

# 乳酸(酯)脱水制备丙烯酸(酯)研究进展

韩世清, 陈晨, 姜岷, 韦萍, 欧阳平凯

(南京工业大学 生物与制药工程学院, 南京 210009)

**摘要:**从植物淀粉发酵制备乳酸已经获得工业化生产, 开发经济可行的生物质路线制备丙烯酸是生物资源利用的重要研究方向之一。因此, 对近年来用乳酸脱水制备丙烯酸的研究工作进行了综述、分析和归纳, 对应用前途可能性较大的几种新型的催化材料和方法进行了探索和讨论。

**关键词:**丙烯酸; 催化; 脱水反应; 乳酸

中图分类号: TQ352.67

文献标志码: A

文章编号: 1672-3678(2009)04-0009-05

## Preparation of acrylates by direct dehydration of lactic acid or lactates

HAN Shi-qing, CHEN Chen, JIANG Min, WEI Ping, OUYANG Ping-kai

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Lactic acid is commercially produced by glucose fermentation derived from plant starch. Conversion of lactic acid to acrylic acid is an attractive target for new biobased alternatives to chemicals currently produced from petroleum. This paper reviewed the research attempts in recent years to develop the dehydration technologies for the conversion of the lactic acid and its esters into the acrylic acid or acrylates. Special attentions and discussions were focused on those novel cost-effective catalytic technologies and catalysts for the manufacture process of the acrylic acid and acrylates.

**Key words:** acrylate; catalysis; dehydration; lactic acid

丙烯酸(酯)是丙烯酸聚合物等塑料的主要构造单元, 是高吸水树脂、涂料、水处理剂等的原料, 具有重要的工业生产应用价值, 世界丙烯酸的需求量十分巨大, 而年产量约为 300 万 t/a, 远远不能满足需求。现在生产丙烯酸的主要工业化方法为化石原料丙烯经 2 步氧化制备<sup>[1]</sup>, 但化石原料面临着石油资源短缺和价格上涨的巨大压力, 科学家们努力尝试开发生物质路线制备丙烯酸<sup>[2-3]</sup>, 但还没有一条经济可行的制备丙烯酸的路线。

从植物淀粉(甘蔗、葡萄糖)发酵制备乳酸已经工业化生产报道, 2003 年玉米源生产的乳酸价格从

0.45 美元/kg 已经下降到 0.25 美元/kg 以下<sup>[4]</sup>。因此, 开发高效低价的发酵过程制备有机酸, 利用生物基(biomass)制备化学品是生物技术 in 资源领域的一个重要研究内容和方向<sup>[5-6]</sup>。一个可能的方法是葡萄糖直接发酵制备丙烯酸<sup>[7]</sup>, 但过程复杂, 关键酶众多, 难以用于工业化生产丙烯酸。

最近的研究发现, 用发酵产品——乳酸脱水制备丙烯酸(方程(1))的可能性已经引起人们极大的兴趣, 这方面研究已受到重视<sup>[8]</sup>。利用生物质发酵法生产乳酸具有原料来源广泛、收率高和成本低等优点。乳酸直接脱水生产丙烯酸, 可简化工艺步

收稿日期: 2008-01-10

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)重点资助项目(2007AA021307)

作者简介: 韩世清(1965—), 男, 江苏南京人, 博士, 教授, 研究方向: 有机药物分子全合成、化学反应方法学和生物合成方法学, E-mail: han-shiqing@njut.edu.cn

