

· 化学与石油、天然气工业 ·

引用格式:李卓益,张琰图,李雪礼. 低共熔溶剂中Cr/HZSM-5催化葡萄糖转化制备5-羟甲基糠醛[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2026, 45(1): 23-29. [LI Z Y, ZHANG Y T, LI X L. Catalytic conversion of glucose to 5-Hydroxymethylfurfural using Cr/HZSM-5 in deep eutectic solvents[J]. Journal of Yan'an University(Natural Science Edition), 2026, 45(1): 23-29.] DOI: 10.13876/J.cnki.ydnse.250032

低共熔溶剂中Cr/HZSM-5催化葡萄糖转化 制备5-羟甲基糠醛

李卓益, 张琰图*, 李雪礼*

(延安大学 化学与化工学院/先进能源材料与绿色催化技术陕西省高校工程研究中心, 陕西 延安 716000)

摘要: 5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一种重要的具有经济意义的关键平台化学品,可通过化学改性制备各种高附加值产品。在氯化胆碱/尿素组成的低共熔溶剂(DESs)中通过离子介导热合成制备了HZSM-5负载Cr的催化剂(x-Cr/ZSM-5),将其应用于酸性DESs与甲基异丁基酮(MIBK)组成的双相溶剂中催化葡萄糖转化制备5-HMF。对x-Cr/ZSM-5催化剂进行了一系列表征,系统研究了Cr的负载量、温度和时间等对5-HMF产率的影响。结果表明,20-Cr/ZSM-5催化剂具有最大的B/L值,可最大化的减少副反应的发生,实现葡萄糖向5-HMF的最优选择性转化。在最佳反应条件(195 °C, 1.5 h)下,5-HMF产率可达到28.73%。此外,对20-Cr/ZSM-5催化剂进行了5次循环和再生实验,表明所制备的催化剂具有良好的可重复使用性。本研究为DESs介导制备催化剂与酸性DESs协同强化生物质高效转化提供了新思路。

关键词: 葡萄糖; 5-羟甲基糠醛; 低共熔溶剂; 离子介导热合成; 负载型催化剂

中图分类号: O643.3 O629.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-602X(2026)01-0023-07

5-羟甲基糠醛(5-HMF)作为一种重要的生物质平台化合物,是合成生物燃料、高分子材料及药物中间体的关键前驱体,在精细化工和可持续能源等领域具有重要的应用价值^[1-2]。5-HMF通常由C6糖合成,包括单糖、二糖、纤维素等。其中,葡萄糖和果糖是大规模生产5-HMF最可行的单糖,虽然以果糖为原料得到5-HMF的产率相较于葡萄糖高,但鉴于果糖的成本高,选择较便宜的葡萄糖为原料制备5-HMF更有意义^[3-4]。目前葡萄糖定向转化为5-HMF的研究面临双重挑战:1)葡萄糖异构化为果

糖的活化能壁垒较高,所以需要强路易斯酸(Lewis)位点降低反应活化能;2)生成的5-HMF在酸性条件下易发生聚合,生成其他副产物导致产率下降。

针对上述问题, HZSM-5分子筛因同时含有路易斯酸(Lewis酸)和布朗斯特酸(Brønsted酸)位点,可分别促进葡萄糖的异构化和果糖的脱水反应,被视为制备5-HMF的理想载体。PATRYLAK等^[5]以HZSM-5作为催化剂,在160 °C的水介质中催化葡萄糖制备5-HMF,得到5-HMF产率为3.4%。在相同的反应条件下使用镍改性沸石(NiHZSM-5)作为催

收稿日期: 2025-03-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1905800); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2023-JC-YB-117); 延安大学科研计划项目(2023JBZR-015); 陕西省重点研发计划项目(2024QY2-GJHX-48); 陕西省教育厅科研计划项目(24JR167); 延安大学研究生教育创新计划项目(YCX2024055)

