

Mo/P-SiO₂ 催化合成丙酮酸乙酯的研究

冷一欣,单凯*,韶晖,黄春香,袁野

(常州大学石油化工学院 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,江苏常州 213164)

摘要:用浸渍法制备 Mo/P-SiO₂ 固体酸催化剂,用 X 射线衍射、红外光谱、NH₃ 程序升温脱附等方法对催化剂进行表征。结果表明,催化剂具有较好的稳定性和酸性,活性组分能较好的分布于载体 SiO₂ 上。在催化合成丙酮酸乙酯的反应中具有较高的活性。当 $n(\text{Mo}):n(\text{P})=2:1$,焙烧温度为 450℃ 时,催化剂活性较好。当反应温度为 25℃,反应时间为 4 h,催化剂的质量分数为 3.6% 时,丙酮酸乙酯收率达 72%。

关键词:固体酸催化剂;浸渍法;催化氧化;丙酮酸乙酯

中图分类号:TQ426.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0076-04

Synthesis of ethyl pyruvate utilizing Mo/P-SiO₂ as catalyst

LENG Yi-xin, SHAN Kai*, SHAO Hui, HUANG Chun-xiang, YUAN Ye

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Solid acid catalyst Mo/P-SiO₂ is prepared by impregnation method. XRD, FTIR and NH₃-TPD are used to characterize the obtained Mo/P-SiO₂ catalyst. The results indicate that the catalyst has good stability and acidity. The active component can be better distributed onto the SiO₂ carrier. This Mo/P-SiO₂ catalyst has higher catalytic reactivity when it is used in the synthesis of ethyl pyruvate under the following conditions: 2:1 molar ratio of Mo/P and 450℃ of calcined temperature. When the reaction temperature, reaction time and the amount of catalyst are 50℃, 4 hours and 3.6%, the yield of ethyl pyruvate is up to 72%.

Key words: solid acid catalyst; impregnation; catalytic oxidation; ethyl pyruvate

丙酮酸乙酯是一种双官能团化合物^[1],是重要的精细化工中间体,广泛应用于医药、香料、化妆品和食品等行业^[2]。因此,其绿色合成途径一直成为人们研究的热点。丙酮酸乙酯的传统合成方法有酒石酸二酯脱水脱羧法、高锰酸钾氧化乳酸乙酯法等,这些方法具有原料成本高、产率低、污染严重等缺点,不适合大规模工业化生产^[3-6]。近年来,代斌等^[7]以溴水、硫酸亚铁、硫酸铁为催化剂,乳酸乙酯为原料,选用双氧水为反应氧化剂,催化氧化合成丙酮酸乙酯。虽然产率尚可,但是催化剂重复使用率不高,污染严重,对化工设备具有一定的腐蚀性^[8]。

笔者以乳酸乙酯为起始原料,双氧水为氧化剂,采用浸渍法制备的 Mo/P-SiO₂ 作为催化剂,并用 X 射线衍射、NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)法、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等手段对催化剂进行了表征。同时考察了催化剂催化合成丙酮酸乙酯的最优工艺条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:乳酸乙酯(AR),上海凌峰化学试剂有限

公司生产;二氯甲烷(AR),国药化学试剂有限公司生产;双氧水(AR,质量分数为30%),上海凌峰化学试剂有限公司生产。

仪器:GC-950 气相色谱仪,上海海欣色谱仪器有限公司生产;数显恒温水浴锅,上海梅香仪器有限公司生产;D-8401 型多功能搅拌器,天津市华兴科学仪器厂生产;WQF-520A 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片),北京瑞利分析仪器公司生产;管式电阻炉,龙口市电炉厂生产;马弗炉,上海久工电器有限公司生产;D/Max 2500 PC 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司生产;TPRWin 型吸附仪,美国 Quantachrome 公司生产;Thermo Star 型质谱检测器,中国热电公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

