



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109837555 A

(43)申请公布日 2019.06.04

(21)申请号 201910291312.5

(22)申请日 2019.04.11

(71)申请人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18号

(72)发明人 钟兴 李随勤 王建国 谷雨
蒋文斌

(74)专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通
合伙) 33213

代理人 周红芳

(51)Int.Cl.

C25B 3/02(2006.01)

C25B 11/06(2006.01)

B01J 27/198(2006.01)

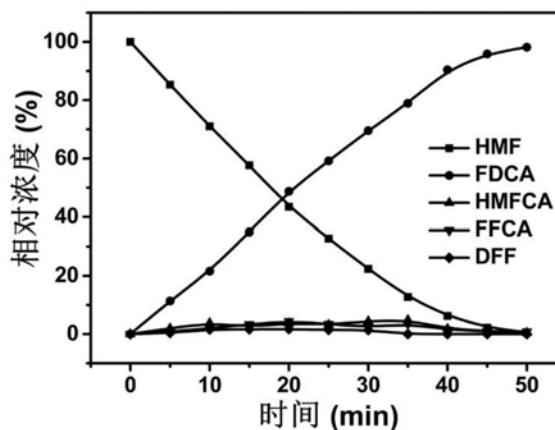
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

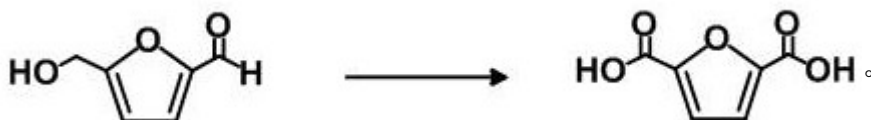
一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法

(57)摘要

本发明涉及一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,它采用H型电解槽进行反应,在阳极室,将所述镍钒磷化物催化剂作为工作电极,以5-羟甲基糠醛为反应底物溶解在碱性溶液中作为阳极液;在阴极室,铂片作为对电极,碱性溶液作为阴极液,在温度为20-60℃、电流为5-50 mA,槽电压为1-20 V,进行电催化氧化反应,反应时间0.5-3小时,反应结束后处理得2,5-呋喃二甲酸,本发明的工艺方法,电催化氧化反应过程条件温和,绿色无污染,原料转化率较高,FDCA选择性较好,法拉第效率较高,相对于现有技术普遍采用的贵金属催化剂,本发明使用的过渡金属镍钒磷化物催化剂成本低,避免稀有贵金属的消耗。



1. 一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于由恒电流仪控制电压和电流,采用H型电解槽进行反应,阴极室和阳极室容积均为10-50 mL,两个电极室由阳离子交换膜隔开,在阳极室,将镍钒磷化物催化剂作为工作电极,以5-羟甲基糠醛为反应底物溶解在0.1-2.0 mol/L的碱性溶液中作为阳极液;在阴极室,铂片作为对电极,0.1-2.0 mol/L的碱性溶液作为阴极液,在恒温水浴中在温度为20-60℃、电流为5-50 mA,槽电压为1-20 V,进行电催化氧化反应,反应时间0.3-3小时,反应结束后,反应液冷却,使用有机溶剂萃取,得到有机萃取液,取有机层常压精馏得2,5-呋喃二甲酸,其反应方程式如下:



2. 根据权利要求1所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于阴极室和阳极室容积均为10-30 mL;阳极液的体积用量以5-羟甲基糠醛物质的量计为5-50 mmol/L,优选为10-20 mmol/L。

3. 根据权利要求1所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于碱性溶液为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化镁溶液或氢氧化钙溶液,优选氢氧化钾溶液,其浓度为0.1-1.0 mol/L。

4. 根据权利要求1所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于进行电催化氧化反应时,电流为10-30 mA,槽电压为1-10 V,反应温度为30-60℃,反应时间为0.5-2小时。

5. 根据权利要求1所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于萃取用有机溶剂为甲苯、二氯甲烷、氯仿或乙酸乙酯。

