

# 晶化时间对 Cs-La/SBA-15 催化 丙酸甲酯与甲醛缩合反应的影响<sup>\*</sup>

王亚男<sup>1</sup>, 闫瑞一<sup>2</sup>, 李增喜<sup>1†</sup>

(1 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049; 2 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

(2016 年 2 月 2 日收稿; 2016 年 4 月 27 日收修改稿)

Wang Y N, Yan R Y, Li Z X. Effects of crystallization time on the catalysis of Cs-La/SBA-15 for aldol condensation of methyl propionate and formaldehyde[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2016, 33(6): 741-747.

**摘 要** 丙酸甲酯(MP)和甲醛(FA)缩合反应制备甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一条绿色可持续的生产 MMA 的工艺路线,该路线的关键是开发高效的催化剂,而载体的性质直接影响着催化剂的性能. 采用水热合成法制备晶化时间不同的 SBA-15,用等体积浸渍法制备负载型的 Cs-La/SBA-15 催化剂. 利用 XRD、SEM、IR、BET 和 TPD 等手段对载体和催化剂进行表征,并评价相应的催化活性. 结果表明,当晶化时间为 24 h 时,由于载体具有稳定的孔结构(孔径为 6 nm 左右)和大的比表面积(1 000 m<sup>2</sup>/g 左右),且催化剂表面的中等强度碱性活性位的数量较多,导致催化剂的活性最好. 当原料配比为 MP/FA = 1/1 时,反应转化率达到 30.9%,选择性达到 90.3%.

**关键词** 晶化时间; 催化剂; 羟醛缩合

中图分类号: TQ225.24 文献标志码: A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2016.06.004

## Effects of crystallization time on the catalysis of Cs-La/SBA-15 for aldol condensation of methyl propionate and formaldehyde

WANG Yanan<sup>1</sup>, YAN Ruiyi<sup>2</sup>, LI Zengxi<sup>1</sup>

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2 State

Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** Aldol condensation of methyl propionate (MP) and formaldehyde (FA) is a green and sustainable route to synthesize methyl methacrylate (MMA). The key to the route is to develop effective catalysts, and the supports of catalysts play an important role in the catalytic performance. SBA-15 with different crystallization time was synthesized by the hydrothermal method and the Cs-La/SBA-15 catalysts were prepared by wetness impregnation method. The catalysts were characterized by XRD, SEM, IR, BET, TPD, etc. The effect of crystallization time of SBA-15 on the catalytic performance of Cs-La/SBA-15 for aldol condensation was studied. The results showed

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(21406244, 21276267)资助

<sup>†</sup> 通信作者, E-mail: lizengxi@ucas.ac.cn

that regular mesoporous materials with 2D-hexagonal rod-like structure were obtained when the crystallization time was more than 24 h. The Cs-La/24SBA-15 (with SBA-15 crystallized 24 h) exhibited higher catalytic activity than the other catalysts because of the higher density of medium base sites as well as the great surface area of SBA-15 (around 1 000 m<sup>2</sup>/g) and uniform pore size (6 nm). When the MP/FA = 1/1, the conversion of MP is 30.9% and the selectivity of MMA reaches 90.3%.

**Key words** crystallization time; catalysts; aldol condensation

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一种重要的有机化工原料和聚合物中间体,广泛应用于有机玻璃(PMMA)、丙烯酸纤维、塑料、油漆和纸张上光剂等的生产<sup>[1-2]</sup>. 近年来,随着经济的发展,MMA的需求量不断增加,但产量增长缓慢,处于供不应求的状况. 预计到2018年,MMA的需求量将达到94万t<sup>[3]</sup>. 因此,寻找合适的MMA合成路线至关重要. 传统MMA的生产工艺是丙酮氰醇法,该过程中会使用到剧毒的氢氰酸和强腐蚀性的硫酸,污染环境,所以亟需寻找环保有效的合成路径. 目前,研究者们开发了包括丙烯腈基化路线、异丁烯氧化路线、丙炔路线、煤基路线和石油基路线等许多路线,但是这些路线工艺复杂,操作费用高<sup>[4-6]</sup>. 英国 Lucite 公司开发了改进的煤基路线:  $\alpha$ -MMA 工艺,即乙烯、一氧化碳和甲醇首先反应生成丙酸甲酯,然后丙酸甲酯和甲醛缩合反应生成甲基丙烯酸甲酯. 这条路线具有工艺路线短、环境友好及原料丰富等优点,是理想的合成 MMA 的路线<sup>[7-9]</sup>.

