

# 乳酸制备丙烯酸用金属离子改性 4A 分子筛研究

曾 翎<sup>1,2</sup>, 姜华昌<sup>1</sup>, 龚 倩<sup>1</sup>

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 杭州 310023)

**摘 要:** 采用浸渍法制备了负载金属离子负载 4A 分子筛催化剂, 采用  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  对 4A 分子筛催化剂进行改性, 采用 BET、IR、XRD 对催化剂的比表面积及结构和晶相进行了表征; 在一定的条件下, 将改性催化剂用于乳酸制备丙烯酸的反应。实验结果表明, 浸渍液硝酸钠质量分数为 30%, 负载的金属离子为  $\text{Ba}^{2+}$ , 催化剂的比表面积增大, 催化剂的晶型结构发生了变化; 当乳酸质量分数为 40%,  $\text{N}_2$  流量为 2.0 mL/min, 反应温度为 325 °C, 催化剂质量为 0.3 g 时, 丙烯酸的产率达到最高, 为 29.5%, 转化率为 70% 左右。

**关键词:** 改性 4A 分子筛; 金属离子; 乳酸; 丙烯酸

中图分类号: O643.36; TQ225.131

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2014)01-0010-05

## Research on 4A molecular sieve dopped by metal ions for transformation reaction of lactic acid to acrylic acid

ZENG Ling<sup>1,2</sup>, JIANG Huachang<sup>1</sup>, GONG Qian<sup>1</sup>

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Chemical and Biological Processing Technology of Farm Produce, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** The 4A molecular sieve catalysts were modified with doping metal ions, such as  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  and were used for the reaction of transform lactic acid to acrylic acid. The catalysts were characterized with BET, IR, XRD. It was shown that the metal ions affected the performance of the catalysts greatly. When  $\text{Ba}^{2+}$  was doped and its concentration was 30%, the surface of the 4A molecular sieve catalyst was increased and its structure was also modified. The optimum reaction condition was: lactic acid, 40%; flow of  $\text{N}_2$ , 2.0 mL/min; reaction temperature, 325 °C; mass of catalyst, 0.3 g. The yield of acrylic acid was attained to 29.5% with rate of conversion of lactic acid being 70%.

**Key words:** modified 4A molecular sieve; metal ions; lactic acid; acrylic acid

收稿日期: 2014-01-15

作者简介: 曾 翎(1957—), 女, 江西省吉安人, 教授, 主要从事催化氧化、材料科学等研究。

随着石油、煤炭等能源日渐枯竭,人们对可再生资源非常关注,而生物质资源以其现代技术的高效利用成为备受关注的亮点<sup>[1]</sup>。丙烯酸因为具有优异的聚合和酯化能力而成为重要的化工基础原料。目前,国内大多数工业采用丙烷或丙烯部分氧化制备丙烯酸<sup>[2]</sup>。最近的研究发现,用发酵产品乳酸脱水制备丙烯酸的可能性已经引起人们极大的兴趣。由生物质经发酵得到乳酸,再经脱水制成丙烯酸或其衍生物,是将来最有可能取代丙烷或丙烯部分氧化法的丙烯酸合成路线之一<sup>[3-7]</sup>。乳酸脱水制成丙烯酸,其反应温度较高,副反应也较多,因此选择适当的催化剂,控制反应条件,改变反应途径等,对提高反应的选择性很重要。本研究要探讨负载金属离子对 4A 分子筛催化剂的改性制备方法,并考察改变乳酸水解制备丙烯酸的条件对催化性能的影响。

## 1 实 验

### 1.1 改性催化剂的制备

4A 分子筛的预处理:先将 4A 分子筛置于研钵中研碎,再过 20 目筛,称取一定量在马福炉中 550 °C 下煅烧 6 h 进行脱附。再将 4A 分子筛平均分成 4 组分别浸渍于一定质量分数的硝酸钠水溶液,室温下静置 12 h,抽滤,并于 100 °C 的干燥箱中干燥 12 h。干燥后再放马福炉中以 10 °C/min 的速率升温至 550 °C,焙烧 6 h。

