



过程强化技术在糖催化反应制备糠醛类平台化合物中的研究进展

阮晨聪¹, 郭文泽^{2,3}, 乐军^{1*}

1. 格罗宁根大学科学与工程学院, 格罗宁根 9747 AG

2. 华东理工大学能源化工过程智能制造教育部重点实验室, 上海 200237

3. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237

*通讯作者, E-mail: yue.jun@rug.nl

收稿日期: 2024-07-12; 接受日期: 2024-09-14; 网络版发表日期: 2024-10-28

国家留学基金(编号: 202006740014)资助项目

摘要 5-羟甲基糠醛(HMF)和糠醛(FUR)被公认为是重要的生物质衍生平台化学品, 为生物质原料通过生物炼制高值利用建立了有效的桥梁. 过程强化技术为绿色和可持续化学合成开辟了广阔的机遇, 其在HMF和FUR制备中的应用, 可以有效提升反应速率, 限制副反应, 继而提高HMF和FUR的生产效率. 本文旨在综述过程强化技术在糖催化反应制备糠醛类平台化合物中的研究进展, 主要包括反应分离技术(如反应与萃取、吸附、蒸馏及膜分离等过程的耦合)和新型反应器技术(如微反应器和微波反应器技术). 着重概述了这些过程强化技术用于HMF和FUR制备的基本原理、应用潜力以及未来的研究展望与挑战.

关键词 过程强化, 生物质, 平台化合物, 催化转化, 呋喃化合物

1 引言

生物质是一种绿色的、储量丰富的可再生资源. 大力发展使用生物质作为原料的新型化工生产工艺可以极大程度上降低现有工业生产方式对于化石资源高度依赖的现状, 缓解因化石燃料利用造成的温室气体排放等环境污染问题^[1]. 并且, 相较于风能、太阳能、潮汐能等可再生资源, 生物质能提供丰富的碳储备, 可用于生产高附加值的化学品和功能性材料. 生物质种类繁多, 最有代表性的是木质纤维素, 其主要由纤维素(35~50 wt%)、半纤维素(20~30 wt%)和木质素(10~25

wt%)三部分组成^[2]. 通过化学或者生物方法, 把木质纤维素转化成具有高附加值的化学产品近年来受到广泛的关注^[3~6]. 5-羟甲基糠醛(HMF)和糠醛(FUR)是两个重要的木质纤维素衍生品, 被美国能源部列为重要的生物基平台化合物^[7]. HMF和FUR通过氧化、还原、酯化等反应, 可以被进一步转化为重要的生物基化学品、液体燃料以及聚合物的前驱体(图1). 例如, HMF可以选择性地被催化氧化为2,5-呋喃二甲酸(FDCA)和2,5-二甲酰呋喃(DFP)^[8~10]. FDCA是一种很有前途的合成原料, 可用于生产生物基聚合物, 例如聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF), 可以替代石油衍生而来的聚对苯

引用格式: Ruan C, Guo W, Yue J. Advances in the use of process intensification technologies for the chemo-catalytic synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from sugars. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2219–2231, doi: [10.1360/SSC-2024-0165](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0165)

二甲酸乙二醇酯(PET). DFF是生产药物、抗真菌剂和呋喃生物聚合物的前驱体. 通过选择性催化加氢HMF可生产2,5-二甲基呋喃(DMF), 是一种具有高能量密度和辛烷值的汽油、柴油添加剂^[11]. HMF水合还可以转化为乙酰丙酸(LA), 一种具有高附加值的化学品, 可用于生产如乙酰丙酸酯、 γ -戊内酯(GVL)和丙烯酸等产品^[12]. FUR催化加氢可得到糠醇(FUA), 可用于生产呋喃树脂(具有良好的热稳定性、机械稳定性和化学稳定性)和四氢糠醇(TFA, 一种用于印染工业的高沸点绿色溶剂)^[13,14]. FUR催化氧化可得到马来酸(MA), 被广泛应用于生产不饱和聚酯树脂、润滑油添加剂和增塑剂^[15].

在生物炼制工厂中, 纤维素可以用于HMF制备(图1), 即由纤维素先水解成葡萄糖, 然后葡萄糖脱水转化为HMF. 由于葡萄糖直接转化HMF的难度较大, 目前常用的策略是先把葡萄糖(醛糖)异构化为果糖(酮糖). 果糖的呋喃糖构型和HMF分子结构相近, 而葡萄糖主要以吡喃糖构型存在(如图1所示). 这使得果糖脱水生成HMF的活性远大于葡萄糖, 因此葡萄糖-果糖-HMF的转化路径目前受到广泛关注. 和纤维素相比, 把C6单糖(葡萄糖或果糖)作为起始的反应底物, HMF收率、选择性更高. FUR的制备和HMF类似, 主要经由半纤维素水解成木糖, 继而木糖脱水生成FUR. 不同

的是, 木糖直接转化成FUR的反应活性也较高. 不过, 为进一步提高FUR的选择性, 醛糖-酮糖-FUR的策略也常被用于FUR制备(即经木糖异构化成木酮糖, 然后木酮糖脱水成FUR). 常见的用于HMF和FUR制备的催化剂有均相Brønsted酸(如盐酸、硫酸等)、金属盐(如氯化铝和氯化铬等等)、固体酸(如分子筛, 杂多酸、酸性树脂等).

HMF和FUR的制备过程中伴有明显的副反应, 这些副反应可大幅度降低HMF和FUR的选择性. 其中最值得注意的是腐殖质(humin, 一种不溶于水的黑色聚合物)的形成, 单糖、HMF、FUR以及反应中间体的聚合都被视作腐殖质的主要来源. 形成的腐殖质会增加过程操作的难度, 比如会阻塞反应设备, 沉积在固体催化剂表面使其失活等. 因此, 目前HMF和FUR制备的研究重点之一在于开发高效催化剂, 筛选反应溶剂, 应用过程强化技术等策略来抑制副反应, 从而提高HMF和FUR的选择性和收率.

至今, 过程强化概念广泛出现在学术研究和工业实际生产中. 过程强化旨在使用基于科学原理的新型工艺强化设备或方法, 以大幅提高化工过程效率, 实现更清洁、更安全、更节能的生产. Van Gerven 和 Stankiewicz^[16]提出了关于过程强化技术设计的四条准则: (1)最大限度地提高分子内和分子间反应过程

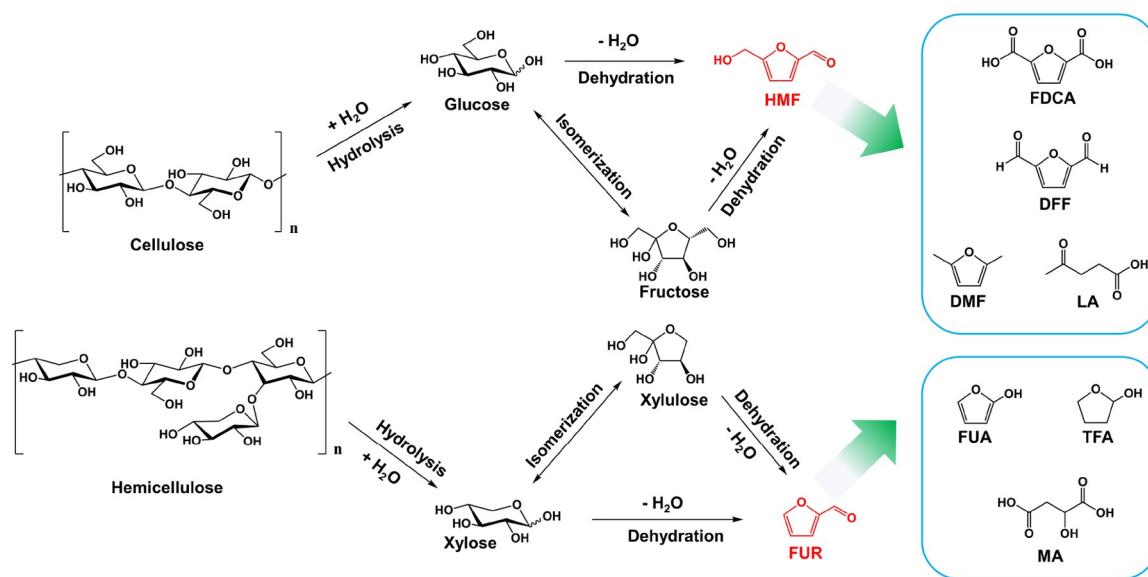


图1 (网络版彩图) 生物质转化为HMF/FUR的示意图和HMF/FUR衍生物的典型例子

Figure 1 (Color online) The schematic diagram of biomass conversion to HMF/FUR and typical examples of HMF/FUR derivatives.