6. 根据权利要求1所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于所述镍钒磷化物催化剂的尺寸大小为 $1 \times 1 \text{ cm}^2 - 5 \times 5 \text{ cm}^2$,优选为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于所述镍钒磷化物催化剂是由泡沫镍载体以及负载于泡沫镍上的镍钒磷化物组成,所述镍钒磷化物在泡沫镍上的负载量为 $2-3 \text{ mg/cm}^2$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于所述镍钒磷化物催化剂的制备方法包括如下步骤:

1) 按投料比,分别取非贵金属镍原料和钒原料溶于30-100mL水中,在室温下超声分散,称为A溶液,非贵金属镍原料为硝酸镍、氯化镍、乙酰丙酮镍或乙酸镍;钒原料为偏钒酸铵、正钒酸钠、偏钒酸钠、偏钒酸钾或五氧化二钒;

2) 将步骤1)中的A溶液和泡沫镍载体加入水热釜中,于100-180℃下水热反应3-16小时,反应结束后冷却至室温,取出泡沫镍载体,然后用蒸馏水和乙醇洗涤,再在60℃下真空干燥得到负载型催化剂;

3) 将步骤2)干燥后的负载型催化剂置于管式炉内,非金属磷原料加入到管式炉内并置于负载型催化剂的上游,在通入高纯气体的气氛下焙烧,焙烧温度为200-600℃,焙烧时间

为0.5-5小时,反应结束后即得到所述镍钒磷化物催化剂。

9.根据权利要求8所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于:

步骤1)中的非贵金属镍原料为硝酸镍,钒原料为偏钒酸铵;

步骤2)过程中水热温度为120-160 °C,水热时间为6-12小时;

步骤3)中的非金属磷原料为磷酸钠、次磷酸钠、次磷酸钾或磷酸二氢钾,优选为磷酸钠;

步骤3)中通入的高纯气体为氮气、氩气、氦气或空气,焙烧温度为200-400 °C,焙烧时间为1-2小时。

一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机化工产品的合成方法,特别涉及一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法。

背景技术

[0002] 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)是一种呋喃二元酸,它从木质纤维素中提取而来的生物基化工产品,是一种重要的有机合成中间体,广泛地用于合成手性催化剂和高分子材料中,还可用于食品、化妆品香精中。此外,FDCA与对苯二甲酸结构相似,被认为是石油基单体对苯二甲酸的理想替代品,用于合成塑料等高聚物中。另外,由于近年开发出许多FDCA的新用途,导致市场需求量不断增加。

[0003] 目前,多数使用5-羟甲基糠醛(HMF)非均相催化氧化法制备FDCA,该法存在着转化率低、选择性差、贵金属催化剂、环境污染严重等问题。因此,寻找一种能最大程度提高原料转化率、选择性且绿色环保的方法有重要意义。

[0004] 合成FDCA的方法主要有化学氧化法、生物氧化法和电化学催化氧化法,大多数以HMF为起始原料。化学氧化法对设备的要求较高,催化剂多数为贵金属,价格昂贵,同时,反应所需的温度较高,时间较长,导致该制备途径并不适用于FDCA的产业化生产。在生物氧化法中,生物酶为催化剂,由于生物酶对反应条件的严格要求,反应条件的偏差会直接导致酶活性的降低甚至失活,也不能满足FDCA产业化生产的要求。电化学催化氧化法与其他两种氧化相比,具有反应条件温和,易调控、清洁和经济等特点,显示出诱人的应用前景,近几年来该领域的研究引起了人们的广泛关注。目前已有对HMF的电催化氧化反应研究(J. Am. Chem. Soc., 2017, 139 (44), 15584-15587;Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 9913-9917;J. Am. Chem. Soc., 2016, 138 (41), 13639-13646)。然而,整体而言,目前报道的HMF的电催化氧化生成FDCA的研究仍存在许多问题,如反应时间较长,产物选择性低,催化剂寿命短等问题。

