

# 硅胶负载碱金属磷酸二氢盐催化乳酸甲酯转化反应的研究

彭少君 张志强 屈一新 王 水 王际东\*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 以硅胶为载体, 碱金属磷酸二氢盐  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 为原料, 利用浸渍法制备了 3 种硅胶负载的含有不同碱金属阳离子的聚合磷酸盐催化剂  $\text{MH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 。在固定床连续流动反应器上考察了不同碱金属阳离子对聚合磷酸盐催化乳酸甲酯转化生成丙烯酸和丙烯酸甲酯的影响。3 种催化剂中,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  催化生成丙烯酸和丙烯酸甲酯的总选择性最高, 380 °C 时, 乳酸甲酯转化率为 99.5%, 目标产物选择性可达 52.0%。催化剂表征及量子化学计算的结果表明, 碱金属阳离子的性质影响聚合磷酸盐链末端  $\text{P}-\text{OH}$  的酸性和催化剂的表面酸量, 导致 3 种催化剂上乳酸甲酯转化成丙烯酸和丙烯酸甲酯的选择性的差异。

**关键词:** 丙烯酸酯; 聚合磷酸盐; 酸性; 乳酸甲酯; 选择性

**中图分类号:** TQ032.41

## 引 言

乳酸发酵是目前所有的工业化发酵过程中产物对底物得率最高的过程, 其主要原料为资源丰富的玉米淀粉, 成本低廉<sup>[1]</sup>。由于丙烯酸(AA)作为一种大宗化工原料具有广泛的应用, 乳酸下游产品的开发对利用生物质原料生产化学品具有重要意义。乳酸脱水生成丙烯酸, 是一条利用乳酸的潜在途径。早在 1958 年, Holmen<sup>[2]</sup> 发表的专利指出, 以  $\text{CaSO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合物为催化剂催化乳酸的脱水反应, 丙烯酸的最高产率可达 68%。Sawicki<sup>[3]</sup> 使用负载于二氧化硅和氧化铝上的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  为催化剂, 350 °C 下可获得 58% 的丙烯酸产率。在 385 °C 和 34 MPa 的条件下, Mok 等<sup>[4]</sup> 研究了乳酸在超临界水中的转化反应, 发现乳酸脱水生成丙烯酸的选择性与溶液的 pH 值有关。

由于乳酸的沸点高, 化学性质不稳定, 通常先把乳酸转化为低沸点的酯类或者可沉淀的盐类, 然后再分离提纯, 水解得到高纯度的乳酸。乳酸盐和乳酸酯都是乳酸分离提纯过程中的中间产物, 以它们

作为反应原料脱水制备丙烯酸或丙烯酸酯具有明显的优势。Walkup 等<sup>[5]</sup> 和张金锋等<sup>[6]</sup> 发现用  $\text{CaSO}_4$  或者  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{CaSO}_4$  的混合物能有效催化乳酸酯类转化成丙烯酸酯的反应。Anstrom<sup>[7]</sup> 研究了负载于硅胶上的磷酸和磷酸钠催化乳酸甲酯的脱水反应, 发现使用磷酸二氢钠制备的聚磷酸钠催化剂对丙烯酸酯有较高的选择性。在使用碱金属磷酸二氢盐制备乳酸甲酯脱水催化剂时, 碱金属阳离子的性质很可能对催化剂的性能产生影响。然而, 在使用磷酸盐催化乳酸甲酯和/或乳酸的研究中, 均以磷酸钠盐为催化剂, 关于磷酸盐中的碱金属阳离子对乳酸甲酯脱水催化剂性能的影响还未见报导。

本文使用不同碱金属(Li, Na, K)的磷酸二氢盐为原料制备了负载于硅胶上的聚磷酸盐催化剂, 以乳酸甲酯为反应原料, 研究了碱金属阳离子对聚磷酸盐催化剂催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

