

Tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural từ cellulose sử dụng xúc tác silica-amorphous carbon và choline chloride:CrCl₃

Phan Bích Hà^{1,2}, Nguyễn Khánh Thy¹, Nguyễn Diệu Linh¹, Nguyễn Thị Thiên Hằng¹, Trần Hoàng Phương^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Viện Y tế Công cộng TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 18/7/2022; ngày chuyên phản biện 21/7/2022; ngày nhận phản biện 26/8/2022; ngày chấp nhận đăng 30/8/2022

Tóm tắt:

Chất xúc tác silica-amorphous carbon (SAC) gắn nhóm SO₃H bằng phương pháp than hóa không hoàn toàn glucose và sulfon hóa với H₂SO₄ đậm đặc đã được điều chế thành công và xác định cấu trúc bằng phổ hồng ngoại (FTIR), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Vật liệu này được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural (HMF) từ cellulose dưới sự hỗ trợ của dung môi cộng tinh sâu (DES - Deep eutectic solvent) choline chloride (ChCl):CrCl₃. Các kết quả cho thấy, hiệu suất HMF cao nhất tại nhiệt độ phản ứng 140°C trong 1 giờ với hàm lượng cellulose 162 mg, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl) 6 mmol, xúc tác SAC 10 mg và DES ChCl:CrCl₃ 0,5 mmol. Đặc biệt, chất xúc tác có khả năng thu hồi và tái sử dụng 3 lần với hiệu suất giảm không đáng kể trong quá trình chuyển hóa cellulose thành HMF.

Từ khóa: deep eutectic solvent, xúc tác silica-amorphous carbon, 5-hydroxymethylfurfural.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Gần đây, nhiên liệu sinh học thế hệ thứ hai có nguồn gốc từ cellulose, hemicellulose, lignin đã ra đời và được xem là nguồn nguyên liệu bền vững [1-3]. Sử dụng sinh khối lignocellulose có thể tạo ra hợp chất 2,5-dimethylfural hay còn gọi là xăng sinh học thay cho nguồn nhiên liệu hóa thạch [4-6]. Trong đó, mắt xích glucose (fructose) chuyển hóa thành HMF là một mắt xích quan trọng. HMF là 1 trong 10 hóa chất nhận được sự quan tâm hàng đầu trên thế giới, chất hóa học nền tảng từ sự chuyển đổi carbohydrate (cellulose, tinh bột, inulin, glucose, fructose...) thành các hợp chất có giá trị [7-9]. HMF lần đầu tiên được công bố vào cuối thế kỷ XIX, khi được tổng hợp bằng inulin đun nóng với acid oxalic ở điều kiện áp suất thấp [10]. Tuy nhiên, hiệu suất và độ chọn lọc của sản phẩm HMF tại thời điểm đó còn rất thấp. Trong những thập kỷ gần đây, một số phương pháp tổng hợp HMF được đưa ra bằng cách sử dụng các xúc tác đồng thể và dị thể, trong đó có đề cập đến xúc tác acid cho thấy những kết quả rất khả quan [11]. Năm 1986, các nhà khoa học đã nghiên cứu việc hình thành HMF bằng sự mất nước của fructose trong môi trường acid và quan sát thấy nồng độ carbohydrate ảnh hưởng đến hiệu suất hình thành HMF, với acid HCl là chất xúc tác, độ chuyển hóa thu được đến 52% và độ chọn lọc HMF đến 63%. Sự chuyển hóa gần như hoàn toàn của fructose, glucose và manose được quan sát thấy với sự có mặt của acid Brønsted là H₂SO₄ ở 120°C phản ứng trong 4 giờ, với dung môi chất lỏng ion [BMIM][Cl] thu được độ chọn lọc HMF là 48% [12]. HMF được ứng dụng rất nhiều trong

đời sống, đặc biệt là trong quy trình tổng hợp xăng sinh học [13, 14]. Các acid Brønsted như H₂SO₄, HMF là chất xúc tác đồng thể được sử dụng khá phổ biến, tuy nhiên việc thu hồi đòi hỏi nhiều quy trình và khó tái sử dụng [15]. Một vật liệu rắn có độ ổn định cao và nhiều acid Brønsted được gắn trên SAC là một xúc tác mới đáp ứng yêu cầu về hóa học xanh [16]. Xúc tác SAC bao gồm tâm nhỏ carbon thơm đa vòng với các nhóm SO₃H và OH đính kèm như một polymer [17-19]. Xúc tác SAC gắn nhóm SO₃H có thể được tái sử dụng nhiều lần thông qua xử lý bằng phản ứng khử hoặc lọc, do đó được xem là xúc tác xanh trong tổng hợp hữu cơ [15].

