

研究简报

离子液体催化合成丁二酸二甲酯

赵地顺¹, 刘猛帅¹, 徐智策¹, 张 娟¹, 张 笛¹, 付江涛¹, 任培兵^{1,2}

(¹ 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018; ² 石家庄焦化集团有限责任公司, 河北 石家庄 050031)

关键词: 丁二酸二甲酯; 离子液体; 酯化反应; 催化剂; 反应机理

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.04.015

中图分类号: TQ 032.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2012) 04-1089-06

Synthesis of dimethyl succinate catalyzed by ionic liquids

ZHAO Dishun¹, LIU Mengshuai¹, XU Zhice¹, ZHANG Juan¹, ZHANG Di¹, FU Jiangtao¹, REN Peibing^{1,2}

(¹ School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; ² Shijiazhuang Coking and Chemical Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050031, Hebei, China)

Abstract: Seven kinds of ionic liquids, *N*-methyl-imidazolium bisulfate ($[Hmim]HSO_4$), 1-butyl-3-methyl imidazole phosphate ($[Bmim]H_2PO_4$), 1-butyl-3-methyl imidazole bisulfate ($[Bmim]HSO_4$), 1-butyl-3-methyl imidazole tetrafluoroborate ($[Bmim]BF_4$), *N*-butyl-pyridine bisulfate ($[Bpy]HSO_4$), *N*-butyl-pyridine phosphate ($[Bpy]H_2PO_4$), *N*-ethyl-pyridine bisulfate ($[Epy]HSO_4$), were designed and synthesized. The synthesis of dimethyl succinate catalyzed by ionic liquids was studied for the first time. It was shown that $[Epy]HSO_4$ had the best catalytic performance, and optimal conditions for the synthesis of dimethyl succinate were obtained, succinic acid and methanol molar ratio 1 : 3.0, amount of catalyst 5% (g/g) of succinic acid, reaction temperature 70°C and reaction time 2 h. Under the optimal conditions, the yield of dimethyl succinate was up to 91.83%, esterification rate was 96.32%. The catalyst was recycled 7 times without substantial decrease in activity. Moreover, compared to conventional industrial catalysts, ionic liquid catalyst had the superiority of smaller catalyst dosage, less by-product, mild reaction conditions, high yield, and recycled catalyst usage. Finally, the mechanism of esterification catalyzed by ionic liquids was discussed.

Key words: dimethyl succinate; ionic liquid; esterification; catalyst; reaction mechanism

引 言

丁二酸二甲酯也称琥珀酸二甲酯, 是一种重要的合成香料和食品添加剂, 可作为食用防腐剂, 同时, 它还是一种重要的化工中间体, 广泛应用于多

种化学品的制取。目前, 它的世界需求量很大, 每年约 2000 t。传统方法合成丁二酸二甲酯是以丁二酸和甲醇为原料、浓硫酸作催化剂通过酯化反应得到, 但这种采用浓硫酸催化酯化的工艺收率低、后处理复杂, 设备要求高, 有剧毒副产物硫酸二甲酯

2011-08-27 收到初稿, 2012-01-09 收到修改稿。

联系人及第一作者: 赵地顺 (1945—), 男, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20576026)。

Received date: 2011-08-27.

Corresponding author: Prof. ZHAO Dishun, Zhao _ dsh @ hebest. edu. cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20576026).

生成, 严重污染环境。近年来随着对催化剂的深入研究, 出现了固体超强酸、杂多酸、强酸性阳离子交换树脂、对甲苯磺酸^[1-3]等多种酯化催化剂, 但是这些催化剂普遍存在催化反应温度高、酸强度分布不均、催化剂活性下降快、与产品分离困难等缺陷, 使其工业化应用受到限制。因此, 研究开发新型催化剂及工艺具有重要的现实意义。

离子液体是由无机阴离子和有机阳离子构成的在室温或近于室温 ($-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$) 下呈液态的离子体系, 又称室温离子液体 (room temperature ionic liquid, RTIL)、有机离子液体等^[4]。由于其具有稳定性好、不挥发、酸碱性可调、产品容易分离和可循环使用等优点, 能有效避免传统方法所带来的环境污染、设备腐蚀等问题, 其良好的性能使其作为一类环境友好的催化剂应用于酯化反应^[5-10]已获得了理想的结果。本文采用离子液体为催化剂, 研究了催化剂种类、催化剂用量、酸醇摩尔比、反应温度、反应时间等因素对丁二酸二甲酯收率的影响。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

