

# 双磺酸离子液体催化合成聚甲醛二甲醚的研究

张静<sup>1,2</sup>, 张昊昱<sup>1,2</sup>, 黄双平<sup>1</sup>, 张朝峰<sup>1,2\*</sup>, 李瑞丰<sup>2</sup>

(1. 太原理工大学生物医学工程学院, 山西太原 030024;

2. 太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024)

**摘要:** 制备了4种双磺酸丙基咪唑离子液体, 用NMR表征了离子液体的结构, 并通过Hammett法研究了离子液体的酸度。考察了离子液体催化甲醇和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚(PODE<sub>n</sub>)的催化活性, 通过单因素实验确定了最佳反应条件: 反应时间为2 h, 反应温度为110°C, 催化剂质量分数为2%,  $n(\text{甲醇}) : n(\text{三聚甲醛})$ 为2:1。此时, 三聚甲醛的转化率和PODE<sub>3-5</sub>的选择性分别为96.91%和56.67%。研究表明, 双磺酸离子液体的催化活性明显高于单磺酸离子液体, 在催化合成PODE<sub>n</sub>中更具有优势。

**关键词:** 聚甲醛二甲醚; 离子液体; 三聚甲醛; 甲醇

**中图分类号:** O643.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)11-0169-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.035

## Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers by bis-sulfonic acid ionic liquids

ZHANG Jing<sup>1,2</sup>, ZHANG Hao-yu<sup>1,2</sup>, HUANG Shuang-ping<sup>1</sup>, ZHANG Chao-feng<sup>1,2\*</sup>, LI Rui-feng<sup>2</sup>

(1. College of Biomedical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Four kinds of propyl imidazole disulfonate ionic liquids are synthesized, their structures are characterized by NMR spectrometer, and their acidities are determined by UV-Vis spectra. Their catalytic activities are evaluated in the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ether (PODE<sub>n</sub>) from methanol and trioxane. The optimal reaction conditions are determined through single factor experiments as follows: reaction time is 2 h, reaction temperature is at 110°C, mass fraction of catalyst is 2wt%, and  $n(\text{methanol}) : n(\text{trioxane}) = 2$ . Under these conditions, the conversion of trioxane and the selectivity to the targeted PODE<sub>3-5</sub> products are as high as 96.91% and 56.67%, respectively. Study shows that the catalytic activity of bis-sulfonic acid ionic liquids is significantly higher than that of sulfonic acid ionic liquid, which owns more advantageous in the catalytic synthesis of PODE<sub>n</sub>.

**Key words:** polyoxymethylene dimethyl ethers; ionic liquids; trioxane; methanol

柴油机以较高的热效率、可靠性、稳定性和耐久性在工程机械中得到了广泛地应用。然而, 随之而来的资源短缺和环境污染问题日益严重<sup>[1-2]</sup>。目前公认的解决方案是开发一种新型柴油添加剂, 以保证柴油的燃烧效率, 有效减少柴油燃烧产生的大气污染物。聚甲醛二甲醚(PODE<sub>n</sub>)是一种极具发展前景的柴油添加剂, 在柴油中添加10%~20%的PODE<sub>n</sub>能大幅降低颗粒物和氮氧化物的排放。其化学式为CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub>,  $n$ 值不同, PODE<sub>n</sub>的沸点、熔点和闪点等理化性质也不同<sup>[3]</sup>。PODE<sub>1</sub>和PODE<sub>2</sub>闪点低, 不符合安全标准, 与柴油混合时需要对发动机结构进行改造, 增加了经济成本。当 $n > 5$ 时, 高熔点会影响柴油在低温下的流动性<sup>[4-5]</sup>。PODE<sub>3-5</sub>具有较高的十六烷值(CN > 76)和氧含量(45%~49%), 可以显著提高柴油的燃烧性能, 被认

