

Optimization of Process Variables in the Synthesis of Octyl Acetate by Response Surface Methodology

Yanfei He¹, Xiaoxiang Han^{1*}, Lingxiao Zhou¹, Qing Chen¹, Juhong Yang^{1,2}

¹College of Food Science and Biotechnology Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou

²Zhejiang Medical College, Hangzhou

Email: *hxx74@126.com

Received: Jan. 10th, 2012; revised: Jan. 11th, 2012; accepted: Jan. 20th, 2012

Abstract: Response surface methodology (RSM) was applied to optimize the synthesis of octyl acetate from n-octanol catalyzed by acidic ionic liquid. Based on the single factor experiments, Box-Behnken central composite design was adopted to investigate the effects of various reaction conditions, including reaction time, alcohol/acid mole ratio, amount of water carrying agent, the amount of ionic liquid and their interactions on the esterification. The analysis from Design-Expert showed that the interactions between the amount of water carrying agent and the catalyst dosage, the molar ratio and the amount of ionic liquid were the strongest. The optimum conditions were as follows: reaction time 1 h, n(acetic acid):n(n-octanol) = 1:1.8, ionic liquid 5% of acid and the amount of water carrying agent 10 mL. Under the optimized conditions, the yield of octyl acetate reached 95.4%, in close agreement with values predicted by the mathematical model. [HSO₃-pmim]HSO₄ ionic liquid showed the good catalytic properties and stability on the esterification of n-octanol with acetic acid.

Keywords: Octyl Acetate; Ionic Liquid; Response Surface Methodology

响应面分析法优化乙酸正辛酯制备工艺研究

何燕斐¹, 韩晓祥^{1*}, 周凌霄¹, 陈青¹, 杨菊红^{1,2}

¹浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州

²浙江医学高等专科学校基础部, 杭州

Email: *hxx74@126.com

收稿日期: 2012 年 1 月 10 日; 修回日期: 2012 年 1 月 11 日; 录用日期: 2012 年 1 月 20 日

摘 要: 采用响应面分析法优化酸性离子液体催化制备乙酸正辛酯的工艺条件。在单因素实验的基础上, 选取反应时间、酸醇物质的量比、带水剂用量和催化剂用量 4 个因素进行 Box-Behnken 中心组合设计。实验结果表明, 带水剂用量与催化剂用量的相互作用和反应物物质的量比和离子液体剂量的相互作用最大; 离子液体 1-甲基-3-(丙基-3-磺酸基)咪唑硫酸氢盐([HSO₃-pmim]HSO₄)催化合成乙酸正辛酯的最佳反应条件为: 反应时间 1 h, n(乙酸):n(正辛醇) = 1:1.8, 离子液体剂量 5%, 带水剂用量 10 mL, 在该条件下, 乙酸正辛酯的酯化率为 95.4%, 与模型预测值基本相符。[HSO₃-pmim]HSO₄ 离子液体在催化乙酸正辛酯制备过程中具有良好的催化活性和稳定性。

关键词: 乙酸正辛酯; 离子液体; 响应面分析法

1. 引言

羧酸酯作为一类特殊的化合物不仅存在于食品

中, 使食品带有水果的香气, 还存在于各种香水香精的配方中, 增强香水香精的香气。羧酸酯也是用于化妆品和药物合成的重要原料和中间体, 因此具有较大的应用价值^[1]。乙酸正辛酯俗称柑橘香精, 为无色透

*通讯作者。

明的液体,可用于配制花果香型香精,是国标允许的食用香精^[2],也可用作溶剂^[3],同时它也是良好的内增塑剂^[4]。传统的乙酸正辛酯的工业生产方法是浓硫酸催化合成,但该方法环境污染严重,越来越受到限制。利用固体超强酸、Lewis 酸或活性炭、沸石等作为催化酯化反应的催化剂,虽然在一定程度上解决了传统催化剂催化酯化反应时存在的一些缺点,但催化剂存在相对催化活性低、选择性差等缺陷^[5-8]。因此,寻找具有高活性、高选择性、高稳定性的催化剂代替传统的酯化反应催化剂,成为研究的热点。

近年来,离子液体作为一种环境友好的“清洁”催化体系,受到广泛关注^[9,10]。离子液体结合了无机液体酸和固体酸的优点,流动性好,酸性位密度高、酸强度分布均匀和酸性不易流失,当其作为催化剂时显示很好的催化活性和稳定性。目前,离子液体作为新型催化剂已被广泛使用于各种有机合成反应中^[11-14]。这种工艺的主要优势在于目标产物不溶于离子液体,容易分离,且离子液体可以回收重复使用,是一种绿色、经济、环保的合成路线。

