

高铁酸钾稳定剂对 HMF 氧化产生 FDCA 的影响研究

梁启迪, 谢文兴, 张俊华

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 通过构建高铁酸钾/氢氧化钠-磷酸氢二钾的反应体系, 研究 NaOH 和 K_2HPO_4 等高铁酸钾稳定剂用量对 5-羟甲基糠醛催化氧化为 2,5-呋喃二甲酸的影响。结果表明: 当体系中 NaOH 和 K_2HPO_4 用量分别为 1.6 mol/L 和 0.4 mol/L 时, 高铁酸钾/氢氧化钠-磷酸氢二钾体系具有最佳的氧化效果, 5-羟甲基糠醛在 25 °C 的温度下反应 15 min, 2,5-呋喃二甲酸的得率可达到 82.4%; 通过对 NaCl、KCl、 $CaCl_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 $Fe(OH)_3$ 及 CuO 等高铁酸钾助氧化金属化合物的研究, 发现 Fe_2O_3 和 $Fe(OH)_3$ 等两种金属化合物具有较好的助氧化效果, 且 $Fe(OH)_3$ 表现出最佳的助氧化活性, 当其用量为 1 mmol/L 时, 2,5-呋喃二甲酸的得率可高达 91.7%; 通过对 2,5-呋喃二甲酸及其标准品的红外及核磁分析, 确定 2,5-呋喃二甲酸的结构。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 2,5-呋喃二甲酸; 高铁酸钾; 氧化; 稳定剂

中图分类号: TQ314.22

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0692-06

0 引言

随着石油资源的逐渐枯竭, 传统的石油基聚酯工业面临巨大挑战。目前, 鉴于地球上的生物质具有产量大、分布广泛且可再生等特点, 以丰富的生物质为基础开展可再生的生物质基聚酯的研究成为重要的解决途径之一。近年来, 一种重要的生物质基平台化合物——2,5-呋喃二甲酸(2,5-Furandicarboxylic acid, FDCA), 由于其具有与传统石油基聚酯单体——对苯二甲酸相似的结构, 被认为是一种非常有前景的生物基聚酯单体, 作为对苯二甲酸的替代物用于聚酯的生产^[1-4]。

FDCA 主要由木质生物质基原料 5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural, HMF)催化氧化而制得。目前, 关于 HMF 催化氧化产生 FDCA 的研究多以金^[5-7]、铂^[8-11]、钨^[12-13]、钨^[14]和钨^[15]等贵金属催化剂在加压条件下催化氧化为主; 其中, Casanova 等^[5]将 Au 纳米粒子负载于 CeO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 和活性炭等载体上形成催化剂, 在碱性水溶液中, 当反

应温度为 130 °C, 空气压力为 1 MPa, NaOH/HMF 的摩尔比为 4 时, FDCA 的得率较高, 且 Au/ CeO_2 催化剂具有更高的催化活性和较好的选择性, FDCA 的摩尔得率可达 99%。而 Gorbanev 等^[14]分别以 Pt/C 和 Pt/ TiO_2 为催化剂, 在 23 °C 的反应温度及一定的氧压下反应 6 h, 可分别得到 79% 和 71% 的 FDCA, 同时以 $Ru(OH)_x/CeO_2$ 为催化剂进行 HMF 的催化氧化研究, 结果表明, 当反应温度为 140 °C、反应时间为 26 h 时, HMF 可被完全转化, FDCA 的得率达到 95%。尽管这些贵金属催化剂在 HMF 氧化产生 FDCA 的过程中表现出较高的催化活性, 但由于反应多在高温、高压及加氧的条件下进行, 且反应时间较长, 使得 FDCA 的生产成本大大增加, 不利于后期的产业化应用^[16]。过渡金属类催化剂也可将 HMF 氧化而产生 FDCA, Partenheimer 等^[17]以分子氧和金属/溴为催化剂进行了 HMF 的催化氧化研究, 在较优的反应条件下, FDCA 的得率可达到 60%。而陈天明等^[18]、Toshinari 等^[19]以高锰酸钾为氧化剂, 探讨 HMF 的可控氧化制备 FDCA, 当反

收稿日期: 2018-01-02 网络出版日期: 2018-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(21406208); 浙江省自然科学基金项目(LY17C160008)

