

乳酸基化学品 催化合成技术

唐聪明 全学军 李新利 著

RUSUANJI HUAXUEPIN
CUIHUA HECHENG JISHU



化学工业出版社

乳酸基化学品 催化合成技术

唐聪明 全学军 李新利 著



化学工业出版社

· 北京 ·

《乳酸基化学品催化合成技术》聚焦于乳酸的催化转化制备化学品方面的研究,其中以生物基乳酸为原料,采用气固催化技术,实现化学品的合成;重点探讨了乳酸脱水反应、乳酸脱羧反应、乳酸脱氧反应以及乳酸缩合反应中催化剂的制备、性能及应用;并通过对催化剂的多种表征以及催化活性数据分析,揭示了催化剂的构效关系。

《乳酸基化学品催化合成技术》介绍的很多内容是重庆理工大学绿色催化课题组的研究成果,反映了该领域的前沿和研究关注的问题。本书内容丰富,素材翔实,可供化工、生物、催化、材料及相关领域从事教学、科研、生产的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

乳酸基化学品催化合成技术/唐聪明,全学军,李新利著. —北京:化学工业出版社,2019.1

ISBN 978-7-122-33262-2

I. ①乳… II. ①唐…②全…③李… III. ①高聚物-乳酸-催化-合成化学 IV. ①TQ314.24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 252523 号

责任编辑:徐雅妮 马泽林

文字编辑:向东

责任校对:张雨彤

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市航远印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张12¼ 字数202千字 2019年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:56.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着化石能源大量消耗而日渐枯竭,寻找化石原料的替代物开发化学品的合成日益迫切。生物基原料及其衍生物由于具有可再生性,成为各国科学家关注的焦点。生物基乳酸价廉、易得、可再生,被列为生物基平台分子,成为催化转化合成化学品的重点研究对象。顺应时代呼唤,重庆理工大学绿色催化课题组开展了乳酸催化转化方面的研究工作,主要研究了乳酸催化脱水反应合成丙烯酸、乳酸脱羧反应合成乙醛、乳酸脱氧反应合成丙酸及乳酸缩合反应合成2,3-戊二酮。通过这些工作的开展,获得了催化剂的结构与催化转化活性之间的构效关系,发现了乳酸催化转化的规律性。譬如,乳酸脱水、乳酸脱羧、乳酸缩合反应与催化剂表面的酸碱性有关,通过调节表面的酸碱性,可以有效调控目标产物;乳酸脱氧反应与催化剂的氧化还原性有关,通过调节催化剂表面的氧化还原性质,可实现高效脱氧反应。本书对这些构效关系及规律进行了系统总结,希望对乳酸催化转化研究中高效催化剂构筑及工艺条件优化具有一定的启迪和参考作用。

本书反映了笔者课题组多年的研究成果。书中第2章乳酸催化脱水反应合成丙烯酸参与编写的有范国策、彭建生、蒲文杰、蒲肖丽等;第3章乳酸脱羧反应合成乙醛参与编写的有彭建生、翟占杰、张瑜、庞均等;第4章乳酸缩合反应合成2,3-戊二酮参与编写的有孙良伟、张瑜、张菊等;第5章乳酸脱氧反应合成丙酸参与编写的有翟占杰、张瑜、庞均等。本书凝聚了课题组的集体智慧和辛勤劳动,特别是得到了全学军教授的精心指导。在此,对本书出版做出贡献的所有同志表示最诚挚的感谢!

希望本书的出版能够在乳酸催化研究领域起到学术交流和抛砖引玉的作用。由于笔者水平有限,尤其是对一些探索性的问题研究还不够深入、系统,因此书中难免存在一些不足之处,恳请读者批评指正、不吝赐教,以便今后更正。

著者

2019年1月

目 录

第 1 章

乳酸转化基础 /001

1.1 绿色化学与生物质资源	002
1.1.1 绿色化学	002
1.1.2 生物质转化	003
1.2 乳酸生产及其转化	004
1.2.1 乳酸生产概述	005
1.2.2 乳酸为平台分子的主要转化路线	005
1.3 乳酸催化转化研究进展	006
1.3.1 乳酸脱水反应制丙烯酸的研究进展	006
1.3.2 乳酸脱羧反应制乙醛的研究进展	012
1.3.3 乳酸缩合反应制 2,3-戊二酮的研究进展	014
1.3.4 乳酸脱氧反应制丙酸的研究进展	015
参考文献	016

