

SO₄²⁻对MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉体系的影响

董奔¹, 周明^{1*}, 顾玉林², 姚大鹏², 董鑫², 金同发³, 陈俊羽¹, 杨文银¹

(1.江苏久吾科技股份有限公司, 江苏南京211808; 2.南通能达水务有限公司, 江苏南通226017; 3.南京同畅新材料研究院有限公司, 江苏南京211899)

摘要:采用水热法制备了 α -MnO₂基催化剂MnCe_xO_y, 探究了SO₄²⁻对MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉体系的影响。结果表明, SO₄²⁻的引入对体系产生抑制作用, 喹啉和COD的去除率分别下降21.19%、21.19%。同时SO₄²⁻的引入降低了催化剂的比表面积和孔容, 使固液气三相不能充分接触; 抑制氧空位和电子转移在反应过程中发挥作用, 从而抑制活性物种的产生, 最终导致MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉的效能降低。

关键词: 锰基催化剂; 离子掺杂; 臭氧催化氧化; 喹啉; 硫酸根离子; 表面特性

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0179-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.037

Effect of SO₄²⁻ on catalytic ozonation of quinoline over MnCe_xO_y

DONG Ben¹, ZHOU Ming^{1*}, GU Yu-lin², YAO Da-peng², DONG Xin², JIN Tong-fa³,
CHEN Jun-yu¹, YANG Wen-yin¹

(1.Jiangsu Jiuyu Hi-Tech Co., Ltd., Nanjing 211808, China;

2.Nantong Netda Water Co., Ltd., Nantong 226017, China;

3.Nanjing Tongchang New Material Research Institute Co., Ltd., Nanjing 211899, China)

Abstract: MnCe_xO_y, an α -MnO₂-based catalyst, is prepared via hydrothermal synthesis method. On this basis, the effect of SO₄²⁻ on the catalytic ozonation of quinoline by MnCe_xO_y is evaluated. It is found that the addition of SO₄²⁻ inhibits the efficiency of the system, making the removal rates of quinoline and COD decrease by 21.19% both. Meanwhile, the addition of SO₄²⁻ reduces the specific surface area and pore volume of the catalyst, leading to the insufficient contact between solid-liquid-gas phases. Also, it inhibits the role of oxygen vacancies and electron transfer in the reaction, thereby inhibiting the generation of active species, and finally lead to the decreased efficiency of MnCe_xO_y in catalytic oxidation of quinoline.

Key words: Mn-based catalyst; ion doping; catalytic oxidation by ozone; quinoline; sulfate ion; surface characteristics

2021年我国焦炭累计产量达到为46 445.8万t, 伴随产生的大量焦化废水经生化处理后难以达标排放。其中, 喹啉作为焦化废水尾水中的特征有机物, 相比于其他含氮杂环化合物的水溶性和可累积性更强、可生物降解性更差, 且喹啉属于“三致”难降解有机物, 释放到水体后会对生态环境造成严重影响^[1]。

目前, 常用于处理焦化废水尾水的方法有物化法(吸附、混凝等)、生化法(UFBR、MBR等)、高级氧化法(电化学、光催化、臭氧催化氧化等)^[2-5]。其中, 非均相催化臭氧化技术通过添加适宜的固体催化剂来提升臭氧的氧化作用, 并促进臭氧分解产生更多的活性氧, 进一步增强有机化合物的降解^[6]。

在众多固体催化剂中, 二氧化锰表面具有Mn²⁺/Mn³⁺和Mn³⁺/Mn⁴⁺的强氧化还原体系和多样化的晶体结构(如 α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂和 δ -MnO₂)^[7]。其中 α -MnO₂由于其结构特性和良好的臭氧分解和催化臭氧氧化活性而得到了广泛研究^[8]。此外, 研究表明, 金属掺杂可以通过修饰 α -MnO₂结构来提高催化性能。王等^[9]合成掺杂Mn⁴⁺的 α -MnO₂纳米线, 发现Zr⁴⁺离子最初占据晶体结构中属于锰元素的位置, 促进Zr⁴⁺离子和Mn³⁺离子之间相互作用, 从而提高 α -MnO₂的催化性能。Uematsu等^[10]报道, 掺杂Mo⁶⁺改变了 α -MnO₂的形貌, 导致其比表面积和活性位点数量的增加, 从而提

