

文章编号: 0253-2409(2014)04-0501-06

## 酸功能化离子液体催化合成聚缩醛二甲醚

李为民, 赵强, 左同梅, 魏国辉, 陆朝阳, 浦国佳

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 对以酸功能化离子液体  $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $[\text{Hnmp}]\text{PTSA}$  和  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  催化三聚甲醛和甲醇缩合制备聚缩醛二甲醚 (PODE $_n$ ,  $n > 1$ ) 的反应进行了研究, 考察了催化剂用量、物料配比、温度和时间等对反应活性的影响。结果表明, 离子液体的催化活性与其酸性相关。 $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  具有较高的催化活性; 当  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  的用量为 2.0%、甲醇和三聚甲醛的物质的量比为 2.0、反应温度 110 °C、反应压力 2.0 MPa、反应时间 6 h 时, 三聚甲醛的转化率和 PODE $_{3-8}$  的选择性分别为 97.69% 和 32.54%。反应结束后,  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  与产物可自动分成两相。

**关键词:** 离子液体; 三聚甲醛; 甲醇; 聚缩醛二甲醚

**中图分类号:** TQ519 **文献标识码:** A

## Synthesis of poly(oxymethylene) dimethyl ethers catalyzed by acidic functionalized ionic liquids

LI Wei-min, ZHAO Qiang, ZUO Tong-mei, WEI Guo-hui, LU Zhao-yang, PU Guo-jia

(School of Petro Chemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Poly(oxymethylene) dimethyl ethers (PODE $_n$ ,  $n > 1$ ) were synthesized by the condensation of trioxymethylene (TR) and methanol (MeOH) over the functionalized ionic liquids like  $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ ,  $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $[\text{Hnmp}]\text{PTSA}$  and  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$ ; the effects of the catalyst amount, raw materials ratio, temperature, pressure and time on the reaction behaviors were investigated. The results showed that the catalytic activity of ionic liquid is related to its acidity.  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  exhibits the highest catalytic activity; under the optimum reaction conditions, i. e.  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  amount of 2.0%, molar ratio of MeOH to TR of 2.0, 110 °C, 2.0 MPa and reaction time of 6 h, the conversion of TR and selectivity to PODE $_{3-8}$  reach 97.69% and 32.54%, respectively. Moreover, the ionic liquid  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  can be spontaneously separated from product phase after the reaction.

**Key words:** ionic liquid; trioxymethylene; methanol; poly(oxymethylene) dimethyl ethers

聚缩醛二甲醚是一类多醚物质的通称, 其化学式可以表示为  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ , 简称 PODE $_n$  或 DMM $_n$ , 其中,  $n$  为大于 1 的整数。由于 PODE $_{3-8}$  具有较高的十六烷值 (CN > 76) 和含氧量 (45% ~ 51%)、分子结构中没有 C-C 键、和柴油的互溶性好、其理化性质和柴油接近的优良特性, 添加到柴油中后, 不仅不需要对柴油机进行改造, 而且可以改善柴油在发动机中的燃烧状况, 提高热效率, 使尾气中的  $\text{NO}_x$ 、CO 和颗粒物的排放显著降低, 并能明显提高柴油的润滑性, 因此, 被认为是一种极具应用前景的新型环保柴油添加组分<sup>[1,2]</sup>。研究表明, 柴油中添加 10% ~ 30% 的 PODE $_{3-8}$ , 可以使尾气中颗粒物的排放降低 80% ~ 90%、 $\text{NO}_x$  降低 50%<sup>[3,4]</sup>。合成 PODE $_{3-8}$  的原料主要为甲醇及其下

游产品, 开展甲醇制备 PODE $_{3-8}$  技术的研究, 不仅可以有效延伸甲醇产业链, 消化中国已经形成的甲醇产能, 对中国煤化工的健康发展也有深远的意义。

