

固定化酸性离子液体催化 合成二甘醇二苯甲酸酯

倪 潇, 曹 震, 陶昌明, 胡 燚, 韩毓旺*

(南京工业大学化学与分子工程学院材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 211816)

摘要:将酸性离子液体 1-丁基磺酸-3-甲基咪唑对甲苯磺酸盐($[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIIm}] \text{TS}$) 分别通过凝胶包埋、浸渍、嫁接的方法固定到层析 SiO_2 上, 考察其催化合成二甘醇二苯甲酸酯(DEDB)的效果。研究发现凝胶包埋法制备的催化剂 NJ-4.0 效果最好。通过实验确定了最佳工艺条件为: 反应温度为 165°C , 反应时间为 4 h, $n(\text{苯甲酸}) : n(\text{二甘醇}) = 2.2 : 1$ (二甘醇为 0.1 mol), 催化剂 NJ-4.0 质量为二甘醇质量的 8%, 该条件下合成 DEDB 的产率为 86.2%。

关键词:增塑剂; 二甘醇二苯甲酸酯; 固体酸; 离子液体; 酯化反应

中图分类号: TQ414

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)12-0101-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.12.024

Synthesis of diethylene glycol dibenzoate over immobilized acidic ionic liquid

NI Xiao, CAO Zhen, TAO Chang-ming, HU Yi, HAN Yu-wang*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Acid ionic liquid 1-butylsulfonate-3-methyl imidazole *p*-tosylate ($[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIIm}] \text{TS}$) is immobilized on the chromatography SiO_2 by sol-gel, impregnation and grafting methods respectively. Its catalytic performance in the synthesis of diethylene glycol dibenzoate (DEDB) is investigated. The results indicate that the catalyst NJ-4.0 prepared by sol-gel method shows the best catalytic efficiency. The optimized synthetic conditions for DEDB are gained through experiments as follows: reaction temperature is at 165°C , reaction time lasts for 4 h, $n(\text{benzoic acid}) : n(\text{diethylene glycol}) = 2.2 : 1$, the mass ratio of catalyst NJ-4.0 to diethylene glycol is 8wt%. Under the optimal conditions, the yield of DEDB can reach 86.2%.

Key words: plasticizer; diethylene glycol dibenzoate; solid acid; ionic liquid; esterification

全球用量最大的邻苯二甲酸酯类增塑剂具有易迁移析出和潜在生殖毒性的缺陷, 因此寻找绿色环保的替代产品是当前的研究热点^[1-4]。二甘醇二苯甲酸酯(DEDB)因具有环境友好、材料相容性好等特点而受到了广泛关注, 传统 DEDB 合成方法用浓硫酸作催化剂, 存在产品色泽较深、设备腐蚀严重、废液处理成本高等问题^[5]。文献[6-7]中报道, 以对甲苯磺酸为催化剂, DEDB 产率可达 98%, 但存在产品色度值大(色度 300 号), 催化剂无法回收利用, 反应所需温度高(185°C)等问题。张含平等^[8]以钛酸四丁酯为催化剂, 虽然 DEDB 酯化率为 98%, 但也存在反应所需温度高($>180^\circ\text{C}$), 产品色度值大(色度大于 100 号)等问题。

酸性离子液体具有热稳定性好, 特殊的离子环境, 酸性可调控等优势, 可以应用到多种催化反应中, 但往往存在分离问题和重复利用问题^[9-11]。若将离子液体固定到固相载体上, 可以降低离子液体

用量和成本的同时又能更方便回收利用。劳锡寮等^[12]利用硅胶负载 B 酸性离子液体 *N*-甲基吡咯烷酮硫酸氢盐, 并应用于催化一系列酸醇的酯化反应中, 在降低离子液体用量的同时, 固载化催化剂有更好的催化活性。本实验室之前研究发现, 酸性离子液体 1-丁基磺酸-3-甲基咪唑对甲苯磺酸盐($[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIIm}] \text{TS}$) 能高效催化 DEDB 的合成^[13]。在此基础上, 笔者利用凝胶包埋法、浸渍法和嫁接法对酸性功能化离子液体 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIIm}] \text{TS}$ 进行负载, 考察其在催化合成 DEDB 酯化反应中的催化活性, 同时探究了反应温度、反应时间、投料比例、催化剂用量等条件对酯化反应的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

