马隆龙，中国科学院广州能源研究所研究员，博士生导师，国家“万人计划”入选者，生物质能源产业技术创新战略联盟理事长。主持完成了“973”、国家基金、“863”、科技攻关、重大国际合作项目和广东省研究项目等科研项目30余项。发表SCI论文100余篇，合作著书8本。获得国家科技进步二等奖（2008年），广东省科学技术一等奖（2007年），全球可再生能源领域最具投资价值的十大领先技术蓝天奖（2016年）。近年来主要从事生物质综合利用技术的研究，在生物液体燃料高效制备、生物质热解气化及发电和生物质全组分高效转化技术等方面取得多项原创性的重要成果。E-mail：mall@ms.giec.ac.cn

木质纤维素水热解聚制备能源化工平台化合物

李宇萍，张琦，王晨光，马隆龙

广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室，中国科学院可再生能源重点实验室，
中国科学院广州能源研究所，广州　510640

摘要：木质纤维素是制备生物液体燃料和化工品的理想原料。介绍了近年来木质纤维素通过水热解聚途径制备能源化工平台化合物和平台化合物碳链增长途径的研究进展，重点讨论了制备5-羟甲基糠醛（HMF）平台化合物的途径、介质、催化剂，分析了水热解聚技术的优势及困难，并对该领域的研究进行了展望。

关键词：木质纤维素；水热解聚；平合化合物；5-羟甲基糠醛
DOI:10.3969/j.issn.1674-0319.2017.03.011

木质纤维素生物质是唯一可转化为交通运输液体燃料的可再生能源。目前，我国可能源化利用秸秆资源总量为1.86亿吨[1]。因此，将废弃木质纤维素生物质资源转化为高附加值的能源化工产品，已经成为国内外研究的前沿与热点[2]。

木质纤维素水热解聚、炼制技术是先将半纤维素、纤维素和木质素转化成平台化合物（呋喃类化合物、多元醇、有机酸酯类衍生物和酚类化合物等），然后通过生物或化学方法制备液体燃料和化工品[3-4]。与传统气化和液化技术相比，水热解聚过程条件较为温和，且可获得不同平台化合物及相应的能源化工产品[5]。除相对成熟的纤维素燃料乙醇外，近年来借助水热解聚工艺，结合先进的催化手段开发的平台化合物及关键技术路线如图1所示。

半纤维素和纤维素水解得到的单糖（如木糖、果糖/葡萄糖）可通过以下平台化合物和途径制备能源化工产品[7-8]。①脱水生成呋喃类化合物如糠醛、5-羟甲基糠醛（HMF），通过羟醛聚合增长碳链、加氢脱氧制备长链液体烷烃，或先转化为2-甲基呋喃（MF）和2,5-二甲基呋喃（DMF），进而通过烷基化反应和加氢脱氧制备长链烷烃，或直接加氢脱氧为C_5/C_6烃类；②加氢转变为多元醇如木糖醇、山梨醇/甘露醇/异山梨醇，或通过氢解生成乙二醇和丙三醇等化工产品，多元醇也可经过脱水制备液体

