

α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 丝网整体式 催化剂的制备及催化燃烧碳烟性能研究

刘经伟^{1*}, 陈力², 管国锋²

(1. 中国石化扬子石油化工有限公司, 江苏南京 210048; 2. 南京工业大学化工学院, 江苏南京 211816)

摘要:采用两步水热法制备 α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 丝网整体式催化剂, 首先通过尿素水热法在 AISI304 丝网上生长 Mn₂O₃ 涂层; 然后在涂层表面原位生成以 α -MnO₂ 为活性组分的催化剂。利用 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附、H₂-TPR 等对催化剂进行表征, 考察了不同焙烧温度对整体式催化剂结构和碳烟催化燃烧性能的影响。结果表明, 焙烧温度为 700℃ 时, Mn-Nit-700 的活性组分以 α -MnO₂ 纳米棒为主, 具有更加丰富的表面活性氧物种 (焙烧温度 < 500℃), 有利于碳烟的催化燃烧反应。在 O₂/N₂ 氛围下, Mn-Nit-700 催化剂的催化燃烧碳烟性能最佳 (T_{50} = 388℃), CO₂ 选择性为 100%, 同时具有较佳的抗水性能。

关键词:整体式催化剂; 催化燃烧; 碳烟; 焙烧温度; α -MnO₂

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0173-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.036

Preparation of α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 wire-mesh monolithic catalyst and its performance in catalytic combustion of soot

LIU Jing-wei^{1*}, CHEN Li², GUAN Guo-feng²

(1. Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China;

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: A two-step hydrothermal method is utilized to prepare α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 wire-mesh monolithic catalyst. Firstly, Mn₂O₃ coating grows on AISI304 wire-mesh through urea hydrothermal method, then the catalyst with α -MnO₂ as active component generates in situ on the coating surface. The as-prepared catalyst is characterized by XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption, and H₂-TPR, et al. Effects of different roasting temperatures on the monolithic catalyst's structure and catalytic combustion performance for soot are investigated. It is shown that α -MnO₂ nanorods are the main active components of Mn-Nit-700 when the roasting temperature is 700℃. Mn-Nit-700 has more abundant surface active oxygen species (< 500℃), which is beneficial to the catalytic combustion of soot. In an O₂/N₂ atmosphere, Mn-Nit-700 catalyst shows the best catalytic performance for soot combustion (T_{50} = 388℃) with excellent water tolerance, and CO₂ selectivity can reach 100%.

Key words: monolithic catalyst; catalytic combustion; soot; roasting temperature; α -MnO₂

柴油车尾气是我国主要空气污染物之一, 包括一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物和固体颗粒物, 其中碳烟(Soot)是颗粒污染物的主要组成。由于碳烟颗粒粒径较小, 尤其是超细粒子 (< 0.1 μ m) 吸附的致癌性多环芳烃化合物极易吸入呼吸道甚至肺部, 严重影响人体健康。催化燃烧技术是消除碳烟最有效的手段, 关键在于开发活性高且稳定性好的整体式催化剂。

目前对碳烟氧化催化剂研究主要通过催化剂组分筛选、形貌设计和结构调控等手段增加催化剂的活性位, 提升其氧化还原能力, 进而提升催化剂的活性。但是, 相关研究主要集中在粉体式催化剂的研发上, 而关于整体式催化剂的报道相对较少^[1-3]。涂覆法是目前制备整体式催化剂的主要方式, 但存

在工艺复杂、结合强度低等缺点, 同时容易破坏粉体式催化剂原本的结构。与涂覆法相比, 水热法能够在载体表面直接生长活性组分, 具有操作简便、材料利用率高、反应位点多等优点^[4-6]。Chen 等^[7]以 KMnO₄ 与金属基体之间的氧化还原反应为基础, 采用简单的一步水热法直接制备出以锰氧化物为活性组分的整体式催化剂, 该催化剂对碳烟氧化表现出较高的催化活性, 能将碳烟转化率 50% 的温度 T_{50} 降低至 382℃。然而, 该催化剂活性组分负载量较低, CO₂ 选择性仅为 93.2%, 抗水性能较差。

