

# 多级孔锰/铌复合催化剂的合成及纯水中催化氧化5-羟甲基糠醛研究

朱海航, 申万岭\*

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年4月19日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

## 摘要

采用模板法,在相对温和的条件下成功合成了一系列Nb/Mn-x多级孔铌/锰复合催化剂。使用XRD、FTIR、SEM、XPS和接触角测量等技术对样品进行表征,以确定其形态和亲水/疏水特性,同时也确认了Mn元素的负载并分析了其存在的价态。结果表明,大孔被成功引入了介孔磷酸铌中,制备出了多级孔磷酸铌载体,并在其上成功地均匀负载了Mn元素。Mn元素以 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>晶相和Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>以及Mn<sup>4+</sup>等价态形式存在。催化剂的表面疏水性随Mn负载量的升高呈现先升高后降低的趋势。这些催化剂在使用纯水作为溶剂将5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲醛和5-甲酰基呋喃-2-羧酸方面表现出良好的催化效率。其中,Nb/Mn-0.045取得了最佳的催化性能。在最佳反应条件下(140°C, 3.5 h), 2,5-呋喃二甲醛收率和选择性分别达到最大值7%和28.5%,对于5-甲酰基呋喃-2-羧酸而言,收率在160°C, 3.5 h的条件下达到最大5.79%,5-羟甲基糠醛转化率为33.15%。研究结果表明适宜的Mn元素负载量、反应温度与反应时间对催化效率至关重要。此外,Nb/Mn-0.045表现出一定的可回收性。

## 关键词

锰/铌, 5-羟甲基糠醛, 2,5-呋喃二甲醛, 5-甲酰基呋喃-2-羧酸, 多相催化

# Synthesis of Hierarchical Porous Manganese/Niobium Composite Catalysts and Catalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural in Pure Water

Haihang Zhu, Wanling Shen\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Apr. 19<sup>th</sup>, 2024; accepted: May 24<sup>th</sup>, 2024; published: May 31<sup>st</sup>, 2024

\*通讯作者。

## Abstract

A series of Nb/Mn-x multistage porous niobium/manganese composite catalysts were successfully synthesised under relatively mild conditions using a template method. The samples were characterised using XRD, FTIR, SEM, XPS and contact angle measurements to determine their morphology and hydrophilic/hydrophobic properties, as well as confirming the loading of the Mn element and analysing the valence states present. The results showed that macropores were successfully introduced into mesoporous niobium phosphosilicate to prepare a multistage porous niobium phosphosilicate carrier, which was successfully and homogeneously loaded with elemental Mn. The elemental Mn was present in the form of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> crystalline phases and valence states such as Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, and Mn<sup>4+</sup>. The surface hydrophobicity of the catalysts showed a tendency to increase and then decrease with the increase of Mn loading. These catalysts showed good catalytic efficiency in the conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxaldehyde and 5-formylfuran-2-carboxylic acid using pure water as solvent. Among them, Nb/Mn-0.045 achieved the best catalytic performance. The yield and selectivity of 2,5-furandicarboxaldehyde reached a maximum of 7% and 28.5%, respectively, under the optimum reaction conditions (140°C, 3.5 h), and for 5-formylfuran-2-carboxylic acid, the yield reached a maximum of 5.79% at 160°C, 3.5 h, and the conversion of 5-hydroxymethylfurfural was 33.15%. The results indicate that the appropriate Mn elemental loading, reaction temperature and reaction time are crucial for the catalytic efficiency. In addition, Nb/Mn-0.045 showed some recoverability.

## Keywords

Manganese/Niobium, HMF, DFF, FFCA, Heterogeneous Catalysis

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

通过 5-羟甲基糠醛(HMF)的选择性氧化可以生产重要的高值化学品[1]。其中, 2,5-呋喃二甲醛(DFF)和 5-甲酰基呋喃-2-羧酸(FFCA)是最重要的高值化学品之一。DFF 可以用作各种抗真菌剂、杀线虫剂、药剂、多孔有机框架、聚氨酯和大环配体的前体[2]。DFF 可以通过选择性氧化 HMF 的羟甲基来获得。而 FFCA 对于药物衍生物的合成具有一些独特的结构优势, 这已在两项专利中得到证实[3]。

研究初期, 研究人员尝试使用不同的牺牲氧化剂(如 NaOCl、BaMnO<sub>4</sub>、CrO<sub>3</sub>-吡啶等)合成 DFF [4], 但这些氧化剂由于其对环境有毒有害的性质而应用受限。为了解决这个问题, 空气或分子氧被广泛认为是对环境无害的氧化剂。

使用贵金属基多相催化剂催化氧化 HMF 生成 DFF 已有大量报道, 人们对在活性炭、ZrP、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等各种载体上负载 Ru 进行了大量探索[5]。虽然贵金属基催化剂对于 HMF 的选择性氧化非常有效, 但较长的反应时间和较高的价格是其使用的限制因素。在几种非贵金属中, V 基催化剂具有较高的催化活性。Antonyraj 等人[6]使用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C 催化剂进行了催化 HMF 转化为 DFF 的实验, 在相对温和的压力下, 得到了 95% 以上的 HMF 转化率与 DFF 选择性。尽管 V 基催化剂所带来的催化效果十分理想, 但因其具有毒性以及易发生交叉聚合而降低了其工业可行性。

除此以外, 使用 Fe、Co、Mn、Ce、Mo 和 Cu 等非贵金属进行 HMF 的选择性氧化也得到了广泛研究。其中, Tong 等人[7]使用 Cu/MnO<sub>2</sub> 对 HMF 进行选择氧化实验, 在乙醇中实现了 96% 的 DFF 收率, 5 小时内 HMF 转化率为 86%。在过渡金属中, 锰因其特定的表面-晶格氧相互作用而被认为是一种高效的催化剂。有充分证据表明, Mn 结构中包含其他材料, 会增加其氧化倾向[8] [9]。这一特殊性质为研究掺杂其他元素促进的 Mn 基催化剂奠定了可靠的基础, 使用 Mn 基催化剂有望进一步提高催化氧化 HMF 制备 DFF 的工业可行性。