浓硫酸: 分析纯, 石家庄炼油厂生产; 磷酸: 分析纯, 天津市东方化工有限公司; 吡啶、溴乙烷: 分析纯, 天津市大茂化学试剂有限公司; 溴代正丁烷: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; *N*-甲基咪唑: 分析纯, 盐城市药物化工厂; 丁二酸、乙酸乙酯: 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司; 甲醇: 分析纯, 天津市凯通化工有限公司。

1.2 离子液体的合成

离子液体 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Bmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 的合成参照文献 [11-14], $[\text{Bpy}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Bpy}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $[\text{Epy}]\text{HSO}_4$ 的合成参照文献 [15-16]。

1.3 丁二酸二甲酯的合成及纯化

(1) 准确称量一定摩尔比的丁二酸、甲醇以及少量离子液体加入装有回流冷凝的三口烧瓶中, 固定在集热式恒温磁力搅拌器中, 磁力搅拌, 70°C 条件下反应 2 h, 室温静置。

(2) 加入萃取剂乙醚, 分液, 倾出上层混合溶液, 在 $40 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 条件下减压旋蒸除去乙醚及过量甲醇, 制得丁二酸二甲酯粗品; $0 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 冷却结晶 1 h, 经离心机分离除去结晶出的固体丁二酸

($10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 即可得到纯净的丁二酸二甲酯产品。

(3) 萃取液下层离子液体经简单的减压旋蒸 (80°C , 真空度 0.097 MPa) 除水处理, 其回收率可达 100%, 再次用作下一循环的催化剂, 从而得到重复使用。

(4) 对产品进行表征, 计算产品收率及其酯化率。

1.4 主要检测方法

利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTS-135, 美国 BIO-RAD Co.) 对合成的离子液体进行结构表征, KBr 压片。利用实验室 pH 计 (pHSJ-3F, 上海精密科学仪器有限公司) 测定离子液体的酸性。利用差热-热重联用热分析仪 (SDT2960, 美国 TA 仪器公司) 表征制得的离子液体的热稳定性。利用傅里叶变换红外光谱仪对合成的丁二酸二甲酯进行检测, 并与标准图谱对比。丁二酸二甲酯收率的计算及酯化率的计算如下

$$\text{收率} = \frac{\text{实际生成丁二酸二甲酯的质量}}{\text{理论生成丁二酸二甲酯的质量}} \times 100\%$$

利用 GB 1668—2008《增塑剂酸值及酸度的测定》中规定的方法测定反应前后酸值的变化, 计算酯化率

$$E = \left(1 - \frac{X_2}{X_1}\right) \times 100\%$$

式中 E 为酯化率, %; X_1 、 X_2 分别为混合物反应前后的酸值。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的酸性和热稳定性

酯化反应是酸催化反应, 催化剂的酸强度对反应有很大的影响。浓度为 0.01 、 0.02 、 0.03 、 0.04 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的离子液体的水溶液的 pH 值如图 1 所示。结果表明, 在相同浓度下, 合成的 7 种离子液体水溶液均呈酸性, 其酸性大小顺序为 $[\text{Epy}]\text{HSO}_4 > [\text{Bpy}]\text{HSO}_4 > [\text{Bmim}]\text{HSO}_4 > [\text{Hmim}]\text{HSO}_4 > [\text{Bpy}]\text{H}_2\text{PO}_4 > [\text{Bmim}]\text{H}_2\text{PO}_4 > [\text{Bmim}]\text{BF}_4$, $[\text{Epy}]\text{HSO}_4$ 显示出较强酸性, 且 pH 值随浓度增加而降低。

使用差热-热重分析仪对离子液体的热稳定性进行研究。热重分析条件为: 升温速率 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 炉内动态氮气 $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在室温至 500°C 内对离子液体进行热重分析, 图 2 为离子液体 $[\text{Epy}]\text{HSO}_4$ 的差热-热重曲线。由图 2 可以看

