维普资讯 http://www.cqvip.com

第6期 无机化学学报 Vol. 15, No. 6
1999年11月 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Nov., 1999

研究简报

钒催化剂选择性氧化乳酸乙酯制丙酮酸乙酯

李 康 葛 欣* 韩毓旺 沈俭一
(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

关键词: 钒催化剂 乳酸乙酯 丙酮酸乙酯 选择性氧化
分类号: O643

丙酮酸是生产减肥药丙酮酸钙和 *L*-氨基酸的原料，目前采用酒石酸脱水脱羧法合成，此工艺过程需要耗用大量的硫酸氢钾、不能回收，生产费用高，污染环境。近年来，M. Ai 等人采用 Fe_2O_3-MoO_3 等催化剂[1]，将乳酸酯氧化为丙酮酸酯，再水解为丙酮酸，而有关将钒氧化物用作乳酸乙酯制丙酮酸乙酯催化剂的研究报道则较少[2,3]。本文制备了以 TiO_2、SiO_2、α-Al_2O_3 等载体担载的钒氧化物催化剂，用 XRD、TPR 和 IR 等方法表征了钒氧化物在载体上的分散作用和氧化还原性能，以微量吸附量热技术考察了催化剂的表面酸性，研究了催化剂对乳酸乙酯选择性氧化制丙酮酸乙酯反应的活性，并试图将催化剂的组成、结构、表面性质及载体性质的影响等与反应性能进行关联。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

SiO_2 载体采用中性硅胶试剂(A. R. 级，上海试剂一厂)，α-Al_2O_3 载体由 γ-Al_2O_3(太原日化所提供，比表面积为 160 $m^2 \cdot g^{-1}$)在 1373K 下焙烧 12 h 制得，TiO_2 载体系由钛酸丁酯(A. R. 级，上海试剂三厂)水解产物在 673K 下焙烧 5 h 制得，经 XRD 分析为锐钛矿型 TiO_2。将 NH_4VO_3 和 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 按 1∶2 的质量配比制成一定浓度的水溶液，采用常规浸渍法，将上述载体分别浸于溶液中(助剂 K 的加入是将适量的 K_2SO_4 溶解于上述溶液)，经搅拌、烘干后，焙烧 5 h。V/α-Al_2O_3 和 V/TiO_2 催化剂中每 100 g 载体的 V 含量以 V_2O_5 计为 8 g，焙烧温度 673K；V/SiO_2 及 V-K/SiO_2 催化剂中 100 g 载体的 V 含量以 V_2O_5 计为 10 g，K 含量以 K_2SO_4 计为 20 g，焙烧温度 573K。

1.2 催化性能评价

采用固定床石英管反应器，常压，催化剂用量为 200 mg，反应原料乳酸乙酯由液体进样器引入，经气化后与空气混合。重量空速 4.9 h^{-1}，空气流量 2700 mL $\cdot$ h^{-1}，原料气中乳酸乙酯/O_2/N_2 的摩尔比为 1∶2∶8，产物由气相色谱进行分析。产物中除丙酮酸乙酯以外，水解产物主

收稿日期：1999-04-25。 收修改稿日期：1999-08-31。
国家自然科学基金(No. 29673021)和南京大学现代分析中心测试基金资助课题。
* 通讯联系人。
第一作者：李 康，男，35岁，讲师，硕士；研究方向：物理化学和催化。现在江苏淮阴师范学院化学系。

维普资讯 http://www.cqvip.com

要包括乙醇、乙酸、乙烯和乙醛，其他副产物是少量的 CO 和 CO_2 等。

1.3　催化剂表征

比表面积测定采用 ASAP2000 型孔径/比表面积仪，He 载气，N_2 吸附质，在液氮温度下测定。X 射线衍射(XRD)分析在日本岛津 XD-3A 型衍射仪上进行，Cu 靶，管压 35 kV，管流 15 mA。程序升温还原(H_2-TPR)在自组装的程序升温还原装置上进行，以高纯氮氢混合气(含 H_2 量 5%)为还原气，气体流量 20 mL · min^{-1}，升温速率 10 K · min^{-1}，催化剂用量 60 mg，耗氢量用 TCD 检测。NH_3 为探针分子的微量吸附热测定使用 Tian-Calvet 热流型吸附量热仪，样品经 673K 抽空两小时预处理，吸附的测定在 423K 下进行，每次进样导入 1 至 3 μmol 的探针分子，直至体系平衡压力达到 5～6 Torr[4]。红外透射光谱(IR)在 Bruker IFS66V FT-IR 光谱仪上进行，分辨率为 4 cm^{-1}，样品为自撑片，扫描范围 400～1200 cm^{-1}。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的催化性能

