

钒钛基催化剂气固相催化氧化 2-甲基萘制备 2-萘甲醛的研究

李佳睿¹, 于毅¹, 徐丽^{1,2*}, 刘国际¹, 姚怀伟²

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001;

2. 煤基生态精细化工河南省工程实验室, 河南 济源 454650)

摘要:为解决气固相催化 2-甲基萘氧化制备 2-萘甲醛反应的复杂性,用等体积浸渍法制备了钒钛基催化剂,促进 2-甲基萘合成 2-萘甲醛。考察了载体粒径大小、焙烧升温速率以及使用不同的扩孔剂对催化效果的影响。利用 FT-IR、SEM、H₂-TPR 和 XRD 对其进行表征。结果表明,选用 T1 样品(晶粒尺寸为 14.7 nm 的锐钛矿 TiO₂)为载体,控制焙烧升温速率为 5°C/min 时,2-萘甲醛的收率较高。此外,选用尿素或 PEG 400 为扩孔剂能够提高催化剂的低温性能,但对 2-萘甲醛的收率没有明显改善。

关键词:气固相催化; 2-萘甲醛; 等体积浸渍法; 钒钛基催化剂; 选择性催化氧化

中图分类号: O6-1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)02-0196-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.037

Gas-solid phase oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-naphthalene formaldehyde over vanadium-titanium catalyst

LI Jia-rui¹, YU Yi¹, XU Li^{1,2*}, LIU Guo-jì¹, YAO Huai-wei²

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Provincial Engineering Laboratory of Coal-based Ecological Fine Chemicals, Jiyuan 454650, China)

Abstract: In order to solve the complexity of the reaction of 2-methylnaphthalene oxidation to 2-naphthalene formaldehyde catalyzed in gas-solid phase, vanadium-titanium based catalyst is prepared via equal volumetric impregnation method to promote the synthesis of 2-naphthalene formaldehyde from 2-methylnaphthalene. The effects of carrier's particle size, heating rate in calcination, and different pore expanding agent on the catalytic effect are investigated. The catalyst is characterized by means of FT-IR, SEM, H₂-TPR and XRD. It is found that the yield of 2-naphthalene formaldehyde is higher when T1 sample (anatase TiO₂ with grain size of 14.7 nm) is used as the carrier, and the heating rate in calcination is controlled at 5°C·min⁻¹. In addition, urea or PEG400 as pore expanding agent can improve the low temperature performance of the catalyst, but does not improve the yield of 2-naphthalene formaldehyde.

Key words: gas-solid phase catalysis; 2-naphthalene formaldehyde; equal volume impregnation method; vanadium-titanium based catalyst; selective catalytic oxidation

2-萘甲醛是一种重要的化工中间体,广泛用于合成药物^[1]、试剂^[2]和高分子材料单体的底物^[3]。然而,传统的制备法大多为液相法,该制备方法对原料纯度要求高、生产过程中产生的废酸废液多以及会对设备造成腐蚀等现象^[4-5]。因此为了实现 2-萘甲醛的连续化、大规模生产,以廉价、易得的 2-甲基萘为原料,通过气固相催化氧化法制备 2-萘甲醛。

负载型钒基催化剂常用于芳烃的选择性催化氧化,如将邻二甲苯催化氧化为苯酐^[6],将甲苯催化氧化为苯甲醛^[7],将萘催化氧化为萘醌^[8]。课题组前期的研究结果表明^[9-10],负载型钒基催化剂同样

适用于气固选择性催化氧化 2-甲基萘。然而,对于 2-甲基萘气固相催化氧化这一复杂的快速反应体系而言,内扩散是影响 2-萘甲醛收率的重要因素,而影响负载型催化剂内扩散的最关键因素是载体晶粒尺寸大小及其孔道结构,因此从这两个角度对钒钛基催化剂进行优化是减少内扩散、提高产物收率的有效手段。

笔者通过调控钒钛基催化剂的性质实现气固相选择性催化 2-甲基萘制备 2-萘甲醛,对载体粒径大小和焙烧升温速率进行调节以优化催化剂的性能,同时探讨了添加不同扩孔剂优化催化剂孔道结

收稿日期: 2022-10-12; 修回日期: 2022-11-26

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: 李佳睿(1999-),女,硕士研究生,研究方向为二醇氧化剂的开发及应用,lijiarui617@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。

构的可能性。为气固相选择性催化2-甲基萘制备2-萘甲醛的应用研究提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

