

离子液体中 Beta 分子筛催化果糖产 5-羟甲基糠醛

沈 峥^{1,2}, 张 唯^{1,2}, 孔 玲², 张亚雷^{1,2}

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

2. 同济大学 国家设施农业工程技术研究中心, 上海 200092)

摘要: 以离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([C₄mim]Cl)为溶剂,考察了 Beta 分子筛对果糖脱水转化为 5-羟甲基糠醛(HMF)的催化性能,探讨了反应温度、反应时间、催化剂投加量和底物投加量对果糖转化率和 HMF 产率的影响,并进行了反应动力学分析.结果表明:以 0.200 g 果糖为底物,当催化剂投加量为 0.140 g 时,在 100 °C 下反应 4 h 后,HMF 产率可达 78.2%.对体系的回用研究表明,该催化体系经 5 次回用后仍具有较高活性.动力学分析结果表明,此体系下果糖脱水的活化能为 53.9 kJ·mol⁻¹.

关键词: 果糖; 5-羟甲基糠醛; Beta 分子筛; 离子液体; 动力学

中图分类号: O643

文献标志码: A

5-Hydroxymethylfurfural Production From Fructose Using Beta Zeolite Catalyst in Ionic Liquid

SHEN Zheng^{1,2}, ZHANG Wei^{1,2}, KONG Ling², ZHANG Yalei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. National Engineering Research Center of Protected Agriculture, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A process for the dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) was developed in ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride ([C₄mim]Cl) by using Beta zeolite as the catalyst. The effects of reaction temperature, reaction time, catalyst dosage and substrate dosage on the conversion of fructose and the yield of HMF were discussed, and the reaction kinetics was analyzed. Using 0.200 g fructose as the substrate, under the optimal conditions of catalyst dosage of 0.140 g, reaction temperature of 100 °C and reaction time of 4 h, the yield of HMF was

78.2%. The ionic liquid and catalyst could be recycled and exhibited constant activity within 5 cycles. The kinetics analysis indicates that the activation energy of the reaction was 53.9 kJ·mol⁻¹.

Key words: fructose; 5-hydroxymethylfurfural (HMF); Beta zeolite catalyst; ionic liquid; kinetics

随着人口的增长和人民生活水平的提高,现代工业发展对能源和化工原料的需求与日俱增.面对化石燃料不断消耗和生态环境质量日益退化的严峻形势,生物质能的开发和利用将成为各国应对能源短缺的必然选择.自然界每年可通过光合作用产出 1.7 亿 t 生物质,其中 75% 为碳水化合物^[1].生物质基碳水化合物脱水得到的 5-羟甲基糠醛(HMF)是一种重要的平台化合物,其化学性质活泼,可通过加氢、氧化、聚合等化学反应生成多种精细化学品及液体燃料,因此在医药、新材料、石油化工等行业有着广泛用途.作为一种连接碳水化合物化学与石油化学的重要中间体,HMF 具有广阔的应用前景^[2].

单糖是构成碳水化合物最基本的单元,也是制备 HMF 的主要原料.果糖经分子内脱水便可直接转化为 HMF,因此是制备 HMF 最理想的原料^[3-4].以果糖为反应底物,目前已报道的反应体系主要包括水溶液体系、有机溶剂体系、水/有机溶剂双相体系和离子液体体系等^[5-7].其中,水溶液体系中存在较多副反应,会导致 HMF 产率的下降;在有机溶剂和水/有机溶剂双相体系中,HMF 可以得到有效的分离,后续副反应可以得到明显的抑制,但体系中含有的有机溶剂如二甲基亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF)等具有一定的毒性,同时这些体系所需要的反应温度通常在 150 °C 以上,需要较高的能量投入.

收稿日期: 2016-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(21376180,21676205);中央高校基本科研业务费专项资金(2870219026,2870219028);上海市科委国际合作项目(14230710800)

第一作者: 沈 峥(1978—),男,副研究员,工学博士,主要研究方向为生物质资源化. E-mail: shenzheng@tongji.edu.cn

通讯作者: 张亚雷(1971—),男,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为污水处理及资源化. E-mail: zhangyalei@tongji.edu.cn

近年来,离子液体以极低的蒸汽压、良好的溶解能力和热稳定性吸引了越来越多研究者的关注,被广泛应用于有机合成领域^[8-10].与其他体系相比,离子液体体系所需反应温度较低,可以有效降低反应所需能量的投入.

