

合成聚甲氧基二甲醚催化剂研究进展

王云芳*, 步长娟, 邢金仙

(中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:介绍了聚甲氧基二甲醚作为新型高十六烷值柴油调和组分的基本性质、合成方法及合成机理,综述了近年来国内外合成聚甲氧基二甲醚催化剂的主要研究成果,分析了各催化剂反应优缺点及催化剂酸性对产物分布的影响规律。提出调变固体酸催化剂酸性,是今后研究合成聚甲氧基二甲醚催化剂的重要方向。

关键词:聚甲氧基二甲醚;催化剂;酸性

中图分类号:TQ426.94

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0038-04

Research progress in catalyst for polyoxymethylene dimethyl ethers

WANG Yun-fang*, BU Chang-juan, XING Jin-xian

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The properties, synthesis, and mechanism of chain propagation for synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers as the component of high-cetane number diesel fuel are introduced. The progress of catalyst for polyoxymethylene dimethyl ethers in recent years is reviewed. The advantages and disadvantages of the catalyst are analyzed. The effect of acidity of the catalysts on the distribution of the product is discussed. Adjusting the acidity of the catalyst is proposed as an important way for synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers.

Key words: polyoxymethylene dimethyl ethers; catalyst; acidity

随着工业化进程的深入,我国能源需求量日益增加,而我国资源格局为“富煤、少气、贫油”,这就要求我国应大力发展煤炭产业,减少对原油的依赖程度。且随着原油重质化和劣质化程度的加深,柴油中硫、氮杂质含量增加,十六烷值下降,在燃烧时会产生大量颗粒物和氮氧化物,对环境和人体健康造成了危害。基于环境保护和节能降耗的高要求及各国车用柴油的高标准,如何降低柴油排放标准、提高柴油十六烷值,同时充分利用我国煤炭资源,开发出高效节能环保的油品替代品及调和组分是亟待解决的问题^[1]。加氢精制除去柴油中的硫、氮杂质是改善柴油品质的常规做法,但此类方法工艺复杂,加工成本较高。当前,各国致力于开发效能高、十六烷值较高的含氧柴油添加剂,此类添加剂与柴油调和后不仅减少 NO_x 和颗粒污染物的排放,还能增加柴油十六烷值,发展前景较为广阔。

1 聚甲氧基二甲醚合成方法

聚甲氧基二甲醚[CH₃O(CH₂O)_nCH₃, PODE],是一种含氧质量分数为42%~51%、十六烷值在30以上的新型绿色柴油添加剂^[2]。柴油中添加质量分数5%~30%的PODE,排放尾气中NO_x和颗粒污染物含量均可大幅度降低。对于n值不同的PODE,其物性及应用性能也会发生变化。n=1时

为甲缩醛,其沸点较低,易挥发,且十六烷值也较低;n=2时,PODE闪点较低;n>4时,PODE在低温下易凝结并堵塞过滤器或其他装置,且十六烷值增加不明显^[3]。以上PODE在使用时均需对柴油发动机或燃料供应系统进行改进,增加了费用投资。而n=3~4时,链长最佳,性能最优,能和柴油进行最大程度地融合,提高十六烷值并降低污染物的排放^[4]。合成PODE的原料均可由煤基甲醇得到,对我国富煤、贫油的尴尬局面也有一定的缓解作用。聚甲氧基二甲醚性质如表1^[5]所示。

表1 不同聚合度CH₃(CH₂O)_nCH₃的物理性质

聚合度	沸点/ ℃	十六 烷值	密度/ (g·cm ⁻³)	黏度(25℃)/ (mPa·s)	含氧质量 分数/%
n=1	42	29	0.8600	0.58	42.1
n=2	105	63	0.9597	0.64	45.3
n=3	156	78	1.0242	1.05	47.1
n=4	202	90	1.0671	1.75	48.2
n=5	242	100	1.1003	2.254	48.5
n=6	280	104	—	—	49.5

