

文章编号:0254-0096(2018)03-0857-07

# 催化剂与阻聚剂协同作用糠醛的生产

许文娟, 芦俊洁, 蔡勤杰, 张素平

(华东理工大学煤气化及能源化工教育部重点实验室, 生物质能研究中心, 上海 200237)

**摘 要:** 糠醛的生产一方面要促进半纤维素及戊糖水解反应的进行, 同时也要减少糠醛副反应的发生。该文以 Brønsted 和 Lewis 酸为催化剂促进糠醛的生成, 对比  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{ZnCl}_2$  共 3 种氯盐及硫酸对糠醛生成的作用。在此基础上加入硫脲添加剂阻止糠醛聚合等副反应的发生, 使糠醛产率由 33.78% 提高至 47.59% (GB/T 2677.9—94 方法计算糠醛理论产量, 产率为 63.61%), 选择率由 40.46% 提升至 62.45%。

**关键词:** 糠醛; 催化剂; 水解; 玉米芯

**中图分类号:** TQ251.11

**文献标识码:** A

## 0 引 言

糠醛是生物炼制过程中的重要平台化合物, 通过催化转化可以生成航空煤油<sup>[1-3]</sup>, 因此, 近年来糠醛的生产也备受关注。糠醛是半纤维素水解的中间产物(如图 1 所示), 由于其不稳定性, 会进一步发生缩聚反应生成树脂类物质。因此, 为提高糠醛产率, 一方面要促进水解反应的进行, 提高其转化率, 另一方面要减少副反应的发生。

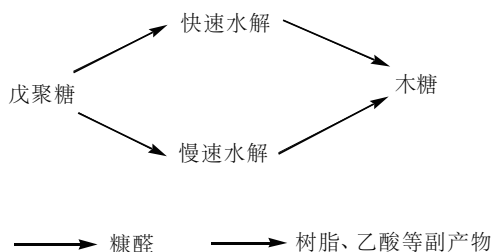


图1 戊聚糖水解脱两相模型

Fig. 1 Biophasic model of xylan hydrolysis

为了提高糠醛的产率, Antunes 等<sup>[4]</sup>在 170 °C 条件下, 用几种 Zr-W 混合氧化物催化剂催化 D-木糖, 糠醛产率达到 50%, 然而固体催化剂表面容易堵塞发生失活。Lewis 酸作为助催化剂可提高反应速率, 文献<sup>[5]</sup>在以  $\text{AlCl}_3$  为催化剂转化松木制取糠醛中, 糠醛产率达到 33.6%。当然, 催化剂在提高糠醛生产速率的同时, 也促进了副反应的发生。

为减少糠醛的缩聚需要加入阻聚剂, Edmondson<sup>[6]</sup>在糠醛作为萃取剂精炼润滑油反应中加入 N-[4-[(1,3-二甲丁基)亚胺]-2,5-环己二烯-1-苯胺]阻聚剂, 达到了良好的阻止糠醛氧化与热聚合的效果。文献<sup>[7]</sup>对酸性条件下转化玉米芯制取糠醛过程中加入萘酚、三苯基磷、萘胺、硫脲和二苯胺及对苯二酚等形成的阻聚剂, 一定程度上阻止了糠醛聚合。

本文研究催化剂 Brønsted 和 Lewis 酸与阻聚剂硫脲在糠醛生产中的协同作用, 一方面通过催化剂促进糠醛的生成, 同时加入阻聚剂阻止糠醛副反应的发生。

## 1 实 验

### 1.1 材料与仪器

实验试剂包括  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (上海凌峰化学试剂有限公司), 硫脲 (国药试剂有限公司) 及  $\text{FeCl}_3$  (国药试剂有限公司)。生物质原料为玉米芯, 购自河南省, 使用高速切割机切割成小粒径, 并筛选出 5~10 mm 粒径大小的玉米芯, 置于 105 °C 烘箱内烘干至恒重。

