

# 硅胶负载硫酸型固体催化剂催化合成 没食子酸丙酯的研究

董刚<sup>1,2</sup>, 刘兰香<sup>2</sup>, 李坤<sup>2</sup>, 张雯雯<sup>2</sup>, 刘义稳<sup>3</sup>, 陈清龙<sup>3</sup>, 张弘<sup>2</sup>, 孙彦琳<sup>1\*</sup>

(1.昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650500; 2.中国林业科学研究院资源昆虫研究所, 国家林业和草原局特色森林资源工程技术研究中心, 云南昆明 650233;  
3.五峰赤诚生物科技股份有限公司, 国家林业和草原局五倍子高效培育与精深加工工程技术研究中心, 湖北宜昌 443413)

**摘要:**没食子酸丙酯是一种主要用于油脂或油基食品且性能优良的抗氧化剂。通过考察不同的载体、负载酸种类及浓度、焙烧温度等对没食子酸丙酯收率的影响,设计并制备了一种以硅胶为载体的非均相催化剂来高效催化合成没食子酸丙酯。结果表明,在该硅胶负载硫酸型固体催化剂质量为反应原料总质量的6.1%、反应时间为18 h时,可获得没食子酸丙酯的最高收率为93.0%,产品纯度 $\geq 98.0\%$ 。与传统的均相催化剂相比,硅胶负载硫酸型固体催化剂非均相催化合成没食子酸丙酯具有催化剂易回收、催化效率高、经济绿色、酸排放量小等优点,有潜在的工业应用价值和前景。

**关键词:**催化;酯化;硅胶;多相反应;没食子酸丙酯

中图分类号:TQ426.6;TS202.3;TQ351.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0105-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.021

**Synthesis of propyl gallate over silica gel supported sulfuric acid solid catalyst**  
DONG Gang<sup>1,2</sup>, LIU Lan-xiang<sup>2</sup>, LI Kun<sup>2</sup>, ZHANG Wen-wen<sup>2</sup>, LIU Yi-wen<sup>3</sup>, CHEN Qing-long<sup>3</sup>,  
ZHANG Hong<sup>2</sup>, SUN Yan-lin<sup>1\*</sup>

(1.Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;  
2.Engineering and Technology Research Center for Special Forest Resources of State Administration of Forestry and Grassland, Research Institute of Resources Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming 650233, China;  
3.Engineering Technology Research Center for Efficient Cultivation and Deep Processing of Gallnut of State Administration of Forestry and Grassland, Wufeng Chicheng Biotechnology Co., Ltd., Yichang 443413, China)

**Abstract:** Propyl gallate is a kind of antioxidant with excellent properties, mainly used in fat or oil-based foods. Through investigating the influences of different carriers, types and concentration of supported acid, calcination temperature on the yield of propyl gallate, a heterogeneous catalyst with silica gel as carrier is designed and prepared to catalyze the synthesis of propyl gallate efficiently. The results show that the highest yield of propyl gallate can reach 93.0%, with a purity of more than 98.0% as the dosage of catalyst is 6.1% of the total mass of the reaction raw materials and reaction has performed for 18 hours. Compared with traditional homogeneous catalysts, heterogeneous silica gel supported sulfuric acid type solid catalysts have the advantages in catalyzing the synthesis of propyl gallate, such as easy recovery of catalyst, high catalytic efficiency, good economic performance, environmental friendly, and few acid emissions, showing a potential industrial application value and prospects.