分别将一定质量分数的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液替代上述的硝酸钠溶液制备改性的 4A 分子筛:将焙烧后的 4A 分子筛浸渍入一定质量分数的硝酸盐水溶液中,在室温静置 12 h。抽滤后,于 100 °C 干燥 4 h,再于 40 °C 条件下干燥 12 h。然后,置于马福炉中,以 10 °C/min 的速率升温至 550 °C,焙烧 6 h。

将浸渍了  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  的分子筛催化剂分别命名为 Cu/4A, Ba/4A, La/4A, 未浸渍  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  的分子筛 4A0 作为对照组。

### 1.2 催化剂比表面的测定实验

BET 法测催化剂的比表面积,用 JW-004 型氮吸附比表面仪(北京精微高博科学技术有限公司),选择 He 为载气,  $\text{N}_2$  为吸附质,氮气瓶压力 0.25 MPa, 氮气瓶压力 0.25 MPa。

### 1.3 用 XRD 表征 4A 分子筛催化剂晶相

采用 Bruker 公司的 DS Discover X 射线衍射仪,对催化剂的物相进行测定。条件为 Cu  $K_\alpha$  辐射,在波长  $\lambda=1.5406$ ,管流为 80.0 Ma,扫描速率为  $2(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描范围为  $15^{\circ}\sim 80^{\circ}$  的条件下,测定各样品的晶相结构。

### 1.4 催化剂的评价

使用自行设计的固定床,将催化剂装入反应器石英管内,左右两边为玻璃棉,左边 10 mm,右边 1 mm,催化剂层为 15~25 mm(0.32~0.38 g)。

在不同的反应温度条件下,控制一定流速的  $\text{N}_2$ ,将以一定质量分数的乳酸进样,速率调整至 0.067 mL/min(即指示为 0.1)。0.5 h 后开始收集产物。收集到的产物均为 1.8 mL 左右,消耗乳酸的量为 2.0 mL。收集产物后用气相色谱对丙烯酸进行分析,并计算丙烯酸的产率和选择性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝酸钠浸渍液质量分数对催化剂活性的影响

当反应条件为:乳酸原料质量分数为 40%,催化剂质量为 0.3 g,  $\text{N}_2$  流量为 1.8 mL/min,反应温度为 350 °C 时,改变浸渍的硝酸钠溶液质量分数对催化剂活性的影响,实验结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,硝酸钠浸渍液质量分数对乳酸转化率的影响并不明显,而随着硝酸钠溶液质量分数的增加,丙烯酸的选择性和产率呈现先略有增大然后减小的趋势,当硝酸钠溶液质量分数为 30% 时,这两者都达到最高,即催化剂的活性最佳,这可能的原因是浸渍液质量分数对 4A 分子筛颗粒表面的酸

碱产生影响,对丙烯酸的选择性有利。

## 2.2 不同金属离子改性对催化剂活性的影响

以 30% 硝酸盐浸渍液的改性 4A 分子筛作催化剂,选用乳酸的质量分数为 40%,  $N_2$  流量为 1.8 mL/min,反应温度为 350 °C 时,对比不同金属离子改性的 4A 分子筛的催化活性。实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知,3 种改性 4A 分子筛的丙烯酸的产率和选择性明显高于对照组分子筛。对比 3 组改性过的 4A 分子筛,Ba/4A 分子筛上丙烯酸的选择性和产率都高于其他 2 组,活性最大,达到最高的丙烯酸选择性为 25.2%。图中的 4 组催化剂的乳酸转化率相差不大,基本上在 70% 左右,说明用不同的金属离子改性 4A 分子筛,对乳酸的转化率影响不明显。

