

KIT-5 负载离子液体催化甲缩醛和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚

张朝峰^{1,2,*}, 张 静^{1,2}, 张昊昱^{1,2}, 黄双平¹, 李瑞丰²

(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: 采用包埋法将离子液体封装在分子筛 KIT-5 孔笼内, 制备了四种负载型离子液体催化剂, 用于甲缩醛和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚 (PODE_n), 研究了不同条件对三聚甲醛转化率和目标产物 PODE₃₋₅ 选择性的影响。结果表明, 催化合成 PODE_n 的最佳反应条件为: 反应时间 2 h、100 ℃、甲缩醛与三聚甲醛物质的量比 1.5、催化剂含量 3%, 在此条件下, 四种催化剂均表现出了很好的催化效果。与离子液体催化剂相比, 负载型催化剂的催化活性基本保持不变, 而且性能稳定, 可多次使用, 具有一定的实用价值。

关键词: 聚甲醛二甲醚; 离子液体; KIT-5; 催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and trioxane catalyzed by ionic liquids encapsulated in caged mesoporous KIT-5 material

ZHANG Chao-feng^{1,2,*}, ZHANG Jing^{1,2}, ZHANG Hao-yu^{1,2}, HUANG Shuang-ping¹, LI Rui-feng²

(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 supported ionic liquid catalysts were prepared by encapsulation of ionic liquids within the nanocage of KIT-5 and were used in the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ether (PODE_n) from dimethoxymethane and trioxane; the effects of conditional parameters on the conversion of trioxane and the selectivity to targeted PODE₃₋₅ were systematically investigated. The results show that the optimum reaction parameters for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ether were: reaction time of 2 h, 100 ℃, dimethoxymethane to trioxane molar ratio of 1.5, and catalyst content of 3%. Under the optimum conditions, the encapsulated catalysts are efficient in the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ether, with a similar catalytic activity to the homogeneous counterparts. Moreover, the encapsulated catalysts can be reused several times without remarkable loss of activity and product selectivity, which makes it a promising catalyst for practical applications.

Key words: polyoxymethylene dimethyl ethers; ionic liquids; KIT-5; catalysts

石油危机以及石油使用中的环境问题越来越受到社会的广泛关注, 开发性能优良的柴油添加剂有助于缓解日益短缺的石油资源和不断严格的排放标准等问题^[1]。聚甲醛二甲基醚 (PODE_n) 是一种新型的含氧化合物, 化学式为 CH₃(CH₂O)_nOCH₃, *n* 值不同, PODE_n 的沸点、熔点和十六烷值等理化性质也不同^[2,3]。其中, PODE₃₋₅ 具有较高的十六烷值 (CN>76) 和含氧量 (45%–49%), 能直接与柴油互溶, 且不需要改变发动机的构造。在柴油中添加 10%–20% 的 PODE_n, 能明显提高柴油机的燃烧性能, 显著降低柴油燃烧产生的 NO_x 和颗粒物的排

放^[4,5], 具有广阔应用前景。

聚甲醛二甲基醚的中间段为低聚甲醛, 两头由甲基封端, 故一般由提供低聚甲醛的化合物 (甲醛、三聚甲醛和多聚甲醛等) 和提供封端甲基的化合物 (甲醇、二甲醚和甲缩醛等) 来合成^[6]。采用甲缩醛和三聚甲醛为原料合成 PODE_n, 反应过程不生成水, 避免了 PODE_n 在酸性条件下的水解, 减少了副产物的生成^[7]。合成 PODE_n 的催化剂有液体酸^[8]、固体超强酸^[9]、金属氧化物^[10]、离子交换树脂^[11]、分子筛^[12]等。液体酸虽然酸强度高, 但与产物难分离, 且严重腐蚀设备, 难以推广应用^[11]。固

Received: 2019-12-20; Revised: 2020-03-02

* Corresponding author. E-mail: zhangchaofeng@tyut.edu.cn.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province (201801D121062), the Shanxi Scholarship Council of China (2017-037) and the Foundation of Taiyuan University of Technology (2016MS03).

山西省自然科学基金(201801D121062), 山西省回国留学人员科研项目(2017-037)和太原理工大学校基金(2016MS03)项目资助

体超强酸在重复使用过程中酸中心与水通过氢键相互作用,造成表面酸中心流失,导致催化活性下降^[13]。离子交换树脂用于合成 PODE_n 反应也存在自身缺点,树脂孔道内吸附的微量水,会导致很多副反应的发生。