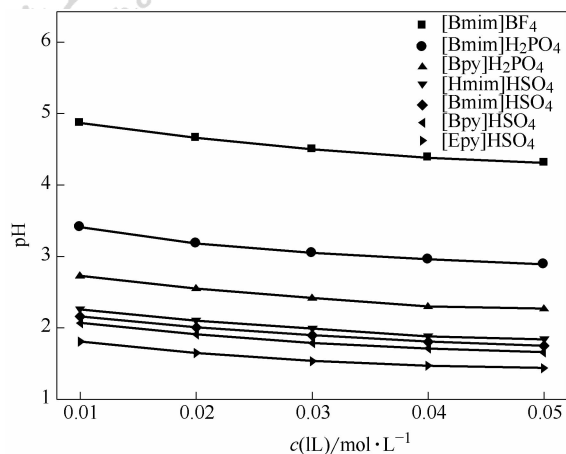
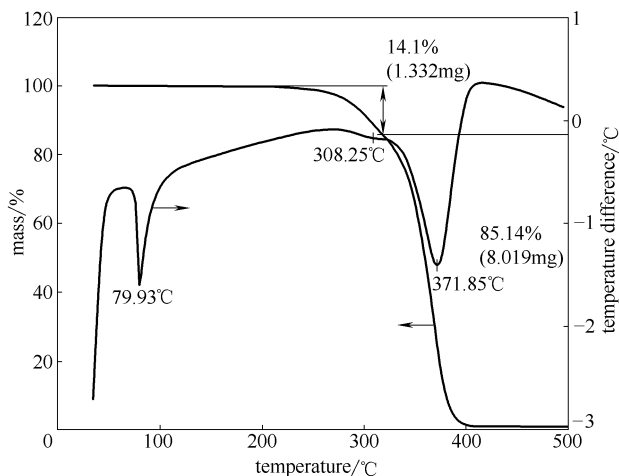


图1 不同离子液体的酸性

Fig. 1 Acidity of various ionic liquids in water

图2 离子液体 [Epy]HSO₄ 的差热-热重曲线Fig. 2 TGA-DTA curves of [Epy]HSO₄

出, 在室温至 300℃ 之间, 离子液体的失重率几乎为零, 说明制备的离子液体 [Epy]HSO₄ 几乎不挥发, 纯度也较高。离子液体在 308℃ 时开始分解, 到 380℃ 时失重率达到 96%, 说明该离子液体在 300℃ 以内时都是可以稳定存在的。

2.2 最佳离子液体催化剂的选择

本实验分别以 [Hmim]HSO₄、[Bmim]H₂PO₄、[Bmim]HSO₄、[Bmim]BF₄、[Bpy]HSO₄、[Bpy]H₂PO₄、[Epy]HSO₄ 7 种离子液体作为催化剂, 固定其他反应条件, 探索不同离子液体催化剂对合成丁二酸二甲酯收率的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 以离子液体为催化剂催化合成丁二酸二甲酯具有可行性, 特别是以离子液体 [Epy]HSO₄ 为催化剂时产品收率最高, 可高达 75.37%, 这与它们的酸性强弱相符合。反应结束

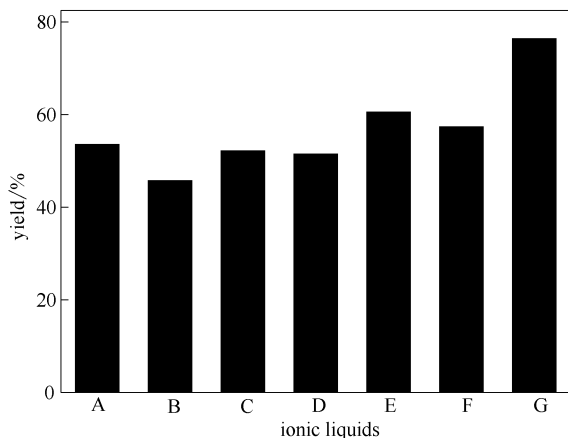


图3 不同催化剂对酯化反应收率的影响

Fig. 3 Effect of different catalysts on yield of esterification

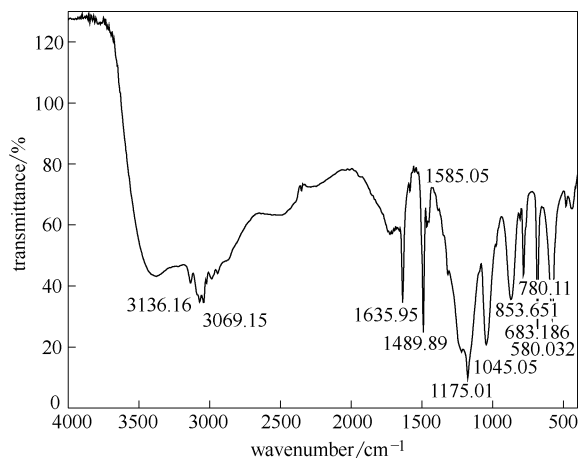
A—[Hmim]HSO₄; B—[Bmim]BF₄; C—[Bpy]H₂PO₄;