骤,避免有毒物质的介入和生成,充分利用可再生资源,完成石油基丙烯酸向生物基丙烯酸的转换。

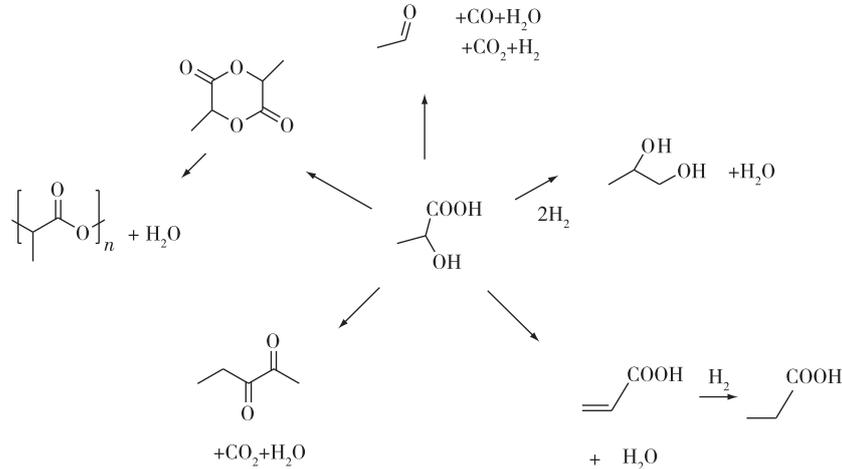
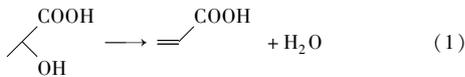


图1 乳酸的催化转化途径

Fig. 1 Catalytic conversion pathways of lactic acid

因此,本文将着重介绍近年来用乳酸脱水制备丙烯酸的研究工作,对应用前途可能性较大的几种新型的催化材料和方法进行探索和讨论。

## 1 乳酸脱水制备丙烯酸

### 1.1 乳酸气相脱水制备丙烯酸

1958年,气相转化乳酸到丙烯酸出现在Holman<sup>[9]</sup>报道的一个专利中,催化剂是几种盐,最有效的催化剂是 $\text{CuSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,得到68%的产率。

1988年,Sawicki<sup>[10]</sup>通过350℃反应,将催化剂 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 吸附在硅胶/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上,以 $\text{NaHCO}_3$ 作为pH调节剂,得到了58%产率的丙烯酸。

Paparizos等<sup>[11]</sup>用 $\text{NH}_3$ 处理的 $\text{AlPO}_4$ 在340℃催化乳酸转化制丙烯酸,产率为43%。

但是在这些条件下,往往发生较多副反应,难以用于工业化生产。沸石分子筛能够高效催化许多醇类化合物的脱水反应。分子筛具有规则的孔道结构、较好的择形选择性和稳定的机械性能,适于长周期工业化生产。2008年,Huang等<sup>[12]</sup>利用稀土金属镧改性的La/NaY型沸石分子筛增强乳酸脱水制备丙烯酸的催化活性,镧的质量占催化剂质量2%时具有最好的催化效力,丙烯酸收率达到56.3%。

同时,该反应存在副反应(图1),最终生成乙醛或丙酸,这制约了乳酸脱水制备丙烯酸这一课题的研究进展,如何解决这些副反应则成为现在研究关键点。

### 1.2 超临界水中乳酸的脱水制备丙烯酸

在超临界或接近临界水中乳酸脱水的研究也是有前途的,因为在300~400℃类液态密度抑制了降解反应的发生。

Mok等<sup>[13]</sup>研究0.1mol/L乳酸水溶液,在385℃、34MPa的条件下:加 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 时脱羧基得到乙醛(主要产物),然而加 $\text{NaOH}$ 却导致生成更多的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 和丙烯酸。Lira等<sup>[14]</sup>用少量磷酸盐加入乳酸溶液,取得55%产率的丙烯酸,并认为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 可稍微提高生成丙烯酸反应的速率常数,同时可强烈抑制生成乙醛2个副反应途径。但是,在常规的反应条件下并没有发现 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 改变乳酸转化的选择性。这说明,不同的反应条件对催化剂的影响有明显的差异。但是,由于工艺和成本等原因,超临界水相乳酸脱水反应目前在工业上大规模应用。