第 2 章

乳酸催化脱水反应合成丙烯酸 /019

2.1 硫酸钡催化乳酸脱水合成丙烯酸	021
2.1.1 硫酸钡系列催化剂的制备	021
2.1.2 金属硫酸盐催化性能考察与筛选	021
2.1.3 硫酸钡及其他金属硫酸盐的表征	023

2.1.4	硫酸钡催化乳酸脱水反应影响因素分析	026
2.1.5	催化剂稳定性测试	030
2.2	焦磷酸钡催化乳酸脱水制备丙烯酸	030
2.2.1	焦磷酸钡与磷酸钡的制备	031
2.2.2	焦磷酸钡系列催化性能考察与分析	031
2.2.3	焦磷酸钡系列催化剂的表征	033
2.2.4	焦磷酸钡催化乳酸脱水制丙烯酸的工艺条件优化	036
2.2.5	催化剂稳定性测试	038
2.3	磷酸修饰的焦磷酸铈催化乳酸脱水 制备丙烯酸	039
2.3.1	几种铈盐的制备	040
2.3.2	铈系催化剂的催化性能考察与分析	040
2.3.3	铈系催化剂的表征	043
2.3.4	磷酸修饰焦磷酸铈催化乳酸制丙烯酸工艺条件优化	046
2.3.5	催化剂稳定性测试	049
2.4	乳酸脱水的反应机理	050
	本章小结	051
	参考文献	052

第3章

乳酸脱羧反应合成乙醛 /054

3.1	硫酸铝催化乳酸脱羧反应制备乙醛	055
3.1.1	金属硫酸盐和杂多酸的制备	055
3.1.2	金属硫酸盐和杂多酸催化性能考察与分析	056
3.1.3	催化剂表征	058
3.1.4	硫酸铝催化乳酸制备乙醛的工艺条件优化	061
3.2	介孔磷酸铝的制备及催化乳酸制备乙醛	065
3.2.1	介孔磷酸铝的制备	065
3.2.2	不同方法制备磷酸铝及其催化性能	065
3.2.3	几种磷酸铝的表征	066
3.2.4	介孔磷酸铝催化乳酸制乙醛工艺条件的优化	069

3.3	镁铝尖晶石催化乳酸脱羧反应制备乙醛	073
3.3.1	镁铝尖晶石的制备	073
3.3.2	催化剂制备条件对催化性能的影响与分析	074
3.3.3	催化剂表征	076
3.3.4	催化剂稳定性与再生性测试	085
3.4	镁铝复合氧化物 $Mg_{0.388}Al_{2.408}O_4$ 催化乳酸制乙醛	087
3.4.1	镁铝复合氧化物催化剂制备	087
3.4.2	不同条件制备催化剂催化性能考察与分析	088
3.4.3	催化剂表征	092
3.4.4	$Mg_{0.388}Al_{2.408}O_4$ 催化乳酸制乙醛工艺条件优化	098
3.4.5	镁铝复合氧化物 $Mg_{0.388}Al_{2.408}O_4$ 的催化性能与 表面酸碱性关联	102
3.5	磷酸铈的制备、表征及催化乳酸脱羧反应	104
3.5.1	$CePO_4$ 磷酸铈的制备	104
3.5.2	$CePO_4$ 催化剂的表征	105
3.5.3	$CePO_4$ 催化乳酸脱羧反应活性的影响因素	107
3.6	乳酸脱羧反应制乙醛反应机理	113
	本章小结	114
	参考文献	115

第4章

乳酸缩合反应合成 2,3-戊二酮 /118

4.1	二氧化硅负载碱金属硝酸盐催化乳酸缩合反应制备 2,3-戊二酮	119
4.1.1	MNO_3/SiO_2 ($M=Li, Na, K, Cs$) 催化剂制备	119
4.1.2	催化剂表征与分析	120
4.1.3	二氧化硅负载碱金属硝酸盐催化性能测试与分析	126
4.2	铯掺杂的碱土金属焦磷酸盐催化乳酸缩合反应制备 2,3-戊二酮	131
4.2.1	$CsNO_3/Ba_2P_2O_7$ 催化剂制备	132
4.2.2	催化剂表征	132
4.2.3	催化剂活性影响因素	137
4.2.4	催化剂稳定性	141