为是柴油燃料添加剂的最佳组成部分<sup>[6-7]</sup>。

离子液体是由阴阳离子构成的一类新介质, 具有热稳定性好、不易挥发、高沸点和不可燃性等特点, 作为绿色环保型催化剂受到广泛的关注<sup>[8-9]</sup>。Chen等<sup>[10]</sup>首次以离子液体为催化剂催化甲醇与三聚甲醛合成PODE<sub>n</sub>, 三聚甲醛的转化率和PODE<sub>3-8</sub>的选择性达到90.3%和43.7%。Wu等<sup>[11]</sup>利用不同链长的烷烃磺酸类离子液体合成了PODE<sub>n</sub>, 结果发现离子液体的催化活性与其烷基的碳链长度有关。Yang等<sup>[12]</sup>制备了一系列吡咯烷酮类离子液体, 并催化合成PODE<sub>n</sub>, 发现中等强度的酸性位点最有利于催化合成目标产物, PODE<sub>3-4</sub>的选择性达到54%。PODE<sub>n</sub>的合成反应是酸催化反应, 以离子液体为催化剂合成PODE<sub>n</sub>解决了浓硫酸等传统催化剂活性低、对设备腐蚀、造成污染等问题。

收稿日期: 2020-01-13; 修回日期: 2020-09-13

基金项目: 山西省自然科学基金(201801D121062); 山西省回国留学人员科研资助项目(2017-037); 太原理工大学校基金(2016MS03)

作者简介: 张静(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为能源化工, 1054670689@qq.com; 张朝峰(1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为绿色催化, 通讯联系人, zhangchaofeng@tyut.edu.cn。

磺酸功能化离子液体不但具有离子液体的普遍特征,而且具有酸性可调、酸强度分布均匀等优点<sup>[13-14]</sup>。双磺酸咪唑离子液体的咪唑环上含有 2 个磺酸基侧链,是典型的 Brønsted 强酸,在替代传统酸催化反应上表现出巨大的潜力<sup>[15]</sup>。为了探讨酸性对合成 PODE<sub>n</sub> 的影响,合成了一系列双磺酸咪唑离子液体,研究其对催化合成 PODE<sub>n</sub> 的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1,3-丙烷磺内酯、三甲基硅咪唑、三氟甲磺酸,分析纯,安耐吉化学有限公司生产;甲烷磺酸、对甲苯磺酸、三聚甲醛,分析纯,阿拉丁有限公司生产;丙酮、甲醇、乙腈、乙醚、甲苯、浓硫酸,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司生产。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,河南予华有限公司生产;CP214 型分析天平,上海奥豪斯仪器有限公司生产;DZ-1AII 真空干燥箱,天津泰斯特有限公司生产;400 MHz 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司生产;TU-1901 型紫外可见分光光度计,北京普析有限公司生产;A5000 型气相色谱仪,北京东西分析仪器有限公司生产。

### 1.2 离子液体的制备

双磺酸丙基咪唑离子液体的制备参照文献<sup>[16]</sup>中所述的方法。具体如下:在 20 mL 乙腈和 1.5 mL (10.20 mmol) 三甲基硅咪唑的搅拌溶液中加入 1.8 mL (20.55 mmol) 1,3-丙烷磺内酯,混合物在室温下搅拌 3 d,用丙酮洗涤,90℃ 真空干燥得到白色固体;加入 10 mL 甲苯和甲烷磺酸/对甲苯磺酸/浓硫酸/三氟甲磺酸 (9.08 mmol),100℃ 下回流反应 2 h,经乙醚洗涤、真空干燥,得到双磺酸丙基咪唑离子液体。

1,3-二-(3-磺酸基丙基)咪唑甲磺酸盐  $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ : <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ 2.16~2.28 (m, 4H), 2.73 (s, 3H), 2.83 (t, *J*=6.8 Hz, 4H), 4.26 (t, *J*=7.2 Hz, 4H), 7.49 (d, *J*=1.6 Hz, 2H), 8.82 (s, 1H)。

