

一种非离子表面活性剂合成工艺的研究

张金昌,赵宏斌,孟岩,富扬,刘兆滨,朱建民

(辽宁奥克化学股份有限公司,辽宁 辽阳 111003)

摘要:以硝酸镁晶体和硝酸铝晶体为原料,在弱碱性条件下,通过共沉淀法合成出具有水滑石类结构的含 Mg-Al 基复合物酸/碱双活性位催化剂。该催化剂经过花生酸改性后,用 XRD、NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 测试表征发现,改性后的催化剂相比未改性的在性能方面有明显提高。通过固定床反应器对醋酸丁酯的乙氧基化催化工艺进行了研究,结果表明自制 Mg-Al 基复合物酸/碱双活性位催化剂经过花生酸改性后反应活性明显提高,产物乙二醇丁醚醋酸酯 1-EBAC 和 2-EBAC 含量显著增大,产品分布变窄。

关键词:非离子表面活性剂;乙二醇丁醚醋酸酯;水滑石;固定床

中图分类号:TQ423.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-1803(2017)02-0073-04

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2017.02.003

Synthesis of a kind of nonionic surfactant with a modified catalyst

ZHANG Jin-chang, ZHAO Hong-bin, MENG Yan, FU Yang, LIU Zhao-bin, ZHU Jian-min

(Liaoning Oxiranchem Co., Ltd., Liaoyang, Liaoning 111003, China)

Abstract: A catalyst containing Mg-Al composite with both acidic and basic activities and structure similar to that of hydrotalcite was prepared by co-precipitation method under weak alkaline condition using magnesium nitrate crystal and aluminum nitrate crystal as starting materials. The prepared catalyst, after modified with arachidic acid was tested and characterized by X-ray diffraction (XRD), NH₃-temperature programmed desorption (NH₃-TPD) and CO₂-TPD. Then the modified catalyst was applied in ethoxylation of butyl acetate with a fixed bed reactor. Results showed that the prepared and modified catalyst displays conspicuous enhancement of activity for the conversion. The content of targeted products, ethylene glycol butyl ether acetate 1-EBAC and 2-EBAC is higher as well as their carbon number distribution is narrower.

Key words: nonionic surfactant; ethylene glycol butyl ether acetate (EBAC); hydrotalcite; fixed bed

乙二醇丁醚醋酸酯(EBAC)又名丁基溶纤剂醋酸酯,是非常重要的、具有高附加值的非离子表面活性剂。其中,单乙二醇丁醚醋酸酯(1-EBAC)是一种具有多官能团的高沸点溶剂,被广泛用于金属、家具喷漆和涂刷漆等高档油漆的溶剂,此外可用作乳胶漆的助聚剂,它对多种漆有着优良的溶解性能,使其在多彩涂料和乳液涂料中获得了广泛的应用^[1]。二乙二醇丁醚醋酸酯(2-EBAC)为无色透明液体,沸点 246 °C,在感光材料中可以作为成色剂的溶剂^[1]。全球醇醚醋酸酯较大的生产国是美国、德国和日本,而在国内的应用尚处于起步阶段,因此,国内有很大的潜在

市场。目前 1-EBAC 的主要合成方法是以醋酸与乙二醇丁醚为原料的直接酯化法。传统工艺大多采用无机酸作为催化剂,其缺点是副反应多、设备容易腐蚀、废水量大、易造成环境污染^[2]。2-EBAC 是以二乙二醇丁醚与醋酸为原料,浓硫酸为催化剂直接进行酯化反应而得,由于浓硫酸腐蚀设备,需碱洗、水洗过程,三废排放量大,且副反应多,色泽深,影响产品质量,产品收率低。

1981 年, Hoechst 公司^[3]开发了以四氯化锆和三乙胺的复合物为催化剂催化乙酸乙酯与环氧乙烷反应合成乙二醇单乙醚乙酸酯;浙江大学的胡蔚秋等^[4]也

收稿日期:2016-07-07;修回日期:2017-01-18

基金项目:江苏省“博士集聚计划”企业创新人才资助项目(苏人才办[2013]42号);辽宁省精细化工协同创新中心资助项目(2015);扬州市“绿扬金凤计划”优秀博士人才资助项目(yzlyjfh2013YB085)

作者简介:张金昌(1975-),男,辽宁辽阳人,高级工程师,博士,电话:(0419)5588878, E-mail:jinchangzhang2007@163.com。

