

doi: 10.11830/ISSN.1000-5013.201606089



氯球固载化离子液体的制备及其 在乙酸异戊酯合成中的应用

郑好英, 杜慷慨

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以氯球为载体, 合成 3 种固载化离子液体 $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$, $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$ 和 $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Br}]$; 然后, 以这 3 种固载化离子液体作为催化剂, 以乙酸和异戊醇为原料, 催化合成乙酸异戊酯. 在具有最好催化性能的 $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$ 的催化作用下, 进一步探讨反应温度、催化剂用量、酸醇的量比和反应时间对酯化产率的影响. 结果表明: 以 $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$ 为催化剂, 酸醇的量比为 2 : 1, 催化剂用量为酸醇总量的 2.5%, 反应温度为 115 °C, 反应时间为 2 h 的优化条件下, 乙酸异戊酯的产率最高可达 96.8%, 且催化剂重复使用 6 次后仍能保持较高的产率, 稳定性较好.

关键词: 固载化离子液体; 乙酸异戊酯; 催化性能; 酯化产率

中图分类号: TQ 426

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2017)06-0824-06

Synthesis of Supported Ionic Liquids With Chloromethyl Polystyrene and Its Application on Esterification for Isoamyl Acetate

ZHENG Haoying, DU Kangkai

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Three supported ionic liquids, including $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$, $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$ and $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Br}]$, were synthesized with chloromethyl polystyrene. Then, isoamyl acetate was synthesized using these three supported ionic liquids as catalyst and acetic acid and isoamyl alcohol as raw materials. Among them, $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$ performed the best catalyst performance and was chosen for further study. The effects of reaction temperature, the dosage of catalyst, the molar ratio of acetic acid to isoamyl alcohol, and the reaction time on the yield were discussed. The results showed that the optimum conditions were: molar ratio of acetic acid to isoamyl alcohol was 2 : 1, the quantity of catalyst was 2.5% of the total mass of reactants, the reaction temperature was 115 °C, and the reaction time was 2 h. Under these conditions, $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$ presented excellent catalyst efficacy and stability for synthesizing isoamyl acetate with the yield 96.8%, and the yield could still keep in a high value after reusing six times.

Keywords: supported ionic liquids; isoamyl acetate; catalyst performance; esterification yield

离子液体是一种新型的环境友好型溶剂和液体型催化剂, 近年来其研究领域不断得到扩展^[1-4], 目前已成功应用于酯的合成^[5-7]. 虽然功能化离子液体是多种催化过程^[8-10]的优良催化剂, 但由于其固有的液体特性, 使其不能广泛用于化学工业. 将异相催化剂与功能化离子液体的优点结合到一起, 制备固

收稿日期: 2016-06-30

通信作者: 杜慷慨(1963-), 男, 副教授, 博士, 主要从事有机合成及配合物合成的研究. E-mail: dukang@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21246008); 福建省科技计划重点资助项目(2013H0027); 福建省自然科学基金资助项目(2016J01060)

载功能化离子液体^[11-12], 可以克服均相催化剂的这些缺点. 聚苯乙烯树脂^[13]的热稳定性好, 对酸碱等化学试剂稳定, 而氯甲基化的聚苯乙烯(氯球)上的氯原子反应活性高, 易于功能化, 交联方式和交联度也易控制, 被广泛地应用化学工业^[14-18]. 乙酸异戊酯具有香蕉和梨的愉悦香味, 常作调香剂和定香剂^[19], 也可作为溶剂^[20]. 工业上一般采用浓硫酸作为催化剂, 利用乙酸和异戊醇直接酯化而成, 但其反应选择性差、副产物多、反应时间长、产品质量差、后处理繁琐, 易造成环境污染. 因此, 寻求高效绿色的新型催化剂已然成为现代化工生产的重要目标之一^[21]. 本文采用键合法^[22], 将酸功能化的离子液体固载到氯球上, 制备固载化离子液体催化剂, 并将其用于催化乙酸异戊酯的合成.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1) 试剂. 1,3-丙磺酸内酯, 咪唑, 环己烷, 乙酸, 异戊醇等, 均为市售分析纯; 氯球(氯甲基化聚苯乙烯微球), 交联度为 1%, 粒径为 100~200 目.

