

聚离子液体催化山梨醇脱水制 异山梨醇的研究

王志向¹, 王璐², 郑长亮³, 王新承^{1*}, 宋永吉¹, 葛明兰¹, 黄龙¹

(1.北京石油化工学院新材料与化工学院恩泽生物质精细化工北京市重点实验室,北京 102617;
2.北京市科委、中关村管委会北京市实验室服务保障中心,北京 100010;
3.北京电子科技职业学院电信工程学院,北京 100176)

摘要:采用自由基聚合合成了氨基化聚乙烯基咪唑离子液体,通过铌改性及酸改性的方法制得强酸性聚合离子液体催化剂,通过 FT-IR、GPC、XRD 及 TG 等对催化剂理化性质进行表征。将该催化剂用于无溶剂条件下山梨醇催化脱水制异山梨醇的反应,结果表明,在 Nb/[VIM]NH₂-3 催化剂质量分数为 10%、140℃、6 kPa 的条件下,异山梨醇收率高达 94%,相应山梨醇完全转化。该催化剂循环使用 5 次后,异山梨醇收率仍在 90% 以上。氨改性能够有效提高酸化强度,而铌酸根的存在则能够稳定 H⁺ 离子,提高活性组分的分散性,从而提高了催化性能。

关键词:山梨醇;异山梨醇;聚合离子液体;非均相催化

中图分类号:TQ214

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)10-0116-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.022

Production of isosorbide from dehydration of sorbitol over polyionic liquid catalysts

WANG Zhi-xiang¹, WANG Lu², ZHENG Chang-liang³, WANG Xin-cheng^{1*},
SONG Yong-ji¹, GE Ming-lan¹, HUANG Long¹

(1.Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2.Beijing Laboratory Service and Support Center, Beijing Municipal Science & Technology Commission, Administrative Commission of Zhongguancun Science Park, Beijing 100010, China; 3.College of Telecommunication Engineering, Beijing Polytechnic, Beijing 100176, China)

Abstract: Aminated polyvinyl imidazole ionic liquid is synthesized through free radical polymerization, and strong acidic polyionic liquid catalyst is prepared through niobium modification and acid modification. The physicochemical properties of the catalyst are characterized by means of FT-IR, GPC, XRD and TG. The catalyst is used for the catalytic dehydration of sorbitol to isosorbide under solvent-free condition. Results show that the yield of isosorbide reaches 94% and the corresponding sorbitol has completely been converted under the conditions that the mass fraction of Nb/[VIM]NH₂-3 catalyst is 10%, 140℃ and 6 kPa. The yield of isosorbide maintains above 90% after the catalyst has been used for 5 consecutive runs. Ammonia modification can effectively improve the acidification intensity, while the presence of niobate can stabilize H⁺ ions, improving the dispersion of active components, thus improving the performance of catalyst.

Key words: sorbitol; isosorbide; polyionic liquid; heterogeneous catalysis

随着环境污染和能源危机日益加剧,将可再生生物质转化为烷烃、生物质乙醇和糖醇等工业化学品及原料引起了人们的广泛关注^[1-2]。异山梨醇是一种由生物质制备的高值化学品,可作为下游高值化学品生产的中间体,在化学品、燃料、医药、可降解塑料等领域应用广泛^[3-4]。工业上,异山梨醇主要由山梨醇经酸催化脱水制得,一方面该方法工艺简便、易于实现;另一方面能够大幅度提高山梨醇的附加值^[5-6]。

山梨醇制异山梨醇需经两步连续的脱水反应:首先脱一分子水得到 1,4-失水山梨醇(1,4-山梨

坦)和 3,6-失水山梨醇,然后再脱一分子水生成异山梨醇,因此,山梨醇催化脱水制异山梨醇的关键在于强酸性催化剂^[7]。目前工业上主要用浓硫酸催化山梨醇脱水,浓硫酸不仅有着强酸性,能够催化脱水,同时有着较强的吸水性,能够促进脱水反应正向进行,提高异山梨醇收率^[8]。然而,硫酸催化体系对设备腐蚀性很强、污染严重,同时产物分离纯化较为复杂。因此,非均相固体酸催化剂成为异山梨醇合成领域的研究热点。