根据PODE的分子式CH₃O(CH₂O)_nCH₃可知,合成PODE的原料包括能提供封端(CH₃O—和—CH₃)的化合物如甲醇、二甲醚、甲缩醛和能提供聚合度(—CH₂O—)的化合物如甲醛、三聚甲醛、多

聚甲醛,则合成方法可分为3类:①甲醇与甲醛、三聚甲醛、多聚甲醛中的一种或几种反应合成 PODE^[6];②二甲醚与甲醛、三聚甲醛、多聚甲醛中的一种或几种反应生成 PODE^[7];③甲缩醛与甲醛、三聚甲醛、多聚甲醛中的一种或几种反应生成 PODE^[8]。

其中,用甲醇提供甲基封端时有水生成,聚甲氧基二甲醚在酸性含水条件下易分解成半缩醛,不稳定的半缩醛对柴油机有不良影响,且半缩醛与 PODE 的沸点接近难以除去。目前广泛使用的原料是甲缩醛和三聚甲醛或多聚甲醛反应生成 PODE,反应过程不引入水,反应效果较好。三聚甲醛相对多聚甲醛价格较贵,从经济效益考虑使用多聚甲醛提供聚合度较为理想。

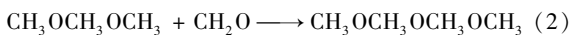
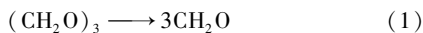
2 甲氧基二甲醚合成机理

目前,聚甲氧基二甲醚合成机理方面报道的研究较少。已有的报道是关于甲缩醛和三聚甲醛或多聚甲醛的反应机理^[2,9-10]以及甲醇与甲醛的反应机理^[11]。

2.1 醛与三聚甲醛反应机理

可能的反应路线有3种。

(1)三聚甲醛经酸催化开环断裂,分解成 CH₂O 小分子;第二步,CH₂O 小分子嵌入甲缩醛中,生成 PODE₂;第三步,CH₂O 小分子逐步嵌入 PODE_n 中,生成 PODE_{n+1}。



(2)三聚甲醛开环断裂,整体嵌入到甲缩醛中,生成的产物将以3个聚合度的方式增长,即只存在 PODE₁、PODE₄、PODE₇、…。这种机理现有实验结果证明是不存在的^[9]。

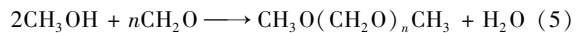
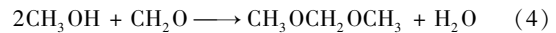
(3)三聚甲醛开环后,部分分解成 CH₂O 小分子,其余三聚甲醛仅开环不分解,则反应过程中既有小分子 CH₂O 逐步嵌入过程,又有开环后的三聚甲醛整体嵌入过程。这种反应机理适合于 HMC-49 等少数固体酸^[10]。

甲缩醛与多聚甲醛的反应机理与上述机理类似,不同之处在于多聚甲醛是长直链型化合物,可直接在酸性催化剂存在下断链分解成 CH₂O 小分子,断链后的小分子嵌入甲缩醛中合成 PODE。反应过程中有少量水生成,但对合成的 PODE 影响不大。

2.2 与甲醛反应机理

甲醇与甲醛反应生成甲缩醛,甲缩醛再与甲醛

发生亲核加成反应,生成 PODE₂,PODE₂ 再与甲醛反应,生成 PODE₃,以此类推。合成 PODE 方程式如下:



PODE 合成过程均需要有酸性催化剂存在,催化剂酸强度对合成理想链长的 PODE 有很大影响。赵启等^[12]通过实验发现,表面弱酸为有利于短链 PODE 的生成,中等强度的酸性位对生成链长为 $n = 3 \sim 8$ 的产物非常有利。但是对于合成理想链长为 $n = 3 \sim 4$ 的 PODE 并未给出具体的所需酸强度。研究人员对合成 PODE 催化剂的研究也取得了不少成果,本文中对近年来新开发的 PODE 催化剂的优缺点进行了比较,得到了几种性能较为优良的催化剂,旨在对 PODE 的合成,尤其是如何提高 PODE₃₋₄ 的选择性提供一些新的思路和参考。