2) 仪器. DF-101S 型集热式恒温磁力加热搅拌器(河南省予华仪器有限公司); Anton Paar DMA4500 型密度仪(奥地利 Anton Paar 公司); FTIR-84 型红外光谱仪(日本岛津公司); 安捷伦 6890N 型气相色谱仪(美国安捷伦公司); Vario ELⅢ型元素分析仪(德国 Elementar 公司); WAY 型阿贝折光仪(上海光学仪器有限公司).

1.2 催化剂的制备

催化剂的制备过程参考文献[22], 采用键合法合成了 3 种固载化离子液体, 即[PS-Im-C₃H₆SO₃H][HSO₄](催化剂 1), [PS-Im-C₃H₆SO₃H][Cl](催化剂 2)和[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Br](催化剂 3).

- 1) 前驱体[PS-Im]和中间体[PS-Im-C₃H₆SO₃]^[22]的制备同文献[22].
- 2) 固载化离子液体[PS-Im-C₃H₆SO₃H][HSO₄]的制备. 在 100 mL 的圆底烧瓶中按质量体积比为 1 : 10 的比例加入中间体[PS-Im-C₃H₆SO₃]和二氯甲烷, 剧烈搅拌下缓慢滴加浓硫酸, 室温搅拌 30 min 后, 于 90 ℃冷凝回流 2 h; 反应结束后静置、冷却, 用 40 ℃的温水浸泡 10 min, 抽滤并用蒸馏水洗涤, 于 60 ℃真空干燥一夜, 即可得到固载化的离子液体[PS-Im-C₃H₆SO₃H][HSO₄]. 相应的, [PS-Im-C₃H₆SO₃H][Cl]和[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Br]的制备方法与[PS-Im-C₃H₆SO₃H][HSO₄]的制备相同.

1.3 催化剂的表征

通过元素分析测定固载化离子液体中 N 的质量分数来表征其固载量; 用扫描电镜(SEM)来考察氯球固载前后表面微观形状的变化; 利用溴化钾压片法来测定 3 种催化剂在 4 000~500 cm⁻¹波数范围内的红外光谱; 用热重(TG)测 3 种催化剂的热稳定性.

1.4 乙酸异戊酯的合成

向 50 mL 的 3 颈烧瓶中加入 0.04 mol 的异戊醇、0.08 mol 的乙酸、2.5 mL 环己烷和相对于酸醇总量 2.5% 的催化剂, 用分水器分水, 于 115 ℃加热回流反应 2 h. 反应结束后, 冷却, 过滤分离催化剂, 将滤液依次用蒸馏水、5% 的碳酸氢钠溶液、饱和氯化钠溶液洗涤, 并用无水硫酸镁干燥后进行常压蒸馏, 收集 136~143 ℃的馏分, 可得到无色透明且具有浓郁果香味的液体产品. 测其折光率为 1.400 3, 与文献[23]相近. 产品的纯度用气相色谱测定.

用移液管量取 0.5 mL 反应后烧瓶里的液体于容量瓶中, 加丙酮稀释并定容到 50 mL, 混合均匀后取少量用于气相色谱测定. 气相色谱测得的数据用 C 表示, 生成乙酸异戊酯的质量计算式为

$$m = [0.5(m_2 - m_1) / \rho] \times [(C \times 100 \times 0.5) / 1\,000]. \tag{1}$$

式(1)中: m 为生成的乙酸异戊酯的质量; m_1 为反应前的质量; m_2 为反应后的质量; ρ 为反应结束后圆底烧瓶中液体的密度. 由此可得, 乙酸异戊酯的产率(η)为乙酸异戊酯实际生成质量与理论质量的比值.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性能比较

