

乙醛低温绿色合成:焦磷酸锆催化乳酸脱羧反应

唐聪明^{*1} 张 瑜¹ 李新利¹ 谭平华¹ 邹伟欣² 董 林² 庞 均^{1,3} 张 菊^{1,3}

(¹重庆理工大学化学化工学院,重庆 400054)

(²南京大学分析测试中心,江苏省机动车尾气污染控制重点实验室,南京 210093)

(³西华师范大学化学合成与污染控制省级重点实验室,南充 637002)

摘要:以生物基乳酸为原料,焦磷酸锆为催化剂,通过脱羧反应制备乙醛。探讨了模板剂、焙烧温度对催化剂的织构、表面酸碱性以及催化活性的影响规律。以此为基础,进一步揭示了催化剂的表面性质与脱羧反应活性之间的构效关系,发现乳酸脱羧反应由催化剂表面的酸碱位协同催化。和文献报道的相关催化剂比较,该催化剂拥有良好的低温催化活性。此外,在较高液空速、低催化剂用量以及控制低乳酸转化率(<40%)下,催化剂连续运行 50 h 左右后,乳酸转化率及乙醛选择性没有明显变化,表明该催化剂拥有良好的稳定性能。通过反应尾气分析,证实了乙醛的合成主要是通过乳酸脱羧反应途径实现。

关键词:焦磷酸锆;脱羧;乳酸;乙醛;生物质

中图分类号:O643.3;O614.41*2 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2019)05-0819-09

DOI:10.11862/CJIC.2019.109

Green Synthesis of Acetaldehyde at Low Temperature: Decarbonylation of Lactic Acid Catalyzed by Zirconium Pyrophosphate

TANG Cong-Ming^{*1} ZHANG Yu¹ LI Xin-Li¹ TAN Ping-Hua¹

ZOU Wei-Xin² DONG Lin² PANG Jun^{1,3} ZHANG Ju^{1,3}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

(²Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Center of Modern Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(³Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province,
China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637002, China)

Abstract: Acetaldehyde was prepared via decarbonylation of lactic acid using zirconium pyrophosphate catalyst. The zirconium pyrophosphate was prepared through reaction of zirconyl nitrate with pyrophosphatic acid in ethanol-water-dispersant mixed solution at ambient temperature. Effect of catalyst preparation conditions such as template agent and calcined temperature on decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde was investigated. Several measurements such as wide X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen physisorption, NH₃-temperature programmed desorption (NH₃-TPD), and CO₂-temperature programmed desorption (CO₂-TPD) were performed to disclose the structure and surface properties of catalysts. Furthermore, the relationship between template agent and calcined temperature, and texture, acid-base properties, and activity was discussed. Based on this discussion, we reveal that the decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde is synergistically catalyzed by acidic sites and basic sites. Besides, the reaction conditions such as reaction temperature and lactic acid feed flow rate were also investigated. Compared with other related catalysts, this catalyst has better low temperature activity. Acetaldehyde selectivity

收稿日期:2018-11-07。收修改稿日期:2019-03-19。

重庆市教委青年项目(No.KJQN201801109)和江苏省机动车尾气污染控制重点实验室开放课题基金(No.OVEC 032)资助。

*通信联系人。E-mail:tcmtang2001@163.com

almost remained unchanged although lactic acid conversion varied with lactic acid feed flow rates. The stability of catalyst was evaluated at high lactic acid liquid hourly space velocity (LHSV), less amount of catalyst, and low lactic acid conversion (<40%). As a result, lactic acid conversion and acetaldehyde selectivity were almost unchanged in 50 h on stream, suggesting an excellent stability in this catalyst. In addition, over the zirconium pyrophosphate catalyst, the possible catalytic reaction mechanism on decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde was proposed. Tail gas detection demonstrates that the formation of acetaldehyde from lactic acid ascribes the decarbonylation reaction as the main path.

Keywords: zirconium pyrophosphate; decarbonylation; lactic acid; acetaldehyde; biomass

0 引言

乙醛是一种重要的有机化工中间体,主要用于合成季戊四醇、巴豆醛、乙二醛、吡啶等,在医药、农药、食品、精细化工等领域有着重要应用,全球年均消费量在 80~100 万吨之间^[1]。乙醛的制备方法有乙烯氧化法^[2]、乙炔水化法^[3]、乙醇氧化法^[4]、乳酸脱羧法^[5-6]等。目前,乙烯氧化法和乙醇氧化法 2 种方法的产能合计达 90% 以上。作为一种新型的生产方法,乳酸脱羧法除了可获得乙醛外,还联产有良好应用价值的一氧化碳。譬如,一氧化碳可用于甲醇羰基合成制备醋酸、端链炔羰基合成制备 α,β -不饱和酸^[7]、烯烃氢甲酰化反应合成相应的醛^[8]等。另外,乳酸已经通过发酵方法获得了工业化生产,并且新的更廉价原料如生物柴油副产品甘油、纤维素、半纤维素以及原生的草、树叶等已经用于转化制备乳酸的研发,相信未来有望获得更廉价和丰富的乳酸^[9-12]。因此,脱羧反应的制备乙醛路线有着潜在的应用价值。

