

磁性氧化石墨烯负载离子液体 催化碳酸二甲酯的合成

杜晨辉,周宇辰,张卫红*,李永昕
(常州大学石油化工学院,江苏常州 213164)

摘要:通过共价键接枝法制备以磁性氧化石墨烯为载体、咪唑盐型碱性离子液体为活性中心的负载型催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIm}]\text{OH}$ 。通过 FT-IR、TGA、XRD 等手段对样品进行表征,考察了催化剂质量、原料摩尔比、反应时间、反应温度等条件对甲醇和碳酸乙烯酯合成碳酸二甲酯的酯交换反应的影响。实验结果表明,催化剂质量为 0.1 g、反应温度为 90°C 、 $n(\text{MeOH}):n(\text{EC})=10:1$ 、反应时间为 3 h 时,DMC 的收率达到 95%,选择性达到 99%。通过外部磁场将催化剂从反应体系中分离,重复使用 5 次后,催化剂仍能保持良好的催化活性。

关键词:碳酸二甲酯;酯交换;磁性氧化石墨烯;碱性离子液体

中图分类号:TQ225

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)09-0141-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.09.030

Synthesis of dimethyl carbonate catalyzed by magnetic graphene oxide supported ionic liquid

DU Chen-hui, ZHOU Yu-chen, ZHANG Wei-hong*, LI Yong-xin

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Graphene oxide immobilized imidazolium-type basic ionic liquid ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIm}]\text{OH}$) is prepared through covalent binding method. The properties of the catalyst are verified by means of FT-IR, TGA and XRD. It is evaluated in the transesterification of ethylene carbonate with methanol to generate dimethyl carbonate (DMC). Reaction conditions including reaction time, reaction temperature, molar ratio of MeOH:EC and catalyst dosage are investigated. Under optimum reaction conditions, i. e., 5 h, 90°C , molar ratio of MeOH to EC at 10:1 and 0.1 g catalyst, the yield and selectivity to DMC reaches 95% and 99%, respectively. Furthermore, this catalyst can be simply separated from the system by an external magnet, and remains stable catalytic activity after recycled at least for 5 runs.

Key words: dimethyl carbonate; transesterification; magnetic graphene oxide; basic ionic liquid

碳酸二甲酯(DMC)是一种绿色溶剂,可用于生产聚碳酸酯、燃料油添加剂及在锂电池中作为电解质等^[1-3]。目前,最常见用于大规模生产 DMC 的工艺有光气法^[4]、氧化羰基法^[5]和酯交换法^[6]。光气法存在原料剧毒和腐蚀设备等缺点,氧化羰基法存在催化剂易失活、反应条件较为苛刻等缺点。而酯交换法合成 DMC 工艺具有环境友好、条件温和等优点,因而受到科研工作者的广泛关注。

碱性离子液体在催化酯交换反应中具有良好的性能。骆铭等^[7]以碱性离子液体(BmIm)Im 为催化剂合成了碳酸二丙酯。孙伟民^[8]以碱性离子液体[OHBMIM]PhCOO 为催化剂合成出碳酸甲乙酯。马程明等^[9]制备了 4 种咪唑盐碱性离子液体用于酯交换法合成碳酸二甲酯。但是,碱性离子液体作为催化剂存在用量大及其回收过程复杂等问题,而将

离子液体通过一定方式与载体相结合可以解决这一问题。

氧化石墨烯(GO)是一种优良的催化剂载体材料,表面含有较多的羟基、羧基和环氧基等含氧官能团,从而使之表面易功能化成为负载 Fe_3O_4 和各种催化剂的载体。Doustkhah 等^[10]合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}-\text{Pr}-\text{SO}_3\text{H}$ 并用于双甲酮、苯甲醛和邻苯二甲酰肼的缩合反应。Xie 等^[11]将脂肪酶固载到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 上用于大豆油和甲醇酯交换合成生物柴油。毕淑娟等^[12]将辣根过氧化物酶固载到磁性氧化石墨烯上用于苯酚的降解。但迄今为止,磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 负载碱性离子液体尚未见文献报道。

