

不同 Na/P 比磷酸钠盐催化剂对乳酸转化反应的影响

张志强, 屈一新, 王际东¹⁾, 王水

(北京市生物加工过程重点实验室 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 将 NaH_2PO_4 与不同比例的 Na_2CO_3 或 H_3PO_4 混合, 通过浸渍法负载在硅胶上, 经过焙烧, 制备了 Na/P 比不同的磷酸钠盐催化剂. 利用所制备的催化剂考察了乳酸生成丙烯酸脱水反应. 运用 XRD、Raman 以及 ^{31}P NMR 等手段对所制备的催化剂结构进行了表征, 并使用 NH_3 -TPD 对磷酸钠盐催化剂的酸强度和酸性位密度进行了测量. 结合催化剂的结构表征结果, 对磷酸钠盐的表面酸性进行了探讨. 基于磷酸钠催化剂的结构和酸性, 讨论了它们的催化性能.

关键词: 磷酸钠; Na/P 比; 乳酸; 丙烯酸; 脱水反应

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

丙烯酸系不饱和有机酸, 是一种非常重要的化工原料, 主要用于生产丙烯酸酯类和高吸水性树脂. 目前丙烯直接氧化是丙烯酸及其酯类的主要生产方法. 较新的方法是丙烷选择氧化制丙烯酸^[1]. 但是这些方法的原料主要来自不可再生的石油, 发展前景受限. 因此, 寻找一条可持续的催化新过程非常重要.

乳酸发酵是工业发酵过程中产物对底物收率最高的工艺过程, 目前世界生产规模大约为 $120\ 000\ \text{t}\ \text{y}^{-1}$ ^[2]. 乳酸可由可再生的生物质资源获得. 因此, 乳酸下游产品的开发日益受到关注. 乳酸脱水可以生成丙烯酸. 早在 1958 年, Holmen^[3] 发表的专利文献中就提出, 乳酸在磷酸盐催化下通过气相脱水反应可获得丙烯酸. 但是一直没有得到重视. 随着能源危机加剧, 目前此类反应重新受到重视. Mok^[4] 在超临界水中研究了乳酸的转化反应, 他们发现, 水溶液呈酸性有利于乳酸的脱羧反应, 生成较多 CO ; 而呈碱性时促进乳酸的脱羧反应, 生成较多的 CO_2 . McCrackin^[5] 进一步研究认为, 磷酸盐加入超临界水中的作用在于抑制乙醛的生成, 而非加强乳酸的脱水反应. 近期, Gunter 和 Tam^[6,7] 等指出, 在一定压力下, 乳酸可以转化为 2, 3-戊二酮, 同时也会附带产生一定量的丙烯酸. 国内也有人使用 NaY 分子筛对乳酸的脱水反应进行了研究,

发现 K^{+} ^[8] 和镧系金属^[9] 改性后的 NaY 分子筛催化效果较好. 浙江大学的张金锋等^[10] 使用硫酸盐作为催化剂, 研究了乳酸的脱水反应. 他们发现, 以 CO_2 作为载气时, 丙烯酸的选择性较使用氮气时高.

磷酸盐作为催化剂在化学工业中^[11,12] 中有广泛的应用. 通过调控金属元素与磷元素的比例, 可以改变磷酸盐的结构和表面酸碱性, 影响催化剂的催化性能^[13]. 我们以乳酸的水溶液为原料, 使用不同 Na/P 比的负载型磷酸钠盐对乳酸的转化反应进行了测试, 并结合催化剂表征结果进行了探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

NaH_2PO_4 自身, 或与不同比例的 H_3PO_4 、 Na_2CO_3 混合, 浸渍在 0.30 ~ 0.60 mm 的硅胶 (比表面积为 $302\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 上, 80 °C 烘干, 再 450 °C 焙烧 6 h, 制得 Na/P 比不同的负载型磷酸钠盐催化剂 (Na/P = 0.77、0.83、0.91、1.0、1.2、1.4 与 1.6). 催化剂负载量以 P 元素计, 使每克硅胶负载 1.7 mmol P 元素 ($1.7\ \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

1.2 催化剂的表征

XRD 测试在 Rigaku D/MAX 2500 型粉末衍射仪上进行, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($40\ \text{kV} \times 200\ \text{mA}$), 石

收稿日期: 2009-01-04; 修回日期: 2009-03-05.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划) 2007CB714304.

作者简介: 张志强, 博士, 北京化工大学.

1) 通讯联系人, Tel: +86 1064434785, Fax: +86 1064436781. E-mail address: jidongwan1963@yahoo.com.cn.