近年来,有关乳酸脱羧反应合成乙醛的研究取得了一定的进展。2010 年 Katryniok 等用 SBA-15 负载的杂多酸催化乳酸脱羧制备乙醛,280 °C 时乙醛的收率为 81%~83%,乳酸的转化率为 91%,但所用催化剂的酸性较强,积碳严重,稳定性较差^[6]。我们课题组近年来围绕铝镁的含氧酸盐及氧化物开展了乳酸脱羧反应研究,揭示了催化剂表面的酸碱性及与乳酸脱羧反应活性之间的构效关系:中等强度的酸性位有利于乳酸脱羧反应,乳酸转化率接近 100%,乙醛选择性达约 90%,催化剂能连续运行 50 h 以上^[13-15],但反应温度较高(>380 °C),在实际应用中会导致高能耗。鉴于此,Sad 等将反应温度降低至 310 °C,以分子筛为模型催化剂,比较了 Brønsted 酸位和 Lewis 酸位在乳酸脱羧反应的活性,发现后者

有利于乳酸脱羧反应,而前者会催化乳酸聚合及结焦导致催化剂失活^[6]。

因此,探索出能在反应温度相对较低的条件下,实现低能耗、高稳定性、环境友好的催化过程显得尤为重要。本文报道了以模板方法合成的焦磷酸锆催化剂,在反应温度不高于 300 °C 的条件下,考察了其催化性能,并通过多种手段对催化剂进行了表征,揭示了催化剂的织构、表面性质与催化活性之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验材料与方法

焦磷酸锆(ZrP_2O_7)催化剂采用沉淀法制备。称取 6 g 模板剂 P123 溶于 100 g 无水乙醇中搅拌 30 min,随后加入硝酸氧锆($ZrO(NO_3)_2$)继续搅拌 3.5 h,接着在搅拌情况下滴加焦磷酸溶液(4.0%(w/w),52.4 g),滴完后,继续搅拌 1 h,伴随着白色沉淀产生。通过抽滤,再用蒸馏水洗涤 3 次,得到白色固体,将该固体置于 120 °C 烘箱中干燥 5 h,随后转移到马弗炉中并在一定温度下煅烧 3 h,即得催化剂。改变模板剂种类如吐温 80、聚醚和苯胺,采用类似的方法可制备出一系列焦磷酸锆催化剂。

1.2 催化剂表征

参考文献^[14-16]方法对样品进行表征。采用日本理学 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪测定样品物相和相对结晶度,射线源为 $Cu K\alpha(\lambda=0.154 \text{ nm})$,步幅 0.02° ,扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,工作电压 40 kV,管电流 50 mA。FT-IR 采用 Nicolet 6700 红外光谱仪,KBr 压片,扫描范围设置为 $400\sim 4\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 。样品的 N_2 吸附-脱附测定采用美国康塔公司 A-IC 型自动吸附分析仪,测定前样品于 300 °C 下真空脱气处理 2 h,样品的比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法求得,孔径分布由 Barrett-Joyner-Halenda

(BJH)方法根据氮气物理脱附曲线计算。SEM表征在 Hitachi-600 型扫描电镜上进行。 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 采用泛泰 Finesorb-3010 装置测试。

1.3 催化反应活性评价

参照文献^[14-17]方法对催化剂性能进行评价,如乳酸的转化率(CR_{LA})和乙醛及副产物的选择性(S)计算公式如下:

$$\text{CR}_{\text{LA}} = (n_0 - n_1) / n_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$S = n_p / (n_0 - n_1) \times 100\% \quad (2)$$

式中: n_0 是进入反应器乳酸的物质的量(mol); n_1 是输出反应器乳酸的物质的量(mol); n_p 是转化为乙醛或副产物(如丙酸、丙烯酸、乙酸等)所消耗乳酸的物质的量(mol)。

参照文献^[5],用 W/F 表征乳酸与催化剂表面的接触时间($\text{g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$),定义为:

$$W/F = m_{\text{cat}} / f_{\text{LA}} \quad (3)$$

式中 m_{cat} 是催化剂的装载量(g); f_{LA} 是乳酸的进料速率($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 和 FT-IR

图 1 给出了不同模板剂制备的焦磷酸锆的 XRD 和 FT-IR 图。从图 1a 可见,该合成方法在有无模板剂条件下得到的焦磷酸锆结晶度均很低,仅在 2θ 位于 $20^\circ \sim 30^\circ$ 有一宽的衍射峰,对应的晶面为 (200)。从图 1b 可见,样品的红外吸收带保持一致,说明通过洗涤和 600°C 焙烧能有效去除该合成方法所用的模板剂。

以 P123 为模板剂,考察了焙烧温度对样品的 XRD 和 FT-IR 的影响,结果如图 2 所示。从图 2a 可见,焙烧温度低于 600°C ,样品的结晶度很低;但焙