利用浸渍法制备 Mo/P-SiO₂ 固体酸催化剂,将直径 3~5 mm 的 SiO₂ 球载体用去离子水清洗 3 次,测得其饱和吸水量为 1.10 mL/g,烘干并在 120℃ 干燥 5 h 备用。将一定量的钼酸铵加入到烧杯中,加入去离子水并在 70℃ 水浴条件下搅拌至完全溶解。根据 Mo/P 原子质量比为 2:1 的比例缓慢滴加 85% (质量分数)的磷酸溶液,搅拌至溶液呈淡黄色。最

后加入预处理的载体,采用85%的吸附体积浸渍于上述混合溶液中,待浸渍完全后滤出。室温下晾干1~3 h,然后将其放入120℃烘箱中干燥3 h,将催化剂放入马弗炉中450℃焙烧14 h,在管式炉中300℃活化4 h后取出待用。

1.2.2 分析方法

采用气相色谱仪进行定量分析,选用KB-2型极性毛细管柱,用恒温法测定,柱温为110℃,FID检测器,检测器温度为200℃,进样器温度为200℃,载气为氮气。进样量为0.2 μL。产物分析采用外标法。

1.2.3 丙酮酸乙酯的合成

将一定量的催化剂、原料乳酸乙酯、溶剂二氯甲烷依次加入500 mL四口圆底烧瓶中,打开冷凝水,开动搅拌装置,开始滴加氧化剂双氧水,同时水浴加热。双氧水滴加完后继续反应4 h,反应温度为25℃,反应结束后过滤掉固体酸催化剂,将滤液倒入分液漏斗中并静置10 min,然后收集下层有机相粗品,再将有机相粗品进行旋转蒸发处理得到产物丙酮酸乙酯,最后对产物进行气相定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的XRD分析

Mo/P-SiO₂ 催化剂活性组分的特征衍射峰与负载催化剂载体SiO₂的谱图如图1所示。由图1可以看出,Mo/P-SiO₂ 催化剂的活性组分的特征衍射峰与负载催化剂的载体SiO₂谱图相似,说明Mo/P活性组分在SiO₂表面上的铺展形式为单分子铺展,且在载体上分散性较好。部分晶相在载体上分散度很高并且进入SiO₂孔道和骨架内,载体SiO₂与活性组分之间有强烈的相互作用,使得固体酸催化剂表面的活性组分晶型不易被发现^[9-10]。结果表明,催化剂上没有堆积的颗粒氧化物,这种结构有利于活性组分在载体上的分布,有利于催化剂发挥其催化活性。

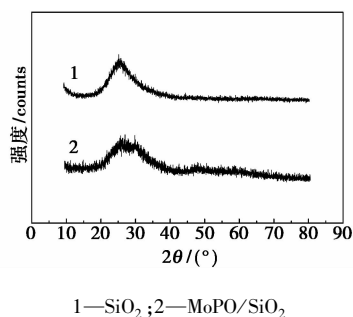


图1 催化剂XRD谱图

2.2 催化剂的FTIR分析

SiO₂和Mo/P-SiO₂的红外谱图如图2所示,在Mo/P-SiO₂红外谱图中,1 039.97 cm⁻¹为Si—O—Si反对称伸缩振动吸收峰,1 705.18 cm⁻¹处吸收峰为P—O—P键对称伸缩振动吸收峰,1 635.22 cm⁻¹为Mo—O—Mo键对称伸缩振动吸收峰,3 210.21 cm⁻¹附近的峰为H—O—H的弯曲振动吸收峰^[11]。结果表明,在载体SiO₂上已负载了Mo/P催化活性组分。