陈静等^[14]开发了以离子液体为催化剂,催化甲醇与三聚甲醛合成 PODE_n 的工艺, PODE_{3-8} 的收率达到 43.7%。Wu 等^[15]制备了一系列含有磺酸官能团的硫酸氢盐离子液体,并用于催化甲缩醛与三聚甲醛合成 PODE_n 的反应,在 170 °C 下反应 10 h, PODE_{3-8} 的选择性高达 70.9%。以离子液体为催化剂时,催化性能好,目标产物选择性高,但是价格昂贵,不易与目标产物分离,制约了离子液体的广泛应用^[16,17]。将离子液体负载化,不仅易与产物相分离,而且可以多次回收利用,既解决了分离的问题,又节约了成本。课题组以 HZSM-5 分子筛和磁性纳米颗粒为载体,采用化学键合的方法,分别制备了 HZSM-5 键合型离子液体催化剂^[18,19]和磁性纳米离子液体催化剂^[20],并用于催化合成 PODE_n 的反应,均取得了良好的催化效果,但是离子液体连接在载体的表面,多次使用后有流失现象。除了化学键合法,将离子液体封装在多孔材料的内部形成固体催化剂,也是一种有效的负载方法。介孔硅材料由于其独特的晶体结构、大孔容及有序的孔道结构,且在反应过程中可以避免扩散限制和孔堵塞的问题,是催化反应中的良好载体。KIT-5 是一种笼型面心立方 Fm-3m 结构的介孔材料,每个大笼都通过小孔连接着 12 个相同的纳米粒子^[21-23],其特有的孔道结构非常适合封装离子液体:首先,通过浸渍法使离子液体通过 KIT-5 孔径扩散到 KIT-5 孔笼内,然后调小 KIT-5 的入口孔径尺寸,把离子液体封堵在 KIT-5 笼内,构建成功 KIT-5 负载型离子液体催化剂。催化反应进行时,反应物通过 KIT-5 的孔径扩散进入孔笼,被笼内的离子液体催化,生成的产物通过 KIT-5 孔径扩散到孔笼外面;催化完成后,负载催化剂经过简单的过滤和离心就可回收循环使用,集均相催化和非均相催化的优点于一体。本研究制备了四种 KIT-5 负载型离子液体催化剂,并对其催化甲缩醛和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原材料

F127,正硅酸乙酯,购置于安耐吉试剂公司;丙

基三甲氧基硅烷(C3)、辛基三甲氧基硅烷(C8)、十二烷基三甲氧基硅烷(C12)、三聚甲醛、甲缩醛,购置于阿拉丁试剂公司;浓盐酸、甲醇、二氯甲烷购置于天津科密欧化学试剂有限公司;离子液体 *N*-磺酸丁基咪唑甲磺酸盐(L1)、*N*-磺酸丁基咪唑对甲苯磺酸盐(L2)、*N*-磺酸丁基咪唑硫酸氢盐(L3)、*N*-磺酸丁基咪唑三氟甲磺酸盐(L4)购置于上海成捷化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

KIT-5 的制备采用水热合成法^[24]。具体如下:将 1 g 的 F127 溶于 48 g 蒸馏水和 2.1 g 浓盐酸(35%)中,加入 4.8 g 的正硅酸乙酯,45 °C 下搅拌 24 h,移入常压反应釜中,在 95 °C 下水热晶化 24 h 后,550 °C 煅烧 6 h,去除模板剂,即得到 KIT-5 样品。

KIT-5 孔径的调节采用硅烷化的方法:在 15 L 二氯甲烷中加入 1 g KIT-5 和 5 mmol 的硅烷化试剂 X(C3、C8 或 C12), N_2 氛围下,40 °C 回流反应 24 h,用二氯甲烷进行洗涤,产品干燥 12 h,调节孔径后的 KIT-5 记为 KIT-5-X。

离子液体的封装:将 0.5 g 的离子液体 IL(IL1、IL2、IL3、IL4)分别溶于 20 mL 的甲醇中,加入预先干燥的 1 g KIT-5,40 °C 反应 12 h 后,旋蒸除去溶剂;加入 15 mL 二氯甲烷和 5 mmol 的硅烷化试剂, N_2 氛围下,40 °C 回流反应 24 h;分别用甲醇、二氯甲烷进行洗涤,干燥后即制得催化剂,记为 IL@KIT-5-X。

1.3 催化剂的表征

紫外光谱采用北京普析 TU-1901 可见分光光度计(UV)进行分析,240–300 nm 扫描。红外光谱采用日本岛津 Shimadzu IR Affinity-1 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行表征。X 射线衍射(XRD)采用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪。 N_2 吸附-脱附测试(BET)采用美国 NOVA1200E 型测试仪在液氮温度-196 °C 下进行,测试前催化剂在 150 °C 下真空活化 10 h。元素分析(EA)采用德国 Elementar Various El cube 元素分析仪。热重分析(TGA)采用德国 Netzsch TG 209 F3 型分析仪,在 N_2 氛围下,以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升至 630 °C。

1.4 催化剂的催化性能评价

依次将催化剂、三聚甲醛和甲缩醛加入到不锈钢反应釜中,用 N_2 置换反应釜中的空气后,加热并开启搅拌,当釜内温度达到设定温度时,开始计时。反应结束后,冷却至室温,取出反应混合物,经过滤离心后分得到催化剂和产物,催化剂经回收洗涤后

循环使用,产物用气相色谱仪进行分析,以 PODE_1 为参考物,根据有效碳数法^[25]计算 PODE_n 各组分的相对质量校正因子。三聚甲醛的转化率 ($x(\text{TOX})$)、 PODE_{3-5} 的选择性 ($s(\text{PODE}_{3-5})$) 和 PODE_{3-5} 的收率 ($w(\text{PODE}_{3-5})$) 分别表示如下:

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

(1)

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

(2)

$$w(\text{PODE}_{3-5}) = x(\text{TOX}) \times s(\text{PODE}_{3-5}) \times 100\%$$

(3)

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

硅烷化试剂的选择和 KIT-5 孔径的调节采用紫外吸收来检测,如图 1a 所示,咪唑离子液体 *N*-磺酸丁基咪唑对甲苯磺酸盐 L2 在 262 nm 处出现强的特征吸收峰,当加入 KIT-5 后,262 nm 处的特征吸收峰显著降低(图 1e),说明离子液体能够通过 KIT-5 的孔径进入到了孔笼内部,导致溶液中游离的离子液体浓度减少,紫外吸收降低。