收稿日期: 2022-11-15; 修回日期: 2023-07-03

作者简介: 董奔(1997-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为水处理技术, dongben9725@163.com; 周明(1986-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为水处理工程设计, 通讯联系人, chowming816@163.com。

高了催化剂的催化性能。由于 Ce^{3+} 与 Mn^{2+} 离子半径相似,离子半径小于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 隧道孔径,且可提供较快的氧化还原循环速率。

但是,焦化废水的成分复杂,除有机污染物外,广泛存在的卤素离子、无机阴离子和金属离子均会对非均相催化臭氧化的性能产生影响^[11]。袁磊采用锌改性浮石为催化剂催化臭氧氧化难降解的硝基类卤代芳香族有机化合物对氯硝基苯,对水中常见无机离子对催化臭氧氧化去除水中微量对氯硝基苯的效能进行了比较,结果表明,水中阳离子 Na^+ 和 K^+ 对目标污染物去除效能影响较小, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对去除效能表现出促进作用^[12]。研究表明,在臭氧衰变中形成并参与有机物氧化的表面羟基可能被 Cl^- 和 SO_4^{2-} 清除^[13];Fang 等^[14] 研究表明,氯化钠在活性炭表面的沉积降低了活性炭的比表面积,从而降低了催化臭氧化的效率,均表明催化臭氧化性能会受阴离子的影响。而一些催化剂如 MgO 和分子筛在催化臭氧化反应中并不受氯化物存在的影响^[15]。Ahmadi 等^[16] 采用负载 Fe_3O_4 的 PAC 作为催化剂也实现了高盐石化废水的有效降解;然而,该研究并没有对共存离子影响氧化效率的原因进行明确的探究和分析。以上研究均表明共存离子在非均相催化臭氧化体系中的存在会使该技术受到限制。

基于此,笔者利用水热合成法制备锰基催化剂 MnM_xO_y ,以焦化废水尾水中特征有机物喹啉作为目标污染物,探究其臭氧催化氧化喹啉的效能。在此基础上深入分析 SO_4^{2-} 如何通过影响催化剂表面特性进而影响臭氧催化氧化性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

高锰酸钾、硫酸铈、硫酸锰等,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氧气(高纯 99.99%),路友气体有限公司生产。

恒温水浴锅(DK-S24 型),上海精宏实验设备有限公司生产;离心机(TG1650-WS 型),上海卢湘仪离心机有限公司生产;紫外-可见分光光度计(722 型),上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产;COD 检测仪(CTL-12 型),承德华通环保仪器有限公司生产;臭氧发生器(COM-AD-01 型),鞍山安斯罗环保有限公司生产;臭氧检测器(GM-6000-OEM 型),鞍山安斯罗环保有限公司生产;自制臭氧催化氧化反应装置一套(内径 5 mm、高 1.2 m),控制一定的压力将高纯氧气通入臭氧发生器,调节流

量和功率产生一定浓度的臭氧,并利用臭氧检测仪检测臭氧浓度以确保实验稳定进行,待臭氧稳定后通过曝气头将臭氧通入臭氧催化氧化反应器进行反应,确保臭氧、催化剂、水三相充分接触反应。实验过程中每间隔一定时间采取水样进行分析,实验产生的臭氧尾气利用碘化钾溶液进行吸收,防止造成二次环境污染。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

以 $\alpha\text{-MnO}_2$ 作为本体催化剂,采用水热法制备 Ce 元素掺杂的锰基催化剂 MnCe_xO_y 。具体步骤如下:

$\alpha\text{-MnO}_2$ 的制备:按照一定的摩尔比称取一定质量的 KMnO_4 和 MnSO_4 分别溶于等体积水溶液中,配制成溶液 A 和溶液 B。将溶液 B 定速滴加至溶液 A 中,并在磁力搅拌 30 min 后转移至聚四氟乙烯反应釜中,在 160°C 温度条件下反应 16 h,得到的产物冷却至室温,用去离子水和无水乙醇多次洗涤、离心,最终烘干得到产物 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。