为了进一步提高锰氧化物的负载量, 首先在金属基体表面生长 Mn₂O₃ 涂层, 然后再在其表面通过 KMnO₄ 的氧化还原制备出以 α -MnO₂ 为活性组分的整体式催化剂, 同时对催化剂进行 XRD、SEM、N₂

收稿日期: 2020-08-05; 修回日期: 2020-09-21

基金项目: 中国石化项目 (320005)

作者简介: 刘经伟 (1978-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为石油化工, 通讯联系人, liujingw.yzsh@sinopec.com。

吸附-脱附、 H_2 -TPR 等表征,考察了焙烧温度对整体式催化剂结构和碳烟催化燃烧性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要材料

高锰酸钾、硝酸锰水溶液、盐酸、尿素、氟化铵、乙醇等均为分析纯; AISI304 金属丝网, 商用品。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 金属载体的预处理

首先, 将 AISI304 金属丝网裁剪成所需规格 (90 mm×35 mm, 500 目), 用乙醇和 2 mol/L HCl 溶液分别对加工成型的金属丝网超声处理 10 min, 然后用去离子水洗涤 2~3 次。最后将洗净的金属丝网于 60℃ 干燥 2 h, 待用。

1.2.2 Mn_2O_3 /AISI304 丝网整体式催化剂的制备

首先, 分别称取 1.160 0 g 硝酸锰水溶液 [$Mn(NO_3)_2$, 50%], 0.236 8 g 氟化铵和 0.960 0 g 尿素溶解于 160 mL 去离子水中。搅拌 30 min 之后将混合溶液转移至 200 mL 具有聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 并垂直放入清洗过的金属丝网, 120℃ 下水热反应 12 h。待反应结束后, 单面灰色产物用去离子水多次冲洗去除表面残留的杂质。将洗涤干净的前驱体 70℃ 下干燥 2 h, 并计算此时前驱体的负载量。最后放入马弗炉中以 1℃/min 的升温速率升温至 550℃ 并焙烧 4 h, 记作 Mn-Nit。

1.2.3 α - MnO_2 / Mn_2O_3 /AISI304 丝网整体式催化剂的制备

首先, 称取 1.264 g $KMnO_4$ 溶解于 160 mL 去离子水中。将配好的 0.05 mol/L $KMnO_4$ 水溶液转移至 200 mL 具有聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 垂直放入预处理后的 Mn_2O_3 /AISI304 丝网, 160℃ 水热反应 24 h。待反应结束后降至室温, 取出黑紫色产物并超声洗涤 30 min, 去除表面残留的杂质。将洗涤干净的催化剂于 70℃ 干燥 4 h。以 1℃/min 的升温速率分别升温至 500、550、600、700℃ 和 800℃ 焙烧 4 h, 适当调节升温速率可减缓活性组分与涂层的反应速率, 从而消除烧结、开裂现象。不同焙烧温度的催化剂分别标记为 Mn-Nit-500、Mn-Nit-550、Mn-Nit-600、Mn-Nit-700 和 Mn-Nit-800。

1.3 催化剂的表征

利用日本理学公司生产的 Smartlab TM 9 kW 射线仪对催化剂进行 XRD 分析, $CuK\alpha$ 源, 辐射波长 $\lambda = 0.154 18$ nm, 扫描范围为 10~80°, 扫描速率为 10°/min。通过与标准 JCPDS 卡片对比得到物质的

晶型和结构。

采利用 HITACHI 公司生产的 S4800 型扫描电子显微镜对催化剂进行 SEM 分析, 工作电压为 5 kV。测试前将少量样品涂在导电胶上, 喷金 60 s。

