



离子交换树脂在有机催化反应中的应用进展

李亚男* 何文军 俞峰萍 陈梁锋 戈军伟
(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 上海 201208)

摘要 总结了阳离子交换树脂催化剂和阴离子交换树脂催化剂分别在酯化、烷基化、醚化、缩合、异构化、环氧化等有机合成反应中的应用进展,评述了离子交换树脂催化剂的催化性能和可回收利用性,展望了未来离子交换树脂催化剂的开发和发展方向。

关键词 离子交换树脂;催化剂;有机合成;酯化;烷基化;相转移催化剂

中图分类号:O632;TQ425.9;TQ032

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)12-1343-15

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.12.150158

离子交换树脂催化剂的开发和应用已取得了巨大的进展,目前许多特殊用途的树脂催化剂已经实现商品化^[1]。本文总结了近年来离子交换树脂作为催化剂应用于有机合成反应中的最新研究成果,介绍了其在酯化、烷基化、醚化、缩合、异构化、环氧化等有机合成反应中的应用进展,展望了未来离子交换树脂催化剂的开发和发展方向。

1 离子交换树脂

离子交换树脂(ion exchange resin)是含有离子交换功能基团、具有交联结构的合成高分子材料^[2-3]。离子交换树脂最重要的用途为纯水的制造和硬水的软化,同样可应用于稀土元素、维生素、生物碱提取、氨基酸及抗菌素等的提取和精制等。此外,由于离子交换树脂具有酸性或碱性的功能基团,可以作为催化剂应用于催化有机合成反应领域^[4]。

离子交换树脂按照高分子骨架的不同可分为苯乙烯系、丙烯酸(酯)系、酚醛系和环氧系等;按照树脂的宏观的孔隙结构可分为凝胶型和大孔型两种;按照功能基团的性质可分为强酸性(如磺酸基—SO₃H)、弱酸性(如羧基—COOH)、弱碱性(如伯胺基—NH₂、仲胺基—NHR或叔胺基—NR₂)、强碱性(如季铵基—N⁺R₃X⁻)、酸碱两性、螯合性和氧化还原性等类型^[5]。

由图1可见,大孔型树脂的孔隙直径可达到100 nm,孔隙率高,大分子可在树脂中自由运动,更容

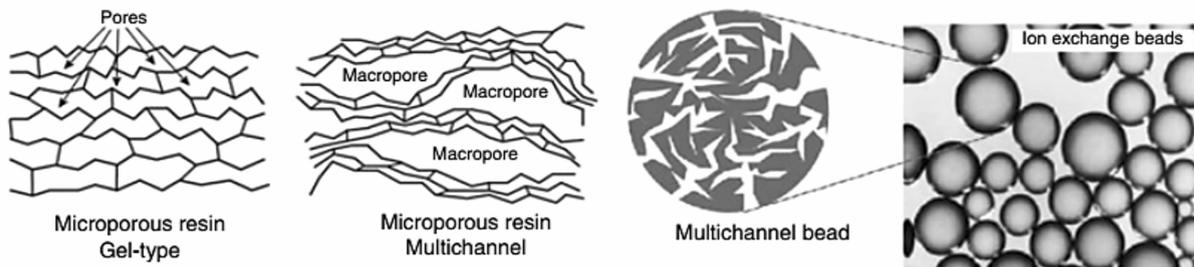


图1 凝胶型和大孔型离子交换树脂的内部孔隙结构^[6]

Fig. 1 Gel-type and macroporous ion exchange resin beads with multichannel structure^[6]

2015-04-30 收稿,2015-07-15 修回,2015-08-17 接受

上海市科学技术委员会科技人才计划项目(13R21421900)

通讯联系人:李亚男,高级工程师;Tel:021-68462197;E-mail:liyan.sshy@sinopec.com;研究方向:离子交换树脂材料催化剂的开发应用

易与大孔型树脂的活性基团所接触^[7],活性普遍较好。

2 离子交换树脂在催化反应中的应用

离子交换树脂是一种重要的固体催化剂,其应用之广泛仅次于分子筛和氧化物类催化剂^[8]。树脂的颗粒状和多孔结构使其适用于气相和液相反应,也可用于非水体系,在催化有机合成反应中具有重要的作用。离子交换树脂作为固体酸和固体碱催化剂,本身具备的酸、碱性功能基团与均相催化反应体系中的硫酸、盐酸、氢氧化钠等催化剂的作用相近,且适用于填充柱操作,可以实现连续化生产。除此之外,由于在许多反应介质中树脂的聚合物骨架会发生溶胀,有利于反应物与催化活性位接近,反应的微环境非常接近均相的反应体系^[7],因此,树脂固载的酸、碱催化剂与硅胶、氧化铝、硅铝酸盐或沸石这些无机载体固载的酸、碱催化剂相比同样具有很大优势。

鉴于离子交换树脂的优异性质,树脂催化剂已经应用在工业催化领域,其中酸性离子交换树脂的应用更为广泛。目前,我国离子交换树脂催化剂应用较多的领域主要是酯化、酯交换、缩醛化、烯烃与醇的醚化、烷基化、醇脱水等反应等。表 1 列出了应用较为广泛的几种商业型离子交换树脂。

表 1 几种商业树脂的基本特性
Table 1 Properties of commercial resins

Resins	Matrix	Properties
Dowex 50x2	Styrenic	Gel, Strong acid
Amberlyst 15	Styrenic	Macroporous, Strong acid
Amberlite IR-120	Styrenic	Gel, Strong acid
Amberlite IRC-84	Acrylic	Gel, Weakly acid
Indion 140	Styrenic	Macroporous, Strong acid
Indion 225	Styrenic	Gel, Strong acid
D001	Styrenic	Macroporous, Strong acid
732	Styrenic	Gel, Strong acid
NKC9	Styrenic	Macroporous, Strong acid
Purolite CT175	Styrenic	Macroporous, Strong acid
Nafion NR50	Perfluorinated sulfonic	Gel, Strong acid
Lewatit SPC118	Styrenic	Macroporous, Strong acid
Amberlite IRA-900	Styrenic	Macroporous, Strongly basic
Amberlite IRA-400	Styrenic	Gel, Strongly basic
Amberlite IRA-93	Styrenic	Macroporous, Weakly basic
Dowex MSA-1	Styrenic	Macroporous, Strongly basic
Dowex 1x4	Styrenic	Gel, Strongly basic
Diaion PA308	Styrenic	Macroporous, Strongly basic
Duolite A-161	Styrenic	Macroporous, Strongly basic
D201	Styrenic	Macroporous, Strongly basic
D311	Acrylic	Macroporous, Weakly basic
717	Styrenic	Gel, Strongly basic

2.1 酸性离子交换树脂催化剂

2.1.1 酯化、酯交换和酯类水解反应 酯化、酯交换和酯类水解反应是非常重要的有机反应,传统的催化剂采用浓硫酸,不但后处理工序麻烦,对设备有腐蚀作用,而且废酸的排放对环境造成严重污染。酸性离子交换树脂催化剂的酸性基团位于树脂内部,避免了与反应器壁接触,且分离操作简单,同时避免了废酸对环境的污染,因此,作为一种固体酸催化剂被越来越广泛地应用在酯化、酯交换和酯类水解反应中^[9-10]。

文献^[11]通过对比研究了 Amberlite IR-120、Dowex 50x2 和 Amberlite IR-122 这 3 种酸性树脂催化剂催化合成醋酸异丁酯的反应过程。实验发现,催化剂反应活性的顺序为 Dowex 50x2 > Amberlite IR-120 > Amberlite IR-122。Liu 等^[12]曾对比 Amberlyst 15、Amberlyst 35、Amberlyst 39 和 HZSM-5 催化剂对丙酸与 *n*-丁醇的酯化反应的催化效果,结果表明,Amberlyst 系列树脂的催化效果最佳。Yadav 等^[13]对比考

察了固体酸催化剂:负载十二钨磷酸的 K10 陶土、硫酸化氧化锆和离子交换树脂等几种不同催化剂对 *p*-苯甲酚与苯乙酸酯化反应的催化作用。几种催化剂的催化活性顺序为:Amberlyst 15 \approx Indion 125 > 十二钨磷酸/K10 陶土 > 硫酸化氧化锆,其中采用 Indion 125 为催化剂时,反应的选择性可以达到 100%。

研究人员发现,经过改性的离子交换树脂催化剂的催化活性与常规树脂催化剂相比有明显的提高。刘艳秋等^[14]采用 MgSO_4 改性的 D002 型强酸型大孔离子交换树脂催化剂代替常规 D002 型树脂催化剂催化合成醋酸正丁酯反应,发现改性后的催化剂活性提高 30.1%,且催化剂重复使用 5 次催化性能仍保持较高水平。朱敏亮等^[15]采用 Lewis 酸 SnCl_4 、 AlCl_3 和 ZnCl_2 改性的 D072 型强酸型阳离子树脂催化 1-丁烯与醋酸的酯化反应,发现改性树脂的催化活性均有不同程度的提高,且 SnCl_4 改性的树脂的催化效果最好,醋酸的转化率可以由未改性的 35% 提高到 70%,且催化剂稳定性良好。吴如春等^[16]将金属离子负载到强酸性阳离子交换树脂上催化合成乙酸乙酯,发现经 Cu^{2+} 修饰的树脂催化剂活性最好,乙酸转化率最高可达到 73%,并且所形成的新的酸中心不易失活。

离子交换树脂同样可以催化酸酐与醇和酚类的酯化反应。以阳离子树脂为催化剂,用马来酸酐和无水甲醇进行酯化反应可以得到马来酸二甲酯,且阳离子树脂催化剂具有良好的重复使用性能^[17]。邢孔强等^[18]研究了醋酸酐与九种酚在 FeCl_3 改性的大孔型磺酸树脂催化下的酯化反应,发现改性树脂的催化作用更好。

赵利飞等^[19]利用 Amberlyst 15 催化 γ -丁内酯与甲醇等的酯交换反应,在反应温度 28 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,经 10 h 静置反应,产物 ω -羟基酸甲酯的质量百分数可达到 78%。适当提高反应温度,该树脂对 γ -丁内酯与乙醇、丙醇、直至己醇的酯交换反应都有较好的催化效果(57% ~ 68%)。酸性离子交换树脂对催化酯交换反应具有反应条件温和、产率较高、操作简单、催化剂可重复使用、几乎没有副产物等特点。