4.3	铈掺杂的羟基磷灰石催化乳酸缩合反应制备 2,3-戊二酮	142
4.3.1	催化剂制备	143
4.3.2	催化剂表征	143
4.3.3	催化性能的考察与分析	149
4.4	乳酸缩合制备 2,3-戊二酮反应机理	156
	本章小结	158
	参考文献	159

第 5 章

乳酸脱氧反应合成丙酸 /161

5.1	铁及其氧化物催化乳酸制备丙酸	162
5.1.1	铁系氧化物催化剂制备	162
5.1.2	铁系氧化物催化剂催化性能考察与分析	162
5.1.3	催化剂表征	164
5.1.4	铁系氧化物催化乳酸脱氧制丙酸工艺条件优化	168
5.1.5	反应机理研究	170
5.2	高比表面积的氧化铁对催化乳酸脱氧反应合成丙酸的增强作用 ...	172
5.2.1	催化剂的制备方法	172
5.2.2	不同条件制备的 Fe_2O_3 前驱体对反应活性的影响	173
5.2.3	催化剂表征	175
5.2.4	反应温度的影响	181
5.2.5	催化剂稳定性测试	183
	本章小结	184
	参考文献	185

◀ 第 1 章 ▶

乳酸转化基础

.....

1.1 绿色化学与生物质资源

1.1.1 绿色化学

人们越来越意识到以牺牲环境换取发展来推进人类进步不是可持续发展方式。当前环境污染现状亟待改善，化学工业的未来必然要走绿色化学之路。

绿色化学也称环境友好化学，是化学工艺高度发展和社会对化学科学发展需求的产物。绿色化学以“原子经济性”为基本原则，研究开发高效、高选择性的新反应，寻求化学原料新来源（如生物质原料），探索新的反应条件，设计开发出对环境友好的化学工艺路线，从源头防止化学污染。绿色化学的核心内容主要包括以无毒害或低毒害的溶剂取代高毒害的溶剂（如以水作溶剂等）、以高回收率或易降解的新材料替代传统材料、反应进行程度、新型分离技术、减少或杜绝“三废”（废气、废液、废渣）的产生等。

图 1-1 简要概括了绿色化学的主要内容。

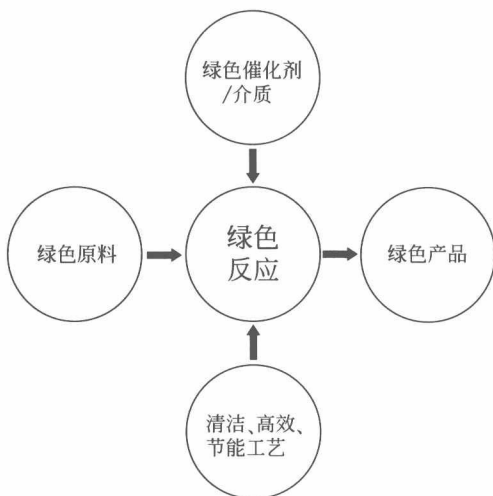


图 1-1 绿色化学主要内容示意图

绿色化学一般在选取原料时就需要选择可再生资源原料或无毒无害原

料。生物质是自然界唯一含碳的可再生资源，以生物质资源为原料大力发展绿色生物制造可从原料源头上降低碳排放。目前，生物质资源转化利用备受关注，生物制造已成为世界各国新一轮科技竞争的战略焦点，全球生物制造产业正处于技术攻坚和商业化应用开拓的关键阶段。中国政府已连续在四个“国家五年规划”中将生物质能利用技术的研究与应用列为重点科技攻关项目。

1.1.2 生物质转化

生物质是指运用大气、水、土壤等经过光合作用而产生的各种有机体，即一切有生命的可以生长的有机物质通称为生物质，其主要特点包括可再生性、低污染性、广泛分布性、资源丰富、碳中性等^[1,2]。生物质按照其来源可分为生产型和未利用资源型两大类，生产型生物质包括糖质类、淀粉类、纤维素类、烃类、油脂类和淡水类、海洋类、微生物类；未利用资源型生物质包括农、林、牧、水产类等废弃物和生活类的污泥、垃圾、粪便等。