为了促进  $\alpha$ -MMA 工艺的工业化,许多研究者致力于开发催化丙酸甲酯与甲醛缩合反应高效的催化剂,以提高反应效果. Ai<sup>[10]</sup>开发了碱金属或碱土金属负载到二氧化硅上的负载型催化剂,反应的选择性明显高于其他催化剂,在进料摩尔比为 MP:FA = 5:1 时,MP 转化率为 14.2%,MMA 选择性为 85.9%. 在此基础上李斌等<sup>[11]</sup>通过添加助剂等手段开发 Zr-Fe-Cs/SiO<sub>2</sub> 及 Zr-Fe-Cs/SBA-15 催化剂,取得良好的催化效果,有效提高了反应的转化率,当原料配比为 1:1 时,MP 转化率达到 23.2%. 在前期研究的基础上,我们开发了 Cs-La/SBA-15 催化剂体系,La 金属的加入可以调变催化剂表面的酸碱活性位,从而提高催化剂的活性. 当原料配比为 1:1 时,MP 转化率可以达到 30% 左右. 尽管碱金属负载型催化剂具有较高的选择性,然而其单程收率仍较低,积炭严重,其在工业催化上的应用还需要

改进,而载体是催化剂的重要组成部分,很大程度上影响着催化剂的活性.

载体是负载活性组分并且具有一定机械强度的多孔性物质,能够有效地增大催化剂的比表面积、改善催化剂稳定性,还可以降低催化剂的成本. 常用的载体有氧化铝、硅胶、活性炭、天然硅藻土、沸石以及合成分子筛材料等等. 本文中我们选取的是 SBA-15 介孔分子筛,它具有大的比表面积、规则的孔道结构、可调控的形貌和孔径尺寸,因此被广泛地应用于分子吸附、分离提纯、生物材料、药物传递、催化以及纳米功能材料等领域<sup>[9]</sup>.

研究表明,载体晶化时间的长短对催化剂性能有很大的影响. Suzuki 等<sup>[12]</sup>考察 ZSM-5 晶化时间对甲醇转化反应催化剂催化性能的影响,发现随着 ZSM-5 沸石分子筛的结晶时间的增长,铝含量逐渐增多,导致催化剂的寿命先升高后逐渐下降. Xu 等<sup>[13]</sup>研究多级孔材料的晶化时间对合成 2,4-特丁基苯酚催化剂的性能的影响. 结果表明,随着晶化时间的增加,能给双分子反应提供合适反应空间的沸石材料的大孔逐渐消失,导致反应的活性下降. 此外,合成 SBA-15 的条件对 SBA-15 的性质和催化剂活性有明显的影响. 李斌等<sup>[14]</sup>考察 SiO<sub>2</sub>/P123 的摩尔比对 SBA-15 形貌孔道和对丙酸甲酯与甲醛反应催化剂活性的影响. 当 SiO<sub>2</sub>/P123 的摩尔比在 60~120 范围内时, SBA-15 表现出规则的孔道结构且催化剂表现出更高的转化率和选择性. 但关于 SBA-15 的晶化时间对丙酸甲酯和甲醛缩合反应催化剂活性的影响还未见报道. 因此,本文考察 SBA-15 晶化时间对 SBA-15 性质和催化剂活性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

