

# CuBr<sub>2</sub>-吡啶离子液体催化甲醇液相 一步氧化生成甲缩醛

赵凌峰<sup>1,3</sup>, 翟刚<sup>2</sup>, 邓志勇<sup>1,2,3\*</sup>, 张华<sup>2</sup>, 王公应<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川成都 610041; 2. 中国科学院成都有机化学有限公司, 四川成都 610041; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 考察了以 CuBr<sub>2</sub> 与具有不同烷基支链和阴离子类型的吡啶离子液体组成的催化剂体系对甲醇一步液相氧化合成甲缩醛 (DMM) 的催化性能, 发现 CuBr<sub>2</sub>-N-乙基吡啶溴盐催化性能最好。考察了不同催化剂组成、催化剂浓度、反应温度、氧气压力、反应时间对甲醇一步液相氧化合成甲缩醛反应的影响, 得到的最佳反应条件为:  $n(\text{CuBr}_2)/n(\text{N-乙基吡啶溴盐})=1.0$ 、催化剂质量浓度为 40 g/L、反应温度 130 °C、氧气压力 3 MPa 和反应时间 4 h, 在该条件下甲醇转化率达到 26.1%, DMM 选择性达到 95.0%。CuBr<sub>2</sub>-N-乙基吡啶溴盐重复使用 9 次后, 甲醇转化率为 22.2%, DMM 选择性为 91.2%, 催化活性仍然保持稳定。

**关键词:** 甲醇; 氧化; 甲缩醛; 吡啶离子液体; 催化技术

中图分类号: TQ314 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)09-1542-06

## One-step Oxidation of Liquid Methanol to Dimethoxymethane with CuBr<sub>2</sub>-Pyridine Ionic Liquids as Catalyst

ZHAO Ling-feng<sup>1,3</sup>, ZHAI Gang<sup>2</sup>, DENG Zhi-yong<sup>1,2,3\*</sup>, ZHANG Hua<sup>2</sup>, WANG Gong-ying<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China; 2. Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China)

**Abstract:** CuBr<sub>2</sub>-pyridine ionic liquids with different alkyl side chain and anion were used as catalyst for one-step liquid-phase synthesis of dimethoxymethane (DMM) by oxidation of methanol. And it was found that CuBr<sub>2</sub>-N-ethylpyridinium bromide exhibited the best catalytic activity. The effects of catalyst composition, catalyst concentration, reaction temperature, oxygen pressure and reaction time on the reaction were investigated. The results showed that methanol conversion of 26.1% could be obtained with a DMM selectivity of 95.0% under the optimum conditions:  $n(\text{N-ethylpyridinium bromide})/n(\text{CuBr}_2)=1.0$ , catalyst mass concentration of 40 g/L, reaction temperature of 130 °C, oxygen pressure of 3.0 MPa and reaction time of 4 h. CuBr<sub>2</sub>-N-ethylpyridinium bromide could keep excellent activity and stability after being reused nine times, and methanol conversion and DMM selectivity could reach 22.2% and 91.2%, respectively.

**Key words:** methanol; oxidation; dimethoxymethane; pyridine ionic liquids; catalysis technology

**Foundation items:** Science Fund for Distinguished Young Scholars of Sichuan Province (2016JQ0062); Science and Technology People-benefit Project of Chengdu (2016-HM01-00091-SF)

甲缩醛 (又名二甲氧基甲烷, 简写 DMM) 具有毒性小、溶解性好、沸点低、挥发快等特点, 能广泛应用于橡胶、医药、化妆品、涂料等领域<sup>[1-5]</sup>, 特

别是用于合成极具应用前景的柴油添加剂——聚甲缩醛 (DMM<sub>n</sub>)<sup>[4-5]</sup>。DMM<sub>n</sub> 具有较高的含氧量和十六烷值, 可极大地改善柴油的燃烧性能和降低燃烧

收稿日期: 2017-08-11; 定用日期: 2017-11-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170655

基金项目: 四川省杰出青年基金培育计划 (2016JQ0062); 成都市科技惠民计划 (2016-HM01-00091-SF)

作者简介: 赵凌峰 (1991—), 男, 硕士生。联系人: 邓志勇 (1983—), 男, 副研究员, 硕士生导师, E-mail: zhiyongdeng@cioc.ac.cn; 王公应 (1963—), 男, 研究员, 博士生导师, E-mail: gywang@cioc.ac.cn。