基金项目：国家自然科学基金重点项目（51536009），中国科学院STS计划项目（KFJ-EW-STS-138）

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

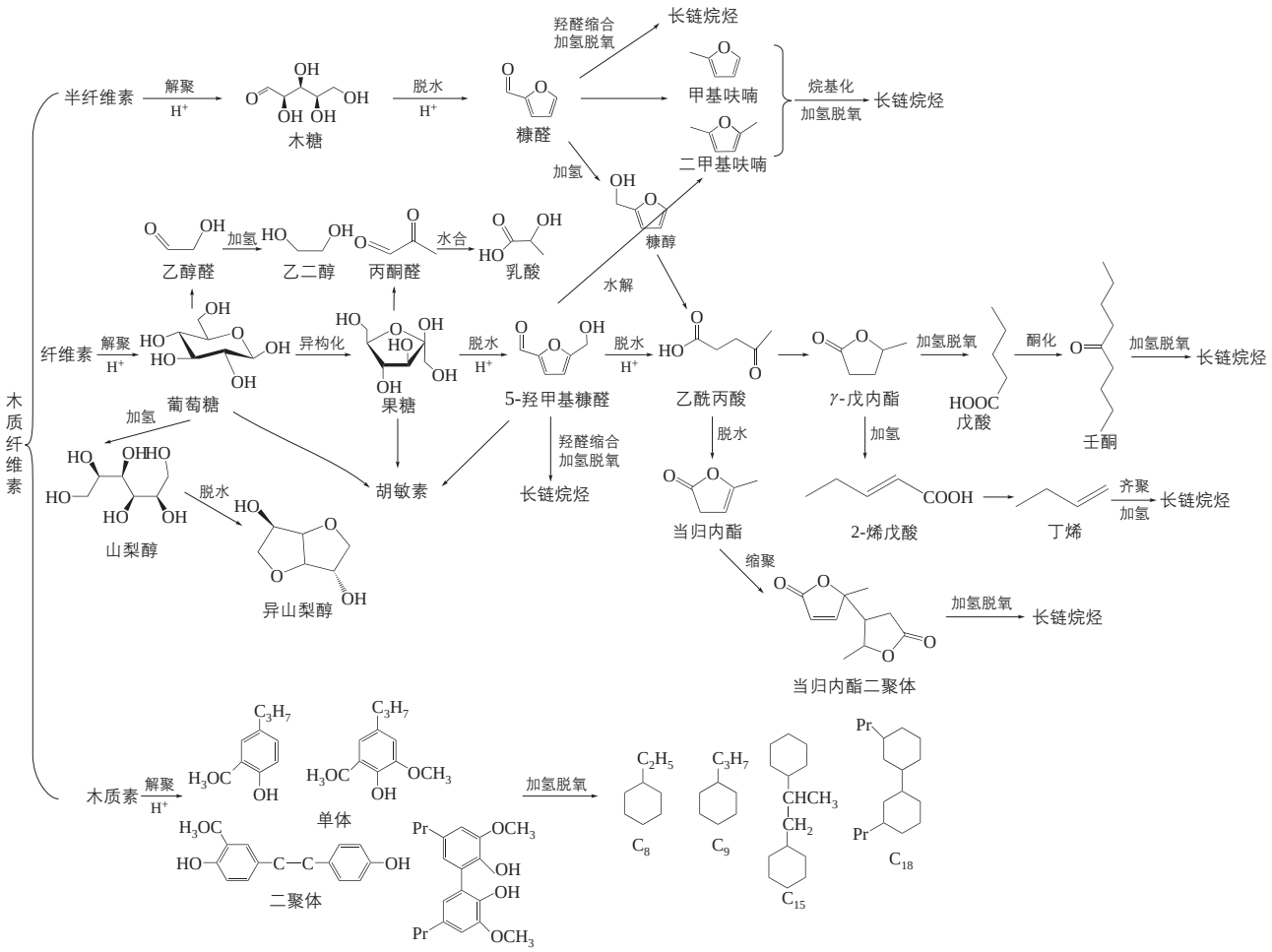

图 1　利用木质纤维素水热解聚制备新型能源化工平台化合物[6]

燃料烷烃，该途径简单，碳原子利用率较高；③以丙酮醛为中间物，通过水合反应制备乳酸或果糖/葡萄糖脱水为乙酰丙酸，乙酰丙酸或乙酰丙酸酯可直接作燃料添加剂，或通过缩合进一步加氢脱氧生成长链液体烷烃[9]。木质素在水相或水和有机溶剂中，通过氢解可获得以基本结构单体或二聚体为主的酚类衍生物，进一步加氢脱氧，得到具有一定碳数分布的芳香烃类液体燃料[10-11]。

1　纤维素转化为 HMF 平台化合物过程

HMF作为碳水化合物和石油化工之间的一种重要平台分子，除可直接利用外，还可以通过加氢、氧化、水解等过程将其转化为多种化工品和燃料或燃料添加剂（图2）[12]。如可通过水解获得乙酰丙酸这种重要的平台化合物；可通过加氢制备2，5-二甲基呋喃及2，5-二羟甲基呋喃等，可作为燃料添加剂；可与含α-H的醛酮发生醇醛缩合反应或自缩合反应增长碳链。