依此原理应用三氯化铝和三乙胺的复合物催化乙酸乙酯与环氧乙烷反应合成乙二醇单乙醚乙酸酯。1987年,Vista公司^[5]首先开发了烷氧基化铝和烷氧基化钙的复合物催化长链烷基脂肪酸酯与环氧乙烷的插入式乙氧基化反应;四年后该公司在此基础上改进了烷氧基的结构发明了新型钙基催化剂^[6],并用经结构改造的新催化剂催化油脂与环氧乙烷的插入式乙氧基化反应^[7];Henkel公司^[8]在此基础上研究了碱土金属盐催化剂催化长链脂肪酸酯与环氧乙烷的一步法插入式乙氧基化反应。中国日用化学工业研究院^[9,10]开发了负载型钙基催化剂用于长链脂肪酸甲酯和椰子油脂的乙氧基化反应。目前,日本Lion油脂公司^[11,12]、Condea Vista公司^[13,14]以及国内的中国日用化学工业研究院^[15]、江南大学^[16-18]等在一部法乙氧基化反应催化剂开发方面都积累了丰富的经验。近年来,本课题组^[19,20]对醋酸丁酯一步法乙氧基化反应也进行了系列研究,但此类型的催化剂由于其强度差,通常只能在BUSS、PRESS等半间歇反应器中进行评价,很少能够在列管式固定床反应器等连续装置上进行评价,并取得较好结果。本文使用固定床装置采用自行开发的含Mg-Al基复合物酸/碱双活性位的水滑石类催化剂,考察其催化醋酸丁酯一步法乙氧基化反应合成乙二醇丁醚醋酸酯(1-EBAC和2-EBAC)的催化性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

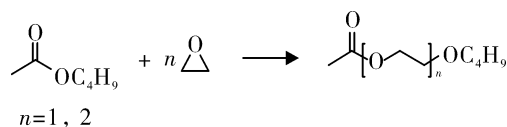
醋酸丁酯(BAC)、异丙醇、硝酸镁($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、硝酸铝($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$),分析纯,天津市光复精细化工研究所;氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3),分析纯,沈阳锦弘化工有限公司;氨水($w=25\% \sim 28\%$)、花生酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;环氧乙烷(EO),工业级,中国石油辽阳石化分公司;2ZB-1L10双柱塞微量泵,北京卫星制造厂;D/Max 2400型X射线衍射仪,日本Rigaku公司;CHEMBET-3000型化学吸附分析仪,美国Quantachrome公司;固定床装置(自制):由反应管内径为10 mm的不锈钢制成,电加热炉由CSWT智能温控表控制,催化剂床层温度用UGU808型温控表测量,原料醋酸丁酯和环氧乙烷分别由两台2ZB-1L10双柱塞微量泵输送。

1.2 实验方法

Mg-Al基复合物酸/碱双活性位水滑石类催化剂的合成过程参考文献[19-22]。称取0.75 mol

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 晶体和0.376 mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 晶体溶解于1 L去离子水中,配成 $Al(NO_3)_3$ 和 $Mg(NO_3)_2$ 的混合溶液。将300 mL 0.9 mol/L的 Na_2CO_3 溶液加入到上述混合溶液中。再用2.25 mol/L的NaOH调节溶液的pH至碱性(pH=9.5~10.5)。然后在室温下继续搅拌混合溶液约5~6 h,抽滤、洗涤至中性,在80℃烘箱中烘干过夜。取烘干后的样品10 g,加入到含花生酸2.5 g/L的异丙醇溶液中,加热至溶液沸腾并冷却回流约2 h,待反应完成后,冷却至室温,将生成物抽滤、洗涤至中性,在80℃烘箱中烘干过夜,最后在马弗炉中于500℃下焙烧5 h,再将其进行成型处理即得到最终的Mg-Al金属复合物催化剂。将经过花生酸改性的焙烧后催化剂标记为LDH-1,未改性、未焙烧的催化剂标记为LDH-2,未改性、未焙烧的催化剂标记为LDH-3。

醇醚醋酸酯的催化反应条件为:温度120~150℃;EO压力0.4 MPa;酯烷摩尔比1:1~5:1;质量空速2.5~4.1 h⁻¹;催化剂用量2 g。反应后的产物经冷却后进行气液分离,得到目标产物1-EBAC和2-EBAC。反应式为:



检测到的副产物分别为:从三乙二醇丁醚醋酸酯(3-EBAC)到六乙二醇丁醚醋酸酯(6-EBAC);从乙二醇丁醚(1-EGBE)到六乙二醇丁醚(6-EGBE);乙二醇单醋酸酯(1-EGMA)、乙二醇单醋酸酯(2-EGMA);乙二醇双醋酸酯(1-EGDA);二氧六环。反应物BAC和EO的转化率以及产物1-EBAC和2-EBAC的选择性的计算方法,参照文献[19]。

