

Brønsted 酸性离子液体催化酯化 2,6-萘二甲酸二甲酯的合成

秦春曦^{1*}, 陈亮¹, 赵玲²

(1. 中国石化上海石油化工研究院绿色化工与工业催化国家重点实验室, 上海 201208;
2. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用两步法合成了 [MPSIm][HSO₄], [EPSIm][HSO₄], [BPSIm][HSO₄], [HPSIm][HSO₄], [MPSIm][H₂PO₄] 和 [MPSIm][pTS] 6 种 Brønsted 酸性离子液体, 分别考察了其在酯化合成 2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC) 过程中的催化性能。结果表明, [MPSIm][HSO₄] 的催化活性最高; 当采用 [MPSIm][HSO₄] 催化剂时, 在反应温度为 137℃、反应时间为 4 h、醇酸质量比为 7.5:1 和催化剂质量为甲醇质量 2% 的条件下, 2,6-NDA 的转化率达到 99.1%, 2,6-NDC 的收率达到 92.9%, 且催化剂循环使用 10 次, [MPSIm][HSO₄] 的催化活性并没有显著下降。与传统硫酸催化剂相比, [MPSIm][HSO₄] 显著降低了甲醇醚化的副反应。

关键词: 离子液体; 酯化; 2,6-萘二甲酸二甲酯

中图分类号: TE9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)06-0179-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.037

Synthesis of dimethyl 2,6-naphthalate via esterification catalyzed by Brønsted acidic ionic liquid

QIN Chun-xi^{1*}, CHEN Liang¹, ZHAO Ling²

(1. State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Six kinds of Brønsted acidic ionic liquids (BILs), including [MPSIm][HSO₄], [EPSIm][HSO₄], [BPSIm][HSO₄], [HPSIm][HSO₄], [MPSIm][H₂PO₄] and [MPSIm][pTS], are synthesized by two-step method. Their catalytic performance is evaluated in synthesis of dimethyl 2,6-naphthalate through esterification process. It is found that [MPSIm][HSO₄] shows the highest catalytic activity among six BILs. The conversion rate of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and the yield of dimethyl 2,6-naphthalate can reach 99.1% and 92.9%, respectively, under the optimum reaction conditions that the temperature is at 137℃, reaction lasts for 4 h, the mass ratio of methanol to 2,6-naphthalene dicarboxylic acid is 7.5:1 and the dosage of [MPSIm][HSO₄] catalyst is 2 wt% of the mass of methanol. The catalytic activity of [MPSIm][HSO₄] has no significant drop after being reused for ten times. Moreover, comparing with traditional catalyst H₂SO₄, [MPSIm][HSO₄] can obviously inhibit the side reaction of methanol etherification.

Key words: ionic liquid; esterification; dimethyl 2,6-naphthalate

2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC)是重要的化工中间体,以2,6-NDC为原料合成的新型聚酯聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的气体阻隔性、模量、强度、抗拉伸性以及抗蠕变性都优于传统PET,在食品、轮胎、传送带以及高压输送管等方面有着广泛的应用前景^[1]。

传统2,6-NDC合成过程是以2,6-萘二甲酸(2,6-NDA)和甲醇为原料,采用无机酸(如浓硫酸)或金属化合物(如MoO₃)为催化剂进行酯化反应^[2-5]。但是,无机酸催化剂对设备腐蚀严重且无法循环使用;而采用金属化合物为催化剂,反应温度需大于200℃。离子液体具有低蒸气压、低腐蚀性以及可循环使用等特性,对环境更为友好,近年来越

来越多的学者着眼研究离子液体在酯化过程中的应用^[6-8]。尽管国内外学者对离子液体催化酯化过程做了大量的研究,但是离子液体用于2,6-NDA酯化过程却鲜有报道。

