

文章编号: 1003-9015(2019)02-0253-10

生物质基 2,5-二甲基呋喃制备对二甲苯的研究进展

高哲邦¹, 冯云超¹, 曾宪海¹, 孙勇¹, 唐兴¹, 雷廷宙², 林鹿¹

- (1. 厦门大学能源学院, 福建省生物质清洁高值化技术工程研究中心, 厦门市生物质清洁高值化利用重点实验室, 福建 厦门 361102;
2. 河南省生物质能源重点实验室, 河南 郑州 450008)

摘要: 对二甲苯(*p*-Xylene, *p*X)是一种十分重要的化工原料,其主要用途是生产对苯二甲酸(terephthalic acid, TA)和对苯二甲酸酯等聚合物单体产品。*p*X 目前主要从石油化工路径制备得到。为了利用生物质资源绿色可持续地生产 *p*X, 从生物质基 2,5-二甲基呋喃(2,5-Dimethylfuran, DMF)经 Diels-Alder 和脱水反应制备 *p*X 近年来逐渐成为研究热点。研究综述了近年来以生物质基 DMF 制备 *p*X 的研究进展,分析了该技术路线中催化体系和溶剂体系等方面的现状,并对生物质 *p*X 合成路径的发展趋势和前景进行展望。

关键词: 生物质; 2,5-二甲基呋喃; 对二甲苯; 催化; 溶剂体系

中图分类号: TQ241.1

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2019.02.001

Advances in *p*-xylene production from biomass-derived 2,5-dimethylfuran

GAO Zhe-bang¹, FENG Yun-chao¹, ZENG Xian-hai¹, SUN Yong¹,
TANG Xing¹, LEI Ting-zhou², LIN Lu¹

- (1. College of Energy, Fujian Engineering and Research Center of Clean and High-Valued Technologies for Biomass, Xiamen Key Laboratory of Clean and High-Valued Utilization for Biomass, Xiamen University, Xiamen 361102, China;
2. Henan Key Lab of Biomass Energy, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: *p*-Xylene (*p*X) is an important chemical in the production of monomers such as terephthalic acid (TA) and related di-esters. Currently, it is prepared from petrochemical refinery processes. In order to produce *p*X from biomass resources in green and sustainable means, *p*X synthesis from biomass-based 2,5-dimethyl-furan (DMF) via Diels-Alder and dehydration reactions has become a research hotspot. This article reviews *p*X preparation from biomass-derived DMF in recent years. The current progress of catalytic systems and solvents used in this reaction system is summarized. Moreover, prospects of *p*X production via biomass synthesis are also discussed.

Key words: biomass; 2,5-dimethylfuran; *p*-xylene; catalysis; solvent systems

1 前言

生物质作为可再生的绿色资源和能源,具有巨大的开发潜能。木质纤维素资源含量丰富,可通过多途径转化为一类能源、化学品、高附加值材料和食品等产品^[1-3]。

*p*X 是重要的芳烃产品,主要用于生产对苯二甲酸及其聚酯^[4]。我国已经成为世界上 *p*X 生产和消费第一大国。目前 *p*X 主要通过石油芳烃转化制得^[5]。随着能源革命转型的深入,以生物质为原料制备 *p*X 的新路径已被关注^[6-7]。图 1 为生物质路线制备 *p*X 的过程示意图。5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)可由葡萄糖或果糖等生物质碳水化合物脱水制备得到,其呋喃环上的醛基和羟甲基在催化剂和氢源

收稿日期: 2018-04-04; 修订日期: 2018-06-12。

基金项目: 国家自然科学基金(21506177, 21676223); 厦门大学校长基金(20720160077; 20720160087; 20720170062); 福建省自然科学基金(2016J01077)。

作者简介: 高哲邦(1994-),男,江西上饶人,厦门大学硕士生。通讯联系人: 曾宪海, E-mail: xianhai.zeng@xmu.edu.cn

存在的情况下可经加氢和氢解反应制得具有广阔应用前景的生物基液体燃料 DMF(如图2)^[8-9]。近年来,由生物基 DMF 合成 pX 的路径被提出^[10]。含有共轭二烯结构的 DMF 可与一系列亲双烯体经 Diels-Alder 和脱水反应制备 pX。

图2为 DMF 与乙烯反应示意图, DMF 作为双烯体, 乙烯作为亲双烯体, 两者首先发生 Diels-Alder[4+2]成环反应生成氧杂降冰片烯, 再通过脱水反应生成 pX 和水。主要的副反应包括 DMF 水解为 2,5-己二酮、pX 与乙烯的烷基化反应以及 DMF 与 2,5-己二酮的聚合等。WILLIAMS 等^[11]的研究表明, DMF 和乙烯在高温、低浓度的 DMF、较高的乙烯压力以及适中的 Brønsted 酸浓度(约为 2.0 mmol·L⁻¹)等条件下的反应速率较快且产物选择性较好。NIKBIN 等^[12]认为, 在 DMF 和乙烯合成 pX 的反应过程中, 若是分子筛先吸附 DMF, 目的产物选择性将提高; 反之, 若是分子筛先吸附乙烯, 则促使乙烯发生聚合反应, 导致产物选择性明显降低。这些与 XIONG 等^[13]所报道的相一致。如果底物 DMF 浓度不高, 分子筛将优先吸附 DMF, pX 的选择性也较高。

