

# NaVO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中氧气气氛下甲酸分解的研究

侯玉翠<sup>1,2</sup> 王强<sup>2</sup> 牛牧歌<sup>2</sup> 任树行<sup>2</sup> 吴卫泽<sup>2\*</sup>

(1. 太原师范学院 化学系, 山西 太原 030031; 2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 研究了在氧气存在下生物质催化氧化制甲酸体系中甲酸的稳定性, 主要考察了反应温度、反应时间、氧气初始压力、硫酸浓度、催化剂等因素对于甲酸分解的影响。研究表明, 温度、反应时间、硫酸浓度对甲酸的分解速率有显著的影响; 氧气的初始压力对于甲酸的分解影响较小; 催化剂 NaVO<sub>3</sub> 的存在会加速甲酸的分解。生物质催化氧化体系中, 甲酸的分解反应为二级反应, 甲酸分解反应的表现活化能为 85.1 kJ/mol。提出了在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中氧气气氛下 NaVO<sub>3</sub> 催化甲酸分解的机理。

**关键词:** 甲酸; 分解; NaVO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液; 氧气; 动力学

**中图分类号:** O643.1; TQ02

## 引言

甲酸作为一种基本的有机化工原料, 已广泛应用于医药、化工、制革等行业。在催化剂的作用下, 甲酸可以在室温下释放出氢气<sup>[1]</sup>, 因而甲酸有望成为氢气载体。甲酸的工业制备方法主要包括甲酸钠法、甲酸甲酯水解法、甲酰胺法等, 这些方法都是基于不可再生的化石燃料。生物质是一种可再生的洁净含碳资源, 在自然界中产量最为丰富。因此, 将生物质高效转化为甲酸具有重要的意义。

目前以生物质为原料制备甲酸的研究引起人们的高度重视。Wolfel 等<sup>[2]</sup>以杂多酸 H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub> 为催化剂在 90 °C、3 MPa 氧气条件下氧化葡萄糖 22 h, 甲酸收率可达 47%; 但在相同条件下氧化纤维素几乎没有甲酸生成, 若向体系中加入对甲基苯磺酸时, 反应 24 h 后甲酸的收率为 18.7%<sup>[3]</sup>。针对杂多酸 H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub> 催化氧化纤维素制甲酸收率低的问题, Albert 等<sup>[4]</sup>改用酸性较强的杂多酸 H<sub>8</sub>PV<sub>5</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>40</sub> 为催化剂, 在 90 °C、3 MPa 氧气条件下, 反应 24 h 后得到 28% 收率的甲酸; Fu 等<sup>[5]</sup>通过提高温度至 170 °C, 使用杂多酸 H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub> 催化氧化纤维素, 反应 9 h 后得到 35% 收率的甲酸, 同时得到 5% 收率

的葡萄糖; Han 等<sup>[6]</sup>以杂多酸 H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 为催化剂, 在 180 °C 氧化纤维素 1 h, 得到 9.6% 收率的甲酸和 49.3% 收率的乙醇酸; 同样条件下, 以甘蔗渣为原料得到 10.1% 收率的甲酸和 30% 收率的乙醇酸等。本课题组<sup>[7]</sup>在 160 °C 的高温水中, 以简单易得的 NaVO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为催化剂、氧气为氧化剂, 催化氧化葡萄糖, 得到 68% 收率的甲酸; 氧化纤维素得到 65% 收率的甲酸。

上述文献表明, 生物质转化过程中, 甲酸是较为稳定的产物, 但是甲酸可以进一步被氧化, 转化为 CO<sub>2</sub> 和水, 影响甲酸的收率。虽然有关生物质催化氧化制甲酸的研究取得了一些成果, 但有关甲酸在催化体系中的稳定性问题目前还没有报道。本文对目前甲酸收率较高的催化氧化体系中甲酸的催化氧化分解特性开展了研究, 为生物质催化氧化制甲酸应用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

甲酸(分析纯)、偏钒酸钠(分析纯), 上海晶纯试剂有限公司; 硫酸(优级纯), 北京现代东方化学试剂有限公司; 氧气(99.99%), 北京市北温气体制造厂; 去离子水, 自制。

### 1.2 实验仪器

25 mL 哈氏合金(HC276)不锈钢间歇式反应釜(江苏海安石油化工科技有限公司), 设计最大承压为 30 MPa、最高使用温度为 300 °C。Waters2695 型高效液相色谱(沃特世科技(上海)有限公司), 2414

收稿日期: 2014-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(21076138)