D—[Bmim]H₂PO₄; E—[Bpy]HSO₄;

F—[Bmim]HSO₄; G—[Epy]HSO₄

后离子液体 [Epy]HSO₄ 能与酯产物自动分相, 不仅简化了分离过程, 也有利于平衡向酯化反应方向进行。此外, [Epy]HSO₄ 离子液体原料价格较低, 经济效益高, 符合低成本、高效率的实验目的。因此, 选用 [Epy]HSO₄ 为最佳催化剂。通过改变工艺条件, 进一步提高产品收率。

图 4 为 [Epy]HSO₄ 的红外谱图, 在 3136.16 cm⁻¹ 处有芳环上 C—H 伸缩振动吸收峰, 3069.15 cm⁻¹ 处有 C=C—H 伸缩振动峰, 1585.05、1635.95 cm⁻¹ 处有芳环上 C=C、C=N 伸缩振动峰, 1489.89 cm⁻¹ 处有 —CH₂ 伸缩吸收峰, 1175.01 cm⁻¹ 处为 HSO₄ 中 —SO₂ 不对称伸缩振动, 780.11 cm⁻¹ 处有吡啶环上 C=C 弯曲振动峰。与 [Epy]HSO₄ 标准图谱一致。

图4 离子液体 [Epy]HSO₄ 的红外谱图Fig. 4 FT-IR spectrum of IL [Epy]HSO₄

2.3 正交实验考察 [Epy]HSO₄ 对酯收率的影响

本实验选用三水平四因素的正交表, 四因素分别为反应温度、催化剂用量、酸醇摩尔比、反应时间, 每个因素选择 3 个水平。评价指标为丁二酸二甲酯产品收率(Y)。所设计的正交实验因素-水平表以及实验结果见表 1 和表 2。

表 1 正交实验因素-水平

Table 1 Levels and factors for orthogonal experiment

Level	Temperature(A) /°C	Amount of catalyst(B) /%(g/g)	Mole ratio(C)	Reaction time(D)/h
1	50	3	1 : 2.5	1.0
2	60	5	1 : 3.0	2.0
3	70	8	1 : 3.5	3.0

表 2 正交实验与结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

Run	A	B	C	D	Y
1	50	3	1 : 2.5	1.0	0.3161
2	50	5	1 : 3.0	2.0	0.8129
3	50	8	1 : 3.5	3.0	0.7226
4	60	3	1 : 3.0	3.0	0.8553
5	60	5	1 : 3.5	1.0	0.8677
6	60	8	1 : 2.5	2.0	0.7228
7	70	3	1 : 3.5	2.0	0.8458
8	70	5	1 : 2.5	3.0	0.7897
9	70	8	1 : 3.0	1.0	0.8376
K ₁	0.617	0.672	0.610	0.674	—
K ₂	0.815	0.823	0.835	0.794	—
K ₃	0.824	0.761	0.812	0.789	—
R	0.207	0.151	0.225	0.120	—
optimal conditions	A ₃	B ₂	C ₂	D ₂	

由表 2 可以看出, 在离子液体 [Epy]HSO₄ 催化合成丁二酸二甲酯实验研究中, 酸醇摩尔比是影响收率的最大因素, 其次为反应温度和催化剂用量, 反应时间对产品收率影响最小。该结果说明, 反应的最大影响因素是热力学因素, 因为酯化反应是可逆反应(温度也是影响反应的重要因素)。而动力学因素相对不重要, 而催化剂只影响动力学因素。因此只要催化剂没有大的损失, 对酯收率的影响不大。离子液体 [Epy]HSO₄ 催化合成丁二酸二甲酯的最佳工艺条件为: 酸、醇摩尔比 1 : 3.0, 催化剂用量为丁二酸质量的 5%, 反应时间 2 h, 反应温度为 70℃, 丁二酸二甲酯的收率达 91.83%, 酯化率可达 96.32%。图 5 为丁二酸二甲酯的红外谱图, 2957.95~3003.73 cm⁻¹ 的吸收峰属于 C—H 伸缩振动, 2850.56、1366 cm⁻¹ 为

