



引用格式:杨凤丽,梁国斌,顾宇阳. H₂SO₄ 改性凹凸棒土在葡萄糖脱水制备 5-羟甲基糠醛过程中的催化性能研究[J]. 轻工学报,2019,34(1):64-70.

中图分类号:O643.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.009

文章编号:2096-1553(2019)01-0064-07

H₂SO₄ 改性凹凸棒土在葡萄糖脱水制备 5-羟甲基糠醛过程中的催化性能研究

Study on catalytic performance of H₂SO₄ modified attapulgite in the process of dehydration of glucose to prepare 5-hydroxymethylfurfural

杨凤丽,梁国斌,顾宇阳

YANG Fengli, LIANG Guobin, GU Yuyang

江苏理工学院 化学与环境工程学院,江苏 常州 213000

Technology School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213000, China

关键词:

H₂SO₄ 改性;

凹凸棒土;

5-羟甲基糠醛;

固体酸催化剂

摘要:对经 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土作为固体酸催化剂时,其在葡萄糖脱水制备生物基平台化合物 5-羟甲基糠醛(HMF)过程中的催化性能进行研究,结果表明:凹凸棒土经不同浓度 H₂SO₄ 改性后,Bronsted 酸位点显著增加,当 H₂SO₄ 浓度为 1.0 mol/L 时,同时具有较多的 Bronsted 酸位点和 Lewis 酸位点,此时催化葡萄糖脱水制备 HMF 效果最好,其收率可达 46.6%。该催化剂在含水体系中表现出良好的稳定性,催化剂重复使用 4 次,HMF 收率均在 46% 以上,活性未发生明显改变。

Key words:

sulfuric acid modification; attapulgite;

5-hydroxymethylfurfural;

solid acid catalyst

收稿日期:2018-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21406020);江苏省科技厅资助项目(BK20140257)

作者简介:杨凤丽(1984—),女,河南省开封市人,江苏理工学院讲师,博士,主要研究方向为固体酸催化生物质转化。

Abstract: The attapulgite modified by H₂SO₄ was used as a solid acid catalyst to study the dehydration of the bio-based platform compound 5-hydroxymethylfurfural (HMF). The results showed that the Bronsted acid sites increased when the attapulgite was modified by different concentrations of H₂SO₄. When the concentration of H₂SO₄ was 1.0 mol/L, there were more Bronsted acid sites and Lewis acid sites. The preparation of HMF had the best effect, and the yield could reach 46.6%. The catalyst showed good stability in the aqueous system. Repeated use of the catalyst for 4 times, the HMF yield was above 46%, and the activity did not change significantly.

0 引言

随着化石资源的急剧消耗,开发可再生资源已成为各国高度关注的重点. 生物质资源以其稳定性和可再生性备受关注,以生物质为原料制备能源和化学品是当今社会发展的重要方向^[1-2]. 5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural, HMF)是一种可由生物质六碳糖在酸性条件下脱水得到的高附加值平台化合物,通过加氢、氧化脱氢、酯化、卤化、聚合、水解等反应,可以衍生为一系列具有广泛工业应用的化合物,如医药、树脂类塑料、生物燃料等^[3-6],因此被欧盟和美国能源部视为一种介于生物基糖化学和石油基化学之间的关键性桥梁化合物^[7-9].

与果糖相比,葡萄糖的吡喃环结构非常稳定,要使其脱水生成 HMF 较困难^[1, 7, 9-10],而葡萄糖作为生物质的主要组成单元,以其为原料进行生物基化学品转化更具研究意义. 此外,随着人们对绿色化工和环境保护关注度的提高,采取绿色友好、酸性可调、可重复使用的固体酸取代传统质子酸催化剂已成为催化领域的重要研究方向^[11-13]. 凹凸棒土(Attapulgite, ATP)是一种微孔性天然硅酸盐矿物资源,微观呈纳米棒状,其基本构造单元由硅氧四面体组成^[14-15],具有较大的比表面积和较多的酸性活性位^[16-17],可作为固体酸广泛用于脱水、脱硫及酸催化反应^[18-19]. 王永钊等^[15]以凹凸棒土作为催化剂,催化葡萄糖异构化为果糖,目标产物收率可达 20.6%. 王爱琴等^[16]采用功能化凹凸棒土对亚甲基蓝进行降解,研究发现该催化