3 甲氧基二甲醚合成催化剂

3.1 酸催化剂

PODE 合成最早使用的催化剂是液体酸,此类催化剂国外研究的较多,如硫酸^[13]、甲酸^[14]、三氟甲磺酸^[15]等。液体酸催化剂的酸强度和酸浓度均可调变,反应转化率高。其缺点是腐蚀设备,不能循环使用,且处理量大、能耗高。此外,反应后的液体酸催化剂与产物混合为均相,分离困难。因此,近年来研究人员开始致力于寻找腐蚀性低、反应效果好的固体酸催化剂。

3.2 液体催化剂

中科院兰州化物所陈静等^[6,16-17]对离子液体催化合成 PODE 的方法进行了系统研究,并取得了一定的研究成果。其中离子液体的阳离子部分选自咪唑阳离子、吡啶阳离子、季铵盐阳离子、季膦盐阳离子中的1种,阴离子部分选自对甲基苯磺酸根、三氟甲磺酸根、甲基磺酸根、硫酸氢根、三氟乙酸根中的1种。离子液体催化剂具有良好的催化活性,可使 PODE₃₋₈ 的选择性达到 53.4%,且产物分布合理,反应过程可控、易操作且不腐蚀设备。但是离子液体催化剂具有一定毒性且价格较高,在一定程度上限制了它的发展。

3.3 筛催化剂

赵启等^[12]选择4种分子筛 HY、HZSM-5、H β 、HMCM-22 作为催化剂,以甲醇和三聚甲醛为原料,催化合成了 PODE。通过对催化剂的表征发现,催化剂孔径和酸性对催化性能有着重要影响,表面弱

酸有利于短链产物甲缩醛的生成,中等强度的酸性位对生成链长为 $n = 3 \sim 8$ 的产物非常有利。在这些催化剂中,以 HMC-22 分子筛作催化剂时 PODE_{3-8} 选择性最高。

高晓晨等^[18]制备了一系列不同磷含量改性的 HZSM-5 分子筛,以甲醇和甲缩醛为原料,合成 PODE,并考察了分子筛磷改性,硅铝比等因素对反应的影响。通过与商业催化剂对比,发现经过低含量磷修饰的催化剂具有较高的弱酸位比,从而有利于提高 PODE 的选择性, $n = 2 \sim 5$ 的选择性高达 62.9%。

以分子筛作催化剂,可以解决催化剂腐蚀反应器以及催化剂与产物难分离的问题,反应催化活性较高,且所得产物分布较好,目的产物 PODE_{3-8} 选择性较高,是较理想的合成 PODE 催化剂。但是在反应过程中,如何调变催化剂酸性,使其更适合于生产链长为 $n = 3 \sim 4$ 的 PODE,以及增加 PODE_{3-4} 收率,还有待进一步深入研究。

3.4 超强酸催化剂

赵峰等^[19]选择固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 作为催化剂,以甲醇和三聚甲醛为原料合成 PODE,该反应 PODE_{3-8} 的收率为 22%,收率较少的原因是在反应过程中有水生成,合成的 PODE 发生水解反应生成半缩醛,降低了收率。此外,在反应过程中 SO_4^{2-} 容易流失,导致催化剂活性降低,反应效果变差。

CN103288607A^[20]介绍了一种采用磁性固体超强酸催化剂催化合成 PODE 的方法。该反应以甲醇或甲缩醛、甲醛或三聚甲醛为原料,催化剂为含分子筛负载 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,分子筛为介孔氧化硅分子筛。反应产物 PODE_{3-8} 为 29%,且反应催化活性高,易于分离。