在 0.04 mol 异戊醇, 酸醇的量比为 2 : 1, 催化剂用量为酸醇总量的 2.5%, 2.5 mL 环己烷, 反应温

度为 115 ℃,反应时间为 2 h 的条件下,分别使用 3 种催化剂催化合成乙酸异戊酯.结果表明:在合成乙酸异戊酯的反应中,不添加催化剂的反应产率非常低,为 38.6%;添加浓硫酸作催化剂时,反应产率较高,达到 87.6%;而当加入固载化离子液体后,酯化产率很高,[PS-Im-C₃H₆SO₃H][HSO₄],[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Cl][PS-Im-C₃H₆SO₃H][Br]催化合成乙酸异戊酯的产率分别为 90.8%,96.3%,94.2%,催化效果相差不大,都达到 90%以上.

此外,[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Cl]和[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Br]的催化效果相近.由于催化剂制备方法和过程类似,[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Cl]的产率最高,且盐酸试剂的价格比氢溴酸低.因此,从试剂成本等方面综合考虑,选用该催化剂来探索酯化反应过程中相关因素对酯化产率的影响.

2.2 乙酸异戊酯最佳合成条件的确定

分别考察反应温度(θ)、催化剂用量(ρ)、酸醇的量比($n(\text{酸}):n(\text{醇})$)和反应时间(t)等合成条件对乙酸异戊酯酯化产率(η)的影响,结果如表 1 所示.

表 1 合成条件对乙酸异戊酯酯化产率的影响

Tab.1 Effect of synthesis conditions on esterification of isoamyl acetate

合成 条件	$\theta/^\circ\text{C}$				$\rho/\%$				$n(\text{酸}):n(\text{醇})$				t/h			
	105	110	115	120	1.5	2.0	2.5	3.0	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1	1.0	1.5	2.0	2.5
$\eta/\%$	69.8	76.1	96.6	85.1	75.1	86.3	96.3	80.2	51.1	76.2	96.4	85.4	87.6	89.0	96.7	87.1

2.2.1 反应温度对酯化产率的影响 固定催化剂的量为酸醇总量的 2.5%,酸醇的量比为 2:1,加入 2.5 mL 环己烷作带水剂,设定温度范围为 105~120 ℃,回流反应 2 h,得到反应温度(θ)对产率(η)的影响,结果如表 1 所示.由表 1 可知:随着反应温度的升高,酯化产率逐渐增加,当反应温度为 115 ℃时,酯化产率可达 96.6%,但进一步提高温度后,产率反而降低.这是因为酯化反应是可逆反应,当反应达到平衡时,反应变为热力学控制.因此,升高温度有利于酯化反应的进行;但是太高的温度会导致副反应发生,可能醇分子内羟基被质子化,脱水生成副产物烯烃或醚,尤其异戊醇为仲醇,温度较高时容易脱水生产烯烃,酯化产率反而会下降.故反应温度控制在 115 ℃.

2.2.2 催化剂用量对酯化产率的影响 固定酸醇的量比为 2:1,其他条件不变,加入不同配比的催化剂,结果如表 1 所示.由表 1 可知:催化剂量增加时,酯化产率逐渐升高,当催化剂配比为 2.5%时,酯化率达到最大值;继续增加催化剂的用量,平衡转化率不会增加,反而因为催化剂吸附产品而使收率稍有降低.因此,催化剂配比选择 2.5%较为合适.

2.2.3 酸醇的量比对酯化产率的影响 其他条件不变下,改变酸醇的量比,在 115 ℃下回流反应 2 h,结果如表 1 所示.由表 1 可知:当其他的条件不变时,随着反应中酸醇的量比的增加,酯化产率明显增加,当酸醇的量比为 2:1 时,产率最高可达 96.4%;但继续增加酸醇比,产率反而会有所下降.这是因为酯化反应是可逆反应,增加酸醇的量比,使冰乙酸过量,可促使异戊醇转化为乙酸异戊酯,所以产率增加;但当酸醇比太大时,乙酸过量太多,反而造成体系中异戊醇浓度过低,生成酯的反应速率减慢,不利于酯化反应的进行,所以酯化产率反而下降.