尾气中 CO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的排放<sup>[5]</sup>。

甲缩醛的主要合成方法有甲醇与甲醛缩合反应法<sup>[2,6]</sup>、甲醇与二甲醚反应法<sup>[7]</sup>、甲醇直接氧化法<sup>[8-9]</sup>等。目前, 工业上比较成熟的 DMM 生产方法为甲醇与甲醛缩合反应法, 但该工艺存在流程复杂, 能耗较高, 催化剂活性较低及设备腐蚀严重等问题<sup>[10]</sup>。甲醇与氧气一步氧化合成 DMM 因其工艺流程简单, 成本较低, 近年来受到了国内外许多研究机构的极大关注<sup>[8,10]</sup>, 主要研发方向为多相催化剂体系, 如杂多酸催化体系<sup>[11-12]</sup>、金属氧化物催化体系<sup>[13-20]</sup>等。这些催化体系虽然对甲醇转化率及 DMM 的选择性有所提高, 但存在价格高, 对温度敏感等问题。

本课题组前期研究发现, RuCl<sub>3</sub><sup>[21]</sup>和 CuBr<sub>2</sub><sup>[22]</sup>对甲醇液相氧化合成 DMM 表现出较好的活性, 但钌为贵金属, 成本较高; 而 CuBr<sub>2</sub>对 DMM 选择性不高。离子液体是一种绿色功能介质, 具有很多优异的性质<sup>[23-24]</sup>, 如蒸汽压小、热稳定性高、酸碱性可调及良好的溶解度等, 广泛应用于材料、环境、催化、电化学等领域<sup>[25-27]</sup>。离子液体可以提供与传统溶剂不同的化学环境, 可使原先不能进行的化学反应能够进行, 或者使催化剂的活性、稳定性得到提高, 反应的转化率、选择性得到改善。同时, 离子液体还可对均相的过渡金属催化剂起稳定作用, 减少均相催化过程中催化剂的损失, 因而, 被广泛应用于催化醇类氧化反应<sup>[28]</sup>。此外, 离子液体能促进 O<sub>2</sub> 的溶解<sup>[29]</sup>, 这使甲醇和氧气接触得更为充分。本文采用 CuBr<sub>2</sub>-吡啶离子液体催化甲醇直接氧化合成 DMM, 考察了吡啶离子液体的支链结构和阴离子类型对反应的影响, 同时对催化剂组成、浓度以及反应条件进行了优化。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甲醇、乙醇、甲酸乙酯, 广东光华科技股份有限公司; 溴化铜, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; *N*-乙基吡啶溴盐、*N*-丁基吡啶溴盐、*N*-己基吡啶溴盐、*N*-辛基吡啶溴盐、*N*-乙基吡啶四氟硼酸盐、*N*-乙基吡啶六氟磷酸盐, 林州市科能材料科技有限公司; 氧气, 体积分数 99.9%, 西南化工研究设计院有限公司。所用试剂均为分析纯。

GS-0.1 型间歇式高压反应釜, 威海化工机械有限公司; 铝箔采样袋 (10 L), 大连德霖有限公司; HP 6890/5973 色质联用仪、7820A 型气相色谱仪(液相产品定量分析), 美国安捷伦科技有限公司; SC-3000B 型气相色谱仪(尾气中 CO<sub>2</sub> 含量分析), 重庆川仪分析仪器有限公司。

### 1.2 催化剂性能评价

将 50 mL 甲醇和一定量 CuBr<sub>2</sub> 与吡啶离子液体加入到高压反应釜中, 通入氧气置换 3 次釜内气体后再进气至一定压力, 加热, 搅拌。待温度升至设定温度后开始记录反应时间, 反应一定时间后, 停止加热, 将反应釜置于冰水浴中冷却至室温, 取样管收集釜液。采用色质联用仪对产物进行定性分析, 并采用内标法定量分析; 气囊收集尾气, 进行定量分析。

### 1.3 产物定量分析

采用内标校正归一法在气相色谱仪上对反应产物中各组分含量进行定量分析。采用热导检测器, 使用 DB-624: JW122-1334 型毛细管色谱填充柱。检测条件: 色谱柱采用程序升温: 首先在 40 °C 下保持 4 min, 然后以 50 °C/min 升至 220 °C, 并在 220 °C 下保持 2 min; TCD 检测器温度 250 °C; 气化室温度 200 °C, 分流比 50 : 1, 柱流速 0.8 mL/min。

#### (1) 产物中各组分质量分数的测定

选取甲酸乙酯为内标物, 以甲醇为例阐述其内标校正因子以及产物中各组分质量分数的计算。配制同时含有内标物及各种产物组分的标准溶液, 利用气相色谱进行分析, 待各组分出峰完成后, 用下式计算各自校正因子。

$$f_{\text{MeOH}} = \frac{A_{\text{EF}} \times m_{\text{MeOH}}}{m_{\text{EF}} \times A_{\text{MeOH}}}$$