常见固体酸催化剂金属磷酸盐、杂多酸、金属氧化物(Nb₂O₅、Ta₂O₅)、酸性树脂和沸石等均被用于

收稿日期:2022-12-22;修回日期:2023-08-02

基金项目:国家自然科学基金(21908009)

作者简介:王志向(1998-),女,硕士生,研究方向为固体酸催化剂开发及应用,zxwang9999@163.com;王新承(1988-),男,硕士,副教授,研究方向为生物质精细化工,通讯联系人,wangxc@bipt.edu.cn。

异山梨醇的制备^[9-14]。除直接酸化处理外,研究人员致力于发展多种技术改进催化剂性能。Zhang等^[15]通过柠檬酸钙碳化、盐酸酸化、芳基化制备了酸性介孔碳催化剂 MC-PhSO₃H,在 160℃ 条件下反应 1.5 h,异山梨醇收率达到 83%,显著高于硫酸及硫酸酸化的 ZrO₂ 体系。Zhang 等^[16]发现介孔铝改性的硫酸化氧化锆能够有效催化山梨醇脱水制异山梨醇,铝的存在能够增强催化剂酸性质,提高 B 酸比例。在 175℃、2 h、6% 催化剂的优化反应条件下,异山梨醇最高选择性达到 73%,山梨醇则完全转化。聚合离子液体催化剂兼具液体酸和固体酸两类催化剂的优点,可改性 COFs 催化剂以催化山梨醇脱水制异山梨醇,在 140℃ 条件下反应 12 h,异山梨醇最优收率达到 83%^[17]。

笔者合成了氨基化聚乙烯基咪唑离子液体,并通过铌改性及硫酸酸化的方法制备了强酸性聚合离子液体催化剂,通过 XRD、GPC、NH₃-TPD、TG 和 FT-IR 对催化剂理化性质进行了表征。将该催化剂用于无溶剂条件下催化山梨醇脱水制异山梨醇的反应,对催化剂制备条件、反应温度、催化剂用量进行了优化筛选,同时考察了催化剂的重复性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

首先,将 1-乙基咪唑 3.0 g、AIBN 0.08 g、无水乙醇 40 mL 添加到三口瓶中,在 80℃、氮气保护中冷凝回流搅拌 4 h,使溶液变为黄棕色,烘干后得到黄色块状结晶。

其次,准确称取 2 g 聚 1-乙基咪唑和 4.36 g 2-溴乙胺氢溴酸盐于三口烧瓶,加入 40 mL 无水乙醇至反应物完全溶解,在 80℃、氮气保护下冷凝回流搅拌 4 h,溶液变为橙黄色,底部出现黄色固体,烘干后得到橙黄色块状(粉末状)固体为氨基化聚 1-乙基咪唑离子液体([VIM]NH₂)。

再次,称取 1.4 g [VIM]NH₂,加入到 100 mL KNbO₃ 溶液[n(NH₂):n(Nb)=1:1]于三口瓶中完全溶解,在 40℃ 下搅拌 4 h,生成澄清溶液 Nb/[VIM]NH₂。最后,通过不同浓度的硫酸浸渍进行质子化,将 KNbO₃ 溶液处理后的氨基化聚乙烯基咪唑离子液体分别用 2~4 mol/L 硫酸在 40℃ 的条件下搅拌浸渍 4 h,离子液体溶液与硫酸溶液体积比为 2:1,在 60℃ 旋蒸除去溶剂,所得催化剂记为 Nb/[VIM]NH_{2-x},x 表示硫酸摩尔浓度。

特别地,Nb/[VIM]NH₂₋₅:Nb/[VIM]NH₂ 在

3 mol/L 硫酸、40℃ 的条件下搅拌 6 h,相应离子液体溶液与硫酸溶液体积比为 2:1;Nb/[VIM]NH₂₋₆:Nb/[VIM]NH₂ 在 3 mol/L 硫酸、40℃ 的条件下搅拌 4 h,相应离子液体溶液与硫酸溶液体积比为 2:1.5。