柱层析 SiO_2 (200~300 目), 青岛海洋化工厂分厂生产; 正硅酸乙酯(TEOS)、盐酸(12 M)、二甘醇、

收稿日期: 2017-06-07

基金项目: 江苏省高校“青蓝工程”; 国家自然科学基金(编号 21676143)

作者简介: 倪潇(1996-), 女, 本科生, 研究方向为工业催化, nixiao_love@njtech.edu.cn; 韩毓旺(1971-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料的合成与表征, 通讯联系人, hanyw@njtech.edu.cn。

苯甲酸、甲苯 1-丁基磺酸-3-甲基咪唑对甲苯磺酸盐($[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIIm}]^+\text{TS}^-$)、3-氯丙基三甲氧基硅烷、二氯甲烷、咪唑、三乙胺、1,4-丁烷磺酸内酯、对甲苯磺酸,均为分析纯;甲醇为 HPLC 级别。

美国戴安(Dionex)U3000-HPLC 高效液相色谱仪;德国 Netzsch 仪器公司 STA409PC 同步热分析仪。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 凝胶包埋离子液体^[14]

在 100 mL 三口烧瓶中加入 10 mL TEOS 和 7 mL 乙醇,加热到 60℃,再加入 0.2~4.0 g 离子液体 1-丁基磺酸-3-甲基咪唑对甲苯磺酸盐($[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIIm}]^+\text{TS}^-$),缓慢滴加 5 mL 浓盐酸,60℃ 老化 12 h,过滤,洗涤,110℃ 真空干燥 24 h,得到凝胶包埋离子液体,根据加入离子液体的质量分别命名为 NJ-0.2、NJ-0.4、NJ-1.0、NJ-2.0、NJ-4.0。

1.2.2 浸渍离子液体^[15]

将 1.0 g 离子液体 1-丁基磺酸-3-甲基咪唑对甲苯磺酸盐($[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIIm}]^+\text{TS}^-$)分别和适量乙醇滴加到 5 g 柱层析 SiO_2 上,室温搅拌 24 h,蒸干乙醇,在 110℃ 下干燥 12 h,得到浸渍 SiO_2 ,命名为 JZ。

1.2.3 嫁接离子液体^[16-17]

嫁接反应原理如图 1 所示。在 250 mL 三口烧瓶中加入 10 g 柱层析 SiO_2 、20 g(100 mmol)2-氯丙基三甲氧基硅烷、200 mL 无水 CH_2Cl_2 、35~40℃ 回流 72 h,之后用无水 CH_2Cl_2 索氏抽提 24 h,在 80℃ 下干燥过夜,得到中间体 A;在中间体 A 中加入 13.6 g(200 mmol)咪唑、28 mL(200 mmol)三乙胺作缚酸剂,200 mL 无水甲苯,在 130℃ 下回流 48 h,之后用乙酸乙酯索氏抽提 24 h,在 80℃ 下干燥过夜,得到中间体 B;在中间体 B 中加入 23.2 g(200 mmol)1,4-丁烷磺酸内酯、200 mL 无水 CH_2Cl_2 、35~40℃ 回流 72 h,之后用无水甲苯索氏抽

提 24 h,在 80℃ 下干燥过夜,得到中间体 C;在中间体 C 中加入 38 g(200 mmol)对甲苯磺酸和 200 mL 水,80℃ 下反应 12 h,水洗 3 次,过滤,在 80℃ 下干燥过夜,得到嫁接离子液体,命名为 JJ。

1.3 DEDEB 的合成

n (苯甲酸): n (二甘醇)=2.0~2.4:1(二甘醇 0.1 mol),催化剂(占二甘醇质量)质量分数为 6%~14%,带水剂甲苯为 10 mL,在 150~170℃ 下于带有磁力搅拌装置和分水器的 100 mL 三口烧瓶中反应 2.5~5.0 h,直至分水器中不再有水生成,反应体系酸值基本保持不变时停止反应。待温度降到室温,回收催化剂,减压回收甲苯,粗产物用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤,中和到 pH 为 7,再水洗 3 次,分液,减压除去水分,得到 DEDEB 产品。