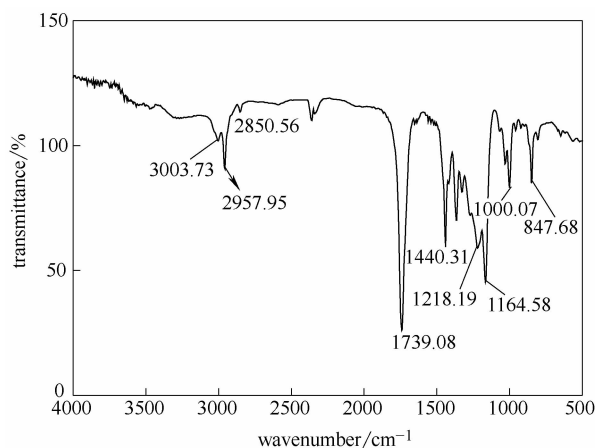


图 5 丁二酸二甲酯的红外谱图

Fig. 5 FT-IR spectrum of dimethyl succinate

—CH₃ 的伸缩振动, 1739.08 cm⁻¹ 处为羰基 C=O 的吸收特征峰, 1218.19、1164.58 cm⁻¹ 处为 C—O—C 吸收特征峰, 与丁二酸二甲酯标准图谱对比, 匹配度为 99%。

2.4 离子液体催化剂重复使用性能

离子液体较其他催化剂的显著优点即可回收重复使用, 在最优反应条件下, 即酸醇摩尔比 1 : 3.0, 催化剂 [Epy]HSO₄ 用量为丁二酸质量的 5%, 70℃条件下, 反应 2 h, 对催化剂进行回收实验。通过图 6 的数据可知, 离子液体催化剂在循环使用 7 次后丁二酸二甲酯的收率仍可达到 88.38%, 产品收率仅下降了 3.45%, 表现出了良好的重复使用性能。

通过对循环使用 7 次后的离子液体催化剂进行表征, 发现离子液体的特征峰 3136.16 cm⁻¹ (C—H)、3069.15 cm⁻¹ (C=C—H)、1585.03 cm⁻¹ (C=C)、1635.95 cm⁻¹ (C=N)、1489.89 cm⁻¹

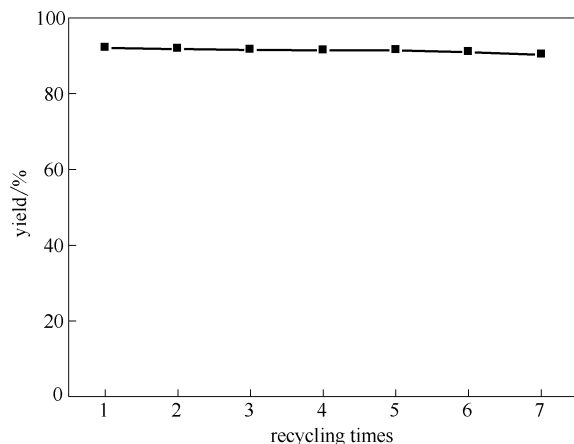


图 6 离子液体重复使用性能

Fig. 6 Recycling of ionic liquid

表 3 不同催化剂催化性能对比

Table 3 Performance comparison of different catalysts

Catalyst	Mole ratio	$m(\text{catalyst})/\%(\text{g/g})$	$T/^{\circ}\text{C}$	t/h	Water-carrying agent	$Y/\%$
blank	1 : 3	0	130	2	—	18.32
H_2SO_4	1 : 3.6	34.48	110	8	benzol	86.00
<i>p</i> -toluenesulfonic acid	1 : 6	8.47	130	2	ethylenedichloride	87.56
$[\text{Epy}]\text{HSO}_4$	1 : 3	5.0	70	2	—	91.83

($-\text{CH}_2$)、 1175.01 cm^{-1} ($-\text{SO}_2$)、 780.11 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) 等均没有发生变化, 没有新的特征峰出现, 证明反应后离子液体结构和组成并没有发生变化。

