

文章编号: 1001-3555(2008)02-0105-06

## 酸功能化离子液体催化合成柠檬酸三丁酯

雍 靛<sup>1</sup>, 解从霞<sup>1\*</sup>, 杨 凯<sup>1</sup>, 于世涛<sup>2</sup>, 刘福胜<sup>2</sup>

(1. 青岛科技大学 化学与分子工程学院, 青岛 266042; 2. 青岛科技大学 化工学院, 青岛 266042)

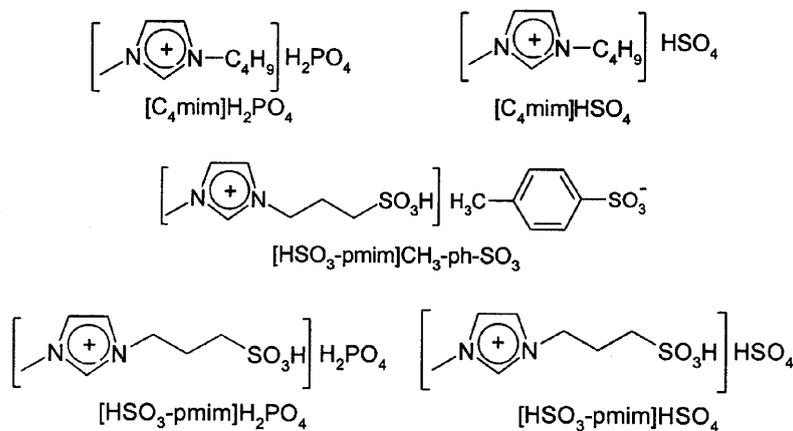
**摘 要:** 合成并表征了酸功能化离子液体, 用于催化合成柠檬酸三丁酯(TBC). 通过考察各种离子液体的催化活性及重复使用性能, 选定酸功能化离子液体[HSO<sub>3</sub>-pmim]HSO<sub>4</sub>为催化合成TBC的催化剂. 研究了催化剂用量、醇酸摩尔比、反应时间等因素对酯化反应的影响, 得到其较佳工艺条件为: 催化剂用量为反应物总质量的8.0%, 醇酸摩尔比为5.5:1, 反应温度110~150℃, 反应时间3h. 此条件下, 酯化率达到99.0%. 分离出的离子液体未经任何处理重复使用8次后, 酯化率仍为95.2%.

**关键词:** 柠檬酸三丁酯; 酸功能化离子液体; 催化; 酯化

**中图分类号:** O643.32 **文献标识码:** A

柠檬酸三丁酯(简称TBC), 为生物可降解无毒增塑剂, 已获美国食品和药品管理局(FDA)批准可用于食品包装、医疗器具、儿童玩具和个人卫生用品等方面, 具有增塑效率高, 挥发性小以及耐寒、耐光、抗霉等诸多优良性能<sup>[1]</sup>. 柠檬酸酯类化合物传统生产TBC的方法多以浓硫酸为催化剂, 其缺点是副反应多、产品色泽深、设备腐蚀和环境污染严重. 杂多酸、固体超强酸<sup>[2-7]</sup>等用于催化合成TBC的催化剂已有文献报道, 这些催化剂虽然在一定程度上克服了传统质子酸催化剂存在的缺陷, 但它们不同程度的存在相对活性低、表面易积碳、酸性位密度低和酸强度分布不均等缺陷, 从而限制了它们

的应用. 室温离子液体作为一类环境友好的绿色溶剂或催化剂已被广泛用于催化或非催化反应中<sup>[8-9]</sup>. 酸功能化离子液体继承了离子液体的普遍优点, 并可根据反应的需要来改变和修饰离子液体阴、阳离子, 使其具有灵活的酸性可调变性, 且酸性位密度高、酸强度分布均匀和酸性不易流失等优点, 从而更加有利于离子液体的循环使用, 成为研究的热点<sup>[10-14]</sup>. 功能化离子液体被作为一类环境友好的催化剂应用于酯化<sup>[15-17]</sup>、Mannich反应<sup>[18]</sup>、Bechmann重排<sup>[19]</sup>和水解<sup>[20]</sup>等反应, 已获得了理想的结果. 我们合成了酸功能化离子液体(如式1所示), 并用于催化合成TBC, 考察了离子液体的催



Scheme 1 Structure of Ionic Liquids

收稿日期: 2007-07-09; 修回日期: 2007-10-17.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 30571463)和山东省自然科学基金(No. Y2005B07)项目的资助.

