

## 催化剂酸碱性与催化酯醛缩合性能的关系

张伟<sup>1,2</sup>, 贾鑫<sup>1,2</sup>, 王兴永<sup>3</sup>, 孙培永<sup>1,2</sup>, 傅送保<sup>3</sup>, 姚志龙<sup>1,2\*</sup>

[1. 北京石油化工学院 新材料与化工学院, 北京 102617; 2. 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617; 3. 中海油化工与新材料科学研究院(北京)有限公司, 北京 102209]

**摘要:** 以  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  为载体, 采用浸渍法引入不同含量  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cs}^+$  碱金属离子, 制备了一系列酯醛气相缩合催化剂。利用 XRD、BET、 $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD 对催化剂的结构和表面酸、碱性进行了表征, 并以丙酸甲酯与甲醛为原料, 考察了其催化酯醛气相缩合反应性能。结果表明, 在 0.2 MPa、370 °C 和质量空速为  $1.2 \text{ h}^{-1}$  的条件下, 以 10% (以载体  $\text{SiO}_2$  质量为准, 下同)  $\text{Cs}/\text{SiO}_2$  为催化剂时, 丙酸甲酯转化率最高 (41.03%), 甲基丙烯酸甲酯选择性为 99.20%。在有丰富碱活性中心的前提下, 催化剂表面弱碱性位点含量与其催化酯醛气相缩合反应性能呈正相关关系, 催化剂表面酸性位点和中强碱性位点的存在会导致催化剂催化活性和选择性的降低。

**关键词:** 酯醛缩合; 催化剂; 酸性; 碱性; 丙酸甲酯; 精细化工中间体

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 03-0687-10

## Relationship between catalyst acid-base property and condensation performance for ester aldehydes

ZHANG Wei<sup>1,2</sup>, JIA Xin<sup>1,2</sup>, WANG Xingyong<sup>3</sup>, SUN Peiyong<sup>1,2</sup>, FU Songbao<sup>3</sup>, YAO Zhilong<sup>1,2\*</sup>

[1. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemical, Beijing 102617, China; 3. CNOOC Research Institute of Chemical Engineering and New Materials Science (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China]

**Abstract:** A series of catalysts with different contents of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Cs}^+$  for vapor phase condensation of ester aldehydes were prepared by impregnation method using  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  as carriers. The catalysts obtained were then characterized by XRD, BET,  $\text{NH}_3$ -TPD and  $\text{CO}_2$ -TPD for analysis on structure, acidity and basicity, followed by evaluation on their catalytic performance on condensation of methyl propionate and formaldehyde in vapor phase. The results showed that, under the reaction conditions of pressure 0.2 MPa, temperature 370 °C, mass space velocity  $1.2 \text{ h}^{-1}$ , 10% (on the basis of the mass of  $\text{SiO}_2$ , the same below)  $\text{Cs}/\text{SiO}_2$  catalyst exhibited better activity with the highest methyl propionate conversion rate of 41.03% and methyl methacrylate selectivity of 99.20%. When there were abundant alkali center, a positive correlation was found between the proportion of weakly basic sites on the surface of the catalyst and its catalytic performance for condensation of ester aldehydes in vapor phase. However, the presence of acidic and moderately strong alkaline sites of the catalyst could lead to a decrease in activity and selectivity.

**Key words:** ester aldehyde condensation; catalysts; acidity; basicity; methyl propionate; fine chemical intermediates

甲基丙烯酸甲酯(MMA)广泛应用于有机玻璃、涂料、黏合剂和自修复微胶囊等的合成<sup>[1-6]</sup>, 需求量逐年递增。MMA的制备技术路线主要包括乙烯法<sup>[7]</sup>、丙酮法<sup>[8]</sup>和异丁烯法(叔丁醇)<sup>[9]</sup>等。其中, 乙烯羰基酯化合成丙酸甲酯(MP), 再与甲醛气相缩合制

备 MMA, 是目前最先进、最环保的工艺路线<sup>[10]</sup>, 该工艺的难点在于酯醛缩合催化剂的开发。

BAILEY等<sup>[11]</sup>以  $\text{SiO}_2$  为载体, 负载碱金属阳离子制得催化剂, 用于催化丙酸与甲醛的羟醛缩合反应, 丙酸转化率按  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$  的顺序增加。杨小

林等<sup>[12]</sup>通过考察焙烧温度对 Cs/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面碱性位数量和分布的影响,发现在 MP 与甲醛气相缩合反应中,催化剂弱碱性位有利于提高目标产物 MMA 的选择性。冯裕发等<sup>[13]</sup>将 K 分别负载在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上制备了固体碱催化剂,用其催化酯醛缩合反应,发现催化剂碱强度越大、碱量越高,其活性也越高。LI 等<sup>[14]</sup>研究表明,负载 Cs (约 15%,以 SBA-15 载体的质量为基准)的 Zr-Fe-Cs/SBA-15 催化剂具有更好的选择性和产率,碱量较低的催化剂,MP 转化率也低。而 WIERZCHOWSKI 等<sup>[15]</sup>研究发现,在丙酸甲酯和甲醛的酯醛缩合反应中,X 型沸石催化剂、Y 型沸石催化剂和 ZSM-5 沸石催化剂的碱性和酸性中心对酯醛缩合反应均有活性。AI<sup>[16]</sup>认为,碱性位是酯醛缩合反应的活性中心,同时需要有酸性位促进缩合反应的进行。WANG 等<sup>[17]</sup>发现,Cs-0.1La/SBA-15 (La 含量为 0.1%,以 SBA-15 载体的质量为基准)与不同 La 含量的同系列催化剂相比,其中等酸性位点和碱性位点最多,强酸性位点最低,因而具有最高的 MP 转化率和 MMA 选择性。LI 等<sup>[18]</sup>也认为,在酯醛缩合反应中,酸碱双功能催化剂的性能优于具有单一性能的固体碱或固体酸催化剂。目前,对于催化剂酸碱性与催化酯醛气相缩合反应性能的关系仍存在不同的认识。

基于此,本文拟分别以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 为载体,采用浸渍法来制备不同碱金属离子种类和含量的碱金属催化剂,用其催化 MP 与甲醛气相缩合反应,探讨催化剂酸碱位分布、强度等与催化酯醛缩合反应活性和选择性的关系,以期为酯醛气相缩合催化剂的开发提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

拟薄水铝石 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O (*n*=0.08~0.62),工业品,中国石油化工股份有限公司催化剂长岭分公司;铵稳定硅溶胶溶液 (SiO<sub>2</sub> 质量分数为 30%±1%),化学纯,德州市晶火技术玻璃有限公司;硝酸、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸铯,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;多聚甲醛,质量分数≥99.0%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N<sub>2</sub> (体积分数≥99.999%),涿州市北温工业气体销售公司;惰性玻璃珠 (直径 2.0~3.0 mm),深圳市石力表面处理材料有限公司。

KLYT-3010G 微型固定床反应装置,北京昆仑永泰科技有限公司;GC-7890A 型气相色谱仪,美国 Agilent 公司;Autosorb iQ 型比表面积及孔径分

析仪,美国 Quantachrome 公司;DAS-7000 多功能动态吸附仪,长沙华思科技有限公司;GCMS-QP2010 型气质联用仪、XRD 7000 型 X 射线多晶衍射分析仪,日本 Shimadzu 公司。

### 1.2 催化剂制备

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的制备:将 150 g 拟薄水铝石与 161 g 质量分数为 10%的硝酸溶液混合均匀、挤条 (直径 2 mm,手动挤条机),120 °C 下干燥 6 h,再于空气气氛下的马弗炉中以 2 °C/min 的速率升温至 550 °C 焙烧 4 h,室温静置冷却后切成长度为 3 mm 的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体。

SiO<sub>2</sub> 载体的制备:称取 600 g 铵稳定硅溶胶溶液,120 °C 油浴搅拌蒸干,750 °C 焙烧 4 h,室温静置冷却后研磨筛分至 40~60 目,得到 SiO<sub>2</sub> 载体。