笔者以磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 为载体,利用硅烷偶联剂的桥联作用,在载体的表面嫁接了碱性离子液

收稿日期:2018-12-14;修回日期:2019-07-12

基金项目:江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心创新型人才支持项目(ACGM2018-03-16)

作者简介:杜晨辉(1991-),男,硕士研究生,研究方向为离子液体的制备及其应用,SummerRoman0121@126.com;张卫红(1972-),女,博士,副教授,研究方向为催化材料和有机合成,通讯联系人,zhangweihong@cczu.edu.cn。

[bSIIm]OH 制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIIm}]\text{OH}$, 其合成过程如图 1 所示。通过 FT-IR、TGA、XRD 等手段对催化剂进行表征, 并将 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIIm}]\text{OH}$ 首次用于催化碳酸乙烯酯 (EC) 和甲醇 (MeOH) 合成 DMC 的酯交换反应, 优化了催化剂用量、原料配比、反应时间、反应温度等工艺条件。

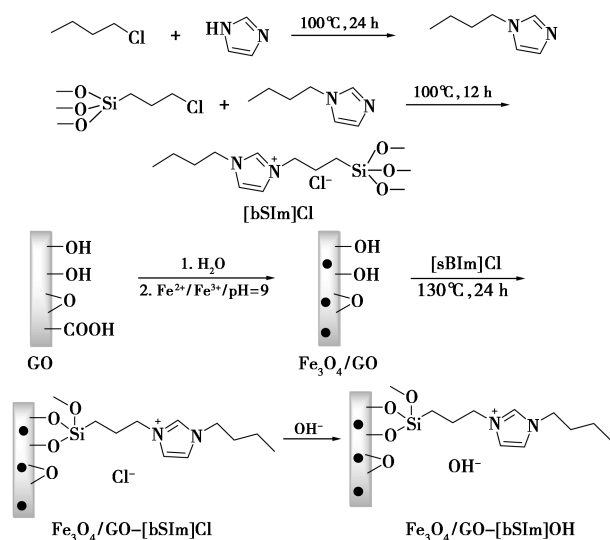


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIIm}]\text{OH}$ 的合成过程

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸乙烯酯 (EC, 99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; 咪唑 (99%), 上海麦克林生化科技有限公司生产; 浓氨水 (分析纯), 天津市科密欧化学试剂开发中心生产; FeCl_3 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、甲醇、无水乙醇、氯代正丁烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、乙酸乙酯、乙醚、甲苯、氢氧化钾等试剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

美国 Bruker 公司生产的 TENDOR 27 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR); 法国 Seteram 公司生产的 Labsys Evo/seteram 型热重分析仪 (TGA, 氮气气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $50 \sim 750^\circ\text{C}$); 日本理学生产的 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源)。

1.2 实验过程

1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 的制备

氧化石墨烯的合成采用改性 Hummers 法, 其合成过程见文献 [13]。利用化学共沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ [14]: 称取 0.1 g 氧化石墨烯, 加入到 100 mL 去离子水中, 在剧烈搅拌下升温至 80°C , 加

入 13 mmol FeCl_3 和 6.5 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 反应 0.5 h。然后缓慢滴加浓氨水, 调节反应体系的 $\text{pH}=9$, 维持 80°C 继续反应 4 h。冷却至室温, 洗涤至滤液显中性, 用磁铁进行磁性选择。干燥后即得到褐色粉末 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIIm}]\text{OH}$ 的制备

参考文献 [15] 中所述的方法制备 [bSIIm]Cl: 将 20 mmol 咪唑和等摩尔的氯代正丁烷加入到 25 mL 乙醇中, 在 100°C 反应 24 h, 生成淡黄色的 N-丁基咪唑, 乙醚洗涤 3 次, 真空干燥; 然后等摩尔的 N-丁基咪唑与 3-氯丙基三甲氧基硅烷混合, 仍在 100°C 反应 12 h; 反应结束用乙醚洗涤并真空干燥, 得到 1-(3-氯丙基三甲氧基) 硅基-3-丁基咪唑氯化物, 记为 [bSIIm]Cl。

