOR 和 PW/HY 分别为 MCM-41、HMOR 和 HY 固载 PW 后的产物。草酸脱铝法是将活化处理后的 HY 和草

酸溶液 1 : 10(W/V)的比例置于圆底烧瓶中,在 100 °C 下搅拌 4 h;用去离子水洗涤催化剂多次,直至流出去离子水为中性为止;将催化剂在 100 °C 真空干燥 24 h,然后放入干燥器中以备使用。其中, HY-D0.2 和 HY-D1.0 分别为 0.2 mol/L 和 1.0 mol/L 草酸溶液对 HY 进行脱铝改性后的产物。

### 1.3 催化剂表征

催化剂的晶体结构采用日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪(Ultima IV)进行表征,光源为 Cu K $\alpha$  源,测试电压为 40kV,电流为 20mA,扫描范围 5 ~ 55°(2 $\theta$ ),扫描速度 5°/min,扫描步长 0.02°。催化剂的比表面积和平均孔径采用北京精微高博科学技术有限公司的静态氮吸附仪(JW-BK1212W)测定,测试前样品需在 125 °C 真空预处理 4 h。催化剂的酸量采用天津鹏翔科技有限公司的 PX200 型催化剂表征系统,按  $NH_3$ -TPD 方法测定,测试温度 30 ~ 650 °C。

### 1.4 催化试验

将 50 ml 二甲基亚砜(DMSO)倒入装有温度计和回流冷凝管的三口烧瓶并油浴加热。待 DMSO 温度升至设定的反应温度后,将葡萄糖和催化剂倒入三口烧瓶,并将该时刻设定为反应起始时间。整个反应过程保持磁力搅拌。在取样时刻,用吸水管从取样口吸取约 1 mL 样品并迅速放入 4 °C 冰箱中保存。

### 1.5 产率确定

采用高效液相色谱(HPLC)外标法对目标产物 5-HMF 的含量进行定量分析<sup>[16]</sup>,并计算其产率。HPLC 分析条件如下:检测器为紫外检测器,检测波长 280 nm,色谱柱为 Dionex C<sub>18</sub> 柱(4.6mm × 250 mm),柱温 35 °C,流动相为甲醇/ $H_2O$ (15/85, V/V),流速 0.7 ml/min,进样量 20  $\mu$ l。5-HMF 产率的计算公式为:  $Y = (C_i - C_0) / C'_0 \times 100\%$ ; 式中 Y 为 5-HMF 产率,%;  $C_i$  为  $i$  时刻产物中 5-HMF 的浓度, mol/L;  $C_0$  为 5-HMF 的初始浓度, mol/L;  $C'_0$  为葡萄糖的初始浓度, mol/L。

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂的表征结果

从表 1 中可以看出, MCM-41 和 HY 固载 PW 后比表面积下降较为明显,而且孔径变化很小,酸量有所提高(序号 1 和 2, 序号 5 和 6),由此可推测 PW 主要分布于载体表面。不同的是, HMOR 固载 PW 后不仅比表面积减小,平均孔径和酸量也有所减小(序号 3 和 4),原因可能是 PW 堵塞了 HMOR 中的部分孔道,掩盖其中原有的酸性位点。HY 经过草酸溶液改性后平均孔径增大,酸量明显减小(序号 7 和

8),说明 HY 骨架结构中的铝被不同程度地脱除。然而, HY-D0.2 和 HY-D1.0 的酸量分别为  $1.7 \times 10^{-3}$  mol/g 和  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/g, 相差很小。

表 1 沸石催化剂的比表面积、平均孔径和酸量

Table 1 Surface area, mean pore size and acid amount of zeolite catalysts

序号 No.	催化剂 Catalysts	比表面积 Surface area(m <sup>2</sup> /g)	平均孔径 Mean pore size(nm)	酸量 Acid amount (×10 <sup>-3</sup> mol/g)
1	MCM-41	810.9	3.0	0.8
2	PW/MCM-41	574.7	3.2	1.5
3	HMOR	83.2	3.8	2.1
4	PW/HMOR	69.2	1.4	1.8
5	HY	100.3	4.4	2.4
6	PW/HY	83.5	4.4	3.8
7	HY-D0.2	75.1	4.8	1.7
8	HY-D1.0	74.4	5.2	1.6