从表 1 可见，在 493K 时，纯 V_2O_5 对乳酸乙酯的催化转化率低，不到 10%，对丙酮酸乙酯具有一定的选择性。载体的加入有利于反应转化率的提高和目的产物丙酮酸乙酯选择性的改善。V/α-Al_2O_3 催化剂在 493K 时的活性较低，选择性较好，为 79%。V/SiO_2 催化剂上丙酮酸乙酯的选择性较低，水解产物多。经添加 K 调变后，转化率下降，而选择性明显提高。V/TiO_2 催化剂具有高活性和选择性，水解产物较少，在 493K 时，反应转化率 100%，选择性 76%。因此，在 493K 时，乳酸乙酯的转化率和丙酮酸乙酯收率的顺序为：V/TiO_2 > V/SiO_2 > V/α-Al_2O_3。

V/TiO_2 催化剂的实验结果还表明，随着反应温度升高，反应物乳酸乙酯转化率增加，丙酮酸乙酯选择性降低，水解产物增多。其原因是反应温度的提高，使乳酸乙酯和丙酮酸乙酯的水解加剧，并且也容易引起产物丙酮酸乙酯的高温分解(丙酮酸乙酯分解温度为 523K[1])以及深度氧化。故反应温度应控制在 450～493K 之间。V/TiO_2 催化剂对应的适宜反应温度是 473K，此时乳酸乙酯转化率为 97%，丙酮酸乙酯选择性为 81%，收率为 78%。

表 1　负载型钒催化剂的乳酸乙酯选择性氧化反应活性

Table 1　Catalytic Activity of Selective Oxidation of Ethyl Lactacte on Supported Vanadium Catalysts

catalyst	specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	reaction temperature /K	conversion of ethyl lactate /mol%	yield of ethyl pyruvate /mol%	selectivity of ethyl pyruvate /mol%	selectivity of hydrolysate /mol%
V_2O_5	4	493	8	6	76	20
V/α-Al_2O_3	10	493	33	26	79	17
V/TiO_2	85	453	64	56	82	12
		473	97	78	81	14
		493	100	76	76	15
		523	100	31	31	58
V/SiO_2	366	493	63	42	67	22
V-K/SiO_2	165	493	52	44	83	17

2.2　催化剂的表征

催化剂样品的 XRD 图谱见图 1。V/SiO_2 催化剂的 XRD 图谱中仅出现一馒头形包络峰，没

维普资讯 http://www.cqvip.com

有观察到钒氧化物晶相的特征衍射峰，说明催化剂中钒氧物种是高分散的。V-K/SiO_2 催化剂有 d 值为 3.1、3.0 和 4.1 的较弱的 $VOSO_4$ 特征衍射峰。V/TiO_2 和 V/α-Al_2O_3 催化剂则出现 d 值为 3.53，2.94 和 2.40 的衍射峰，后者衍射峰更强，说明载体上有 V_2O_5 晶相存在。因此表明催化剂中 V_2O_5 在载体上分散度的顺序为：$SiO_2 > TiO_2 > \alpha$-Al_2O_3。

图 2 为催化剂样品的 FT-IR 谱。纯 V_2O_5 在 1021 cm^{-1} 处有端氧键 V=O 对称伸缩振动峰[5]，在 V/α-Al_2O_3 催化剂中，该峰移至 1015 cm^{-1} 处。在 V/TiO_2 催化剂中出现在 1011 cm^{-1} 处，表明 V_2O_5 负载在载体上后，V=O 双键的振动吸收峰发生红移，键强减弱，V=O 双键中的端氧较为活泼，与文献报道一致[5]。其中 V/TiO_2 催化剂中 V=O 振动吸收峰红移较多，表明其 V=O 双键中的端氧较为活泼。