响应面分析法(RSM)是统计设计与实验技术相结合的一种最优化方法,当试验结果和参数间的关系不明显或是不容易确定时,通过响应面法可以对受多个变量影响的响应值进行数学模型的建立和分析。具有参数研究全面、分析时间较短、实验次数较少等优点^[15-17],且能给出直观的图形,便于观察和判别优化区域,分析各因素和因素间的相互作用。

本试验中以咪唑类离子液体 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 为催化剂,考察反应时间、反应物物质的量比、带水剂量、催化剂用量等因素对合成乙酸正辛酯的影响,并采用响应面法(response surface methodology, RSM)优化合成工艺,为低成本、规模化合成乙酸正辛酯提供基础研究数据。

2. 材料与方法

2.1. 材料与设备

N-甲基咪唑(工业级),浙江凯乐化工有限公司;1,3-丙烷磺内酯(工业级),武汉风帆化工有限公司;硫酸、乙酸、正辛醇、碳酸钠、乙酸乙酯、甲苯、环己烷均为分析级,汇普试剂有限公司提供。

2.2. 主要仪器

旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;恒温鼓风干燥箱,上海精密仪器设备厂; Nicolet 380 型傅立叶红外光谱仪,美国热电公司; Bruker AV 500 型核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司; STARe TGA 热重分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司。

2.3. 离子液体的制备与表征

离子液体的制备与表征见文献^[14,18]。

2.4. 乙酸正辛酯的合成

在装有分水器、回流冷凝管、温度计的 250 mL 三口烧瓶中加入乙酸、正辛醇、环己烷及离子液体,加热待回流分水,当不再有水生成时,结束反应,此时离子液体与乙酸正辛酯分层,反应结束后静置冷却。待温度降至 50℃ 以下,分离出上层液,减压蒸馏除去环己烷及正辛醇,用 10% 的 Na_2CO_3 水溶液洗至偏碱性,再用 70℃~80℃ 热水洗至中性,减压脱水得到乙酸正辛酯。反应后用甲苯萃取离子液体,减压蒸馏,120℃ 真空干燥 5 h,再进行离子液体稳定性考察试验。按照国标 GB/T1668-1995 测定反应前后酸值的变化,计算酯化反应的酯化率。

$$\text{酯化率} = (1 - \text{反应后酸值} / \text{反应前酸值}) \times 100\% \quad (1)$$

3. 结果与讨论

3.1. 酯化反应单因素实验

影响酯化反应酯化率的因素很多,主要包括:反应时间、反应物物质的量比、带水剂量及催化剂用量。针对这几个因素,分别在保持其它因素相同的条件下进行单因素实验,考察各因素对合成乙酸正辛酯酯化率的影响,从而选取最佳的合成工艺条件,反应结果见表 1。

由表 1 可见,反应初期随着反应时间的延长,酯化率迅速升高,但当反应时间超过 1 h 后,随着反应时间继续延长,酯化率开始降低。这是由于酯化反应为可逆反应,反应时间过长生成的乙酸正辛酯又会发生部分水解,导致产率降低。因此,试验中反应时间取 1 h 为宜。

由表 1 试验 2 和试验 5~8 可以看出,酸醇物质的

Table 1 The effect of factors act on esterification of acetic acid with n-octanol using ionic liquid as catalyst
表 1. 不同条件对乙酸与正辛醇酯化反应产物的影响

试验号	反应时间 (h)	酸醇物质的 量比	带水剂量 (mL)	催化剂 用量(%)	酯化率 (%)
1	0.5	1:1.8	10	5	84.8
2	1.0	1:1.8	10	5	95.4
3	1.5	1:1.8	10	5	93.6
4	2.0	1:1.8	10	5	91.4
5	1.0	1:1.2	10	5	70.8
6	1.0	1:1.4	10	5	82.8
7	1.0	1:1.6	10	5	89.1
8	1.0	1:2.0	10	5	94.8
9	1.0	1:1.8	5	5	85.3
10	1.0	1:1.8	15	5	93.0
11	1.0	1:1.8	10	4	87.9
12	1.0	1:1.8	10	6	90.6
13	1.0	1:1.8	10	7	89.3

量比对反应有一定的影响，随酸醇物质的量比增加酯化率随之增加。增加醇物质的量实际上是增加了反应物的浓度，有利于平衡向生成产物的方向移动。当酸醇物质的量比超过 1:1.8 时，进一步增加醇的用量酯化率反而下降，但降低趋势不明显，因为在反应中正辛醇不仅是反应物而且还是溶剂，当酸醇物质的量比提高到一定程度后，过多的正辛醇使反应溶液体积增加较大，催化剂浓度相对变稀，反应速度变慢。因此，试验中酸醇物质的量比宜选取 1:1.8。