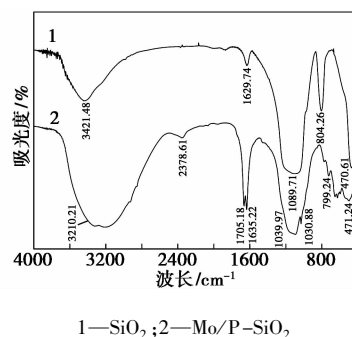


图2 SiO₂和Mo/P-SiO₂的FTIR谱图

2.3 催化剂的NH₃-TPD表征

为了验证负载型氧化物催化剂上存在的酸性中心,通过NH₃-TPD对催化剂的表面酸性进行分析,如图3所示。向试样中通入He,先升温到250℃吹扫1.5 h,吹扫速度为35 mL/min,然后降至室温开始脉冲吸附NH₃,吸附饱和后在室温下吹扫1.5 h,随后从175~575℃程序升温,速度为5℃/min,热导检测脱附出的NH₃信号。由图3可以看出,Mo/P-SiO₂催化剂有且只有1个酸性中心,在温度为290℃时存在NH₃的最大脱附峰,而载体SiO₂在温度为350℃有1个脱附峰,通过比较2个脱附峰的面积可以看出,Mo/P-SiO₂酸量大于SiO₂,说明加入了Mo/P催化活性组分使催化剂的酸强度变大,同时也使催化剂表面酸量有所提高。通过计算峰面积确定负载量为85%的Mo/P-SiO₂催化剂表面酸量为0.7 mmol/g,此酸为中强酸,SiO₂表面酸量为0.22 mmol/g,此酸为弱酸。

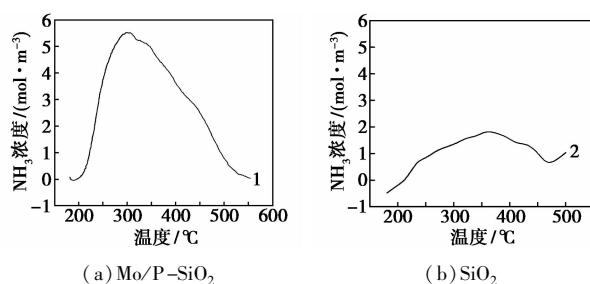
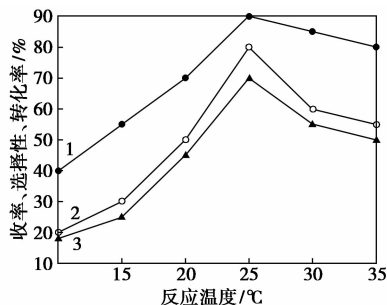


图3 Mo/P-SiO₂和SiO₂的NH₃-TPD谱图

2.4 工艺条件对合成丙酮酸乙酯的影响

2.4.1 反应温度对合成丙酮酸乙酯的影响

温度对合成丙酮酸乙酯反应的影响如图 4 所示。实验的反应条件:催化剂为 25 g,乳酸乙酯与双氧水的摩尔比为 1:2,催化剂 Mo/P 原子质量比为 2:1,反应时间为 4 h,反应温度为 25℃。由图 4 可见,乳酸乙酯转化率随着温度的增高先升高后降低,选择性和收率也随着温度的增高先升高后降低。其原因是随着温度的升高,使得反应剧烈,原料和产品会发生过氧化,催化剂选择性降低,使得产品收率降低。因此,适宜的反应温度为 25℃。

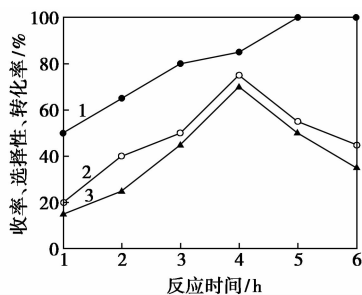


1—转化率;2—选择性;3—收率

图 4 反应温度对合成丙酮酸乙酯反应的影响

2.4.2 反应时间对合成丙酮酸乙酯的影响

固定其他反应条件,考察反应时间对合成丙酮酸乙酯的影响,结果图 5 所示。由图 5 可以看出,随着反应时间的延长,乳酸乙酯的转化率逐渐上升,丙酮酸乙酯的收率和催化剂的选择性随着反应时间的延长先上升后降低。其原因是:随着反应时间增加,主反应达到了反应平衡;反应时间的延长促使原料的过度氧化生成其他物质。因此,适宜的反应时间为 4 h。