式中:  $A_{\text{EF}}$  为标准溶液中甲酸乙酯的出峰面积;  $A_{\text{MeOH}}$  为标准溶液中甲醇的出峰面积;  $m_{\text{EF}}$  为标准溶液中甲酸乙酯的质量, g;  $m_{\text{MeOH}}$  为标准溶液中甲醇的质量, g;  $f_{\text{MeOH}}$  为甲醇内标校正因子。

称取一定量产物及内标物甲酸乙酯, 将二者混合均匀进行气相色谱分析。带入已计算出的甲醇内标校正因子后, 用下式计算产物中各组分的质量分数。

产物中甲醇的质量分数:

$$w_{\text{MeOH}} / \% = \frac{m_{\text{EF}} \times A_{\text{MeOH}} \times f_{\text{MeOH}}}{m \times A_{\text{EF}}} \times 100$$

式中:  $m$  为所称取的产物质量, g;  $m_{\text{EF}}$  为加入的内标物甲酸乙酯的质量, g。

产物中其他组分质量分数的测定与甲醇方法一致。

#### (2) 甲醇转化率及产物选择性计算

甲醇转化率 / % =

$$\frac{\text{各生成物转化所需甲醇总质量}}{\text{产物中甲醇的质量} + \text{各生成物转化所需甲醇总质量}} \times 100$$

$$\text{甲缩醛选择性} / \% = \frac{\text{生成甲缩醛所需甲醇质量}}{\text{各生成物转化所需甲醇总质量}} \times 100$$

其他产物选择性的计算与甲缩醛方法一致。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同催化剂性能的比较

考察了 CuBr<sub>2</sub>-不同烷基支链和阴离子类型的离子液体对甲醇液相一步氧化合成 DMM 的催化性能的影响, 结果见表 1。

由表 1 可见, 反应后的液相主产物为 DMM,

还有少量甲醛(FA)、甲酸甲酯(MF)、甲酸(HCOOH)等副产物。通过对反应尾气的分析, 发现尾气中有 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。从表 1 可以看出, CuBr<sub>2</sub> 为催化剂时, DMM 选择性只有 80.7%; *N*-乙基吡啶溴盐为催化剂时, 反应活性很低, 甲醇几乎不转化; 当 CuBr<sub>2</sub> 与吡啶离子液体同为催化剂时, 绝大部分都具有较好的催化活性和较高的 DMM 选择性。

表 1 不同催化剂性能的比较  
Table 1 Performance of different catalysts

催化剂	甲醇转化率/%	选择性/%			
		甲醛	甲酸甲酯	甲缩醛	甲酸
CuBr <sub>2</sub> (2.23 g)	22.9	0.5	16.2	80.7	2.5
<i>N</i> -乙基吡啶溴盐 (1.88 g)	2.0	22.3	38.6	39.1	0
CuBr <sub>2</sub> (2.23 g)+ <i>N</i> -乙基吡啶溴盐 (1.88 g)	26.1	2.2	1.7	95.0	1.1
CuBr <sub>2</sub> (2.23 g)+ <i>N</i> -丁基吡啶溴盐 (2.16 g)	23.8	2.3	2.3	94.3	1.1
CuBr <sub>2</sub> (2.23 g)+ <i>N</i> -己基吡啶溴盐 (2.44 g)	22.9	1.8	2.7	94.0	1.6
CuBr <sub>2</sub> (2.33 g)+ <i>N</i> -辛基吡啶溴盐 (2.72 g)	21.6	1.3	3.2	93.4	2.1
CuBr <sub>2</sub> (2.33 g)+ <i>N</i> -乙基吡啶四氟硼酸盐 (1.95 g)	14.7	1.4	3.2	94.6	0.9
CuBr <sub>2</sub> (2.33 g)+ <i>N</i> -乙基吡啶六氟磷酸盐 (2.51 g)	19.4	1.4	30.5	65.2	3.0

反应条件: 甲醇 50 mL, 反应温度 130 °C, 反应压力 3.0 MPa, 反应时间 4 h, 搅拌速度 500 r/min。

根据文献报道的甲醇一步氧化合成 DMM 反应机理<sup>[14,30]</sup>可知, 反应第 1 步是甲醇在氧化还原位点上氧化生成甲醛, 第 2 步是生成的甲醛和甲醇在酸性位点经由半缩醛的途径生成 DMM。如果催化剂表面的酸性过多, 则会生成二甲醚; 氧化能力过强, 则会生成较多的氧化产物如甲酸、甲酸甲酯, 甚至深度氧化生成 CO<sub>2</sub>。甲醇的氧化对活性位点的性质要求非常敏感, Cu<sup>2+</sup>有着良好的氧传导作用<sup>[31]</sup>, 能够有效促进甲醇氧化形成吸附态甲氧基, 而吡啶离子液体的加入, 其特殊的溶解效应<sup>[24]</sup>更是增强了 Cu<sup>2+</sup>的氧传导作用, 从而使反应速率加快。甲醛与甲醇脱水缩合生成 DMM 需要尽可能多的弱酸中心<sup>[14,30]</sup>, 吡啶离子液体的加入, DMM 的选择性增加。这可能是因为离子液体促进了 CuBr<sub>2</sub> 在甲醇中的溶解性, 使得更多的活性中心暴露出来, 从而促进醇醛缩合生成 DMM。