采用等体积浸渍法<sup>[19]</sup>制备固体碱催化剂,以 Cs 含量 (以载体的质量为基准,下同)为 5%的催化剂 (记为 5%Cs/SiO<sub>2</sub>) 为例。制备过程如下:称取 0.8671 g (2.7 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 置于烧杯中,用 12 g 去离子水 (去离子水量为 15 g SiO<sub>2</sub> 载体的饱和吸水量)溶解,将溶液缓慢滴加至盛放 15 g SiO<sub>2</sub> 载体的烧杯中,搅拌均匀,用保鲜膜密封,40 °C 静置 12 h,120 °C 干燥 6 h,650 °C 焙烧 4 h,冷却至室温即得 5%Cs/SiO<sub>2</sub>。同理,制备在载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 上分别含量为 5%、10%、15%和 20%的 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>或 Cs<sup>+</sup>,记为 *x*Na(*y*K/*z*Cs)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 *x*Na(*y*K/*z*Cs)/SiO<sub>2</sub>。其中,*x*、*y*和*z*分别代表催化剂中 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>和 Cs<sup>+</sup>的含量 (以载体的质量为基准,下同)。

### 1.3 催化剂表征

XRD 测定:靶材 Cu,管电压 40 V,管电流 40 mA,扫描范围为 20°~80°,扫描速率为 4 (°)/min。BET 测定:采用 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附法,300 °C 脱气处理样品,-196 °C 进行 N<sub>2</sub> 吸附,多点 BET 法计算比表面积,以 *p*/*p*<sub>0</sub>=0.99 处的吸附量计算孔体积。NH<sub>3</sub>-TPD (或 CO<sub>2</sub>-TPD) 测定:采用多功能动态吸附仪对样品进行测试,在直筒型石英样品管中装入 0.3 g 样品,在氦气流量为 30 mL/min 条件下,以 10 °C/min 的速率由室温升至 500 °C 并保持 30 min,以除去催化剂表面吸附的杂质;自然降温至 100 °C (或 40 °C),在该温度下以 80 mL/min 的 NH<sub>3</sub> (或 CO<sub>2</sub>) 吸附 30 min;再以 30 mL/min 的氦气吹扫 30 min,以除去物理吸附的 NH<sub>3</sub> (或 CO<sub>2</sub>),待基线平稳后,以 10 °C/min 的速率升温至 400 °C 进行化学吸附 NH<sub>3</sub> (或 CO<sub>2</sub>),采用热导检测器 (TCD) 检测 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub> 脱附信号。

### 1.4 催化剂性能测试

MP 与甲醛酯醛缩合反应是在微型固定床反应装置内进行,固定床反应装置示意图见图 1,反应

管内径 10 mm, 长度 455 mm。5 g 催化剂装填于反应管中部的恒温区, 上下两段用 54 g 的惰性玻璃珠固定。对装填好的催化剂先进行预处理 ( $N_2$  流速为 50 mL/min, 370 °C 常压状态下维持 1 h)。多聚甲醛解聚: 将 60.060 g (2 mol) 多聚甲醛溶于 128.160 g (4 mol) 无水甲醇中, 加入溶液质量 0.1% 的氢氧化钠 0.188 g, 在 60 °C 下磁力搅拌至溶液澄清透明。向解聚后的多聚甲醛溶液中加入 176.22 g (2 mol) MP, 混合均匀制成原料液。反应原料液中甲醇、甲醛和 MP 的物质的量比为 2 : 1 : 1。催化剂预处理结束后, 将配制好的原料液由柱塞泵定量注入微型固定反应装置中, 反应产物经低温 (-15 °C) 冷凝和气流分离后, 采用气质联用仪进行定性分析, 固定相为聚乙二醇 (PEG-20M); 采用配有 SUPELCO Wax-10 毛细管色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.5  $\mu$ m) 的气相色谱仪进行定量分析。

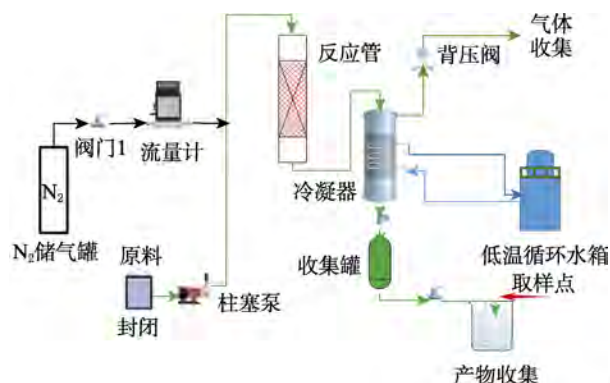


图1 微型固定床反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of micro fixed-bed device

MP 转化率和 MMA 选择性计算见式 (1)~(2):

$$X_{MP} / \% = \frac{n_{MP,in} - n_{MP,out}}{n_{MP,in}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{MMA} / \% = \frac{n_{MMA,out}}{n_{MP,in} - n_{MP,out}} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $X_{MP}$  为 MP 转化率, %;  $S_{MMA}$  为 MMA 选择性, %;  $n$  为各物质的物质的量, mol; in 代表进料; out 代表出料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

$xNa(yK/zCs)/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的 XRD 曲线见图 2。从图 2a~c 可知, 所有谱线均在  $2\theta=31.9^\circ$ 、 $37.6^\circ$ 、 $39.5^\circ$ 、 $45.8^\circ$ 、 $60.8^\circ$ 、 $67.0^\circ$  处观察到对应于  $\gamma-Al_2O_3$  的特征衍射峰 (JCPDS No. 10-0425)。随着  $Na^+$ 、 $K^+$  和  $Cs^+$  的引入, 各催化剂的 XRD 曲线中均未出现归属于其他物相结构的特征衍射峰。随着元素含量

由 5% 增至 20%,  $\gamma-Al_2O_3$  的特征衍射峰峰强度呈降低趋势。这可能是因为  $Na^+$ 、 $K^+$  和  $Cs^+$  物种覆盖在  $\gamma-Al_2O_3$  表面上<sup>[20]</sup>, 使  $\gamma-Al_2O_3$  结晶度减弱; 也可能是随碱金属离子含量的增加, 催化剂中  $\gamma-Al_2O_3$  相对含量降低, 或在浸渍碱金属离子过程中, 随着浸渍液碱浓度的增加, 导致部分  $\gamma-Al_2O_3$  结构被侵蚀。