在多相催化中, 分子的扩散对催化剂的活性具有显著影响, 如果分子的扩散受阻, 反应的效率将大大降低。此外, 积碳带来催化剂的失活问题, 不仅导致催化剂活性的降低, 同时也影响催化剂的使用寿命[10] [11]。对催化剂的结构参数进行优化是解决以上问题的有效途径, 通过将大孔结构引入介孔催化剂中制备多级孔材料, 可以显著改善单一介孔催化剂的传质效率。此外, 多级孔结构还可以加强传质效率并减少积碳产生, 从而有效提高催化剂的稳定性和使用寿命[12] [13]。

本工作中, 以高锰酸钾为锰源, 聚苯乙烯胶体晶体为硬模板, 制备 Nb/Mn-x 多级孔锰/铌复合催化剂, 通过一系列表征技术研究了该材料的性质, 并进行了将其用于催化氧化 HMF 生成 DFF 和 FFCA 的研究。

## 2. 催化剂制备

### 2.1. 多级孔磷硅酸铌材料的制备

称取 0.6 g F127 于烧杯中, 加入 30 mL 去离子水, 搅拌 10 min 使 F127 完全溶解。随后, 向 F127 溶液中分别滴加 0.750 mL 浓 HCl 和 0.218 mL 44% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液将 pH 调节至 3.5。将溶液在 35°C 下以 300 r min<sup>-1</sup> 的速度持续搅拌 2 h。然后将预先制备的酒石酸铌溶液滴加至混合溶液中, 添加 0.95 g 磷酸氢二铌和 0.225 mL 正硅酸四乙酯, 最后, 向混合溶液中加入 3 g 聚苯乙烯微球。将恒温加热磁力搅拌器的温度设置为 40°C, 持续搅拌溶液 20 h。待搅拌结束后, 将混合溶液转移至内衬有聚四氟乙烯的水热反应釜中, 封闭容器, 将反应釜置于 150°C 的鼓风干燥箱中进行水热晶化, 持续 24 h。当晶化过程结束后, 自然放置反应釜使其冷却至室温, 通过真空抽滤分离固体。将所得固体在 120°C 下干燥 2 h, 随后将所得固体溶于冷甲苯中并以 300 r min<sup>-1</sup> 的速度搅拌 1 min, 搅拌结束后通过真空抽滤分离所得固体, 重复以上步骤 3 次。随后将所得固体置于烧杯中, 取 10 mL 乙醇以洗涤残留甲苯。将所得固体于 120°C 下干燥 2 h 并研磨, 得到白色固体粉末。将所得固体粉末命名为 NbSiP-Hp。

### 2.2. 多级孔锰/铌复合催化剂的制备

分别称取 0.023 g、0.012 g、0.021 g、0.031 g 高锰酸钾于烧杯中, 加入 30 mL 去离子水, 以 300 r min<sup>-1</sup> 的速度搅拌 10 min 使高锰酸钾溶液完全溶解, 得到一系列不同浓度的高锰酸钾溶液。

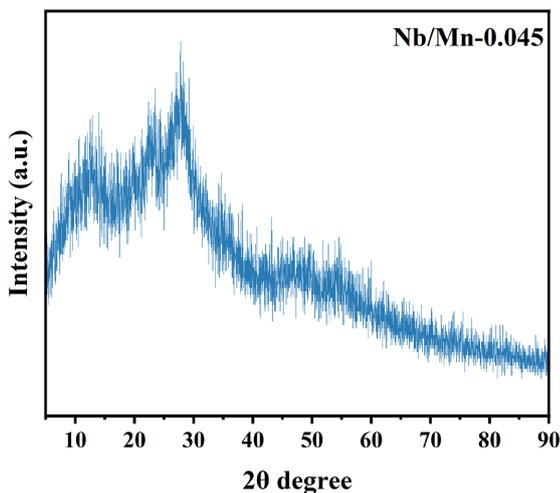
称取 0.3 g NbSiP-Hp 固体粉末于已配置好的不同浓度高锰酸钾溶液中, 将混合液以 700 r min<sup>-1</sup> 的速度在室温下持续搅拌 6 h, 搅拌结束后使用真空抽滤分离固体粉末, 将所得固体粉末于 120°C 下烘干 2 h。随后将所得固体简单水洗 3 次以去除多余高锰酸钾, 在 120°C 下烘干 2 h, 得到一系列不同 Mn 负载量的 Nb/Mn 固体粉末, 并根据所用高锰酸钾溶液浓度的不同将其分别命名为 Nb/Mn-0.005、Nb/Mn-0.025、Nb/Mn-0.045、Nb/Mn-0.065。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. X 射线衍射分析

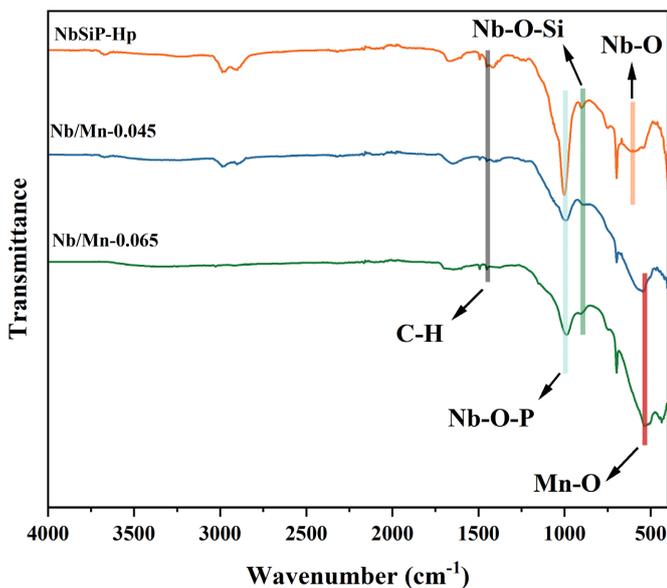
通过 X 射线衍射技术, 可以获得有关 Nb/Mn-x 多级孔锰/铌复合催化剂晶体结构的重要信息。图 1 为 Nb/Mn-0.045 催化剂的衍射图谱, 在  $2\theta = 12.9^\circ$  和  $19.9^\circ$  处观察到两个相对较宽的衍射峰, 这些峰分