作者简介: 李卓益(1999—), 女, 硕士研究生, 主要从事工业催化方面的研究。

*通信作者 E-mail: zhyt1969@163.com

剂,使 5-HMF 的收率提高至 14%。然而传统的水浸渍法合成的催化剂存在金属分散度低、质子供给不足等问题。

本研究创新性使用氯化胆碱/尿素(ChCl/urea)组成的 DESs 作为合成催化剂的绿色介导溶剂,在 HZSM-5 上负载 Cr_2O_3 , DESs 的三维氢键网络可实现 Cr_2O_3 的均匀分散。进一步构建 ChCl/丙二酸(摩尔比 1:2)酸性 DESs-MIBK 双相体系,实现了 5-HMF 的高效原位萃取,减少了副反应的发生。对 x -Cr/ZSM-5 催化剂进行了表征和评价,对 Cr 的负载量及反应条件进行了优化,并对 20-Cr/ZSM-5 催化剂的可重复使用性进行了评价。通过上述研究,实现了 DESs 介导制备催化剂与酸性 DESs 协同强化生物质高效转化,为可持续生物质能源生产领域的发展提供新思路。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Rigaku SmartLab SE 型 X-射线粉末衍射仪(日本理学公司),ZEISS Sigma 300 型扫描电镜(德国蔡司公司),ASAP 2460 型 BET 比表面积测试仪(美国麦克公司),BELCat II 型氨气程序升温脱附仪(日本麦克拜尔公司),K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司),Bruker Tensor 27 型吡啶红外光谱仪(德国布鲁克公司)。

D-(+)-葡萄糖($\geq 99\%$)、氯化胆碱(ChCl, $\geq 98\%$)、尿素(urea, $\geq 99\%$)、九水合硝酸铬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、甲基异丁基酮(MIBK, $\geq 99\%$)、硅溶胶(SiO_2)、乙胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$)、甲醇(HPLC, $\geq 99.9\%$)购自上海麦克林有限公司,四丙基溴化铵(TPABr, $\geq 98\%$)、丙二酸(MA, $\geq 99\%$)、九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$)、5-HMF(标准品,99.5%)购自上海阿拉丁有限公司。所有的试剂在使用前无须纯化,实验时全程使用娃哈哈牌纯净水。

1.2 负载型催化剂制备

1.2.1 HZSM-5 分子筛合成

采用水热合成法^[6]合成了 HZSM-5(Si/Al=30) 催化剂。合成溶液的摩尔比为 SiO_2 :TPABr: $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$: H_2O : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =3:0.45:3:51:0.1。将混合溶液置于密闭反应釜内,在 170 °C 的烘箱中晶化 72 h,反应结束后离心分离固体颗粒,蒸馏水洗涤至中性,置于烘箱烘干。最后将其置于马弗炉 550 °C 煅烧 4 h,即可得到 Si/Al=30 的 HZSM-5 分子筛。

1.2.2 DESs 低共熔溶剂合成

将 ChCl 作为 HBA, urea 和 MA 分别作为 HBD, 以 1:2 的摩尔比(ChCl:MA 和 ChCl:urea)混合,将混合物在 90 °C 下加热 30 min,所制备的 DESs 放置一段时间后仍保持澄清、均一状态。因药品具有吸水性,反应前均需真空干燥。

1.2.3 负载型催化剂制备

将一定量的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分散于 ChCl/urea 组成的 DESs 中,加入 1 g 的 HZSM-5,在 80 °C 下搅拌 12 h,之后加入 15 mL 的纯水继续搅拌,混合物经离心后用 10 mL 水和乙醇交替洗涤 3 次。然后在 40 °C 下真空干燥 12 h,经研磨后置于马弗炉 550 °C 下煅烧 3 h,得到一系列不同负载量的金属氧化物负载型催化剂,命名为 x -Cr/ZSM-5($x=10\%$ 、15%、20%、25%),其中 x 为金属氧化物的负载质量分数。

1.3 催化反应

将 0.1 g x -Cr/ZSM-5 催化剂、3 mL 酸性 DESs、1 mL H_2O 和 10 mL MIBK 置于 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应器中进行超声处理,随后加入 0.3 g 葡萄糖,将反应釜密封并置于目标保持温度的油浴里进行磁力搅拌。反应 1~2 h 后,将反应釜浸入冰水浴中冷却至室温。离心分离固体催化剂和液体产物,使用 2 mL 的 MIBK 对水相进行 3 次萃取,结合有机相以供进一步分析。使用配备 Agilent Zorbax SB-C18 色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μm)和二极管阵列检测器(DAD)的日立系统分析 5-HMF,波长为 284 nm,流动相选择甲醇/水,流速为 0.5 mL/min,柱温为 30 °C。进行分析前,将溶液稀释一定倍数以及通过 0.22 μm 滤膜过滤。根据 5-HMF 标准溶液为基础的外标曲线法定量样品中 5-HMF 含量。5-HMF 产率 $\eta_{5\text{-HMF}}$ 计算公式为

$$\eta_{5\text{-HMF}} = \frac{n_{5\text{-HMF}}}{n_{\text{Glucose}}} \times 100\%$$

其中, $n_{5\text{-HMF}}$ 为反应后溶液中 HMF 的物质的量; n_{Glucose} 为反应前葡萄糖的初始物质的量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

