

Mn/Al-SBA-15 催化剂的制备及其催化氧化甲苯的性能研究

孟杰^{1*}, 刘经纬¹, 王修文¹, 汪洋¹, 管国锋²

(1. 中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院, 江苏南京 210048;
2. 南京工业大学, 江苏南京 210008)

摘要:以凹凸棒土为原料, 采用原位晶化法制备 Al-SBA-15 分子筛, 负载 Mn 制备出一系列 Mn/Al-SBA-15 催化剂, 利用 XRD、SEM、TEM、H₂-TPR 等表征催化剂物化性质, 并考察了催化剂催化氧化甲苯性能。结果表明, Al 的掺杂能够使 Mn 活性物种在 Al-SBA-15 分子筛表面与孔道中高度分散, 进一步提升催化剂氧化还原能力。Mn 元素质量分数为 8% 时, 催化剂活性最佳, 当甲苯浓度为 2 000 ppm、空速为 60 000 mL/(g·h) 时, 8% Mn/Al-SBA-15 能够将甲苯的 T₅₀ 和 T₉₀ 分别降至 201℃ 和 278℃; 8% Mn/SBA-15 能够将甲苯的 T₅₀ 和 T₉₀ 分别降至 223℃ 和 298℃。

关键词:凹凸棒土; Mn/Al-SBA-15; 催化氧化; 甲苯

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)05-0197-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.038

Preparation of Mn/Al-SBA-15 catalysts and study on their catalytic performance for oxidation of toluene

MENG Jie^{1*}, LIU Jing-wei¹, WANG Xiu-wen¹, WANG Yang¹, GUAN Guo-feng²

(1. Nanjing Research Institute, Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China;
2. Nanjing Tech University, Nanjing 210008, China)

Abstract: Taking attapulgite clay as raw material, Al-SBA-15 molecular sieve is prepared via in-situ crystallization method. A series of Mn/Al-SBA-15 catalysts are prepared through loading Mn on the prepared Al-SBA-15, and characterized by means of XRD, SEM, TEM, and H₂-TPR. The performance of the catalysts in catalyzing oxidation of toluene is evaluated. It is found that the doping of Al can improve the dispersion degree of manganese on the surface and pores of Al-SBA-15, improving the oxidation and reduction abilities of the catalysts. The catalyst exhibits the best performance when the loading amount of Mn reaches 8 wt.%. The 8% Mn/Al-SBA-15 can reduce T₅₀ and T₉₀ of toluene to 201℃ and 278℃, respectively when the concentration of toluene is 2 000 ppm and the space velocity is 60 000 mL/(g·h). While 8% Mn/SBA-15 catalyst can reduce T₅₀ and T₉₀ of toluene to 223℃ and 298℃, respectively.

Key words: attapulgite clay; Mn/Al-SBA-15; catalytic oxidation; toluene

挥发性有机化合物 (VOCs) 是大气污染重要的组成物质^[1], 大多数 VOCs 如苯、甲苯、氯苯等能够直接威胁人体健康。VOCs 处理方法主要有吸附、吸收、冷凝、膜分离、光催化、生物降解、等离子体降解、直接燃烧和催化氧化等^[2]。其中, 催化氧化法是在低温下使 VOCs 完全转化为二氧化碳和水, 具有能耗低、效率高且对环境无二次污染的优点^[3], 是目前工业尾气治理领域应用较多的方法。催化氧化技术的核心是催化剂, 一般来说, 催化氧化催化剂主要由活性组分与载体两部分组成。按照其活性组分不同, 催化剂主要分为贵金属催化剂, 如铂、钯、铑等贵金属催化剂^[4-5]; 非贵金属催化剂, 如钴、锰、铜、镍等过渡金属氧化物催化剂^[6-7]。

贵金属因其具有较好的催化氧化性能被广泛应用于 VOCs 的催化氧化^[8]。但贵金属催化剂成本

高、易中毒等缺陷在一定程度上限制了其在工业上的应用。近年来, 科研工作者逐渐将研究热点转移至非贵金属催化剂的开发。Cu、Co、Mn、Fe 等过渡金属价态多变, 针对特定的 VOCs 亦有较高的催化活性, 在催化氧化脱除 VOCs 领域具有十分重要的研究意义与应用价值, 此外, VOCs 的催化氧化过程包括大分子有机物在催化剂表面的吸附、传质、与活性物种间的氧化还原反应、小分子脱除、反应过程热量的传递等, 氧化铝、氧化硅、分子筛等载体的物化性质与孔道特性对上述过程影响显著^[9-13]。