将 0.8 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 和 [bSIIm]Cl 加入到 50 mL 甲苯中, 在 130°C 反应 24 h。冷却至室温, 真空过滤, 用水和乙醇充分洗涤滤饼。随后在室温条件下用浓度为 1 mol/L 的氢氧化钾水溶液进行阴离子交换, 反应 24 h 后过滤, 用水洗涤至滤液的 $\text{pH}=8$, 真空干燥得到催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIIm}]\text{OH}$ 。催化剂经 CHN 元素分析, 依据 N 的含量可以计算出 [bSIIm]OH 的负载量为 0.354 mmol/g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 。

1.3 酯交换反应过程

将 25 mmol EC、250 mmol MeOH 和 0.1 g 催化剂加入到 25 mL 圆底烧瓶中, 升温至 90°C 并搅拌 3 h。待反应结束后, 外加磁场分离出催化剂。反应混合物通过气相色谱仪进行定性和定量分析。分离出的催化剂用甲醇淋洗, 50°C 真空干燥 4 h, 用于下一次催化循环。

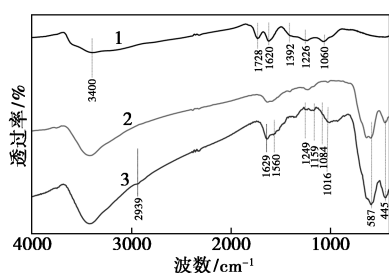
气相色谱分析采用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产的 SP-6890 型气相色谱仪。SE-54 毛细管柱 (柱长 50 m, 柱内径 0.32 mm), FID 检测器, 气化温度 250°C , 检测器温度 250°C 。程序升温: 柱温在 80°C 恒温 2 min 后, 以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 140°C , 保持 10 min。采用内标法 (十二烷为内标) 计算 EC 的转化率和 DMC 的选择性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 FT-IR 分析

GO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIIm}]\text{OH}$ 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

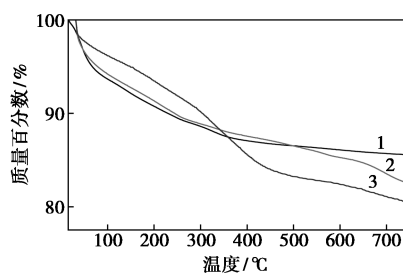
1—GO;2—Fe₃O₄/GO;3—Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH图2 GO、Fe₃O₄/GO、Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH的
FT-IR谱图

从图2中谱线1可以看出,3 400 cm⁻¹处为O—H键的伸缩振动特征峰;1 728 cm⁻¹处为—COOH中C=O键的特征峰;1 620 cm⁻¹为C=C/C—C的伸缩振动特征峰;1 392、1 226 cm⁻¹和1 060 cm⁻¹分别对应C—OH、C—O—C、C—O的特征峰。从图2中谱线2可以看出,在587、454 cm⁻¹处出现新的强吸收峰,这是Fe—O—Fe键的伸缩振动峰^[16];同时1 728(C=O)、1 060 cm⁻¹(C—O)的特征峰消失,1 392 cm⁻¹(C—OH)和1 226 cm⁻¹(C—O—C)的吸收峰强度明显减弱,表明GO的含氧基团和Fe₃O₄的Fe原子之间通过配位键相连接^[17-18]。

从图2中谱线3可以看出,在2 939 cm⁻¹处出现新的吸收峰,归属于和咪唑环相连的烷基链CH₂中C—H对称伸缩振动;在1 620 cm⁻¹处的吸收峰蓝移至1 629 cm⁻¹处且强度明显增强,这是由于咪唑环中C=C键的吸收峰和GO中C=C键吸收峰相重合的缘故^[19];1 560 cm⁻¹处对应咪唑环中C=N键的特征峰;另外在1 249 cm⁻¹处为Si—O—C键的特征峰;1 084 cm⁻¹和1 016 cm⁻¹归属于Si—O—Si的反对称伸缩振动峰^[20-21]。综上所述,离子液体已成功嫁接到Fe₃O₄/GO复合材料上。

