

废弃聚氨酯功能性碳化处理及 催化果糖高效转化研究

韩文鹏¹, 王淑娟¹, 耿付江¹, 刘雷¹, 朱廷春¹, 李金龙^{2*}, 牛亚楠¹

(1. 河北省杂环化合物重点实验室, 河北省高校纳米无机光电新材料应用技术研发中心, 邯郸学院, 河北邯郸 056005; 2. 运城学院应用化学系, 山西运城 044000)

摘要:以废弃聚氨酯(PU)为原料,经浓硫酸加热碳化处理不仅可以得到聚氨酯降解产物四氢呋喃(约40%),还能回收功能化碳材料(C_{SO₃H}-PU)。通过XRD、SEM、FT-IR和XPS等手段对其形貌及结构进行表征。结果表明,C_{SO₃H}-PU主要以无定形形貌存在,其表面存在丰富的磺酸基(-SO₃H)、羧基等酸性基团和胺类等碱性基团。C_{SO₃H}-PU能够高效催化果糖脱水制备5-乙氧基甲基糠醛(EMF)。当C_{SO₃H}-PU催化剂质量为50 mg、V_{乙醇}:V_{DMSO}=7:3为反应溶剂、1 MPa N₂气氛、反应温度为130℃、反应时间为2 h时,果糖转化率为100%,EMF收率最高为81.2%。此外,经4次反应循环后,目标产物EMF的收率仅轻微下降,催化剂展现出了较好的稳定性。

关键词:废弃聚氨酯;果糖;5-乙氧基甲基糠醛;功能化碳材料

中图分类号:G643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0167-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.029

Study on functional carbonization treatment of spent polyurethane and application in catalyzing efficient conversion of fructose

HAN Wen-peng¹, WANG Shu-juan¹, GENG Fu-jiang¹, LIU Lei¹, ZHU Ting-chun¹, LI Jin-long^{2*}, NIU Ya-nan¹

(1. Hebei Provincial Key Laboratory of Heterocyclic Compounds, Hebei Provincial University Research and Development Center for Nanoinorganic Optoelectronic New Material Application Technology, Handan University, Handan 056005, China; 2. Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China)

Abstract: Spent polyurethane is heated with concentrated sulfuric acid for carbonization treatment to obtain tetrahydrofuran (about 40 wt.%), a degradation product of polyurethane, and functionalized carbon material (C_{SO₃H}-PU). The morphology and structure of C_{SO₃H}-PU are characterized by means of XRD, SEM, FT-IR, and XPS. Results show that C_{SO₃H}-PU mainly exists in an amorphous morphology, with abundant acidic groups such as sulfonic acid groups (-SO₃H) and carboxyl groups (-COOH), as well as basic groups such as amines on its surface. C_{SO₃H}-PU can efficiently catalyze the dehydration of fructose to make 5-ethoxymethylfurfural (EMF). The conversion rate of fructose reaches 100% and the highest yield of EMF is 81.2% when the dosage of C_{SO₃H}-PU catalyst is 50 mg, V_{ethanol}:V_{DMSO} = 7:3, reaction temperature is 130℃, and the reaction has performed for 2 h in 1 MPa N₂ atmosphere. In addition, after 4 reaction cycles, the yield of the target product EMF only decreases slightly, showing that the catalyst exhibits a good stability.

Key words: spent polyurethane; fructose; 5-ethoxymethylfurfural; functional carbon materials

生物质可通过多种化学途径制取燃料和化学品,以缓和社会快速发展与化石资源日益短缺的矛盾,同时缓解严峻的全球性环境问题^[1-2]。果糖作为生物质资源中的重要组成部分,通过水解、脱水等途径可以转化生成生物质平台化合物5-羟甲基糠醛(HMF),然后经进一步催化转化过程制备多种高附加值化学品和液体燃油,如2,5-二甲基呋喃(DMF)、2,5-呋喃二甲醛(DFD)、5-乙氧基甲基糠醛(EMF)等^[3-5]。其中,5-乙氧基甲基糠醛作为

HMF与乙醇的醚化产物,具有接近于汽油的热值当量(30.3 MJ/L),被认为是一种优质的油品添加剂,能够起到降低粉尘、SO_x化合物排放的作用^[6]。目前,果糖制备EMF主要分为分步合成法和一锅合成法^[7]。分步合成法是在酸性条件下先将果糖转化为HMF,然后HMF再与乙醇反应制备EMF。一锅合成法是将果糖在相同的反应体系中一步制备EMF的过程,由于HMF的成本较高,所以一锅合成法引起了广泛关注。在一锅法催化果糖转化过程

收稿日期:2024-11-15;修回日期:2025-02-04

基金项目:河北省高等学校科学研究项目(ZC2023005);邯郸市科技计划项目(21422031161);河北省杂环化合物重点实验室开放项目(KF202405)

作者简介:韩文鹏(1991-),男,博士,讲师,研究方向为生物质定向转化应用研究,13643615096@163.com;李金龙(1993-),男,博士,讲师,研究方向为生物质定向转化应用研究,通讯联系人,1179212006@qq.com。

中,常采用无机酸、离子液体、固体酸等催化体系制取 EMF^[8-11]。但无机酸存在易腐蚀、不易回收等问题,离子液体应用成本较高,固体酸虽然具有活性高、易回收等优点,但一般的固体酸催化效率参差不齐且催化剂的制备过程相对繁琐。因此,从绿色化学及经济性考虑,研发一种多相非金属催化体系用于高效制备 EMF 势在必行。