2.2.4 反应时间对酯化产率的影响 在其他条件不变的情况下,于 115 ℃下回流不同的时间,结果如表 1 所示.由表 1 可知:随着反应时间(t)增加,酯化产率逐渐升高,当反应时间为 2 h 时,酯化产率达到 96.7%,进一步延长反应时间,产率反而下降.这是因为酯化反应是可逆反应,在反应达到平衡前,反应属于动力学控制,延长反应时间,产率会逐渐增加;但当达到平衡后,反应转为热力学控制,此时延长反应时间反而会有利于副反应发生(醇内分子脱水生成烯烃或醚),致使酯化产率降低.因此,反应时间以 2 h 为宜.

2.3 催化剂使用的重复性

将前一次反应液通过倾析保留催化剂,催化剂直接用于下一次反应,在最佳条件下,考察催化剂的重复使用次数对酯化产率的影响.结果表明:催化剂重复使用次数分别为 1,2,3,4,5,6 时,乙酸异戊酯酯化产率分别为 96.7%,92.7%,87.4%,80.1%,75.1%和 72.2%.

催化剂[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Cl]在重复使用 6 次后,虽然酯化产率有所下降,但仍然保持在较高值,说明此时催化剂仍然具有较高活性,是合成乙酸异戊酯的良好催化剂.随着重复次数的增加,酯化产

率不断下降,究其原因有 3 个主要方面.

1) 催化剂重复使用过程中酯化产率降低,可能是由于酸性离子液体的负载量减少引起的. 对重复使用 6 次后的催化剂进行元素分析测定,结果酸性离子液体的负载量(L)为 $1.840\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,与反应前($1.952\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)相比稍有降低. 氯球的苯环上的亚甲基比较活泼,在催化反应的过程中,受其他试剂的作用,原来被固载化的离子液体,可能被其他基团取代,使得发生催化作用的活性中心减少了,因而降低了催化活性.

2) 催化剂骨架是聚苯乙烯树脂,由于催化过程中的不断加热,使聚苯乙烯骨架受热作用后,表面微孔发生了萎缩,使得催化剂的比表面积减少,从而使催化活性降低.

3) 在酯化反应过程中,可能伴随有醇脱水成烯或其他副反应产物,覆盖在催化剂表面,掩盖了部分催化中心,从而使其活性降低.

2.4 催化剂的表征

2.4.1 元素分析 元素分析采用 Elementar 公司的 Vario EL III 型元素分析仪,由氮质量分数可计算出酸性离子液体的负载量($L=1\,000\times w/28$. 其中, L 为酸性离子液体的负载量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; w 为元素的质量分数). 催化剂 $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$ 的元素分析结果,如表 2 所示.

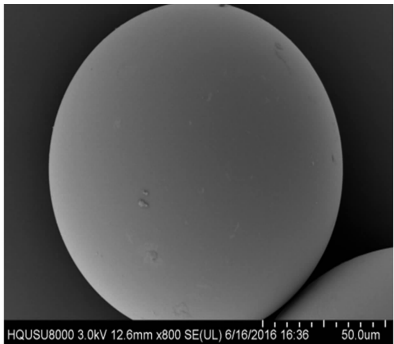
表 2 催化剂 $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$ 的元素分析结果
Tab. 2 Elemental analysis results of catalyst $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$

$[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$	$w/\%$			$L/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
	C	H	N	
反应前	63.580	6.318	5.467	1.952
反应 6 次后	59.165	7.417	5.153	1.840

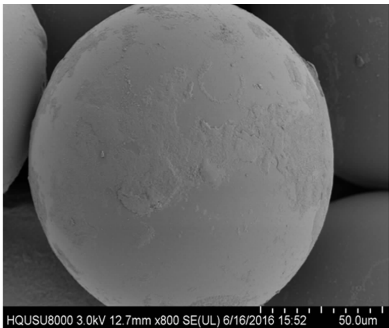
2.4.2 扫描电镜分析 通过扫描电镜(SEM)来表征固载前后微观形貌的变化,如图 1 所示. 由图 1 可知:未固载的氯球表面较为光滑,而制备的几种固载化离子液体催化剂表面有一层薄膜层,说明离子液体成功固载在氯球上. 由图 1(e)可知:氯球表面仍有薄膜层存在,相比反应前更薄了. 说明固载化的离子液体经多次催化反应后,因受温度或副产物等因素的影响,表面的催化中心略有减少.