MnCe_xO_y 的制备:称取一定质量的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 MnSO_4 配制成溶液 C,并定速滴加至溶液 A 中磁力搅拌 30 min。后续操作同 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的制备。得到 Ce 元素掺杂的锰基催化剂,在 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 MnSO_4 溶液混合时,控制 Ce/Mn 的摩尔比为 0.1,将最终产物命名为 MnCe_xO_y 。

1.2.2 催化剂表征方法

利用扫描电子显微镜(SEM)对催化剂的表面形貌进行观测分析;利用全自动快速比表面积分析仪(ASAP 2020)对催化剂的比表面积及孔容进行分析;利用 X 射线衍射仪(XRD)对催化剂的晶相变化进行定性分析;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂表面元素价态的组成以及含量变化进行分析。

1.2.3 臭氧催化氧化实验

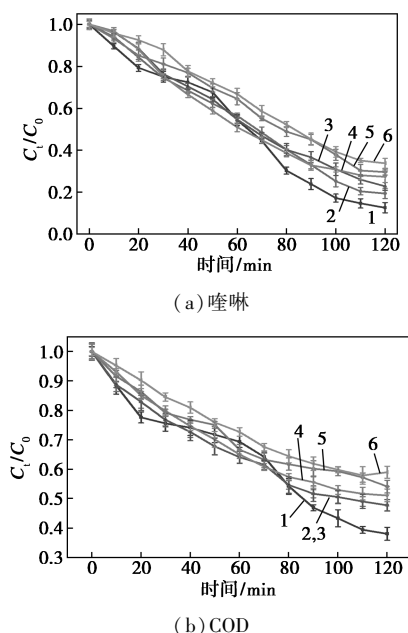
通过试验确定在 Ce/Mn 摩尔比为 0.1 时, MnCe_xO_y 的臭氧催化氧化喹啉的效果最佳。并确定 MnCe_xO_y 臭氧催化氧化喹啉体系的最优实验条件为:温度为 30°C 、催化剂质量浓度为 3 g/L、臭氧质量浓度为 4 mg/L、 $\text{pH}=9$ 。在此实验条件下,进行引入 SO_4^{2-} 的 MnCe_xO_y 臭氧催化氧化喹啉实验,实验进行 2 h,每间隔 10 min 取水样进行检测,分析喹啉和 COD 的去除效果及催化剂的单位处理能力[单位质量催化剂在单位时间内对污染物的去除量,单位为 $\text{mg 污染物}/(\text{g}\cdot\text{h})$],并对使用前后的催化剂进行表

征分析,以探究SO₄²⁻对MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉体系的影响。

2 结果与讨论

2.1 SO₄²⁻对MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉效能的影响

在MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉体系中引入不同质量浓度的SO₄²⁻,以喹啉和COD的去除效果为指标,考察SO₄²⁻对MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉效能的影响,结果如图1所示。由图1可知,MnCe_xO_y臭氧催化氧化体系对喹啉的去除率为87.45%,计算可得对喹啉的单位处理能力为10.84 mg 喹啉/(g·h);该体系对COD的去除率为62.01%,对COD的单位处理能力为18.53 mg COD/(g·h)。



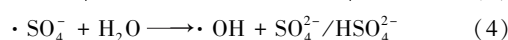
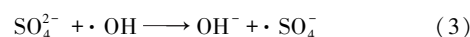
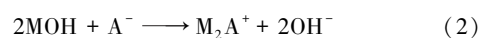
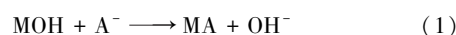
1—未添加;2—200 mg/L;3—500 mg/L;4—800 mg/L;
5—1 100 mg/L;6—1 300 mg/L

图1 SO₄²⁻质量浓度对MnCe_xO_y臭氧催化氧化体系效能的影响

将不同质量浓度的SO₄²⁻引入MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉体系后,该体系对喹啉和COD的去除效果明显被抑制。随着SO₄²⁻质量浓度的增加,SO₄²⁻对MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉体系的抑制作用随之变强,当SO₄²⁻质量浓度为1 300 mg/L时,喹啉的去除率仅为66.26%,比未引入SO₄²⁻时下降21.19%;COD的去除率仅为43.46%,比未引入SO₄²⁻时下降18.55%,催化剂的处理能力为8.18 mg 喹啉/(g·h)和13.55 mg COD/(g·h)。