目前, 研究以甲醇及其下游产品合成聚缩醛二甲醚的催化剂主要以液体酸<sup>[5,6]</sup>和固体酸<sup>[7-10]</sup>为主, 而以酸功能化离子液体为催化剂合成聚缩醛二甲醚的研究报道较少<sup>[11]</sup>。酸功能化离子液体具备离子液体的普遍优点, 蒸汽压低、不易挥发、不易燃易爆、毒性小和化学热稳定性好, 其酸性可调, 同时具备液体酸的高密度反应活性和固体酸的不易挥发性; 酸功能化离子液体独特的性质引起化学家们的极大兴趣, 作为一种新型绿色环保催化剂, 其正被用于化工领域的许多方面。

实验以四种酸功能化离子液体  $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 、

收稿日期: 2013-08-15; 修回日期: 2013-10-24。

基金项目: 江苏省科技支撑计划项目 (BE2012822); 江苏省科技厅工程技术中心建设项目 (BM2010095, BM2010132)。

联系作者: 李为民, Tel: 13961208268, E-mail: liweimin@cczu.edu.cn。

[Hnmp] H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、[Hnmp] PTSA 和 [PyN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]HSO<sub>4</sub> 为催化剂进行三聚甲醛和甲醇缩合制备聚缩醛二甲醚的研究。对离子液体的热稳定性和酸性进行了表征分析,考察了离子液体的种类、物料配比、催化剂用量、反应温度等对反应活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 酸功能化离子液体的制备

实验所用的酸功能化离子液体均由本实验室参照文献<sup>[11~14]</sup>制备。

#### 1.1.1 [Hnmp]HSO<sub>4</sub> ([Hnmp]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/[Hnmp]PTSA) 的合成

向带有机械搅拌装置的 250 mL 四口烧瓶中加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮,冰浴下用恒压漏斗缓慢滴加等物质的量的 98% 硫酸(或 80% 磷酸或对甲苯磺酸水溶液),控制速率在 10 s/滴,以防反应过于剧烈;滴加完毕后在 60 °C 水浴中搅拌 24 h。将得到的液体用乙酸乙酯反复洗涤三次,旋转蒸发、真空干燥后得到淡黄色黏稠状离子液体 N-甲基吡咯烷酮硫酸氢盐([Hnmp]HSO<sub>4</sub>)(或无色透明黏稠状离子液体 N-甲基吡咯烷酮磷酸二氢盐([Hnmp]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>),或白色粉末状离子液体 N-甲基吡咯烷酮对甲苯磺酸盐([Hnmp]PTSA))。

#### 1.1.2 [PyN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]HSO<sub>4</sub> 的合成

向带有机械搅拌装置的 250 mL 四口烧瓶中加入一定量的 1,3-丙烷磺酸内酯,加入适量无水乙醇作为溶剂,置于水浴锅中加热至 60 °C;再称取与 1,3-丙烷磺酸内酯等物质的量的吡啶,用恒压漏斗缓慢滴加到烧瓶中,控制烧瓶内温度不超过 60 °C,滴加完毕后密封搅拌 24 h。将反应结束后的液体抽滤除去溶剂,然后用乙酸乙酯反复洗涤三次,烘干后得到白色固体,此白色固体即为离子液体 1-(3-磺酸基)丙基吡啶硫酸氢盐的前体。

将烘干后的白色固体称重后放入四口烧瓶中,加入适量的无水乙醇作为溶剂,称取与上述物质等物质的量的 98% 硫酸,用恒压漏斗缓慢滴加到烧瓶中,以防浓硫酸放热过于剧烈,控制烧瓶内温度不超过 60 °C,密封搅拌 72 h 得淡黄色液体;在 90 °C 下减压蒸馏除去乙醇,蒸馏结束后,将所得到的液体用乙酸乙酯反复洗涤三次;旋转蒸发、真空干燥后得到淡黄色黏稠状离子液体 1-(3-磺酸基)丙基吡啶硫酸氢盐([PyN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]HSO<sub>4</sub>)。图 1 为四种离子液体的结构示意图。