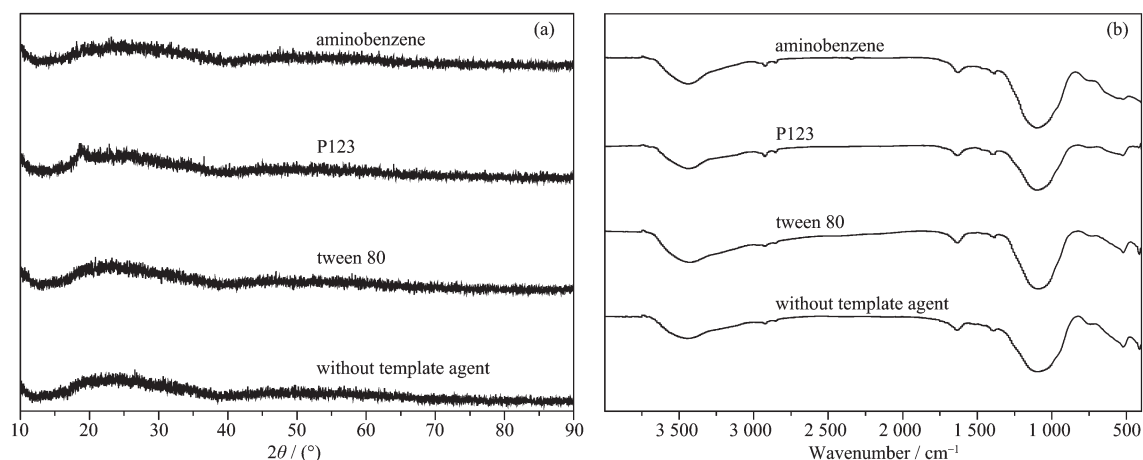


图 1 不同模板剂制备的 ZrP_2O_7 的 XRD (a)和 FT-IR (b)图

Fig.1 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of ZrP_2O_7 samples prepared with different template agents

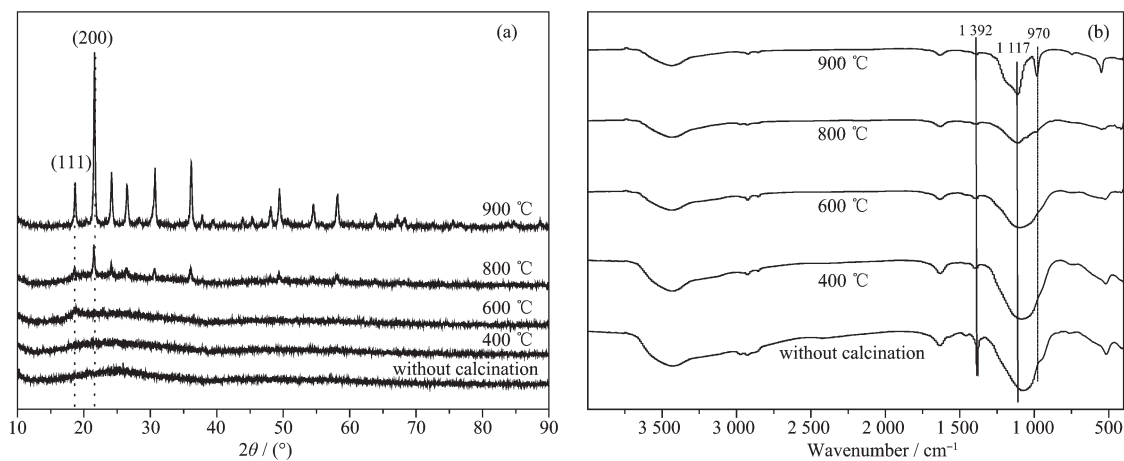


图 2 不同焙烧温度的 ZrP_2O_7 样品 XRD (a)和 FT-IR (b)图

Fig.2 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of ZrP_2O_7 samples calcined at different temperatures

烧温度逐渐升高,当其高于 800 °C 时,开始出现尖锐的衍射峰,当焙烧温度进一步提高到 900 °C 时,特征衍射峰变得更加尖锐,而且与 XRD 图库中标准样品 ZrP_2O_7 (PDF No.49-1079) 的衍射峰完全吻合。说明相对高的焙烧温度才能使焦磷酸锆的结晶度提高。从图 2b 可见,样品的红外谱图也受到焙烧温度的影响。当焙烧温度升高时,位于 1117 cm^{-1} 的特征吸收带逐渐减弱,且温度增加到 900 °C 时,在 970 cm^{-1} 附近出现了吸收带,表明样品随焙烧温度升高有脱水作用。

2.1.2 N_2 吸附-脱附和 SEM

表 1 列出了不同模板剂制备的 ZrP_2O_7 样品的 BET 比表面数据,吸附等温线及孔径分布见图 S1 (Supporting Information)。在制备 ZrP_2O_7 样品的过程中,不添加任何模板剂时,制备出来的样品的比表面积为 $128\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容为 $0.35\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$;当选用模板剂 P123 和吐温 80 时,比表面积和孔容均大幅提高,分别达 $149\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.60\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $185\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.88\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$;然而以苯胺做模板剂时,所得样品的

表 1 不同模板剂制备的 ZrP_2O_7 样品的结构参数

Table 1 Texture parameters of ZrP_2O_7 samples prepared with different template agents^a

| Template agent | $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | Pore volume / $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$ | Pore size / nm |
|----------------|---|---|----------------|
| Aminobenzene | 7 | 0.05 | 24.2 |
| P123 | 149 | 0.60 | 16.0 |
| Tween 80 | 185 | 0.88 | 19.1 |
| — | 128 | 0.35 | 11.0 |

^a Calcined temperature: 600 °C, Template agent dosage: 6 g; ^b “—”, without template agent.