Thực nghiệm

Hóa chất

Ethyl acetate (>99%, Chemsol), acetone (>99%, Chemsol), diethyl ether (>99%, Chemsol), ethanol (>99%, Chemsol), chloroform (>99%, Chemsol), dichloromethane (>99%, Chemsol), ethylene glycol (>99%, Chemsol), [EMIM]Cl (>99%, Merck), CrCl₃.6H₂O (>99%, Xilong), ZnCl₂ (>99%, Xilong), FeCl₃ (>99%, Xilong), ChCl (>99%, Chemsol).

Thiết bị

Phản ứng được thực hiện trên máy khuấy từ điều nhiệt IKA RET BASIC (Mỹ), bồn siêu âm DR-MH20. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân được thực hiện trên máy Bruker Avance II 500 MHz. Quang phổ hồng ngoại được ghi bằng máy FT-IR Bruke (KBr).

*Tác giả liên hệ: Email: thphuong@hcmus.edu.vn

Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose using silica-amorphous carbon and choline chloride:CrCl₃

Bich Ha Phan^{1,2}, Khanh Thy Nguyen¹,
Dieu Linh Nguyen¹, Thi Thien Hang Nguyen¹,
Hoang Phuong Tran^{1*}

¹Faculty of Chemistry, University of Science,
Vietnam National University, Ho Chi Minh City

²Institute Public Health Ho Chi Minh City

Received 18 July 2022; accepted 30 August 2022

Abstract:

The silica-amorphous carbon bearing SO₃H group was synthesised by incomplete carbonisation of glucose and sulfonation with concentrated H₂SO₄ and the structure was determined by FTIR, XRD, and EDX. In this study, their catalytic activities were investigated in the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from cellulose with choline chloride:CrCl₃ deep eutectic solvent (DES). The results showed the highest yield of HMF at a reaction temperature of 140°C for 1 h with 162 mg cellulose, 6 mmol [EMIM]Cl, 10 mg silica-amorphous carbon and 50% mol DES ChCl:CrCl₃. In particular, the catalyst was able to recover and reuse three times with a small decrease in yield for the conversion of cellulose to HMF.

Keywords: deep eutectic solvent, silica-amorphous carbon, 5-hydroxymethylfurfural.

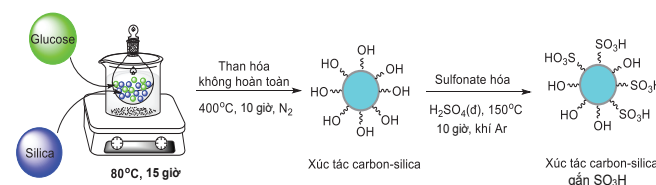
Classification number: 1.4

Định lượng HMF trong quá trình khảo sát điều kiện phản ứng được thực hiện trên máy sắc ký lỏng hiệu năng cao Agilent Technologies 1260 Infinity đầu dò DAD, cột sắc ký InertSustain C18 (5 μm, 4,6x150 mm). Định lượng glucose bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) Shimadzu, đầu dò ELSD Alltech. Dữ liệu HRMS (ESI) được thu thập bằng Sciex X500R QTOF.

Quy trình điều chế xúc tác SAC [16]

Xúc tác SAC được tạo ra từ việc đun hỗn hợp silica gel 60 (0,04-0,06 mm) và glucose với khối lượng 1,0 và 1,2 g trong một bình cầu 25 ml ở 80°C trong vòng 15 giờ. Sau đó than hóa không hoàn toàn ở 400°C trong vòng 10 giờ dưới dòng khí N₂. Trong suốt quá trình than hóa, hỗn hợp chuyển từ trắng sang đen. Tiếp theo, hỗn hợp được sulfonate hóa bằng H₂SO₄ đặc (5 ml) ở 150°C trong vòng 10 giờ dưới dòng khí Ar. Xúc tác tạo thành được rửa nhiều lần với nước cất nóng cho đến khi không

còn ion SO₄²⁻ trong nước lọc. Nước rửa được thử với dung dịch BaCl₂ cho đến khi không còn kết tủa trắng sinh ra. Xúc tác được sấy khô trong tủ sấy ở 100°C trong 2 giờ (hình 1).



Hình 1. Quy trình điều chế xúc tác SAC.