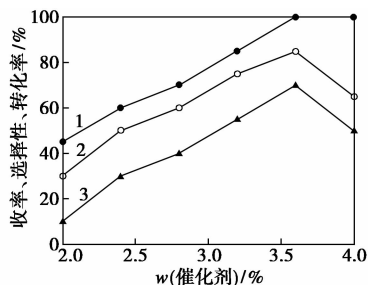
1—转化率;2—选择性;3—收率

图 5 反应时间对合成丙酮酸乙酯反应的影响

2.4.3 催化剂质量分数对合成丙酮酸乙酯的影响

固定其他反应条件,考察催化剂的质量分数对合成丙酮酸乙酯的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着催化剂质量分数的增大,乳酸乙酯转化率

升高,而丙酮酸乙酯收率和催化剂的选择性随着催化剂质量分数的增加先增大后减小。当催化剂质量分数(活性组分) < 2% 时,催化活性中心不足,增加催化剂质量分数相当于增加活性中心,乳酸乙酯转化率和丙酮酸乙酯收率随着催化剂质量分数的增加而增大,并且在催化剂质量分数为 3.6% 时达到最大值。继续增加催化剂的质量分数会导致产物的过度氧化生成其他物质。因此确定适宜的催化剂的质量分数为 3.6%。

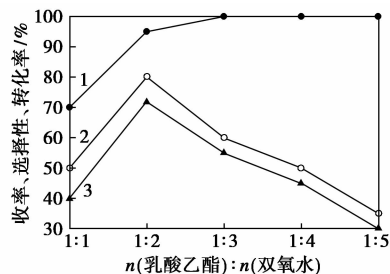


1—转化率;2—选择性;3—收率

图 6 催化剂的量对合成丙酮酸乙酯反应的影响

2.4.4 乳酸乙酯与双氧水摩尔比对合成丙酮酸乙酯的影响

固定其他反应条件,考察乳酸乙酯与双氧水的摩尔比对合成丙酮酸乙酯的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可知,随着氧化剂双氧水摩尔比的增加,乳酸乙酯的转化率随之增加,在摩尔比为 1:2 时达到最大值,但是丙酮酸乙酯收率随着双氧水摩尔比增大是先增大后减小,并在摩尔比为 1:2 时达到收率的最大值,之后随着双氧水摩尔比的增加,收率和选择性开始降低,其原因是,随着双氧水摩尔比的增加,使得产物发生了过度氧化,而生成了其他产物。因此乳酸乙酯与双氧水最佳摩尔比为 1:2。



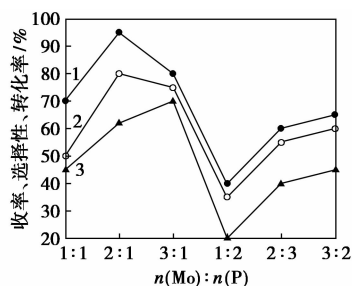
1—转化率;2—选择性;3—收率

图 7 乳酸乙酯与双氧水摩尔比对合成丙酮酸乙酯的影响

2.4.5 催化剂中 Mo/P 原子摩尔比对合成丙酮酸乙酯的影响

固定其他反应条件,考察催化剂中 Mo/P 原子

摩尔比对合成丙酮乙酯的影响如图8所示。在催化剂中能够起到催化作用的有效成分是Mo和P,因此Mo和P的摩尔比在催化氧化制备丙酮酸乙酯反应中起着关键的作用。从图8可知,随着Mo与P摩尔比的改变,乳酸乙酯的转化率、丙酮酸乙酯的收率和催化剂的选择性都随之改变,在比例为2:1时收率达到最大值,因此催化剂中适宜的Mo/P摩尔比为2:1。