而聚氨酯(PU)作为一种具有高强度、抗撕裂、耐磨等特性的高分子材料,广泛应用于运输、建筑、体育、纺织等领域^[12],其结构如图 1 所示。该类聚氨酯是由聚四氢呋喃(PTMEG)作为软段,甲苯二异氰酸酯(TDI)和 4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(MOCA)作为硬段。然而,在聚氨酯生产和使用过程中,由于较高的热稳定性和化学稳定性,其自身很难被微生物降解,进而产生大量的聚氨酯废弃物,给环境造成了巨大的压力^[13]。另外,聚氨酯材料自身具有丰富的含碳量,可以作为一种良好的制备碳基催化剂前驱体。因此,笔者首先将废弃聚氨酯材料进行功能性碳化处理得到磺化功能碳材料,然后将其作为催化剂一锅法催化果糖高效转化为 EMF。

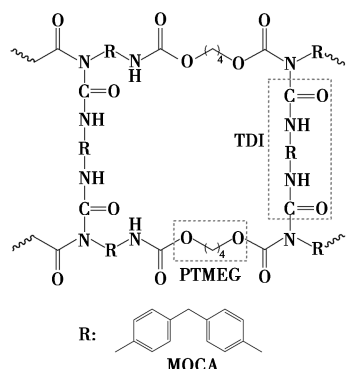


图 1 废弃聚氨酯化学结构

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

废弃聚氨酯(PU),河北思忆橡塑制品有限公司生产;果糖、蔗糖,分析纯,北京 Greatlinks 有限公司生产;5-乙氧基甲基糠醛(98.5%)、无水乙醇(99%)、二甲基亚砜(DMSO,99%,分析纯)、浓硫酸(质量分数为 98%),阿拉丁试剂有限公司生产。

DF-101S 型数显恒温集热式磁力搅拌器,郑州市巩义予华仪器厂生产;DZF-6012 型电热恒温真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;TG16-WS 型台式高速离心机,湖南湘仪公司生产;YZPR-50 型高压反应釜,上海岩征实验仪器有限公司生

产;Agilent 1100 型高效液相色谱仪,美国安捷伦公司生产;ADVANCE III 型窄腔液体核磁共振波谱,德国布鲁克公司生产;S-4800 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立株式会社生产;FALA-2000 型傅里叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司生产。

1.2 功能碳化材料的合成

首先,将废弃聚氨酯材料用乙醇清洗干净后放入烘箱中干燥备用。然后,搭建如图 2 所示的实验装置。在 250 mL 圆底烧瓶中加入 10 g 废弃聚氨酯和 98% 浓硫酸(按照质量比 1:1 加入)。打开加热开关,采取分段升温的步骤进行加热:第 1 段,升温至 130℃,恒温 2 h,收集经冷凝管冷凝出的液体(后被证实为四氢呋喃 THF);第 2 段,升温至 150℃,恒温 2 h;第 3 段,升温至 180℃,恒温 6 h。最后,圆底烧瓶被冷却至室温,样品经过滤、洗涤、干燥后得到黑色粉末,命名为 C_{503H}-PU。为了作对比性研究,用蔗糖替换废弃聚氨酯材料,按照上述相同的处理方法获得最终样品,命名为 C_{503H}-Suc。

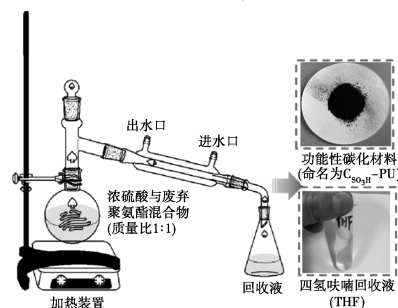


图 2 废弃聚氨酯功能碳化处理实验装置

1.3 果糖转化反应性能测试

果糖催化转化反应在 50 mL 高压反应釜中进行,具体过程如下:将 1 mmol(180 mg)果糖、10 mL 反应溶剂和催化剂放入反应釜中,然后将其密封处理。接着通入氮气不断置换釜内空气(置换 6 次),将 N₂ 调整为 1 MPa,按照设定温度进行催化反应。反应结束后冷却至室温,经离心分离后取上层清液进行分析。

1.4 结构表征与性能测试

核磁共振(NMR)测试:对回收的液体样品进行 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 分析,测试频率分别为 400.13 MHz 和 100.61 MHz,测试温度为(298.2±0.3) K。SEM 测试:将样品均匀涂到导电胶上,样品测试前不需要进行喷金处理。FT-IR 测试:样品分析测试前需要对其进行真空干燥除去自由水。采用溴化钾压片法进行 FT-IR 测试,波数范围 4 000~400 cm⁻¹。

利用高效液相色谱仪(HPLC)对产物进行分

析,检测器是岛津 RID-10A 示差检测器。色谱分析条件为:柱温为 75℃,检测器温度为 40℃,流动相为去离子水,流速为 1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 四氢呋喃的回收

废弃聚氨酯材料在浓硫酸加热条件下,结构中的软段 PTMEG 中醚键断开生成四氢呋喃(THF)。由于 THF 沸点仅为 66℃,可通过冷凝管冷凝回收。回收的 THF 经无水硫酸钠干燥后称重,得到相当于聚氨酯总质量约 40% 的 THF。将剩余磺化后的样品用热水、乙醇分别洗涤 5 次,放入真空干燥箱 100℃ 干燥 8 h,称重得到相当于聚氨酯总质量约 51% 的 C_{SO_3H} -PU 功能碳材料。利用 NMR 对回收的液体样品进行定性分析,样品的 H 谱和 C 谱分析结果如图 3 所示。由图 3 可知,1.7 ppm 和 3.6 ppm 处的特征峰对应 THF 上的 α 和 β 位碳上氢,25.5 ppm 和 68.0 ppm 处的特征峰对应 THF 上的 α 和 β 位上碳,且 H 谱和 C 谱上并未检测到其他特征峰,说明回收得到的 THF 较为纯净。