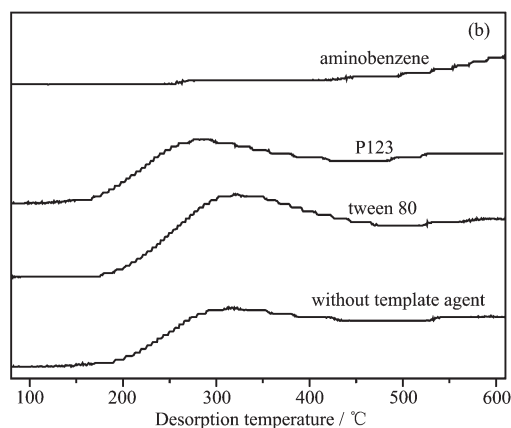
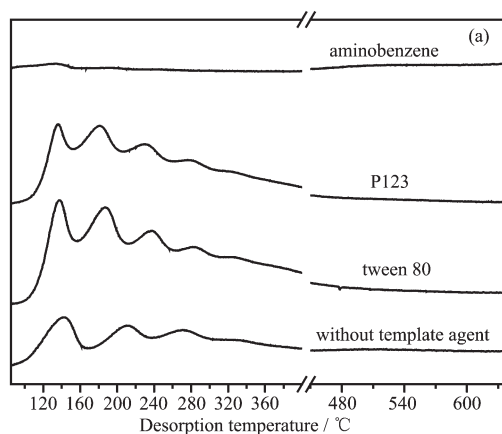


图 3 不同模板剂制备的 ZrP_2O_7 的 NH_3 -TPD (a) 和 CO_2 -TPD (b) 图

Fig.3 NH_3 -TPD profiles (a) and CO_2 -TPD profiles (b) of ZrP_2O_7 samples prepared with different template agent

比表面积和孔容急剧降低,分别为 $7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.05\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。这些结果表明,模板剂对制备样品的比表面积和孔容有重要影响。不同模板剂得到样品的 SEM 照片(图 S2)显示采用苯胺模板所得样品致密且呈现不规则的片状结构,而其他模板剂得到的样品呈现疏松的颗粒状形貌。

以 P123 为模板剂,不同焙烧温度得到的样品的 BET 比表面如表 2 所示,吸附等温线及孔径分布见图 S3。随着焙烧温度增加,样品的比表面积和孔容迅速降低。不同焙烧温度得到样品的 SEM 照片(图 S4)显示,焙烧温度增加,颗粒尺寸变小,孔结构坍塌,这和比表面数据相一致。

表 2 不同焙烧温度制备的 ZrP_2O_7 样品的结构参数

Table 2 Texture parameters of ZrP_2O_7 samples calcined at different temperatures

| Calcined temperature / °C | $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | Pore volume / $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$ | Pore size / nm |
|---------------------------|---|---|----------------|
| — | 198 | 0.48 | 8.1 |
| 600 | 149 | 0.60 | 16.0 |
| 900 | 31 | 0.16 | 19.3 |

Template agent: P123.

2.1.3 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD

图 3 给出了不同模板剂引起的焦磷酸锆表面酸碱性变化。从图 3a 给出的结果看,除了苯胺外,模板剂的引入使酸的强度有轻微降低,但不同强度对应的酸密度有所增加;另外,脱附峰呈现锯齿状,表明酸性位点的酸性强度仅有轻微的差别。但脱附峰低于 400 °C,说明酸性位点归结为弱/中等强度酸位。这些酸位源于 Zr^{4+} 产生的 Lewis 酸及少量的 Brønsted 酸。和 NH_3 -TPD 脱附信号不同, CO_2 -TPD 在

200~450 °C区间给出了一个宽的脱附峰,表明样品表面的碱性位分布不均匀,呈现中等强度碱性位。碱性位源于与Zr、P连接的O原子。需要强调的是,以苯胺做模板剂,所制备的样品的NH₃-TPD和CO₂-TPD的脱附曲线,几乎观察不到脱附峰,表明其表面的酸性位和碱性位极少。这也可以通过前面的比表面数据来说明,即苯胺模板所得样品的比表面与孔容和其他样品比较,低1个数量级。在化学组成与结构相同情况下,样品的比表面积与孔容是影响酸碱位点密度(单位质量样品包含的酸碱位)的重要

因素。

以P123为模板,进一步考察了焙烧温度对样品表面酸碱性的影响,结果如图4所示。从图4a可见,随着焙烧温度升高,样品表面的酸性位密度降低,但酸性位点的酸性强度基本不变。碱性位点随焙烧温度的变化趋势与酸性位点类似,也是焙烧温度升高时,碱位密度降低(图4b)。通过图4b反映出的样品表面酸碱位点的变化,和前面观察到的样品比表面变化非常契合,说明样品表面酸碱位点减少很可能就是因为样品比表面减少引起的。