Tang 等^[14]采用 SBA-15 分子筛作为硬模板剂制备了大比表面积的介孔铜锰氧化物并用于苯的催化氧化。研究结果表明, 催化剂的比表面积、形貌和结构对其催化活性影响较大, 当铜锰质量比为 0.6:1 时, 催化剂具有最好的催化活性。Bai 等^[15]采用

收稿日期: 2021-12-27; 修回日期: 2022-03-17

作者简介: 孟杰 (1988-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为化学工程与工艺, 通讯联系人, mengjie.yzsh@sinopec.com。

SBA-15 和 KIT-6 为硬模板剂分别制备了 1D-MnO₂、2D-MnO₂ 和 3D-MnO₂, 并考察了其催化氧化乙醇的性能。研究发现, 3D-MnO₂ 表面具有更多的表面吸附氧物种和 Mn⁴⁺, 低温还原性能较佳, 催化活性最好。Liao 等^[16] 采用水热合成法制备了中空多面体氧化锰催化剂, 考察了其对于甲苯的催化氧化性能。由于特殊的形貌与中空结构, 催化剂具有优异的甲苯催化氧化性能与稳定性。当甲苯浓度为 1 000 ppm、反应空速为 32 000 mL/(g·h) 时, 在 280℃ 时可实现甲苯的完全燃烧。

SBA-15 是 VOCs 催化氧化催化剂最合适的载体之一, 它具有较高的比表面积、可调的孔径、有序的孔结构、较高的热稳定性和水热稳定性, 然而常见的采用有机硅制备 SBA-15 成本较高、制备过程复杂, 制约了其在工业中的应用。凹凸棒土具有与多孔分子筛相同的硅氧骨架, 是制备多孔分子筛的优良材料。我国凹凸棒土资源广、纯度高, 经过适当的预处理, 可以制得硅铝比合适的分子筛原料, 降低了以有机硅为原料制备介孔分子筛过程中的环境污染与制备成本。

笔者以凹凸棒土为原料, 采用原位晶化法制备了 Al-SBA-15 有序介孔分子筛。以制备的 Al-SBA-15 分子筛以及正硅酸四乙酯 (TEOS) 为硅源制备的 SBA-15 分子筛为载体, 引入非贵金属 Mn 制备了一系列 Mn/Al-SBA-15、Mn/SBA-15 催化剂, 研究了催化剂结构和催化氧化甲苯的性能, 并考察了催化剂抗水性能以及稳定性。

1 实验部分

1.1 原料

凹凸棒土, 江苏盱眙生产, 粒径为 300 目; 盐酸、无水乙醇, 上海凌峰生产; 氢氧化钠, 西陇科学生产; Pluronic P123, Sigma Aldrich 生产; 50% 硝酸锰溶液、正硅酸四乙酯、甲苯, 国药集团生产。

1.2 Mn/Al-SBA-15 催化剂的制备

1.2.1 分子筛制备

首先, 量取一定质量的浓盐酸与去离子水配制成不同浓度的盐酸水溶液。其次, 称取凹凸棒土与配制的盐酸水溶液在 40℃ 下搅拌 4 h。酸浸后抽滤洗涤至中性, 干燥后在行星球磨机中球磨 2 h 得到酸化凹凸棒土 (HATP)。随后, 以酸化凹凸棒土 (HATP) 为原料, 采用碱浸煅烧法获得硅铝源 (SiAl)。称取一定量的 P123 于烧杯中, 加入 2 mol/L 的盐酸水溶液, 在 38℃ 水浴下搅拌 1 h。随后加入

硅铝源, 并用 2 mol/L 盐酸调节溶液 pH, 将上述混合溶液转移至三口烧瓶中, 于 40℃ 下搅拌 20 h。随后将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中, 在 100℃ 下反应 24 h。反应产物用去离子水抽滤洗涤至中性, 干燥后样品经研磨后置于马弗炉中 550℃ 焙烧 5 h (升温速率为 2℃/min), 得有序介孔分子筛 Al-SBA-15。