催化剂用等体积浸渍法制备。将碱金属磷酸二氢盐制成水溶液, 加入球形硅胶载体中(直径 0.59 ~ 0.84 mm, 孔体积 0.78 cm<sup>3</sup>/g, BET 比表面积 302 m<sup>2</sup>/g), 负载量为 1.0 mmol/g 硅胶载体, 浸渍 2 h 后于 80 °C 干燥 24 h, 再于 450 °C 焙烧 6 h 制得催化剂。

### 1.2 催化剂评价

乳酸甲酯的气相脱水反应在用石英制造的固定

收稿日期: 2009-04-08

基金项目: 国家“973”计划(2007CB714300)

第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: jidongwang1963@yahoo.com.cn

床管式反应器(内径 14 mm, 长 75 cm)中进行。18 cm<sup>3</sup> 的催化剂样品装入反应器的中部, 两端分别装填石英砂。反应以氮气为载体, 分别于 340 和 380 °C 下对催化剂的性能进行了测试。乳酸甲酯液体的进料速率为 0.10 cm<sup>3</sup>/min, 经汽化后与进料速率为 50 cm<sup>3</sup>/min 的氮气混合进入催化剂床层。在此条件下, 气相进料组成中乳酸甲酯的摩尔分数是 0.33。反应产物通过温度为 -10 °C 的冷凝器收集, 在此温度下不凝结的产物, 主要为 CO 和 CO<sub>2</sub>, 通过计量和取样后放空。

### 1.3 催化剂表征

共焦拉曼光谱使用 LabRam HR 800 拉曼光谱仪(Horiba Jobin Yvon)获得。使用 514.5 nm 的氩离子激光光源, 输出功率 30 mW。

<sup>31</sup>P-NMR 测试在 Bruker AV-300 光谱仪上进行, 以 CP/MAS 探针, 转速 10 kHz, 工作频率 121.50 MHz, 外标为质量分数为 85% 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。

NH<sub>3</sub>-TPD 测试在美国 Thermo 公司的 TPD/R/O 1100 型吸附仪上完成。将 200 mg 样品于 20 cm<sup>3</sup>/min 氮气流中于 500 °C 吹扫 1 h, 降温至 100 °C 后吸附氨气 0.5 h, 再用氨气吹扫脱附 2 h, 以 10 °C/min 的升温速度加热至 550 °C 进行 NH<sub>3</sub>-TPD 测试。

### 1.4 分析及计算方法

#### 1.4.1 乳酸甲酯分析方法

冷凝收集的液体产物用配备有 DB-FFAP 毛细柱(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm), FID 检测器的气相色谱仪(BF SP-2100)分析, 内标法定量。气相产物中的 CO 和 CO<sub>2</sub> 用配备有 TDX-01 填充柱(1 m × 3 mm), TCD 检测器的另一台色谱仪(BF SP-2100)分析, 外标法定量。乳酸甲酯的转化率(XML)通过式(1)计算。

$$X_{ML} = \frac{n_{ML, in} - n_{ML, out}}{n_{ML, in}} \quad (1)$$

其中,  $n_{ML, in}$ ,  $n_{ML, out}$  分别为进入反应器和产物中乳酸甲酯的物质的量。产物选择性  $S_i$  通过式(2)计算。

$$S_i = \frac{n_{i, out}}{n_{ML, in} - n_{ML, out}} \quad (2)$$

其中,  $n_{i, out}$  是产物  $i$  的物质的量。

#### 1.4.2 P—OH 脱质子能计算模型

量子化学中, 催化剂的气相酸性可以使用气相脱质子能( $E_d$ )来表示。脱质子能定义为分子脱去一个质子所需要的能量。量子化学中, 质子的形成能为零, 因而  $E_d$  可以定义为

$$E_d = E(A^-) - E(HA) \quad (3)$$

建立合适的模型来模拟碱金属聚磷酸盐, 经过模型的结构几何优化, 获得能量的极小值。通过计算结果获得模型的总能及零点能, 使用式(3)获得气相脱质子能。全部计算使用 Gaussian 03 软件的 B3LYP/6-31 + G\*\* 基组完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构分析