试验 2 和试验 9~10 反映了带水剂量对酯化率的影响。反应酯化率随带水剂用量的增加先上升后下降，当带水剂用量为 10 mL 时酯化率达到最大。进一步增加带水剂量，酯化率降低，这是因为加入过量的带水剂，降低了醇和酸的浓度，从而降低了反应速度。故环己烷作带水剂以 10 mL 为宜。

由试验 2 和试验 11~13 可以看出离子液体的用量对反应也有一定的影响。由表中可见，随着离子液体[HSO₃-pmim][HSO₄]用量的增大，酯化率先升后降。当离子液体用量为酸质量的 5%时，酯化率达最大值 95.4%；继续增大[HSO₃-pmim][HSO₄]用量时，酯化率降低且降低幅度明显，这是因为[HSO₃-pmim][HSO₄]离子液体用量的增加使反应体系的酸性相对增强，容易发生副反应导致酯化率下降。因此，试验中选择[HSO₃-pmim][HSO₄]离子液体用量为 5 wt%为宜。

3.2. 采用响应面法优化乙酸正辛酯的合成

3.2.1. 分析因素的选取及分析方案

根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理，

综合单因素试验结果，选取对酯化率有影响的 4 个因素，即反应时间、反应物物质的量比、带水剂和离子液体剂量，分别以 A、B、C、D 表示，来优化乙酸正辛酯的合成实验。试验因素和水平设计见表 2。

以 A、B、C、D 为自变量，以乙酸正辛酯的酯化率为响应值(Y)，试验方案及结果见表 3。试验 1~24 是析因试验，25~29 是中心试验，中心实验重复 5 次，用于估计试验误差。

Table 2. Parameter levels and coded values used in the experimental design
表 2. 响应面分析法的因素与水平表

因素	变量	编码水平		
		-1	0	1
反应时间(h)	A	0.5	1	1.5
反应物物质的量比	B	1.6	1.8	2
带水剂量(mL)	C	5	10	15
离子液体剂量(%)	D	4	5	6

Table 3. Experimental design and response value
表 3. 实验条件及结果

试验号	变量水平				酯化率 (%)
	反应时 间(min)	反应物物 质的量比	带水剂 (mL)	离子液体 剂量(%)	
1	1	0	0	1	92.86
2	1	0	1	0	91.16
3	1	0	0	-1	92.98
4	1	1	0	0	90.90
5	1	-1	0	0	88.94
6	1	0	-1	0	92.77
7	0	0	-1	-1	93.05
8	0	0	-1	1	90.42
9	0	-1	-1	0	90.35
10	0	1	-1	0	91.84
11	0	-1	0	-1	91.17
12	0	1	0	-1	89.74
13	0	-1	0	1	88.53
14	0	1	0	1	91.52
15	0	0	1	-1	90.61
16	0	0	1	1	92.90
17	0	-1	1	0	90.03
18	0	1	1	0	91.50
19	-1	0	-1	0	92.26
20	-1	-1	0	0	90.70
21	-1	1	0	0	89.56
22	-1	0	0	-1	92.44
23	-1	0	0	1	91.21
24	-1	0	1	0	91.45
25	0	0	0	0	95.12
26	0	0	0	0	95.32
27	0	0	0	0	95.66
28	0	0	0	0	95.39
29	0	0	0	0	95.69

3.2.2. 模型的建立与显著性检验

根据单因素实验结果,以酯化率为响应值,通过 Design-Expert 6.0.5 软件对其进行方差分析,其结果见表 4。由表可知,模型 F 值为 21.21, $F > F_{0.01} = 3.70$, 且模型的 $P < 0.0001$,表明该回归模型和二阶多项式方程是高度显著且能体现出各因素与响应值之间的真实关系。该模型的相关系数 R^2 为 0.9550,说明该模型极显著,而失拟项为 0.0623,影响不显著,说明该模型不失拟,表明该模型成功有效;调整系数($R^2_{adj} = 0.9100$) 很高,表示模型高度显著。另外,该模型的变异系数(C.V)为 0.67%,在可接受范围内。变异系数是衡量每个平均值偏离情况的参数,其值越小,重复性越好。综合各参数说明该实验方法可靠,各因素水平区间设计较合理,因此可用该回归模型预测乙酸正辛酯的产率。

由回归模型系数可看出,方程的带水剂用量和离子液体剂量的交互项和反应物物质的量比和离子液体剂量的交互项响应最显著($Pr < 0.01$),反应物物质的量、反应时间和反应物物质的量比的交互项也较为显著($Pr < 0.05$),反应物物质的量比和带水剂量的交互