笔者采用两步法合成了不同阴阳离子的6种Brønsted酸性离子液体,筛选出了性能较优的离子液体催化剂并优化了反应条件。同时将离子液体与硫酸进行对比。

1 实验

1.1 材料与试剂

材料与试剂的厂家及相应规格如表1所示。

收稿日期:2019-08-28;修回日期:2020-04-09

作者简介:秦春曦(1990-),男,博士后,助理研究员,研究方向为化学工程,通讯联系人, chunxiq1990@163.com。

表 1 各试剂规格与厂家

种类	规格	厂家
2,6-萘二甲酸	>98%	TCI
甲醇	AR	国药试剂
2,6-萘二甲酸二甲酯	>99%	企业提供
N-甲基咪唑	AR	安耐吉化学试剂
N-乙基咪唑	AR	安耐吉化学试剂
N-丁基咪唑	AR	安耐吉化学试剂
N-己基咪唑	AR	安耐吉化学试剂
磷酸	AR	国药试剂
1,3-丙磺酸内酯	AR	阿拉丁试剂
浓硫酸	AR	国药试剂
乙酸乙酯	AR	国药试剂
一水合对甲苯磺酸	AR	国药试剂
对硝基苯胺	AR	阿拉丁试剂

1.2 实验方法

1.2.1 两步法合成离子液体

第 1 步将等摩尔的烷基取代基咪唑和 1,3-丙磺酸内酯溶于乙酸乙酯中,在 70℃ 下反应 8 h,过滤,固体采用乙酸乙酯于 40℃ 下反复洗涤、干燥得内鎊盐;第 2 步将内鎊盐和微过量质子酸溶于水,在 90℃ 下反应 8 h,旋转蒸发脱水,所得离子液体用乙酸乙酯于 70℃ 下反复洗涤,再将其置于真空烘箱于 115℃ 下充分干燥。

1.2.2 离子液体的表征

(1) 离子液体结构表征:采用 FT-IR、¹HNMR (溶剂为 D₂O) 对离子液体进行表征。

(2) 离子液体酸度分析:采用 Hammett 酸度对离子液体的酸性进行衡量,计算式如式(1)所示,测试手段参照文献[9]。

$$H_0 = pK_a + \log\left(\frac{[I]}{[HI]}\right) \quad (1)$$

其中 pK_a 是对硝基苯胺的电离常数,为 0.99; [I] 和 [HI] 分别为未质子化和质子化对硝基苯胺的质量分数。

(3) 离子液体热稳定性分析:采用热重-差热 (TG-DSC) 联用的方法分析各离子液体热稳定性。

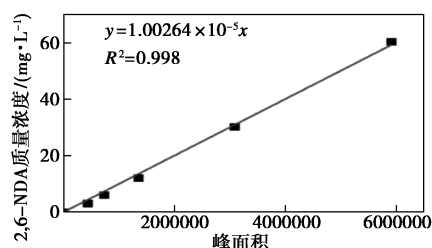
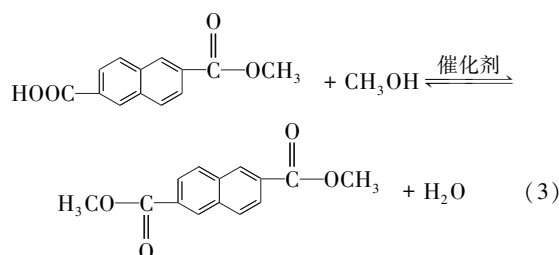
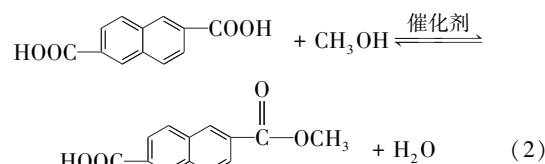
1.2.3 酯化实验

称取一定量的甲醇、2,6-NDA 以及离子液体置于反应釜中,采用 N₂ 充分置换体系中的空气,并使釜内初始 N₂ 压力为 0.3 MPa。开启搅拌与加热,当釜内温度升至设定温度时,开始计时;反应至指定时间后终止反应。产物过滤、洗涤、干燥后留待分析。