单糖脱水产 HMF 的反应一般是在酸催化下进行的,因此寻找合适的酸催化剂成为研究的热点之一.不少研究将液体酸作为催化剂,取得了较高的 HMF 产率. Antal 等^[11]将硫酸作为催化剂,在 250 °C 的次临界水中取得了 53% 的 HMF 产率; Roman-Leshkov 等^[12]将盐酸作为催化剂,在甲基异丁基酮 (MIBK)/2-丁醇的混合有机相中反应, HMF 的选择性最高可达 89%.除了无机酸以外,金属氯化物也是研究的热点之一. Zhao 等^[2]考察了离子液体中一系列金属氯化物的催化性能,发现 CrCl_2 对葡萄糖转化为 HMF 的催化效果最佳, HMF 的产率可达 70%; Hu 等^[13]则发现在离子液体四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑 ($[\text{C}_2\text{mim}]\text{BF}_4$) 中, SnCl_4 对己糖脱水有一定的催化作用, HMF 的产率最高可达 62%.

虽然以上两类催化剂均展现出优异的催化性能,然而它们都存在各自的不足之处,例如无机酸对反应设备存在一定的腐蚀作用,许多金属氯化物则具有一定的毒性.同时,这两类催化剂均为均相催化剂,无法高效回收,因此不能满足工业生产的需求,且反应后会产生大量废液.与均相催化剂相比,非均相催化剂可以较好地克服以上不足,在催化剂回收、产物分离等方面具有较大优势. Beta 分子筛是一种常见的非均相催化材料,它具有三维十二元环孔道结构;其独特的孔道结构,使得它具备酸催化特性及结构选择性,可以催化异构化、加氢裂化、烷基化、脱蜡等反应,因而在石油炼制和石油化工过程中有着广泛应用.催化裂化催化剂中加入少量 Beta 分子筛或改性后的 Beta 分子筛,可以显著提高催化剂的水热稳定性、抗积炭及耐磨等特性^[14].同时, Beta 分子筛上存在数量丰富的可调变的布朗斯特酸和路易斯酸活性位点,且具有良好的热稳定性,是一种优异的固体酸催化剂,因而近年来被广泛用于生物质催化转化反应体系研究^[15-16].

传统 HMF 制备体系能量投入较高,催化剂回收性能差且会对环境造成一定污染,因此本文以离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$) 为溶剂,工业生产中常用的、制备成本低廉的 Beta 分子筛为酸催化剂,开发出了一种可以将果糖有效转化为 HMF 的反应体系,探讨了反应温度、反应时间、

催化剂投加量和底物投加量对果糖转化率和 HMF 产率的影响,并进行了反应动力学分析,同时也对体系的回用性能进行了研究.

1 实验材料与设备

实验使用的果糖(分析纯)、硫酸(优级纯)、高氯酸(优级纯)由上海国药集团化学试剂有限公司提供,离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑(质量分数为 99%)、HMF(质量分数为 98%)由百灵威科技有限公司提供,甲醇(色谱纯)由西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司提供, Beta 分子筛催化剂 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$)由南开大学催化剂厂提供.