在生物质利用技术中对发酵法的研究较早，用发酵法生产燃料乙醇、生物乳酸技术成熟，已实现工业化。以发酵法生产乙醇为例，酵母等微生物以可发酵性糖为食物，摄取原料中的养分，通过体内的特定酶系，经过复杂的生化反应进行新陈代谢，所得发酵液中乙醇质量分数为6%~10%，经精馏得质量分数为95%的工业乙醇并副产杂醇油。“十二五”期间，我国生物制造技术不断突破，产业规模持续扩大，主要生物发酵产品年总产值达到3000亿元以上。

化学转化法是生物质利用的一个重要方法，它从化学工业的角度出发，利用热或催化剂使生物质原料发生反应生成更丰富的产品，使生物质利用具有更为广阔的发展空间。以下是几个生物质化学转化成功案例。荷兰应用技术研究院（TNO）已建成生物质/煤气化费托合成联合发电系统；德国Choren公司成功开发了生物质间接液化生产合成柴油，2002年完成了年产1000t合成柴油的示范工程的运行，2005年建成了年产量1万吨的工业示范工程；日本的MHI完成了生物质气化合成甲醇的系统工程；瑞典的Bio-MeetProject集成生物质气化燃气净化与重整等技术联产电力、二甲醚、甲醇，其系统总体效率达到42%。

上述发酵法和化学转化法两种生物质利用方法中提及的生产生物甲醇、生物乙醇、生物柴油和生物质发电都是生物质能源的利用。实际上，生物质

位居世界第四大能源，其地位仅次于石油、煤炭和天然气。生物质能源中硫含量、氮含量低，燃烧后对大气环境污染小。但目前仅有由糖类发酵产生的生物乙醇和由植物油与小分子醇类酯交换得到的生物柴油已经大规模生产。世界上美国、德国、日本、巴西等近 20 个国家在大力推广使用乙醇汽油，美国更制定了到 2030 年实现液体燃料 20% 来源于生物质的战略目标。中国人口众多，石油、天然气等化石资源的人均占有量远低于世界平均水平，加强生物质燃料的研发对促进经济可持续发展、推进能源转型升级、减轻环境压力等方面都具有积极影响。

除生物质能的利用之外，生物质还可用来合成各种高附加值化学品。如利用淀粉、糖、纤维素、木质素、甲壳素和油脂等原料，生产淀粉基精细化学品、糖基精细化学品、纤维素基精细化学品、木质素基精细化学品、生物质基塑料、甲壳素基衍生物和油脂基精细化学品；或者以已产业化的生物甲醇、生物乙醇、生物乳酸为平台分子积极发展下游系列产品，都将是今后生物质研究的热点课题。更重要的是，如果以生物基乙醇、生物基乳酸等制化学品的路线打通，那么来自化石原料的合成化学品就有可能从生物质原料出发而得到，这对减轻我国的大气污染，促进可持续发展具有十分重要的现实意义^[3,4]。另外一个值得关注的地方是，当前社会人们更加注重日常饮食安全问题，希望各种食品添加剂来自更为自然的生物制造，这也加速了生物基化学品的研发进程。

1.2 乳酸生产及其转化

乳酸，又称 2-羟基丙酸、 α -羟酸，分子式为 $C_3H_6O_3$ ，分子量为 90.08，相对密度约为 1.206 (25℃)。乳酸被广泛认为是一种廉价的、可再生的生物质资源的衍生物。2004 年美国能源部发布一份名为“源自生物质的高附加值化学品”报告，首次提出了 12 种来源于糖类的、用于合成生物质基化学品的平台分子或基础材料。2010 年 Bozell 和 Petersen 等人在美国能源部报告的基础上，提出了平台化合物的 9 条标准，重新列出 1 份平台化合物，包括乳酸、乙醇、呋喃类、甘油、琥珀酸、羟基丙酸/醛、乙酰丙酸、山梨糖醇和木糖醇等。

