

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2022.04.003

# 乳酸 (酯) 脱水制取丙烯酸催化剂及机理研究

刘宗辉, 冯温惠, 张中泽, 温 哲, 薛 冰

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 以生物质乳酸 (酯) 为原料合成丙烯酸是当前能源化工领域的研究热点之一。文章综述了近年来乳酸 (酯) 气相脱水制取丙烯酸的研究, 重点讨论了催化剂类型 (磷酸盐、硫酸盐、羟基磷灰石和分子筛) 对脱水反应的影响; 并对脱水反应的机理和动力学行为进行了分析和归纳; 最后, 对乳酸 (酯) 催化转化制取丙烯酸的发展前景进行了展望。

**关键词:** 乳酸; 乳酸酯; 丙烯酸; 酸碱催化

**中图分类号:** TQ 352

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-0411(2022)04-0014-12

## Catalysts and Mechanism of Dehydration of Lactic Acid (Lactic Ester) to Produce Acrylic Acid

LIU Zonghui, FENG Wenhui, ZHANG Zhongze, WEN Zhe, XUE Bing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The production of acrylic acid from lactic acid (lactic esters) is one of the research hotspots in the field of energy and chemical industry. This paper reviews the research on the production of acrylic acid by dehydration of lactic acid (lactic esters) and mainly focuses on the influence of catalyst type (sulfate, phosphate, hydroxyapatite, zeolites) on the dehydration reaction. The reaction mechanism and kinetic behavior were also analyzed and summarized. Finally, the development for the catalytic conversion of lactic acid (lactic ester) to acrylic acid in the future was predicted.

**Key words:** lactic acid; lactic ester; acrylic acid; acid-base catalysis

丙烯酸作为一种重要的有机化合物中间体, 主要用来合成丙烯酸酯 (约占 50%) 和高吸水性树脂 (约占 34%), 也可用来合成橡胶、高阻尼材料等<sup>[1]</sup> (图 1)。目前工业上使用最广泛的工艺为丙烯氧化法, 即以丙烯为原料、空气为氧化剂、以钼和钒组成的复合氧化物为催化剂, 丙烯酸的收率高达

**收稿日期:** 2022-02-10。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (21878027); 江苏省高校自然科学基金重大资助项目 (18KJA150001, 19KJA430003); 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心资助项目 (ACGM2020-08)。

**作者简介:** 刘宗辉 (1989—), 男, 山东济南人, 博士, 讲师。E-mail: liuzh@cczu.edu.cn

**引用本文:** 刘宗辉, 冯温惠, 张中泽, 等. 乳酸 (酯) 脱水制取丙烯酸催化剂及机理研究 [J]. 常州大学学报 (自然科学版), 2022, 34(4): 14-25.

80%左右<sup>[2-3]</sup>。在此之前制备丙烯酸的工艺还包括氯(腈)乙醇法、高压 Reppe 法、烯酮法、丙烯腈水解法、丙烯氧化法等。其中,氯(腈)乙醇法由于在反应过程中使用氰化钠等剧毒物质,该工艺已于 20 世纪 50 年代被停止使用<sup>[4]</sup>;高压 Reppe 法由于工艺要求复杂,反应条件苛刻(5 066 kPa, 200 ℃),羰基镍催化剂毒性较大,乙炔价格偏高等原因逐渐被淘汰<sup>[5]</sup>;烯酮法虽然产率高、纯度高,但中间产物  $\beta$ -丙内酯是致癌物质而且醋酸价格偏高,该工艺也逐渐被淘汰<sup>[6]</sup>;丙烯腈水解法只能生产低链丙烯酸酯(如甲酯和乙酯),因此只有少数国家仍沿用此工艺<sup>[7]</sup>。

随着石油的不断消耗,环境污染日益严重,以生物质为原料制备高附加值化学品近年来备受关注<sup>[8]</sup>。乳酸作为一种常见的生物质原料可以由糖类发酵而成,年产量高达 30 万~40 万 t<sup>[9]</sup>。以乳酸为原料可以合成丙酮酸<sup>[10]</sup>、乳酸酯<sup>[11-12]</sup>、2,3-戊二酮<sup>[13-14]</sup>、1,2-丙二醇<sup>[15-16]</sup>、聚乳酸<sup>[17-18]</sup>、乙醛<sup>[19-20]</sup>、丙烯酸等。上述众多产物中,丙烯酸由于其广泛的应用价值受到研究者密切关注。

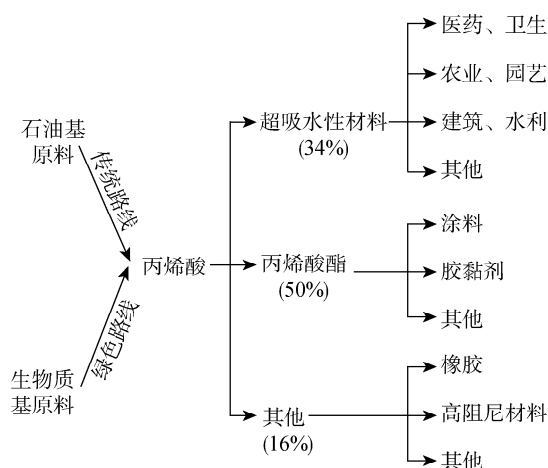


图1 丙烯酸的制备及应用

Fig.1 The preparation and application of acrylic acid

## 1 乳酸脱水制取丙烯酸反应研究现状

乳酸脱水分为 2 类:分子间脱水和分子内脱水。分子间脱水首先生成乳酸的低聚物,进而解聚为丙交酯,然后聚合成为聚乳酸;分子内脱水则生成丙烯酸。由文献调研可知,乳酸的分子间脱水在较低反应温度下(120~210 ℃)进行<sup>[21-22]</sup>,而分子内脱水则需要更高的反应温度(250~550 ℃)<sup>[23-49]</sup>。乳酸分子内脱水反应主要包括超临界水中的脱水和气相脱水 2 种方式。在超临界水条件下,催化剂分离困难、反应条件苛刻,不适合工业化生产。乳酸气相脱水所需的反应条件比较温和,同时避免了使用液体酸碱催化剂导致的设备腐蚀、催化剂分离和后处理等问题,更易实现工业化应用。