对于吡啶溴盐, 随着烷基支链的增长, CuBr<sub>2</sub> 和吡啶离子液体催化体系的催化活性呈略微下降趋势, 这可能是由于随着烷基支链碳原子数的增加, 阳离子形成两亲性, 吡啶环一端为亲水性, 支链烷基一端为疏水性<sup>[32-33]</sup>, 从而导致反应体系对 CuBr<sub>2</sub> 溶解性能降低, 反应活性下降; 此外, 随着吡啶离子液体支链烷基长度的增加, 空间位阻增大, 从而导致该催化体系活性降低。

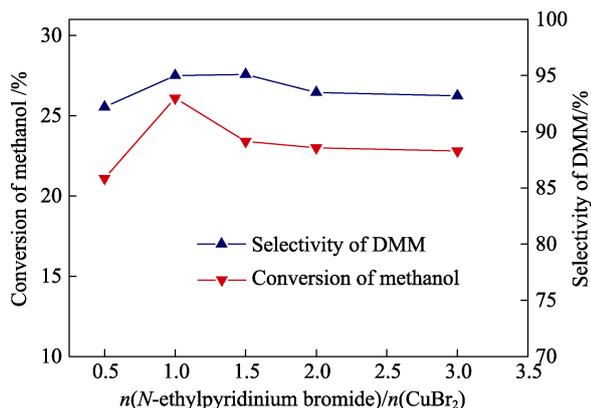
当阳离子为乙基吡啶离子液体时, 考察了不同阴离子 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 和 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) 对反应性能的影响, 结

果发现, CuBr<sub>2</sub>+*N*-乙基吡啶溴盐催化体系的催化活性最好, 甲醇转化率可达 26.1%, DMM 的选择性高达 95.0%; CuBr<sub>2</sub>+*N*-乙基吡啶六氟磷酸盐作催化剂时, DMM 选择性最差, 只有 65.2%; CuBr<sub>2</sub>-*N*-乙基吡啶四氟硼酸盐作催化剂时, 甲醇转化率最低, 只有 14.7%。这些差异可能是阴离子的酸碱性不同造成的, 适宜的弱酸性环境更有利于甲醇的活化。据文献报道<sup>[32,34]</sup>, 这些离子液体的阴离子酸性强弱顺序为: PF<sub>6</sub><sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>。PF<sub>6</sub><sup>-</sup>的酸性最强, 甲醇发生了深度氧化, 生成了甲酸甲酯; BF<sub>4</sub><sup>-</sup>为中性, 不能起到活化甲醇的作用, 故而转化率最低。Br<sup>-</sup>具有适宜的弱酸性环境, 因而 CuBr<sub>2</sub>+*N*-乙基吡啶溴盐的催化活性最好。

### 2.2 催化剂组成对反应的影响

催化剂组成对甲醇液相一步氧化生成 DMM 的影响见图 1。

由图 1 可知, 当  $n(N\text{-乙基吡啶溴盐})/n(\text{Cu})=0.5$  时, 甲醇转化率为 21.1%, DMM 选择性为 92.2%。随着 *N*-乙基吡啶溴盐与 CuBr<sub>2</sub> 物质的量比的增加, 甲醇转化率和 DMM 选择性呈先增加后减少的趋势。当  $n(N\text{-乙基吡啶溴盐})/n(\text{Cu})=1.0$  时, 甲醇转化率最高为 26.1%, DMM 选择性最高为 95.0%。随着 *N*-乙基吡啶溴盐与 CuBr<sub>2</sub> 物质的量比继续增加, 甲醇转化率和 DMM 选择性呈略微减小的趋势。这可能是因为, 随着 *N*-乙基吡啶溴盐用量的增加, 反应体系的酸性不断增强; 当 *N*-乙基吡啶溴盐的浓度