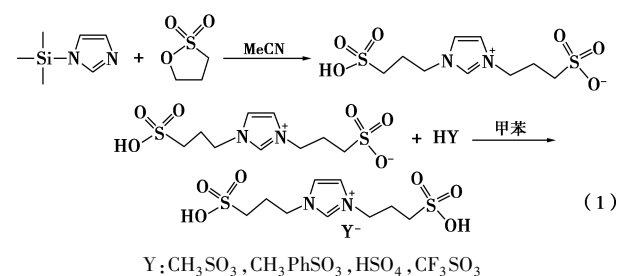
1,3-二-(3-磺酸基丙基)咪唑对甲苯磺酸盐  $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3]$ : <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ 2.25~2.35 (m, 4H), δ 2.38 (s, 3H), 2.91 (t, *J*=7.2 Hz, 4H), 4.35 (t, *J*=7.2 Hz, 4H), 7.37 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.56 (d, *J*=1.6 Hz, 2H), 7.69 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 8.86 (s, 1H)。

1,3-二-(3-磺酸基丙基)咪唑硫酸氢盐

$[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{HSO}_4]$ : <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ 2.19~2.28 (m, 4H), 2.85 (t, *J*=7.2 Hz, 4H), 4.28 (t, *J*=7.2 Hz, 4H), 7.49 (d, *J*=1.6 Hz, 2H), 8.80 (s, 1H)。

1,3-二-(3-磺酸基丙基)咪唑三氟甲磺酸盐  $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ : <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ 2.15~2.26 (m, 4H), 2.81 (t, *J*=7.2 Hz, 4H), 4.25 (t, *J*=7.2 Hz, 4H), 7.45 (d, *J*=1.6 Hz, 2H), δ 8.76 (s, 1H)。

合成路线如下:



### 1.3 催化剂的评价

在装有恒温器和机械搅拌装置的 100 mL 高压釜中进行催化反应,将离子液体、三聚甲醛和甲醇定量加入反应釜中,用 N<sub>2</sub> 净化并加压至 1.5 MPa,加热到所需的温度,以 130 r/min 的速度搅拌。

通过 A5000 型气相色谱仪分析产物,丁酮为溶剂,正十一烷为内标,用有效碳数法计算校准因子。PODE<sub>3-5</sub> 的选择性  $[s(\text{PODE}_{3-5})]$  和三聚甲醛的转化率  $[x(\text{TOX})]$  计算式分别为:

$$s(\text{PODE}_{3-5}) = \frac{m(\text{PODE}_3 + \text{PODE}_4 + \text{PODE}_5)}{m(\text{PODE}_1 + \text{PODE}_2 + \dots + \text{PODE}_8)} \times 100\% \quad (2)$$

$$x(\text{TOX}) = \frac{m(\text{TOX})_{\text{in feed}} - m(\text{TOX})_{\text{in product}}}{m(\text{TOX})_{\text{in feed}}} \times 100\% \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

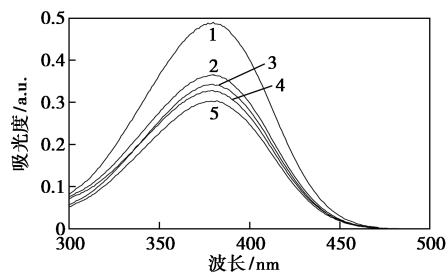
用 Hammett 法测定了离子液体的酸性<sup>[17-19]</sup>。以 4-硝基苯胺为指示剂,水为溶剂,用紫外吸收光谱测定指示剂的吸光度,Hammett 函数计算离子液体的酸性 ( $H_0$ ):

$$H_0 = pK(\text{I})_{\text{aq}} + \log\left(\frac{[\text{I}]}{[\text{IH}^+]}\right) \quad (4)$$

其中:  $pK(\text{I})_{\text{aq}}$  为指示剂的  $pK_a$  值;  $[\text{I}]$  为未质子化指示剂摩尔浓度;  $[\text{IH}^+]$  为质子化指示剂摩尔浓度。

4-硝基苯胺在不同离子液体水溶液中的紫外吸收谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,4-硝基苯胺水溶液在 380 nm 处出现特征吸收峰,当加入 4 种不同的双磺酸离子液体时,380 nm 处的特征吸收峰显

著降低。特征峰强度顺序: $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CF}_3\text{SO}_3] < [(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{HSO}_4] < [(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3] < [(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ 。根据式(4)计算4种离子液体的 $H_0$ 值,结果如表1所示。合成的4个离子液体的酸度大小为: $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CF}_3\text{SO}_3] > [(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{HSO}_4] > [(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3] > [(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ 。