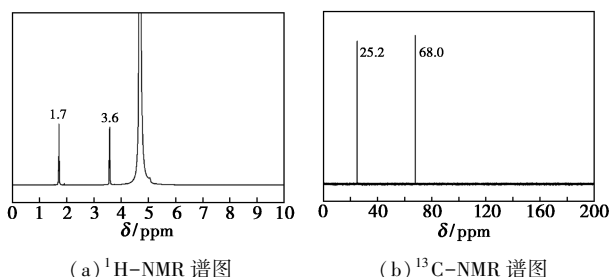


图 3 回收 THF 的 ^1H -NMR 谱图和 ^{13}C -NMR 谱图

2.2 功能碳化材料表征

2.2.1 XRD 分析

蔗糖和聚氨酯功能性碳化材料 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可知,2 个样品在 2θ 为 $15\sim 30^\circ$ 和 $35\sim 45^\circ$ 范围内出现 2 个

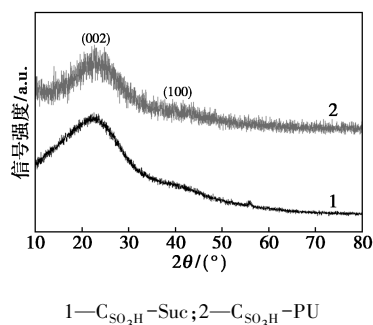
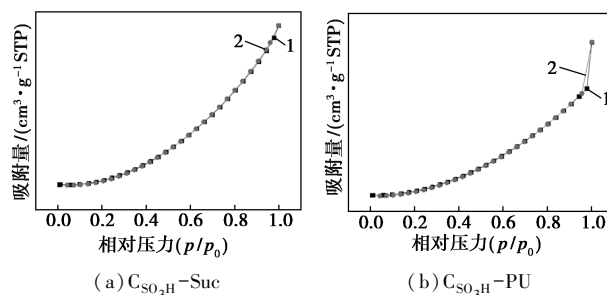


图 4 废弃聚氨酯功能碳化材料 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 样品的 XRD 图

较宽的特征衍射峰,分别对应于碳的(002)和(100)晶面,表明 2 个样品中主要以无定形碳形式存在。

2.2.2 N_2 吸附-脱附分析

C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 的 N_2 吸附-脱附测量结果如图 5 所示,物理参数如表 1 所示。由图 5 可知,2 个样品的等温线均表现为 III 型等温线,回滞环对应的相对压力范围在 0.8~1.0 之间,表明样品具有大孔材料特征。而回滞环的类型属于 H3 型,表明 2 种材料是由松散片状颗粒构成的狭缝状孔。由表 1 可知, C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 的比表面积和孔容相似且均较小,分别为 $5.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.03\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $8.8\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$,表明经浓硫酸加热碳化后的碳材料主要由简单的堆叠结构构成。



1—吸附;2—脱附

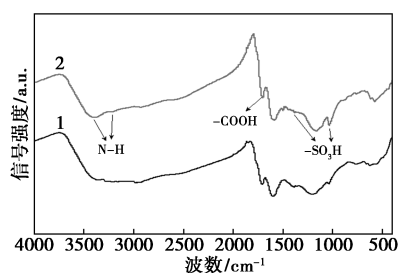
图 5 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 样品的 N_2 吸附-脱附曲线

表 1 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 样品的结构性性质

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容 V_p / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
C_{SO_3H} -Suc	5.1	0.03	40.1
C_{SO_3H} -PU	8.8	0.05	38.7

2.2.3 FI-IR 分析

C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 的红外光谱图(FI-IR)如图 6 所示。从图 6 中可以看出,对于 C_{SO_3H} -Suc 样品,在 1030 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动,表明样品中有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)存在^[14]。在大约 1700 cm^{-1} 处的特征吸收峰表明有羧基($-\text{COOH}$)的存在。对于 C_{SO_3H} -PU 样品,除检测到上述特征吸收峰以外,在 3210 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 处检测到归属于伯胺(N-H)的特征吸收峰,表明样品中存在胺类等碱性基团。结果表明,经浓硫酸加热碳化处理后,蔗糖和 PU 的物理和化学性质发生改变,得到的 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 样品表面形成了丰富的酸性和/或碱性基团。

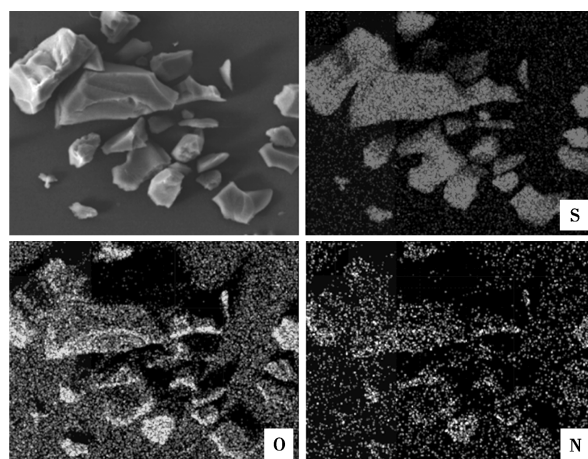


1— C_{SO_3H} -Suc; 2— C_{SO_3H} -PU

图 6 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 样品的红外光谱图

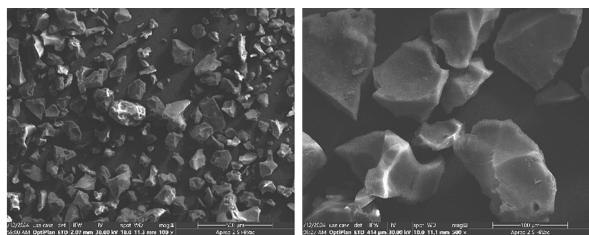
2.2.4 SEM 表征

C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 的 SEM 图如图 7 所示。由图 7 可知, C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 样品主要为块状颗粒, 表面光滑, 且在相同分辨倍数下, C_{SO_3H} -PU 颗粒更小一些。通过 SEM-EDS 分析可知, 各元素在样品中均匀分布。 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 样品的 EDS 谱图如图 8 所示, EDS 元素质量分数如表 2 所示。从图 8、表 2 中可以看出, 对于 C_{SO_3H} -Suc 样品,