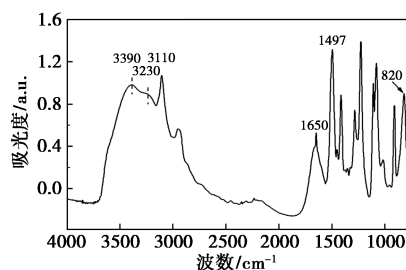
1.2 催化反应

称取 5 g 山梨醇于三口烧瓶内,三口烧瓶分别装温度计、减压装置、取样口。当达到指定反应温度且山梨醇完全融化后加入催化剂,同时启动真空泵,每隔一定时间取样分析,取样时间控制在 30 s 以内。样品用去离子水稀释过滤之后,通过高效液相色谱法(HPLC)分析产物结构,色谱条件为:折光示差检测器,Amenix 87-H 色谱柱,柱温为 35℃,流动相为 0.005 mol/L H₂SO₄,流速为 0.5 mL/min。反应结束后,用乙酸乙酯萃取反应产物,催化剂经洗涤、过滤、干燥、酸化后进入下一次循环。

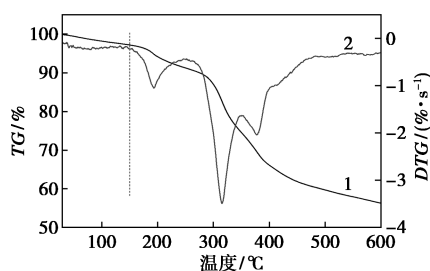
2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

Nb/[VIM]NH₂₋₃ 催化剂的红外光谱图如图 1(a)所示。从图 1(a)可知,3 110 cm⁻¹ 归属于咪唑环的 C—H 伸缩振动,1 497 cm⁻¹ 归属于甲基的不对称变形振动,而 1 650 cm⁻¹ 归属于咪唑环上的 C=C 双键振动,820 cm⁻¹ 则为咪唑环面外弯曲振动^[18]。3 390、3 230 cm⁻¹ 的双峰归属于 NH₂ 的吸收峰。



(a) 红外光谱图



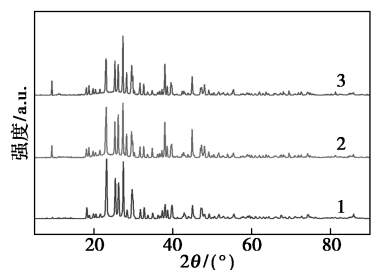
1—TG;2—DTG

(b) TG 分析

图 1 Nb/[VIM]NH₂₋₃ 的红外光谱图及 TG 分析结果

Nb/[VIM]NH₂-3 的热重分析结果如图 1(b) 所示, 由图 1(b) 可知, 该聚合离子液体在 150℃ 以下不会热解, 因此, 在山梨醇脱水反应温度下, 催化剂可维持稳定结构。

不同浓度硫酸处理的 Nb/[VIM]NH₂ XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, Nb 的存在形态主要为单斜结构的 K₄Nb₆O₁₇ 铌酸盐 (JCPDS 76-0977) 和 KNbO₃^[19-20]。胶渗透色谱 GPC 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 催化剂呈现窄 PDI, 分子质量分布较均匀, Nb/[VIM]NH₂-3 重均分子质量 (*M_w*) 和数均分子质量 (*M_n*) 最小, 为 86182, 相应 PDI 为 1.49。延长硫酸浸渍时间与加大硫酸用量对 *M_w* 及 PDI 影响不大, 说明所制备聚合离子液体具有良好的稳定性。