利用美国康塔仪器公司生产的 Autosorb EVO 型 N_2 吸附-脱附仪对催化剂进行分析。预处理条件: 在真空中 200℃ 预处理 4 h, 去除表面水分和有机物。比表面积采用 Brunauer - Emmett - Teller (BET) 方法计算, 孔径分布采用 Barrett - Joyner - Halenda (BJH) 方法计算。

利用美国麦克仪器公司生产的 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪对催化剂进行 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 分析, 样品质量为 30 mg。

1.4 催化剂性能测试

1.4.1 碳烟-程序升温氧化 (Soot-TPO)

以 Printex-U 碳烟为模型碳烟, 在固定床石英反应器装置 ($\phi = 18$ mm, $L = 55$ cm) 中进行性能研究。将 5.0 mg 碳烟超声溶解于 10.0 mL 乙醇溶液中 30 min, 将混合好的碳烟滴落到整体催化剂上。鼓风干燥箱中 60℃ 干燥 2 h, 重复该过程直到碳烟与活性组分的质量比约为 1:10。然后, 将混入碳烟的催化剂置于圆柱形石英管中心, 在催化剂床层中心处插入 K 型热电偶进行温度监测。最后, 催化剂在高纯 N_2 氛围下 150℃ 预处理 30 min, 在 20% O_2 / N_2 氛围下, 以 5℃/min 升温速率加热到 700℃, 直至 20% O_2 / N_2 (100 mL/min) 中的碳烟实现完全转化, 采用烟气分析仪 (Infralyt 50, Germany) 检测出口气体浓度。以 T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 和选择性 $S_{CO_2}^m$ 为催化剂的催化性能指标, T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 分别对应 10%、50%、90% 的碳烟转化率, 二氧化碳选择性的计算公式为: $S_{CO_2}^m = CO_2 / (CO + CO_2)$ 。

1.4.2 抗水性能测试

在 100 mL/min 6% H_2O /15% O_2 / N_2 氛围中评估催化剂的抗水性能, 在烟气分析仪前设置 1 个装满无水 $CaCl_2$ 和 $CuSO_4$ 的干燥柱, 信号延迟小于 1 min (5℃)。

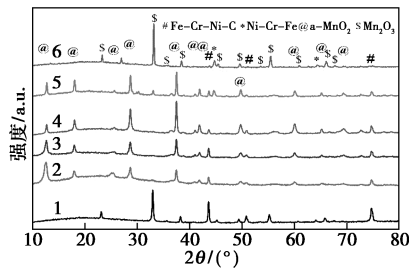
2 结果与讨论

2.1 α - MnO_2 / Mn_2O_3 /AISI304 丝网整体式催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

不同焙烧温度下 α - MnO_2 / Mn_2O_3 /AISI304 整体式催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知,

Mn-Nit 以立方晶型的 Mn_2O_3 (PDF#41-1442) 为主。在 α - $MnO_2/Mn_2O_3/AISI304$ 丝网整体式催化剂中,随着焙烧温度的升高, α - MnO_2 含量经历增加、减弱直至消失的过程。Mn-Nit-700 同时存在立方型 Mn_2O_3 和四方型 α - MnO_2 2 种晶型,Mn-Nit-700 活性组分仍以锰氧化物为主,未与载体发生固溶体反应,表明催化剂具有很好的热稳定性。焙烧温度达到 $800^\circ C$ 时,只存在结晶度较高的 Mn_2O_3 ,未检测到除载体主峰之外的其他载体金属氧化物峰。