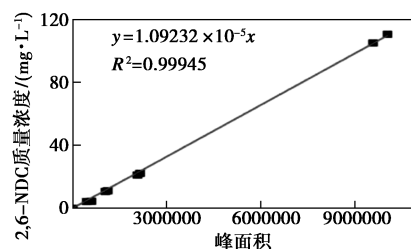
产物 2,6-NDC 室温下在甲醇中溶解度极低,因此可通过固液分离回收离子液体甲醇溶液。将所回收的离子液体甲醇溶液通过旋蒸除去甲醇和水后再次进行酯化实验,以考察离子液体的循环使用特性。

1.2.4 酯化产物定量分析

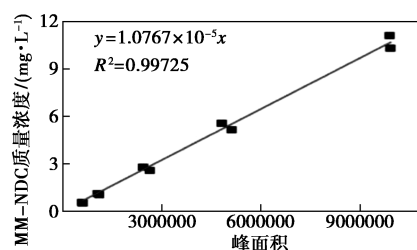
体系中的主要反应如式(2)~式(4)所示,酯化产物采用高效液相色谱仪进行定量分析。各物质的标准曲线如图 1 所示。对甲醇醚化副反应,采用卡尔费休水分析法进行定量分析。



(a) 2,6-NDA 标准曲线



(b) 2,6-NDC 标准曲线



(c) MM-2,6-NDC 标准曲线

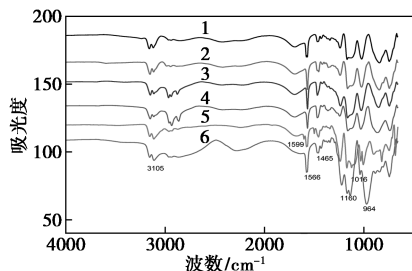
图 1 各物质标准曲线

2 结果与讨论

2.1 离子液体的结构

合成的 6 种离子液体的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,3 105 cm⁻¹ 处为咪唑环的

C—H 伸缩振动峰, $1\ 566\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 465\ \text{cm}^{-1}$ 处是咪唑环碳碳双键和碳氮双键特征峰, $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 016\ \text{cm}^{-1}$ 处是磺酸基团中硫氧双键特征峰, $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 处的多重峰为不同长度碳链取代烷基的特征峰^[10], $1\ 599\ \text{cm}^{-1}$ 和 $964\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为苯环和磷酸根的特征峰。



1—[MPSIm][HSO₄]; 2—[EPSIm][HSO₄]; 3—[BPSIm][HSO₄];
4—[HPSIm][HSO₄]; 5—[MPSIm][pTS]; 6—[MPSIm][H₂PO₄]

图2 各离子液体 FT-IR 谱图

合成的6种离子液体的¹HNMR数据如下:

[MPSIm][HSO₄]: ¹HNMR(500 MHz, D₂O), δ : 8.47(s, 1H), 7.237(s, 1H), 7.169(s, 1H), 4.077(t, $J=7.5, 7.0\ \text{Hz}$, 2H), 3.613(s, 3H), 2.640(t, $J=7.0, 8.0\ \text{Hz}$, 2H), 2.058~2.000(m, $J=7.2\ \text{Hz}$, 2H)。

[EPSIm][HSO₄]: ¹HNMR(500 MHz, D₂O), δ : 8.47(s, 1H), 7.19(d, 2H), 4.02(t, $J=5\ \text{Hz}$, 2H), 3.90(m, $J=5\ \text{Hz}$, 2H), 2.58(m, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 1.98(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 1.16(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 3H)。

[BPSIm][HSO₄]: ¹HNMR(500 MHz, D₂O), δ : 8.59(s, 1H), 7.30(d, $J=2.5\ \text{Hz}$, 1H), 7.28(d, $J=$

2.5 Hz, 1H), 4.13(t, $J=5.0\ \text{Hz}$, 2H), 3.97(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 2.68(m, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 2.08(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 1.61(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 1.07(t, $J=5.0\ \text{Hz}$, 2H), 0.67(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 3H)。

[HPSIm][HSO₄]: ¹HNMR(500 MHz, D₂O), δ : 8.61(t, $J=2.5\ \text{Hz}$, 1H), 7.32(m, $J=5.0, 7.5\ \text{Hz}$, 2H), 4.15(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 3.98(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 2.68(m, $J=5.0, 7.5\ \text{Hz}$, 2H), 2.10(m, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 1.65(s, 2H), 1.06(m, $J=5.0, 7.5\ \text{Hz}$, 6H), 0.61(m, $J=5.0, 7.5\ \text{Hz}$, 3H)。