1.4 分析方法

产品纯度用戴安 U3000 液相色谱检测,自动进样,色谱条件:柱温为 30℃(C18,4.6 mm×150 mm,5 μm),流速为 0.80 mL/min(90% 甲醇-10% 水),紫外(230 nm)检测器。

以 DEDEB 标品绘制外标曲线,通过计算定量测定产品产率,标准曲线方程为:

$$y = 0.0004x - 0.0007 \quad (R^2 = 0.9954) \quad (1)$$

其中: x 代表出峰面积, mAU·min; y 代表产品质量浓度, g/L; R 代表相关系数。

产率计算式为:

$$\text{产率} = [(y \cdot 10^{-2} \cdot m_2) / (m_1 \cdot m_3)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_1 代表取样质量, g; m_2 代表粗产品总质量, g; m_3 代表理论产品质量, g。

增塑剂色度按照国标《GB 1664—81 增塑剂外观色泽的测定(铂-钴比色法)》测定;酸值按照《GB/T 1668—2008 增塑剂酸值及酸度的测定》测定;加热减量按照《GB/T 1669—2001 增塑剂加热减量的测定》测定;黏度按照《GB/T 1660—2008 增塑剂运动黏度的测定》测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

2.1.1 TGA 热重分析

3 种方式合成的催化剂以及催化剂 NJ-4.0 重复使用 4 次后对应的 TGA 热重分析图如图 2 所示。第 1 段下降的曲线(<200℃)表示催化剂中水分的散失,第 2 段下降的曲线对应着离子液体的分解,在 350℃ 时分解速率最大,可通过质量损失计算出离子液体负载率(mmol/g)^[18]:

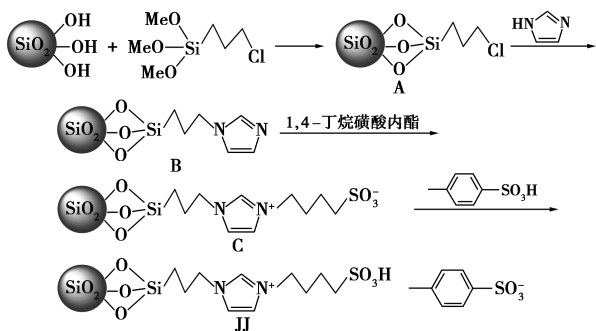


图 1 在 SiO_2 上嫁接酸性离子液体 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMIIm}]^+\text{TS}^-$ 的反应过程

$$\rho = (m_1 \cdot 10^3) / (M \cdot m_{\text{总}}) \quad (3)$$

其中: m_1 代表催化剂损失的质量,g; M 代表基团 $-(\text{CH}_2)_3-[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HIm}]$ TS或离子液体 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HIm}]$ TS摩尔质量,417 g/mol或390 g/mol; $m_{\text{总}}$ 代表催化剂总质量,g。

催化剂JJ的热重损失约为19.8%,离子液体负载率为0.47 mmol/g;催化剂JZ-2.0的热重损失约为16.7%,离子液体负载率为0.43 mmol/g;催化剂NJ-0.2的热重损失约为12.4%,离子液体负载率为0.32 mmol/g;催化剂NJ-0.4的热重损失约为22.1%,离子液体负载率为0.57 mmol/g;催化剂NJ-1.0的热重损失约为36.0%,离子液体负载率为0.92 mmol/g;催化剂NJ-2.0的热重损失约为46.8%,离子液体负载率为1.20 mmol/g;催化剂