果糖的催化转化实验在 50 mL 的圆底烧瓶中进行.反应过程中,首先将 0.200 g 果糖加入到 5.0 g 离子液体中,在油浴锅中加热至反应温度,使果糖完全溶解在离子液体中,再将适量的催化剂加入到离子液体中.反应一定时间后,将体积分数 10% 的甲醇溶液加入到离子液体中以淬灭反应,经离心过滤后的液体用体积分数为 10% 的甲醇溶液稀释并定容至 100 mL 后进行分析.稀释后的样品采用配备紫外和示差检测器的高效液相色谱 (HPLC) 分析. HMF 采用紫外检测器 (HPLC-UV, Agilent 1200) 在 285 nm 波长下分析,选用 Shodex RSpak KC-811 (8 mm×300 mm) 色谱柱,流动相为体积分数 0.1% 的高氯酸溶液,流速为 1.0 mL·min⁻¹,柱温为 30 °C.果糖的分析选用示差检测器 (HPLC-RI, Agilent 1200) 和 Shodex Sugar SH-1011 (8 mm×300 mm) 色谱柱,流动相为 5 mmol·L⁻¹ 硫酸溶液,流速为 0.6 mL·min⁻¹,柱温为 55 °C.实验中,果糖转化率定义为反应过程中转化的果糖的物质的量占反应投加的果糖的物质的量的百分比, HMF 产率定义为反应生成的 HMF 的物质的量占反应投加的果糖的物质的量的百分比.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对果糖转化率和 HMF 产率的影响

为了考察反应温度对果糖转化率和 HMF 产率的影响,在不同反应温度下以 Beta 分子筛为催化剂在离子液体中进行果糖的脱水反应.在 4 h 的反应时间下,当 Beta 分子筛的投加量为 0.140 g 时,实验结果如图 1 所示.由于该离子液体的熔点在 70 °C 左右,因此所选温度范围为 80~120 °C.在 80~110 °C

的范围内,随着反应温度的升高,HMF 产率和果糖转化率一直呈上升趋势,随着反应温度进一步上升至 120 °C,果糖转化率接近 100%,但 HMF 产率反而有所下降,这主要是由于过高的反应温度不仅导致果糖脱水反应的加速,同时也加剧了 HMF 的聚合和水解,在高温和高 HMF 浓度下,这些副反应会逐步占据主导地位.考虑到在 100 °C 前,HMF 产率上升较为迅速,温度上升到 110 °C 时,HMF 产率的上升趋于平缓,出于反应动力投入的考虑,在后续实验中选择 100 °C 作为反应的最适温度.

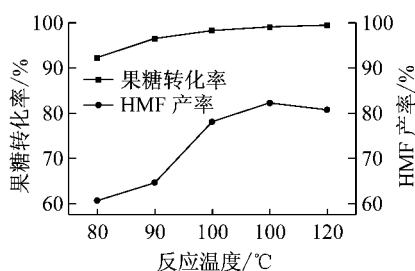


图 1 反应温度对果糖转化率和 HMF 产率的影响

Fig.1 Effect of reaction temperature on fructose conversion and HMF yield

2.2 反应时间对果糖转化率和 HMF 产率的影响

在 100 °C 的反应温度下,果糖转化率和 HMF 产率随时间变化的情况如图 2 所示.从图中可以看出,在反应开始的 1 h 内,果糖转化率和 HMF 产率迅速上升,这主要归因于体系中较大的果糖浓度.随着反应的继续进行,在反应进行的 1~4 h 内 HMF 产率上升较为平缓.若将反应时间进一步延长,HMF 产率出现了轻微降低,其主要原因在于体系中副反应的发生. Asghari 等^[17]的研究表明,在酸催化果糖脱水产 HMF 的反应过程中,存在三种反应途径会导致 HMF 产率的降低:其一是生成的 HMF 再次水解,生成甲酸和乙酰丙酸;其二是 HMF 分子的聚合,生成醚类物质;其三则是 HMF 分子与果糖分子间的交联聚合,生成可溶的聚合物和不溶的胡敏

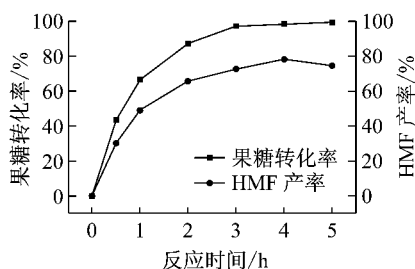


图 2 反应时间对果糖转化率和 HMF 产率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on fructose conversion and HMF yield

类物质.离子液体体系可以较好地抑制 HMF 的水解,HPLC 的检测结果显示体系中甲酸和乙酰丙酸的量很少,因此聚合物的生成是 HMF 产率降低的原因,这也导致反应结束后溶液呈现深褐色,以上结果与 Qi 等^[18]的研究是相吻合的.基于以上原因,催化转化的反应时间均选为 4 h.