HZSM-5 和 x -Cr/ZSM-5 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。在 2θ 为 7°~9° 和 23°~25° 出现了 HZSM-5 典型的 MFI 型沸石特征衍射峰(HZSM-5 为 MFI 沸石的一种)^[7]。所有样品在负载 Cr_2O_3 后 MFI 结构仍

然保持完整,证实载体在金属负载后仍具有良好的有序性^[8]。通过对比 HZSM-5 和经 Cr 负载后的 x -Cr/ZSM-5 的峰位置,可发现所有峰都有向高角度轻微移动的趋势。随着 Cr_2O_3 负载量的增加,观察到 XRD 主峰强度显著降低,证实了 Cr_2O_3 的沉积。此外, x -Cr/ZSM-5 在 $2\theta=33.596^\circ$ 、 41.479° 、 50.219° 和 54.851° 处出现了新的衍射峰,分别归因于晶体 Cr_2O_3 的 (104)、(113)、(024) 和 (116) 晶面 (PDF#38-1479),虽然特征峰的强度比较低,但这也表明了 Cr_2O_3 在载体上的高度分散^[9]。

采用 SEM 分析 HZSM-5 和 x -Cr/ZSM-5 催化剂的形态结构,结果如图 2 所示。可知未经处理的 HZSM-5 具有六方体结构,晶型完整。而经 DESs (ChCl/urea) 介导负载 Cr 后,催化剂表面的絮凝物和点状沉积明显增多,表面愈加粗糙,表明金属氧化物

成功负载。然而浸渍后的晶体形状没有明显变化,保留了 HZSM-5 沸石典型的六方体结构,表明浸渍过程不会改变 HZSM-5 载体骨架的结构 (图 2A-E)。此外,EDS 图证实了 Si、O、Al、Cr 多种元素的存在,以及它们在 20-Cr/ZSM-5 催化剂上的均匀分布 (图 2F-J)。

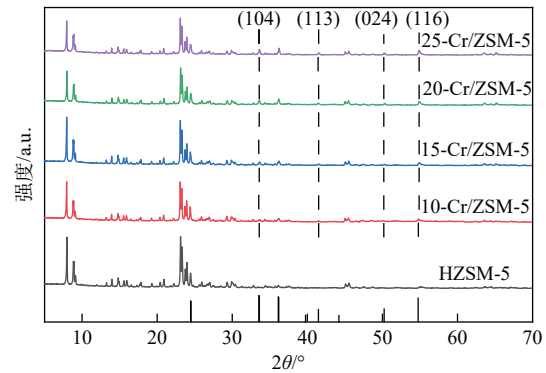


图 1 HZSM-5 和 x -Cr/ZSM-5 的 X 射线衍射图谱

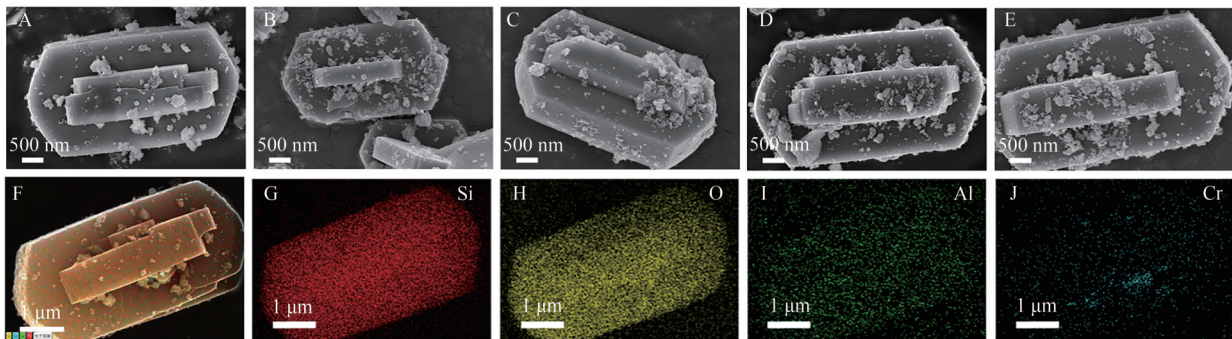


图 2 HZSM-5 和 x -Cr/ZSM-5 (A-E) 的 SEM 图和 20-Cr/ZSM-5 的 EDS 映射图 (F-J)