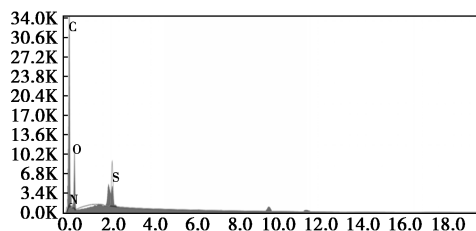


(d) C_{SO_3H} -PU 的 SEM-EDS 元素分布图

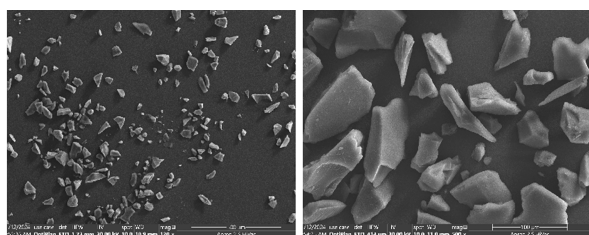
图 7 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 的 SEM 图及其 SEM-EDS 元素分布图



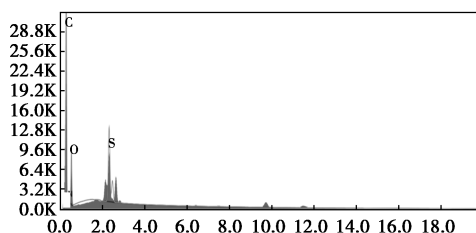
(a) C_{SO_3H} -Suc 的 SEM 图



(a) C_{SO_3H} -Suc 的 EDS 谱图



(b) C_{SO_3H} -PU 的 SEM 图



(b) C_{SO_3H} -PU 的 EDS 谱图

图 8 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 样品的 EDS 谱图

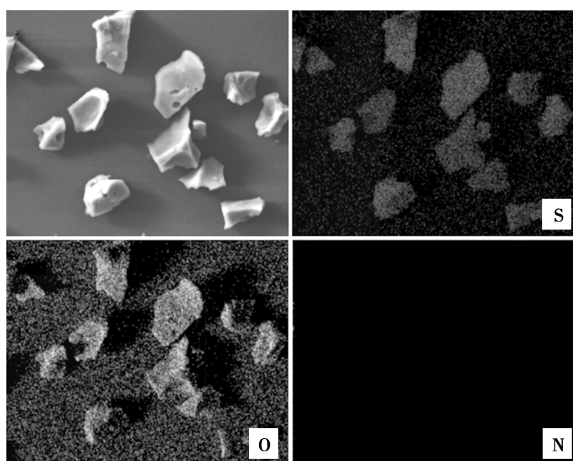
表 2 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU 样品的 EDS 元素质量分数

催化剂	w(C)/%	w(S)/%	w(O)/%	w(N)/%
C_{SO_3H} -Suc	78.1	3.3	16.7	1.9
C_{SO_3H} -PU	77.7	3.1	19.2	0

除 C 元素外, 还可检测到 S 和 O 元素, 表明经浓硫酸加热碳化后, 样品中形成了一 SO_3H 基团, 但在样品中并未检测到 N 元素的存在。对于 C_{SO_3H} -PU 样品, 除可检测到 S、O 元素外, 还检测到有少量的 N 元素存在 (约 1.9%), 表明废弃聚氨酯经浓硫酸加热碳化后, 样品表面形成了少量的胺类基团, 该结果与 FT-IR 分析一致。

2.2.5 XPS 分析

通过 XPS 进一步研究 C_{SO_3H} -Suc 和 C_{SO_3H} -PU



(c) C_{SO_3H} -Suc 的 SEM-EDS 元素分布图

表面的化学结构,结果如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出,在大约 285、533、400 eV 和 169 eV 位置出现特征吸收峰,表明样品中存在 C、O、S 和 N 等元素^[15]。从图 9(b)中可以看出,C 1s 在大约 284.7 eV 处出现明显的特征峰,可归属于石墨碳和脂肪族碳(C—C、C=C 和 C—H);285.5、286.4 eV 和 288.7 eV 处的峰分别归属于羟基碳(C—O)、羰基碳(C=O)和羧基碳(O=C—OH)。从图 9(c)中可以看出,N 1s 在 398.6 eV 和 400.5 eV 处出现明显的峰,分别归属于吡啶型氮和石墨型氮;在 399.5 eV 和 405.3 eV 出现 2 个小峰,分别归属于吡咯型氮和吡啶-N-氧化物。从图 9(d)中可以看出,S 2p 在大约 164.5 eV 和 165.1 eV 处出现小峰,归属于噻吩硫中的 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2};而在大约 167.5/168.8 eV 和 168.2/169.6 eV 处的特征峰归属于磺酸基中的硫。结果表明,C_{SO₃H}-Suc 和 C_{SO₃H}-PU 样品均存在磺酸基(—SO₃H)和羧基等酸性基团,而 C_{SO₃H}-PU 样品表面检测到有胺类碱性基团的存在,但 C_{SO₃H}-Suc 样品表面基本不含有胺类基团。