Phương pháp điều chế DES

DES là một loại chất lỏng ion thể hệ mới được hình thành dựa trên phản ứng giữa chất cho hydrogen và chất nhận hydrogen (theo tỷ lệ thích hợp) ở 100°C đến khi thành chất lỏng đồng nhất. Trong đó, nhiệt độ nóng chảy của DES thấp hơn nhiều so với thành phần riêng lẻ tạo nên DES. Trong nghiên cứu này, 4 DES được tổng hợp với quy mô theo tỷ lệ mol như bảng 1 ở nhiệt độ 100°C trong 30 phút.

Bảng 1. Các DES dùng cho phản ứng chuyển hóa cellulose thành HMF.

DES	Tỷ lệ mol	Quy mô điều chế
ChCl:FeCl ₃	1:2	5 mmol ChCl và 10 mmol FeCl ₃
ChCl:ZnCl ₂	1:2	5 mmol ChCl và 10 mmol ZnCl ₂
ChCl:CrCl ₃	1:3	5 mmol ChCl và 15 mmol CrCl ₃
[EMIM]Cl:Zr(O)Cl ₂	1:1	5 mmol [EMIM]Cl và 10 mmol Zr(O)Cl ₂

Quy trình tổng hợp HMF

Cho hỗn hợp cellulose (126 mg), dung môi [EMIM]Cl (6 mmol), xúc tác SAC và DES vào bình cầu 25 ml. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng bằng bếp khuấy từ ở nhiệt độ 100, 140, 160 và 200°C trong 24 giờ. Tiến trình của phản ứng được theo dõi và định lượng HMF sinh ra bằng HPLC. Việc tinh chế sản phẩm HMF từ hỗn hợp phản ứng được thực hiện bằng cách trích hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng ethyl acetate với diethyl ether (9:1) cho đến khi khảo sát sắc ký bản mỏng (TLC) thấy dung dịch hỗn hợp không còn vết HMF. Tiến hành sắc ký cột trên silica gel để thu được HMF với hệ giải ly là ethyl acetate/hexane. Sản phẩm được xác định cấu trúc bằng HRMS và NMR.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 9,58 (s, 1H), 7,21 (d, *J*=3,2 Hz, 1H), 6,51 (d, *J*=3,2 Hz, 1H) và 4,71 (s, 2H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 178,0, 159,5, 153,4, 123,1, 110,2 và 58,0.

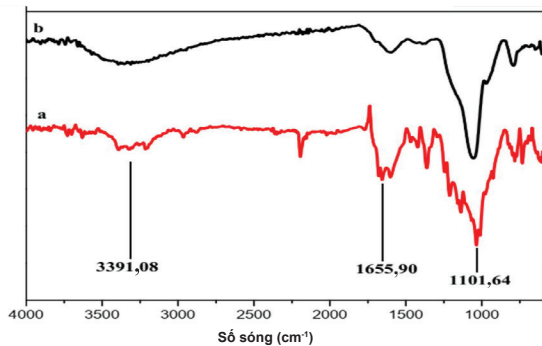
HRMS (ESI) C₆H₇O₃ [M]⁺: m/z theo tính toán là 127,0395, kết quả tìm được là 127,0379.

Kết quả và bàn luận

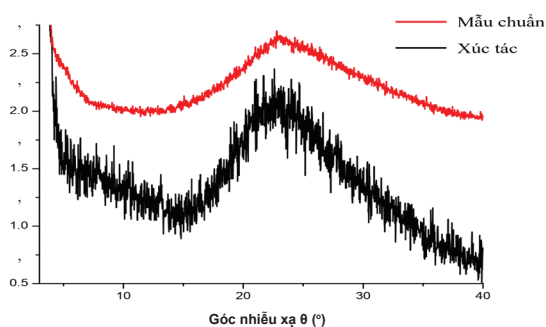
Xác định cấu trúc của xúc tác SAC

Xúc tác SAC có gắn nhóm SO_3H được điều chế bằng phản ứng than hóa những hợp chất glucose với sự có mặt của silica [20]. Ở bước đầu tiên, glucose và silica được nhiệt phân dưới môi trường khí N_2 ở nhiệt độ cao 400°C . Liên kết C-O-C bị đứt gãy dẫn đến tạo thành nhiều vòng carbon hơn và cấu trúc carbon vô định hình. Sau đó, nhóm SO_3H được gắn vào bằng phản ứng sulfonate hóa với H_2SO_4 đậm đặc. Nếu nhiệt độ than hóa cao hơn xúc tác carbon sẽ trở nên cứng hơn và phân hủy các chuỗi carbon [21]. Trái lại, nếu than hóa ở nhiệt độ thấp hơn thì kích thước các lớp carbon sẽ nhỏ hơn. Do đó, mật độ SO_3H sẽ lớn hơn vì nhóm này chỉ được đính vào rìa của lớp carbon. Tại 400°C là nhiệt độ khảo sát mà phản ứng than hóa cho mật độ SO_3H cao nhất theo tài liệu tham khảo đã được công bố [22, 23].