CN102040490A^[21]介绍了以固体超强酸为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Cl^-/TiO_2 、 $\text{Cl}^-/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 中的至少 1 种为催化剂,以甲醇、甲缩醛和多聚甲醛为原料合成 PODE,该反应产物分布中 PODE_{2-10} 可达 70%,具有较好的选择性,且原料多聚甲醛价廉,催化剂易分离,应用前景较好。

用固体超强酸作催化剂,对设备无腐蚀,易于分离,但活性组分易流失,催化性能降低,且 PODE 合成反应对酸强度有较高要求。因此,研究一种产物分配较好的高活性固体超强酸催化剂具有较好的前景。

3.5 交换树脂

离子交换树脂的突出优点是腐蚀性小,便于分离,可循环使用。其显著特点是酸性位密度大,分布均匀,但是酸强度低^[22]。离子交换树脂热稳定性较差,但合成 PODE 的反应条件较为温和,不影响催化剂活性。因此离子交换树脂得到了很多研究人员的青睐,近年来也取得了不少成果。

Arvidson 等^[23]在离子交换树脂上负载卤化锂,化学反应速率加快,得到的产物 PODE 分布较好。其中以 LiBr 负载效果最好,反应产物 PODE_{2-4} 占总产物 33%。

Zheng 等^[24]通过对比 NKC-9、D001-CC、D72 3 种离子交换树脂催化剂的反应性能和结构特征,发现以 NKC-9 为催化剂时反应活性最好, PODE_{3-8} 的选择性可达到 37%,说明 NKC-9 孔结构和酸强度适宜合成 PODE。

陈婷等^[25]以大孔强酸性阳离子交换树脂为催化剂,以甲缩醛和三聚甲醛为原料合成 PODE,考察了催化剂种类、反应温度、反应时间、催化剂用量及原料配比等因素对反应的影响,得出了最佳反应条件, PODE_{3-8} 的选择性为 64.2%。

施敏浩等^[26]采用 AlCl_3 改性大孔离子交换树脂为催化剂,以甲醛和甲醇为原料合成 PODE,并研究了反应的工艺条件对反应结果的影响,得到 PODE_{3-8} 的选择性为 62.08%。

阳离子交换树脂在运输时 H^+ 易与金属离子置换,这也会降低催化活性,且离子交换树脂酸强度较低^[27],不利于生成链长较长的 PODE ($n > 2$),调变离子交换树脂酸强度以及防止其在使用前失活,是今后需要研究的方向。

3.6 催化剂

近年来,研究人员也相继研发了一些其他新型的、催化活性较高的可生产 PODE 的催化剂,并取得了不错的成果。

CN101972644^[28]介绍了一种由负载氧化铈催化剂催化制备 PODE 的方法,铈源选自铈酸、卤化铈、有机铈中的至少 1 种。所用原料为甲缩醛和三聚甲醛,产物分布中, PODE_{3-8} 所占比例可达 31.5%,选择性较好。

CN102775284A^[29]介绍了一种以酸性碳为催化剂催化合成 PODE 的方法,将磺酸基嫁接到碳材料上形成固体酸-酸性碳催化剂,产物中 PODE_{3-8} 所占比例为 20% 左右,结果不是很理想,但是该催化剂提供了一种新的思路,可以避免其他固体酸如分子

筛和离子交换树脂等失活的问题。

CN103880613A^[30]介绍了由非晶硅铝酸盐负载磷钨钼杂多酸的催化剂催化合成 PODE 的方法,该方法原料为甲醇、甲缩醛和多聚甲醛。产物中 PODE₃₋₈占 45% 左右,选择性为 67.6%,反应效果较好,有较广泛的应用前景。

CN103833532A^[31]介绍了一种由稀土元素为催化剂,以甲缩醛和多聚甲醛为原料生产 PODE 的方法,其中稀土元素为 La/SO₄²⁻、Ce/SO₄²⁻、Sm/SO₄²⁻、Ho/SO₄²⁻、Er/Cl⁻、Tm/Cl⁻、Yb/Cl⁻、Lu/Cl⁻ 中的至少 1 种,该方法产物分布中,PODE₃₋₈所占比例高达 60.4%,该催化剂具有良好的催化活性。

