

气-固催化氧化制备 2-萘甲醛的 工艺条件及反应动力学研究

刘梦豪^{1,2}, 于毅², 杨幸川², 徐丽^{1,2*}, 刘国际², 姚怀伟¹

(1.煤基生态精细化工河南省工程实验室, 河南 济源 454650; 2.郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:为了提高气-固相催化氧化 2-甲基萘反应中目标产物 2-萘甲醛的收率, 确定了反应的最佳工艺条件并研究了其反应动力学。结果表明, 对于优选的掺杂 1% 镓的钒钛基 (1GVT) 催化剂, 在反应温度为 380℃、空速为 13 000 h⁻¹、进料流量为 4.75×10⁻⁴ mol/h 的最佳工艺条件下, 2-萘甲醛收率为 35.08%, 且催化剂活性在连续反应 180 h 后仍然保持稳定。

关键词:钒钛基催化剂; 镓; 2-甲基萘; 2-萘甲醛; 反应动力学

中图分类号: O6-1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)01-0175-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.031

Study on technological conditions and reaction kinetics for preparation of 2-naphthaldehyde by gas-solid phase catalytic oxidation

LIU Meng-hao^{1,2}, YU Yi², YANG Xing-chuan², XU Li^{1,2*}, LIU Guo-ji², YAO Huai-wei¹

(1.Henan Provincial Engineering Laboratory of Coal-based Ecological Fine Chemicals, Jiyuan 454650, China;

2.School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to improve the yield of the target product 2-naphthaldehyde in the gas-solid phase catalytic oxidation of 2-methyl naphthalene, the optimum reaction conditions are determined according to the preferred catalyst, and the reaction kinetics is studied. For the preferred vanadium-titanium based (1GVT) catalyst doped with 1% gallium, the effects of reaction temperature, space velocity and feed flow rate on the reaction are investigated by single factor experiment in a fixed bed reactor. The results show that the yield of 2-naphthaldehyde reaches 35.08% under the optimum conditions that the reaction temperature is 380℃, the space velocity is 13 000 h⁻¹ and the feed flow rate is 4.75 ×10⁻⁴ mol·h⁻¹. The catalyst remains stable activity after it has served for 180 h of continuous reaction.

Key words: nitrogen doping; gallium; 2-methyl naphthalene; 2-naphthaldehyde; reaction kinetics

2-萘甲醛作为一种重要的化工原料被广泛用于药物合成的中间体^[1]、合成有机产物^[2]和高分子材料单体的底物^[3]。由于传统液相制备法有许多不足, 至今不能实现 2-萘甲醛大规模的生产及应用^[4-5]。鉴于此, 选取一种廉价且易得的 2-甲基萘 (2-MN) 作原料, 通过气-固相催化 2-甲基萘氧化反应制备 2-萘甲醛的工艺对于实现工业化生产具有重要价值。由于该反应网络兼具平行与连串反应, 从而导致 2-萘甲醛的收率较难提高; 并且该反应是一个强放热反应体系, 要严格控制反应过程中的温度, 避免由于催化剂烧结导致 2-萘甲醛的收率降低。

在气-固相催化氧化 2-甲基萘制备 2-萘甲醛的反应过程中, 反应温度、空速以及进料流量等工艺条件都会对催化剂活性及产物收率造成影响。选取

掺杂 1% 镓的钒钛基 (1GVT) 催化剂, 并以 2-萘甲醛的收率为主要评价标准, 采用单因素实验考察工艺条件对催化剂性能的影响。选择简化的反应网络研究其反应动力学^[6]。在相关预实验的基础上, 通过固定床反应器中测得不同空速、温度条件下的反应数据。采用 MATLAB 编程, 估计模型中的相关参数, 确定反应动力学方程, 并通过 F 检验和 ρ^2 检验对模型进行验证与评估。

1 气-固相制备 2-萘甲醛的工艺条件研究

1.1 工艺条件对钒钛基催化剂催化性能的影响

1.1.1 反应温度的影响

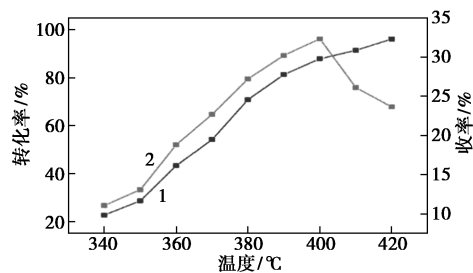
反应温度的升高会对反应活性产生影响。在气固相催化 2-甲基萘氧化反应中, 存在多条或平行或连串的反应路径, 不同反应路径的活化能也不相同。

收稿日期: 2022-08-29; 修回日期: 2022-10-30

基金项目: 煤基生态精细化工河南省工程实验室开放课题 (C202003)