别对应于  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (PDF#97-015-0462)的(200)和(001)晶面, 根据布拉格公式计算, 其对应的晶面间距  $d$  分别为  $6.9 \text{ \AA}$  和  $4.5 \text{ \AA}$ , 这表明 Mn 元素被成功负载到了催化剂中。此外,  $2\theta = 23.3^\circ$  和  $27.7^\circ$  处观察到的两个相对较宽的衍射峰, 分别对应于四方  $\text{NbOPO}_4$  相的(101)和(200)晶面[14] [15]。根据布拉格公式计算, 其对应的晶面间距  $d$  分别为  $3.8 \text{ \AA}$  和  $3.2 \text{ \AA}$ 。除了上述明显的衍射峰, 我们还在  $2\theta = 40^\circ$  和  $60^\circ$  之间观察到了多个很弱的宽峰信号。这表明 Nb、Mn、P、Si 原子的排列整体上是无序的。



**Figure 1.** Wide angle XRD patterns of the Nb/Mn-0.045 samples  
**图 1.** Nb/Mn-0.045 的广角 XRD 谱图

### 3.2. 傅里叶红外光谱分析



**Figure 2.** FTIR spectra of Nb/Mn-x and NbSiP-Hp samples  
**图 2.** Nb/Mn-x 和 NbSiP-Hp 样品的 FTIR 光谱

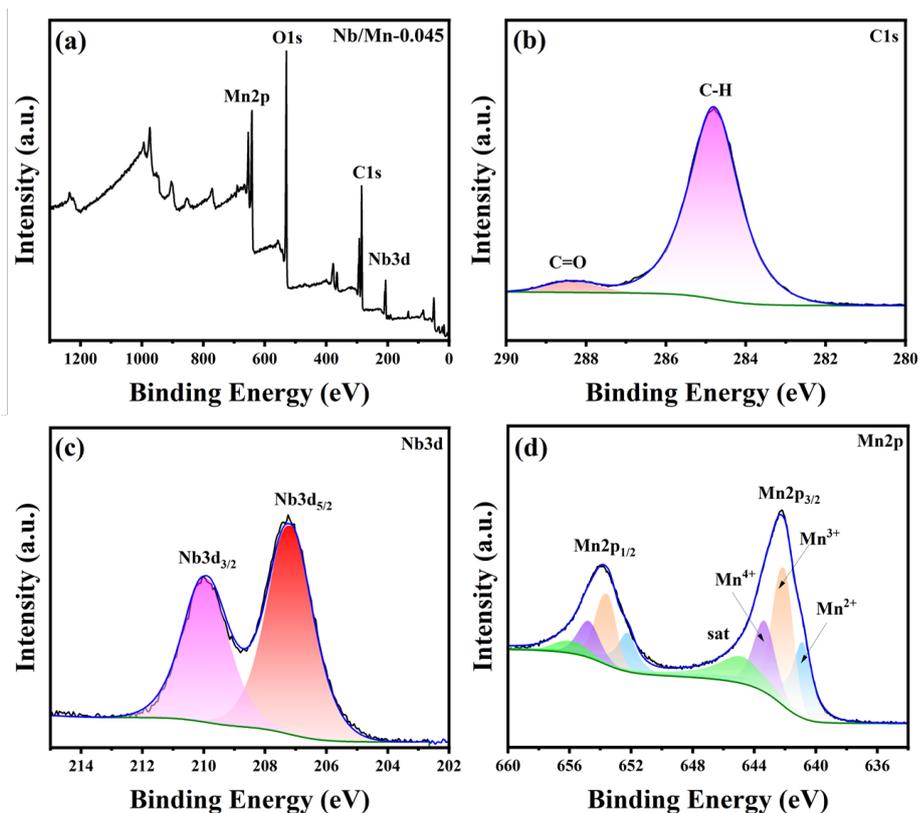
通过傅里叶红外光谱分析对 NbSiP 多级孔材料以及 Nb/Mn-x 多级孔锰/铌复合催化剂所具有的分子结构和化学组成进行了研究。图 2 显示了所合成的 NbSiP 多级孔材料以及 Nb/Mn-x 多级孔锰/铌复合催化剂

在  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  范围内的 FTIR 谱图。通过观察谱图可以看到, Nb/Mn-0.0045 和 Nb/Mn-0.0065 的 FTIR 谱图与未负载 Mn 元素的 NbSiP-Hp 的 FTIR 谱图在  $600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  范围内基本相同, 这表明低比例的 Mn 元素添加并没有对 NbSiP 多级孔材料原有的分子结构和化学组成造成显著影响。在  $1424\text{ cm}^{-1}$  处观察到的峰可以归因于 C-H 键的弯曲振动, 这表明有机模板剂存在于催化剂的结构当中。在  $645\text{ cm}^{-1}$  处观察到的峰可以归因于八面体  $\text{NbO}_6$  基团中 Nb-O 键的伸缩振动[16]。另外, 在所有样品的谱图中, 均在  $1009\text{ cm}^{-1}$  处观察到一个显著的峰, 该峰对应着 Nb-O-P 键的不对称伸缩振动[17], 这一发现意味着磷酸盐基团通过氧桥键与铌结合。此外, 在  $875\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰表明催化剂中 Si-O-Nb 键的存在, 这表明硅酸盐基团已被插入到了氧化铌骨架当中[18]。