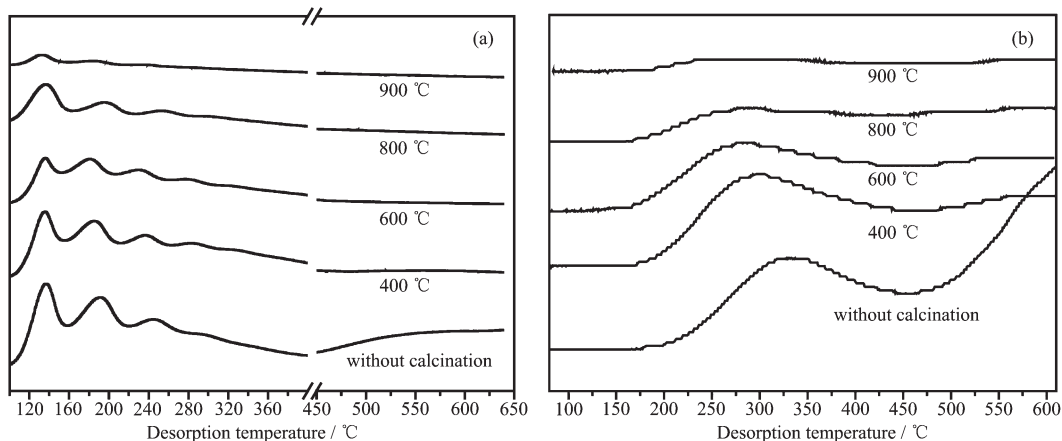


图4 不同焙烧温度制备的ZrP₂O₇的NH₃-TPD (a)和CO₂-TPD (b)图

Fig.4 NH₃-TPD profiles (a) and CO₂-TPD profiles (b) of ZrP₂O₇ samples calcined at different temperatures

2.2 不同模板剂对催化剂活性的影响

与前期报道的乳酸脱羧制乙醛反应工艺条件不同,我们选用较低的反应温度300 °C来评价所制备催化剂的活性,结果如表3所示。从表3给出的结果看,除苯胺外其他模板剂的加入使乳酸转化率提升了大约11%~14%,而且乙醛选择性不但没有降低反而有轻微提高,约8%。在相似条件下,与以前的结果对比,发现乳酸的转化率和乙醛的选择性均有不同程度提升。譬如,HZSM-5和HMC22

催化剂对乙醛的选择性分别为57%和39.7%,而采用模板剂P123和吐温80所得催化剂对乙醛选择性为88%^[5]。对比结果表明,乳酸脱羧反应活性不能简单地用催化剂的比表面积来衡量,因为前面2种分子筛催化剂的比表面积分别为320和350 m²·g⁻¹,约为本工作所制备催化剂表面积的2倍。这意味着,除了比表面积外,催化剂表面的其他性质也有可能影响着催化活性。结合对催化剂样品表面酸碱性表征,发现酸碱性也会影响催化活性。如本工

表3 模板剂对乳酸脱羧制乙醛催化活性的影响

Table 3 Effect of template agent on the catalytic activity for the decarbonylation of LA to AD^a

| Template agent | CR _{LA} / % | S / % ^b | | | |
|----------------|----------------------|--------------------|------|-----|------|
| | | AD | AC | PA | AA |
| Aminobenzene | 38.2 | 61.4 | 11.9 | 6.5 | 15.1 |
| P123 | 96.0 | 88.0 | 4.3 | 2.3 | 4.2 |
| Tween 80 | 93.1 | 87.7 | 4.1 | 2.7 | 4.3 |
| — ^c | 82.0 | 80.0 | 6.0 | 4.1 | 7.7 |

^a Dosage of catalyst: 0.19g~0.22 g; Calcined temperature: 600 °C; Particle size: 20~40 meshes; Carrier gas (N₂): 1.2 mL·min⁻¹; Feed flow rate (w_{LA}=20%): 1.6 mL·h⁻¹; TOS: 4~5 h; Reaction temperature: 300 °C; ^b LA: lactic acid, AD: acetaldehyde, AC: acetic acid, PA: propionic acid, AA: acrylic acid; ^c “—”, without template agent.

作中的苯胺模板所得样品的催化活性很差,如乳酸转化率仅 38.2%,乙醛选择性尚可,为 61.4%。 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 对应的酸碱性表征结果发现苯胺模板所得样品的酸碱位点极少,这说明表面酸碱位点少是导致活性差的原因。而对比的分子筛和苯胺模板得到样品的情况不同,前者表面酸性强度很高,酸性位点很丰富,而对乙醛的选择性和苯胺样品类似,说明样品表面酸性强度也是影响乳酸脱羧反应活性的重要原因。再仔细观察 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 的脱附曲线,发现脱附峰在 100~450 °C 区间,说明样品表面的酸碱性处于弱-中等酸碱位,这些酸碱性位点和乳酸脱羧反应有关。Sad 等^[5]采用碱金属钠对 HZSM-5 进行修饰,有效削弱了强酸性位点,同时使得弱-中等酸性位点增多,乳酸脱羧反应活性大幅提高,乙醛选择性达到 90% 以上。这些结果表明,乳酸脱羧反应的催化活性位点为中等酸性位和中等强度的碱性位,这些活性位点越多,催化活性越高。对本体式催化剂焦磷酸锆而言,其表面酸碱性是由 Zr-P-O 特定的键合方式形成的,其酸碱性强度基本上不随表面积变化,因此,选用合适模板剂提升其比表面积有望提升催化活性。通过模板剂筛选,P123 和吐温 80 是提升焦磷酸锆表面积较优的模板剂。