这是由于硫酸根离子在引入体系后,吸附在催

化剂的表面进而发生系列配位反应[见式(1)、式(2),其中MOH代表表面羟基基团,A⁻代表无机阴离子],从而取代催化剂的表面羟基基团,导致其数量下降,抑制O₃分解产生活性氧,进而抑制臭氧催化氧化体系对污染物的处理效能^[17]。但也有相关文献报道SO₄²⁻在臭氧催化氧化体系中会与羟基自由基等活性氧发生链式反应产生硫酸根自由基,进而产生更多自由基促进臭氧催化氧化反应的进行[见式(3)、式(4)]。



2.2 SO₄²⁻对催化剂MnCe_xO_y表面形貌的影响

未使用催化剂、未引入SO₄²⁻后催化剂、引入SO₄²⁻后催化剂的SEM扫描结果如图2所示。从图2中可以看出,MnCe_xO_y催化剂本身由于Ce元素的掺杂,已经由α-MnO₂针棒状特性转变为颗粒状特性。当MnCe_xO_y催化剂正常参与臭氧催化氧化喹啉反应之后,催化剂的表面形貌并无明显变化,这是由于反应过程中产生的一些中间产物分散到体系中,并没有完全吸附到催化剂表面从而紧密结合在一起。当体系中引入SO₄²⁻后,反应结束后的MnCe_xO_y催化剂的表面形貌发生了明显的变化,原有的棒状或颗粒状形态不再明显,颗粒之间紧密结合成板块状,并出现物质沉积的现象。这是因为在臭氧催化氧化反应过程中产生的一些中间产物会和硫酸根离子反应形成晶体物质,这些物质会进一步

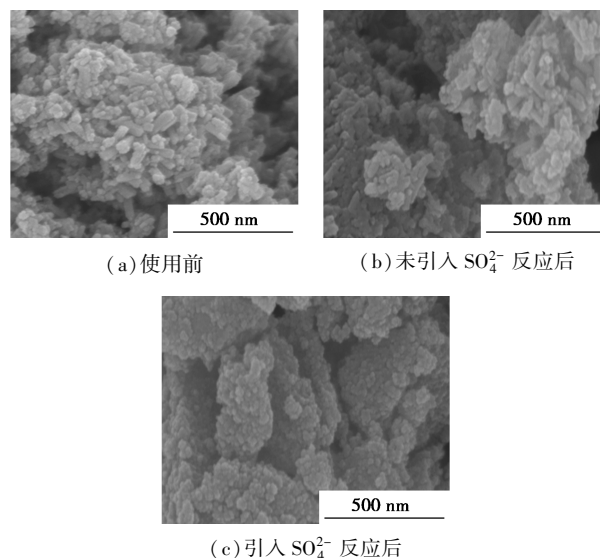


图2 MnCe_xO_y催化剂的SEM扫描图

将催化剂之间结合起来,并沉积在催化剂表面或进入催化剂孔径内,进而影响催化剂的孔容、孔径,导致催化剂的活性位点减少^[18],臭氧催化氧化性能降低。

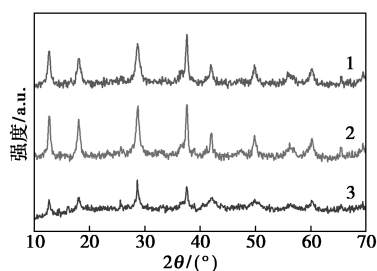
对催化剂使用前后比表面积、孔容孔径的变化进行分析,结果如表 1 所示。由表 1 可知,MnCe_xO_y 催化剂本身的比表面积为 74.997 m²/g,总孔容为 0.280 cm³/g。正常参与臭氧催化氧化喹啉反应之后的 MnCe_xO_y 催化剂的比表面积和总孔容并无明显变化;当体系中引入 SO₄²⁻ 后,反应结束后的 MnCe_xO_y 催化剂的比表面积和总孔容出现明显降低的现象,比表面积降低 16.502 m²/g,总孔容降低 0.049 cm³/g。再次验证 SEM 的表征分析结论,SO₄²⁻ 的引入会与臭氧催化氧化过程中产生的中间产物反应从而占据催化剂的孔容,抑制 O₃ 及其他活性物种与催化剂的充分接触,进而影响 MnCe_xO_y 臭氧催化氧化喹啉体系的效能。