[0005] 目前关于将非贵金属镍钒化物用于制备催化剂,并用于HMF的电催化氧化生成FDCA的应用还未见报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了克服目前现有的FDCA合成工艺中存在的使用原料及催化剂成本较高、生产工艺复杂、污染环境等问题,提供一种电催化氧化5-羟甲基糠醛(HMF)制2,5-呋喃二甲酸(FDCA)的方法,工艺过程绿色环保,生产工艺简单,催化剂成本低,反应效率高。

[0007] 所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法,其特征在于由恒电流仪控制电压和电流,采用H型电解槽进行反应,阴极室和阳极室容积均为10-50 mL,两个电极室由阳离子交换膜隔开,在阳极室,将镍钒磷化物催化剂作为工作电极,以5-

羟甲基糠醛为反应底物溶解在0.1-2.0 mol/L的碱性溶液中作为阳极液；在阴极室，铂片作为对电极，0.1-2.0 mol/L的碱性溶液作为阴极液，在恒温水浴中在温度为20-60℃、电流为5-50 mA，槽电压为1-20 V，进行电催化氧化反应，反应时间0.3-3小时，反应结束后，反应液冷却，使用有机溶剂萃取，得到有机萃取液，取有机层常压精馏得2,5-呋喃二甲酸，其反应方程式如下：



[0008] 所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法，其特征在于阴极室和阳极室容积均为10-30 mL；阳极液的体积用量以5-羟甲基糠醛物质的量为5-50 mmol/L，优选为10-20 mmol/L。

[0009] 所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法，其特征在于碱性溶液为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化镁溶液或氢氧化钙溶液，优选氢氧化钾溶液，其浓度为0.1-1.0 mol/L。

[0010] 所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法，其特征在于进行电催化氧化反应时，电流为10-30 mA，槽电压为1-10 V，反应温度为30-60℃，反应时间为0.5-2小时。

[0011] 所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法，其特征在于萃取用有机溶剂为甲苯、二氯甲烷、氯仿或乙酸乙酯。

[0012] 所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法，其特征在于所述镍钒磷化物催化剂的尺寸大小为 $1 \times 1 \text{ cm}^2 - 5 \times 5 \text{ cm}^2$ ，优选为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 。

[0013] 所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法，其特征在于所述镍钒磷化物催化剂是由泡沫镍载体以及负载于泡沫镍上的镍钒磷化物组成，所述镍钒磷化物在泡沫镍上的负载量为2-3 mg/cm²。

[0014] 所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法，其特征在于所述镍钒磷化物催化剂的制备方法包括如下步骤：

1) 按投料比，分别取非贵金属镍原料和钒原料溶于30-100mL水中，在室温下超声分散30分钟，称为A溶液，非贵金属镍原料为硝酸镍、氯化镍、乙酰丙酮镍或乙酸镍；钒原料为偏钒酸铵、正钒酸钠、偏钒酸钠、偏钒酸钾或五氧化二钒；

2) 将步骤1)中的A溶液和泡沫镍载体加入水热釜中，于100-180℃下水热反应3-16小时，反应结束后冷却至室温，取出泡沫镍载体，然后用蒸馏水和乙醇洗涤，再在60℃下真空干燥得到负载型催化剂；

3) 将步骤2)干燥后的负载型催化剂置于管式炉内，非金属磷原料加入到管式炉内并置于负载型催化剂的上游，在通入高纯气体的气氛下焙烧（即磷原料与负载型催化剂在管式炉内间隔设置，且管式炉内通入流动的高纯气体，这有利于磷原料负载在催化剂上表面，此方法操作简单方便），焙烧温度为200-600℃，焙烧时间为0.5-5小时，反应结束后即得到所述镍钒磷化物催化剂。

[0015] 所述的一种镍钒磷化物催化剂电催化氧化制取2,5-呋喃二甲酸的方法，其特征在于：

步骤1)中的非贵金属镍原料为硝酸镍,钒原料为偏钒酸铵;

步骤2)过程中水热温度为120-160 °C,水热时间为6-12小时;

步骤3)中的非金属磷原料为磷酸钠、次磷酸钠、次磷酸钾或磷酸二氢钾,优选为磷酸钠;