### 1.1 超临界水中的脱水反应

MOK 等<sup>[23]</sup>以硫酸或氢氧化钠为催化剂,在乳酸浓度 0.1 mol/L,温度 385 ℃,压力 34.5 MPa,接触时间 32 s 时,丙烯酸的选择性低于 30%。LIRA 等<sup>[24]</sup>以磷酸或氢氧化钠为催化剂,在乳酸浓度 0.4 mol/L,反应温度 360 ℃,压力 31 MPa,接触时间 70 s 时,加入少量  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $<0.01$  mol/L),丙烯酸的产率最高为 58%。由此可见,在超临界水条件下丙烯酸的收率一般低于 60%,并且需要很高的压力( $>30$  MPa),反应条件苛刻不适合工业化生产,因此很多研究者把注意力转移到乳酸气相脱水反应。

### 1.2 气相脱水反应及其催化剂

乳酸气相脱水反应过程中存在许多竞争反应(图 2)导致丙烯酸的选择性较低,而且该反应容易生成积炭导致催化剂失活。因此,设计和开发高性能、稳定性好的多相催化剂仍是目前研究的主要方向。文献调研可知,乳酸气相脱水反应一般是在常压下,连续流动固定床上进行的,反应温度 320~400 ℃,载气多选用  $\text{N}_2$ ,乳酸水溶液的质量分数为 10%~50%。催化剂大致分为:硫酸盐、磷酸盐、羟基磷灰石和改性沸石分子筛。

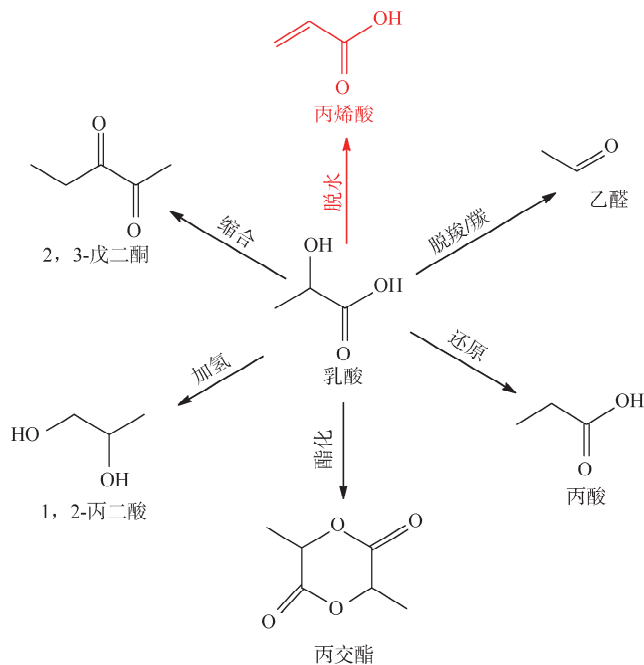


图 2 乳酸转化为丙烯酸过程中的竞争反应

Fig.2 The competitive reactions in the conversion of lactic acid to acrylic acid

### 1.2.1 硫酸盐和磷酸盐催化剂

1958 年, HOLMEN 等<sup>[25]</sup>首次报道了以磷酸盐和硫酸盐作为催化剂制备丙烯酸, 其中以  $n(\text{Na}_2\text{SO}_4) : n(\text{CaSO}_4) = 1 : 2.5$  为催化剂时, 以质量分数为 10% 的乳酸水溶液作为原料, 反应温度为 400 °C 时, 丙烯酸的收率高达 68%, 但是作者没有给出空速和反应时间等关键反应条件, 催化剂的稳定性也不得而知。此后, 受到 HOLMEN 的启发, 各种硫酸盐和磷酸盐被用来研究乳酸脱水制取丙烯酸的反应 (表 1)。

表 1 硫酸盐和磷酸盐催化乳酸气相脱水反应的文献汇总

Table 1 Gas phase dehydration of lactic acid to acrylic acid over sulfate and phosphate catalysts

催化剂	反应温度/°C	质量空速/h <sup>-1</sup>	反应时间/h	转化率/%	选择性/%	参考文献
MgSO <sub>4</sub> -500	400	0.4	0~1	85	62	[26]
CaSO <sub>4</sub> -500			0~1	100	69	[26]
BaSO <sub>4</sub> -500			0~1	100	66	[26]
BaSO <sub>4</sub> -700			0~1	100	74	[26]
Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			1~2	100	76	[27]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	350	—	1~2	97	72	[28]
LaP-3			5	92	45	[29]

PENG 等<sup>[26]</sup>对多种金属硫酸盐 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 进行筛选, 发现  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  对乳酸制取丙烯酸反应具有较好的催化性能, 乳酸的转化率大于 85%, 丙烯酸的选择性均大于 60%。并且发现弱酸和中强度酸 ( $+3.3 < H_0 < +4.8$ ) 有利于丙烯酸的选择性生成, 而强酸 ( $+1.5 < H_0 < +3.3$ ) 有利于乙醛的生成。乳酸的转化率和产物分布受反应温度影响较大, 低温有利于丙烯酸的生成, 温度过高则生成较多乙醛。此外, 焙烧温度对其催化性能也有较大影响, 700 °C 焙烧的  $\text{BaSO}_4$  可以使丙烯酸的选择性高达 74%。即使反应长达 76~80 h,

乳酸的转化率仍高达 90%，丙烯酸的选择性也维持在 50%以上。TANG 等<sup>[27-28]</sup>使用焦磷酸钡和磷酸改性的焦磷酸锶作为催化剂，反应 1~2 h 丙烯酸的选择性达到 72%~76%，但是反应 20~25 h 后，丙烯酸的选择性降低到了 39%~55%。GUO 等<sup>[29]</sup>以正丁胺为形状导向剂，合成了磷酸镧（LaP）纳米棒作为催化剂。正丁胺的用量对催化剂的介孔结构和催化性能有很重要的影响。LaP 催化剂的织构性质对乳酸脱水生成丙烯酸的影响非常小，LaP 催化剂的酸碱性质显著影响其催化性能。表征结果表明，Lewis 酸主要存在于 LaP 材料上的 La<sup>3+</sup>，Lewis 酸性位点在乳酸脱水制取丙烯酸过程中起重要的促进作用。在合适的反应条件下，丙烯酸的选择性可达 45%以上。

1.2.2 羟基磷灰石催化剂

羟基磷灰石（HAP）是一类重要的固体酸碱催化剂，被广泛应用于脱水、脱氢、异构化等酸碱催化反应中<sup>[30-32]</sup>。羟基磷灰石的化学计量式为 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>，*n*（Ca）：*n*（P）=1.67，其中 Ca<sup>2+</sup>，PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 OH<sup>-</sup> 具有很强的离子交换能力，可以被其他阳离子或阴离子取代，而且通过改变阳离子和阴离子的物质的量之比可以调控催化材料的酸碱性质<sup>[33]</sup>。近年来以 HAP 作为催化剂催化乳酸脱水制取丙烯酸的研究，见表 2。

