

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201805020



聚氯甲基苯乙烯的功能化及其 在酯化反应中的应用

杜慷慨, 郑好英

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以聚氯甲基苯乙烯为载体,通过键合法连接磺酸丙基咪唑,制备固载化离子液体 $[\text{PS-Im}^+-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-]$,并用元素分析、红外光谱(FT-IR)和热重(TG)对其进行表征。以对甲基苯磺酸根为阴离子,将固载化离子液体作为水杨酸丁酯合成的催化剂,通过正交法实验,研究酯化反应的温度、时间、催化剂加入量及醇酸摩尔比反应条件对酯化产率的影响。结果表明:反应温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 1.5 h 、催化剂用量为反应物质量的 6% 、醇酸摩尔比为 $2:1$ 是合成水杨酸丁酯的最优工艺条件;催化剂重复使用 6 次后,酯化仍有较高的产率。

关键词: 聚氯甲基苯乙烯; 功能化; 离子液体; 咪唑; 水杨酸丁酯

中图分类号: TQ 426

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2018)06-0879-06

Functionalization of Chloromethyl Polystyrene and Its Application in Esterification

DU Kangkai, ZHENG Haoying

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

Abstract: The supported ionic liquids $[\text{PS-Im}^+-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-]$ were prepared using chloromethyl polystyrene as supporting material and the propyl sulfosate imidazole bonded on the resin. The products were characterized by elemental analysis, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TG). Further, the supported ionic liquids were used as esterification catalyst on *n*-butyl salicylate with salicylic acid and *n*-butyl alcohol, using *p*-methyl phenyl sulfonate as anion. The influence of the reaction temperature, reaction time, the dosage of catalyst, and the initial molar ratio (butanol/salicylic acid) on esterification yield was studied through orthogonal and single factor experiment. The optimum conditions were as follows: the reaction temperature was $120\text{ }^\circ\text{C}$, the time was 1.5 h , the dosage of catalyst was 6% based on the mass of salicylic acid and *n*-butyl alcohol, and the molar ratio was $2:1$. In addition, the esterification still had higher yield when the catalyst was reused for 6 times.

Keywords: chloromethyl polystyrene; functionalization; ionic liquids; imidazole; *n*-butyl salicylate

离子液体由于对环境友好的物理和化学特性而备受关注^[1-2]。离子液体的结构具有可设计性,因此,可将离子液体称为“绿色可设计溶剂”^[3-4],其在电化学、分离过程、聚合、加成、缩合及 Friedel-Crafts 等反应中是优良的溶剂和催化剂^[5-13]。然而,离子液体存在价格较高、不容易与产品分离等缺点,因此,研

收稿日期: 2018-05-29

通信作者: 杜慷慨(1963-),男,副教授,博士,主要从事高分子材料改性及有机合成的研究。E-mail: dukang@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21246008);福建省自然科学基金资助项目(2016J01060)

究者将离子液体固载到固体材料表面上^[14-17]. 固载化有活性炭吸附法、浸渍嫁接法、硅胶载体键合法,以及高聚物载体键合法等^[18-25]. 水杨酸丁酯在日用化工和食品添加领域有广泛应用,目前工业上主要采用浓硫酸作为催化剂合成水杨酸丁酯,但副反应多、选择性差,且浓硫酸易腐蚀设备,废液污染环境. 近年来,研究者积极探寻水杨酸和正丁醇酯化反应的新型催化剂,并取得了一定的进展^[26-30]. 在 高 分 子 材 料 中,聚苯乙烯的热稳定性较好,易于键合,常被用作载体而功能化^[23-26]. 本文用正交法实验,研究催化剂酯化反应的反应温度、反应时间、催化剂用量、醇酸摩尔比因素对合成水杨酸正丁酯的影响,并考察固载化离子液体的重复使用性能.