表 1 MnCe_xO_y 催化剂的比表面积及总孔容

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	比表面积 变化量/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容 变化量/ (cm ³ ·g ⁻¹)
MnCe _x O _y (使用前)	74.997	0.280		
MnCe _x O _y (未引入 SO ₄ ²⁻ 反应后)	73.874	0.276	-1.123	-0.004
MnCe _x O _y (引入 SO ₄ ²⁻ 反应后)	57.372	0.227	-17.625	-0.053

2.3 SO₄²⁻ 对 MnCe_xO_y 催化剂晶相的影响

利用 XRD 对未使用催化剂、未引入 SO₄²⁻ 反应后催化剂、引入 SO₄²⁻ 反应后催化剂的晶相变化进行表征分析,结果如图 3 所示。由图 3 可知,MnCe_xO_y 臭氧催化氧化喹啉体系中是否引入 SO₄²⁻,反应后 MnCe_xO_y 催化剂的特征峰个数以及衍射角都不会有



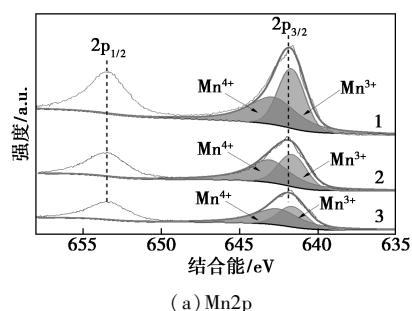
1—MnCe_xO_y(使用前) 2—MnCe_xO_y(引入 SO₄²⁻ 反应后);
3—MnCe_xO_y(未引入 SO₄²⁻ 反应后)

图 3 MnCe_xO_y 催化剂的 XRD 图谱

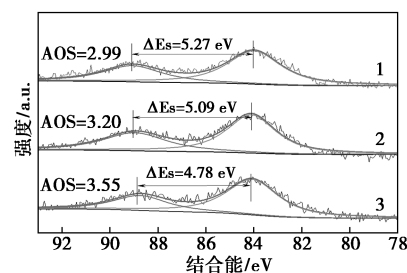
明显变化,即对催化剂的晶相无明显影响。这是因为催化剂的晶相是在制备过程中高温、高压反应过程中形成的,受到体系中其他物相的影响较小。

2.4 SO₄²⁻ 对 MnCe_xO_y 催化剂元素的影响

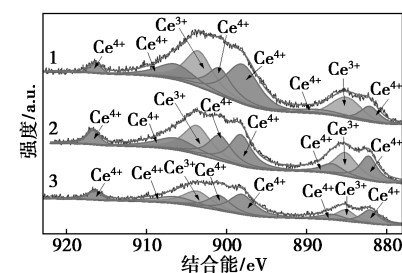
对催化剂使用前后表面元素的变化进行表征分析,结果如图 4 所示。MnCe_xO_y 催化剂元素能谱分析结果如表 2 所示。锰基催化剂中 Mn³⁺ 的存在会催生氧空位来保持静电平衡^[19],而丰富的氧空位会进一步促进 O₃ 的活化迁移并转化为活性物种,进而促进催化氧化反应的进行^[20]。由图 4(a)及表 2



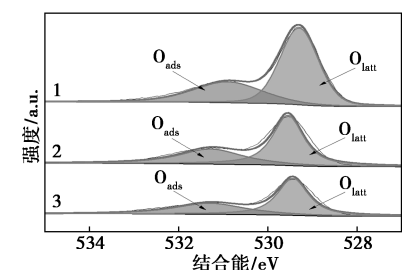
(a) Mn2p



(b) Mn3s



(c) Ce3d



(d) O1s

1—MnCe_xO_y(使用前) 2—MnCe_xO_y(未引入 SO₄²⁻ 反应后);
3—MnCe_xO_y(引入 SO₄²⁻ 反应后)