表 4 焙烧温度对乳酸脱羧制乙醛催化活性的影响

Table 4 Effect of calcined temperature on catalytic activity for the decarboxylation of LA to AD^a

| Calcined temperature / °C | CR _{LA} / % | S / % ^b | | | |
|---------------------------|----------------------|--------------------|-----|-----|------|
| | | AD | AC | PA | AA |
| — ^c | 94.0 | 87.3 | 4.4 | 2.7 | 4.4 |
| 400 | 95.4 | 88.2 | 4.3 | 2.4 | 3.9 |
| 600 | 96.0 | 88.0 | 4.3 | 2.3 | 4.2 |
| 800 | 90.9 | 85.0 | 4.6 | 2.6 | 4.5 |
| 900 | 68.8 | 69.1 | 9.5 | 6.2 | 10.0 |

^a Dosage of catalyst: 0.20~0.32 g; Particle size: 20~40 meshes; Carrier gas (N_2): 1.2 mL·min⁻¹; Feed flow rate ($w_{\text{I}}=20\%$): 1.6 mL·h⁻¹; TOS: 4~5 h; Reaction temperature: 300 °C; ^b LA: lactic acid, AD: acetaldehyde, AC: acetic acid, PA: propionic acid, AA: acrylic acid; ^c “—”, without calcination.

2.4 反应温度的影响

探索催化剂在低温下的催化活性,对实现催化剂的工业应用具有重要意义^[18-19]。以 P123 为模板剂,600 °C 焙烧得到的焦磷酸锆为催化剂,考察了反应温度的影响,结果如表 5 所示。由前述分析讨论,已知该催化剂在 300 °C 条件下,具有良好的催化乳酸转化能力,乳酸转化率达 96%。将反应温度分别降低 20、40 °C,乳酸转化率分别为 94.5% 和 85.9%。

2.3 焙烧温度对催化剂活性的影响

由前讨论可知,P123 为较优模板剂,以此为基础,制备了一系列催化剂,并考察了焙烧温度对催化剂性能的影响,结果如表 4 所示。随着焙烧温度增加(如从未煅烧至焙烧 600 °C),在乙醛选择性几乎不变的条件下,乳酸转化率有轻微的提升,约 2%。随着焙烧温度进一步增加,乳酸转化率和乙醛选择性均呈现快速下降。这些结果表明,选择合适的焙烧温度可有效改善催化剂的性能,如除掉极少量残余模板剂、改善催化剂的织构,使得气固反应过程催化剂的耐磨性能提升以及有效改善反应物分子在催化剂孔道中的传质速率。但过高的焙烧温度,使得催化剂的晶体结构会发生变化,如结晶度提高,这一点可从前面样品在不同焙烧温度下的 XRD 结果得到证明。结晶度提高,导致了催化剂比表面积大幅降低,从而导致表面酸碱位点减少。因此,过高的焙烧温度使得催化剂的性能大幅降低。譬如,催化剂焙烧温度升高至 900 °C 时,乙醛的选择性仅仅只有 69.1%,乳酸的转化率也下降到 68.8%。再结合催化活性数据和催化剂表征结果,说明选择焙烧温度需同时考虑催化剂的机械稳定性及催化活性。对该催化剂而言,选择 600 °C 以下焙烧,可有效提升催化剂的性能。

在 280 °C 下,本催化剂的活性(乳酸转化率 94.5% 和乙醛选择性 87.5%)可与负载型杂多酸催化剂的(乳酸转化率 91% 和乙醛选择性 90%)接近。更为重要的是,催化剂在 260 °C 条件下,乳酸转化率也还有 85.9% 及乙醛选择性也达到 86.9%。这一结果比我们之前报道的介孔磷酸铝催化剂在近似的条件下获得的催化性能(乳酸转化率~30% 和乙醛选择性~90%)还好^[13]。这说明焦磷酸锆催化剂在低温下拥

表 5 反应温度对乳酸脱羧制乙醛催化活性的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on catalytic activity for the decarboxylation of LA to AD^a

| Reaction temperature / °C | CR _{LA} / % | S / % ^b | | | |
|---------------------------|----------------------|--------------------|-----|-----|-----|
| | | AD | AC | PA | AA |
| 260 | 85.9 | 86.9 | 4.5 | 2.3 | 4.6 |
| 280 | 94.5 | 87.5 | 4.3 | 2.4 | 4.4 |
| 300 | 96.0 | 88.0 | 4.3 | 2.3 | 4.2 |

^a Dosage of catalyst: 0.22~0.24 g; Calcination temperature: 600 °C; Particle size: 20~40 meshes; Carrier gas (N₂): 1.2 mL·min⁻¹; Feed flow rate (w_{LA} =20%): 1.6 mL·h⁻¹; TOS: 4~5 h; ^b LA: lactic acid, AD: acetaldehyde, AC: acetic acid, PA: propionic acid, AA: acrylic acid.