[MPSIm][pTS]: ¹HNMR(500 MHz, D₂O), δ : 8.50(s, 1H), 7.46(d, $J=5.0\ \text{Hz}$, 2H), 7.27(s, 1H), 7.20(s, 1H), 7.14(m, $J=2.5\ \text{Hz}$, 2H), 4.11(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 3.65(s, 3H), 2.69(m, $J=5, 7.5\ \text{Hz}$, 2H), 2.17(s, 3H), 2.08(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H)。

[MPSIm][H₂PO₄]: ¹HNMR(500 MHz, D₂O), δ : 8.55(d, 1H), 7.31(s, 1H), 7.24(s, 1H), 4.16(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H), 3.69(d, 3H), 2.71(m, $J=5, 7.5\ \text{Hz}$, 2H), 2.11(t, $J=7.5\ \text{Hz}$, 2H)。

根据 FT-IR 和 ¹HNMR 所有表征结果可以看出,这6种离子液体均被很好地合成。

2.2 离子液体的热稳定性

不同离子液体的 TG-DSC 曲线如图3所示。由图3中可以看出,6种离子液体的分解温度均大于300℃,在150℃以下,6种离子液体失重率均小于3%。实验过程中酯化反应的温度不大于150℃,在该条件下离子液体可稳定存在。

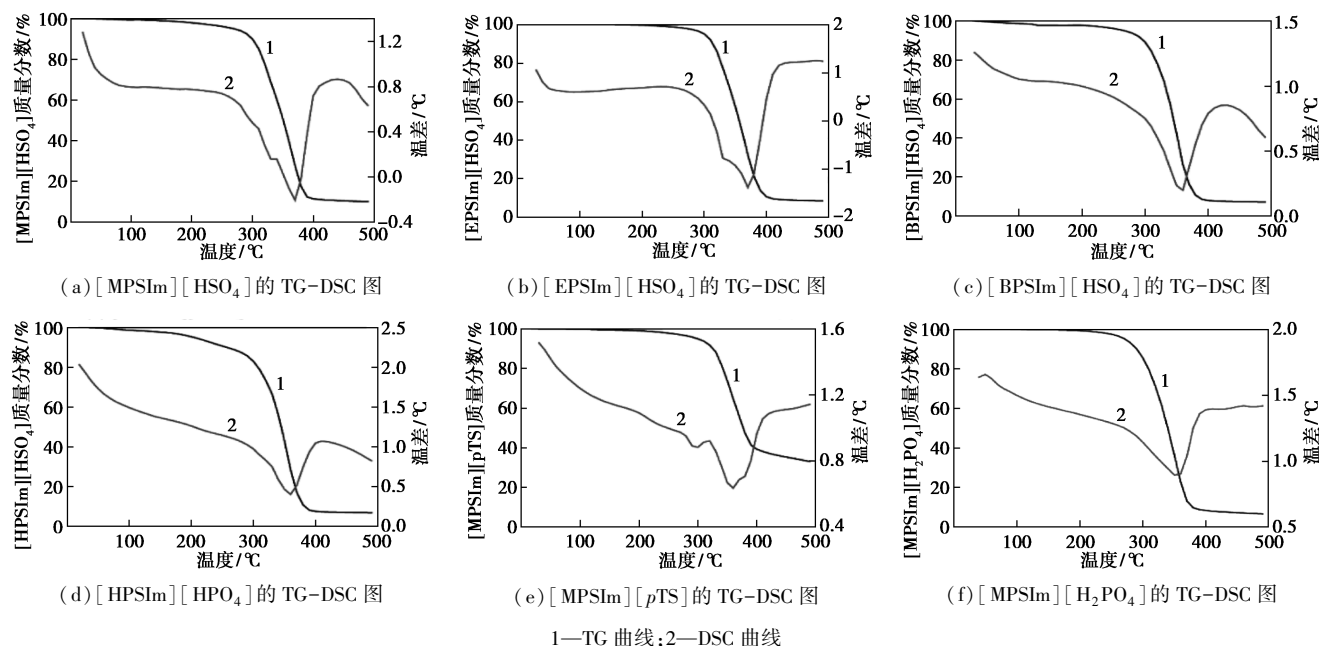
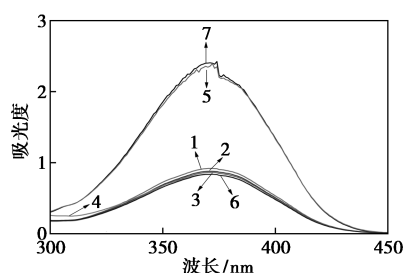