作者简介: 刘梦豪 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向为离子液体的合成及应用, 115936042550@163.com; 徐丽 (1981-), 女, 博士, 教授, 研究方向为新型催化材料 (离子液体、纳米催化材料) 的开发及应用, 通讯联系人, xuli@zzu.edu.cn。

主副反应的反应速度都会随着反应温度的升高而加快,但对不同的反应路径来说加快的程度不同^[7]。鉴于此,以 1GVT 为催化剂,在反应温度为 340~420℃、空速为 10 000 h⁻¹、进料流量为 3.63×10⁻⁴ mol/h 的条件下,考察反应温度对催化反应性能的影响,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,在所考察的温度范围内,2-甲基萘的转化率均随着反应温度的升高而增大。随着温度的升高,2-萘甲醛的收率逐渐增加,但当反应温度高于 400℃时,副产物不断增多,导致 2-萘甲醛的收率开始下降。原因是由于生成 2-萘甲醛的活化能低于其他副产物,升高温度有利于苯酐、萘醌等副产物的生成。而在较低的温度范围,2-萘甲醛具有较高的选择性,配合以快速增长的转化率,2-萘甲醛收率逐渐增加。在高于 400℃时,副反应的加快,从而导致 2-萘甲醛的选择性急剧降低,2-萘甲醛的收率开始下降。综合考虑,较适宜的反应温度范围为 390~410℃。



1—2-甲基萘转化率;2—萘甲醛收率

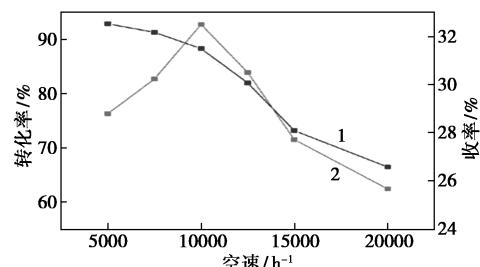
图 1 2-甲基萘转化率和 2-萘甲醛收率随反应温度的变化情况

1.1.2 空速的影响

在气固相催化反应中,空速的大小可以用来衡量原料停留时间,评估装置产能,并且也会影响反应的进程与结果^[8]。如果空速较小,2-甲基萘在催化剂床层停留的时间过长,虽然反应较充分,但急剧增加的副产物也会降低目的产物 2-萘甲醛的选择性。反之空速过大则会使得反应不充分,原料的利用率降低,同样难以获得较高的 2-萘甲醛收率。

以 1GVT 为催化剂,在反应温度为 400℃、空速为 5 000~20 000 h⁻¹、进料流量为 3.63×10⁻⁴ mol/h 的条件下,考察空速对催化反应性能的影响,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,2-甲基萘的转化率随着空速的升高而减小,这是由于原料 2-甲基萘停留时间减少导致反应深度降低。2-萘甲醛的收率随着空速的升高表现出火山形变化趋势,在较低的空速范围,随着空速升高,副反应减少,2-萘甲醛选择性的升高能够弥补甚至超过转化率降低所带来的

负面影响,因而在空速为 10 000 h⁻¹时 2-萘甲醛的收率最高。进一步增加空速,反应活性急剧降低,并且 2-萘甲醛的收率的降低速度增加。综合考虑,适宜的反应空速为 10 000 h⁻¹。

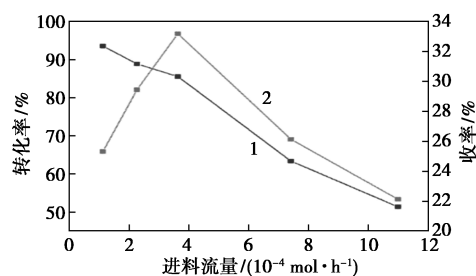


1—2-甲基萘转化率;2—萘甲醛收率

图 2 2-甲基萘转化率和 2-萘甲醛收率随空速的变化情况

1.1.3 进料流量的影响

以 1GVT 为催化剂,在反应温度为 400℃、空速为 10 000 h⁻¹、2-甲基萘进料流量为 1.12~11×10⁻⁴ mol/h 的条件下,考察进料流量对催化反应性能的影响,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,随着进料流量的增大,2-甲基萘的转化率不断降低,而 2-萘甲醛的收率呈现先升后降的趋势,这是由于活性位点相对数量的增多造成副反应加剧,从中选择一个合适的进料流量使得 2-萘甲醛的收率较大,并且 2-甲基萘的转化率较高。实验结果表明,极大值对应的 2-甲基萘进料流量为 3.72×10⁻⁴ mol/h。