项响应不显著。由于各因素对酯化率的影响不是简单的线性关系,为了明确各因子对响应值的影响,各因素(反应时间、反应物物质的量比、带水剂量和离子液体用量)经拟合得到二次多项回归方程如下:

$$Y = 95.61600 + 0.16583 A + 0.44500 B - 0.25333 C - 0.21250 D + 0.77500 AB - 0.20000 AC + 0.27750 AD - 0.00500 BC + 1.10500 BD + 1.23000 CD - 1.85800 A^2 - 3.41425 B^2 - 1.71925 C^2 - 1.83300 D^2$$

3.2.3. 因素间的交互影响

为了考察交互项对酯化率的影响,在其他因素条件固定不变的情况下,对模型进行降维分析。借助 Design Expert 软件,依据回归方程式来绘制分析图。RSM 的图形是响应值对各试验因子构成的三维空间的曲面图和二维等高线图,见图 1~图 6。等高线的形状可反映出因素间交互作用的强弱,圆形表示两因素间交互作用不显著,等高线越扁平表示因素间交互作用越显著^[16,19]。

Table 4. Analysis of variance and significance test of the regression model

表 4. 回归模型的方差分析及显著性检验

项目	平方和	自由度	均方	F 值	Prob > F	显著性
模型	114.04	14	8.15	21.21	<0.0001	**
A	0.33	1	0.33	0.86	0.3696	
B	2.38	1	2.38	6.19	0.0261	*
C	0.77	1	0.77	2.01	0.1786	
D	0.54	1	0.54	1.41	0.2546	
AB	2.40	1	2.40	6.26	0.0254	*
AC	0.16	1	0.16	0.42	0.5290	
AD	0.31	1	0.31	0.80	0.3856	
BC	1.000E-004	1	1.000E-004	2.604E-004	0.9874	
BD	4.88	1	4.88	12.72	0.0031	**
CD	6.05	1	6.05	15.76	0.0014	**
A ²	22.39	1	22.39	58.32	<0.0001	**
B ²	75.61	1	75.61	196.93	<0.0001	**
C ²	19.17	1	19.17	49.93	<0.0001	**
D ²	21.79	1	21.70	56.76	<0.0001	**
残差	5.38	14	0.38			
失拟项	4.99	10	0.50	5.24	0.0623	
净误差	0.38	4	0.095			
总误差	119.41	28				

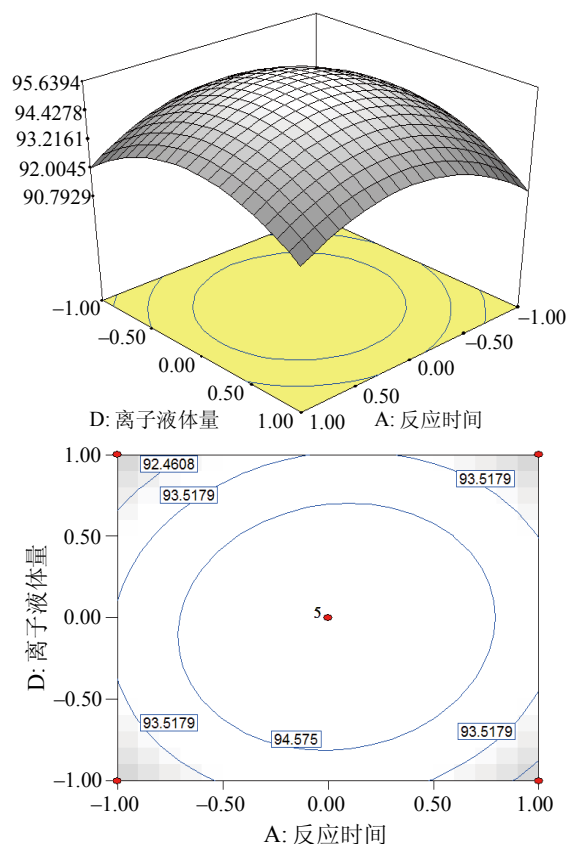


Figure 1. The effect of reaction time and amount of ionic liquid
图 1. 反应时间和离子液体剂量对酯化率影响的响应面图