实验仪器包括直径 90 mm 大小不锈钢反应釜, 水蒸气发生器, 冷凝系统及温度监控系统。反应釜外缠绕保温带以维持反应釜内温度, 在反应釜上、中、下 3 处配置热电偶以监控反应釜内温度, 并控

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划(2012AA101806); 国家自然科学基金(51176049); 新世纪优秀人才支持计划及中央高校基本科研业务费专项(NCET-11-0642)

通信作者: 张素平(1972—), 女, 博士、教授, 主要从事生物质能转化方面的研究。zsp@ecust.edu.cn

制上、下温度差在 3 ℃ 以内,冷凝系统使用回流冷凝水以实现反应产物的迅速冷凝。

## 1.2 实验过程

将 100 g 直径约 5 mm 的玉米芯原料与提前配置好的催化剂溶液混合均匀并加入到反应釜中,反应釜外部缠绕保温带以维持釜内反应温度,在反应釜上、中、下 3 个位置设置热电偶用以显示釜内温度,并保持反应釜上、下部位温度差在  $\pm 3$  ℃ 内。实验开始前通入水蒸气排除釜中不凝性气体,实验过程保持水蒸气源源不断通入反应釜,一方面提供反应过程需要的热量及水分子,另一方面用于携带反应生成的糠醛产物。不凝性气体排除后,关闭反应釜出气口使釜内温度逐渐升至反应温度并保持 10 min,之后打开出气口阀门,每隔 10 min 对通过回流水冷凝系统冷却下来的样品进行一次收集与检测。实验流程如图 2 所示。

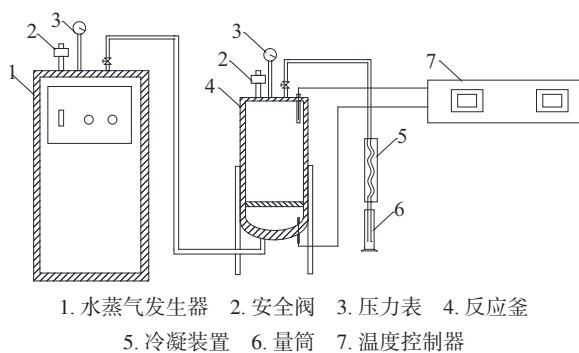


图2 玉米芯制取糠醛实验流程图

Fig. 2 Schematic diagram of conversion corncobs into furfural

## 1.3 分析过程

溶液中的糠醛产物使用安捷伦 6820 高效气相色谱检测与定量:氢离子火焰检测器,Innowax 极性柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.5  $\mu$ m),载气(高纯氮)流量 1.5 mL/min,程序升温初温 120 ℃,保留 3 min,以 50 ℃/min 升温至 250 ℃,保留 10 min,进样温度为 280 ℃,检测器温度为 300 ℃,进样量 1  $\mu$ L。

玉米芯原料及残渣中的半纤维素,纤维素与木质素组分被测定分析<sup>[8]</sup>。原料成分含量分别为半纤维素 40.80 $\pm$ 1%;纤维素 25.02 $\pm$ 1%;木质素 23.63 $\pm$ 1%。

糠醛产率及选择率的计算公式分别如式(1)、式(2)所示。

$$Y = \frac{cV}{0.73M} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{cV}{0.73M_{\text{react}}} \times 100\% \quad (2)$$

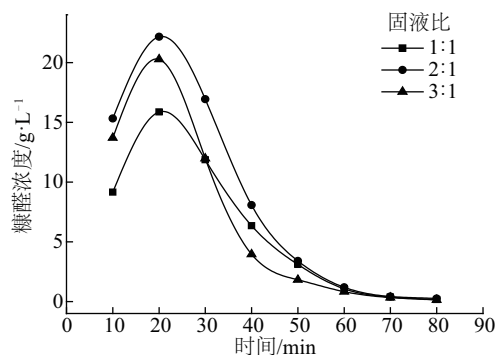
式中,  $Y$  ——糠醛产率,%;  $c$  ——溶液中糠醛浓度, g/L;  $V$  ——糠醛溶液体积, L;  $M$  ——原料中半纤维素量, g;  $S$  ——糠醛选择率,%;  $M_{\text{react}}$  ——参与反应的半纤维素量, g。