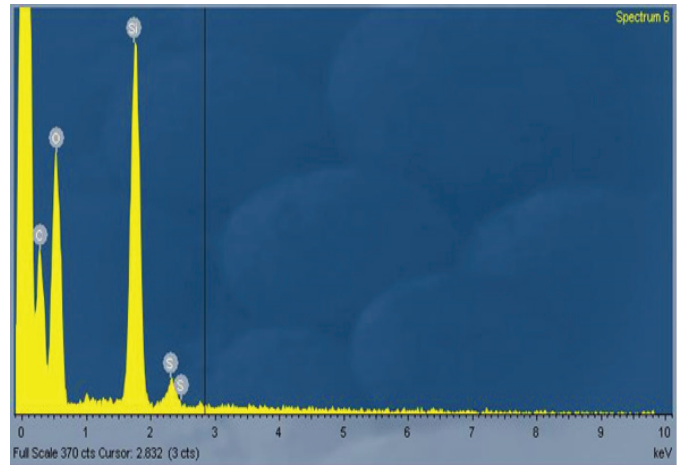
Phổ FT-IR (hình 2) của xúc tác SAC (a) cho thấy tại vị trí $1655,90\text{ cm}^{-1}$ có mũi C=C trong các vòng thơm. Tại $3391,08\text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu hấp thụ của nhóm OH. Đồng thời các tín hiệu hấp thụ tại $1460, 1101,64\text{ cm}^{-1}$ là dao động bất đối xứng và đối xứng của nối O=S=O. Từ đó, xúc tác SAC có chứa nhóm SO_3H được hình thành. Tín hiệu hấp thụ các liên kết Si-O-Si dao động $1030-1100\text{ cm}^{-1}$ nên có thể trùng với của O=S=O, phù hợp với tài liệu đã công bố trước đây [16]. Kết quả giản đồ XRD (hình 3) của xúc tác điều chế được cho thấy một tín hiệu nhiễu xạ C(002) rõ và rộng ($2\theta=10-30^\circ$) trùng khớp với công bố của P. Gupta và S. Paul (2011) [16]. Giản đồ EDX (hình 4) cho thấy có sự xuất hiện của C, O, Si và S trong cấu trúc của xúc tác. Kết hợp các số liệu từ FTIR, XRD và EDX cho thấy xúc tác đã được điều chế thành công.



Hình 2. Phổ FT-IR của xúc tác SAC (a) và thu hồi (b).



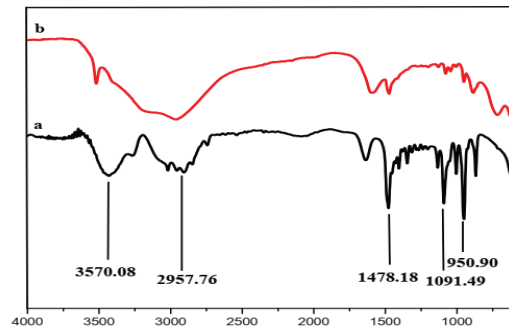
Hình 3. Giản đồ XRD của xúc tác SAC gắn SO_3H .



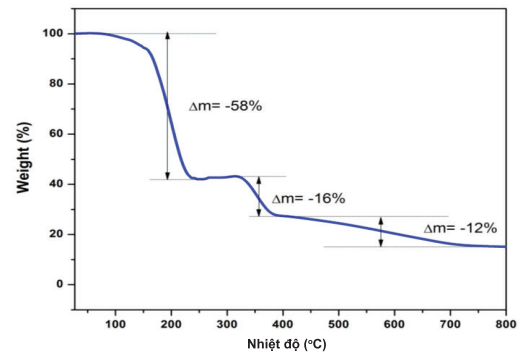
Hình 4. Phổ EDX của xúc tác SAC gắn SO_3H .