反应条件: 甲醇 50 mL, 溴化铜 40 g/L, 反应温度 130 °C, 反应压力 3.0 MPa, 反应时间 4 h, 搅拌速度 500 r/min

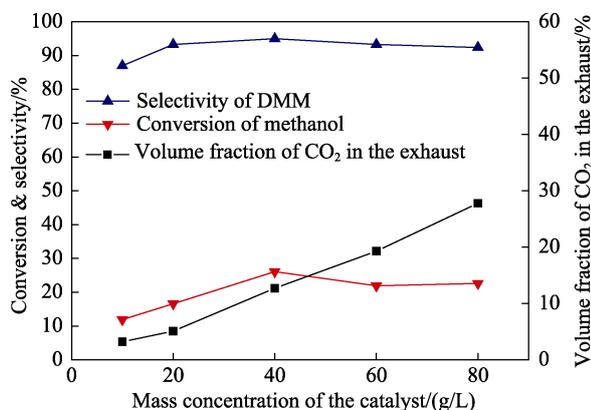
图 1 催化剂组成对反应的影响

Fig. 1 Effect of catalyst composition on reaction

较低时, 增加 *N*-乙基吡啶溴盐用量, 能为反应提供适宜的弱酸性环境, 有利于反应的进行; 但 *N*-乙基吡啶溴盐浓度过高时, 酸性较强, 甲醇易发生深度氧化<sup>[35]</sup>。因此,  $n(N\text{-乙基吡啶溴盐})/n(\text{Cu})=1.0$ 。

### 2.3 催化剂用量对反应的影响

催化剂质量浓度对甲醇液相一步氧化生成 DMM 的影响见图 2。



反应条件: 甲醇 50 mL, 溴化铜 40 g/L,  $n(N\text{-ethylpyridinium bromide})/n(\text{Cu})=1.0$ , 反应温度 130 °C, 反应压力 3.0 MPa, 反应时间 4 h, 搅拌速度 500 r/min

图 2 催化剂质量浓度对反应的影响

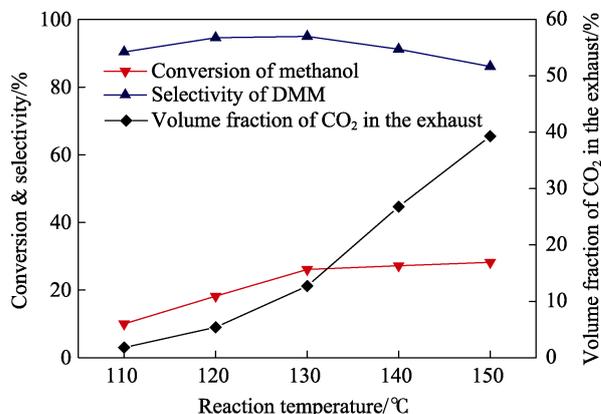
Fig. 2 Effect of catalyst mass concentration on reaction

由图 2 可知, 当催化剂质量浓度为 10 g/L 时, 甲醇转化率仅为 11.9%, DMM 选择性仅为 87.0%。随着催化剂质量浓度的增大, 甲醇转化率和 DMM 选择性不断提高, 当催化剂质量浓度为 40 g/L 时, 甲醇转化率达 26.1%, DMM 选择性高达 95.0%。继续增大催化剂用量, 甲醇转化率和 DMM 选择性呈略微减小趋势; 与此同时, 随着催化剂质量浓度的增大, 尾气中 CO<sub>2</sub> 体积分数逐渐增大, 超过一定质量浓度后, DMM 选择性开始下降。这是因为催化剂浓度越高, 反应体系酸性和氧化能力越强; 当催

化剂浓度超过最佳浓度时, 甲醇就会偏向深度氧化生成 CO<sub>2</sub>。因此, 催化剂最佳质量浓度为 40 g/L。

### 2.4 温度对反应的影响

反应温度对甲醇液相一步氧化合成 DMM 反应的影响见图 3。



反应条件: 甲醇 50 mL, 溴化铜 40 g/L,  $n(N\text{-ethylpyridinium bromide})/n(\text{Cu})=1.0$ , 反应压力 3.0 MPa, 反应时间 4 h, 搅拌速度 500 r/min

图 3 温度对反应的影响

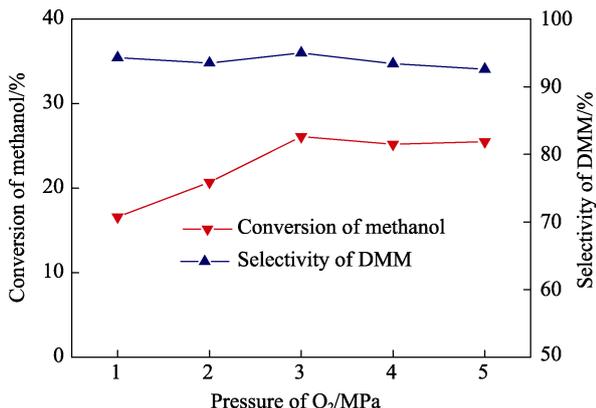
Fig. 3 Effect of temperature on reaction