研究中糠醛理论产率的计算以玉米芯中半纤维素全部转化为糠醛为计算准则,实际半纤维素中包括 4 种主要成分:聚木糖类、聚葡萄糖甘露糖类、聚半乳糖葡萄糖甘露糖类及联接复杂的葡聚糖<sup>[9]</sup>。木聚糖成分为木质纤维素类原料的 15%~30%<sup>[10]</sup>。许多文献中以 GB/T 2677.9—94<sup>[11]</sup>中方法计算糠醛理论产量,两种方法计算得糠醛产率相差 20%。

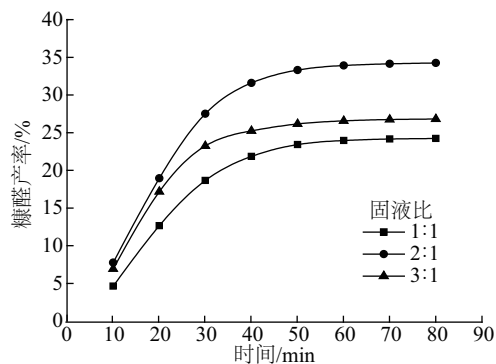
## 2 结果与讨论

### 2.1 Brønsted 酸条件下的优化

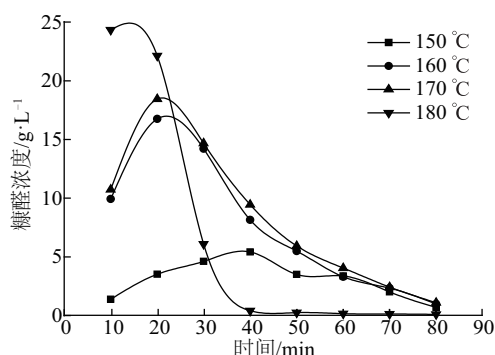
为探讨不同 Lewis 酸在糠醛生产中的影响,首先对单独硫酸作为催化剂的反应条件进行优化,考察了液固比、温度和酸浓度 3 种因素对糠醛产率的影响,反应结果如图 3 所示。



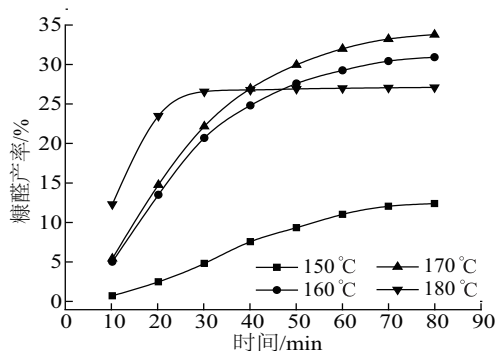
a. 液固比对糠醛浓度的影响



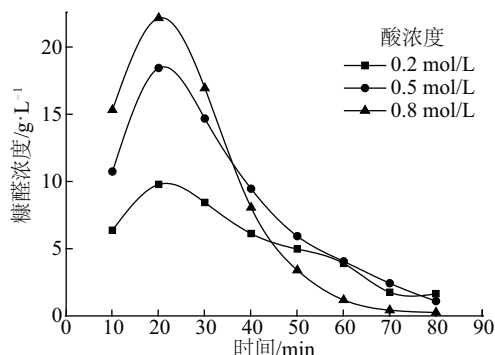
b. 液固比对糠醛产率的影响



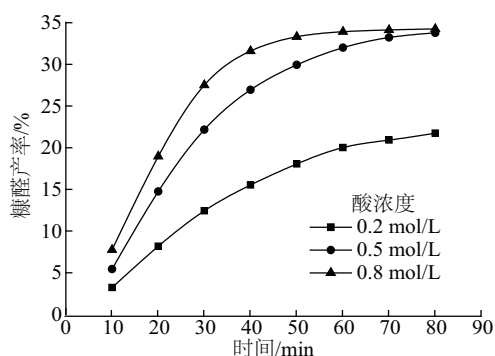
c. 温度对糠醛浓度的影响



d. 温度对糠醛产率的影响



e. 酸浓度对糠醛浓度的影响



f. 酸浓度对糠醛产率的影响

图3 液固比、温度和酸浓度因素对糠醛浓度和产率的影响

Fig. 3 The effect of liquid-solid ratio, temperature and sulfuric acid on concentration and yield of furfural