从图 1 中可以看出, HY、HMOR、MCM-41 沸石固载 PW 前后的晶体衍射峰, 无论在位置还是强度上几乎完全一致, 说明所采用的水热反应法固载 PW 对沸石的结构基本没有改变。另外, PW 在 2θ 为 5°~55° 有多个强烈的衍射峰, 其中 10.5°, 25.6° 以及 34.8° 处的 3 个衍射峰强度最为明显。然而, 上述衍射峰在固载 PW 后的沸石中均不能观察到, 原因是沸石载体具有较高的比表面积, PW 在载体上高度分散、无法形成大的晶体, 因而 XRD 图谱中观测不到 PW 特有的晶体衍射峰。从图 1 中还可以看出, HY 经过 0.2 mol/L 草酸溶液处理后 (HY-D0.2), 属于 HY 的特征衍射峰的位置及衍射强度基本上没有明显变化, 说明采用较低浓度的草酸溶液进行脱铝改性后 HY 特有的结构仍可得到较好的保持。然而, HY 经过 1.0 mol/L 草酸溶液处理后 (HY-D1.0), 其 XRD 图谱中属于 HY 的特征衍射峰完全消失, 说明其特征结构已基本被破坏殆尽。

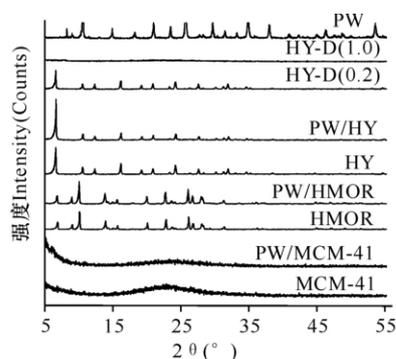


图 1 沸石催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of zeolite catalysts

## 2.2 催化剂对 5-HMF 产率的影响

固定反应温度为 160 °C、葡萄糖与水质量比为 3.0 : 100、催化剂与葡萄糖质量比为 1 : 3、反应时间

为 2 h, 考察不同催化剂对 5-HMF 产率影响。结果 (图 2) 显示, MCM-41、HMOR 和 HY 固载 PW 后 5-HMF 的产率均得到提高, 其中 PW/HY 作为催化剂时产率最高, 为 27.9 %。值得一提的是, HMOR 固载 PW 后虽然酸量略有减小 (表 1), 但是 5-HMF 产率仍有所提高, 原因是通过固载 PW 引入催化剂的较强的酸性位点对将葡萄糖转化为 5-HMF 具有较明显的促进作用。另外, 不同种类沸石催化剂之间进行比较, 发现 HY 和 HY 作为载体时 (HY 和 PW/HY), 5-HMF 的产率远远高于其他催化剂。然而, Moreau 等<sup>[17]</sup>以果糖为原料制备 5-HMF 时发现, 使用 HMOR 作为催化剂时 5-HMF 的产率要高于以 HY 为催化剂的情况。

从图 2 中还可以看出, 与 HY 相比, HY-D0.2 作为催化剂时 5-HMF 产率大幅减小, 而 HY-D1.0 作为催化剂时更是减小至 1.2 %。对比 HY 脱铝前后酸量及晶体结构变化 (表 1 及图 1) 可知, 与 HY 相比 HY-D0.2 虽然晶体结构基本不变, 但是脱铝后酸量明显降低, 导致产率明显减小; 而 HY-D1.0 与 HY-D0.2 相比虽然酸量下降极小, 但是产率却大幅下降, 原因可能是 HY 特殊的结构对提高 5-HMF 的产率具有重要的作用, 其作用机理仍有待研究。

另外, 将 HY-D0.2、PW/HMOR 和 PW/MCM-41 三种酸量接近的催化剂进行比较发现, 虽然 HY-D0.2 并未固载 PW, 但是 5-HMF 的产率仍远远高于另两种催化剂, 从另一个角度也说明 HY 结构与 5-HMF 产率的重要关系。