步骤的有效性,用于改善动力学,来获得更高工艺性能;(2)让每个分子在反应过程中都拥有相同的经历,从而产生具有均匀特性的产品有效抑制副反应;(3)优化各个尺度的传递推动力,并最大限度地提高这些推动力所作用的比表面积,以达到较少材料使用,较小设备尺寸的目的;(4)最大限度地发挥各单元操作的协同效应,实现多任务处理.过程强化技术包括过程强化设备和过程强化方法^[17].过程强化设备是指通过硬件结构的创新(如结构化反应器、微反应器、旋转填料床等)实现过程效率的大幅度提升.后者主要利用功能材料(如离子液体)、混合分离(如膜吸收、吸收蒸馏)、多功能反应器(如色谱反应器、反应萃取)和替代能源(例如超声、微波)等方式实现过程强化.

到目前为止,反应分离技术(如反应与萃取、吸附、蒸馏及膜分离等过程的耦合)和新型反应器设计开发(微反应器、微波反应器等)被用于显著强化HMF和FUR的催化制备过程.本文综述了这些过程强化技术应用于糖类催化制备HMF和FUR的应用原理和研究现状,最后展望了所面临的挑战和未来的发展方向.

2 反应分离

传统的化学工艺流程中通常包含有一个核心反应器和一系列(产物/原料)分离设备.反应分离技术,即将反应和分离步骤合并为一个单元,同时进行反应和分离过程在时间和空间上的耦合,可以简化工艺流程、减少相关设备使用的材料消耗和体积,能源利用更加高效,符合可持续发展和绿色化学的发展理念^[18].在许多反应中,反应分离技术可进一步改变反应平衡、优化反应网络,从而提高目标产物的选择性.常见的反应分离技术有反应萃取、反应精馏、反应吸附以及膜分离辅助的反应过程技术等.

HMF和FUR是多官能团化合物,有着较高的反应活性,因此在其制备过程中极易继续反应生成副产物,从而降低反应选择性.例如,呋喃环开环或者断裂形成小分子化合物,HMF、FUR聚合形成低聚物或者不溶于水的腐殖质.通过反应分离技术可以把反应生成的HMF、FUR从反应相中原位分离出来,从而降低其在反应相中的浓度,减少其在副反应中的损耗,以达到提高选择性的目的.

2.1 反应萃取

反应萃取通过构建双相体系来实现,即反应相和萃取相(图2a).糖到HMF或FUR的催化转化在反应相中发生(通常是下相),同时反应生成的HMF、FUR被分离到萃取相中(通常是上相)^[19,20].例如,相同反应条件下由木糖制备FUR,单相(水)反应下只能获得58%的收率,水-甲基异丁基酮(MIBK)双相体系操作下FUR收率提升到了80%^[21].Mimura等人^[22]使用了水-1,4-二氧六环混合溶剂作为反应相,MIBK为萃取剂构建了双相体系,在Amberlyst 70催化下,以果糖为原料获得了84%的HMF收率,选择性超过93%.

在反应温度下与反应相的互溶度低是选取萃取剂的前提条件.分配系数(P)是一个考察双相体系有效性的重要参数,即HMF、FUR在萃取相和反应相中分配的比例.HMF、FUR在萃取相中的分配系数越高,萃取效率就越高,HMF、FUR的选择性也就越高;理论上来说,萃取剂越多,反应萃取效果越好.但是,当反应相和萃取相的比例达一定值后,继续提高萃取剂的量对于HMF/FUR选择性的提高有限^[21].因此,需要综合考虑经济性和产品收率两方面,选取合适的萃取剂用量.水、非质子极性有机溶剂、离子液体和低共熔溶剂都可以作为反应相;常见的萃取溶剂包括MIBK、四氢呋喃(THF)、1-丁醇、2-甲基四氢呋喃(mTHF)、乙酸乙酯和GVL.其中,mTHF和GVL都可以通过生物质原料衍生而来,是两种可持续的绿色溶剂^[25].

筛选萃取剂构建高效的双相体系是提高HMF和FUR选择性的重要研究策略^[26-28].除实验研究外,通过计算方法来筛选用于HMF、FUR的萃取剂可以大大提高筛选的效率和广度^[29,30].COSMO-RS(conductor-like screening model for realistic solvents)模型可以准确预测HMF在水-有机溶剂中的分配系数,模型计算结果和实验结果相当吻合(图3).酚类溶剂,比如间苯酚、2-异丙基苯酚、甲酚有着较高的分配系数($P_{\text{HMF}} > 10$);在所有考察的溶剂中,卤代酚的分配系数最高,如3-氯苯酚和4-氯苯酚的对应值分别是57.1和52.0^[29].环状溶剂分子和HMF之间存在的 π - π 共轭效应促使HMF向有机相转移.相较于HMF,FUR少了一个侧链的羟基,使其具有低氢键受体能力、分子极性低,在萃取相中的分配系数更高^[30].