董津等^[20]研究了 732 型阳离子交换树脂催化氰乙酸乙酯水解制备固体氰乙酸的反应过程,发现在反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 下经 10 h 反应,氰乙酸的最高收率可达到 88.9%。

2.1.2 烷基化和酰基化反应 烷基化反应是一类重要的有机合成反应,Friedel-Crafts 反应一般采用传统的 Lewis 酸、 AlCl_3 及 FeCl_3 等催化剂。由于液体酸催化剂的腐蚀性强、易造成污染等问题,采用易于分离、可回收利用的离子交换树脂固体酸催化剂取代传统催化剂是芳环化合物烷基化反应的重大突破,近几年来对它在烷基化反应中的研究和应用也越来越多^[21]。

利用 NKC9 型和 Purolite CT175 型大孔磺酸型阳离子树脂固载 AlCl_3 可用于噻吩与异丁烯、异戊烯的烷基化反应^[22],在常压、60 $^{\circ}\text{C}$ 、原料液(含 4300 mg/L 噻吩的苯溶液)质量空速为 7.5 h^{-1} 的反应条件下,具有很高的噻吩烷基化活性,6 h 后噻吩转化率接近 99%,产物包括单烷基噻吩和二烷基噻吩的异构体。采用固定床考察 1000 h 内噻吩的转化率均高于 95%,且催化剂未失活。Harmer 等^[23]通过对比研究发现,具有高比表面积的 Nafion/ SiO_2 复合树脂在催化苯与丙烯的烷基化反应过程中表现出非常好的催化活性。在常压、60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,Nafion/ SiO_2 复合树脂的催化反应速率达到 16.50 $\text{mmol}/(\text{meqH}^+ \cdot \text{h})$,是普通商业化树脂催化剂 Nafion NR50 的 50 倍。

酰基化反应一般要求反应温度较高,催化剂的酸强度也较高,因此大孔聚苯乙烯型磺酸树脂一般用于催化活性较高的芳环化合物的酰基化^[21,24]。

刘平乐等^[25]以阳离子树脂催化剂催化甲胺磷乙酰化合成乙酰甲胺磷,研究结果发现,以 NKC9 型树脂在 333.15 K 条件下具有最好的催化活性,乙酰化收率可达到 94% 以上。Yadav 等^[26]对比研究了几种固体酸催化剂:十二钨磷酸、K10 陶土、硫酸化氧化锆、Indion 树脂和 Amberlyst 树脂等几种不同催化剂对二苯醚与醋酸酐的酰基化反应的催化作用,结果表明,大孔型树脂比其他几种催化剂的催化活性要好,催化活性顺序为:Indion 140 > Amberlyst 36 > Amberlyst 18 > Indion 225。该小组同时考察了这几种树脂催化剂对苯甲醚与乙酸酐的酰基化反应的催化效果,产物对甲氧基苯乙酮的选择性为 100%,其中 Amberlyst 36 的催化效果最好^[27]。Konishi 等^[28]采用 Nafion-H 型树脂催化噻吩与一系列酸酐的酰基化反应,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应得到 2-乙酰基噻吩的收率为 76%,2-正丁酰基噻吩的收率可达到 94%,催化剂重复使用活性略有下降。Harmer 等^[23]采用 Nafion/ SiO_2 复合树脂催化间二甲苯与苯甲酰氯的反应,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,苯甲酰氯的转化率可以达到 60%,而普通商业化树脂 Nafion NR50 催化苯甲酰氯转化

率仅为 17%。

2.1.3 醚化反应 由 C_4 、 C_5 烯烃和甲醇、乙醇发生醚化反应合成高辛烷值的汽油添加剂甲基叔丁基醚 (MTBE)、乙基叔丁基醚 (ETBE) 和甲基叔戊基醚 (TAME) 等是典型的酸催化反应,目前工业化生产采用的是固体酸催化剂,以 Amberlyst 15、Lewatit SPC118、Dowex 50 等阳离子树脂作为醚化反应催化剂的工业化生产工艺也应运而生^[29-30],该工艺的特点是反应条件温和,当温度在 50 ~ 80 °C,压力在 1.0 ~ 1.5 MPa,醇烯比为 1.05 ~ 1.1,空速为 1 ~ 2 h⁻¹时,异丁烯的单程转化率可达 95%,选择性 98%,催化剂寿命为 1 ~ 2 年。国内也已开发出 D072 型、D005 型等性能优良的大孔磺酸型离子交换树脂催化剂,65 °C 条件下,进料甲醇与叔戊烯物质的量比为 1 时,2-甲基-1-丁烯和 2-甲基-2-丁烯合成 TAME 的转化率分别为 92.54% 和 62.45%^[31]。Pääkkönen 等^[32]对比了 Amberlyst 35 等一系列树脂和离子交换纤维 SMOPEX 101 催化合成 TAME 的反应结果,发现 50 ~ 80 °C 条件下反应,催化剂的活性顺序为: Amberlyst 35 > Amberlyst 16 > SMOPEX 101 > XE 586。

Amberlyst 15 树脂同样可以催化 2-甲基-1-丁烯或 2-甲基-2-丁烯和乙醇反应生成乙基叔戊基醚 (TAEE),其中 2-甲基-1-丁烯的转化率更高^[33]。除此之外,TAME 和相对分子质量更大的同系物: TAEE、叔己基甲基醚和叔己基乙基醚,均可以采用负载 Pd(II) 盐的大孔磺酸型树脂作为催化剂,由相应的醇和烯烃制备而成^[34]。

Tejero 等^[35]在 70 ~ 90 °C、1.6 MPa 条件下采用 Amberlyst 15、Amberlyst 35、Purolite CT275 树脂和 HZSM-5 沸石催化制得异丙基叔丁基醚 (IPTBE),其中 Amberlyst 35 的催化效果最好,选择性可达 95% ~ 97%。

2.1.4 脱水和缩合反应 利用离子交换树脂作为固体酸催化剂可以广泛应用于脱水、缩合反应工艺当中。已有文献报道利用离子交换树脂作为催化剂脱水合成含氧杂环化合物,其催化脱水反应的活性与常见质子酸、有机酸相比: $H_2SO_4 > HCl > \text{酸性离子交换树脂} > H_3PO_4 > CH_3COOH$ ^[36]。磺酸基酸性离子交换树脂催化剂可以催化乙二醇与一元醇(如甲醇)脱水缩合制备乙二醇二甲醚,该工艺同样可以用于催化乙二醇或聚乙二醇醚发生二聚缩合生成 1,4-二噁烷及 1,4-丁二醇脱水缩合生成四氢呋喃的反应^[36-38]。

4-甲基-2-戊酮 (MIBK) 可以由负载金属 Pd 的 Amberlyst CH28 树脂催化丙酮和丁烯经缩合、脱水、还原等步骤制备而成,丙酮转化率为 50%,生成 MIBK 的选择性为 70% ~ 90%^[39]。抚顺石油化工研究院制备合成了负载 Pd 的离子交换树脂催化剂,以丙酮和氢作为原料一步法工艺合成 MIBK,转化率为 36.15% ~ 47.19%,MIBK 选择性为 95.12% ~ 92.19%^[8,21]。

何国锋等^[40]采用 Amberlyst 35 作为催化剂催化对苯氨基甲酸甲酯与甲醛缩合制备二氨基甲酸酯的反应,在 100 °C 反应 4 h,二氨基甲酸酯收率达到 57%,选择性为 60%。采用 $AlCl_3$ 改性的 732 型阳离子交换树脂催化丙三醇与丙酮的缩合反应合成异丙叉甘油^[41],该催化剂较常规阳离子树脂催化剂的酸强度增强,催化活性提高。实验发现,丙三醇与丙酮的摩尔比为 1:3 的条件下反应 11 h,产品收率可达到 90.9%,且催化剂重复使用 3 次后收率仅下降 2%。王志亮等^[42]采用 $TiCl_4$ 改性的 D072 型大孔磺酸阳离子交换树脂催化甲醇和甲醛缩合反应制备甲缩醛,改性后的树脂催化剂反应活性显著提高,合成甲缩醛的收率为 78.4%,催化剂重复使用 6 次不失活。

工业上双酚 A 是由苯酚和丙酮在酸性介质中缩合制备而成,离子交换树脂催化生产双酚 A 的工艺可以避免常规工艺使用硫酸和氯化氢催化而对设备的强腐蚀和污水对环境的污染。沙特基础创新塑料 IP 私人有限公司^[43]公开了一种添加了二甲基噻唑烷改性的磺化酸性离子交换树脂催化剂,用于催化苯酚与丙酮缩合生产双酚 A (BPA),改性后的树脂催化剂对于反应体系中甲醇杂质的耐受性大大提高,65 ~ 75 °C 反应生成双酚 A 产品 (*p,p*-BPA) 的产率不受杂质添加的影响,异构体副产物 *o,p*-BPA 含量仅 0.298%。陈桂等^[44]选用 $TiCl_4$ 和 $AlCl_3$ 协同改性的 732 型阳离子交换树脂,得到了双金属协同改性的树脂催化剂,由于 Ti^{4+} 和 Al^{3+} 的配合作用,增强了相邻的磺酸基的吸电子能力,从而提高磺酸基供质子氢的能力,使催化剂酸度增强,对催化合成双酚 F 的效果大大提高。但是树脂经过改性后表面发生破裂,经检测其热稳定性有所降低,仍需要进一步改进。

双酚 F 的合成主要采用以磷酸或其他弱酸为催化剂的苯酚甲醛缩合工艺^[45],存在着高酚醛比、低收率、产物后处理复杂等问题。张文雯等^[46]研究了以大孔型低交联度阳离子交换树脂为催化剂合成双酚 F 的工艺过程,发现阳离子交换树脂直接用于苯酚与甲醛的缩合反应的催化活性较低,收率最高仅达到 55% 左右。当通过巯基烷基胺类化合物与树脂中的磺酸基部分中和或交换成磺酸盐,形成以离子键结合的改性树脂或者通过 AlCl_3 与树脂的配合反应,将 AlCl_3 负载在树脂上时,催化剂阳离子交换树脂经过以上改性工艺可以提高活性。经改性后的凝胶型树脂或大孔型树脂都能使双酚 F 的收率明显提高,并且经 AlCl_3 改性后的树脂活性,比巯基试剂改性的树脂活性更高,双酚 F 的收率可达到 79.0%,接近磷酸催化的结果。