2.1.2 TGA分析

Fe₃O₄、Fe₃O₄/GO和Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH的热重曲线如图3所示。

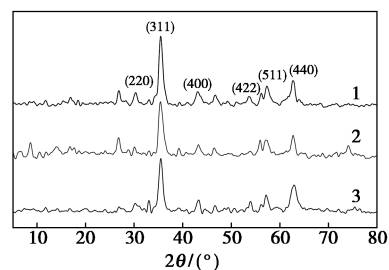
1—Fe₃O₄;2—Fe₃O₄/GO;3—Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH图3 Fe₃O₄、Fe₃O₄/GO、Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH的
TGA谱图

从图3中曲线1可以看出,Fe₃O₄在25~150℃失重7.94%,这是由于Fe₃O₄表面的物理吸附水离去引起;在150~500℃失重为5.53%,原因是Fe₃O₄表面—OH的脱除。从图3中曲线2可以看出,Fe₃O₄/GO在25~150℃失重7.27%,这是由于Fe₃O₄/GO表面的物理吸附水离去引起的;在150~500℃失重6.20%,与Fe₃O₄/GO表面的—OH以及GO中的含氧官能团的脱除有关;500~750℃失重3.84%,归因于Fe₃O₄/GO中GO的碳骨架分解。

从图3中曲线3可以看出,Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH在25~150℃失重为5.07%,由于Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH表面的物理吸附水离去引起;在150~500℃失重11.72%,与Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH表面的—OH、GO中的含氧官能团和锚定的离子液体的分解有关;500~750℃失重为2.66%,与Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH中GO的碳骨架分解有关。综上所述,在反应体系温度下,Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH具有更好的热稳定性。

2.1.3 XRD分析

Fe₃O₄、Fe₃O₄/GO和Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH 3种材料的XRD谱图如图4所示。

1—Fe₃O₄;2—Fe₃O₄/GO;3—Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH图4 Fe₃O₄、Fe₃O₄/GO、Fe₃O₄/GO-[bSIm]OH的
XRD谱图

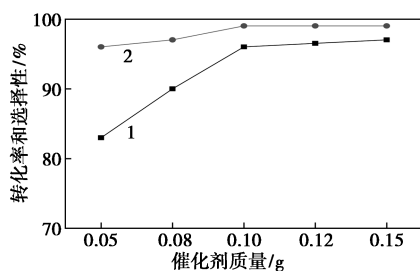
由图4中谱线1可以看出,在2θ=30.10°(220)、35.44°(311)、43.01°(400)、53.49°(422)、57.01°(511)和62.54°(440)处显示了Fe₃O₄中Fe—O衍射峰^[22-23]。衍射峰的位置和相对强度与JCPDS卡号为19-0629的纯磁铁矿标准衍射数据基本相符^[23]。由图4中谱线2可以清晰地看见Fe₃O₄的特征衍射峰,而且2θ=11.1°的GO(002)面特征衍射峰因Fe₃O₄的掺杂而向小角度2θ=8.6°偏移^[24]。GO(002)面的强度较弱,有两方面的原因:一是GO表面功能化后其结构无序化^[25];二是铁氧化合物的衍射峰强度较强,掩盖了GO的特征衍射峰^[26]。在Fe₃O₄/GO嫁接碱性离子液体后,Fe₃O₄/

GO-[bSIIm]OH(图 4 中谱线 3),其 Fe_3O_4 的特征衍射峰强度略有降低,表明离子液体的锚定没有改变 Fe_3O_4 的晶形。

2.2 工艺条件考察

2.2.1 催化剂质量的影响

在 $n(\text{EC}):n(\text{MeOH})=1:10$ 、反应时间为 3 h、反应温度为 90°C 的条件下,考察催化剂质量对催化性能的影响,结果如图 5 所示。