偏钒酸铵,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;二氧化钛,上海麦克林生化科技有限公司生产;草酸、硫酸钾、焦硫酸钾、磷酸二氢钾、蒸馏水、氢氧化钾、硼砂、硫酸亚锡、1,4-二氧六环,上海凇恩科技发展有限公司(罗恩试剂)生产。所有试剂均为分析纯,使用前未作进一步处理,实验中用水均为去离子水。

DCW-4006 超级恒温水浴槽,上海比朗仪器有限公司生产;旋转蒸发仪,上海申生科技有限公司生产;AB204-N 分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;ZKXF 真空干燥箱,上海树立仪器仪表有限公司生产;DGX 鼓风干燥箱,上海福玛实验设备有限公司生产;SGM 马弗炉,洛阳西格马高温电炉有限公司生产;GR-B-1 固定床反应器,北京中科洁创有限公司生产;GC-7890B 气相色谱仪,Agilent 科技有限公司生产;Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产;D8 Advance X 射线衍射仪,德国 Bruker, AXS 公司生产;Autosorb-iQ 全自动比表面和孔径分布分析仪,美国康塔仪器公司生产;Talos F200S 透射电子显微镜,荷兰 FEI 公司生产;JSM-7500F 冷场发射扫描电镜,日本电子株式会社生产;Vario EL III 元素分析仪,德国 Elementar 公司生产。

1.2 制备方法

1.2.1 不同载体粒径催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备钒钛基催化剂。首先,在草酸(2.5 g)溶液中加入 NH_4VO_3 (1.624 g)(草酸与 NH_4VO_3 的摩尔比为 2),待充分反应后,依次加入少量助剂 K_2SO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 KH_2PO_4 。随后将 9.5 g TiO_2 载体(按粒径大小顺序分别命名为 T1、T2、T3 和 T4)加入到溶液中,充分混合后转移到 500 mL 的单口烧瓶中。之后,将盛有样品的单口烧瓶置于油浴装置中,再旋蒸处理。将处理后的样品置于 100°C 真空烘箱中干燥 8 h,最后置于温度为 450°C 的马弗炉中煅烧 2 h 进行反应。得到的相应催化剂分别记为 VT1、VT2、VT3、VT4。

1.2.2 不同焙烧升温速率下催化剂的制备

催化剂的制备步骤与 VT1 相同,焙烧温度为 450°C ,马弗炉焙烧升温速率分别为 3、5、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

和 $15^\circ\text{C}/\text{min}$,分别记为 VT5、VT1、VT6、VT7。

1.2.3 添加扩孔剂的催化剂的制备

催化剂的制备步骤与 VT1 相同,于浸渍过程中分别添加尿素、聚乙烯醇 0588、聚乙二醇 400 和聚乙二醇 2000,分别记为 VT8、VT9、VT10、VT11。

2 结果与讨论

2.1 载体 TiO_2 粒径大小对催化剂性能的影响

不同粒径的 TiO_2 为载体的 XRD 表征结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,所有载体 TiO_2 均只含锐钛矿的衍射峰,且从 T1 到 T4,衍射峰强度逐渐增强,表明其晶粒尺寸也逐渐增加。进一步通过谢乐公式计算其晶粒尺寸大小,结果如表 1 所示。

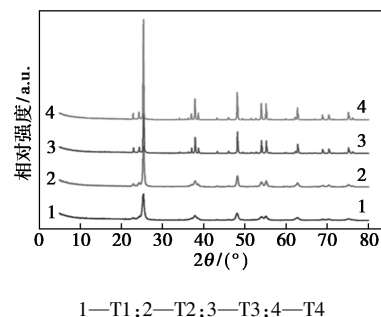


图 1 不同粒径 TiO_2 载体的 XRD 图

表 1 不同粒径的 TiO_2 载体及其对应催化剂的结构性质

催化剂	催化剂粒径/ 载体粒径/nm	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
VT1(T1)	63.1/14.7	4.42	0.0277	25.07
VT2(T2)	28.2/24.0	14.46	0.1193	33.00
VT3(T3)	45.3/42.1	5.768	0.0415	28.79
VT4(T4)	55.5/56.8	3.955	0.0213	21.55

注:括号内为对应载体相关参数。

进一步考察了载体粒径对催化效果的影响,将2-甲基萘催化转化为2-萘甲醛的测试结果如图2和图3所示。由图2、图3可知,催化剂作用使得2-甲基萘的转化率从高到低依次为 $\text{VT2} > \text{VT3} > \text{VT1} \approx \text{VT4}$,收率从大到小依次为 $\text{VT1} > \text{VT4} > \text{VT3} > \text{VT2}$ 。