图 4 MnCe_xO_y 催化剂 XPS 能谱图

表2 MnCe_xO_y 催化剂元素相对含量变化表

催化剂	$m(\text{Mn}^{3+})/$ $m(\text{Mn}^{4+})$	$m(\text{Mn}^{3+})/$ $m(\text{Mn}^{4+})$ 变化量	$m(\text{Ce}^{3+})/$ $m(\text{Ce}^{4+})$	$m(\text{Ce}^{3+})/$ $m(\text{Ce}^{4+})$ 变化量	$m(\text{O}_{\text{ads}})/$ $m(\text{O}_{\text{latt}})$	$m(\text{O}_{\text{ads}})/$ $m(\text{O}_{\text{latt}})$ 变化量
MnCe _x O _y (未使用)	0.685		0.514		0.778	
MnCe _x O _y (使用一次后)	0.564	-0.121	0.397	-0.117	0.648	-0.130
MnCe _x O _y (SO ₄ ²⁻ 影响后)	0.651	-0.034	0.500	-0.014	0.724	-0.054

可知,未引入SO₄²⁻反应后的MnCe_xO_y催化剂,Mn³⁺相对含量下降4.6%,说明Mn³⁺参与到催化氧化反应过程中,且氧空位在反应过程中发挥作用;同样,从图4(b)中也表明AOS(平均氧化状态)有所升高,说明催化剂在参与反应后平均配位数升高,氧空位含量降低^[21-22]。通过对O1s轨道的窄扫分析,未引入SO₄²⁻反应后的MnCe_xO_y催化剂O_{ads}(吸附氧,主要为活性基团,吸附在氧空位上)相对含量下降4.5%,说明活性基团以及表面氧空位在反应之后下降,也证明氧空位在臭氧催化氧化反应中发挥作用,促进活性物种的产生并参与反应过程^[23-24]。

从图4(c)可知,未引入SO₄²⁻反应后的MnCe_xO_y催化剂Ce³⁺/Ce⁴⁺、Mn³⁺/Mn⁴⁺相对质量比明显下降,表明催化剂本身在臭氧催化氧化过程中发生了电子转移,从不饱和价态的金属离子(Mn³⁺-Ce³⁺)转移到O₃并促进其分解产生活性氧,且该过程伴随Mn³⁺-Ce³⁺和Mn⁴⁺-Ce⁴⁺之间的氧化还原循环反应^[25-26]。

当体系中引入SO₄²⁻后,参与臭氧氧化喹啉反应之后的MnCe_xO_y催化剂Mn³⁺相对质量分数、O_{ads}相对质量分数、Ce³⁺/Ce⁴⁺、Mn³⁺/Mn⁴⁺相对质量比的下降量均低于未引入SO₄²⁻反应后的MnCe_xO_y催化剂,表明SO₄²⁻的引入会影响催化剂的表面特性,如抑制催化剂表面氧空位发挥作用,进而抑制O₃分解迁移;同时会影响催化剂在反应过程中的电子转移过程,抑制氧化还原反应的速率,降低ROS的生成量,最终会导致MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉的效能变差。

3 结论

以α-MnO₂为基体制备新型锰基催化剂MnCe_xO_y,并探究其臭氧催化氧化喹啉的效能以及SO₄²⁻对该体系的影响。

(1)MnCe_xO_y臭氧催化氧化体系对喹啉的去除率为87.45%,对COD的去除率为62.01%。

(2)SO₄²⁻引入后,对MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹

啉体系产生抑制作用,喹啉和COD的去除率分别下降21.19%、21.19%。

(3)SO₄²⁻引入体系后会对催化剂的表面特性造成影响。SO₄²⁻引入会降低催化剂的比表面积,使固液气三相不能充分接触;同时,SO₄²⁻会抑制氧空位和电子转移在反应过程中发挥作用,从而影响活性物种的产生,最终导致MnCe_xO_y臭氧催化氧化喹啉的效能降低。