1 实验部分

1.1 主要实验试剂及装置

实验试剂. 聚氯甲基苯乙烯(氯球,PS-CH₂Cl)的交联度为 1%,粒径大小为 100~200 目(天津南开和成科技有限公司);其他试剂均为市售分析纯,未进一步纯化. 实验装置. FTIR-84 型傅里叶红外光谱仪(日本岛津公司);Vario EL III 型元素分析仪德国(Elementar 公司);Agilent 6890N 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司);DTG-60H 型热重分析仪(日本岛津公司).

1.2 聚苯乙烯的功能化

- 氯球的功能化,固载化离子液体的制备方案^[31]分 3 步.
- 1) 前驱体[PS-Im]的制备. 利用亲核取代反应原理,使氯球与咪唑进行反应,使咪唑的一个 N 原子取代 Cl 原子,在咪唑过量的情况下,使反应接近完全. 将 5 g 氯球置于装有磁力搅拌的 100 mL 圆底烧瓶中,加入 50 mL 甲苯,再加入过量的咪唑,回流反应 24 h. 反应结束后,静置、冷却,抽滤并用丙酮洗涤,60 ℃真空干燥一夜,得到前驱体[PS-Im].
- 2) 固载化离子液体[PS-Im⁺-C₃H₆SO₃⁻]的制备. 在 100 mL 圆底烧瓶中加入前驱体[PS-Im]和 50 mL 甲苯,室温搅拌下,缓慢加入与氯甲基等物质的量的 1,3-丙磺酸内酯,回流反应 24 h. 反应结束后,静置、冷却,抽滤并用丙酮洗涤,60 ℃真空干燥一夜,得到功能化聚苯乙烯,即固载化的离子液体[PS-Im⁺-C₃H₆SO₃⁻].
- 3) 酯化反应催化剂[PS-Im⁺-C₃H₆SO₃H][*p*-CH₃C₆H₄SO₃⁻]的制备. 在 100 mL 圆底烧瓶中加入功能化的聚苯乙烯[PS-Im⁺-C₃H₆SO₃⁻]和 50 mL 甲苯,剧烈搅拌下,缓慢滴加对甲基苯磺酸,室温搅拌 30 min 后,反应回流 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,60 ℃真空干燥一夜,得到固载化离子液体催化剂[PS-Im⁺-C₃H₆SO₃H][*p*-CH₃C₆H₄SO₃⁻].

1.3 固载化离子液体催化剂表征

1.3.1 元素分析 用 Vario EL III 型元素分析仪测定 C,H,N 的质量分数(w),结果如表 1 所示. 表 1 中: L 为催化剂的负载量,mmol · g⁻¹; $w(N)$ 为氮元素的质量分数. 由氮质量分数可计算出固载化离子液体催化剂的负载量,即 $L=1\,000\times w(N)/28$.

表 1 催化剂元素分析结果
Tab. 1 Elemental analysis results of catalyst

项目	$w(C)/\%$	$w(H)/\%$	$w(N)/\%$	$L/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
催化剂	56.630 30	5.931 76	5.466 72	1.952 4
反应 6 次后	57.165 10	6.041 72	5.153 10	1.840 4

1.3.2 红外光谱分析 将一定量样品和适量的溴化钾粉末混合,放在玛瑙研钵体中进行研磨;然后,置于不锈钢膜片中压片成型;最后,在红外光谱(FT-IR)仪上进行红外扫描,波长范围 4 000~400 cm⁻¹.

1.3.3 热稳定性分析 用 TGA-50H 型热重分析仪进行热稳定性分析,称量前对样品进行充分的干燥. 在 N₂ 气氛下保护,升温速率为 10 ℃ · min⁻¹,升温至 800 ℃.

1.4 固载化离子液体催化合成的水杨酸正丁酯

向 100 mL 的三颈烧瓶加入不同比例的水杨酸、正丁醇,以及相应比例的催化剂、分水剂、分水器分水,按不同温度 and 不同时间进行酯化反应. 反应结束后,冷却,过滤分离催化剂,将滤液依次用蒸馏水、质量分数为 5% 的碳酸氢钠溶液及饱和氯化钠溶液洗涤,并用无水硫酸镁干燥后,减压蒸馏,用气相色谱

法分析反应产率.