图3 不同离子液体的 TG-DSC 曲线

2.3 离子液体的 Hammett 酸度

添加相同摩尔数的不同离子液体对硝基苯胺的紫外吸收光谱如图 4 所示。由图 4 中可以看出,各物质在波长 374 nm 处吸收最为显著。在该波长下,采用式(1)对各离子液体的 Hammett 酸度进行计算,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,当阴离子为硫酸氢根和对甲苯磺酸根时,离子液体表现出很强的 Brønsted 酸性;当阴离子为磷酸氢根时,酸性较弱。对比不同阳离子下离子液体的 Hammett 酸度发现,随着咪唑环上侧链取代基碳链的增长,离子液体酸度增加,文献[9,11]中给出了相似的结果。徐智策^[12]认为,随着侧链烷基链的增长,离子液体的离子半径增大,离子液体间离子簇的缔合能力下降,使得离子液体更易与指示剂结合。然而相较于阴离子,阳离子对于酸性的影响并不显著。



1—[MPSIm][HSO₄]; 2—[EPSIm][HSO₄];
3—[BPSIm][HSO₄]; 4—[HPSIm][HSO₄];
5—[MPSIm][pTS]; 6—[MPSIm][H₂PO₄]; 7—空白

图 4 不同离子液体下对硝基苯胺的紫外光谱
注:离子液体浓度为 0.05 mol/L,对硝基苯胺浓度为 1.5×10^{-4} mol/L。

表 2 不同离子液体的 Hammett 酸度

BILs	A_{\max}	[I]/%	[IH ⁺]/%	H_0^c
空白	2.423	100.00	0.00	—
[MPSIm][HSO ₄]	0.916	37.80	62.20	0.784
[EPSIm][HSO ₄]	0.876	36.15	63.85	0.753
[BPSIm][HSO ₄]	0.858	35.41	64.59	0.737
[HPSIm][HSO ₄]	0.833	34.38	65.62	0.721
[MPSIm][H ₂ PO ₄]	2.348	96.90	3.10	2.581
[MPSIm][pTS]	0.833	34.38	65.62	0.721

2.4 离子液体的催化活性

工业生产中,经酯化反应生成的产物需在甲醇中进行结晶提纯。在 130℃ 下,2,6-NDC 在甲醇中的溶解度约为 25 g/(100 g),因此在醇酸质量比为 5:1 的条件下(其余条件为:温度为 137℃、反应时间为 4 h 和催化剂质量分数(相对于甲醇的质量)为

1.5%),考察 6 种离子液体的催化活性,结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,由于[MPSIm][H₂PO₄]酸性较低,当采用该离子液体为催化剂时,收率仅为 1.00%。比较[MPSIm][HSO₄]、[EPSIm][HSO₄]、[BPSIm][HSO₄]和[HPSIm][HSO₄]的催化活性发现,离子液体的催化活性并不与酸度正相关,这是因为随着咪唑侧链碳链长度的增长,离子液体疏水性提高,使得反应体系中生成的水更易与甲醇相互作用,反应平衡逆向移动,降低了 2,6-NDA 的转化率^[13]。6 种离子液体中,[MPSIm][HSO₄]的催化活性最高,相同条件下转化率可达 96.1%。