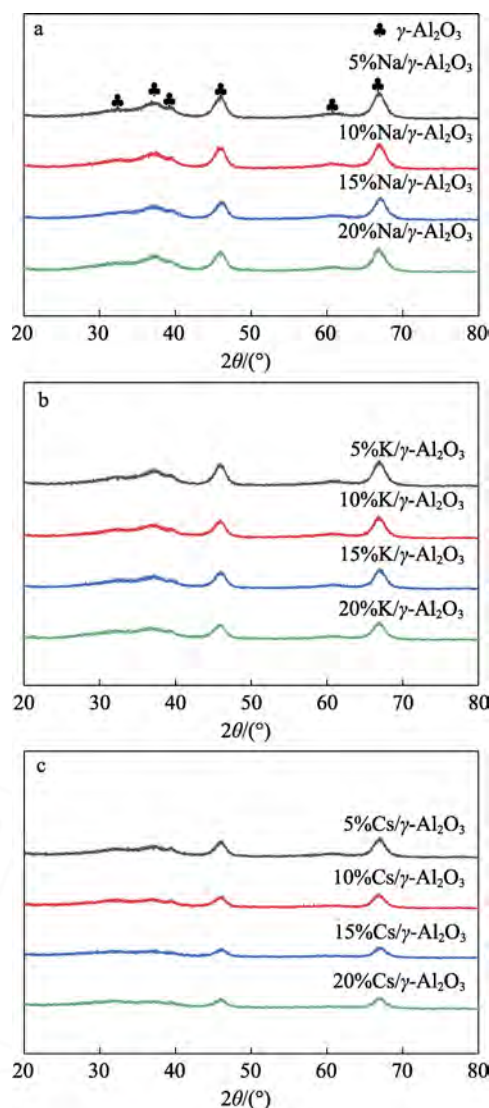


图2  $xNa(yK/zCs)/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的 XRD 曲线

Fig. 2 XRD patterns of  $xNa(yK/zCs)/\gamma-Al_2O_3$  catalysts

$xNa(yK/zCs)/SiO_2$  催化剂的 XRD 曲线见图 3。

从图 3a 可知, 在  $SiO_2$  上引入  $Na^+$  后, 晶型发生变化, 形成了归属于六方晶型 ( $h-SiO_2$ , 特征峰位置  $2\theta = 20.856^\circ$ 、 $26.639^\circ$ 、 $36.540^\circ$ 、 $39.469^\circ$ 、 $40.287^\circ$ 、 $42.446^\circ$ 、 $45.790^\circ$ 、 $50.139^\circ$ 、 $54.872^\circ$ 、 $59.952^\circ$ 、 $64.037^\circ$ 、 $65.775^\circ$ 、 $68.204^\circ$ 、 $73.476^\circ$ 、 $75.653^\circ$ 、 $77.657^\circ$ , JCPDS No. 46-1045) 和简单四方晶型 ( $t-SiO_2$ , 特征峰位置  $2\theta = 21.895^\circ$ 、 $25.231^\circ$ 、 $28.337^\circ$ 、 $31.286^\circ$ 、 $35.983^\circ$ 、 $36.207^\circ$ 、 $56.732^\circ$ , JCPDS No. 39-1425) 的特征衍射峰。随着  $Na^+$  的含量增加, 六方晶型增多。图 3b 中,  $K^+$  含量

为 5% 和 10% 的催化剂无新晶型出现, 但  $K^+$  含量为 15% 和 20% 的催化剂均有六方晶型和四方晶型的  $SiO_2$  生成, 且随着  $K^+$  含量的增加, 六方晶型特征衍射峰强度呈增加趋势, 这是由于  $SiO_2$  在长时间处于碱性水热条件下发生晶型变化<sup>[21]</sup>, 由无定形转化为四方晶型和六方晶型, 碱金属离子含量越大, 六方晶型  $SiO_2$  越多, 峰强度越高; 而图 3c 中, 仅发现  $2\theta = 22.731^\circ$  的弥散形  $SiO_2$  特征衍射峰, 为无定形态<sup>[12]</sup>, 没有出现归属于其他物相结晶型的特征衍射峰, 且随着  $Cs^+$  含量增大, 衍射峰峰强度呈降低趋势。在  $SiO_2$  上引入不同含量的  $Cs_2CO_3$  后, 未观察到归属于四方晶型和六方晶型的  $SiO_2$  生成, 这可能是由  $Cs_2CO_3$  溶液的碱强度低于  $NaOH$  和  $KOH$  溶液所致。

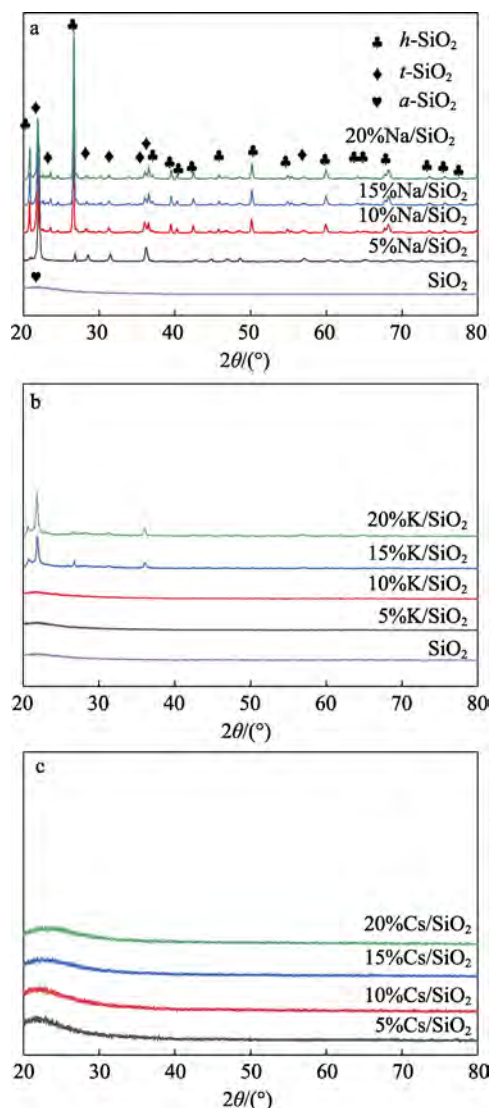


图 3  $xNa(yK/zCs)/SiO_2$  催化剂的 XRD 曲线  
Fig. 3 XRD patterns of  $xNa(yK/zCs)/SiO_2$  catalysts

## 2.2 $N_2$ 物理吸附-脱附分析

$xNa(yK)/\gamma-Al_2O_3$  和  $xNa(yK)/SiO_2$  催化剂的物化性质见表 1。

表 1  $xNa(yK)/\gamma-Al_2O_3$  和  $xNa(yK)/SiO_2$  催化剂的物化性质  
Table 1 Physicochemical properties of  $xNa(yK)/\gamma-Al_2O_3$  and  $xNa(yK)/SiO_2$  catalysts

催化剂	比表面积/( $m^2/g$ )	孔体积/( $cm^3/g$ )	平均孔径/nm
5% Na/ $\gamma-Al_2O_3$	264.5	0.48	7.3
10% Na/ $\gamma-Al_2O_3$	253.9	0.47	7.4
15% Na/ $\gamma-Al_2O_3$	242.2	0.39	6.4
20% Na/ $\gamma-Al_2O_3$	231.9	0.36	6.2
5% K/ $\gamma-Al_2O_3$	208.3	0.38	7.3
10% K/ $\gamma-Al_2O_3$	201.8	0.36	7.2
15% K/ $\gamma-Al_2O_3$	157.7	0.31	7.9
20% K/ $\gamma-Al_2O_3$	144.5	0.25	6.9
5% Na/ $SiO_2$	48.9	0.32	25.5
10% Na/ $SiO_2$	15.2	0.13	35.3
15% Na/ $SiO_2$	1.4	0.01	23.0
20% Na/ $SiO_2$	0.9	0	13.8
5% K/ $SiO_2$	33.8	0.28	32.8
10% K/ $SiO_2$	28.6	0.22	30.7
15% K/ $SiO_2$	17.9	0.16	35.6
20% K/ $SiO_2$	4.2	0.04	36.2

由表 1 可知,  $\gamma-Al_2O_3$  载体中, 随着  $Na^+$  和  $K^+$  含量的增加, 催化剂比表面积和孔体积逐渐减小, 平均孔径大致呈降低趋势, 但降低幅度较小, 这可能是由于催化剂采用等体积浸渍法制备, 随着  $Na^+$  和  $K^+$  含量的增加, 浸渍液的浓度和碱度也逐渐升高, 在浸渍和焙烧过程中, 载体  $\gamma-Al_2O_3$  结构破坏含量增大, 导致催化剂比表面积和孔体积减小, 该结果与催化剂 XRD 分析数据相吻合。对比负载  $Na^+$  和  $K^+$  催化剂的 BET 数据可知, 负载  $K^+$  催化剂的比表面积和孔体积降低幅度更大 (根据图 3,  $SiO_2$  载体催化剂晶型发生变化, 不予考虑), 这可能是由于  $KOH$  的碱强度高于  $NaOH$ , 导致载体  $\gamma-Al_2O_3$  的结构被破坏程度更大。 $SiO_2$  载体上, 随着  $Na^+$  和  $K^+$  含量的增加,  $xNa/SiO_2$  和  $yK/SiO_2$  的比表面积分别由  $48.9 m^2/g$  和  $33.8 m^2/g$  降至  $0.9 m^2/g$  和  $4.2 m^2/g$ 。结合 XRD 表征数据可知, 这可能是由于  $SiO_2$  载体在碱性水热条件下发生晶型转化的结果。