表 2 羟基磷灰石催化乳酸气相脱水反应的文献汇总  
Table 2 Gas phase dehydration of lactic acid to acrylic acid over HAP catalysts

催化剂 <sup>1)</sup>	反应温度/℃	质量空速/h <sup>-1</sup>	反应时间/h	转化率/%	选择性/%	参考文献
Ca-HAP <sub>1.3</sub>	375	1.5	—	100	60	[34]
Ca-HAP <sub>1.55</sub> _ NaOH	350	0.5	0~5	97	83	[35]
Ca-HAP <sub>1.62</sub>	360	2.1	1~2	77	70	[36]
Ca-HAP <sub>1.67</sub>	350	0.5	5~6	76	50	[37]
Sr-HAP <sub>1.67</sub>				72	63	
Pb-HAP <sub>1.67</sub>				42	11	
CP-30.76	375	3.0	—	100	78	[38]

说明：1) 数字下标为金属原子与磷原子的物质的量比。

GHANTANI 等<sup>[34]</sup>通过改变合成过程中溶液的 pH 合成了一系列 *n*（Ca）/*n*（P）=1.3~1.89 的羟基磷灰石催化剂。发现随着 *n*（Ca）/*n*（P）比值降低，丙烯酸的选择性逐渐增加，当 *n*（Ca）/*n*（P）=1.3 时，乳酸完全转化且丙烯酸的选择性最高达 60%，反应 300 h 后，催化剂的活性没有明显降低。通过原位红外分析，乳酸钙是乳酸脱水生成丙烯酸的关键中间物种。研究表明，不同碱性沉淀剂（氢氧化钠、氨水）合成的 HAP 具有不同的催化性能，MATSUURA 等<sup>[35]</sup>以氢氧化钠为沉淀剂制备的羟基磷灰石具有较高的丙烯酸选择性（83%），而以氨水为沉淀剂合成的非计量比的羟基磷灰石则生成较多的乙醛和 2, 3-戊二酮。YAN 等<sup>[36]</sup>以氨水为沉淀剂合成 HAP，在较高的乳酸质量空速（2.1 h<sup>-1</sup>）条件下，丙烯酸的选择性仍然可以达 70%。通过关联催化剂表面酸碱性质与催化反应性能发现，随着催化剂表面酸/碱密度比值增加，乳酸消耗速率和乙醛生成速率均线性增加，说明乙醛的生成是一类酸催化过程；而合适的酸碱比有利于丙烯酸的生成，说明丙烯酸的生成需要催化剂表面酸性位和碱性位的协同催化。除了羟基磷酸钙以外，MATSUURA 等<sup>[37]</sup>制备了几种具有不同阳离子（Ca<sup>2+</sup>，Sr<sup>2+</sup>，Pb<sup>2+</sup>）和阴离子（PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>，VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>）的羟基磷灰石，发现采用同样的阴离子，Ca<sup>2+</sup> 为阳离子时，乳酸的转化率最高，其次为 Sr<sup>2+</sup>；而丙烯酸的选择性则相反，即 Sr<sup>2+</sup> 为阳离子时，丙烯酸的选择性最高，Ca<sup>2+</sup> 次之；而 Pb—P 催化剂表现出了最低催化活性和丙烯酸选择性。GHANTANI 等<sup>[38]</sup>以硝酸钙和磷酸钠分别为钙源和磷源，采用共沉淀法制备了一系列磷酸钙催化剂。通过改变磷酸盐前驱体的种类来调控溶液的 pH，最终合成了不同 *n*（Ca）/*n*（P）为 0.76~1.02 的催化剂。其

中, 以  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  为前驱体合成的催化剂 ( $n(\text{Ca})/n(\text{P})=0.76$ ), 在  $375\text{ }^\circ\text{C}$  时, 乳酸完全转化, 丙烯酸的选择性达  $78\%$ 。作者认为催化剂表面较强的酸性和较弱的碱性有利于高选择性生成丙烯酸。

### 1.2.3 分子筛催化剂

分子筛也是一类典型的固体酸碱催化剂, 被广泛应用于乳酸脱水反应中 (表 3)。研究比较多的是 NaY 分子筛, 由于未改性的 NaY 分子筛对丙烯酸的选择性低且稳定性差, 通常使用不同的阳离子对钠离子进行交换或者碱处理以提高其催化性能。与其他阳离子相比, 钾离子交换的 NaY 催化剂可以显著提高丙烯酸的选择性和催化剂的稳定性。

表 3 分子筛催化乳酸气相脱水反应的文献汇总

Table 3 Gas phase dehydration of lactic acid to acrylic acid over zeolite catalysts

催化剂	反应温度/ $^\circ\text{C}$	质量空速/ $\text{h}^{-1}$	反应时间/h	转化率/ $\%$	选择性/ $\%$	参考文献
NaY	325	3	2~3	100	35	[39]
3.5K/NaY			1~2		60	
KI/NaY	325	3	1~2	98	68	[40]
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaY}$	340	1.4	1~2	80	72	[41]
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaY-26}$	340	1.4	0~2	95	74	[42]
KOH-Ca-NaY	350	0.5	5	100	84	[43]
NaY-DA-0.15	350	6	1	90	75	[44]
$\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\beta$	360	2.1	2~4	95	64	[45]
$\text{Rb}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\beta$	360	2.1	1~2	96	69	[46]
$\text{Cs}_{0.81}\text{Na}_{0.19}\beta$				97	70	
0.5P/ZSM-5-0.5AT	350	—	9	97	78	[47]
KZSM-5	365	0.35	2~4	98	77	[48]
$\text{K}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{ZSM-5-27}$	360	2.1	1~2	96	81	[49]