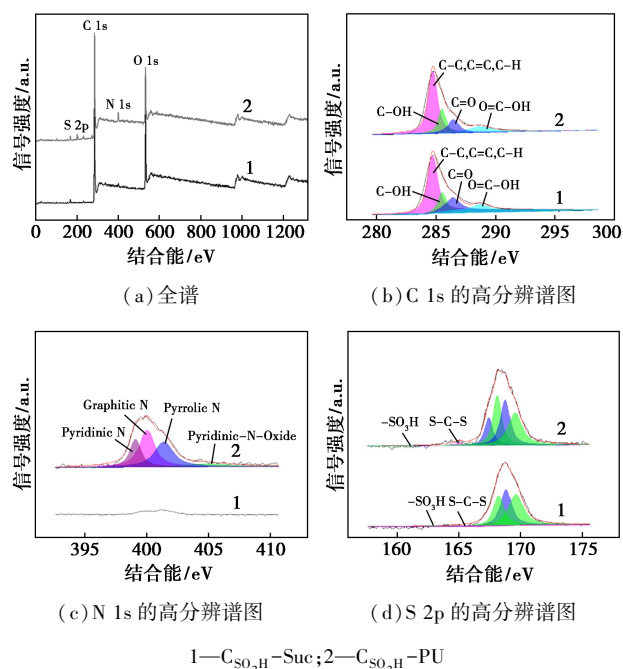


图 9 C_{SO₃H}-Suc 和 C_{SO₃H}-PU 样品的 XPS 谱图

2.3 催化剂催化果糖合成 EMF

2.3.1 催化剂种类的影响

不同催化剂对果糖一锅法制备 EMF 的影响如表 3 所示。根据文献[16]中报道,一般具有 Lewis 酸性位点的分子筛对果糖脱水转化展现出了一定的催化活性,因此首先以典型的酸性分子筛 HZSM-5 或 SAPO-34 作催化剂。结果表明,这 2 种催化剂均

展现出较差的果糖转化效果,转化率分别为 13.5% 和 10.8%,中间产物 HMF 和目标产物 EMF 的收率均低于 10%,说明以 Lewis 酸为主的酸性分子筛对于果糖脱水过程的催化效果不佳。当以蔗糖磺化的 C_{SO₃H}-Suc 为催化剂时,果糖转化率提高至 85.5%,EMF 收率提高至 46.8%,表明以 Brønsted 酸为主的磺酸基催化剂对于果糖脱水过程具有较好的催化效果。而当以聚氨酯磺化的 C_{SO₃H}-PU 作催化剂时,果糖接近完全转化,EMF 收率最高为 64.5%。对比 C_{SO₃H}-Suc、C_{SO₃H}-PU 催化剂中除了磺酸基等酸性位点外,其表面还存在胺类碱性位点,该结果已经被 FT-IR 和 XPS 分析证实。由此推测,C_{SO₃H}-PU 催化剂上的胺类碱性位点对于催化果糖一锅法制备 EMF 起到很好的促进作用^[17]。为了验证此推测,在 C_{SO₃H}-Suc 催化剂中添加了少量苯胺作为碱性位点。研究发现,相较于 C_{SO₃H}-Suc,当加入碱性物质苯胺后,果糖的转化率由 85.5% 提升为 92.2%,EMF 收率由 46.8% 提升为 54.6%,证实催化剂上胺类碱性位点对催化果糖转化为 EMF 确实起到了较好的促进作用。

表 3 不同催化剂对催化果糖转化 EMF 的影响

序号	催化剂类型	果糖转化率/%	HMF 收率/%	EMF 收率/%
1	HZSM-5	13.5	9.6	1.7
2	SAPO-34	10.8	5.2	0.5
3	C _{SO₃H} -Suc	85.5	4.1	46.8
4	C _{SO₃H} -PU	98.5	1.0	64.5
5	C _{SO₃H} -Suc ^①	92.2	3.5	54.6

注:反应条件:果糖物质的量为 1.0 mmol,乙醇用量为 10 mL,催化剂质量为 50 mg,温度为 130℃,压力为 1.0 MPa H₂,反应时间为 2 h。①体系中加入 10 mg 苯胺。

2.3.2 反应溶剂的影响

不同反应溶剂对 C_{SO₃H}-PU 催化果糖一锅法制备 EMF 的影响如表 4 所示。由表 4 可知,当使用异丙醇和二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂时,果糖的转化率分别为 96.8% 和 100%,由于体系中缺少醚化所必须的乙醇物质,所以目标产物 EMF 收率均为 0。但作为果糖一锅法制备 EMF 的必要中间产物,HMF 的收率分别为 58.9% 和 79.5%。由此可知,用 DMSO 作为溶剂会产生更好的催化效果,此结论已经被文献[18-19]所证实。而当使用乙醇作溶剂时,果糖转化率为 98.5%,EMF 收率为 64.5%,体系

中检测到有 1.0% 的 HMF 生成, 剩余部分以腐殖质副产物形式呈现。为了获得更好的 EMF 收率, 将 DMSO 和乙醇混合制备成共溶剂使用。由表 4 可知, 改变乙醇和 DMSO 的溶剂体积比对果糖转化率几乎没有影响, 但是对 HMF 和 EMF 的产物分配产生了较大影响。当乙醇和 DMSO 的体积比减小到 7:3 时, EMF 最大收率为 81.2%。进一步减小两者的体积比, 可以发现 EMF 收率逐渐降低, 表明溶剂体系中乙醇含量较低时, 不利于醚化反应的发生进而产生 EMF。因此, 反应溶剂选用 $V_{\text{乙醇}}/V_{\text{DMSO}} = 7:3$ 较为合适。