表 2 为  $zCs/Al_2O_3$ 、 $zCs/SiO_2$  催化剂的 BET 表征数据。由表 2 可知, 随着  $Cs^+$  含量的增加, 载体  $\gamma-Al_2O_3$  和  $SiO_2$  的比表面积和孔体积均呈下降趋势。对比表 1 和表 2 发现,  $\gamma-Al_2O_3$  作为载体, 随着  $Cs^+$  含量的增加, 其比表面积和孔体积降低幅度均低于负载  $Na^+$  和  $K^+$  的催化剂 (根据图 3,  $SiO_2$  载体催化剂晶型发生变化, 不予考虑)。结合 XRD 表征数据进一步证实, 以  $Cs_2CO_3$  溶液在载体上引入  $Cs^+$ , 对  $\gamma-Al_2O_3$



载体的侵蚀程度较小。

表2 不同载体的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  催化剂的物化性质

Table 2 Physicochemical properties of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  catalysts with different supports

催化剂	比表面积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔体积/( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	平均孔径/nm
5%Cs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	171.6	0.32	7.5
10%Cs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	162.7	0.30	7.4
15%Cs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	159.1	0.27	6.9
20%Cs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	155.6	0.26	6.7
5%Cs/ $\text{SiO}_2$	97.4	0.36	14.9
10%Cs/ $\text{SiO}_2$	45.1	0.31	27.1
15%Cs/ $\text{SiO}_2$	24.0	0.19	31.4
20%Cs/ $\text{SiO}_2$	14.1	0.12	34.0

### 2.3 催化剂的酸碱性分析

通过多功能动态吸附仪测定催化剂表面酸碱性, 分别得到了相应催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 和  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线, 并对  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  脱附峰面积进行了积分, 根据固体催化剂表面的酸碱位点的划分规则<sup>[20,22-25]</sup>, 弱碱 ( $T_1 < 150^\circ\text{C}$ )、中强碱 ( $150^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 400^\circ\text{C}$ )、弱酸 ( $T_3 < 200^\circ\text{C}$ )、中强酸 ( $200^\circ\text{C} \leq T_4 \leq 400^\circ\text{C}$ ) (其中  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$  代表温度), 进一步研究催化剂表面酸、碱性位点数量分布。

#### 2.3.1 碱金属离子含量和种类对酸碱性的影响

图4为  $x\text{Na}(y\text{K}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 和  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线。

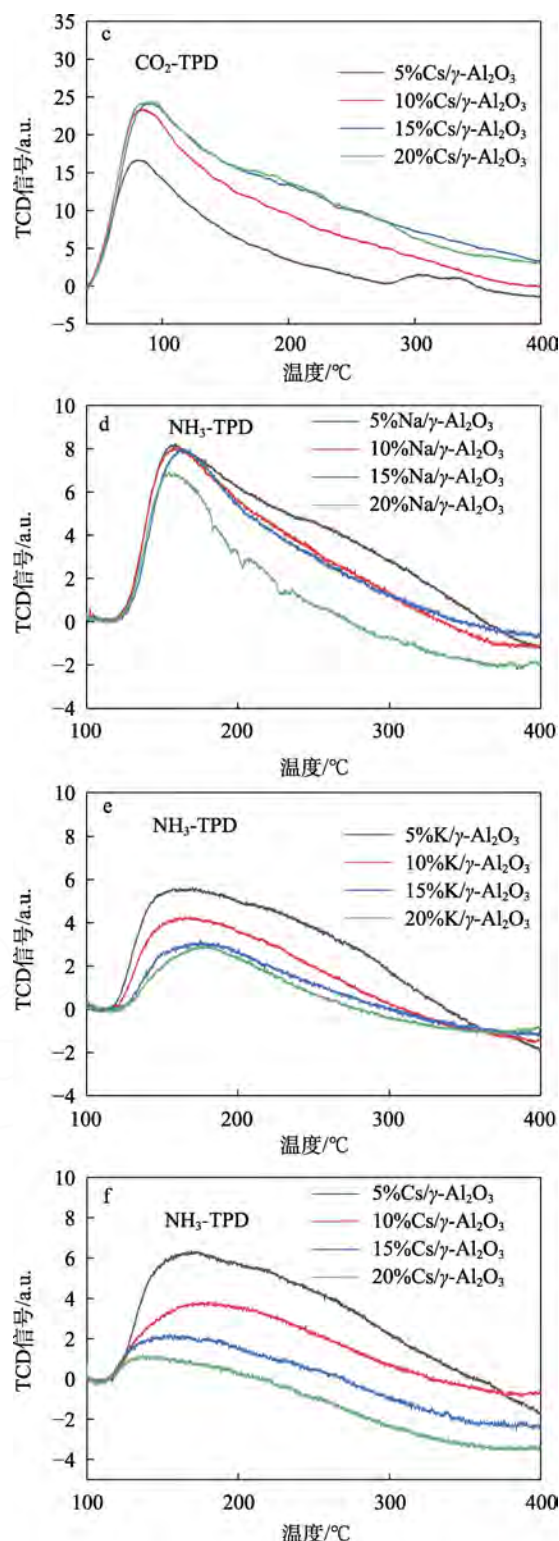
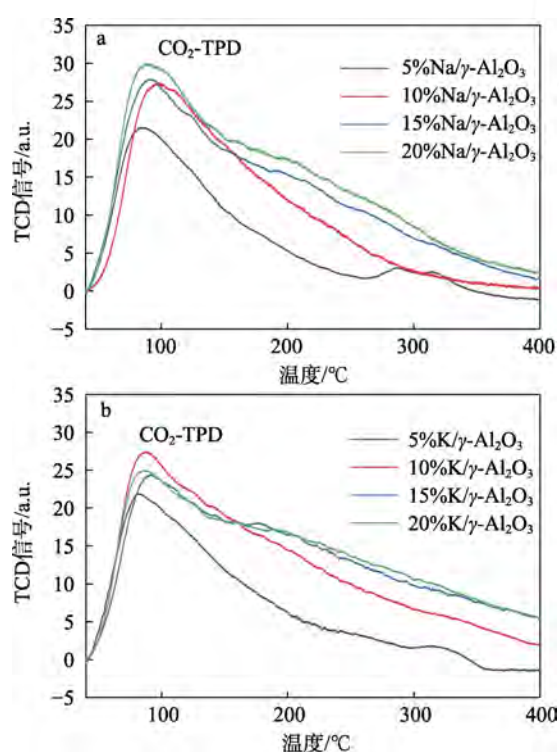


图4  $x\text{Na}(y\text{K}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 和  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

Fig. 4  $\text{CO}_2$ -TPD and  $\text{NH}_3$ -TPD curves of  $x\text{Na}(y\text{K}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts

从图4a~c可以看出,  $x\text{Na}(y\text{K}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂具有明显的  $\text{CO}_2$  脱附峰, 说明该类催化剂具有大量的碱性位点。随着  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cs}^+$  含量的增大,  $\text{CO}_2$  脱附峰面积逐渐增大, 并逐渐向高温方向宽化,

表明碱强度也逐渐增大;当  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cs}^+$  含量 > 15% 后, 继续增加其含量,  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂碱性位点数量和碱强度增加幅度变小。结合表 1 中  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 BET 数据, 随着  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cs}^+$  含量的增大, 催化剂比表面积减小, 导致催化剂表面形成碱性位点数量增加幅度降低<sup>[11]</sup>。从图 4d~e 可以看出,  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂均具有明显的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 且随着  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cs}^+$  含量的增大,  $\text{NH}_3$  脱附峰面积逐渐减小, 同时逐渐向低温方向窄化, 表明催化剂表面酸性位点数量逐渐减少, 酸强度也逐渐降低。催化剂酸性位点主要是载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  本身形成的, 随着碱金属离子的引入, 部分酸性位点被碱金属吸附而减少。