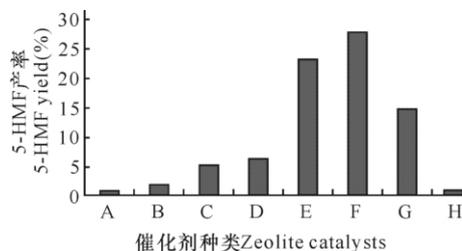


图 2 不同沸石催化剂对 5-HMF 产率的影响

Fig. 2 Influence of different zeolite catalysts on 5-HMF yield

A: MCM-41; B: PW/MCM-41; C: HMOR; D: PW/HMOR; E: HY; F: PW/HY; G: HY-D0.2; H: HY-D1.0.

## 2.3 反应温度对 5-HMF 产率的影响

固定催化剂为 PW/HY、葡萄糖与水质量比为 3.0 : 100、催化剂与葡萄糖质量比为 1 : 3, 考察反应温度分别为 150 °C、160 °C 和 170 °C 时 5-HMF 产率。结果 (图 3) 显示, 在反应初期随着反应温度提高, 5-HMF 的产率明显提高。反应温度为 150 °C、反应时间为 1.0 h 时产率仍小于 0.5 %, 而在 170 °C 时产率

即达到 24.4 %。但是在 170 °C 下反应超过 1.5 h 后产率趋于稳定,反应 2.5 h 时产率为 29.4 %,与同一时刻反应温度为 160 °C 时的产率(30.4 %)相差很小。上述结果表明,提高反应温度有利于加快葡萄糖转化成 5-HMF 的速率,原因是较高温度下葡萄糖更容易开环生成中间产物二烯醇,进而转化成 5-HMF。然而,提高反应温度对提高 5-HMF 的最高产率帮助不大,可能是因为提高温度并不能提高 5-HMF 的选择性。

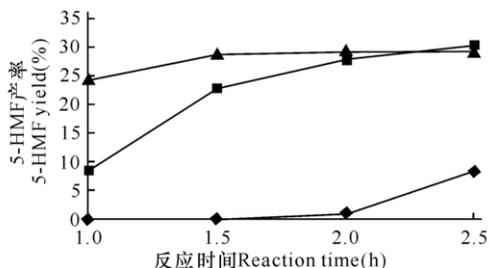


图 3 反应温度对 5-HMF 产率的影响

Fig. 3 Influence of reaction temperature on 5-HMF yield

◆: 150°C; ■: 160°C; ▲: 170°C.

#### 2.4 葡萄糖与水质量比对 5-HMF 产率的影响

固定催化剂为 PW/HY、反应温度为 160 °C、催化剂与葡萄糖质量比为 1 : 3,考察葡萄糖与水质量比分别为 1.5 : 100、3.0 : 100 和 6.0 : 100 时 5-HMF 的产率。结果(图 4)显示,在所考察的反应时间范围内,葡萄糖与水质量比为 3.0 : 100 时 5-HMF 的产率均比葡萄糖与水质量比为 6.0 : 100 时高。这是因为当葡萄糖浓度较小时,葡萄糖开环形成中间产物的比例较大,因此 5-HMF 产率也较高。在反应初期(1.0 h),葡萄糖与水质量比为 1.5 : 100 时 5-HMF 产率均高于其他 2 个葡萄糖浓度时 5-HMF 的产率,也是基于上述原因。然而,该浓度条件下反应 1.0 h 后产率的增幅明显趋缓,反应 1.5 h 后其产率反而比葡萄糖与水质量比为 3.0 : 100 时 5-HMF 的产率低。原因可能是葡萄糖浓度较低时,副反应对 5-HMF 产率的影响更为突出。在 Rasrendra 等<sup>[18]</sup>的

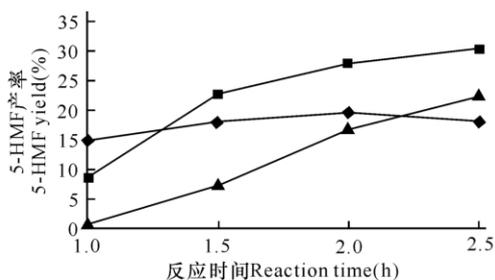


图 4 葡萄糖与水质量比对 5-HMF 产率的影响

Fig. 4 Influence of mass ratio of glucose to water on 5-HMF yield

◆: 1.5%; ■: 3.0%; ▲: 6.0%.