1.5 气相色谱分析及产率的换算

采用 Agilent 6890N 型气相色谱仪对产物进行分析. 气相色谱检测条件为: 高纯 H_2 为燃气; 高纯 N_2 为载气; 进样口温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$; 柱温为 $250\text{ }^\circ\text{C}$.

将反应产物与标准样品的气相色谱进行比较, 反应的主产物为水杨酸丁酯. 同时, 存在少量副产物苯酚. 用气相色谱峰面积法计算水杨酸的转化率和水杨酸丁酯的选择性. 气相色谱产率的换算式为

$$\begin{aligned}\text{水杨酸转化率} &= \frac{c(\text{水杨酸丁酯}) + c(\text{苯酚})}{c(\text{水杨酸})} \times 100\%; \\ \text{水杨酸丁酯选择性} &= \frac{c(\text{水杨酸丁酯})}{c(\text{水杨酸丁酯}) + c(\text{苯酚})} \times 100\%; \\ \text{水杨酸丁酯产率} &= \text{水杨酸转化率} \times \text{水杨酸丁酯选择性}.\end{aligned}$$

2 结果与讨论

2.1 反应温度对酯化产率的影响

在醇酸摩尔比为 2 : 1、催化剂用量为反应物质量的 6%、反应时间为 1.5 h 的条件下, 酯化反应温度(θ)对水杨酸丁酯的产率影响, 如图 1 所示.

由图 1 可知: 催化剂在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时具有最高的产率; 温度升高, 能加快酯化反应的进行, 但对平衡产率的提高没有贡献. 因为当反应温度进一步升高时, 氯球因受热, 使氯球内的孔道发生坍塌, 造成表面结构的破坏而减弱催化作用. 因此, 反应温度在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时具有最高的产率.

2.2 催化剂用量对酯化产率的影响

在反应温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、醇酸摩尔比为 2 : 1、反应时间为 1.5 h 的条件下, 催化剂用量(m)对水杨酸丁酯的产率影响, 如图 2 所示.

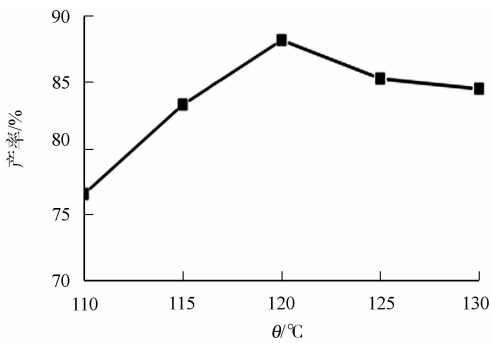


图 1 反应温度对酯化产率的影响
Fig. 1 Influence of temperature reflex on esterification yield

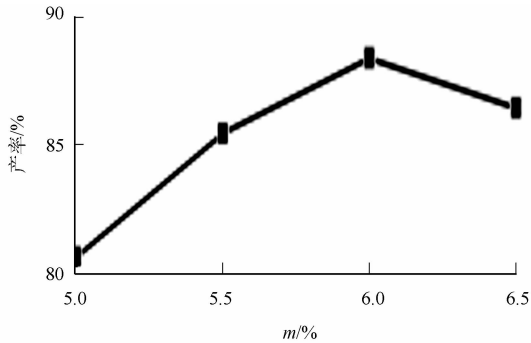


图 2 催化剂用量对酯化产率的影响
Fig. 2 Influence of catalyst amount on esterification yield

由图 2 可知: 水杨酸丁酯的产率随着催化剂用量的增加而增加, 当催化剂用量达到反应物质量的 6% 时, 产率最高; 当继续增大催化剂用量, 酯化产率并没有增加, 反而有些许降低. 可能是因为催化剂对酸或醇的表面作用, 并吸附产品而使收率略有降低. 因此, 选择用量为反应物质量 6% 的催化剂.