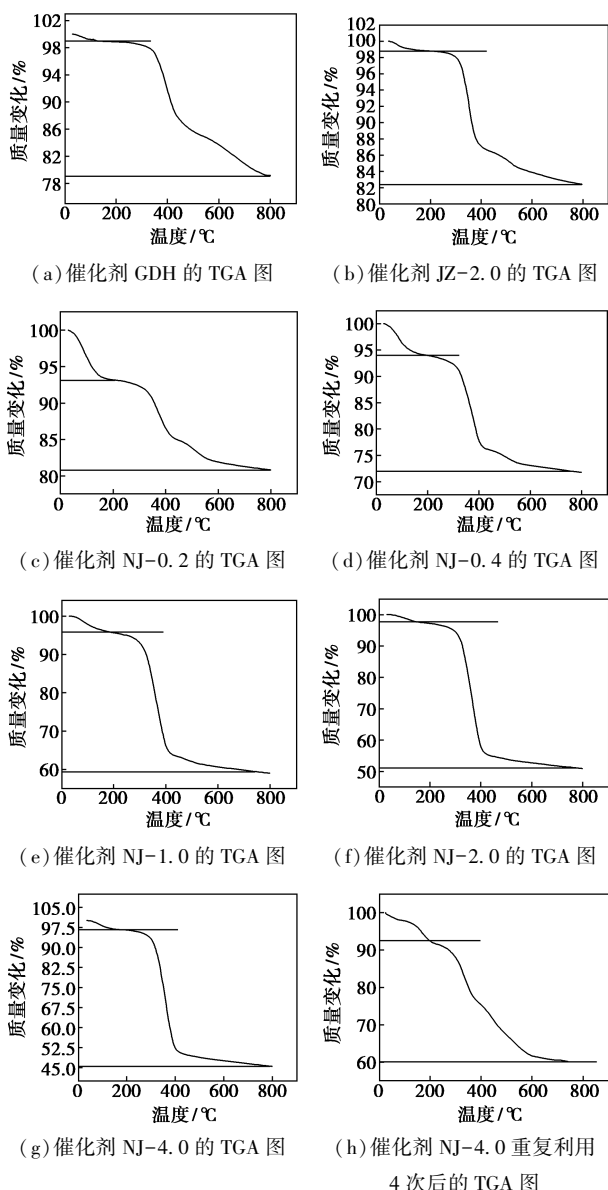


图2 催化剂的TGA图

NJ-4.0的热重损失约为51.9%,离子液体负载率为1.33 mmol/g。重复使用4次后热重损失约为32.5%,离子液体负载率降低至0.83 mmol/g。

2.1.2 红外分析

催化剂JJ、JZ、NJ-4.0的红外谱图如图3所示。由图3可以看出,461 cm^{-1} 是典型的Si—O—Si振动吸收峰,806 cm^{-1} 和强宽峰带1000~1120 cm^{-1} 是Si—OH的典型弯曲振动吸收峰,1220 cm^{-1} 是—SO₃H的伸缩振动吸收峰,2980 cm^{-1} 是亚甲基的C—H伸缩振动,1577 cm^{-1} 和1466 cm^{-1} 是C—N键的伸缩振动和芳环骨架振动,1170 cm^{-1} 是芳环C—H面内变形振动吸收峰,1142 cm^{-1} 是磺酸基的S=O对称伸缩振动,949 cm^{-1} 是咪唑环上C—H键的面内摇摆弯曲振动吸收峰,说明固载化成功^[19-20]。