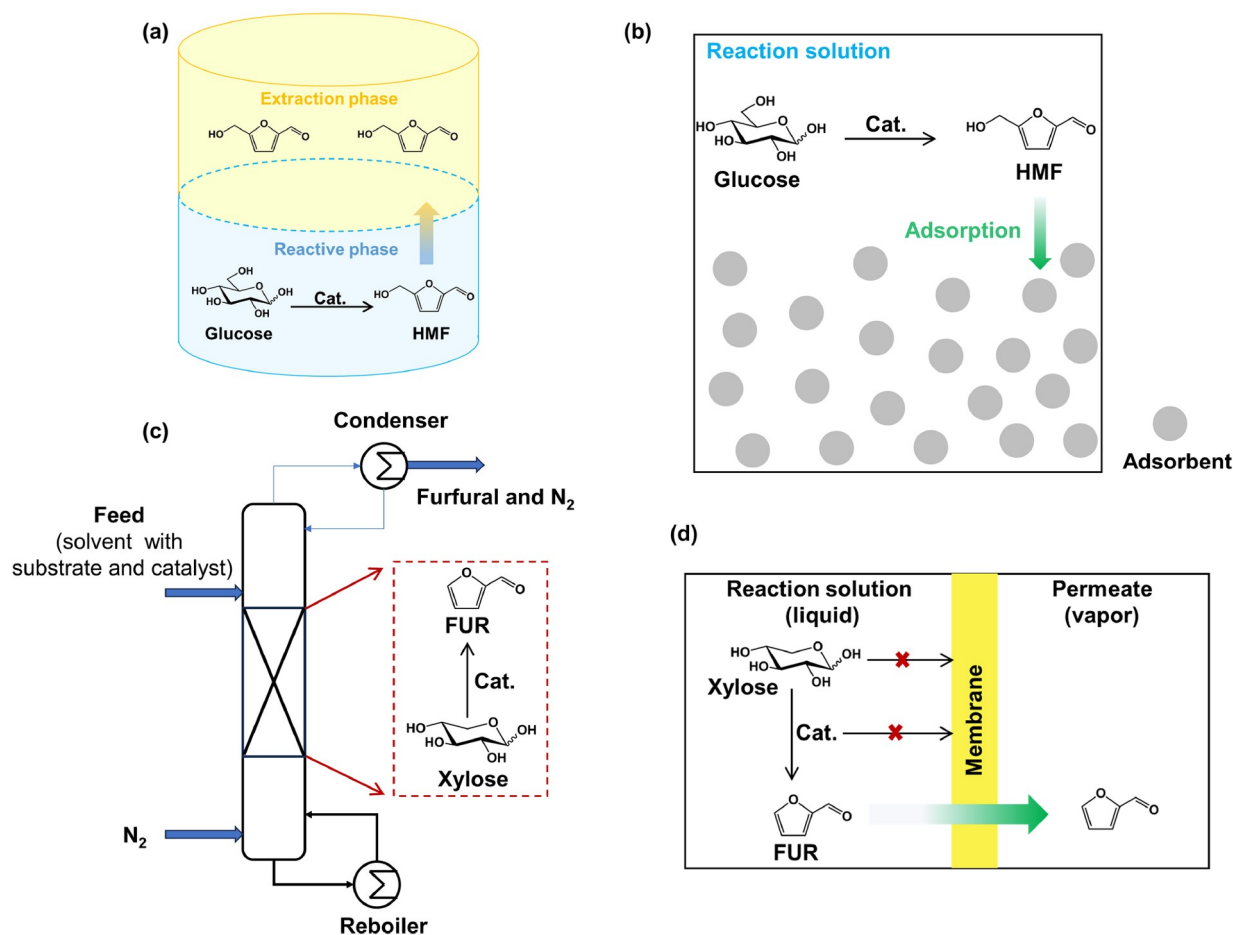


图2 (网络版彩图)反应萃取(a)和反应吸附(b)原理示意图(以HMF合成为例)^[23]. 反应蒸馏(c)和膜分离技术辅助反应分离(d)示意图(以FUR合成为例)^[24]

Figure 2 (Color online) Schematic diagrams of reactive extraction (a), reactive adsorption (b) [23], reactive distillation (c) and membrane-assisted reactive separation (d). (a, b) are illustrated with HMF synthesis as an example, and (c, d) are illustrated with FUR synthesis as an example [24].

除了筛选作为萃取相的有机溶剂之外, 还可以通过修饰反应相物性的方法来提高双相体系的效率, 比如水相中加入无机盐(氯化钠、氯化钾等). 无机盐的加入可以显著提升HMF、FUR在有机萃取相中的分配系数, 提升反应萃取过程的效率, 从而获得更高的产品选择性^[21,31]. 硫酸钠对于HMF分配系数的提升高于氯化钠, 在水-正丁醇体系中可以达到8.1, 但是添加氯化钠的情况下HMF在双相体系反应下的收率更高^[31]. 这是因为卤素离子(如Cl⁻)能够通过氢键作用稳定反应中间体, 从而促进HMF的生成. 综合来看, 含有卤素阴离子的无机盐因其对于萃取和催化本身都有良好的促进作用, 更适合作为添加剂用于HMF和FUR的制备^[21,31]. 并且, 氯化钠可以减弱水相和有机相溶剂之

间的相互作用, 从而降低两相的互溶度, 使得原本互溶的两种液体形成液-液两相体系^[31].

总的来说, 反应萃取能够显著强化HMF和FUR的制备, 提高其选择性和收率. 反应萃取过程比较容易实现, 其对于设备和材料的要求较低, 筛选合适的萃取剂是提高反应萃取效率一项重要的指标. 在追求绿色可持续发展的宗旨下, 双相体系的稳定性、循环使用性能、环境毒性都是需要考虑的因素. 到目前为止, 反应萃取的生产过程主要在实验室尺度的小反应器中实验, 其在放大实验甚至工业生产中的表现仍有待考量. 其中, 反应器放大后造成的混合均一性降低和传质阻力升高等问题需要考虑. 此外, HMF/FUR与有机相的分离也会是今后研究的重点之一, 以实现产品的

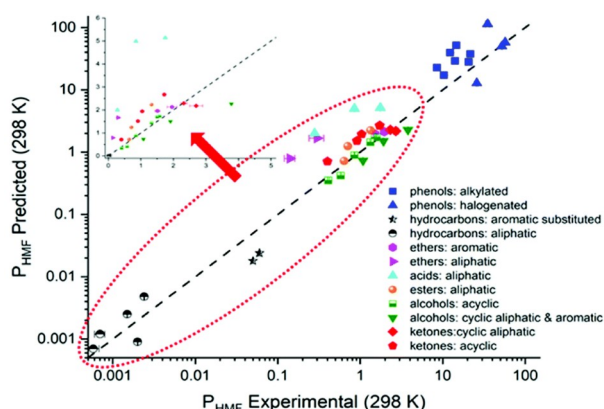


图 3 (网络版彩图) 298 K 温度下常规溶剂对 HMF 萃取的分配系数图(水-有机溶剂双相体系), 数据由实验和 COSMOL-RS 预测得出^[29]

Figure 3 (Color online) Parity plot of P_{HMF} in conventional solvents used in HMF extraction obtained from experiments and COSMOL-RS predication at 298 K [29].

高效提纯和有机溶剂重复利用。

2.2 反应吸附

在反应溶剂中加入固相吸附剂(即反应吸附)(图 2b), 也能达到和反应萃取类似的在线分离 HMF 或 FUR, 提高其选择性和收率的效果。与反应萃取相比, 反应吸附使用固体吸附剂, 而不是低沸点的有机溶剂, 这可以减轻有机溶剂使用造成的环境污染和操作安全问题。并且, 固体吸附剂易于回收再次利用, 可以大大提升反应吸附过程的经济性。构建反应吸附过程难点在于: 1) 选择合适的吸附剂: 在反应温度下能选择性吸收反应生成的 HMF 或 FUR, 而对于糖类底物有着较低的吸附性能; 2) 反应结束后, HMF 和 FUR 尽可能地脱附。

到目前为止, 有关 HMF 或 FUR 的反应吸附工艺的研究较少, 主要使用炭黑(BP2000)为吸附剂, 在水相中反应, 反应结束后使用有机溶剂脱附^[32~34]。Swift 等人^[32]首次将反应吸附用于 HMF 制备, 使用果糖为原料、盐酸催化剂。实验发现, 相较于单相实验(不添加吸附剂), 添加了 BP2000 后 HMF 收率从原有的 30% 明显提高至 41%。Wang 等人^[34]报道了微波辅助的反应吸附过程, 在果糖为原料、盐酸为催化剂、水为溶剂、BP2000 为吸附剂, 在 160 °C 下, 可以获得 65% 的最大 HMF 收率。尽管添加吸附剂可以提高 HMF 收率, 但是和反应萃取相比, 反应吸附的效果仍然不够理想。在

水-有机相的双相体系中, 使用果糖作为原料时, HMF 收率可以达到 90%^[20]。吸收剂易于回收和循环利用使得反应吸收具有较高的工业化潜力, 在后续的研究中开发高效的吸附剂以及操作参数优化将会是提高 HMF/FUR 收率的关键。

2.3 反应蒸馏和汽提

反应蒸馏(图 2c)在 FUR 制备中的应用可以追溯到 1941 年, Quaker Oats 公司使用由燕麦壳生产 FUR, 硫酸作为均相催化剂; 通过汽提, 反应得到的 FUR 被分离出反应体系^[35]。虽然这套生产工艺效率不高, FUR 收率仅有 50%, 但它对于由生物质原料生产 FUR 有着重要的指导意义。Köchermann 等人^[36]使用间歇的反应蒸馏工艺, 考察了四种生物质原料生产 FUR 的能力。当山毛榉刨花为原料时, FUR 收率可以达到 83% (190 °C, 150 分钟), 可以获得高纯度的 FUR 冷凝液。近期, Metkar 等人^[37]报道了反应蒸馏技术强化下固体酸催化的 FUR 制备过程。该工艺使用木材水解液作为原料(富含木糖), 商用分子筛为催化剂。其中 H-丝光沸石分子筛(Si/Al = 10)提供了最优的催化表现, FUR 收率可以达到 75% (175 °C, 5 小时)。并且, 作者提出了在线催化剂再生的方法, 包括低温煅烧、酸性溶液浸渍、洗涤等步骤。再生的催化剂连续运行 5 小时后仍能提供 75% 的 FUR 收率。