2.3 催化剂投加量对果糖转化率和 HMF 产率的影响

将不同质量的 Beta 分子筛作为催化剂,0.200 g 果糖作为反应底物,在 100 °C 下反应 4 h,以研究催化剂投加量对果糖转化率和 HMF 产率的影响,结果如图 3 所示.从图中可以看出,反应体系中不加催化剂时 HMF 产率不足 20%,催化剂投加量为 0.040 g 时,HMF 产率为 31.3%;当催化剂投加量为 0.080 g 时,由于催化剂上活性位点数目的增加,HMF 的产率上升至 59.8%;催化剂投加量上升至 0.140 g 时,HMF 产率已高达 78.2%,此时进一步提高催化剂投加量至 0.200 g,HMF 产率并无太大提高,这主要是因为反应体系中剩余的果糖数量较少,同时过大的催化剂用量可能促进了 HMF 水解或聚合等副反应的发生,因此将 0.140 g 选为最佳的催化剂投加量.

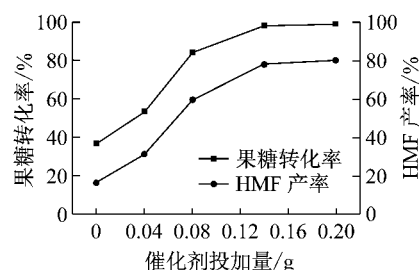


图 3 催化剂投加量对果糖转化率和 HMF 产率的影响

Fig.3 Effect of catalyst dosage on fructose conversion and HMF yield

2.4 底物投加量对果糖转化率和 HMF 产率的影响

在果糖的脱水反应中,由于生成的 HMF 会与底物果糖发生交联聚合,一方面消耗了反应生成的 HMF,同时生成的胡敏类物质会附着在催化剂表面,阻止了果糖与 HMF 的进一步接触,因此底物投加量对 HMF 产率和选择性具有很大影响.图 4 显示了底物投加量对果糖转化率和 HMF 产率的影响.如图 4 所示,在离子液体质量不变的条件下,当底物果糖的质量从 0.050 g 上升到 0.400 g 后,果糖转化率下降不足 5%,HMF 产率下降了 10% 左右,并未出现大幅降低.在此基础上进一步提高果糖的质量至 0.800 g,果糖的转化率和 HMF 产率仍可维

持在较高水平,因此离子液体体系对胡敏类物质等副产物的形成具有一定的抑制作用,这与 Qi 等^[18]和 Yong 等^[19]的研究结果是一致的。

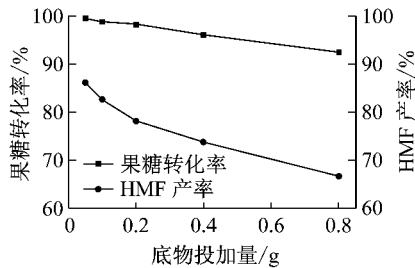


图 4 底物投加量对果糖转化率和 HMF 产率的影响

Fig.4 Effect of substrate dosage on fructose conversion and HMF yield

2.5 果糖转化为 HMF 的动力学研究

在以往类似的研究中,已有文献报道果糖脱水转化为 HMF 的反应符合一级动力学模型^[5,20],即满足下式:

$$\ln c_t = -kt + \ln c_0$$

式中: c_0 和 c_t 分别为反应体系中果糖的初始浓度和反应时间为 t 时反应体系中果糖的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; k 为该反应温度下对应的反应速率常数, min^{-1} . 在满足一级反应的条件下,反应时间 t 和 $\ln(c_0/c_t)$ 之间成线性关系,所得直线的斜率即为反应速率常数 k 的值。