2.4.3 红外光谱分析 通过傅里叶红外光谱(FT-IR)对氯球和所制备的 3 种催化剂进行分析,如图 2 所示. 由图 2 可知:3 种催化剂的红外谱图上面都出现有相似峰, $1\,450$ 和 $1\,548\text{ cm}^{-1}$ 分别为 $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰, $3\,148$ 和 $1\,146\text{ cm}^{-1}$ 为咪唑环内 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动和弯曲振动的特征峰, $1\,231\text{ cm}^{-1}$ 为磺酸基 $\text{S}-\text{O}$ 键伸缩振动峰, $1\,037$ 和 825 cm^{-1} 则分别为磺酸基团上 $\text{S}=\text{O}$ 键的对称伸缩振动峰和 $\text{S}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰. 同时,氯球上的功能基团 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($1\,264\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动峰)在 3 种固载化离子液体中都消失了. 说明 3 种离子液体已经成功固载在氯球上了.

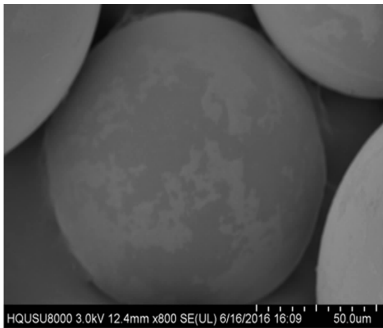
2.4.4 热重分析 采用热重分析(TG)对氯球和所制备的 3 种催化剂进行分析,如图 3 所示. 由图 3 可知:由于催化剂 $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$ 表面吸附了水,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有 2%



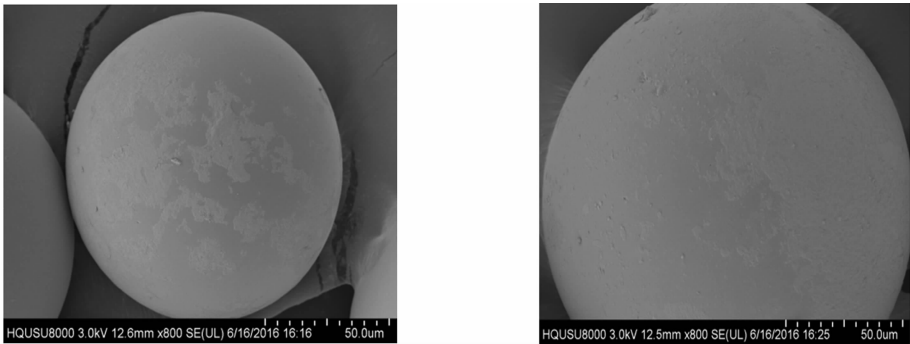
(a) 氯球表面形貌



(b) 固载化 $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$



(c) 固载化 $[\text{PS-Im-C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][\text{Cl}]$



(d) 固载化 [PS-Im-C₃H₆SO₃H][Br] (e) 反应 6 次后的氯球表面

图 1 氯球表面固载前后表面微观形貌的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of micro-topography of surface before and after surface immersion

的失质量;当 338~483 ℃ 时,可以检测到有 37%左右的明显失质量.这是因为离子液体从氯球表面脱离与聚苯乙烯骨架的键合作用,固载化离子液体[PS-Im-C₃H₆SO₃H][HSO₄]可承受的最高温度是 338 ℃;而固载化离子液体[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Cl]和[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Br]的失质量情况基本相似,室温至 112 ℃这一段温度范围内,有 4%左右的失质量.这是由于固载化氯球的表面吸附了水.