步骤3)中通入的高纯气体为氮气、氩气、氦气或空气,焙烧温度为200-400 °C,焙烧时间为1-2小时。

[0016] 通过采用上述技术,与现有技术相比,本发明取得的有益效果是:

(1)本发明中利用的原料是5-羟甲基糠醛,来源于农林生物质,资源广泛廉价,成本较低;

(2)本发明的工艺方法,电催化氧化反应过程条件温和,绿色无污染,原料转化率较高,FDCA选择性较好,法拉第效率高;

(3)本发明使用水作为反应溶剂,成本较低,碱性反应液可重复套用,不产生有害气体及有害废液,因此,该方法过程毒性较小,绿色环保,反应容易控制;

(4)相对于现有技术普遍采用的贵金属催化剂,本发明使用的金属镍钒磷化物催化剂成本低,避免稀有贵金属原料的消耗;

(5)本发明生产工艺简单,原料易得,环境污染小,原料利用率高,产品收率高。

附图说明

[0017] 图1 a为实施例1的NiVP/NF催化剂在5 μm下的SEM图;

图1 b为实施例1的NiVP/NF催化剂在1 μm下的SEM图;

图2为实施例1电催化氧化HMF制FDCA的反应随时间的变化图。

具体实施方式

[0018] 下面通过具体实施例,并结合附图,对本发明的技术方案作进一步的具体说明。

[0019] 实施例1:NiVP/NF催化剂的合成及其电催化氧化HMF制FDCA

(1)按投料比,分别取291 mg硝酸镍和117 mg偏钒酸铵溶于40 mL水中,在室温下超声分散30分钟,称为A溶液;

(2)将步骤(1)中的A溶液和泡沫镍载体(尺寸大小约2 × 4 cm²)加入水热釜中,于120 °C温度下水热反应12小时后,冷却至室温,取出泡沫镍,使用蒸馏水和乙醇交替洗涤2次后,于60 °C下真空干燥得到负载型催化剂;

(3)将步骤(2)干燥后的负载型催化剂置于管式炉内,并在催化剂上游放置500 mg磷酸钠,于通入氮气的气氛下,在400 °C温度下焙烧2小时后,冷却至室温,即得所述镍钒磷化物催化剂,标记为NiVP/NF,其SEM扫描电镜图如图1a和1b所示。从图1a、图1b中可以发现,NiVP/NF催化剂呈纳米球形貌,且球形状均匀,大小约3-4 μm。

[0020] 对实施例1制备得到的NiVP/NF催化剂的催化性能进行测试,具体方法如下:

将NiVP/NF催化剂裁剪约为2 × 2 cm²大小,直接作为工作电极。由恒电流仪控制电流,采用H型电解槽进行反应,阳极室和阴极室容积为10 mL且被阳离子交换膜隔开,以10 mL的1.0 mol/L KOH水溶液作为阳极室和阴极室的电解溶液;在电解槽阳极室,将已制备好的NiVP/NF催化剂作为工作电极;在电解槽阴极室,铂电极为对电极;

S1:将HMF(5-羟甲基糠醛)为反应物,取12.6 mg HMF加入到阳极室电解溶液中;

S2:将电解槽整体放置在恒温水浴中以控制反应体系温度30℃,搅拌,电流控制为20 mA,电压控制范围为1-3 V,反应50分钟;

S3:将步骤S2阳极室电解溶液冷却至室温后,经二氯甲烷萃取分层,二氯甲烷相蒸发分离,即得FDCA产品,随反应时间的进行,反应结果测试如图2所示。图2是HMF氧化的动力学图,图中HMF是原料,FDCA是主产物,2,5-呋喃二甲醛(DFP)、5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA)或5-甲酰基呋喃-2-甲酸(FFCA)分别是副产物。从图2可以得知,随着反应时间的增长,原料HMF在逐渐减少,主产物FDCA在逐渐增加。其中,当反应达到50分钟,HMF的转化率为97%,FDCA的选择性为98%,经计算法拉第效率可达85%。