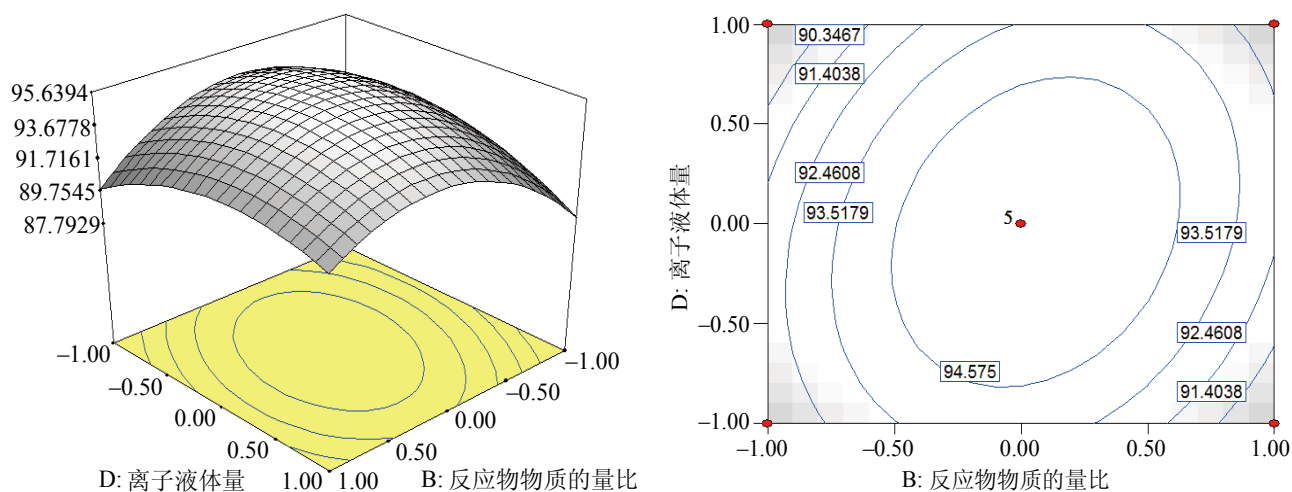


Figure 2. The effect of methanol/oil mole ratio and amount of and amount of ionic liquid
图 2. 反应物质的量比和离子液体剂量对酯化率影响的响应面图

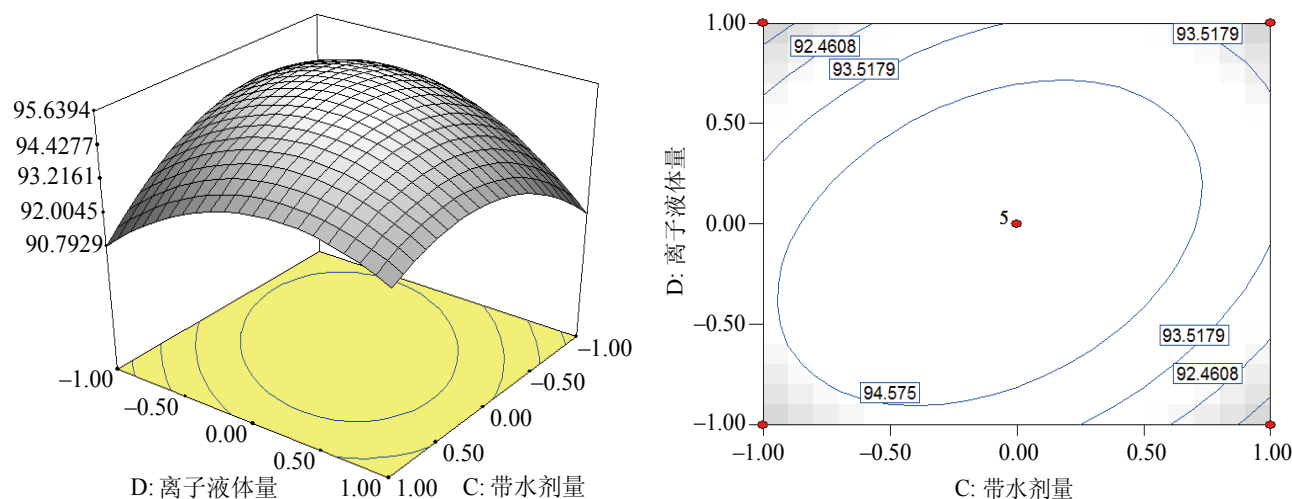


Figure 3. The effect of amount of water carrying agent and amount of ionic liquid
图 3. 带水剂量和离子液体剂量对酯化率影响的响应面图