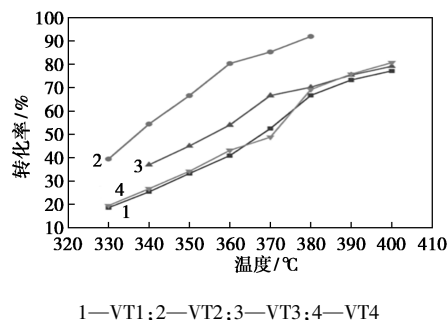


图 2 载体晶粒尺寸对2-甲基萘转化率的影响

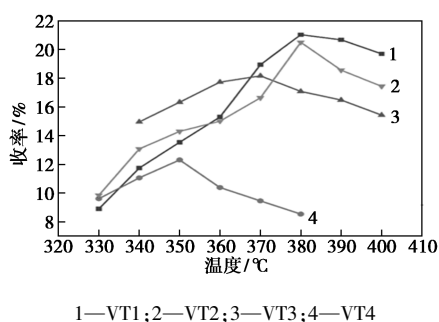


图 3 载体晶粒尺寸对 2-萘甲醛收率的影响

不同粒径的催化剂的 X 射线衍射分析结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,与载体 TiO_2 的衍射图谱(图 1)类似,所有催化剂仅观察到锐钛矿 TiO_2 的衍射峰,不含任何 V_2O_5 的衍射峰,表明 VO_x 物种在催化剂表面高度分散。与相应不同粒径载体的 XRD 谱图(图 1)相比,不同粒径的载体制成催化剂后锐钛矿衍射峰强度顺序发生变化,特别是 T1 载体,其对应的 VT1 催化剂的衍射峰强度明显升高。由表 1 中可以看出,除 VT1 催化剂外,其他催化剂的载体晶粒尺寸几乎不变,表明 T2~T4 粒径的载体制备的催化剂在该焙烧条件下相对稳定。但是,T1 载体制成催化剂后的晶粒尺寸明显升高,这归结于其在高温处理过程中发生的晶粒生长^[12-13]。

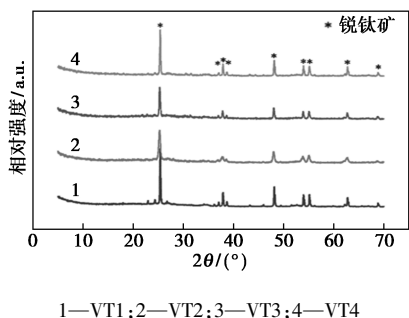
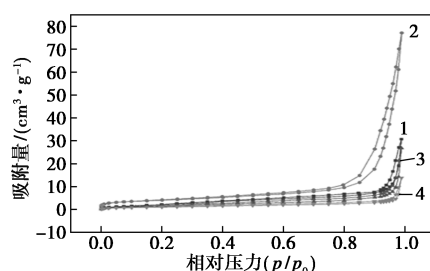


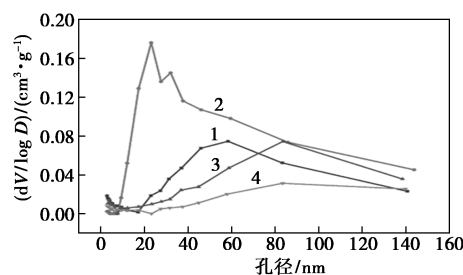
图 4 不同粒径载体制成催化剂的 XRD 图

催化剂的氮气吸脱附表征结果如图 5 所示。由图 5 可知,所有催化剂样品的脱附曲线呈 H3 型滞后环,表明催化剂中遍布了连通的介孔孔道,这也进一步证明载体晶粒堆积形成了晶间介孔结构^[14]。所有催化剂的比表面积与载体晶粒尺寸均表现出强烈的负相关关系。VT2 样品具有最小的晶粒尺寸,而其具有的大比表面积则利于吸附反应物分子,提高了对 2-甲基萘的转化率。然而,VT2 样品对 2-萘甲醛的收率反而最低,可以归结为小的载体晶粒构建的复杂致密的孔道结构,延长了反应物或反应中间体分子的停留时间。与 VT2 催化剂不同,VT1 催化剂的晶粒尺寸较大,构建的孔道结构能够增强