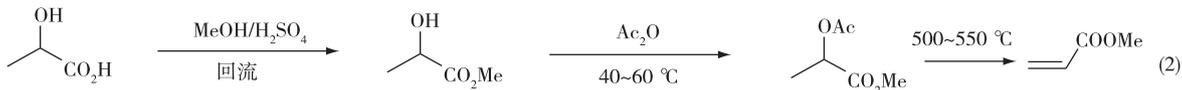
## 2 乳酸酯脱水制备丙烯酸酯

先将乳酸转化成盐或酯,更利于处理,也比酸更利于脱水反应的进行。

Paparizos等<sup>[11]</sup>从乳酸铵得到65%产量的丙烯酸,而从乳酸出发反应收率为43%。Zhang等<sup>[15]</sup>从乳酸甲酯得到63.9%产量的丙烯酸和丙烯酸甲酯,反应使用 $\text{CaSO}_4$ 作催化剂, $\text{CuSO}_4$ 和磷酸盐作促进剂,最

优质量比为  $m(\text{CaSO}_4):m(\text{CuSO}_4):m(\text{Na}_2\text{HPO}_4):m(\text{KH}_2\text{PO}_4)$  为 150.0:13.8:2.5:1.2。

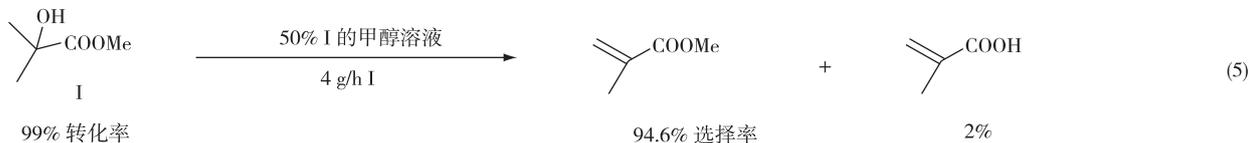
Walkup 等<sup>[16]</sup>开发了1个乳酸发酵生成乳酸酯,然后转化这些酯成丙烯酸酯的工艺,发酵过程 pH 调节用氨水,酯化从乳酸铵直接完成。乳酸酯脱水用  $\text{CaSO}_4$  固定床催化剂,获得最高 61% 产率,未反



Burns 等<sup>[18]</sup>在 1935 年首次开发了此路线。Fisher 研究小组<sup>[19-21]</sup>证实用惰性反应器(Pyrex、石英和碳),在 550 °C 丙烯酸甲酯产率可达 90% 以上,但是活性的包装材料  $\gamma$ -氧化铝、硅胶和过渡金属氧化物则导致深度裂解和低的丙烯酸酯产量。增加热解压力也会因聚合而导致丙烯酸酯产量减少。该过程的缺点还包括过程条件比较苛刻,一方面是高温裂解,一方面起始反应的乳酸甲酯必须精制且不含水,否则与醋酸酐的反应不能有效进行。鉴于这些因素,这条路线没有进行更多的后续研究。

### 3 乳酸类似物的脱水研究

与乳酸相关的化合物的脱水研究也有报道。如 Komora 等<sup>[22]</sup>报道了按路线(3)来制备丙烯酸



### 4 乳酸脱水副反应的研究

由图 1 可知,乳酸脱水制备丙烯酸存在一些副反应,这阻碍了乳酸脱水制备丙烯酸这一课题的研究进展。因此,对乳酸脱水进行深入研究以控制副反应的发生显得十分必要。

#### 4.1 乳酸脱水转化成 2,3-戊二酮和丙烯酸

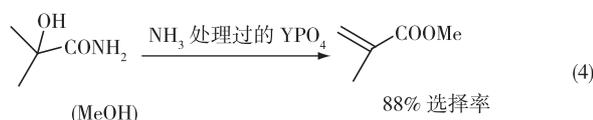
用 Box-Benkhen 实验设计的反应参数优化反应条件显示生成 2,3-戊二酮的条件是较低温度、较高压力和长的接触时间;而生成丙烯酸则在高温,低

应的乳酸酯可以回收循环利用。

据文献[17]报道,乳酸甲酯在甲醇和催化剂( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和硅胶制备)存在下脱水反应可获得 88% 产率的丙烯酸甲酯。