表 4 反应溶剂对催化果糖转化 EMF 的影响

序号	溶剂类型及比例	果糖转化率/%	HMF 收率/%	EMF 收率/%
1	异丙醇	96.8	58.9	0
2	DMSO	100	79.5	0
3	乙醇	98.5	1.0	64.5
4	$V_{\text{乙醇}}/V_{\text{DMSO}} = 9:1$	100	2.1	68.7
5	$V_{\text{乙醇}}/V_{\text{DMSO}} = 7:3$	100	3.5	81.2
6	$V_{\text{乙醇}}/V_{\text{DMSO}} = 5:5$	100	18.8	52.5
7	$V_{\text{乙醇}}/V_{\text{DMSO}} = 3:7$	100	30.4	40.5
8	$V_{\text{乙醇}}/V_{\text{DMSO}} = 1:9$	100	41.6	32.1

注: 反应条件: 果糖物质的量为 1.0 mmol, 溶剂用量为 10 mL, 催化剂质量为 50 mg, 温度为 130℃, 压力为 1.0 MPa H_2 , 反应时间为 2 h。

2.3.3 反应温度的影响

不同反应温度对 $C_{\text{SO}_3\text{H}}$ -PU 催化果糖制备 EMF 的影响如表 5 所示。由表 5 可知, 反应温度对果糖转化率、HMF 和 EMF 收率均产生较大影响。当反应温度为 90℃ 时, 果糖转化率仅为 40.8%, HMF 收率为 20.2%, EMF 收率仅为 14.5%。当反应温度为 110℃ 时, 果糖转化率升高为 90.5%, HMF 收率为 28.6%, EMF 收率升高为 50.4%。结果表明, 高温有利于果糖转化及 EMF 生成。当反应温度升高为

表 5 反应温度对催化果糖转化 EMF 的影响

序号	反应温度/℃	果糖转化/%	HMF 收率/%	EMF 收率/%
1	90	40.8	20.2	14.5
2	110	90.5	28.6	50.4
3	130	100	3.5	81.2
4	150	100	1.1	65.7

注: 反应条件: 果糖物质的量为 1.0 mmol, 溶剂用量为 10 mL, 催化剂质量为 50 mg, 压力为 1.0 MPa H_2 , 反应时间为 2 h。

130℃ 时, 果糖完全转化, HMF 收率降低为 3.5%, EMF 收率升高为 81.2%。温度升高到 150℃ 时, EMF 收率降低为 65.7%, 表明过高的反应温度促进了副反应的发生。因此, 反应温度选择 130℃ 较为合适。

2.3.4 催化剂质量的影响

催化剂质量对 $C_{\text{SO}_3\text{H}}$ -PU 催化果糖制备 EMF 的影响如表 6 所示。由表 6 可知, 催化剂质量也对反应产生较大影响。当催化剂质量为 10 mg 时, 果糖的转化率仅为 22.7%, HMF 的收率为 8.6%, EMF 的收率仅为 12.7%。随着催化剂质量的增加, 果糖转化率及 EMF 收率迅速提升。当催化剂质量为 50 mg 时, 果糖完全转化, EMF 收率为 81.2%。但进一步增加催化剂质量到 70 mg, EMF 收率下降至 72.5%, 原因是由于催化剂质量的增加强化了副反应的发生。

表 6 催化剂质量对催化果糖转化 EMF 的影响

序号	催化剂质量/mg	果糖转化率/%	HMF 收率/%	EMF 收率/%
1	10	22.7	8.6	12.7
2	30	70.5	25.3	40.3
3	50	100	3.5	81.2
4	70	100	4.1	72.5

注: 反应条件: 果糖物质的量为 1.0 mmol, 溶剂用量为 10 mL, 反应温度为 130℃, 压力为 1.0 MPa H_2 , 反应时间为 2 h。

2.3.5 催化剂稳定性测试

固体催化剂的稳定性对于评估催化剂性能优劣起到至关重要的作用。在本实验中, 对 $C_{\text{SO}_3\text{H}}$ -PU 催化果糖转化反应进行了稳定性测试, 结果如表 7 所示。每次反应后的催化剂经离心、乙醇/DMSO 混合溶剂洗涤 3 次、40℃ 真空干燥后进行下一次反应。从表 7 中可以看出, 在最优反应条件下, $C_{\text{SO}_3\text{H}}$ -PU 催化剂在 4 次循环后其催化性能仍能较好地保持, 尽管在后一次的反应循环过程中 EMF 收率有轻微降低。实验后, 将催化剂进行称重处理发现, 4 次循

表 7 $C_{\text{SO}_3\text{H}}$ -PU 催化剂催化果糖制备 EMF 的可循环性

循环次数	果糖转化率/%	HMF 收率/%	EMF 收率/%
1	100	3.5	81.2
2	100	3.6	81.0
3	100	3.6	80.9
4	100	5.5	78.5

注: 反应条件: 果糖物质的量为 1 mmol, 溶剂用量为 10 mL, 催化剂质量为 50 mg, 温度为 130℃, 压力为 1 MPa H_2 , 反应时间为 2 h。