木质纤维素制备HMF，需要经过纤维素在酸催化剂作用下水解成为葡萄糖和葡萄糖脱水生成HMF等两个步骤[13]。采用^{13}C核磁共振技术、同位素标记和密度泛函理论计算等方法对生成HMF中间过程进行分析，结果表明葡萄糖需要异构化为果糖，果糖再脱水形成5-HMF，异构化反应较慢，为速度控制步骤[14-15]。Binder等[16]提出了葡萄糖异构化为果糖通过1，2-氢转移的模式。由果糖转化为HMF，有环状脱水和链状脱水两种可能的反应途径，目前的研究基本认同环状脱水过程。如图3，果糖首先在C_2位置脱水得到烯醇式产物2，再经C_3和C_4位置顺序脱水，得到产物3，最后脱水得到HMF。其中C_2位置脱水为速度控制步骤[17]。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

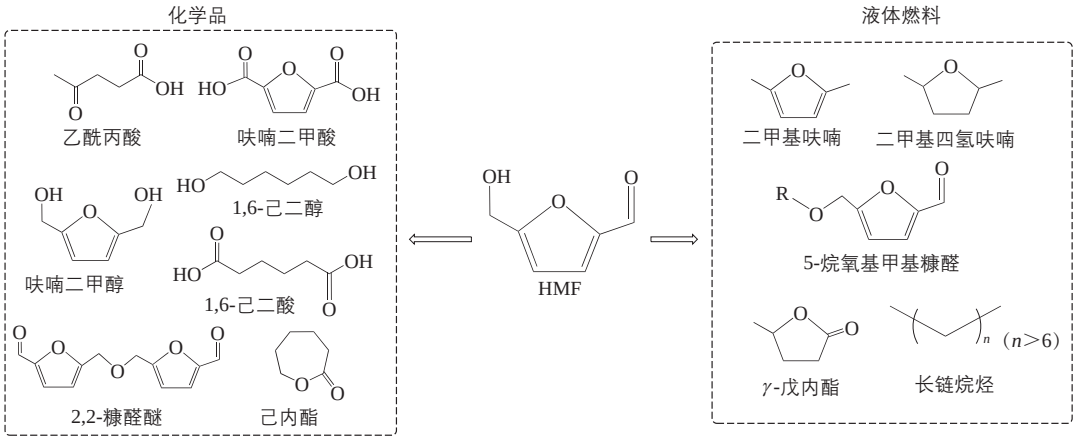

图 2　以 HMF 作为平台化合物制得的化学品及液体燃料

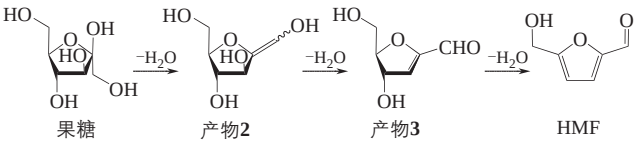

图 3　果糖脱水为 HMF 的环状反应途径

1.1　纤维素制备 HMF 的反应介质

HMF的生产根据反应溶剂有单相体系（如水、极性非质子有机溶剂或离子液体）和双相反应系统（由有机相和水相组成）[18]。此外，还有采用超临界流体、亚临界水/二氧化碳体系制备HMF[19-20]。单一水相中，在无机酸催化作用下，纤维素生成的HMF 易进一步降解为乙酰丙酸和胡敏素，降低HMF收率。

1.1.1　离子液体

离子液体对纤维素及葡萄糖/果糖的吸附活化作用较强，可以在较温和条件下进行[21]。研究较多的离子液体有烷基咪唑氯化物或者烷基咪唑乙酸盐，如[HMIM]Cl、[EMIM]Cl、[BMIM]Cl、[EMIM]BF_4、[OMIM]Cl等。常用氯盐作为催化剂，如$CrCl_3$、$CuCl_2$-$CrCl_2$、$CrCl_2$-$RuCl_3$等，HMF收率在50%～70%。Cl^-与葡萄糖C_1位羟基形成氢键，使葡萄糖从反应活性低的α-端基异构体转化为反应活性高的β-端基异构体，快速异构化为果糖，进而脱水转化为HMF[22]。Ding等[23]在离子液体[EMIM]Ac中，采用$CuCl_2$作为催化剂转化纤维素，HMF收率达到69.7%。在以玉米秸秆为原料时，Binder等[24]以二甲基乙酰胺-LiCl/[EMIM]Cl为溶剂，在$CrCl_3$和10% HCl催化作用下，HMF收率达到48%。