2.1.5 异构化反应 烯烃的异构化反应主要是在强酸催化剂(主要是聚苯乙烯磺酸基树脂)存在下进行气相反应,早在 1986 年,Exxon 公司已经报道了采用 H 型酸性离子交换树脂催化 2-甲基丁烯生成 2-甲基-2-丁烯的反应^[47]。

Valencia 等^[48]采用 Amberlyst 35 作为催化剂使 α -蒎烯异构化制成莰烯。在 140 °C, α -蒎烯的转化率可以达 100%,选择性大于 40%。

以乙醇为溶剂,732 型强酸性阳离子交换树脂能够催化湿地松香的异构化反应^[49],且在 75 °C 的微波辐照条件下,松香的异构化反应速度加快。

工业上用于罗汉柏木烯异构化反应的催化剂为多聚磷酸,虽然活性高,但催化剂重复性差,Olefin B 产率不高,产物粘稠不易洗涤分离。郭诗平等^[50]采用大孔型强酸性阳离子交换树脂在 40 °C 温和条件下催化罗汉柏木烯发生异构化反应,罗汉柏木烯的转化率高达 99.6%,得到 Olefin B 产率约为 50%。在不添加新鲜催化剂的情况下,经过多次重复使用后,催化剂仍保持较高的催化性能。

2.1.6 其它反应 在强酸性离子交换树脂的催化作用下烯烃可以直接与水发生水合反应生成醇,近年来 C_4 和 C_5 的烯烃异构体树脂催化水合制酮类、仲醇、叔醇的研究已有许多报道。中国石化集团公司专利^[51]公开了在粘均相对分子质量为 200 ~ 800 的聚醚类非离子型表面活性剂作用下,磺酸型树脂催化混合 C_4 烃中的异丁烯与水进行水合反应生成叔丁醇,异丁烯转化率达到 71.5%。

采用 Nafion/ SiO_2 复合树脂催化苯和硝酸生成硝基苯,反应 150 min 硝酸转化率为 82%,生成硝基苯的选择性为 99.6%,均比普通商业化树脂催化剂 Nafion NR50 的表现要好^[23]。

阳离子交换树脂可以用于催化烯烃与 H_2S 加成反应生成硫醇,实验表明环己烯转化率 92%,生成环己硫醇选择性 95% ~ 97%,催化剂寿命超过 1500 h^[8]。

意大利 Montedipe 公司开发了环己酮肟化工艺,以环己酮、氨和 H_2O_2 为原料,在 60 ~ 100 °C、0.15 ~ 0.5 MPa 的液相条件下经离子交换树脂催化剂作用,选择性地生成环己酮肟^[37]。

宋国强等^[52-53]以 D001 钠型强酸性离子交换树脂为催化剂和过氧化氢为氧化剂的反应条件下,研究了选择性氧化苯甲硫醚生成苯甲亚砷的反应,发现反应的转化率大于 90.0%,选择性大于 99.9%。催化剂重复使用 15 次活性未发生明显下降。研究同时发现钠型强酸离子交换树脂和过氧化氢的氧化体系具有高效、安全和适应性广的特点,能够在温和的条件下选择性地催化氧化苯甲硫醚、二苯硫醚、苄苯硫醚、4-硝基苯甲硫醚、4-甲氧基苯甲硫醚生成相应的亚砷,其转化率和选择性均大于 99.9%。

工业上聚异丁烯环氧化反应常在酸性条件下用 H_2O_2 环氧化不饱和双键来实现。以 H_2O_2 /乙酸为反应试剂、Amberlite IR-120H 型离子交换树脂为催化剂,可以合成环氧化的低相对分子质量聚异丁烯(LPIB),同时抑制氧化基团开环的副反应^[54]。在 70 °C 条件下反应 12 h,双键转化率为 86.5%,环氧值为 0.083 mol/100 g,环氧基团收率 79.2%,同时离子交换树脂催化剂重复使用 4 次反应活性基本不变。

二氢嘧啶酮及衍生物是重要的医药中间体,可采用 Nafion-H 型树脂及 SnCl_4 改性的 732 型强酸性离子交换树脂催化 Biginelli 反应合成 3,4-二氢嘧啶-2-酮及衍生物^[55-57],催化活性高,反应时间短,目标产物产率高达 98.9%,且催化剂价格低廉,回收利用方便,是获得二氢嘧啶酮及其衍生物的绿色合成方法。

离子交换树脂还可以催化以生物质为原料的化学转化反应,如在磺酸基离子交换树脂的催化作用

下,蔗糖经过脱水反应可生成 5-羟甲基糠醛^[4]。

2.2 碱性离子交换树脂催化剂

近年来,碱性离子交换树脂作为催化剂发展非常迅速,可作为相转移催化剂合成腈和醚、催化烷基化、醇醛缩合、脱卤化氢、水合、酯化、酯水解、酯交换反应等。

2.2.1 相转移催化和烷基化反应 在有机合成中常遇到非均相有机反应,这类反应的通常速度很慢,收率低,反应不完全。如果采用水溶性无机盐,用极性小的有机溶剂溶解有机物,并加入少量(0.05 mol 以下)的季铵盐或季磷盐,反应则很容易进行,这类能促使提高反应速度并在两相间转移负离子的鎓盐,称为相转移催化剂。碱性离子交换树脂是一种固载化的相转移催化剂,树脂上的季铵和季磷基团与低分子季鎓盐类似,也可以起到相转移催化作用,并且离子交换树脂在反应后只需要简单过滤即可实现反应物料和催化剂的分离,便于回收再利用,减少了环境污染,降低了生产成本,因此得到了研究人员广泛的关注^[58]。

采用季磷树脂可以使对氯硝基苯与无水 KF 反应得到对氟硝基苯^[59]。夏天喜等^[60]在三甲基苄胺阴离子树脂催化剂的作用下对硝基苯甲醚的合成进行了实验研究,发现催化剂的反应活性较高,75 °C 反应 5 h 后收率可高达 75%,且重复使用 5 次反应收率未发现下降。邹长军等^[61]的相关研究表明,季铵型聚苯乙烯树脂催化邻硝基苯的乙氧基化反应制邻硝基苯乙醚的反应活性好,收率达到 93.6%,获得产品纯度为 97.4%,经过精馏后可获得 99.5% 的产品。

Kondo 等^[62-63]合成了咪唑型强碱性离子交换树脂,对溴辛烷与硫氰酸钾的反应有较好的催化作用,同时对亚甲基化合物与苯乙腈的烷基化反应和硼氢化钠还原苯乙酮的反应均具有较好的催化作用。任启生等^[64]通过研究发现季铵型树脂催化剂可以高选择性地催化 α -苯磺酰基苯乙酮与卤代烃的 α -亚甲基烷基化反应。欧植泽等^[65]合成制备了大孔型苯乙烯系三丁胺的强碱性阴离子交换树脂,用于催化苯乙腈和 1-溴丁烷的 α -丁基化反应,发现其催化性能与小分子相转移催化剂(如苄基三乙基氯化铵、四丁基溴化铵等)的催化活性相当,产率可以达到 88.6%,且多次重复使用未失活,重复性能较好。

2.2.2 酯化、酯交换和酯类水解反应 碱性离子交换树脂作为催化剂同样可以催化酯化、酯交换和酯类水解反应。

Wu 等^[66]采用凝胶型和大孔型两种季铵型苯乙烯—二乙烯基苯树脂作为催化剂,研究了 4-甲氧基苯乙酸与 *n*-溴代丁烷在二氯甲烷/碱两相中进行的酯化反应。实验发现,不论是凝胶型还是凝胶型树脂催化剂,对于催化酯化反应均取得了较好的效果,反应活化能的测试发现大孔型树脂的催化活化能更低,催化效果更好。徐满才等^[67]利用大孔苯乙烯系三丁胺强碱性阴离子交换树脂来催化羧酸盐与苄氯反应生成羧酸苄酯,实验证明,该催化剂催化生成乙酸苄酯、丙酸苄酯和丁酸苄酯的产率都在 99% 以上。中国科学院大连化物所^[68]公开了采用碱性树脂作催化剂催化马来酸酐和 1,4-丁二醇的酯化反应制备马来酸二丁二醇酯,反应条件温和,且不易发生副反应生成四氢呋喃,产物马来酸二丁二醇酯的选择性可达到 97% 以上。

目前油脂的酯交换反应的催化剂除了脂肪酶外,主要有 NaOH、KOH、甲醇钠等。脂肪酶催化虽然反应条件温和,但反应时间较长,且酯交换反应进行不完全,而其它碱性催化剂存在着不易分离回收、污染产品和副反应较多等缺点。谢文磊^[69]采用 NaOH 浸泡处理的 717 型强碱性阴离子交换树脂作为催化剂催化油脂的酯交换反应,在 50 °C 下反应 2~3 h 后,产品中甘三酯 2 位的脂肪酸组成变化较大,说明催化酯交换反应程度大。

生物柴油是将可再生的油脂原料经过酯交换反应所得到的脂肪酸单酯,是一种可以替代普通柴油使用的环保燃油,可以和石油柴油以任意比例混合使用,是环境友好的新型环保能源。目前生物柴油的生产主要用 NaOH、KOH 等碱催化生产,但需要采取预处理工艺来降低游离脂肪酸含量,并且由于副产物丙三醇不能与催化剂直接分离,还需要额外的后处理工艺^[70]。日本东北大学和三菱化学公司合作开发出世界上首例采用离子交换树脂作为固体碱催化剂替代 NaOH 生产生物柴油燃料(脂肪酸酯)的技术^[71],采用该工艺技术大大抑制了因游离脂肪酸引起的柴油燃料产率下降的情况,并且由于副产品丙三醇与离子交换树脂催化剂易于分离,从而大大提高获得商品化丙三醇的可能性。