1—空白;2— $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ ;  
3— $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3]$ ;4— $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{HSO}_4]$ ;  
5— $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

图1 4-硝基苯胺在不同离子液体的水溶液的紫外吸收谱图

表1 不同离子液体的 $H_0$

ILs	$A_{\max}$	$x[\text{I}]/\%$	$x[\text{IH}^+]/\%$	$H_0$
空白	0.490	100	0	—
$[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$	0.365	74.49	25.51	1.45
$[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3]$	0.343	70.00	30.00	1.36
$[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{HSO}_4]$	0.328	66.94	33.06	1.29
$[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	0.304	62.04	37.96	1.20

## 2.2 反应条件对催化性能的影响

### 2.2.1 反应时间对催化性能的影响

以甲醇和三聚甲醛为原料、 $[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ 为催化剂催化合成 $\text{PODE}_n$ ,反应时间对反应的影响如图2所示。

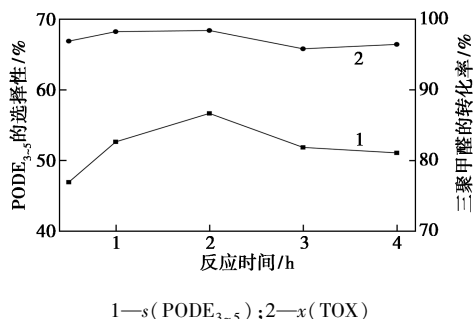


图2 时间对合成 $\text{PODE}_n$ 的影响

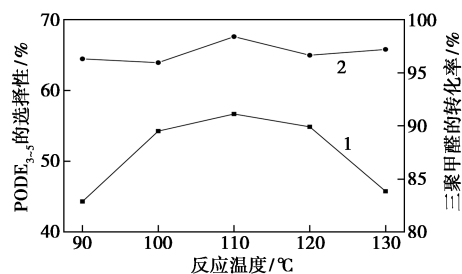
注:反应条件:反应温度为 $110^\circ\text{C}$ ,甲醇与三聚甲醛摩尔比为2:1,催化剂质量分数为2%。

由图2中可以看出,反应时间由0.5 h增加到4 h,三聚甲醛的转化率没有明显变化, $\text{PODE}_{3-5}$ 的选

择性随时间的增加先增后减。当时间低于2 h时,反应不完全,生成的多为短链产物;当时间高于2 h时, $\text{PODE}_n$ 在含水条件下发生一定的水解。因此,最佳反应时间为2 h。

### 2.2.2 反应温度对催化性能的影响

温度是影响原料转化率和产品选择性的的重要因素,反应温度对催化性能的影响如图3所示。由图3中可以看出,当反应温度从 $90^\circ\text{C}$ 升高到 $130^\circ\text{C}$ 时,三聚甲醛的转化率保持在较高的水平,而 $\text{PODE}_{3-5}$ 的选择性随着温度的升高先升后降。合成反应是酸催化放热反应,升高温度会抑制反应的进行,而且较高的温度会促进副反应的发生,因此,最佳反应温度为 $110^\circ\text{C}$ 。



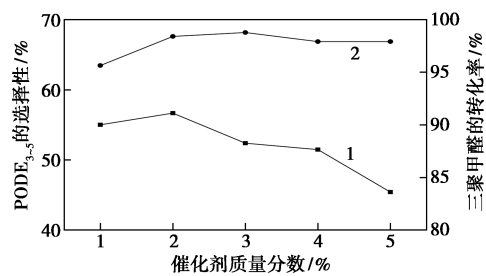
1— $s(\text{PODE}_{3-5})$ ;2— $x(\text{TOX})$

图3 温度对合成 $\text{PODE}_n$ 的影响

注:反应条件:反应时间为2 h,甲醇与三聚甲醛摩尔比为2:1,催化剂质量分数为2%。

### 2.2.3 催化剂质量分数对催化性能的影响

催化剂质量分数对反应性能的影响如图4所示。由图4中可以看出,随着催化剂质量分数的增加,三聚甲醛的转化率先升高后保持相对稳定, $\text{PODE}_{3-5}$ 的选择性先升高后下降。催化剂质量分数的增加占用了过多的反应空间,影响了液体的传质。因此,当催化剂质量分数为2%时, $\text{PODE}_{3-5}$ 的选择性最高。