CN103739461A^[32]介绍了一种由凹凸棒土为催化剂催化甲缩醛和多聚甲醛合成 PODE 的方法,凹凸棒土由杂多酸浸泡再经酸处理得到催化剂。所得产物中 PODE₃₋₈质量分数为 59.7%,选择性高,达到理想效果。

CN103508860A^[33]介绍了由金属钼和/或其氧化物、金属铁和/或其氧化物、金属铈和/或其氧化物负载于 γ -Al₂O₃ 上,以甲醇和甲醛为反应原料合成聚甲氧基二甲醚。此类催化剂催化效果较好,其中 PODE₃₋₄的选择性可达 52.52%,该催化剂能显著提高理想链长 $n = 3 \sim 4$ 的选择性,是理想的 PODE 合成催化剂。

以上催化剂均是近年来研究人员最新发现的固体酸催化剂,这些固体酸催化剂的共同特点是在载体上负载金属、金属盐溶液、金属氧化物或杂多酸,负载目的是调变固体酸催化剂的酸性,使其更适宜合成目的产物。其中非晶硅铝酸盐负载磷钨钼杂多酸的催化剂,稀土元素负载催化剂,凹凸棒土催化剂以及金属钼、铁、铈元素负载 γ -Al₂O₃ 催化剂效果较好,PODE₃₋₄选择性高。

4 结语

综上所述,PODE 合成所用催化剂经历了液体酸到固体酸的转变,其主要原因是液体酸腐蚀设备,消耗量大,且与产物混合不易分离,而固体酸催化剂可以很好地避免这方面的问题。在固体酸中活性较高且价廉易得的催化剂有分子筛和离子交换树脂,但是固体酸催化剂存在酸强度和酸浓度难以进行量化、最适宜酸强度较难控制等缺点。此外,固体酸在使用过程中还存在一些问题,如目的产物 PODE₃₋₄选择性低、收率低等,这需要对其进行改性处理。经上述研究人员实验研究可知,可以通过在固体酸上

负载金属元素或改变分子筛硅铝比,调变酸强度和酸浓度,增加 PODE 的选择性和收率。也可着力研发其他有着良好催化效果的固体超强酸催化剂以及凹凸棒土等新型催化剂,来满足实际生产的需要。

参考文献

- [1] 张婧元,韩延楠.柴油添加剂的现状与进展[J].化工中间体,2012,(8):1-4.
- [2] Jakob Burger, Markus Siegert, Eckhard Strofer, *et al.* Poly (oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts[J]. Fuel, 2010, 89: 3315-3319.
- [3] Björn Lumpp, Dr Di eter Rothe, Christian Pastötter, *et al.* Oxymethylene ethers as diesel fuel additives of the future[J]. Industry Fuels, 2011, 72:34-38.
- [4] 杨丰科,王俊伟.柴油添加剂聚甲氧基二甲醚的合成研究进展[J].应用化工,2012,41(10):1803-1806.
- [5] Eni S P A, Snamprogetti S P A. Use of an oxygenated product as a substitute of gas oil in diesel engines; EP, 1422285 [P]. 2004-05-26.
- [6] 陈静,唐中华,夏春谷,等.啞铃型离子液体催化合成聚甲氧基二甲醚的方法:CN,101962318[P].2011-02-02.
- [7] Hagen G P, Spangler M J. Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by acid-activated catalytic conversion of methanol with formaldehyde formed by oxydehydrogenation of dimethyl ether; US, 6265528[P].2001-07-24.
- [8] Heiner Schelling, Eckhard Srtofer, Rolf Pinkos, *et al.* Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers; US, 2007/0260094A1 [P].2007-11-08.
- [9] Zhao Yupei, Xu Zheng, Chen Hui, *et al.* Mechanism of chain propagation for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22:833-836.
- [10] 许云凤.柴油添加剂聚甲醚二甲醚的酸催化合成研究[D].上海:上海师范大学,2013.
- [11] 张建强,唐斌,刘殿华,等.聚甲氧基二甲醚合成研究现状[J].煤化工,2013,2(1):41-43.
- [12] 赵启,王辉,秦张峰,等.分子筛催化剂上甲醇与三聚甲醛缩合制聚甲醚二甲醚[J].燃料化学学报,2011,12(12):918-923.
- [13] Willian F, Richard E. Preparation of polyformals; US, 2449469 [P].1948-09-14.
- [14] Moulton D S, Naegeli D W. Diesel fuel having improved qualities and method of forming; US,5746785[P].1998-05-05.
- [15] Patrini R, Marchionna M. Liquid mixture consisting of diesel gas oils and oxygenated compounds; US,6534658[P].2003-03-18.
- [16] 陈静,唐中华,夏春谷,等.聚甲氧基甲缩醛的制备方法:CN,101182367[P].2008-05-21.
- [17] 夏春谷,宋河远,陈静,等.甲醛与甲醇缩醛化反应制备聚甲氧基二甲醚的工艺过程:CN,102249868[P].2011-11-23.
- [18] 高晓晨,杨为民,刘志成,等.HZSM-5 分子筛用于合成聚甲醚二甲醚[J].催化学报,2012,33(8):1389-1394.