实际上，以乳酸为平台分子，可以合成丙烯酸^[5~9]、乙醛^[10~13]、2,3-

戊二酮^[14~17]、丙酸^[18~21]和可生物降解的聚乳酸等重要化学品,更加明确了生物基乳酸转化利用的研究价值。

1.2.1 乳酸生产概述

乳酸生产方法有化学合成法、酶合成法和发酵法。微生物发酵生产乳酸技术工艺简单、原料充足,是国家重点支持的高新技术,符合国家产业政策和高新技术产业化方向。目前70%以上工业乳酸是由发酵法生产,河南金丹是目前国内最大的乳酸生产厂家,2008年金丹在国内首先实现了细菌法生产L-乳酸规模化生产,产量达到10万吨/a。

这里仅对发酵法生产乳酸做简单介绍。玉米淀粉常作为发酵法制备乳酸的原料,用于发酵生成乳酸的菌种主要有细菌和根霉。传统的钙盐法生产乳酸的发酵工艺为:首先将淀粉糖化,接入筛选的菌种发酵;随着乳酸的不断产生,发酵液的pH值不断减小,pH值小于5时产酸受到抑制;为了提高乳酸产率,需要控制发酵液的pH值,传统的pH值调节是用碳酸钙来中和产生的乳酸,以维持pH值在5.0~5.5;菌种在适合产酸的温度下发酵3~6d,生成产品为粗乳酸钙的发酵液;分离乳酸钙酸化处理得到乳酸。

中国的乳酸工业和国外发达国家相比还有一定差距,需要筛选生产L-乳酸选择性更高的菌种满足L-乳酸日益增加的需求,开发使用纤维素代替淀粉生产乳酸的工艺,以及加强以乳酸为原料的后续产品的开发延伸产业链。

1.2.2 乳酸为平台分子的主要转化路线

乳酸分子中含有一个羟基和一个羧基,化学性质非常活泼,与乳酸相关的反应示意图见图1-2,主要有乳酸脱水反应合成丙烯酸、乳酸脱羧或脱羧反应合成乙醛、乳酸缩合反应合成2,3-戊二酮、乳酸脱氧反应合成丙酸、乳酸聚合反应合成聚乳酸等反应类型。以乳酸为平台分子的这几个反应都是比较有价值的转化,但是其过程往往存在多种复杂的副反应,导致目标产物选择性较低。在后续章节中会针对每个反应介绍其研究背景和研究进展,其中又以催化剂的研究进展为主要介绍内容。

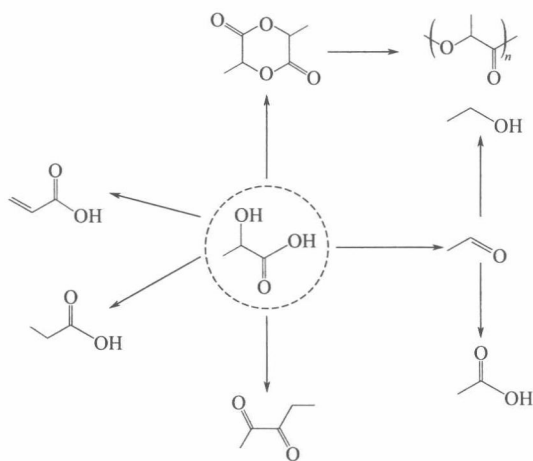


图 1-2 乳酸转化示意图

1.3 乳酸催化转化研究进展

目前，以乳酸为原料合成聚乳酸已经工业化，除此之外，其他乳酸转化工艺均处于实验室研发阶段，是本文关注的研究对象。

1.3.1 乳酸脱水反应制丙烯酸的研究进展

丙烯酸 (acrylic acid, AA)，又称败脂酸，是一种不饱和有机酸，结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ，常温常压下为无色透明液体，与水任意配比互溶。丙烯酸结构式中有一个双键和一个羧基，酸性较强。

丙烯酸大部分用于聚合制备聚丙烯酸或丙烯酸酯，丙烯酸盐和丙烯酸酯之间可以均聚或共聚，也可以与苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、氯乙烯及顺酐等单体共聚。丙烯酸类聚合物具有许多优异的性能，如耐氧化、耐老化、超强吸水、保色、耐光、耐热等，被广泛用于合成橡胶、合成纤维、合成高吸水性树脂、胶黏剂、制药、皮革、纺织、建材、水处理、石油开采、涂料等领域。随着丙烯酸精馏技术的进步，高纯的丙烯酸被分离出来，此类丙烯酸特别适合用来生产妇女儿童用生理卫生品，因此近年的丙烯酸消费总量也在逐渐上升。