SBA-15 分子筛的制备: 以 P123 为模板剂、正硅酸四乙酯 (TEOS) 为硅源, 在酸性体系中制备 SBA-15 分子筛。称取 4.0 g 的 P123 于烧杯中, 加入盐酸水溶液, 在 38℃ 水浴下搅拌 1 h。随后加入 8.5 g TEOS, 溶液继续在 40℃ 水浴下搅拌 20 h 后转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中, 在 100℃ 烘箱中水热反应 24 h。将反应产物加入去离子水, 抽滤洗涤至中性, 所得样品干燥后置于马弗炉中 550℃ 焙烧 5 h (升温速率为 2℃/min), 得有序介孔分子筛 SBA-15。

1.2.2 Mn/Al-SBA-15 催化剂制备

以制备的 Al-SBA-15 和 SBA-15 为载体、硝酸锰为活性组分前驱体, 采用超声辅助浸渍法制备 Mn/SBA-15、Mn/Al-SBA-15 催化剂, 具体步骤如下: 配制 0.1 mol/L 的硝酸锰水溶液, 取制备的 Al-SBA-15、SBA-15 分子筛与一定量的硝酸锰水溶液混合, 加入去离子水至混合溶液总体积为 50 mL, 超声浸渍 30 min, 超声频率 28 kHz, 超声功率 300 W/m², 超声温度 20℃。将超声浸渍的混合溶液置于 80℃ 水浴下搅拌蒸干, 随后在 100℃ 条件下干燥 24 h, 干燥样品经研磨后置于马弗炉中, 在空气气氛中以 2℃/min 的升温速率升至 550℃ 并焙烧 5 h, 制得 Mn 质量分数分别为 2%、4%、6%、8%、10% 的 Mn/Al-SBA-15、Mn/SBA-15 催化剂。

1.3 Mn/Al-SBA-15 催化剂的表征

利用荷兰 Philips X'pert MPD ProX 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析。利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 吸附仪测试样品的 N₂ 吸附-脱附曲线。利用日本日立公司生产的 Hitachi S4800 场发射扫描电子显微镜对样品的外部形貌进行分析。利用日本 JEOL 公司生产的 JEOL-794 型透射电子显微镜对样品的微观结构进行分析。利用 Micromeritics AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪对样品进行 H₂-TPR 测试。

1.4 催化剂的性能测试

采用程序升温氧化技术 (TPO) 对催化剂的活性进行测试, 催化剂粒径为 40~60 目, 催化剂质量为

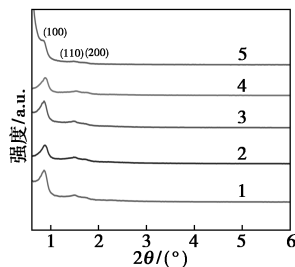
100 mg, 混合 300 mg 石英砂(40~60 目), 用石英棉固定在石英管中。气体小时空速(GHSV)为 60 000 mL/(g·h), 原料气甲苯浓度为 2 000 ppm。测试过程中, 升温速率为 2°C/min, 根据气相色谱测定出催化氧化反应前后 VOCs 的峰面积, 采用面积归一法计算 VOCs 的转化率。

2 结果与讨论

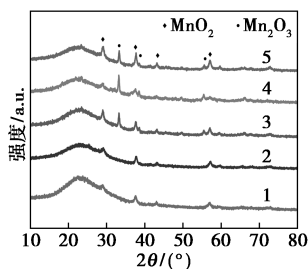
2.1 Mn/Al-SBA-15 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

Mn/Al-SBA-15 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。



(a) 催化剂小角 XRD 图谱



(b) 催化剂广角 XRD 图谱

1—2% Mn/Al-SBA-15; 2—4% Mn/Al-SBA-15;
3—6% Mn/Al-SBA-15; 4—8% Mn/Al-SBA-15;
5—10% Mn/Al-SBA-15