作者简介: 雍 靛, 男, 1982年生, 硕士生.

\* 通讯联系人, Tel: 0532-88673091, E-mail: xiecongxia@126.com.

化性能, 实验表明, 酸功能化离子液体 [HSO<sub>3</sub>-pmim] HSO<sub>4</sub> 具有很好的酸催化活性, 且易与产物分离, 剩余的离子液体不经处理在重复使用 8 次后, 仍保持较高催化活性, 具有良好的重复使用性能.

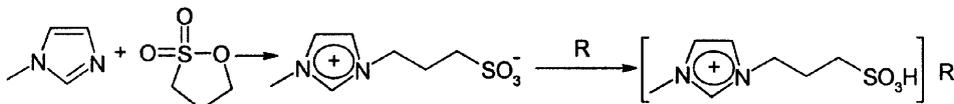
## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与试剂

N-甲基咪唑(工业品, 99%), 浙江凯乐化工有限公司; 1, 3-丙烷磺内酯(工业品, 99%), 武汉风帆化工有限公司; 柠檬酸、正丁醇及其他试剂均为分析纯试剂.

### 1.2 分析仪器及条件

BRUKER AV500 核磁共振波谱仪, 以 D<sub>2</sub>O 为溶剂, 以 TMS 为标准物; Nicolet 510P FT-IR 红外光谱仪, 用 KBr 片液膜制样; NETZSCH STA-449C 差热热重(DSC-TG)分析仪, 以 N<sub>2</sub> 为保护气, 气流速度 30ml/min, 升温速率 10 °C/min.

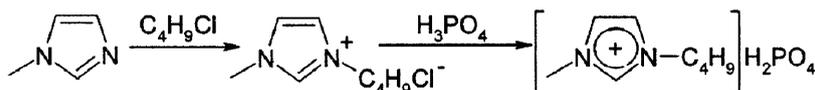


酸性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸盐 ([C<sub>4</sub>mim]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸盐 ([C<sub>4</sub>mim]

### 1.3 离子液体的制备

酸功能化离子液体的制备方法如下: 将 1, 3-丙烷磺内酯溶于乙酸乙酯中, 于 50 °C 油浴中滴加等摩尔的 N-甲基咪唑, 滴完后继续反应 2 h, 反应结束后, 过滤并用乙醚和乙酸乙酯各洗涤滤饼 3 次, 100 °C 下烘干 3 h, 得白色固体 1-甲基-3-(丙基-3-磺酸基)咪唑盐 (MIM-PS). 然后将 MIM-PS 溶于水, 磁力搅拌下常温加入等摩尔不同种类的酸 R(硫酸、磷酸、对甲苯磺酸), 滴完后缓慢升至 90 °C 反应 2 h, 真空除水 3 h 后, 得到相应的酸功能化离子液体 [HSO<sub>3</sub>-pmim]R, R 为硫酸时, [HSO<sub>3</sub>-pmim]R 为 1-甲基-3-(丙基-3-磺酸基)咪唑硫酸氢盐 ([HSO<sub>3</sub>-pmim]HSO<sub>4</sub>); R 为磷酸时, [HSO<sub>3</sub>-pmim]R 为 1-甲基-3-(丙基-3-磺酸基)咪唑磷酸二氢盐 ([HSO<sub>3</sub>-pmim]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>); R 为对甲苯磺酸时, [HSO<sub>3</sub>-pmim]R 为 1-甲基-3-(丙基-3-磺酸基)咪唑对甲苯磺酸盐 ([HSO<sub>3</sub>-pmim]CH<sub>3</sub>-ph-SO<sub>3</sub>); 总反应式如下:

HSO<sub>4</sub>) 的制备参照文献[21], 反应方程式如下(以 [C<sub>4</sub>mim]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 为例):



### 1.4 离子液体 brønsted 酸性的确定<sup>[23]</sup>

将吡啶与待测离子液体按体积比 1: 5 混合均匀, 用 KBr 片液膜制样, 利用 Nicolet 510P FT-IR 红外光谱仪测定红外光谱.