聚(环氧乙烷-氧化丙烯-环氧乙烷)三嵌段共聚物(P123)密度为 1.018 g/mL,平均相对分

子量为 5 800 (SIGMA-ALDRICH Chemistry); 正硅酸乙酯 (TEOS) ( $\geq 99.9\%$ ), 密度 0.930 0 g/mL (西陇化工股份有限公司); 硝酸铯 ( $\geq 99.9\%$ ) 相对分子量为 194.91 (湖北百杰瑞新材料有限公司); 六水合硝酸镧 (以氧化镧计  $\geq 44.0\%$ ), 相对分子量为 433.02 (西陇化工股份有限公司); 多聚甲醛 ( $\geq 94.0\%$ ), 相对分子量为 30.03  $n$  (国药集团化学试剂有限公司); 丙酸甲酯 ( $\geq 99.0\%$ ), 密度 0.909 g/mL, 相对分子量为 88.11 (西陇化工股份有限公司); 无水甲醇 ( $\geq 99.5\%$ ), 密度 0.791 ~ 0.793 g/mL (西陇化工股份有限公司)。

## 1.2 实验方法

SBA-15 的合成和催化剂的制备步骤如下:

### 1) SBA-15 载体的合成

本文采用 Zhao 等<sup>[15]</sup>制备 SBA-15 的方法, 以 TEOS 作硅源, P123 作模板剂制备载体 SBA-15。首先将 2.0 g 的 P123 溶解到 60 g 的 2 mol/L 的盐酸和 15 g 水中, 在 40 °C 搅拌 3 h 获得澄清的溶液 (记作溶液 A), 然后将 4.35 g 的 TEOS 滴加到溶液 A 中继续剧烈地搅拌 24 h。再放入晶化釜中晶化, 所得的固体经过抽滤、洗涤、干燥、煅烧获得白色粉末 SBA-15 备用。

### 2) 催化剂的制备

本文采用等体积浸渍法制备催化剂。称取一定量的硝酸铯和硝酸镧, 用适当的水溶解得到澄清溶液, 然后滴加到一定量的 SBA-15 上, 在 40 °C 振荡仪中振荡 12 h。将所得的样品经过干燥、煅烧和压片造粒得到白色颗粒状的催化剂。根据晶化时间的不同将催化剂分别计作 Cs-La/ $x$ SBA-15, 其中  $x$  代表 SBA-15 的晶化时间。

## 1.3 催化剂的表征

对本文制备的催化剂, 采用多种表征方法对样品的物理化学性质进行分析。

### 1) X 射线衍射仪 (XRD)

采用 X 射线衍射仪对催化剂进行结构表征, 研究是否生成了晶体结构。X-Pert PRO MPD 多功能 X 射线粉末衍射仪由荷兰帕纳科分析仪器公司生产。样品测试条件: Cu K $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.154\ 187\ \text{nm}$ ), 管压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描角度 0.6° ~ 5°, 扫描速度为 0.5°/min。

### 2) 全自动程序升温化学吸附仪 (TPD)

采用全自动程序升温化学吸附仪测定催化剂的酸碱性。使用的 AutoChem II 2920 仪器是由

Micromeritics 公司生产的。研究中使用 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 和 CO<sub>2</sub> 程序升温脱附 (CO<sub>2</sub>-TPD) 分别测定催化剂的酸性和碱性。测定方法: 30 mg 的样品放入石英管中, 首先在 120 °C 用氦气吹扫 30 min, 然后将温度降至 50 °C, 再用氦气或二氧化碳体积分数为 10% 的 NH<sub>3</sub>-He 混合气或 CO<sub>2</sub>-He 混合气吹扫 90 min, 再吹扫稳定 60 min, 最后以 10 °C/min 将温度升至 700 °C 进行程序升温脱附测定。