基于此,对果糖转化为 HMF 进行了动力学分析. 由于反应时间的延长会加快体系中副反应的发生,因此为了较准确地反映出果糖转化为 HMF 的反应活化能,选取 90、100 和 110 °C 这三个反应温度,选择 0~60 min 内的七个点进行分析,以此求得三个温度下反应速率常数^[21]. 如图 5 所示,图中数据经拟合后,线性关系良好,符合一级反应的假设,所选三个温度下的反应速率常数 k 分别为 0.011 5、0.017 7 和 0.029 3 min^{-1} . 随着反应温度的升高反应速率常数增加明显,各组曲线的相关系数均在 0.99 左右,具有较好的线性相关性。

在求得反应速率常数后,以反应热力学温度的倒数 $1/T(\text{K}^{-1})$ 为自变量,该温度下反应速率常数的

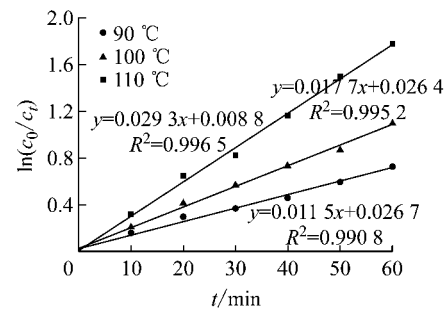


图 5 Beta 分子筛催化果糖转化为 HMF 的动力学曲线

Fig.5 Kinetics profiles of fructose dehydration to HMF with Beta zeolites as catalyst

自然对数 $\ln k$ 为因变量作图(见图 6),拟合得到线性方程为 $\ln k = -6488.1(1/T) + 13.3933$,由此计算可得该反应的一系列参数如表 1 所示. 从表中可以看出,在表中所列反应条件下,果糖脱水反应的表观活化能为 $53.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 表 2 比较了不同催化体系中果糖产 HMF 的效率. 从该表中可以看出,本文所述体系中果糖脱水的表观活化能低于其他文献报道的数据. 表观活化能不同的原因主要在于催化剂和反应溶剂的不同,本研究中 Beta 分子筛的使用可以有效降低反应的表观活化能^[18,22].

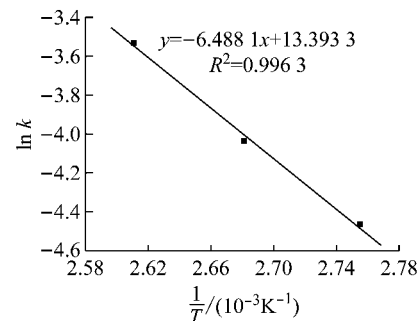


图 6 果糖脱水为 HMF 的阿伦尼乌斯曲线

Fig.6 Arrhenius plots for fructose dehydration to HMF

表 1 果糖脱水的动力学参数

Tab.1 Kinetic parameters for fructose dehydration	
动力学参数	数值
反应级数	1
活化能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	53.9
指前因子/ min^{-1}	6.6×10^5
相关系数	0.996 3

表 2 不同催化体系中果糖产 HMF 效率比较

Tab.2 Comparison of HMF production efficiencies from fructose of different catalytic systems						
溶剂	催化剂	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/ min	HMF 产率/%	表观活化能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	参考文献
$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$	Amberlyst 15 树脂	80	10	83.3	65.2	[18]
异丙醇	$[\text{HO}_2\text{CMmim}]\text{Cl}$	110	180	90.8	62.1	[22]
$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$	Beta 分子筛	100	240	78.2	53.9	本文

2.6 催化剂与离子液体的回用研究

催化剂和离子液体的循环利用是非均相催化相比均催化存在的最大优势之一,也是绿色化学的基本要求之一.本体系将 Beta 分子筛催化剂和离子液体作为一个整体,考察了多次回用后催化体系的催化性能.具体的循环利用方法如下:① 实验结束后将反应容器转入冰水浴,使其迅速水冷至室温;② 用乙酸乙酯连续萃取 6 次以上以分离出体系中的 HMF;③ 萃取后的反应体系在 60 °C 减压蒸馏去除水分和体系中残留的乙酸乙酯.体系经回收利用 5 次后,HMF 产率如图 7 所示.由图可知,离子液体和催化剂经 5 次重复利用后,其催化性能仍然保持良好,HMF 产率并未发生明显下降,这说明该催化体系具有良好的稳定性.