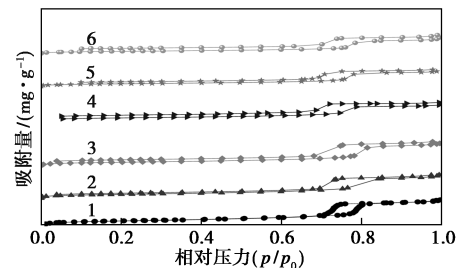
图 1 Mn/Al-SBA-15 的 XRD 图谱

从图 1(a) 中可以看出, 所有样品均在 $2\theta = 0.88^\circ$ 对应于(100)晶面出现较强的衍射峰, 该衍射峰是六方排列($p6mm$)的介孔二氧化硅分子筛的特征峰。同时在 2θ 为 1.5、1.47° 处出现明显的(110)、(200)晶面的衍射峰, 与 Al-SBA-15 六方晶格(hk0)衍射峰的位置相符, 说明样品具有较为规整的六方排列的介孔结构。当 Mn 的活性物种负载量提升时, 催化剂的衍射峰强度逐渐下降。这是由于 MnO_x 量的增加使得单个 Al-SBA-15 上承载的 MnO_x 越来越多, 当单层分布不能满足负载后, MnO_x 开始多层分布, 导致分子筛孔道的堵塞, 造成分子筛孔道规整性降低。

由图 1(b) 中可以看出, 所有催化剂样品均表现出相同的衍射峰, 且随着负载量的增大, 衍射峰强度逐渐增强。对比标准图谱可知, 在 2θ 为 37.3° 、 42.9° 和 56.6° 处的特征峰归属于 $\alpha-MnO_2$ (JCPDS PDF 44-0141), 而在 33.1° 和 38.2° 处的衍射峰对应于 Mn_2O_3 (JCPDS PDF 71-0636)。

2.1.2 N_2 吸附-脱附分析

Al-SBA-15、Mn/Al-SBA-15 的 N_2 吸附-脱附曲线如图 2 所示。



1—Al-SBA-15(ATP); 2—2% Mn/Al-SBA-15;
3—4% Mn/Al-SBA-15; 4—6% Mn/Al-SBA-15;
5—8% Mn/Al-SBA-15; 6—10% Mn/Al-SBA-15

图 2 Mn/Al-SBA-15 和 Mn/SBA-15 的 N_2 吸附-脱附曲线

由图 2 中可以看出, Al-SBA-15 和 Mn/Al-SBA-15 催化剂均显示出 IV 型吸附等温线并伴有 H1 型滞后环, 吸附和脱附等温线在 p/p_0 为 0.7~0.8 范围内有较大的增加, 说明制备的纳米材料具有有序介孔结构。所有催化剂的孔结构参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 随着 Mn 质量分数的增加, Al-SBA-15 的孔体积、孔径和比表面积均显著减小, 说明 MnO_x 纳米粒子在 Al-SBA-15 的孔道中沉积。

表 1 SBA-15(TEOS)、Al-SBA-15、Mn/SBA-15(TEOS)、Mn/Al-SBA-15 的孔结构参数

催化剂样品	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/ Å	孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Al-SBA-15(ATP)	563	70.5	1.107
2% Mn/Al-SBA-15	530	69.8	0.988
4% Mn/Al-SBA-15	456	67.9	0.957
6% Mn/Al-SBA-15	387	65.3	0.790
8% Mn/Al-SBA-15	332	63.2	0.674
10% Mn/Al-SBA-15	312	58.7	0.646

2.1.3 SEM 及 TEM 分析

利用 SEM 和 TEM 对催化剂的形貌和孔结构进

行表征,结果如图 3 所示。从图 3(a)~图 3(f)中可以看出,负载 Mn 活性物种 MnO_x 后,催化剂表现为类似于纯 Al-SBA-15 的短棒状结构,与 8% Mn/SBA-15 (TEOS)一致,说明 Mn 的引入未破坏分子筛的形貌结构。从图 3(g)~图 3(h)中可以看出,负载 Mn 后,催化剂仍保持典型的 p6 mm 六角形形态,具有有序的二维阵列,部分孔道中出现黑色颗粒,说明 MnO_x 成功进入到分子筛的孔道中。相比于图 3(i)的 8% Mn/SBA-15 (TEOS),以 Al-SBA-15 为载体时 MnO_x 的分散性更好。这是由于铝掺