HMF 的常压沸点(291~292 °C)高于 FUR (161~162 °C), 因此使用反应蒸馏分离 HMF 的难度更大。目前文献中报道的强化 HMF 分离的策略有: 1) 使用真空泵来减压蒸馏; 2) 使用氮气等气体作为夹带剂^[38~41]。Wei 等人^[38]首次将夹带剂强化真空反应精馏技术用于 HMF 制备, 在氯化铬-咪唑离子液体催化体系中, 葡萄糖和果糖作为原料, HMF 收率分别可以达到 88% 和 93%。但是, 当微晶纤维素(MCC)作为原料时, HMF 收率仍在一个较低的水平(<40%)^[39~41]。目前, 反应蒸馏被广泛用于直接转化生物质原料。直接使用生物质原料或者生物质原料预处理而来的产品作为原料用于生产 HMF 和 FUR, 更具有经济价值, 更加符合构建生物炼制工厂的初衷。

常压下 HMF 和 FUR 的沸点较高, 并且高于常见的反应溶剂(如水、DMSO 等), 这大大增加了反应蒸馏的难度。使用离子液体等饱和蒸气压低的液体、提供外部驱动力(例如减压蒸馏)等策略可以用于进一步提

高HMF/FUR的反应蒸馏过程的效率。

2.4 渗透汽化膜用于反应分离

膜分离由于其节能和高效而成为一种非常有吸引力的分离技术。将膜技术与传统的分离和反应单元集成在一起, 有利于提高产品质量、简化生产工艺流程、降低环境污染和能源损耗。Jin和Wang等人^[24,42,43]把膜分离技术和木糖脱水反应结合, 用于强化FUR的生产。通过渗透汽化或者蒸汽渗透, 反应得到的FUR被移出反应溶剂, 从而抑制其后续反应(图2d)。渗透汽化或者蒸汽渗透的驱动力来源于膜两侧的分压差, 分子的分离归因于它们在膜材料中的吸附和扩散特性的差异。膜分离技术相较于反应萃取的优势在于可以得到高浓度的FUR渗透液, 并且减少有机溶剂的使用。据报道, 嵌段共聚物(聚苯乙烯-嵌段聚二甲基硅氧烷-嵌段聚苯乙烯, SDS)可以实现FUR选择性透过, 确保木糖和均相催化剂(HCl或CrCl₃)不能透过分离膜^[24,42]。膜技术辅助的反应分离实验结果获得了比单相反应更高的FUR收率, 但是略低于反应萃取实验的结果。Jin用Zn₂(bim)₄作为无机填料、聚甲基苯基硅氧烷作为聚合物基底, 制备了均质混合基质膜, 对于FUR有着良好的分离性能^[43]。在CrCl₃催化下反应20小时(140 °C), FUR收率为41%。

膜分离与反应耦合是一种新型、环境友好和有潜力的反应分离技术, 但是其在呋喃醛类平台化合物制备中的应用较少。高效分离膜设计制备、反应工艺和操作参数优化是提高其在线分离HMF或FUR效率的关键。此外, 复杂的制备过程、昂贵的制备成本都是限制膜技术广泛用于生物质催化转化过程的因素。在今后的研究中, 优化分离膜的物化性质来提高HMF/FUR分离效率、降低制备成本将会是扩大膜分离技术应用场景的关键。

3 微反应器技术

微反应器的概念出现于20世纪90年代, 是一种新型的连续流反应器, 内部微通道直径约在 0.1 至 1 毫米量级。由于通道尺寸微小, 微反应器的比表面积远大于传统反应器, 这极大强化了热质传递过程, 使得微反应器具有高度的温度、浓度场均一性^[44-47]。在微反应器中, 液相体积传质系数可以达到1~10 s⁻¹, 可在很大

程度上消除多相反应过程中的传质限制。传热过程的强化可以快速移除放热反应产生的热量, 提高操作的安全系数。这种显著的热量和质量传递强化使得微反应器能够在等温和动力学条件下运行, 从而实现反应性能最大化。此外, 微反应器中多为层流操作, 表面张力作用显著, 可以轻松实现对于多相流流型的精准控制、反应条件的快速操控与响应。微反应器通常采用毛细管或芯片/板式结构, 由玻璃、硅、不锈钢和全氟聚合物等材料制成。相比芯片结构的微反应器, 毛细管微反应器便于组装, 且价格相对便宜, 因此被目前广泛应用在流动化学领域。

由于上述的优点, 微反应器在生物质催化转化领域的应用获得了广泛关注^[48]。依催化剂形式、反应体系和操作流型的不同, 用于HMF/FUR制备的微反应器结构可分为(图4a): (1)单相流均相催化微反应器; (2)基于弹状流操作的双相流微反应器; (3)壁载型催化微反应器; (4)单相流微固定床反应器; (5)弹状流多相微固定床反应器。

微反应器早期的研究涉及在单相操作下的糖类转化, 如Tuercke等人^[49]使用具有静态混合元件的玻璃芯片微反应器, 10 wt%的果糖水溶液为原料, 盐酸催化下反应1分钟(185 °C)获得了54%的HMF收率。微反应器中的快速混合和高操作温度加快了反应速率, 有助于获得较高的HMF产量, 而不会导致其大量降解。在单相流操作下, 反应相(包含均相催化剂)和微反应器管壁直接接触, 会导致副产物腐殖质沉积, 反应器存在堵塞的风险。此外, 高酸性反应混合物的存在可能导致微反应器腐蚀。因此单相流微反应器并不适合HMF/FUR制备。微反应器中单相流操作常被用于C5/C6糖脱水的反应网络和动力学研究, 这里动力学参数的考察需要额外考虑微通道中的层流流动速度分布和轴/径向扩散对反应速度的影响^[21,50,51]。

为了提高HMF、FUR的产率, 研究者们广泛使用双相(液-液)弹状流微反应器, 实现了微反应器中的反应萃取过程(图4b)^[52]。弹状流操作下两相交替流动, 内循环显著, 这首先确保了反应相均相催化剂与反应底物的良好混合, 提高了浓度均一性, 从而实现高效反应; 同时提供了较窄的停留时间分布和较大的两相接触面积, 从而强化有机相相对于HMF、FUR的原位萃取能力, 打破常规间歇反应器中存在的传质限制, 来提高目标产物的选择性^[21,52,55-57]。连续相和液滴相的组