#### 2.1.1 Raman 光谱

碱性磷酸盐的结构已经得到了广泛的研究<sup>[8]</sup>, 它的基本单位是 PO<sub>4</sub> 四面体, 以 Q<sup>(n)</sup> 来表示, 其中  $n$  代表通过氧原子与某一 PO<sub>4</sub> 四面体相连的其他 PO<sub>4</sub> 四面体个数。图 1 给出了 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 Raman 光谱图。

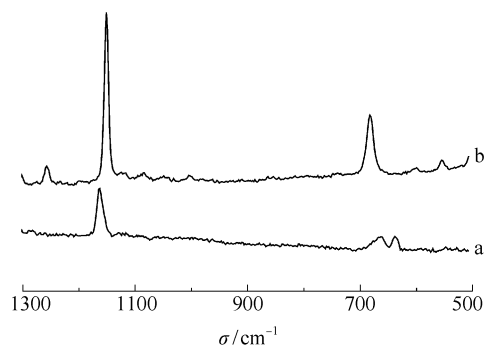


图 1 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>(a) 和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>(b) 的 Raman 光谱图

Fig. 1 Raman spectra of NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>(a) and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>(b)

从图 1 可以看出, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>(图 1 谱线 b) 在 1165 cm<sup>-1</sup> 处有 1 个强的吸收峰, 662 和 638 cm<sup>-1</sup> 处有 2 个稍弱的吸收峰。与聚磷酸钠晶体的 Raman 光谱图<sup>[9]</sup> 相比较可知, 1165 cm<sup>-1</sup> 处的峰属于聚合磷酸钠(NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 中间位置 Q<sup>(2)</sup> 节点 PO<sub>2</sub> 的对称拉伸振动, 662 和 638 cm<sup>-1</sup> 的弱峰属于(NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的 P—O—P 对称拉伸振动<sup>[10]</sup>。在 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>(图 1 谱线 a) 的 Raman 谱图上, 1151 cm<sup>-1</sup> 处有 1 个强的吸收峰, 属于(KPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 中间位置 Q<sup>(2)</sup> 节点 PO<sub>2</sub> 的对称拉伸振动, 682 cm<sup>-1</sup> 处的弱峰属于(KPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的 P—O—P 对称拉伸振动。可能由于荧光现象的存在, 无法测得 LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 Raman 光谱图。从图 1 初步看出, 所制备的催化剂经过 450 °C 焙烧后, 碱金属磷酸二氢盐发生了一定程度的脱水缩合反应, 生成

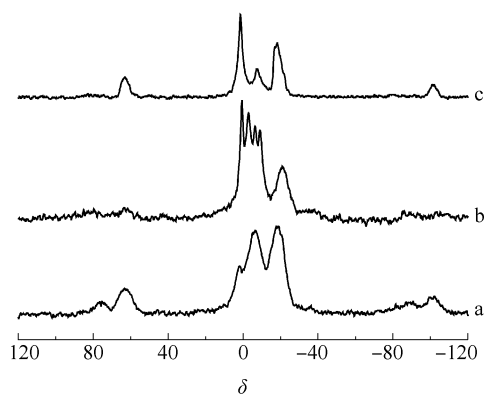
了聚磷酸盐<sup>[10]</sup>。

### 2.1.2 <sup>31</sup>P-NMR 光谱

图2谱线a给出了NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>的<sup>31</sup>P-NMR光谱图,在2.0、-6.6与-18.8处存在3个共振峰。2.0处的峰归属于自由NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; -6.6处的峰归属于带有1个P—OH的聚磷酸钠的Q<sup>1</sup>节点<sup>[11]</sup>; -18.8处的峰归属于聚磷酸钠的Q<sup>2</sup>节点的共振吸收峰<sup>[12]</sup>。

图2谱线b为LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>的<sup>31</sup>P-NMR光谱。0.6和-2.1处的共振吸收峰归属于自由LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; -6.4处的共振吸收峰归属于带有1个P—OH的聚磷酸锂的Q<sup>1</sup>节点; -9.1处的峰归属于含有Si—O—P结构的物种,表明二氧化硅载体和LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>之间发生了反应;而-21.0处的共振峰归属于聚磷酸锂。