据前瞻产业研究院的报告，目前全世界丙烯酸年产能约为 800 万吨，主要集中于欧美及日本，大约占全世界产能的 60%。欧美市场基本饱和，但是中国、拉美等大部分发展中国家和地区对丙烯酸的需求量将快速增长，我国已成为消费丙烯酸增长最快及最主要的消费国家。

1.3.1.1 丙烯酸生产简介

丙烯酸化学合成路线是以石油产品为原料，如丙烯氧化法、丙烷氧化法、乙炔羰基合成法等。丙烯酸还可利用生物基路线得到，如生物乳酸脱水制丙烯酸、甘油脱水氧化制丙烯酸。

20 世纪 60 年代末，随着石油化工的高速发展，丙烯价格日趋便宜，由于高度活泼、高度选择性和长使用寿命的催化剂的开发，使得丙烯直接部分氧化制丙烯酸的方法为工业界所接受。

最初的丙烯氧化法生产丙烯酸的技术是一步法工艺，即丙烯经一步直接氧化成丙烯酸工艺，其反应过程如下。

主反应：



副反应：



一步法催化反应分两类：一类主要生成丙烯酸；另一类同时生成丙烯酸和丙烯醛。催化剂大多含有 Mo-Te 和 Te 组分，如表 1-1 所示^[22]。一般情况下含 Te 组分的催化剂性能比不含 Te 的催化剂好。

表 1-1 丙烯一步法氧化反应制取丙烯酸的催化剂及其性能

催化剂组成	温度/℃	转化率/%	丙烯酸收率/%	丙烯醛收率/%
Mo-W-Te-Sn-Co	350	92.7	65	
Nb-W-Co-Ni-Bi-Fe-Mn-Si-Zr	320	99.6	73	11
Ni-Co-Fe-Bi-As-Mo	350	99.6	60	
Mo-V-Fe	400	84	61	
Mo-V-Te-Mn	370		73.5	
Mo-Sn-Te-P-Si-Fe	425	97	46	37
Mo-Co-Te-X	400	99	49	24
Mo-Te-Co-Fe-P	370	87	34	35

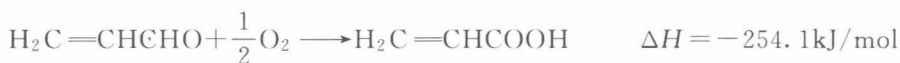
在一步法氧化反应中无论是主反应还是副反应都会放出大量的热，氧化过程不仅需要高选择性的催化剂，也需要高效移走反应放出的热量。一步法的致命弱点是丙烯氧化成丙烯酸这个过程本身是两个不同的氧化反应，在同

一个反应器中,使用同一种催化剂,在相同的反应条件下,必然无法获得最佳的反应结果。因而在出现不久后就被丙烯先氧化成丙烯醛,丙烯醛再氧化成丙烯酸的两步法工艺所取代。两步法工艺过程如下。

第一步,丙烯被氧化为丙烯醛:



第二步,丙烯醛被进一步氧化为丙烯酸:



两步法工艺的最大特点是丙烯被氧化成丙烯醛和丙烯醛被氧化成丙烯酸分别采用不同的催化剂和使用条件,催化剂寿命长、产品收率高。如今,丙烯两步氧化法已成为丙烯酸工业中主要的工艺流程。新建丙烯酸装置无一例外采用了丙烯两步氧化法工艺。

丙烯气相氧化制丙烯醛催化剂的开发始于1942年,Shell公司先使用氧化铜为催化剂,后又改为氧化亚铜作催化剂。1957年,在美国路易斯安那州实现了第一个丙烯氧化制备丙烯醛的工业化生产,年产丙烯醛1.5万~2.0万吨。但其缺点是氧化亚铜催化性能差,而且丙烯循环量大。1959年,Sohio公司对丙烯氧化催化剂的研究取得重大突破,采用Mo-Bi为催化剂,经改进可使丙烯转化率达90%以上。之后又有了开发含锑、含碲和含硒的催化剂的报道。