剂表现出优异的催化活性,亚甲基蓝去除率可达 99.8%. 鉴于此,本文拟采用经 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土作为固体酸催化剂,对其在催化葡萄糖转化 HMF 过程中的作用进行研究,以期为提升我国矿土资源价值及开发绿色高效的生物质转化方法提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:葡萄糖(C₆H₁₂O₆),江苏强盛功能化学股份有限公司产;仲丁醇,H₂SO₄,上海凌峰化学试剂有限公司产;凹凸棒土,产自江苏省盱眙县,购于常州鼎邦矿产品科技公司. 以上均为分析纯.

主要仪器: TENSOR27 红外光谱仪,美国 BRUKER 公司产; 2MP 比表面积分析仪,美国康塔公司产; MICRO2750 化学吸附仪,美国麦克公司产.

1.2 H₂SO₄ 改性凹凸棒土催化剂的制备

称取 3 g 凹凸棒土分别加入 30 mL 不同浓度的 H₂SO₄ 溶液中,室温下搅拌 3 h,静置过夜,离心分离后于 80 °C 下经鼓风干燥箱烘干,在 500 °C 马弗炉焙烧 3 h 即完成改性. 根据 H₂SO₄ 浓度的不同,将完成改性的样品分别标记为 ATP-SO₄-X(X 表示 H₂SO₄ 浓度).

1.3 催化剂的表征

采用红外光谱仪对样品结构进行分析:将样品与溴化钾压片后置于真空度 10⁻³ Pa,温度 300 °C 条件下预处理 2 h,降至室温;再置于吡啶气氛中 1 h,于 150 °C 下脱附 1 h. 使用全自

动物理吸附仪测定样品的比表面积和孔径分布情况, N_2 为吸附质。

采用化学吸附仪对样品酸量进行分析:样品在 He 气氛、550 °C 下处理 2 h, 然后降温至 150 °C 吸附 NH_3 , 进行程序升温脱附, 先在 100 °C 条件下用 He 吹扫 1h, 去除管路及物理吸附的 NH_3 , 后以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 600 °C, 工作站记录 NH_3 - TPD 曲线。

1.4 葡萄糖脱水制备 HMF

称取 1.2 g 葡萄糖置于高压反应釜, 加入 20 mL 水和 30 mL 仲丁醇(为抑制 HMF 降解, 提高其收率, 选择水和仲丁醇组成的两相反应体系进行反应^[20]), 加入样品 ATP - SO_4 - X 于 180 °C 下进行反应, 反应压力为体系自生压力, 反应一定时间后取样分析。

1.5 催化剂样品的催化性能测试

催化剂重复使用实验: 反应过程结束后, 将催化剂分离, 并用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 在 80 °C 烘箱中干燥, 以备下一次使用。

HMF 含量测试方法: 采用高效液相色谱仪(C18 色谱柱, 紫外可见光检测器)对样品中的 HMF 含量进行分析, 检测波长为 320 nm, 流动相为 $V(\text{水}) : V(\text{甲醇}) = 8 : 2$, 流速为 1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂样品的红外分析

经不同浓度 H_2SO_4 改性的凹凸棒土样品的 FT - IR 谱图见图 1。由图 1 可以看出, 在 3700 ~ 3350 cm^{-1} 处较宽的特征吸收峰归属于凹凸棒土结构中的不同羟基结构, 3623 cm^{-1} 处的吸收峰为凹凸棒土中四面体与八面体之间的羟基, 3566 cm^{-1} 和 3595 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于凹凸棒土结构中镁离子和铝离子相连的羟基, 3425 cm^{-1} 处归属于凹凸棒土表面吸附水的羟基。在 1043 cm^{-1} 和 480 cm^{-1} 处的吸收峰归属为硅氧键 (Si—O—Si) 的伸缩振动峰, 在