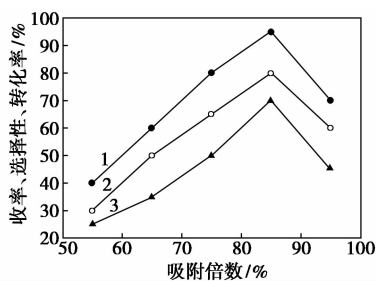


1—转化率;2—选择性;3—收率

图8 催化剂中Mo/P原子摩尔比对合成丙酮酸乙酯的影响

2.4.6 催化剂吸附量对合成丙酮酸乙酯的影响

固定其他反应条件,考察催化剂吸附量对于合成丙酮酸乙酯的影响,结果如图9所示。



1—转化率;2—选择性;3—收率

图9 催化剂吸附倍数对合成丙酮酸乙酯的影响

由图9可见,随着催化剂吸附倍数的增加,原料转化率、催化剂的选择性和产品丙酮酸乙酯的收率都有所提高,在吸附倍数为85%时为最大值;随着吸附倍数进一步的加大,转化率、选择性和收率都有所下降,这是由于催化剂吸附量过大,会使催化剂表面孔道发生堵塞,使得原料和催化剂的活性组分的

接触面积变小,使催化剂的活性下降,因此催化剂最佳吸附倍数为85%。

3 结论

(1)采用85%的吸附体积浸渍制备的固体酸催化剂,在焙烧温度为450℃,焙烧时间为14 h, $n(\text{Mo}):n(\text{P})$ 为2:1时,催化剂具有较高的活性。

(2)制备的催化剂应用于催化合成丙酮酸乙酯的最佳工艺条件为:催化剂质量分数为3.6%,乳酸乙酯与双氧水的摩尔比为1:2,反应时间为4 h,反应温度为25℃,丙酮酸乙酯的收率可达72%。

(3)该法操作简单,反应条件温和,原料低毒易得,催化剂对于化工设备腐蚀性较小等优点,且具有一定的重复利用性,后续处理工艺简便。

参考文献

- [1] 陈苏芳,袁华,喻宗沅. 丙酮酸乙酯合成新工艺[J]. 精细石油化工进展,2008,9(9):22-24.
- [2] 代斌,何晓,陈宇,等. 硫酸亚铁催化乳酸乙酯合成丙酮酸乙酯[J]. 石河子大学学报:自然科学版,2005,23(2):149-151.
- [3] 肖毅,黄红梅,尹笃林,等. VOSO₄/活性炭上常压催化氧化乳酸乙酯合成丙酮酸乙酯[J]. 分子催化,2010,24(2):298-303.
- [4] 胡旭灿. 乳酸乙酯在Ag/NaY催化剂下脱氢反应制取丙酮酸乙酯[J]. 催化学报,1998,19(5):428-431.
- [5] 李康. 钒催化剂选择性氧化乳酸乙酯到丙酮酸乙酯[J]. 无机化学学报,1999,15(6):826-830.
- [6] 将崇文,杨政. 丙酮酸乙酯的合成[J]. 化学反应工程与工艺,2000,16(4):401.
- [7] 代斌,王东,刘丹,等. 丙酮酸乙酯的合成研究[J]. 石河子大学学报:自然科学版,2011,34(11):20-23.
- [8] Shigeru Sugiyama, Tetsuo Kikumoto, et al. Enhancement of catalytic activity on Pd/C and Te-Pd/C during the oxidative dehydrogenation of sodium lactate to pyruvate in an aqueous phase under pressurized oxygen[J]. Catal Lett, 2009, 131(10):129-134.
- [9] 张红焯,毛范. Keggin型杂多酸相转移催化剂的合成、表征及催化性能[D]. 兰州:兰州理工大学,2009.
- [10] 李琴. 二氧化硅负载杂多酸催化剂的制备、表征及催化性质[D]. 北京:中国石油大学,2008.
- [11] 周美娟,魏长平,毕颖丽,等. 磷钨杂多酸化合物催化H₂O₂氧化十八醇制十八酸[J]. 催化学报,1999,20(4):438-441. ■