2.3 反应时间对酯化产率的影响

在反应温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、醇酸摩尔比为 2 : 1、催化剂用量为反应物质量的 6% 的条件下, 不同反应时间(t)对水杨酸丁酯产率的影响, 如图 3 所示.

由图 3 可知: 酯化产率随着酯化反应时间的延长而增大, 当反应时间达到 1.5 h 时, 产率最大; 延长反应时间, 酯化反应的产率并没有继续增加. 这是因为进一步延长反应时间, 正反应基本平衡, 而副反应也同时增加, 并不能使酯化反应产率增加. 因此, 选择反应时间为 1.5 h.

2.4 醇酸摩尔比对酯化产率的影响

在反应温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、催化剂用量为反应物质量的 6%、反应时间为 1.5 h 的条件下, 不同醇酸摩尔

比(n)对水杨酸丁酯产率的影响,如图 4 所示.

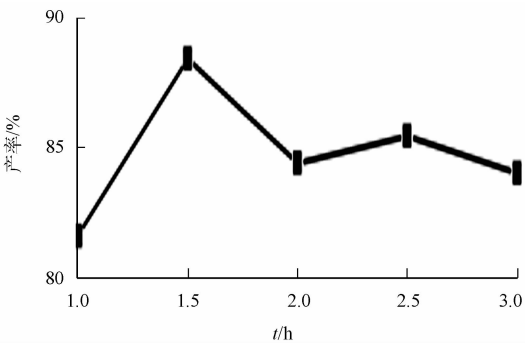


图 3 反应时间对酯化产率的影响
Fig. 3 Influence of reaction time on esterification yield

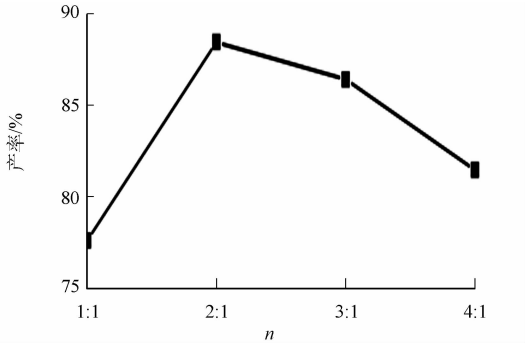


图 4 醇酸摩尔比对酯化产率的影响
Fig. 4 Influence of alkyd molar ratio on esterification yield

由图 4 可知:随着醇加入量的增加,酯化产率明显增加,当醇酸摩尔比为 2 : 1 时,产率最高;继续增加醇的量,产率反而下降.这是因为酯化反应是可逆反应,增加醇酸摩尔比,使正丁醇过量,可促使水杨酸转化为水杨酸丁酯,所以酯化产率增加;但当醇酸摩尔比过大时,正丁醇过量太多,反而造成体系中水杨酸物质量的浓度过低,不利于酯化反应的进行,酯化产率反而下降.因此,选择醇酸摩尔比为 2 : 1.

2.5 固载化离子液体的重复使用性能

功能化聚苯乙烯催化剂经过简单的过滤和无水乙醇洗涤,干燥后便可直接用于下一次酯化反应中.在最优条件,即反应温度为 120 ℃、醇酸摩尔比为 2 : 1、催化剂用量为反应物质量的 6%、反应时间为 1.5 h 的条件下,酯化产率最高可达 86.6%.催化剂对水杨酸丁酯合成反应的重复使用性能,结果如图 5 所示.图 5 中: k 为重复使用的次数.

由图 5 可知:催化剂重复 6 次时,其酯化产率有所降低,但还可以继续使用.这是因为固载化离子液体催化剂在使用过程中,因氯球表面的孔道受热发生变型或孔道被副产物阻断,使得催化中心数量减少,从而使酯化产率随着催化次数的增加而降低.

2.6 红外光谱分析

固载化离子液体[PS-Im⁺-C₃H₆SO₃H][*p*-CH₃C₆H₄SO₃⁻]的红外光谱(FT-IR),如图 6 所示.图 6 中: σ 为波数.