作者简介: 梁启迪(1993-), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事生物质能源化工方面的研究。

通信作者: 张俊华, E-mail: zhangjh@zstu.edu.cn

应在碱性、室温条件下进行,在较短的时间(10 min)内即可得到 70% 以上的 FDCA。尽管该反应具有反应时间短、条件温和等优点,但在反应过程中会产生二氧化锰,从而对环境产生一定程度的污染,不符合目前所倡导的绿色化工理念^[20]。

本课题组前期以环境友好的高铁酸钾为氧化剂,通过构建高铁酸钾/NaOH 的碱性水溶液体系,在 25 °C 温度下反应 10 min 时,FDCA 的得率达到 48.3%^[16]。已有报道显示,缓冲溶液及一些金属离子的存在有利于提高高铁酸钾的稳定性^[21-22]。为进一步提高 FDCA 的得率,本文主要研究 NaOH-K₂HPO₄ 缓冲溶液及金属化合物等高铁酸钾稳定剂对高铁酸钾氧化 HMF 产生 FDCA 的影响,以期能较高得率地得到 FDCA,为生物质基聚酯单体的绿色、经济和高效制备打下良好的基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂

NaOH(天津市永大化学试剂有限公司,分析纯),K₂HPO₄(科密欧化学试剂有限公司,分析纯),HCl(浙江三营化学试剂有限公司,分析纯,38%),NaCl(杭州高晶精细化工有限公司,分析纯),KCl(成都市联合化工试剂研究所,分析纯),CaCl₂(天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯),Mg(OH)₂(阿拉丁试剂有限公司,分析纯),Al(OH)₃(阿拉丁试剂有限公司,分析纯),MnO₂(阿拉丁试剂有限公司,分析纯),Fe₂O₃(科密欧化学试剂有限公司,分析纯),Fe(OH)₃(天津致远化学试剂有限公司,分析纯),CuO(阿拉丁试剂有限公司,分析纯),HMF(80%)为山东省滕州市紫藤香料有限公司的产品,HMF 标准品(北京百灵威科技有限公司,98%),FDCA 标准品(北京百灵威科技有限公司,97%),高铁酸钾为实验室自制,制备方法见文献^[23]。

1.2 氧化实验及产物得率计算

称取 0.16 g 的 HMF 固体,用 10 mL 的 NaOH-K₂HPO₄ 缓冲溶液溶解后置于反应容器中,恒温搅拌,并分别加入一定量的助催化剂(NaCl、KCl、CaCl₂、Mg(OH)₂ 或 Al(OH)₃ 等金属化合物),使助催化剂在反应体系的浓度达到 0.5 mmol/L,并缓慢加入 3.16 g 自制的高铁酸钾氧化剂,反应 15 min 后,将反应溶液过滤洗涤后,通过浓盐酸对所得到的滤液进行酸化处理(pH<2),搅拌 10 min 得到大量白色沉淀,样品经过滤及洗涤处理后,将得到固体置于 50 °C 下真空干燥处理 24 h 后称重,以计算产物

得率,其计算如式(1):

$$Y/\% = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

其中:Y 为 FDCA 的得率,%;m₁ 为反应体系实际所得 FDCA 的质量,g;m₀ 为加入的 HMF 完全转化时 FDCA 的理论质量,g。

1.3 样品表征

采用 Bruker Vertex 70 傅里叶红外光谱分析仪分析 FDCA 标准品及氧化产品的官能团,采用德国 ADVANCED 400S 型核磁共振光谱进行¹H NMR 和¹³C NMR 分析。