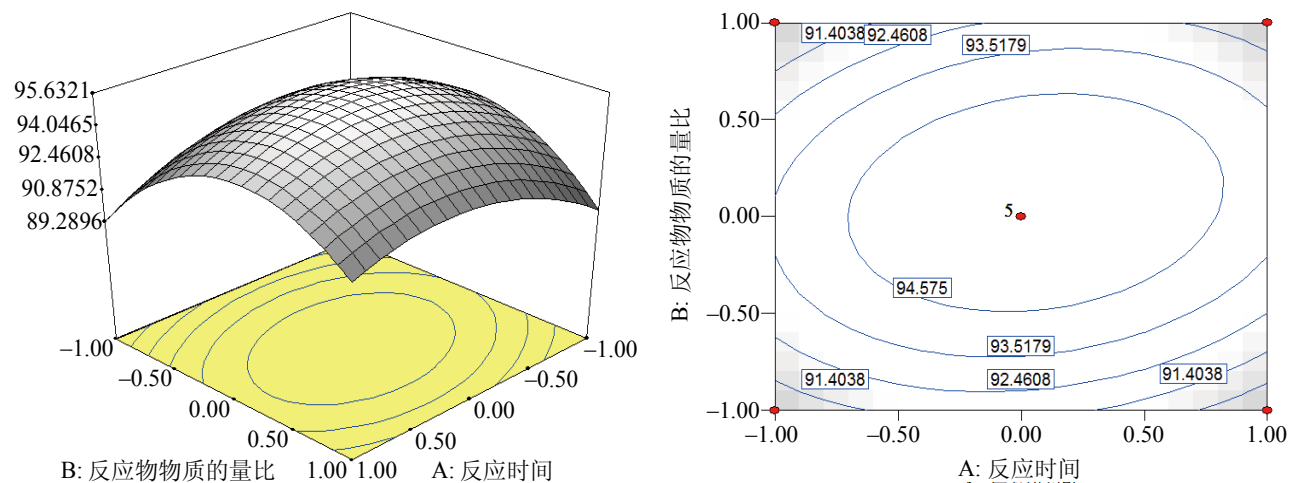


Figure 4. The effect of reaction time and methanol/oil mole ratio
图 4. 反应时间和反应物质的量比对酯化率影响的响应面图

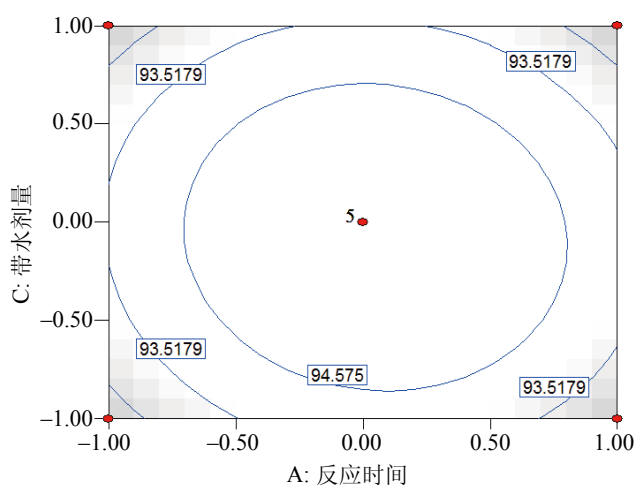
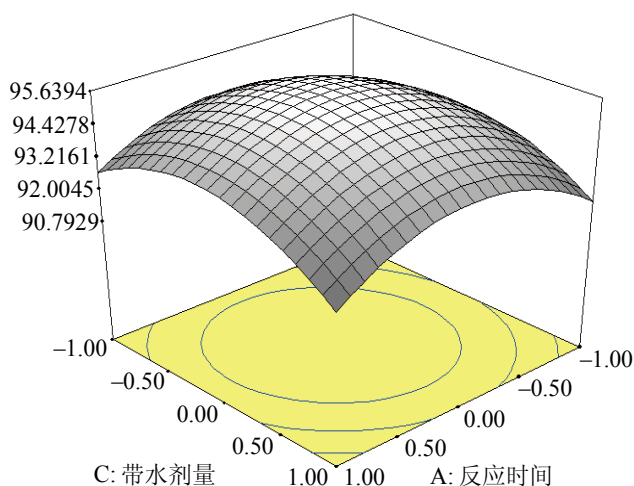


Figure 5. The effect of reaction time and amount of water carrying agent
图 5. 反应时间和带水剂量对酯化率影响的响应面图