由图 6 可知:在 3 162 cm⁻¹ 和 2 920 cm⁻¹ 处的吸收峰为咪唑环上 C-H 和 -CH₂ 峰;1 572 cm⁻¹ 和 1 445 cm⁻¹ 处为咪唑环上的 C=C, C=N 伸缩振动峰;1 152 cm⁻¹ 处为 -SO₃H 和 -SO₃⁻ 上的 S=O 的伸缩振动共同产生的,因而该吸收峰强度较大;1 037 cm⁻¹ 处为 -SO₃H 和 -SO₃⁻ 上的 S-O 的伸缩振动峰;864 cm⁻¹ 和 762 cm⁻¹ 处分别为 C-H 对二取代和间二取代面外弯曲振动峰.

2.7 TG 分析

对合成的固载化离子液体[PS-Im⁺-C₃H₆SO₃H][*p*-CH₃C₆H₄SO₃⁻]进行热重(TG)分析,结果如图 7 所示.

由图 7 可知:从室温到 100 ℃ 有一定程度的失重(不超过 4% 的质量分数),这是催化剂在空气中吸附水份引起的;在 100~220 ℃ 范围内,催化剂基本没有变化;在 220~460 ℃ 有一段很明显的分解温度平台,这是因为固载化离子液体催化剂从氯球表面断裂

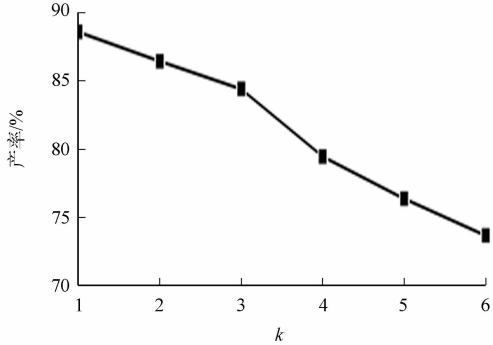


图 5 催化剂重复使用次数对酯化产率的影响
Fig. 5 Influence of catalyst reusing times on esterification yield

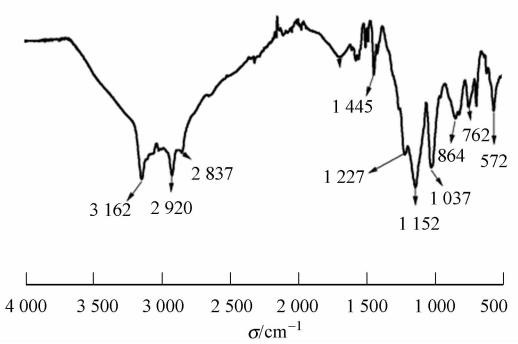


图 6 催化剂的红外光谱图
Fig. 6 Infrared spectral of catalyst

而脱离,同时,聚苯乙烯骨架也被破坏,并发生分解.因此,在温度低于 220 ℃时,固载化离子液体催化剂的结构是比较稳定,一般的酯化反应温度都低于 220 ℃,催化剂可用于酯化反应中.虽然催化剂的分解温度在 220 ℃以上,但因为其骨架是大孔型聚苯乙烯,在不到 220 ℃时,氯球表面及内部孔道会受热发生变形,使其催化中心锐减,导致催化活性减弱.

3 结论

将聚氯甲基化苯乙烯功能化,制备固载化离子液体催化剂 $[\text{PS-Im}^+-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-]$,并用作酯化反应催化剂;然后,以正交实验和单因素实验探讨反应温度、反应时间、催化剂用量、醇酸摩尔比等因素对酯化反应工艺的影响规律.

温度是最主要的影响因素,最佳的工艺合成条件为:反应温度 120 ℃、反应时间为 1.5 h、催化剂用量为反应物质量的 6%、醇酸摩尔比为 2 : 1. 在最佳的酯合成条件下,酯化产率可达 86.6%. 固载化离子液体 $[\text{PS-Im}^+-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-]$ 经重复使用 6 次,酯化产率有一定程度的降低,但仍能作为酯化反应的催化剂.