2 结果与讨论

2.1 NaOH-K₂HPO₄ 缓冲液对氧化反应的影响

NaOH-K₂HPO₄ 缓冲溶液有助于提高高铁酸钾的氧化能力,且缓冲体系中 NaOH 用量和 K₂HPO₄ 用量对氧化效果有较大的影响^[21]。基于此,首先控制反应总体积为 10 mL,HMF 的用量为 0.1 mol/L,高铁酸钾用量为 1.5 mol/L,K₂HPO₄ 用量为 1.6 mol/L,反应时间为 15 min,反应温度为 25 °C,分析 NaOH-K₂HPO₄ 缓冲溶液中 NaOH 用量对高铁酸钾氧化 HMF 制备 FDCA 效果的影响,实验结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,当体系中 NaOH 浓度为 0.4 mol/L 以下时,反应体系中几乎检测不到 FDCA 的生成;而随着 NaOH 用量的增加,FDCA 的产率逐渐升高,当体系中 NaOH 浓度为 1.6 mol/L 时,FDCA 有最高产率 66.1%。其主要原因是因为高铁酸钾在非强碱性水溶液中不稳定,易自身发生氧化还原反应,释放出氧气,从而无法使 HMF 氧化为 FDCA。而随着体系中 NaOH 用量的增加,高铁酸钾的稳定性逐渐增加,从而提高了氧化效果,使得 FDCA 的得率逐渐增加^[24]。然而,当体系中 NaOH 浓度超过 1.6 mol/L 时,会使缓冲液体系中 K₂HPO₄ 的稳定性降低,并最终影响反应的正常进行。

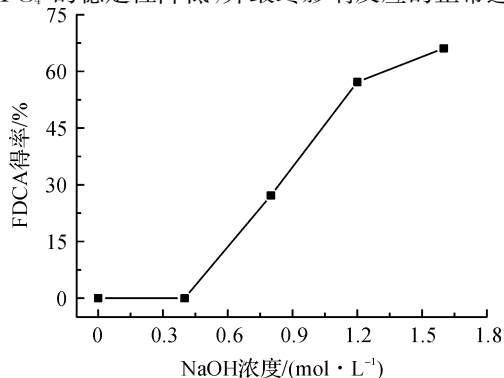


图1 FDCA 得率与 NaOH 浓度的关系曲线

本文通过7组实验研究了缓冲液中 K_2HPO_4 用量对于氧化效果的影响,每组反应溶液体积为 10 mL, HMF 和高铁酸钾的浓度分别为 0.1 mol/L 和 1.5 mol/L, NaOH 的浓度为 1.6 mol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 实验结果如图 2 所示。图 2 表明,随着 K_2HPO_4 用量的增加,FDCA 的产率呈现先迅速增加后减少的趋势,在体系中不加入 K_2HPO_4 时,FDCA 得率为仅为 57.8%;而当体系中 K_2HPO_4 用量达到 0.4 mol/L 时,FDCA 的得率达到最高,为 82.4%;继续增加 K_2HPO_4 用量,FDCA 的得率开始逐渐下降,且当 K_2HPO_4 的浓度为 1.6 mol/L 时,FDCA 得率降低至 66.1%。其原因主要是由于溶液中的 PO_4^{3-} 对于高铁酸钾具有稳定作用,抑制了高铁酸钾无效分解^[21-22],因此,随着 K_2HPO_4 的加入,高铁酸钾的稳定性逐渐增加,进而表现出 FDCA 的得率逐渐增加。然而,当体系中 K_2HPO_4 用量达到一定程度后,体系中存在的 PO_4^{3-} 又会对高铁酸钾氧化 HMF 产生抑制效果,从图 2 可以看出,当体系中 K_2HPO_4 的浓度超过 0.4 mol/L 后,FDCA 的得率呈逐渐下降趋势;另外,在强碱性条件下,部分 PO_4^{3-} 会以固体的形式析出,从而影响了 FDCA 的洗出,从而使得 FDCA 得率降低。

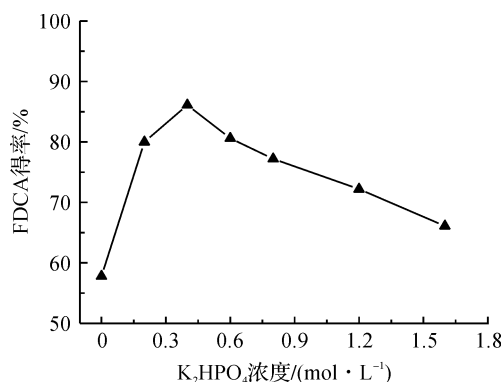


图2 FDCA得率与 K_2HPO_4 用量的关系曲线

2.2 助催化金属离子对氧化反应的影响

金属化合物有助于提高高铁酸钾的稳定性,从而有望提高高铁酸钾氧化 HMF 时 FDCA 的得率^[22]。基于此,本文分别分析了 NaCl、KCl、 CaCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 MnO_2 、CuO、 Fe_2O_3 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等金属化合物对反应的影响。研究过程中,反应总体积控制在 10 mL, HMF 的用量控制在 0.1 mol/L, 高铁酸钾的用量控制在 1.5 mol/L, NaOH 的浓度控制在 1.6 mol/L, K_2HPO_4 的浓度控制在 0.4 mol/L, 各组助催化离子浓度控制在 0.5 mmol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 实验结果如图 3 所示。图