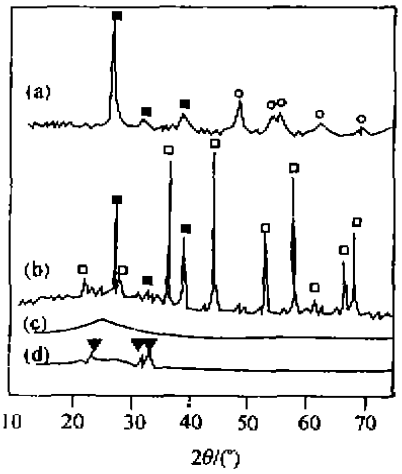

图 1 钒催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of vanadium catalysts

a: V/α-Al_2O_3 b: V/TiO_2 c: V/SiO_2 d: V-K/SiO_2

■: V_2O_5 ○: Al_2O_3 □: TiO_2 ▼: $VOSO_4$

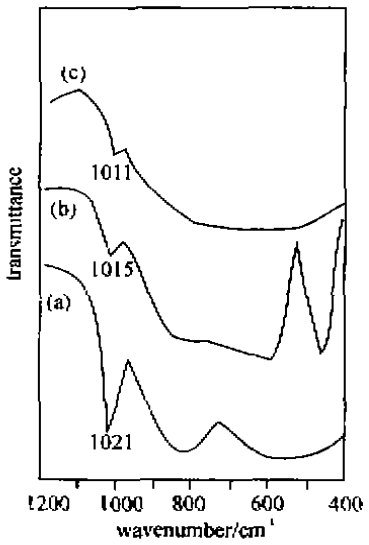

图 2 钒催化剂的 FT-IR 图谱

Fig. 2 IR spectra of vanadium catalysts

a: V_2O_5 b: V/α-Al_2O_3 c: V/TiO_2

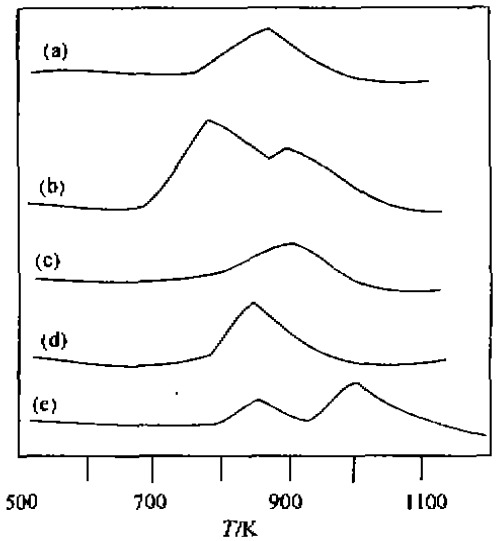

图 3 钒催化剂的 TPR 图谱

Fig. 3 TPR profiles of vanadium catalysts

a: V/α-Al_2O_3 b: V/TiO_2 c: TiO_2 d: V/SiO_2 e: V-K/SiO_2

图 3 为催化剂样品的 TPR 图谱。在相同实验条件下，V_2O_5 的 TPR 出现三个还原峰，分别对应 $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{11} \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$ 的还原过程，还原峰峰温分别为 961K、997K、1121K[6]。在 TPR 过程中，载体 SiO_2 和 α-Al_2O_3 没有还原信号，TiO_2 在 890K 时的还原峰可能是反应 $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3$

维普资讯 http://www.cqvip.com

所致。负载后，V_2O_5 TPR 的峰形和峰温均发生变化，催化剂的第一还原峰峰温从低到高的顺序为 V/TiO_2 (794K)＜V/SiO_2(865K)～V/α-Al_2O_3(874K)，即催化剂中分散态的 V^{5+} 的可还原性能为 V/TiO_2＞V/SiO_2～V/α-Al_2O_3，与催化剂对乳酸乙酯转化的反应活性顺序一致，说明催化剂中钒氧之间的键强度与乳酸乙酯选择性氧化反应的活性有关[7]。对于添加钾调变的 V-K/SiO_2 催化剂，除了也在 865K 处有一还原峰外，在 994K 处还出现了另一还原峰，表明钾的加入催化剂的还原过程发生了变化。