表 3 不同离子液体对于酯化反应转化率和收率的影响

IL	H_0^c	转化率/%	收率/%
空白	—	0.32	0.15
[MPSIm][HSO ₄]	0.784	96.1	86.1
[EPSIm][HSO ₄]	0.753	86.9	80.9
[BPSIm][HSO ₄]	0.737	74.4	67.6
[HPSIm][HSO ₄]	0.721	87.2	79.7
[MPSIm][H ₂ PO ₄]	2.581	1.37	1.00
[MPSIm][pTS]	0.721	84.5	78.4

2.5 离子液体对水的耐受性

水的存在不仅会影响反应平衡,还会因为水与离子液体的相互作用影响离子液体的催化活性^[14]。在醇酸质量比为 7.5:1、温度为 137℃、反应时间为 4 h 和 [MPSIm][HSO₄] 质量分数为 2% 的条件下,考察了不同初始水质量分数(相对于甲醇的质量)对于酯化反应的影响,结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,当体系中的初始水质量分数小于 1.67% 时,目标产物的收率仍可达到 90.9%,说明 [MPSIm][HSO₄] 对水有一定的耐受性。

表 4 初始水质量分数对 [MPSIm][HSO₄] 催化活性的影响

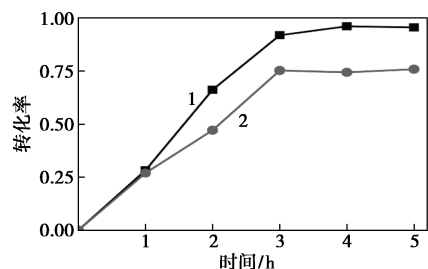
水质量分数/%	转化率/%	收率/%
0	99.1	92.9
1.67	99.0	90.9
2.50	90.8	81.7
3.33	76.2	66.7

2.6 酯化反应工艺

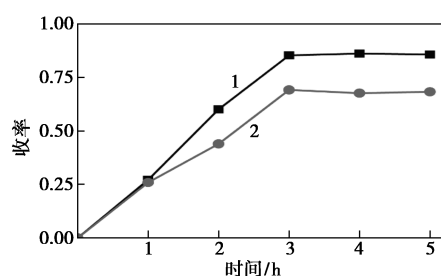
2.6.1 反应时间的影响

在醇酸质量比为 5:1、温度为 137℃ 和催化剂质量分数(相对于甲醇的质量)为 1.5% 条件下,考察了 [MPSIm][HSO₄] 和 [BPSIm][HSO₄] 两种催化剂下反应时间对酯化过程的影响,如图 5 所示。由图

5 中可以看出,反应在 3 h 后转化率与收率达到稳定值,反应达到平衡。为保障反应的充分进行,反应时间应有一定余量,因此选取的较优反应时间为 4 h。



(a) 反应时间对转化率的影响



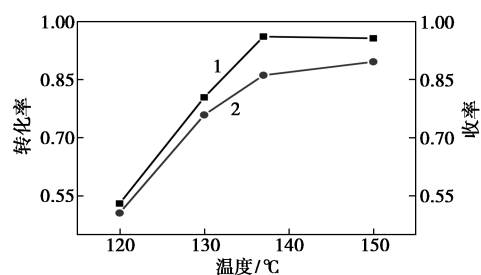
(b) 反应时间对收率的影响

1—[MPSIm][HSO₄]; 2—[BPSIm][HSO₄]

图5 反应时间对酯化反应转化率和收率的影响

2.6.2 温度的影响

以[MPSIm][HSO₄]为催化剂,固定醇酸质量比为 5:1、反应时间为 4 h 和催化剂质量分数为 1.5%的条件下,温度对反应的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出,随着温度的升高,转化率和选择性显著提高。当反应温度达到 137℃后,2,6-NDA 的转化率达 96.1%;进一步增大反应温度对转化率影响不显著。然而当温度从 137℃升至 150℃时,产物收率从 86.1%提升至 89.6%。这是因为 2,6-NDA 的酯化是一个串联反应过程,当温度升高时,体系中的 MM-2,6-NDC 进一步转化为 2,6-NDC,使收率提高。但当温度达到 150℃后,甲醇的醚化副反应变得严重,如表 5 所示。因此,综合考虑优选反应温度为 137℃。