由图 3 可知, 在 110 °C 时甲醇转化率仅为 10.0%, DMM 选择性为 90.4%。这是因为温度较低, 反应物活化不充分, 导致反应活性较低。随着温度升高, 甲醇转化率不断提高, 并在 130 °C 时达到最大值 26.1%, DMM 选择性达 95.0%, 之后, 再提高反应温度, 甲醇转化率虽仍在提高, 但 DMM 选择性下降, CO<sub>2</sub> 含量增高。这可能是因为, 本反应为放热反应<sup>[36]</sup>, 在一定范围内升高温度可以提高反应物的活性, 促使反应快速进行, 但温度过高会使反应逆向进行和副反应加剧。因此, 最佳反应温度为 130 °C。

### 2.5 氧气压力对反应的影响

氧气压力对甲醇液相一步氧化合成 DMM 反应的影响见图 4。

由图 4 可知, 当氧气压力为 1 MPa 时, 甲醇转化率为 16.6%, DMM 选择性为 94.3%。随着氧气压力的增加, 甲醇转化率逐渐增加, 当氧气压力为 3 MPa 时, 甲醇转化率达到 26.1%, DMM 选择性达 95.0%。继续升高氧气压力, 甲醇转化率、DMM 选择性呈略微下降趋势。这可能是因为, 氧气压力升高增加了氧浓度, 使催化体系传导氧的速率增大, 从而促进反应的进行<sup>[8]</sup>; 但当氧浓度增大到一定程度后, 氧浓度不再影响反应速率, 反应体系呈稳定状态。考虑到操作的安全性, 选择最佳氧气压力为 3 MPa。

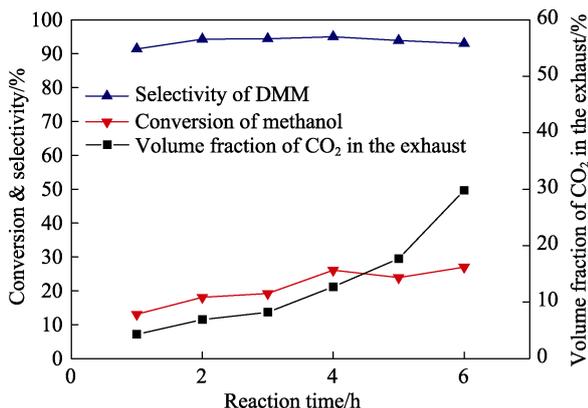


反应条件: 甲醇 50 mL, 溴化铜 40 g/L, *n* (*N*-ethylpyridinium bromide)/*n* (Cu)=1.0, 反应温度 130 °C, 反应时间 4 h, 搅拌速度 500 r/min

图 4 O<sub>2</sub> 压力对反应的影响  
Fig. 4 Effect of O<sub>2</sub> pressure on reaction

### 2.6 反应时间对反应的影响

反应时间对甲醇液相一步氧化合成 DMM 反应的影响见图 5。



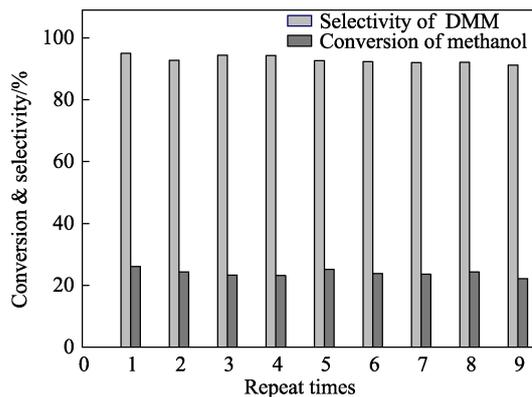
反应条件: 甲醇 50 mL, 溴化铜 40 g/L, *n* (*N*-ethylpyridinium bromide)/*n* (Cu)=1.0, 反应温度 130 °C, 反应压力 3.0 MPa, 搅拌速度 500 r/min。

图 5 反应时间对反应的影响  
Fig. 5 Effect of reaction time on reaction

由图 5 可知, 当反应时间为 1 h 时, 甲醇转化率为 13.1%, DMM 选择性为 91.4%。随着反应时间的延长, 甲醇转化率和 DMM 选择性逐渐上升。当反应时间为 4 h 时, 甲醇转化率为 26.1%, DMM 选择性为 95.0%。当反应时间超过 4 h, 甲醇转化率呈略微增加的趋势, DMM 选择性逐渐降低, CO<sub>2</sub> 含量急剧增多。这是因为随着反应时间的延长, 副反应会加剧, 生成的 DMM 部分分解, 从而导致生成的中间产物甲醛进一步氧化成甲酸和 CO<sub>2</sub>。因此, 最佳反应时间为 4 h。