环后,剩余催化剂质量只有新鲜催化剂质量的 91% 左右,说明损失的催化剂质量可能造成了其稳定性下降。

2.3.6 C_{SO_3H} -PU 在催化果糖转化 EMF 过程中的作用机理探讨

将废弃聚氨酯功能性碳化处理后得到的 C_{SO_3H} -PU 材料应用于果糖转化为 EMF 的反应发现,经浓硫酸加热碳化后的样品表面存在丰富的磺酸基($-SO_3H$)、羧基等酸性基团和胺类碱性基团。在进行催化反应时, $-SO_3H$ 能够促进果糖脱水产生 HMF,而 HMF 又可以在 $-SO_3H$ 的作用下与乙醇发生醚化反应生成目标产物 EMF^[20-21]。值得注意的是, C_{SO_3H} -PU 催化剂中存在的胺类碱性基团能够一定程度上促进果糖、HMF 脱水产生 EMF。据文献[22]中报道,胺类碱性基团能够降低磺酸基与 HMF 进一步反应的几率,从而起到提高选择性的作用。因此,在以上两类重要基团的促进下,目标产物 EMF 能够获得较高的收率,如图 10 所示。

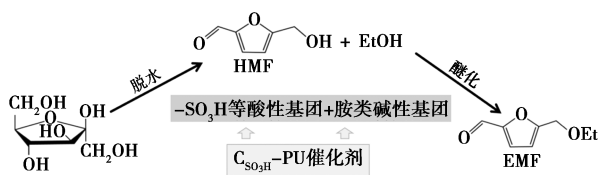


图 10 C_{SO_3H} -PU 催化果糖制备 EMF 的反应路径

3 结论

废弃聚氨酯经浓硫酸加热碳化处理,一方面可以回收聚氨酯降解产物四氢呋喃 THF(约 40%);另一方面可以制备得到功能化碳材料 C_{SO_3H} -PU。研究发现,获得的 C_{SO_3H} -PU 在果糖转化生成 5-乙氧基甲基糠醛(EMF)过程中展现出了较好的催化效果。通过实验优化,获得最优反应条件:果糖物质的量为 1 mmol、 $V_{\text{ethanol}}:V_{\text{DMSO}}=7:3$ 的混合溶剂 10 mL、 C_{SO_3H} -PU 催化剂质量为 50 mg、反应温度为 130℃、压力为 1 MPa N_2 、反应时间为 2 h,此时,果糖转化率为 100%,EMF 收率最高为 81.2%。通过 XRD、SEM、FT-IR 和 XPS 等手段对其形貌及结构进行表征,结果表明, C_{SO_3H} -PU 催化剂具有丰富的磺酸基($-SO_3H$)、羧基等酸性基团和胺类碱性基团。催化剂的高反应活性主要来源于酸性基团和碱性基团的有效配合。此外,经 4 次反应循环后,目标产物 EMF 的收率仅轻微下降,催化剂展现出了较好的稳定性。

参考文献

- [1] Shahbeik H, Panahi H K S, Dehghani M, *et al.* Biomass to biofuels using hydrothermal liquefaction: A comprehensive review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 189: 113976.
- [2] Rout P K, Nannaware A D, Prakash O, *et al.* Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock [J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 142: 318-346.
- [3] Mika L T, Cséfalvay E, Németh Á. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: Chemistry and sustainability [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(2): 505-613.
- [4] Dai J. Synthesis of 2,5-diformylfuran from renewable carbohydrates and its applications: A review [J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 6(1): 22-32.
- [5] 赵浩然, 宋亚星, 梁轩宇, 等. 改性分子筛催化果糖制备液体生物燃料 5-乙氧基甲基糠醛的研究 [J]. *河南农业大学学报*, 2023, 57(5): 835-843.
- [6] 李丹妮, 刘颖, 武书彬, 等. 新型燃料添加剂 5-乙氧基甲基糠醛的合成研究进展 [J]. *现代化工*, 2020, 40(5): 58-62.
- [7] Wang H L, Deng T S, Wang Y X, *et al.* Efficient catalytic system for the conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 394-400.
- [8] 李嘉梁, 段克立, 杨嘉轩, 等. 杂多酸催化果糖脱水合成 5-羟甲基糠醛的研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(S1): 269-273.
- [9] Sun Y, Zhang Q, Zhang P, *et al.* Nitrogen-doped carbon-based acidic ionic liquid hollow nanospheres for efficient and selective conversion of fructose to 5-ethoxymethylfurfural and ethyl levulinate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 6771-6782.
- [10] Guo H, Qi X, Hiraga Y, *et al.* Efficient conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural with hydrogen sulfate ionic liquids as co-solvent and catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 508-514.
- [11] Du Z, Dai J, Cao Q, *et al.* Conversion of 5-hydroxymethylfurfural and carbohydrates to 5-ethoxymethylfurfural over chitin-derived solid acid catalysts [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 559: 114112.
- [12] Xie F W, Zhang T L, Bryant P, *et al.* Degradation and stabilization of polyurethane elastomers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 90: 211-268.
- [13] Simón D, Borreguero A M, De Lucas A, *et al.* Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability [J]. *Waste Management*, 2018, 76: 147-171.
- [14] Zhao K Y, Xiang Y P, Sun X A, *et al.* Highly efficient one-step conversion of fructose to biofuel 5-ethoxymethylfurfural using a UIO-66- SO_3H catalyst [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 900482.
- [15] Goyal R, Sarkar B, Bag A, *et al.* Studies of synergy between metal-support interfaces and selective hydrogenation of HMF to DMF in water [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 340: 248-260.
- [16] Lv G, Wang H, Yang Y, *et al.* Direct synthesis of 2,5-diformylfuran from fructose with graphene oxide as a bifunctional and metal-free catalyst [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(8): 2302-2307.