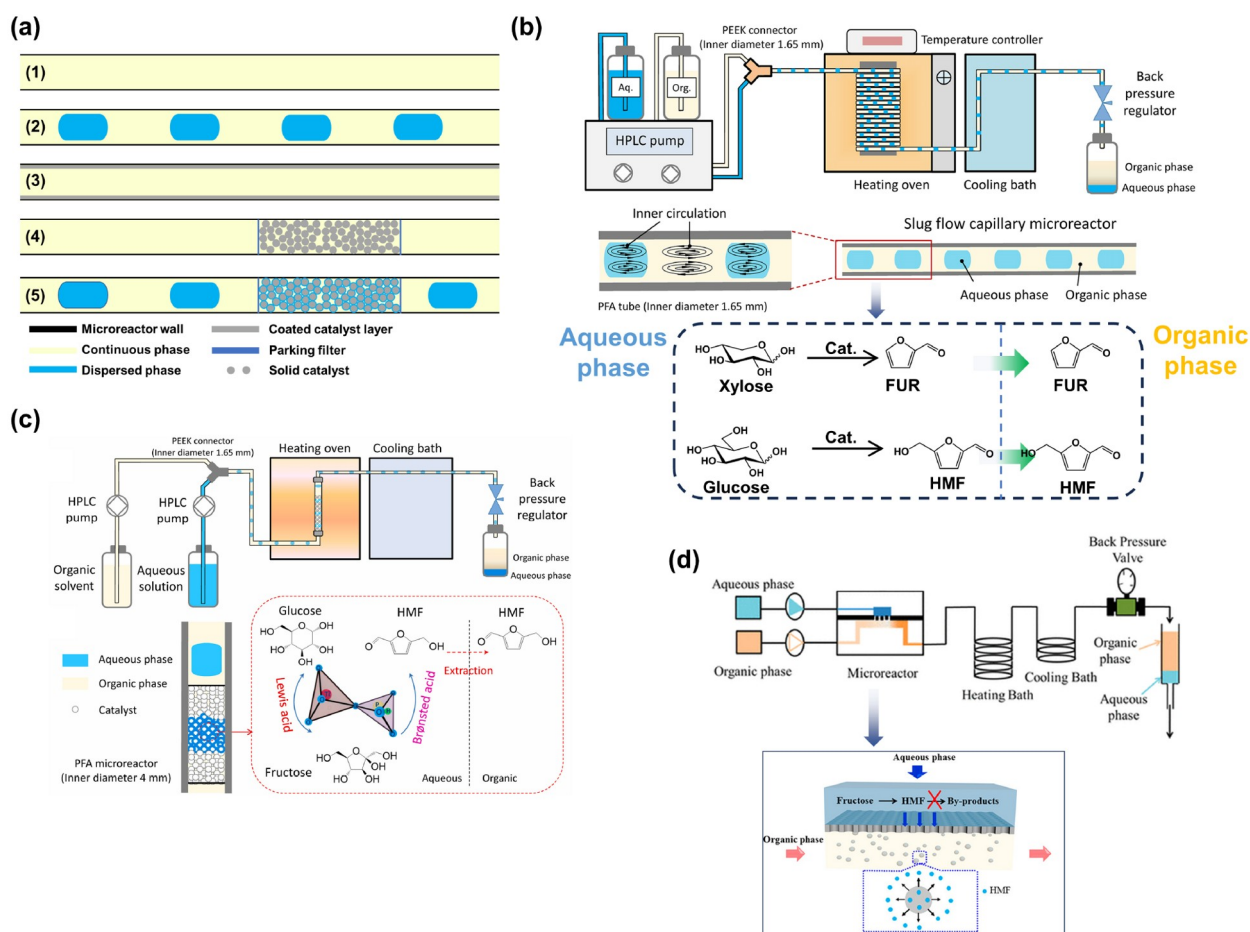


图 4 (网络版彩图) (a)催化合成HMF或FUR 的典型微反应器配置和流型的示意图, (b)葡萄糖/木糖均相催化连续合成HMF/FUR的弹状流毛细管微反应器装置示意图^[21,51,52], (c)弹状流操作下填充的P-TiO₂催化剂上从葡萄糖合成HMF的微固定床反应器装置示意图^[53], (d)膜分散微反应器中水相果糖合成HMF示意图^[54]

Figure 4 (Color online) (a) Schematics of typical microreactor configurations and flow patterns used for the catalytic synthesis of HMF or FUR. (b) Schematic diagram of slug flow capillary microreactor for continuous HMF or FUR synthesis from glucose or xylose over homogeneous catalyst ^[21,51,52]. (c) Schematic representation of microreactor setup for HMF synthesis from glucose over the packed P-TiO₂ catalyst under slug flow operation ^[53]. (d) Schematic diagram of HMF synthesis from fructose in water in membrane dispersion microreactor ^[54].

成取决于两相性质和微反应器材料,例如在水-MIBK体系中,使用疏水性全氟烷氧基烷烃(PFA)微反应器, MIBK形成连续流动萃取相,水相成为液滴.将反应限制在液滴中可以极大缓解单相操作下微反应器壁上腐殖质副产物沉积的问题.当果糖作为底物时,在水-有机溶剂双相体系中,使用MIBK、mTHF 或者2-仲丁基苯酚作为萃取剂、Brønsted酸为催化剂(如盐酸),微反应器操作可以获得高于80%的HMF收率^[50,55,57,58].当使用葡萄糖作为底物时,氯化铝/盐酸催化体系、水-MIBK双相溶剂,微反应器中也可以得到66%的HMF收率(160 °C, 15 min, 图4b)^[52].

近期,Guo等人^[21,51]报道了FUR在微反应器中的高效制备,使用水-MIBK双相体系,收率大于90%.在盐酸催化下,水相中加入15 wt%的氯化钠,可进一步提高FUR在MIBK中的分配系数^[21].并且,动力学计算发现氯化钠中的Cl⁻有利于抑制木糖缩合反应和FUR的降解.基于实验结果,作者提出了在水中NaCl协助的HCl催化木糖脱水生成FUR的反应机理(图5).Cl⁻具有强电负性,可以充当弱共轭碱,协助质子化木糖的烯醇化反应,即形成1,2-烯醇1.这一步被认为是木糖脱水生成FUR的速率控制步骤.1,2-烯醇1在C-3和C-4先后经历两次脱水,分别形成中间体4和5.最后,5经过闭环和

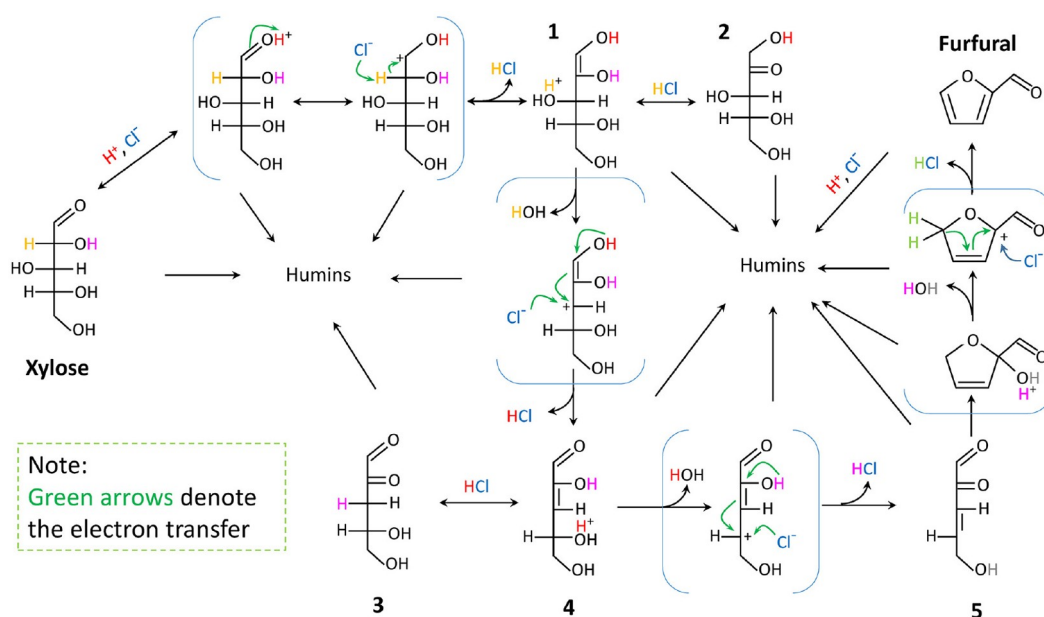


图5 (网络版彩图)水溶液中NaCl协助的木糖在HCl催化下制备FUR脱水的反应机理^[21]

Figure 5 (Color online) Proposed mechanism of xylose dehydration to FUR in water over HCl catalyst promoted by NaCl [21].

脱水反应, 生成FUR. 并且, 该反应机理还包括了转化过程中可能涉及的腐殖质生成的副反应. 氯化铝和盐酸的协同催化也可以实现木糖到FUR的高效转化, 这避免了加入大量氯化钠造成的强腐蚀性(仅盐酸催化下)^[51]. Lewis酸(例如氯化铝)可将木糖异构化成具有更高反应活性的木酮糖, 改变了木糖到FUR的转化路径, 实现了连串催化(图1). 通过动力学计算, 发现Lewis酸可以催化木糖的异构化和差向异构化, Lewis and Brønsted酸催化木糖和木酮糖脱水到FUR、糖缩合以及FUR降解. 这样的同时使用Lewis酸和Brønsted酸的催化策略目前广泛应用于由醛糖(葡萄糖和木糖)制备HMF、FUR的反应中^[7].

包括高果糖玉米糖浆和粗甜菜汁等工艺原料也被用在微反应器中, 在硫酸催化下用于HMF生产^[50,59]. 研究发现, 微反应器操作下HMF和FUR的时空收率比传统间歇反应器高1到2个数量级^[21,52,60,61]. 通过在更高的反应温度下操作(如200 °C), 可以进一步提高微反应器的强化潜力, 使增加的动力学速率可以更好地匹配微反应器中强化的传质速率. 这使得反应时间缩短到几秒钟, 同时仍保持HMF的高产率(>90%)^[62].