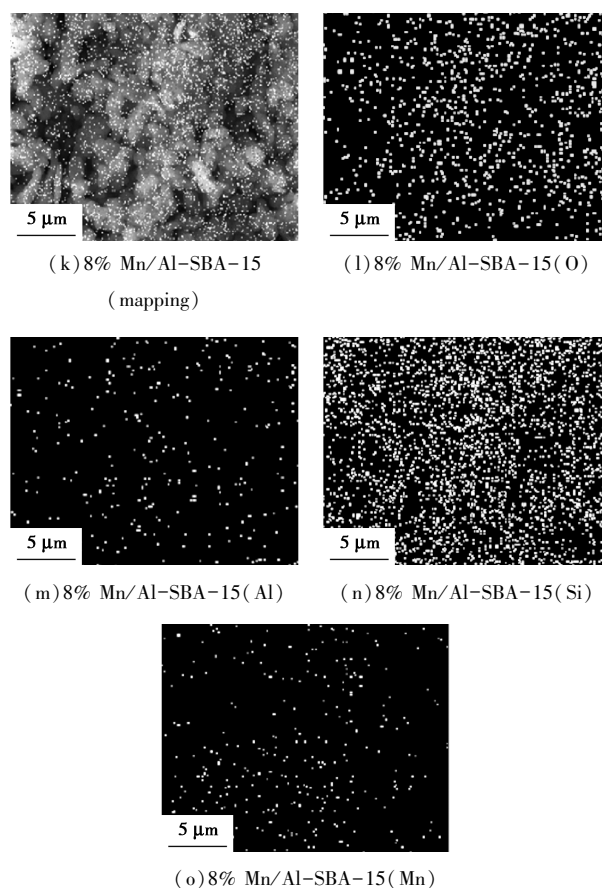
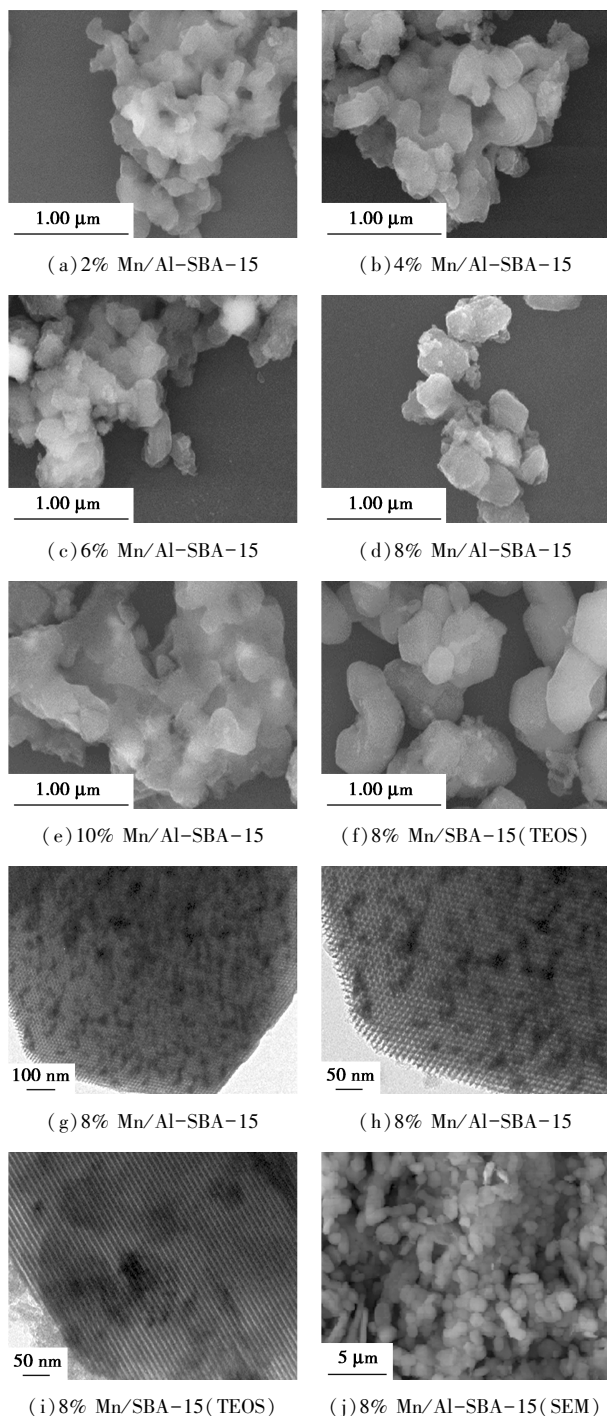
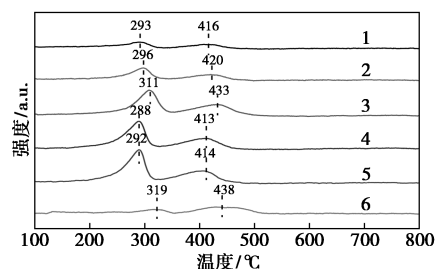