第一作者: 女, 1965 年生, 教授, 北京化工大学访问学者

\* 通讯联系人

E-mail: wzwu@mail.buct.edu.cn

示差检测器和 2998 PDA 检测器, 色谱柱为 Shodex SH 1011 (Shodex, 5 mm ID × 300 mm), 色谱柱温度 55 °C, 流动相为 0.01 mol/L 的硫酸水溶液, 流速 0.5 mL/min, 示差检测器的温度为 40 °C。

### 1.3 实验方法

按一定比例称取一定量的甲酸、偏钒酸钠 (NaVO<sub>3</sub>)、硫酸和去离子水, 加入到 25 mL 的哈氏合金 (HC276) 不锈钢间歇式反应釜内密封, 用高纯氧气置换反应釜内空气 3 次后充入高纯氧气至所需压力。然后将反应釜放入加热炉中加热, 待加热至所需温度时开始计时, 反应一定时间后, 通过骤冷终止反应。反应结束后, 采用高效液相色谱对液体产物进行分析。甲酸的稳定性用甲酸的分解率(θ)来表示。

$$\theta = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m<sub>0</sub> 为初始加入的甲酸的质量, g; m<sub>t</sub> 为反应后甲酸的剩余质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲酸稳定性的影响因素

#### 2.1.1 反应温度

反应温度对甲酸稳定性的影响如图 1 所示。随着反应温度的上升, 甲酸的分解率增加。反应温度升高, 可以显著加快生物质氧化反应速率<sup>[5,7]</sup>; 但温度升高, 生物质氧化产物甲酸的分解速率也加快。因此生物质催化氧化制甲酸过程中, 为了提高甲酸的收率, 反应温度是关键的因素。

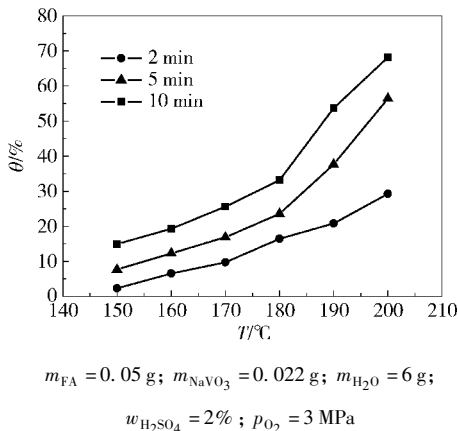


图 1 不同反应时间下温度对甲酸分解率的影响

Fig.1 The decomposition ratio of formic acid as a function of temperature at different oxidation times

#### 2.1.2 反应时间

反应时间对甲酸稳定性的影响如图 2 所示。在

开始反应的前 3 min, 甲酸的分解速率较快, 随着反应时间的延长, 分解速率降低, 分解率增加, 初始分解速率大的原因是甲酸的浓度较大引起的。

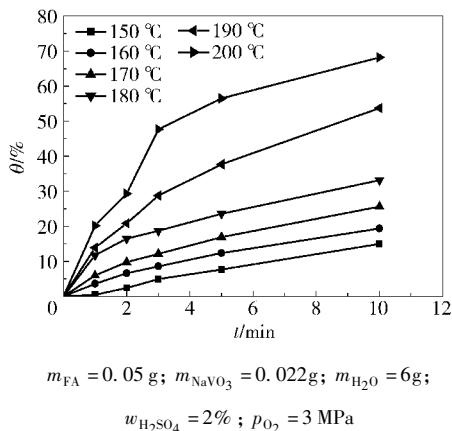


图 2 不同温度下甲酸分解率与时间的变化关系

Fig.2 The decomposition ratio of formic acid as a function of time at different temperatures

为了进一步考察反应时间对甲酸的稳定性的影响, 在 170 °C 下, 考察了反应时间对甲酸的稳定性的影响, 结果见图 3。从图中可见, 随着反应时间的延长, 甲酸的分解仍然呈现较快的增长趋势。因此可以得出结论, 在较高温度条件下, 生物质催化氧化制备甲酸的过程中, 反应时间不宜过长。