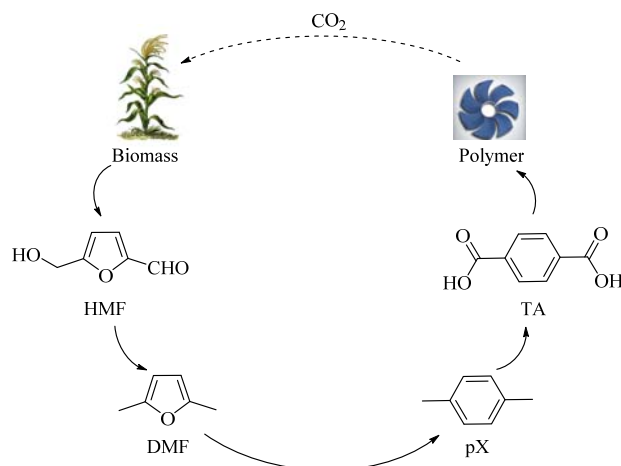


图1 pX 的生物基合成路线

Fig.1 Synthesis of pX via biomass route

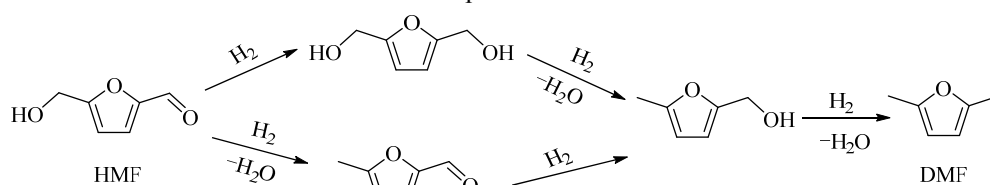


图2 HMF 加氢制备 DMF

Fig.2 Synthesis of DMF via hydrogenation of HMF

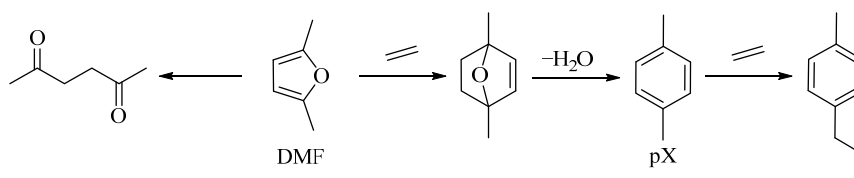


图3 DMF 和乙烯合成 pX

Fig.3 Production of pX from DMF and ethylene

近年来,国内外实验室陆续报道了生物基 DMF 制备 pX 的研究,反应的溶剂体系不断丰富,各种用于催化该反应的催化剂也不断开发出来。本文对近年来 DMF 制备 pX 的研究进行综述,介绍研究过程中溶剂体系和催化体系的研究现状,并对今后 pX 的生物基合成的研究前景进行展望。

2 溶剂体系

反应体系中的溶剂组成能够影响反应的催化活性、产物得率、影响产物稳定性以及产物分离的难易程度等。研究发现,混合溶剂中的有机助溶剂可能会在亲水性反应物的附近形成富含水的局部溶剂域,并增加反应物和域内水分子之间的氢键强度^[14]。因此溶剂体系的选择对于催化反应非常重要。不少研究表明, Diels-Alder 反应存在溶剂效应^[15], 这为利用溶剂效应提高 pX 选择性的研究提供了新的思路。例如, SALAVATI 等^[16]利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)研究了酸催化 DMF 和顺丁烯二酸酐的 Diels-Alder 环加成以及脱水反应的溶剂效应。研究发现,若采用 Lewis 酸催化,溶剂可以大幅降低脱水反应的活化能,但仍需较高的温度;而采用 Brønsted 酸催化,脱水反应能够在室温下进行,且溶剂可以更大幅度地降低脱水反应活化能。总的来说,生物基 DMF 制备 pX 的反应所采用的的溶剂大致可

分为非极性溶剂、极性溶剂和离子液体溶剂三大类。

脂肪族非极性溶剂如庚烷可提供疏水环境以减少分子筛对水的吸附, 从而抑制 DMF 的水解^[13]。WILLIAMS 等^[17]研究了反应体系中加入庚烷对 pX 选择性的影响。在 300℃ 下 DMF 和乙烯的反应体系中加入庚烷作为溶剂, pX 的选择性可由 51% 提高至 75.7%, 且副产物 2,5-己二酮和低聚物的产量也大大降低。Wijaya 等^[18]认为极性溶剂比非极性溶剂更有助于 DMF 合成 pX 反应的进行, 他们详细研究了不同溶剂对反应的影响, 选取了庚烷、1,4-二氧六环(极性非质子溶剂)、四氢呋喃(极性非质子溶剂)和异丙醇(极性质子溶剂)等为溶剂进行实验。结果表明, 四氢呋喃和 1,4-二氧六环比庚烷和异丙醇更有利于提高 DMF 转化率和 pX 得率。这说明极性非质子溶剂有助于提升 Diels-Alder 反应效果和脱水的反应速率, 其原因可能是极性溶剂能使 Diels-Alder 反应生成的环加成中间体更稳定, 从而促进脱水反应的进行。

此外, 离子液体具很强的极性、较高的热稳定性和化学稳定性, 是性能优良的氢键供体, 也可在 Diels-Alder 反应中用作溶剂^[19]。离子液体一般由有机阳离子和无机或有机阴离子构成, 常见的阳离子有季铵盐离子、季磷盐离子、咪唑盐离子和吡咯盐离子等, 阴离子有卤素离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子等。AGGARWAL 等^[20]提出离子液体和亲双烯体之间的氢键作用有助于亲双烯体的活化, 从而提高反应速率和产物选择性。同时, 离子液体和活性组分之间的空间位阻对反应也有影响^[21]。NI 等^[22]在 DMF 和丙烯酸合成 pX 的反应体系中加入离子液体作为溶剂, 结果发现, pX 的得率有了很大的提高, 脱水反应速率也有所提升, 脱水反应所产生的水可有效从反应体系中隔离, 这表明离子液体也可以提供良好的疏水环境。另外, 由于其特殊性能, 离子液体加入反应体系中可使得反应在较为温和的条件下发生。酸性离子液体兼具酸催化活性位点与优良溶剂的特点, 可同时作为催化剂和溶剂, 在室温下便可更加简便、高效地从 DMF 制备 pX^[23]。不过, 离子液体价格昂贵、分离回收困难也是制约着其大规模利用的重要原因。

3 非均相催化

以乙烯气体作为亲双烯体和含有共轭二烯结构的 DMF 为原料合成 pX, 可认为是非均相催化体系。其中, 非均相催化剂多不溶于反应体系, 易于分离, 催化活性高, 是 DMF 制备 pX 反应中最常用的催化剂。其种类也较为丰富, 主要有分子筛催化剂、负载型氧化物催化剂、杂多酸催化剂、三氟甲磺酸金属盐催化剂和卤代乙酸催化剂等等。

3.1 分子筛催化剂

DMF 制备 pX 的研究所采用的催化剂较为多样, 最常见的便是 H 型分子筛催化剂。H 型分子筛具有良好性能, 已广泛应用于催化 DMF 合成 pX (如表 1)。WILLIAMS 等^[17]报道了以 H-Y 分子筛为催化剂、庚烷为溶剂, DMF 和乙烯在 300℃ 下反应 pX 的选择性可达 ~75%。CHANG 等^[24]采用 H-BEA 为催化剂, DMF 和乙烯在 250℃ 下反应 24 h, DMF 转化率为 99%, pX 得率为 90%。H-BEA 优良的催化活性可能是由于该催化剂不易失活, 能够催化脱水反应但不易催化副反应。鉴于分子筛可催化脱水反应的特点, TEIXEIRA 等^[25]提出利用 H-USY 催化乙醇原位脱水提供乙烯, 与 DMF 反应合成 pX 的新思路, 避免了高压乙烯的使用。在 300℃ 下反应 12 h 后 pX 得率可达 ~60%。DFT 理论研究表明, 利用乙醇代替乙烯可提高反应速率和产物选择性, 当乙醇与 DMF 的摩尔比为 1:1 时 DMF 转化率最高, 过量的乙醇会导致大量副反应的产生, 主要副反应为 DMF 的水解。此反应的关键步骤为乙醇吸附到催化剂的活性位点进行脱水反应。此法较采用乙烯而言会产生更多的水, 需要克服的是 DMF 的水解。