### 3) 扫描电子显微镜 (SEM)

采用扫描电子显微镜, 在 5 kV 的电压下获得催化剂的图像。超高分辨率场发射扫描电子显微镜是由日本 HITACHI 公司生产的。

### 4) 比表面和孔结构的测定 (BET)

采用 BET 测定载体和催化剂的比表面积、孔容和孔径分布。全自动比表面分析仪 (ASAP 2460 型号) 由 Micromeritics 公司生产。测试条件: 在真空 150 °C 脱气 4 h, 然后充入氮气, 最后在液氮温度下发生吸附和脱附。

### 5) 傅里叶红外光谱分析仪 (FT-IR)

利用 FT-IR Nicolet 380, 通过溴化钾压片法来获得样品的红外谱图。

## 1.4 催化剂的评价

催化剂的评价在固定床反应器中进行, 常压氮气气氛。催化剂被装填在 42 cm 长、内径 0.5 cm 的钢管的中间, 钢管两头装填石英砂, 催化剂装填量为 0.8 mL。原料通过平流泵泵入反应管, 原料配比为 MP: FA: 甲醇 = 1: 1: 1.5。在开始反应后稳定 180 min 后每隔 120 min 接取液体样, 并在气相色谱 (Agilent 7890A GC) 中分析。尾气通过色谱在线分析。根据色谱数据结果通过以下的公式计算催化剂的活性。本文以丙酸甲酯 (MP) 的转化率、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的选择性和收率为指标, 来评价催化剂的活性的好坏。定义的计算式如下:

$$\text{MP 的转化率} = \frac{\text{MP}_{\text{进, 摩尔}} - \text{MP}_{\text{出, 摩尔}}}{\text{MP}_{\text{出, 摩尔}}} \times 100, \quad (1)$$

$$\text{MMA 的选择性} = \frac{\text{MMA}_{\text{出, 摩尔}}}{\text{MP}_{\text{进, 摩尔}} - \text{MP}_{\text{出, 摩尔}}} \times 100, \quad (2)$$

$$\text{MMA 的收率} = \text{MP 的转化率} \times \text{MMA 的选择性}. \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 不同晶化时间 SBA-15 的 XRD 谱图

对不同晶化时间的 SBA-15 进行小角 XRD 表征. 由图 1 可以看出,当晶化时间为 3 h 时,没有明显的特征晶面衍射峰,表明没有形成 SBA-15 晶体材料,二氧化硅处于无定形的状态. 随着晶化时间的增加,从 6 h 增加到 12 h 时,能观察到(100)特征峰;并且逐渐形成微弱(110)和(200)特征峰,表明有序的介孔晶格逐渐形成. 当晶化时间高于 24 h 时,有明显的(100)、(110)和(200)特征峰,表明形成了稳定有序的介孔结构.

2.2 不同晶化时间 SBA-15 的扫描电镜图

图 2 所示的是不同晶化时间 SBA-15 的扫描电镜图,当晶化时间为 3 h 时,形成了由条状结构

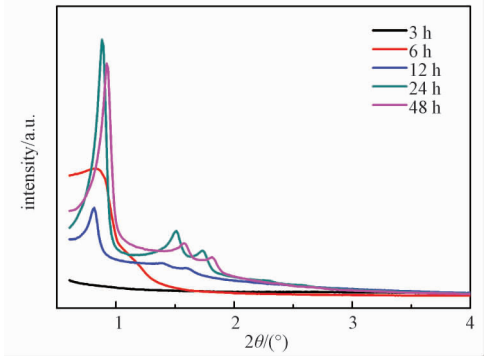


图 1 不同晶化时间 SBA-15 的 XRD 图  
Fig.1 XRD patterns of SBA-15 with different crystallization time

组成的形状不规则的材料. 随着晶化时间的增长,SBA-15 颗粒越来越规则,且杆状的孔道结构逐渐形成. 当晶化时间大于 24 h 后,形成了规则的具有二维六角直孔道结构的介孔颗粒.