### 1.5 TBC 的合成

在配有温度计、搅拌器、分水器、回流冷凝管的烧瓶中, 加入一定量的柠檬酸、正丁醇, 搅拌加热, 当柠檬酸完全溶解时加入催化剂, 测体系的初始酸值. 当体系开始蒸馏出醇水共沸物时记录反应时间并及时分水, 控制温度保持回流, 最高反应温度不超过 150 °C, 至预定时间后, 停止反应, 测体系的最终酸值. 反应液冷却至 90 °C 左右静置分层后, 上层产物相可直接倾出. 上层产物相用 4% 碳酸钠水溶液搅拌中和, 并用蒸馏水洗涤至中性, 减压脱除醇和水, 得淡黄色透明的产品柠檬酸三丁酯. 在重复性实验中, 反应后分离出的下层离子液体不经任何处理直接用于下一次反应.

根据 GB/T 1668-1995 取样分析反应混合物的酸值, 根据酸值的变化来确定体系的酯化率:

$$\text{酯化率}\% = (1 - W/W_0) \times 100\%$$

式中 W<sub>0</sub>: 反应前体系的酸值, mg KOH/g; W: 反应后体系的酸值, mg KOH/g.

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸功能化离子液体催化剂的表征

中间体 MIM-PS 的表征: <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, D<sub>2</sub>O): δ2.21 (quint, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5Hz, 2H), 2.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 4.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5Hz, 2H), 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5Hz, 1H), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5Hz, 1H), 8.70 (s, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (125MHz, D<sub>2</sub>O): δ24.79, 35.46, 46.97, 47.41, 121.85, 123.50, 135.82. IR (LF): ν3464, 3156, 3114, 2962, 1638, 1575, 1191, 1044, 746, 622, 532. [HSO<sub>3</sub>-pmim] HSO<sub>4</sub> 的表征: <sup>1</sup>H-NMR

(500MHz,  $D_2O$ ):  $\delta$ 2.11 (quint,  $^3J_{HH} = 7.3H_Z$ , 2H), 2.71 (t,  $^3J_{HH} = 7.35H_Z$ , 2H), 3.71 (s, 3H), 4.16 (t,  $^3J_{HH} = 7.1H_Z$ , 2H), 7.25 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 8.53 (s, 1H). IR (LF):  $\nu$ 3460, 3157, 2976, 1715, 1635, 1576, 1173, 1034, 878, 749, 623, 519. DSC-TG ( $N_2$ , 10  $^{\circ}C/min$ ): Td 366.4  $^{\circ}C$ , dG 81.57%.  $[HSO_3\text{-pmim}]H_2PO_4$  的表征:  $^1H\text{-NMR}$  (500MHz,  $D_2O$ ):  $\delta$ 8.51 (s, 1H),  $\delta$ 7.29 (s, 1H),  $\delta$ 7.26 (s, 1H),  $\delta$ 4.14 (t,  $^3J_{HH} = 7.0H_Z$ , 2H),  $\delta$ 3.67 (s, 3H),  $\delta$ 2.69 (t,  $^3J_{HH} = 7.8H_Z$ , 2H),  $\delta$ 2.10 (quint,  $^3J_{HH} = 7.0H_Z$ , 2H). IR (LF):  $\nu$ 3157, 3117, 1715, 1635, 1576, 1466, 1174, 749, 623, 519.  $[HSO_3\text{-pmim}]CH_3\text{-ph-SO}_3$  的表征:  $^1H\text{-NMR}$  (500MHz,  $D_2O$ ):  $\delta$ 2.16 (quint,  $^3J_{HH} = 7.5H_Z$ , 2H), 2.24 (s, 3H), 2.78 (t,  $^3J_{HH} = 7.5H_Z$ , 2H), 3.72 (s, 3H), 4.18 (t,  $^3J_{HH} = 6.65H_Z$ , 2H), 7.20 (d,  $^3J_{HH} = 7.5H_Z$ , 1H), 7.26 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.54 (d,  $^3J_{HH} = 7.05H_Z$ , 2H), 8.56 (s, 1H). IR (LF):  $\nu$ 3437, 3152, 1573, 1454, 1122, 1033, 820, 683, 567. DSC-TG ( $N_2$ , 10  $^{\circ}C/min$ ): Td 333.0  $^{\circ}C$ , dG 86.47%.