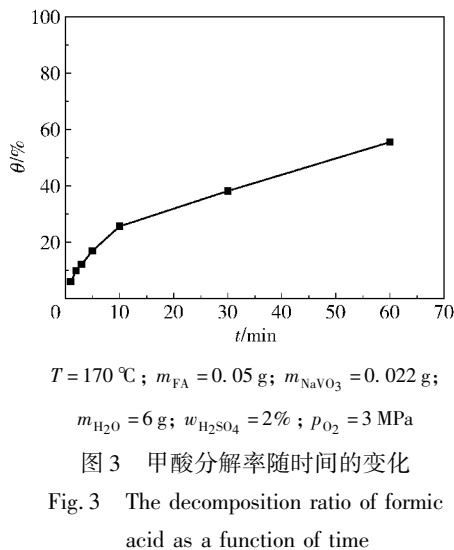


图 3 甲酸分解率随时间的变化

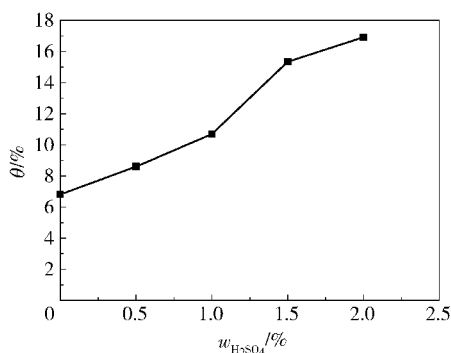
Fig.3 The decomposition ratio of formic acid as a function of time

#### 2.1.3 硫酸浓度

在生物质氧化过程中无机酸有两方面的作用<sup>[7]</sup>: 一方面促进生物质水解, 使其转化为易溶于水的小分子物质; 另一方面, 无机酸与催化剂作用, 使催化剂处在一种氧化活性的状态, 可有效提高生物质催化氧化的效率。

硫酸的用量对甲酸稳定性的影响结果见图 4。

没有硫酸时,甲酸的分解率仅有 6.8%。随着硫酸加入量的增加,甲酸分解量上升。当硫酸的质量分数为 2% 时,甲酸的分解量上升至 16.9%。



$T = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{FA}} = 0.05\text{ g}$ ;  $m_{\text{NaVO}_3} = 0.022\text{ g}$ ;

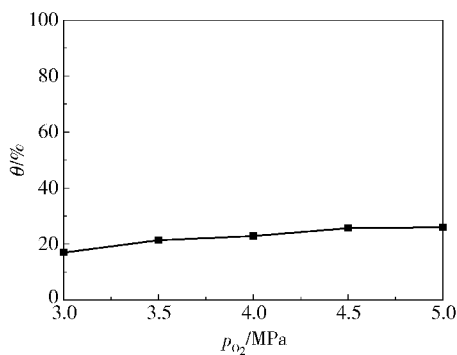
$m_{\text{H}_2\text{O}} = 6\text{ g}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 3\text{ MPa}$ ;  $t = 5\text{ min}$

图 4 甲酸的分解率随硫酸质量分数的变化

Fig. 4 The decomposition ratio of formic acid as a function of sulfuric acid concentration

### 2.1.4 氧气压力

氧气的用量对甲酸稳定性的影响结果见图 5。由图可见,随着氧气初始压力的增大,甲酸的分解率有所上升,但上升幅度较小。分析原因,氧气虽然是氧化剂,但有效的氧气量是溶解在液相中的氧气量,尽管压力对氧气的溶解度有影响,但在 170 °C 温度条件下,3 ~ 5 MPa 冷压改变量对氧气的溶解度的影响已经可以忽略不计。



$T = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{FA}} = 0.05\text{ g}$ ;  $m_{\text{NaVO}_3} = 0.022\text{ g}$ ;

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 6\text{ g}$ ;  $w_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2\%$ ;  $t = 5\text{ min}$

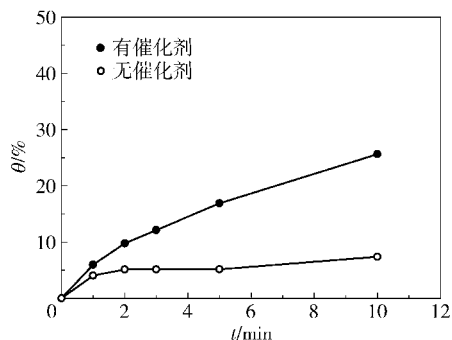
图 5 不同氧气初始压力下甲酸分解率的变化

Fig. 5 The decomposition ratio of formic acid as a function of oxygen pressure

### 2.1.5 催化剂

催化剂  $\text{NaVO}_3$  对生物质催化氧化制备甲酸具有较好的选择性,本文在其他条件相同的情况下,研究了催化剂  $\text{NaVO}_3$  对甲酸稳定性的影响。170 °C 使