姚静等^[72]以大孔型 D301 苯乙烯-二乙烯基苯交联聚合物为原料,与 1,1,3,3-四甲基-2-正丁基胍 (BuTMG) 进行季铵化反应,合成了一种强碱交换量为 2.65 mol/g 含胍基的强碱性阴离子交换树脂。这种树脂在 100 °C 去离子水中保持 100 h 交换量仅下降 9.8%,优于商业通用的 D201 强碱性阴离子交换树脂。通过实验考察该改性树脂对碳酸丙烯酯与乙醇酯交换反应合成碳酸二乙酯的催化性能,发现碳酸丙烯酯转化率达 21.6%,碳酸二乙酯的选择性达到 98.0%。

虽然酸、碱性树脂都可应用于催化酯的水解和酯交换反应,大量文献和专利关注于应用强酸树脂,而应用强碱性树脂的研究较少。实验证明,有时强碱性树脂催化剂的催化效果比强酸性树脂效果更好。日本专利曾报道采用氯型强碱性 Dowex MSA-1 充填的反应器催化二乙烯基碳酸酯与甲醇发生酯交换反应得到碳酸二甲酯,具有 99% 的选择性和 44% 的转化率,而采用 Amberlyst A-21 填充的反应器的选择性仅为 92%,转化率仅达到 18%^[73]。Shibasaki-Kitakawa 的研究小组^[74]通过对比阴离子交换树脂 Diaion PA308、Diaion PA306、Diaion PA306s、Diaion HPA25 和阳离子交换树脂 Diaion PK208 的实验发现,强碱性阴离子交换树脂的催化甘油三酸酯生成油酸乙酯的活性高于酸性阳离子交换树脂,并且阴离子交换树脂的交联度和颗粒度越低,其催化油脂酯交换反应的速率越快,反应的转化率越高。通过对阴离子交换树脂催化剂再生后,其催化效果几乎不变。

1,2-丙二醇是生产不饱和树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂和合成增塑剂的重要中间体。通过碳酸丙烯酯制备碳酸二甲酯同时联产 1,2-丙二醇的方法生产的 1,2-丙二醇品质不高,纯化成本高。王赫男等^[75]研究了羟基型碱性离子交换树脂催化碳酸丙烯酯直接水解反应制备 1,2-丙二醇的过程,实现了温和条件下的 1,2-丙二醇的高效合成。在酯水比为 1:1.5 的条件下,140 °C 反应 4 h,碳酸丙烯酯反应转化率和产品选择性均大于 99%,在催化剂的重复使用性良好,重复 4 次转化率仍达到 97%,产品选择性保持 99% 以上。

2.2.3 缩合反应 醛酮缩合、醇醛缩合等一系列缩合反应是增长碳链的常用反应,可以采用羟基型强碱性阴离子交换树脂作催化剂,与醛或酮形成烯醇结构,然后作为亲核试剂与亲电的分子发生反应。

2-甲基-2-戊烯醛是合成 2-甲基-2-戊烯酸的重要中间体,可用作食用香料和日化香精等领域。丙醛缩合反应制 2-甲基-2-戊烯醛的过程国外报道较少,且产率都低于 60%。唐斯萍等^[76]研究了丙醛双分子缩合反应生成 2-甲基-2-戊烯醛的过程,以羟基型阴离子交换树脂作催化剂优化了反应条件,实验发现以苯为溶剂,反应温度为 30 °C 条件下反应 2 h,产物的产率可达到 93.5%。

石秀敏等^[77]采用羟基型阴离子交换树脂作为催化剂催化丙酮二分子缩合反应制备了二丙酮醇,通过实验对比几种碱性树脂发现,弱碱性大孔树脂 D354 和 D311 几乎无活性,D201 和 D201 FC 的催化活性不高,而 D296、D290 和 D261 的活性较好,其活性、选择性大小顺序为 D296 > D290 > D261。

利用大孔苯乙烯系三丁胺强碱性阴离子交换树脂来催化苯甲醛和丙酮的 Claisen 缩合反应生成苯叉丙酮,反应产品收率高达 98%,且催化剂可重复使用 5 次以上^[78]。浙江大学的陈志荣等^[79]公开了以丙酮、甲醛为原料,采用不同类型的强碱性阴离子交换树脂催化剂催化缩合反应合成丁酮醇的工艺。工艺中反应器温度为 25 ~ 35 °C,反应时间为 10 ~ 20 min,反应物不经中和直接进入分馏塔中,分馏塔底得到含水的丁酮醇产品,分馏塔顶可以回收丙酮。该工艺的强碱阴离子交换柱可以长期使用,降低生产成本;可以精确控制反应时间,减少了副产物的生成,提高了丁酮醇收率。邢孔强等^[80]利用 D261 型大孔强碱性树脂催化柠檬醛与丙酮羟醛缩合成假性紫罗兰酮,优化了反应条件,发现当 n (柠檬醛): n (丙酮) = 1:5, m (柠檬醛): m (催化剂) = 1:1,在 35 °C 反应 3 h,柠檬醛的转化率为 98.6%,假性紫罗兰酮的选择性为 95.0%。

替慧宁等^[81]以大孔聚苯乙烯苄胺树脂为固相载体,参考小分子胍的合成方法,将弱碱阴离子交换树脂上的伯胺基功能团经一步原位反应转化成为胍基强碱阴离子交换树脂,并将其用于催化苯甲醛和氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应,反应条件温和。经进一步研究不同反应底物的 Knoevenagel 缩合反应,发现亚甲基化合物活性不同,反应的产率有很大的差别,作为亲核试剂,亚甲基越活泼,越易于形成碳负离子,更利于发生亲核反应,因此丙二腈的反应速度快于氰基乙酸乙酯,氰基乙酸乙酯的反应活性要明显高于乙酰乙酸乙酯。不同反应底物的 Knoevenagel 缩合反应产率达到 83.1% ~ 95.3%,且胍

基树脂催化剂后处理简单,催化剂经乙醇洗涤后直接用于下一次的反应,可以重复使用 5 次之后其催化活性基本不变。

2-亚烷基酯环酮是许多香料(如二氢茉莉酮酸甲酯, δ -内酯)的重要中间体,其传统合成工艺是在液体酸或碱催化剂的存在下进行的,会引发许多副反应,产生利用价值不高的高沸点产物,导致反应的选择性降低,同时产生大量废水,催化剂无法回收循环使用。孙波等的专利^[82]公开了采用胺型弱碱性离子交换树脂在酸性化合物和金属离子存在的条件下,催化酯环酮和脂肪醛反应生成 2-亚烷基酯环酮的工艺,且催化剂可以回收循环重复使用,可以实现清洁生产。

2.2.4 环氧化和开环反应 当采用碱性阴离子树脂催化烯烃环氧化或环氧化物的开环反应时,一般采用钨、钼负载的阴离子树脂催化剂。文献报道,利用 Amberlite IRA-900(Br^- 型)碱性树脂能够催化烯烃在电流作用下合成环氧化物,而 NO_3^- 型和 Cl^- 型树脂的催化活性很低。Amberlite IRA-904(MoO_4^- 型)树脂可催化环氧化物水合反应生成邻二醇^[73]。

利用强碱性离子交换树脂催化环氧乙烷水合反应制备乙二醇的过程的研究已多有公开报道,研究发现采用碱性树脂催化剂比酸性树脂催化剂的反应选择性要好^[83]。陈群等^[84]公开了一种用于环氧乙烷水合反应的季磷型碱性离子交换树脂催化剂,催化剂骨架功能基团分布均匀,催化剂具有较高的催化活性和稳定性,生成乙二醇的选择性在 90% 以上。Yu 等^[85-86]采用纳米碳管或石墨烯作为离子交换树脂的增强相合成制备出纳米碳管复合型强碱性离子交换树脂,可以显著地提高树脂的耐热稳定性能,该催化剂催化环氧乙烷水合制备乙二醇的反应 2200 h 长周期运行不失活。

蒋丽容等^[87]以 717 型强碱性阴离子交换树脂为催化剂,用盐酸、三甲胺和环氧乙烷为原料催化合成了氯化胆碱,在 35 °C 反应 1.5 h,氯化胆碱的收率为 98%。重复使用该树脂催化剂进行 10 次试验,氯化胆碱的收率均高于 93%,具有较好的耐水冲刷性和稳定性。

2.2.5 其它反应 碱性离子交换树脂还可以作为催化剂催化多种化学反应。

杨恺等^[88]通过实验发现采用 717 型强碱性季铵型阴离子交换树脂催化三甲氧基硅烷溶液发生歧化反应制备高纯度甲硅烷气体,固定床反应器易于反应控制,反应条件温和,三甲氧基硅烷的转化率为 96%,硅烷产率为 95%,副产物为四甲氧基硅烷,纯度达到 99.9%,金属杂质总质量浓度低于 0.15 $\mu\text{g}/\text{L}$,可用来制备高纯度硅溶胶。

为了增加离子交换树脂的催化活性和稳定性,研究人员逐渐研究开发出改性的负载型碱性离子交换树脂催化剂。日本三菱公司^[89]公开了一种带有亚烷氧基、亚甲氧基的强碱性季铵型树脂,发现当连接的烃臂为 C3 以上烃链时,树脂的热稳定性提高,温度在 90 °C 条件下仍可长时间使用。肖国林等^[90]合成制备了苯环上含有吸电子取代基($-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Br}$)的强碱性阴离子交换树脂,树脂的热稳定性有一定改善,95 °C 在水中浸泡 100 h 后树脂的功能基团损失率从 13.4% 减小到 6.0%。中国科学院兰州化学物理研究所的专利^[91]公开了采用 NaOH 、 Na_2CO_3 、 KOH 或 K_2CO_3 修饰的强碱性苯乙烯离子交换树脂或大孔强碱性苯乙烯离子交换树脂负载金作为催化剂,在反应温度为 40 ~ 200 °C,反应压力 1 ~ 60 atm,反应时间 1 ~ 48 h 的条件下催化环氧化物与二氧化碳环加成制备相应环状碳酸酯。采用季铵型碱性树脂,经过 $\text{HCo}(\text{CN})_3^-$ 处理后,对于催化丁二烯转化为 2-丁烯有较强的选择性^[73]。