表明所合成的化合物(纯度均达99%以上)正是要制备的中间体和离子液体。

中间体 MIM-PS 与硫酸生成酸性离子液体  $[HSO_3\text{-pmim}]HSO_4$  后的红外谱图变化如图1所示,

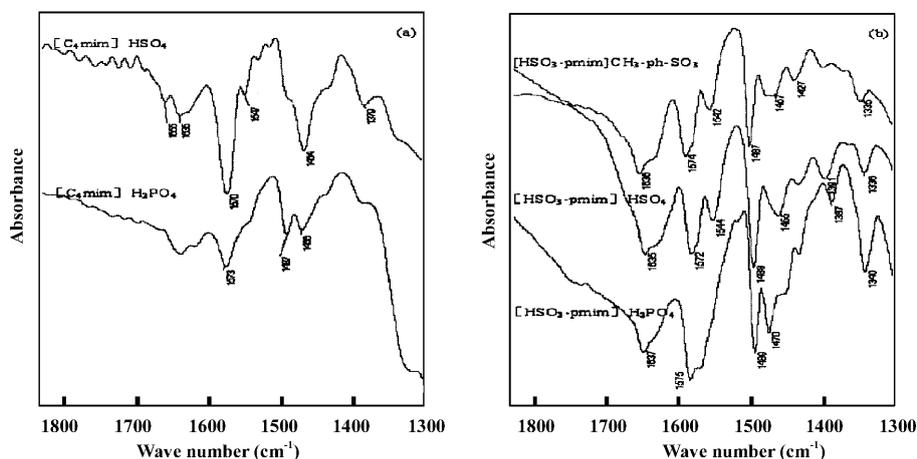


图2 以吡啶为探针的不同离子液体样品的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of samples using pyridine as probe

(a)  $[C_4mim]HSO_4$ 、 $[C_4mim]H_2PO_4$

(b)  $[HSO_3\text{-pmim}]CH_3\text{-ph-SO}_3$ 、 $[HSO_3\text{-pmim}]HSO_4$ 、 $[HSO_3\text{-pmim}]H_2PO_4$

$[HSO_3\text{-pmim}]H_2PO_4$  与吡啶作用后在  $1540\text{ cm}^{-1}$  附

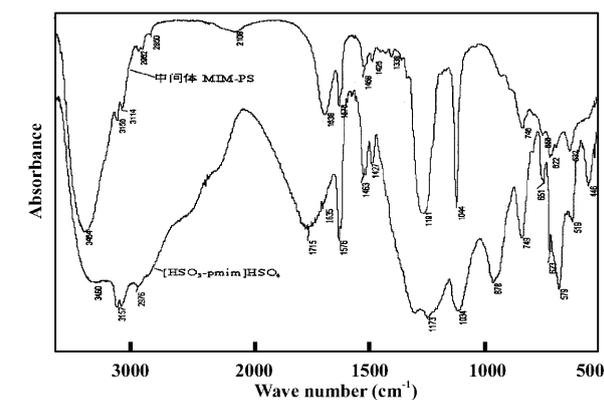


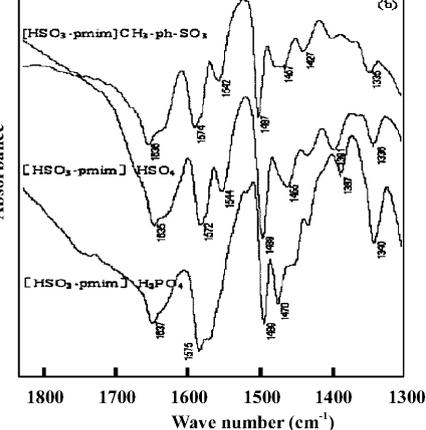
图1 中间体 MIM-PS 和  $[HSO_3\text{-pmim}]HSO_4$  的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of MIM-PS and  $[HSO_3\text{-pmim}]HSO_4$