**Key words:** catalysis; esterification; silica gel; multiphase reaction; propyl gallate

没食子酸丙酯(Propyl gallate, PG)化学名称为3,4,5-三羟基苯甲酸丙酯,是被世界卫生组织认证批准的一种性能优良的抗氧化剂,主要用于油脂或油基食品的抗氧化和水果及蔬菜的保鲜<sup>[1-4]</sup>。另外,没食子酸丙酯还具有消除自由基的作用<sup>[5]</sup>,对治疗心脑血管和抑制癌细胞侵袭等有明显的效果<sup>[6-7]</sup>,从而在药物、化妆品、饲料等领域有着广泛的用途<sup>[8-10]</sup>。

目前合成没食子酸丙酯的主要方法是化学催化法,工业上主要是以没食子酸和正丙醇为原料,浓硫酸和对甲苯磺酸为催化剂进行均相反应<sup>[11-12]</sup>,这类反应的特点是催化剂用量小、酯化效率高,但易产生副产物、对设备的腐蚀严重;且反应结束后催化剂与反应体系分离困难,造成能耗大、污染环境等问题。因此,为了提高经济效益、保护环境,寻找具有分离简单、回收率高、腐蚀性小的非均相催化剂来催化合

收稿日期:2020-04-21;修回日期:2021-01-08

基金项目:国家重点研发计划(2018YFD0600404)

作者简介:董刚(1994-),男,硕士研究生,研究方向为天然产物化学与修饰, donggly163@163.com;孙彦琳(1964-),男,本科,正高级工程师,硕士生导师,研究方向为高分子化学,通讯联系人, e410303a@163.com。



量为 3.76 g、正丙醇用量为 30.0 mL、环己烷用量为 10.0 mL、反应液温度为 82℃。通过考察不同载体、硫酸浓度、硅胶粒径、焙烧温度和催化剂用量等单因素对合成没食子酸丙酯收率的影响来确定固体催化剂的最佳制备工艺。

### 1.7 对照实验

以工业上主要采用的浓硫酸及对甲苯磺酸为均相催化剂合成的没食子酸丙酯为对照实验。当固体催化剂、浓硫酸和对甲苯磺酸质量分别为反应原料总质量的 6.1%、2.2% 和 2.1% 时,在相同的反应时间内催化合成没食子酸丙酯的收率基本相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 没食子酸丙酯的表征

没食子酸丙酯(白色结晶粉末,分子式为  $C_{10}H_{12}O_5$ ,相对分子质量为 212.4,产率为 93.0%,熔点为 150~151℃)。IR,  $\nu_{\max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3 506、3 340、2 968、1 692、1 615、1 540、1 469、1 408、1 316、1 198、1 039、995、868、770、745、644。 $^1H$ NMR (600 MHz, Methanol-D<sub>4</sub>):  $\delta$  1.00(3H, s)、1.74(2H, d,  $J = 7.7$  Hz)、4.42(2H, m)、7.05(2H, m)。 $^{13}C$ NMR (150 MHz, Methanol - D<sub>4</sub>):  $\delta$  167.24、145.09、138.30、120.35、108.61、65.89、21.81、9.44。

### 2.2 不同载体对没食子酸丙酯收率的影响

分别称取 10.0 g 二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、732 树脂、T-62MP 树脂、A-1110 树脂、A-15 树脂、硅胶 GJ03 (50~75  $\mu m$ ) 于 35.0 mL 浓度为 2.0 mol/L 的硫酸溶液中浸泡 3 h,按照固体催化剂的制备方法制备不同载体负载硫酸型固体催化剂。按照没食子酸丙酯的合成方法,以催化剂质量为反应原料总质量的 6.8% 进行反应 24 h,考察不同载体对没食子酸丙酯收率的影响,结果如表 1 所示。

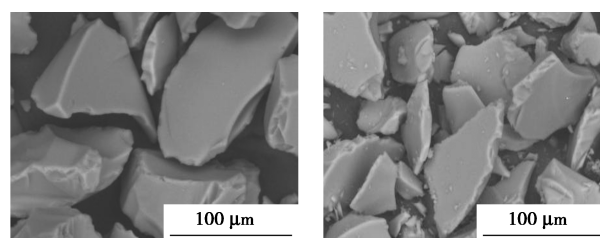
表 1 不同载体对收率的影响

载体的种类	收率/%	载体的种类	收率/%
二氧化钛	35(±3.2)	T-62MP 树脂	42(±3.7)
二氧化锆	10(±3.9)	A-HP1110 树脂	0
二氧化硅	0	A-15 树脂	62(±5.1)
732 树脂	0	硅胶 GJ03	88(±3.2)