但是 Nb/Mn-0.0045 和 Nb/Mn-0.0065 的 FTIR 光谱在  $532\text{ cm}^{-1}$  出均出现了一个新的吸收峰, 可归因于 Mn-O 键的伸缩振动[19], 其强度随 Mn 负载量的提高而显著增加, 这表明 Mn 元素在 NbSiP-Hp 多级孔材料上的成功负载, 这一分析结果与 X 射线衍射分析所得到的结论相一致。

### 3.3. X 射线光电子能谱分析

为了验证催化剂表面的元素组成以及元素具体的化学状态, 使用 X 射线光电子能谱分析对 Nb/Mn 多级孔锰/铌复合催化剂进行了表征与分析, Nb/Mn 多级孔复合催化剂的 XPS 分析结果如图 3 所示。Nb/Mn-0.045 在 XPS 全扫描光谱(图 3)上存在四个主要的峰, 分别归属于 C1s、Nb3d 和 Mn2p [20]。这表明催化剂中存在 C、Nb、Mn 元素, 这些结果与下文元素分布图(图 4(d)~(f))所得到的结果一致, 所制备的催化剂的成分和期望的设计相符。



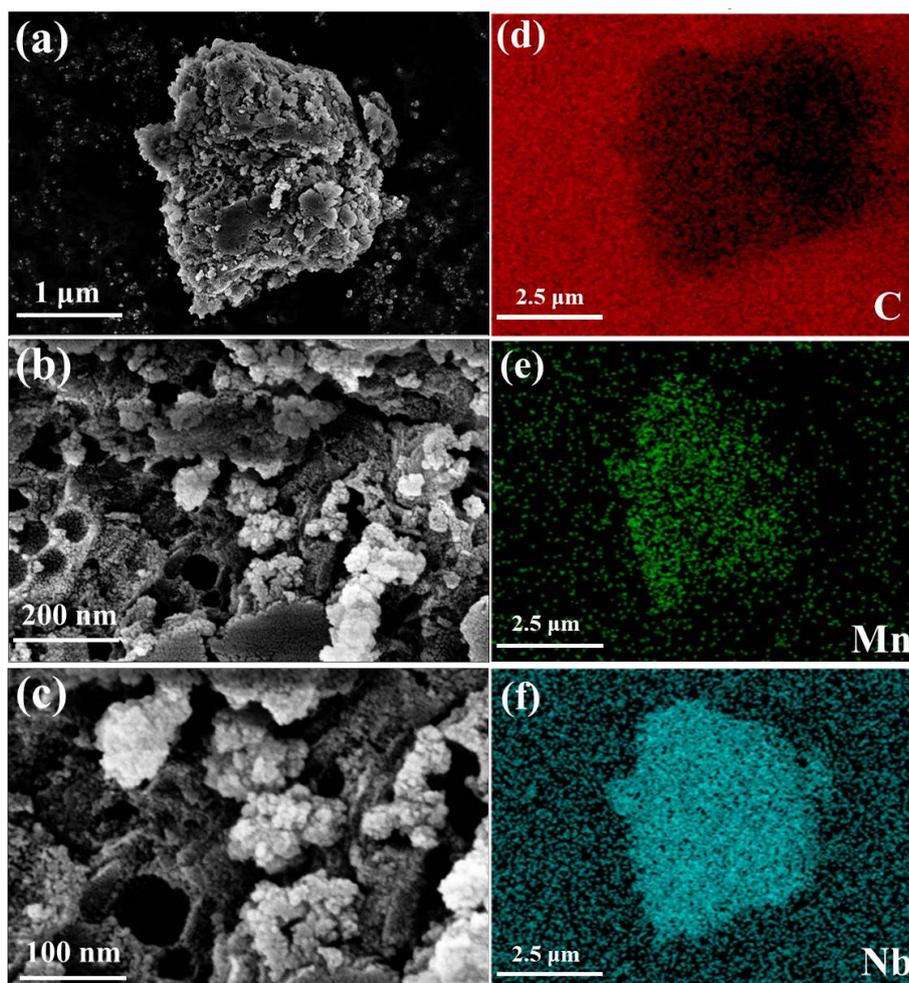
**Figure 3.** (a) Full scan spectrum of Nb/Mn-0.045; (b) C1s, (c) Nb3d and (d) Mn2p XPS analysis of Nb/Mn-0.045

**图 3.** (a) Nb/Mn-0.045 的全扫描光谱; Nb/Mn-0.045 的(b) C1s、(c) Nb3d 和(d) Mn2p 的 XPS 分析

图 3(b)显示 C1s 的 XPS 结合能谱, 可以分别在 284.8 eV 和 288.34 eV 处拟合出两个峰, 分别对应于 C-H 键和 C = O 键[21] [22]。Nb3d 区域对于详细描述材料中 Nb 的电子态是最具特征性的, 图 3(c)显示 Nb3d 的 XPS 结合能谱, 可分别在 207.4 eV 和 210.16 eV 处以两个分峰来拟合, 对应于两种可能的能态(即 Nb3d<sub>5/2</sub> 和 Nb3d<sub>3/2</sub>) [23] [24]。此外, 不存在与 Nb 的其他氧化态相对应的额外双峰(例如 204 eV 对应的 Nb<sup>2+</sup>, 或 205 eV 对应的 Nb<sup>4+</sup>), 这一结果表明催化剂样品中所有铌都以 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的形式存在于其中。图 3(d)显示 Mn2p 的 XPS 结合能谱, 641.8 eV 处的不对称 Mn2p<sub>3/2</sub> 峰可以去卷积为几个结合能分别为 640.8、641.6、642.8 和 644.8 eV 的子峰, 分别对应于 Mn 元素 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>的不同价态, 以及 Mn 元素的特征震激峰[25] [26], 这表明锰在催化剂表面以多种价态存在。综上所述, 通过 XPS 分析, 我们确认了 Nb/Mn 多级孔锰/铌复合催化剂的化学成分与价态, Mn 元素被成功的负载于 NbSiP-Hp 的表面, 以上分析结果也与 XRD 以及 FTIR 的分析结果相吻合。