乳酸甲酯的  $\alpha$ -乙酰酯作为另一条路线(2)在 1930 和 1940 年代被广泛地探索过。

Hashimoto 等<sup>[23]</sup>研究了路线(4)的脱水方法。



由路线(3)~(4)可知,碱(土)金属的磷酸盐、硫酸盐等,以及金属沉积的分子筛是乳酸及其类似物脱水生成丙烯酸的较好的催化材料。因此 Komora 等和 Hashimoto 等的研究具有很好的参考意义,为后续进一步的研究工作积累了宝贵的经验。

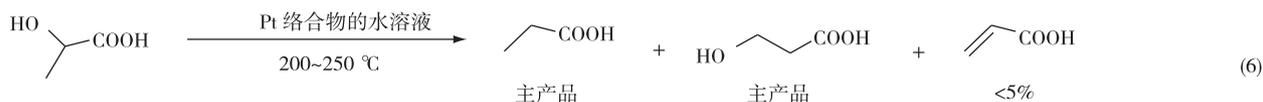
催化剂为 0.2% Ru 修饰的分子筛 MS 13X, 260 °C 反应给出甲基丙烯酸酯 93.5% 选择性(5)<sup>[24]</sup>。分子筛 13X 在  $\text{CsOAc}$  溶液中洗涤,真空干燥,沉积 3% Cs,再浸泡于  $\text{RuCl}_3$  的乙醇溶液中,500 °C 真空干燥,沉积 0.5% 的 Ru,获得该催化剂,管状反应器( $\phi 15$  mm,  $L$  450 mm)装填 5 g 该催化剂 Cs/Ru/MS13X,保持 260 °C 反应。

压和短的接触时间有利。反应中的 FTIR 光谱分析催化剂指出: $\text{NaNO}_3$  作为催化剂材料在反应开始就通过质子从乳酸向  $\text{NO}_3$  的转移而生成乳酸钠,生成的  $\text{HNO}_3$  蒸发掉了,留下乳酸钠为唯一带  $\text{Na}^+$  的物种<sup>[25]</sup>。硅胶负载的从  $\text{NaNO}_3$  形成的乳酸钠是气相反应的催化剂。

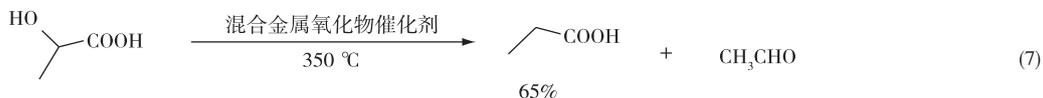
反应前后的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的磷酸钠盐催化剂的表面物种经 MAS  $^{31}\text{P}$ -NMR 和 FTIR 分析,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  缩合成一个多磷酸钠和  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  的混合物,几乎不显示出乳酸转化的催化活性。 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缩合成  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,从乳

酸到焦磷酸的质子转移导致形成乳酸钠,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  也可从乳酸接受 1 个质子形成乳酸钠和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 缩合成焦磷酸钠。焦磷酸盐和乳酸钠负载在二钠和三钠磷酸盐上解释了它们相似的催化性能。大量的乳酸钠出现在  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  导致在较低温度时的较高转化<sup>[26]</sup>。

Gunter 等<sup>[27]</sup> 发现低表面积 of 纯硅胶是最好的负载物, 可以抑制不希望的副反应乙醛和丙酸, 而高表面积 of 微孔状或酸性表面材料易导致副反应。生成戊二酮和丙烯酸的最好的催化剂是主族 IV/V 的氧化物的钠盐。例如, 砷酸钠在 300 °C 和 0.5 MPa 压力下给出 2,3-戊二酮 25% 的产率, 戊二酮和丙烯酸的总选择性为 83%<sup>[28]</sup>。低表面积硅胶负载钠盐乳酸转化为 2,3-戊二酮最优条件是 300 °C, 3~4 s 保留时间, 0.5 MPa 压力, 稳态时乳酸钠被 FT-



另一个研究乳酸脱水生成了丙酸和乙醛(7)<sup>[30]</sup>。



虽然以上反应目前没有明确的应用意义, 但是对于我们认识乳酸脱水制备丙烯酸过程的本质有积极意义。下一步据此指导进行催化剂的改造或优化以抑制这些副反应, 将会提高催化转化生成丙烯酸的效率。