1—Nb/[VIM]NH₂-2; 2—Nb/[VIM]NH₂-3;
3—Nb/[VIM]NH₂-4

图 2 不同浓度硫酸处理的 Nb/[VIM]NH₂ 的 XRD 谱图

表 1 Nb/[VIM]NH₂ 催化剂表征及性能评价

序号	催化剂	山梨醇转化率/%	1,4-山梨坦收率/%	异山梨醇收率/%	GPC		总酸量/(μmol·g ⁻¹)
					<i>M_w</i>	PDI	
1	Nb/[VIM]NH ₂ -2	99	62.4	22.5	174863	1.74	
2	Nb/[VIM]NH ₂ -3	99	4.4	94.3	57587	1.49	
3	Nb/[VIM]NH ₂ -4	98	24.2	60.8	69563	1.51	
4	Nb/[VIM]NH ₂ -5	99	5.2	93.8	52386	1.38	
5	Nb/[VIM]NH ₂ -6	98	3.8	95.7	53678	1.41	

注: 反应条件: 山梨醇质量为 10 g, 催化剂质量为 1 g, 反应温度为 140℃, 真空度 6 kPa。

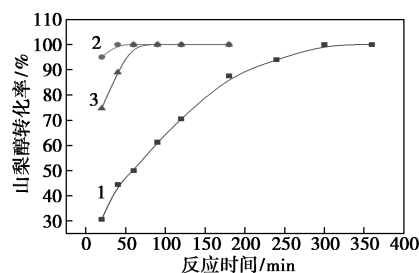
2.2 催化剂性能评价

将所制备催化剂用于山梨醇脱水反应, 考察各因素对该催化剂高效催化山梨醇脱水制异山梨醇的影响。

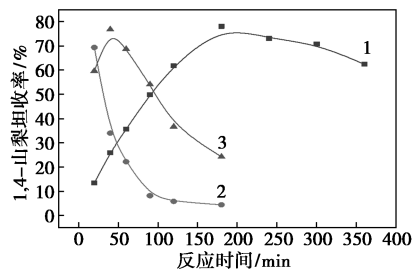
2.2.1 硫酸浓度的影响

硫酸浓度对山梨醇脱水制异山梨醇反应的影响

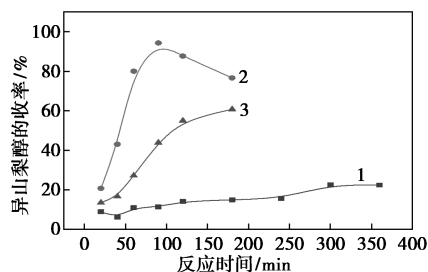
如图 3 所示。由图 3 可知, Nb/[VIM]NH₂-2 催化产物中 1,4-山梨坦的收率为 62.4%, 异山梨醇收率仅为 22.5%, 说明硫酸浓度较低, 导致山梨醇主要发生了第 1 步脱水反应。将硫酸浓度提高到 3 mol/L, 所得异山梨收率可达 94.3%, 1,4-山梨坦最终收率仅 4.4%, 说明升高硫酸浓度所制备催化剂能够高效催化山梨醇连续脱水反应。然而, 当硫酸浓度提高到 4 mol/L 时, 异山梨醇收率下降到 60.8%, 相应 1,4-山梨坦收率则提高到了 24.2%, 说明硫酸浓度的升高并未提高目标产物选择性。有研究表明, 硫酸能够与山梨醇形成络合物, 会抑制 1,4-山梨坦的脱水反应^[8]。进一步地, 结合 3 mol/L 硫酸体系中浸渍时间延长或提高硫酸浓度结果可知, 异山梨醇收率并未有明显提高。因此, 以 3 mol/L 硫酸处理的 Nb/[VIM]NH₂-3 催化剂为研究对象, 探究了反应温度、催化剂用量以及真空度对反应的影响。



(a) 对山梨醇转化率的影响



(b) 1,4-山梨坦收率



(c) 异山梨醇收率

1—2 mol/L; 2—3 mol/L; 3—4 mol/L

图 3 硫酸浓度对山梨醇脱水制异山梨醇反应的影响

注: 反应条件: 山梨醇质量为 5 g, 催化剂质量为 0.5 g, 反应温度为 140℃, 反应压力为 6 kPa。

2.2.2 反应温度的影响

山梨醇熔点在 88~102℃ 范围内,因此,考察了反应温度对纯山梨醇脱水制异山梨醇的反应的影响,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在该温度范围内,山梨醇几乎全部转化,随着温度的升高,完全转化所需时间变短。异山梨醇的收率则明显提高,在最佳温度 140℃ 的条件下,反应 80 min 异山梨醇收率可以达到 94%,随着反应时间的延长,异山梨醇的收率有所下降,说明生成的异山梨醇会发生副反应生成副产物。随反应时间的延长,反应体系颜色会不断加深。