Cấu trúc của DES ChCl:CrCl₃

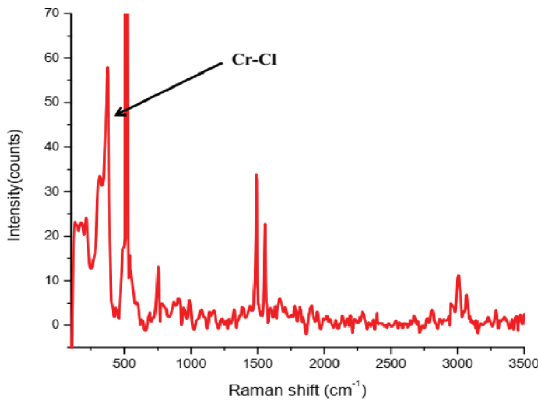
Từ hình 5, phổ FT-IR của ChCl (a) tại vị trí $3570,08\text{ cm}^{-1}$ có sự xuất hiện của nhóm OH, tín hiệu nổi C-H tại $2957,76\text{ cm}^{-1}$. Tại $1091,49\text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu của C-N và $950,9\text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu của C-O trong ChCl. Các tín hiệu đặc trưng của ChCl đều xuất hiện trên DES ChCl:CrCl₃. Đường cong TGA của DES ChCl:CrCl₃ (hình 6) cho thấy có sự mất nước dưới 150°C , sự phân hủy của các vật liệu hữu cơ có trong DES ở 170°C và phân hủy hoàn toàn ở 450°C . Phổ Raman (hình 7) cho thấy dao động nổi Cr-Cl ở khoảng $320-370\text{ cm}^{-1}$ [24]. Từ các dữ liệu trên cho thấy DES đã được điều chế thành công.



Hình 5. Phổ FT-IR của ChCl (a) và DES ChCl:CrCl₃ (b).



Hình 6. Phổ TGA của DES ChCl:CrCl₃.

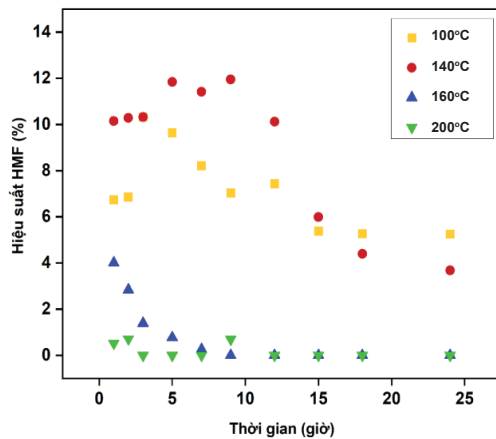


Hình 7. Phổ Raman của DES ChCl:CrCl₃.

Khảo sát điều kiện phản ứng

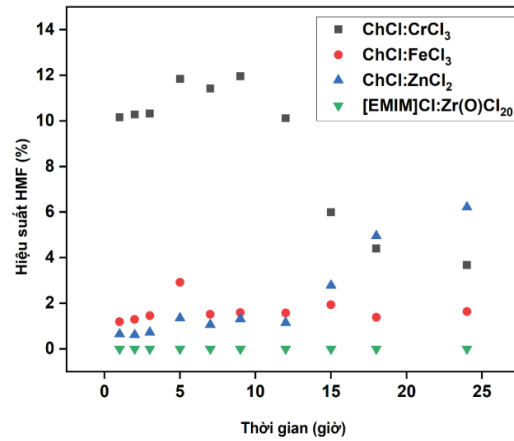
Điều kiện phản ứng khảo sát: cellulose (162 mg), [EMIM]Cl (6 mmol), xúc tác SAC (0, 10 và 20 mg) và DES (50 và 100% mol) khuấy từ ở 100, 140, 160 và 20°C trong 24 giờ.

Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tới phản ứng: Thời gian và nhiệt độ là các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến việc tổng hợp HMF. Kết quả hình 8 cho thấy, ở 160°C hiệu suất HMF đạt được 4% tại 1 giờ và giảm dần đến 9 giờ thì không thấy sự xuất hiện của HMF, khi tăng nhiệt độ lên 200°C, hiệu suất HMF rất thấp (<1%). Từ đó có thể xác nhận rằng, nhiệt độ cao hơn dẫn đến sự phân hủy HMF và hình thành các sản phẩm phụ, đồng thời cũng làm DES ChCl:CrCl₃ mất khả năng hoạt động. Khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 100 và 140°C trong 1 giờ đầu hiệu suất HMF lần lượt là 6 và 10%. Ở cả hai nhiệt độ thì hiệu suất HMF lúc đầu đều tăng. Nhưng khi hiệu suất đạt giá trị tối đa, thời gian càng dài thì hiệu suất HMF càng giảm do HMF bị phân hủy theo thời gian. Từ đó có thể thấy rằng, sau 1 giờ phản ứng hiệu suất HMF đạt được là 10% và hiệu suất cao nhất là 12% tại 9 giờ ở 140°C. Nhưng xét về mặt kinh tế và thời gian thì 1 giờ có thể được xem là thời gian tối ưu cho việc tổng hợp HMF do sự chênh lệch hiệu suất HMF tại 9 giờ không đáng kể (xấp xỉ 2%).