扩散效率,保证较高的 2-萘甲醛选择性,因此即使其反应活性相对较低,也具有最佳的催化性能。



(a) N_2 吸脱附曲线



(b) 孔径分布曲线

1—VT1;2—VT2;3—VT3;4—VT4

图 5 不同粒径载体制成催化剂的 N_2 吸脱附曲线与孔径分布曲线

催化剂的扫描电镜图如图 6 所示。由图 6 可知,所有催化剂均表现为不同堆积程度的类球形颗粒。在此放大倍率下,VT2 呈现出的微粒形状明显大于其他催化剂,这是由于较小的一次粒子更容易团聚,形成更大的二次粒子。这也与前面通过谢乐公式计算出的催化剂的一次粒子大小关系趋于一致。此外,VT1 催化剂的二次粒子大小相对均匀,以此构建的催化剂的扩散性能更为优越。

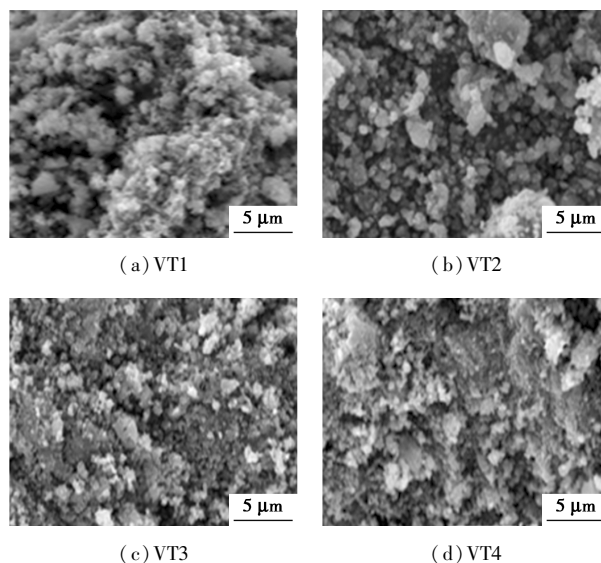
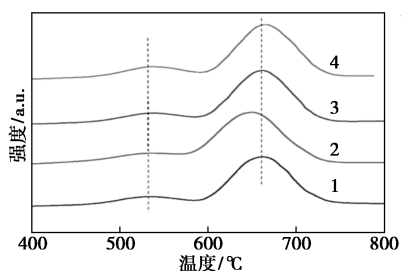


图 6 不同晶粒尺寸载体制成催化剂的 SEM 图

催化剂的 H_2 -TPR 表征结果如图 7 所示,相应还原峰温度如表 2 所示。由图 7、表 2 中可以看出,所有催化剂均含有 2 个还原峰,分别位于 530℃ 和 660℃ 左右。结合文献[15]报道,位于 530℃ 左右的小还原峰归属于单层聚合 VO_x 的还原(即 $V^{5+} \rightarrow V^{4+} \rightarrow V^{3+}$),660℃ 左右的峰归属于硫酸盐物种的还原,该还原温度与硫和金属之间链接氧原子的活性有关。除 VT1 催化剂外,随着载体晶粒尺寸的增大,两还原峰位置向高温方向移动,表明催化剂的还原性能随载体粒径的增大而减小。这是由于载体粒径增加使得活性组分与载体间相互作用增强或活性组分聚合度增加所致。随着还原性的降低,相应催化剂的反应活性降低,但 2-萘甲醛的选择性提高。VT1 中载体晶粒尺寸最小,负载活性组分焙烧后粒径增加。在 4 种催化剂中其还原温度适中,表明载体、活性组分以及硫酸盐物种三者之间的相互作用较适宜,因此该催化剂上 2-萘甲醛收率最高。结果表明,催化剂性能不仅与载体性质有关,焙烧过程也能改变催化剂颗粒的物理化学性质。



1—VT1;2—VT2;3—VT3;4—VT4

图 7 不同晶粒尺寸载体制成的催化剂的 H_2 -TPR 曲线表 2 不同晶粒尺寸载体制成的催化剂的 H_2 -TPR 数据

催化剂	催化剂粒径/载体粒径/nm	$T_{max}(1)^{\text{①}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}(2)^{\text{②}}/^{\circ}\text{C}$
VT1	63.1/14.7	531	661
VT2	28.2/24.0	526	648
VT3	45.3/42.1	535	661
VT4	55.5/56.8	536	666