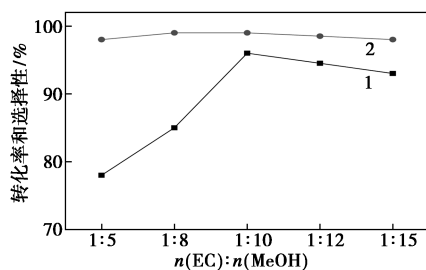
1—转化率;2—选择性

图 5 催化剂质量对 MeOH 和 EC 酯交换反应的影响

由图 5 可以看出,催化剂质量从 0.05 g 增加到 0.10 g 时,EC 的转化率从 82% 升高至 96%,表明适当地增加催化剂质量有利于酯交换反应的进行;而当催化剂质量从 0.10 g 增加到 0.15 g 时,EC 的转化率和 DMC 的选择性提升幅度较小,从经济角度来讲应采用少量催化剂催化反应。因此,催化剂的最佳质量为 0.1 g。

2.2.2 EC 和 MeOH 摩尔比的影响

在催化剂质量为 0.10 g、反应温度为 90°C 、反应时间为 3 h 时,考察 EC 和 MeOH 的摩尔比对催化剂催化性能的影响,结果如图 6 所示。



1—转化率;2—选择性

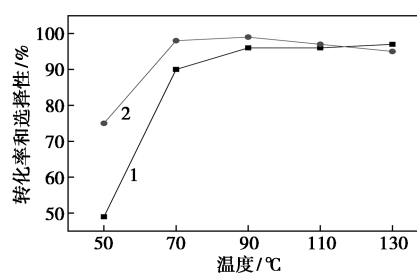
图 6 EC 和 MeOH 的摩尔比对酯交换反应的影响

为促进反应向正向进行,采用甲醇过量的方法。由图 6 可以看出,当 EC 和 MeOH 摩尔比从 1:5 变化至 1:10,EC 的转化率从 78% 增加到 96%;进一步增加 MeOH 的量,EC 的转化率降低至 93%,这是因为

溶液体积的增加降低了催化剂和 EC 的浓度。因此,EC 和 MeOH 的最佳摩尔比为 1:10。

2.2.3 温度的影响

在催化剂质量为 0.10 g、 $n(\text{EC}):n(\text{MeOH})=1:10$ 、反应时间为 3 h 时,考察了反应温度对催化剂催化性能的影响,结果如图 7 所示。



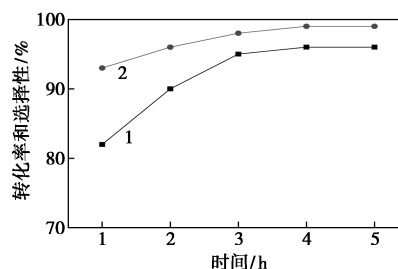
1—转化率;2—选择性

图 7 反应温度对 MeOH 和 EC 酯交换反应的影响

酯交换反应是可逆放热反应,升高温度正逆反应速率均增加。由图 7 可以看出,在未达到平衡前,升高温度使正反应的增长速率高于逆反应的增长速率,从而使反应向正方向进行,并且分子运动速率增加,有效碰撞次数增加,有利于提升 EC 的转化率和 DMC 的选择性;达到平衡后,继续升高温度,酯交换反应向逆方向(吸热方向)进行,另外温度过高体系易发生甲醇的醚化和 DMC 的聚合等副反应^[27],因此,DMC 的选择性略有降低。因此,最佳反应温度为 90°C 。

2.2.4 反应时间的影响

在催化剂质量为 0.1 g、 $n(\text{EC}):n(\text{MeOH})=1:10$ 、反应温度为 90°C 时,考察反应时间对催化剂催化性能的影响,结果如图 8 所示。