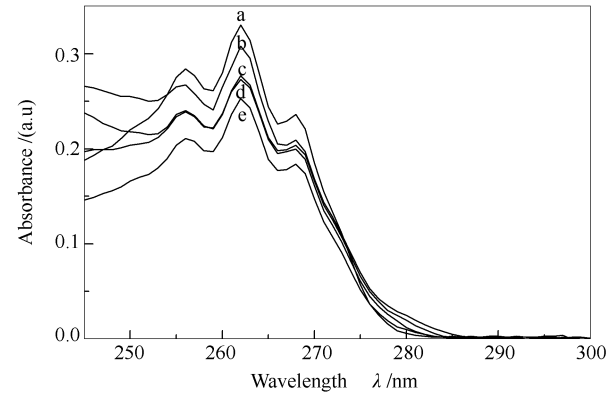


图 1 KIT-5 或 KIT-5-X 的吸收光谱谱图
Figure 1 UV-vis spectra of KIT-5 or KIT-5-X
a: IL2 in methanol solution; b: after adsorption with KIT-5-C12; c: after adsorption with KIT-5-C8; d: after adsorption with KIT-5-C3; e: after adsorption with KIT-5

当采用硅烷化试剂 C3(图 1d)或 C8(图 1c)封堵时,262 nm 处的特征吸收峰也在降低,但是降低幅度明显低于未封堵的 KIT-5,说明硅烷化试剂 C3 和 C8 可以调节 KIT-5 孔径,使之变小,但是 C3 和 C8 封堵不严,离子液体仍可通过 KIT-5 的孔径进出和流失。而当采用 C12 封堵时,262 nm 处的特征吸收峰下降幅度最小(图 1b),说明经 C12 调节后的孔径进一步变小,能够阻止离子液体经 KIT-5 的孔径

扩散到孔笼内部,换句话说,当把离子液体引入到 KIT-5 孔笼内部后,利用 C12 调节 KIT-5 孔径使之变小,即可实现对离子液体的封装。因此,后续实验选择 C12 为硅烷化试剂来调节 KIT-5 的孔径。

图 2 为 KIT-5、KIT-5-C12 和 IL@ KIT-5-C12 的 XRD 谱图。由图 2 可知,KIT-5 在小角度区域内分别出现(111)、(200)、(220)晶面特征衍射峰,对应于 Fm3m 对称的面心立方结构^[26];与 KIT-5 相比,修饰后的 KIT-5-C12 和封装离子液体后的 IL@ KIT-5-C12 均与 KIT-5 有相同的峰型,但晶面衍射峰强度相较 KIT-5 有所降低,说明封装离子液体后的 KIT-5 仍然具有完整的晶型,没有发生结构坍塌或主结构的改变。

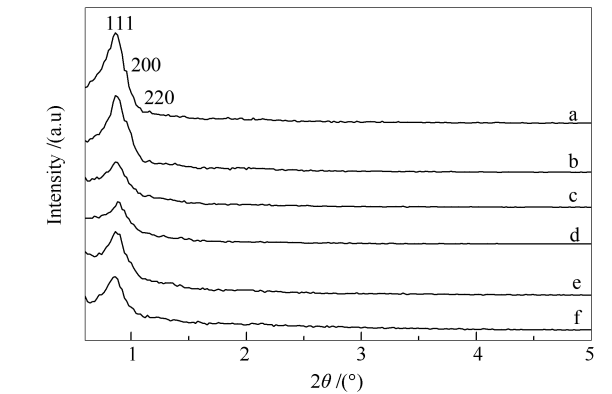


图 2 不同样品的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of various samples
a: KIT-5; b: KIT-5-C12; c: IL1@ KIT-5-C12;
d: IL2@ KIT-5-C12; e: IL3@ KIT-5-C12; f: IL4@ KIT-5-C12

图 3 和图 4 分别采用 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布对封装离子液体前后的 KIT-5 进行了表征。与 KIT-5 相似,KIT-5-C12 和 IL@ KIT-5-C12 均是带有 H2 型滞后环的 IV 型等温线,均是典型的介孔孔径分布,说明封装离子液体后的 KIT-5 依然保持了原有的结构,这与 XRD 谱图的结论一致。表 1 为不同样品的结构参数。由表 1 可知,与载体 KIT-5 相比,硅烷化的 KIT-5-C12 比表面积、孔体积和孔径显著减小,比表面积从 $852 \text{ m}^2/\text{g}$ 减小为 $235 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积从 $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 减小为 $0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径从 2.7 nm 减小为 2.4 nm ,表明硅烷化成功;与 KIT-5-C12 相比,负载离子液体后的 IL@ KIT-5-C12 的比表面积、孔体积和孔径又进一步减小,比表面积从 $235 \text{ m}^2/\text{g}$ 减小为 $130 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积从 $0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$ 减小为 $0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径从 2.4 nm 减小为 2.0 nm ,说明离子液体进入了 KIT-5 孔笼内,封装成功。