表 1 催化 DMF 制备 pX 的 H 型分子筛
Table 1 H-type molecular sieves used in pX synthesis from DMF

Entry	Catalyst	Si/Al ratio	Bronsted acid sites / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Total acid sites / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	DMF conversion / %	pX yield / %	Reference
1	H-Y	30	270	640	720	95	71	18
2	H-Y	15	-	580	739	~25	~15	20
3	H-BEA	19	-	1210	574	~35	~14	27
4	H-BEA	12.5	-	1120	545	99	90	27
5	H-USY	6	550	-	735	-	~60	28
6	H-ZSM-5	19	760	789	349	-	20	28

分子筛不同的结构骨架上还可引入杂原子进行改性以改变酸性强度^[26]。YU等^[27]以 Zr-Beta、Sn-Beta 和 H-Beta 催化 DMF 和乙烯合成 pX, 通过对比三种催化剂的吸附和反应性能发现, 尽管 H-BEA 分子筛活性高, 但其容易结焦失活且可促进 DMF 与其水解产物 2,5-己二酮的聚合反应, 稳定性不如 Sn-Beta 和 Zr-Beta。Sn-Beta 和 Zr-Beta 具有相似的催化活性^[28]。PACHECO 等^[29-30]报道了 Sn-Beta 和 Zr-Beta 作为 Lewis 酸可高效催化 5-(甲氧基甲基)糠酸甲酯和乙烯生成 4-甲氧基甲基苯甲酸甲酯的反应。PATET 等^[31]通过电子结构计算进行活性位点预测, 从理论上研究了改性 Zn-Beta 分子筛对于串联 Diels-Alder 和脱水反应的催化性能, 并用 Zn-Beta 催化 5-(甲氧基甲基)糠酸甲酯、呋喃二甲酸二甲酯分别与乙烯反应。结果表明, 与呋喃二甲酸二甲酯相比, 5-(甲氧基甲基)糠酸甲酯的转化率更高, 其原因是呋喃二甲酸二甲酯结构中的两个强吸电子基团使得 Diels-Alder 反应后的加成中间产物更稳定而不易进一步脱水生成目标产物。此外, Brønsted 酸可促进 DMF 的水解反应^[32]为改变 Beta 分子筛 Brønsted 酸强度和抑制副反应, PATET 等^[33]还研究了 Al-Beta、Fe-Beta、Ga-Beta 和 B-Beta 分子筛的催化效果。通过电子结构计算和动力学建模发现, 虽然 B-Beta 的 Brønsted 酸强度最低而 Al-Beta 的 Brønsted 酸强度最高, 但两者对于 2-甲基呋喃、DMF 和乙烯的催化效果却很相似, 这说明 Brønsted 酸强度的变化并不影响催化剂的活性。CHO 等^[34]报道了磷改性的 Beta、硅藻土、多孔级 MFI 等分子筛对 DMF 和乙烯制备 pX 良好的催化效果, 以 P-Beta 催化 DMF 和乙烯在 250℃ 反应 24 h, DMF 转化率可高达 99%, pX 得率可高达 97%, P-Beta 催化剂可以选择性地催化脱水反应而不催化聚合反应和 pX 的烷基化反应, 是 DMF 高效转化为 pX 的重要原因。ROHLING 等^[35]通过离子交换制备了一系列碱金属原子(Li, K, Rb, Cs)改性的低硅铝比 Y 型分子筛, 通过 DFT 计算和实验研究发现, KY 分子筛催化效果最好, 以其为催化剂, DMF 和乙烯的反应速率比 PATET 等^[36]报道的 HY 催化剂更大。KY 分子筛可有效抑制 DMF 的水解反应, 可能是由于碱离子交换后分子筛的 Brønsted 酸强度有所减小。

总的来说, 分子筛催化活性好, 选择性高, 以分子筛为催化剂催化 DMF 制备 pX 已经取得了许多成果。但由于许多分子筛具有微孔道结构, 也存在分子扩散缓慢、传质效果较差、整体反应速率偏低的缺点, 且反应过程中催化剂活性位点容易被副产物占据, 导致积碳失活^[37-39]。目前分子筛主要是作为 Lewis 酸和 Brønsted 酸实现 DMF 合成 pX 的催化, 这两种酸可分别催化 Diels-Alder 反应和脱水反应^[40], 因此需要加大力度研究分子筛掺杂金属改性以调变孔道内的活性位点以及酸性强度从而提高反应速率和产物得率。同时, 开发出一类同时具有 Lewis 酸和 Brønsted 酸的双功能催化剂也值得深入研究。

3.2 负载型氧化物催化剂

FENG 等^[41]首先报道了负载型催化剂 SiO₂-SO₃H 可以高选择性地催化 DMF 和乙烯合成 pX, 在 250℃ 下反应 6 h, pX 的选择性可达 89%, 碳平衡率为 95%。SO₃H 基作为 Brønsted 酸, 其酸性位点分布于 SiO₂ 外表面, 使得反应物可直接吸附在活性位点上, 从而能够加快传质速率。同时, SiO₂-SO₃H 具有介孔结构, 可减轻积碳影响, 有助于提高碳平衡率。这些与 KIM 等^[42]报道的介孔 MFI 型分子筛高效催化 DMF 合成 pX 的实验结果相一致。此外, SiO₂-SO₃H 催化剂比 KIM 等^[43]采用的 H-Beta 分子筛更能有效抑制 DMF 水解产物 2,5-己二酮以及 2,5-己二酮的进一步聚合, 因此可以高选择性地合成 pX。SiO₂-SO₃H 催化剂还具有好的再生性能, 经过两次再生后使用, DMF 转化率由 67.9% 下降至 50.5%, 而 pX 的选择性由 88.3% 仅下降至 83.5%, 催化活性的降低可能是由于孔道积碳和 SO₃H 基团的浸出。

FENG 等^[44]采用水热合成法制得负载型 WO₃/SBA-15 催化剂, WO₃ 可高度分散于 SBA-15 介孔通道内。WO₃/SBA-15 催化剂的酸性位点主要为 Lewis 酸, 且 Lewis 酸和 Brønsted 酸的比率可通过调节焙烧温度在 7.4 到 13.4 之间改变。研究者制备了不同含量的 WO₃ 的催化剂, 比较后选取催化效果最佳的 w_B = 20% 的 WO₃/SBA-15 用于 DMF 和乙烯的反应。在 250℃ 下反应 6 h 后, DMF 转化率为 64.4%, 碳平衡率为 90.1%, pX 选择性可达 88.0%。这比 WANG 等^[45]报道的 WO_x-ZrO₂ 催化剂的催化选择性更高, 是因为 WO₃/SBA-15 的 Lewis 酸性位点多且酸强度适中, 而 WO_x-ZrO₂ 的强酸位点可能使 DMF 的水解反应更易发生。同时, 使用过的 WO₃/SBA-15 在 550℃ 下焙烧 6 h 再生后催化效果仍然很好, 4 次再生后, SBA-15 的结构依然存在, 用于催化 DMF 和乙烯反应, pX 的选择性几乎没有变化, DMF 转化率仅下降了 3%。