接着在 322~484 ℃ 范围内有 48%左右的失质量.这是由于离子液体从氯球表面脱离和聚苯乙烯骨架的键合作用,该温度下,聚苯乙烯骨架也被破坏,并发生分解的缘故.

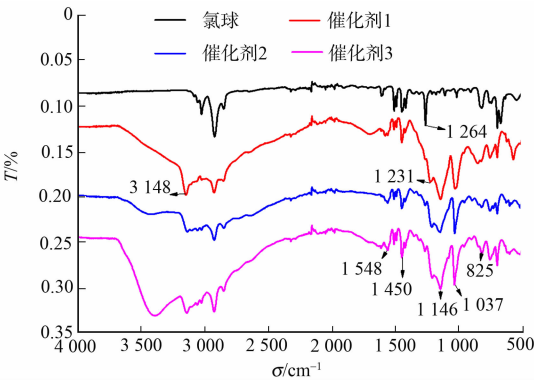


图 2 氯球和所制备催化剂的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of chloromethyl polystyrene and prepared catalyst

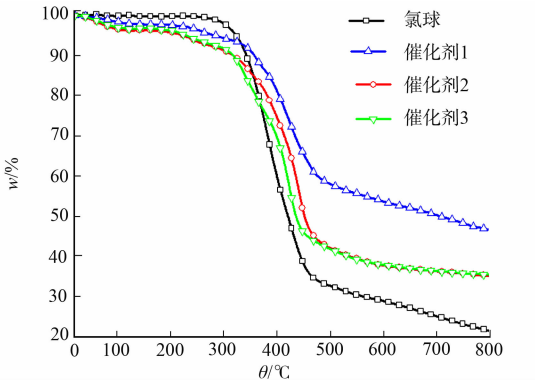


图 3 氯球和所制备催化剂的热重曲线图

Fig. 3 Thermogravimetric curves of chloromethyl polystyrene and prepared catalyst

3 结 论

1) 通过键合法将离子液体固载在氯球上,制备 3 种固载化离子液体[PS-Im-C₃H₆SO₃H][HSO₄], [PS-Im-C₃H₆SO₃H][Cl]和[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Br],且测得其固载量为 1.952 mmol · g⁻¹.

2) 将制备得到的固载化离子液体用于催化合成乙酸异戊酯的反应,结果表明:[PS-Im-C₃H₆SO₃H][Cl]具有最好的催化活性.用此作催化剂具有对设备腐蚀小、反应时间短、产率高、后处理简单,以及催化剂可重复使用等优点.

3) 乙酸异戊酯的最佳合成条件:酸醇的量比 2 : 1,催化剂用量为酸醇总量的 2.5%,反应温度 115 ℃,反应时间 2 h.在此优化条件下,乙酸异戊酯的产率最高达 96.7%,且催化剂重复使用 6 次后仍能保持较高的产率.

参考文献:

[1] LIU J H, CHENG S Q, ZHANG J L, *et al.* Reverse micelles in carbon dioxide with ionic-liquid domains[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(18): 3313-3315. DOI: 10. 1002/anie. 200605019.
[2] 董彬, 郑利强. 离子液体参与构筑的微乳液: 离子液微乳液[J]. *中国科学(化学)*, 2010, 40(9): 1266-1275.