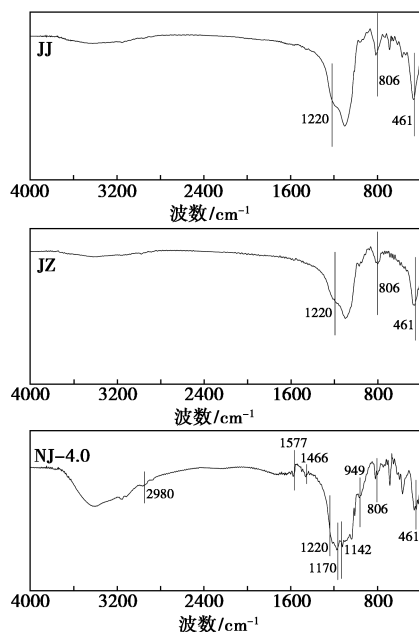


图3 催化剂JJ、JZ、NJ-4.0的红外谱图

2.2 DEDB合成工艺条件考察

2.2.1 催化剂的选择

不同催化剂对DEDB酯化反应催化性能如表1所示。

表1 不同催化剂对DEDB酯化反应催化性能比较

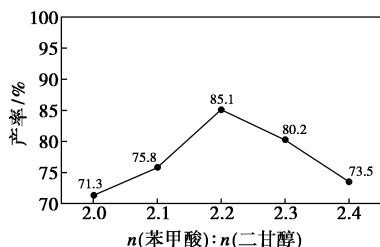
催化剂种类	JJ	JZ	JZ	NJ-0.2	NJ-0.4
产率/% ^①	67.8	78.4	79.6 ^②	45.2	62.0
催化剂种类	NJ-1.0	NJ-2.0	NJ-4.0	NJ-4.0	
产率/% ^①	72.2	83.2	85.1	60.1 ^③	

注:①反应条件: n (苯甲酸): n (二甘醇)=2.2:1, m (催化剂)/ m (二甘醇)=0.08, $T=160^\circ\text{C}$, $t=4\text{ h}$, V (甲苯)=10 mL;②反应条件: n (苯甲酸): n (二甘醇)=2.2:1, m (催化剂)/ m (二甘醇)=0.16, $T=160^\circ\text{C}$, $t=4\text{ h}$, V (甲苯)=10 mL;③反应条件: n (苯甲酸): n (二甘醇)=2.2:1, m (催化剂)/ m (二甘醇)=0.08, $T=165^\circ\text{C}$, $t=4\text{ h}$, V (甲苯)=10 mL,重复使用4次的催化剂。

由表 1 结合图 2 可以看出,在相同反应条件下,凝胶包埋制备的催化剂 NJ-4.0 负载的离子液体最多,催化效果最好,DEDB 产率最高。考虑到 JZ 离子液体实际负载量较 NJ-4.0 低,将 JZ 的用量增加 1 倍,但产率仅略有提高,因此,进一步考察工艺条件时选用催化剂 NJ-4.0。

2.2.2 投料比

$n(\text{苯甲酸}) : n(\text{二甘醇})$ 对 DEDB 酯化反应的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,当酸醇摩尔比为 2.2 时,DEDB 的产率最高为 85.1%。当酸醇摩尔比 < 2.2 时,随着酸醇摩尔比的增加 DEDB 的产率逐渐增加,而当酸醇摩尔比 > 2.2 时,随着酸醇摩尔比的增加 DEDB 的产率反而逐渐降低,因此,选择最佳酸醇摩尔比为 2.2。

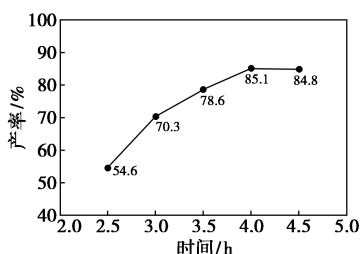


注:反应条件: $m(\text{催化剂}) / m(\text{二甘醇}) = 0.08, T = 160^\circ\text{C}, t = 4\text{ h}, V(\text{甲苯}) = 10\text{ mL}$ 。

图 4 $n(\text{苯甲酸}) : n(\text{二甘醇})$ 对 DEDB 酯化反应的影响

2.2.3 反应时间

反应时间对 DEDB 酯化反应的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着反应时间的增加,DEDB 的产率在前 2.5 ~ 3.5 h 内产率上升明显,3.5 ~ 4.0 h 产率上升速度放缓,并在 4.0 h 时 DEDB 产率达到最高 85.1%,此时反应基本达到平衡,继续延长反应时间产率略有降低,因此,选择 4.0 h 为最佳反应时间。

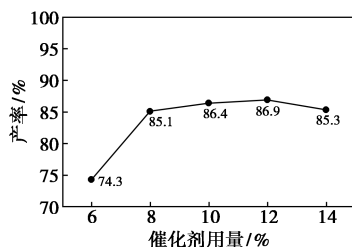


注:反应条件: $n(\text{苯甲酸}) : n(\text{二甘醇}) = 2.2 : 1, m(\text{催化剂}) / m(\text{二甘醇}) = 0.08, T = 160^\circ\text{C}, V(\text{甲苯}) = 10\text{ mL}$ 。