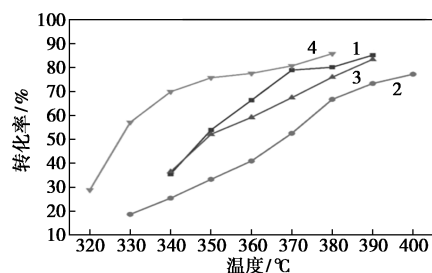
注:①第 1 锐态峰的最高还原温度;②第 2 锐态峰的最高还原温度。

2.2 焙烧升温速率对催化剂的影响

课题组前期研究已经确定催化剂适宜的焙烧温度以及焙烧时间分别为 450℃ 和 2 h,现进一步优化制备工艺并对焙烧升温速率进行考察。

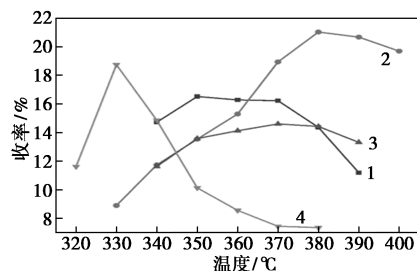
焙烧升温速率对 2-甲基萘转化率和 2-萘甲醛收率的影响如图 8 和图 9 所示。从图 8、图 9 中可以看出,2-甲基萘的转化率随着焙烧升温速率的增大

呈先降低后增大的趋势,2-萘甲醛收率的变化趋势则较为复杂;以 15℃/min 升温焙烧得到的 VT7 催化剂在低温区取得了较高的 2-萘甲醛收率,3℃/min 和 10℃/min 升温速率焙烧得到的 VT5 和 VT6 的催化剂对 2-萘甲醛的收率变化较为平缓,5℃/min 的 VT1 催化剂在高温区取得了最高的 2-萘甲醛收率。



1—3℃/min;2—5℃/min;3—10℃/min;4—15℃/min

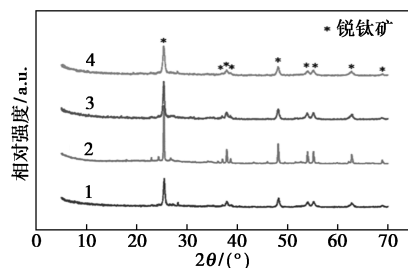
图 8 焙烧升温速率对 2-甲基萘转化率的影响



1—3℃/min;2—5℃/min;3—10℃/min;4—15℃/min

图 9 焙烧升温速率对 2-萘甲醛收率的影响

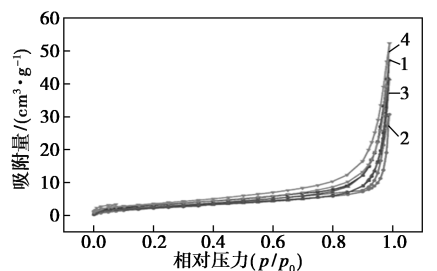
不同焙烧升温速率下催化剂的 X 射线衍射分析结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,所有样品都观察到锐钛矿的衍射峰,说明 VO_x 物种在催化剂表面高度分散。相比于 T1 载体,经过焙烧处理后,所有催化剂的载体晶粒尺寸均有不同程度的增大,且随着焙烧升温速率的增大,载体晶粒尺寸呈现先增大后减小的趋势,说明过高或过低的焙烧升温速率均不利于载体晶粒的生长, TiO_2 载体晶粒生长最为适宜的焙烧升温速率为 5℃/min。



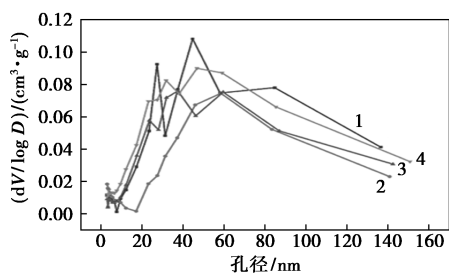
1—3℃/min;2—5℃/min;3—10℃/min;4—15℃/min

图 10 不同焙烧升温速率的催化剂的 XRD 图

对改变焙烧升温速率后的催化剂进行氮气吸脱附表征,结果如图 11 和表 3 所示。由图 11 和表 3 中可以看出,所有样品的氮气吸脱附曲线呈现出 H3 型滞后环,且在 p/p_0 接近 1 时,由于微粒之间的缝隙而发生了在大孔(或较大的介孔)中的吸附,导致其等温线迅速上升^[16]。从孔径分布曲线可以看出,除 VT1 催化剂外,其他 3 种催化剂的孔径分布趋于一致。结合这三者相近的晶粒尺寸可以认为,焙烧升温速率对晶粒尺寸的影响在孔道结构的改变中更为显著。