图 5 为以  $\text{SiO}_2$  为载体制得的  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\text{SiO}_2$  催化剂  $\text{CO}_2$ -TPD 和  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线。图 5a 中, 5%Na/SiO<sub>2</sub> 催化剂有 2 个明显的  $\text{CO}_2$  脱附峰, 但随着  $\text{Na}^+$  含量的增大,  $\text{CO}_2$  脱附峰面积逐渐向低温区窄化成单峰, 表明碱强度和碱性位点数量下降,  $\text{Na}^+$  含量达到 20% 时  $\text{CO}_2$  脱附峰基本消失。该结果与以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂规律不同, 这是因为, 随着  $\text{Na}^+$  含量的增大, 碱性水热条件下对载体  $\text{SiO}_2$  结构侵蚀严重, 20%Na/SiO<sub>2</sub> 催化剂比表面积和孔体积分别为 0.9 m<sup>2</sup>/g 和 0 cm<sup>3</sup>/g, 无法形成更多的碱性位点, 导致碱强度和碱性位点数量下降。

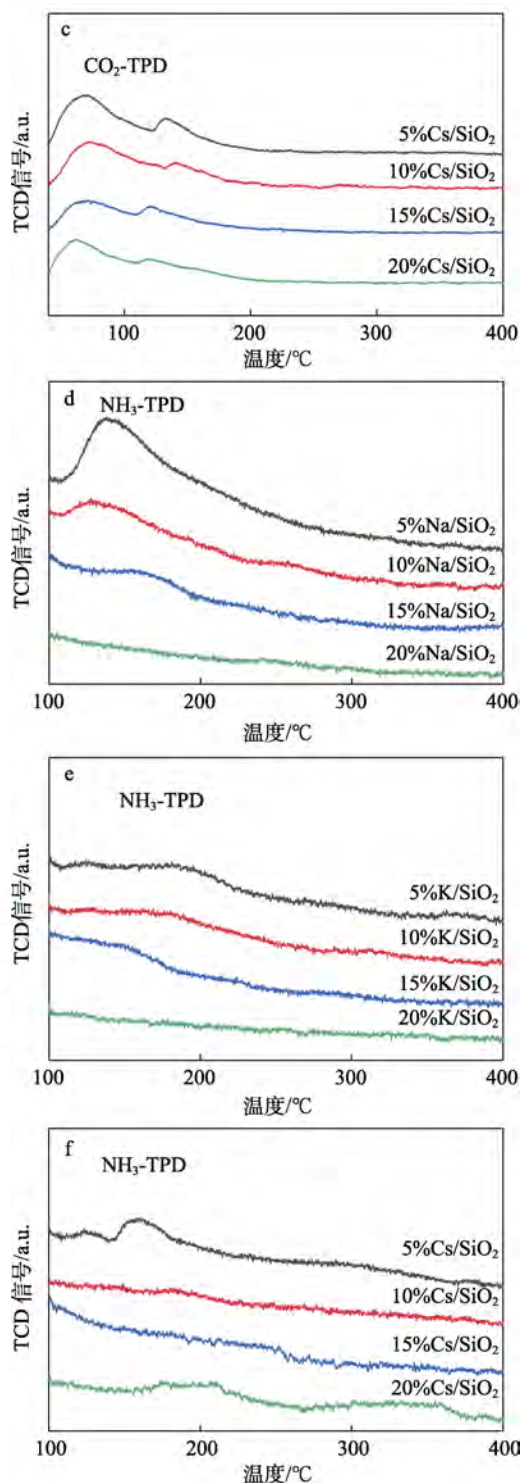
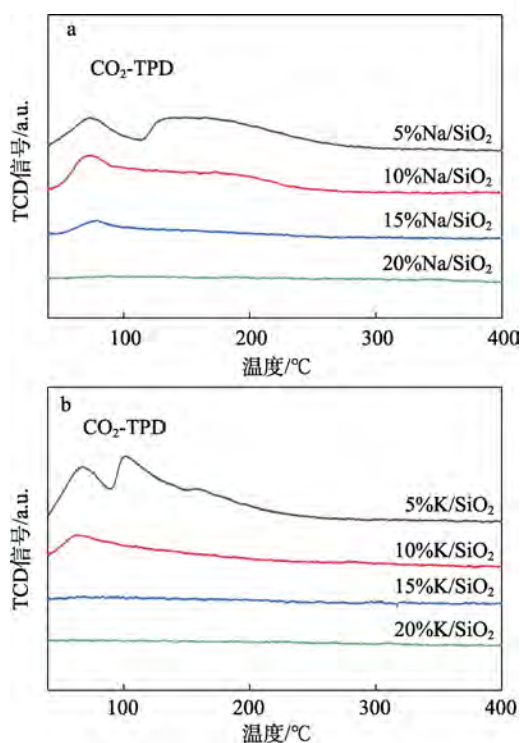


图 5  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\text{SiO}_2$  催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 和  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

Fig. 5  $\text{CO}_2$ -TPD and  $\text{NH}_3$ -TPD curves of  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\text{SiO}_2$  catalysts

由图 5b 可知,  $\text{K}^+$  含量对  $\text{yK}/\text{SiO}_2$  催化剂碱量和碱强度的影响规律与  $x\text{Na}/\text{SiO}_2$  催化剂基本一致。图 5c 中,  $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  催化剂均有明显的  $\text{CO}_2$  脱附峰, 不同于  $x\text{Na}/\text{SiO}_2$  和  $\text{yK}/\text{SiO}_2$  催化剂的  $\text{CO}_2$  脱附峰,  $\text{Cs}^+$

含量增加对  $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  催化剂碱量和碱强度影响规律与  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂基本一致, 这是由于  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  溶液的碱强度低于  $\text{NaOH}$  和  $\text{KOH}$  溶液, 对载体  $\text{SiO}_2$  的物理结构侵蚀程度小于  $\text{NaOH}$  和  $\text{KOH}$  溶液。从图 5d 可以看出,  $5\%\text{Na}/\text{SiO}_2$  催化剂具有明显的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 但随着  $\text{Na}^+$  含量的继续增大,  $\text{NH}_3$  脱附峰逐渐消失;  $\text{yK}/\text{SiO}_2$  和  $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  催化剂基本无  $\text{NH}_3$  脱附峰, 可知该类催化剂基本无酸性。所以,  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\text{SiO}_2$  催化剂在催化过程中的催化活性中心主要以碱活性中心为主。

综上可知, 采用浸渍法在  $\text{SiO}_2$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上引入碱金属离子, 不仅会在催化剂表面形成碱性位点, 中和酸性位点, 而且会造成载体比表面积等结构的改变, 催化剂表面酸碱性位点数量和强度与

碱金属离子种类含量以及载体性质相关。

2.3.2 碱金属离子含量和种类对酸碱分布的影响

不同催化剂酸、碱性位点的定量分析结果如表 3 所示。由表 3 可知, 随着  $\text{Na}^+$  含量的增多,  $x\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂弱碱性位点数量占总碱性位点摩尔分数由 63% 降低至 45%, 中强碱性位点占总碱性位点摩尔分数由 37% 增加至 55%; 总酸性位点数量逐渐减少, 其中弱酸性位点占总酸性位点摩尔分数由 64% 增加至 87%, 中强酸性位点占总酸性位点摩尔分数由 36% 降低至 13%。由此可见,  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中  $\text{Na}^+$  含量在 5%~15% 时, 总碱性位点数量逐渐增加, 其中, 主要增加的是中强碱性位点的数量。 $\text{yK}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂变化规律与之相似。

表 3  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的酸、碱活性位点数量  
Table 3 Acid and basic active sites of  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts

催化剂	碱性位点数量/(mmol $\text{CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )			弱碱性位点 中强碱性位点		酸性位点数量/( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ )			弱酸性位点 中强酸性位点	
	弱碱	中强碱	总碱	摩尔分数/%	摩尔分数/%	弱酸	中强酸	总酸	摩尔分数/%	摩尔分数/%
5%Na/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.145	0.084	0.229	63	37	4.07	2.28	6.35	64	36
10%Na/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.176	0.140	0.316	56	44	3.64	1.10	4.74	77	23
15%Na/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.192	0.243	0.435	44	56	3.28	0.96	4.24	77	23
20%Na/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.204	0.248	0.452	45	55	2.60	0.39	2.99	87	13
5%K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.149	0.091	0.240	62	38	3.35	1.67	5.02	67	33
10%K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.184	0.209	0.393	47	53	2.32	0.64	2.96	78	22
15%K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.162	0.233	0.395	41	59	1.55	0.43	1.98	78	22
20%K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.164	0.219	0.383	43	57	1.41	0.27	1.68	84	16
5%Cs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.108	0.06	0.168	64	36	3.80	2.26	6.06	63	37
10%Cs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.157	0.135	0.292	54	46	2.08	0.79	2.87	72	28
15%Cs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.161	0.195	0.356	45	55	1.50	0.39	1.89	79	21
20%Cs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.165	0.177	0.342	48	52	0.97	0.13	1.10	88	12

表 4 为  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\text{SiO}_2$  催化剂的酸、碱性位点的定量结果。

表 4  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\text{SiO}_2$  催化剂的酸、碱活性位点数量  
Table 4 Number of acid and basic active sites of  $x\text{Na}(\text{yK}/z\text{Cs})/\text{SiO}_2$  catalysts

催化剂	碱性位点数量/(mmol $\text{CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )			弱碱性位点 中强碱性位点		酸性位点数量/( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ )			弱酸性位点 中强酸性位点	
	弱碱	中强碱	总碱	摩尔分数/%	摩尔分数/%	弱酸	中强酸	总酸	摩尔分数/%	摩尔分数/%
5%Na/ $\text{SiO}_2$	0.020	0.024	0.044	46	54	0.011	0.002	0.013	85	15
10%Na/ $\text{SiO}_2$	0.023	0.014	0.037	63	37	0.002	—	0.002	100	0
15%Na/ $\text{SiO}_2$	0.008	0.003	0.011	71	29	—	—	—	—	—
20%Na/ $\text{SiO}_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5%K/ $\text{SiO}_2$	0.043	0.015	0.058	74	26	—	—	—	—	—
10%K/ $\text{SiO}_2$	0.013	0.001	0.014	90	10	—	—	—	—	—
15%K/ $\text{SiO}_2$	0.002	0.002	0.004	50	50	—	—	—	—	—
20%K/ $\text{SiO}_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5%Cs/ $\text{SiO}_2$	0.030	0.004	0.034	88	12	0.003	0	0.003	100	0
10%Cs/ $\text{SiO}_2$	0.031	0.006	0.037	84	16	—	—	—	—	—
15%Cs/ $\text{SiO}_2$	0.023	0.007	0.030	77	23	—	—	—	—	—
20%Cs/ $\text{SiO}_2$	0.022	0.003	0.025	89	11	—	—	—	—	—

注: “—” 代表 “无”, 下同。

由表 4 可知,  $x\text{Na}/\text{SiO}_2$  催化剂酸、碱性位点较少, 20% $\text{Na}/\text{SiO}_2$  催化剂几乎无酸碱活性位点。其中, 5% $\text{Na}/\text{SiO}_2$  和 10% $\text{Na}/\text{SiO}_2$  催化剂的中强碱性位点摩尔分数分别为 54%、37%, 均高于同等含量的  $\text{K}/\text{SiO}_2$  和  $\text{Cs}/\text{SiO}_2$ ; 5% $\text{K}/\text{SiO}_2$  催化剂弱碱性位点数量最多 (0.043 mmol/g<sub>cat</sub>), 其弱碱性位点摩尔分数为 74%, 10% $\text{K}/\text{SiO}_2$  催化剂弱碱性位点摩尔分数达到 90%, 但碱量仅为 0.014 mmol/g<sub>cat</sub>;  $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  催化剂弱碱性位点摩尔分数高于  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  催化剂。所以,  $x\text{Na}(y\text{K}/z\text{Cs})/\text{SiO}_2$  催化剂的浸渍液碱性强度会影响载体  $\text{SiO}_2$  晶型, 改变其比表面积, 从而影响催化剂表面的酸碱量和酸碱强度分布。

### 2.3.3 不同载体对酸碱性的影响

对比表 3 和表 4 中  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  催化剂表面酸、碱性位点的定量分析数据可以看出,  $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  催化剂表面总碱性位点数量仅为  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 10% 左右, 尤其是归属于强碱性位的量仅为  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 1%, 可见  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体催化剂比  $\text{SiO}_2$  载体催化剂具有更强的酸碱性, 同时其酸碱活性位数量也较多。

## 2.4 催化剂催化 MP 与甲醛气相缩合性能

催化剂活性评价采用微型固定床反应装置。工艺条件为: 反应压力 0.2 MPa、总进料质量空速为  $1.2\text{ h}^{-1}$ 、反应温度  $370\text{ }^\circ\text{C}$ 。表 5 为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体催化剂催化 MP 和甲醛气相缩合反应结果。

表 5 不同催化剂活性评价  
Table 5 Activity evaluation of different catalysts

催化剂	MP 转化率/%	MMA 选择性/%	MI 选择性/%	二甲醚质量分数/%
5% $\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	14.09	96.51	3.49	0.6
10% $\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	16.87	95.31	4.69	—
15% $\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	19.07	94.06	5.94	—
20% $\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	13.69	91.63	8.37	—
5% $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15.76	94.83	5.17	0.34
10% $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	17.69	90.38	9.62	—
15% $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15.86	83.39	16.61	—
20% $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	6.73	74.23	25.77	—
5% $\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	19.19	93.37	6.63	0.88
10% $\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	22.74	86.91	13.09	—
15% $\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	24.44	82.78	17.22	—
20% $\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20.33	76.71	23.29	—

从表 5 可以看出, 对于  $x\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 当  $\text{Na}^+$  含量由 5% 增加至 15% 时, MP 转化率由 14.09% 增至 19.07%, 而目标产物 MMA 的选择性由 96.51% 降至 94.06%, 主要副产物为异丁酸甲酯 (MI), 且在  $\text{Na}^+$  含量 5% 时产物中检测到二甲醚。当  $\text{Na}^+$  含量

提高到 20% 时, MP 转化率降至 13.69%, 且目标产物 MMA 选择性降至 91.63%。根据表 3 中催化剂的酸、碱活性位点的定量分析结果可知, 随着  $\text{Na}^+$  含量的增加, 表面酸性位和酸强度降低, 但弱碱量、强碱量和总碱量均增大, 且强碱量摩尔分数逐渐增大, 由此可以推测, 产物中二甲醚的消失可能与催化剂表面酸性位点降低有关, 因为溶剂甲醇在催化剂酸性位点催化作用下易发生脱水醚化反应<sup>[26]</sup>。而 MP 与甲醛缩合反应遵循典型 Adol 缩合<sup>[27]</sup>反应机制, 因而随着催化剂表面碱性位数量增多和碱性增强, 反应速率增大, MP 转化率提高。而 MI 可能是由 MMA 发生氢转移反应的产物, 随着催化剂表面强碱性位数量的增加, 氢转移反应速率升高, 导致产物中 MI 浓度升高, 目标产物 MMA 选择性降低。