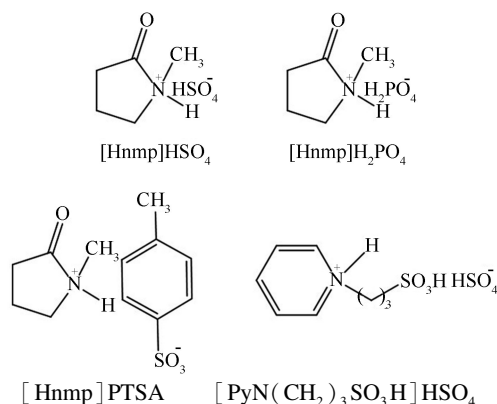
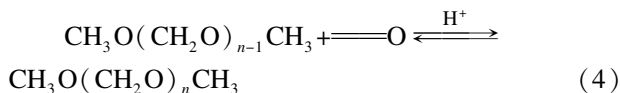
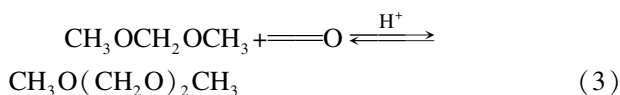
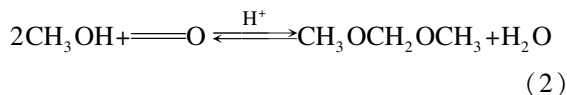
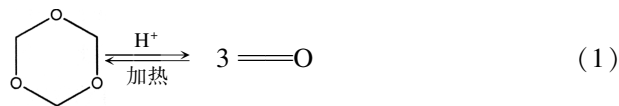


图 1 离子液体的结构示意图

Figure 1 Structure diagram of acidic ionic liquid

### 1.2 离子液体催化活性的评价

PODE<sub>n</sub> 的合成在带控温和磁力搅拌装置的 100 mL 高压反应釜中进行。反应物三聚甲醛和甲醇的物质的量比为 1:2.0~3.0,反应温度为 90~130 °C,反应时间为 2~10 h,反应压力为 0~3.0 MPa,催化剂用量为反应物总质量的 0.5%~5.0%。甲醇和三聚甲醛合成 PODE<sub>n</sub> 的具体过程如下所示:



式中, $n$  为大于 1 的整数。

由上述过程可知,在酸性催化剂和加热的条件下,三聚甲醛首先解聚为甲醛,接着甲醛与甲醇反应生成甲缩醛,然后甲缩醛会继续和甲醛反应生成 PODE<sub>2</sub>,最后 PODE<sub>n-1</sub> 会继续和甲醛反应生成 PODE<sub>n</sub>。如果三聚甲醛只在一个位置开环,PODE<sub>n</sub> 中链的长度只能通过三个 CH<sub>2</sub>O 片段不断增加,这将导致 PODE<sub>n</sub> 中  $n=4,7,10,\dots$ ,这和实验结果不符。

用 GC-950 型气相色谱仪分析反应产物,色谱柱为 SE-30 型毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.32 μm),FID 检测器,程序升温法检测。三聚甲醛转化率  $x(\text{TR})$  和 PODE<sub>3-8</sub> 的选择性  $s(\text{PODE}_{3-8})$

分别按下式计算:

$$x(\text{TR}) = (m(\text{TR}_{\text{in feed}}) - m(\text{TR}_{\text{in product}})) / m(\text{TR}_{\text{in feed}}) \times 100\% \quad (5)$$

$$s(\text{PODE}_{3 \sim 8}) = m(\text{PODE}_3 + \text{PODE}_4 + \dots + \text{PODE}_8)_{\text{in product}} / m(\text{CH}_2\text{O} + \text{PODE}_2 + \text{PODE}_3 + \dots + \text{PODE}_n)_{\text{in product}} \times 100\% \quad (6)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体酸性与热稳定性