1— $s(\text{PODE}_{3-5})$ ;2— $x(\text{TOX})$

图4 催化剂的质量分数对合成 $\text{PODE}_n$ 的影响

注:反应条件:反应时间为2 h,反应温度为 $110^\circ\text{C}$ ,甲醇与三聚甲醛摩尔比为2:1。

### 2.2.4 甲醇与三聚甲醛摩尔比对催化性能的影响

甲醇与三聚甲醛摩尔比对催化性能的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,随着甲醇与三聚甲醛摩尔比的增加,三聚甲醛的转化率和  $\text{PODE}_{3-5}$  的选择性先升高后降低。当甲醇与三聚甲醛摩尔比较小时,甲醇浓度较低,解聚的三聚甲醛含量高,有利于长链产物的生成。甲醇浓度增加,低聚物增多。因此,选择合适的原料摩尔比有利于目标产物的生成,最佳原料摩尔比为 2。

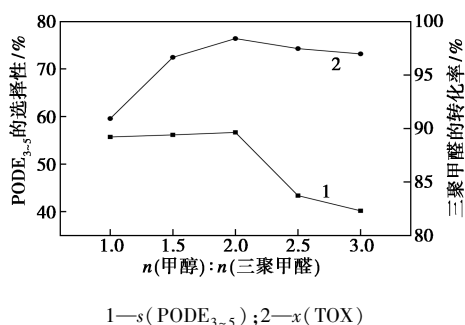


图 5 甲醇与三聚甲醛摩尔比对合成  $\text{PODE}_n$  的影响

注:反应条件:反应温度为  $110^\circ\text{C}$ ,反应时间为 2 h,催化剂质量分数为 2%。

### 2.3 不同催化剂的催化性能

咪唑环上含有 2 个磺酸基侧链的双磺酸离子液体比仅含有 1 个磺酸基侧链的单磺酸离子液体的酸性更强<sup>[15]</sup>,利用单磺酸离子液体催化合成  $\text{PODE}_n$ ,三聚甲醛的转化率和  $\text{PODE}_{3-8}$  的选择性为 92% 和 54%<sup>[20]</sup>,如表 2 所示。以双磺酸离子液体为催化剂合成  $\text{PODE}_n$ ,三聚甲醛的转化率和  $\text{PODE}_{3-5}$  的选择性分别为 96.91% 和 56.67%,双磺酸离子液体的催化活性明显强于单磺酸。

表 2 不同催化剂催化活性的比较

催化剂	$s(\text{PODE}_{3-5})$	$x(\text{TOX})$
$[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	54.04	98.14
$[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{HSO}_4]$	54.08	97.76
$[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3]$	54.47	96.91
$[(\text{PSO}_3\text{H})_2\text{Im}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$	56.67	98.39

注:反应条件:反应时间 2 h,反应温度  $110^\circ\text{C}$ ,催化剂质量分数 2%,甲醇与三聚甲醛的摩尔比为 2:1。

比较 4 种双磺酸离子液体的催化活性,三聚甲醛的转化率都保持在较高水平(96% 以上), $\text{PODE}_{3-5}$  的选择性差别也不大,都在 55% 左右,说明所制备的 4 种催化剂活性都很高,在催化甲醇和三聚甲醛合成  $\text{PODE}_n$  的反应中均表现出了很高的催化性能,而且可以提高聚甲醛二甲醚特别是目标产

物  $\text{PODE}_{3-5}$  的选择性。

## 3 结论

(1) 制备了 4 种双磺酸咪唑离子液体,并催化甲醇和三聚甲醛合成  $\text{PODE}_n$ 。最佳反应条件:反应时间为 2 h、反应温度为  $110^\circ\text{C}$ 、催化剂质量分数为 2%、 $n(\text{甲醇}):n(\text{三聚甲醛})=2:1$ 。

(2) 比较了 4 种双磺酸离子液体的催化活性,结果发现其催化活性差别不大,但明显高于单磺酸离子液体,说明优化离子液体中阴、阳离子的组成可以调节其催化性能和选择性,这一点在实际应用中具有很强的应用价值。