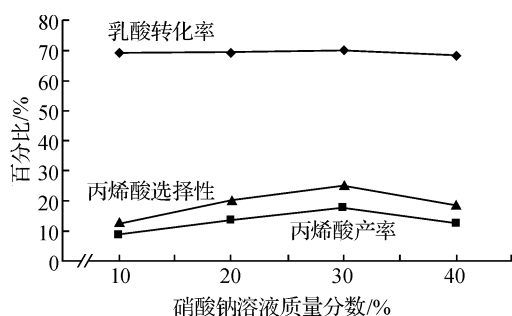


图 1 浸渍液质量分数对催化剂活性的影响

Fig. 1 Effect of concentration of metal ion on performance of catalysts

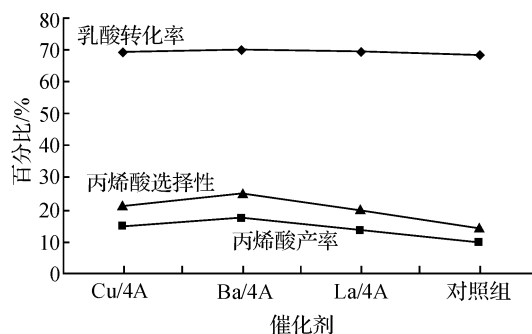


图 2 不同金属离子改性对催化剂活性的影响

Fig. 2 Effect of metal ion on performance of catalysts

## 2.3 乳酸制备丙烯酸最优条件的确定

### 2.3.1 乳酸的质量分数对丙烯酸生成的影响

配制不同质量分数的乳酸乳液,选用 0.3 g 的 Ba/4A 分子筛作催化剂,载气  $N_2$  流量为 1.8 mL/min,反应温度为 350 °C 时,实验结果显示乳酸的质量分数对丙烯酸生成的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,丙烯酸的产率随乳酸质量分数的增加,呈现先增大后减小的趋势,在乳酸质量分数为 40% 时达到最高,它的转化率维持在 60% 以上;当乳酸质量分数大于 40% 时,其转化率明显下降。这可能的原因是乳酸质量分数过高时,乳酸的有效停留时间缩短,没有完全活化就脱离催化剂表面,而使丙烯酸的产率随乳酸质量分数的增加而减少;另外的可能原因是乳酸质量分数若过高,易导致二次反应或使焦炭等副产物的产量增加。由实验可知,提高丙烯酸的产率,反应物乳酸的质量分数为 30%~50% 为宜。

### 2.3.2 $N_2$ 流量对丙烯酸生成的影响

当反应条件为:乳酸原料质量分数为 40%,Ba/4A 分子筛催化剂 0.3 g,反应温度为 350 °C 时,改变载气  $N_2$  的流量对丙烯酸生成的影响如图 4 所示。

由图 4 可知, $N_2$  流量对乳酸转化率的影响不明显,但对丙烯酸的选择性和产率则有一定的影响。 $N_2$  流量为 1.8~2.0 mL/min 时,目标产物的产率和选择性均有所较高,但再增大  $N_2$  流量,则丙烯酸的产率和选择性有所下降。可能的原因是在载气流量过低的情况下,丙烯酸生成后未能及时迁移出催化剂表面,可造成二次副反应的发生,使丙烯酸收率偏低;而增大  $N_2$  流量可使催化剂表面上丙烯酸的浓度稀释,抑制丙烯酸深度反应,从而可提高丙烯酸的产率及选择性;但当载气  $N_2$  流量过大时,会稀释反应物料及中间产物,使丙烯酸收率有所下降。实验证明,适宜的载气  $N_2$  流量为 1.8~2.0 mL/min。