随后, 采用氢氟酸制备的多孔级 NbO_x 催化剂也被报道^[46]。这种催化剂兼有 Lewis 酸和 Brønsted 酸, 孔道主要为介孔和大孔, 介孔孔径为 3~48 nm, 其活性组分主要为 Nb_2O_5 和 NbOPO_4 , 催化活性高、稳定性好, 可高效催化 DMF 制备 pX。DMF 和乙烯在 250℃ 下反应 6 h, DMF 转化率可达 87.2%, pX 选择性可达 92.7%, 碳平衡率为 94.6%。由于 Lewis 酸可催化 Diels-Alder 反应, 而 Lewis 酸和 Brønsted 酸均可催化后续的脱水反应且 Brønsted 酸的催化效果比 Lewis 酸更好, 因此研究者还分析了 Brønsted 酸与 Lewis 酸的摩尔比(B/L)对反应的影响。实验结果表明, 随着 B/L 的增大, DMF 转化率和 pX 选择性逐渐增大, 碳平衡率逐渐减少, 副产物 2,5-己二酮等的量有所增加。 NbO_x 催化剂还有良好的抗积炭能力, 使用过的催化剂经 550℃ 焙烧再生后催化活性依然很高, 4 次再生后, 用于催化 DMF 和乙烯反应, pX 的选择性没有变化, DMF 转化率也仅下降了 3.7%。

总的来说, 这些负载型氧化物催化剂制备较为简单, 催化效果较好, 可为新型催化剂的开发提供新的思路。

3.3 杂多酸催化剂

杂多酸稳定性好, 可催化多种反应, 包括均相及非均相反应, 对环境无污染, 是一类大有前途的新型催化剂^[47]。有的杂多酸(如磷钨酸, 硅钨酸等)具有特殊的 Keggin 结构, 阴、阳离子的离散分布使得结构更加稳定, 质子和金属原子的存在使其可同时作为 Brønsted 酸和 Lewis 酸, 且在结构内部和外表面均有活性位点的分布^[48]。杂多酸用于催化 Diels-Alder 反应的报道^[49], 为 DMF 制备 pX 的新型催化剂的开发提供了新思路。

WIJAYA 等^[50]提出采用磷钨酸(HPW)和硅钨酸(HSiW)为催化剂催化 DMF 和乙烯生产 pX。通过初湿含浸法分别将磷钨酸和硅钨酸负载于 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 。利用 XRD、BET、Raman 和 ^{31}P MAS-NMR 表征后发现, 除 HPW/ ZrO_2 以外的所有催化剂都保留了 Keggin 结构, TPD 表征表明所有催化剂都具有 Brønsted 酸位点, 且 HPA/ SiO_2 的酸度最强。DMF 和乙烯在 250℃ 下反应的实验结果表明, 由于具有较多的强 Brønsted 酸位点, HPW/ SiO_2 与 HSiW/ SiO_2 的催化活性最佳, 250℃ 下反应 6 h 后, 以 HPW/ SiO_2 和 HSiW/ SiO_2 为催化剂, DMF 转化率可分别达 94% 和 91%, pX 得率可分别达 85% 和 82%。研究者还测试了 HSiW/ SiO_2 催化剂的再生性能, 结果表明, 尽管在 300℃ 下焙烧再生催化剂不能完全消除催化剂结焦, 但焙烧温度应低于此温度以维持较高的催化活性, 因为当温度超过 300℃ 时, HSiW/ SiO_2 的一部分 Keggin 结构会被破坏而导致催化活性的降低。此外, 杂多酸催化乙醇脱水生产乙烯的研究报道^[51-52]也进一步证明了利用乙醇代替乙烯作为原料与 DMF 制备 pX 的可行性。因此, 利用杂多酸直接催化乙醇和 DMF 合成 pX 有待研究。由于大部分杂多酸可溶于极性溶剂, 这给后续的产物分离带来困难, 或许可以考虑将杂多酸负载于高比表面积材料以解决该问题^[53]。同时有研究表明, 杂多酸可通过引入过渡金属进行改性以增强其 Lewis 酸强度, 进而提高 Diels-Alder 反应速率^[54]。但目前杂多酸的改性研究还不多, 需要进一步加大力度进行深入研究。

3.4 三氟甲磺酸金属盐催化剂

三氟甲磺酸金属盐作为一类多功能的 Lewis 酸催化剂, 具有极强的化学稳定性, 因其在反应条件温和的情况下活性高、选择性好、可循环使用等特点而备受关注, 可用于催化多种化学反应, 包括 DMF 和亲双烯体的 Diels-Alder 和脱水反应^[55-56]。

SONG 等^[57]采用三氟甲磺酸金属盐为催化剂、1,4-二氧六环为溶剂, 研究了不同金属盐对 DMF 和乙烯反应生成 pX 的影响。由于三氟甲磺酸金属盐溶于二氧六环, 因此反应体系可认为准均相体系。通过实验比较了三氟甲磺酸铈、三氟甲磺酸镱、三氟甲磺酸钆、三氟甲磺酸铈和三氟甲磺酸镧所对应的金属元素铈、镱、钆、铈、镧的离子半径与 pX 生成速率关系, 发现金属元素的离子半径越小, 其对应的三氟甲磺酸金属盐的 Lewis 酸强度越大, 对于 DMF 和乙烯反应效果越好。进一步选取三氟甲磺酸铈、三氟甲磺酸镱、三氟甲磺酸镧为催化剂, 考察其对于 pX 的得率与选择性的影响。结果表明 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 的催化活性最佳, 200℃ 下反应 24 h, pX 得率与 DMF 转化率可分别达到 53.7% 和 76.6%。

3.5 卤代乙酸催化剂

卤代乙酸作为一种 Brønsted 酸, 也可用于生物质化学转化^[58]。具有强吸电子能力的卤原子在乙酸的 α 碳上取代氢原子, 使得卤代乙酸的酸性较乙酸有所增强。卤原子的吸电子能力越强, 其对应的卤代乙酸酸性越大。脱水反应是典型的酸催化反应, 酸性越大的催化剂越有利于脱水反应的进行。但酸性过大会导致 DMF 的大量水解从而减少产物得率。SONG 等^[57]通过实验比较了 CF_3COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 0.23$)、 CF_2ClCOOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 0.40$)、 CCl_3COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 0.66$)、 CHCl_2COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 1.30$)和 CH_3COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 4.76$)对 DMF 和乙烯反应的催化效果。结果发现, CF_3COOH 酸性最大而反应活性却最低, 而酸性适中的 CF_2ClCOOH 为最优催化剂, 这说明卤代乙酸的酸性过大或过小对于反应的催化活性都较差。以 1,4-二氧六环为溶剂, 利用 CF_2ClCOOH 催化 DMF 和乙烯反应, 200°C 下反应 24 h, DMF 转化率可达 72.1%, pX 得率可达 49.9%。反应过程中, pX 的得率随反应时间线性增加, 而 pX 的选择性却几乎不随反应时间变化, 这与以三氟甲磺酸金属盐为催化剂的反应历程有所不同, 说明以卤代乙酸为催化剂时, 大部分的副反应与 Diels-Alder 反应同时进行。采用卤代乙酸催化 DMF 制备 pX, 产物与催化剂需要分离, 且得率不高, 有待进一步研究改进。