用催化剂  $\text{NaVO}_3$  和不使用催化剂的条件下,反应时间和甲酸的分解率之间的关系见图 6。由图可见,体系中没有催化剂  $\text{NaVO}_3$  时,虽然甲酸有一定量的分解,但相对量较少,在 5 min 时甲酸的分解量仅为 5%,且随着反应时间的延长,甲酸的分解量变化不大;但当加入催化剂后,甲酸的分解量显著增加,如反应 5 min 时,甲酸的分解量增加到 16.9%,且随着反应时间的延长,分解量明显增加,反应 10 min 时,甲酸的分解量增加到 25.6%,说明催化剂  $\text{NaVO}_3$  对甲酸的稳定性有一定的影响。所以,催化剂  $\text{NaVO}_3$  不仅催化生物质选择性氧化制甲酸,同时也影响甲酸的稳定性。



$T = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{FA}} = 0.05\text{ g}$ ;  $m_{\text{NaVO}_3} = 0.022\text{ g}$ ;

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 6\text{ g}$ ;  $w_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2\%$ ;  $p_{\text{O}_2} = 3\text{ MPa}$

图 6 催化剂  $\text{NaVO}_3$  对甲酸分解率的影响

Fig. 6 Effect of the presence of the  $\text{NaVO}_3$  catalyst on the decomposition ratio of formic acid

## 2.2 甲酸分解反应动力学

通过尝试法,发现甲酸在生物质催化氧化体系中的分解反应与二级反应动力学方程吻合。二级反应动力学方程为:

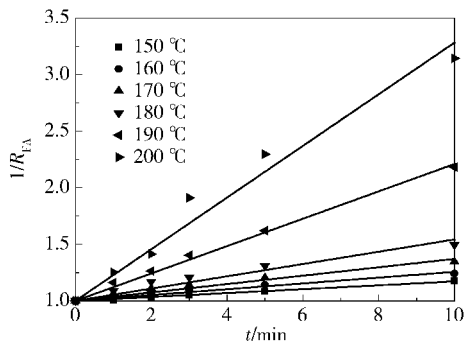
$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (2)$$

式中,  $C_A$  为反应后残液中甲酸的浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $C_{A0}$  为初始溶液甲酸的浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $k$  为反应动力学速率常数,  $\text{mL}/\mu\text{g} \cdot \text{min}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{min}$ 。

用甲酸的回收率  $R_{\text{FA}}$  ( $R_{\text{FA}} = C_A/C_{A0}$ ) 来表示的动力学方程为:

$$\frac{1}{R_{\text{FA}}} - 1 = C_{A0}kt \quad (3)$$

甲酸回收率的倒数  $1/R_{\text{FA}}$  与反应时间  $t$  之间呈线性关系,以  $1/R_{\text{FA}}$  对  $t$  作图,通过线性拟合,可以求出不同温度下的速率常数  $k$ ,然后根据阿伦尼乌斯方程,进而求出甲酸分解的表观活化能。 $1/R_{\text{FA}}$  与  $t$  之间的关系见图 7。



图中点为实验值,直线为根据公式(3)拟合的结果

图7 不同温度下  $1/R_{FA}$  与  $t$  的关系图

Fig. 7  $1/R_{FA}$  as a function of  $t$  at different temperatures (Symbols, experimental data; lines, correlated results by equation (3))

根据图7和公式(3),可以计算出反应动力学速率常数  $k$ 。由阿伦尼乌斯公式:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

可知,  $\ln k$  与  $1/T$  之间呈直线关系,以  $\ln k$  对  $1/T$  作图,经线性拟合后求得直线的斜率,由直线斜率可以求出甲酸催化氧化的表观活化能  $E_a$ 。  $\ln k$  与  $1/T$  的关系见图8。

由实验数据和线性拟合结果求出甲酸分解的表观活化能为  $E_a = 85.1 \text{ kJ/mol}$ ,这一结果与 Shende 等<sup>[8]</sup>的研究结果一致。一般而言,高活性的催化剂能显著降低反应的活化能。在生物质催化氧化制甲酸的催化体系中,  $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  对生物质转化为甲酸具有较高的反应活性,相对而言,该催化体系中甲酸分解的活化能较高,说明甲酸在该体系中相对较稳定,有利于生物质氧化制备甲酸。

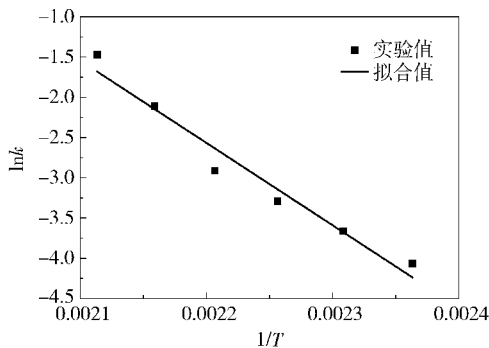


图8  $\ln k$  与  $1/T$  关系图

Fig. 8 Arrhenius plot for the decomposition of formic acid

### 2.3 $\text{NaVO}_3$ 的催化氧化作用

课题组前期的研究表明<sup>[7]</sup>,在硫酸质量分数大于0.7%时,  $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  催化体系中存在的活性