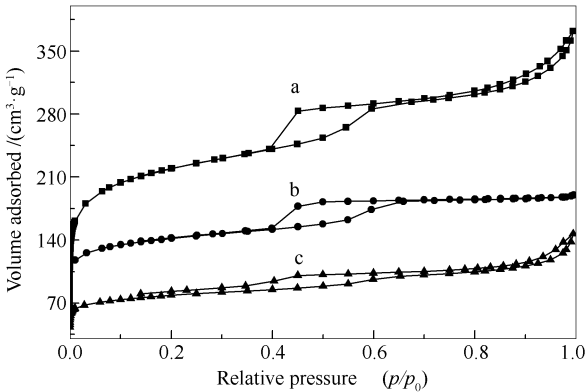


图 3 KIT-5、KIT-5-C12 和 IL3@ KIT-5-C12 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Figure 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of KIT-5 (a), KIT-5-C12 (b) and IL3@ KIT-5-C12 (c)

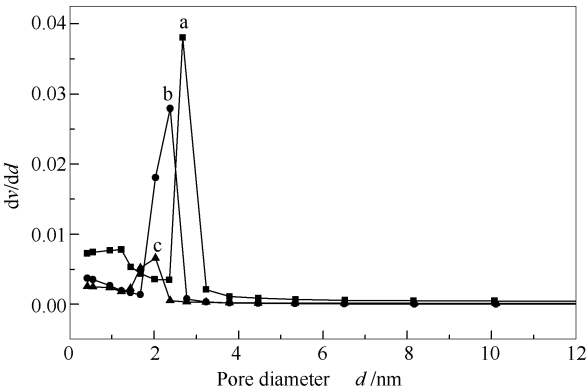


图 4 KIT-5、KIT-5-C12 和 IL3@ KIT-5-C12 孔径分布

Figure 4 Pore diameter distributions of KIT-5 (a), KIT-5-C12 (b) and IL3@ KIT-5-C12 (c)

表 1 不同样品的结构参数			
Table 1 Textural properties of different samples			
Sample	BET surface area A/ (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume v/ (cm ³ ·g ⁻¹)	BJH pore diameter d/nm
KIT-5	852	0.50	2.7
KIT-5-C12	235	0.29	2.4
IL3@ KIT-5-C12	130	0.17	2.0

图 5 进一步用红外光谱表征了 KIT-5 和 C12 对离子液体的封装。图 5a 为 KIT-5 的红外光谱谱图, 在 1080、804 和 457 cm⁻¹ 呈现典型的 Si-O-Si 对称伸缩振动, 在 956 cm⁻¹ 与硅烷表面的 Si-OH 振动有关, 均是 KIT-5 的特征吸收峰^[27]。图 5b-5e 为 IL@ KIT-5-C12 的红外光谱谱图, 除了具有 KIT-5 典型特征吸收峰外, 还出现了新的吸收峰, 在 2924、2850 和 1490 cm⁻¹ 呈现的伸缩振动是硅烷化试剂 C12 烷基链上 CH₂ 基团的吸收峰^[28], 在 1634 和 1560 cm⁻¹

处出现的吸收峰是离子液体咪唑环上的 C-C 和 C-N 振动^[29]。说明咪唑离子液体被 C12 成功封装在 KIT-5 孔笼内。

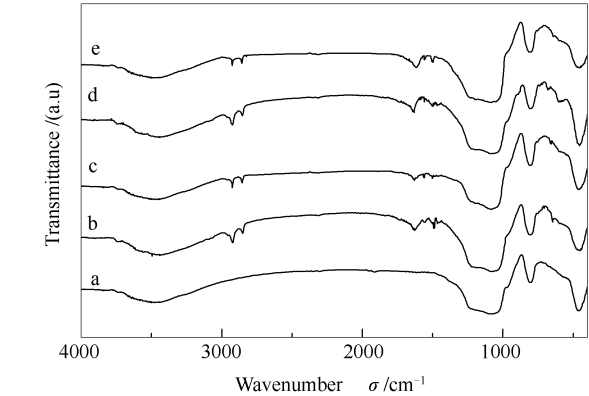


图 5 不同样品的 FT-IR 谱图

Figure 5 FT-IR spectra of various samples
a: KIT-5; b: IL1@ KIT-5-C12; c: IL2@ KIT-5-C12; d: IL3@ KIT-5-C12; e: IL4@ KIT-5-C12

热重分析也从另一个侧面验证了离子液体被成功地封装到 KIT-5 孔笼中。如图 6 所示, 在整个测试温度范围内, KIT-5 的失重曲线基本保持稳定, 而 KIT-5-C12 和 IL@ KIT-5-C12 变化较大; 当温度低于 300 °C 时, KIT-5-C12 和 IL@ KIT-5-C12 的质量损失主要是由于样品物理吸附水造成的; 在 300 – 550 °C 时, KIT-5-C12 和 IL@ KIT-5-C12 有快速的质量损失, 是硅烷化试剂和离子液体的分解造成的, 高于 550 °C 后, 达到失重稳定, 但 IL@ KIT-5-C12 的失重率明显大于 KIT-5-C12 的失重率, 这说明离子液体被成功的封装在 KIT-5 孔笼内。此外, 催化剂在 300 °C 内有良好的热稳定性, 完全满足接下来的催化反应。