3 显示, NaCl、KCl、 CaCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等金属化合物对高铁酸钾催化氧化 HMF 转化为 FDCA 有明显的抑制作用,当上述金属化合物在体系中的浓度 0.5 mmol/L 时,FDCA 的得率从对照样品的 82.4% 分别降低到 67.2%、60.5%、65.3%、68.6% 和 59.6%, 降幅分别达到 18.4%、26.6%、20.8%、16.7% 和 27.7%;而 CuO 和 MnO_2 两种金属化合物对高铁酸钾氧化 HMF 转化为 FDCA 有一定的抑制作用,当 CuO 和 MnO_2 的浓度为 0.5 mmol/L 时,FDCA 的得率从对照样品的 82.4% 分别下降到 74.1% 和 79.2%, 降幅分别达到 10.1% 和 3.9%;而加入 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 两种化合物可在一定程度上提高 FDCA 的得率。从图 3 中可以看出:当 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的浓度为 0.5 mmol/L 时,FDCA 的得率从对照样品的 82.4% 分别增加到 85.7% 和 86.1%, 增幅分别达到 4.0% 和 4.5%。

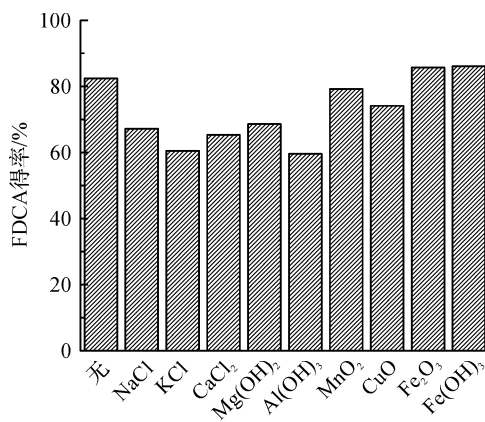
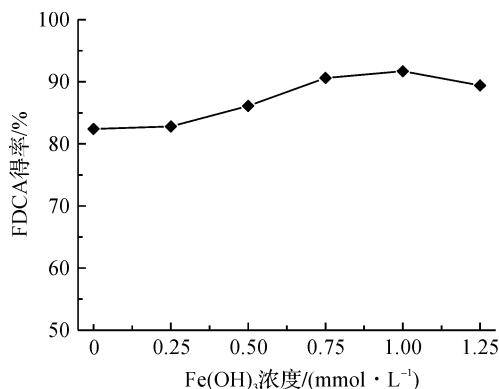


图3 FDCA得率与助氧化金属离子的关系

基于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对高铁酸钾氧化 HMF 产生 FDCA 有较好的助催化效果^[22]。在控制反应总体积控制在 10 mL, HMF 的用量控制在 0.1 mol/L, 高铁酸钾的用量控制在 1.5 mol/L, NaOH 的浓度控制在 1.6 mol/L, K_2HPO_4 的浓度控制在 0.4 mol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 进一步研究 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 用量对 FDCA 得率的影响, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着体系中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 用量的增加,FDCA 得率呈现先增加后下降的趋势;未加入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 时,FDCA 的得率为 82.4%, 随着 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 用量的增加,FDCA 的得率逐渐上升,当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的加入量为 1 mmol/L 的时,FDCA 的得率达到最大,为 91.7%。进一步增加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的用量,FDCA 的产率反而下降,其原因可能过多的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的加入时,由于其吸附絮凝作用,会在一定程度上影响 HMF 的反应及 FDCA 的洗出,从而导致 FDCA 的得率出现下降^[25]。