采用 Amberlite IRA-400(I^- 型)凝胶型离子交换树脂与 RhCl_3 混合可以催化 CO 与甲醇的羟基化反应制备乙酸,此类反应可应用于醇类羰基化生成酸、酯或烯烃的临氢重整反应^[73]。

Zhang 等^[92]合成制备了一种新型的负载金属 Pd 的 Amberlite IRA-900 双功能阴离子交换树脂催化剂,用于催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应。这种双功能阴离子树脂催化剂由于树脂本身孔道结构能够使 Pd 纳米颗粒均匀分散,在温和的条件下对多种卤代芳烃和苯硼酸的 Suzuki 偶联反应具备良好的催化活性,且重复使用 5 次后依然保持良好的反应活性。由于阴离子树脂本身具有羟基,可以在不加入碱的条件下催化碘基苯和苯硼酸的偶联反应。

Mori 等^[93]最新的研究发现利用树脂负载金属 Pd 和 Pd-Ag 纳米颗粒制备的新型催化剂对甲醇分解制氢反应具备催化活性。通过实验对比 4 种不同酸碱性的负载金属 Pd 的离子交换树脂催化剂发现,采用弱碱性叔胺型树脂负载的双功能催化剂中,负载的 Pd 颗粒尺寸仅为 1.7 nm,且叔胺基团 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 与

金属 Pd 颗粒之间存在着协同作用,催化活性最高, H₂ 产率可达到 96 μmol, 是强酸性、弱酸性和强碱性树脂催化反应 H₂ 产率的 2~5 倍, 同时可以抑制副反应物 CO 的生成(浓度低于 5 × 10⁻⁷)。

3 结论与展望

阳离子交换树脂催化剂和阴离子交换树脂催化剂作为固体酸和固体碱催化剂,在酯化、酯交换、脱水、缩合、烯烃与醇的醚化和烷基化等反应中表现出良好的催化性能。但是,由于树脂类催化剂耐高温性能差,如 Amberlyst-15 树脂最高可耐 130 °C^[23],而碱性苯乙烯系树脂耐温仅 60 °C 左右,在反应条件下易发生热分解。除此之外,强酸性离子交换树脂为催化剂的反应体系,强酸性阳离子交换树脂容易受到原料溶液中的金属离子的污染,稳定性不好,因此在工业化应用上受到一定限制^[42]。

利用“固定改性树脂技术”,将助催化剂通过一定的化学方式与树脂催化剂的某些部位以一定的连结方式结合,对现有的树脂类催化剂进行改性,增强其表面的酸/碱强度,提高酸、碱性来提高活性。例如,将含羟基的巯基化合物与离子交换树脂中磺酸基进行酯化反应,通过共价键或离子键将巯基附加到树脂的骨架上,得到巯基改性的阳离子交换树脂。将 Lewis 酸引入磺酸型阳离子树脂的内部进行固载,使 Lewis 酸与磺酸树脂中的 Brønsted 酸结合成强质子授体中心^[94-95],与 Lewis 酸协同作用,使酸强度更强,在较低温度下就能发生反应,提高树脂催化剂在反应条件下的热稳定性。并且经过改性的树脂催化剂形成的酸中心不易被其它金属离子交换,同时解决了在工业应用时,其酸性中心(H⁺)被原料中所含的金属离子取代而失活的问题^[96]。

树脂的稳定性不仅受树脂本身骨架结构的影响,同时树脂表面的功能基团对树脂的热稳定性和化学稳定性也有一定的影响。例如通过在阳离子树脂的苯环上引入一些吸电子的基团^[97],如卤素、硝基、乙酰基等,使苯环上磺酸基就不易受热脱落,苯环上基团的吸电子性作用越强,磺酸基的耐热性越好。对于阴离子树脂,由于季铵基团中 C—N 键的稳定性与联结到苯环上的基团的诱导效应有关,供电子取代基能使 C—N 键在碱性介质中更为稳定,因此采用改变与季铵的 N 原子相连的烃基基团,或者将苯环与季铵基团间的亚甲基变成长链烃基等手段可以提高阴离子树脂的耐热性能。

除此之外,一些非常规的新工艺手段在树脂催化剂的应用中发挥效用,例如微波促进有机化学反应具有加热快、反应时间短、能有效提高反应速率、合成收率高、后处理简单而且环境友好等优点,备受人们青睐^[98]。又例如,ZnCl₂改性的 732 型阳离子交换树脂为催化剂微波加热条件下对生物油进行催化酯化改质^[99],可以有效地缩短反应时间,30 min 微波加热后乙酸转化率达到 70.5%,比相同条件水浴加热的乙酸转化率提高 22.3%。

综上所述,离子交换树脂自问世以来,由于它稳定的物理化学性质、具备固体酸碱性能、吸附选择独特、再生容易、操作简便、使用周期长等而一直得到人们的关注。随着我国离子交换树脂行业的不断快速发展,离子交换树脂催化剂的开发应用已取得较大的进展,许多特定用途的树脂催化剂已经逐步取代传统催化剂,实现商品化。随着离子交换树脂应用领域的不断发展,实际生产过程中对树脂的性能提出了更高的要求,如需要克服树脂骨架易溶胀,树脂功能基团受热易解离失活的不足,使树脂具有高的热稳定性、化学稳定性、耐高压、耐高辐射等。随着研究工作的不断深入,对现阶段树脂性能加以改进,提升树脂催化剂的性能,扩大其应用范围,我国离子交换树脂行业的应用发展和市场前景也将越来越广阔。

参 考 文 献

- [1] Gelbard G. Organic Synthesis by Catalysis with Ion-Exchange Resins[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**(23):8468-8498.
- [2] LI Fenggang, LI Changhai, JIA Dongmei, et al. Progress in the Application of Macroporous Ion Exchange Resin[J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2010, **38**(3):7-9 (in Chinese).
李凤刚,李长海,贾冬梅,等. 大孔离子交换树脂应用的研究进展[J]. 广州化工, 2010, **38**(3):7-9.
- [3] LIU Hao, LIU Lei, ZENG Zheling, et al. Application of Ion-exchange Resins as Catalysts in Esterification[J]. *Jiangxi Sci*, 2008, **26**(4):658-661 (in Chinese).
刘浩,刘雷,曾哲灵,等. 离子交换树脂型催化剂在酯化反应中的应用[J]. 江西科学, 2008, **26**(4):658-661.

- [4] Alexandratos S D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, **48**(1):388-398.
- [5] ZHAO Deren, ZHANG Weisheng. Polymer Synthesis Process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996 (in Chinese). 赵德仁, 张慰盛. 高聚合物合成工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [6] Inamuddin, Luoman M. Ion Exchange Technology I-Theory and Materials[M]. Dordrecht: Springer, 2012.
- [7] QI Xiuling. Application and Development Trends of Ion Exchange Resin Catalyst[J]. *Fine Spec Chem*, 2012, **20**(7):15-18 (in Chinese). 齐秀玲. 离子交换树脂催化剂的应用及发展趋势[J]. *精细与专用化学品*, 2012, **20**(7):15-18.
- [8] Tanabe K, Hölderich W F. Industrial Application of Solid Acid-base Catalysts[J]. *Appl Catal A*, 1999, **181**(2):399-434.
- [9] LIAO Anping, ZUO Weiyuan, LAN Ping, et al. Kinetics of Catalytic Synthesis of *n*-Butyl Acetate Using Strong Acid Ion Exchange Resin as Catalyst[J]. *J Chem Eng Chinese Univ*, 2012, **26**(2):254-258 (in Chinese). 廖安平, 左卫元, 蓝平, 等. 强酸性离子交换树脂催化合成乙酸正丁酯动力学[J]. *高校化学工程学报*, 2012, **26**(2):254-258.
- [10] LIU Yong, WEI Min, LI Xiyang, et al. Kinetics Study on Synthesis of *n*-Butyl Acetate Catalyzed by Strong Acidic Cation Exchange Resin[J]. *Chem Res*, 2012, **23**(3):50-53 (in Chinese). 刘勇, 卫敏, 李西营, 等. 强酸性阳离子交换树脂催化合成醋酸正丁酯的动力学研究[J]. *化学研究*, 2012, **23**(3):50-53.
- [11] Inamuddin, Luoman M. Ion Exchange Technology II-Applications[M]. Dordrecht: Springer, 2012.
- [12] Liu W T, Tan C S. Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with *n*-Butanol[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**(15):3281-3286.
- [13] Yadav G D, Lande S V. Ion-Exchange Resin Catalysis in Benign Synthesis of Perfumery Grade *p*-Cresylphenyl Acetate from *p*-Cresol and Phenylacetic Acid[J]. *Org Process Res Dev*, 2005, **9**(3):288-293.
- [14] LIU Yanqiu, ZHANG Wenfei, LIANG Jinhua, et al. Synthesis of Butyl Acetate over Ion Exchange Resin Modified by Alkaline Earth Metal Sulfate[J]. *J Nanjing Univ Technol* (Nat Sci Edn), 2013, **35**(2):41-45 (in Chinese). 刘艳秋, 张文飞, 梁金花, 等. 碱土金属硫酸盐改性离子交换树脂催化合成醋酸丁酯[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2013, **35**(2):41-45.
- [15] ZHU Minliang, XU Ping, DU Changhai. Synthesis of *sec*-Butyl Acetate Catalyzed by Modified Strong Acid Cation Ion Exchange Resin[J]. *Chem Eng*, 2007, **19**(3):13-15 (in Chinese). 朱敏亮, 徐平, 杜长海. 改性离子交换树脂催化合成醋酸仲丁酯[J]. *化学工程师*, 2007, **19**(3):13-15.
- [16] WU Ruchun, TONG Zhangfa, XIE Tao, et al. Application of the Cation Exchange Resin Modified by the Metal Ions in the Esterification[J]. *Ion Exch Adsorpt*, 2003, **19**(1):83-87 (in Chinese). 吴如春, 童张法, 谢涛, 等. 金属离子负载修饰阳离子树脂在酯化反应中的研究[J]. *离子交换与吸附*, 2003, **19**(1):83-87.
- [17] LI Shanji. Catalytic Synthesis of Dimethyl Fumarate[J]. *Chinese Surfact Deterg Cosmet*, 2011, **41**(4):275-277 (in Chinese). 李善吉. 富马酸二甲酯的催化合成[J]. *日用化学工业*, 2011, **41**(4):275-277.
- [18] XING Kongqiang, LIU Yu. Studies on Performance of Catalytic Esterification of Great Hole Sulfonic Acid-Lewis Acid Complex Resin[J]. *Chem Res*, 2001, **12**(2):37-39 (in Chinese). 邢孔强, 刘煜. 大孔磺酸-Lewis酸复合树脂催化酯化反应的研究[J]. *化学研究*, 2001, **12**(2):37-39.
- [19] ZHAO Lifei, LIU Xiyang, LI Wenhong, et al. Study on Transesterification of γ -Butyrolactone with Alcohols Catalyzed by Amberlyst-15[J]. *Chem Res Appl*, 2012, **24**(3):488-492 (in Chinese). 赵利飞, 刘喜莹, 李文红, 等. Amberlyst-15型离子交换树脂催化 γ -丁内酯交换反应的研究[J]. *化学研究与应用*, 2012, **24**(3):488-492.
- [20] DONG Jin, GUO Cuihong, CHEN Yinxia, et al. Study on the Preparation Process of Cyanoacetic Acid Catalyzing by Cation Exchange Resin[J]. *Fine Spec Chem*, 2014, **22**(5):46-48 (in Chinese). 董津, 郭翠红, 陈银霞, 等. 树脂催化水解制备固体氰乙酸的工艺研究[J]. *精细与专用化学品*, 2014, **22**(5):46-48.
- [21] CAI Hong, ZHOU Bin. Progress of Ion Exchange Resins in Organic Catalysis[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2007, **26**(3):386-391 (in Chinese). 蔡红, 周斌. 离子交换树脂在有机催化反应中的应用进展[J]. *化工进展*, 2007, **26**(3):386-391.
- [22] LUO Guohua, XU Xin, YANG Chunyu, et al. Alkylation Reaction of Thiophene with Olefins over Acid Catalyst of $AlCl_3$ Supported Resins[J]. *Chinese J Process Eng*, 2003, **3**(1):18-23 (in Chinese). 罗国华, 徐新, 杨春育, 等. 大孔磺酸树脂固载 $AlCl_3$ 用于噻吩与烯烃的烷基化反应[J]. *过程工程学报*, 2003, **3**(1):18-23.