虽然离子液体作为反应介质制备HMF选择性较高，且反应速率快，但其价格昂贵，溶剂重复使用较为困难，难以作为溶剂大规模应用。

1.1.2　极性非质子有机溶剂

极性非质子有机溶剂如二甲亚砜、二甲基乙酰胺（DMA）、二甲基甲酰胺、己内酰胺（CPL）等能够抑制HMF降解为乙酰丙酸，也常被用作反应介质[25]。金属卤盐类（LiCl、LiBr等）加入有机溶剂中，组成的CPL-LiCl体系和DMA-LiCl 催化体系，可有效切断纤维素的氢键并活化其羟基，HMF收率可分别达到60%和54%[24]。

采用极性非质子有机溶剂降解纤维素制备HMF，条件温和、HMF收率高、反应时间短，但有机溶剂沸点一般较高（二甲亚砜沸点高达189℃、DMA沸点153℃、CPL沸点137℃），将HMF从极性非质子有机溶剂中分离出来，比较困难。

1.1.3　含水的双相体系

双相体系一般由水和不与水互溶的有机溶剂组成，利用纤维素/糖高度亲水（纤维素水解和糖异构、脱水）和HMF 相对疏水特点，在水相中形成的不稳定HMF不断地被有机相萃取，避免其在含有酸性水相中降解，从而获得较高的HMF产率。研究较

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

多的萃取有机相有甲基异丁基酮（MIBK）、1-丁醇、2-丁醇、四氢呋喃（THF）和烷基酚（如邻仲丁基苯酚）等[25]。碳原子数为4的有机物对HMF萃取效果较好。在双相体系中加入金属盐，通过盐析作用，降低HMF在水中溶解度，会进一步提高HMF选择性。

笔者课题组提出了双相溶剂中液膜催化理论（图4）。富含羟基的纤维素首先与含有酸式盐的水相亲和，在其表面包覆一层酸性水膜。反应时在搅拌作用下，含有纤维素和酸性水相的液膜高度地分散在有机相中。水膜催化纤维素水解反应和葡萄糖脱水反应，形成的HMF分子则快速地转移到有机相中。有机相作为HMF的萃取溶剂和水相及纤维素的分散剂。水相可作为反应物去水解纤维素，并作为溶剂溶解催化剂。负载液膜催化剂结合了均相和非均相催化剂的优点，使用$NaHSO_4$和$ZnSO_4$催化剂，在水和THF中催化纤维素一步制取HMF，收率达到53%[26]。

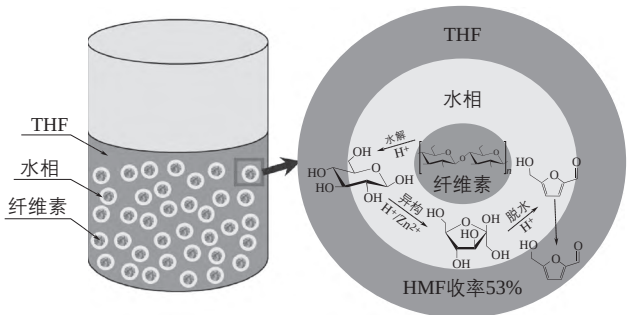

图 4　酸性水膜催化纤维素降解为 HMF

为了避免有机溶剂THF的使用，笔者团队改进工艺，采用蒸汽催化纤维素制备HMF，以硫酸氢盐、磷酸二氢盐等酸式盐为酸催化剂，HMF收率近30%。蒸汽中纤维素表面的动态酸性液膜降解纤维素示意如图5。该方法虽然HMF收率相对较低，但避免了离子液体或有机溶剂及毒性较大的铬盐的使用[27]。

1.2　催化剂

制备HMF的酸性催化剂体系主要包括液体无机酸（H_2SO_4、H_3PO_4、HCl等）、金属氯盐（$CrCl_3$、$ZnCl_2$、$AlCl_3$、$SnCl_4$和$GeCl_4$）、固体酸（沸石分子筛、酸性金属氧化物、杂多酸盐、离子交换树脂Amberlyst-15）等[28]。在离子液体和极性非质子有机