由表 1 中可以看出,选择的 8 种载体中,以二氧化硅、732 树脂和 A-HP1110 树脂为载体制备的固

体催化剂对合成没食子酸丙酯的反应没有催化效果,其他 5 种载体制备的催化剂都具有一定的催化效率。这 5 种载体中最好的是硅胶 GJ03,其催化合成没食子酸丙酯的收率为 88.0%。因此,选择以硅胶为载体,通过不同的条件来优化制备可用于高效催化合成没食子酸丙酯的固体催化剂。

为研究硅胶催化效果突出的原因,对不同的载体进行比表面积测试及对硅胶 GJ03 负载酸前后进行了扫描电镜测试,结果如图 2 所示。



(a) 未负载硫酸

(b) 负载硫酸后

图 2 未负载硫酸和负载硫酸后在 350℃ 下焙烧的硅胶 GJ03 的 SEM 图

经过比表面积测试可以得出,硅胶类载体的比表面积(100~500  $m^2/g$ )普遍大于金属氧化物类(10~100  $m^2/g$ )和树脂类(5~40  $m^2/g$ )。说明在相同的载体用量下,硅胶类载体表面可以吸附更多的  $SO_4^{2-}$ ,从而形成更多的酸性中心。从图 2 中可以看出,未负载硫酸的硅胶表面光滑,而负载硫酸后的硅胶 GJ03 的表面有明显的颗粒,说明硫酸在硅胶表面进行了负载形成了酸性中心。

### 2.3 硅胶 GJ03 负载不同种类的酸对没食子酸丙酯收率的影响

按照固体催化剂的制备方法,将不同种类的酸(2.0 mol/L 硫酸、2.0 mol/L 过硫酸铵、2.0 mol/L 过硫酸钠、1.0 mol/L 对甲苯磺酸和饱和过硫酸钾)分别负载于硅胶 GJ03 后过滤干燥,并在 350℃ 的条件下焙烧 3 h 制备得到固体催化剂。按照合成没食子酸丙酯的方法,以固体催化剂质量为反应原料总质量的 6.8% 进行反应 24 h,考察不同种类的酸的硅胶基固体催化剂对合成没食子酸丙酯收率的影响,结果如表 2 所示。

表 2 硅胶 GJ03 负载不同种类的酸对收率的影响

负载酸的种类	收率/%	负载酸的种类	收率/%
硫酸	88(±3.2)	过硫酸钾	10(±5.1)
过硫酸铵	24(±3.5)	对甲苯磺酸	72(±3.5)
过硫酸钠	54(±4.7)		

由表 2 中可以看出,负载硫酸和对甲苯磺酸制备出的硅胶基固体催化剂具有良好的催化效果,在相同条件下催化合成没食子酸丙酯的收率分别为 88.0% 和 72.0%;而当负载酸为过硫酸钠、过硫酸铵和过硫酸钾时,催化合成的没食子酸丙酯的收率都较低( $\leq 54.0\%$ )。究其原因, $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  主要通过  $\text{Si}^{4+}$  吸附配合的方式结合在一起,而在反应过程中,酯化反应中生成的水会使得  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  发生水解,较高的温度也会使  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  分解为  $\text{SO}_3$  和  $\text{O}_2$ ,致使溶液中具有非常强的氧化性,从而生成大量的副产物,降低  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  负载硅胶固体催化剂的催化效果<sup>[18-19]</sup>。因此,选择催化效果最佳的硫酸为负载酸。

#### 2.4 硫酸浓度对没食子酸丙酯收率的影响

称取硅胶 GJ03 于浓度分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mol/L 的硫酸溶液中浸泡 3 h,按照固体催化剂制备方法得到不同的硫酸-硅胶固体催化剂,然后以催化剂质量为反应原料总质量的 6.8% 进行投料,按照合成没食子酸丙酯的方法反应 24 h,考察硫酸浓度对没食子酸丙酯收率的影响,结果如表 3 所示。