### 3.4. 扫描电镜分析

扫描电镜(SEM)是研究催化剂微观结构和粒子尺寸特性的关键技术。如图 4(a)所示, 通过观察可以发现, SEM 图像清楚地显示了 Nb/Mn-0.045 催化剂为直径范围在 2~10 μm 的非规则且非均质的微米级颗粒。



**Figure 4.** (a)~(c) SEM images at different magnifications and (d)~(f) Elemental mappings of the Nb/Mn-0.045 samples

**图 4.** Nb/Mn-0.045 样品(a)~(c)不同放大倍数的 SEM 图像和(d)~(f)元素分布图

图 4(b)~(c)为更细致的高放大倍数照片,通过这些照片可以看出,这些微米级催化剂颗粒是由直径大约在 10~20 nm 的粗糙纳米颗粒团聚而形成的,这些纳米颗粒间的紧密团聚使得 Nb/Mn-0.045 催化剂形成了很多堆积介孔,从而增加了催化剂的比表面积,为催化反应提供了更多暴露的活性位点。此外还可以观察到催化剂存在着许多直径在 50 nm 以上的大孔,这表明大孔被成功的引入到催化剂中,大孔结构可以有效的提高传质效率并减少积碳的产生,从而对催化反应的速率和催化剂的使用寿命产生积极的影响。

图 4(d)~(f)为 Nb/Mn-0.045 多级孔锰/铌复合催化剂的元素分布图,从元素分布来看,C、Nb 和 Mn 等元素在催化剂表面呈现出均匀分布,且 C 和 Nb 的含量较多,而 Mn 的含量相对较少,表明 Mn 元素被均匀负载到了磷硅酸铌载体上。均匀的元素分布可以使底物分子在催化剂的活性位点上获得均一的活化环境。

### 3.5. 静态接触角分析

接触角测量是研究固体表面亲水性和疏水性的一种普遍方法。通过测量一系列 Nb/Mn-x 多级孔锰/铌复合催化剂的静态接触角,对催化剂的亲/疏水性与 Mn 元素负载量的关系进行了表征和分析。如图 5(a)~(d)所示,通过调节催化剂合成过程中所使用的高锰酸钾溶液的浓度,可以发现催化剂的亲/疏水性得到了不同程度的调节。在未负载 Mn 元素的情况下,NbSiP-Hp 催化剂展现出较为明显的疏水性,其接触角高达 124.4°,这样一个较大的接触角不利于催化剂在水中的分散以及亲水性底物与催化剂表面活性位点的接触。当进行较低浓度的 Mn 元素负载时,可以观察到 Nb/Mn-0.025 样品的接触角增大到了 134.4°,催化剂表面的疏水性进一步增强。但是,随着 Mn 元素负载量的进一步升高,显示出催化剂表面的亲水性也随之增加,Nb/Mn-0.045 样品的接触角下降至 103°,而 Nb/Mn-0.065 样品的接触角进一步降至 92.5°。这一变化可能归因于 Mn 元素的引入过程中高锰酸钾对载体的氧化而带来的高亲水性。除此之外,催化剂适宜的亲/疏水性对催化效率存在着重要的影响,一方面,过高的疏水性可能会阻碍催化剂与水相中的反应物质的接触,从而使催化效率降低;另一方面,过于亲水的表面则可能阻碍产物分子从催化活性位点上的脱离。因此,适度的表面亲/疏水性能够促进反应物分子在催化剂表面的吸附与解吸过程,从而提高催化剂的催化效率,这对于催化反应的进行至关重要。

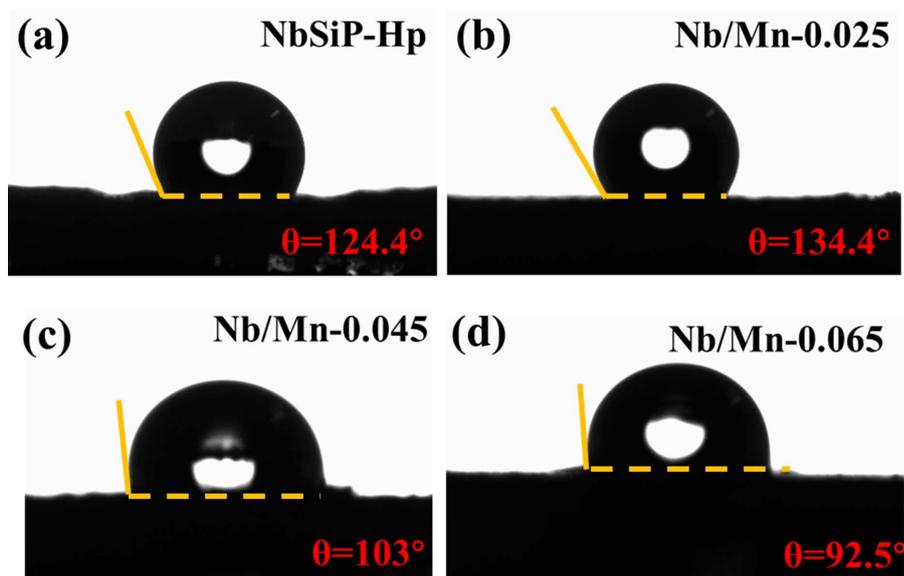
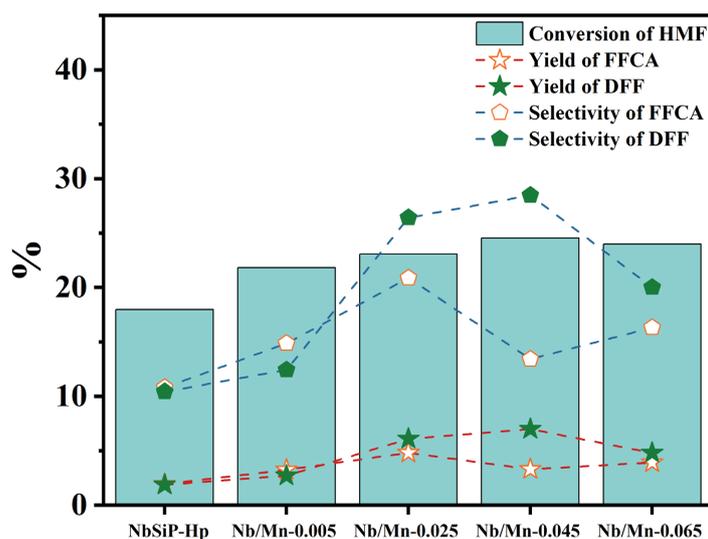