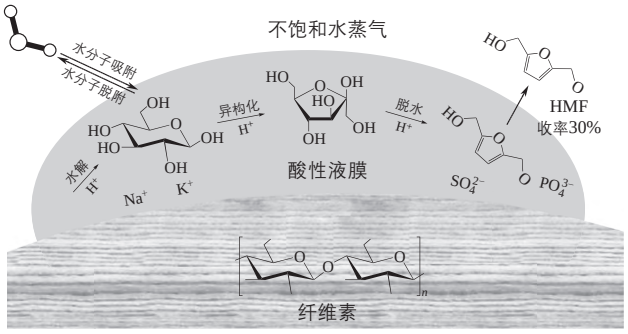

图 5　蒸汽中纤维素表面的酸性水膜降解纤维素

溶剂中，无机酸和金属盐具有较好的催化效果，而在以水为反应介质中固体酸是近年来研究较多的催化剂[29-30]。由于固体酸在水溶液中的酸度比催化剂内的酸度低很多，产物HMF脱离催化剂进入水相后更稳定。双相反应体系中，固体酸催化剂优势更为显著。而且固体酸与产物分离容易，便于回收利用。因此固体酸催化剂已成为纤维素制取HMF的主要催化剂[31]。

开发的新型杂多酸$Cr[(DS)H_2PW_{12}O_{40}]_3$催化剂，其亲水基团—$CrH_2PW_{12}O_{40}$能够有效吸附纤维素，促使其水解和脱水为HMF，疏水基团—$OSO_3C_{12}H_{25}$可促使生成的HMF快速离开亲水性活性中心。因此在150℃、单一水相条件下转化纤维素，HMF收率高达53%[32]。

1.3　副反应

在纤维素经水解、异构和脱水反应生成HMF过程中，还伴有许多其他的副反应，会生成呋喃类、有机酸类、苯酚类、小分子醛类及聚合物等（表1）[33]。主要有HMF经水合开环反应降解为乙酰丙酸（LA）和甲酸，此外，HMF与糖或其他降解中间产物还发生聚合生成胡敏素[34]。特别是以高浓度纤维素为原料时，中间产物浓度增加，促进缩聚反应生成固体胡敏素。目前关于胡敏素的生成路径仍然没有明确的定论，但大体上有：①葡萄糖羟基与HMF的醛基或羟基发生缩聚反应，形成缩醛或醚键结构；②含吡喃环副产物及水分子在HMF呋喃环发生2，3加成开环反应；③HMF分子间的醚化反应、缩醛反应、羟醛缩合等[35]。改进催化剂和调节反应介质等，抑制副反应，及时转移生成的HMF，仍是目前减少胡敏素生成的有效方法。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1　己糖在脱水过程中会产生的副产物

呋喃类	2-羟基乙酰呋喃、糠醛、HMF 二聚醚
有机酸类	乙酰丙酸、甲酸、乳酸、乙酸
苯酚类	1，2，4- 苯三酚
逆醛醇产物	丙酮醛、甘油醛、二羟基丙酮、赤藓糖
其他	低聚物、胡敏素

2　纤维素水热解聚平台化合物制备长链烷烃途径

纤维素水热解聚平台化合物（HMF、糠醛、乳酸、山梨醇、乙酰丙酸、γ-戊内酯等）均是具有高度官能团化的分子，碳原子数最大为6。要将平台化合物转化为运输液态燃料，必须通过催化化学方法将其碳链长度增加及将氧脱除[36]。水热解聚产物碳链增长、制备长链液体烷烃技术主要利用以下几种平台化合物[37]。

2.1　呋喃类平台化合物

2005年，Dumesic等[38]首先报道了以糠醛和HMF与丙酮发生羟醛缩合反应，获得碳链长度为9～15的含氧中间体。为避免使用来自原油的丙酮，其他具有α-H的生物质基酮、醛、酯、酸类也可与糠醛和HMF缩合获得长链烷烃。如乙酰丙酸和乙酰丙酸乙酯与糠醛类化合物在酸性催化剂（PTSA、Amberlyst-15）或碱性催化剂（NaOH、水滑石、MgO）作用下发生缩合反应[39]。以糠醛、HMF、香草醛分子为平台，引入金属还原剂，通过醛基的频哪醇偶联反应生成新C—C键的方法也被报道，为生物质衍生平台化合物提供新的碳链增长方法[40]。