如图 3 所示,所有催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线在 $p/p_0=0.9\sim 1.0$ 处均表现出急剧变化的 IV 型等温线、H3 型回滞环,表明 HZSM-5 为毛细缩聚孔结构,所制备的催化剂孔结构不是很规整^[10]。表 1 列出了催化剂的比表面积 (S_{BET})、总孔体积 (V_{total}) 和平均孔径 (D_{pore}),可观察到催化剂的孔径随着 Cr 负载量的增加在增大,可能是由于 x -Cr/ZSM-5 在制备过程中形成缺陷所致。此外,发现 Cr 负载量的增加导致 x -Cr/ZSM-5 ($x=10\%$ 、 15% 、 20% 、 25%) 催化剂的 S_{BET} 和 V_{total} 呈下降趋势。这是由于在 x -Cr/ZSM-5 的制备过程中, Cr_2O_3 与载体表面的羟基发生了相互作用,占据了一部分表面积。还可能因为 Cr_2O_3 颗粒在负载时发生团聚,堵塞了分子筛的部分孔道, S_{BET} 和 V_{total} 的降低也表明了 Cr_2O_3 在 ZSM-5 载体孔隙内的有效沉积。

通过氨程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 表征催化剂的总酸度。如图 4A 所示,所有的催化剂在 100°C 、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 附近均表现出宽的解吸峰,分别对应催化剂的弱酸和中强酸位点^[11]。根据 NH_3 -TPD 过程中

不同催化剂解吸氨的体积,确定了催化剂的总酸强度、弱酸强度和中强酸强度。如表 1 所示,随着 Cr 负载量的增加,中强酸强度依次增加,弱酸强度依次降低。此外,总酸强度呈先降低后升高的趋势,当 Cr 负载量为 25% 时达到最大值。由于 NH_3 分子较小,很容易扩散到催化剂孔隙内,由于孔隙的限制导致被吸附的部分难解吸,与实际情况相比有偏差^[12]。

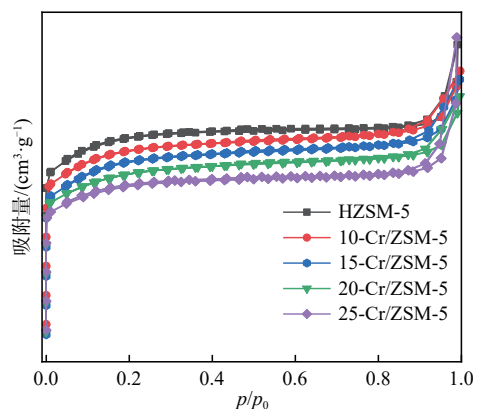
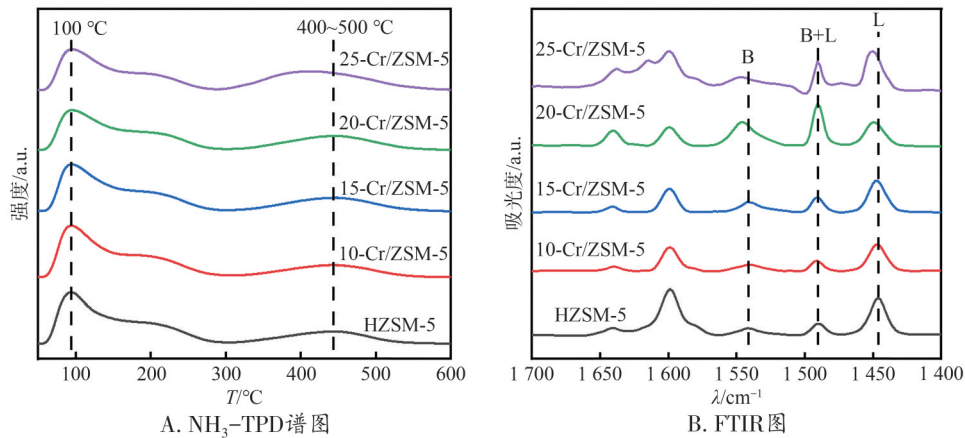


图 3 HZSM-5 和 x -Cr/ZSM-5 的 N_2 吸附脱附等温线

表 1 HZSM-5 及 x -Cr/ZSM-5 催化剂的结构性质

催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$	总酸强度/ ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	弱酸强度/ ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	中强酸强度/ ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
HZSM-5	428.9	0.25	6.4	440	335	105
10-Cr/ZSM-5	387.0	0.23	5.1	443	336	107
15-Cr/ZSM-5	382.0	0.22	5.3	431	311	120
20-Cr/ZSM-5	358.0	0.21	6.4	407	281	126
25-Cr/ZSM-5	332.3	0.20	10.3	454	265	189

图 4 HZSM-5 和 x -Cr/ZSM-5 的 NH_3 -TPD 谱图和 FTIR 图

为进一步探索催化剂的酸类型并获得更准确的结果,使用吡啶吸附红外光谱对样品进行了分析。在图 4B 中,所有样品在约 1450 cm^{-1} 处显示了与 Lewis 酸(L 酸)位点相关的特征带,并在约 1541 cm^{-1} 处出现了吸附峰,表明存在 Brønsted 酸(B 酸)位点^[13]。在 1490 cm^{-1} 观察到的吸附峰代表了两种酸中心的总和^[14]。分别根据吡啶在 200 °C 和 350 °C 下的吸附