2.5 对比实验

在各催化剂催化合成丁二酸二甲酯最佳工艺条件下, 分别对新型离子液体催化剂、传统工业用浓硫酸^[17]和对甲苯磺酸^[3]催化剂进行对比实验, 实验结果见表 3。从表 3 中可以看出, 选用离子液体 $[\text{Epy}]\text{HSO}_4$ 为催化剂时产品收率明显高于传统催化剂, 推测是由于离子液体与产品酯不互溶, 而与水互溶, 反应过程中离子液体可以不断吸收酯化反应生成的水, 有利于酯化反应向正方向进行, 从而提高酯收率。此外, 离子液体催化剂用量减少, 反应温度明显降低, 避免了挥发性带水剂的使用, 表现出明显的优势, 有望取代传统催化剂, 实现工业化生产。

2.6 离子液体催化合成丁二酸二甲酯机理推测

目前, 采用离子液体作为催化剂催化酯化反应尚处于起步阶段, 关于其机理研究报道的也较少。离子液体 *N*-乙基吡啶硫酸氢盐催化丁二酸和甲醇的酯化反应的反应机理如图 7 所示。

从图 7 反应机理中可以看出, 离子液体作为酸

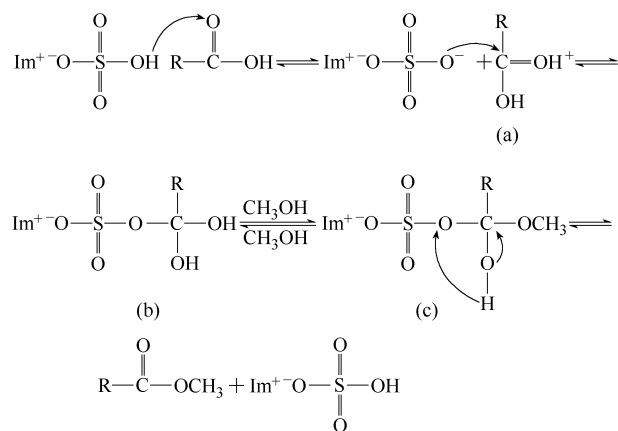


图 7 离子液体催化酯化反应机理

Fig. 7 Mechanism of esterification catalyzed by ionic liquids (Im^+ : ionic liquid cations)

催化剂, 其反应过程可分解成两个阶段。

(1) 离子液体提供的 H^+ 先与羧酸分子中的羰基原子结合, 使羧基的碳原子带有更高的亲电性, 有利于醇羟基氧的进攻形成新的碳氧键; 另外 H^+ 与中间体上羟基氧结合, 形成鎓盐, 具体过程如图 8 所示。

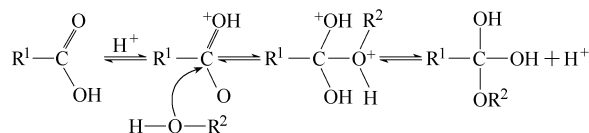


图 8 酯化反应质子化反应机理

Fig. 8 Mechanism of protonation of esterification

(2) 鎓盐中的任一羟基质子化, 脱去一分子水, 再从第二个羟基上失去一个质子生成羧酸酯, 其具体过程如图 9 所示。

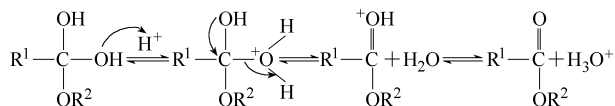


图 9 酯化反应脱水反应机理

Fig. 9 Mechanism of dehydration of esterification

3 结 论

本文首次采用离子液体催化合成丁二酸二甲酯, 通过制备 7 种酸性离子液体, 探索其对丁二酸二甲酯的催化性能, 并与传统工业用催化剂进行对比, 得出结论如下。

(1) 在配制的 7 种低成本离子液体 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Bmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{Bpy}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Bpy}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $[\text{Epy}]\text{HSO}_4$ 中, $[\text{Epy}]\text{HSO}_4$ 催化合成丁二酸二甲酯时催化性能最好, 丁二酸二甲酯的收率最高。

(2) $[\text{Epy}]\text{HSO}_4$ 催化合成丁二酸二甲酯为均相反应, 反应条件温和、反应速度快, 其最优工艺条件为: 酸醇摩尔比 1 : 3.0, 催化剂用量占丁二酸质量的 5%, 反应温度 70°C , 反应时间 2 h。在最佳工艺条件下丁二酸二甲酯收率可达 91.83%, 酯化率达 96.32%。