表 3 硫酸浓度对收率的影响

硫酸的浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	收率/%	硫酸的浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	收率/%
1	78(±3.7)	4	51(±3.4)
2	88(±3.2)	5	42(±5.9)
3	55(±5.1)		

由表 3 中可以看出,随着硫酸浓度的增加,没食子酸丙酯的收率呈现先增后减的趋势,当硫酸浓度为 2.0 mol/L 时,没食子酸丙酯的最高收率可达到 91.2%。在低浓度时,没有足够的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Si}^{4+}$  相结合,使得反应体系中的酸性中心不够,催化活性降低;硫酸的浓度太高则会引入过量的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Si}^{4+}$  相结合,使得催化剂活性中心分布不均匀而引起酸中毒,催化性能反而降低;而且酯化反应是一种可逆反应,当酸用量过多时促进酯的水解,从而降低了产物收率<sup>[20]</sup>。因此,选择 2.0 mol/L 的硫酸为负载酸来制备硅胶基固体催化剂。

#### 2.5 不同粒径的硅胶对没食子酸丙酯收率的影响

将具有不同孔隙结构的硅胶 GJ01、GJ02、GJ03、GJ04 和 GJ05(反相硅胶)浸泡于 2.0 mol/L 的硫酸溶液中 3 h,按照硅胶负载酸的催化剂制备和没食子

酸丙酯合成的方法,以催化剂质量为反应原料总质量的 6.8% 进行反应 24 h,考察不同孔隙结构的硅胶对没食子酸丙酯收率的影响,结果如表 4 所示。

表 4 不同粒径的硅胶对收率的影响

硅胶的种类	收率/%	硅胶的种类	收率/%
GJ01(30~38 μm)	48(±3.9)	GJ04(74~150 μm)	72(±4.1)
GJ02(38~54 μm)	55(±3.1)	GJ05(反相 50)	0
GJ03(50~75 μm)	88(±3.2)		

由表 4 中可以看出,以正相硅胶为载体制备的固体催化剂对没食子酸丙酯的合成具有催化作用,而反相硅胶却没有催化效果,这是由于反相硅胶表面带有甲基、亚甲基等疏水性基团,使得反相硅胶表面上的  $\text{Si}^{4+}$  无法与溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  进行接触进而进行吸附配合形成强的酸性中心;而正相硅胶的表面有大量的羟基基团,可以较好地分散于水溶液中,硅胶表面上的  $\text{Si}^{4+}$  可以充分的和溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  进行吸附配合形成酸性中心<sup>[21-22]</sup>。另外,同样都是以正相硅胶为载体,但是制备的固体催化剂随着硅胶粒径的增加,没食子酸丙酯的收率呈现先增加后减少的变化规律,当硅胶的粒径为 50~75 μm 时,没食子酸丙酯的最高收率可达到 91.2%。这是由于硅胶的粒径越小,比表面积越大,硅胶上吸附的  $\text{SO}_4^{2-}$  就越多,使得催化剂上活性中心分布不均匀从而引发酸中毒,影响催化效果<sup>[20]</sup>;而粒径较大的硅胶,其孔隙率较大,部分  $\text{SO}_4^{2-}$  进入孔隙中,催化过程中没有参与反应,故催化效果较低<sup>[23]</sup>。因此,选择粒径为 50~75 μm 的正相硅胶 GJ03 为载体来负载硫酸制备固体催化剂。

#### 2.6 焙烧温度对没食子酸丙酯收率的影响

选择硅胶 GJ03(50~75 μm) 于 2.0 mol/L 的硫酸溶液中浸泡,干燥后分别在温度为 300、350、400、450℃ 和 500℃ 的条件下焙烧 3 h,按照固体催化剂制备方法和没食子酸丙酯的合成方法,以催化剂质量为反应原料总质量的 6.8% 反应 24 h,考察固体催化剂焙烧温度对收率的影响,结果如表 5 中所示。