[0021] 实施例2:NiV/NF催化剂的合成及其电催化氧化HMF制FDCA

(1)按投料比,分别取291 mg硝酸镍和117 mg偏钒酸铵溶于40 mL水中,在室温下超声分散30分钟,称为A溶液;

(2)将步骤(1)中的A溶液和泡沫镍载体(尺寸大小约 $2 \times 4 \text{ cm}^2$)加入水热釜中,于140℃温度下水热反应10小时后,冷却至室温,取出泡沫镍,使用蒸馏水和乙醇交替洗涤2次后,于60℃下真空干燥,即得所述镍钒化物催化剂,标记为NiV/NF。

[0022] 对实施例2制备得到的NiV/NF催化剂的催化性能进行测试,具体方法如下:

将NiV/NF催化剂裁剪约为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 大小,直接作为工作电极。由恒电流仪控制电流,采用H型电解槽进行反应,阳极室和阴极室容积为10 mL且被阳离子交换膜隔开,以10 mL的0.1 mol/L KOH水溶液作为阳极室和阴极室的电解溶液;在电解槽阳极室,将已制备好的NiV/NF催化剂作为工作电极;在电解槽阴极室,铂电极为对电极;

S1:将HMF(5-羟甲基糠醛)为反应物,取25.2 mg HMF加入到阳极室电解溶液中;

S2:将电解槽整体放置在恒温水浴中以控制反应体系温度30℃,搅拌,电流控制为30 mA,电压控制范围为1-5 V,反应2小时;

S3:将步骤S2阳极室电解溶液冷却至室温后,经甲苯萃取分层,甲苯相蒸发分离,即得FDCA产品。HMF的转化率为85%,FDCA的选择性为81%,经计算法拉第效率可达70%。

[0023] 实施例3:NiP/NF催化剂的合成及其电催化氧化HMF制FDCA

(1)取582 mg硝酸镍溶于40 mL水中,在室温下超声分散30分钟,称为A溶液;

(2)将步骤(1)中的A溶液和泡沫镍载体(尺寸大小约 $2 \times 4 \text{ cm}^2$)加入水热釜中,于160℃温度下水热反应6小时,冷却至室温,取出泡沫镍,使用蒸馏水和乙醇交替洗涤2次后,于60℃下真空干燥得到负载型催化剂;

(3)将步骤(2)干燥后的负载型催化剂置于管式炉内,并在催化剂上游放置500 mg次磷酸钠,于通入氩气的气氛下,在300℃温度下焙烧1.5小时后,冷却至室温,即得所述镍磷化物催化剂,标记为NiP/NF。

[0024] 对实施例3制备得到的NiP/NF催化剂的催化性能进行测试,具体方法如下:

将NiP/NF催化剂裁剪约为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 大小,直接作为工作电极。由恒电流仪控制电流,采用H型电解槽进行反应,阳极室和阴极室容积为10 mL且被阳离子交换膜隔开,以10 mL的0.5 mol/L KOH水溶液作为阳极室和阴极室的电解溶液;在电解槽阳极室,将已制备好的NiP/NF催化剂作为工作电极;在电解槽阴极室,铂电极为对电极;

S1:将HMF(5-羟甲基糠醛)为反应物,取25.2 mg HMF加入到阳极室电解溶液中;

S2:将电解槽整体放置在恒温水浴中以控制反应体系温度50℃,搅拌,电流控制为10 mA,电压控制范围为1-6 V,反应1.5 小时;

S3:将步骤S2阳极室电解溶液冷却至室温后,经甲苯萃取分层,甲苯相蒸发分离,即得FDCA产品。HMF的转化率为90%,FDCA的选择性为92%,经计算法拉第效率可达78%。

[0025] 实施例4:VP/NF催化剂的合成及其电催化氧化HMF制FDCA

(1)取234 mg偏钒酸铵溶于40 mL水中,在室温下超声分散30分钟,称为A溶液;