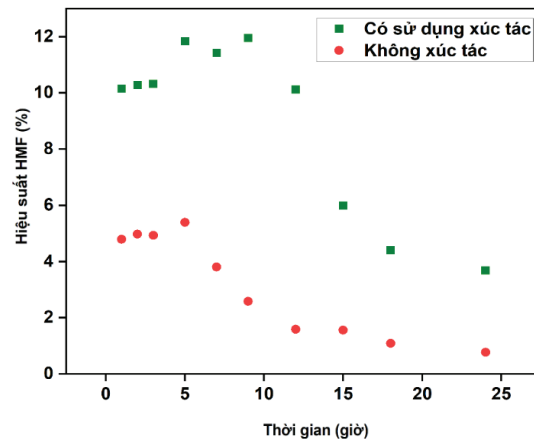
Hình 8. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ.

Ảnh hưởng của DES: Kết quả hình 9 cho thấy, với DES ChCl:CrCl₃ và DES ChCl:FeCl₃ cho hiệu suất HMF lúc đầu đều tăng, sau đó giảm dần, tuy nhiên hiệu suất của DES ChCl:CrCl₃ vẫn cao hơn. Riêng DES ChCl:ZnCl₂ cho lượng HMF tăng dần theo thời gian. Với DES [EMIM]Cl:Zr(O)Cl₂ thì không có hiệu quả cho phản ứng chuyển hóa cellulose thành HMF. Qua khảo sát nhận thấy, DES ChCl:CrCl₃ cho hiệu suất HMF cao nhất trong các DES do độ acid Lewis của Cr³⁺ mạnh hơn, giúp đồng phân hóa glucose thành fructose [25]. Do đó, DES ChCl:CrCl₃ được chọn làm chất xúc tác cho quá trình chuyển đổi cellulose thành HMF.



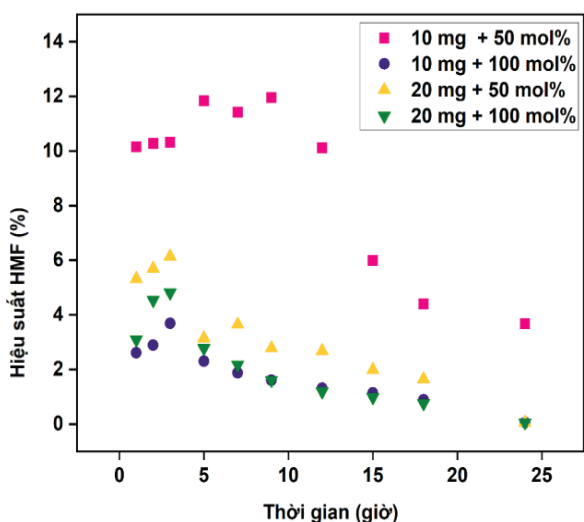
Hình 9. Khảo sát ảnh hưởng của DES.

Ảnh hưởng của xúc tác SAC: Kết quả hình 10 cho thấy, khi không có xúc tác thì hiệu suất HMF xấp xỉ 5%; khi cho thêm xúc tác SAC vào phản ứng thì hiệu suất HMF tăng lên đáng kể là 10% (gấp đôi so với không có xúc tác). Điều này chứng tỏ quá trình dehydrate hóa fructose thành HMF được diễn ra nhanh hơn do nhóm SO₃H gắn trên các lớp carbon vô định hình tiếp cận tốt với chất phản ứng.



Hình 10. Khảo sát ảnh hưởng của xúc tác SAC.

Ảnh hưởng hàm lượng xúc tác SAC và DES đến phản ứng: Với hàm lượng 10 mg xúc tác SAC và 50% mol DES sẽ cho hiệu suất cao nhất, khi tăng lượng xúc tác lên 20 mg thì hiệu suất chỉ bằng một nửa (hình 11). Với việc tăng lượng DES lên 100% mol đều cho hiệu suất HMF không cao (<5%) do độ nhớt hỗn hợp tăng (hình 11).