图4 FDCA得率与Fe(OH)₃浓度的关系曲线

2.3 红外光谱分析

本文通过红外光谱初步确定氧化所得产品的结构,并与FDCA标准样品的红外谱图进行了对比。测试方法为KBr压片法,所得到的红外吸收光谱如图5所示。由图5可知,本文所制取的产物的特征峰与FDCA标准样品高度重合,产物具有明显的呋喃环结构峰和羧基振动峰,其中:波数为3151 cm⁻¹和3124 cm⁻¹的特征峰为呋喃环 $\nu_{\text{C-H}}$ 的伸缩振动峰;962、854 cm⁻¹和762 cm⁻¹峰位为呋喃环 $\nu_{\text{C-H}}$ 面外弯曲振动特征吸收峰;1188 cm⁻¹和1041 cm⁻¹处为呋喃环 $\nu_{\text{C-H}}$ 的面内弯曲振动特征吸收峰;1572 cm⁻¹和1523 cm⁻¹处的特征吸收峰为呋喃环上 $\nu_{\text{C=C}}$ 的伸缩振动峰;1275 cm⁻¹和1165 cm⁻¹处为呋喃环 $\nu_{\text{C-O}}$ 的不对称伸缩振动峰。以上数据表明样品中存在呋喃环结构。另外,3433、1700、1423 cm⁻¹和1228 cm⁻¹峰位为羧基的特征吸收峰说明样品结构中存在羧基,其中:羧基上 $\nu_{\text{O-H}}$ 的伸缩振动特征吸收峰出现在3433 cm⁻¹处, $\nu_{\text{C=O}}$ 的伸缩振动特征吸收峰出现在1700 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-O}}$ 的伸缩振动特征吸收峰出现在1423 cm⁻¹,而 $\nu_{\text{O-H}}$ 的面内弯曲振动特征吸收峰出现在

1228 cm⁻¹处。因此,本文所制得的产物红外吸收光谱相对于FDCA标准产品,基本没有杂峰出现,说明实验副产物较少,样品具有较高纯度,该结论与本课题组早期所得结论一致^[16,23]。

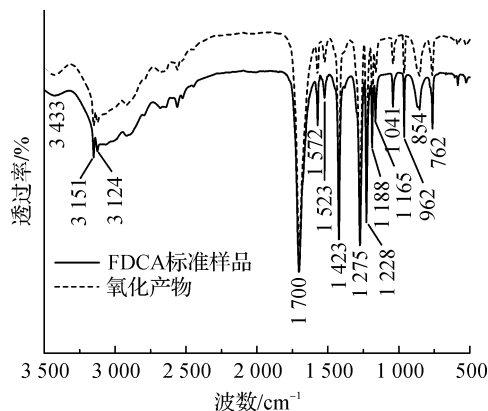


图5 FDCA标准品和氧化产物的红外吸收谱图

2.4 产物的核磁共振谱分析

对制得FDCA产物用核磁共振波谱仪进一步的确定其分子结构,并与FDCA标准样品对比。其中,内标物为四甲基硅烷(TMS),溶剂为氘代二甲基亚砷,所得结果见图6。从图6(a)可以看出,产物具有明显的FDCA质子共振吸收峰,其中: $\delta=7.29$ 的单峰是呋喃环 $=\text{C-H}$ 的质子共振特征峰; $\delta=9.72$ 的单峰是FDCA羧基上的质子共振特征峰;从图6(b)的¹³C NMR谱图可以看出, $\delta=147.47$ 和 $\delta=118.76$ 的峰是呋喃环季碳和叔碳的共振吸收峰; $\delta=159.35$ 处的单峰是FDCA羧基碳的特征吸收峰。从核磁共振谱图中可以看出,本文所得产物为FDCA。另外,从氧化产物和标准品的核磁共振谱图对比中还可以看出,本文制取样品没有其他共振峰出现,表明所得样品具有较高纯度,该结论与本课题组早期所得结论一致^[16,23]。