计算 B 酸和 L 酸位点的酸强度,结果如表 2 所示。与 HZSM-5 相比,DESs 介导制备的 x -Cr/ZSM-5 催化剂的 L 酸强度降低,B 酸强度增大,总酸强度增大。随着 Cr 负载量的增加,B/L 酸值和总酸强度呈先增大后降低的趋势,在 Cr_2O_3 含量为 20% 时,B/L 值达到最大,显示出比 x -Cr/ZSM-5 ($x=10\%$ 、 15% 、 25%) 更高的酸强度。

表 2 HZSM-5 和 x -Cr/ZSM-5 催化剂的物理化学性质

催化剂	200 °C 酸强度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$			350 °C 酸强度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$				
	B	L	B+L	B/L	B	L	B+L	B/L
HZSM-5	34.45	110.19	144.64	0.31	20.26	30.00	50.26	0.68
10-Cr/ZSM-5	35.03	83.69	118.72	0.42	14.26	27.69	41.95	0.51
15-Cr/ZSM-5	50.15	96.96	147.11	0.52	23.27	34.54	57.81	0.67
20-Cr/ZSM-5	134.54	75.30	209.84	1.79	88.35	35.51	123.86	2.49
25-Cr/ZSM-5	54.43	103.24	157.67	0.53	41.13	41.11	82.24	1.00

随后对 HZSM-5 以及 x -Cr/ZSM-5 进行了 XPS 分析,以推测元素组成、结合能和铬的氧化态。如图 5A 所示,XPS 全谱图证实了 Si 2p、C 1s、O 1s、Al 2p 和 Cr 2p 的存在,其相应的结合能分别为 103.3、285.5、533.0、75.2、577.0~587.0 eV。图 5B 为 O 1s 的高分辨率谱图,可观察到 O 1s 被解卷积为 3 个峰, $533.5\sim 534.1 \text{ eV}$ 处的峰值与吸附水分子或羟基氧有关(O_{OH}); $532.5\sim 533.0 \text{ eV}$ 处的特征峰可归于表面吸

附氧(O_{ad}); $530.5\sim 531.0 \text{ eV}$ 处的峰与晶格氧有关(O_{lat})^[9]。此外,Cr 负载量的增加伴随着 O 1s 光谱向较低结合能方向移动。为了进一步确定 x -Cr/ZSM-5 催化剂表面存在的 Cr 的化学状态,对其进行了 Cr 2p XPS 分析,图 5C 显示了催化剂的 Cr 2p 光电子能谱。在 Cr 2p 光谱中观察到两个宽峰,分别对应于 Cr 2p_{1/2}(586.7~587.0 eV)和 Cr 2p_{3/2}(576.9~577.2 eV) 轨道峰。此外,可观察到 x -Cr/ZSM-5 催化剂表面存

在 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 两种价态, Cr^{3+} 的 2p1/2 和 2p3/2 电子双重态的结合能分别为 586.5~587.0 eV 和 576.8~577.0 eV。在 589.6~590.0 eV 和 579.1~579.8 eV 结合能处观察到的峰则分别与催化剂中 Cr^{6+} 2p1/2 和 Cr^{6+} 2p3/2 相

关^[15]。此外,可观察到随着 Cr 负载量的增加,Cr 2p 向高结合能方向移动,与 O 1s 结合能偏移方向相反,说明 Cr 物质与沸石载体之间发生了强烈的相互作用,如 Al-O-Cr 或 Si-O-Cr 键的形成。