4 均相催化

均相催化反应是催化剂与反应物同处于一均匀物相中的催化作用。目前在均相体系内由 DMF 制备 pX 的研究中, 主要是利用丙烯醛和丙烯酸代替乙烯作为亲双烯体与 DMF 反应, 所采用的均相催化剂仅报道了三氟甲磺酸金属盐催化剂和离子液体催化剂。采用均相催化需要考虑催化剂在反应体系中的稳定性, 且后续的催化剂分离也比非均相催化困难, 因此目前均相催化方面还需进一步研究。

4.1 三氟甲磺酸金属盐催化剂

SHIRAMIZU 等^[59]以 DMF 和丙烯醛为反应物, 经过 Diels-Alder、氧化、脱水和脱羧四步反应可得到得率为 34% 的 pX (如图 4)。反应第一步在 -60°C 下采用三氟甲磺酸钪($\text{Sc}(\text{OTf})_3$)催化 DMF 和丙烯醛反应 68.5 h 后, 产物得率为 84%。而第二步则在 0°C 下反应 5 h, 氧化产物得率为 77%, 第三步脱水反应产物得率仅为 48%, 最后的脱羧反应条件也相对苛刻。此法第一步需要在较低的温度下进行, 最后的脱羧反应却需要高温, 这不利于工业化生产; pX 的得率较低, 采用丙烯醛代替乙烯的反应路径值得深入研究催化剂、反应条件和反应体系等。

NI 等^[22]报道了通过一锅两步法在 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐($[\text{Emim}]\text{NTf}_2$)中利用 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 和 H_3PO_4 催化 DMF 和丙烯酸合成 pX, DMF 转化率和 pX 得率可分别达到 90% 和 63%。图 5 为反应流程: 第一步为 DMF 和丙烯酸在 15°C 下发生 Diels-Alder 反应生成中间产物 **3**, **3** 可脱水产生 2,5-二甲基苯甲酸(**1**)。实验结果表明, **3** 可转化为 **2**, 进一步脱水产生 pX。第二步则为产物 **1** 的脱羧反应, 在 210°C 下采用 Cu_2O 等催化脱羧 4 h, 进一步提高 pX 的得率。Diels-Alder 反应为热力学控制且反应物浓度对反应有较大

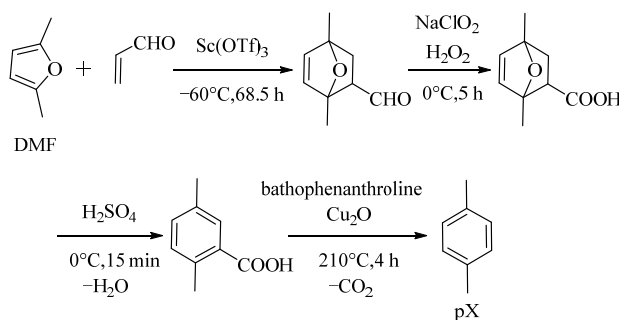


图 4 DMF 和丙烯醛合成 pX
Fig.4 Synthesis of pX from DMF and acrolein

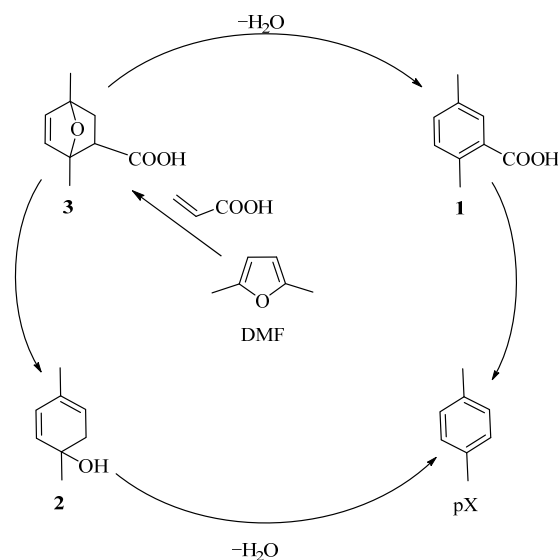


图 5 DMF 和丙烯酸合成 pX
Fig.5 Synthesis of pX from DMF and acrylic acid

影响^[59-60], 因此研究了丙烯酸与 DMF 的摩尔比(AA/DMF)对反应的影响。结果表明, 在 AA/DMF < 6.9 时, pX 得率随 AA/DMF 增大而提高, 说明较大的 AA/DMF 有利于反应的进行, 而 **1** 和 **3** 的得率却几乎不随 AA/DMF 的变化而变化, 说明 **3** 同时为 pX 和 **1** 的中间产物(如图 5)。研究者还对比了 CuCl₂、CuBr₂ 和三氟甲磺酸金属盐对于反应的催化效果。相同条件下, CuCl₂ 和 CuBr₂ 催化活性较低, 可能是由于酸性较弱, 难以活化亲二烯体。因此, Lewis 酸强度最大的 Sc(OTf)₃ 为最佳催化剂。离子液体的阴离子对反应的影响较大, 通过实验比较发现, [Emim]NTf₂ 为最佳溶剂。含 [NTf₂]⁻ 阴离子的离子液体具有疏水性且不溶于反应物, 极少的量便可极大地提升反应速率, 在室温下可提高反应选择性。因此这类离子液体作为溶剂用于 Diels-Alder 反应, 可使脱水反应产生的水与反应体系隔离。实验结果表明, 反应体系中加入 [Emim]NTf₂ 后, pX 的得率有所提高, 而产物 **1** 的得率却几乎不变, 这说明离子液体的加入使得中间产物 **3** 更倾向于转化为 pX。为进一步提高产物得率和反应选择性, 研究者还采用 H₃PO₄ 为共催化剂以提高脱水效率和产物得率, pX 和 **1** 的总得率可由 59% 提高至 65%, 而反应选择性可由 68% 提高至 92%。总的来说, 此法条件温和, 操作简单, 避免了采用高压乙烯。但是第二步的脱羧反应依然采用高温条件, 还需进一步的优化。