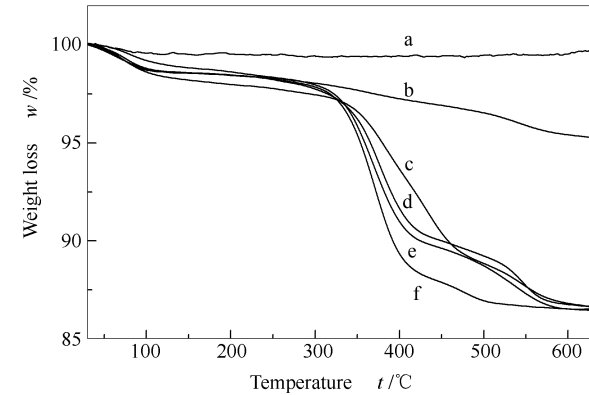


图 6 不同样品的 TGA 曲线

Figure 6 TGA curves of different samples
a: KIT-5; b: KIT-5-C12; c: IL1@ KIT-5-C12; d: IL2@ KIT-5-C12; e: IL4@ KIT-5-C12; f: IL3@ KIT-5-C12

通过元素分析研究了 KIT-5 中离子液体的封装量,由于 KIT-5-C12 中不含 S 元素,而封装离子液体后的 IL@ KIT-5-C12 含有 S 元素,因此,通过测定 S 元素的量可以算出离子液体的封装量。如表 2 所示,IL1@ KIT-5-C12、IL2@ KIT-5-C12、IL3@ KIT-5-C12 和 IL4@ KIT-5-C12 中 S 元素含量分别是 2.04%、1.77%、2.16%、1.96%,换算成离子液体负载量分别是10.17%、10.39%、10.18%、10.83%,进一步表明离子液体被封装在 KIT-5 中,而且封装可以减少离子液体的用量。

表 2 不同样品的元素分析

Table 2 Elemental analysis of different samples

Sample	w(S)/%	w(ILs)/%
KIT-5-C12	0.00	0.00
IL1@ KIT-5-C12	2.04	10.17
IL2@ KIT-5-C12	1.77	10.39
IL3@ KIT-5-C12	2.16	10.18
IL4@ KIT-5-C12	1.96	10.83

2.2 催化性能

选择 IL3@ KIT-5-C12 为催化剂,以甲缩醛和三聚甲醛为原料,研究其催化合成 PODE_n。

2.2.1 反应条件的影响

如图 7(a)所示,反应时间由 1.5 h 延长到 3 h,三聚甲醛的转化率保持在较高水平,而 PODE₃₋₅ 的收率先升后降。随着时间的延长,产物中出现白色固体,说明 PODE_n 的聚合度增加,长链产物不断增多,熔点上升,导致固体产物析出。因此,2 h 为最优反应时间。

如图 7(b)所示,随着温度的升高,三聚甲醛的转化率明显上升,而 PODE₃₋₅ 的收率随温度的上升先增后减。三聚甲醛的解聚是吸热反应,升高温度有利于三聚甲醛分解,但合成 PODE_n 的反应是一个放热反应,升高温度抑制了 PODE_n 的形成。综合考虑,100 ℃ 为最佳反应温度。

如图 7(c)所示,增加反应体系中催化剂的用量,三聚甲醛的转化率和 PODE₃₋₅ 的收率均是先升高后保持相对稳定。当催化剂用量较小时,提高催化剂用量能提供更多的反应活性中心,增大原料与催化剂的接触面积,促进反应进行,提高产物收率;当催化剂用量达到 3% 时,三聚甲醛的转化率和 PODE₃₋₅ 的收率均达到最高;继续增大催化剂用量,转化率和收率未见增加,因此,3% 为最佳催化剂用量。