$[HSO_3\text{-pmim}]HSO_4$  的红外特征吸收峰波数与中间体 MIM-PS 的基本相似, 但  $[HSO_3\text{-pmim}]HSO_4$  的吸收峰宽度明显增大;  $[HSO_3\text{-pmim}]HSO_4$  的红外谱图中  $1500 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$  的磺酸基特征峰强度增大, 并在  $1715\text{ cm}^{-1}$  和  $878\text{ cm}^{-1}$  处出现特征吸收峰, 这是中间体上增加了  $HSO_4$  的结果。

## 2.2 离子液体 brønsted 酸性的表征

研究表明, 吡啶与离子液体作用后, 在  $1540\text{ cm}^{-1}$  附近出现的吸收带指示 brønsted 酸性<sup>[23]</sup>。由图2(a)、(b)可知  $[C_4mim]HSO_4$ 、 $[HSO_3\text{-pmim}]CH_3\text{-ph-SO}_3$ 、 $[HSO_3\text{-pmim}]HSO_4$  与吡啶作用后在  $1540\text{ cm}^{-1}$  附近出现了吸收峰, 表明这几种离子液体具有明显的 brønsted 酸性。而  $[C_4mim]H_2PO_4$ 、



近没有吸收, 可能是其酸性较弱所致。

## 2.3 催化剂种类对反应的影响

由表 1 可知, 阴离子基团为  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  的离子

液体(表 1 实验 3, 6)催化活性较差, 即该类离子液体酸性较弱, 这与 2.2 吡啶探针表征结果及文献

表 1 不同种类催化剂对反应结果的影响

Table 1 Effect of Different Catalysts on the Reaction<sup>a</sup>

Entry	Ionic liquids	Dosage (%)	Time (h)	Conversion (%)	Solubility <sup>b</sup>
1	blank	0	6	60.7	-
2	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.7	3	98.1	-
3	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{H}_2\text{PO}_4$	0.7	3	71.4	soluble
4	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{HSO}_4$	8.0	3	81.6	soluble
5	$[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$	8.0	3	98.6	insoluble
6	$[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$	8.0	3	77.2	insoluble
7	$[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$	8.0	3	99.0	insoluble

a : Citric Acid : 0.05 mol;  $n(\text{Butanol}) : n(\text{Citric Acid}) = 5.5 : 1$ ; temp 110 ~ 150 °C; Reaction time 3 h

b : soluble; catalyst was soluble in the reaction system;

insoluble; catalyst was not soluble in the reaction system.

[23] 相符; 酸性离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{H}_2\text{PO}_4$ (表 1 实验 3, 4)催化活性较弱, 且易溶于反应体系, 不利于产物的分离和催化剂重复使用; 而磺酸功能化的离子液体  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$  和  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ (表 1 实验 5, 7) 不与反应体系相容, 易于产物分离, 且酸催化活性高. 这是由于磺酸功能化的离子液体以两性离子形式的内盐为中间体, 引入强质子酸可将其烷基磺酸基释放出来, 形成具有催化活性的烷基磺酸. 磺酸功能化的离子液体的酸性强弱取决于阳离子的烷基

磺酸和阴离子的酸根. 表 1 中阴离子基团的酸性强弱顺序为:  $[\text{HSO}_4^-] > [\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3^-] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , 其相应离子液体的催化活性顺序为:  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4 > [\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3\text{H} > [\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$ . 即当阳离子相同时, 磺酸功能化离子液体的催化活性随阴离子酸度的增加而上升, 这与文献[22, 24]相符.