在考察液固比、温度、酸浓度影响的实验中,所得糠醛浓度较低,主要由于反应釜容积小,水蒸气量相对较大引起。由图 3a、图 3c、图 3e 得,随着时间的延长,糠醛浓度先升高后降低,这是由于木质纤维素的戊聚糖成分在酸性条件下的水解主要分为两个阶段——快速水解阶段与慢速水解阶段。在 Kobayashi 等<sup>[12]</sup>的研究中,快速水解速率约为慢速水解速率的 4.6 倍,快速水解在反应中所占的比例主要取决于原料种类,反应温度、酸浓度等因素<sup>[13,14]</sup>,因此温度与酸浓度条件的优化对于生物质水解制取糠醛至关重要。实验中,水解反应进行到 20 min 时,糠醛浓度才达到最大,这种延迟是由于半纤维素主链结构上的木糖基较侧链上的阿拉伯糖基难发生水解<sup>[14]</sup>。糠醛浓度逐渐降低一方面是由于木聚糖慢速反应开始,另一方面是由于溶解在液体环境中的糠醛发生降解及与木糖中间体的缩合等副反应。

文献[15]在研究木糖与糠醛降解反应中得出糠醛缩合反应速率为:

$$3.4051 \times 10^{10} [A]^{0.1676} \exp\left(-\frac{104.9900 \times 1000}{RT}\right) \quad (3)$$

式中,  $A$  —— 酸浓度, mol/L;  $R$  —— 气体常数, J/(mol·K);  $T$  —— 绝对温度, K。

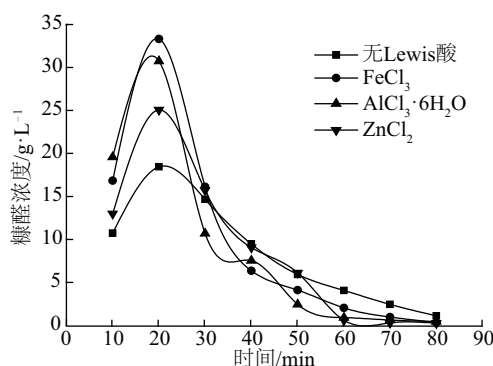
木糖脱水反应速率为:

$$4.1890 \times 10^{10} [A]^{0.1676} \exp\left(-\frac{108.6000 \times 1000}{RT}\right) \quad (4)$$

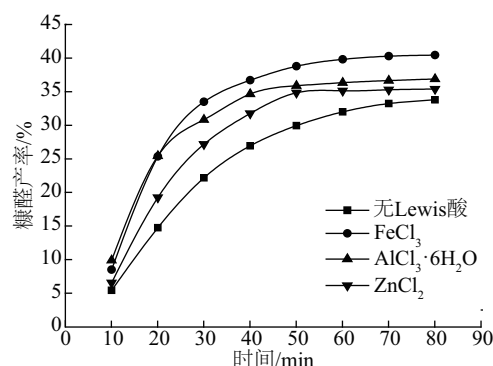
糠醛缩合反应速率与木糖脱水速率数值接近,结果表明缩合反应对糠醛产率的影响较大。由图 3 可知,糠醛生产的最佳温度及最佳酸浓度分别为 170 °C、0.8 mol/L,糠醛产率达到 34.25%。对比 170 °C、0.5 mol/L 条件下的糠醛产量 33.78%,产量仅增长了 0.47%。为减少酸的使用,选择反应条件为 170 °C、0.5 mol/L 硫酸浓度。