表 5 焙烧温度对收率的影响

焙烧温度/℃	收率/%	焙烧温度/℃	收率/%
300	90(±2.9)	450	43(±3.8)
350	88(±3.2)	500	22(±4.2)
400	65(±5.1)		

由表5中可以看出,将负载 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的硅胶GJ03于不同的温度下焙烧制备具有不同孔隙结构的固体催化剂,当焙烧温度为 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 时没食子酸丙酯的最高收率可达91.2%;继续升高焙烧温度,收率反而降低。这是因为 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的分解温度为 $292^\circ\text{C}$ ,当焙烧温度低于 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的分解温度时,无法使硅胶中残留的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 分解为 $\text{SO}_2$ 和 $\text{O}_2$ ,使得 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 在硅胶中有大量的残留,会在反应过程中生成副产物。当焙烧温度过高时则会导致负载在催化剂表面吸附的 $\text{SO}_4^{2-}$ 以 $\text{SO}_2$ 气体的形式挥发,使得硅胶表面上的 $\text{SO}_4^{2-}$ 减少,影响酸性中心的形成。此外,焙烧温度过高也会导致催化剂出现团聚现象,催化剂平均粒径增大,催化活性下降<sup>[24]</sup>。因此,以硅胶GJ03为载体制备固体催化剂的最佳焙烧温度为 $350^\circ\text{C}$ 。

## 2.7 催化剂质量分数对没食子酸丙酯收率的影响

通过单因素实验确定了以硅胶负载硫酸型固体催化剂的最佳制备条件为:称量10.0 g的硅胶GJ03( $50\sim 75\ \mu\text{m}$ )于35.0 mL浓度为2.0 mol/L的硫酸溶液中浸泡3 h,然后抽滤,将滤渣在 $105^\circ\text{C}$ 下干燥4 h。取出干燥后的固体,在 $350^\circ\text{C}$ 下焙烧3 h,冷却到室温,制得的固体即为固体催化剂。进一步考察催化剂质量分数对没食子酸丙酯收率的影响,结果如表6所示。

表6 催化剂质量分数对收率的影响

催化剂质量分数/%	收率/%	催化剂质量分数/%	收率/%
1.4	22( $\pm 4.1$ )	5.4	87( $\pm 3.7$ )
2.8	27( $\pm 3.9$ )	6.1	93( $\pm 2.1$ )
4.1	62( $\pm 3.1$ )	6.8	82( $\pm 4.8$ )
4.8	75( $\pm 2.9$ )		

由表6中可以看出,在保持其他条件不变且反应时间为18 h的条件下,没食子酸丙酯的收率随着固体催化剂质量分数的增加而先增后减,当催化剂质量分数达到6.1%时没食子酸丙酯的收率最高为93.0%。这是因为合成没食子酸丙酯的反应是一个可逆过程,适当的增加催化剂质量分数有助于反应中间体的形成,从而促进反应速率的升高;如果催化剂质量分数过多,反而会使酯化产物水解<sup>[25]</sup>。因此,考虑成本选择固体催化剂的最佳质量为没食子酸丙酯的质量6.1%。

## 2.8 对照实验

酸催化合成没食子酸丙酯完成后,反应剩余的

酸主要是残留在粗品第1次结晶时的结晶液中,因此,通过测量硅胶负载硫酸型催化剂和对照实验中第1次结晶液的pH可估算出废水中酸的排放量,结果如表7所示。

表7 对照实验核算废水(第1次结晶液)的酸排放量

催化剂	催化剂质量/g	废水 pH	每吨废水中酸排放量/kg
硅胶负载硫酸型	1.69	1.81( $\pm 0.02$ )	1.47
硫酸	0.61	0.69( $\pm 0.05$ )	21.46
对甲苯磺酸	0.58	1.22( $\pm 0.03$ )	10.66