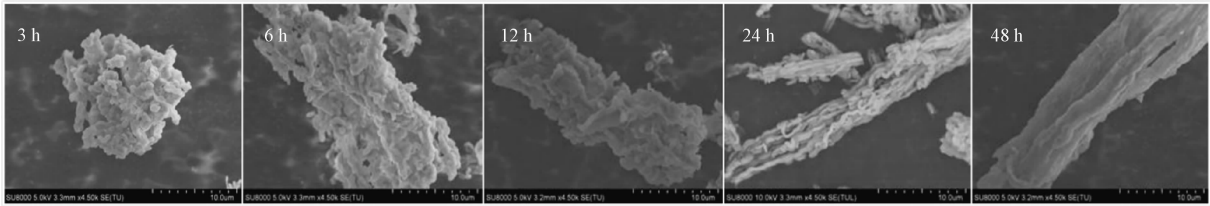


图 2 不同晶化时间 SBA-15 的扫描电镜图  
Fig.2 SEM patterns of SBA-15 with different crystallization time

2.3 不同晶化时间 SBA-15 的红外图谱

图 3 所示的是不同晶化时间 SBA-15 的红外吸收图谱. 从图中可以看出,图谱中均出现了二氧化硅骨架振动的吸收峰:806  $\text{cm}^{-1}$  左右的 Si-O-Si 对称伸缩振动的特征吸收峰和 1 073  $\text{cm}^{-1}$  左右的 Si-O-Si 的不对称伸缩振动特征吸收峰. 962  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰对应着 Si-OH 基团中的 Si-O 伸缩振动,证明载体表面 Si-OH 基团的形成,但其强度和位置变化不大,证明晶化时间对载体表面羟基数量的影响不明显.

2.4 不同晶化时间 SBA-15 的孔结构

利用氮气吸附法测定不同晶化时间 SBA-15 的比表面积和孔结构. 由表 1 可以看出,随着晶化时间的增加,SBA-15 的比表面积逐渐增加. 当晶化时间高于 12 h 后,比表面积稳定在 1 000  $\text{m}^2/\text{g}$  左右. SBA-15 的孔容和孔径也随着晶化时间的增加而上升. 文献[16]报道,具有规则的二维六角结构的介孔 SBA-15,其孔径在 50 ~ 300 Å 的范围内. 当晶化时间高于 24 h 时,SBA-

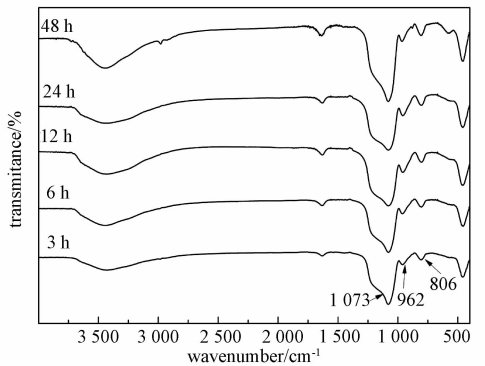


图 3 不同晶化时间 SBA-15 的红外图谱  
Fig.3 IR spectra of SBA-15 with different crystallization time

15 孔容和孔径几乎保持不变,且处于 50 ~ 300 Å 范围内,证明获得了孔结构稳定的介孔材料.

2.5 Cs-La/xSBA-15 催化剂的酸碱性

丙酸甲酯和甲醛缩合反应是一个酸碱协同催化的过程. Gogate 等<sup>[17]</sup>报道了其反应机理,即:丙酸甲酯与碱性位点作用生成碳负离子,甲醛与酸性位点作用生成碳正离子;碳正离子和碳负离

表 1 不同晶化时间 SBA-15 的结构性能

Table 1 Textural property of SBA-15 with different crystallization time

SBA-15 的晶化时间/h	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	孔径/nm
3	761	0.63	4.9
6	942	0.84	5.6
12	1 075	1.1	6.0
24	1 017	1.3	6.7
48	945	1.3	6.6