## 2.2 Lewis 酸选择

在 Brønsted 酸优化条件下(液固比 2:1,反应温度 170 °C,硫酸浓度 0.5 mol/L)对  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{ZnCl}_2$  这 3 种 Lewis 酸的催化效果进行对比。为保证反应中相等数量的氯离子,  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnCl}_2$  用量分别为 0.050、0.050、0.075 mol/L。Lewis 酸种类对糠醛浓度及产率的影响如图 4 所示。



a. Lewis 酸种类对糠醛浓度的影响



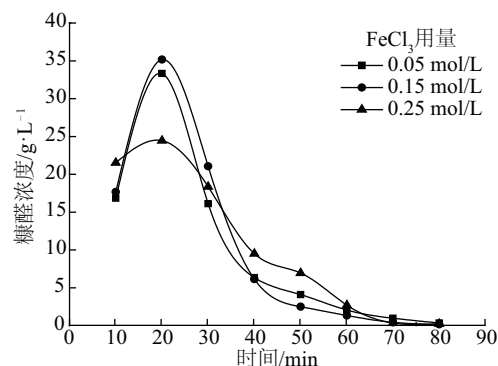
b. Lewis 酸种类对糠醛产率的影响

图 4 Lewis 酸种类对糠醛浓度及产率的影响

Fig. 4 Effect of Lewis acid kind on concentration and yield of furfural

由图 4a 所得,反应进行到 10 min 时,3 种不同 Lewis 酸均能使糠醛浓度增大,以  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为助催化剂的糠醛浓度较其他两种高,且明显高于未加入 Lewis 酸情况。Lewis 酸的加入明显提高了反应速率,主要是由于 Lewis 酸能够促进木糖烯醇化生成中间产物木酮糖<sup>[16]</sup>,Krasley 等<sup>[17]</sup>研究了 Lewis 酸在 Rauhut-Currier 反应中的作用,结果显示, Lewis 酸能够促进分子内 Rauhut-Currier 反应,形成烯醇式中间体,这种烯醇式中间体有利于在木糖转化过程中生成木酮糖。在 Choudhary 等<sup>[18]</sup>的研究中得出,  $\text{CrCl}_3$  的加入促使木糖转化为木酮糖,木酮糖脱水环化速率较木糖高,最终使糠醛产率由 29% 提高到 39%。因此,在反应中形成较多木酮糖中间体对于反应的进行是有利的。由图 4b 得,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnCl}_2$  这 3 种催化剂的加入分别将糠醛产率从 33.78% 提高至 40.45%、36.88% 和 35.40%,文献[19]也对比了不同无机盐催化剂在转化木糖脱水环化制取糠醛实验中,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  表现出优于  $\text{ZnCl}_2$  的催化效果。本实验结果表明,在以木质纤维素类生物质为原料生产糠醛过程中,  $\text{FeCl}_3$  的效果最优。本文对  $\text{FeCl}_3$  的用量进行了优化,结果如图 5 所示。

图 5  $\text{FeCl}_3$  用量对糠醛浓度的影响Fig. 5 Effect of  $\text{FeCl}_3$  dosage on concentration and yield of furfural

随着  $\text{FeCl}_3$  用量由 0.05 mol/L 提升至 0.15 mol/L,糠醛产量由 40.45% 增至 42.66%,这是由于催化剂的增加,破坏半纤维素中更多糖苷键,引起剧烈的水解及脱水反应。在文献[20]的研究中显示,随  $\text{SnCl}_4$  用量由 0.05 mmol 升至 0.10 mmol,糠醛产率由 34.5% 升至 49.3%,表明 Lewis 酸在反应中的用量对糠醛产率十分显著。当  $\text{FeCl}_3$  用量为 0.25 mol/L 时,糠醛浓度在 10 min 时增加明显,进一步佐证糠醛催化剂量的增加,能够明显提高反应速率,最终糠醛产率达到 42.48%,与  $\text{FeCl}_3$  用量为 0.15 mol/L 时比较,糠醛产量基本保持不变,说明反应中催化剂用量已达到最优。