## 2.4 催化剂选择性的考察

由表 2 可知, 浓硫酸催化时, 反应的副反应多, 选择性差. 磺酸功能化的离子液体  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-}$

表 2 不同种类催化剂合成 TBC 的选择性

Table 2 Effect of Different Catalysts on the Selectivity of TBC<sup>a</sup>

Entry	Catalysts & dosage (w%)	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.7	98.1	73.8
2	$[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$	8.0	98.6	96.3
3	$[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$	8.0	99.0	97.5

a :  $n(\text{Butanol}) : n(\text{Citric Acid}) = 5.5 : 1$ ; temp 110 ~ 150 °C; Reaction time 3 h

$\text{ph-SO}_3$  和  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$  做催化剂时, 不仅酸转化率高, 而且反应生成 TBC 的选择性很高.

## 2.5 催化剂用量对酯化反应的影响

在醇酸比为 5.5 : 1, 反应温度 110 ~ 150 °C, 反应时间 3 h 的条件下, 考察催化剂  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$  用量对反应酯化率的影响结果如图 3 所示.

由图 3 可见, 随着离子液体用量增加, 酯化率不断增加, 当离子液体用量占反应物总质量的 8.0% 时, 酯化率可达到 99.0%, 再增加催化剂用量酯化率提高不明显, 且离子液体的用量过多时会造成分水超过理论值且产品颜色加深. 因此, 离子液体的用量以占反应物总质量的 8.0% 为宜.

## 2.6 醇酸摩尔比对酯化反应的影响

在  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$  用量为反应物总质量的

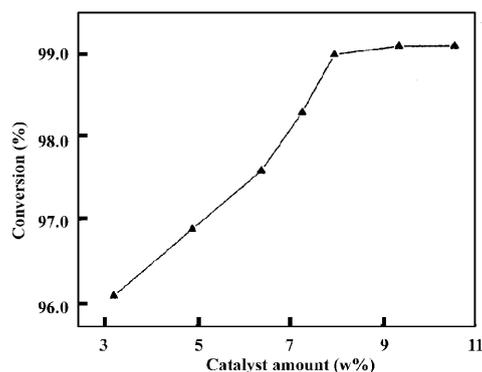


图 3 催化剂用量对酯化反应的影响

Fig. 3 Effect of amount of catalyst on the reaction

8.0%, 反应温度 110 ~ 150 °C, 反应时间 3 h 的条件下, 考察醇酸摩尔比对反应酯化率的影响结果如

图4所示。

由图4可知,当醇酸摩尔比小于5.5:1时,随着醇酸摩尔比增大,反应酯化率逐渐提高;当醇酸摩尔比超过5.5:1时,酯化率开始下降,这是由于醇过量太多,反应体系的回流温度下降,同时

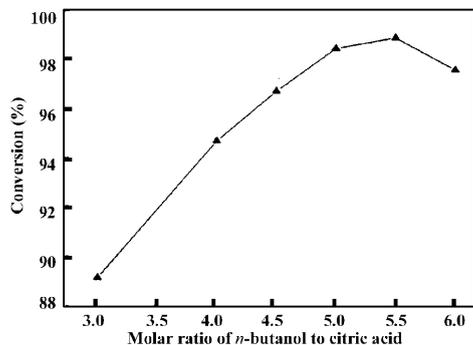


图4 醇酸摩尔比对酯化反应的影响

Fig.4 Effect of molar ratio of reactants on the reaction

反应液中柠檬酸的浓度降低,使反应速率降低,从而导致酯化率降低。因此,确定适宜的醇酸摩尔比为5.5:1。

## 2.7 反应时间对酯化反应的影响

其它条件不变,改变反应时间,酯化率随反应时间的变化如图5所示。 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 催化