1—2-甲基萘转化率;2—萘甲醛收率

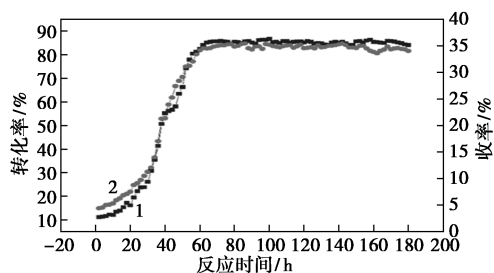
图 3 2-甲基萘转化率和 2-萘甲醛收率随进料流量的变化情况

1.2 催化剂稳定性测试

在温度为 380℃、流量为 4.75×10⁻⁴ mol/h、空速为 13 000 h⁻¹的条件下,对 1GVT 催化剂进行了稳定性测试,2-甲基萘转化率和 2-萘甲醛收率随反应时间的变化情况如图 4 所示。

由图 4 可知,催化剂在使用初期的活性较低,经过 60 h 的诱导期后,催化性能逐渐达到最佳,并在之后运行的 120 h 内,催化活性仍能保持较高水平,

表明 1GVT 催化剂具有较强的稳定性。



1—2-甲基萘转化率;2—萘甲醛收率

图4 1GVT 催化剂活性随反应时间的变化情况

2 气-固相催化 2-甲基萘氧化反应动力学研究

2.1 反应动力学研究

2.1.1 反应器类型的确定

常用于气固相催化反应的动力学研究的反应器有循环无梯度反应器和固定床积分反应器^[9]。循环无梯度反应器反应温度易控制、实验数据处理方便,但较低的反应物转化率使得其对于产物分析的要求较高。同时由于实验设备的限制,实验选取固定床反应器进行动力学数据测定。

2.1.2 恒温区测定与平推流判断

气-固相催化 2-甲基萘氧化反应是一种强放热反应,对其进行动力学数据测定时需要消除床层温差的影响。通过改变热电偶在反应器轴向的位置,测得反应器中恒温区长度 $L=70$ mm。

使用固定床反应器进行动力学数据测定时,需要满足物料在反应器内的流动状态接近平推流的要求。查阅文献^[10]可知,当同时满足反应器内径与催化剂颗粒直径之比 $D/d_p > 8 \sim 10$ 、反应器床层高度与催化剂颗粒直径之比 $L/d_p > 50$ 这 2 个条件时,反应器内流型可按平推流处理。本实验中,所用催化剂颗粒的平均直径 $d_p = 0.25$ mm、反应器内径 $D = 8$ mm、恒温区床层高度 $L = 70$ mm,通过计算,满足以上判据,故可以将物料在反应器中的流动看作是平推流。

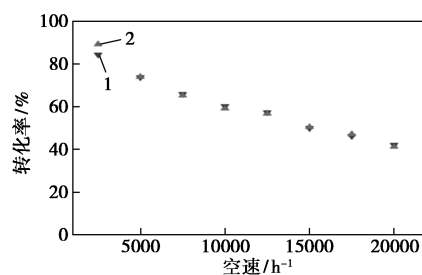
2.1.3 空白试验

由于反应管壁和装填的石英砂会对反应造成影响,因此在进行动力学数据测定之前,首先要进行空白实验排除影响^[11]。将与催化剂等量的石英砂放入反应器中,控制反应条件使其与正式动力学实验时一致并进行实验。实验结果表明,反应器壁和装填的石英砂对气-固相催化 2-甲基萘氧化反应的影

响可以忽略不计。

2.1.4 排除外扩散的影响

根据传质理论,对于固定床反应器,可以通过增加气体线速度的方式来抵消外扩散影响^[12]。在一定的停留时间下,当反应物的转化率不再随着通过床层的气体线速度的变化而变化时,外扩散的影响便可以忽略。在此基础上设计实验来达到消除外扩散影响的目的。控制反应温度为 400°C 、空速为 $4\,000 \sim 14\,000\ \text{h}^{-1}$ 、催化剂的装填质量分别为 0.5 、 1 g,考察 2-甲基萘转化率随空速的变化情况,结果如图 5 所示。



1—0.5 g;2—1.0 g

图5 不同催化剂装填质量下 2-甲基萘转化率随空速的变化

从图 5 中可以看出,当空速大于 $5\,000\ \text{h}^{-1}$ 时,2-甲基萘的转化率几乎不受催化剂装填质量的影响。由此得知,反应器内装填 0.5 g 粒度 $65 \sim 80$ 目催化剂在空速高于 $5\,000\ \text{h}^{-1}$ 的条件下进行动力学实验,反应过程不受外扩散的影响。