## 参考文献

- [1] Khalife E, Tabatabaei M, Demirbas A, *et al.* Impacts of additives on performance and emission characteristics of diesel engines during steady state operation[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 59:32-78.
- [2] Huang H Z, Liu Q S, Teng W W, *et al.* The potentials for improving combustion performance and emissions in diesel engines by fueling *n*-butanol/diesel/ $\text{PODE}_{3-4}$  blends [J]. *Energy Procedia*, 2017, 105:914-920.
- [3] 杨耀宗,张静,张朝峰,等.聚甲醛二甲醚的研究进展[J]. *石油化工*, 2018, 47(11):1268-1275.
- [4] Wang L P, Zhou S S, Li P, *et al.* Measurement and thermodynamic models for ternary liquid-liquid equilibrium systems {water + polyoxymethylene dimethyl ethers + 4-methyl-2-pentanol} at different temperatures [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(8):3074-3082.
- [5] Tan Y R, Botero M L, Sheng Y, *et al.* Sooting characteristics of polyoxymethylene dimethyl ether blends with diesel in a diffusion flame[J]. *Fuel*, 2018, 224:499-506.
- [6] Wang Z, Liu H Y, Zhang J, *et al.* Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl ethers ( $\text{PODE}_{3-4}$ )/diesel blends[J]. *Energy Procedia*, 2015, 75:2337-2344.
- [7] Zheng Y Y, Tang Q, Wang T F, *et al.* Kinetics of synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from paraformaldehyde and dimethoxymethane catalyzed by ion-exchange resin[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 134:758-766.
- [8] Zhou Y, Liu Z Q, Yuan T T, *et al.* The synthesis of 2-aminobenzoxazoles using reusable ionic liquid as a green catalyst under mild conditions[J]. *Molecules*, 2017, 22(4):576-584.
- [9] Wu Y J, Li Z, Xia C J. Silica-gel-supported dual acidic ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(7):1859-1865.
- [10] 陈静,唐中华,夏春谷,等.聚甲氧基甲缩醛的制备方法:中国,101182367A[P].2008-05-21.
- [11] Wu Q, Li W J, Wang M, *et al.* Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methylal and trioxane catalyzed by Brønsted acid ionic liquids with different alkyl groups[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71):57968-57974.

(下转第 177 页)

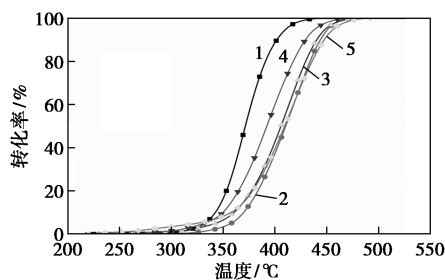
表3 不同焙烧温度下  $\alpha$ - $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{AISI304}$  整体式催化剂的碳烟燃烧反应特征温度

催化剂	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$	$S_{\text{CO}_2}^{\text{m}}/\%$
Mn-Nit-500	376	432	472	100
Mn-Nit-550	357	404	441	100
Mn-Nit-600	383	425	460	100
Mn-Nit-700	356	388	415	100
Mn-Nit-800	363	390	418	92.3

化活性最好,  $T_{50}$  为  $388^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  选择性为 100%, 而 Mn-Nit-500 具有最低的催化性能。这主要是由于 Mn-Nit-700 具有最多的活性氧物种, 能够提高活性氧的迁移性, 从而提高催化性能。

### 2.2.2 抗水性能测试

6%  $\text{H}_2\text{O}$  对 Mn-Nit-700 催化剂稳定性的影响如图 7 所示。从图 7 可以看出, 5 次重复测试后, Mn-Nit-700 的  $T_{50}$  保持在  $410^\circ\text{C}$  左右。



1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次; 5—第 5 次

图 7 Mn-Nit-700 的抗水性能测试曲线

## 3 结论

(1) 采用两步水热法制备  $\alpha$ - $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{AISI304}$  丝网整体式催化剂, 首先通过尿素水热法在 AISI304 丝网生长  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  涂层, 然后在涂层表面原