组分是  $\text{VO}_2^+$ ;在无氧情况下,钒物种以四价钒和五价钒的形式存在;而在有氧的情况下,只有五价钒的存在。这说明了在氧化过程中,  $\text{VO}_2^+$  氧化了甲酸,同时  $\text{VO}_2^+$  被还原为四价钒状态( $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^*$ );这种状态的四价钒在氧气存在的条件下,被氧化为  $\text{VO}_2^+$  的形态,实现了钒催化剂的催化循环。另一方面,甲酸被  $\text{VO}_2^+$  氧化为  $\text{CO}_2$  和水。基于以上分析,本文提出了在氧气和硫酸存在下,  $\text{NaVO}_3$  催化甲酸分解的机理如图9所示。

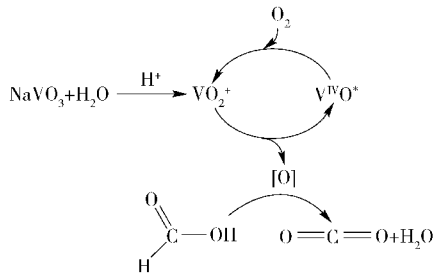


图9  $\text{NaVO}_3$  催化甲酸分解机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the mechanism of  $\text{NaVO}_3$  catalysis of formic acid decomposition

### 3 结论

(1)  $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中,氧气氧化甲酸分解反应随着温度的升高,甲酸的分解速率加快;当硫酸浓度提高,甲酸的稳定性显著降低;在所研究的时间范围内,甲酸的分解量随反应时间的延长而增加。

(2) 催化剂体系  $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  不仅对生物质氧化制甲酸有较好的催化活性,同时促进甲酸的分解,影响甲酸的稳定性。

(3) 甲酸分解速率对甲酸为二级;反应的表观活化能为  $85.1 \text{ kJ/mol}$ 。

### 参考文献:

[1] Fellay C, Dyson P J, Laurency G. A viable hydrogen - storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(21): 3966-3968.  
 [2] Wölfel R, Taccardi N, Bösmann A, et al. Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen [J]. Green Chemistry, 2011, 13(10): 2759-2763.  
 [3] Albert J, Wölfel R, Bösmann A, et al. Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid u-

- sing additives as reaction accelerators[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7956–7962.
- [4] Albert J, Lüders D, Bösmann A, et al. Spectroscopic and electrochemical characterization of heteropoly acids for their optimized application in selective biomass oxidation to formic acid[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(1): 226–237.
- [5] Li J, Ding D J, Deng L, et al. Catalytic air oxidation of biomass-derived carbohydrates to formic acid[J]. *ChemSuschem*, 2012, 5(7): 1313–1318.
- [6] Zhang J Z, Liu X, Sun M, et al. Direct conversion of cellulose to glycolic acid with a phosphomolybdic acid catalyst in a water medium [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1698–1702.
- [7] Wang W H, Niu M G, Hou Y C, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to formic acid using molecular oxygen[J]. *Green Chemistry* 2014, 16(5): 2614–2618.
- [8] Shende R V, Mahajani V V. Kinetics of wet oxidation of formic acid and acetic acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(11): 4809–4814.

## Decomposition of formic acid in $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution under high-pressure oxygen

HOU YuCui<sup>1,2</sup> WANG Qiang<sup>2</sup> NIU MuGe<sup>2</sup> REN ShuHang<sup>2</sup> WU WeiZe<sup>2\*</sup>

(1. Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031;

2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The stability of formic acid in  $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solutions under high-pressure oxygen has been studied, since this is relevant to the conversion of biomass to formic acid. The effects of varying the temperature, reaction time, initial oxygen pressure, sulfuric acid concentration and catalyst presence on the decomposition rate of formic acid were studied in detail. The results indicate that the decomposition rate of formic acid depends greatly on temperature, reaction time and sulfuric acid concentration. The initial oxygen pressure has a small influence on the decomposition rate of formic acid. The presence of a catalyst can significantly improve the decomposition rate of formic acid. A kinetic study indicates that the decomposition of formic acid in  $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution under high-pressure oxygen is a second-order reaction, and the apparent activation energy for the decomposition of formic acid is 85.1 kJ/mol. A mechanism of  $\text{NaVO}_3$  catalysis of formic acid decomposition has been proposed.

**Key words:** formic acid; decomposition;  $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution; oxygen; kinetics