2.1.5 排除内扩散的影响

内扩散影响程度可以通过有效因子进行评估。有效因子越大,内扩散影响越小。在温度和压力一定的条件下,有效因子的大小与西勒模数值成负相关。当试样确定时,西勒模数值仅与催化剂颗粒度相关并且两者之间呈正相关。因此,可以通过降低催化剂的颗粒度来消除内扩散的影响。控制反应温度为 400°C 、空速为 $6\,000\ \text{h}^{-1}$ 、催化剂装填质量为 0.5 g,考察催化剂的粒度对 2-甲基萘转化率的影响,结果如图 6 所示。

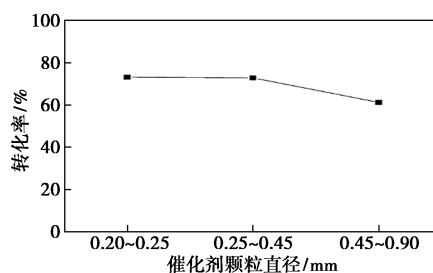


图6 催化剂颗粒度对 2-甲基萘转化率的影响

由图 6 中可以看出,当催化剂粒度小于 0.25 ~ 0.45 mm(40~65 目)时,2-甲基萘转化率不再变化,可以判定此时内扩散对反应不产生影响。

2.2 建立动力学模型

数学模型通过对真实过程的信息或变量进行简化,以近似地反映主要信息或主要因素对过程的影响^[13]。由于 2-甲基萘气固相催化氧化反应体系的复杂性,因此在模型的建立过程中对以下因素进行简化:①考虑到实验条件下反应气中氧气的比例远远大于 2-甲基萘,因此忽略氧气体积分数的变化;②考虑到实验条件下副产物 6-甲基-1,4-萘醌和深度氧化产物二氧化碳的含量非常低,因此忽略相关副反应。综合考虑,得到的简化反应网络如图 7 所示。

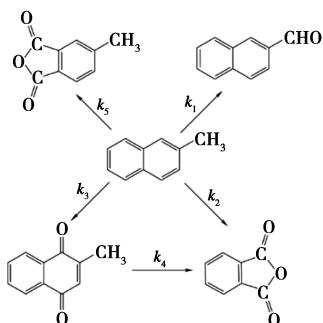


图 7 简化反应网络

运用幂函数动力学方程,选定 2-甲基萘(A)、2-萘甲醛(B)、苯醌(C)、2-甲基-1,4-萘醌(D)和 4-甲基苯醌(E)为系统组分。设 A→B、A→C、A→D、D→C 和 A→E 的反应速率常数分别为 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 和 k_5 。得到的反应速率方程如下:

$$r_A = -dC_A/d\tau = (k_1 + k_2 + k_3 + k_5)C_A \quad (1)$$

$$r_B = dC_B/d\tau = k_1C_A \quad (2)$$

$$r_C = dC_C/d\tau = k_2C_A + k_4C_D \quad (3)$$

$$r_D = dC_D/d\tau = k_3C_A - k_4C_D \quad (4)$$

$$r_E = dC_E/d\tau = k_5C_A \quad (5)$$

设定初始条件为 $\tau = 0, C_A = C_{A0}, C_B = C_C = C_D = C_E = 0$,对式(1)~式(5)进行积分,各组分出口浓度如下:

$$C_A = C_{A0}/e^{(k_1+k_2+k_3+k_5)\tau} \quad (6)$$

$$C_B = [k_1C_{A0}(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3+k_5)\tau})]/(k_1 + k_2 + k_3 + k_5) \quad (7)$$

$$C_C = (C_{A0}/e^{(k_1+k_2+k_3+k_5)\tau}) \times \{ [k_2(k_1 + k_2 + k_3 + k_5) - k_4(k_2 + k_3)] / [(k_1 + k_2 + k_3 + k_5)(k_4 - k_1 - k_2 - k_3 - k_5)] \} + (k_3C_{A0}e^{-k_4\tau})/(k_4 - k_1 - k_2 - k_3 - k_5) + [(k_2 + k_3)C_{A0}]/(k_1 + k_2 + k_3 + k_5) \quad (8)$$

$$C_D = [k_3C_{A0}(e^{-(k_1+k_2+k_3+k_5)\tau} - e^{-k_4\tau})]/(k_4 - k_1 - k_2 - k_3 - k_5) \quad (9)$$

$$C_E = [k_5C_{A0}(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3+k_5)\tau})]/(k_1 + k_2 + k_3 + k_5) \quad (10)$$

2.3 测定动力学数据

根据上述所得预实验的结果,确定在催化剂装填质量为 0.5 g、催化剂粒度为 0.200 ~ 0.250 mm、原料初始浓度为 0.06 mol/m³、反应温度为 360 ~ 410℃、空速为 5 000 ~ 15 000 h⁻¹的条件下测定动力学数据。取 4 次平均值作为各个条件下的实验数据,结果如表 1 所示。其中,2-甲基萘(A)、2-萘甲醛(B)、苯醌(C)、2-甲基-1,4-萘醌(D)和 4-甲基苯醌(E)的转化率或收率用 x 和 y 表示。