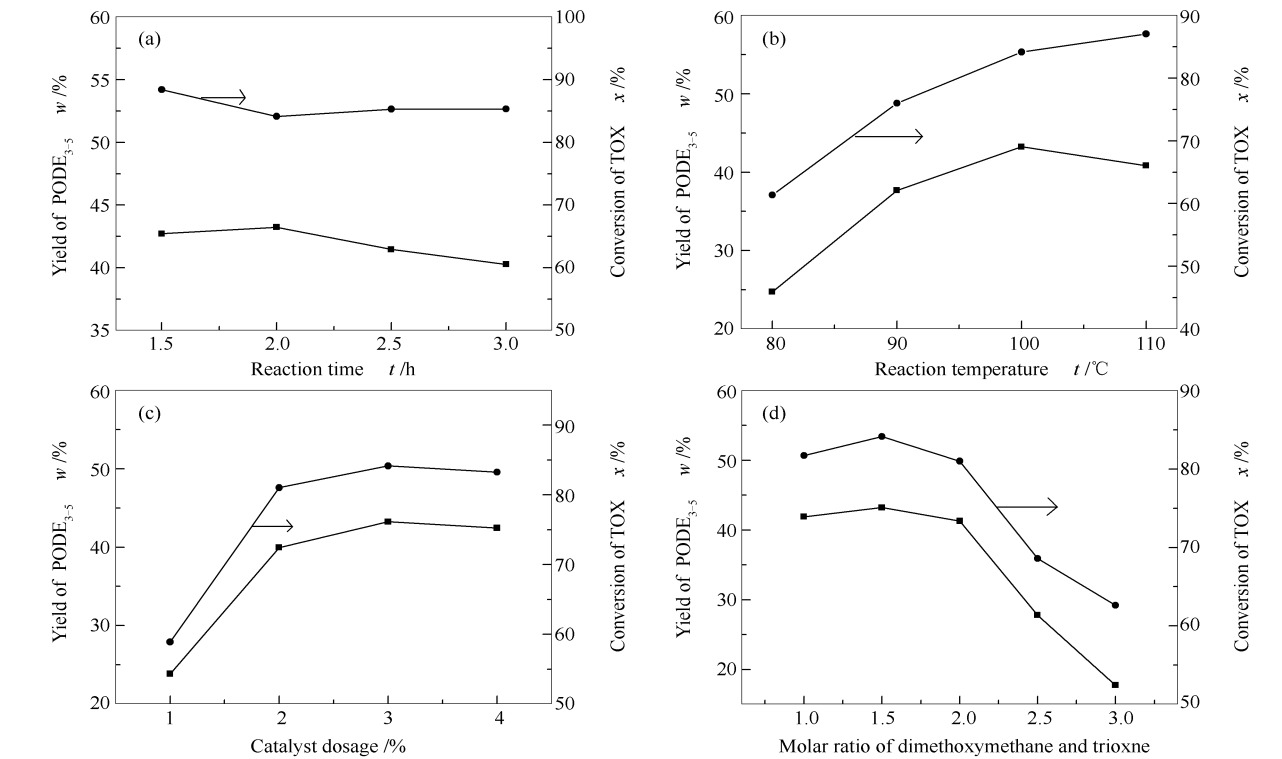


图 7 不同反应条件下合成 PODE₃₋₅ 的催化活性

Figure 7 Catalytic tests for the synthesis of PODE₃₋₅ under different conditions

(a): varying reaction time (100 °C, dimethoxymethane/trioxane molar ratio of 1.5, and 3% catalyst);

(b): varying reaction temperature (dimethoxymethane/trioxane molar ratio of 1.5, and 3% catalyst, reaction for 2 h);

(c): varying catalyst dosage (100 °C, dimethoxymethane/trioxane molar ratio of 1.5, reaction for 2 h);

(d): varying molar ratio of dimethoxymethane and trioxane (100 °C, 3% catalyst, and reaction for 2 h)

如图 7(d)所示,随着甲缩醛与三聚甲醛物质的量比的增大,三聚甲醛的转化率和 PODE_{3-5} 的收率先增后减,当原料物质的量比为 1.5 时达到最高。当物质的量比较小时,甲缩醛的浓度低,不能使三聚甲醛完全转化成目标产物;当物质的量比较大时,三聚甲醛浓度较低,其解聚成的甲醛浓度也低,不利于链的增长。因此,选择适中的原料比有利于目标产物的生成,物质的量比为 1.5 时为最佳原料比。

2.2.2 催化剂的循环使用性能

在最佳反应条件下,对催化剂回收后进行循环使用测试,结果如图 8 所示。催化剂在循环使用六次后,三聚甲醛的转化率为 79.27%,有所降低, PODE_{3-5} 的收率为 42.06%,仍保持在较高水平,具有良好的循环性能。需要指出的是,以甲缩醛和三聚甲醛为原料合成聚甲醛二甲醚的过程中,会产生微量白色固体,且随着循环次数的增多,白色固体越聚越多,难以与催化剂有效分离。如何提高催化剂的循环使用次数,是下一步研究需要重点解决的问题。

循环次数也从另一个侧面说明了离子液体确实存在于分子筛内部而不是吸附在分子筛表面,否则在回收催化剂时,吸附在分子筛表面的离子液体会被洗掉而失去活性,不可能再利用和再循环。

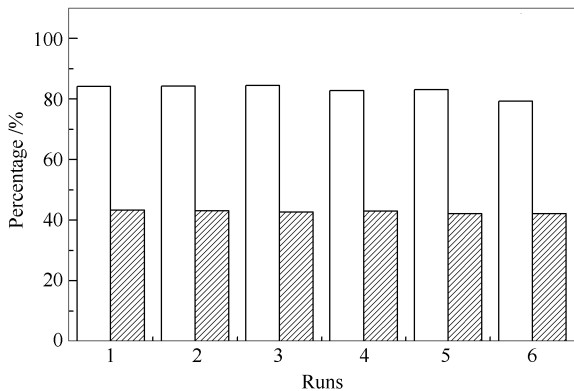


图 8 IL3@KIT-5-C12 的循环实验
Figure 8 Recycling tests of IL3@KIT-5-C12 under 100 ℃, dimethoxymethane/trioxane molar ratio of 1.5, catalyst dosage of 3%, and reaction for 2 h
□: $x(\text{TOX})$; ▨: $w(\text{PODE}_{3-5})$

2.2.3 不同催化剂活性对比

图 9 为不同催化剂的催化性能比较,表 3 为游离催化剂和负载催化剂的性能比较。由图 9 和表 3 可知,在最佳反应条件下,对比了四种催化剂的催化活性,以 IL4@KIT-5-C12 为催化剂时,催化活性最

高, PODE_{3-5} 的收率达到 43.46%。与离子液体 IL4 相比,负载离子液体催化剂 IL4@KIT-5-C12 对三聚甲醛的转化率由 83.69% 变为 82.97%,对 PODE_{3-5} 的收率由 44.43% 变为 43.36%,差别不大。这是由于封装是一种物理作用,载体和离子液体之间并无共价作用力,离子液体结构未改变,因此,通过封装离子液体所制备的固体催化剂并不影响离子液体的催化性能,且相较于离子液体催化剂而言,可重复使用,降低成本。