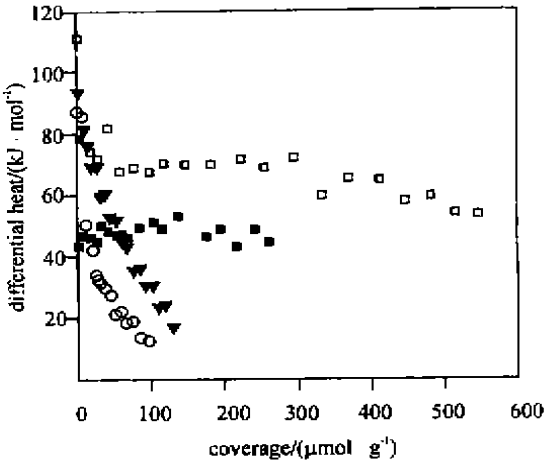

图 4　钒催化剂的微分吸附热随 NH_3 覆盖度的变化

Fig. 4　Differential heat verses NH_3 coverage on vanadium catalysts

○: V/α-Al_2O_3　▼: V/TiO_2
□: V/SiO_2　■: V-K/SiO_2

微量吸附量热技术测定表面酸性结果如图 4 所示。由催化剂微分吸附热随 NH_3 覆盖度变化关系曲线可知，V/α-Al_2O_3 起始吸附热为 85 kJ · mol^{-1}，NH_3 饱和吸附覆盖度为 100 μmol · g^{-1}，表明 V/α-Al_2O_3 表面上酸性位的酸强度较弱，数量较少；V/TiO_2 起始吸附热为 93 kJ · mol^{-1}，NH_3 饱和吸附覆盖度为 130 μmol · g^{-1}，说明 V/TiO_2 表面上酸性位的酸强度和数量比 V/α-Al_2O_3 均有所增加；V/SiO_2 起始吸附热为 110 kJ · mol^{-1}，并随 NH_3 覆盖度的增加，很快就小，并保持在 70 kJ · mol^{-1}左右，说明表面上有少量较强的酸性位，还有较多的对应于吸附热为 70 kJ · mol^{-1}的酸性位。添加 K 后的 V-K/SiO_2 催化剂，对 NH_3 起始吸附热为 50 kJ · mol^{-1}，随 NH_3 覆盖度的增加，其变化较小，表明 K 的加入中和了 V/SiO_2 催化剂表面上的强酸性位。

3　结　论

综上所述，V_2O_5 在载体上的分散，使 V＝O 键变弱，端氧活性增加，使钒催化剂对乳酸乙酯选择性氧化制丙酮酸乙酯反应表现出较好的催化性能。载体与 V_2O_5 相互作用的强弱和 V＝O 键端氧活性与载体的性质及 V_2O_5 在载体下的分散程度均可能有关。V/TiO_2 催化剂中 V＝O 端键较弱，氧化能力较强，催化活性较好。影响反应选择性的另一重要因素是水解反应。酸可以催化反应物乳酸乙酯和产物丙酮酸乙酯的水解，所以催化剂表面酸性越强，水解反应速度越快，导致产物丙酮酸乙酯的选择性降低。V/α-Al_2O_3 和 V/TiO_2 催化剂，酸性较弱，产物丙酮酸乙酯的选择性较高。V/SiO_2 催化剂表面酸性强，水解反应的产物多，丙酮酸乙酯的选择性低。添加 K 后，降低了催化剂的表面酸性，丙酮酸乙酯的选择性提高。

参　考　文　献

[1] Ai M., Ohdan K. *Appl. Catal. A: General*, **1997**, **150**, 13.

[2] Yokoyama T., Matsuoka K. *Jpn. Patent*, **1981**, 56-19854.

[3] Yamaguchi Y. *Jpn. Patent*,, **1982**, 57-24336.

[4] Shen J. Y., Cortright R. D., Chen Y. et al *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 8607.

维普资讯 http://www.cqvip.com

[5] Wachs I. E. *Catal. Today*, **1996**, 27, 437.
[6] Ge X., Zhang H. L. *J. Solid State Chem.*, **1998**, 141, 186.
[7] Quaranta N. E., Soria J., Cortes V. et al *J. Catal.*, **1997**, 171, 1.

SELECTIVE OXIDATION OF ETHYL LACTATE TO ETHYL PYRUVATE OVER SUPPORTED VANADIUM CATALYSTS

LI Kang GE Xin HAN Yu-Wang SHEN Jian-Yi
(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing* 210093)

The structure and surface acidity of vanadium oxide supported on α-Al_2O_3、TiO_2、SiO_2 have been studied by XRD、IR、TPR and adsorption microcalorimetry. The catalytic performance of the catalysts for selective oxidation of ethyl lactate to ethyl pyruvate was determined in a continuous flow fix-bed reactor. The results showed that the dispersion of vanadium oxide on the supports weakened the V=O bond and actived the terminal oxygen, which increased the reaction activity. On the otherhand, The surface acidity is harmful to the selectivity of ethyl pyruvate. V/α-Al_2O_3 exhibited a lower conversion since its dispersion is low. The low selectivity on V/SiO_2 is due to its fairly strong surface acidity. Addition of K^+ weakened the surface acidty and enhanced selectivity of V/SiO_2. V/TiO_2 exhibited the best activity and selectivity among the catalysts studied because of its weak surface activity. The conversion of ethyl lactate and selectivity to ethyl pyruvate are 97% and 81%, respectively, over the V/TiO_2 catalyst at 473K.

Keywords: vanadium oxide ethyl lactate ethyl pyruvate selective oxidation