795 cm^{-1} 处的吸收峰是由凹凸棒土中的铝氧羟基 (Al—O—OH) 引起的^[12]。经 H_2SO_4 活化后, 在 610 cm^{-1} 处出现硫酸根吸收峰, 且红外曲线更加平滑, 表明经 H_2SO_4 处理(改性)后, 凹凸棒土中的一些碳酸盐杂质被溶解^[12], 从而使其孔道疏通, 比表面积增加。凹凸棒土改性前后比表面积和孔结构参数测定结果见表 1。由表 1 可知, 未经 H_2SO_4 处理(改性)的凹凸棒土 (ATP - SO_4 - 0) 样品的比表面积为 81.4 $m^2 \cdot g^{-1}$; 当 H_2SO_4 浓度为 0.5 mol/L 时, 凹凸棒土的比表面积为 107.7 $m^2 \cdot g^{-1}$; 当 H_2SO_4 浓度升高至 1.0 mol/L 时, 凹凸棒土的比表面积升高至 138.8 $m^2 \cdot g^{-1}$, 即当 H_2SO_4 浓度较低时, 随着 H_2SO_4 浓度的提高, 凹凸棒土比表面积也随之

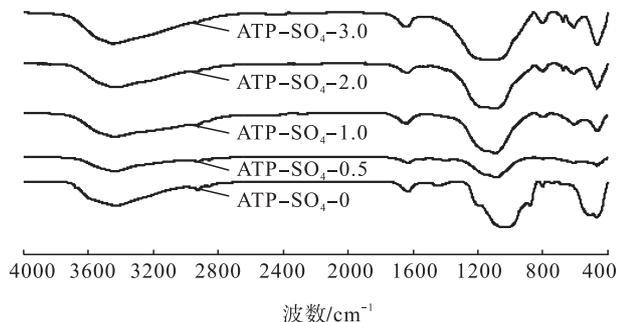


图 1 经不同浓度 H_2SO_4 改性的凹凸棒土样品的 FT - IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of ATP samples modified by H_2SO_4 with different concentrations

表 1 凹凸棒土改性前后的比表面积和孔结构参数

Table 1 Surface area and pore structure parameters of ATP before and after modification

样品	比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	孔容 $/(mL \cdot g^{-1})$	孔径 $/nm$
ATP - SO_4 - 0	81.4	0.172	9.82
ATP - SO_4 - 0.5	107.7	0.182	10.25
ATP - SO_4 - 1.0	138.8	0.198	11.84
ATP - SO_4 - 2.0	105.8	0.176	12.68
ATP - SO_4 - 3.0	88.2	0.145	13.23

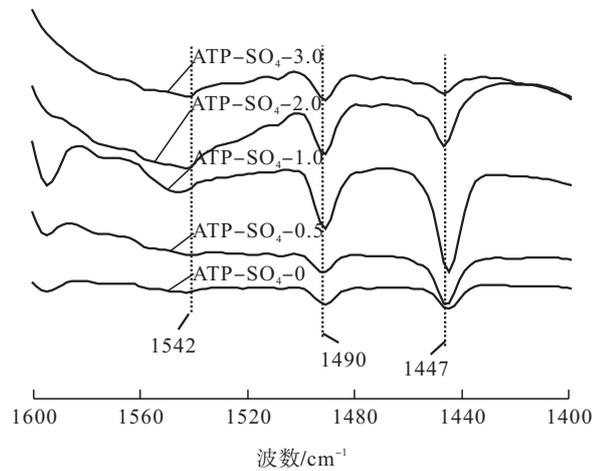
增大.随着 H₂SO₄ 浓度进一步提高,从 1.0 mol/L 升高至 3.0 mol/L 时,凹凸棒土的比表面积反而降低至 88.2 m² · g⁻¹,这是由于随着 H₂SO₄ 浓度的提高,凹凸棒土中八面体阳离子溶解增加且四面体硅单元部分分解所致.