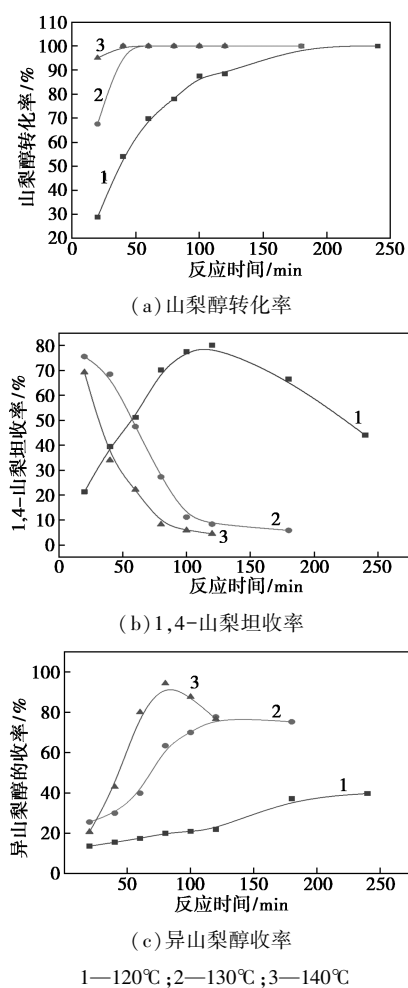


图 4 反应温度对山梨醇脱水制异山梨醇反应的影响

注:反应条件:山梨醇质量为 5 g, Nb/[VIM]NH₂-3 催化剂质量为 0.5 g, 反应压力为 6 kPa。

从山梨醇转化率来看,120℃ 时,山梨醇的转化率缓慢增加,在反应接近 3 h 时完全转化。当温度升高到 130~140℃ 时,在 40 min 内山梨醇就接近完全转化。并且,在 120℃ 时,山梨醇发生第 1 步脱水反应,脱一分子水后形成的中间产物 1,4-山梨坦收

率逐渐增加,在 2 h 左右达到最高点,随后逐渐降低。然而,当温度提高 10℃ 之后,反应体系中检测不到中间产物上升的阶段,1,4-山梨坦收率只呈现降低的趋势,说明山梨醇第 2 步脱水反应明显加快,为反应的速率控制步骤。当温度升高到 140℃ 后,在相同反应时间内,中间产物的收率更低,说明温度越高越有利于第 2 步脱水反应。在 120℃ 时,异山梨醇的收率缓慢增加,4 h 后才达到 40%,而当温度增加到 130℃ 时,异山梨醇生成速率明显加快,在反应 3 h 后,收率达到约 77.7%。当温度增加到 140℃ 时,反应 80 min 异山梨醇收率就达到了 94%,并且在达到最高收率之后,随着反应时间的延长,收率出现下降的趋势。

2.2.3 催化剂质量分数的影响

在 140℃ 条件下,进一步研究了催化剂质量分数对山梨醇转化制异山梨醇的影响,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 4 组实验中,山梨醇的最