4.2 离子液体催化剂

离子液体在 Diels-Alder 反应中除可用作溶剂外, 其本身也可催化该反应^[61]。在 DMF 和丙烯酸合成 pX 的反应中, 由于 Sc(OTf)₃ 催化体系存在着副反应较多、产物选择性不够高等缺点, 因此 Ni 等通过研究对此反应进行了进一步的改进^[23]。第一步中(如图 6), 利用酸性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Bmim]HSO₄)一步法催化 DMF 和丙烯酸发生 Diels-Alder 反应, 25°C 下反应 1 h, DMF 转化率为 87%, pX 和产物 **1** 的总得率可达 78%。此外, 通过动力学模拟和理论计算, 研究者还提出了 [Bmim]HSO₄ 可能的催化机理(如图 7)。可以发现, [Bmim]HSO₄ 作为 Brønsted 酸在脱水反应中起到主要的催化作用, 在反应过程中发挥了催化剂和溶剂的双重作用。此法条件温和, 操作简单, 优势明显, 反应在室温下进行, 一步制得 pX 和产物 **1**, 芳香族产物选择性高达 89%。

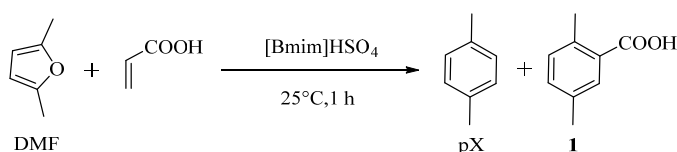


图 6 [Bmim]HSO₄ 催化 DMF 和丙烯酸合成 pX

Fig.6 Synthesis of pX from DMF and acrylic acid catalyzed by [Bmim]HSO₄

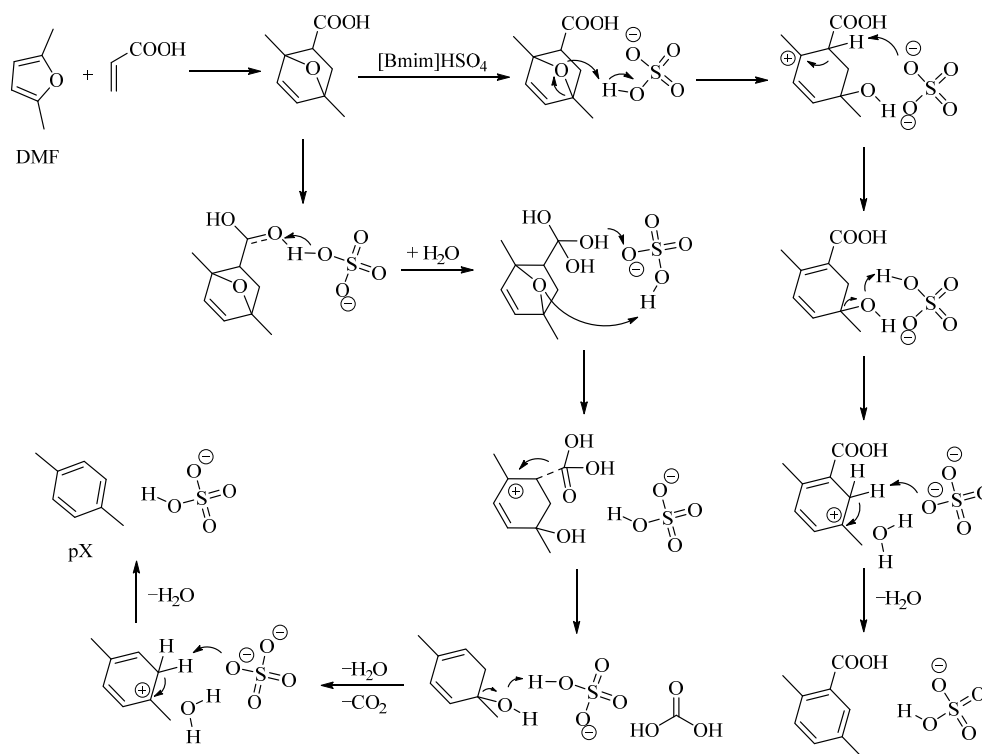


图 7 [Bmim]HSO₄ 可能的催化机理

Fig.7 Possible catalytic mechanism of [Bmim]HSO₄

5 总结与展望

随着生物质能源利用技术的发展以及 pX 需求量的增加, 生物基 DMF 制备 pX 的研究已起步并逐步深入, 也取得了不少突破。然而, 目前 DMF 制备 pX 仍存在着不少亟待解决的问题, 如反应条件相对苛刻、副反应尤其是 DMF 的水解反应难以抑制、产物得率和选择性还有待提升等。整体上说目前生物质经 DMF 制备 pX 路线的研发还需进一步完善, 制约该方法的重大难点是高效廉价的催化体系的开发。相比于其他反应, 该反应条件较为苛刻, 所以催化剂的催化活性对产物的选择性十分重要。需要筛选具有合适结构、合适酸性的催化剂以提升催化性能。同时, 从经济角度考虑, DMF 价格昂贵, 以其为原料大规模生产 pX, 不具备良好的经济效益。而利用 DMF 的上游原料 HMF 甚至是葡萄糖或纤维素制备 pX 的研究也还处于起步阶段。为了更加高效经济地从 DMF 制备 pX, 提高产物选择性和得率, 建议在今后的研究中重点关注以下两点:

(1) 加大力度优化催化反应体系, 包括催化体系和溶剂体系的改进。研究开发高效廉价的催化剂, 包括分子筛的改性和其他催化剂的开发, 寻找合适的助催化剂和载体以提升催化效果, 在此基础上进一步探索催化剂作用机制与失活机制; 寻找新型、合适的溶剂以加快反应速率和抑制副反应, 深入探究催化反应中的溶剂效应。

(2) 扩大反应原料的选择范围, 包括双烯体和亲双烯体的原料拓展。可以考虑采用乙醇、丙烯酸、顺丁烯二酸酐等代替高压乙烯作为亲双烯体; 同时, 双烯体还可以考虑选择 HMF 及其衍生物或是以上游物质葡萄糖、纤维素为原料制备得到的含共轭二烯结构的其他呋喃类化合物。

参考文献:

- [1] ESPOSITO D, ANTONIETTI M. Redefining biorefinery: the search for unconventional building blocks for materials [J]. **Chemical Society Reviews**, 2015, 44(16): 5821-5835.
- [2] CHEN L, XIN J Y, NI L L, *et al.* Conversion of lignin model compounds under mild conditions in pseudo-homogeneous systems [J]. **Green Chemistry**, 2016, 18(8): 2341-2352.
- [3] VLACHOS D G, CHEN J G, GORTE R J, *et al.* Catalysis center for energy innovation for biomass processing: research strategies and goals [J]. **Catalysis Letters**, 2010, 140(3-4): 77-84.
- [4] TOMAS R A, BORDADO J C, GOMES J F. *p*-Xylene oxidation to terephthalic acid: a literature review oriented toward process optimization and development [J]. **Chemical Reviews**, 2013, 113(10): 7421-7469.
- [5] FONG Y Y, ABDULLAH A Z, AHMAD A L, *et al.* Development of functionalized zeolite membrane and its potential role as reactor combined separator for *para*-xylene production from xylene isomers [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2008, 139(1): 172-193.
- [6] MANEFFA A, PRIECEL P, LOPEZ-SANCHEZ J A. Biomass-derived renewable aromatics: selective routes and outlook for *p*-xylene commercialisation [J]. **ChemSusChem**, 2016, 9(19): 2736-2748.
- [7] 刘俊霞, 陈景润, 王军峰, 等. 生物质基呋喃制备对二甲苯研究进展 [J]. **工业催化**, 2017, 25(4): 13-16.
LIU J X, CHEN J R, WANG J F, *et al.* Research progress in the preparation of *p*-xylene from biomass-based furan [J]. **Industrial Catalysis**, 2017, 25(4): 13-16.
- [8] ZHAO P P, ZHANG Y Y, WANG Y, *et al.* Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by acid-base bifunctional heteropolyacid-based ionic hybrids [J]. **Green Chemistry**, 2018, 20(7): 1551-1559.
- [9] 刘迎新, 曾茂, 楼炯涛, 等. 5-羟甲基糠醛选择性加氢制备 2,5-二甲基呋喃研究进展 [J]. **高校化学工程学报**, 2018, 32(2): 255-265.
LIU Y X, ZENG M, LOU J T, *et al.* Review on 2,5-dimethylfuran synthesis via selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, 2018, 32(2): 255-265.
- [10] BRANDVOLD T A. Carbohydrate route to *para*-xylene and terephthalic acid: US, 8 314 267 B2 [P]. 2012-11-20.
- [11] WILLIAMS C L, VINTER K P, CHANG C C, *et al.* Kinetic regimes in the tandem reactions of H-BEA catalyzed formation of *p*-xylene from dimethylfuran [J]. **Catalysis Science & Technology**, 2016, 6(1): 178-187.
- [12] NIKBIN N, FENG S, CARATZOULAS S, *et al.* *p*-Xylene formation by dehydrative aromatization of a Diels-Alder product in Lewis and brønsted acidic zeolites [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2014, 118(42): 24415-24424.
- [13] XIONG R C, SANDLER S I, VLACHOS D G, *et al.* Solvent-tuned hydrophobicity for faujasite-catalyzed cycloaddition of biomass-derived dimethylfuran for renewable *p*-xylene [J]. **Green Chemistry**, 2014, 16(9): 4086-4091.
- [14] WALKER T W, CHEW A K, LI H X, *et al.* Universal kinetic solvent effects in acid-catalyzed reactions of biomass-derived oxygenates [J]. **Energy & Environmental Science**, 2018, 11(3): 617-628.

- [15] MELLMER M A, SENER C, GALLO J M R, *et al.* Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions [J]. **Angewandte Chemie**, 2014, 53(44): 11872-11875.
- [16] SALAVATI-FARD T, CARATZOULAS S, DOREN D J. Solvent effects in acid-catalyzed dehydration of the Diels-Alder cycloadduct between 2,5-dimethylfuran and maleic anhydride [J]. **Chemical Physics**, 2017, 485-486: 118-124.
- [17] WILLIAMS C L, CHANG C C, DO P, *et al.* Cycloaddition of biomass-derived furans for catalytic production of renewable *p*-xylene [J]. **ACS Catalysis**, 2012, 2(6): 935-939.
- [18] WIJAYA Y P, SUH D J, JAE J. Production of renewable *p*-xylene from 2,5-dimethylfuran via Diels-Alder cycloaddition and dehydrative aromatization reactions over silica-alumina aerogel catalysts [J]. **Catalysis Communications**, 2015, 70: 12-16.
- [19] CHIAPPE C, MALVALDI M, POMELLI C S. The solvent effect on the Diels-Alder reaction in ionic liquids: multiparameter linear solvation energy relationships and theoretical analysis [J]. **Green Chemistry**, 2010, 12(8): 1330-1339.
- [20] AGGARWAL A, LANCASTER N L, SETHI A R, *et al.* The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids [J]. **Green Chemistry**, 2002, 4(5): 517-520.
- [21] VIDIŠ A, OHLIN C A, LAURENCZY G, *et al.* Rationalisation of solvent effects in the Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and methyl acrylate in room temperature ionic liquids [J]. **Advanced Synthesis & Catalysis**, 2005, 347(2-3): 266-274.
- [22] NI L L, XIN J Y, DONG H X, *et al.* A simple and mild approach for the synthesis of *p*-xylene from bio-based 2,5-dimethylfuran by using metal triflates [J]. **ChemSusChem**, 2017, 10(11): 2394-2401.
- [23] NI L L, XIN J Y, JIANG K, *et al.* One-step conversion of biomass-derived furanics into aromatics by brønsted acid ionic liquids at room temperature [J]. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2018, 6(2): 2541-2551.
- [24] CHANG C C, GREEN S K, WILLIAMS C L, *et al.* Ultra-selective cycloaddition of dimethylfuran for renewable *p*-xylene with H-BEA [J]. **Green Chemistry**, 2014, 16(2): 585-588.
- [25] TEIXEIRA I F, LO B T W, KOSTETSKYY P, *et al.* From biomass-derived furans to aromatics with ethanol over zeolite [J]. **Angewandte Chemie**, 2016, 55(42): 13061-13066.
- [26] WECKHUYSSEN B M, YU J H. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis [J]. **Chemical Society Reviews**, 2015, 44(20): 7022-7024.
- [27] YU J Y, ZHU S Y, DAUENHAUER P J, *et al.* Adsorption and reaction properties of SnBEA, ZrBEA and H-BEA for the formation of *p*-xylene from DMF and ethylene [J]. **Catalysis Science & Technology**, 2016, 6(14): 5729-5736.
- [28] PATET R E, FAN W, VLACHOS D G, *et al.* Tandem Diels-Alder reaction of dimethylfuran and ethylene and dehydration to *para*-xylene catalyzed by zeotypic Lewis acids [J]. **ChemCatChem**, 2017, 9(13): 2523-2535.
- [29] PACHECO J J, DAVIS M E. Synthesis of terephthalic acid via Diels-Alder reactions with ethylene and oxidized variants of 5-hydroxy-methylfurfural [J]. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 2014, 111(23): 8363-8367.
- [30] PACHECO J J, LABINGER J A, SESSIONS A L, *et al.* Route to renewable PET: reaction pathways and energetics of Diels-Alder and dehydrative aromatization reactions between ethylene and biomass-derived furans catalyzed by Lewis acid molecular sieves [J]. **ACS Catalysis**, 2015, 5(10): 5904-5913.
- [31] PATET R E, CARATZOULAS S, VLACHOS D G. Tandem aromatization of oxygenated furans by framework zinc in zeolites: a computational study [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2017, 121(40): 22178-22186.
- [32] NIKBIN N, CARATZOULAS S, VLACHOS D G. On the Bronsted acid-catalyzed homogeneous hydrolysis of furans [J]. **ChemSusChem**, 2013, 6(11): 2066-2068.
- [33] PATET R E, KOEHLE M, LOBO R F, *et al.* General acid-type catalysis in the dehydrative aromatization of furans to aromatics in H-[Al]-BEA, H-[Fe]-BEA, H-[Ga]-BEA, and H-[B]-BEA zeolites [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2017, 121(25): 13666-13679.
- [34] CHO H J, REN L M, VATTIPALLI V, *et al.* Renewable *p*-xylene from 2,5-dimethylfuran and ethylene using phosphorus-containing zeolite catalysts [J]. **ChemCatChem**, 2017, 9(3): 398-402.
- [35] ROHLING R Y, USLAMIN E, ZIJLSTRA B, *et al.* An active alkali-exchanged faujasite catalyst for *para*-xylene production via the one-pot Diels-Alder cycloaddition/dehydration reaction of 2,5-dimethylfuran with ethylene [J]. **ACS Catalysis**, 2018, 8(2): 760-769.
- [36] PATET R E, NIKBIN N, WILLIAMS C L, *et al.* Kinetic regime change in the tandem dehydrative aromatization of furan Diels-Alder products [J]. **ACS Catalysis**, 2015, 5(4): 2367-2375.
- [37] ENNAERT T, AELST J V, DIJKMANS J, *et al.* Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass [J]. **Chemical Society Reviews**, 2016, 45(3): 584-611.
- [38] LUO H Y, LEWIS J D, ROMAN-LESHKOV Y. Lewis acid zeolites for biomass conversion: perspectives and challenges on reactivity, synthesis, and stability [J]. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, 2016, 7: 663-692.
- [39] MOLINER M. State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes [J]. **Dalton Transactions**, 2014, 43(11): 4197-4208.