表1 常用氧化剂在地下水和土壤修复中的优缺点比较

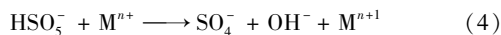
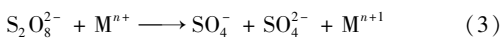
	优点	缺点
H ₂ O ₂	$E_0 = 1.70 \text{ V}$, 易产生·OH ($E_0 = 2.8 \text{ V}$), O ⁻ 等强氧化剂 ^[8] ; 氧化产物 H ₂ O 无毒无害	仅在酸性条件下才具有较强的氧化能力, 在中碱性条件下, 由于铁聚集和沉淀会形成含铁污泥, 不利于碱性地下水和土壤的修复; 市场价格昂贵, 不宜大规模使用
O ₃	$E_0 = 2.07 \text{ V}$; 无二次污染问题	长期储备不便, 经注射井以气体的形式注入到污染区, 存在气相传质的问题
KMnO ₄	$E_0 = 1.68 \text{ V}$; 固体强氧化剂, 便于运输, 水溶性好, 存在时间长, pH 适应范围广	强氧化性溶解地下水和土壤中的重金属, 加剧污染, 改变土壤结构, 使其渗透性下降; 固态还原产物 MnO ₂ 容易堵塞含水层
过硫酸盐	$E_0 = 2.01 \text{ V}$, 易产生 SO ₄ ⁻ ($E_0 = 2.6 \text{ V}$); 良性的终产物 SO ₄ ²⁻ ; 比 Fenton 试剂的分解速率慢 ^[9] , 且 SO ₄ ⁻ 表现出比·OH 更高的选择性 ^[10]	过硫酸盐氧化之后会引起地下水和土壤 pH 下降, 硫酸根超标等问题

解^[1], 既可利用自然呈碱性的环境, 又能克服 Fenton 法 pH 范围的限制。表 1 对 H₂O₂、KMnO₄、O₃、过硫酸盐等氧化剂用于修复地下水和土壤的优缺点进行了比较。

2 不同方式活化过硫酸盐修复地下水和土壤

2.1 过渡性金属离子活化过硫酸盐修复地下水和土壤

过渡性金属离子活化过硫酸盐体系简单, 反应条件温和, 外投氧化剂和过渡性金属离子便能达到很好的效果。且地下水和土壤本身就含有大量的过渡性金属离子 (Fe²⁺ 等), 正好以废治废。它类似于 Fenton 体系 (H₂O₂/Fe²⁺), 反应方程如式 (3)、式 (4):



(上接第 41 页)