(2)将步骤(1)中的A溶液和泡沫镍载体(尺寸大小约 $2 \times 4 \text{ cm}^2$)加入水热釜中,于160℃温度下水热反应12小时,冷却至室温,取出泡沫镍,使用蒸馏水和乙醇交替洗涤2次后,于60℃下真空干燥得到负载型催化剂;

(3)将步骤(2)干燥后的负载型催化剂置于管式炉内,并在催化剂上游放置500 mg次磷酸钾,于通入氦气的气氛下,在400℃温度下焙烧1小时后,冷却至室温,即得所述钒磷化物催化剂,标记为VP/NF。

[0026] 对实施例4制备得到的VP/NF催化剂的催化性能进行测试,具体方法如下:

将VP/NF催化剂裁剪约为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 大小,直接作为工作电极。由恒电流仪控制电流,采用H型电解槽进行反应,阳极室和阴极室容积为10 mL且被阳离子交换膜隔开,以10 mL的0.1 mol/L KOH水溶液作为阳极室和阴极室的电解溶液;在电解槽阳极室,将已制备好的VP/NF催化剂作为工作电极;在电解槽阴极室,铂电极为对电极;

S1:将HMF(5-羟甲基糠醛)为反应物,取12.6 mg HMF加入到阳极室电解溶液中;

S2:将电解槽整体放置在恒温水浴中以控制反应体系温度40℃,搅拌,电流控制为20 mA,电压控制范围为1-5 V,反应1小时;

S3:将步骤S2阳极室电解溶液冷却至室温后,经乙酸乙酯萃取分层,乙酸乙酯相蒸发分离,即得FDCA产品。HMF的转化率为88%,FDCA的选择性为84%,经计算法拉第效率可达73%。

[0027] 实施例5: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /NF催化剂的合成及其电催化氧化HMF制FDCA

(1)取582 mg硝酸镍溶于40 mL水中,在室温下超声分散30分钟,称为A溶液;

(2)将步骤(1)中的A溶液和泡沫镍载体(尺寸大小约 $2 \times 4 \text{ cm}^2$)加入水热釜中,于120℃温度下水热反应8小时,冷却至室温,取出泡沫镍,使用蒸馏水和乙醇交替洗涤2次后,于60℃下真空干燥,即得所述镍化物催化剂,标记为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /NF。

[0028] 对实施例5制备得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /NF催化剂的催化性能进行测试,具体方法如下:

将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /NF催化剂裁剪约为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 大小,直接作为工作电极。由恒电流仪控制电流,采用H型电解槽进行反应,阳极室和阴极室容积为10 mL且被阳离子交换膜隔开,以10 mL的0.1 mol/L KOH水溶液作为阳极室和阴极室的电解溶液;在电解槽阳极室,将已制备好的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /NF催化剂作为工作电极;在电解槽阴极室,铂电极为对电极;

S1:将HMF(5-羟甲基糠醛)为反应物,取12.6 mg HMF加入到阳极室电解溶液中;

S2:将电解槽整体放置在恒温水浴中以控制反应体系温度30℃,搅拌,电流控制为10 mA,电压控制范围为1-10 V,反应1小时;

S3:将步骤S2阳极室电解溶液冷却至室温后,经甲苯萃取分层,甲苯相蒸发分离,即得FDCA产品。HMF的转化率为78%,FDCA的选择性为83%,经计算法拉第效率可达65%。

[0029] 实施例6:P/NF催化剂的合成及其电催化氧化HMF制FDCA

(1)取泡沫镍载体(尺寸大小约 $2 \times 4 \text{ cm}^2$)置于水热釜中,并加入40 mL水,于140℃温

度下水热反应12小时,冷却至室温,取出泡沫镍,使用蒸馏水和乙醇交替洗涤2次后,于60℃下真空干燥得到催化剂;

(2)将步骤(1)干燥后的催化剂置于管式炉内,并在催化剂上游放置500 mg磷酸二氢钾,于通入空气的气氛下,在200℃温度下焙烧2小时后,冷却至室温,即得所述磷化物催化剂,标记为P/NF。

[0030] 对实施例6制备得到的P/NF催化剂的催化性能进行测试,具体方法如下:

将P/NF催化剂裁剪约为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 大小,直接作为工作电极。由恒电流仪控制电流,采用H型电解槽进行反应,阳极室和阴极室容积为10 mL且被阳离子交换膜隔开,以10 mL的0.5 mol/L KOH水溶液作为阳极室和阴极室的电解溶液;在电解槽阳极室,将已制备好的P/NF催化剂作为工作电极;在电解槽阴极室,铂电极为对电极;

S1:将HMF(5-羟甲基糠醛)为反应物,取25.2 mg HMF加入到阳极室电解溶液中;

S2:将电解槽整体放置在恒温水浴中以控制反应体系温度60℃,搅拌,电流控制为30 mA,电压控制范围为2-6 V,反应1小时;

S3:将步骤S2阳极室电解溶液冷却至室温后,经甲苯萃取分层,甲苯相蒸发分离,即得FDCA产品。HMF的转化率为65%,FDCA的选择性为71%,经计算法拉第效率可达54%。

[0031] 对于电催化氧化HMF制FDCA的反应,对比以上制备的六种催化剂(NiVP/NF, NiV/NF, NiP/NF, VP/NF, Ni(OH)₂/NF, P/NF),结果如表1所示。NiVP/NF催化剂表现出优异的催化效果,当反应50分钟时,HMF的转化率为97%,FDCA的选择性为98%,法拉第效率为85%。NiVP/NF催化剂相比于其他催化剂具有良好的电催化活性,其原因可能是Ni与V起到协同作用,另外,P掺杂可能会调控Ni与V的电子结构,促使底物HMF更容易吸附在NiVP/NF催化剂表面进行电催化氧化反应。

[0032] 表1

催化剂	转化率/%	选择性/%	法拉第效率/%
NiVP/NF	97%	98%	85%
NiV/NF	85%	81%	70%
NiP/NF	90%	92%	78%
VP/NF	88%	84%	73%
Ni(OH) ₂ /NF	78%	83%	65%
P/NF	65%	71%	54%

以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案,并非对本发明作任何形式上的限制,在不超出权利要求所记载的技术方案的前提下还有其它的变体及改型。