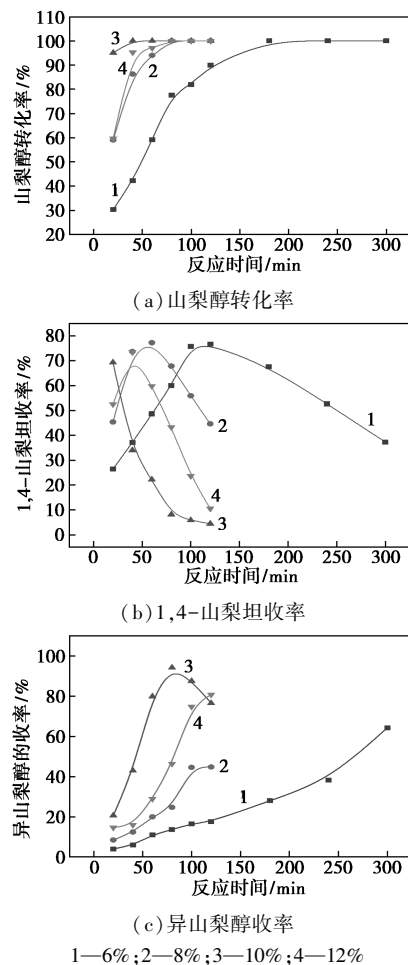


图 5 催化剂质量分数对山梨醇脱水制异山梨醇反应的影响

注:反应条件:山梨醇质量为 5 g, 反应温度为 140℃, 反应压力为 6 kPa。

终转化率均能达到 100%。然而,在催化剂质量分数从 6% 增加到 10% 的过程中,山梨醇完全转化所需时间逐渐减少。在 10% 时,仅反应 20 min 山梨醇的转化率就达到了 94%,继续增加催化剂质量分数至 12%,山梨醇转化速率反而下降。

当催化剂质量分数为 6% 时,中间产物 1,4-山梨坦收率先增加后减少,说明山梨醇失去第 1 分子水的速率快于失去第 2 分子水的速率,进一步验证了 1,4-山梨坦脱水反应为速率控制步骤。催化剂质量分数增加到 10% 的过程中,中间产物达到最高收率所需时间越来越短,甚至未检测到上升阶段,说明随着催化剂质量分数的增加,第 2 步脱水反应的反应速率明显加快。然而,当催化剂质量分数增加到 12% 时,中间产物又出现最高收率,说明过量催化剂在一定程度上降低了其催化能力。

在 6%~10% 的催化剂质量分数范围内,异山梨醇的最高收率随着催化剂质量分数的增加而增加,在催化剂质量分数为 10% 时,异山梨醇的最高收率达到 94.3%。然而,继续增加催化剂质量分数至 12% 后,异山梨醇的最高收率下降到 80.9%。因此,催化剂的过度添加会对催化效果产生不利影响,这是由于催化剂聚集或凝结,从而影响反应物分子与催化活性中心的有效接触。将催化剂单独加热到 140℃ 后,催化剂未熔化,说明催化剂熔点高于反应温度。而在反应过程中也观察到催化剂不能完全溶解于液化后的反应物,催化剂仍以固体的形式存在,因此,该反应为非均相催化反应。

催化剂结构示意图如图 6 所示。催化剂优良的催化性能源于:活性组分在催化剂表面良好的分散性;催化剂铌改性后,铌酸根离子与咪唑环形成配位结构,均匀地分布在聚合物分子链上,酸化后原位生成铌酸,形成强酸中心;聚合物咪唑环所连碱性氨基在酸化过程中结合硫酸分子,进一步增强了催化剂表面酸性质,从而使得催化剂在脱水反应中表现出了较高的催化活性。

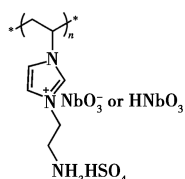


图 6 催化剂结构示意图

2.3 催化剂重复性

反应结束后,通过乙酸乙酯萃取法提取反应产

物,剩余催化剂经洗涤、过滤、干燥、再次酸化后进入下一次循环,从而研究了 Nb/[VIM]NH₂-3 催化剂的重复使用性能。催化剂质量仍按反应物质量的 10% 添加,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,催化剂循环 5 次后催化性能下降明显。然而,在循环过程中补充添加 10% 新鲜催化剂能够显著提高回收催化剂的催化性能,使异山梨醇收率保持在 90% 以上。

表 2 催化剂重复性能评价

次数	回收催化剂 异山梨醇的收率/%	回收催化剂+10%新鲜 催化剂异山梨醇的收率/%
1	94.3	94.5
2	92.1	93.8
3	90.6	92.1
4	88.4	91.6
5	85.2	90.7