- [23] Harmer M A, Farneth W E, Sun Q. High Surface Area Nafion Resin/Silica Nanocomposites: A New Class of Solid Acid Catalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, **118**(33):7708-7715.
- [24] Sartori G, Maggi R. Use of Solid Catalysts in Friedel-Crafts Acylation Reactions[J]. *Chem Rev*, 2006, **106**(3):1077-1104.
- [25] LIU Pingle, LI Guobing, JIAO Feipeng, *et al.* Heterogeneous Catalytic Acetylation for the Production of Acephate Using Ion Exchange Resin[J]. *Pesticides*, 2003, **42**(3):19-23 (in Chinese).
刘平乐, 李国兵, 焦飞鹏, 等. 离子交换树脂非均相催化乙酰化合成乙酰甲胺磷[J]. *农药*, 2003, **42**(3):19-23.
- [26] Yadav G D, Nalawade S P. Selectivity Engineering of 4-Phenoxyacetophenone by Acylation of Diphenyl Ether with Ion Exchange Resins; Modeling of Catalyst Deactivation and Remedies[J]. *Chem Eng Sci*, 2003, **58**(12):2573-2585.
- [27] Yadav G D, Rahuman M S M M. Cation-Exchange Resin-Catalysed Acylations and Esterifications in Fine Chemical and Perfumery Industries[J]. *Org Process Res Dev*, 2002, **6**(5):706-713.
- [28] Konishi H, Suetsugu K, Okano T, *et al.* The Nafion-H-Catalyzed Acylation of Thiophene with Acid Anhydrides[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1982, **55**(3):957-958.
- [29] Chakrabarti A, Sharma M M. Cationic Ion Exchange Resins as Catalyst[J]. *React Polym*, 1993, **20**(1/2):1-45.
- [30] Harmer M A, Sun Q. Solid Acid Catalysis Using Ion-Exchange Resins[J]. *Appl Catal A*, 2001, **221**(1/2):45-62.
- [31] ZHANG Shurong, HAO Jinglong, TIE Dahua. Etherification of Refinery Mixed 5 Carbon Fraction[J]. *Pet Process Petrochem*, 2001, **32**(6):60-63 (in Chinese).
张淑蓉, 郝景龙, 铁大华. 炼厂混合 C5 馏分的醚化[J]. *石油炼制与化工*, 2001, **32**(6):60-63.
- [32] Pääkkönen P K, Krause A O I. Comparative Study of TAME Synthesis on Ion-Exchange Resin Beads and a Fibrous Ion-Exchange Catalyst[J]. *React Funct Polym*, 2003, **55**(2):139-150.
- [33] Boz N, Dogu T, Murtezaoglu K, *et al.* Effect of Hydrogen Ion-Exchange Capacity on Activity of Resin Catalysts in Tert-Amyl-Ethyl-Ether Synthesis[J]. *Appl Catal A*, 2004, **268**(1/2):175-182.
- [34] LIAO Shijun. Review in Exchange Resin Catalysts[J]. *J Hubei Normal Univ(Nat Sci)*, 1991, **10**(2):84-90 (in Chinese).
廖世军. 离子交换树脂催化剂研究进展[J]. *湖北师范学院学报(自然科学版)*, 1991, **10**(2):84-90.
- [35] Tejero J, Creus E, Iborra M, *et al.* Comparative Study of IPTBE Synthesis on HZSM-5 and Ion-Exchange Resin Catalysts [J]. *Catal Today*, 2001, **65**(2/3/4):381-389.
- [36] ZHU Chongye, CHEN Zhumin, LI Quanzhi. Synthesis of Tetrahydrofuran from Butanediol on Resin Catalyst[J]. *Petrochem Technol*, 1990, **19**(8):517-522 (in Chinese).
朱崇业, 陈祝敏, 李全芝. 以离子交换树脂为催化剂丁二醇脱水制四氢呋喃[J]. *石油化工*, 1990, **19**(8):517-522.
- [37] Chauvel A, Delmon B, Hölderich W F. New Catalytic Processes Developed in Europe During the 1980's[J]. *Appl Catal A*, 1994, **115**(2):173-217.
- [38] Baimbridge C L, Bolomey P V, Love J D. Method for Producing Glycol Ethers: US 20040044253[P], 2004-03-04.
- [39] Nicol W, du Toit E L. One-Step Methyl Isobutyl Ketone Synthesis from Acetone and Hydrogen Using Amberlyst? CH28 [J]. *Chem Eng Process*, 2004, **43**(12):1539-1545.
- [40] HE Guofeng, WANG Heling, ZHU Yinsheng, *et al.* Study on the Catalytic Synthesis of Methylene Diphenyl Dicarbamate with Ion-exchange Resin Catalyst[J]. *Fine Chem Intermed*, 2008, **38**(2):67-69 (in Chinese).
何国锋, 王贺玲, 朱银生, 等. 离子交换树脂催化合成二苯甲烷二氨基甲酸酯的研究[J]. *精细化工中间体*, 2008, **38**(2):67-69.
- [41] LI Xiaoyan, XIAO Guomin, WEI Ruiping, *et al.* Synthesis of 1,2-Isopropylidene Glycerol with Cation Exchange Resin Modified by AlCl₃[J]. *Chinese J Process Eng*, 2008, **8**(2):263-266 (in Chinese).
李晓燕, 肖国民, 魏瑞平, 等. AlCl₃改性阳离子交换树脂催化合成异丙叉甘油[J]. *过程工程学报*, 2008, **8**(2):263-266.
- [42] WANG Zhiliang, JIA Fei, MENG Xiangfa, *et al.* Synthesis of Methylal Catalyzed by TiCl₄ Modified Cation Exchange Resin [J]. *Shandong Chem Ind*, 2011, **40**(11):7-8 (in Chinese).
王志亮, 贾菲, 孟祥发, 等. TiCl₄改性离子交换树脂催化合成甲缩醛[J]. *山东化工*, 2011, **40**(11):7-8.
- [43] Hasyagar U K, Mahalingam R J, Kishan G, *et al.* Catalyst System Comprising an Ion Exchange Resin and a Dimethyl Thiazolidine Promoter: CN103501903A[P], 2014-01-08 (in Chinese).
乌梅什·克里希纳·哈斯亚加尔, 拉辛纳姆·乔希·玛哈林甘, 古尔拉姆·基尚, 等. 包括离子交换树脂和二甲基噻唑烷助催化剂的催化体系: 中国, CN103501903A[P], 2014-01-08.
- [44] CHEN Gui, WANG Qing, LI Yongfei, *et al.* Preparation and Characterization of Modified Cation Exchange Resin for Synthesis of Bisphenol F[J]. *Ion Exch Adsorpt*, 2014, **30**(5):397-405 (in Chinese).
陈桂, 王庆, 李勇飞, 等. 改性阳离子交换树脂的制备、表征及催化合成双酚 F[J]. *离子交换与吸附*, 2014, **30**(5):397-405.
- [45] ZHANG Wenwen, LI Yunshan, HE Mingyang, *et al.* Synthesis of Bisphenol F by Using Modified Cation Exchange Resin