(4)金属掺杂锰基催化剂在臭氧催化氧化有机物方面应用前景广阔,具有一定的工程应用价值,应对其进行改性,或采取一定的预处理措施以减少SO₄²⁻对臭氧催化氧化体系的影响。

参考文献

- [1] 刘莎,陈康康.焦化废水深度处理技术研究进展[J].中国资源综合利用,2020,38(9):132-134.
- [2] Liu Y L, Cheng H, He Y T. Application and mechanism of sludge-based activated carbon for phenol and cyanide removal from bio-treated effluent of coking wastewater [J]. Processes, 2020, 8(1):82.
- [3] Sun G P, Wan J F, Sun Y C, et al. Enhanced removal of nitrate and refractory organic pollutants from bio-treated coking wastewater using corncoals as carbon sources and biofilm carriers [J]. Chemosphere, 2019, 237: 124520-124520.
- [4] 张恒,李淑敏,刘媛,等.微波强化Fenton技术对焦化废水生化出水的深度处理[J].环境工程学报,2020,14(6):1495-1502.
- [5] 刘伟军.三维电极电催化氧化深度处理焦化废水生化出水研究[D].北京:北京化工大学,2019.
- [6] Mishra L, Paul K K, Jena S. Coke wastewater treatment methods: Mini review [J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2021, 98(10):100133.
- [7] Niu Z, Yue T, Hu W J H, et al. Covalent bonding of MnO₂ onto graphene aerogel forwards: Efficiently catalytic degradation of organic wastewater [J]. Applied Surface Science, 2019, 496: 143585.
- [8] Wang L, He H, Zhang C B, et al. Antimicrobial activity of silver loaded MnO₂ nanomaterials with different crystal phases against Escherichia coli [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 41(3):112-120.
- [9] Wang Y C, Li Y Z, Lu Z G, et al. Improvement of O₂ adsorption for α-MnO₂ as an oxygen reduction catalyst by Zr⁴⁺ doping [J]. RSC Advances, 2016, 8(6):2963-2970.
- [10] Uematsu T, Miyamoto Y, Ogasawara Y, et al. Molybdenum-doped α-

- MnO₂ as an efficient reusable heterogeneous catalyst for aerobic sulfide oxygenation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6: 222-233.
- [11] 高健, 尚云涛, 张洪杰. 煤化工废水中无机阴离子的检测方法研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41(5): 140-146.
- [12] 袁磊, 杨帆, 倪红伟. 水中常见离子对锌改性浮石催化臭氧氧化有机物效能的影响[J]. *国土与自然资源研究*, 2015, (1): 50-51.
- [13] He C, Wang J, Wang C, *et al.* Catalytic ozonation of bio-treated coking wastewater in continuous pilot- and full-scale system: Efficiency, catalyst deactivation and in-situ regeneration [J]. *Water Research*, 2020, 183: 116090.
- [14] Fang F, Han H. Effect of catalytic ozonation coupling with activated carbon adsorption on organic compounds removal treating RO concentrate from coal gasification wastewater[J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2018, 40(4): 275-283.
- [15] Yu L, Han P, Jin H, *et al.* Catalytic ozonation of three isomeric cresols in the presence of NaCl with nano-mesoporous β -molecular sieves[J]. *Process Safety and Environment Protection*, 2019, 129: 63-73.
- [16] Ahmadi M, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, *et al.* Catalytic ozonation of high saline petrochemical wastewater using PAC@Fe II Fe₂ III O₄: optimization, mechanisms and biodegradability studies [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 177: 293-303.
- [17] 刘丹. CuFe₂O₄/海泡石的制备及多效催化降解典型氮杂环的研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2020.
- [18] He C, Wang J B, Wang C R, *et al.* Catalytic ozonation of bio-treated coking wastewater in continuous pilot-and full-scale system: Efficiency, catalyst deactivation and in-situ regeneration[J]. *Water Research*, 2020, 183(15): 116090.
- [19] Hou J, Li Y, Mao M, *et al.* Tremendous effect of the morphology of birnessite-type manganese oxide nanostructures on catalytic activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(17): 14981-14987.
- [20] Wang Y, Chen L, Cao H, *et al.* Role of oxygen vacancies and Mn sites in hierarchical Mn₂O₃/LaMnO_{3- δ} perovskite composites for aqueous organic pollutants decontamination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 546-554.
- [21] Santos V P, Soares O, Bakker J, *et al.* Structural and chemical disorder of cryptomelane promoted by alkali doping: Influence on catalytic properties[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 293(18): 165-174.
- [22] Hou J, Li Y, Mao M, *et al.* Tremendous effect of the morphology of birnessite-type manganese oxide nanostructures on catalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(17): 14981-14987.
- [23] Wang C, Sun L, Cao Q, *et al.* Surface structure sensitivity of manganese oxides for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Applied Catalysis B-environmental*, 2011, 101(3-4): 598-605.
- [24] Arandiyán H, Dai H, Deng J, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous La_{0.6} Sr_{0.4} MnO₃ with high surface areas: Active catalysts for the combustion of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 307: 327-339.
- [25] Afzal S, Quan X, Sen L. Catalytic performance and an insight into the mechanism of CeO₂ nanocrystals with different exposed facets in catalytic ozonation of p-nitrophenol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 526-537.
- [26] Li S, Li X, Wu H, *et al.* The mechanism of synergistic effect on electron transfer over Co-Ce/MCM-48 during ozonation of pharmaceuticals in water [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(27): 23957-23971. ■