Figure 5. Static contact angle of Nb/Mn-0.045 samples in air atmosphere  
图 5. Nb/Mn-0.045 样品在空气中的静态接触角

### 3.6. 催化活性评价

#### 3.6.1. 催化剂合成条件的影响

首先研究了催化 HMF 转化为 DFF 的过程中, 催化剂合成条件对 DFF 收率及选择性的影响, 即在相同的反应条件下, 用一系列 Nb/Mn-x 多级孔复合催化剂进行了在纯水中催化氧化 HMF 实验, 实验结果如图 6 所示。首先, 未进行 Mn 元素负载的 NbSiP-Hp 催化剂表现出最低的 HMF 转化率和 DFF、FFCA 选择性, 而进行了 Mn 元素负载的 Nb/Mn-x 催化剂的催化效率均得到一定程度的提升, 这表明 Mn 元素的引入对 HMF 的转化起着关键作用。从图中可以观察到, 对于进行了 Mn 元素负载的催化剂而言, 随着 Mn 元素负载量的调整, DFF 的收率与选择性均表现出先上升后下降的趋势, 这种现象可能是由于随着 Mn 元素负载量的增加, 催化剂表面上的催化活性位点也随之增加, 从而得到了更高的 DFF 收率和选择性, 但是, 随着 Mn 元素负载量进一步增加, 使得 DFF 被进一步氧化, 从而生成了较多的 FFCA, 由此导致了 DFF 的选择性下降。因此, 可以根据以上实验分析结果确定, 催化剂制备过程中使用 0.045M 的高锰酸钾溶液进行 Mn 元素的负载, 可以得到具有最佳催化效果的 Nb/Mn-0.045 催化剂, 使用此催化剂在纯水溶剂中进行催化反应, 在 24.54% 的 HMF 转化率下可以获得 28.47% 的 DFF 选择性和 13.41% 的 FFCA 选择性。4.4.2 和 4.4.3 中的催化实验也将在此催化剂的基础上进行。



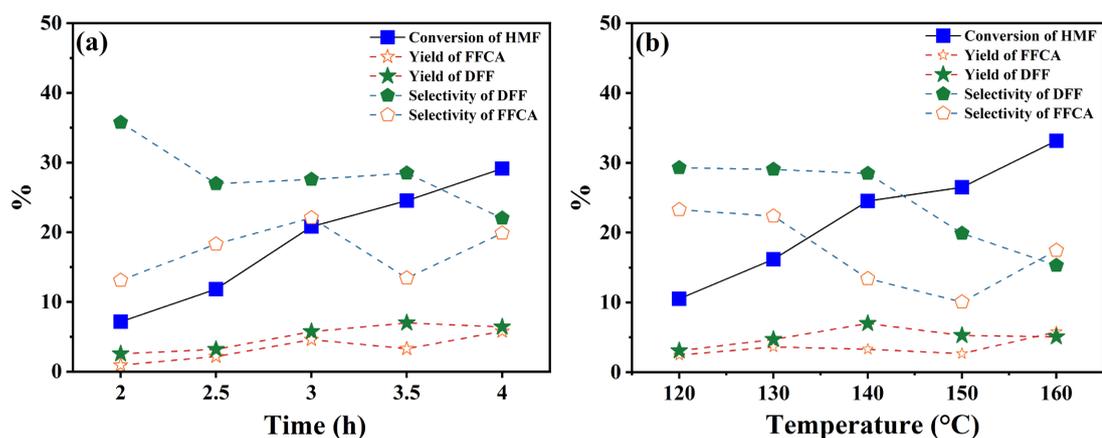
**Figure 6.** The effect of different Mn loading levels on the catalytic performance during the synthesis of Nb/Mn-x catalysts (Reaction conditions: 140°C, 3.5 h)

**图 6.** Nb/Mn-x 催化剂合成过程中 Mn 元素负载量的不同对催化性能的影响 (反应条件: 140°C, 3.5 h)

#### 3.6.2. 反应温度和反应时间的影响

为了最大化 DFF 和 FFCA 的收率, 对反应条件进行了优化, 研究了反应时间和反应温度对 HMF 转化率、DFF 选择性和收率以及 FFCA 选择性和收率的影响。反应时间对催化效果的影响如图 7(a)所示。随着反应时间的延长, HMF 转化率不断增加, 表明更长的反应时间有利于 HMF 的转化。DFF 的选择性呈现逐渐下降的趋势, 而 DFF 的收率呈现出先升高后下降的趋势, 这是由于随着反应的进行, DFF 被进一步氧化形成 FFCA。当反应时间达到 3.5 h 时, 得到了 DFF 的最佳收率, 为 7%。而 FFCA 在反应时间达到 4 h 时得到了最大收率。以上实验结果表明, 过长的反应温度会导致 DFF 被进一步氧化生成 FFCA, 从而降低了 DFF 的选择性和收率。