- [19] 赵峰, 李华举, 宋焕玲, 等. 三聚甲醛与甲醇在 SO₄²⁻/Fe₂O₃ 固体超强酸上的开环缩合反应研究[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2013, 38(1): 1-6.
- [20] 夏春谷, 宋焕玲, 赵峰, 等. 一种聚甲氧基二甲醚的合成方法: CN, 103288607A [P]. 2013-09-11.
- [21] 李丰冯, 伟樑, 高焕新, 等. 聚甲醛二甲醚的合成方法: CN, 102040490A [P]. 2011-05-04.
- [22] Rhodes A C N, Brown D R, Plant S, et al. Sulphonated polystyrene resins: Acidities and catalytic activities[J]. Reactive & Functional Polymers, 1999, 40: 187-193.
- [23] Arvidson M, Fakley M E, Spencer M S. Lithium halide-assisted formation of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and formaldehyde[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1987, 41: 391-393.
- [24] Zheng Yanyan, Tang Qiang, Wang Tiefeng. Synthesis of a green diesel fuel additive over cation resins [J]. Chem Eng Technol, 2013, 36(11): 1951-1956.
- [25] 陈婷, 王亮, 陈群, 等. 大孔强酸性阳离子交换树脂催化甲缩醛

一般认为 PMS/Co²⁺ 体系和过硫酸盐/Ag⁺ 体系是产生 SO₄⁻ 的最佳组合, 但 Co²⁺ 和 Ag⁺ 的毒性致使水体和土壤具有潜在危险性, Fe²⁺ 环境友好, 资源丰富, 是过硫酸盐常用的活化剂。在 PS/Fe²⁺ 体系中, 过量的 Fe²⁺ 反而不利于目标污染物的降解, 原因可能是过量的 Fe²⁺ 会和目标污染物竞争 SO₄⁻。为此, 研究学者探讨了许多解决方案, Liu 等^[5] 发现 PS/Cu²⁺ 代替 PS/Fe²⁺ 在 66 h 内能持续缓慢去除毒草胺。另一种思路是减缓 Fe²⁺ 的释放, 从而促进 SO₄⁻ 的持续产生。比较简单的方法是改变 Fe²⁺ 的投加模式, 序批式比一次性地投加 Fe²⁺ 使 BPA 的去除率从 49% 增加到 97%^[11]。其次, 自然界中零价铁 (Fe⁰) 缓慢释放 Fe²⁺, 作用也显而易见, Fe⁰ 比 Fe²⁺ 使 2, 4-二硝基甲苯的去除率从 20% 增加到了 98%^[12]。再者, 通过投加铁的氧化物 (如磁铁矿^[7] 等) 和有机螯合剂的方式提高对目标污染物的去

- 和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的研究[J]. 离子交换与吸附, 2012, 28(5): 456-462.
- [26] 施敏浩, 刘殿华, 赵光, 等. 甲醇和甲醛催化合成聚甲氧基二甲醚[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 933-935.
- [27] 时云萍. 离子交换树脂负载型催化剂催化合成二氢月桂烯醇的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [28] 李晓云, 于海斌, 孙彦民, 等. 一种以负载氧化铈催化剂制备聚甲醛二甲醚的方法: CN, 101972644 [P]. 2011-02-16.
- [29] 沈俭一, 赵宇培, 徐铮, 等. 一种合成聚甲醛二甲醚的方法: CN, 102775284A [P]. 2012-11-14.
- [30] 高晓晨, 杨为民, 刘志成, 等. 制备聚甲醛二甲醚的方法: CN, 103880613A [P]. 2014-06-25.
- [31] 史高峰. 一种稀土元素催化合成聚甲氧基甲缩醛的方法: CN, 103833532A [P]. 2014-06-04.
- [32] 赵铁, 应国强. 低聚合度甲氧基二甲醚合成方法及催化剂: CN, 103739461A [P]. 2014-04-23.
- [33] 刘殿华, 房鼎业, 罗万明, 等. 一种由甲醇和甲醛制备聚甲氧基二甲醚的方法: CN, 103508860A [P]. 2014-01-15. ■