研究中同样得到了相似的结果,说明适当的葡萄糖浓度有利于获得更高的 5-HMF 产率。

#### 2.5 催化剂与葡萄糖质量比对 5-HMF 产率的影响

固定反应温度为 160 °C、葡萄糖与水质量比为 3.0 : 100,考察催化剂与葡萄糖质量比分别为 1 : 12、1 : 6 和 1 : 3 时 5-HMF 产率。结果(图 5)显示,5-HMF 的产率随着催化剂与葡萄糖质量比的增大而逐渐增大。原因是随着催化剂用量增大,一方面与催化剂接触的葡萄糖分子增多,导致 5-HMF 生成加快;另一方面,反应过程中生成的聚合物吸附在催化剂上,造成催化剂逐渐失效(中毒)的现象。催化剂用量越大,催化作用下越不明显。

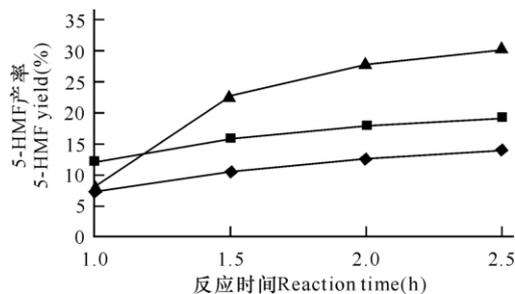


图 5 催化剂与葡萄糖质量比对 5-HMF 产率的影响

Fig. 5 Influence of mass ratio of catalyst to glucose on 5-HMF yield

◆: 1 : 12; ■: 1 : 6; ▲: 1 : 3.

### 3 结论

本文对酸性沸石催化葡萄糖制备 5-HMF 进行研究。沸石固载磷钨酸后,5-HMF 的产率均有所提高,其中 PW/HY 作为催化剂时产率达到 27.9 %。HY 特有的结构对提高 5-HMF 的产率具有重要的作用。提高反应温度有利于加快 5-HMF 的生成速率。适当的葡萄糖与水质量比有利于 5-HMF 的制备,当葡萄糖与水质量比为 3.0 : 100 时 5-HMF 产率最高,反应 2.5 h 时达到 30.4 %。

参考文献:

- [1] Román-leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates[J]. Nature, 2007, 447: 982-985.
- [2] Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J. Green Chemicals: A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84(5): 339-349.
- [3] Roman-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. Science, 2006, 312 (5782): 1933-1937.

(下转第 164 页 Continue on page 164)

表 1 回收率

Table1 The recovery

试液号 No.	本底值 Background value( $\mu\text{g}$ )	加入值 Dosage value( $\mu\text{g}$ )	$E$ (mV)	测得值 Messured value( $\mu\text{g}$ )	回收率 Recovery (%)
1	43.7	10	244	53.7	100.0
2	43.7	20	240	63.1	97.0
3	43.7	30	236	74.1	101.3

### 3 结论

本文采用电位法测定天津市北辰区西堤头镇地下水中氟含量结果表明,测定方法准确度高。测定条件的研究表明:测定离子含量较低时,离子强度影响不大;pH 值对测定影响较大,当控制 pH 值为 5 时,测定结果准确。通过本方法测定天津市北辰区西堤头镇地下水氟含量为 4.37mg/L,天津市北辰区西堤头镇地下水中氟含量较高,建议当地有关部门在饮用地下水和使用地下水浇灌时进行除氟处理。

参考文献:

[1] 杨克敌,张天宝,王爱国,等. 微量元素与健康[M]. 北京:科学出版社,2003:242.