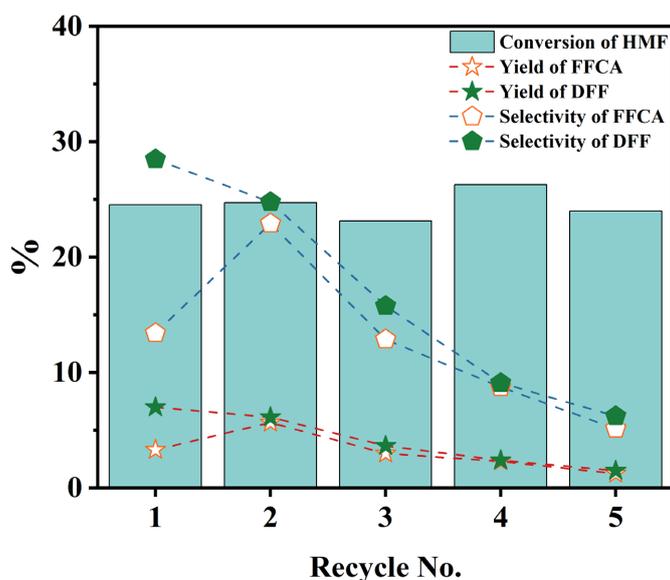
以反应时间 3.5 h 进行了反应温度对催化反应活性的影响实验(图 7(b))。可以观察到, 随着反应温度的升高, DFF 的选择性呈现出逐渐下降的趋势, 而 DFF 的收率呈现出先上升后下降的趋势。当反应温度达到 140°C 时, DFF 的收率达到最高, 为 7%。当温度升高至 150°C 时, HMF 转化率仍保持上升趋势, 然而, DFF 选择性下降至 20%, 收率下降至 5.3%。当温度升高至 160°C 时, FFCA 的选择性超过了 DFF 的选择性。这种现象表明, 温度过高会促进 DFF 进一步氧化生成 FFCA 导致其选择性和收率的降低。因此, 确定最佳反应温度为 140°C。对 FFCA 而言, 随着反应温度的升高, FFCA 的收率处于 2.45%~5.79% 的范围内, FFCA 在 160°C 的条件下得到了最大收率, 这表明增高反应温度对于提高 FFCA 的收率是更加有利的。



**Figure 7.** Effect of (a) reaction time (reaction conditions: 140°C) and (b) reaction temperature (reaction conditions: 3.5 h) on catalytic activity

**图 7.** (a) 反应时间(反应条件: 140°C)和(b) 反应温度(反应条件: 3.5 h)对催化活性的影响

### 3.6.3. 催化剂的循环稳定性



**Figure 8.** Stability test of Nb/Mn-0.045 catalysts (Reaction conditions: 140°C, 3.5 h)

**图 8.** 催化剂 Nb/Mn-0.045 的稳定性测试(反应条件: 140°C, 3.5 h)

在进行工业规模的催化反应时, 催化剂的可回收性和稳定性是至关重要的考量因素, 这直接关系到催化反应的成本效率和环境可持续性。为了研究 Nb/Mn-x 多级孔锰/铌复合催化剂的可回收性和稳定性, 进行了一系列催化剂循环测试, 当反应完成后, Nb/Mn-0.045 催化剂可以通过离心从反应混合物中回收, 然后用去离子水连续洗涤 3 次, 并在 80°C 的烘箱中干燥过夜。实验结果如图 8 所示, 通过观察发现, 多次循环使用对 HMF 的转化率效果影响不大, 当进行第五次循环时, HMF 的转化率为 24%, 对比于第一次的循环效果, 仍然保持着 97.8% 的催化效果。但是, DFF 的收率随着循环次数的增加而逐渐降低, 当进行第二次循环时, DFF 的收率为 6.1%, 为初次使用效果的 87.1%, 催化活性没有明显损失。证实了催化剂在纯水中具有一定的稳定性。当进行第五次循环时, DFF 的收率为 1.5%, 仅为初始循环中观察到的收率的 21.4%, 对于 FFCA 而言, 在前三次循环中, 收率与选择性分别保持在 3%~5.7% 和 12.9%~13.4% 的范围内, 但当循环进行到第五次时, FFCA 的收率也出现了显著降低, 为初次使用效果的 38.2%。催化剂收率和选择性降低的现象可能是由于多次使用导致其活性位点的失活, 从而使催化剂的催化效果变差。

#### 4. 结论

我们采用模板法, 成功合成了一系列 Nb/Mn-x 多级孔铌/锰复合催化剂。使用 XRD、FTIR、SEM、XPS 和接触角测量等技术对样品进行表征, 以确定其形态和亲水/疏水特性, 同时也确认了 Mn 元素的负载并分析了其存在的价态。结果表明, 大孔被成功引入了介孔磷硅酸铌中, 并在其上成功地均匀负载了 Mn 元素。Mn 元素以  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 晶相和 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup> 以及 Mn<sup>4+</sup> 等价态形式存在。催化剂的表面疏水性随 Mn 负载量的升高呈现先升高后降低的趋势。这些催化剂在使用纯水作为溶剂将 HMF 转化为 DFF 方面表现出良好的催化效率。其中, Nb/Mn-0.045 取得了最佳的催化性能。在最佳反应条件下(140°C, 3.5 h), DFF 收率和 DFF 选择性分别达到最大值 7% 和 28.5%, 对于 FFCA 而言, 收率在 160°C、3.5 h 的条件下达到最大, 为 5.79%, HMF 转化率为 33.15%。