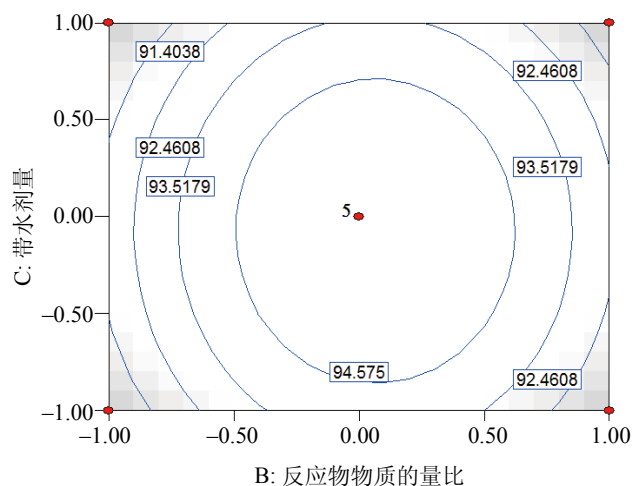
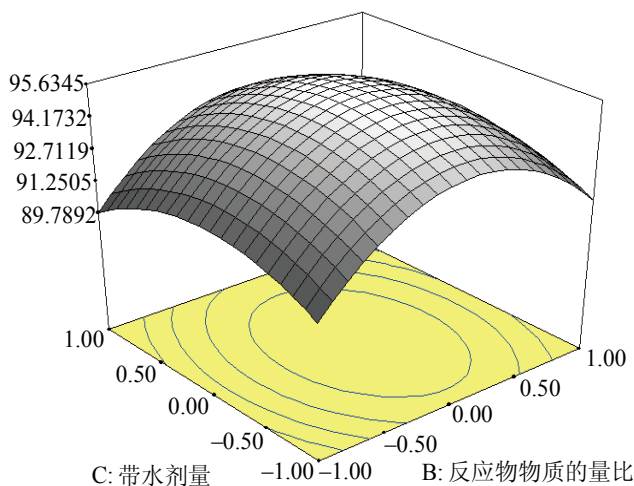


Figure 6. The effect of methanol/oil mole ratio and amount of water carrying agent
图 6. 反应物物质的量比和带水剂量对酯化率影响的响应面图

从图 1 可看出, 离子液体剂量和反应时间对酯化率影响不是很显著。当反应时间一定时, 酯化率随离子液体剂量的增加先增加再缓慢减小, 变化幅度不明显; 当离子液体剂量一定时, 酯化率也随反应时间的变化而稍有所变化。酯化率对离子液体剂量的变化比对反应时间的变化更为敏感, 但离子液体剂量和反应时间的交互效应不太显著, 这与方差分析的结果一致。

从图 2 可看出, 酯化率的等高线呈椭圆形, 表明反应物物质的量比与离子液体剂量相互作用较强, 当离子液体剂量一定时, 酯化率随反应物物质的量比的增加先快速增加达到一个最大值再快速减小; 当反应物物质的量比一定时, 酯化率随离子液体剂量的增加先增大再减小, 变化幅度很小。过程中反应物物质的

量比对酯化率的影响比离子液体剂量的作用效果更为明显, 二者的交互效应显著, 这与方差分析的结果是一致的。

从图 3 可看出, 带水剂和离子液体剂量对酯化率有较明显的影响。当带水剂量一定时, 酯化率随离子液体剂量的增加先增大达到一个最高值然后再快速下降; 当离子液体剂量一定时, 酯化率随带水剂量的增加先增加再减小, 但酯化率的变化幅度很小。酯化率对带水剂量的变化比对离子液体剂量的变化更为敏感, 二者的交互效应显著, 这与方差分析的结果是一致的。

从图 4 可直观看出, 反应物物质的量比对酯化率有非常显著的影响。当反应时间一定时, 酯化率随反

应物物质的量比的增加先快速增大达到最大值时再迅速降低；而反应时间对酯化率的影响则很轻微，当反应物物质的量比一定时，酯化率的变化则不明显。酯化率对反应物物质的量比的变化比对反应时间的变化更为敏感，二者的交互效应显著，这与方差分析的结果一致。

从图 5 可看出，反应时间和带水剂对酯化率都有较明显的影响。当带水剂量一定时，酯化率随着反应时间的变化而先快速增加后缓慢降低。当反应时间一定时，酯化率随带水剂量的增加先增大再减小，但变化趋势没有随反应时间变化的趋势明显，故酯化率对反应时间的变化比对带水剂量的变化更为敏感，因此二者的交互效应不显著，这与方差分析的结果一致。

从图 6 可看出，酯化率的等高线近似呈圆形，说明反应物物质的量比与带水剂量的相互作用很弱。当反应物物质的量比一定时，酯化率对带水剂量的变化不明显；当带水剂量一定时，酯化率随反应物物质的量比的增加先快速增大再迅速降低，结果与图 4 相一致。由图可知酯化率对反应物物质的量比的变化比对带水剂量的变化更为敏感，但二者的交互效应不显著，这与方差分析的结果一致。