1—转化率;2—选择性

图 8 反应时间对 MeOH 和 EC 酯交换反应的影响

由图 8 可以看出,随着反应时间的增长,EC 的转化率和 DMC 的选择性不断增加;反应到 3 h 以后,EC 的转化率和 DMC 的选择性趋于平缓,继续延

长反应时间, EC 的转化率增加幅度较小。因此, 最佳反应时间为 3 h。

2.3 不同催化剂的活性比较

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIm}]\text{OH}$ 与文献所报道的其他负载型离子液体的催化性能比较如表 1 所示。从反应条件的温和性、催化剂的质量以及 DMC 的收率来看, 所合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIm}]\text{OH}$ 催化剂有明显的优势。

表 1 负载 IL 催化剂催化 EC 与 MeOH 酯交换反应比较

编号	催化剂	催化剂质量/mg	温度/℃	时间/h	压力/MPa	DMC 收率/%	文献
1 ^①	QCl-MS41	200	180	4	1.17	59	[28]
2 ^②	BuImBr-CS	200	180	6	1.34	54	[29]
3 ^③	MCF-[SmIm]OH	500	65	5	常压	70	[30]
4 ^④	IGO-W	100	80	6	常压	85	[25]
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}-[\text{bSIm}]\text{OH}$	100	90	3	常压	95	本工作

注:①反应条件:分子筛 MCM-41 嫁接季铵盐离子液体, $n(\text{EC}):n(\text{MeOH})=1:8$, EC 的物质的量为 25 mmol。②反应条件:商业二氧化硅嫁接 BuImBr 离子液体, $n(\text{EC}):n(\text{MeOH})=1:8$, EC 物质的量为 25 mmol。③反应条件:介孔 MCF 嫁接 [SmIm]OH 离子液体, $n(\text{EC}):n(\text{MeOH})=1:10$, EC 的物质的量为 30 mmol。④反应条件:GO 嫁接 [SmIm]OH 离子液体, $n(\text{EC}):n(\text{MeOH})=1:10$, EC 的物质的量为 30 mmol。

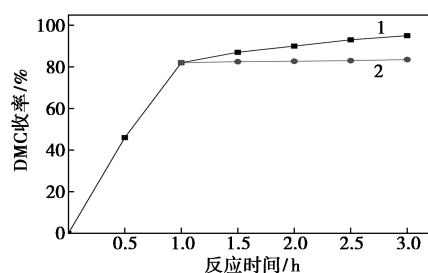
2.4 催化剂重复使用的考察

催化剂的稳定性是负载型催化剂的一个重要性质。在最优条件下催化剂重复使用 5 次后转化率和选择性如表 2 所示。由表 2 可以看出, DMC 依然能保持较高的收率。

表 2 催化剂的循环使用性能

使用次数	1	2	3	4	5
转化率/%	96	95	94	93	93
选择性/%	99	99	97	97	96

热过滤实验更进一步的验证催化剂的稳定性, 结果如图 9 所示。在最优条件下反应 1 h 后, 将催化剂从反应介质中分离出来, 使混合液在无催化剂的条件下继续反应 2 h。实验数据表明, 在催化剂分离后, DMC 的产率基本保持不变。因此可得出结论, 催化剂的活性组分未从 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 上脱离下来, 即通过本方案所合成的催化剂是稳定的, 与催化剂重复使用的结果相符合。



1—正常;2—过滤

图 9 热过滤实验

3 结论

成功地合成了以磁性氧化石墨烯为载体、咪唑盐离子液体为活性中心的负载型催化剂。将其应用于甲醇和碳酸乙烯酯的酯交换反应时, 优化的反应条件: 催化剂质量为 0.1 g、反应温度为 90℃、 $n(\text{MeOH}):n(\text{EC})=10:1$ 、反应时间为 3 h, 此时, DMC 的收率高达 95%。通过外部磁铁可将合成的催化剂从反应体系中分离。重复使用 5 次, 催化剂仍能保持良好的催化活性。该工艺具有催化剂易制备且用量少、DMC 产率高、催化剂分离回收容易等优点。