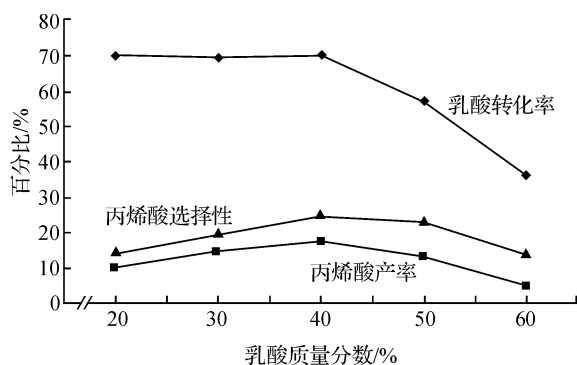


图3 乳酸质量分数对丙烯酸生成的影响

Fig. 3 Effect of concentration of lactic acid on yield of acrylic acid

## 2.3.3 温度对丙烯酸生成的影响

当反应条件为:原料是质量分数为40%的乳酸,选用质量为0.4 g的Ba/4A分子筛为催化剂, $N_2$ 流量为1.8 mL/min时,不同的反应温度对丙烯酸生成的影响如图5所示。

由图5可知,随着温度的增加,乳酸的转化率逐渐增大,而丙烯酸的选择性和产率则有所下降,当温度为325℃时,丙烯酸的选择性和产率均达到最高,温度继续升高,丙烯酸的选择性和产率反而减小。可能的原因是乳酸脱水反应在高温下发生可能出现副反应,可影响目标产物的生成。由实验结果可以看出,反应温度在300~325℃时,丙烯酸的选择性较好,产率较高。

## 2.4 催化剂比表面积分析

催化剂比表面积测定的结果见表1。

从表1可见,改性前和改性后4A分子筛的比表面积总体变化不大。只有Cu/4A和La/4A分子筛的比表面积有所降低。造成这样的结果可能的原因是金属离子Cu和La被分子筛吸附后,堵塞了一部分分子筛的孔径,造成催化剂的比表面积减小。而Ba/4A分子筛的比表面积有所增大,可能原因是Ba与4A分子筛形成一定架空结构,使得催化剂的比表面积增大,活性中心增多,这可能是Ba/4A分子筛比其他2种改性分子筛的活性高的原因。

## 2.5 4A分子筛的XRD图谱分析

将对照组标记为A0,将La/4A、Ba/4A、Cu/4A分子筛分别标记为A1、A2、A3,其XRD表征如图6所示。 $2\theta$ 角度为22.0°、24.3°、27.4°、30.2°、34.5°、52.3°和69.4°可以归属于4A分子筛特征峰。图6对比表明A0、A1、A2、A3这4组都有4A分子筛的晶型结构,且A1、A2、A3的峰普遍都比A0高,这说明由 $Cu^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $La^{3+}$ 改性之后分子筛的晶格密度可能有所增

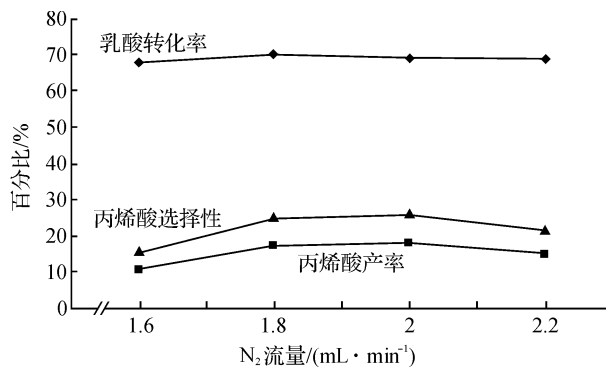
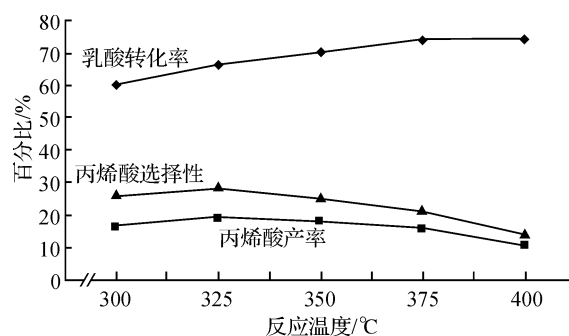
图4  $N_2$ 流量对丙烯酸生成的影响Fig. 4 Effect of  $N_2$  flow on yield of acrylic acid