由表7中可以看出,虽然在催化反应时硅胶负载硫酸型催化剂的质量大于对照试验中硫酸和对甲苯磺酸质量,但是以硅胶负载硫酸型催化剂进行催化反应的第1次结晶液的pH(1.81)却远大于对照实验(0.69和1.22),经换算,固体催化剂中每吨废水中酸的排放量为1.47 kg,而以硫酸和对甲苯磺酸为催化剂时,每吨废水中酸排放量分别为21.46 kg和10.66 kg。通过对照实验可以看出,硅胶负载硫酸型固体催化剂与传统的硫酸和对甲苯磺酸催化剂相比,在获得相同的催化效果的同时,具有酸排放量更小的优点。

## 2.9 放大实验

按照硅胶负载硫酸型固体催化剂和没食子酸丙酯的合成方法,放大原料用量为原来的30倍,即:一水合没食子酸112.8 g、正丙醇900.0 mL、环己烷300.0 mL、催化剂质量为反应原料总质量的6.1%,通过实验室阶段重复10次以上,该方法合成的没食子酸丙酯在18 h内收率稳定在93.0%左右,产品纯度高( $\geq 98.0\%$ ),表明硅胶负载硫酸型固体催化剂具有工业化催化合成没食子酸丙酯潜在的应用价值和前景。

## 3 结论

(1)硅胶负载硫酸型固体催化剂的最佳制备条件为:硅胶GJ03质量为10.0 g,硫酸浓度为2.0 mol/L的浸泡液35.0 mL浸泡3 h,干燥温度为 $105^\circ\text{C}$ ,干燥时间为4 h,焙烧温度为 $350^\circ\text{C}$ ,焙烧时间为3 h。

(2)非均相催化剂合成没食子酸丙酯的最佳条件:一水合没食子酸质量为3.76 g,正丙醇用量为30.0 mL,环己烷用量为10.0 mL,固体催化剂质量

为反应原料总质量的 6.1%, 反应时间为 18 h, 此时, 没食子酸丙酯的收率稳定在 93.0% 左右; 将反应原料放大 30 倍, 收率基本保持不变, 且产品纯度均  $\geq 98.0\%$ 。