微固定床反应器和壁载型微反应器是两种用于非均相催化的常见微反应器的形式, 即固体催化剂被填

充在微通道中、或者涂敷在微通道壁面上. 非均相催化剂具有容易回收、循环使用的特点, 用于HMF和FUR制备还可以避免使用均相酸造成的设备腐蚀. 目前, 微反应器中非均相催化合成HMF和FUR的研究少于均相催化, 一方面这可能是由于相关的固相催化剂还多停留在开发和性能测试阶段, 另一方面对于壁载型微反应器而言, 催化剂的涂层通常需要特制的方法. Jeong等人^[63]把磺酸基团固定在熔融石英微反应器的管壁上, 使用二甲基亚砜(DMSO)为反应介质, 用于转化果糖到HMF. 在150 °C、单相溶剂操作下, 反应停留时间6分钟时HMF收率高达99%. DMSO可以促进果糖脱水并且抑制HMF降解, 是一种高效的用于HMF制备的有机溶剂. 微固定床反应器可以灵活调整床层长度或催化剂填充量, 比壁载型微反应器更可以缓解非均相催化反应时间长的缺陷. 微固定床层内的热质传递强化也使得其能比常规间歇浆态床操作获得更高的反应效率. 在 $SO_4^{2-}/\gamma-Al_2O_3$ 填充的微固定床反应器中, 水作为反应相, 仅需要1.6分钟, 木糖的转化率就可以达到97% (170 °C), 但是FUR收率仅为45% (图4a(3))^[64]. Aellig等人^[65]使用Amberlyst-15催化剂、1,4-二氧六环溶剂, 在微反应器中实现了果糖到HMF的高效转化 (图4a(4)). 实验发现, 在1,4-二氧六环中加入少量的

DMSO可以显著提高HMF收率. 反应中存在的内外扩散限制可以通过调节催化剂粒径和流体流速的方式改善, 从而进一步提高HMF收率(92%).

Guo等人^[53]将磷酸化二氧化钛催化剂填充于微反应器中, 用于葡萄糖制备HMF的反应, 在150 °C下、水-2-mTHF双相体系弹状流操作下, 获得了72%的HMF收率(图4c). 磷酸盐被掺入二氧化钛骨架中, 形成磷酸钛表面层, 其中配位不饱和和四面体TiO₄结构提供Lewis酸性, 相邻的质子化磷酸盐提供Brønsted酸性. 这样分子尺度上共存的Lewis酸性和Brønsted酸性可有效催化葡萄糖生成HMF的连串反应过程. 即在Lewis酸性位点上葡萄糖异构化生成的果糖可以快速地转移到相邻的Brønsted酸位点上, 并脱水为HMF. 实验还发现腐殖质在酸性位点上的累积, 会导致磷酸化二氧化钛在长时间运行后失活, 但是通过空气煅烧的方法可以使得催化剂再生. 在固定床微反应器中, HMF的时空收率得到显著提升, 比间歇操作高出两个数量级^[64]. 尽管在微反应器中使用非均相催化剂有着上述的优点, 但是催化剂的水热稳定、由于腐殖质沉积而造成的失活、再生问题都有待解决.

低共熔溶剂(deep eutectic solvents, DESs)是一种新型的绿色溶剂, 具有高稳定性、低毒性、高生物降解性等优点, 目前被广泛用于生物质转化领域. 通常, DESs由氢键受体(HBA)和氢键供体(HBD)两部分组成. Zhang等人^[66]结合氯化胆碱/乙二醇DES和微反应器技术, 用于HMF制备. 研究发现, DES中的有机盐(即HBA)和金属盐(如 AlCl₃、CrCl₃、SnCl₄、FeCl₃)协同均相催化葡萄糖转化为HMF. 含有卤素的有机盐同时提升了葡萄糖转化率和HMF收率, 这和水相中的实验结果相吻合. 和间歇操作相比, 微反应器能够显著提升反应效果, 3.6分钟时葡萄糖转化率超过95% (150 °C), 得到了42%的HMF收率. Ruan^[56]等人搭建了DES (氯化胆碱/乙二醇)-MIBK反应萃取双相体系, 在微反应器中用于果糖转化HMF, 得到了63%的HMF收率. DES高粘度的特性、以及DES和HMF之间的强相互作用都会造成HMF的传质限制, 从而降低HMF的收率. 通过提高反应温度, 延长微反应器长度, 和提高流速可以进一步获得更高的传质系数, 从而确保在相同停留时间下获得更高的HMF传质效率和最终收率^[60].

近期, Zhou等人^[54]报道了一种新型的膜分散微反应器, 在传统微反应器的基础上加入了微滤膜(不锈

钢, 孔径为 5 μm), 使得水相变成小液滴分散在有机相(MIBK)中, 来提高两相接触的比表面、强化传质, HMF的萃取效率接近100% (图4d). 在盐酸催化下, 果糖作为原料, HMF收率可以达到93% (180 °C, 4分钟). 相比于传统间歇搅拌釜, HMF的时空产率提升了三个数量级.

以上结果表明微反应器可以用于C5/C6单糖高效制备呋喃类平台化合物. 当果糖和木糖作为原料时, 弹状流双相操作下, 收率可以达到90%左右. 微反应器提高了热质传递速率, 从而提高了糖的转化效率、HMF和FUR在双相操作下的选择性、以及时空收率. 并且, 高效的传热和传质特性使得微反应器可以提供精确的动力学数据, 有利于研究反应的动力学特性. 使用多糖(例如纤维素)或者直接采用生物质为原料能极大提高过程的经济性. 目前, 微反应器内采用多糖、生物质原料制备HMF、FUR的催化过程研究仍然缺乏, 主要是因为这些聚合物生物质原料不溶于常见的溶剂, 这增加了微反应器的操作难度. 使用特殊的溶剂比如离子液体或者低共熔溶剂或许可以解决这一问题, 从而在微反应器中实现多糖转化, 新型微反应器的开发(例如膜分散微反应器), 以及和其他过程技术的在线耦合也是有潜力的研究方向, 以进一步强化呋喃类平台化合物的制备过程效率.

4 微波反应器

过去十几年间, 微波加热技术被广泛应用在生物质转化领域. 微波通过电磁波向反应体系提供能量, 它可以穿透材料并将热量从核心扩散到表面. 和传统加热方式相比, 微波加热具有能量传输速度快、加热速率高、选择性加热等优点^[67]. 微波辐射用于糖脱水制备HMF或者FRU, 可以显著加快反应速率、缩短反应时间, 从而有可能提高HMF/FUR的选择性和收率. 通常, 极性溶剂(如水、极性非质子有机溶剂、离子液体、低共熔溶剂)被用于FUR/HMF制备, 这些溶剂与微波的偶极相互作用, 有助于在短时间内使反应体系均匀加热和大幅升温^[68-72]. 在微波反应器中, 反应相和萃取相的性质差异会导致两相明显的温度差异. 萃取相通常具有较小的极性, 因而在反应过程中温度低于反应相, 这样更有利于HMF的萃取^[73,74]. 如Baker-Fales等人^[74]研究发现, 这样的温度差可以小幅提升HMF在

MIBK中的分配系数、氯化钠在水-MIBK中的盐析效应,从而强化反应萃取,提高HMF选择性. Ricciardi等人^[73]使用微波加热和水-甲苯双相体系,在硫酸催化下实现了木糖到FUR的高效转化,获得了80%收率.

均相催化剂(包括无机酸、金属氯盐等)在微波加热下能有效催化糖脱水反应制备HMF和FUR.