参考文献:

- [1] HOLBREY J D, SEDDON K R. Ionic liquids [J]. *Clean Products and Processes*, 1999, 1(4): 223-236. DOI: 10. 1007/s100980050036.
- [2] BRENNECKE J F, MAGINN E J. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing [J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(11): 2384-2389. DOI: 10. 1002/aic. 690471102.
- [3] BONHOTE P, DIAS A P, PAPAGEORGIOU N, *et al.* Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts[J]. *Inorganic Chemical*, 1996, 35(5): 1168-1178. DOI: 10. 1021/ic951325x.
- [4] KOCH V R, NANJUNDIAH C, APPETECCHI G B, *et al.* The interracial stability of li with two new solvent-flee ionic liquids: 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium imide and methide[J]. *Electrochem Soc*, 1995, 142(7): 116-118. DOI: 10. 1149/1. 2044332.
- [5] YANG Hongzhou, GU Yanlong, DENG Youquan, *et al.* Electrochemical activation of carbondioxide in ionic liquid; Synthesis of cyclic carbonates at mild reaction conditions[J]. *Chemical Communications*, 2002(3): 274-275. DOI: 10. 1039/B108451H.
- [6] SONG C E, ROH E J. Practical method to recycle a chiral (salen) mnepoxidation catalyst by using an ionic liquid [J]. *Chemical Communications*, 2000, 27(10): 837-838. DOI: 10. 1039/B001403F.
- [7] KIM K S, DEMBERELNYAMBA D, LEE H. Size-selective synthesis of gold and platinum nanoparticles using novel thiol-functionalized ionic liquids [J]. *Langmuir*, 2004, 20(3): 556-560. DOI: 10. 1021/la0355848.
- [8] WASSERSCHIED P, GOEDON C M, HILGERS C, *et al.* Ionic liquids: Polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher-olefins with cationic Ni complexes[J]. *Chem Commun*, 2001 (13): 1186-1187. DOI: 10. 1039/B101400P.
- [9] TANG Long, DING Li, CHANG Weixing, *et al.* SnCl_2 -mediated carbonyl allylation of aldehydes and ketones in ionic liquid[J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47(3): 303-306. DOI: 10. 1016/j. tetlet. 2005. 11. 022.
- [10] 郝苏霞, 王桂荣, 栾艳勤, 等. 离子液体在 Friedel-Crafts 反应中应用进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(6): 953-957. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613. 2009. 06. 001.
- [11] 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.
- [12] 刘晔, 李敏, 路勇, 等. 功能离子液体复合体系中钯催化的 Heck 偶联反应[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(4): 723-726. DOI: 10. 3321/j. issn: 0251-0790. 2007. 04. 02. 3.
- [13] 孙晓杰, 邢钧, 翟毓秀, 等. 离子液体在气相色谱固定相中的应用[J]. *化学进展*, 2014, 26(4): 647-656. DOI: 10. 7536/PC130847.