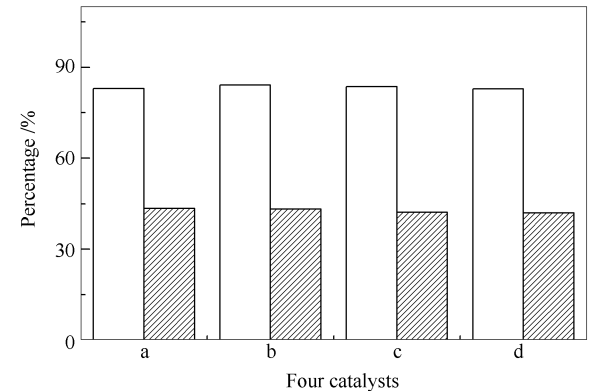


图 9 不同催化剂的催化性能比较
Figure 9 Comparison of different catalysts in their activity
a: IL4@KIT-5-C12; b: IL3@KIT-5-C12;
c: IL2@KIT-5-C12; d: IL1@KIT-5-C12
reaction conditions: 2 h, 100 ℃, catalyst dosage 3%, dimethoxymethane and trioxane molar ratio of 1.5
□: $x(\text{TOX})$; ▨: $w(\text{PODE}_{3-5})$

表 3 游离催化剂和负载催化剂的性能比较		
Table 3 Performance comparison between free IL4 catalyst and supported IL4@KIT-5-C12 catalyst		
Catalyst	$x(\text{TOX})/\%$	$w(\text{PODE}_{3-5})/\%$
KIT-5	0.00	0.00
IL4	83.69	44.43
IL4@KIT-5-C12	82.97	43.36

3 结 论

采用物理封装法,成功制备了四种负载离子液体型催化剂 IL@KIT-5-C12,用于催化甲缩醛和三聚甲醛合成 PODE_n 的最佳反应条件为:反应时间 2 h,反应温度 100 ℃,催化剂用量 3%,原料物质的量比 1.5。比较了四种催化剂的催化活性,以 IL4@KIT-5-C12 为催化剂效果最好, PODE_{3-5} 收率最高。与游离离子液体相比,负载离子液体的催化性能不变,并且可重复使用六次,效果无明显下降,具有良好的稳定性和催化活性。