SUN 等<sup>[39]</sup>用  $\text{KNO}_3$  浸渍 NaY 可以使丙烯酸的选择性由  $35\%$  提高到  $60\%$ , 催化剂的稳定性也得到了显著提高。接下来该课题组又以不同钾盐 (卤化钾、硝酸钾、磷酸钾、硫化钾、碳酸钾、氢氧化钾等) 对 NaY 分子筛进行改性并研究其对乳酸脱水反应的影响。在众多的钾盐中, KI 改性的 NaY 分子筛可以使乳酸的转化率达  $98\%$ , 丙烯酸的选择性最高为  $68\%$ 。这是因为钾盐对 NaY 改性后, 分子筛的酸性降低、碱性增加, 抑制了乳酸脱羧基转化为乙醛和焦炭沉积<sup>[40]</sup>。ZHANG 等<sup>[41]</sup>分别研究了  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  改性的 NaY 分子筛对乳酸脱水反应的影响。通过优化反应温度、空速、溶液中乳酸浓度等参数, 质量分数为  $14\%$  的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaY}$  分子筛可以使丙烯酸的收率达  $58.4\%$ 。随着反应时间的延长, 催化剂表面乳酸发生聚合, 导致丙烯酸选择性降低, 使用过的催化剂可以在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  空气中焙烧达到再生的目的。该课题组又通过改变催化制备过程中  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$  的值 ( $13.8, 16.9, 20.1, 26.3$ ), 制备了不同尺寸的 NaY- $n$  分子筛 ( $n=50\sim 400\text{ nm}$ ), 该分子筛用  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  改性可以把丙烯酸的收率进一步提高到  $74.3\%$ <sup>[42]</sup>。ZHANG 等<sup>[43]</sup>使用碱和碱土金属共同改性的 NaY 沸石 (KOH-Ca-NaY) 可以使乳酸转化率为  $100\%$ , 丙烯酸选择性可达  $84\%$ 。LARI 等<sup>[44]</sup>对各种富铝沸石进行初步筛选, 证实 NaY 是乳酸脱水反应最有效的催化剂。接着对 NaY 分子筛进行了连续脱铝和碱性处理, 产生介孔, 同时减少了催化剂表面 Lewis 酸, 增加了碱性。在合适的反应条件下, 丙烯酸的选择性可达  $75\%$ , 并且可以保持良好的稳定性。

$\beta$  分子筛也被用来催化乳酸脱水反应。YAN 等<sup>[45-46]</sup>以不同碱金属离子 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) 对 NaY 分子筛进行离子交换并用于乳酸脱水反应中。结果表明, 阳离子的种类对产物的分布有很大

影响:  $\text{Na}^+$  和  $\text{Li}^+$  有利于乳酸发生脱羧/羰反应生成乙醛, 而  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  有利于乳酸脱水生成丙烯酸。这是因为  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  交换后的  $\beta$  分子筛酸性减弱, 碱性增强, 使催化剂表面具有合适的酸碱性, 有利于丙烯酸的选择性生成。除了阳离子的类型, 阳离子的交换程度和分子筛的硅铝比也是影响催化性能的重要因素, 在合适的反应条件下, 乳酸转化率高达 90% 以上, 丙烯酸的选择性达 60% 以上。

此外, ZSM-5 分子筛也被用于乳酸脱水反应中。ZHANG 等<sup>[47]</sup> 依次用  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  处理 HZSM-5 以调节分子筛的酸碱性, 其中, 以 0.5 mol/L 的  $\text{NaOH}$  和 0.5 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  处理 HZSM-5, 在 350 °C, 乳酸转化率为 97%, 丙烯酸的选择性达 78%, 并且反应 52 h 后, 乳酸转化率仍然保持在 88% 以上, 丙烯酸的选择性高于 65%; XRD,  $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD 表征表明, 改性后的 HZSM-5 催化剂产生了一部分的介孔, 从而具有丰富的中酸性位点和中碱性位点, 这可能是该催化剂具有较高的丙烯酸选择性和良好的催化稳定性的原因。YUAN 等<sup>[48]</sup> 研究了不同碱金属阳离子 ( $\text{H}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  和  $\text{Cs}$ ) 交换的 HZSM-5 对乳酸脱水反应性能的影响, 在 365 °C, 质量空速为  $0.35 \text{ h}^{-1}$ , 反应 8 h 时, 乳酸的转化率都在 90% 以上; 以 HZSM-5 为催化剂, 丙烯酸的选择性为 1.43%, 乙醛的选择性高达 40%, 积炭量也最高;  $\text{K}^+$  为骨架阳离子时, 丙烯酸的选择性高达 70.29%, 乙醛的选择性降低到了 15.17%。KZSM-5 分子筛具有合适的弱酸、弱碱性和三维超笼结构, 是丙烯酸选择性较高的主要原因。YAN 等<sup>[49]</sup> 系统比较了钾离子交换的几种类型分子筛 ( $\text{KNaZSM-22}$ ,  $\text{KNaZSM-35}$ ,  $\text{KNaMCM-22}$ ,  $\text{KNaZSM-11}$ ,  $\text{KNaZSM-5}$ ,  $\text{KNaZSM-5/ZSM-11}$  或  $\text{KNa}\beta$ ) 在乳酸脱水反应中的催化性能。发现  $\text{KNaZSM-5}$  分子筛最有利于丙烯酸的生成, 在合适的反应条件下 (360 °C, 质量空速为  $2.1 \text{ h}^{-1}$ ), 丙烯酸的选择性可达 80% 以上, 连续反应 80 h 后, 乳酸的转化率和丙烯酸的选择性仍能保持在 78% 和 70% 以上, 反应后的催化剂在空气中经 450 °C 焙烧可以再生。

结合以上分析, 催化剂表面同时含有弱酸和弱碱性位有利于乳酸发生脱水反应生成丙烯酸, 酸性过强有利于乳酸发生脱羧/羰反应生成乙醛, 碱性过强则有利于乳酸发生缩合反应生成 2, 3-戊二酮。

## 2 乳酸酯制取丙烯酸反应研究进展

乳酸存在羟基和羧基易形成低聚体, 而且羧基容易脱去生成乙醛。纯度较高的乳酸是由粗乳酸与醇类发生酯化反应生成乳酸酯, 乳酸酯经过水解、蒸馏制备而成<sup>[50-51]</sup>, 如果直接以乳酸酯作为反应物制取丙烯酸无疑更具有经济价值。以生物质为原料制取乳酸酯的研究也变的日益成熟<sup>[52-55]</sup>。但是相比于乳酸, 文献中对乳酸酯制取丙烯酸的研究较少。表 4 为近几年关于乳酸酯制取丙烯酸反应的数据汇总。

文献调研可知, 有利于乳酸脱水反应的催化剂并不适用于乳酸酯的脱水反应, 例如单组分的硫酸盐或者磷酸盐经常被用在乳酸脱水反应中<sup>[26-27]</sup>, 却很少用在乳酸酯的反应中。LEE 等<sup>[56]</sup> 把  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  负载在  $\text{SiO}_2$  上作为催化剂考察了其对于乳酸甲酯反应的影响, 在 370 °C, 质量空速为  $0.27 \text{ h}^{-1}$  的反应条件下,  $m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) : m(\text{SiO}_2) = 80 : 20$  时, 乳酸甲酯的转化率为 73.6%, 丙烯酸的选择性达 71%。WANG 等<sup>[57]</sup> 将  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  修饰的 MCM-41 用于乳酸甲酯的脱水反应中, 在合适的反应条件下, 质量分数为 45%  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  和  $m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) : m(\text{MCM-41}) = 6 : 4$  催化剂可以使丙烯酸的选择性达 70%, 通过  $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD 表征, 发现负载量为 45% 的催化剂具有最少的酸量和中等碱量, 合适的酸/碱密度比有利于丙烯酸的生成。HONG 等<sup>[58]</sup> 合成了  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  复合催化剂, 当  $m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) : m(\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)) = 50 : 50$ , 390 °C, 质量空速为  $0.26 \text{ h}^{-1}$  时, 乳酸甲酯的转化率为 91%, 丙烯酸的选择性最高达 75%; 并将该催化剂用于乳酸