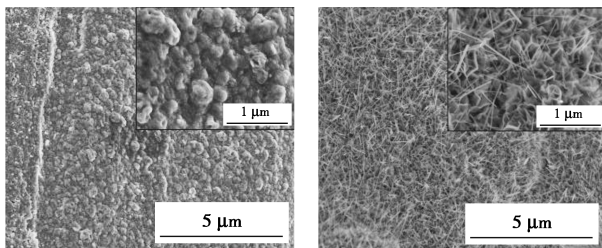


1—Mn-Nit; 2—Mn-Nit-500; 3—Mn-Nit-550; 4—Mn-Nit-600; 5—Mn-Nit-700; 6—Mn-Nit-800

图 1 不同焙烧温度下 α - $MnO_2/Mn_2O_3/AISI304$ 整体式催化剂的 XRD 表征图谱

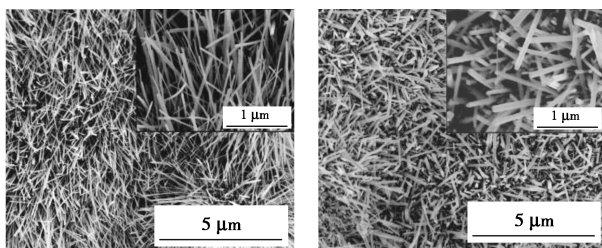
2. 1. 2 SEM 分析

不同焙烧温度下 α - $MnO_2/Mn_2O_3/AISI304$ 整体式催化剂的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,在金属基体 AISI304 表面形成了一层致密的氧化物层,不仅起到增加比表面积的作用,而且能够提高表面粗糙度;另外,低价态的 Mn_2O_3 为进一步水热反应生长 α - MnO_2 提供反应位点,但是存在涂层粒径尺寸大小不一且负载不均匀的问题,致使后续晶体生长杂乱无章。从图 2(b)中可以看出,Mn-Nit-500 催化剂表面生长一层花瓣状的水钠锰矿,



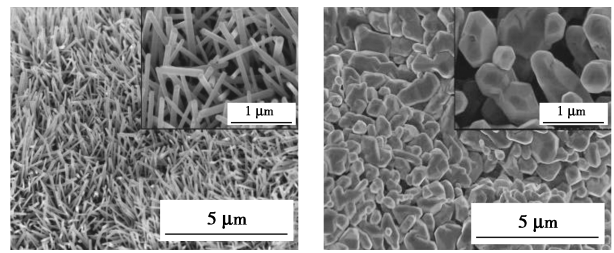
(a) Mn-Nit

(b) Mn-Nit-500



(c) Mn-Nit-550

(d) Mn-Nit-600



(e) Mn-Nit-700

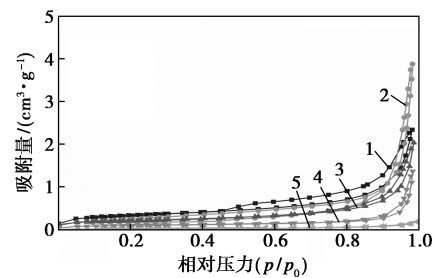
(f) Mn-Nit-800

图 2 不同焙烧温度下 α - $MnO_2/Mn_2O_3/AISI304$ 整体式催化剂的 SEM 图

其中夹杂着 α - MnO_2 纳米棒。从图 2(c)~图 2(e)中可以看出,Mn-Nit-550、Mn-Nit-600 和 Mn-Nit-700 催化剂表面已完全长满 α - MnO_2 纳米棒,且纳米棒直径尺寸递增,经历从细长纤维 ($L=1\sim 2\ \mu m$)、斜中长棒 ($L\approx 1\ \mu m$) 再到直立长棒 ($L\approx 1\ \mu m$) 的过程,这些纳米纤维或纳米棒能够提供较多的活性位和接触面积,更容易地捕捉碳烟颗粒,进而加速碳烟燃烧。从图 2(f)中可以看出,Mn-Nit-800 表面主要以颗粒状的晶体颗粒堆积而成,粒径尺寸明显变大。

2. 1. 3 N_2 吸附-脱附分析

不同焙烧温度下 α - $MnO_2/Mn_2O_3/AISI304$ 整体式催化剂的 N_2 吸附-脱附结果如图 3 和表 1 所示。由图 3、表 1 中可知,经过对金属基体表面进行修饰