#### 致 谢

感谢河南省自然科学基金项目(232300420136)的支持。

#### 参考文献

- [1] Saha, B., Gupta, D., Abu-Omar, M.M., *et al.* (2013) Porphyrin-Based Porous Organic Polymer-Supported Iron (III) Catalyst for Efficient Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Journal of Catalysis*, **299**, 316-320. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.024>
- [2] Del Poeta, M., Schell, W.A., Dykstra, C.C., *et al.* (1998) Structure-*In Vitro* Activity Relationships of Pentamidine Analogues and Dication-Substituted Bis-Benzimidazoles as New Antifungal Agents. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **42**, 2495-2502. <https://doi.org/10.1128/AAC.42.10.2495>
- [3] Zhao, D., Su, T., Wang, Y., *et al.* (2020) Recent Advances in Catalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Molecular Catalysis*, **495**, Article ID: 111133. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111133>
- [4] Moreau, C., Belgacem, M.N. and Gandini, A. (2004) Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers. *Topics in Catalysis*, **27**, 11-30. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013537.13540.0e>
- [5] Ventura, M., Dibenedetto, A. and Aresta, M. (2018) Heterogeneous Catalysts for the Selective Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to Added Value Products in Water. *Inorganica Chimica Acta*, **470**, 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.074>
- [6] Antonyraj, C.A., Kim, B., Kim, Y., *et al.* (2014) Heterogeneous Selective Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 2,5-Diformylfuran Catalyzed by Vanadium Supported Activated Carbon in MIBK, Extracting Solvent for HMF. *Catalysis Communications*, **57**, 64-68. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.008>
- [7] Tong, X., Yu, L., Chen, H., *et al.* (2017) Highly Efficient and Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural by Molecular Oxygen in the Presence of Cu-MnO<sub>2</sub> Catalyst. *Catalysis Communications*, **90**, 91-94. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.024>

- [8] Cen, W., Liu, Y., Wu, Z., *et al.* (2012) A Theoretic Insight into the Catalytic Activity Promotion of CeO<sub>2</sub> Surfaces by Mn Doping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 5769-5777. <https://doi.org/10.1039/c2cp00061j>
- [9] Jha, A., Patil, K.R. and Rode, C.V. (2013) Mixed Co-Mn Oxide-Catalysed Selective Aerobic Oxidation of Vanillyl Alcohol to Vanillin in Base-Free Conditions. *ChemPlusChem*, **78**, 1384-1392. <https://doi.org/10.1002/cplu.201300247>
- [10] Yang, K., Zhou, F., Ma, H., *et al.* (2021) Glucose-Assisted Synthesis of Hierarchical HZSM-5 for Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose to Aromatics. *ChemistrySelect*, **6**, 11591-11598. <https://doi.org/10.1002/slct.202102978>
- [11] Shen, Y., Zhang, Y., Zhu, E., *et al.* (2016) Facile Synthesis of Hierarchical Pore Foam Catalysts with Brønsted-Lewis Acid Sites for the One-Pot Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural. *RSC Advances*, **6**, 80368-80382. <https://doi.org/10.1039/C6RA14615E>
- [12] Sun, Q., Dai, Z., Meng, X., *et al.* (2015) Porous Polymer Catalysts with Hierarchical Structures. *Chemical Society Reviews*, **44**, 6018-6034. <https://doi.org/10.1039/C5CS00198F>
- [13] Wang, Z., Kiesel, E.R. and Stein, A. (2008) Silica-Free Syntheses of Hierarchically Ordered Macroporous Polymer and Carbon Monoliths with Controllable Mesoporosity. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 2194-2200. <https://doi.org/10.1039/b719489g>
- [14] Wen, B., Guo, R., Liu, X., *et al.* (2021) Niobium Oxyphosphate Nanosheet Assembled Two-Dimensional Anode Material for Enhanced Lithium Storage. *Journal of Energy Chemistry*, **53**, 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.004>
- [15] Tao, T., He, J., Wang, Y., *et al.* (2022) Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Three-Dimensional NbO<sub>4</sub>-Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotube Composite for High Performance Sodium-Ion Battery Anode. *Journal of Power Sources*, **539**, Article ID: 231457. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231457>
- [16] Zhang, Y., Wang, J., Ren, J., *et al.* (2012) Mesoporous Niobium Phosphate: An Excellent Solid Acid for the Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in Water. *Catalysis Science & Technology*, **2**, 2485-2491. <https://doi.org/10.1039/c2cy20204b>
- [17] Sarkar, A. and Pramanik, P. (2009) Synthesis of Mesoporous Niobium Oxophosphate Using Niobium Tartrate Precursor by Soft Templating Method. *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**, 580-585. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.08.001>
- [18] de Siqueira, L., Campos, T.M.B., Camargo, S.E.A., *et al.* (2021) Structural, Crystallization and Cytocompatibility Evaluation of the 45S5 Bioglass-Derived Glass-Ceramic Containing Niobium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **555**, Article ID: 120629. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120629>
- [19] Wang, F., Lai, J., Liu, Z., *et al.* (2023) Copper-Manganese Oxide for Highly Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to Bio-Monomer 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **13**, 16887-16898. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02143-z>
- [20] Song, W., Zhangm, Y., Varyambath, A., *et al.* (2020) Sulfonic Acid Modified Hollow Polymer Nanospheres with Tunable Wall-Thickness for Improving Biodiesel Synthesis Efficiency. *Green Chemistry*, **22**, 3572-3583. <https://doi.org/10.1039/D0GC00905A>
- [21] Dong, K., Zhang, J., Luo, W., *et al.* (2018) Catalytic Conversion of Carbohydrates into 5-Hydroxymethyl Furfural over Sulfonated Hyper-Cross-Linked Polymer in DMSO. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 1055-1064. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.092>
- [22] Zhong, Y., Deng, Q., Yao, Q., *et al.* (2020) Functionalized Biochar with Superacidity and Hydrophobicity as a Highly Efficient Catalyst in the Synthesis of Renewable High-Density Fuels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 7785-7794. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07367>
- [23] Kreissl, H.T., Nakagawa, K., Peng, Y.K., *et al.* (2016) Niobium Oxides: Correlation of Acidity with Structure and Catalytic Performance in Sucrose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Catalysis*, **338**, 329-339. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.007>
- [24] Kreissl, H.T., Li, M.M.J., Peng, Y.K., *et al.* (2017) Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 12670-12680. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06856>
- [25] Hayashi, E., Yamaguchi, Y., Kamata, K., *et al.* (2019) Effect of MnO<sub>2</sub> Crystal Structure on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 890-900. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09917>
- [26] Tang, Q., Jiang, L., Liu, J., *et al.* (2014) Effect of Surface Manganese Valence of Manganese Oxides on the Activity of the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Acs Catalysis*, **4**, 457-463. <https://doi.org/10.1021/cs400938s>