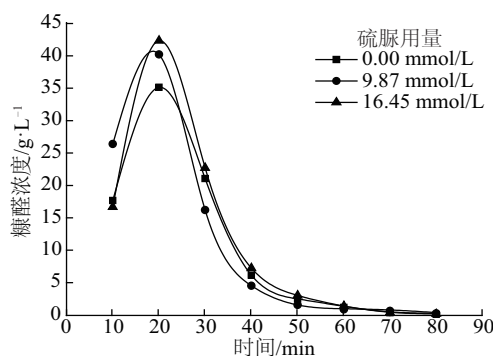
Lewis 酸的加入同样会提高副反应的速率,如在工业生产制取糠醛树脂时,一般会在糠醛及其衍生物中加入苯磺酸或 Lewis 酸作为催化剂<sup>[21]</sup>。由图 5 可知,  $\text{FeCl}_3$  的加入使糠醛浓度降低速率明显增加,表明  $\text{FeCl}_3$  也加快了副反应的进行,使反应物表面覆盖黑色高分子物质——腐殖质,进而阻碍了催化剂与生物质原料的接触,引起水解反应速率的明显降低。

### 2.3 催化剂与阻聚剂结合对糠醛浓度及产量的影响

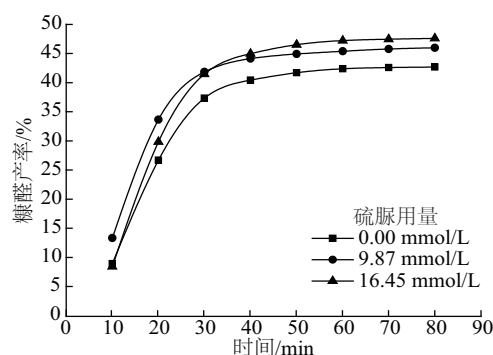
为减少糠醛生产中的副反应,在该以上最优反应条件下生产糠醛实验中加入硫脲作为阻聚剂减少糠醛副反应,结果如图 6 所示,反应条件为液固



比 2:1, 反应温度 170 °C, 硫酸浓度 0.5 mol/L, FeCl<sub>3</sub> 浓度 0.15 mol/L。



a. 硫脲用量对糠醛浓度的影响



b. 硫脲用量对糠醛产率的影响

图6 硫脲用量对糠醛浓度和产率的影响

Fig. 6 Effect of thiourea dosage on concentration and yield of furfural

由图 6a 得, 对比未加入硫脲添加剂的结果, 糠醛浓度的增加表明反应前 20 min 内的水解反应十分剧烈, 这是由于溶解在液相环境中的大量糠醛产物发生了聚合等副反应。许多研究者认为糠醛与木糖中间体的缩合生成糠醛木糖及二糠醛木糖<sup>[22]</sup>, 反应结果过程如图 7 所示, Zeitsch<sup>[1]</sup>认为糠醛与木糖中间体之间能够发生聚合反应, 主要由于活性较大的醛基引起的与木糖中间体之间的反应。另外糠醛分子在酸性条件下发生的自身缩合反应是由于羰基中的氧原子被质子进攻形成碳正离子, 进而与呋喃环上的 $\alpha$ 碳反应生成二聚体, 这种二聚体与单体失水缩合而发生长链聚合反应, 同时, 在长时间的高温酸性条件下, 糠醛中的呋喃环也易发生破坏, 生成甲酸及树脂状黑色聚合物, Marcusson<sup>[23]</sup>认为这种黑色物质是丁二醛的聚合产物, 张 晔<sup>[24]</sup>认为在强酸条件下, 糠醛自身聚合反应如图 8 所示。

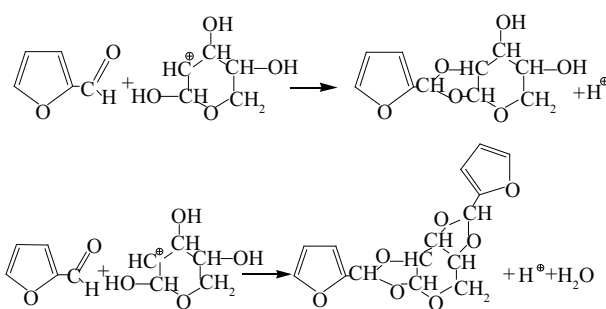


图7 糠醛与木糖中间体的缩合反应<sup>[22]</sup>

Fig. 7 The polymerization between furfural and xylose intermediate<sup>[22]</sup>