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>的<sup>31</sup>P-NMR光谱如图2谱线c所示。1.4处的共振吸收峰归属于自由KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; -7.6处的共振吸收峰归属于带有1个P—OH的聚磷酸钾的Q<sup>1</sup>节点; -18.2处的共振吸收峰归属于聚磷酸钾。

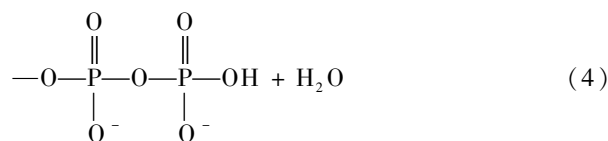
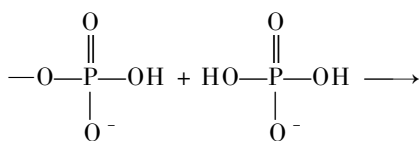


a—NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; b—LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; c—KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

图2 硅胶负载的碱金属磷酸二氢盐的<sup>31</sup>P-NMR光谱图

Fig. 2 <sup>31</sup>P-NMR spectra of mono-alkali metal phosphates supported on silica

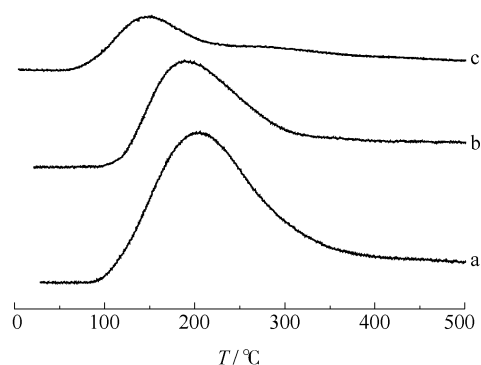
NMR光谱进一步证明,所制备的催化剂经过450℃焙烧后,碱金属磷酸二氢盐发生脱水缩合反应生成了聚磷酸盐<sup>[13]</sup>。而且,NMR光谱还表明,3种催化剂上均存在聚磷酸盐末端Q<sup>1</sup>P—OH。可以设想,碱金属磷酸二氢盐的脱水缩合反应如式(4)



在聚合磷酸盐中,碱金属阳离子用于补偿PO<sub>4</sub>节点的负电荷。随着水分子的释放和P—O—P键的形成,仅聚磷酸盐的末端存在P—OH。

### 2.2 催化剂表面酸度分析

图3是3种催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD结果。从图3可以看出,3种催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD图均只出现1个NH<sub>3</sub>脱附峰,LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>的脱附峰分别位于203、188、149℃。从NH<sub>3</sub>的脱附温度可知,3种催化剂上酸性位的强度按照LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>的次序依次减弱。从脱附峰的面积也可看出,催化剂上的表面酸量也按上述次序降低。



a—LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; b—NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; c—KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

图3 硅胶负载型碱金属磷酸二氢盐的NH<sub>3</sub>-TPD谱图

Fig. 3 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of mono-alkali metal phosphates supported on silica

由量子化学计算获得LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>上P—OH的脱质子能,分别为1270.8 kJ/mol < 1349.8 kJ/mol < 1384.5 kJ/mol。这表明P—OH的酸性为:LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> > NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> > KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,与NH<sub>3</sub>-TPD的试验结果一致。

### 2.3 催化剂的催化性能

在340和380℃的条件下,乳酸甲酯除发生脱水反应生成丙烯酸甲酯(MA)和丙烯酸外,还可发生脱羧和脱羧反应可生成乙醛,CO和CO<sub>2</sub>。表1和表2分别给出了340和380℃时乳酸甲酯的转化率和主要反应产物的选择性。在340℃,乳酸甲酯的转化率在负载的LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>上最高,KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>上次之,NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>上最低。当温度提高到380℃时,在3种催化剂上乳酸甲酯转化均接近100%。主要产物的