表 4 乳酸甲酯脱水反应的文献汇总

Table 4 Gas phase dehydration of methyl lactate to acrylic acid over HAP catalysts

催化剂	反应温度/℃	质量空速/h <sup>-1</sup>	反应时间/h	转化率/%	选择性/%	参考文献
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	370	0.27	20	73.6	71	[56]
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /MCM-41	400	0.48	—	90	70	[57]
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Ca <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )				91	75	
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Ca <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>1)</sup>	390	0.26	27	100	54	[58]
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Ca <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>2)</sup>				57	79	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> / CuSO <sub>4</sub> /CaSO <sub>4</sub>	400	—	—	76	54	[59]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	340	—	0~1	79	31	[60]
CaPP-Na <sup>2)</sup>	380	—	2~4	15	75	[62]
NaY	330	10	5~6	62	62	[64]
HAP <sub>1.60-360</sub> <sup>1)</sup>				93	53	
HAP <sub>1.60-360</sub>	360	1	7~8	61	58	[67]
HAP <sub>1.60-360</sub> <sup>2)</sup>				52	60	

说明：1) 乳酸脱水反应；2) 乳酸乙酯脱水反应。

和乳酸乙酯的反应中，结果发现，乳酸的转化率最高，其次为乳酸甲酯，乳酸乙酯最低，丙烯酸的选择性则呈现相反的趋势。ZHANG 等<sup>[59]</sup>在 CaSO<sub>4</sub> 催化剂上掺杂其他盐类以改善其催化性能，结果表明，在 FeSO<sub>4</sub>，Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，MgSO<sub>4</sub> 和 CuSO<sub>4</sub> 等掺杂剂中，只有 CuSO<sub>4</sub> 对丙烯酸的选择性有较大提高。而用 Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 代替 CuSO<sub>4</sub> 则会显著降低催化效果，说明盐前驱体种类的重要性。其中，以 CaSO<sub>4</sub> 为催化剂，CuSO<sub>4</sub>，Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 为促进剂时，在合适的反应条件下，乳酸甲酯的转化率为 76%，丙烯酸和丙烯酸甲酯的收率之和高达 64%。ZHANG 等<sup>[60]</sup>将 3 种磷酸钠盐（NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>，Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）分别负载在 SiO<sub>2</sub> 上考察了它们对乳酸甲酯脱水反应的影响。提出 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 负载的催化效果明显高于 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>，这是因为 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 在焙烧过程中容易转化为末端含有 P—OH 的磷酸盐，而 P—OH 是生成丙烯酸和丙烯酸酯的活性位。此外，磷酸盐的负载量对丙烯酸的生成也有重要影响，负载量过高或过低都会降低丙烯酸的选择性。SHI 等<sup>[61]</sup>以 KNaY 为催化剂可使丙烯酸甲酯的收率达 37.9%。BLANCO 等<sup>[62]</sup>制备了一系列碱土磷酸盐用于乳酸乙酯和乳酸的脱水反应中。结果表明，与乳酸相比，乳酸乙酯反应过程中生成的乙醛较少，因此丙烯酸的选择性较高。在合适的反应条件下，以纯乳酸乙酯作为反应溶液，丙烯酸的选择性达 75%，丙烯酸乙酯的选择性为 12%，乙醛的选择性只有 7%。作者还指出，水的加入可以明显减少催化剂积炭，从而显著提高催化剂的稳定性。MURPHY 等<sup>[63-66]</sup>以 NaY 作为催化剂用于乳酸甲酯的反应中，反应初始阶段，丙烯酸的选择性可达 62%，但是随着反应的进行催化剂失活较快。本课题组最近也在 HAP 催化剂上详细比较了乳酸、乳酸甲酯和乳酸乙酯制取丙烯酸反应的影响，发现在同样的反应条件下，乳酸的转化率最大，乳酸甲酯次之，乳酸乙酯最小；对于丙烯酸的选择性，乳酸乙酯最高，乳酸最低。另外，还发现丙烯酸酯是由丙烯酸和醇酯化反应生成的<sup>[67]</sup>。

综合上述分析，对于乳酸酯的脱水反应，催化剂表面具有合适的弱酸和弱碱同样有利于丙烯酸的选择性生成。与乳酸脱水反应相比，由于乳酸酯生成乙醛的量较少，使得丙烯酸的选择性较高。

### 3 乳酸（酯）制取丙烯酸反应机理和动力学研究

乳酸（酯）制取丙烯酸的反应是一类酸碱协同催化反应（图 3）。YAN 等分别在羟基磷灰石<sup>[36]</sup>和

$\text{KNa}\beta^{[45]}$  催化剂上研究了乳酸脱水生成丙烯酸的反应机理。在羟基磷灰石催化剂上 (图 3 (a)), 乳酸中的羧基氢原子首先吸附在催化剂的碱性位 ( $\text{PO}_4^{3-}$  中的  $\text{O}^{2-}$ ) 和酸性位 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 上, 生成表面吸附的乳酸钙和酸性羟基, 然后乳酸钙中间体在酸性羟基和催化剂中原有碱性位 ( $\text{PO}_4^{3-}$  中的  $\text{O}^{2-}$ ) 的协同作用下脱水生成丙烯酸钙, 丙烯酸钙与质子发生离子交换生成丙烯酸。在  $\text{KNa}\beta$  催化剂上的反应机理类似。红外光谱也证实催化剂表面吸附的乳酸盐是生成丙烯酸的关键中间物种<sup>[68-69]</sup>。