以离子液体水溶液的 pH 值来表示离子液体的酸性, pH 值通过 Delta320 pH 计进行测定, 不同浓度离子液体的 pH 值见表 1。由表 1 可知, 在浓度为 0.1 ~ 0.5 mol/L, 四种离子液体均显示出较强酸性, 且 pH 值随其浓度的增加而降低。四种离子液体的酸性顺序为:  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4 \approx [\text{Hnmp}]\text{HSO}_4 > [\text{Hnmp}]\text{PTSA} > [\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

表 1 不同浓度离子液体的酸性 (pH 值)

Table 1 Acidity of ionic liquids of different concentrations

$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	PH value			
	$[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$	$[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$	$[\text{Hnmp}]\text{PTSA}$	$[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$
0.1	1.55	1.90	1.71	1.57
0.2	1.36	1.81	1.45	1.37
0.3	1.23	1.76	1.30	1.23
0.4	1.16	1.69	1.24	1.16
0.5	1.08	1.65	1.16	1.03

在法国 SETARAM 公司的 Labsys Evo 同步热分析仪上进行热重分析。条件为, 炉内气氛为动态  $\text{N}_2$  (20 mL/min), 升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。离子液体的热重分析所得最大失重率温度值 ( $\text{DTG}_{\text{max}}$ ) 见表 2。  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$ 、  $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$  和

$[\text{Hnmp}]\text{PTSA}$  在  $200 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$  基本上都只有一个 DTG 峰, 因此, 在本实验反应温度 ( $<150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 条件下均具有足够的热稳定性。  $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$  出现了两个 DTG 峰, 另外一个 DTG 峰由于进行分析时失重下限 ( $>650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 没有给出, 故无法得到。

表 2 离子液体的热重分析

Table 2 TG analysis of various ionic liquids

Ionic liquid	$[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$	$[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$	$[\text{Hnmp}]\text{PTSA}$	$[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$
$\text{DTG}_{\text{max}}/t \text{ }^\circ\text{C}$	275.9	257.5	300.6	340.9

### 2.2 不同离子液体的催化活性

表 3 为四种离子液体的催化活性。由表 3 可知,  $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$  的催化活性最低,  $\text{PODE}_{3 \sim 8}$  的选择性只有 0.14%, 且三聚甲醛的转化率也不高, 只有 57.65%; 相比之下,  $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 、  $[\text{Hnmp}]\text{PTSA}$  的催化活性较高, 三聚甲醛的转化率分别为 95.84%、 94.42%,  $\text{PODE}_{3 \sim 8}$  的选择性分别为 25.31%、 21.49%;  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  的催化活性最高, 三聚甲醛的转化率和  $\text{PODE}_{3 \sim 8}$  的选择性分别为 97.69% 和 32.54%, 同时, 其可以和产物

自动分层, 通过简单的静置就可以将离子液体回收。四种离子液体的催化活性顺序与表 1 中离子液体的酸性变化趋势几乎一致, 离子液体的酸性越强, 其催化活性越高; 导致  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  催化活性较高的原因还可能是由于其热稳定性相对于其他三种离子液体的高, 再加上其带有较长的支链和独特的双磺酸结构, 在较高温度下可能更容易给出  $\text{H}^+$ , 使其酸性更强。因此, 本实验选择催化活性最高的离子液体  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$  对影响反应的其他因素进行考察。

表 3 不同离子液体的催化活性

Table 3 Catalytic activities of various ionic liquids

Ionic liquid	Conversion $x / \%$	Selectivity $s / \%$
$[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$	95.84	25.31
$[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$	57.65	0.14
$[\text{Hnmp}]\text{PTSA}$	94.42	21.49
$[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4$	97.69	32.54

reaction conditions:  $n(\text{TR}) / n(\text{MeOH}) = 1.0:2.0$ ,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , 6 h, 2.0 MPa, catalyst amount of 2.0%