(a) N₂ 吸脱附曲线



(b) 孔径分布曲线

1—3°C/min; 2—5°C/min; 3—10°C/min; 4—15°C/min

图 11 不同焙烧升温速率制备催化剂的 N₂ 吸脱附曲线与孔径分布曲线

表 3 不同焙烧升温速率制备催化剂的结构性质

催化剂	升温速率/ (°C·min ⁻¹)	晶粒尺寸/ nm	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
VT5	3	26.0	9.16	0.0729	31.83
VT1	5	63.1	4.42	0.0277	25.07
VT6	10	28.1	8.67	0.0641	29.54
VT7	15	17.8	12.01	0.0808	26.93

不同焙烧升温速率所制备的催化剂的扫描电镜图如图 12 所示。从图 12 中可以看出,相比于其他样品,5°C/min 的升温速率焙烧得到的 VT1 催化剂的颗粒较小且更为均一,这同样归结于该焙烧升温速率更有利于晶粒的生长原因。

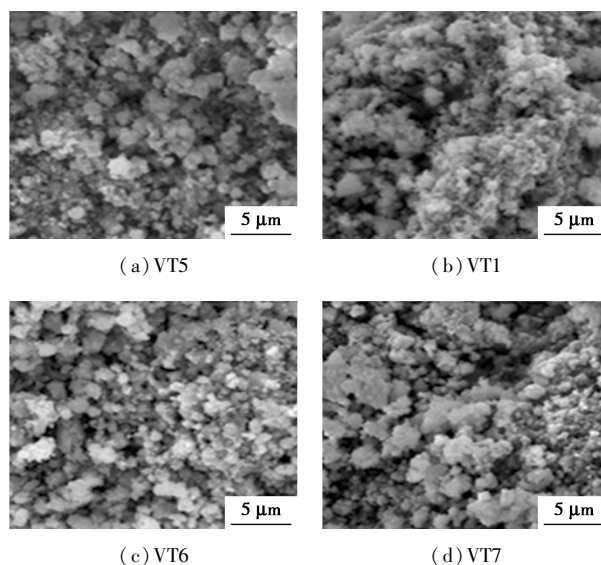
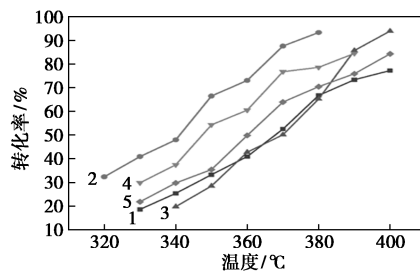


图 12 不同焙烧升温速率制备的催化剂的 SEM 图

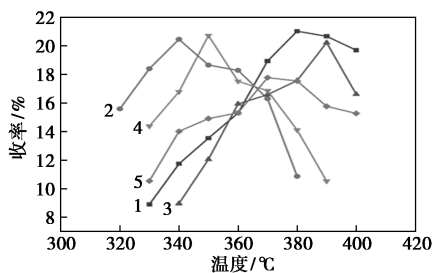
2.3 扩孔剂的添加对催化剂的影响

分别选取尿素、聚乙二醇 400、聚乙二醇 2000 和聚乙烯醇 0588 为扩孔剂,考察了扩孔剂的添加对催化剂性能的影响,结果如图 13 和图 14 所示。从图 13 和图 14 中可以看出,在整个温度考察范围内,催化剂对 2-甲基萘的转化率从高到低排序为 VT8>VT10>VT11>VT9≈VT1,除 VT11 外,所有催化剂对 2-萘甲醛的最高收率相近,但这些催化剂所得各自



1—未扩孔; 2—尿素; 3—聚乙二醇; 4—PEG400; 5—PEG2000

图 13 催化剂中添加扩孔剂对 2-甲基萘转化率的影响

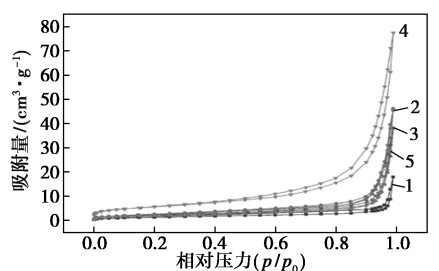
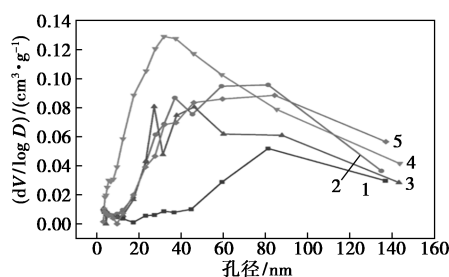