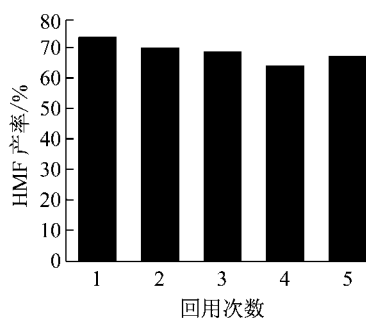


图 7 离子液体和催化剂的回用

Fig.7 Recycling of ionic liquid and catalyst

3 结论

(1) 在离子液体 $[C_4mim]Cl$ 中,Beta 分子筛对果糖的脱水反应具有较强的催化性能.在反应温度为 100 °C,反应时间为 4 h,果糖投加量为 0.200 g,催化剂投加量为 0.140 g 的条件下,果糖几乎完全转化,HMF 产率高达 78.2%.

(2) 反应动力学分析表明,果糖脱水转化为 HMF 的反应符合一级动力学反应模型,本反应体系下的反应活化能为 53.9 kJ · mol⁻¹,略低于其他类似反应体系.

(3) 对离子液体和催化剂的回用研究表明,该非均相催化体系经过 5 次回用后仍具有较高的催化性能,显示出良好的稳定性,具有一定的工业化应用前景.

参考文献:

[1] QI Xinhua, WATANABE M, AIDA T M, *et al.* Synergistic

conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid-water mixtures [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 109: 224.

[2] ZHAO Haibo, HOLLADAY J E, BROWN H, *et al.* Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Science*, 2007, 316: 1597.

[3] 黄世勇, 王富丽, 潘丽霞. 果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛[J]. *化学进展*, 2009, 21: 1442.

HUANG Shiyong, WANG Fuli, PAN Lixia. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural via dehydration of fructose [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21: 1442.

[4] STAHLBERG T, SORENSEN G, RIISAGAR A. Direct conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12: 321.

[5] BICKER M, HIRTH J, VOGEL H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5: 280.

[6] NIKOLLA E, ROMAN-LESHKOV Y, MOLINER M, *et al.* "One-Pot" synthesis of 5-(hydroxymethyl) furfural from carbohydrates using tin-Beta zeolite[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1: 408.

[7] OKANO T, QIAO Kun, BAO Quanxi, *et al.* Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in an aqueous acetonitrile biphasic system in the presence of acidic ionic liquids[J]. *Applied Catalysis A*, 2013, 451: 1.

[8] PINKERT A, MASH K N, PANG Shusheng, *et al.* Ionic liquids and their interaction with cellulose [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109: 6712.

[9] PALEKAR V S, SHAH R V, SHUKLA S R. Ionic liquid-catalyzed aminolysis of poly (ethylene terephthalate) waste [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126: 1174.

[10] BLANCHARD L A, HANCU D, BECKMAN E J, *et al.* Green processing using ionic liquids and CO₂[J]. *Nature*, 1999, 399: 28.

[11] ANTAL M J J, MOK W S, RICHARDS G N. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose an sucrose[J]. *Carbohydrate Research*, 1990, 199: 91.

[12] ROMAN-LESHKOV Y, CHHEDA J N, DUMESIC J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312: 1933.

[13] HU Suqin, ZHANG Zhaofu, SONG Jinliang, *et al.* Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11: 1746.

[14] 祁晓岚. 十二员环沸石合成、表征及催化性能研究[D]. 北京: 石油化学科学研究所, 2001.

QI Xiaolan. Synthesis, characterization and catalytic property of zeolites with 12-membered ring [D]. Beijing: Research Institute of Petroleum Processing, 2001.

[15] OTOMO R, TATSUMI T, YOKOI T. Beta zeolite: a universally applicable catalyst for the conversion of various types of saccharides into furfurals[J]. *Catalysis Science and Technology*, 2015, 5: 4001.