1—Mn-Nit-500; 2—Mn-Nit-550; 3—Mn-Nit-600; 4—Mn-Nit-700; 5—Mn-Nit-800

图 3 不同焙烧温度下 α - $MnO_2/Mn_2O_3/AISI304$ 整体式催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线

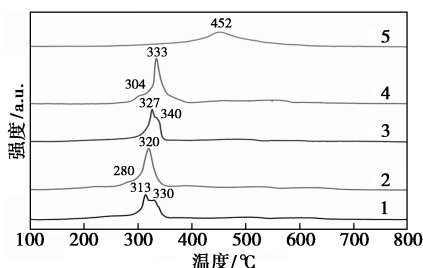
表 1 不同焙烧温度下 α - $MnO_2/Mn_2O_3/AISI304$ 整体式催化剂的比表面积、平均孔径和孔体积

催化剂	比表面积 $S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径 $D_p/$ nm	孔体积 $V_p/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
AISI304	0.2	7.3	3.0×10^{-4}
Mn-Nit-500	1.2	12.6	3.6×10^{-3}
Mn-Nit-550	1.0	24.3	6.0×10^{-3}
Mn-Nit-600	0.7	17.4	3.2×10^{-3}
Mn-Nit-700	0.4	24.1	2.1×10^{-3}
Mn-Nit-800	0.1	18.0	2.7×10^{-4}

以及负载活性组分之后,比表面积和平均孔径明显提升,除 Mn-Nit-800 以外的催化剂均出现了 H3 型滞后环,说明棒状材料相互交叉形成的孔多数为介孔。

2.1.4 H₂-TPR 分析

不同焙烧温度下 α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 整体式催化剂的 H₂-TPR 分析如图 4 所示,耗氢量如表 2 所示。由图 4 中可以看出,除了 Mn-Nit-800 催化剂,其余催化剂在 200~400℃ 均出现 2 个还原峰,较低温处的还原峰是 Mn⁴⁺→Mn³⁺的过程,较高温度的还原峰是 Mn³⁺→Mn²⁺的过程。Mn-Nit-550 和 Mn-Nit-700 催化剂的低温段还原峰温度显著低于高温段还原峰,表明催化剂中 Mn³⁺ 含量较多。Mn-Nit-550 和 Mn-Nit-700 催化剂的低温段还原温度降低,表明氧物种的流动性较强。随着焙烧温度的升高,Mn-Nit-800 催化剂只存在 Mn³⁺→Mn²⁺的还原峰,且还原温度明显提高,这是由于活性组分由 α -MnO₂ 转变为 Mn₂O₃ 以及粒径尺寸进一步增大的结果。



1—Mn-Nit-500; 2—Mn-Nit-550; 3—Mn-Nit-600;
4—Mn-Nit-700; 5—Mn-Nit-800

图 4 不同焙烧温度下 α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 整体式催化剂的 H₂-TPR 谱图

表 2 不同焙烧温度下 α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 整体式催化剂的耗氢量

催化剂	耗氢量 ^① /(mmol·g ⁻¹)	耗氢量 ^② /(mmol·g ⁻¹)
Mn-Nit-500	7.99	10.85
Mn-Nit-550	11.32	14.84
Mn-Nit-600	6.92	8.36
Mn-Nit-700	8.12	11.66
Mn-Nit-800	—	11.06

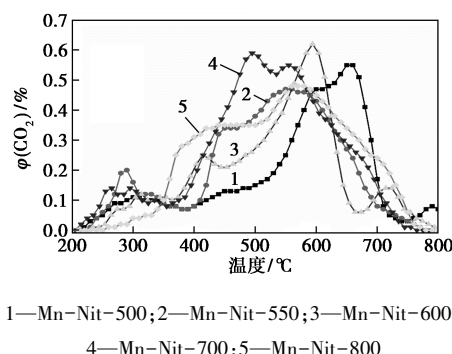
注:①100~400℃范围;②100~800℃范围。

从表 2 可以看出,Mn-Nit-550 在 100~400℃ 还原区域内具有较多的耗氢量,其次是 Mn-Nit-700,表明催化剂具有较好的催化还原性能。除 Mn-Nit-800 外,超过 400℃ 的还原区域属于涂层 Mn₂O₃ 氧化物的还原,表明催化剂具有良好的抗氧化还原