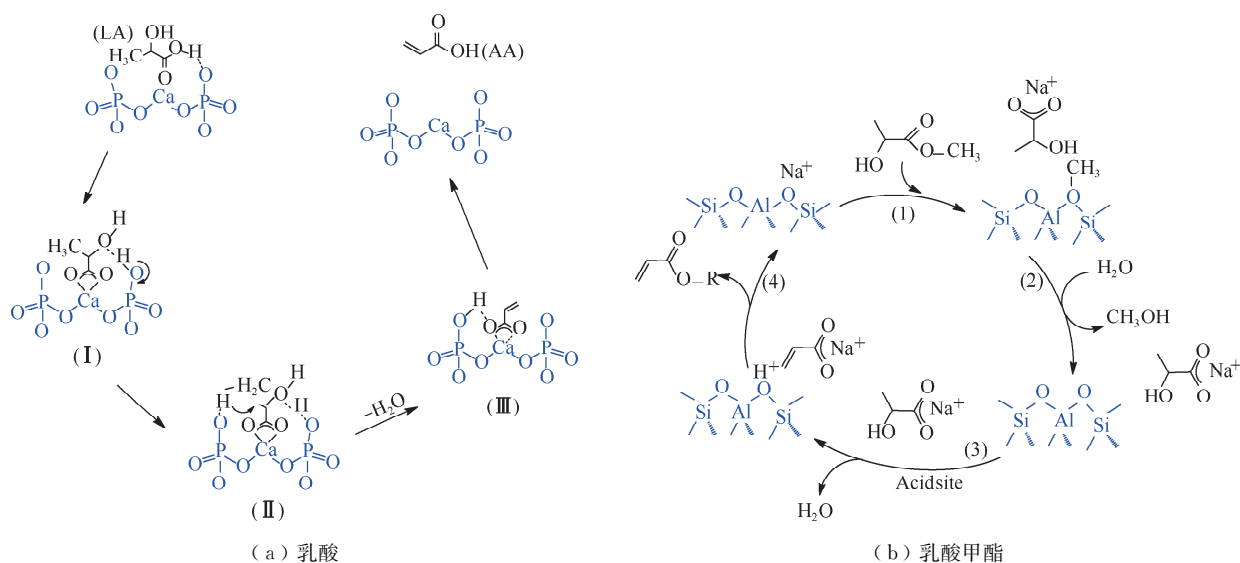


图 3 乳酸和乳酸甲酯生成丙烯酸的反应机理

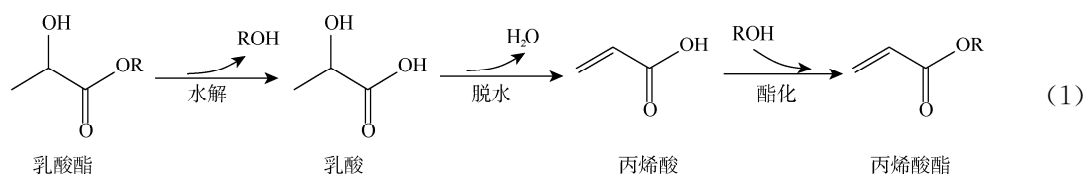
Fig.3 Possible mechanism for acrylic acid production from lactic acid and methyl lactate

MURPHY 等<sup>[64]</sup>研究了乳酸甲酯在  $\text{NaY}$  催化剂上的脱水反应机理 (图 3 (b))。作者认为, 乳酸甲酯生成丙烯酸共分为 4 步: 第 1 步, 乳酸甲酯上的甲氧基与  $\text{NaY}$  催化剂表面的  $\text{Na}^+$  发生离子交换生成乳酸钠; 第 2 步, 原料中的水分子水解催化剂表面的甲氧基生成甲醇释放到反应液中同时原位生成一个 Brønsted 酸性位; 第 3 步, 乳酸钠在酸性位的作用下脱水生成丙烯酸钠; 第 4 步, 催化剂表面吸附的丙烯酸钠在 Brønsted 酸性位的作用下离子交换形成丙烯酸。反应过程中, 原位生成的 Brønsted 酸性位也是乳酸甲酯脱羧/羧生成乙醛和积炭的活性位。为了减少乙醛和积炭的发生, 作者在反应体系中加入少量吡啶中和原位生成的 Brønsted 酸, 丙烯酸的选择性确实得到了明显提高<sup>[64-65]</sup>。作者研究乳酸甲酯脱水反应动力学发现, 随着水分压增加, 丙烯酸的生成活化能先减小后增大, 因此向反应体系中加入适量的水有利于丙烯酸的生成。作者还向无水乳酸甲酯中分别加入甲醇和乙酸甲酯, 发现甲醇与水具有相同的作用, 但是乙酸甲酯的加入几乎对反应没有影响。这是因为乙酸甲酯中没有质子氢, 不能参与反应过程中的离子交换<sup>[66]</sup>。

本课题组在 HAP 催化剂上详细比较了乳酸、乳酸甲酯和乳酸乙酯的反应异同<sup>[67]</sup>, 通过研究水分压的影响、产物选择性随反应时间的变化、乙醇作为溶剂的影响等实验, 提出丙烯酸(酯)的生成路径。乳酸酯首先在催化剂表面酸性位的作用下水解为乳酸和相应的醇, 乳酸再脱水生成丙烯酸, 丙烯酸与醇发生酯化反应生成丙烯酸酯 (式 (1))。最近也探究了乳酸在钾离子改性的  $\text{NaZSM-5}$  催化剂上的动力学行为, 得到了乳酸反应的动力学参数和速率方程。通过向反应体系中加入酸性 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 三氟乙酸) 和碱性 ( $\text{NH}_3$ ) 毒物, 发现  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  对乳酸反应几乎没有影响, 这是因为  $\text{CO}_2$  ( $\text{pK}_a=6.38$ ) 和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a=4.75$ ) 酸性比乳酸 ( $\text{pK}_a=3.86$ ) 弱, 乳酸更容易吸附在催化剂表面的碱性位上。三氟乙酸 ( $\text{pK}_a=-0.23$ ) 和  $\text{NH}_3$  的加入则会显著降低乳酸转化率和丙烯酸的选择性, 进一步证明乳酸脱水制取丙烯酸的反应需要催化剂表面酸性位和碱性位



的协同催化<sup>[70]</sup>。



## 4 结 论

详细综述了近年来以乳酸和乳酸酯为原料制取丙烯酸的研究进展,重点介绍了几种不同类型催化剂对该反应的催化性能。简单介绍了乳酸和乳酸酯脱水反应机理以及动力学研究,认为催化剂表面具有合适的酸碱性有利于丙烯酸的选择性生成,酸性过强容易脱羧生成乙醛,碱性太强则容易发生缩合反应生成 2,3-戊二酮。虽然部分课题组在实验室研究中丙烯酸的选择性可达 80% 以上,但距离真正工业化还有很长的路要走。根据目前研究进展,未来研究方向可以分为以下 4 个方面:

1) 针对催化剂活性低、易失活、丙烯酸选择性差等问题,开发设计高效稳定的催化剂仍是未来主要研究方向。

2) 开发高性能催化剂离不开对相关反应机理的认识,因此对反应机理的研究也是重中之重,例如催化剂表面上底物和产物的吸脱附过程、中间物种的形成机理等。

3) 催化剂的失活主要与积炭有关,加深对积炭性质、形成机理的认识对于抑制催化剂失活或者设计新型催化剂具有重要的指导意义。

4) 乳酸和乳酸酯制备丙烯酸的反应体系中普遍含有大量的水,水对催化剂的理化性质有很大的影响,目前的表征手段主要是针对干燥催化剂,如何原位的研究催化剂的理化性质与其催化性能之间的关系对认识反应机理具有重要意义。

## 参考文献:

- [1] 崔丽凤,侯志扬. 丙烯酸市场分析与技术发展趋势[J]. 化学工业, 2012, 30(7): 21-24.
- [2] WEISSRMEL K, ARPE H J. Industrial organic chemistry[M]. 4th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 291-296.
- [3] LIN M M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 207(1/2): 1-16.
- [4] MAYO F R. Monomeric acrylic esters[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 77(6): 1713-1714.
- [5] 钱延龙, 缪世健. 均相催化反应进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990, 10-13.
- [6] SCHNIZER A W, WHEELER E N. Treating propiolactone with heated phosphoric acid to produce acrylic acid: US3176042[P]. 1965-03-30.
- [7] 张俊峰. 乳酸高效催化转化制备丙烯酸研究[D]. 南京: 南京大学, 2011.
- [8] 徐忠, 宁艳春, 严生虎, 等. 磷酸钠组合氧气预处理提高玉米秸秆酶解糖化效率[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(3): 65-74.
- [9] BEERTHUIS R, ROTHENBERG G, SHIJU N R. Catalytic routes towards acrylic acid, adipic acid and  $\epsilon$ -caprolactam starting from biorenewables[J]. Green Chemistry, 2015, 17(3): 1341-1361.
- [10] HAYASHI H, SUGIYAMA S, KATAYAMA Y, et al. An alloy phase of Pd<sub>3</sub>Pb and the activity of Pb/Pd/C catalysts in the liquid-phase oxidation of sodium lactate to pyruvate[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1994, 91(1): 129-137.
- [11] ENGIN A, HALUK H, GURKAN K. Production of lactic acid esters catalyzed by heteropoly acid supported over

- ion-exchange resins[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(4): 460.
- [12] LI K T, WANG C K, WANG I, et al. Esterification of lactic acid over  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 392(1/2): 180-183.
- [13] WADLEY D C, TAM M S, KOKITKAR P B, et al. Lactic acid conversion to 2, 3-pentanedione and acrylic acid over silica-supported sodium nitrate: reaction optimization and identification of sodium lactate as the active catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 165(2): 162-171.
- [14] GUNTER G C, LANGFORD R H, JACKSON J E, et al. Catalysts and supports for conversion of lactic acid to acrylic acid and 2, 3-pentanedione[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(3): 974-980.
- [15] TAKEDA Y, SHOJI T, WATANABE H, et al. Selective hydrogenation of lactic acid to 1, 2-propanediol over highly active ruthenium-molybdenum oxide catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(7): 1170-1178.
- [16] ZHANG Z G, JACKSON J E, MILLER D J. Aqueous-phase hydrogenation of lactic acid to propylene glycol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 219(1/2): 89-98.
- [17] UPARE P P, YOON J W, HWANG D W, et al. Design of a heterogeneous catalytic process for the continuous and direct synthesis of lactide from lactic acid[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(22): 5978-5983.
- [18] CHEN G X, KIM H S, KIM E S, et al. Synthesis of high-molecular-weight poly(*L*-lactic acid) through the direct condensation polymerization of *L*-lactic acid in bulk state[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(2): 468-472.
- [19] KATRYNIOK B, PAUL S, DUMEIGNIL F. Highly efficient catalyst for the decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(11): 1910.
- [20] ZHAI Z J, LI X L, TANG C M, et al. Decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde over aluminum sulfate catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(25): 10318-10327.
- [21] MÜLLER V, KUHNE K, SCHUBART R, et al. Method for producing high-purity dilactide; 2000043381[P]. 2000-07-27.
- [22] 贺璇, 郭锡坤, 郑敦胜, 等. 合成丙交酯工艺的改进[J]. *精细化工*, 2004, 21(10): 745-747.
- [23] MOK W S L, ANTAL M J J, JONES M J. Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1989, 54(19): 4596-4602.
- [24] LIRA C T, MCCRACKIN P J. Conversion of lactic acid to acrylic acid in near-critical water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(11): 2608-2613.
- [25] HOLMEN R E. Production of acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and alkyl lactates; US2859240[P]. 1958-11-04.
- [26] PENG J S, LI X L, TANG C M, et al. Barium sulphate catalyzed dehydration of lactic acid to acrylic acid[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(1): 108-111.
- [27] TANG C M, PENG J S, FANG G C, et al. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over dibarium pyrophosphate[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 43: 231-234.
- [28] TANG C M, PENG J S, LI X L, et al. Strontium pyrophosphate modified by phosphoric acid for the dehydration of lactic acid to acrylic acid[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(55): 28875.
- [29] GUO Z, THENG D S, TANG K Y, et al. Dehydration of lactic acid to acrylic acid over lanthanum phosphate catalysts: the role of Lewis acid sites[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2016, 18(34): 23746-23754.
- [30] KIBBY C L, HALL W K. Dehydrogenation of alcohols and hydrogen transfer from alcohols to ketones over hydroxyapatite catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1973, 31(1): 65-73.
- [31] TSUCHIDA T, JUN K B, YOSHIOKA T, et al. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259(2): 183-189.
- [32] SILVESTER L, LAMONIER J F, FAYE J, et al. Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(5): 2994-3006.
- [33] JORIS S J, AMBERG C H. Nature of deficiency in nonstoichiometric hydroxyapatites. I. catalytic activity of calci-