- [40] NIKBIN N, DO P T, CARATZOULAS S, *et al.* A DFT study of the acid-catalyzed conversion of 2,5-dimethylfuran and ethylene to *p*-xylene [J]. **Journal of Catalysis**, 2013, 297: 35-43.
- [41] FENG X Q, SHEN C, TIAN C C, *et al.* Highly selective production of biobased *p*-xylene from 2,5-dimethylfuran over SiO₂-SO₃H catalysts [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2017, 56(20): 5852-5859.
- [42] KIM J C, KIM T W, KIM Y J, *et al.* Mesoporous MFI zeolites as high performance catalysts for Diels-Alder cycloaddition of bio-derived dimethylfuran and ethylene to renewable *p*-xylene [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2017, 206: 490-500.
- [43] KIM T W, KIM S Y, KIM J C, *et al.* Selective *p*-xylene production from biomass-derived dimethylfuran and ethylene over zeolite beta nanosponge catalysts [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2016, 185: 100-109.
- [44] FENG X Q, SHEN C, JI K Y, *et al.* Production of *p*-xylene from bio-based 2,5-dimethylfuran over high performance catalyst WO₃/SBA-15 [J]. **Catalysis Science & Technology**, 2017, 7(23): 5540-5549.
- [45] WANG D, OSMUNDSSEN C M, TAARNING E, *et al.* Selective production of aromatics from alkylfurans over solid acid catalysts [J]. **ChemCatChem**, 2013, 5(7): 2044-2050.
- [46] YIN J B, SHEN C, FENG X Q, *et al.* Highly selective production of *p*-xylene from 2,5-dimethylfuran over hierarchical NbO_x-based catalyst [J]. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2017, 6(2): 1891-1899.
- [47] KOZHEVNIKOV I V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids [J]. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2007, 262(1-2): 86-92.
- [48] WANG S S, YANG G Y. Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions [J]. **Chemical Reviews**, 2015, 115(11): 4893-4962.
- [49] LU R, LU F, CHEN J Z, *et al.* Production of diethyl terephthalate from biomass-derived muconic acid [J]. **Angewandte Chemie**, 2016, 55(1): 249-253.
- [50] WIJAYA Y P, WINOTO H P, PARK Y K, *et al.* Heteropolyacid catalysts for Diels-Alder cycloaddition of 2,5-dimethylfuran and ethylene to renewable *p*-xylene [J]. **Catalysis Today**, 2017, 293-294: 167-175.
- [51] BOKADE V V, YADAV G D. Heteropolyacid supported on montmorillonite catalyst for dehydration of dilute bio-ethanol [J]. **Applied Clay Science**, 2011, 53(2): 263-271.
- [52] ALHARBI W, BROWN E, KOZHEVNIKOVA E F, *et al.* Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase [J]. **Journal of Catalysis**, 2014, 319: 174-181.
- [53] SETTLE A E, BERTSIS L, RORRER N A, *et al.* Heterogeneous Diels-Alder catalysis for biomass-derived aromatic compounds [J]. **Green Chemistry**, 2017, 19(15): 3468-3492.
- [54] TAO M L, XUE L F, SUN Z, *et al.* Tailoring the synergistic Bronsted-Lewis acidic effects in heteropolyacid catalysts: applied in esterification and transesterification reactions [J]. **Scientific Reports**, 2015, 5: 13764.
- [55] KISHIDA T, YAMAUCHI T, KUBOTA Y, *et al.* Rare-earth metal triflates as versatile catalysts for the chloromethylation of aromatic hydrocarbons [J]. **Green Chemistry**, 2004, 6(1): 57-62.
- [56] SARMA D, KUMAR A. Rare earth metal triflates promoted Diels-Alder reactions in ionic liquids [J]. **Applied Catalysis A: General**, 2008, 335(1): 1-6.
- [57] SONG S, WU G J, DAI W L, *et al.* Diels-Alder and dehydration reactions of furan derivatives with ethylene catalyzed by liquid Bronsted acids and Lewis acids [J]. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2016, 420: 134-141.
- [58] SHUAI L, LUTERBACHER J. Organic solvent effects in biomass conversion reactions [J]. **ChemSusChem**, 2016, 9(2): 133-155.
- [59] SHIRAMIZU M, TOSTE F D. On the Diels-Alder approach to solely biomass-derived polyethylene terephthalate (PET): conversion of 2,5-dimethylfuran and acrolein into *p*-xylene [J]. **Chemistry**, 2011, 17(44): 12452-12457.
- [60] MAHMOUD E, WATSON D A, LOBO R F. Renewable production of phthalic anhydride from biomass-derived furan and maleic anhydride [J]. **Green Chemistry**, 2014, 16(1): 167-175.
- [61] XIAO Y, MALHOTRA S V. Diels-Alder reactions in pyridinium based ionic liquids [J]. **Tetrahedron Letters**, 2004, 45(45): 8339-8342.