酯化反应的分水高峰在前1h以内,分水量占总分水量的90%,表明在该离子液体催化条件下的酯化反应较快。由图5可知,随着反应时间的延长,酯

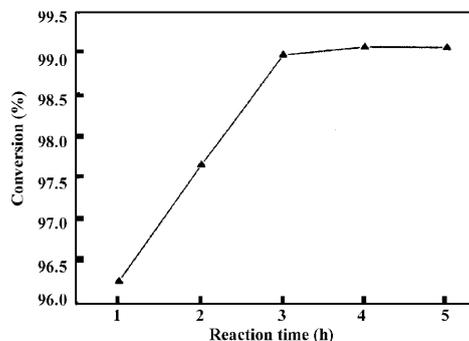


图5 反应时间对酯化反应的影响

Fig.5 Effect of reaction time on the reaction

化率逐渐提高,反应时间为3h时,酯化率达99.0%,3h后酯化率的增加不是很明显,所以选3h为宜。

## 2.8 酸功能化离子液体的重复使用性能

在优化的条件下(离子液体用量为反应物总质量的8.0%,柠檬酸为0.05mol,醇酸比为5.5:1,温度110~150℃,反应3h)比较酸功能化离子液体 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$ 、 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 的重复使用性能,结果见表3。

表3 功能化离子液体的重复使用时柠檬酸的酯化率

Table 3 Effect of reused Ionic Liquids on the Conversion of Citric Acid<sup>a</sup>

Entry	Ionic Liquids <sup>b</sup> & dosage (w%)	1	2	3	4	5	6	7	8
1	$[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$ 8.0	98.6	98.5	98.2	93.0				
2	$[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 8.0	99.0	99.0	98.9	98.0	97.2	96.4	95.5	95.2

a : Reaction time 3 h; n(Butanol) : n(Citric Acid) = 5.5 : 1; temp 150 °C

b : Ionic liquids were simply reused without any further purification or dehydration.

由表3可知, $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 使用寿命较佳(表3实验2),未经过任何处理重复使用8次后仍保持良好的催化活性。而 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$ (表3实验1)在使用3次后,反应的酯化率有明显下降。这是由于:(1) $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$ 和产物酯极性相似,在重复实验过程中 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$ 会随着阴离子基团在酯相中的溶剂化作用而逐渐流失;反之, $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 离子性强,在产物酯中的溶解量少,从而不易于流失。(2)从这两种离子液体的热重分析结果来看, $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 的最大失重点温度为366.4℃,失重81.57%;而 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$ 的最大失重点温度为333.0℃,失重86.47%;这表明

$[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 热稳定性较 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$ 好,因此,在反应过程中相比较 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$ 损失的少,使用寿命较佳。

## 3 结 论

3.1 酸功能化离子液体 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 具有较强的brønsted酸催化活性,且易与产物分离,很好地克服了现有工艺中存在的产物与催化剂分离困难,及催化剂不能重复使用或再生使用的缺点,是合成TBC的一种新而有效的环境友好的催化剂。

3.2 酸功能化离子液体 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 催化合成TBC的较佳工艺条件为:催化剂用量为反应物总质量的8.0%,醇酸摩尔比为5.5:1,反应温

度 110 ~ 150 °C, 反应时间 3 h, 在该条件下, 柠檬酸的酯化率可达 99.0%, 反应后的离子液体未经任何处理重复使用 8 次后, 柠檬酸的酯化率仍为 95.2%.

#### 参考文献:

- [1] Shi Wan-cong (石万聪), Sheng Cheng-xiang (盛承祥), Plasticizer (增塑剂). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社)[M], 1989. 249 ~ 250
- [2] Xie Wen-lei (谢文磊), FENG Guang-zhu (冯光柱). *Speciality Petrochemicals*(精细石油化工)[J], 1998, (4): 7 ~ 9
- [3] Jiang Ting-da (蒋挺大), Zhang Cun-ping (张春萍). *Chemistry*(化学通报)[J], 1997, (6): 40 ~ 42
- [4] Wu Mao-xiang (吴茂祥), Gao Dong-shou (高冬寿). *Speciality Petrochemicals*(精细石油化工)[J], 1999, (6): 23 ~ 25
- [5] Peng Sheng (彭 晟), Feng Cai-wang (冯才旺). *Mod. Chem. Indus.* (现代化工)[J], 1995, **15**(2): 30 ~ 31
- [6] Zheng Yu (郑 玉), Zheng Shi-qing (郑世清). *Indus. Catal.* (工业催化)[J], 2004, (4): 35 ~ 37
- [7] Hull, *et al.* Citrate esters and methods [P], US: 4 711 922, 1987
- [8] Wolfson A, Wuyts S, Devos D E, *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 2002, **43**: 8 107 ~ 8 110
- [9] Wasserscheid P, Keim W. *Angew Chem. Int. Ed.* [J], 2000, **39**: 3 772 ~ 3 789
- [10] Li Dong-mei, Shi Feng, Peng Jia-jiang, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 2004, **69**: 3 582 ~ 3 585
- [11] Lu Rui-ling(路瑞玲), Li Zhen(李 臻), Chen Jing