## 5 结论与展望

综合文献结果分析后, 可以认为: 乳酸的脱水反应由于反应的温度较高, 副反应较多。因此选择脱水反应的催化材料和反应工艺以及转化深度等, 对于脱水反应的选择性控制十分重要。探索新型的催化材料, 如杂多酸、固体超强酸, 以及催化精馏技术也许是我们的研究突破口之一。

经过最近十几年的快速发展, 生物质资源化已经取得了丰富的成果。发酵法生产乳酸不仅以资源丰富的植物纤维水解物作为原料, 而且产物得率高, 成本低, 乳酸将会成为很低廉的发酵工业产品。当今全球范围石油资源日益紧张, 价格急遽上涨, 因此在不远的将来通过大规模的催化转化过程, 以发酵产物乳酸为原料高效生产丙烯酸, 将既有可行

IR 光谱鉴定为反应中主要的负载物上的稳定物种, 乳酸钠被相信是 2,3-戊二酮形成的中间物。而所用的盐具有低的熔点以及 1 个挥发性的共轭酸对转化为乳酸钠是重要的。因为在高温(350 °C) 乳酸盐分解成丙酸钠和乙酸钠, 可能导致在较高温度下 2,3-戊二酮产率减少。

低表面积 of 纯度好的硅胶等负载物由于可以抑制不利的副反应, 而对于脱水反应生成丙烯酸是有利的。而较高的温度、低的压力和短的反应接触时间也会有利于丙烯酸的生成。

### 4.2 乳酸脱水生成丙酸、3-羟基丙酸、乙醛等

一些文献也报道乳酸脱水生成其他产物的反应路线。如 Odell 等<sup>[29]</sup> 研究的反应(6) 中生成大量的丙酸和 3-羟基丙酸, 而丙烯酸产率小于 5% (6)。

性又能产生巨大的社会效益。

### 参考文献:

- [1] Straathof A J J, Sie S, Franco T T, et al. Feasibility of acrylic acid production by fermentation[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2005, 67:727-734.
- [2] Lunelli B H, Filho R M, Marcel M R W. Kinetic modeling of the lactic acid production from sugar cane for acrylic acid ester production[J]. J Biotech, 2008, 136S:S494.
- [3] Garai-Ibabe G, Ibarburu I, Berregi I, et al. Glycerol metabolism and bitterness producing lactic acid bacteria in cidermaking[J]. Intl J Food Microb, 2008, 121:253-261.
- [4] Xu Xiaobo, Lin Jianping. Advances in the research and development of acrylic acid production from biomass[J]. Chin J Chem Eng, 2006, 14(4):419-427.
- [5] Ayumu Onda, Takafumi Ochi, Koji Kajiyoshi. A new chemical process for catalytic conversion of D-glucose into lactic acid and gluconic acid[J]. Appl Catal A: General, 2008, 343:49-54.
- [6] 张猛, 邵敬铭, 张春雷. 生物法生产丙烯酸技术进展[J]. 丙烯酸化工与应用, 2007, 20(4):1-4.  
Zhang Meng, Shao Jingming, Zhang Chunlei. Development of acrylic acid production from biomass[J]. Acrylic Acid, 2007, 20(4):1-4.
- [7] Danner H M, Urmos M, Gartner R B. Biotechnological production