在相同反应工艺条件下,  $y\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化 MP 与甲醛缩合反应规律与  $x\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  基本一致。但  $y\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对目标产物 MMA 的选择性降低幅度更大。对比表 3 中  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载相同含量  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  催化剂表面酸碱量测定数据可以看出, 负载相同含量  $\text{K}^+$  催化剂表面的强碱性位点含量更高, 这进一步说明, 催化剂表面强碱性位有利于氢转移反应的发生。而  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂对 MP 的转化率均高于  $x\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $y\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 对 MMA 的选择性相对较低, 且下降幅度也较小。对比  $x\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $y\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面酸碱量测定数据, 催化剂  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面总碱量、强碱量和弱碱量均低于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载相同含量的  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  催化剂。表明 MP 与甲醛气相缩合反应并不是催化剂表面碱性位点数量越多越好。

表 6 为以  $\text{SiO}_2$  为载体制得的催化剂催化 MP 和甲醛气相缩合反应结果。由表 6 可知, 在相同工艺条件 (同 2.4 节) 下,  $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  催化剂催化 MP 与甲醛气相缩合的反应规律与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载不同碱金属离子催化剂基本相同。随着 Cs 含量的提高, MP 转化率先增大后降低, MMA 的选择性呈先升高后下降趋势, 但与  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相比, 其催化性能得到大幅度提升。当 Cs 含量为 10% 时, MP 转化率达到 41.03%, 且 MMA 选择性为 99.20%。对比表 3 和表 4 中  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  表面酸、碱性位点的定量分析数据可以发现,  $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  催化剂表面总碱性位点数量仅为  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 10% 左右, 尤其是归属于强碱性位的量仅为  $z\text{Cs}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 1%。 $z\text{Cs}/\text{SiO}_2$  催化剂弱碱性位点摩尔分数均高于  $x\text{Na}/\text{SiO}_2$ 、 $y\text{K}/\text{SiO}_2$  催化剂, 其中, 10% $\text{Cs}/\text{SiO}_2$ 、5% $\text{Na}/\text{SiO}_2$  和 5% $\text{K}/\text{SiO}_2$  催化剂表面总碱性位数量基本相当, 但由图 5a~c 可知, 10% $\text{Cs}/\text{SiO}_2$  在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  前的  $\text{CO}_2$  脱附峰面积比 5% $\text{Na}/\text{SiO}_2$  和 5% $\text{K}/\text{SiO}_2$  催化剂大, 对应



表6 催化性能评价数据,可以推测,有利于MP与甲醛缩合反应的活性位点主要对应于CO<sub>2</sub>脱附峰在100℃前的弱碱性位点。

表6 SiO<sub>2</sub>为载体催化剂活性评价

Table 6 Activity evaluation of silica supported catalysts

催化剂	MP 转化率/%	MMA 选择性/%	MI 选择性/%	二甲醚质量分数/%
5%Na/SiO <sub>2</sub>	7.21	94.14	5.86	—
10%Na/SiO <sub>2</sub>	2.25	98.26	1.74	—
5%K/SiO <sub>2</sub>	14.36	85.01	14.99	—
10%K/SiO <sub>2</sub>	2.58	94.65	5.35	—
5%Cs/SiO <sub>2</sub>	28.84	99.06	0.94	—
10%Cs/SiO <sub>2</sub>	41.03	99.20	0.80	—
15%Cs/SiO <sub>2</sub>	29.41	99.02	0.98	—
20%Cs/SiO <sub>2</sub>	23.96	98.92	1.08	—

根据以上结果,并结合表1和表2可知,随着碱金属离子含量的增加,xNa(yK/zCs)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和xNa(yK/zCs)/SiO<sub>2</sub>的比表面积和孔体积呈逐渐降低趋势,而催化剂活性逐渐增大,可知催化剂的比表面积和孔体积大小与其催化酯醛气相缩合反应性能无直接关联。15%Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和10%Cs/SiO<sub>2</sub>催化活性较佳,MP转化率分别为24.44%和41.03%,表明Cs<sup>+</sup>相较于Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>,对该反应正向进行具有优势。催化剂酸性位点的存在会导致作为溶剂的甲醇发生脱水醚化反应,影响反应过程和反应速度,故几乎不存在酸性位点的10%Cs/SiO<sub>2</sub>催化剂活性优于15%Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。同时,10%Cs/SiO<sub>2</sub>催化剂表面弱碱性位点数量与中强碱性位点数量之比较大,因此与其催化酯醛气相缩合反应性能呈正相关关系。

### 3 结论

在反应压力0.2 MPa,总进料质量空速为1.2 h<sup>-1</sup>,反应温度370℃的工艺条件下,10%Cs/SiO<sub>2</sub>催化剂的MP转化率最高(41.03%),MMA选择性为99.20%。10%Cs/SiO<sub>2</sub>催化剂表面没有明显的氨解吸峰,表面弱碱性位点数量与中强碱性位点数量之比较大,根据表征和评价结果可知:

(1) 随着浸渍液的浓度和碱度逐渐升高,载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>结构破坏含量增大,载体SiO<sub>2</sub>在碱性水热条件下发生晶型转化,均导致催化剂比表面积和孔体积减小。催化剂的比表面积和孔体积大小与其催化酯醛气相缩合反应性能无直接关联。

(2) 催化剂表面酸性位点的存在对改善其催化酯醛气相缩合反应性能基本没有益处,反而增加溶剂甲醇的分子间脱水反应发生的几率。

(3) 催化剂表面中强碱性位点的存在不仅不利于催化剂催化酯醛气相缩合反应活性的提高,而且会增加氢转移反应发生的几率,从而降低目标产物MMA的选择性。

(4) 催化剂表面弱碱性位点数量与中强碱性位点数量之比与其催化酯醛气相缩合反应性能呈正相关关系。

本文初步完成催化剂酸碱性催化酯醛缩合反应性能关系的探讨,为后续的酯醛缩合催化剂的制备研究提供知识基础。

### 参考文献:

- [1] ZUO J (左杰), TIAN S Y (田绍友). The industrialization synthetic process of MMA and the current development situation[J]. Tianjin Chemical Industry (天津化工), 2017, 31(3): 13-16.
- [2] SHI Y J (石永杰), SUN X Q (孙向前), SHI H L (石好亮), et al. Reaserch progress in industial synthesis of methyl methacrylate[J]. Fine and Specialty Chemicals (精细与专用化学品), 2020, 28(5): 38-43.
- [3] WANG G (王刚), LI Z X (李增喜), LI C S (李春山). One-step synthesis of methyl propionate and methanol under mild condition[J]. Scientia Sinica Chimica (中国科学: 化学), 2021, 51(2): 235-241.
- [4] ZHOU C Y (周春艳). Market analysis of methyl methacrylate[J]. Chemical Industry (化学工业), 2021, 39(3): 81-86.
- [5] LIU Y (刘艳). Application of MMA waterproof coating in roof renovation project[J]. China Building Waterproofing (中国建筑防水), 2020, 12: 15-19.
- [6] WANG X X (王晓曦). Synthesis and application of novel self-healing microcapsules containing MMA monomer[D]. Qingdao: Shandong University (山东大学), 2020.
- [7] LI B (李斌), XIE M (解铭), QI X (齐翔), et al. Progress in preparation of methyl methacrylate by ethylene route[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2019, 38(4): 1739-1745.
- [8] YU P (于鹏), HUANG F L (黄凤兰), LIU Y F (柳延峰), et al. Study on esterification of methyl methacrylate from acetone cyanohydrin[J]. Science & Technology in Chemical Industry (化工科技), 2016, 24(1): 59-61.
- [9] ZHANG Y (张玥), ZHANG M (张萌). Research progress in the production of methyl methacrylate by isobutene two-step[J]. Process Contemporary Chemical Industry (当代化工), 2018, 47(7): 1494-1496, 1500.
- [10] WANG G Y (王光永), LI R (李荣), YAN Y (鄢义), et al. Study on aldol condensation catalyst for methyl methacrylate synthesis[J]. Natural gas chemical industry (天然气化工), 2020, 45(5): 1-5, 30.
- [11] BAILEY O H, MONTAG R A, YOO J S. Methacrylic acid synthesis I. Condensation of propionic acid with formaldehyde over alkali metal cation on silica catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1992, 88(2): 163-177.
- [12] YANG X L (杨小林), FENG Y F (冯裕发), ZHOU P P (周鹏鹏). Synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate catalyzed by Cs/SiO<sub>2</sub>[J]. Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 2020, 37(2): 5-10.
- [13] FENG Y F (冯裕发), ZHOU W Y (周维友), LIU Y (刘洋), et al. Synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate over K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2015, 34(3): 797-801.
- [14] LI B, YAN R Y, WANG L, et al. SBA-15 supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis via condensation of methyl propionate with formaldehyde[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(4): 1386-1394.
- [15] WIERZCHOWSKI P T, ZATORSKI L W. Aldol condensation in gaseous phase by zeolite catalysts[J]. Catalysis Letters, 1991, 9(5): 411-414.
- [16] AI M. Formation of acrylaldehyde by vapor-phase aldol condensation I. Basic oxide catalysts[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1991, 64(4): 1346-1530.
- [17] WANG Y N, YAN R Y, LYU Z P, et al. Lanthanum and cesium-loaded SBA-15 catalysts for MMA synthesis by aldol condensation of methyl propionate and formaldehyde[J]. Catalysis Letters, 2016,