选择性在 2 个温度下均存在明显的规律。以 CO 为代表的脱羰产物按  $\text{LiH}_2\text{PO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{KH}_2\text{PO}_4$  的顺序逐渐降低,而以  $\text{CO}_2$  为代表的脱羧产物的选择性则以相反的顺序增加。在较低的 340 °C 下,丙烯酸甲酯的选择性在 3 种催化剂上较为接近,但丙烯酸的选择性在  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  上最高。在较高的 380 °C 下,在 3 种催化剂上,丙烯酸甲酯的选择性为:  $\text{LiH}_2\text{PO}_4 < \text{NaH}_2\text{PO}_4 < \text{KH}_2\text{PO}_4$ ,而丙烯酸的选择性仍然在  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  上最高。当以总丙烯酸酯(丙烯酸和丙烯酸甲酯)为目标产物时,3 种催化剂中  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  具有最好的选择性。

表 1 340 °C 下负载型磷酸二氢盐上乳酸甲酯的转化率和主要产物选择性

Table 1 Conversion of methyl lactate and selectivity to main products for silica-supported mono-alkali metal phosphates at 340 °C

催化剂	$X_{\text{ML}}/\%$	$S_i/\%$				
		MA	AA	MA + AA	CO	$\text{CO}_2$
$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	94.1	10.7	10.3	21.0	21.4	0.4
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	78.9	9.0	30.8	39.8	4.3	0.4
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	90.1	12.8	12.9	25.7	1.7	7.4

接触时间为 6.9 s

表 2 380 °C 下负载型磷酸二氢盐上乳酸甲酯的转化率和主要产物选择性

Table 2 Conversion of methyl lactate and selectivity to main products for silica-supported mono-alkali metal phosphates at 380 °C

催化剂	$X_{\text{ML}}/\%$	$S_i/\%$				
		MA	AA	MA + AA	CO	$\text{CO}_2$
$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	99.7	19.9	5.4	25.3	20.1	1.1
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	99.5	27.4	24.6	52.0	7.2	5.8
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	99.6	31.5	12.7	44.2	3.0	7.7

接触时间为 6.5 s

乳酸甲酯拥有  $\alpha$ -羟基,在脱水生成丙烯酸甲酯和丙烯酸的反应中可以看作醇类。通常醇类的脱水反应是 2 个酸催化过程<sup>[14]</sup>。由于催化剂表征结果证实,聚磷酸盐末端存在酸性 P—OH,它们应当是催化乳酸甲酯转化反应的主要活性位。因此,可以推测乳酸甲酯在 3 种催化剂上生成各种产物的选择性与活性位的酸性有关。

在具有较强酸性的  $\text{LiH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  上,乳酸甲酯脱羰生成乙醛和  $\text{CO}^{[4]}$  的选择性最高。而在酸性最

弱的  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  上,发生脱羰反应生成 CO 的选择性最低,但脱羧反应生成  $\text{CO}_2$  选择性则最高。催化剂酸性的降低有利于丙烯酸甲酯选择性的提高。对于丙烯酸来说,较强 ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ ) 或较弱 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ ) 的表面酸性均不利于其生成,只有在适当的酸强度下 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ ) 其选择性最高。本文的结果与 Mok 等<sup>[4]</sup> 的研究结果一致。

在碱金属聚磷酸盐中,碱金属阳离子与聚磷酸盐骨架上的氧之间的成键本质上是离子键,但是键的强弱却因阳离子性质的不同而存在差异。随碱金属元素电负性的降低,碱金属元素吸电子的能力降低,碱金属元素与氧原子之间的键的离子性也相应的增强。由于电子在聚磷酸盐链上可以比较自由地转移,使得 P—OH 上氢原子与氧原子之间的结合易于受到阳离子的影响。随碱金属元素电负性的提高,碱金属阳离子吸电子能力增强,导致 P—OH 上氢原子与氧原子之间的电子云密度降低,氢原子与氧原子的结合减弱,酸性增强。因而,聚磷酸盐在乳酸甲酯的转化中会因碱金属阳离子的不同而表现出不同的产物选择性。