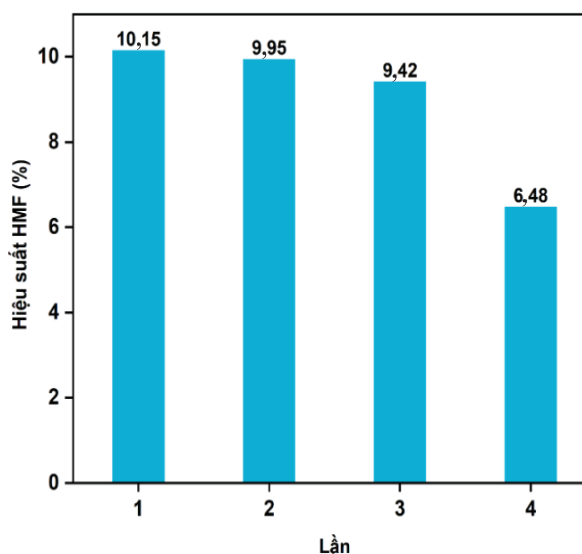
Hình 11. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác SAC và DES.

Tốc độ thủy phân cellulose khá nhanh, hơn nữa glucose và HMF được sản xuất thông qua quá trình thủy phân cellulose cũng tăng lên. Khi lượng DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ vượt quá 50% mol, sản lượng của HMF chỉ tăng nhẹ và sau đó giảm rõ rệt. ChCl ảnh hưởng trực tiếp đến độ acid và kiềm của hệ thống phản ứng. Khi lượng DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ dùng quá cao, nồng độ các chất phản ứng bị pha loãng và độ nhớt dung dịch tăng, do đó làm giảm quá trình thủy phân cellulose thành glucose.

Xúc tác SAC thúc đẩy tốt quá trình chuyển đổi fructose thành HMF. Nhưng khi tăng hàm lượng xúc tác thành 20 mg thì hiệu suất HMF giảm. Điều này có thể được giải thích bằng sự phân hủy HMF thành sản phẩm phụ do tăng quá nhiều lượng xúc tác SAC. Vì vậy, với 10 mg xúc tác SAC và 50% mol DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ sẽ là điều kiện tốt cho phản ứng tổng hợp HMF từ cellulose.

Thu hồi và tái sử dụng chất xúc tác

Cellulose (162 mg), $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ (6 mmol), 50% mol DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ khuấy từ ở 140°C và 10 mg xúc tác SAC trong 1 giờ. Sau đó, thu hồi và rửa xúc tác với ethanol rồi đem sấy khô, sau đó tiếp tục tiến hành phản ứng với điều kiện trên.



Hình 12. Hiệu suất HMF khi tái sử dụng xúc tác SAC.

Kết quả hình 12 cho thấy, hiệu suất HMF đạt được hơn 10% trong lần đầu tiên sử dụng xúc tác SAC và giảm xuống còn hơn 6% sau 4 lần sử dụng. Trong 3 lần đầu tiên, hiệu suất HMF thay đổi không đáng kể, do đó xúc tác SAC thu hồi vẫn cho hiệu suất HMF tương đương nhau. Điều này cho thấy chất xúc tác SAC vẫn duy trì tốt hoạt động để chuyển cellulose thành HMF sau khi sử dụng 3 lần.

Kết luận

Chất xúc tác SAC với tâm acid Brønsted đã được điều chế bằng cách than hóa không hoàn toàn của D-glucose, sau đó là sulfonate hóa với H_2SO_4 để tạo ra xúc tác rắn có tính acid. Vì là xúc tác dị thể nên có ưu điểm trong việc thu hồi và tái sử dụng, đã có nhiều hướng nghiên cứu về xúc tác này để ứng dụng vào tổng hợp các hợp chất quan trọng. Xúc tác được thử nghiệm hoạt tính trong việc tổng hợp HMF từ cellulose trong $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$. Đặc biệt, chất xúc tác có khả năng thu hồi và tái sử dụng 3 lần với hiệu suất gần như không thay đổi trong quá trình chuyển hóa cellulose thành HMF. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu suất HMF tối ưu tại nhiệt độ phản ứng 140°C trong 1 giờ với hàm lượng cellulose 162 mg, $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 6 mmol, xúc tác SAC 10 mg và DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ 50% mol.