表 1 动力学实验数据

温度/℃	τ/s	x_A	y_B	y_C	y_D	y_E
360	0.24	0.1293	0.0510	0.0521	0.0133	0.0129
	0.288	0.2051	0.0860	0.0882	0.0160	0.0149
	0.36	0.2465	0.1148	0.0974	0.0172	0.0171
	0.48	0.3219	0.1323	0.1392	0.0200	0.0304
	0.72	0.3902	0.1593	0.1764	0.0224	0.0321
370	0.24	0.1809	0.0713	0.0781	0.0213	0.0102
	0.288	0.2348	0.0753	0.1026	0.0227	0.0242
	0.36	0.2872	0.1178	0.1278	0.0246	0.0270
	0.48	0.3779	0.1502	0.1589	0.0246	0.0342
	0.72	0.4893	0.1921	0.2245	0.0250	0.0477
380	0.24	0.1889	0.0783	0.0718	0.0260	0.0128
	0.288	0.2875	0.1220	0.1218	0.0278	0.0159
	0.36	0.339	0.1276	0.1587	0.0303	0.0224
	0.48	0.3754	0.1365	0.1751	0.0277	0.0361
	0.72	0.5325	0.2013	0.2525	0.0265	0.0522
390	0.24	0.2485	0.0802	0.1062	0.0501	0.0120
	0.288	0.343	0.1165	0.1528	0.0544	0.0193
	0.36	0.3654	0.1202	0.1678	0.0534	0.0240
	0.48	0.5067	0.1657	0.2437	0.0495	0.0478
	0.72	0.6273	0.2142	0.3215	0.0514	0.0402
400	0.24	0.3395	0.1233	0.1524	0.0326	0.0312
	0.288	0.3414	0.0992	0.1776	0.0375	0.0271
	0.36	0.4437	0.1432	0.2275	0.0355	0.0375
	0.48	0.5066	0.1590	0.2769	0.0296	0.0411
	0.72	0.6606	0.2001	0.3837	0.0302	0.0466
410	0.24	0.4087	0.1410	0.2001	0.0287	0.0389
	0.288	0.3949	0.1305	0.1964	0.0298	0.0382
	0.36	0.4809	0.1582	0.2479	0.0307	0.0441
	0.48	0.6355	0.2093	0.3345	0.0290	0.0627
	0.72	0.7538	0.2454	0.4246	0.0185	0.0653

2.4 模型参数的估值与优化

利用 MATLAB 软件对气-固相催化 2-甲基萘氧化反应过程的数学模型中的参数进行估值与优化。在已有的相关动力学实验数据的基础上,设定速率常数 k 的初值,利用四阶龙格库塔法求解常微分方程组,设定优化目标为实验值与计算值之差的平方和最小,不断重复直至达到收敛精度,即可回归得到各个速率常数值。

通过 MATLAB 程序,按照图 8 中的流程得到 360~410℃ 的速率常数如表 2 所示。

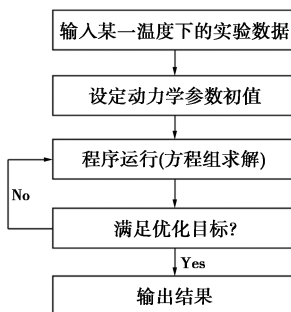


图 8 MATLAB 程序对模型参数估值和优化的过程

表 2 不同温度下的速率常数

温度/℃	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
360	0.3072	0.2954	0.0720	1.4590	0.0613
370	0.3653	0.3612	0.1230	2.3563	0.0874
380	0.4022	0.3623	0.1945	4.3790	0.0903
390	0.4583	0.3930	0.4156	4.6549	0.0962
400	0.4805	0.6049	0.3361	5.2070	0.1201
410	0.6416	0.6872	0.4495	7.7102	0.1794

通过对阿仑尼乌斯方程 $k_i = A_i \cdot \exp(-E_i/RT)$ 取自然对数可得:

$$\ln k_i = -E_i/R \cdot (1/T) + \ln A_i$$

以 $\ln k_i$ 与 $1/T$ 分别作为 y 轴变量和 x 轴变量作一次函数图像,得到不同反应的指前因子 A_i 和活化能 E_i ,结果如表 3 所示。

表 3 回归得到的指前因子和活化能

	$\ln A_i$	$-E_i/R$	A_i	E_i	R^2
k_1	7.90	-5752	2.71E+03	47820	0.9539
k_2	10.15	-7230	2.56E+04	60112	0.8868
k_3	23.07	-16173	1.05E+10	134462	0.8973
k_4	21.76	-13441	2.82E+09	111748	0.9254
k_5	9.73	-7909	1.68E+04	65759	0.8973