图 3 Mn/Al-SBA-15 的 SEM、TEM 图和 8% Mn/Al-SBA-15 的 EDS-Mapping 图

杂有助于 MnO_x 活性组分的均匀分散。从图 3(j)~图 3(o)中可以看出, Mn 在 Al-SBA-15 分子筛表面高度分散。

2.1.4 H_2 -TPR 分析

利用 H_2 -TPR 对 Mn/Al-SBA-15 催化剂的还原性能进行分析,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,所有样品的还原峰均可分为 2 个阶段:第 1 个峰主要为 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} , 而第 2 个峰为 Mn^{3+} 向 Mn^{2+} 的转变。随着 Mn 元素质量分数的增加,催化



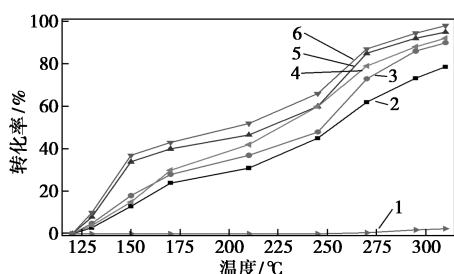
1—2% Mn/Al-SBA-15; 2—4% Mn/Al-SBA-15;
3—6% Mn/Al-SBA-15; 4—8% Mn/Al-SBA-15;
5—10% Mn/Al-SBA-15; 6—8% Mn/Al-SBA-15 (TEOS)

图 4 Mn/Al-SBA-15 的 H_2 -TPR 图谱

剂的还原程度逐渐向低温方向偏移。当元素质量分数增至 8% 时, 催化剂的还原温度最低。对比 8% Mn/Al-SBA-15 与 8% Mn/SBA-15 (TEOS) 的图谱可以看出, Al 的原位掺杂在较大程度上降低了催化剂的还原温度, 表明引入的 Mn 与原位掺杂的 Al 产生了协同效应, 提升了催化剂的还原性能。

2.2 Mn/Al-SBA-15 催化剂的性能评价

以甲苯浓度为 2 000 ppm 的废气为评价对象, 在空速 (GHSV) 为 60 000 mL/(g·h), 考察催化剂的活性, 结果如图 5 和表 2 所示。由图 5 和表 2 中可以看出, 所有 Mn 负载的 Al-SBA-15 催化剂对甲苯催化氧化均具有较好的活性, 这是由于以凹凸棒土为原料制备的 Al-SBA-15 分子筛具有较大的比表面积和孔径, 为活性组分的负载提供了较大的面积与更宽的孔道, MnO_x 能够很好的在其表面与孔道内分散。同时 Al-SBA-15 孔道丰富, 能够为有机分子提供较大的吸附面积, 有利于有机物分子的扩散转移, 使得催化反应能够高效的持续进行。当 Mn 的元素质量分数为 8% 时催化剂活性最高, 8% Mn/Al-SBA-15 能够将甲苯的 T_{50} 和 T_{90} 分别降至 201℃ 和 278℃, 8% Mn/SBA-15 能够将甲苯的 T_{50} 和 T_{90} 分别降至 223℃ 和 298℃。



1—Al-SBA-15(ATP); 2—2% Mn/Al-SBA-15;
3—4% Mn/Al-SBA-15; 4—6% Mn/Al-SBA-15;
5—8% Mn/Al-SBA-15; 6—10% Mn/Al-SBA-15