- [J]. *Chem Ind Eng Progress*, 2007, **26**(7):1032-1035 (in Chinese).
张文雯, 李运山, 何明阳, 等. 改性阳离子交换树脂催化合成双酚 F [J]. *化工进展*, 2007, **26**(7):1032-1035.
- [46] ZHANG Wenwen, LI Yunshan, CHEN Huiru. Study of the Synthesis of Bisphenol F on Supported Resin Catalyst [J]. *Chem World*, 2010, (1):26-28 (in Chinese).
张文雯, 李运山, 陈绘如. 双酚 F 合成反应的负载型树脂催化剂研究 [J]. *化学世界*, 2010, (1):26-28.
- [47] Armor J N. New Catalytic Technology Commercialized in the USA during the 1980s [J]. *Appl Catal*, 1991, **78**(2):141-173.
- [48] Chimal-Valencia O, Robau-Sánchez A, Collins-Martínez V, et al. Ion Exchange Resins as Catalyst for the Isomerization of α -Pinene to Camphene [J]. *Bioresour Technol*, 2004, **93**(2):119-123.
- [49] HUANG Daozhan, WU Zhi, LAN Jie, et al. Catalytic Isomerization of Slash Pine Rosin by Strong Acid Type Cation Exchange Resin Cooperated with Microwave [J]. *Chem Bioeng*, 2009, **26**(5):19-22 (in Chinese).
黄道战, 吴志, 蓝洁, 等. 微波协同强酸性阳离子交换树脂催化湿地松香异构化反应 [J]. *化学与生物工程*, 2009, **26**(5):19-22.
- [50] GUO Shiping, WU Huiping, CHEN Jizhong. Catalytic Isomerization of Cedrene over Macroporous Strong Acidic Resin [J]. *Chem React Eng Technol*, 2014, **30**(4):347-351 (in Chinese).
郭诗平, 吴辉平, 陈纪忠. 大孔强酸树脂催化柏木烯异构化 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2014, **30**(4):347-351.
- [51] WANG Wei, HAO Xingren, SUN Songqing, et al. Process for Preparing Tertiary Butanol; CN1221506C [P], 2005-10-05 (in Chinese).
王伟, 郝兴仁, 孙松卿, 等. 一种制备叔丁醇的方法: 中国, CN1221506C [P], 2005-10-05.
- [52] SONG Guoqiang, SHEN Li, WANG Lingzhu, et al. Selective Oxidation of Sulfide Using Hydrogen Peroxide Catalyzed by Sodium Type Strong Acid Cation Exchange Resin [J]. *Ion Exch Adsorpt*, 2013, **29**(2):174-182 (in Chinese).
宋国强, 沈力, 王羚竹, 等. 钠型离子交换树脂催化过氧化氢选择性氧化硫醚的研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2013, **29**(2):174-182.
- [53] SONG Guoqiang, SHEN Li, WANG Fan, et al. A Greener Approach for Sulfoxide Synthesis with the Selective Oxidation of Sulfides Catalyzed by a Strong Acid Cation Exchange Resin [J]. *Chem Ind Eng Progress*, 2013, **32**(1):188-192 (in Chinese).
宋国强, 沈力, 王钊, 等. 强酸型离子交换树脂催化氧化硫醚选择性合成亚砜的清洁工艺 [J]. *化工进展*, 2013, **32**(1):188-192.
- [54] LIU Jie, LI Jianxiong, LIU Anhua, et al. Study on Epoxidation of a Low Molecular Weight Polyisobutylene Catalyzed by Ion Exchange Resin [J]. *Chinese Adhes*, 2013, **22**(9):5-10 (in Chinese).
刘杰, 李建雄, 刘安华. 离子交换树脂催化环氧化低分子聚异丁烯的研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2013, **22**(9):5-10.
- [55] FU Yan, ZHANG Aili, YANG Mo. Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidine-2-One by Catalysis of 732 Strong Acidic Ion-Exchange Resin [J]. *J Shenyang Technol Univ*, 2011, **30**(2):32-35 (in Chinese).
付岩, 张爱黎, 杨沫. 负载型强酸性离子交换树脂催化合成 3,4-二氢嘧啶酮 [J]. *沈阳理工大学学报*, 2011, **30**(2):32-35.
- [56] Lin H X, Zhao Q J, Xu B, et al. A Green Synthesis of Dihydropyrimidinones by Biginelli Reaction over Nafion-H Catalyst [J]. *Chinese Chem Lett*, 2007, **18**(5):502-504.
- [57] FU Yan, ZHANG Aili, YANG Mo. Synthesis of 5-Ethoxy Carbonyl-4-Phenyl-6-Methyl-3,4-Dihydropyrimidine-2(H)-One Catalyzed by Strong Acid Ionexchange Resin [J]. *Chem Bioeng*, 2009, **26**(5):26-28 (in Chinese).
付岩, 张爱黎, 杨沫. 强酸性离子交换树脂催化合成 5-乙氧羰基-4-苯基-6-甲基-3,4-二氢嘧啶-2(H)-酮 [J]. *化学与生物工程*, 2009, **26**(5):26-28.
- [58] Barbaro P, Liguori, F. Ion Exchange Resins: Catalyst Recovery and Recycle [J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(2):515-529.
- [59] Yoshida Y, Kimura Y, Tomoi M. Tetraphenylphosphonium Salts-Grafted Copolymers as Catalysts for Halogen-Exchange Fluorinations [J]. *Chem Lett*, 1990, **19**(5):769-772.
- [60] XIA Tianxi, CHEM Jinlong, XIA Yingzi, et al. Study on Synthesis of *p*-Nitroanisole in Presence of Polymersupported Quaternary Ammonium Salts Triphasetransfer Catalyst [J]. *Spec Petrochem*, 1996, **1**:27-29 (in Chinese).
夏天喜, 陈金龙, 夏英姿, 等. 高聚物负载季铵盐三相转移催化剂合成对硝基苯甲醚的研究 [J]. *精细石油化工*, 1996, **1**:27-29.
- [61] ZOU Changjun, HE Yan, HUANG Zhiyu, et al. Study on Ethoxylated Reation of *o*-Nitrochlorobenzene with Polymeric Phase Transfer Catalyst [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2005, **21**(6):69-72 (in Chinese).
邹长军, 何雁, 黄志宇, 等. 聚合物固定化相转移催化邻硝基氯苯乙氧基化反应研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, **21**(6):69-72.
- [62] Kondo S, Kawasoe S, Kunisada H, et al. Phase-Transfer Reactions Catalyzed by Polymer-Supported Imidazoles [J]. *J*

Macromol Sci A,1993,**30**(6/7):413-421.

- [63] Montheard J P, Jegat C, Camps M. Vinylbenzylchloride (Chloromethylstyrene), Polymers, and Copolymers. Recent Reactions and Applications[J]. *J Macromol Sci C*,1999,**C39**(1):135-174.
- [64] REN Qisheng, HUANG Wenqiang, LU Yu, *et al.* Study on the Alkylation of α -Carbon of β -Ketosulfone Catalyzed by Quaternary Ammonium Base Resin[J]. *Acta Chim Sin*,1990,**48**(6):622-626(in Chinese).
任启生,黄文强,陆宇,等.季铵碱树脂催化的 β -酮磺的 α -碳烷基化反应研究[J].化学学报,1990,**48**(6):622-626.
- [65] OU Zhize, XU Mancai, YU Shanxin. Butylation of Phenylacetone Catalyzed by Macroporous Crosslinked Poly(Tributyl *p*-Vinylbenzyl Ammonium Chloride) Resin[J]. *Ion Exch Adsorpt*,2002,**18**(3):277-280(in Chinese).
欧植泽,徐满才,俞善信.三丁胺胺化强碱性阴离子交换树脂催化苯乙酮的 α -丁基化反应[J].离子交换与吸附,2002,**18**(3):277-280.
- [66] Wu H S, LEE C S. Catalytic Activity of Quaternary Ammonium Poly(Methylstyrene-co-Styrene) Resin in an Organic Solvent/Alkaline Solution[J]. *J Catal*,2001,**199**(2):217-223.
- [67] XU Mancai, OU Zhize, YU Shanxin. Synthesis of Benzyl Carboxylates Catalyzed by Tributyl Amine Aminating Strongly Basic Anion Exchange Resin[J]. *Ion Exch Adsorpt*,2000,**16**(2):162-166(in Chinese).
徐满才,欧植泽,俞善信.三丁胺胺化强碱性阴离子交换树脂催化合成羧酸苄酯[J].离子交换与吸附,2000,**16**(2):162-166.
- [68] GUO Xinfu, YAN Li, BAI Yanbing, *et al.* Method for Preparing Butylene Dibutyl Maleate:CN101747193A[P],2010-06-23(in Chinese).
过鑫富,严丽,白彦兵,等.一种制备马来酸二丁二醇酯的方法:中国,CN101747193A[P],2010-06-23.
- [69] XIE Wenlei. Interesterification of Oils and Fats over Basic Anion Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst[J]. *Chinese J Appl Chem*,2001,**18**(10):846-848(in Chinese).
谢文磊.强碱阴离子交换树脂多相催化油脂的酯交换[J].应用化学,2001,**18**(10):846-848.
- [70] ZHOU Aiping. Research and Production of Biodiesel[J]. *J Pingdingshan Inst Technol*,2008,**17**(2):33-36(in Chinese).
周爱萍.生物柴油的研究和生产[J].平顶山工学院学报,2008,**17**(2):33-36.
- [71] CHEN Wen, DONG Xiaoqi, YIN Ping, *et al.* Applications of Ion Exchange Resins Biodiesel Production[J]. *Chem Ind Times*,2012,**26**(11):35-38(in Chinese).
陈文,董晓奇,殷平,等.离子交换树脂在制备生物柴油中的应用[J].化工时刊,2012,**26**(11):35-38.
- [72] YAO Jing, CHEN Shengchun, SUN Fuan, *et al.* Preparation and Application of Strongly Basic Anion Exchange Resin Based on Guanidyl Group[J]. *Ion Exch Adsorpt*,2012,**28**(4):321-328(in Chinese).
姚静,陈圣春,孙富安,等.含胍基强碱性阴离子交换树脂的合成及应用[J].离子交换与吸附,2012,**28**(4):321-328.
- [73] LU Yu, HUANG Wenqiang, HE Binglin. Strongly Basic Anion Exchange Resins as a Catalyst in Organic Synthesis[J]. *Ion Exch Adsorpt*,1993,**9**(4):359-367(in Chinese).
陆宇,黄文强,何炳林.强碱离子交换树脂催化剂在有机合成中的应用[J].离子交换与吸附,1993,**9**(4):359-367.
- [74] Shibasaki-Kitakawa N, Honda H, Kuribayashi H, *et al.* Biodiesel Production using Anionic Ion-Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst[J]. *Bioresour Technol*,2007,**98**(2):416-421.
- [75] WANG Henan, JI Xing, LI Yue, *et al.* Study on Hydrolysis of Propylene Carbonate Catalyzed by Basic Ion Exchange Resin[J]. *Chem Eng*,2008,**22**(7):9-11(in Chinese).
王赫男,吉星,李越,等.碱性离子交换树脂催化碳酸丙烯酯水解反应研究[J].化学工程师,2008,**22**(7):9-11.
- [76] TANG Siping, LI Qianhe, YIN Dulin. 2-Methyl-2-Pentenal Prepared From Condensation of Propionaldehyde in Presence of Anion Exchange Resin[J]. *J Nat Sci Hunan Normal Univ*,2001,**24**(1):42-44(in Chinese).
唐斯萍,李谦和,尹笃林.阴离子交换树脂催化丙醛缩合制备2-甲基-2-戊烯醛[J].湖南师范大学自然科学学报,2001,**24**(1):42-44.
- [77] SHI Xiumin, XU Jingli, WANG Shuijiang, *et al.* Aldol Reaction of Acetone on Alkaline Resin Catalysts[J]. *J Jilin Inst Technol*,2001,**22**(3):35-37(in Chinese).
石秀敏,徐静莉,王树江,等.碱性树脂催化剂上丙酮的醇醛缩合反应[J].吉林工学院学报:自然科学版,2001,**22**(3):35-37.
- [78] OU Zhize, XU Mancai, YU Shanxin. Synthesis of Benzylidene Acetone Catalyzed by Tributyl Amine Aminating Strongly Basic Anion Exchange Resin[J]. *Ion Exch Adsorpt*,2000,**16**(2):167-170(in Chinese).
欧植泽,徐满才,俞善信.三丁胺胺化强碱性阴离子交换树脂催化合成苄叉丙酮[J].离子交换与吸附,2000,**16**(2):167-170.
- [79] CHEN Zhirong, LI Haoran, LIANG Xiaodong, *et al.* Technological Process of Alkali Anion Exchange Resin Catalyzed Synthesis of Butanolone:CN1297878A[P],2001-06-06(in Chinese).