[16] DONG Wenjie, SHEN Zheng, PENG Boyu, *et al.* Selective chemical conversion of sugars in aqueous solutions without

- alkali to lactic acid over a Zn-Sn-Beta Lewis acid-base catalyst [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 26713.
- [17] ASGHARI F S, YOSHIDA H. Kinetics of the decomposition of fructose catalyzed by hydrochloric acid in subcritical water: formation of 5-hydroxymethylfurfural, levulinic, and formic acids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 7703.
- [18] QI Xinhua, WATANABE M, AIDA T M, *et al.* Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11: 1327.
- [19] YONG Gen, ZHANG Yugen, YING J Y. Efficient catalytic system for the selective production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose and fructose [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 9345.
- [20] QI Xinhua, WATANABE M, AIDA T M, *et al.* Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10: 799.
- [21] 王宁宁. 双金属氯化物及固体酸催化转化糖类制备 5-羟甲基糠醛的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
WANG Ningning. The research on conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural over double metal chlorides and solid acid[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015.
- [22] MA Yubo, QING Shaojun, WANG Lei, *et al.* Production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a thermo-regulated and recyclable Bronsted acidic ionic liquid catalyst [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 47377.

(上接第 820 页)

参考文献:

- [1] 中国建筑标准设计研究院, 中国建筑科学研究院. JGJ 1—2014 装配式混凝土结构技术规程[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2014.
China Institute of Building Standard Design & Research, China Academy of Building Research. JGJ 1—2014 Technical specification for precast concrete structures[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2014.
- [2] ACI Committee 318. Building code requirements for structural concrete (ACI 318-14) and commentary (ACI 318-14R) [S]. Farmington Hills: American Concrete Institute, 2014.
- [3] WILHELM D R, SCRIBNER C F. Influence of stirrup-tie shape on inelastic cyclic response of flanged reinforced concrete flexural members[J]. *Earthquake Resistant Structures*, 1981, 493:1.
- [4] DUMITRESCU O, BASSETTI M, BOTEZ I, *et al.* Tests on reinforced concrete composite girders under cyclic reversed loading [C] // 7 th Canadian Conference on Earthquake Engineering, Montreal. Vancouver: [s. n.], 1995:713-720.
- [5] 刘璐, 李国强, 黄小坤, 等. 配置组合封闭箍筋 RC 叠合梁受弯性能试验研究[J]. *建筑科学*, 2015, 31(5):14.
LIU Lu, LI Guoqiang, HUANG Xiaokun, *et al.* Experimental study on flexural performances of composite RC beams with overlapping hoops[J]. *Building Science*, 2015, 31(5): 14.
- [6] 李国强, 黄小坤, 田春雨, 等. 配置组合封闭箍筋钢筋混凝土叠合梁受弯性能试验研究[J]. *建筑结构学报*, 2015, 36(2):286.
LI Guoqiang, HUANG Xiaokun, TIAN Chunyu, *et al.* Experimental study on shear performance of reinforced concrete superposed beams with overlapping hoops[J]. *Journal of Building Structure*, 2015, 36(2): 286.
- [7] 任龙. 组合封闭箍筋叠合梁抗震性能试验研究[D]. 上海: 同济大学, 2016.
REN Long. Experimental study on precast concrete beams with two-piece stirrups[J]. Shanghai: Tongji University, 2016.
- [8] 北京市建筑设计研究院. CECS 43—1992 钢筋混凝土装配整体式框架节点与连接设计规程[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992.
Beijing Institute of Architectural Design. CECS 43—1992 Design specification for joints and connections of precast monolithic reinforced concrete frames [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1992.
- [9] 中国建筑科学研究院. 混凝土结构设计规范: GB 50010—2010 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.
China Academy of Building Research. Design code for concrete structures: GB 50010—2010[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2010.
- [10] 王伟, 苏小卒, 赵勇, 等. 钢筋混凝土界面抗剪承载力可靠度对比分析[J]. *结构工程师*, 2012, 28(2): 25.
WANG Wei, SU Xiaozu, ZHAO Yong, *et al.* Comparative study on reliability of interface shear resistance of RC members [J]. *Structural Engineers*, 2012, 28(2): 25.