子相互作用生成 MMA 和水。所以要达到提高反应活性的目的,就要调控催化剂表面的酸碱活性位,使其能促进原料分子的活化。

载体的晶化时间对催化剂表面的酸碱活性有很大的影响。利用 NH<sub>3</sub>-TPD 和 CO<sub>2</sub>-TPD 对不同晶化时间的催化剂进行表征,其结果如图 4 和图 5 所示。在脱附曲线中,脱附温度越高,酸碱活性位的强度越大;峰面积越大,酸碱活性位的数量越多<sup>[18-20]</sup>。根据脱附温度的不同将脱附曲线分为三部分(100~300,300~480 和 480~600℃),分别对应弱酸弱碱活性位、中等强度酸碱活性位和强酸强碱活性位,不同强度的酸碱活性位对应的数量如表 2 所示。

文献报道,SBA-15 等分子筛表面的酸碱活性位为弱酸碱性,且其 NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub> 脱附温度均小于 300℃<sup>[9,21]</sup>。从 NH<sub>3</sub>-TPD 和 CO<sub>2</sub>-TPD 的结果图中可以看出,催化剂表面形成了大量的中等强度的酸碱活性位,这主要是由于活性组分在催化剂表面分散造成的。

表 2 Cs-La/xSBA-15 催化剂的酸碱性

Table 2 Acid-base property of the Cs-La/xSBA-15 catalysts

催化剂中 SBA-15 的晶化时间/h	碱性活性位数量/(mmol/g)			酸性活性位数量/(mmol/g)		
	弱碱 (100~300℃)	中等强度碱 (300~480℃)	强碱 (480~600℃)	弱酸 (100~300℃)	中等强度酸 (300~480℃)	强酸 (480~600℃)
3	0.30	0.46	0.21	0.20	0.46	0.18
6	0.28	0.51	0.28	0.18	0.36	0.14
12	0.28	0.56	0.26	0.20	0.47	0.16
24	0.26	0.89	0.23	0.20	0.51	0.13
48	0.33	0.70	0.21	0.23	0.56	0.16

从 CO<sub>2</sub>-TPD 图 4 及表 2 中可以看出,随着晶化时间的增加,催化剂表面的弱酸和强酸活性位的数量变化不大,中等强度的碱性活性位逐渐增多。在 Cs-La/24SBA-15 催化剂表面,中等强度的碱性活性位数量最多达到 0.89 mmol/g, Cs-La/48SBA-15 碱性活性位数量虽下降到 0.70 mmol/g

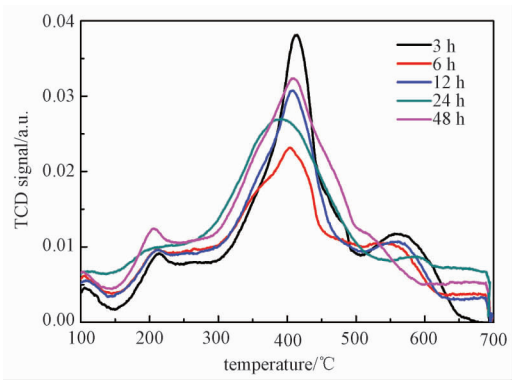


图 4 Cs-La/xSBA-15 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

Fig.4 NH<sub>3</sub>-TPD patterns of Cs-La/xSBA-15 catalysts

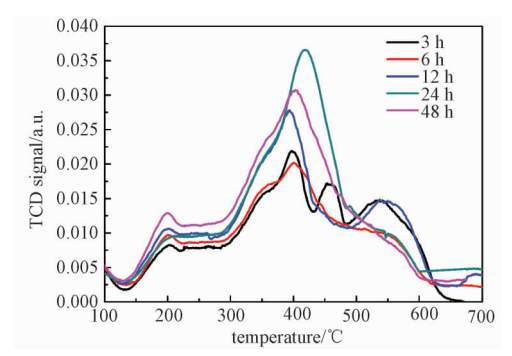


图 5 Cs-La/xSBA-15 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 图

Fig.5 CO<sub>2</sub>-TPD patterns of Cs-La/xSBA-15 catalysts

从 NH<sub>3</sub>-TPD 图 3 以及表 2 可以看出,相同强度的酸性活性位的数量基本相同,晶化时间对催化剂表面酸性活性位的强度和数量没有明显的影响。