### 2.7 催化剂稳定性考察

CuBr<sub>2</sub> 与 *N*-乙基吡啶溴盐催化剂在甲醇液相一步氧化合成 DMM 反应中的循环使用性见图 6。



反应条件: 甲醇 50 mL, 溴化铜 40 g/L, *n* (*N*-ethylpyridinium bromide)/*n* (Cu)=1.0, 反应温度 130 °C, 反应压力 3.0 MPa, 反应时间 4 h, 搅拌速度 500 r/min

图 6 催化剂的使用稳定性  
Fig. 6 Catalyst stability test

每次反应结束后, 取微量反应液进行定量分析, 剩余的反应液留在反应釜内于 80 °C 真空烘箱烘干后, 加入 50 mL 甲醇和 3 MPa 氧气于 130 °C 下再次反应 4 h。如图 6 所示, 经过 9 次重复使用后, 催化剂依然具有较好的活性, 甲醇转化率为 22.2%, DMM 选择性为 91.2%。这说明此催化剂体系较稳定, 具有一定的工业化应用前景。

## 3 结论

以 CuBr<sub>2</sub>-吡啶离子液体为催化剂, 采用甲醇液相一步氧化法合成 DMM, CuBr<sub>2</sub>-*N*-乙基吡啶溴盐催化体系催化效果最好。优化的反应条件为: *N*-乙基吡啶溴盐与 CuBr<sub>2</sub> 物质的量之比为 1.0, 催化剂质量浓度为 40 g/L, 反应温度 130 °C, 氧气压力 3 MPa, 反应时间 4 h。在此条件下, 甲醇转化率可达 26.1%, DMM 选择性达 95.0%, 催化剂重复使用 9 次后仍具有较好的活性, 甲醇转化率为 22.2%, DMM 选择性为 91.2%。CuBr<sub>2</sub>-吡啶离子液体催化体系有很好的工业化应用前景。

### 参考文献:

- [1] Fu Y, Zhu H, Shen J. Thermal decomposition of dimethoxymethane and dimethyl carbonate catalyzed by solid acids and bases[J]. *Thermochemica Acta*, 2005, 434(1): 88-92.
- [2] Lian Haikun (廉海昆), Long Huimin (龙慧敏). Production technologies and application of dimethoxymethane[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2012, 37(5): 68-70.
- [3] Shi Midong (时米东), Wang Yunfang (王云芳), Wang Julong (王巨龙), et al. A review on processes for synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2015, (4): 91-96.
- [4] Zhu R J, Wang X B, Miao H, et al. Combustion and particulate emission characteristics of a diesel engine fuelled with diesel—dimethoxymethane blends[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D—Journal of Automobile Engineering*, 2010, 224: 521-531.