将指前因子和活化能数值代入式(1)~式(5),可得气-固相催化 2-甲基萘氧化反应的速率方程如下:

$$\begin{aligned}
 r_A &= [2.71 \times 10^3 \exp(-5752/T) + \\
 & 2.56 \times 10^4 \exp(-7230/T) + \\
 & 1.05 \times 10^{10} \exp(-16173/T) + \\
 & 1.68 \times 10^4 \exp(-7909/T)] C_A \\
 r_B &= 2.71 \times 10^3 \exp(-5752/T) C_A \\
 r_C &= 2.56 \times 10^4 \exp(-7230/T) C_A + \\
 & 2.82 \times 10^9 \exp(-13441/T) C_D \\
 r_D &= 1.05 \times 10^{10} \exp(-16173/T) C_A - \\
 & 2.82 \times 10^9 \exp(-13441/T) C_D \\
 r_E &= 1.68 \times 10^4 \exp(-7909/T) C_A
 \end{aligned}$$

2.5 动力学模型的验证与评价

运用统计学方法来检验拟合后的动力学模型参数,由于模型的非线性因素,故选择以下统计量:

决定性指标:

$$\rho^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (C_{i,\text{exp}} - C_{i,\text{cal}})^2}{\sum_{i=1}^N C_{i,\text{exp}}^2} \quad (11)$$

统计量 F :

$$\begin{aligned}
 F &= \left(\frac{\sum_{i=1}^N C_{i,\text{exp}}^2 / M}{\left[\frac{\sum_{i=1}^N (C_{i,\text{exp}} - C_{i,\text{cal}})^2}{(N - M)} \right]} \right) \quad (12)
 \end{aligned}$$

统计检验结果如表 4 所示。

表 4 统计检验结果

组分	数据	模型	ρ^2	F	$F_{0.05}$ ($N, N-M-1$)
	点数 N	自由度 M			
2-甲基萘	30	5	0.9988	4206	1.94
2-萘甲醛	30	5	0.9934	755	1.94
苯酚	30	5	0.9977	2158	1.94
2-甲基-1,4-萘醌	30	5	0.9902	508	1.94
4-甲基苯酚	30	5	0.9797	246	1.94

对模型相关系数进行 ρ^2 -检验与 F -检验,当相关系数 $\rho^2 > 0.9$ 时,回归方程可靠^[14];而当 $F > 10F_{\alpha}$ 时,动力学方程高度显著^[15]。其中 α 表示的是显著性检验水平,在化学工程相关的计算领域中, α 的取值通常为 0.5 或 0.1,在本文中 α 取 0.05。由表 4 中可以看出, $\rho^2 > 0.9$, $F > 10F_{0.05}$,从而判断出该模型能够描述气-固相催化 2-甲基萘氧化反应的动力学特征。