但仍高于 Cs-La/12SBA-15。

据文献[22-25]报道,载体的孔结构对催化剂表面活性物种分散有很大的影响,比表面积的增长会减少活性物种在煅烧时的聚集和烧结。因此,当载体的晶化时间高于 24 h 时形成了规则稳定的孔道结构和大的比表面积,有助于活性组分

Cs 在催化剂表面的分散,从而促进了中等强度的碱性活性位的形成.

## 2.6 Cs-La/xSBA-15 催化剂的催化活性

对不同晶化时间的 Cs-La/xSBA-15 催化剂进行了活性评价,结果如图 6 所示.

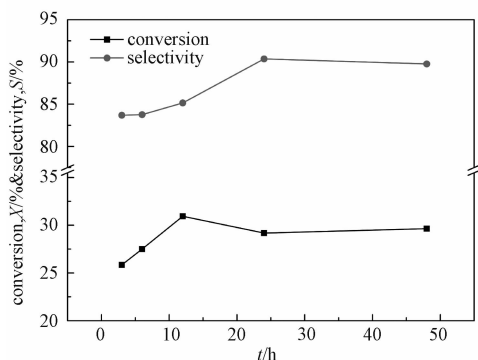


图 6 Cs-La/xSBA-15 催化剂的催化活性

Fig.6 Catalytic activities of Cs-La/xSBA-15 catalysts

通过对比载体的结构变化和催化剂活性的变化可以发现,MMA 选择性的变化趋势与催化剂孔径大小的变化趋势相对应.MP 的转化率的变化趋势与催化剂的比表面积大小的变化趋势相对应.当载体的晶化时间从 3 h 增加到 12 h 时,SBA-15 的比表面积从  $761 \text{ m}^2/\text{g}$  增加到  $1075 \text{ m}^2/\text{g}$ ,载体表面的中等强度的碱性活性位逐渐增加,碱性活性位数量的增多能够促进丙酸甲酯活化成碳负离子,促进反应的进行,因此提高反应的转化率.当晶化时间从 3 h 增加到 24 h 时,SBA-15 孔径从 4.9 nm 增加到 6.7 nm,此时 MMA 的选择性从 83.7% 增加到 90.3%,表明 6 nm 左右的孔径可以为 MMA 的合成提供合适的空间,促进主反应的进行,因此提高反应的选择性.当晶化时间为 24 h 时,载体的比表面积和孔径没有明显的变化且催化剂的中等强度的碱性活性位的数量达到最大  $0.89 \text{ mmol/g}$ ;因此,反应的转化率可以保持在 30% 左右、而选择性也维持在 90% 左右.

## 3 结论

本文采用水热法合成晶化时间不同的 SBA-15 材料,并用等体积浸渍法制备负载型的 Cs-La/SBA-15 催化剂,考察催化剂的物理化学性能,评价催化剂催化丙酸甲酯与甲醛缩合反应制备甲基丙烯酸甲酯的活性.得到如下的结论:

1) 当晶化时间从 3 h 增加到 24 h 时,成功合

成了孔结构规则的具有二维六角直孔道结构的介孔颗粒,SBA-15 孔径从 4.9 nm 增加到 6.7 nm,比表面积从  $761 \text{ m}^2/\text{g}$  增加到  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  左右.