- [5] Zhu R J, Wang X B, Miao H Y, *et al.* Ultra-low-emission diesel engine fuelled with dimethoxymethane-diesel fuel blends[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D-Journal of Automobile Engineering, 2009, 223(7): 931-940.
- [6] Xu Chunmei (许春梅), Zhang Mingsen (张明森). Preparation of Methylal from Methanol and Polyoxymethylene[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2008, (9): 896-899.
- [7] Zhang Qingde (张清德), Tan Yisheng (谭猗生), Yang Caihong (杨彩虹), *et al.* Catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane over MnCl<sub>2</sub>-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2006, (10): 916-920.
- [8] Liu H, Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(6): 2155-2163.
- [9] Mu Shifang (穆仕芳), Shang Rujing (尚如静), Wei Lingchao (魏灵朝), *et al.* Research progress in catalyst system for one-step selective oxidation of methanol to methylal[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2011, (5): 11-15.
- [10] Li Meilan (李美兰), Deng Zhiyong (邓志勇), Zhai Gang (翟刚), *et al.* Advances in metal catalyst systems for one-step selective oxidation of methanol to dimethoxymethane[J]. Natural Gas Chemical Industry (天然气化工), 2014, (6): 82-89.
- [11] And H L, Iglesia E. Selective one-step synthesis of dimethoxymethane via methanol or dimethyl ether oxidation on H<sub>3+n</sub>V<sub>n</sub>Mo<sub>12-n</sub>PO<sub>40</sub> Keggin structures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(39): 10840-10847.
- [12] Zhang Q, Tan Y, Han Y, *et al.* MnCl<sub>2</sub> modified H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2007, 263(1): 149-155.
- [13] Yuan Y, Shido T, Iwasawa Y. ChemInform abstract: The new catalytic property of supported rhenium oxides for selective oxidation of methanol to methylal[J]. Chemical Communications, 2000, 8(10): 1421-1422.
- [14] Nikonova O A, Capron M, Fang G, *et al.* Novel approach to rhenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to DMM[J]. Journal of Catalysis, 2011, 279(2): 310-318.
- [15] Yu H, Zeng K, Fu X, *et al.* RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O Supported on carbon nanotubes as a highly active catalyst for methanol oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(31): 11875-11880.
- [16] Chen S, Meng Y, Zhao Y, *et al.* Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over mesoporous Al-P-V-O catalysts[J]. Aiche Journal, 2013, 59(7): 2587-2593.
- [17] Thavornprasert K A, Capron M, Jalowiecki-Duhamel L, *et al.* Highly productive iron molybdate mixed oxides and their relevant catalytic properties for direct synthesis of 1,1-dimethoxymethane from methanol[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 145(1): 126-135.
- [18] Zhao H, Bennici S, Shen J, *et al.* Nature of surface sites of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to dimethoxymethane[J]. Journal of Catalysis, 2010, 272(1): 176-189.
- [19] Fu Y, Shen J. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane under mild conditions over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> with enhanced surface acidity[J]. Chemical Communications, 2007, 21(21): 2172-2174.
- [20] Chen S, Wang S, Ma X, *et al.* Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over bifunctional VO<sub>(x)</sub>/TS-1 catalysts[J]. Chemical Communications, 2011, 47(33): 9345-9347.
- [21] Li M, Long Y, Deng Z, *et al.* Ruthenium trichloride as a new catalyst for selective production of dimethoxymethane from liquid methanol with molecular oxygen as sole oxidant[J]. Catalysis Communications, 2015, 68: 46-48.
- [22] Long Yan (龙焱), Li Meilan (李美兰), Deng Zhiyong (邓志勇), *et al.* One-step oxidation of liquid methanol to dimethoxymethane with CuBr<sub>2</sub> as catalyst[J]. Natural Gas Chemical Industry (天然气化工), 2016, 41(6): 7-9.
- [23] Salminen J, Papaiconomou N, Kumar R A, *et al.* Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 261(1): 421-426.
- [24] Hallett J P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis[J]. Cheminform, 2011, 42(36): 2071.
- [25] Gu Yanlong (顾彦龙), Peng Jiajian (彭家建), Qiao Ku (乔琨), *et al.* Room temperature ionic liquids and their applications in catalysis and organic reactions[J]. Progress in Chemistry(化学进展), 2003, 15(3): 222.
- [26] Olivier-Bourbigou H, Magna L. Ionic Liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2003, 182(4): 419-437.
- [27] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. ChemInform abstract: Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications[J]. Applied Catalysis A General, 2010, 373(1): 1-56.
- [28] You Hongxing (尤洪星), Wang Yongyong (王永勇), Wang Xuezhong (王雪珠), *et al.* Syntheses and catalytic applications of the transition metal complex-functionalized ionic liquids[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2013, 25(10): 1656-1666.
- [29] Yang Zhiyuan (杨张艳). Study on applications of ionic liquids in multicomponent condensation reactions[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology (浙江工业大学), 2010.
- [30] Liu H, Iglesia E. Effects of support on bifunctional methanol oxidation pathways catalyzed by polyoxometallate Keggin clusters [J]. Journal of Catalysis, 2004, 223(1): 161-169.
- [31] Chen Shuang (陈爽). Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over bifunctional vanadium catalyst[D]. Tianjin: Tian University (天津大学), 2012.
- [32] Potangale M, Das A, Kapoor S, *et al.* Effect of anion and alkyl chain length on the structure and interactions of N-alkyl pyridinium ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 240: 694-707.
- [33] Yan X, Ding X, Pan Y, *et al.* Quaternary-ammonium-immobilized polystyrenes as efficient and reusable heterogeneous catalysts for synthesis of cyclic carbonate: Effects of linking chains and pendent hydroxyl group[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(5): 862-871.
- [34] Geng Weiguo (耿卫国), Li Xuehui (李雪辉), Wang Lefu (王乐夫), *et al.* Acidic characterization of polycarboxyl imidazolium ionic liquids[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2006, 22(2): 230-233.
- [35] Zhao Qiang (赵强), Li Weimin (李为民), Chen Qinglin (陈清林). Synthesis of poly (oxymethylene) dimethyl ethers catalyzed by Br(φ)<sup>+</sup>nsted acid ionic liquids[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2013, 41(4): 463-468.
- [36] Wu Changcheng (邬长城), Ge Song (葛松), Wang Shufang (王淑芳), *et al.* Thermodynamics of reaction system for oxidation of methanol to methylal[J]. Natural Gas Chemical Industry (天然气化工), 2015, 40(5): 19-23.