性能。

2.1.5 Soot-TPR 分析

考虑到 H₂-TPR 不能反映真实结果,因为 H₂-TPR 是气相反应,但是孔结构与碳烟氧化还原能力并不完全对应,因此选择 Soot-TPR 测试,结果如图 5 所示。由图 5 可知,该曲线分为 3 个温度区间:表面 O₂⁻物种(200~400℃)、表面 O⁻物种(400~600℃)和体相 O²⁻物种(>600℃)。各催化剂的碳烟燃烧的最终温度均低于 500℃,因此可以推断得出:O⁻和 O₂⁻物种是碳烟颗粒氧化的主要活性氧物种。从图 5 中可以得出,500℃ 下的 CO₂ 面积大小为:Mn-Nit-700>Mn-Nit-800>Mn-Nit-550>Mn-Nit-600>Mn-Nit-500,表明 Mn-Nit-700 催化剂具有更加丰富的表面活性氧物种(O₂⁻+O⁻),在碳烟颗粒氧化反应过程中,表面 O⁻物种通常会变为更加活跃的表面 O₂⁻物种,有利于反应进行。



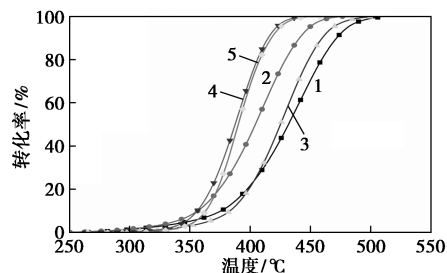
1—Mn-Nit-500; 2—Mn-Nit-550; 3—Mn-Nit-600;
4—Mn-Nit-700; 5—Mn-Nit-800

图 5 不同焙烧温度下 α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 整体式催化剂的 Soot-TPR 谱图

2.2 α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 丝网整体式催化剂的性能评价

2.2.1 Soot-TPO

催化剂在 20% O₂/N₂ 气氛中碳烟催化氧化性能图如图 6 所示,对应的碳烟燃烧特征温度如表 3 所示。在 O₂/N₂ 氛围中,Mn-Nit-700 催化剂的催



1—Mn-Nit-500; 2—Mn-Nit-550; 3—Mn-Nit-600;
4—Mn-Nit-700; 5—Mn-Nit-800

图 6 不同焙烧温度下 α -MnO₂/Mn₂O₃/AISI304 整体式催化剂的碳烟 Soot-TPO 燃烧曲线

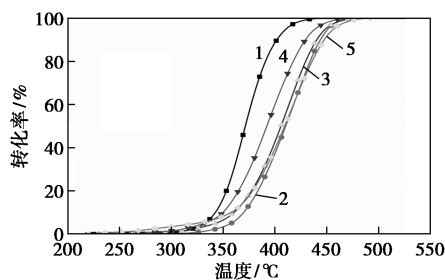
表3 不同焙烧温度下 α - $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{AISI304}$ 整体式催化剂的碳烟燃烧反应特征温度

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°C , 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% H_2O 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°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 α - $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{AISI304}$ 丝网整体式催化剂, 首先通过尿素水热法在 AISI304 丝网生长 Mn_2O_3 涂层, 然后在涂层表面原

位生成以 α - 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、 N_2 吸附-脱附、 H_2 -TPR 等表征, 结果表明, 焙烧温度为 700°C 时, Mn-Nit-700 的活性组分以 α - 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 O_2/N_2 氛围下, Mn-Nit-700 催化剂的催化燃烧碳烟性能最佳 ($T_{50} = 388^\circ\text{C}$), 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 Co_3O_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 SO_3H -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 SO_3H -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 SO_3H -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. ■