2.2 催化剂样品的酸性分析

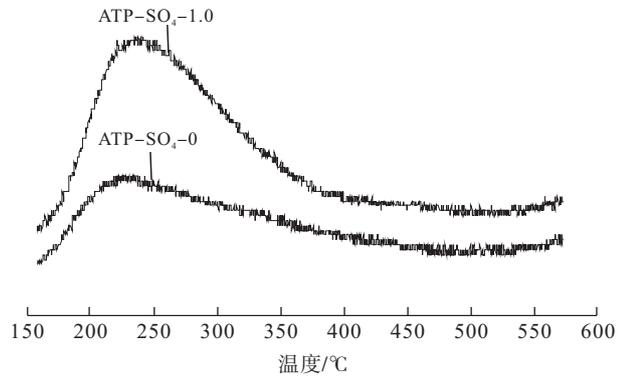
利用吡啶-红外光谱对经 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土样品的酸性(Bronsted 酸和 Lewis 酸)进行分析,结果见图 2a).由图 2a)可以看出,ATP-SO₄-0 样品在 1447 cm⁻¹ 处具有 Lewis 酸位点与吡啶结合的特征吸收峰;在 1542 cm⁻¹ 处的吸收峰非常弱,即 ATP-SO₄-0 样品的酸性主要以 Lewis 酸位点为主.经 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 处理(改性)后,在 1447 cm⁻¹ 附近的 Lewis 酸特征峰明显增强,在 1542 cm⁻¹ 处的 Bronsted 也有一定增强.当 H₂SO₄ 浓度进一步增加时(由 2.0 mol/L 增至 3.0 mol/L),1447 cm⁻¹ 处的 Lewis 酸特征峰明显减弱,表明过高的 H₂SO₄ 浓度对凹凸棒土 Lewis 酸位点有不利影响.经 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 改性后,催化剂 Lewis 酸位点和 Bronsted 酸位点均有明显增加,于是对经 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 处理(改性)的凹凸棒土进行 NH₃-TPD 分析,结果见图 2b).从图 2b)可以看出,在经 H₂SO₄ 处理前后,氨脱附峰均处于 175 ~ 350 °C 区间内,表明酸强度未有明显变化,均为中强酸位点;而经 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 处理后,氨脱附峰面积增大,表明凹凸棒土的酸位点增多.

2.3 经不同浓度 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土催化葡萄糖脱水转化 HMF 实验结果

图 3 为经不同浓度 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土在水和仲丁醇两相体系中催化葡萄糖脱水生成 HMF 的情况(催化条件:葡萄糖 1200 mg,催化剂 100 mg,水 20 mL,仲丁醇 30 mL,180 °C,反应时间 3 h,搅拌转速 800 r/min).由图 3 可以看出,与 ATP-SO₄-0 样品催化葡萄糖反应转



a) 吡啶-红外图谱



b) NH₃-TPD图谱

图2 经 H₂SO₄ 改性前后凹凸棒土样品的酸性变化
Fig. 2 Acidic properties of ATP samples before and after H₂SO₄ modification

化 HMF 的结果相比,经 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土催化葡萄糖的产物中 HMF 含量明显提高,其中 H₂SO₄ 浓度为 1.0 mol/L 时,HMF 收率最高,可达 46.6%,远高于 TiO₂ 等固体酸在水中催化葡萄糖转化的结果^[21-22].结合图 2a)可以看出,ATP-SO₄-0 样品的酸性以 Lewis 酸为主,催化葡萄糖反应时,HMF 收率为 11.8%;当 H₂SO₄ 浓度为 0.5 mol/L 时,凹凸棒土酸性仍以 Lewis 酸为主,与 ATP-SO₄-0 样品相比,Lewis 酸特征峰明显增强,表明 Lewis 酸位点数增加,催化葡萄糖转化 HMF 收率为 34.9%;当