2) 当晶化时间为 24 h 时,催化剂表面的碱性活性位的数量达到最高,且由于具有大的比表面积和合适的孔径,提高了催化剂的活性,使转化率

## 参考文献

- [1] Nagai K. New developments in the production of methyl methacrylate[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 221 (1/2): 367-377.
- [2] Nagai K, Ui T. Trends and future of monomer-MMA technologies[J]. Sumitomo Chemicals, 2004, 2: 4-13.
- [3] 智研资讯集团. 2010—2015 年中国甲基丙烯酸甲酯(MMA)市场运行态势与投资战略咨询报告[R]. 北京:智研资讯集团,2015:17-22.
- [4] Böhnke H, Gaube J, Petzoldt J. Selective oxidation of methacrolein towards methacrylic acid on mixed oxide (Mo, V, W) catalysts. Part 1. Studies on kinetics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45 (26): 8 801-8 806.
- [5] Kanno M, Yasukawa T, Ninomiya W, et al. Catalytic oxidation of methacrolein to methacrylic acid over silica-supported 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid with different heteropolyacid loadings[J]. Journal of Catalysis, 2010, 273 (1): 1-8.
- [6] Langpape M, Millet J-M M. Effect of iron counter-ions on the redox properties of the Keggin-type molybdophosphoric heteropolyacid; Part I. An experimental study on isobutane oxidation catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 200(1/2): 89-101.
- [7] 丁爽. 丙酸甲酯与甲醛缩合催化剂的制备及性能研究[D]. 大连:大连工业大学,2012.
- [8] 赖崇伟,李洁,熊国炎,等. 丙酸甲酯和甲醛合成甲基丙烯酸甲酯的 Cs-SiO<sub>2</sub> 催化剂的研究[J]. 天然气化工, 2014, 39(6):1-4.
- [9] 李斌. 丙酸甲酯与甲醛缩合反应制备甲基丙烯酸甲酯[D]. 北京:中国科学院大学,2014.
- [10] Ai M. Reaction of methyl propionate with methylal over V-Si-P ternary oxide catalysts[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1990, 63 (12): 3 722-3 724.
- [11] 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 Letter, 2013, 143(8): 829-838.
- [12] Suzuki K, Kiyozumi Y, Matsuzaki K, et al. Effect of crystallization time on the physicochemical and catalytic properties of a ZSM-5 type zeolite [J]. Applied Catalysis,

- 1988, 42(1): 35-45.
- [13] Xu L, Ma Y, Ding W, et al. Effect of crystallization time on the physico-chemical and catalytic properties of the hierarchical porous materials [J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(9): 1 293-1 298.
- [14] Li B, Yan R, 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): 1 386-1 394.
- [15] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. Science, 1998, 279(5 350): 548-552.
- [16] Zhao D, Huo Q, Feng J, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(24): 6 024-6 036.
- [17] Gogate M R, Spivey J J, Zoeller J R. Synthesis of methyl methacrylate by vapor phase condensation of formaldehyde with propionate derivatives [J]. Catalysis Today, 1997, 36(3): 243-254.
- [18] Chen H, Xue M, Hu S, et al. The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of lauronitrile over the supported nickel catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181/182(2): 677-684.
- [19] Hu S, Xue M, Chen H, et al. The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of aromatic rings over the supported nickel catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(1): 371-379.
- [20] Meloni D, Sini M F, Cutrufello M G, et al. Acid-base features of ex-hydrotalcites Mg-containing and Mg-free mixed oxides [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 112(1): 489-498.
- [21] 刘旗, 李奕怀, 燕溪溪, 等. 晶化时间对 SAPO-34 分子筛合成及性能的影响 [J]. 上海第二工业大学学报, 2015, 32(2): 114-119.
- [22] 史忠华, 刘华, 陈耀强, 等. 耐高温高比表面积载体对密偶催化剂性能的影响 [J]. 石油化工, 2004, 33(z1): 1 393-1 394.
- [23] 毕玉水, 赵晓红. 不同载体负载的 Pd 催化剂上的 CO 氧化性能比较 [J]. 稀有金属材料工程, 2009, 38(5): 870-875.
- [24] 于兹瀛. “吸附增进法”在甲烷水蒸汽重整、水煤气变换制氢工艺中的应用 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2010.
- [25] 李应成, 闫世润, 杨为民, 等. 载体比表面积及孔径对  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂酸性及反应性能的影响 [J]. 石油化工, 2006, 35(3): 221-225.