- um and strontium hydroxyapatites[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, 75(20): 3167-3171.
- [34] GHANTANI V C, LOMATE S T, DONGARE M K, et al. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid using calcium hydroxyapatite catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(5): 1211.
- [35] MATSUURA Y, ONDA A, YANAGISAWA K. Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 48: 5-10.
- [36] YAN B, TAO L Z, LIANG Y, et al. Sustainable production of acrylic acid: catalytic performance of hydroxyapatites for gas-phase dehydration of lactic acid[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(6): 1931-1943.
- [37] MATSUURA Y, ONDA A, OGO S, et al. Acrylic acid synthesis from lactic acid over hydroxyapatite catalysts with various cations and anions[J]. *Catalysis Today*, 2014, 226: 192-197.
- [38] GHANTANI V C, DONGARE M K, UMBARKAR S B. Nonstoichiometric calcium pyrophosphate: a highly efficient and selective catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(63): 33319-33326.
- [39] SUN P, YU D H, FU K M, et al. Potassium modified NaY: a selective and durable catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(9): 1345-1349.
- [40] SUN P, YU D H, TANG Z C, et al. NaY zeolites catalyze dehydration of lactic acid to acrylic acid: studies on the effects of anions in potassium salts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(19): 9082-9087.
- [41] ZHANG J F, ZHAO Y L, PAN M, et al. Efficient acrylic acid production through bio lactic acid dehydration over NaY zeolite modified by alkali phosphates[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(1): 32-41.
- [42] ZHANG J F, ZHAO Y L, FENG X Z, et al.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -modified NaY nanocrystallites: efficient catalyst for acrylic acid production through lactic acid dehydration[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(5): 1376-1385.
- [43] ZHANG L L, THENG D S, DU Y H, et al. Selective conversion of lactic acid to acrylic acid over alkali and alkaline-earth metal co-modified NaY zeolites[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(24): 6101-6111.
- [44] LARI G M, PUÉRTOLAS B, FREI M S, et al. Hierarchical NaY zeolites for lactic acid dehydration to acrylic acid[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(8): 1507-1514.
- [45] YAN B, TAO L Z, LIANG Y, et al. Sustainable production of acrylic acid: alkali-ion exchanged beta zeolite for gas-phase dehydration of lactic acid[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(6): 1568-1578.
- [46] YAN B, MAHMOOD A, LIANG Y, et al. Sustainable production of acrylic acid:  $\text{Rb}^+$ - and  $\text{Cs}^+$ -exchanged beta zeolite catalysts for catalytic gas-phase dehydration of lactic acid[J]. *Catalysis Today*, 2016, 269: 65-73.
- [47] ZHANG X H, LIN L, ZHANG T, et al. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over modified ZSM-5 catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 934-941.
- [48] YUAN C, LIU H Y, ZHANG Z K, et al. Alkali-metal-modified ZSM-5 zeolites for improvement of catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(11): 1861-1866.
- [49] YAN B, TAO L Z, MAHMOOD A, et al. Potassium-ion-exchanged zeolites for sustainable production of acrylic acid by gas-phase dehydration of lactic acid[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 538-550.
- [50] GHAFFAR T, IRSHAD M, ANWAR Z, et al. Recent trends in lactic acid biotechnology: a brief review on production to purification[J]. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2014, 7(2): 222-229.
- [51] SU C Y, YU C C, CHIEN I L, et al. Control of highly interconnected reactive distillation processes: purification of raw lactic acid by esterification and hydrolysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(27): 6932-6940.
- [52] YANG X M, ZHANG Y L, ZHOU L P, et al. Production of lactic acid derivatives from sugars over post-synthesized Sn-beta zeolite promoted by  $\text{WO}_3$ [J]. *Food Chemistry*, 2019, 289: 285-291.
- [53] YANG X M, BIAN J J, HUANG J H, et al. Fluoride-free and low concentration template synthesis of hierarchical Sn-beta zeolites: efficient catalysts for conversion of glucose to alkyl lactate[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(3): 692-701.

- [54] YAN Y, ZHANG Z H, BAK S M, et al. Confinement of ultrasmall cobalt oxide clusters within silicalite-1 crystals for efficient conversion of fructose into methyl lactate[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 1923-1930.
- [55] ZHANG J, WANG L, WANG G X, et al. Hierarchical Sn-beta zeolite catalyst for the conversion of sugars to alkyl lactates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3123-3131.
- [56] LEE J M, HWANG D W, HWANG Y K, et al. Efficient dehydration of methyl lactate to acrylic acid using  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-SiO}_2$  catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(15): 1176-1180.
- [57] WANG B, LI C, ZHU Q Q, et al. The effect of  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  modified MCM-41 on the dehydration of methyl lactate to acrylic acid[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(86): 45679-45686.
- [58] HONG J H, LEE J M, KIM H, et al. Efficient and selective conversion of methyl lactate to acrylic acid using  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  composite catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 396(1/2): 194-200.
- [59] ZHANG J F, LIN J P, XU X B, et al. Evaluation of catalysts and optimization of reaction conditions for the dehydration of methyl lactate to acrylates[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(2): 263-269.
- [60] ZHANG Z Q, QU Y X, WANG S, et al. Catalytic performance and characterization of silica supported sodium phosphates for the dehydration of methyl lactate to methyl acrylate and acrylic acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(20): 9083-9089.
- [61] SHI H F, HU Y C, WANG Y, et al. KNaY-zeolite catalyzed dehydration of methyl lactate[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18(4): 476-478.
- [62] BLANCO E, LORENTZ C, DELICHERE P, et al. Dehydration of ethyl lactate over alkaline earth phosphates: performances, effect of water on reaction pathways and active sites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 596-606.
- [63] MURPHY B M, LETTERIO M P, XU B J. Catalytic dehydration of methyl lactate: reaction mechanism and selectivity control[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 339: 21-30.
- [64] MURPHY B M, LETTERIO M P, XU B J. Selectivity control in the catalytic dehydration of methyl lactate: the effect of pyridine[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(8): 5117-5131.
- [65] MURPHY B M, LETTERIO M P, XU B J. Catalyst deactivation in pyridine-assisted selective dehydration of methyl lactate on NaY[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(3): 1912-1930.
- [66] MURPHY B, MOU T, WANG B, et al. The effect of cofed species on the kinetics of catalytic methyl lactate dehydration on NaY[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(10): 9066-9078.
- [67] LIU Z H, YAN B, LIANG Y, et al. Comparative study of gas-phase “dehydration” of alkyl lactates and lactic acid for acrylic acid production over hydroxyapatite catalysts[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 494: 111098.
- [68] GUNTER G C, CRACIUN R, TAM M S, et al. FTIR and  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopic analyses of surface species in phosphate-catalyzed lactic acid conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 164(1): 207-219.
- [69] TAM M S, GUNTER G C, CRACIUN R, et al. Reaction and spectroscopic studies of sodium salt catalysts for lactic acid conversion[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(9): 3505-3512.
- [70] YAN B, LIU Z H, LIANG Y, et al. Acrylic acid production by gas-phase dehydration of lactic acid over  $\text{K}^+$ -exchanged ZSM-5: reaction variable effects, kinetics, and new evidence for cooperative acid-base bifunctional catalysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39): 17417-17428.

(责任编辑:谭晓荷)