参考文献

- [1] DENG X D, CAO Z B, LI X P, HAN D Y, ZHAO R X, LI Y. The synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers for new diesel blending component[J]. Met Org Nano-Met Chem, 2015, **46**(12): 1842–1847.
- [2] BARANOWSKI C J, BAHMANPOUR A M, KRÖCHER O. Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review[J]. Appl Catal B: Environ, 2017, **217**: 407–420.
- [3] BOYD R H. Some physical properties of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. J Polym Sci, 1961, **50**(153): 133–141.
- [4] XUE Z Z, SHANG H Y, ZHANG Z L, XIONG C H, LU C B, AN G J. Efficient synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers on Al-SBA-15 catalysts with different Si/Al ratios and pore sizes[J]. Energy Fuels, 2017, **31**(1): 279–286.
- [5] 郑妍妍, 唐强, 王铁峰, 王金福. 聚甲氧基二甲醚的研究进展及前景[J]. 化工进展, 2016, **35**(8): 2412–2419.
(ZHENG Yan-yan, TANG Qiang, WANG Tie-feng, WANG Jin-fu. Progress and prospect of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. Chem Ind Eng Prog, 2016, **35**(8): 2412–2419.)
- [6] ZHAO Y P, XU Z, CHEN H, FU Y C, SHEN J Y. Mechanism of chain propagation for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. J Energy Chem, 2013, **22**(6): 833–836.
- [7] WANG L P, ZHOU S S, LI P, LI P Z, LI Q S, YU Y M. Measurement and thermodynamic models for ternary liquid-liquid equilibrium systems {water+polyoxymethylene dimethyl ethers+4-methyl-2-pentanol} at different temperatures[J]. J Chem Eng Data, 2018, **63**(8): 3074–3082.
- [8] STROEFER E, HASSE H, BLAGOV S. Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde: US, 7671240[P]. 2010-03-02.
- [9] LIU F, WANG T F, ZHENG Y Y, WANG J F. Synergistic effect of Brønsted and Lewis acid sites for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers over highly efficient $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts[J]. J Catal, 2017, **355**: 17–25.
- [10] ZHANG J Q, LIU D H. Preparation of a hydrophobic-hydrophilic adjustable catalyst surface for the controlled synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers: A potential replacement of diesel fuel[J]. Int J Energy Res, 2017, **42**(3): 1237–1246.
- [11] 王岩, 石磊, 范家麒, 陈飞, 姚杰, 许光文. 环丁砜处理磺酸树脂高效催化聚甲氧基二甲醚合成[J]. 化工学报, 2019, **70**(1): 116–127.
(WANG Yan, SHI Lei, FAN Jia-qi, CHEN Fei, YAO Jie, XU Guang-wen. High-efficiency catalytic synthesis of polyoxymethoxy dimethylether from sulfolane-treated sulfonic acid resin[J]. CIESC J, 2019, **70**(1): 116–127.)
- [12] 周林, 李国斌, 李晓娟, 朱江林, 刘超, 陈立宇. 阴离子改性 MCM-22 分子筛的制备及其在催化合成聚甲氧基二甲醚中的应用[J]. 石油化工, 2019, **48**(6): 556–562.
(ZHOU Lin, LI Guo-bin, LI Xiao-juan, ZHU Jiang-lin, LIU Chao, CHEN Li-yu. Preparation of anionically modified MCM-22 zeolites and application in catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ether[J]. Petrochem Technol, 2019, **48**(6): 556–562.)
- [13] LI H J, SONG H L, CHEN L W, XIA C G. Designed $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ solid acids for polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis: the acid sites control and reaction pathways[J]. Appl Catal B: Environ, 2014, **165**: 466–476.
- [14] 陈静, 唐中华, 夏春谷, 张新志, 李臻. 聚甲氧基甲缩醛的制备方法: 中国, 101182367A[P]. 2008-05-21.
(CHEN Jing, TANG Zhong-hua, XIA Chun-gu, ZHANG Xin-zhi, LI Zhen. A methode to synthesize polyoxymethylene dimethyl ethers: CN, 101182367A[P]. 2008-05-21.)
- [15] WU Q, WANG M, HAO Y, LI H S, ZHAO Y, JIAO Q Z. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by Brønsted acid ionic liquids with alkanesulfonic acid groups[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, **53**(42): 16254–16260.
- [16] YANG Z Y, HU Y F, MA W T, QI J G, ZHANG X M. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by the pyrrolidinium based ionic liquids[J]. Chem Eng Technol, 2017, **40**(10): 1784–1791.
- [17] LI H, BHADURY P S, SONG B A, YANG S. Immobilized functional ionic liquids: Efficient, green, and reusable catalysts[J]. RSC Adv, 2012, **2**(33): 12525–12551.
- [18] 张朝峰, 张海新, 陈树伟, 李瑞丰. 吡啶甲磺酸盐离子液体的固载化及其在聚甲醛二甲醚合成中的催化作用[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(5): 609–615.
(ZHANG Chao-feng, ZHANG Hai-xin, CHEN Shu-wei, LI Rui-feng. Immobilization of *N*-(3-Sulfopropyl) pyridinium methanesulfonate ionic liquid and its catalytic performance in the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, **42**(5): 609–615.)
- [19] 张朝峰, 李静, 陈树伟, 张海新, 朱志红, 王建忠, 李瑞丰. 一种分子筛负载离子液体催化剂及其催化合成聚甲醛二甲醚的方法: 中国, 103381372B[P]. 2015-08-19.
(ZHANG Chao-feng, LI jing, CHEN Shu-wei, ZHANG Hai-xin, ZHU Zhi-hong, WANG Jian-zhong, LI Rui-feng. Method for preparing polyoxymethylene dimethyl ethers by using molecular sieve load of ionic liquids as catalyst: CN, 103381372B[P]. 2015-08-19.)
- [20] 张朝峰, 邢俊德, 刘康军, 朱志红, 王建忠, 李瑞丰. 一种磁性纳米咪唑离子液体催化剂及其催化合成聚甲醛二甲醚的方法: 中国, 103381373B[P]. 2016-01-20.
(ZHANG Chao-feng, XING Jun-de, LIU Kang-jun, ZHU Zhi-hong, WANG Jian-zhong, LI Rui-feng. Method for preparing polyoxymethylene dimethyl ethers by using magnetic nanometer imidazole ionic liquids as catalyst: CN, 103381373B[P]. 2016-01-20.)
- [21] DEKA J R, LIN Y H, KAO H M. Ordered cubic mesoporous silica KIT-5 functionalized with carboxylic acid groups for dye removal[J]. RSC Adv, 2014, **4**(90): 49061–49069.
- [22] RAMANATHAN A, MAHESWARI R, SUBRAMANIAM B. Facile styrene epoxidation with H_2O_2 over novel niobium containing cage type mesoporous silicate, Nb-KIT-5[J]. Top Catal, 2015, **58**(4/6): 314–324.
- [23] CHERMAHINI A N, HAFIZI H, ANDISHEH N, SARAJI M, SHAHVAR A. The catalytic effect of Al-KIT-5 and KIT-5- SO_3H on the conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural[J]. Res Chem Intermed, 2017, **43**(11): 5507–5521.

- [24] KLEITZ F, LIU D, ANILKUMAR G M, PARK I-S, SOLOVYOV L A, SHMAKOV A N, RYOO R. Large cage face-centered-cubic Fm3m mesoporous silica: Synthesis and structure[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(51): 14296–14300.
- [25] 李玉阁, 曹祖宾, 李秀萍, 韩冬云, 赵荣祥, 邓小丹, 李丹东. 有效碳数-内标法计算聚甲氧基二甲醚的含量[J]. *应用化工*, 2013, **42**(9): 1729–1733.
(LI Yu-ge, CAO Zu-bin, LI Xiu-ping, HAN Dong-yun, ZHAO Rong-xiang, DENG Xiao-dan, LI Dan-dong. Calculate the content of polyoxymethylene dimethyl ethers with the effective carbon numbers-internal standard method[J]. *Appl Chem Ind*, 2013, **42**(9): 1729–1733.)
- [26] WU C Y, HSU Y T, YANG C M. Structural modulation of cage-like mesoporous KIT-5 silica by post-synthesis treatments with ammonia and/or sulfuric acid[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **117**: 249–256.
- [27] KALBASI R J, MOSADDEGH N. Synthesis and characterization of Pd-poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)/KIT-5 nanocomposite as a polymer-inorganic hybrid catalyst for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction[J]. *J Solid State Chem*, 2011, **184**(11): 3095–3103.
- [28] MIRSAFAEI R, HERAVI M M, AHMADI S, MOSLEMIN M H, HOSSEINNEJAD T. *In situ* prepared copper nanoparticles on modified KIT-5 as an efficient recyclable catalyst and its applications in click reactions in water[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2015, **402**: 100–108.
- [29] WU Y J, LI Z, XIA C G. Silica-gel-supported dual acidic ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, **55**(7): 1859–1865.