2.2　甲基呋喃类平台化合物

糠醛和HMF可通过加氢脱氧转化为甲基呋喃和DMF，该类型甲基呋喃类物质与醛（醛、丙醛、戊醛、羟甲基糠醛、5-甲基糠醛）、酮类（2-戊酮、丙酮）以及羰基α、β位氢不饱和的化合物在酸性催化剂作用下，发生羟化烷基化反应，得到碳数8以上的含氧前驱体。全氟磺酸-212催化剂显示出良好的催化活性和稳定性[41]。2-甲基呋喃与正丁醛在酸性催化剂（对甲苯磺酸或Amberlyst-15）作用下，得到高产率的C_{15}中间体。大连化学物理研究所张涛课题组研究了甲基呋喃与其他一系列羰基化合物（糠醛、羟基丙酮、环己酮、丁醛、丙酮、异丙叉丙酮）的烷基化反应[42-43]。

2.3　乙酰丙酸平台化合物

以乙酰丙酸为平台制备长链烷烃的路线主要有3条。①通过加氢将乙酰丙酸转化为γ-戊内酯和戊酸，两分子戊酸在较高温度下发生酮化反应转化为壬酮，壬酮再经后续的加氢脱氧得到壬烷；②乙酰丙酸加氢转化为2-烯戊酸，烯戊酸经脱羧转化为丁烯，丁烯经烯烃齐聚反应转化为长链的直链烯烃；③乙酰丙酸发生分子内脱水得到当归内酯，当归内酯经二聚反应，得到碳链长度为10的燃料前驱体[44]。此外，己酸、异丁酸、十二酸通过酮化反应获得C_{11}酮、二异丙基甲酮、二十三酮，作为长链烃的前驱体。

3　展　望

利用木质纤维素水热解聚制备能源化工品是一项充满挑战的技术，近些年取得了较为明显的进展。然而，离工业化生产依然有较大的差距，目前仅有糠醛生产实现了工业化。其他平台化合物如HMF制备的研究多采用价格较贵的离子液体作为反应介质和毒性较大铬盐作为催化剂，工艺步骤较长，副产物复杂，且研究大都在实验室中，采用小型间歇式反应器进行。

研究木质纤维素的降解路径、催化剂的催化机理、开发具有可行性的生物质长链液体烷烃制备路线仍是今后研究的重点。此外，构建连续式高温高压水热反应体系是利用木质纤维素制备化学品的必经之路，因此开发连续式高温高压水热反应系统，掌握其中的核心技术是生物质研究的发展方向。加强催化材料的绿色设计、加强催化剂循环利用的工程研究及高效低耗的分离工艺技术的研发是加快HMF生产技术工业化的重心和关键。综合开发利用纤维素和半纤维素，实现多种产物的联产将会极大地提高系统的利用效率。

参考文献

[1] 张崇尚，刘乐，陆岐楠，等. 中国秸秆能源化利用潜力与秸秆能源企业

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

区域布局研究 [J]. 资源科学，2017，39（3）：473-481.

[2] CLIMENT M J，CORMA A，IBORRA S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels[J]. Green Chemistry，2014，16（2）：516-547.

[3] RASMUSSEN H，SORENSEN H R，MEYER A S. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery：sugar reaction mechanisms[J]. Carbohydrate Research，2014，385：45-57.

[4] RUIZ H A，RODRIGUEZ-JASSO R M，FERNANDES B D，et al. Hydrothermal processing，as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept：a review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews，2013，21（4）：35-51.

[5] CHERUBINI F，STROMMAN A H. Chemicals from lignocellulosic biomass：opportunities，perspectives，and potential of biorefinery systems[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr，2011，5（5）：548-561.

[6] 石宁. 木质纤维素催化转化制备呋喃类平台化合物及长链烷烃 [D]. 北京：中国科学院大学，2015.

[7] ISIKGOR F H，BECER C R. Lignocellulosic biomass：a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers[J]. Polymer Chemistry，2015，6（25）：4497-4559.