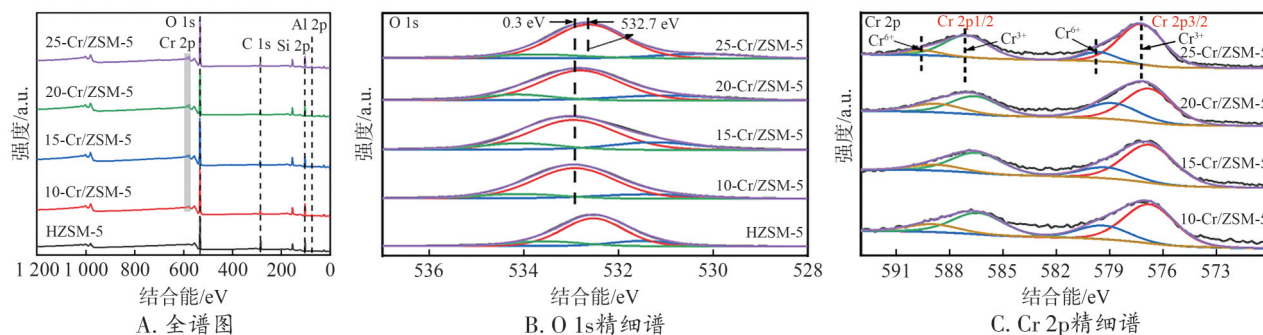


图 5 HZSM-5 和 x -Cr/ZSM-5 的 XPS 光谱图

2.2 催化剂催化葡萄糖转化为 5-HMF

2.2.1 温度和时间的影响

在 0.3 g 葡萄糖、0.1 g 20-Cr/ZSM-5、3 mL 酸性 DESs (ChCl/MA)、1 mL H_2O 和 10 mL MIBK 的反应条件下,考察了温度和时间对催化活性的影响,如图 6A 所示。随着温度的升高和反应时间的延长,扩散速率和底物与催化剂活性中心的有效碰撞次数增多,反应速率加快,5-HMF 产率呈递增趋势,说明反应温度可加速葡萄糖转化为 5-HMF^[16]。当温度达 195 °C

时,5-HMF 产率才达到最大,说明多相催化剂在该体系中需要较高的反应温度才能达到最大催化活性。但在 195 °C 时进一步延长反应时间至 2 h,发现 5-HMF 的产率下降,可能是由于在高温下随着反应时间的延长,生成的 5-HMF 进一步分解为其他产物^[17]。这种现象说明该体系不仅需要较高的温度还需要合适的时间才能达到最大催化活性和最佳产率。为消除影响 5-HMF 产率的副反应,随后的优化实验在 195 °C 和 1.5 h 进行。

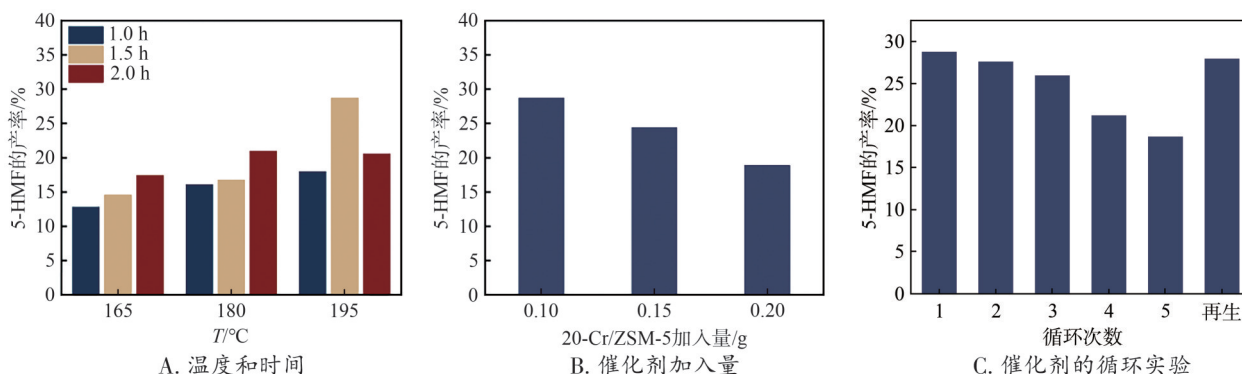


图 6 温度、时间和催化剂加入量对 5-HMF 产率的影响及催化剂循环实验

2.2.2 催化剂添加量的影响

在 0.3 g 葡萄糖、0.1 g 20-Cr/ZSM-5、3 mL 酸性 DESs (ChCl/MA)、1 mL H_2O 、10 mL MIBK、195 °C、1.5 h 的反应条件下,研究了催化剂的添加量对葡萄糖催化转化的影响,结果如图 6B 所示。当提高催化剂的加入量时,可观察到 5-HMF 产率发生下降,可能是因为过多的催化剂会与底物竞争催化剂表面的活性位点或者诱发不需要的副反应,导致所生成的 5-HMF 进一步分解成了乙酰丙酸和甲酸。还有可能是因为催化剂颗粒发生聚集沉降至反应器底

部,不能与底物充分接触^[18-19]。

2.2.3 不同 Cr 负载量催化剂的影响

在 0.3 g 葡萄糖、0.1 g x -Cr/ZSM-5 催化剂、3 mL ChCl/MA、1 mL H_2O 、10 mL MIBK、195 °C、1.5 h 的反应条件下,分别考察了无负载和不同 Cr 负载量催化剂对葡萄糖脱水制备 5-HMF 的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可知,未负载 Cr 时,5-HMF 产率为 18.18%。随着 Cr 负载量的增加,5-HMF 产率先增加后降低,当 Cr 负载量为 20% 时,5-HMF 产率达到最大(28.73%)。结合催化剂的吸附红外表征,说明该体系最大的 B/L