1—未扩孔; 2—尿素; 3—聚乙二醇; 4—PEG400; 5—PEG2000

图 14 催化剂中添加扩孔剂对 2-萘甲醛收率的影响

最高收率的温度情况不同。VT8 和 VT10 催化剂在低温下性能明显升高,VT9 在低温下性能反而降低,说明扩孔剂的添加主要影响催化剂的低温性能,选择合适的扩孔剂能够降低催化剂的工作温度。

添加不同扩孔剂催化剂的氮气吸脱附表征结果如图 15 和表 4 所示。由图 15 和表 4 中可以看出,添加扩孔剂后,催化剂的 H3 型滞后环均得以保留。对孔结构参数的分析也可以看出,扩孔剂的确发挥了“扩孔”的作用,相比于未经扩孔处理的 VT1 催化剂,扩孔后催化剂的比表面积、孔容和平均孔径均显著增长。增大的比表面积能够为催化剂提供更多的活性位点,而“宽敞”的孔道结构则有利于物质的传输,因而 VT8 和 VT10 催化剂的反应活性提高。值得一提的是,经聚乙烯醇扩孔处理后,尽管 VT9 催化剂取得了最高的比表面积,但其反应活性却几乎不变,这与聚乙烯醇较高的黏度抑制了浸渍过程中活性组分的充分扩散有关。此外,对选用的这几种扩孔剂而言,扩孔剂的分子质量与扩孔后催化剂的比表面积呈现出较强的正相关。宁明才^[17]的研究也证实了这一点,他们发现扩孔剂的分子质量越大,扩孔后产生的小孔越多,这也与图 16 中的孔径分布曲线相符。此外,从孔径分布曲线还可以看出,同为 PEG 系列,PEG400 和 PEG2000 扩孔处理后的催化剂在 20 nm 以下的孔径分布几乎重合,在 20~35 nm 之间,PEG2000 的孔容更大,而在大于 35 nm 的范

(a) N₂ 吸脱附曲线

(b) 孔径分布曲线

1—未扩孔;2—尿素;3—聚乙烯醇;4—PEG400;5—PEG2000

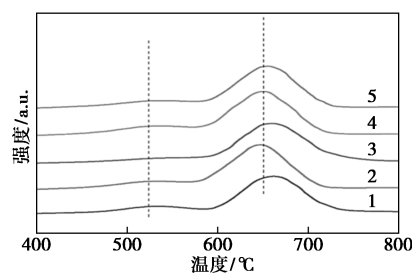
图 15 添加不同扩孔剂的催化剂的 N₂ 吸脱附曲线与孔径分布曲线

表 4 添加扩孔剂的催化剂的比表面积与孔结构参数

催化剂	升温速率/ (°C·min ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
VT1	未扩孔	4.42	0.0277	25.07
VT8	尿素	8.21	0.0703	34.24
VT9	聚乙烯醇	19.78	0.1198	24.23
VT10	PEG400	6.84	0.0714	41.80
VT11	PEG2000	7.47	0.0589	31.51

围下,PEG400 的孔容则更高。PEG400 和 PEG2000 的扩孔效果差异也佐证了上述推测,即对同一类聚合物扩孔剂,扩孔区间与其分子质量大小有关,大分子质量的扩孔剂对应产生小孔的催化剂,小分子质量的扩孔剂则对应产生大孔的催化剂。

添加扩孔剂后催化剂的 H₂-TPR 表征结果如图 16 所示,相应还原峰温度如表 5 所示。从图 16 和表 5 中可以看出,与 VT1 催化剂相比,VT8 和 VT10 催化剂还原峰温度减小,表明经尿素和 PEG400 扩孔处理后,催化剂的还原性增强,这也对应了其增强的低温活性。当加入聚乙烯醇 0588 后,对应活性组分 VO_x 的还原峰温度升高,而硫酸盐物种还原温度不变。这是由于聚乙烯醇 0588 的加入不利于活性组分的分散,导致聚合度增加。过度聚合的 VO_x 物种不足以提供大量的活性位点,且会造成未及时从孔道扩散出去的产物进一步氧化而降低选择性。



1—未扩孔;2—尿素;3—聚乙烯醇;4—PEG400;5—PEG2000

图 16 不同扩孔剂添加后催化剂的 H₂-TPR 图

表 5 添加不同扩孔剂的催化剂的 H₂-TPR 数据

催化剂	扩孔剂种类	T _{max} (1) ^① /°C	T _{max} (2) ^② /°C
VT1	无	531	661
VT8	尿素	527	645
VT9	聚乙烯醇 0588	534	661
VT10	聚乙烯醇 400	529	649
VT11	聚乙烯醇 2000	531	654