3.3. 乙酸正辛酯合成最佳工艺条件确定

结合回归模型的数学分析可知，制备乙酸正辛酯的最佳工艺参数为：反应时间 1.03 h，酸醇物质的量比 1:1.81，带水剂量 9.5 mL， $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{HSO}_4]$ 离子液体剂量 4.93 wt%，在此最佳工艺条件下乙酸正辛酯的酯化率为 95.7%。为检验 RSM 法的可靠性，采用上述最佳反应条件做乙酸正辛酯的酯化试验。考虑到实际操作便利，将最佳合成条件修正为反应时间 1 h，反应物物质的量比 1:1.8，带水剂量 10 mL， $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{HSO}_4]$ 离子液体剂量 5 wt%，在此条件下进行 5 次验证实验，测得的平均酯化率为 95.4%，与理论预测值基本相符，这说明回归方程能够真实地反映各因素对酯化率的影响。优化条件下，对离子液体的稳定性进行考察，结果见表 5。由表可见，离子液体重复使用 5 次后仍具有较好的催化效果。

4. 结论

以 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 为催化剂，乙酸正辛酯的转化率为指标，采用 4 因素 3 水平的中心组合设计，对

Table 5. Cycling ability of the ionic liquid catalyst
表 5. 离子液体催化剂的重复使用性能

循环次数/次	酯化率/%
1	95.4
2	95.0
3	94.2
4	92.9
5	90.6
6	87.8

实验条件进行优化，得到合成乙酸正辛酯的较佳工艺条件： $n(\text{乙酸}):n(\text{正辛醇}) = 1:1.8$ ，反应时间 1 h，离子液体剂量 5%，带水剂用量 10 mL。在此工艺条件下，酯化反应的酯化率达 95.4%。且该离子液体具有较好的重复使用性能，重复使用 5 次后，酯化率仍高于 87.8%。

参考文献 (References)

- [1] L. O. Bernard, R. A. Ford. GRAS substances. Food Technology, 1998, 52(9): 81-91.
- [2] 宋光林, 郭峰, 曾广铭等. 乳香中乙酸辛酯含量的测定[J]. 贵州科学, 2008, 26: 57-60.
- [3] 北京化学试剂公司. 精细化学品手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 857.
- [4] N. D. Marti. Bioengineering techniques for streambank restoration: A review of central european practices. Watershed Restoration Project Report, 1995: 4-9.
- [5] 汤晓君, 刘明武. 沸石分子筛催化合成乙酸辛酯[J]. 大庆石油学院学报, 2008, 32(3): 46-48.
- [6] 韩杰丽, 李海峰, 王自为等. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化合成乙酸辛酯的研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2008, 31(2): 211-214.
- [7] 章爱华, 邓斌, 刘文萍等. 对甲苯磺酸铜催化合成乙酸辛酯[J]. 应用化工, 2009, 38(11): 1586-1588.
- [8] 张小曼. 离子液体催化合成食用香料乙酸辛酯的研究[J]. 中国食品添加剂, 2010, 2: 72-74.
- [9] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, et al. Green processing using ionic liquids and CO_2 . Nature, 1999, 399: 28.
- [10] N. V. Plechkova, K. R. Seddon. Applications of ionic liquids in the chemical industry. Chemical Society Reviews, 2008, 37: 123-150.
- [11] J. X. Wang, Q. Wu, H. S. Li, et al. Research progress of acidic ionic liquids and their applications in catalysis reactions. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 10(27): 1574-1592.
- [12] T. Long, Y. F. Deng, S. C. Gan, et al. Application of choline chloride- xZnCl_2 ionic liquids for prepara of biodiesel. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(2): 322-327.
- [13] L. Yong, C. X. Jie, K. Yang, et al. Synthesis of tributyl citrate using acidic functional ionic liquid as catalyst. Journal of Molecular Catalysis, 2008, 2(22): 105-110.
- [14] X. X. Han, L. X. Zhou. Optimization of process variables in the synthesis of butyl butyrate using acid ionic liquid as catalyst. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1): 459-466.
- [15] 葛静微, 罗均, 李小定等. 响应面分析法优化血红素提取工艺[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 60-64.
- [16] 朱升干, 郑典模, 张晓婕等. 响应面分析法优化乳化石蜡制备工艺[J]. 化学工程, 2010, 6(8): 87-90.

- [17] 章凯, 黄国林, 黄小兰. 响应面法优化微波辅助萃取柠檬皮中果胶的研究[J]. 精细化工, 2010, 27(1): 52-56.
- [18] 吴芹, 董斌琦, 韩明汉等. 新型 Brønsted 酸性离子液体的合成与表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 10(27): 2027-2031.
- [19] 章凯, 黄国林, 黄小兰. 响应面法优化微波辅助萃取柠檬皮中果胶的研究[J]. 精细化工, 2010, 27(1): 52-56.