图 5 Mn/Al-SBA-15 催化剂的活性测试结果

表 2 甲苯在 Mn/Al-SBA-15 作用下转化率为 50% 和 90% 所对应的温度

催化剂	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$
2% Mn/Al-SBA-15	252	>350
4% Mn/Al-SBA-15	247	310
6% Mn/Al-SBA-15	218	286
8% Mn/Al-SBA-15	201	278
10% Mn/Al-SBA-15	225	301
8% Mn/SBA-15	223	298

3 结论

以凹凸棒土为原料, 采用酸浸-球磨-加碱熔融的方法制得硅铝分子筛的理想硅铝源 SiAl, 采用原位晶化法制备了 Al-SBA-15 有序介孔分子筛, 以合成 Al-SBA-15 分子筛与以经典合成方法制备的 SBA-15 为载体, 采用超声辅助浸渍法引入 Mn, 制备出一系列不同 Mn 元素质量分数的 Mn/Al-SBA-15、Mn/SBA-15 催化剂。与 SBA-15 相比, Al 的掺杂能够增大催化剂的孔容、孔径, 增强催化剂的酸性, 提升催化剂的氧化还原能力。负载 Mn 后, 催化剂的比表面积和孔容略有下降, Mn 活性物种能够在 Al-SBA-15 分子筛表面与孔道中高度分散, Mn、Al 协同作用能够进一步提升催化剂酸性与氧化还原能力。Mn 元素质量分数为 8% 时, 催化剂的活性最佳, 在甲苯浓度为 2 000 ppm、空速 (GHSV) 为 60 000 mL/(g·h) 的条件下, 8% Mn/Al-SBA-15 能够将甲苯的 T_{50} 和 T_{90} 分别降至 201℃ 和 278℃。8% Mn/SBA-15 能够将甲苯的 T_{50} 和 T_{90} 分别降至 223℃ 和 298℃。

参考文献

- [1] 江梅, 邹兰, 李晓倩, 等. 我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨[J]. 环境科学, 2015, (9): 3522-3532.
- [2] 毕贵芹. 催化燃烧技术在石化企业 VOCs 处理中的进展[J]. 广东化工, 2013, 40(23): 104-105.
- [3] 汪鹏, 王学海, 陈高升, 等. 整体式催化氧化催化剂用于 VOCs 废气处理的研究[J]. 现代化工, 2020, (S01): 157-158.
- [4] Zuo S, Sun X, Lv N, et al. Rare earth-modified kaolin/NaY-supported Pd-Pt bimetallic catalyst for the catalytic combustion of benzene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 11988-11996.
- [5] Li S, Wang H, Li W, et al. Effect of Cu substitution on promoted benzene oxidation over porous CuCo-based catalysts derived from layered double hydroxide with resistance of water vapor[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166-167: 260-269.
- [6] Cai T, Huang H, Deng W, et al. Catalytic combustion of 1,2-dichlorobenzene at low temperature over Mn-modified Co₃O₄ catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166-167: 393-405.
- [7] Tabakova T, Ilieva L, Petrova P, et al. Complete benzene oxidation over mono and bimetallic Au-Pd catalysts supported on Fe-modified ceria[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 133-141.
- [8] Peng R, Li S, Sun X, et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 462-470.
- [9] Zhou G, He X, Sheng L, et al. Phenyl VOCs catalytic combustion on supported CoMn/AC oxide catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 21: 932-941.

(下转第 205 页)

确定其结构。对3-巯基丙酸甲酯的催化合成研究表明,该离子液体具有较高的催化活性。单因素实验得到最佳反应条件为:反应温度为70℃、 $n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{MPA})$ 为2:1、BAIL质量为MPA质量的5%、反应时间为1.5 h,此条件下MPA转化率可达93.2%,且催化剂用量少,循环利用5次后仍保持较高活性。