## 2.3 影响反应的因素

### 2.3.1 催化剂用量的影响

图2为催化剂用量对转化率和选择性的影响。由图2知,当催化剂用量较小时,适当增加催化剂的用量,三聚甲醛的转化率和PODE<sub>3~8</sub>的选择性随之增大;当催化剂用量为2.0%时,三聚甲醛转化率和PODE<sub>3~8</sub>的选择性分别为97.69%和32.54%;继续增加催化剂用量,三聚甲醛的转化率无明显变化,PODE<sub>3~8</sub>的选择性则呈下降趋势。由前文所述可知,离子液体的酸性随着浓度的增大而增强,催化剂的用量越大,反应体系的酸性越强,会导致PODE<sub>n</sub>发生水解,同时还增加了成本。因此,综合考虑催化剂的用量选择为2.0%。

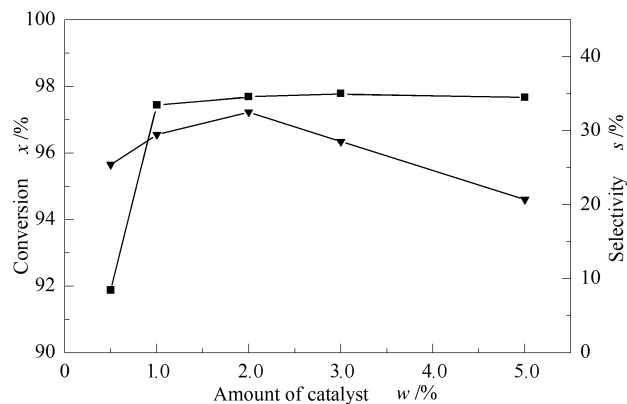


图2 催化剂用量对反应活性的影响

Figure 2 Effect of the amount of catalyst on reaction reaction conditions:  $n(\text{TR}) / n(\text{MeOH}) = 1.0 : 2.0$ ,  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 h, 2.0 MPa  
 ■: conversion; ▼: selectivity

### 2.3.2 物料配比的影响

图3为物料比对反应活性的影响。由图3可知,三聚甲醛和甲醇的物质的量比对反应有较大的影响。随着甲醇用量的增加,三聚甲醛的转化率呈现一定程度的上升趋势,PODE<sub>3~8</sub>的选择性则呈现出下降趋势;当 $n(\text{TR}) / n(\text{MeOH})$ 小于2.0时,反应结束后,产物呈现浑浊状态,静置一段时间后,有大量白色物质产生,这是由于三聚甲醛过量造成的;但是当甲醇过量时会导致生成大量的甲缩醛和PODE<sub>2</sub>。综合考虑, $n(\text{TR}) / n(\text{MeOH})$ 为1.0:2.0时最有利于生成PODE<sub>3~8</sub>。

### 2.3.3 反应温度的影响

图4为反应温度对反应活性的影响。由图4可知,温度对反应活性的影响也比较明显。温度较低时,反应物活性较低,随着反应温度的升高,反应物的活性也随之提高,此时三聚甲醛的转化率和

PODE<sub>3~8</sub>的选择性均呈现出上升的趋势;反应温度由 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时,三聚甲醛的转化率由80.39%上升到97.69%,PODE<sub>3~8</sub>的选择性由0.99%上升至32.54%;继续升高温度,三聚甲醛的转化率和PODE<sub>3~8</sub>的选择性无明显变化。因此,选择反应温度为 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 。

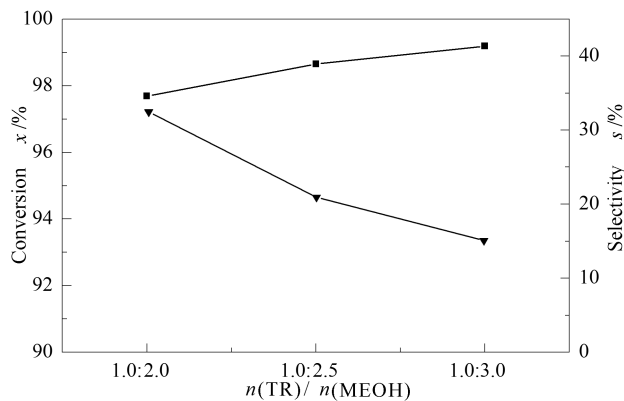


图3 物料比对反应活性的影响

Figure 3 Effect of material mass ratio on reaction reaction conditions:  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 h, 2.0 MPa, catalyst amount of 2.0%  
 ■: conversion; ▼: selectivity