在非均相催化中,微波能量可以被固体催化剂和液体介质吸收.为了加速反应,最好将更多的微波能量分配到发生反应的固体催化剂表面.因此,设计和开发微波响应的酸性固相催化剂是提升整体反应效率的关键^[70,75,76].Lyu等人^[70]制备了酸功能化球形碳超结构催化剂,用于微波辅助果糖转化HMF.研究发现,与传统热条件相比,微波加热有着更高的能量效率系数,并且提升了催化效果,在温和的微波加热条件下(70 °C, 5分钟),果糖转化率达到98%,HMF选择性超过90%.球形碳超结构基底和表面磺酸基团的协同作用提升了催化剂响应微波的能力,从而提供优异的催化表现.Das等人^[77]把磺酸基团嫁接在赤泥(铝工业的副产品)上,制备了一种同时包含Lewis酸性和Brønsted酸性的催化剂.在微波加热下,DMSO/水混合溶剂中(体积比90:10)展现了良好的催化活性,180 °C 和30分钟后葡萄糖转化率为93%、HMF收率为52%.

微波技术高效和选择性加热的特点,强化单糖脱水制备HMF/FUR可以获得较高的转化率和产品收率.极性溶剂常被用于HMF/FUR的制备,它们通常可以有效吸收微波的能量.但在非均相催化中,固相催化材料吸收微波的能力是影响催化效果一个重要的指标.此外,解决过程放大中潜在的能量传输效率降低的问题是将微波反应器应用于实际生产环节一个亟待解决的问题^[78].

5 总结和展望

近几十年来,从生物质原料(尤其是糖类)催化制备HMF和FUR的过程被深入研究.开发高效催化体系(如调控Brønsted酸和Lewis酸的比例)、使用极性非质子溶剂(如DMSO)作为反应介质等策略可以有效提高转化效率和产品收率.此外,由于反应过程伴有明显的副反应(如HMF/FUR缩聚生成腐殖质),使用过程强化技术是提高糖类催化转化HMF和FUR的选择性和收率的重要策略.使用双相溶剂体系进行反应萃取作为

一种简单有效的方法,可以将生成的HMF或FUR从反应相中原位分离出来,以抑制其后续反应.水-MIBK和水-THF体系是最常用的双相溶剂体系.筛选合适的双相体系,综合考虑萃取能力、经济性和环保性也值得关注(如由生物质衍生而来的、可持续的绿色溶剂GVL和mTHF).低共熔溶剂近年来在生物质预处理和转化中也持续受到关注,尤其,它对于多糖有一定的溶解能力(高于水),可被用于一步法转化多糖到HMF/FUR.但是低共熔溶剂相比于传统溶剂的高粘度、高熔点会带来额外的操作难度,例如高压、产品分离困难等问题,需要全面考虑.其他的反应分离技术,包括反应吸附、反应蒸馏,以及膜辅助的反应分离在HMF/FUR制备方面的研究都取得了一定的进展.总体上来看,这些技术对于HMF/FUR选择性的提升目前还达不到反应萃取的水平.后续有关工艺流程、操作参数优化,以及吸附剂/分离膜设计开发将会是提高产品选择性的关键.此外,吸附剂和分离膜的循环使用性能也是一个重要的研究内容,对反应分离技术的经济效益有重要影响.

新型反应器技术,例如微反应器和微波反应器也被成功用于HMF和FUR的制备.微反应器强化传热传质、过程精准调控的特性,使其在双相体系下的HMF和FUR的高效合成有着独特的优势.相比于间歇反应釜,微反应器能极大提高HMF/FUR的时空收率.同时,微反应器内可实现规整流型并消除热质传递阻力,适合用于HMF和FUR反应动力学考察.用于HMF和FUR连续化生产的、实验室尺度的微反应器设计和开发可以为将来的直接并行放大和工厂生产工艺流程设计提供有效的参考数据.微波辅助加热是一种新兴技术,具有通过电磁波传递的快速加热方式,使得选取有电磁波响应特性的反应介质用于反应显得尤为重要.微波辅助HMF和FUR制备的研究还处于早期阶段,其对于HMF和FUR反应萃取效果的提升,有助于提高两者的选择性.对于非均相催化而言,固相催化剂除需要具有能够催化合成HMF和FUR的酸性位点(Brønsted酸和Lewis酸),还需要具有吸收微波能量的能力.在能吸收微波的催化剂载体上,负载催化活性组分是一个常用的策略.此外,除了热效应之外,微波辅助过程的化学和催化效应仍然有待考证.

到目前为止,果糖制备HMF和木糖制备FUR通过简单的催化体系设计,以及耦合过程强化技术,可以

获得90%以上的选择性. 但是葡萄糖到HMF的转化仍然面临收率不高的问题(普遍低于75%), 在未来的研究中, 构建更加高效的催化体系或者过程强化策略来提高HMF的选择性值得关注. 目前实验室阶段的研究主要以C5/C6单糖作为原料, 直接使用多糖或者生物质原料用作HMF和FUR制备经济性更高, 更符合可持续发展的理念. 为了搭建从生物质原料到HMF和FUR平台化合物转化的工艺流程, 仍然需要解决生物质原料解构效率低下、单一产品选择性低等问题. 并且, 不同来源的生物质原料有着物化性质、组分构成上的

显著差异, 因此, 构建统一有效的处理方法将是提高转化效率的关键之一. 虽然FUR几十年前就已经实现了工业化生产, 但是现有的工艺流程仍有收率低、能耗大等缺点, 需要进一步优化. 使用生物质原料生产HMF的工业化生产还处于初始阶段. 在今后的研究中, 通过应用过程强化技术, 开发使用复杂的生物质原料用于生产的工艺流程, 提升HMF或FUR收率, 具有重要的意义. 此外, 单一的过程强化技术对于HMF和FUR的作用往往是有限的, 耦合两种或者多种强化技术可以进一步提升HMF、FUR的收率.

参考文献

- 1 Tuck CO, Pérez E, Horváth IT, Sheldon RA, Poliakoff M. *Science*, 2012, 337: 695–699
- 2 Mika LT, Cséfalvay E, Németh Á. *Chem Rev*, 2018, 118: 505–613
- 3 Zhang Z, Song J, Han B. *Chem Rev*, 2017, 117: 6834–6880
- 4 Alonso DM, Wettstein SG, Dumesic JA. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 8075–8098
- 5 Maity SK. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 43: 1427–1445
- 6 Maity SK. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 43: 1446–1466
- 7 Xu C, Paone E, Rodríguez-Padrón D, Luque R, Mauriello F. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 4273–4306
- 8 Sajid M, Zhao X, Liu D. *Green Chem*, 2018, 20: 5427–5453
- 9 Chen L, Xiong Y, Qin H, Qi Z. *Chem Sus Chem*, 2022, 15: e2021026
- 10 Artz J, Mallmann S, Palkovits R. *ChemSusChem*, 2015, 8: 672–679
- 11 Hoang AT, Nižetić S, Ölçer AI. *Fuel*, 2021, 285: 119140
- 12 Pileidis FD, Titirici MM. *ChemSusChem*, 2016, 9: 562–582
- 13 An Z, Li J. *Green Chem*, 2022, 24: 1780–1808
- 14 Chen L, Ye J, Yang Y, Yin P, Feng H, Chen C, Zhang X, Wei M, Truhlar DG. *ACS Catal*, 2020, 10: 7240–7249
- 15 Thiagarajan S, Franciolus D, Bisselink RJM, Ewing TA, Boeriu CG, van Haveren J. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8: 10626–10632
- 16 van Gerven T, Stankiewicz A. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 2465–2474
- 17 Tian Y, Demirel SE, Hasan MMF, Pistikopoulos EN. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2018, 133: 160–210
- 18 Stankiewicz A. *Chem Eng Process*, 2003, 42: 137–144
- 19 Saha B, Abu-Omar MM. *Green Chem*, 2014, 16: 24–38
- 20 Esteban J, Vorholt AJ, Leitner W. *Green Chem*, 2020, 22: 2097–2128
- 21 Guo W, Bruining HC, Heeres HJ, Yue J. *AIChE J*, 2022, 68: e17606
- 22 Chen P, Yamaguchi A, Hiyoshi N, Mimura N. *Fuel*, 2023, 334: 126632
- 23 Slak J, Pomeroy B, Kostyniuk A, Grilc M, Likozar B. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132325
- 24 Wang A, Balsara NP, Bell AT. *Green Chem*, 2018, 20: 2903–2912
- 25 Farrán A, Cai C, Sandoval M, Xu Y, Liu J, Hernáiz MJ, Linhardt RJ. *Chem Rev*, 2015, 115: 6811–6853
- 26 Zhou J, Xia Z, Huang T, Yan P, Xu W, Xu Z, Wang J, Zhang ZC. *Green Chem*, 2015, 17: 4206–4216
- 27 Roman-Leshkov Y, Chheda JN, Dumesic JA. *Science*, 2006, 312: 1933–1937
- 28 Delgadillo DME, Castro GAD, Fernandes SA. *React Chem Eng*, 2024, 9: 1560–1568
- 29 Wang Z, Bhattacharyya S, Vlachos DG. *Green Chem*, 2020, 22: 8699–8712
- 30 Soukup-Carne D, López-Porfiri P, Bragagnolo FS, Funari CS, Fan X, González-Miquel M, Esteban J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 3766–3779