注:①第 1 锐态峰的最高还原温度;②第 2 锐态峰的最高还原温度。

3 结论

通过对载体粒径、焙烧的升温速率和扩孔剂种类的优化,具体内化为对催化剂的载体晶粒的尺寸效应和催化剂的孔道结构对催化性能影响的分析,最终实现气固相催化 2-甲基萘氧化制备 2-萘甲醛的钒钛基催化剂的设计与开发。得到以下结论:

(1) 对于气-固相催化 2-甲基萘氧化反应体系,选用 T_1 (晶粒尺寸为 nm 的锐钛矿 TiO_2) 为载体,控制焙烧升温速率为 $5^\circ C/min$,以等体积浸渍法制备的钒钛基催化剂能够取得较高的 2-萘甲醛收率。这是由于 TiO_2 在焙烧过程中的晶粒生长,一方面优化了催化剂孔道结构分布,降低了反应物、产物和反应中间体分子的扩散阻力;另一方面减小的比表面积,使得对 2-萘甲醛具有更高选择性的聚合态活性 VO_x 物种比例提高。

(2) 选用尿素或 PEG400 作为扩孔剂能够提高催化剂的低温性能,但对 2-萘甲醛的最高收率没有明显改善。单一扩孔剂的扩孔效果与其分子质量有关,分子质量越高,对小孔的扩孔效果越强。

(3) 仅以 2-萘甲醛的收率作为评价标准,载体的固有粒径与焙烧的升温速率的影响程度比扩孔剂的影响更高;其次,就钒钛基催化剂体系,相比于孔道结构,载体晶粒尺寸对催化剂的影响更具决定性,这不仅是因为晶粒尺寸对孔道结构的先导性,更在于扩孔剂添加造成的影响局限于低温性能的提高。

参考文献

- [1] Wroczynski 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.
- [4] Tripathi S, Singh S N, Yadav L D S. Visible light photocatalysis with CBr_4 : 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]. *Chemistry Select*, 2018, 3(11): 3036-3041.
- [6] Pieck C L, Del Val S, López Granados M, *et al.* Oxidation of o-ylene to phthalic anhydride on $Sb-V/ZrO_2$ catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2003, 89(1): 27-34.
- [7] Xue M, Yu J N, Chen H, *et al.* Surface acidic and redox properties of $V-Ag-O/TiO_2$ catalysts for the selective oxidation of toluene to benzaldehyde[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 128(3-4): 373-378.
- [8] Su H, Hou Y, Houk R S, *et al.* Combinatorial screening of heterogeneous catalysts in selective oxidation of naphthalene by laser-induced fluorescence imaging[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(18): 4434-4440.
- [9] Zhang F, Li X, Tang Y, *et al.* Vapour phase selective oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1, 4-naphthoquinone on composite vanadium catalyst[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2016, 94(6): 1184-1190.
- [10] Gao X, Zhang F, Yu Y, *et al.* Effect of Mo loading on 2-naphthaldehyde formation from vapor phase oxidation of 2-methylnaphthalene with V_2O_5/TiO_2 catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 122: 47-51.
- [11] Chen C, Cao Y, Liu S, *et al.* SCR catalyst doped with copper for synergistic removal of slip ammonia and elemental mercury[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 181: 268-278.
- [12] 朱灵峰, 郝丹迪, 吴洁琰, 等. 热处理过程对纳米 TiO_2 结构和性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(7): 1826-1831.
- [13] 周歧发, 伍尚华, 林光明, 等. 纳米 TiO_2 材料的合成与特性[J]. *中山大学学报自然科学版*, 1996, 35(2): 32-36.
- [14] 常江伟. ZSM-5 晶粒尺寸、介孔结构和酸位分布对其催化甲醇制汽油反应性能的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [15] Jihene A, Abdelhamid G, Carolina P, *et al.* Novel $V_2O_5-CeO_2-TiO_2-SO_4^{2-}$ nanostructured aerogel catalyst for the low temperature selective catalytic reduction of NO by NH_3 in excess O_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 264-275.
- [16] 孙宇琦. 负载型铈基复合物的制备及其 CO 低温氧化催化性能[D]. 济南: 济南大学, 2019.
- [17] 宁明才. 二甲苯异构化催化剂性能改进及成型条件研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013. ■