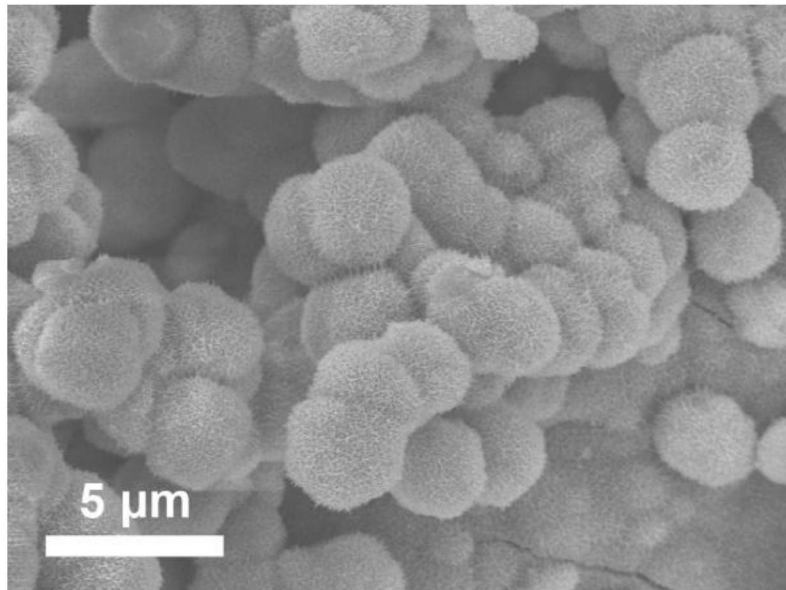


图1a

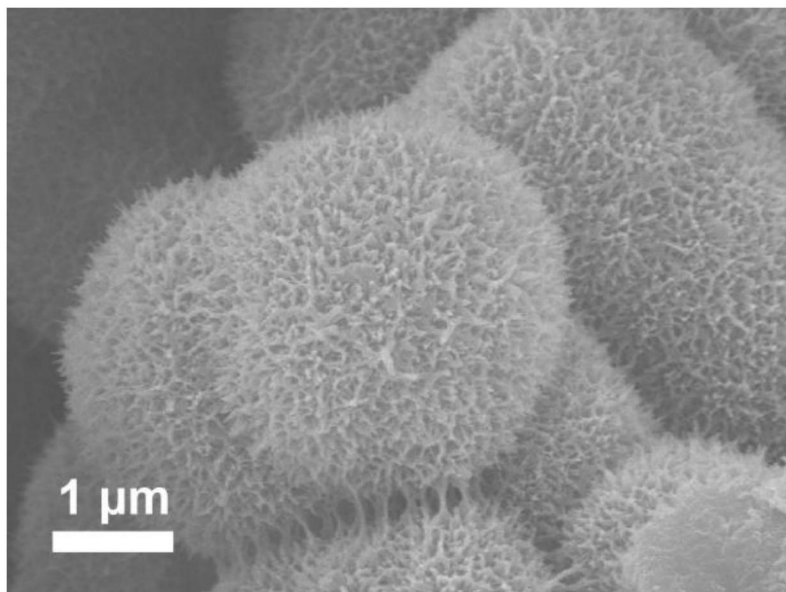


图1b

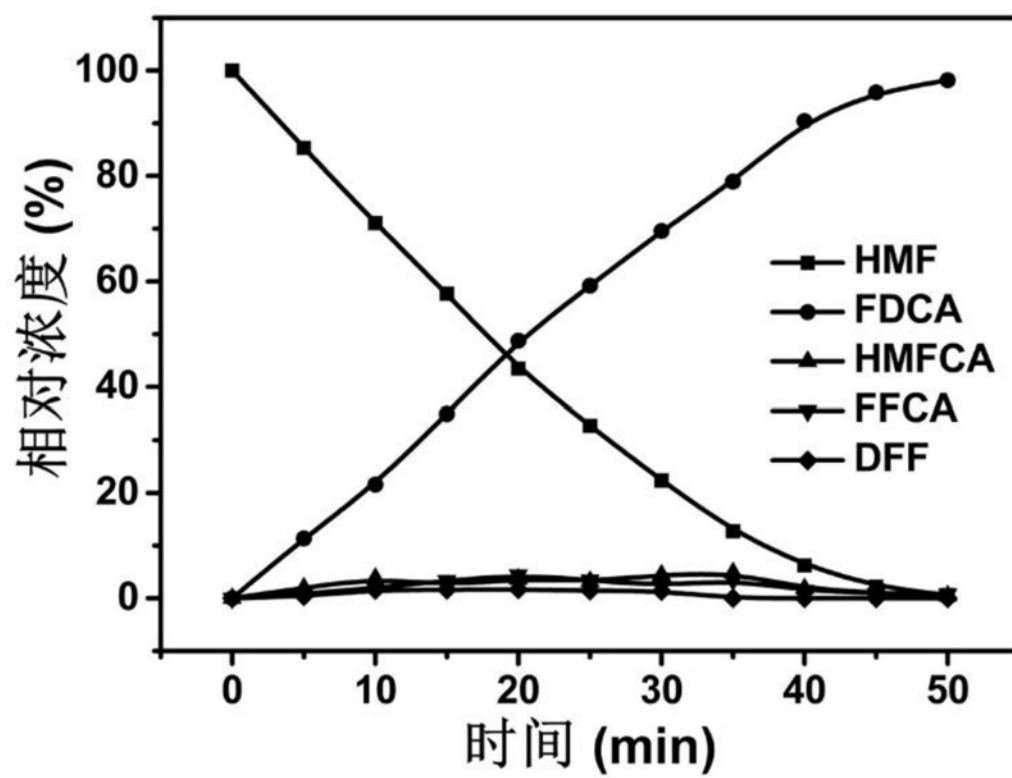


图2