[8] DE S，SAHA B，LUQUE R. Hydrodeoxygenation processes：advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels[J]. Bioresource Technology，2015，178：108-118.

[9] BALAKRISHNAN M，SACIA E R，BELL A T. Syntheses of biodiesel precursors：sulfonic acid catalysts for condensation of biomass-derived platform molecules[J]. ChemSusChem，2014，7（4）：1078-1085.

[10] ZHANG X，ZHANG Q，WANG T，et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO_2-ZrO_2 catalysts[J]. Bioresource Technology，2013，134：73-80.

[11] XU J M，XIE X F，WANG J X，et al. Directional liquefaction coupling fractionation of lignocellulosic biomass for platform chemicals[J]. Green Chemistry，2016，18（10）：3124-3138.

[12] WANG T，NOLTE M W，SHANKS B H. Catalytic dehydration of C_6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural（HMF）as a versatile platform chemical[J]. Green Chemistry，2014，16（2）：548-572.

[13] HAO W，LI W，TANG X，et al. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethyl furfural to the building block 2，5-bishydroxymethyl furan[J]. Green Chemistry，2016，18（4）：1080-1088.

[14] ZHANG Z，WANG Q，XIE H，et al. Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural by germanium（IV）chloride in ionic liquids[J]. ChemSusChem，2011，4（1）：131-138.

[15] GUAN J，CAO Q，GUO X，et al. The mechanism of glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by metal chlorides in ionic liquid：a theoretical study[J]. Computational and Theoretical Chemistry，2011，963（2-3）：453-462.

[16] BINDER J B，CEFALI A V，BLANK J J，et al. Mechanistic insights on the conversion of sugars into 5-hydroxymethylfurfural[J]. Energy & Environmental Science，2010，3（6）：765-771.

[17] AMARASEKARA A S，WILLIAMS L D，EBEDE C C. Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150℃：an NMR study[J]. Carbohydrate Research，2008，343（18）：3021-3024.

[18] 杨越，刘琪英，蔡炽柳，等. 木质纤维素催化转化制备 DMF 和 C_5/C_6 烷烃 [J]. 化学进展，2016，28（2-3）：363-374.

[19] WAN J，LIAN J，WANG Y，et al. Investigation of cellulose supramolecular structure changes during conversion of waste paper in near-critical water on producing 5-hydroxymethyl furfural[J]. Renewable Energy，2015，80：132-139.

[20] FRANCAVILLA M，INTINI S，LUCHETTI L，et al. Tunable microwave-assisted aqueous conversion of seaweed-derived agarose for the selective production of 5-hydroxymethyl furfural/levulinic acid[J]. Green Chemistry，2016，18（22）：5971-5977.

[21] STAHLBERG T，FU W J，WOODLEY J M，et al. Synthesis of 5-（hydroxymethyl）furfural in ionic liquids：paving the way to renewable chemicals[J]. ChemSusChem，2011，4（4）：451-458.

[22] KASHIN A S，GALKIN K I，KHOKHLOVA E A，et al. Direct observation of self-organized water-containing structures in the liquid phase and their influence on 5-（hydroxymethyl）furfural formation in ionic liquids[J]. Angewandte Chemie-International Edition，2016，55（6）：2161-2166.

[23] DING Z D，SHI J C，XIAO J J，et al. Catalytic conversion of cellulose to 5-hydroxymethyl furfural using acidic ionic liquids and co-catalyst[J]. Carbohydrate Polymers，2012，90（2）：792-798.

[24] BINDER J B，RAINES R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals[J]. Journal of the American Chemical Society，2009，131（5）：1979-1985.

[25] 石宁，刘琪英，王铁军，等. 葡萄糖催化脱水制取 5-羟甲基糠醛研究进展 [J]. 化工进展，2012，31（4）：792-800.

[26] SHI N，LIU Q Y，ZHANG Q，et al. High yield production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose by high concentration of sulfates in biphasic system[J]. Green Chemistry，2013，15（7）：1967-1974.

[27] SHI N，LIU Q Y，MA L L，et al. Direct degradation of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed steam with inorganic acidic salts[J]. Rsc Advances，2014，4（10）：4978-4984.