(3) 硅胶负载硫酸型固体催化剂既可以高效催化合成没食子酸丙酯, 与传统的均相催化剂相比, 又具有回收便捷、酸排放量小等优点, 具有潜在的工业应用价值和前景。

### 参考文献

- [1] 王佳琦, 肖留榜, 王茜, 等. 没食子酸酯类化合物对食品中 1,2-二羰基产物的清除效果[J]. 食品科学, 2019, 40(19): 96-103.
- [2] Sebadtian Noel Robledo, Claudio Daniel Ceballos, Hector Fernández. Qualitative and quantitative electroanalysis of synthetic phenolic antioxidant mixtures in edible oils based on their acid-base properties[J]. Food Chemistry, 2011, 127(3): 1361-1369.
- [3] Jafar Ezzati Nazhad Dolatabadi, Soheila Kashanian. A review on DNA interaction with synthetic phenolic food additives[J]. Food Research International, 2010, 43(5): 1223-1230.
- [4] Lin Yifen, Lin Yixiong, Lin Hetong, et al. Inhibitory effects of propyl gallate on membrane lipids metabolism and its relation to increasing storability of harvested longan fruit[J]. Food Chemistry, 2017, 217: 133-138.
- [5] Li Qian, Pu Hongyu, Tang Peixiao, et al. Propyl gallate/cyclodextrin supramolecular complexes with enhanced solubility and radical scavenging capacity[J]. Food Chemistry, 2018, 245: 1062-1069.
- [6] Du Chengkun, Zhan Dongyun, Morimoto Sachio. In vivo effects of propyl gallate, a novel  $\text{Ca}^{2+}$  sensitizer, in a mouse model of dilated cardiomyopathy caused by cardiac troponin T mutation[J]. Life Sciences, 2014, 109(1): 15-19.
- [7] Yang Changwon, Lim Whasun, Bazer Fuller W, et al. Propyl gallate induces cell death and inhibits invasion of human trophoblasts by blocking the AKT and mitogen-activated protein kinase pathways[J]. Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association, 2017, 109(Pt1): 497-504.
- [8] Osama Alsiddig, Awadelkarim Sufyan, Ali Amna. Antioxidant activity, acetylcholinesterase inhibitory potential and phytochemical analysis of *Sarcocephalus latifolius* Sm. bark used in traditional medicine in Sudan[J]. BMC Complementary and Alternative Medicine, 2017, 17(1): 270-280.
- [9] Anca Pop, Tudor Drugan, Arno C, et al. Individual and combined in vitro (anti)androgenic effects of certain food additives and cosmetic preservatives[J]. Toxicology in Vitro, 2016, 32: 269-277.
- [10] Lu T, Harper A F, Zhao J, et al. Supplementing antioxidants to pigs fed diets high in oxidants: I. Effects on growth performance, liver function, and oxidative status[J]. Journal of Animal Science, 2014, 92(12): 5455-5463.
- [11] 刘嘉惠. 微波辐射合成没食子酸烷基酯工艺优化及动力学研究[D]. 湘潭: 湘潭大学化工学院, 2016.
- [12] 罗伟. 利用混合催化剂制备没食子酸丙酯的工艺: 中国, CN102964252A[P]. 2013-03-13.
- [13] Park Youngmoo, Chung Sangho, Eom Heejun, et al. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil)[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(17): 6589-6593.
- [14] 刘士涛, 刘玉环, 阮榕生, 等. 固体碱催化剂生产生物柴油的研究进展[J]. 现代化工, 2013, 33(7): 30-33, 35.
- [15] 汤吉海, 许燕, 周峰, 等. 阳离子交换树脂催化合成丙烯酸环己酯[J]. 现代化工, 2011, 31(8): 57-59, 61.
- [16] Jungmin Oh, Balamurali Sreedhar, Megan E Donaldson, et al. Transesterification of propylene glycol methyl ether in chromatographic reactors using anion exchange resin as a catalyst[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1466: 84-95.
- [17] Wu Naijin, Li Baoshan, Ma Wei, et al. Synthesis of lacunary polyoxometalate encapsulated into hexagonal mesoporous silica and their catalytic performance in esterification[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 186: 155-162.
- [18] 石文平. 硫酸根促进的金属氧化物型固体超强酸在酯化反应中的稳定性与失活[D]. 北京: 北京化工大学化学工程学院, 2014.
- [19] Wang Junxia, Pan Hui, Wang Anqi, et al. Synthesis and characterization of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnFe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$  solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with *n*-butanol[J]. Catalysis Communications, 2015, 62: 29-33.
- [20] 白霞霞, 潘柳依, 赵鹏, 等. 新型 Sn 改性固体酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  催化 1,6-己二醇二丙烯酸酯合成(英文)[J]. 催化学报, 2016, 37(9): 1469-1476.
- [21] 刘丽娜. 硅胶基质混合固定相填料的合成及其色谱性能研究[D]. 北京: 北京化工大学理学院, 2013.
- [22] 郭志强. 硅胶基质分离载体的功能化及其应用[D]. 天津: 天津大学药物科学与技术学院, 2009.
- [23] 吴洁, 曾丹林, 裴阳, 等.  $\text{SiO}_2$  固体酸微球制备及催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(10): 148-150.
- [24] Dore E López, Kaewta Suwannakarn, David A Bruce, et al. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature[J]. Journal of Catalysis, 2007, 247(1): 43-50.
- [25] Andrade-Tac Cacesar Augusto, Chang Chiachi, Chen Yihung, et al. Reduction of FFA in jatropha curcas oil via sequential direct-ultrasonic irradiation and dosage of methanol/sulfuric acid catalyst mixture on esterification process[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 88: 1078-1085. ■