H_2SO_4 浓度为 1.0 mol/L 时,凹凸棒土具有明显的 Bronsted 酸位点特征吸收峰,且 Lewis 酸位点吸收峰最强,表明 $\text{ATP}-\text{SO}_4-1.0$ 同时具有较多的 Bronsted 酸位点和 Lewis 酸位点,该催化剂催化效果最好,HMF 收率达 46.6%;当 H_2SO_4 浓度为 2.0 mol/L 时,凹凸棒土 Bronsted 酸位点增加,Lewis 酸位点数随 H_2SO_4 浓度增加有所下降,HMF 收率降低为 43.9%.

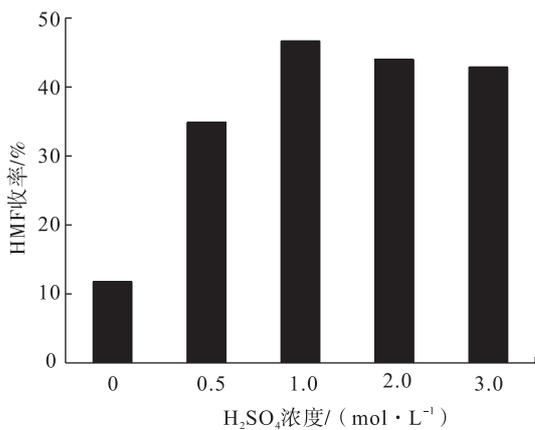


图3 经不同浓度 H_2SO_4 改性的凹凸棒土在水和仲丁醇两相体系中催化葡萄糖脱水生成 HMF 的情况

Fig. 3 The situation of HMF from glucose catalyzed by ATP modified with different concentration of H_2SO_4 under 2-butanol- H_2O biphasic system

与均相酸相比,可重复使用是非均相固体酸的一大优势,因此,每次实验结束后,将催化剂分离干燥后用于下一次实验,对 $\text{ATP}-\text{SO}_2-1.0$ 样品催化葡萄糖转化为 HMF 的稳定性进行考察,结果如图 4 所示.由图 4 可以看出,在含水体系中催化剂重复使用 4 次,HMF 收率均在 46% 以上,活性未发生明显改变,表明 $\text{ATP}-\text{SO}_2-1.0$ 样品对葡萄糖脱水转化 HMF 表现出很好的催化稳定性.

2.4 经 H_2SO_4 改性的凹凸棒土催化葡萄糖转化 HMF 反应的机理分析

以葡萄糖作为反应物时,需先经过烯醇中间体异构化将其变为果糖^[23-24],果糖在酸性条件下发生脱水生成 HMF,反应路径简图见图 5.