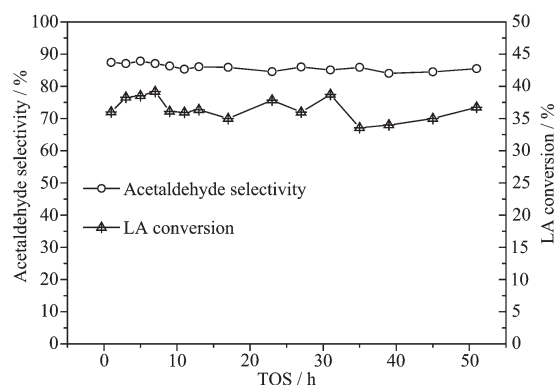
有良好的活性。另外,反应温度从 260 到 300 °C,乙醛的选择性几乎没有变化,表明该催化剂的活性位点在乳酸脱羧反应中起着主导作用。

2.5 催化剂活性位点转化能力与稳定性评价

改变原料的进料速率,可以检测多相催化剂活性位点在单位时间对原料转化能力。表 6 给出了焦磷酸铝催化剂随原料乳酸进料速率其活性变化情况。可以看出在较低进料速率下,乳酸几乎完全转化,但随着进料速率提升,乳酸转化率下降。譬如当乳酸进料速率为 4.8 mL·h⁻¹($W/F=20$ g·h·mol⁻¹),相比 0.8 mL·h⁻¹ 提升了 5 倍,乳酸转化率从 98.9%降低至 74.2%。在相似的反应条件下,和文献比较,催化剂的活性位点对原料的转化能力相对较低。例如,当乳酸进料速率为 4.8 mL·h⁻¹,镁铝复合氧化物($W/F=26$ g·h·mol⁻¹)对乳酸转化率为 97%^[14];NaZSM-5($W/F=20$ g·h·mol⁻¹)对乳酸转化率大于 90%^[5]。另外,乙醛的选择性随进料速率的影响很小。

虽然催化剂活性位点对原料在单位时间的转化能力不够高,但如果稳定性很好,仍然有着潜在的工业化应用价值。为此,我们进一步测试了该催化剂的稳定性能。反应条件为:乳酸进料速率仍然

选择为 4.8 mL·h⁻¹,但催化剂的用量为 0.1 g,减少了约 60%,此时 $W/F=8$ g·h·mol⁻¹,结果如图 5 所示。从图 5 可见,乳酸的初始转化率控制在低于 40%,其目的在于让反应活性位点充分被底物所饱和,以便观测活性位点的真实稳定性能。该催化剂连续运行 50 h,未观察到乳酸转化率明显降低,并且乙醛的选择性也几乎保持不变。



Dosage of catalyst: 0.1 g; Calcination temperature: 600 °C; Particle size: 20~40 meshes; Carrier gas (N₂): 1.2 mL·min⁻¹; w_{LA} : 20%; Feed flow rate: 4.8 mL·h⁻¹; Reaction temperature: 300 °C

图 5 催化剂的稳定性

Fig.5 Stability of the catalyst

表 6 乳酸进料速度对乳酸脱羧制乙醛催化活性的影响

Table 6 Effect of LA feed flow rate on catalytic activity for the decarboxylation of LA to AD^a

| LA feed flow rate / (mL·h ⁻¹) | W/F / (g·h·mol ⁻¹) | CR _{LA} / % | S / % ^b | | | |
|---|--------------------------------|----------------------|--------------------|-----|-----|-----|
| | | | AD | AC | PA | AA |
| 0.8 | 123 | 98.9 | 84.7 | 4.5 | 3.0 | 5.1 |
| 1.6 | 62 | 96.0 | 88.0 | 4.3 | 2.3 | 4.2 |
| 2.4 | 41 | 93.5 | 86.9 | 4.2 | 2.5 | 4.1 |
| 4.8 | 20 | 74.2 | 86.5 | 4.4 | 3.2 | 4.5 |

^a Dosage of catalyst: 0.22~0.24 g; Calcination temperature: 600 °C; Particle size: 20~40 meshes; Carrier gas (N₂): 1.2 mL·min⁻¹; w_{LA} : 20%; TOS: 4~5 h; Reaction temperature: 300 °C; ^b LA: lactic acid, AD: acetaldehyde, AC: acetic acid, PA: propionic acid, AA: acrylic acid.

2.6 反应可能机理

基于前面催化剂酸碱性表征及催化活性评价,

焦磷酸铝上乳酸脱羧反应的可能机理如图 6 所示。前面 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 测试表明,焦磷酸铝表面

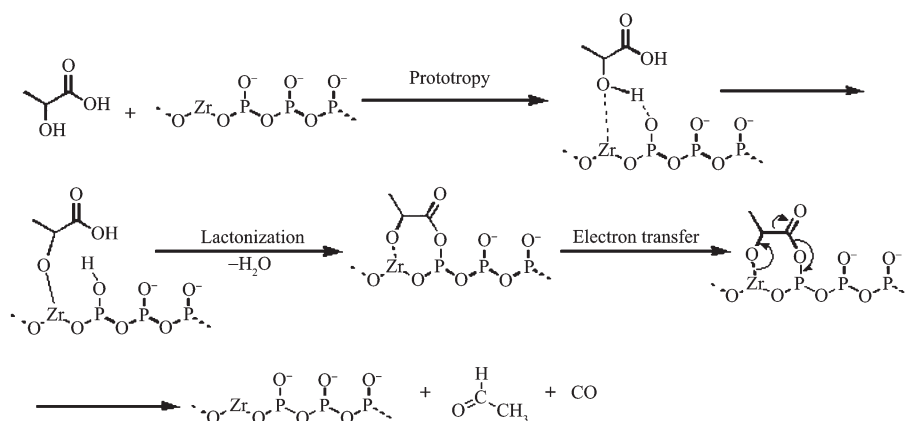


图 6 磷酸锆催化剂上乳酸脱羧制乙醛反应机理

Fig.6 Proposed mechanism for decarboxylation of lactic acid to acetaldehyde over zirconium pyrophosphate catalyst