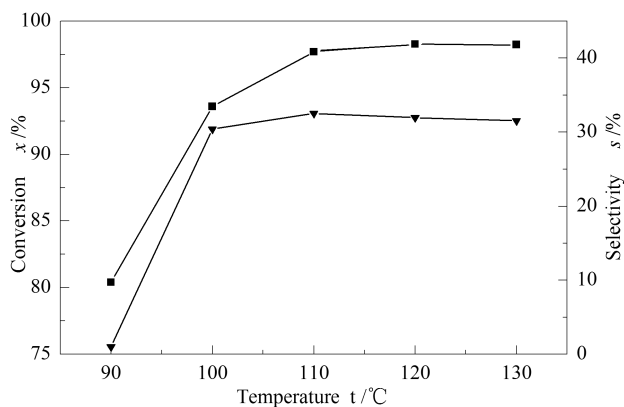


图4 反应温度对反应活性的影响

Figure 4 Effect of temperature on reaction reaction conditions:  $n(\text{TR}) / n(\text{MeOH}) = 1.0 : 2.0$ , 6 h, 2.0 MPa, catalyst amount of 2.0%  
 ■: conversion; ▼: selectivity

### 2.3.4 反应时间的影响

图5为反应时间对反应的影响。由图5可知,反应时间较短时,三聚甲醛的转化率和PODE<sub>3~8</sub>的选择性较低,这是由于反应不完全造成的;适当延长反应时间,三聚甲醛的转化率和PODE<sub>3~8</sub>的选择性随之增大,反应时间达到6 h时,PODE<sub>3~8</sub>的选择性达到最大值32.54%,继续延长反应时间,虽然三聚

甲醛的转化率有所增加,但是  $\text{PODE}_{3-8}$  的选择性却随之降低,反应时间为 10 h 时,  $\text{PODE}_{3-8}$  的选择性降至 21.99%;说明反应时间为 6 h 时,反应已经达到了平衡,继续延长反应时间,在含水的酸性环境中,  $\text{PODE}_{3-8}$  发生了不同程度的水解,导致其选择性降低,同时也增加了能耗。综合考虑,反应时间控制在 6 h 为最佳。

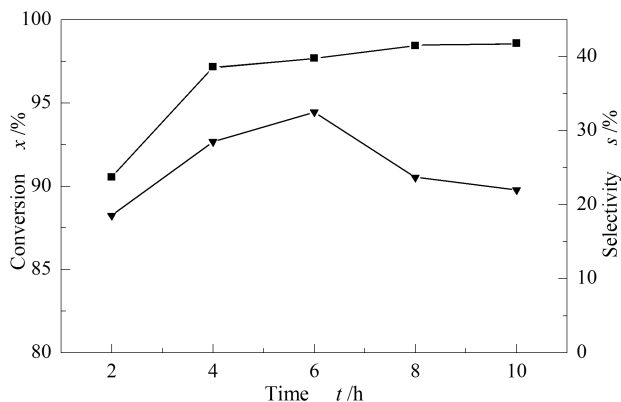


图5 反应时间对反应活性的影响

Figure 5 Effect of time on reaction

reaction conditions:  $n(\text{TR}) / n(\text{MeOH}) =$

1.0 : 2.0, 110 °C, 2.0 MPa, catalyst amount of 2.0%

■: conversion; ▼: selectivity

### 2.3.5 反应压力的影响

在本反应中,  $\text{N}_2$  并不参与反应,其作用仅仅只是为系统提供一定的压力,对反应没有直接影响。图6为反应压力对反应活性的影响。由图6可知,压力对反应活性的影响较小,适当提高反应压力,三聚甲醛的转化率没有明显的变化,  $\text{PODE}_{3-8}$  的选择性却有小幅度的变化,呈现出先上升后下降的趋势,当压力为 2.0 MPa 时,  $\text{PODE}_{3-8}$  的选择性达到峰值