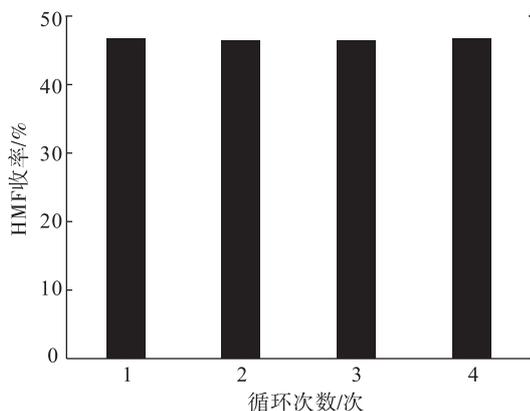


图4 $\text{ATP}-\text{SO}_4-1.0$ 可重复使用实验结果

Fig. 4 Results of reusability of $\text{ATP}-\text{SO}_4-1.0$ catalyst

研究证实,葡萄糖异构化变为果糖是由 Lewis 酸位点催化完成^[24-25],而果糖脱水生成 HMF 是由 Lewis 酸催化还是由 Bronsted 酸催化的,业界仍存在意见分歧^[23, 26-28].综合分析本文催化剂表征数据和反应结果可以看出,当 H_2SO_4 浓度分别为 0 和 0.5 mol/L 时,凹凸棒土表面以 Lewis 酸为主,基本不含 Bronsted 酸位点,催化葡萄糖反应时,HMF 收率分别为 11.8% 和 34.9%,这表明 Lewis 酸位点可以催化果糖脱水生成 HMF;当 H_2SO_4 浓度大于 1.0 mol/L 时,凹凸棒土 Bronsted 酸位点增加,Lewis 酸位点数随 H_2SO_4 浓度的升高而有所下降,催化葡萄糖转化时,HMF 收率均在 42% 以上,即对葡萄糖脱水转化为 HMF 表现出更好的催化活性,这表明 Bronsted 酸的存在更有利于果糖转化为 HMF. 综上可知,以葡萄糖作为反应物时,在 Lewis 酸催化下,葡萄糖先异构化为果糖;果糖进一步脱水转化 HMF 可由 Lewis 酸或 Bronsted 酸催化完成,与 Lewis 酸位点相比,Bronsted 酸位点催化果糖的脱水效果更好.

3 结论

本文采用经 H_2SO_4 改性的凹凸棒土作为固体酸催化剂,对其在催化葡萄糖脱水制备生物基平台化合物 HMF 过程中的催化性能进行

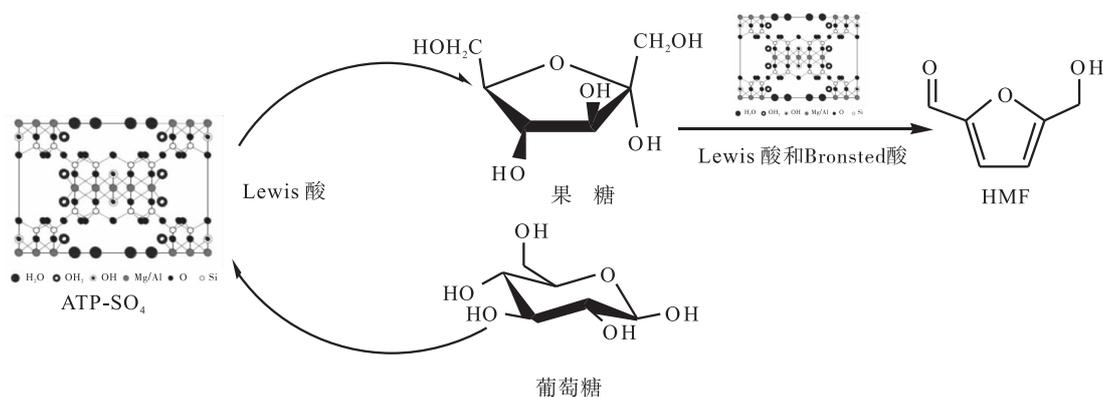


图5 凹凸棒土催化葡萄糖转化 HMF 的反应路径简图

Fig. 5 Schematic diagram of the reaction pathway of ATP catalyzed glucose conversion to HMF

研究,发现:凹凸棒土经 H₂SO₄ 改性后,Bronsted 酸位点增加,当 H₂SO₄ 浓度为 1.0 mol/L 时,同时具有较多的 Bronsted 酸位点和 Lewis 酸位点,催化效果最好,HMF 收率达 46.6%。该催化剂在含水体系中表现出良好的稳定性,催化剂重复使用 4 次,HMF 收率均在 46% 以上,活性未发生明显改变.本研究可为推动凹凸棒土矿产资源高值化利用及生物质绿色转化提供一定的实验依据和理论基础。

参考文献:

- [1] CLIMENT M J, CORMA A, IBORRA S. Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(3):520.
- [2] CLIMENT M J, CORMA A, IBORRA S. Heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of chemicals and fine chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(2):1072.
- [3] BINDER J B, RAINES R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5):1979.
- [4] TAARNING E, OSMUNDSEN C M, YANG X B, et al. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3):793.
- [5] GAO T Q, GAO T Y, FANG W H, et al. Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in water by hydrothermal-activated carbon composite supported gold catalyst [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 439:171.
- [6] YANG C F, HUANG C R. Biotransformation of 5-hydroxy-methylfurfural into 2,5-furan-dicarboxylic acid by bacterial isolate using thermal acid algal hydrolysate [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214:311.
- [7] GALLEZOT P. Conversion of biomass to selected chemical products [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(4):1538.
- [8] VERENDEL J J, CHURCH T L, ANDERSSON P G. Catalytic one-pot production of small organics from polysaccharides [J]. *Synthesis-Stuttgart*, 2011(11):1649.
- [9] YU I K M, TSANG D C W. Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238:716.
- [10] MIKA L T, CSEFALVAY E, NEMETH A. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(2):505.
- [11] DONOEVA B, MASOUD N, DE JONGH P E. Carbon support surface effects in the gold-catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7):4581.

- [12] GAAZ T S, SULONG A, KADHUM A A H, et al. Impact of sulfuric acid treatment of halloysite on physico-chemic property modification [J]. *Materials*, 2016, 9(8):16.
- [13] GARCIA-SANCHO C, FUNEZ-NUNEZ I, MORENO-TOST R, et al. Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206:617.
- [14] LI X Y, JIANG Y, LIU X Q, et al. Direct synthesis of zeolites from a natural clay, attapulgite [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7):6124.
- [15] WANG Y Z, SHI J, WU R F, et al. Room-temperature CO oxidation over calcined Pd-Cu/palygorskite catalysts [J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119:126.
- [16] ZHANG Z F, WANG W B, WANG A Q. Highly effective removal of methylene blue using functionalized attapulgite via hydrothermal process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 33:106.
- [17] ZHENG J J, CHEN J J, SHAO H, et al. Synthesis of MeSAPO-11 zeolites from attapulgite for dehydration of carbohydrates to HMF [J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2017, 9(6):9.
- [18] CHEN J J, YU Y, CHEN J Y, et al. Chemical modification of palygorskite with maleic anhydride modified polypropylene: mechanical properties, morphology, and crystal structure of palygorskite/polypropylene nanocomposites [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 115:230.
- [19] ZHANG Z H, LIANG H J, DU X G, et al. H₂S removal: correlation between performance and loading species of Zn-Fe/attapulgite [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, 33(2):378.
- [20] ROMAN-LESHKOV Y, CHHEDA J N, DUMESIC J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312(5782):1933.
- [21] CHAREONLIMKUN A, CHAMPREDA V, SHOTIPRUK A, et al. Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO₂, ZrO₂ and mixed-oxide TiO₂-ZrO₂ under hot compressed water (HCW) condition [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11):4179.
- [22] WATANABE M, AIZAWA Y, IIDA T, et al. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473 K: relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295(2):150.
- [23] CARNITI P, GERVASINI A, BOSSOLA F, et al. Cooperative action of Bronsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193:93.
- [24] KREISSL H T, NAKAGAWA K, PENG Y K, et al. Niobium oxides: correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 338:329.
- [25] JIAO H F, ZHAO X L, LV C X, et al. Nb₂O₅-gamma-Al₂O₃ nanofibers as heterogeneous catalysts for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:34068.
- [26] YUE C C, LI G N, PIDKO E A, et al. Dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Nb-doped tungstite [J]. *Chemosuschem*, 2016, 9(17):2421.
- [27] SUGANUMA S, NAKAJIMA K, HARA M, et al. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38):12787.
- [28] 朱丽伟, 王建刚, 赵萍萍, 等. Nb-P/SBA-15 催化剂的制备及其对果糖水解脱 5-羟甲基糠醛的催化性能 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(6):651.