- 陈志荣,李浩然,梁晓东,等. 用碱性阴离子交换树脂催化合成丁酮醇的工艺方法:中国,CN1297878A[P],2001-06-06.
- [80] XING Kongqiang, SONG Xiaoping, LUO Xiaoxue. Synthesis of Pseudo Ionone's with Citral and Acetone Catalyzed by D261 Resins[J]. *J Qiongzhou Univ*, 2013, **20**(2):7-10 (in Chinese).
邢孔强,宋小平,罗肖雪. D261 催化柠檬醛和丙酮合成假性紫罗兰酮的研究[J]. 琼州学院学报, 2013, **20**(2):7-10.
- [81] ZAN Huining, HOU Zhiai, ZHANG Lixuan, et al. Synthesis, Characterization of Strong Base Resin with Guanidyl Groups and the Application as Catalyst in the Knoevenagel Condensation[J]. *Acta Polym Sin*, 2013, **9**:1204-1211 (in Chinese).
咎慧宁,侯志爱,张雨轩,等. 固载胍基的强碱树脂合成与表征及其在 Knoevenagel 缩合反应中的催化作用[J]. 高分子学报, 2013, **9**:1204-1211.
- [82] SUN Bo, GAO Zhiguo, SHEN Run, et al. Improved Method for Producing 2-Alkylene Alicyclic Ketone: CN101851154B [P], 2013-01-16 (in Chinese).
孙波,高志国,沈润,等. 一种改进的生产 2-亚烷基脂环酮的方法:中国,CN101851154B[P], 2013-01-16.
- [83] LU Jinglin, DU Bing, XU Xiao, et al. Research Progress on the Catalyst for Preparation of EG by EO Catalytic Hydration [J]. *Sci Technol Chem Ind*, 2008, **16**(1):61-63 (in Chinese).
鲁荆林,杜冰,徐晓,等. 环氧乙烷催化水合制乙二醇催化剂研究进展[J]. 化工科技, 2008, **16**(1):61-63.
- [84] CHEN Qun, HE Mingyang, WANG Fan, et al. Synthesis Method of Quaternary Phosphonium Type Anion-Exchange Resin for Catalyzing Epoxyethane Hydration; CN1460551A [P], 2003-12-10 (in Chinese).
陈群,何明阳,王璠,等. 一种用于催化环氧乙烷水合的季磷型离子交换树脂的合成方法:中国,CN1460551A [P], 2003-12-10.
- [85] Yu F, Cai H, He W, et al. Synthesis and Characterization of a Polymer/Multiwalled Carbon Nanotube Composite and Its Application in the Hydration of Ethylene Oxide[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, **115**(5):2946-2954.
- [86] Li Y, Yu F, He W, et al. The Preparation and Catalytic Performance of Graphene-Reinforced Ion-Exchange Resins[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**:2550-2561.
- [87] JIANG Lirong, LANG Chunyan, CHEN Xiaoping. Study on Synthesis of Choline Chloride with Oxirane Catalyzed by Strong Base Anion Exchange Resins[J]. *Spec Petrochem*, 2014, **31**(3):26-29 (in Chinese).
蒋丽容,郎春燕,陈小平. 强碱阴离子交换树脂催化环氧乙烷合成氯化胆碱[J]. 精细石油化工, 2014, **31**(3):26-29.
- [88] YANG Kai, AN Maozhong, YANG Chunhui, et al. Monosilane Obtained from Disproportionation of Trimethoxysilane Catalyzed with Quaternary Ammonium Hydroxide Resin[J]. *Mater Sci Technol*, 2012, **20**(1):1-5 (in Chinese).
杨恺,安茂忠,杨春晖,等. 季铵碱树脂催化三甲氧基硅烷制备甲硅烷[J]. 材料科学与工艺, 2012, **20**(1):1-5.
- [89] Yoshimune A, Hideyoshi H, Keiko K. Method for Manufacturing Strongly Basic Anion Exchanger; JP2002212226A [P], 2002-07-31.
- [90] XIAO Guolin, FAN Yunge, HELIAN Pengli, et al. Study on Preparation and Thermostability of Two Types Strongly Basic Anion Exchange Resins[J]. *Ion Exch Adsorpt*, 2005, **21**(6):514-521 (in Chinese).
肖国林,范云鸽,赫连朋丽,等. 强碱阴离子交换树脂合成及热稳定性研究[J]. 离子交换与吸附, 2005, **21**(6):514-521.
- [91] DENG Youquan, SHI Feng, GUO Shu, et al. Addition Reaction Method for Preparing Cyclic Carbonate from Epoxide and Carbon Dioxide; CN100343244C [P], 2007-10-17 (in Chinese).
邓友全,石峰,郭术,等. 环氧化物与二氧化碳环加成制备环状碳酸酯的方法:中国,CN100343244C [P], 2007-10-17.
- [92] Zhang M, Jiang M, Liang C. Palladium Supported on an Ion Exchange Resin for the Suzuki-Miyaura Reaction[J]. *Chinese J Catal*, 2013, **34**(12):2161-2166.
- [93] Mori K, Dojo M, Yamashita H. Pd and Pd-Ag Nanoparticles within a Macroporous Basic Resin: An Efficient Catalyst for Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(6):1114-1119.
- [94] Magnotta V L, Gates B C. Superacid Polymers: Synthesis and Analysis of AlCl₃-Sulfonic Acid Resin Complexes[J]. *J Polym Sci*, 1977, **15**(6):1341-1347.
- [95] Magnotta V L, Gates B C. Superacid Polymers: Paraffin Isomerization and Cracking in the Presence of AlCl₃-Sulfonic Acid Resin Complexes[J]. *J Catal*, 1977, **46**(3):266-274.
- [96] ZHANG Feng, JIANG Xiaoyuan, HONG Junjie, et al. Preparation of ZnCl₂-Modified Ion Exchange Resin and Its Catalytic Activity for Esterification of Ethanol and Acetic Acid under Microwave[J]. *Chinese J Catal*, 2010, **31**(6):666-670 (in Chinese).
张凤,蒋晓原,洪俊杰,等. ZnCl₂ 改性离子交换树脂的制备及其催化乙醇和乙酸酯化反应性能[J]. 催化学报,

2010, **31**(6):666-670.

- [97] HE Mingyang, CHEN Qun. Study on Synthesis and Thermostability of *p*-Fluorostyrene-DVB Strongly Acidic Cation Exchange Resin[J]. *Ion Exch Adsorpt*, 2002, **18**(2):119-124 (in Chinese).
何明阳, 陈群. 对氟苯乙烯-二乙烯基苯强酸性阳离子交换树脂的合成及其热稳定性研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, **18**(2):119-124.
- [98] QIAN Yong, WANG Jianjun, LIU Yao, *et al.* Synthesis of 2-Methyl Benzimidazole Catalyzed by 001-H Ion Exchange Resin Promoted with Microwave[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2013, **32**(5):1140-1144 (in Chinese).
钱永, 王建军, 刘垚, 等. 微波促进强酸性阳离子交换树脂催化合成 2-甲基苯并咪唑[J]. 化工进展, 2013, **32**(5):1140-1144.
- [99] ZHANG Feng, JIANG Xiaoyuan, LOU Hui, *et al.* Catalytic Upgrading of Bio-Oil by ZnCl₂ Exchanged Resin with Microwave [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2011, **39**(12):901-906 (in Chinese).
张凤, 蒋晓原, 楼辉, 等. 微波条件下 ZnCl₂ 改性离子交换树脂催化改质生物油的研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(12):901-906.

Progress on Application of Ion Exchange Resins in Catalytic Organic Reaction

LI Ya'nan*, HE Wenjun, YU Fengping, CHEN Liangfeng, GE Junwei

(Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract The use of ion exchange resins as catalysts in organic synthesis, such as esterification, alkylation, etherification, aldolization, isomerization and epoxidation was reviewed. Compared with inorganic catalysts, the ion exchange resin catalysts show excellent catalytic performance and readily recyclability. This article encompasses the progress made in current research and the application of ion exchange resins as catalyst is also summarized.

Keywords ion exchange resin; catalyst; organic synthesis; esterification; alkylation; phase transfer catalyst