图5 温度对丙烯酸生成的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on yield of acrylic acid

表1 3种改性分子筛及对照组的比表面积

Table 1 Specific surface area of three kinds of modified molecular sieves and the control group

催化剂	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
4A0	54.65
Cu/4A	46.85
Ba/4A	59.57
La/4A	43.98

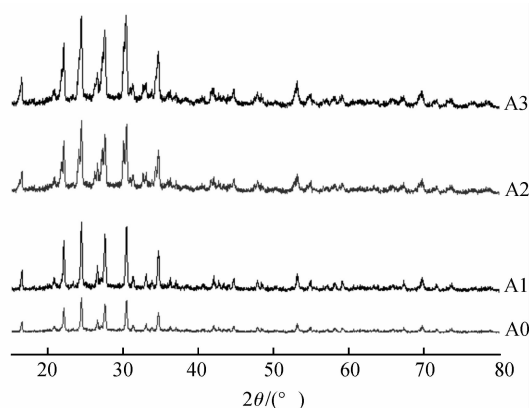


图6 4组4A分子筛的XRD图谱

Fig. 6 XRD patterns of four groups of 4A molecular sieves

大。由图中可以看出, A1 与 A0 的图形基本一致, 这表明经镧离子( $\text{La}^{3+}$ )改性的 4A 分子筛的骨架结构并未发生变化。而 A2 和 A3 的图形与 A0 对比, 在  $22^\circ$ 、 $27^\circ$ 、 $30^\circ$  和  $33^\circ$  左右多出了小峰, 这说明经钡离子( $\text{Ba}^{2+}$ )和铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )改性的 4A 分子筛的结构发生了一定程度的变化, 而 A2 与 A3 的峰形相比较, A2 在  $25^\circ$ 、 $37^\circ$ 、 $30^\circ \sim 31^\circ$  和  $35^\circ$  比 A3 的峰形更加复杂, 表明钡离子和铜离子对 4A 分子筛结构产生的影响程度略微有些不同, 这或许是 Ba/4A 的催化活性比其他 2 种更高的原因。

### 3 结 语

1) 质量分数为 30% 的硝酸钠浸渍 4A 分子筛对乳酸制备丙烯酸选择性最好。

2) 负载金属离子  $\text{Ba}^{2+}$  的 Ba/4A 催化剂, 比表面积最大, 乳酸制备丙烯酸选择性和产率都高于其他 2 组, 活性最大。

3) 用乳酸制备丙烯酸的最佳条件: 乳酸质量分数为 40%, Ba/4A 催化剂质量为 0.3 g,  $\text{N}_2$  流量为 2.0 mL/min, 反应温度为  $325^\circ\text{C}$ 。在此条件下, 丙烯酸的选择性可达到 29.5%, 转化率为 70% 左右。

### 参考文献:

- [1] 李新利, 唐聪明, 王斌. 乳酸及其低碳醇酯脱水合成丙烯酸(酯)的催化剂研究进展[J]. 广东化工, 2011, 38(5): 54-56.
- [2] Straathof A J J, Sie S, Franco T T, et al. Feasibility of acrylic acid production by fermentation[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005, 67(6): 727-734.
- [3] Wang H J, Yu D H, Sun P, et al. Rare earth metal modified NaY: Structure and catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(9): 1799-1803.
- [4] Willke T, Vorlop K D. Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2004, 66(2): 131-142.
- [5] Wee Y J, Kim J N, Ryu H W. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications[J]. Food Technology Biotechnology, 2006, 44(2): 163-172.
- [6] 闫婕, 余定华, 孙鹏, 等. 金属离子改性 NaY 分子筛催化乳酸脱水制丙烯酸[J]. 石油化工, 2011, 40(5): 476-481.
- [7] 李玉皎, 于道永. 乳酸生产丙烯酸研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(4): 683-689.