- [3] 张星辰. 离子液体: 从理论基础到研究进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [4] 刘鹰. 离子液体在催化过程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [5] 郑永军, 郁有祝. Lewis 酸性离子液体 bmimPF₆ 催化合成乙酸异戊酯[J]. 日用化学工业, 2011, 41(4): 278-280.
- [6] DONG Linlin, HE Ling, TAO Guohong, *et al.* High yield of ethyl valerate from the esterification of renewable valeric acid catalyzed by amino acid ionic liquids[J]. RSC Adv, 2013, 3(14): 4806-4813. DOI: 10. 1039/C3RA23034A.
- [7] YANG Zhen, CUI Xianbao, JIE Huimin. Kinetic study and process simulation of transesterification of methyl acetate and isoamyl alcohol catalyzed by ionic liquid[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(4): 1204-1215. DOI: 10. 1021/ie503853v.
- [8] Jr DAVIS J H. Task-specific ionic liquids[J]. Chemistry Letters, 2004, 33(9): 1072-1077. DOI: 10. 1002/chin. 200501222.
- [9] 孙亚飞, 林金清, 左霜, 等. 功能化季铵盐离子液体在制备生物柴油中的应用[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2011, 32(6): 657-662. DOI: 10. 11830/ISSN. 1000-5013. 2011. 06. 0657.
- [10] 赵强, 林金清. 磺酸基功能化季铵盐离子液体催化油酸制备生物柴油[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2013, 34(6): 662-666. DOI: 10. 11830/ISSN. 1000-5013. 2013. 06. 0662.
- [11] MEHNERT C P. Supported Ionic liquid catalysis[J]. Chemistry: A European Journal, 2005, 11(1): 50-56. DOI: 10. 1002/chem. 200400683.
- [12] GU Yanlong, LI Guangxing. Ionic liquids-based catalysis with solids: State of the art[J]. Advanced Synthesis and Catalysis, 2009, 351(6): 817-847. DOI: 10. 1002/adsc. 200900043.
- [13] SCOTT K, BASOV N, JACHUCK R J J, *et al.* Reactor studies of supported ionic liquids rhodium-catalysed hydrogenation of propene[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2005, 83(10): 1179-1185. DOI: 10. 1205/cherd. 04303.
- [14] 徐臻瑾, 万辉, 管国锋. 聚苯乙烯负载酸性离子液体催化剂的制备及催化性能[J]. 石油化工, 2010, 39(9): 971-976.
- [15] XU Zhenjin, WAN Hui, MIAO Jinmei, *et al.* Reusable and efficient polystyrene-supported acidic ionic liquid catalyst for esterifications[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 332(1/2): 152-157. DOI: 10. 1016/j. molcata. 2010. 09. 011.
- [16] 肖禾. 功能化聚苯乙烯微球的制备及其处理造水白纸中 DCS 的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [17] 万敏, 高保娇, 程伟, 等. 基于醛基化改性的交联聚苯乙烯微球制备席夫碱型螯合树脂的研究[J]. 化学通报, 2012, 75(2): 166-171.
- [18] 程磊, 岳晨, 林陵, 等. 氯甲基聚苯乙烯树脂接枝聚季铵盐型杀菌剂的制备及其杀菌性能[J]. 石油化工, 2010, 39(1): 75-80.
- [19] 吕宝兰, 周海龙, 杨水金, 等. 硅胶负载硅钨酸催化合成乙酸异戊酯[J]. 精细与专用化学品, 2012, 20(3): 41-43. DOI: 10. 3969/j. issn. 1008-1100. 2012. 03. 017.
- [20] 周原, 刘新玲, 张春娟, 等. 硅胶固载磷钼杂多酸催化合成醋酸异戊酯[J]. 精细石油化工, 2002(5): 14-16. DOI: 10. 3969/j. issn. 1003-9384. 2002. 05. 005.
- [21] 张永丽, 杨慧群. 固体超强酸 SO₄²⁻/Fe₂O₃/ZnO/ZrO₂ 的制备及其催化合成乙酸异戊酯[J]. 应用化工, 2012, 41(8): 1380-1383. DOI: 10. 3969/j. issn. 1671-3206. 2012. 08. 021.
- [22] YANG Jinbei, ZHOU Lihua, GUO Xiaoting, *et al.* Study on the esterification for ethylene glycol diacetate using supported ionic liquids as catalyst: Catalysts preparation, characterization, and reaction kinetics, process[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 147-157. DOI: 10. 1016/j. cej. 2015. 05. 096.
- [23] 张爱梨, 张小丽, 孟庆民. 磷钨、硅钨杂多酸催化合成乙酸异戊酯[J]. 辽宁化工, 2001, 30(2): 75-77. DOI: 10. 3969/j. issn. 1004-0935. 2001. 02. 011.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)