值有利于5-HMF的生成^[20]。这是因为在葡萄糖制备5-HMF反应中,L酸负责葡萄糖异构化为果糖;而B酸可促进果糖脱水生成5-HMF。当Cr负载量为25%时,5-HMF产率发生下降。这是因为25%的Cr提供了更多的总酸位点,促使5-HMF分解或5-HMF与葡萄糖聚合;另一方面可能是由于Cr负荷的增加导致催化剂比表面积和孔径减少,致使底物无法在催化剂孔道自由扩散。

表3 催化剂对5-HMF产率的影响

催化剂	HZSM-5	10-Cr/ ZSM-5	15-Cr/ ZSM-5	20-Cr/ ZSM-5	25-Cr/ ZSM-5
5-HMF 产率/%	18.18	22.66	23.08	28.73	18.56

2.2.4 催化剂的循环实验

在最优的反应条件下,通过循环实验考察20-Cr/ZSM-5催化剂的稳定性。催化剂的回收程序包括在12 000 rpm下高速离心以分离催化剂与反应溶剂,然后用10 mL去离子水和乙醇洗涤2次,在40 °C下真空干燥12 h,进行下一次循环。经5次循环后,重复上述步骤,最后将催化剂在550 °C下煅烧3 h进行再生,将再生的催化剂用于再生实验运行,结果如图6C所示。可知5-HMF的产率在第4次循环时显著降低,催化活性的下降可能是由于分子筛表面的Cr³⁺活性位点聚集为颗粒,导致20-Cr/ZSM-5催化活性降低;还可能是因为催化剂表面吸附了副产物,阻碍了活性位点与底物的接触^[21]。最后对催化剂进行再生,以去除表面吸附的物质。使用再生的催化剂进行反应,发现5-HMF产率回升至27.91%,仅比最初的产率低0.82%,是由于催化剂在回收过程中不可避免有部分损失。循环实验表明该催化剂具有良好的重复使用性。

3 结论

通过DESs介导热合成在HZSM-5分子筛上负载Cr₂O₃得到一种新型催化剂(x-Cr/ZSM-5)。研究了x-Cr/ZSM-5催化剂负载量以及反应条件对葡萄糖转化为5-HMF的影响。研究发现20-Cr/ZSM-5催化剂因具有合适的B/L值,有利于葡萄糖向5-HMF的选择性转化。以葡萄糖为原料,20-Cr/ZSM-5作为催化剂,在ChCl:MA/MIBK双相体系中,在最佳条件下5-HMF产率达到28.73%。对20-Cr/ZSM-5催化剂进行了循环再生实验,再生催化剂的5-HMF产

率回升至27.91%,接近催化剂首次使用的最高产率,表明该催化剂具有良好的可重复使用性。本研究实现了DESs介导制备催化剂与酸性DESs协同强化生物质高效转化,为可持续生物质能源生产领域的发展提供新思路。

参考文献:

- [1]ZHENG X P, TIAN X Y, CHAI Y, et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from chitosan using choline chloride-based deep eutectic solvents as catalyst [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 413: 125982.
- [2]SONG J H, YUAN H T, MAI Y L, et al. Enhancing 5-hydroxymethylfurfural production from fructose using triethylbenzylammonium chloride-based acidic deep eutectic solvents: Optimization and acidity impact [J]. *ChemPlusChem*, 2025, 90(1): e202400544.
- [3]HUANG F M, LI J Y, LI J B, et al. An amino and triazole-containing metal-organic framework: Cellobiose sensing and its catalytic conversion under mild conditions [J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(88): 12920-12923.
- [4]HAMMOUD M, HMADEH M, AHMAD M. Structural engineering of metal-organic framework catalysts for efficient conversion of glucose into 5-HydroxyMethylFurfural [J]. *Applied Materials Today*, 2024, 40: 102359.
- [5]PATRYLAK L K, PERTKO O P, POVAZHNYI V A, et al. Evaluation of nickel-containing zeolites in the catalytic transformation of glucose in an aqueous medium [J]. *Applied Nanoscience*, 2022, 12(4): 869-882.
- [6]石轩, 杨东元, 胡浩斌, 等. 苯与合成气在ZnAlCrOx&HZSM-5双功能催化剂上一步法制甲苯/二甲苯[J]. *化工进展*, 2022, 41(S1): 247-259.
- [7]张壮壮, 刘楠, 王乐, 等. 多级孔分子筛对中低温煤焦油催化裂解特性的影响[J]. *延安大学学报(自然科学版)*, 2021, 40(3): 33-38.
- [8]CHUNG N H, OANH V T, THOA L K, et al. Catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethyl furfural over Cu-Cr/ZSM-5 zeolite [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(1): 170-177.
- [9]PENG X Y, LIU L J, SHEN B X, et al. Insight into the catalytic oxidation of toluene over M/ZSM-5 (M=Cu, Mn, Fe, Ce, Ti) catalysts [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(6): 841-851.
- [10]LI S M, HAO Q L, ZHAO R Z, et al. Highly efficient catalytic removal of ethyl acetate over Ce/Zr promoted copper/ZSM-5 catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 536-543.
- [11]YU M J, ZHANG X F, YANG S T, et al. Defective MIL-53(Al)-NH₂: A bifunctional lewis-Brønsted acid catalyst for efficient 5-HMF production from glucose [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1307: 137976.