32.54%。因此,反应压力选择为 2.0 MPa 较佳。

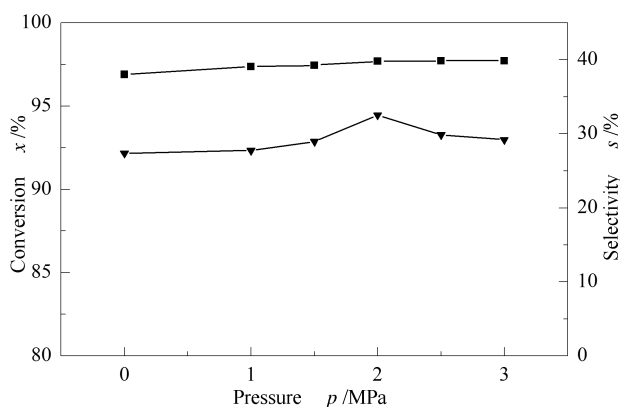


图6 反应压力对反应活性的影响

Figure 6 Effect of pressure on reaction

reaction conditions:  $n(\text{TR}) / n(\text{MeOH}) =$   
1.0 : 2.0, 110 °C, 6 h, catalyst amount of 2.0%

■: conversion; ▼: selectivity

## 3 结论

以  $[\text{Hnmp}] \text{HSO}_4$ 、 $[\text{Hnmp}] \text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $[\text{Hnmp}] \text{PTSA}$  和  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}] \text{HSO}_4$  四种酸功能化离子液体为催化剂,考察了它们在以三聚甲醛和甲醇为原料缩合制备聚缩醛二甲醚的反应中的催化活性。结果显示,离子液体的催化活性与其酸性呈相关性,其中,  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}] \text{HSO}_4$  具有较高的催化活性;当  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}] \text{HSO}_4$  的用量为 2.0% (质量分数)、 $n(\text{三聚甲醛}) : n(\text{甲醇}) = 1.0 : 2.0$ 、反应温度 110 °C、反应时间 6 h、反应压力 2.0 MPa 时,三聚甲醛的转化率和  $\text{PODE}_{3-8}$  的选择性分别为 97.69% 和 32.54%,反应结束后,  $[\text{PyN}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}] \text{HSO}_4$  与产物能自动分成两相,通过简单的分离就可以将其回收。

## 参考文献

- [1] JAKOB B, MARKUS S, ECKHARD S, ECKHARD S, HANS H. Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts[J]. Fuel, 2010, **89**(11): 3315-3319.
- [2] 李晓云, 李晨, 于海斌. 柴油添加剂聚甲醛二甲醚的应用研究进展[J]. 化工进展, 2008, **27**(增刊): 317-319. (LI Xiao-yun, LI Chen, YU Hai-bin. Applied research progress of diesel fuel additive polyoxymethylene dimethyl ethers [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, **27**(supplement): 317-319.)
- [3] FLEISCH T H, SILLS R A. Large-scale gas conversion through oxygenates: Beyond GTL-FT[J]. Stud Surf Sci Catal, 2004, **147**: 31-36.
- [4] 史高峰, 陈英赞, 陈学福, 张梅, 张兴潜. 聚甲氧基二甲醚研究进展[J]. 天然气化工, 2012, **37**(2): 74-78. (SHI Gao-feng, CHEN Ying-zan, CHEN Xue-fu, ZHANG Mei, ZHANG Xing-qian. Research progress in polyoxymethylene dimethyl ethers [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2012, **37**(2): 74-78.)
- [5] RENATA P, MARIO M. A process for the selective production of dialkyl-polyformals; EP, 1505049A[P]. 2005-09-02.
- [6] 舍林 H, 施特勒费尔 E, 平科斯 R, 豪纳特 A, 特贝恩 G-D, 哈塞 H, 布拉戈夫 S. 制备聚甲醛二甲醚的方法; CN, 101198576A[P]. 2007-10-03. (SCHELLING H, STROEFER E, PINKOS R, HAUNERT A, TEBBEN G D, HASSE H, BLAGOV S. Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers; CN, 101048357A[P]. 2007-10-03.)
- [7] 高晓晨, 杨为民, 刘志成, 高焕新. HZSM-5 分子筛用于合成聚甲醛二甲醚[J]. 催化学报, 2012, **33**(8): 1389-1394. (GAO Xiao-chen, YANG Wei-min, LIU Zhi-cheng, GAO Huan-xin. Catalytic performance of HZSM-5 molecular sieve for synthesizing of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, **33**(8): 1389-1294.)