(下转第 179 页)

AuPd/CePO₄ 催化剂,并将其应用于无溶剂条件下的苯甲醇催化氧化研究,其中 AuPd/CePO₄-150 上的 TOF 值最大为 5 115 h⁻¹,经循环使用 3 次后转化率仅下降了 7.57%,显示出较好的催化氧化性能。通过 XRD、XPS 和 TEM 表征结果发现 CePO₄ 载体合适的晶粒尺寸和规整的形貌有利于在 AuPd/CePO₄ 催化剂表面形成较为丰富的活性氧物种和较小的 AuPd 颗粒尺寸,这是其取得优异催化性能的关键。

参考文献

- [1] 郭晓宇,李冬晨,赵炜,等. Au-Pd/MnO₂ 催化剂的制备及其苯甲醇氧化性能[J]. 化工进展, 2023, 42(10): 5223-5231.
- [2] 王园园,董省身,宋华,等. Co₃O₄/HY 选择性催化苯甲醇氧化合成苯甲醛的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(7): 114-119.
- [3] 李冬晨,郭晓宇,王哲,等. TiO₂ 氧空位含量对 AuPd/TiO₂ 催化氧化苯甲醇反应性能的影响[J]. 精细化工, 1-13 [2024-11-16]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20231061>.
- [4] Li X, Zhao L, Douthwaite M, et al. Solvent-free benzyl alcohol oxidation using spatially separated carbon-supported Au and Pd nanoparticles[J]. ACS Catalysis, 2024, 14: 16551-16561.
- [5] Enache D I, Edwards J K, Landon P, et al. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts[J]. Science, 2006, 311(5759): 362-365.
- [6] Dimitratos N, Lopez-Sanchez J A, Morgan D, et al. Solvent-free oxidation of benzyl alcohol using Au-Pd catalysts prepared by sol immobilisation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(25): 5142-5153.
- [7] Li X, Feng J, Perdjon M, et al. Investigations of supported Au-Pd nanoparticles on synthesized CeO₂ with different morphologies and application in solvent-free benzyl alcohol oxidation[J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144473.
- [8] Wang Z, Feng J, Li X, et al. Au-Pd nanoparticles immobilized on TiO₂ nanosheet as an active and durable catalyst for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 588: 787-794.
- [9] Da Silva J M, Sousa R C, Costa J C S, et al. Base-free benzyl alcohol aerobic oxidation catalyzed by AuPdNPs supported on SBA-15 and TiO₂/SBA-15 mesoporous materials[J]. Catalysis Letters, 2022, 152(2): 585-599.
- [10] Wisniewska J, Sobczak I, Pietrowski M, et al. Cerium (III) phosphate as a promising support for gold catalysts addressed to selective oxidation of glucose under base-free conditions[J]. Applied Surface Science, 2025, 681: 161454.
- [11] Romero-Sarria F, Domínguez M I, Centeno M A, et al. CO oxidation at low temperature on Au/CePO₄: Mechanistic aspects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(3/4): 268-273.
- [12] Zeng Y, Zhang S. Revealing active species of CePO₄ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(8): 1232-1237.
- [13] Li X, Feng J, Sun J, et al. Solvent-free catalytic oxidation of benzyl alcohol over Au-Pd bimetal deposited on TiO₂: Comparison of rutile, brookite, and anatase[J]. Nanoscale Research Letters, 2019, 14: 1-9.
- [14] Wang Z, Zhang B, Yang S, et al. Dual Pd²⁺ and Pd⁰ sites on CeO₂ for benzyl alcohol selective oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2022, 414: 385-393.
- [15] Zhang L, Chen R, Tu Y, et al. Revealing the crystal facet effect of ceria in Pd/CeO₂ catalysts toward the selective oxidation of benzyl alcohol[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(4): 2202-2213.
- [16] Khawaji M, Chadwick D. Au-Pd bimetallic nanoparticles immobilised on titanate nanotubes: A highly active catalyst for selective oxidation[J]. ChemCatChem, 2017, 9(23): 4353-4363.
- [17] Khawaji M, Chadwick D. Selective oxidation using Au-Pd catalysts: Role of the support in the stabilization of colloidal Au-Pd NPs[J]. Catalysis Today, 2020, 348: 203-211.
- [18] Zhang M, Zhang X, Lv M, et al. Ethanol oxidation via 12 electron pathway on spiky Au@AuPd nanoparticles assisted by near-infrared light[J]. Small, 2023, 19(18): 2205781.
- [19] Xu J, White T, Li P, et al. Biphasic Pd-Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(30): 10398-10406.
- [20] Wang Z, Song Y, Zou J, et al. The cooperation effect in the Au-Pd/LDH for promoting photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(1): 268-275. ■
- [20] hybrid nanospheres[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 88: 1245-1251.
- [20] 向艳平,刘健,田益,等. 生物质化学品 5-乙氧基甲基糠醛的催化合成进展[J]. 精细化工, 2020, 37(11): 2238-2245.
- [21] Yang F, Tang J J, Ou R, et al. Fully catalytic upgrading synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural over recyclable layered-niobium-molybdate solid acid[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117786.
- [22] Dai J, Zhu L, Tang D, et al. Sulfonated polyaniline as a solid organo-catalyst for dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural[J]. Green Chemistry, 2017, 19(8): 1932-1939. ■

(上接第 173 页)

- [17] Xiao H, Zhang Y T, Gong J R, et al. Carbon quantum dots-functionalized UiO-66-NH₂ enabling efficient infrared light conversion of 5-hydroxymethylfurfuryl with waste ethanol into 5-ethoxymethylfurfural[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(16): 10437.
- [18] Wang H L, Deng T S, Wang Y X, et al. Efficient catalytic system for the conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural[J]. Bioresour Technol, 2013, 136(5): 394-400.
- [19] Li H, Govind K S, Kotni R, et al. Direct catalytic transformation of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural with acid-base bifunctional