3 结论

在合成氨基化聚乙烯基咪唑离子液体的基础上,通过铌酸钾改性及硫酸酸化的方法制得了强酸性聚合离子液体催化剂,通过 FT-IR、GPC、XRD 及 TG 等对催化剂理化性质进行表征。在无溶剂条件下,该催化剂能够高效催化山梨醇脱水制异山梨醇。结果表明,3 mol/L 硫酸酸化的催化剂活性最高,在催化剂质量分数为 10%、140℃、6 kPa 的条件下,异山梨醇收率可达 94%。同时,该催化剂表现出了良好的重复性。氨改性能够有效提高酸化强度,而铌酸根的存在则能够稳定 H⁺ 离子,提高活性组分的分散性,从而提高了催化剂性能。

参考文献

- [1] He J, Li H, Saravanamurugan S, *et al.* Catalytic upgrading of biomass-derived sugars with acidic nanoporous materials: Structural role in carbon-chain length variation [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12 (2): 347-378.
- [2] Annuar N H R, Alexzman Z A, Daud A R M, *et al.* A review on hydrogenolysis of sorbitol over heterogeneous catalysts [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10 (2): 107229.
- [3] Bonnin I, Mereau R, Tassaing T, *et al.* One-pot synthesis of isosorbide from cellulose or lignocellulosic biomass: a challenge? [J]. *Beilstein J Org Chem*, 2020, 16: 1713-1721.
- [4] Saska J, Dutta S, Kindler A, *et al.* Efficient and scalable production of isosorbide from isosorbide [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9 (34): 11565-11570.

(下转第 125 页)

滴涂法将其滴涂在聚苯胺玻碳电极表面,成功制得 GC/PANI/HPO₄²⁻-ISE 电极。

(2) 制备的全固态磷酸氢根离子选择性电极在 10⁻¹ ~ 10⁻⁶ mol/L 范围内呈现能斯特响应,其斜率为 33.09 mV/dec,检测下限为 8.5×10⁻⁷ mol/L,使用寿命长达 2 个月,电极的稳定性、重现性及抗干扰能力等性能优异。

(3) 通过 XRD 分析表明,将壳聚糖分子掺入蒙脱石时,壳聚糖的质子化氨基通过静电驱动和带负电的蒙脱石的相互作用,壳聚糖分子作为单层进入蒙脱石的层状空间结构中。SEM 表征结果表明,当合成壳聚糖-蒙脱石复合材料后,具有大量的羟基和胺基的壳聚糖附着在蒙脱石上,而这些极性基团有利于增强改性蒙脱石对磷酸氢根离子的吸附能力。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局.水质单质磷的测定—磷钼蓝分光光度法: HJ 593—2010[S].北京:中国标准出版社,2019-04-23.
- [2] 国家环境保护总局.水质磷酸盐的测定—离子色谱法: HJ 669—2013[S].北京:中国标准出版社,2019-04-23.
- [3] Radu A, Radu T, McGraw C, et al. Ion selective electrodes in environmental analysis[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2013, 78(11): 1729-1761.
- [4] 姜涛钦, 杨慧中. 一种固态磷酸氢根离子选择性电极[J]. 环境工

程学报, 2016, 10(10): 5631-5636.