- of acrylic acid from biomass [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 1998, 70(2):887-894.
- [8] Varadarajan S, Miller D J. Catalytic upgrading of fermentation-derived organic acids[J]. *Biotechnol Prog*, 1999(15): 845-854.
- [9] Holmen R E. Acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and acrylates; US,2859240[P]. 1958-11-04.
- [10] Sawicki R A. Catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid; US,4729978[P]. 1988-03-08.
- [11] Pappas C, Dolhyj S, Shaw W G. Catalytic conversion of lactic acid and ammonium lactate to acrylic acid; US, 4786756 [P]. 1988-11-22.
- [12] Huang He, Wang Hongjuan, Yu Dinghua. Rare earth metal modified NaY; structure and catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid[J]. *Catal Commu*, 2008(9): 1799-1803.
- [13] Mok W, Antal M J. Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water[J]. *J Org Chem*, 1989, 54(19): 4596-4602.
- [14] Lira C T, McCrackin P J. Conversion of lactic acid to acrylic acid in near-critical water [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32(11): 2608-2613.
- [15] Zhang Jinfeng, Lin Jianping. Evaluation of catalysts and optimization of reaction conditions for the dehydration of methyl lactate to acrylate[J]. *Chin J Chem Eng*, 2008, 16(2): 263-269.
- [16] Walkup P C, Rohmann C A, Hallen R T, et al. Production of esters of lactic acid, esters of acrylic acid, lactic acid, and acrylic acid; US, 5252473 [P]. 1993-10-12; US, 5071754 [P]. 1991-12-10.
- [17] Kida Koichi. Preparation of alpha-unsaturated carboxylates; JP, 2000264859[P]. 2000-09-26.
- [18] Burns R, Jones D T, Richie P D. Studies in pyrolysis: part I. the pyrolysis of derivatives of alpha-acetoxy propionic acid and related substances[J]. *J Chem Soc*, 1935: 400-406.
- [19] Smith L T, Fisher C H, Ratchford W P, et al. Pyrolysis of lactic acid derivatives[J]. *Ind Eng Chem*, 1942, 34(4): 473-479.
- [20] Fisher C H, Ratchford W P, Smith, L. Methyl acrylate production by pyrolysis of methyl acetoxypropionate [J]. *Ind Eng Chem*, 1944, 36(3): 229-234.
- [21] Ratchford W P, Fisher C H. Methyl acrylate by pyrolysis of methyl acetoxypropionate[J]. *Ind Eng Chem*, 1945, 37(4): 382-387.
- [22] Komora L, Macho V, Sojka J, et al. Alpha-hydroxy carboxylic acids, their nitrates, alpha-beta unsaturated acids, and (or) their esters; DE, 2144304 [P]. 1972-03-04.
- [23] Hashimoto M, Honda T. Alpha, beta-unsaturated carboxylic acids and their esters; DE 3141173 [P]. 1982-05-19.
- [24] Naito S, Kozai T, Ikeda R. Preparation of unsaturated carboxylic acid esters; EP, 429800 [P]. 1991-06-05.
- [25] 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]. *J Cat*, 1997, 165(2): 162-171.
- [26] Gunter G C, Craciun R, Tam M S, et al. FTIR and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopic analyses of surface species in phosphate-catalyzed lactic acid conversion[J]. *J Cat*, 1996, 164(1): 207-219.
- [27] 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]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34(3): 974-980.
- [28] Tam M S, Gunter G C, Craciun R, et al. Reaction and spectroscopic studies of sodium salt catalysts for lactic acid conversion [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(9): 3505-3512.
- [29] Odell B, Earlam G., Cole-Hamilton D J. Hydrothermal reactions of lactic acid catalyzed by group VIII metal complexes[J]. *J Organomet Chem*, 1985, 290: 241-248.
- [30] Velenyi L J, Dolhyj S R. Preparation of aliphatic carboxylic acids and aldehydes by upgrading alpha-hydroxy carboxylic acids; US, 4663479 [P]. 1987-05-05.

## 国内简讯

### 我国开发出二元复合结构生活污水生物处理装备

无锡市金鑫集团与江南大学通过产学研合作,历时2年连续攻关,成功开发出二元复合结构的生活污水生物处理装备。该项目运用多项技术集成,突破了在分散居民生活污水处理上的关键技术,打破了国外在此技术上的封锁和垄断。

参与此项目研究的江南大学生物工程学院的有关专家认为,二元复合结构生活污水生物处理装备,具有循环回用节水减排、灭菌、无蚊蝇危害、无二次污染、安装简便、维护方便和适应性强等特点,在正常使用情况下不需要添加菌种。特别是攻关组针对不同的应用条件和环境变化,实现功能菌在不同条件下对分散生活污水的高效处理。因此,该项成果可广泛应用于远离城市的农村边远地区、野外作业、旅游景区、建筑工地、临时大型活动和住宅小区等场所的分散居民生活污水的处理。