图 5 反应时间对 DEDB 酯化反应的影响

2.2.4 催化剂质量分数

NJ-4.0 质量分数对 DEDB 酯化反应的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着催化剂质量分数的增加,DEDB 的产率提升明显,当催化剂质量分数为 12% 时产率最高,达到 86.9%,继续增加催化剂质量分数,DEDB 产率降低明显,这是由于在该反应体系中催化剂质量分数过大,搅拌不均匀,传质传热受到影响^[21]。考虑到催化剂质量分数在 8% ~ 12% 之间的收率变化不大,选用 8% 为适宜催化剂质量分数。

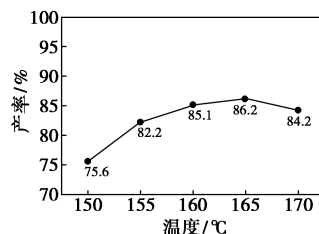


注:反应条件: $n(\text{苯甲酸}) : n(\text{二甘醇}) = 2.2 : 1, T = 160^\circ\text{C}, t = 4\text{ h}, V(\text{甲苯}) = 10\text{ mL}$ 。

图 6 NJ-4.0 质量分数对 DEDB 酯化反应的影响

2.2.5 反应温度

反应温度对 DEDB 酯化反应的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着温度的升高,DEDB 的产率逐步提高,在 165 $^\circ\text{C}$ 时已经达到最大值 86.2%,继续升温产率下降,这是由于高温下有副产物生成所致^[22],因此,反应的最佳温度为 165 $^\circ\text{C}$ 。



注:反应条件: $n(\text{苯甲酸}) : n(\text{二甘醇}) = 2.2 : 1, m(\text{催化剂}) / m(\text{二甘醇}) = 0.08, t = 4\text{ h}, V(\text{甲苯}) = 10\text{ mL}$ 。

图 7 反应温度对 DEDB 酯化反应的影响

2.2.6 催化剂重复利用考察

NJ-4.0 的重复使用性如表 2 所示。由表 2 可以看出,在最佳反应条件下,DEDB 产率为 87.1%,在重复使用 4 次后,催化剂性能显著降低,结合催化剂重复使用后的 TGA 分析发现,质量损失为 32.5%,相比最初的 51.9% 明显降低,这是由于离子液体流失所致。

表2 NJ-4.0的重复使用性

反应次数	0	1	2	3	4
产率/%	86.2	81.5	74.8	69.3	60.1

注:反应条件: $n(\text{苯甲酸}):n(\text{二甘醇})=2.2:1$, $m(\text{催化剂})/m(\text{二甘醇})=0.08$, $T=165^\circ\text{C}$, $t=4\text{ h}$, $V(\text{甲苯})=10\text{ mL}$ 。

2.3 DEDB 性能指标

在最佳反应条件下制备的 DEDB, 经过后处理后色泽澄清, 浅黄色, 用铂钴比色法测得色度值为 80, 酸值为 0.21 mg(NaOH)/g, 加热减量 0.34%, 黏度为 0.12 Pa·s (20°C), 产品各项指标均符合增塑剂工业质量标准。

3 结语

(1) 离子液体 1-丁基磺酸-3-甲基咪唑对甲苯磺酸([(CH₂)₄SO₃HMIIm]TS) 分别通过凝胶包埋、浸渍、嫁接的方法固定到 SiO₂ 上, 通过对 DEDB 的合成考察其催化性能, 发现凝胶包埋法制备的催化剂 NJ-4.0 效果最好。

(2) 通过实验确定了最佳工艺条件为: 反应温度为 165°C, 反应时间为 4 h, $n(\text{苯甲酸}):n(\text{二甘醇})=2.2:1$ (二甘醇 0.1 mol), 催化剂 JN-4.0 质量为二甘醇质量的 8%, 该条件下合成的 DEDB 产率为 86.2%, 所得产品各项指标均符合增塑剂工业质量标准。

(3) 制备的催化剂 NJ-4.0 对于 DEDB 酯化反应具有较好的催化作用, 与浓硫酸、对甲苯磺酸等催化剂相比, 具有反应温度低、产品色度低和催化剂易分离等特点, 但存在重复利用性差, 生成副产物等问题, 在今后的研究中有待进一步改进。

参考文献

[1] Erythropel H C, Maric M, Nicell J A, *et al.* Leaching of plasticizer di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from plastic containers and the question of human exposure[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(24): 9967-9981.