Trong phản ứng tổng hợp HMF từ cellulose sử dụng DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ để thúc đẩy quá trình đồng phân hóa glucose thành fructose, tuy nhiên việc thu hồi DES không được khả thi. Cần tạo ra một xúc tác dị thể có cả tâm acid Lewis và Brønsted để tăng hiệu suất tổng hợp HMF cũng như thu hồi và tái sử dụng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số 562-2022-18-03. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. Mosier, et al. (2005), "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass", *Bioresour. Technol.*, **96**, pp.673-686.
- [2] J. Jae, et al. (2010), "Depolymerization of lignocellulosic biomass to fuel precursors: Maximizing carbon efficiency by combining hydrolysis with pyrolysis", *Energy Environ. Sci.*, **3**, pp.358-365.
- [3] S. Wang, et al. (2022), "Efficient conversion of glucose into 5-HMF catalyzed by lignin-derived mesoporous carbon solid acid in a biphasic system", *Renew. Energy*, **190**, pp.1-10.
- [4] Y. Wang, et al. (2018), "Industrial production, application, microbial biosynthesis and degradation of furanic compound, hydroxymethylfurfural (HMF)", *AIMS Microbiol.*, **4**, DOI: 10.3934/microbiol.2018.2.261.
- [5] A. Onda, et al. (2008), "Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts", *Green Chemistry*, **10**, pp.1033-1037.
- [6] T. Thananathanachon, T.B. Rauchfuss (2010), "Efficient production of the liquid fuel 2,5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent", *Angew. Chem.*, **122**, pp.6766-6768.
- [7] J.J. Bozell, G.R. Petersen (2010), "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited", *Green Chem.*, **12**, pp.539-554.
- [8] R.J. Van Putten, et al. (2013), "Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources", *Chem. Rev.*, **113**, pp.1499-1597.
- [9] Q. Ma, et al. (2022), "Production of high-yield 5-hydroxymethylfurfural from crystalline cellulose via one-pot conversion in molten salt hydrate/acetone and separation", *Fuel*, **324**, DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124678.
- [10] A.A. Rosatella, et al. (2011), "5-hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications", *Green Chem.*, **13**, pp.754-793.
- [11] L. Ye, et al. (2021), "Recent progress in furfural production from hemicellulose and its derivatives: Conversion mechanism, catalytic system, solvent selection", *Mol. Catal.*, **515**, DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111899.
- [12] H.V. Van Dam, et al. (1986), "The conversion of fructose and glucose in acidic media: Formation of hydroxymethylfurfural", *Starch-Stärke*, **38**, pp.95-101.
- [13] O.O. James, et al. (2010), "Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels via hydroxymethylfurfural", *Energy Environ. Sci.*, **3**, pp.1833-1850.
- [14] P. Lanzafame, et al. (2011), "Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts", *Catal. Today*, **175**, pp.435-441.
- [15] K. Nakajima, M. Hara (2012), "Amorphous carbon with SO₃H groups as a solid brønsted acid catalyst", *ACS Catal.*, **2**, pp.1296-1304.
- [16] P. Gupta, S. Paul (2011), "Amorphous carbon-silica composites bearing sulfonic acid as solid acid catalysts for the chemoselective protection of aldehydes as 1, 1-diacetates and for N-, O- and S-acylations", *Green Chem.*, **13**, pp.2365-2372.
- [17] M. Hara, et al. (2004), "A carbon material as a strong protonic acid", *Angew. Chem.*, **116**, pp.3015-3018.
- [18] M. Goswami, et al. (2015), "Hydrolysis of biomass using a reusable solid carbon acid catalyst and fermentation of the catalytic hydrolysate to ethanol", *Bioresour. Technol.*, **188**, pp.99-102.
- [19] X.Y. Liu, et al. (2010), "Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process", *Molecules*, **15**, pp.7188-7196.
- [20] W. Haworth, W. Jones (1944), "The conversion of sucrose into furan compounds. Part I. 5-hydroxymethylfurfuraldehyde and some derivatives", *J. Chem. Soc.*, **183**, pp.667-670.
- [21] L.J. Konwar, et al. (2019), "SO₃H-containing functional carbon materials: Synthesis, structure, and acid catalysis", *Chem. Rev.*, **119**, pp.11576-11630.
- [22] P.H. Tran, P.V. Tran (2019), "A highly selective and efficient method for the production of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose using SACS/DES catalytic system", *Fuel*, **246**, pp.18-23.
- [23] R. Zhong, B.F. Sels (2018), "Sulfonated mesoporous carbon and silica-carbon nanocomposites for biomass conversion", *Appl. Catal. B: Environ.*, **236**, pp.518-545.
- [24] R.J. Clark, C.S. Williams (1965), "The far-infrared spectra of metal-halide complexes of pyridine and related ligands", *Inorg. Chem.*, **4**, pp.350-357.
- [25] Y. Román-Leshkov, et al. (2010), "Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water", *Angewandte Chemie*, **122**, pp.9138-9141.