参考文献

- [1] 姜旭. 巯基化合物的合成研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
- [2] 刘玉生. 3-巯基丙酸甲酯的绿色合成[J]. 精细与专用化学品, 2019, 27(6): 19-21.
- [3] 北京天擎化工有限公司. 3-巯基丙酸酯的制备: CN201110059175.6[P]. 2012-09-19.
- [4] Soleimani O. Properties and applications of ionic liquids[J]. Journal of Chemical Reviews, 2020, 2(3): 169-181.
- [5] Zhao H, Malhotra S V. Applications of ionic liquids in organic synthesis[J]. Aldrichimica Acta, 2002, 35(3): 75-83.
- [6] Tundo P, Anastas P, Black D S C, et al. Special topic issue on green chemistry[J]. Pure Appl Chem, 2000, 72(7): 1207-1228.
- [7] Hallett J P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [8] Palacio M, Bhushan B. A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology[J]. Tribology Letters, 2010, 40(2): 247-268.
- [9] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(21): 5962-5963.
- [10] Fraga-Dubreuil J, Bourahla K, Rahmouni M, et al. Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media[J]. Catalysis Communications, 2002, 3(5): 185-190.
- [11] Gui J, Cong X, Liu D, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification[J]. Catalysis Communications, 2004, 5(9): 473-477.
- [12] Xing H, Wang T, Zhou Z, et al. Novel Brønsted-acidic ionic liquids for esterifications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(11): 4147-4150.
- [13] Li X, Eli W, Li G. Solvent-free synthesis of benzoic esters and benzyl esters in novel Brønsted acidic ionic liquids under microwave irradiation[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(13): 2264-2268.
- [14] Li X, Eli W. A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 279(2): 159-164.
- [15] Zhao Y, Long J, Deng F, et al. Catalytic amounts of Brønsted acidic ionic liquids promoted esterification: Study of acidity-activity relationship[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(5): 732-736.
- [16] Liu X, Ma H, Wu Y, et al. Esterification of glycerol with acetic acid using double SO₃H-functionalized ionic liquids as recoverable catalysts[J]. Green Chemistry, 2011, 13(3): 697-701.
- [17] Tao D J, Lu X M, Lu J F, et al. Noncorrosive ionic liquids composed of [HSO₄] as esterification catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1333-1339.
- [18] Ouyang C, Feng S, Huo J, et al. Three-dimensional hierarchical MoS₂/CoS₂ heterostructure arrays for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Green Energy & Environment, 2017, 2(2): 134-141.
- [19] Zeng Q, Song Z, Qin H, et al. Ionic liquid [BMIm][HSO₄] as dual catalyst-solvent for the esterification of hexanoic acid with *n*-butanol[J]. Catalysis Today, 2020, 339: 113-119.
- [20] Wei C, Rao R R, Peng J, et al. Recommended practices and benchmark activity for hydrogen and oxygen electrocatalysis in water splitting and fuel cells[J]. Advanced Materials, 2019, 31(31): 1806296.
- [21] Gui J, Cong X, Liu D, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification[J]. Catalysis Communications, 2004, 5(9): 473-477. ■
- (上接第201页)
- [10] Li C, Zhang F, Feng S, et al. SiC@TiO₂/Pt catalytic membrane for collaborative removal of VOCs and nanoparticles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 10564-10571.
- [11] Yang X Q, Yu Y L, Jing M Z, et al. Defective Mn_xZr_{1-x}O₂ solid solution for the catalytic oxidation of toluene: Insights into the oxygen vacancy contribution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 730-739.
- [12] Rooke J C, Barakat T, Finol M F, et al. Influence of hierarchically porous niobium doped TiO₂ supports in the total catalytic oxidation of model VOCs over noble metal nanoparticles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142-143: 149-160.
- [13] Zhang X, Zhang F, Chan K Y, et al. The synthesis of large mesopores alumina by microemulsion templating, their characterization and properties as catalyst support[J]. Materials Letters, 2004, 58(22-23): 2872-2877.
- [14] Tang W X, Wu X F, Li S D, et al. Co-nanocasting synthesis of mesoporous Cu-Mn composite oxides and their promoted catalytic activities for gaseous benzene removal[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162: 110-121.
- [15] Bai B, Li J, Hao J. 1D-MnO₂, 2D-MnO₂ and 3D-MnO₂ for low-temperature oxidation of ethanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164: 241-250.
- [16] Liao Y, Zhang X, Peng R, et al. Catalytic properties of manganese oxide polyhedra with hollow and solid morphologies in toluene removal[J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 20-28. ■