1—转化率; 2—收率

图6 温度对酯化反应转化率和收率的影响

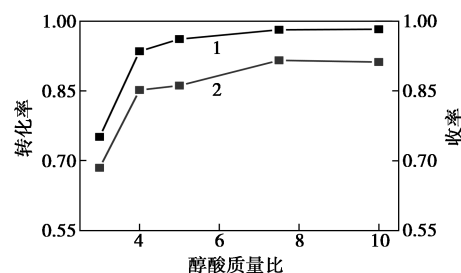
表5 不同温度下甲醇的醚化副反应

温度/℃	120	130	137	150
甲醇醚化副反应的转化率/%	1.44	2.97	4.23	10.15

2.6.3 醇酸质量比的影响

工业生产聚合级 2,6-NDC 工艺中需将酯化反应后的 2,6-NDC 粗产物溶于 120℃ 以上的甲醇溶液中进行结晶提纯。在温度 130℃ 时,2,6-NDC 在甲醇中的溶解度约为 25 g/(100 g)。为使酯化工段反应产物直接进入结晶单元,考察的醇酸质量比为 3:1~10:1。

固定反应温度为 137℃、反应时间为 4 h 和催化剂[MPSIm][HSO₄]质量分数为 1.5%的条件下,考察了醇酸质量比对于酯化过程的影响,结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,当醇酸质量比为 3:1 时,2,6-NDA 的转化率仅为 73%;增大醇酸质量比可使反应平衡向产物生成方向移动,当醇酸质量比达到 7.5:1 时,进一步增大醇酸质量比对反应平衡影响并不显著,因此优选的醇酸质量比为 7.5:1。

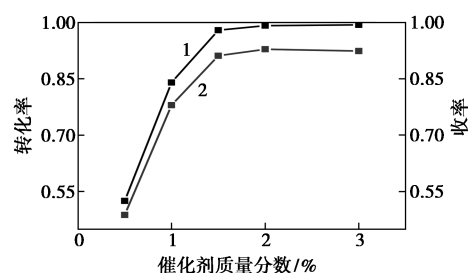


1—转化率; 2—收率

图7 醇酸比对酯化反应转化率和收率的影响

2.6.4 催化剂质量分数的影响

以[MPSIm][HSO₄]为催化剂,固定反应温度为 137℃、反应时间为 4 h 和醇酸质量比为 7.5:1 的条件下,催化剂质量分数(相对于甲醇的质量)对酯化反应的影响如图 8 所示。



1—转化率; 2—收率

图8 催化剂质量分数对酯化反应转化率和收率的影响

由图 8 中可以看出,随着催化剂质量分数的增大,体系中催化活性位增多,转化率和收率显著上升,当催化剂质量分数为 2% 时,转化率达到 99.1%,收率为 92.9%,酯化效果良好,进一步提高催化剂质量分数对体系几乎没有影响。因此,优选的酯化反应催化剂质量分数为 2%。

2.6.5 催化剂循环回用特性

2,6-NDC 在 65℃ 甲醇中的溶解度仅为 0.65 g/(100 g),且 2,6-NDA 在 65℃ 下几乎不溶于甲醇,因此可通过冷却结晶的方法回收离子液体。在反应温度 137℃、反应时间为 4 h、醇酸质量比为 7.5:1 和催化剂质量分数为 2% 的条件下,考察了 [MPSIm][HSO₄] 的循环回用特性,结果如表 6 所示。由表 6 中可以看出,催化剂在循环使用 10 次后,产物 2,6-NDC 的收率几乎没有改变。

表 6 催化剂循环使用次数对酯化反应收率的影响

循环次数	1	2	3	4	5
收率/%	92.91	93.27	93.97	93.52	92.89
循环次数	6	7	8	9	10
收率/%	93.40	92.58	93.10	92.85	93.41