将各动力学参数代入式(6)~式(10),计算各个反应条件下不同组分的出口浓度,并将其与实验值以图像的方式进行对比,结果如图 9 所示。

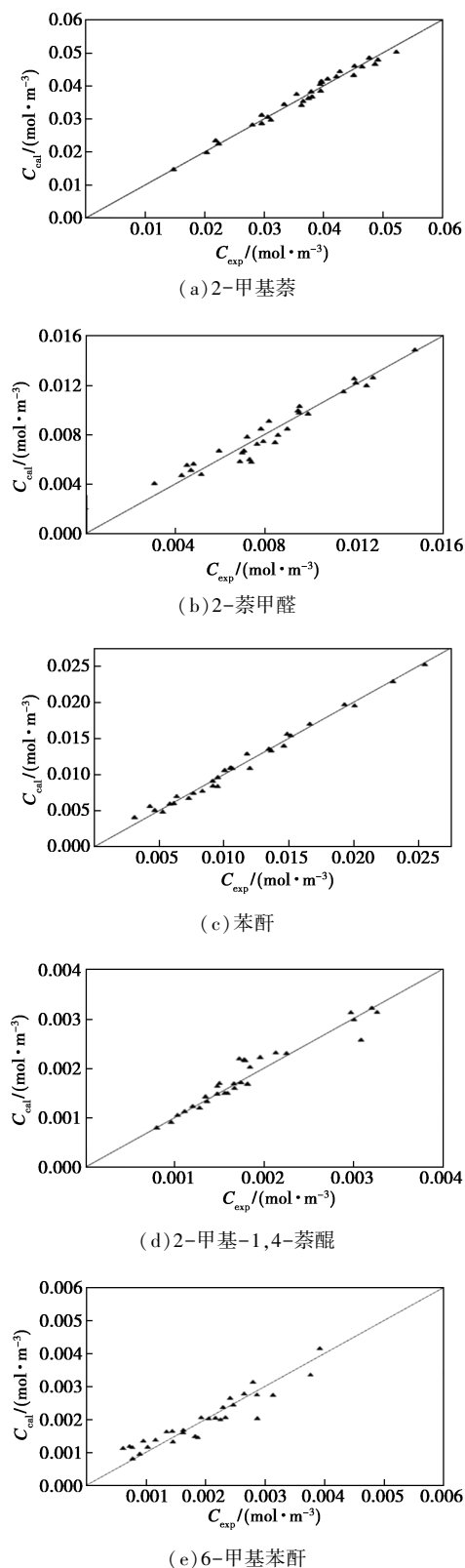


图 9 不同组分出口浓度的实验值与计算值的比较结果

从图 9 中可以看出,不同组分出口浓度的实验值与计算值均匀分布在对角线两侧,两者的相对误差维持在 $\pm 15\%$ 以内,表现出了该动力学模型较高的吻合度,适用于描述气-固相催化 2-甲基萘氧化反应的动力学特征。

3 结论

选取 1GVT 作为气-固相催化 2-甲基萘氧化制备 2-萘甲醛反应的催化剂,首先通过单因素实验对反应的工艺条件进行优化,然后探究 1GVT 催化剂在运行过程中的稳定性,研究其气-固相催化 2-甲基萘氧化反应动力学,结论如下:

(1) 利用单因素实验对反应温度、空速和进料流量 3 个工艺条件进行优化,确定较适宜的取值分别为反应温度为 $390\sim 410^\circ\text{C}$ 、反应空速为 $10\ 000\ \text{h}^{-1}$ 和进料流量为 $3.51\times 10^{-4}\ \text{mol/h}$ 。

(2) 考察 1GVT 催化剂在反应中的稳定性,结果表明,催化剂的性能在经历了 60 h 的诱导期后达到最佳,并且在后续运行的 120 h 时间段内,其催化活性仍能维持在较高水平,并且 1GVT 催化剂在此反应中表现出较强的稳定性。

(3) 在催化剂装载质量为 $0.5\ \text{g}$ 、粒度为 $0.200\sim 0.250\ \text{mm}$ 、反应温度为 $360\sim 410^\circ\text{C}$ 、空速为 $5\ 000\sim 15\ 000\ \text{h}^{-1}$ 的条件下测定 30 组实验数据。选取简化的反应网络并通过 matlab 编程对动力学参数进行优化,最终得到气-固相催化 2-甲基萘氧化反应的速率方程。对模型相关系数进行统计学检验,将组分出口浓度的实验值与计算值进行对比,结果均表明,上述动力学模型较为适宜,可用于工业反应过程开发和反应器设计。

参考文献

- [1] Wroczyński P, Wierzchowski J. Aromatic aldehydes as fluorogenic indicators for human aldehyde dehydrogenases and oxidases: Substrate and isozyme specificity[J]. *The Analyst*, 2000, 125(3): 511-516.
- [2] Alvarez C, Alvarez R, Corchete P, et al. Synthesis and biological activity of naphthalene analogues of phenstatins: Naphthylphenstatins [J]. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2007, 17(12): 3417-3420.
- [3] Yoshida Y, Endo T. Radical polymerization behavior and thermal properties of vinyl ethylene carbonate derivatives bearing aromatic moieties[J]. *Polymer*, 2016, 102: 167-175.

(下转第 184 页)

EDX 及 XRD 对样品进行表征,由于菌丝球的天然结构,使得到的 TiO₂ 纤维呈缠绕形状形成 TiO₂ 颗粒,使其具有孔隙网络。同时根据不同煅烧温度的样品光降解罗丹明 B 的结果表明,煅烧温度为 600℃ 时,可获得最佳的光催化性能,在 120 min 内,10 mg/L 的罗丹明 B 降解率可达 99.5%。