- [8] 赵启, 王辉, 秦张峰, 吴志伟, 武建兵, 樊卫斌, 王建国. 分子筛催化剂上甲醇与三聚甲醛缩合制聚甲醛二甲醚[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(12): 918-923.  
(ZHAO Qi, WANG Hui, QIN Zhang-feng, WU Zhi-wei, WU Jianbing, FAN Wei-bin, WANG Jian-guo. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and trioxymethylene with molecular sieves as catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(12): 918-923.)
- [9] 陈婷, 王亮, 陈群, 何明阳. 大孔强酸性阳离子交换树脂催化甲缩醛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.  
(CHEN Ting, WANG Liang, CHEN Qun, HE Ming-yang. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and trioxymethylene with cation resin as catalyst[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2012, **28**(5): 456-462.)
- [10] 刘现立, 田恒水, 王贺玲, 潘冬冬. 甲醛低聚反应研究[J]. 广东化工, 2009, **36**(9): 23-25.  
(LIU Xian-li, TIAN Heng-shui, WANG He-ling, PAN Dong-dong. Study on polymerization of formaldehyde[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, **36**(9): 23-25.)
- [11] 赵强, 李为民, 陈清林. Brønsted 酸性离子液体催化合成聚甲醛二甲醚的研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(4): 463-468.  
(ZHAO Qiang, LI Wei-min, CHEN Qing-lin. Synthesis of poly(oxymethylene) dimethyl ethers catalyzed by Brønsted acid ionic liquids[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, **41**(4): 463-468.)
- [12] 黄宝华, 汪艳飞, 杜志云, 张焜, 方岩雄, 周蓓蕾, 黎子进. 酸性离子液体的合成和光谱表征[J]. 分析测试学报, 2007, **26**(4): 478-483.  
(HUANG Bao-hua, WANG Yan-fei, DU Zhi-yun, ZHANG Kun, FANG Yan-xiong, ZHOU Bei-lei, LI Zi-jin. Synthesis and spectroscopic characterization of several acidic ionic liquids[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, **26**(4): 478-483.)
- [13] 刘伟伟, 将平平, 陈旻, 魏猛. Brønsted 酸性离子液体催化合成油酸甲酯的研究[J]. 中国油脂, 2009, **34**(7): 47-50.  
(LIU Wei-wei, JIANG Ping-ping, CHEN min, WEI MENG. Synthesis of methyl oleate catalyzed by Brønsted acid ionic liquids[J]. China Oils and Fats, 2009, **34**(7): 47-50.)
- [14] 吴芹, 董斌琦, 韩明汉, 左宜赞, 金涌. 新型 Brønsted 酸性离子液体的合成与表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **10**(27): 2027-2031.  
(WU Qin, DONG Bin-qi, HAN Ming-han, ZUO Yi-zan, JIN Yong. Synthesis and characterization of novel Brønsted acidic ionic liquids[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, **10**(27): 2027-2031.)