[2] Ourenço A C S, Galbiati V, Corti D, *et al.* The plasticizer dibutyl phthalate (DBP) potentiates chemical allergen-induced THP-1 activation[J]. *Toxicology in Vitro*, 2015, 29(8): 2001-2008.

[3] Carbonell-Verdu A, Garcia-Sanoguera D, Jorda-Vilaplana A, *et al.* A new biobased plasticizer for poly(9(vinyl chloride) based on epoxidized cottonseed oil[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 33(27): 43642.

[4] Lourenço A C S, Galbiati V, Corti D, *et al.* The plasticizer dibutyl

phthalate (DBP) potentiates chemical allergen-induced THP-1 activation[J]. *Toxicology in Vitro*, 2015, 29(8): 2001.

[5] 王树清, 孙冬兵, 高崇. 增塑剂二甘醇二苯甲酸酯的合成工艺研究[J]. *塑料助剂*, 2010, (3): 23-25.

[6] 王强. 一缩二乙二醇二苯甲酸酯的合成[J]. *化学与生物工程*, 2008, 25(2): 57-59.

[7] 王正平, 张含平. 新型增塑剂二甘醇二苯甲酸酯的合成[J]. *应用科技*, 2004, 31(9): 53-55.

[8] 张含平. 二甘醇二苯甲酸酯的合成研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2005.

[9] Amarasekara A S. Acidic ionic liquids [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(10): 6133-6183.

[10] 赵地顺, 刘猛帅, 徐智策, 等. 离子液体催化合成酯研究进展[J]. *化工进展*, 2011, 30(10): 2287-2293, 2323.

[11] 张元元, 邓俊辉, 单玉华, 等. 固定化磺基离子液体催化合成 5-羟甲基糠醛研究[J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(5): 824-829.

[12] 劳锡寮, 方岩雄, 周蓓蕾, 等. 溶胶-凝胶法负载离子液体 [hmmp]HSO₄ 催化剂在酯化反应中的应用[J]. *化工进展*, 2009, 28(11): 1941-1945.

[13] 曹震, 韩毓旺, 黄和, 等. 酸性功能性离子液体催化合成二甘醇二苯甲酸酯[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2017 (录用).

[14] 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的研究[J]. *化工学报*, 2009, 60(6): 1452-1458.

[15] 张虎, 朱佳媚, 何凯歌, 等. 硅胶负载咪唑离子液体的制备及二氧化碳吸附性能[J]. *现代化工*, 2011, 31(11): 45-48.

[16] Xing H, Wang T, Zhou Z, *et al.* Novel Brønsted-acidic ionic liquids for esterifications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 2005, 44(11): 4147-4150.

[17] Valizadeh H, Dinparast L, Noorshargh S, *et al.* Microwave assisted synthesis of hydroxychromenes using imidazole-functionalized silica nanoparticles as a catalyst under solvent-free conditions [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2016, 19(3): 395-402.

[18] Margolese D, Melero J A, Christiansen S C, *et al.* Direct syntheses of ordered sba-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(8): 2448.

[19] Ge J, Gao L, Liu S, *et al.* Catalytic oxidative desulfurization using [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂/H₂O₂/[Bmim]PF₆ system [J]. *Advances in Environmental Protection*, 2014, (4): 112-122.

[20] Khorshidi A, Shariati S. Efficient synthesis of 3,3'-bisindoles catalyzed by Fe₃O₄@MCM-48-OSO₃H magnetic core-shell nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(5): 778-784.

[21] 陈慕华, 陈燕青, 陈思, 等. 活性炭负载钛酸四丁酯催化合成二甘醇二苯甲酸酯[J]. *化工进展*, 2014, 33(5): 1201.

[22] 曹震, 潘学春, 彭钢, 等. 磺酸改性介孔硅材料催化合成二甘醇二苯甲酸酯[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2017 (录用). ■