参考文献

- [1] 赵丹, 王文珍, 贾新刚, 等. 二氧化碳合成有机碳酸酯和聚碳酸丙烯酯的研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(7): 32-38.
- [2] 尹晓刚, 王琳琳, 王野, 等. 增韧聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, (11): 9-12.
- [3] 李柏春, 曾川, 耿钰淞, 等. 利用甲醇与氯气增产碳酸二甲酯的研究[J]. 现代化工, 2018, 38(5): 155-160.
- [4] Matzner M, Kurkcy R P, Cotter R J. The Chemistry of chloroformates [J]. Chemical Reviews, 1964, 64(6): 645-687.
- [5] Wang Y J, Zhao X Q, Yuan B G, et al. Synthesis of dimethyl carbonate by gas-phase oxidative carbonylation of methanol on the supported solid catalyst I. Catalyst preparation and catalytic properties [J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 171(2): 255-260.
- [6] Chen L, Nohair B, Zhao D, et al. Glycerol acetalization with formaldehyde using heteropolyacid salts supported on mesostructured silica [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 549: 207-215.
- [7] 骆铭, 韩生, 何忠义, 等. 碱性离子液体催化合成碳酸二丙酯 [J]. 石油化工, 2011, 40(12): 1316-1320.
- [8] 孙伟民. 离子液体催化酯交换合成碳酸甲乙酯 [J]. 化工新型材料, 2015, (8): 207-209.
- [9] 马程明, 许杰, 薛冰, 等. 碱性离子液体催化碳酸乙烯酯甲醇酯交换合成碳酸二甲酯 [J]. 精细石油化工, 2012, 29(6): 58-62.
- [10] Doustkhah E, Rostammia S. Covalently bonded sulfonic acid magnetic graphene oxide: $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{GO}-\text{Pr}-\text{SO}_3\text{H}$ as a powerful

- hybrid catalyst for synthesis of indazolophthalazinetriones [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 478: 280-287.
- [11] Xie W L, Huang M Y. Immobilization of *Candida rugosa* lipase onto graphene oxide Fe₃O₄ nanocomposite; Characterization and application for biodiesel production [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 159: 42-53.
- [12] 毕淑娟, 雷文雅, 张聪, 等. 磁性氧化石墨烯对 HRP 的固定及对苯酚的催化研究 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 243-246.
- [13] Xu J, Xu M, Wu J, *et al.* Graphene oxide immobilized with ionic liquids: Facile preparation and efficient catalysis for solvent-free cycloaddition of CO₂ to propylene carbonate [J]. Rsc Advances, 2015, 5(88): 72361-72368.
- [14] Liu M, Wen T, Wu X, *et al.* Synthesis of porous Fe₃O₄ hollow microspheres/graphene oxide composite for Cr(VI) removal [J]. Dalton Transactions, 2013, 42(41): 14710-14717.
- [15] Sadjadi S, Heravi M M, Kazemi S S. Ionic liquid decorated chitosan hybridized with clay: A novel support for immobilizing Pd nanoparticles [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 200: 183-190.
- [16] Xiao R, Zhang X, Zhang X, *et al.* Analysis of flavors and fragrances by HPLC with Fe₃O₄@GO magnetic nanocomposite as the adsorbent [J]. Talanta, 2017, 166: 262-267.
- [17] Huang Y, Xiao C F, Huang Q L, *et al.* Magnetic field induced orderly arrangement of Fe₃O₄/GO composite particles for preparation of Fe₃O₄/GO/PVDF membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 548: 184-193.
- [18] Samadi A, Hosseini S M, Mohseni M. Investigation of the electromagnetic microwaves absorption and piezoelectric properties of electrospun Fe₃O₄-GO/PVDF hybrid nanocomposites [J]. Organic Electronics, 2018, 59: 149-155.
- [19] Li Z, Wu S, Ding H, *et al.* Immobilized Cu(II) and Co(II) salen complexes on graphene oxide and their catalytic activity for aerobic epoxidation of styrene [J]. New Journal of Chemistry, 2013, 37(5): 1561-1568.
- [20] Luo S, Xu X, Zhou G, *et al.* Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Pb(II) from wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274: 145-155.
- [21] Zheng W, Tan R, Zhao L, *et al.* Mn²⁺/graphene oxide nanocomposite efficiently catalyzes the epoxidation of alkenes with H₂O₂ [J]. Rsc Advances, 2014, 4(23): 11732-11739.
- [22] Zhang W Y, Kong C, Lu G X. Super-paramagnetic nano-Fe₃O₄/graphene for visible-light-driven hydrogen evolution [J]. Chemical Communications, 2015, 51(50): 10158-10161.
- [23] Liu Y, Huang H, Gan D, *et al.* A facile strategy for preparation of magnetic graphene oxide composites and their potential for environmental adsorption [J]. Ceramics International, 2018, 44(15): 18571-18577.
- [24] Ma W S, Zhao X S. Improving the thermal and mechanical properties of silicone polymer by incorporating functionalized graphene oxide [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(15): 5287-5294.
- [25] Xue B, Wu J, Liu N, *et al.* Facile immobilization of base ionic liquids onto graphene oxide in water at room temperature as heterogeneous catalysts for transesterification [J]. Molecular Catalysis, 2016, 428: 1-8.
- [26] Yang X, Chen C L, Li J X, *et al.* Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants [J]. Rsc Advances, 2012, 2(23): 8821-8826.
- [27] 赵峰, 刘绍英, 李建国, 等. 酯交换合成碳酸二甲酯催化剂研究进展 [J]. 工业催化, 2006, 14(11): 6-11.
- [28] Kim D W, Lim D O, Cho D H, *et al.* Production of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol using immobilized ionic liquids on MCM-41 [J]. Catalysis Today, 2011, 164(1): 556-560.
- [29] Kim K H, Kim D W, Kim C W, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from transesterification of ethylene carbonate with methanol using immobilized ionic liquid on commercial silica [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27(5): 1441-1445.
- [30] Xu J, Wu H T, Ma C M, *et al.* Ionic liquid immobilized on mesocellular silica foam as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate via transesterification [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 464-465: 357-363. ■