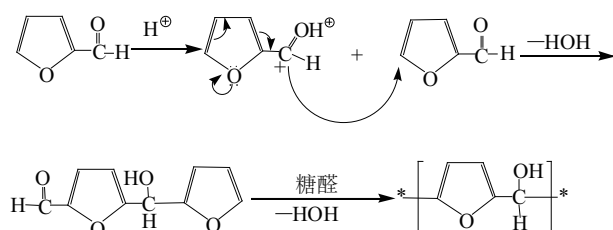


图8 酸性条件下糠醛自缩聚反应<sup>[24]</sup>

Fig. 8 Self-condensation of furfural in the present of acid<sup>[24]</sup>

由图 6b 得, 随着硫脲量的增加, 糠醛产率逐渐增加, 添加量为 16.45 mmol/L 时, 糠醛产量达到 47.59%。由于硫脲在高温熔融时会发生异构化作用生成硫氰酸铵, 其中硫氰酸根离子能够与有机基团结合<sup>[25]</sup>, 可以推测硫氰酸根离子与糠醛聚合体结合进而阻止了剧烈的糠醛链聚合及开环聚合反应。在此基础上, 对糠醛的选择率进行了比较, FeCl<sub>3</sub> 的加入使得糠醛的选择率由 40.46% 提升至 53.61%, 表明 Lewis 酸有利于半纤维素水解脱水生成糠醛的反应, 硫脲阻聚剂的加入进一步使糠醛选择率提高至 62.45%, 说明硫脲的加入阻碍了糠醛副反应, 减少了半纤维素最终生成副产物的损失, 达到了提高了糠醛产率及选择率的目的。

### 3 结 论

综上所述, Lewis 酸与 Brønsted 酸结合提高了玉米芯转化制糠醛的水解反应速率, 以 FeCl<sub>3</sub> 为 Lewis 酸, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为 Brønsted 酸效果最显著, 使糠醛产率由 33.78% 提升至 42.66%。硫脲的加入降低了糠醛生产中聚合等副反应, 在液固比 2:1, 反应温度 170 °C, 酸浓度 0.5 mol/L, FeCl<sub>3</sub> 浓度 0.15 mol/L 及硫脲浓度 16.45 mmol/L 条件下, 糠醛产率达到 47.59%