[28] DENG W P，ZHANG Q H，WANG Y. Catalytic transformations of cellulose and its derived carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural，

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

levulinic acid, and lactic acid[J]. Sci China-Chem, 2015, 58 (1): 29-46.

[29] GAO H P, PENG Y X, PAN J M, et al. Synthesis and evaluation of macroporous polymerized solid acid derived from pickering HIPEs for catalyzing cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in an ionic liquid[J]. Rsc Advances, 2014, 4 (81): 43029-43038.

[30] THOMBAL R S, JADHAV V H. Biomass derived beta-cyclodextrin-SO_3H carbonaceous solid acid catalyst for catalytic conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 499: 213-216.

[31] ZHANG Y, WANG J J, REN J W, et al. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water[J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2 (12): 2485-2491.

[32] ZHAO S, CHENG M X, LI J Z, et al. One pot production of 5-hydroxymethylfurfural with high yield from cellulose by a bronsted-lewis-surfactant-combined heteropolyacid catalyst[J]. Chemical Communications, 2011, 47 (7): 2176-2178.

[33] VAN PUTTEN R J, VAN DER WAAL J C, DE JONG E, et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources[J]. Chemical Reviews, 2013, 113 (3): 1499-1597.

[34] WANG T F, NOLTE M W, SHANKS B H. Catalytic dehydration of C_6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical[J]. Green Chemistry, 2014, 16 (2): 548-572.

[35] VAN ZANDVOORT I, WANG Y H, RASRENDRA C B, et al. Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions[J]. ChemSusChem, 2013, 6 (9): 1745-1758.

[36] 袁正求，龙金星，张兴华，等. 木质纤维素催化转化制备能源平台化合物 [J]. 化学进展，2016，28 (1)：103-110.

[37] 蔡炽柳，刘琪英，王铁军，等. 木质生物质平台化合物催化转化制备长链烷烃的反应路径与催化剂研究进展 [J]. 林产化学与工业，2015，35 (6)：153-162.

[38] HUBER G W, CHHEDA J N, BARRETT C J, et al. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates[J]. Science, 2005, 308 (5727): 1446-1450.

[39] XIN J Y, ZHANG S J, YAN D X, et al. Formation of C—C bonds for the production of bio-alkanes under mild conditions[J]. Green Chemistry, 2014, 16 (7): 3589-3595.

[40] HUANG Y B, YANG Z, DAI J J, et al. Production of high quality fuels from lignocellulose-derived chemicals: a convenient C—C bond formation of furfural, 5-methylfurfural and aromatic aldehyde[J]. Rsc Advances, 2012, 2 (30): 11211-11214.

[41] CORMA A, DE LA TORRE O, RENZ M. Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the sylvan process: catalysts and process variables[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5 (4): 6328-6344.

[42] CHEN F, LI N, YANG X F, et al. Synthesis of high-density aviation fuel with cyclopentanol[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4 (11): 6160-6166.

[43] LI S S, CHEN F, LI N, et al. Synthesis of renewable triketones, diketones, and jet-fuel range cycloalkanes with 5-hydroxymethylfurfural and ketones[J]. ChemSusChem, 2017, 10 (4): 711-719.

[44] YAN K, JARVIS C, GU J, et al. Production and catalytic transformation of levulinic acid: a platform for speciality chemicals and fuels[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 51: 986-997.

Hydrothermal decomposition of lignocellulosic biomass into platform chemicals for liquid fuel and chemical production

LI Yuping, ZHANG Qi, WANG Chenguang, MA Longlong

Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: Lignocellulosic biomass is an important feedstock for liquid biofuel and biochemical production. The recent advances of hydrothermal decomposition of lignocellulose to various small molecule organics as platform chemicals and the carbon-chain growth pathways of these platform chemicals are summarized. Particular emphasis is placed on the degrading process, reaction medium, catalysts for the platform production of 5-hydroxymethyl furfural (HMF). Major challenges and promising routes are also suggested for the future technology development of the hydrothermal decomposition of cellulosic biomass and chemocatalytic conversion of platform chemicals.

Key words: lignocellulosic biomass; hydrothermal decomposition; platform chemicals; 5-hydroxymethyl furfural

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net