丙烯醛进一步被氧化成丙烯酸使用的催化剂早期主要有Mo-Co、Mo-Ni和Sb体系,这些催化剂的丙烯酸收率仅为70%~80%。而Mo-V体系表现出良好的催化性能。目前研究的催化剂主要是Mo-V体系。单独的Mo-V催化剂的性能并不理想,其丙烯酸收率仅为75%左右。而当在该体系中加入其他助剂如As、Cu、W、Fe、Mn、Ce等,其催化活性得到大幅提高,文献报道过的最高收率为97%,一般都在90%以上^[22]。近年来对丙烯醛氧化制丙烯酸的研究主要集中在Mo-V催化剂体系的改进和反应器的改进上。在反应器中加装散热管,通过散热介质带走反应所放出的热量以保持体系温度的稳定。将Mo-V-Cu-Co催化剂担载在多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,在反应器进口处催化剂担载量为23%,出口处担载量为31%,空速 1800h^{-1} 条件下,经过180d,丙烯酸收率为96.2%,催化剂活性保持在99.9%。

日本是对世界上对吸收、开发和推广丙烯气相氧化制备丙烯酸催化剂做出贡献最大的国家,尤其是日本触媒化学公司和日本三菱化学公司,目前世界上约80%的丙烯酸生产装置采用了日本技术。日本触媒公司技术:液态丙

烯(95%丙烯, 5%丙烷)在与加压热空气混合前先汽化。第一氧化反应反应器为管壳式, 管内为 Mo-Bi-W 混合氧化物催化剂, 在 325℃ 和 0.25~0.3MPa 下进行气相氧化反应, 产物在送入第二反应器前预热到 240℃; 第二氧化反应反应器也为管壳式, 管内充填 Mo-V 氧化物催化剂, 在 270℃ 和 0.2MPa 下进行气相氧化反应。两个反应器的热量由熔盐或热煤油移出。日本三菱公司技术: 日本三菱丙烯氧化流程与日本触媒公司的技术基本相同。一段氧化使用 MA-F87 催化剂 (Mo-Bi 系列), 丙烯转化率大于 98%; 二段氧化使用 MA-S87 催化剂 (Mo-V 系列), 丙烯醛转化率大于 99.3%, 丙烯酸总收率大于 88%, 因此一段、二段的催化剂性能都是最佳的。三菱氧化催化剂的强度高, 无粉化现象, 使用寿命达 4~6 年。此外, 德国的巴斯夫也有较大贡献, 他们在 20 世纪 60 年代末开发丙烯氧化制丙烯醛的基础上, 进一步开发了丙烯氧化制丙烯酸的技术。该法采用 Mo-Bi 或 Mo-Co 系催化剂, 反应温度为 250℃, 丙烯醛氧化成丙烯酸的单程收率大于 90%。

丙烯氧化法是目前最为经济的丙烯酸生产方法, 其生产能力占据总生产能力的 85% 以上。但该方法的投资较大, 合理投资的最小规模在 2 万~3 万吨/a, 必须要有大型石化工业的支持。而由于化石资源的不可再生性及紧缺性(20 世纪 70 年代爆发的两次石油危机就是例证), 该方法在今后的发展尚存忧虑。

1.3.1.2 乳酸催化脱水合成丙烯酸发展概述

乳酸分子中有一个羟基和一个羧基, 脱去一分子水即为丙烯酸。对乳酸脱水反应的研究较早, 1958 年美国人 Holmen 以专利形式对乳酸催化脱水制丙烯酸反应进行了报道^[23], 但当时正值世界范围石油化学工业的高速发展期, 基于生物质乳酸转化制化学品的工艺路线并没有引起过多重视。直到 20 世纪 80 年代后, 人们为了改变对石油资源的依赖性, 谋求一种更为环保的、可持续发展的经济理念, 关于乳酸脱水制备丙烯酸的研究工作又重新受到关注和重视^[5~8, 14, 24~50]。在所有催化乳酸脱水合成丙烯酸研究中又以对简单金属无机盐和分子筛研究最多。

(1) 金属盐类

Holmen^[23]报道了几种用于乳酸及其低碳醇酯气相催化制备丙烯酸及其对应的丙烯酸酯的金属盐, 适宜的温度在 250~550℃, 最为有效的催化剂是 $\text{CaSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$, 以乳酸计, 丙烯酸的收率达 68%。乳酸催化脱水制备丙烯酸最主要的副产物是乙醛。Sawicki^[51]对生成乙醛的副反应进行了考察, 发现固