参考文献

- [1] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(12R): 8269.
- [2] Chang Y, Liu B, Wang H, *et al.* Effects of NaOH concentration on the microstructure and morphology of TiO₂ precursor nanobelts prepared in a hydrothermal process [J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(7): 723-725.
- [3] 朱磊, 俞泽民, 周子豪, 等. 一步水热法制备二氧化钛纳米线-还原氧化石墨烯复合材料及其超级电容器性能研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(5): 146-150.
- [4] Moriguchi I, Katsuki Y, Yamada H, *et al.* Bicontinuous microemulsion-aided synthesis of mesoporous TiO₂ [J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(9): 1102-1103.
- [5] 孙鹏飞, 王秋芹, 袁宇航, 等. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛及其光催化性能研究 [J]. *山东化工*, 2021, 50(13): 8-10.
- [6] Takenaka S, Arike T, Miyazaki T, *et al.* Preparation of TiO₂-Carbon nanotube composite catalysts for improvement of the photocatalytic activity of TiO₂ [J]. *Chemistry Letters*, 2012, 41(6): 617-619.
- [7] 谢洪勇, 马长文, 孙志国, 等. 火焰化学气相沉积法制备多晶纳米二氧化钛及其在气体净化中的应用 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2014, 31(1): 18-31.
- [8] 包璐璐, 郭丽君, 等. 模板法制备纳米洋葱碳/二氧化钛及其光催化性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(2): 140-145.
- [9] 赵健全, 廖娟娟, 陈霞, 等. 基于玫瑰花瓣的双模板法制备高光催化活性的有序大孔-介孔锐钛矿二氧化钛薄片 [J]. *功能材料*, 2018, 49(7): 7001-7007.
- [10] 胡寓深, 员朝乐, 王磊, 等. 模板法制备二氧化钛及其光催化性能研究 [J]. *科技创新与生产力*, 2017, (7): 106-108.
- [11] Wongcharoen S, Panomsuwan G. Easy synthesis of TiO₂ hollow fibers using kapok as a biotemplate for photocatalytic degradation of the herbicide paraquat [J]. *Materials Letters*, 2018, 228: 482-485.
- [12] Bu D, Zhuang H. Synthesis, characterization, and photocatalytic studies of copper-doped TiO₂ hollow spheres using rape pollen as a novel biotemplate [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 29: 24-28.
- [13] Zheng T, Tian Z, Su B, *et al.* Facile method to prepare TiO₂ hollow fiber materials via replication of cotton fiber [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(3): 1391-1395.
- [14] 陈国浚, 杨翕森, 彭欢, 等. 黑曲霉 RAF106 菌丝球形成的影响因素及对结晶紫的吸附作用 [J]. *微生物学通报*, 2022, 49(1): 72-87.
- [15] 陈洁, 魏云霞, 赵苑, 等. 普鲁兰多糖菌丝球对亚甲基蓝和甲基橙染料的吸附 [J]. *广州化工*, 2019, 47(17): 84-87+99.
- [16] 袁鑫, 刘玉香, 梁涛. 青霉成球条件优化及其在固定化和脱色中的应用 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2434-2441.
- [17] 郑爱芳, 吴甘霖, 李伟娟, 等. 一株野生抗铜大型真菌对铜离子的吸附作用 [J]. *生物学杂志*, 2020, 37(1): 72-76.
- [18] Li L, Liang T, Liu W, *et al.* A comprehensive review of the mycelial pellet: Research status, applications, and future prospects [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39): 16911-16922.
- [19] Luttrell T, Halpegamage S, Tao J, *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 1-8.
- [20] Barakat M A, Schaeffer H, Hayes G, *et al.* Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 57(1): 23-30.
- [21] Ba-Abbad M M, Kadhum A A H, Mohamad A B, *et al.* Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2012, 7(6): 4871-4888. ■

(上接第 180 页)

- [4] Tripathi S, Singh S N, Yadav L D S. Visible light photocatalysis with CBr₄: A highly selective aerobic photooxidation of methylarenes to aldehydes [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(18): 14547-14551.
- [5] Muthumari S, Ramesh R. Synthesis and structure of Ru(II) complexes of thiosemicarbazone: Highly selective catalysts for oxidative scission of olefins to aldehydes [J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(11): 3036-3041.
- [6] 曹晨, 秦晓飞, 张旭斌, 等. 聚甲氧基二甲醚合成反应动力学研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(12): 5021-5028.
- [7] 王新平, 王旭珍, 王新葵, 等. 关于化学反应表观活化能和指前因子的教学讨论 [J]. *大学化学*, 2011, 26(3): 33-37.
- [8] 付佳. 丙烷脱氢制丙烯催化剂研究 [D]. 北京: 北京服装学院, 2013.
- [9] 黄思齐. 负载型铜铁复合氧化物催化剂直接催化分解氧化亚氮的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [10] 杜俊豪. 2,6-二甲基哌嗪合成新工艺及其动力学研究 [D]. 西安: 西北大学, 2010.
- [11] 常少武. SAPO-34 分子筛上甲醇制烯烃动力学研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [12] 窦万升, 焦同帅, 邢德山, 等. 燃煤电厂活性焦脱硫过程模型及实验 [J]. *热力发电*, 2016, 45(3): 98-104.
- [13] 王亚军, 冯长根. 整装催化转化器数学模型研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2005, (3): 229-234.
- [14] 陈坤. 甲烷蒸汽重整反应本征动力学研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [15] 沈尹. 钴钼催化剂上常压和加压水煤气变换反应宏观动力学研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2020. ■