- [5] Xu K, Wu B, Wan J, et al. A potentiometric phosphate ion sensor based on electrochemically modified nickel electrode[J]. Electrochimica Acta, 2022, 412: 140065.
- [6] Yagi Y, Masaki S, Iwata T, et al. Triphosphate ion-selective electrode based on Zr-porphyrin complex[J]. Anal Chem, 2017, 89(7): 3937-3942.
- [7] A D T, B S G, A M C, et al. Monohydrogen phosphate selective electrode based on a synthetic hydrotalcite[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 690(1): 25-31.
- [8] 李琳娜, 姜涛钦, 杨慧中. 双层膜固态磷酸氢根离子选择电极研究[J]. 传感器与微系统, 2016, 35(1): 43-45.
- [9] 黄元凤. 用于水体中部分营养盐原位探测的全固态电极的研制及表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [10] Topcu Cihan, Caglar Bulent, Onder Ahmet, et al. Structural characterization of chitosan-smectite nanocomposite and its application in the development of a novel potentiometric monohydrogen phosphate-selective sensor[J]. Materials Research Bulletin: An International Journal Reporting Research on Crystal Growth and Materials Preparation and Characterization, 2018, 98: 288-299.
- [11] Zhou G, Jin B, Wang Y, et al. Ultrasensitive sensors based on aluminum oxide-protected reduced graphene oxide for phosphate ion detection in real water[J]. Molecular Systems Design & Engineering, 2020, 5(5): 936-942.
- [12] 连冰冰, 鲍彦舟, 胡杰, 等. 全固态硝酸根离子选择性电极的制备及其性能研究[J]. 现代化工, 2021, 41(10): 135-138.
- [13] Pang H, Cai W, Shi C, et al. Preparation of a cobalt Fe²⁺-based phosphate sensor using an annealing process and its electrochemical performance[J]. Electrochemistry Communications, 2021, 124: 106933. ■

(上接第 120 页)

- [5] Brandi F, Al-Naji M. Sustainable sorbitol dehydration to isosorbide using solid acid catalysts: Transition from batch reactor to continuous-flow system[J]. ChemSusChem, 2022, 15(5): e202102525.
- [6] Saxon D J, Luke A M, Sajjad H, et al. Next-generation polymers: Isosorbide as a renewable alternative[J]. Progress in Polymer Science, 2020, 101: 101196.
- [7] Guo J, Song Y, Huang L, et al. Sequential dehydration of sorbitol to isosorbide over acidified niobium oxides[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(12): 4226-4234.
- [8] Yabushita M, Kobayashi H, Shrotri A, et al. Sulfuric acid-catalyzed dehydration of sorbitol: Mechanistic study on preferential formation of 1,4-Sorbitan[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2015, 88(7): 996-1002.
- [9] Dusseigne C, Delaunay T, Wiatz V, et al. Synthesis of isosorbide: an overview of challenging reactions[J]. Green Chemistry, 2017, 19(22): 5332-5344.
- [10] Cao D, Yu B, Zhang S, et al. Isosorbide production from sorbitol over porous zirconium phosphate catalyst[J]. Applied Catalysis A General, 2016, 528: 59-66.
- [11] Tang Z C, Yu D H, Sun P, et al. Phosphoric acid modified Nb₂O₅: A selective and reusable catalyst for dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010, 31(12): 3679-3683.
- [12] Khan N A, Mishra D K, Ahmed I, et al. Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated zirconia as a solid acid catalyst

[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 452: 34-38.

- [13] Dabbawala A A, Park J J, Valekar A H, et al. Arenesulfonic acid functionalized ordered mesoporous silica as solid acid catalyst for solvent free dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. Catalysis Communications, 2015, 69: 207-211.
- [14] Deng T, He X, Liu H. Insights into the active acid sites for isosorbide synthesis from renewable sorbitol and cellulose on solid acid catalysts[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2022, 38(1): 257-264.
- [15] Zhang Y, Chen T, Zhang G, et al. Efficient production of isosorbide from sorbitol dehydration over mesoporous carbon-based acid catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 575: 38-47.
- [16] Zhang Y, Chen T, Zhang G, et al. Mesoporous Al-promoted sulfated zirconia as an efficient heterogeneous catalyst to synthesize isosorbide from sorbitol[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 562: 258-266.
- [17] Du Y R, Xu B H, Xia S P, et al. Dehydrative formation of isosorbide from sorbitol over poly(ionic liquid)-covalent organic framework hybrids[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(1): 552-562.
- [18] 丁其晨, 陈上. 聚 N-乙烯基咪唑对盐酸介质中 Q235 钢的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(1): 55-60.
- [19] 蔡河山, 李慧珊, 孙明, 等. La 掺杂铈酸钾的水热合成及其光催化性能研究[J]. 现代化工, 2013, 33(7): 85-87.
- [20] 苏婷婷, 游春玲, 臧立桃, 等. 改进固相法低温合成铈酸钾及其光催化性能[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2014, 34(4): 18-21. ■