2.7 离子液体和硫酸的比较

在醇酸质量比为 7.5:1、催化剂质量分数为 2% 以及反应时间为 4 h 的条件下,将 [MPSIm][HSO₄] 与传统浓硫酸催化剂进行了对比,结果如表 7 所示。由表 7 中可以看出,硫酸的催化活性稍高于 [MPSIm][HSO₄],其在 130℃ 下即可达到离子液体 140℃ 下的催化效率。然而采用硫酸为催化剂时,甲醇醚化副反应严重。采用 [MPSIm][HSO₄] 可显著降低体系醚化副反应。综合考虑催化活性、可循环使用性以及抑制副反应的性能,[MPSIm][HSO₄] 具有替代硫酸的良好应用前景。

表 7 离子液体和硫酸的催化酯化收率以及甲醇醚化副反应的对比

温度/ ℃	收率 (硫酸)/%	收率(离子 液体)/%	w[甲醇醚化 (硫酸)]/%	w[甲醇醚化 (离子液体)]/%
120	67.78	50.59	5.41	1.84
130	92.39	75.90	8.72	3.51
137	93.07	92.90	14.05	5.51
150	87.86	94.12	21.35	10.35

3 总结

采用两步法合成了 6 种不同阴阳离子的 Brønsted 酸性离子液体,并考察了其对于 2,6-NDA

酯化过程的催化性能,筛选了较优的离子液体催化剂并对反应工艺进行了优化,所得结论如下:

(1) 6 种离子液体中,[MPSIm][HSO₄] 的催化活性最高;

(2) 采用 [MPSIm][HSO₄] 为催化剂,优化的酯化工艺条件为:反应温度为 137℃、反应时间为 4 h、醇酸质量比为 7.5:1 和催化剂质量分数为 2% (相对甲醇的质量);且该催化剂在循环使用 10 次后,其催化性能没有变化;

(3) [MPSIm][HSO₄] 可显著降低体系中的甲醇醚化副反应,具有良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] 黄关葆.线型饱和聚酯与共聚酯的合成及性能研究[D].成都:四川大学,2003.
- [2] Holzhauser, Juergen, Klaus Y, *et al.* Process for preparing purified dimethyl naphthalenedicarboxylate: US, 5262560 [P]. 1993-11-16.
- [3] Machida H, Zaima F, Nakaya K, *et al.* Processes for the production of high-purity dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate and naphthalenedicarboxylic acid: US, 6013831 [P]. 2000-01-11.
- [4] Behrgens P K, Holzhauser J K, Hussmann G P, *et al.* Process for preparing diesters of naphthalenedicarboxylic acids: US, 5350874 [P]. 1994-09-27.
- [5] Pell T M. Process for the preparation of dialkyl esters of naphthalenedicarboxylic acids: US, 6211398 [P]. 2001-04-03.
- [6] Chinnappan A, Kim H. Environmentally benign catalyst: Synthesis, characterization, and properties of pyridinium dicationic molten salts (ionic liquids) and use of application in esterification [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 187(2): 283-288.
- [7] Cole A C, Jensen J L, Ioanna N, *et al.* Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(21): 5962-5963.
- [8] Han X, Zhang X, Zhu G, *et al.* Ionic liquid-silicotungstic acid composites as efficient and recyclable catalysts for the selective esterification of glycerol with lauric acid to monolaurin [J]. *Chemcatchem*, 2016, 9(14): 2727-2738.
- [9] Qin W, Min W, Yu H, *et al.* Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by Brønsted acid ionic liquids with alkanesulfonic acid groups [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(42): 16254-16260.
- [10] Wang Y, Dan Z, Wang L, *et al.* Immobilized phosphotungstic acid based ionic liquid: Application for heterogeneous esterification of palmitic acid [J]. *Fuel*, 2018, 216: 364-370.
- [11] Mumtaz A. Physicochemical properties, Brønsted acidity and ecotoxicity of imidazolium-based organic salts; Non-toxic variants of protic ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 269: 178-186.
- [12] 徐智策. 酸性功能化离子液体的合成及其在催化酯化反应中的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [13] Freire M G, Santos L M N B F, Fernandes A M, *et al.* An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 261(1): 449-454.
- [14] Rafiee E, Mirzazami F. Temperature regulated Brønsted acidic ionic liquid-catalyze esterification of oleic acid for biodiesel application [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1130: 296-302. ■