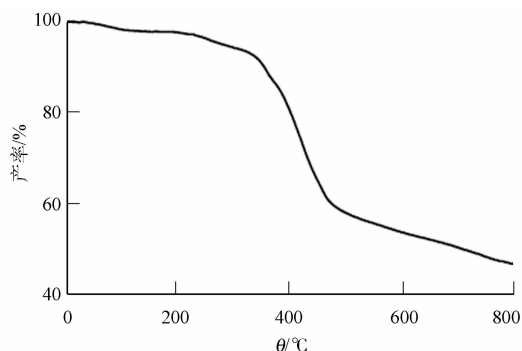


图 7 固载化离子液体的热重曲线图
Fig. 7 TG curves of supported ionic liquids

- [14] CHRISTIAN P, MEHNERT D. Supported ionic liquid phases[J]. Chemistry European Journal, 2005, 11(1): 50-56. DOI: 10. 1002/chem. 200400683.
- [15] LI Dongmei, SHI Feng, GUO Shu, *et al.* One-pot synthesis of silica gel confined functional ionic liquids: Effective catalysts for deoxygenation under mild conditions[J]. Tetrahedron Lett, 2004, 45(2): 265-268. DOI: 10. 1002/chin. 200415062.
- [16] 崔露丹, 马磊. 功能化活性炭固载离子液体催化剂[J]. 浙江化工, 2012, 43(10): 12-15. DOI: 10. 3969/j. issn. 1006-4184. 2012. 10. 004.
- [17] 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.
- [18] 曹渊, 文毅, 徐彦琴, 等. 介孔分子筛固载离子液体及其在催化有机反应中的应用[J]. 化学通报, 2012, 75(10): 879-885. DOI: 10. 14159/j. cnki. 0441-3776. 2012. 10. 010.
- [19] 汤小芳, 冯雷, 祁贵国. 硅胶固载[HSO₃-Pmim]HSO₄催化合成对羟基苯甲酸乙酯[J]. 日用化学工业, 2013, 43(6): 441-444. DOI: 10. 13218/j. cnki. csdc. 2013. 06. 008.
- [20] 余加祐, 王明章, 张秀玲, 等. 固载化离子液体在催化加氢反应中的研究进展[J]. 大连工业大学学报, 2008, 27(2): 123-128. DOI: 10. 19670/j. cnki. dlgydxxb. 2008. 02. 008.
- [21] 郑好英, 杜慷慨. 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[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2017, 38(6): 824-829. DOI: 10. 11830/ISSN. 1000-5013. 2016. 06089.
- [22] ZHANG Qiang, LUO Jun, WEI Yunyang. A silica gel supported dual acidic ionic liquid: An efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of amidoalkyl naphthols[J]. Green Chemistry, 2010, 12(12): 2246-2254. DOI: 10. 1039/C0GC00472C.
- [23] 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.
- [24] MIAO Jinmei, WAN Hui, SHAO Yanbing, *et al.* Acetalization of carbonyl compounds catalyzed by acidic ionic liquid immobilized on silica gel[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2011, 348(1/2): 77-82. DOI: 10. 1016/j. molcata. 2011. 08. 005.
- [25] FIRDOVSI S T, YAGHOUB M, PARVIN A E. Transesterification reaction of dimethyl terephthalate by 2-ethylhexanol in the presence of heterogeneous catalysts under solvent-free condition[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2007, 25(2): 246-249. DOI: 10. 1002/cjoc. 200790049.
- [26] 孟启, 戎志峰, 肖网琴, 等. Cyclen 型聚苯乙烯树脂的结构与吸附性能[J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(4): 13-16. DOI: 10. 3969/j. issn. 1002-1396. 2014. 04. 005.
- [27] JIANG Yingying, WU Youting, WANG Wenting, *et al.* Permeability and selectivity of sulfur dioxide and carbon dioxide in supported ionic liquid membranes[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(4): 594-601. DOI: 10. 1016/S1004-9541(08)60249-9.
- [28] 魏作君, 李艳, 李斐瑾, 等. 固定化 Brønsted 酸性离子液体催化酯化反应[J]. 化工学报, 2009, 60(6): 1452-1458. DOI: 10. 3321/j. issn: 0438-1157. 2009. 06. 018.
- [29] MIAO Jinmei, WAN Hui, GUAN Guofeng. Synthesis of immobilized Brønsted acidic ionic liquid on silica gel as heterogeneous catalyst for esterification[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(5): 353-356. DOI: 10. 1016/j. catcom. 2010. 10. 014.
- [30] 杨雨林, 肖明, 王跃川. SO₃H⁻功能化离子液体的合成及用于催化酯化反应的研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(7): 1055-1059. DOI: 10. 3969/j. issn. 1004-1656. 2013. 07. 026.
- [31] 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.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)