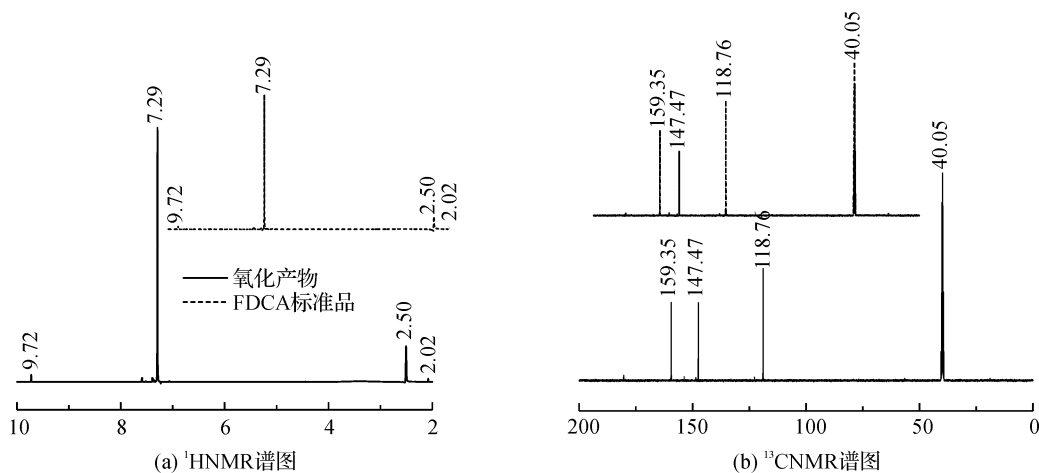


图6 FDCA标准样品和氧化产物的核磁共振吸收谱图

3 结 论

论文主要研究了高铁酸钾氧化 HMF 制备 FDCA 过程中 NaOH 用量、 K_2HPO_4 用量和助催化剂金属离子等因素对 FDCA 得率的影响,并通过红外及核磁共振等表征手段对所得 FDCA 产品进行了结构表征,得到如下结论:

a) 在 HMF 的碱性氧化体系中,添加适量的 K_2HPO_4 的加入能提高高铁酸钾的稳定性,从而最终提高反应产物的得率,其中当反应溶液体积为 10 mL, HMF 和高铁酸钾的浓度分别为 0.1 mol/L 和 1.5 mol/L, NaOH 的浓度为 1.6 mol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 °C 时, 反应体系中加入 0.4 mol/L 的 K_2HPO_4 时, FDCA 的得率可从未加 K_2HPO_4 时的 57.8% 明显增加到 82.4%。

b) Fe_2O_3 和 $Fe(OH)_3$ 两种金属化合物能明显提高高铁酸钾的催化氧化效果,且 $Fe(OH)_3$ 表现出最佳的助催化氧化效果,当控制反应总体积控制在 10 mL, HMF 的用量控制在 0.1 mol/L, 高铁酸钾的用量控制在 1.5 mol/L, NaOH 的浓度控制在 1.6 mol/L, K_2HPO_4 的浓度控制在 0.4 mol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 °C 时, 反应体系中加入 1 mmol/L 的 $Fe(OH)_3$ 可使 FDCA 的得率由 82.4% 提高到 91.7%。

c) 红外光谱及核磁共振分析结果表明,实验所得氧化产品具有典型的 FDCA 红外及核磁吸收峰,表明本文所用方法可较高得率的制得 FDCA 产品,从而为 FDCA 的制备提供一条新的途径。

参考文献:

- [1] Dutta S, De S, Saha B. A brief summary of the synthesis of polyester building-block chemicals and biofuels from 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chempluschem*, 2012, 77(4):259-272.
- [2] Sousa A F, Matos M, Freire C S R, et al. New copolyesters derived from terephthalic and 2,5-furandicarboxylic acids: A step forward in the development of biobased polyesters[J]. *Polymer*, 2013, 54(2):513-519.
- [3] Eerhart A J J E, Faaij A P C, Patel M K. Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4):6407-6422.
- [4] Ma J, Yu X, Xu J, et al. Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) [J]. *Polymer*, 2012, 53(19):4145-4151.
- [5] Casanova, O, Iborra S, Corma A. Biomass into chemicals: Aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-furandicarboxylic acid with gold nanoparticle catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2009, 2(12):1138-1144.
- [6] Gupta N K, Nishimura S, Takagaki A, et al. Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(4):824-827.
- [7] Albonetti S, Pasini T, Lolli A. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO_2 -supported gold-copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: Effect of Au/Cu ratio[J]. *Catalysis Today*, 2012, 195(1):120-126.
- [8] Boisen A, Christensen T B, Fu W. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2009, 87(9):1318-1327.
- [9] Davis S E, Houk L R, Tamargo E C. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2011, 160(1):55-60.
- [10] Davis S E, Zope B N, Davis R J. On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(1):143-147.
- [11] Miao Z, Wu T, Li J. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) effectively catalyzed by a $Ce_{0.8}Bi_{0.2}O_{2-\delta}$ supported Pt catalyst at room temperature[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(26):19823-19829.
- [12] Zhang Z, Zhen J, Liu B. Selective aerobic oxidation of the biomass-derived precursor 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under mild conditions over a magnetic palladium nanocatalyst [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(2):1308-1317.
- [13] Liu B, Ren Y, Zhang Z. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid in water under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(3):1610-1617.
- [14] Gorbanev Y Y, Kegnæs S, Riisager A. Effect of support in heterogeneous ruthenium catalysts used for the selective aerobic oxidation of HMF in water[J]. *Topics in Catalysis*, 2011, 54(16/17/18):1318-1324.
- [15] Wang S, Zhang Z, Liu B. Catalytic conversion of fructose and 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid over a recyclable $Fe_3O_4-CoO_x$ magnetite nanocatalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry &*