(陈 静), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(3): 268 ~ 271

- [12] Zhu Lai-ying (朱来英), Zhang Qing-hua (李庆华), Zhang Shi-guo(张世国), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2008, **22**(1): 1 ~ 4
- [13] Shao Li-li(邵丽丽), Wang Wen-juan(王雯娟), Peng Hui-qi(彭惠琦), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 520 ~ 524
- [14] Cai Y Q, Peng Y Q, Song G H. *Catal. Lett.* [J], 2006, **109**: 61 ~ 63
- [15] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**: 5 962 ~ 5 963
- [16] Atefa A, Jean P B, *et al.* *Organic Process Research & Development* [J], 2005, **9**(2): 743 ~ 748
- [17] Fang Dong(方 东), Liu ZU-liang(刘祖亮). *Appl. Chem.* (应用化学)[J], 2007, **24**(1): 85 ~ 89
- [18] Zhao Guo-ying, Jiang Tao, Gao Hai-xiang, *et al.* *Green Chem.* [J], 2004, **6**(2): 75 ~ 77
- [19] Guo Shu, Du Zheng-yin, Zhang Shi-guo, *et al.* *Green Chem.* [J], 2006, **8**: 296 ~ 300
- [10] Weng Jian-yang, Wang Cong-min, Li Hao-ran, *et al.* *Green Chem.* [J], 2006, **8**: 96 ~ 99
- [21] Jonathan G H, Ann E V, Matthew R W, *et al.* *Green Chem.* [J], 2001, **3**(12): 156 ~ 164
- [22] Xing Hua-bing, Wang Tao, Zhou Zhen-huan, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2005, **44**: 4 147 ~ 4 150
- [23] Yang Ya-li, Kou Yuan. *Chem. Commun*[J], 2004, **4**(2): 226 ~ 227
- [24] Fang Dong, Zhou Xin-li, Ye Zhi-wen, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2006, **45**: 7 982 ~ 7 984

## Synthesis of Tributyl Citrate using Acidic Functional Ionic Liquid as Catalyst

YONG Liang<sup>1</sup>, XIE Cong-xia<sup>1\*</sup>, YANG Kai<sup>1</sup>, YU Shi-tao<sup>2</sup>, LIU Fu-sheng<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao 266042, China;

2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** Acidic functionalized ionic liquids were synthesized and characterized. Tributyl citrate (TBC) was synthesized using acidic functionalized ionic liquids as catalysts. According to the study of catalytic activity and the reusability of various ionic liquids, [HSO<sub>3</sub>-pmim] HSO<sub>4</sub> was chosen to synthesize TBC as the catalyst. The effects of the reaction conditions on the reaction results, such as the amount of catalyst, molar ratio of acid and alcohol, reaction time, were examined and the optimal conditions were obtained. The optimal conditions were as follows: w (catalyst): w (reactants) = 8.0%, n (1-butyl alcohol): n (citric acid) = 5.5: 1, 110 ~ 150 °C, 3 h. Under the optimal reaction conditions, the conversion could be 99.0%. Separated from the products, [HSO<sub>3</sub>-pmim] HSO<sub>4</sub> could be reused 8 times without any disposal and the conversion could reach 95.2%.

**Key words:** Tributyl citrate (TBC); Acidic functionalized ionic liquids; Catalysis; Esterification