- 31 Román-Leshkov Y, Dumesic JA. *Top Catal*, 2009, 52: 297–303
- 32 Swift TD, Bagia C, Nikolakis V, Vlachos DG, Pektaris G, Dornath P, Fan W. *AIChE J*, 2013, 59: 3378–3390
- 33 Dornath P, Fan W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 191: 10–17
- 34 Wang Y, Fan L, Xiao L, Wang L, Shen D, Long Y. *Fuel*, 2023, 340: 127530
- 35 Brownlee HJ, Miner CS. *Ind Eng Chem*, 40: 201–204
- 36 Köchermann J, Klemm M. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 6886–6896
- 37 Metkar PS, Till EJ, Corbin DR, Pereira CJ, Hutchenson KW, Sengupta SK. *Green Chem*, 2015, 17: 1453–1466
- 38 Wei Z, Liu Y, Thushara D, Ren Q. *Green Chem*, 2012, 14: 1220–1226
- 39 Shi N, Liu Q, Ma L, Wang T, Zhang Q, Zhang Q, Liao Y. *RSC Adv*, 2014, 4: 4978–4984
- 40 Shi N, Liu Q, Wang T, Ma L, Zhang Q, Zhang Q. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 637–642
- 41 Cai C, Liu Q, Tan J, Wang T, Zhang Q, Ma L. *Bio Resources*, 2017, 12: 1201–1215
- 42 Wang A, Balsara NP, Bell AT. *Green Chem*, 2016, 18: 4073–4085
- 43 Jin H, Liu X, Ban Y, Peng Y, Jiao W, Wang P, Guo A, Li Y, Yang W. *Chem Eng J*, 2016, 305: 12–18
- 44 Yue J. *Catal Today*, 2018, 308: 3–19
- 45 Peng Z, Wang G, Moghtaderi B, Doroodchi E. *Chem Eng Sci*, 2022, 247: 117040
- 46 Tanimu A, Jaenicke S, Alhooshani K. *Chem Eng J*, 2017, 327: 792–821
- 47 Yao C, Zhao Y, Chen G. *Chem Eng Sci*, 2018, 189: 340–359
- 48 Yue J. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2022, 177: 109002
- 49 Tuercke T, Panic S, Loebbecke S. *Chem Eng Technol*, 2009, 32: 1815–1822
- 50 Guo W, Zhang Z, Hacking J, Heeres HJ, Yue J. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128182
- 51 Guo W, Bruining HC, Heeres HJ, Yue J. *Green Chem*, 2023, 25: 5878–5898
- 52 Guo W, Heeres HJ, Yue J. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122754
- 53 Guo W, Kortenbach T, Qi W, Hensen E, Jan Heeres H, Yue J. *Appl Catal, B*, 2022, 301: 120800
- 54 Zhou C, Shen C, Ji K, Yin J, Du L. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 3992–3999
- 55 Lueckgen J, Vanoye L, Philippe R, Eternot M, Fongarland P, de Bellefon C, Favre-Réguillon A. *J Flow Chem*, 2018, 8: 3–9
- 56 Ruan C, Heeres HJ, Yue J. *J Flow Chem*, 2023, 13: 155–168
- 57 Shimanouchi T, Kataoka Y, Tanifuji T, Kimura Y, Fujioka S, Terasaka K. *AIChE J*, 2016, 62: 2135–2143
- 58 Muranaka Y, Nakagawa H, Masaki R, Maki T, Mae K. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 10998–11005
- 59 Abdilla-Santes RM, Guo W, Bruijninx PCA, Yue J, Deuss PJ, Heeres HJ. *ChemSusChem*, 2019, 12: 4304–4312
- 60 Desir P, Vlachos DG. *Chem Eng J*, 2022, 428: 132556
- 61 Chen TY, Cheng Z, Desir P, Saha B, Vlachos DG. *React Chem Eng*, 2021, 6: 152–164
- 62 Bhattacharyya S, Desir P, Prodinger S, Lobo RF, Vlachos DG. *Green Chem*, 2021, 23: 3700–3714
- 63 Jeong GY, Singh AK, Sharma S, Gyak KW, Maurya RA, Kim DP. *NPG Asia Mater*, 2015, 7: e173
- 64 Lu HX, Yang WY, Shi YX, Wang HB, Mao H, Sang L, Zhao ZP. *Chem Eng Sci*, 2023, 266: 118256
- 65 Aellig C, Hermans I. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1737–1742
- 66 Zhang H, Yu Z, Gu T, Xiang L, Shang M, Shen C, Su Y. *Chem Eng J*, 2020, 391: 123580
- 67 Siddique IJ, Salema AA, Antunes E, Vinu R. *Renew Sustain Energy Rev*, 2022, 153: 111767
- 68 Aranha DJ, Gogate PR. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 3053–3078
- 69 Cai J, Xu C, Shi W, Wu S. *Biomass Bioenergy*, 2024, 181: 107060
- 70 Lyu X, Li H, Xiang H, Mu Y, Ji N, Lu X, Fan X, Gao X. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131143
- 71 Yin Y, Ma C, Li W, Luo S, Liu Y, Wu X, Wu Z, Liu S. *Industrial Crops Products*, 2021, 160: 113091
- 72 Arslanoğlu A, Sert M. *Fuel*, 2019, 258: 116142
- 73 Ricciardi L, Verboom W, Lange JP, Huskens J. *ChemSusChem*, 2020, 13: 3589–3593
- 74 Baker-Fales M, Chen TY, Bhalode P, Wang Z, Vlachos DG. *Chem Eng J*, 2023, 476: 146552
- 75 Ji T, Tu R, Mu L, Lu X, Zhu J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 4352–4358
- 76 Kong X, Vinju Vasudevan S, Cao M, Cai J, Mao H, Bu Q. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 15344–15356

77 Das B, Mohanty K. *Appl Catal, A*, 2021, 622: 118237

78 Martín Á, Navarrete A. *Curr Opin Green Sustainable Chem*, 2018, 11: 70–75

Advances in the use of process intensification technologies for the chemo-catalytic synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from sugars

Chencong Ruan¹, Wenzhe Guo^{2,3}, Jun Yue^{1*}

¹ Faculty of Science and Engineering, University of Groningen, 9747 AG Groningen, The Netherlands

² State key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

³ Key Laboratory of Smart Manufacturing in Energy Chemical Process, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

*Corresponding author (email: yue.jun@rug.nl)

Abstract: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural (FUR) have been recognized as valuable biomass-derived platform chemicals, serving as a bridge between biomass feedstocks and the biorefining industry. Process intensification technologies have opened up broad opportunities for green and sustainable chemical synthesis. The application of process intensification technologies in the catalytic synthesis of HMF and FUR can increase the reaction rate effectively and limit side reactions, thus improving the production efficiency of HMF and FUR. This work aims to review the current status on the use of process intensification technologies for the chemo-catalytic synthesis of HMF and FUR from sugars, mainly including reactive separation technologies (e.g., reactive extraction, reactive adsorption, reactive distillation, membrane-assisted reactive separation) and new reactor technologies (e.g., microreactors and microwave reactors). The review focuses on the basic principles, application potential, future research challenges and directions of these process intensification technologies for the efficient production of HMF and FUR.

Keywords: process intensification, biomass, platform chemicals, chemo-catalytic conversion, furan compounds

doi: [10.1360/SSC-2024-0165](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0165)