DIC 集团将收购巴斯夫全球颜料业务

巴斯夫与精细化工产品公司 DIC 就收购巴斯夫全球颜料业务达成协议。该项交易所涉及现金和无债务的购买价格为 11.5 亿欧元。该交易预计将在 2020 年第四季度完成。该交易也需要得到相关管理机构的批准。

巴斯夫欧洲公司执行董事会成员、负责工业解决方案业务领域的凯礼博士 (Dr. Markus Kamieth) 表示: “我们的目标是找到一个以颜料为核心战略业务的企业, DIC 有着雄心勃勃的发展计划, 并宣布在未来的几年持续发展这一业务。我们确信颜料业务能够在 DIC 旗下充分释放其发展潜能。”

DIC 代表董事、社长执行董事猪野薰 (Kaoru Ino) 就这一协议表示: “DIC 有一个清晰的成长目标, 那就是在 2025 年实现 10 000 亿日元、相当于约 80 亿欧元的销售目标。在这一背景下, 巴斯夫颜料产品组合对我们来说是一个很重

要的战略补充, 能助力 DIC 更为迅速地达到目标。这将帮助我们扩大作为全球领先的颜料供应商之一的地位, 并为我们的客户提供更多元化的解决方案。”

巴斯夫颜料业务高级副总裁、全球颜料品牌 Colors & Effects 总经理 Alexander Haunschild 博士指出, 该协议为业务延续 2016 年以来的增长提供了机遇, 他表示: “我们认为 DIC 是一个愿意为业务的长期成功而投入并不断创新的企业。”

DIC 执行董事、集团旗下专注于颜料市场的太阳化学公司首席执行官 Myron Petruch 补充道: “作为巴斯夫的长期业务合作伙伴, 我们重视巴斯夫员工在颜料业务方面的专知和参与度。通过结合我们的业务, DIC 及太阳化学致力于成为全球最具创新能力的颜料供应商之一。” (马存宇)