(上接第 178 页)

4 结论

利多卡因合成工艺中第 2 步胺化反应的优化工艺参数为: 反应溶剂为乙腈; 底物投料比为 $n(\text{N-氯乙酰-2,6-二甲基苯胺}):n(\text{二乙胺})=1:2$; 催化剂为无水碳酸钾 1.0 eq+碘化钾 0.1 eq; 温度为 55~70℃ 时反应结果比较理想, 产品摩尔收率可达到 85.17%, 根据液相色谱图可知, 产品纯度可达到 99.777%。该优化结果缩短了一半的反应时间, 并极大地提高了的产品摩尔收率和产品纯度, 若应用在实际工业化生产过程中, 会产生巨大的经济效益。该研究结果可作为利多卡因生产过程中胺化反应工艺参数选择的依据。

参考文献

- [1] 首运凤, 李元涛. 利多卡因的临床作用及机制[J]. *中国临床新医学*, 2021, 14(5): 522-527.
- [2] 温雪敏, 宫云云, 范钦, 贾晋太. 利多卡因在围术期的研究进展及机制[J]. *麻醉安全与质控*, 2021, 5(2): 114-118.
- [3] 周桢堂, 钱国军, 林奋智, 等. ¹⁴C 标记利多卡因(二乙基甘氨酸二甲苯胺)的合成[J]. *核技术*, 2002, (1): 54-56.
- [4] Piegeler T, Votta-Velis E G, Liu G, *et al.* Antimetastatic potential of amide linked local anesthetics: Inhibition of lung adenocarcinoma cell migration and inflammatory src signaling independent of sodium channel blockade[J]. *A Nest he Biology*, 2012, 117(3): 548-559.
- [5] Lee J, Currow D, Lovell M, *et al.* Lidocaine for neuropathic cancer pain (LiCPain): Study protocol for a mixed methods pilot study [J]. *BMJ Open*, 2023, 13(2): 124-125.
- [6] 刘砺. 盐酸利多卡因的合成工艺[J]. *化学工程与装备*, 2022, (5): 42-43.
- [7] 李立标, 林文龙, 郑爱, 等. 盐酸利多卡因的合成工艺研究[J]. *辽宁化工*, 2020, 49(9): 1078-1080.
- [8] 屠世忠, 周克亮. 合成利多卡因的新方法[J]. *医药工业*, 1980, (10): 18-19.
- [9] 冯云霞, 申丽坤, 马丹, 等. 利多卡因结晶工艺改进[J]. *山东化工*, 2022, 51(6): 32-34.
- [10] 张怡坤. 碘化钾、碘化铵和碘苯在烯烃双官能团化反应中的催化应用[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017. ■