- Engineering, 2015, 3(3):406-412.
- [16] Zhang J, Li J, Tang Y. Selective conversion of biomass-derived precursor 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid by ferrate (VI) oxidation [J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2015, 9(5):502-508.
- [17] Partenheimer W, Grushin V V. Synthesis of 2,5-diformylfuran and furan-2,5-dicarboxylic acid by catalytic air-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. Unexpectedly selective aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with metal/bromide catalysts [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2001, 343(1):102-111.
- [18] 陈天明, 林鹿. 高锰酸钾法制备 2,5-呋喃二甲酸[J]. 化学试剂, 2011(1):11-12.
- [19] Toshinari M, Hirokazu K, Takenobe K, et al. Method for producing furan-2,5-dicarboxylic acid [P]. US 7411078, 2008.
- [20] Liu B, Ren Y S, Zhang Z H. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid in water under mild conditions[J]. Green Chemistry, 2015, 17(3):1610-1617.
- [21] 刘伟, 肖树宏, 梁赓, 等. 高铁酸钾及其复合药剂的多功能净水效能研究动态[J]. 中国给水排水, 1998, 14(6):31-32.
- [22] Jiang J Q, Lloyd B. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment[J]. Water Research, 2002, 36(6):1397-1408.
- [23] 李俊珂. 高铁酸钾的制备及其氧化 5-羟甲基糠醛制备呋喃二甲酸的研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2015:23-25.
- [24] Yu M R, Chang Y Y, Keller A A, et al. Application of ferrate for the treatment of metal-sulfide[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 116:95-100.
- [25] Tiwari D, Yang J, Lee S. Applications of ferrate (VI) in the treatment of wastewaters [J]. Environmental Engineering Research, 2005, 10(6):269-282.

Effect of potassium ferrate stabilizer on the generation of FDCA by HMF oxidation

LIANG Qidi, XIE Wenxing, ZHANG Junhua

(College of Material and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The potassium ferrate/NaOH-potassium hydrogen phosphate reaction system was constructed to study the effect of dosage of potassium ferrate stabilizers such as NaOH and K_2HPO_4 on the generation of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) by 5-hydroxymethylfurfural (HMF) oxidation. It was found that the best oxidation efficiency could be obtained when the NaOH and K_2HPO_4 dosage was 1.6 mol/L and 0.4 mol/L respectively, and the FDCA yield reached 82.4% under the reaction temperature of 25 °C and reaction for 15 min. Through the research on oxidation promotion metal compounds such as NaCl, KCl, $CaCl_2$, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, MnO_2 , Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$ and CuO, it was found that, four metal compounds (including Fe_2O_3 and $Fe(OH)_3$) owned good oxidation promotion effect, and $Fe(OH)_3$ showed the optimal oxidation promotion effect. When the dosage of $Fe(OH)_3$ was 1 mmol/L, FDCA yield could reach 91.7%. Through infrared and nuclear magnetism analysis of FDCA and its standard substance, the structure of FDCA was confirmed.

Key words: HMF; FDCA; potassium ferrate; oxidation; stabilizer

(责任编辑: 廖乾生)