(GB/T 2677.9—94 方法计算糠醛理论产量,产率为63.61%),选择率达到62.45%,证实了催化剂与阻聚剂在糠醛生产中有效的协同作用。

### [参考文献]

- [1] Zeitsch K J. The chemistry and technology of furfural and its many by-products[M]. The Netherlands: Elsevier Science BV, 2000, 1—21.
- [2] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals[J]. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 2007, 46(38): 7164—7183.
- [3] Yan Kai, Wu Guosheng, Lafleur T, et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals[J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38: 663—676.
- [4] Antunes M M, Lima S, Fernandes A, et al. Catalytic dehydration of D-xylose to 2-furfuraldehyde in the presence of Zr-(W, Al) mixed oxides. Tracing by-products using two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. *Catalysis Today*, 2012, 195(1): 127—135.
- [5] Zhang L, Yu H, Wang P, et al. Conversion of xylan, D-xylose and lignocellulosic biomass into furfural using  $\text{AlCl}_3$  as catalyst in ionic liquid[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 130: 110—116.
- [6] Edmondson J G, Arhancet G B. Compounds and methods for stabilization of furfural compositions[P]. US: 2000-690609, 2000-10-17.
- [7] Xu H, Xiao Q, Yue L, et al. Production of furfural with corn cob[P]. CN: 2011-10106703, 2011-04-27.
- [8] Van Soest P J, Robertson J B, Lewis B A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition[J]. *Journal of Dairy Science*, 1991, 74(10): 3583—3597.
- [9] Ebringerová A, Hromádková Z, Heinze T. Hemicellulose[J]. *Advances in Polymer Science*, 2005, 186: 1—67.
- [10] Hipmann G, Becher N, Pahner F-A, et al. Acid hydrolysis of xylan[J]. *Catalysis Today*, 2016, 259(2): 376—380.
- [11] GB/T 2677.9—94, 造纸原料多戊糖含量的测定[S].
- [11] GB/T 2677.9—94, Fibrous raw material-Determination of pentosan[S].
- [12] Kobayashi Tatsuyoshi, Sakai Yoshio. Hydrolysis rate of pentosan of hardwood in dilute sulfuric acid[J]. *Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan*, 1956, 20(1): 1—7.
- [13] Aguilar R, Ramírez J A, Garrote G, et al. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 55(4): 309—318.
- [14] Rodríguez-Chong A, Ramírez J A, Garrote G, et al. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment[J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 61(2): 143—152.
- [15] Chen Zhou, Zhang Weijiang, Xu Jiao, et al. Kinetics of xylose dehydration into furfural in acetic acid[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(4): 659—666.
- [16] Marcotullio G, de Jong W. Furfural formation from D-xylose: the use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields[J]. *Carbohydrate Research*, 2011, 346(11): 1291—1293.
- [17] Krasley A T, Malachowski W P. The first report of Lewis acid reagents in the intramolecular Rauht-Currier reaction[J]. *Tetrahedron Letters*, 2015, 56(44): 6073—6076.
- [18] Choudhary V, Sandler S I, Vlachos D G. Conversion of xylose to furfural using Lewis and Brønsted acid catalysts in aqueous media[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(7): 2022—2028.
- [19] Wang Wenju, Li Huiling, Ren Junli, et al. An efficient process for dehydration of xylose to furfural catalyzed by inorganic salts in water/dimethyl sulfoxide system[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(5): 741—747.
- [20] Wang Wenju, Ren Junli, Li Huiling, et al. Direct transformation of xylan-type hemicelluloses to furfural via  $\text{SnCl}_4$  catalysts in aqueous and biphasic systems[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 183: 188—194.
- [21] 周林成, 李彦锋, 门雪虎, 等. 糠醛系功能高分子材料的研究进展[J]. *功能材料*, 2005, 36(4): 499—502.
- [21] Zhou Lincheng, Li Yanfeng, Men Xuehu, et al. Research progress of functional polymer materials derived from furfural[J]. *Functional Materials*, 2005, 36(4): 499—502.
- [22] Dunlop A P, Peters F N. The Furans[M]. New York: American Chemical Society, 1953, 377—399.
- [23] Marcusson J. Synthesis of humins and humic acids[J].

- Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Abteilung)B; Abhandlungen, 1921, 54(3): 542—545.
- [24] 张 晔. 无机盐催化半纤维素水解制备糠醛的研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2014.
- [24] Zhang Ye. Conversion of hemicellulose into furfural using inorganic salt catalysts [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2014.
- [25] Patai S. The chemistry of cyanates and their thio derivatives [M]. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 1977, 821—878.

## THE SYNERGISTIC EFFECT OF CATALYST AND INHIBITOR ON FURFURAL PRODUCTION

Xu Wenjuan, Lu Junjie, Cai Qinjie, Zhang Suping

(Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, Research Center for Biomass Energy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** In the process of furfural production, it is necessary to promote hydrolysis of hemicellulose and pentose and decrease furfural side-reactions. This paper investigated the combination effect of Brønsted and Lewis acid in conversion of corncobs to furfural and compared effects of three different Lewis acids, including  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZnCl}_2$  with sulfuric acid. On this basis, thiourea was added into furfural production to prevent furfural side-reactions, such as polymerization, which results in furfural yield increasing from 33.78% to 47.59% (63.61%, with calculation method of GB/T2677.9—94) and furfural selectivities increasing from 40.46% to 62.45%.

**Keywords:** furfural; catalyst; electrolysis; corncobs