位生成以  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  为活性组分的催化剂。

(2) 对不同焙烧温度下的催化剂进行了 XRD、SEM、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、 $\text{H}_2$ -TPR 等表征, 结果表明, 焙烧温度为  $700^\circ\text{C}$  时, Mn-Nit-700 的活性组分以  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒为主, 具有更加丰富的表面活性氧物种 (焙烧温度  $< 500^\circ\text{C}$ ), 有利于碳烟的催化燃烧反应。

(3) 在  $\text{O}_2/\text{N}_2$  氛围下, Mn-Nit-700 催化剂的催化燃烧碳烟性能最佳 ( $T_{50} = 388^\circ\text{C}$ ),  $\text{CO}_2$  选择性为 100%, 同时具有较佳的抗水性能。

## 参考文献

- [1] Liu T, Li Q, Xin Y, et al. Quasi free K cations confined in hollandite-type tunnels for catalytic solid (catalyst)-solid (reactant) oxidation reactions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 232: 108-116.
- [2] Andada T, Piumetti M, Bensaid S, et al. Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 197: 125-137.
- [3] Gao Y, Duan A, Liu S, et al. Study of  $\text{Ag}/\text{Ce}_x\text{Nd}_{1-x}\text{O}_2$  nanocubes as soot oxidation catalysts for gasoline particulate filters; Balancing catalyst activity and stability by Nd doping [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 116-126.
- [4] Fino D, Bensaid S, Piumetti M, et al. A review on the catalytic combustion of soot in diesel particulate filters for automotive applications; From powder catalysts to structured reactors [J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 509: 75-96.
- [5] 赵国锋, 张智强, 朱坚, 等. 结构催化剂与反应器: 新结构、新策略和新进展 [J]. 化工进展, 2018, 37(4): 1287-1304.
- [6] Cao C, Xing L, Yang Y, et al. Diesel soot elimination over potassium-promoted  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires monolithic catalysts under gravitation contact mode [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 218: 32-45.
- [7] Chen L, Liu G, Feng N, et al. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic soot combustion activity of  $\text{MnO}_x/\text{wire-mesh monoliths}$  [J]. Applied Surface Science, 2019, 467-468: 1088-1103. ■

(上接第 172 页)

- [12] Yang Z Y, Hu Y F, Ma W T, et al. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by the pyrrolidinium based ionic liquids [J]. Chemical Engineering & Technology, 2017, 40(10): 1784-1791.
- [13] 孙兴芳, 陈长宝, 费娜, 等. 磺酸基功能化离子液体的合成及催化性能研究 [J]. 化学研究与应用, 2011, 23(6): 667-672.
- [14] 韩晓祥, 武晓丹, 周凌霄, 等. 微波辐射离子液体催化合成乙酸环己酯 [J]. 中国食品学报, 2012, 12(10): 82-89.
- [15] Liu X M, Ma H Y, Wu Y, et al. Esterification of glycerol with acetic acid using double  $\text{SO}_3\text{H}$ -functionalized ionic liquids as recoverable catalysts [J]. Green Chemistry, 2011, 13(3): 697-701.
- [16] Li B L, Xu D Q, Zhong A G. Novel  $\text{SO}_3\text{H}$ -functionalized ionic liquids catalyzed a simple, green and efficient procedure for Fischer

indole synthesis in water under microwave irradiation [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2013, 44(14): 45-50.

- [17] Cécile T, Hélène O B, Lionel M, et al. Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(18): 5264-5265.
- [18] Xu D Q, Wu J, Luo S P, et al. Fischer indole synthesis catalyzed by novel  $\text{SO}_3\text{H}$ -functionalized ionic liquids in water [J]. Green Chemistry, 2009, 11(8): 1239-1246.
- [19] 李瑞云, 宋大勇, 宋河远, 等. Brønsted 酸性离子液体在醛醇缩合反应中的应用 (英文) [J]. 分子催化, 2017, 31(4): 305-315.
- [20] Wu Q, Wang M, Hao Y, et al. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by Brønsted acid ionic liquids with alkanesulfonic acid groups [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(42): 16254-16260. ■