- 146(9): 1808-1818.
- [18] LI B, YAN R Y, WANG L *et al.* Synthesis of methyl methacrylate by aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(8): 829-838.
- [19] WANG H (王红), QIN Y C (秦玉才), FAN Y C (范跃超), *et al.* Preparation of CuHY zeolites adsorbent by impregnation method and its desulfurization performance[J]. *Journal of Petrochemical University (石油化工高等学校学报)*, 2014, 27(3): 11-15
- [20] GUO Z J (郭志军). Study of Cs-P based catalysts for synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate and formaldehyde[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学), 2020.
- [21] LAI C W (赖崇伟), LI J (李洁), XIONG G Y (熊国焱), *et al.* Study on Cs/SiO<sub>2</sub> catalysts for synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate and formaldehyde[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2014, 39(6): 1-4, 20.
- [22] DÍEZ V K, APESTEGUÍA C R, COSIMO J I. Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2000, 63(1): 53-62.
- [23] ZHAO H, ZUO C C, YANG D, *et al.* Effects of support for vanadium phosphorus oxide catalysts on vapor-phase aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(50): 12693-12702.
- [24] KIM M, CHO I, PARK J, *et al.* Adsorption of CO<sub>2</sub> and CO on H-zeolites with different framework topologies and chemical compositions and a correlation to probing protonic sites using NH<sub>3</sub> adsorption[J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23(2): 291-299.
- [25] KATADA N, NIWA M. Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia[J]. *ChemInform*, 2004, 35(51): 161-170.
- [26] FENG X Z (丰秀珍). Preparation and properties of industrial catalysts for dimethyl ether synthesis from methanol dehydration[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2016.
- [27] SAUNDERS R H, MURRAY M J. The aldol condensation. III. aldol-aldehyde addition products and their derivatives[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66(2): 206-208.
- (上接第 665 页)
- [35] GUO F, CAI Y, GUAN W S, *et al.* Graphite carbon nitride/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic performance for degradation of tetracycline under visible light irradiation[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110: 370-378.
- [36] GUO F, SHI C L, SUN W, *et al.* Pomelo biochar as an electron acceptor to modify graphitic carbon nitride for boosting visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 48: 1-11.
- [37] SHAN J Y, WU X L, LI C F, *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO magnetic nanocomposite mechanism: Modeling and optimization[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(3): 8098-8109.
- [38] XU F H, AN N, LAI C, *et al.* Nitrogen-doping coupled with cerium oxide loading co-modified graphitic carbon nitride for highly enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133648.
- [39] YAN L, HOU J Y, LI T T, *et al.* Tremella-like integrated carbon nitride with polyvinylimine-doped for enhancing photocatalytic degradation and hydrogen evolution performances[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 279: 119766.
- [40] YE Q J, XU L, XIA Y, *et al.* Zinc oxide quantum dots/graphitic carbon nitride nanosheets based visible-light photocatalyst for efficient tetracycline hydrochloride degradation[J]. *Journal of Porous Materials*, 2022, 29(2): 571-581.
- [41] ZHOU T Y, LI T T, HOU J Y, *et al.* Tailoring boron doped intramolecular donor-acceptor integrated carbon nitride skeleton with propelling photocatalytic activity and mechanism insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136643.
- [42] ZHOU T Y, SHI J M, LI G J, *et al.* Advancing  $n-\pi^*$  electron transition of carbon nitride *via* distorted structure and nitrogen heterocycle for efficient photodegradation: Performance, mechanism and toxicity insight[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 632: 285-298.
- [43] WANG Q R, SHI Y X, LV S Y, *et al.* Peroxymonosulfate activation by tea residue biochar loaded with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the degradation of tetracycline hydrochloride: Performance and reaction mechanism[J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2021, 11(30): 18525-18538.
- [44] WANG X Y, JIANG J J, MA Y H, *et al.* Tetracycline hydrochloride degradation over manganese cobaltate (MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) modified ultrathin graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanosheet through the highly efficient activation of peroxymonosulfate under visible light irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 600: 449-462.
- [45] CUI X L, LIU X, LIN C Y, *et al.* Activation of peroxymonosulfate using drinking water treatment residuals modified by hydrothermal treatment for imidacloprid degradation[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126820.
- [46] TAN J, LI Z F, LI J, *et al.* Visible-light-assisted peroxymonosulfate activation by metal-free bifunctional oxygen-doped graphitic carbon nitride for enhanced degradation of imidacloprid: Role of non-photochemical and photocatalytic activation pathway[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 423(Part B): 127048.
- [47] GAO H H, YANG H C, XU J Z, *et al.* Strongly coupled g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> quantum dots as 2D/0D heterostructure composite for peroxymonosulfate activation[J]. *Small*, 2018, 14(31): 1801353.
- [48] SHE X J, WU J J, XU H, *et al.* High efficiency photocatalytic water splitting using 2D  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme catalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700025.
- [49] CHEN C, MA T F, SHANG Y N, *et al.* *In-situ* pyrolysis of enteromorpha as carbocatalyst for catalytic removal of organic contaminants: Considering the intrinsic N/Fe in enteromorpha and non-radical reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 382-395.
- [50] YU J G, DAI G P, HUANG B B. Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 16394-16401.

(上接第 686 页)

- [21] ZHANG X Y (张馨月), QIU D (仇丹), WANG Y J (王亚娟), *et al.* Modification of water-soluble octenylsuccinate starch ester with sodium trimetaphosphate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 656-664.
- [22] YANG S, MA H, CHEN Y, *et al.* Optimization of processing parameters in poly(lactic acid)-reinforced acetylated starch composite films by response surface methodology[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2023, 32: 251-261.
- [23] SHI H F (石海峰), HU J R (胡金蕊). Synthesis and characterization of polylactic acid grafted with cellulose diacetate[J]. *Journal of Tianjin University of Technology (天津理工大学学报)*, 2021, 40(6): 41-46.
- [24] GONG Q X (龚晴霞), TU K H (涂克华), WANG L Q (王利群). *In-situ* preparation of starch grafted polylactic acid[J]. *Journal of High Molecules (高分子学报)*, 2006, 37(9): 1045-1049.
- [25] CHEN X L (陈兴利), ZHAO M L (赵美丽). Instrumental analysis technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2016.
- [26] REN J (任静), LIU G (刘刚), OU Q H (欧全宏), *et al.* Identification of starch from six different plant sources using FTIR combined with DWT[J]. *Hubei Agricultural Sciences (湖北农业科学)*, 2016, 55(5): 1277-1280.
- [27] HUANG C G (黄承刚), LI J Y (李津源), XU R Y (徐任园), *et al.* Effect of amylose content on the formation and physicochemical properties of starch fatty acid complex[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2022, 43(13): 49-55.