- [12] LIANG B L, LIANG Y X, CHEN J S, et al. Stepwise processing strategy for efficient and comprehensive utilization of sugarcane bagasse via enzymatic hydrolysis and catalytic conversion to produce 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 214: 118592.
- [13] JIANG H R, XUE C H, SUN W J, et al. Acid regulation of defective sulfonic-acid-functionalized UiO-66 in the esterification of cyclohexene with formic acid [J]. *Catalysis Letters*, 2023, 153(3): 836-849.
- [14] FANG J, DONG H, XU H M. The effect of Lewis acidity of tin loading siliceous MCM-41 on glucose conversion into 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Renewable Energy*, 2023, 218: 119305.
- [15] HU Z P, WANG Y S, YANG D D, et al. CrO_x supported on high-silica HZSM-5 for propane dehydrogenation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 47: 225-233.
- [16] TAO S H, HU L, ZHANG X D, et al. Insights into the play of novel Brønsted acid-based deep eutectic solvents for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural without additional catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(32): 11645-11654.
- [17] WANG J H, CUI H Y, WANG J G, et al. Kinetic insight into glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid in LiCl·3H₂O without additional catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128922.
- [18] AMESHO K T T, CHEN S C, WU T Y, et al. Green synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from biomass-derived carbohydrates using deep eutectic solvents as environmentally benign catalyst [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 29: 102982.
- [19] RAVI K, SINGH A S, PAWARA D B, et al. Triphenyl phosphate catalyst for efficient dehydration of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(19): 18729-18736.
- [20] MACHADO L F L, ANDRADE L S, MANDELLI D, et al. Iron-modified acid carbons for the conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural under microwave heating [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(45): 45328-45341.
- [21] ZHANG W, SHEN Z, KONG L, et al. Sn doping on partially dealuminated Beta zeolite by solid state ion exchange for 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from glucose [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2023, 98(3): 773-781.

[责任编辑 张 香]

Catalytic conversion of glucose to 5-Hydroxymethylfurfural using Cr/HZSM-5 in deep eutectic solvents

LI Zhuoyi, ZHANG Yantu*, LI Xueli*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Provincial Higher Education Institution Engineering Research Center of Advanced Energy Materials and Green Catalytic Technology, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) represents a crucial platform chemical with significant economic value, serving as a versatile precursor for synthesizing various high-value-added products through chemical modifications. A series of Cr-loaded HZSM-5 catalysts (denoted as *x*-Cr/ZSM-5) were synthesized via an ion-mediated thermosynthesis approach in choline chloride/urea-based deep eutectic solvents (DESs) system. It was employed for the conversion of glucose to 5-HMF in a biphasic system comprising acidic DESs and methyl isobutyl ketone (MIBK). A series of characterizations were carried out on the *x*-Cr/ZSM-5 catalyst, and the effects of Cr loading, temperature, and time on the yield of 5-HMF were systematically studied. It was found that 20-Cr/ZSM-5 has the highest B/L ratio, which can minimize the occurrence of side reactions and achieve the optimal selectivity of glucose to 5-HMF conversion. Under the optimal reaction conditions (195 °C, 1.5 h), the yield of 5-HMF can reach 28.73%. In addition, five cycles and regeneration experiments were conducted on the 20-Cr/ZSM-5 catalyst, indicating that the prepared catalyst has good reusability. This study provides a new approach for the synergistic enhancement of efficient biomass conversion between DESs mediated catalyst preparation and acidic DESs.

Key words: glucose; 5-Hydroxymethylfurfural; deep eutectic solvents; ionic mediated thermal synthesis; supported catalyst