(3) 对离子液体 [Epy]HSO₄ 进行重复使用性能测试, 催化剂在循环使用 7 次后产品收率仍可达到 88.38%, 仅下降了 3.76%, 表现出了良好的重复使用性能。

(4) 与传统工业用催化剂相比, [Epy]HSO₄ 离子液体催化剂用量少、反应时间短、反应温度明显降低; 产品收率高、副产物少; 离子液体可回收使用, 减少了资源的浪费、降低了成本、提高了经济效益, 有望实现工业化生产。

References

- [1] Sejidov F T, Mansoori Y. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **240** (1/2): 186-190
- [2] Guo Xin (郭鑫), Zhang Mingqing (张敏卿). Synthesis of tributyl citrate catalyzed by macroporous strong acid cationic exchange resin [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2010, **29** (4): 673-676
- [3] Han Ruisheng (韩瑞生), Hu Jinyong (胡进勇), Gao Dongying (高东颖). Study on the catalytic synthesis of dimethyl succinate with *p*-toluene sulphonic acid [J]. *Chemical Engineer* (化学工程师), 2000, **6**: 3-4
- [4] Zhang Suojiang (张锁江), Xu Chunming (徐春明), Lü Xingmei (吕兴梅), Zhou Qing (周清). *Ionic Liquids and Green Chemistry* (离子液体与绿色化学)[M]. Beijing: Science Press, 2009
- [5] Martin Jesus Ramos, Nus Meritzel, *et al.* Selective esterification of phthalic acids in two ionic liquids at high temperatures using a thermostable lipase of bacillus thermocatenulatus; a comparative study [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2008, **52/53**: 162-167
- [6] Wei Zuojun (魏作君), Li Yan (李艳), Li Feijin (李斐瑾), Chen Chuanjie (陈传杰), Liu Yingxin (刘迎新), Ren Qilong (任其龙). Catalytic esterification reactions over immobilized Brønsted ionic liquid [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2009, **60** (6): 1452-1457
- [7] Pralhad A G, Gigi G, Jagannath D. Brønsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification: study of structure-activity relationship [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, **279**: 182-186
- [8] Wang Xiaolei (王晓磊), Han Jinyu (韩金玉), Wang Hua (王华). Preparation of lactide using ionic liquid catalyst [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, **58** (12): 3082-3085
- [9] Li Xinzong, Lin Qi, Ma Liang. Ultrasound-assisted solvent-free synthesis of lactic acid esters in novel SO₃H-functionalized Brønsted acidic ionic liquids [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, **17**: 752-755
- [10] Huang Baohua (黄宝华), Li Zijin (黎子进), Wang Yanfei (汪艳飞), Zhang Kun (张焜), Fang Yanxiong (方岩雄). Esterification catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2008, **66** (15): 1837-1844
- [11] Wang Jianlong, Zhao Dishun, Li Kaixian. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Brønsted acid ionic liquid [J]. *Energy & Fuels*, 2009, **23** (8): 3831-3834
- [12] Zhang Qibo, Hua Yixin. Effect of the ionic liquid additive-[BMIM]HSO₄ on the kinetics of oxygen evolution during zinc electrowinning [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2011, **27** (1): 149-155
- [13] Joan F D, Khadidja B, Mustapha R, *et al.* Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media [J]. *Catalysis Communications*, 2002, **3**: 185-190
- [14] Trissa J, Suman S, Halligudi S B. Brønsted acidic ionic liquids: a green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **234**: 107-110
- [15] Zhao Dishun, Wang Yanan, Duan Erhong. Oxidative desulfurization of fuel oil by pyridinium-based ionic liquids [J]. *Molecules*, 2009, **14** (11): 4351-4354
- [16] Zhao Dishun (赵地顺), Wang Yanan (王亚楠), Duan Erhong (段二红), Zhang Juan (张娟). Extraction-oxidation desulfurization of fuel with pyridinium-based ionic liquid [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2010, **31** (3): 488-491
- [17] Xu Gewen (许戈文), Li Buqing (李布青). *Technical Handbook of Synthetic Perfume Materials* (合成香料产品技术手册)[M]. Beijing: China Business Press, 1996: 345