同时存在酸性位和碱性位,而且酸碱位密度随催化剂制备条件发生显著变化;催化活性评价表明,催化活性也随催化剂制备条件发生显著变化;这些结果表明催化活性受催化剂的酸碱位所控制。我们认为焦磷酸锆结构中, Zr^{4+} 为酸性位, $Zr-O-P$ 中 O^{2-} 为碱性位。在乳酸脱羧反应过程中,这两种位点起着协同催化作用。第一步,乳酸与催化剂作用发生质子转移,即乳酸分子中 $\alpha-OH$ 基的H转移到催化剂中O原子(碱性位)上,形成P-OH;同时乳酸分子形成烷氧负离子,随后进攻 Zr^{4+} (酸性位),形成Zr-O-C键。接着乳酸分子中的羧基与P-OH发生酯化反应,形成一个七元环的内酯。七元环结构的环张力较大,稳定性不好,再加上200~300℃反应温度远高于室温,因而该结构易于分解。在分解过程中,电子发生转移,形成了产物乙醛和副产物一氧化碳,催化剂又恢复到初始状态,完成了一个催化循环。

有关乳酸制备乙醛,到底是脱羧途径还是脱羧途径?文献对这一问题的回答有些模糊^[6],并且缺少相关实验证据。普遍认为,如果是脱羧过程,尾气中应该有二氧化碳产生;如果是脱羧过程,尾气中应该有一氧化碳产生。在本工作中,我们采用气相色谱对尾气进行了在线检测,色谱信号曲线如图S5所示。再改变进料速度或改变反应温度,均主要检测到一氧化碳的信号,说明该过程为脱羧反应。

此外,稳定性实验中观察到了焦磷酸锆展示了良好的稳定性,这也可从乳酸脱羧的反应机理中得到解释。在脱羧过程中,酸性位主要是 Zr^{4+} 在起作用,而该酸性位是典型的Lewis酸位。Sad等已观察到乳酸脱羧反应过程中Lewis酸位是脱羧反应的活性位,而Brønsted酸位在乳酸聚合或结焦起重要作用

用^[9]。在焦磷酸锆催化剂结构中主要存在Lewis酸位,而Brønsted酸位很少,因此,该催化剂能展示出良好的稳定性。

3 结论

以乳酸脱羧反应为模型反应,探讨了催化剂制备过程中模板剂种类、焙烧温度等对催化剂的织构、表面酸碱性以及催化活性的影响规律。发现催化剂的酸碱位变化是由催化剂的比表面变化引起的,提升催化剂的比表面有望增加单位质量催化剂的酸碱位,从而提升催化活性。乳酸脱羧反应制乙醛过程由酸碱位协同催化作用实现。和文献比较,该催化剂拥有更低温度的催化活性及良好的稳定性。

Supporting information is available at <http://www.wjhxzb.cn>

参考文献:

- [1] DING Guo-Rong(丁国荣), YANG Xian-Zhong(杨献忠), CHEN Jin(陈金), et al. *Chemical Industry(化学工业)*, **2017**, 35:47-52
- [2] Jira R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,48:9034-9037
- [3] Kallo D, Onyestyak G. *Zeolites*, **1996**,17:489-494
- [4] Redina E A, Greish A A, Mishin I V, et al. *Catal. Today*, **2015**,241:246-254
- [5] Sad M E, Pena L F G, Padro C L, et al. *Catal. Today*, **2018**, 302:203-209
- [6] Katryniok B, Paul S, Dumeignil F. *Green Chem.*, **2010**,12: 1910-1913
- [7] Tang C M, Zeng Y, Yang X G, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2009**,

- 314:15-20
- [8] HU Peng(胡鹏), GE Kui(郭魁), DONG Jian-Xun(董建勋), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2010,30**(4):528-533
- [9] Sharninghausen L S, Campos J, Manas M G, et al. *Nat. Commun.*, **2014,5**:1-9
- [10]Wang Y L, Deng W P, Wang B J, et al. *Nat. Commun.*, **2013,4**:1-7
- [11]LI Yan(李妍), YANG Sheng(杨盛), HE Gui-Li(何桂丽), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2014,72**:1110-1114
- [12]MIAO Shi-Xuan(苗诗轩), SONG Liang(宋亮), LI Hong(李红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014,30**(6):1325-1330
- [13]Tang C M, Peng J S, Li X L, et al. *Green Chem.*, **2015,17**: 1159-1166
- [14]Tang C M, Zhai Z J, Li X L, et al. *J. Catal.*, **2015,329**:206-217
- [15]Zhai Z J, Li X L, Tang C M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014,53**:10318-10327
- [16]SUN Liang-Wei(孙良伟), LI Xin-Li(李新利), TANG Cong-Ming(唐聪明). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2016,32**:2327-2336
- [17]Li X L, Zhang Y, Chen Z, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017, 56**:14437-14446
- [18]Behrens M, Studt F, Kasatkin I, et al. *Science*, **2012,336**: 893-897
- [19]Jiao F, Li J J, Pan X L, et al. *Science*, **2016,351**:1065-1068