[2] 王中民. 关于自来水加氟的问题[J]. 西南给排水,2000(4):5-6.  
 [3] 马瑾,周永章,窦磊,等. 广东韩江三角洲南部农作物氟的累积特征[J]. 农业环境科学学报,2008,27(2):493-496.  
 [4] 凌育赵. 氟电极选择性系数及自来水中氟的测定[J]. 韶关学院学报:自然科学版,2004,25(6):78-80.  
 [5] 何璐君. 贵阳市蔬菜中氟含量的测定[J]. 贵州农业科学,2009,37(10):240-241.  
 [6] 陈小丽,沈珑珑,朱建晖. 离子色谱法测定牙膏中的氟化物[J]. 中国卫生检验杂志,2001,11(1):56.  
 [7] 宋元林. 流动注射光度法测定矿井水中微量氟化物[J]. 分析化学研究简报,2002,30(6):706-708.  
 [8] Themelis D G, Paraskevas D Tzanavaras, Harisis D Tzanavaras. Simple, Rapid reagent-injection spectrophotometric determination of fluorides in pharmaceutical formulations[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2001, 25: 971-976.  
 [9] 路国慧,沈亚婷,何俊,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定黄河河口段水中全氟化合物的初步研究[J]. 岩矿测试,2012,31(1):147-153.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第 161 页 Continue from page 161)

[4] Liu J, Tang Y, Wu K, et al. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol [J]. Carbohydrate Research, 2012, 350: 20-24.  
 [5] Yan H, Yang Y, Tong D, et al. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over  $\text{SO}_2^-/\text{ZrO}_2$  and  $\text{SO}_2^-/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  solid acid catalysts [J]. Catalysis Communications, 2009, 10: 1558-1563.  
 [6] 王军,张春鹏. 微波辅助蔗糖制备 5-羟甲基糠醛[J]. 精细石油化工, 2008(5): 19-22.  
 [7] Benvenuti F, Carlini C, Patrono P, et al. Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 193(1-2): 147-153.  
 [8] Su Y, Brown H M, Huang X, et al. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 361(1-2): 117-122.  
 [9] Seri K, Inoue Y, Ishida H. Highly efficient catalytic activity of lanthanide (III) ions for conversion of saccharides to 5-hydroxymethyl-2-furfural in organic solvents [J]. Chemistry Letters, 2000, 29: 22-23.  
 [10] Carlini C, Patrono P, Calletti A M R, et al. Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde [J]. Applied Catalysis A: General, 2004(275): 111-118.  
 [11] Zhang Z, Zhao Z. Production of 5-hydroxymethylfur-

fural from glucose catalyzed by hydroxyapatite supported chromium chloride [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(4): 3970-3972.  
 [12] Yuan Z, Xu C, Cheng S, et al. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethyl furfural using inexpensive co-catalysts and solvents [J]. Carbohydrate Research, 2011, 346(13): 2019-2023.  
 [13] 林鹿,陈天明. 阳离子交换树脂和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化葡萄糖制取 5-羟甲基糠醛[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2010(11): 69-73.  
 [14] 陈平.  $\text{H}\beta$  沸石催化环己醇脱水制备环己烯[J]. 化学试剂, 2004, 26(5): 299-301.  
 [15] 成源海,胡耀池,李慧,等. 稀土改性 HZSM-5 催化乙醇脱水制乙烯[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2009, 31(4): 32-35.  
 [16] 李秉正,黎演明,吴学众. 乙醇中铜盐催化果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛的研究[J]. 广西科学, 2011, 18(2): 158-160, 168.  
 [17] Moreau C, Durand R, Pourcheron C, et al. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and precursors over H-form zeolites [J]. Industrial Crops and Products, 1994, 3(1-2): 85-90.  
 [18] Rasrendra C B, Soetedjo J N M, Makertihartha I G B N, et al. The catalytic conversion of d-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in DMSO using metal salts[J]. Topics in Catalysis, 2012, 55(7): 543-549.

(责任编辑:邓大玉)