### 3 结论

(1) 经高温焙烧后,碱金属磷酸二氢盐通过缩合反应生成了碱金属聚磷酸盐。聚磷酸盐链的末端具有 P—OH 基团,其酸性和催化剂的表面酸量受碱金属离子性质的影响,按照  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的顺序提高。

(2) 在此 3 种催化剂上,乳酸甲酯转化反应的产物分布明显受到催化剂 P—OH 酸性和表面酸量的影响。在 3 种催化剂中,具有中等酸强度和中等表面酸量的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  催化生成丙烯酸和丙烯酸甲酯的总选择性最高,380 °C 时,乳酸甲酯转化率为 99.5%,目标产物选择性可达 52.0%。

### 参考文献:

- [1] Datta R, Henry M. Lactic acid: Recent advances in products, process and technologies—a review[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81 (7): 1119–1129.
- [2] Holmen R E. Production of acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and alkyl lactates; US, 2859240 [P]. 1958–11–04.
- [3] Sawicki R A. Catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid; US, 4729978[P]. 1988–03–08.



- [4] Mok W S L, Antal M J, Jones M. Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1989, 54(19): 4596 – 4602.
- [5] Walkup P C, Rohrmann C A, Hallen R T, et al. Production of esters of lactic acid, esters of acrylic acid, lactic acid, and acrylic acid; US, 5071754[P]. 1993 – 10 – 10.
- [6] Zhang J F, Lin J, Xu X, 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.
- [7] Anstrom M. Investigation of hydrogen transfer reaction mechanisms over supported oxide catalysts[D]. Madison: University of Wisconsin, 2002: 152 – 153.
- [8] Brow R K. Review: The structure of simple phosphate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 263: 1 – 28.
- [9] Hudgens J J, Brow R K, Tallant D R, et al. Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 223(1/2): 21 – 31.
- [10] Ghule A, Murugan R, Chang H. Thermo-Raman studies on  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  for dehydration, condensation, and phase transformation[J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(23): 5917 – 5923.
- [11] Wenslow R M, Mueller K T. Structural details of aqueous attack on a phosphate glass by  $^1\text{H}/^{31}\text{P}$  cross-polarization NMR[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(45): 9033 – 9038.
- [12] Hayashi S, Hayamizu K. High-resolution solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR of alkali phosphates[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1989, 62(10): 3061 – 3068.
- [13] Benkhoucha R, Wunderlich B. On the existence of low- and high-temperature crystal forms of lithium polyphosphate[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1979, 35: 265 – 267.

## Conversion of methyl lactate over silica-supported mono-alkali metal phosphates

PENG ShaoJun ZHANG ZhiQiang QU YiXin WANG Shui WANG JiDong

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Using silica as a support and mono-alkali metal phosphates  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) as starting materials, catalysts of silica-supported polyphosphates with different mono-alkali metal cations were prepared via an impregnation method. The influence of the alkali metal cations contained in the polyphosphates on the conversion of methyl lactate to acrylic acid and methyl acrylate was investigated using a continuous flow fixed-bed reactor. Of the three catalysts,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  gave the highest total selectivity to acrylic acid plus methyl acrylate. At  $380^\circ\text{C}$ , the conversion of methyl lactate was 99.5% and the selectivity to acrylic acid plus methyl acrylate amounted to 52.0%. Results of catalyst characterization and quantum chemistry calculations indicated that the alkali cations in the polyphosphates supported on silica influenced both the acidity of the  $\text{P}-\text{OH}$  groups located at the termini of the polyphosphate chains and the amount of surface acidic sites, leading to the observed differences in the selectivity for the conversion of methyl lactate to acrylic acid and methyl acrylate for these three catalysts.

**Key words:** acrylate; polyphosphates; acidity; methyl lactate; selectivity