1.3 性能表征

对合成的水滑石类Mg-Al基复合物酸/碱双活性位催化剂进行了成型处理与性能表征。通过X射线衍射仪(XRD)对催化剂结构进行表征,测试条件为:使用Cu/Kα射线源,石墨单色器,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描速度0.02(°)/s,扫描范围 $2\theta=10 \sim 80^\circ$ 。通过CHEMBET-3000型化学吸附分析仪测试催化剂的酸碱性,分别采用NH₃和CO₂程序升温脱附法(NH₃-TPD和CO₂-TPD)来分析其总酸量和总碱量。采用气相色谱仪通过内标法分析EO加成物的组成,色谱条件为:HP-5毛细管柱(30 m×0.53 mm, 0.5 μm),柱温310℃,气化温度310℃,氢火焰检测器(FID),检测温度320℃,载气N₂。

2 结果与讨论

2.1 Mg-Al 基复合物催化剂结构表征

图1为Mg-Al基复合物酸/碱双活性位催化剂的XRD谱图。由图1可知,未经过花生酸改性、未焙烧的催化剂样品LDH-3有强的吸收峰,说明合成的催化剂样品LDH-3具有水滑石类的层状结构,并且有较好的结晶度。而经过焙烧的催化剂样品LDH-1和LDH-2的强吸收峰明显右移,表明样品受热分解生成Mg-Al氧化物的复合相。当焙烧温度高于500℃时,(015)、(018)和(110)三组衍射峰强度明显降低并且峰形变宽,而其余的衍射峰都消失,说明生成了Mg(Al)O型复合氧化物。其中晶面指数(018)、(110)和(015)分别对应于MgO相(方镁石)、Mg(Al)O相和Al₂O₃相。在未经过花生酸处理的样品LDH-2和LDH-3中,衍射角 $2\theta = 29^\circ$ 时有明显的吸收峰,对应于MgO的(009)晶面。该处出现较强的吸收峰,可能是由于较高的结晶度或者较大的粒子尺寸所导致的,这一点和Mackenzie等^[23]的报道是一致的。而经过花生酸处理的样品LDH-1,晶面(009)的衍射峰消失,这可能是由于生成了高分散的MgO或者更小的MgO晶粒。样品LDH-2在(018)晶面的衍射峰属于MgO相的特征吸收峰,而且有较强的吸收强度,可能是由于焙烧后生成了较大的MgO晶粒所导致的。而样品LDH-1在(018)晶面的衍射峰明显减弱,这表明经过花生酸处理再焙烧后,生成了晶粒更小或者分散度更高的MgO粒子。

根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 计算不同晶面的面间距(d)以及(110)晶面的晶胞参数(a_0),计算结果如表1所示。由表1可以看出,样品LDH-1、LDH-2的 d 值和 a_0 值逐渐减小,这可能是由于样品被有机酸改性所致。

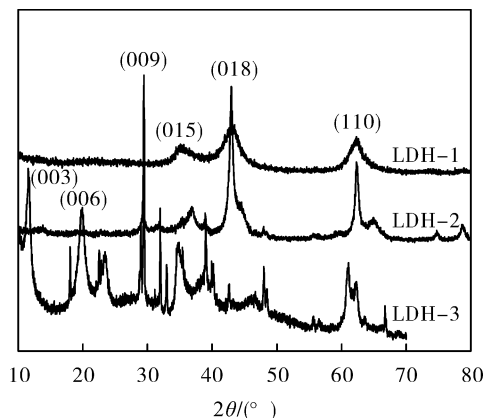


图1 合成催化剂的XRD谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the prepared catalysts

表1 合成催化剂的晶面和晶格参数

Tab. 1 Calculation of lattice parameters and basal planes for the prepared catalysts

样品名称	$2\theta/(\circ)$			d/nm			晶胞参数 a_0/nm
	(015)	(018)	(110)	(015)	(018)	(110)	
LDH-1	33.12	41.98	61.12	0.270	0.215	0.152	0.176
LDH-2	35.08	43.40	62.35	0.255	0.208	0.149	0.172

如图2所示,分别通过NH₃-TPD和CO₂-TPD测定了催化剂样品LDH-1和LDH-2的酸性和碱性位强弱。图2a为NH₃-TPD脱附曲线,由图2a可以看出,在175~225℃之间样品LDH-1有明显的吸收峰,这是由于弱酸性位吸附NH₃产生的吸收峰,而样品LDH-2几乎无任何吸收峰。图2b为CO₂-TPD脱附曲线,在170~220℃之间样品LDH-1和LDH-2都有一个较宽的CO₂吸收峰,这可能是由于具有酸性的CO₂和OH⁻(或氧原子)相互作用形成的。而在乙氧基化反应中,反应活性的快慢与催化剂的酸、碱性都有直接的关系,所以考察催化剂的酸、碱中心对于具有双功能活性中心的催化剂高效催化乙氧基化反应是非常有必要的。

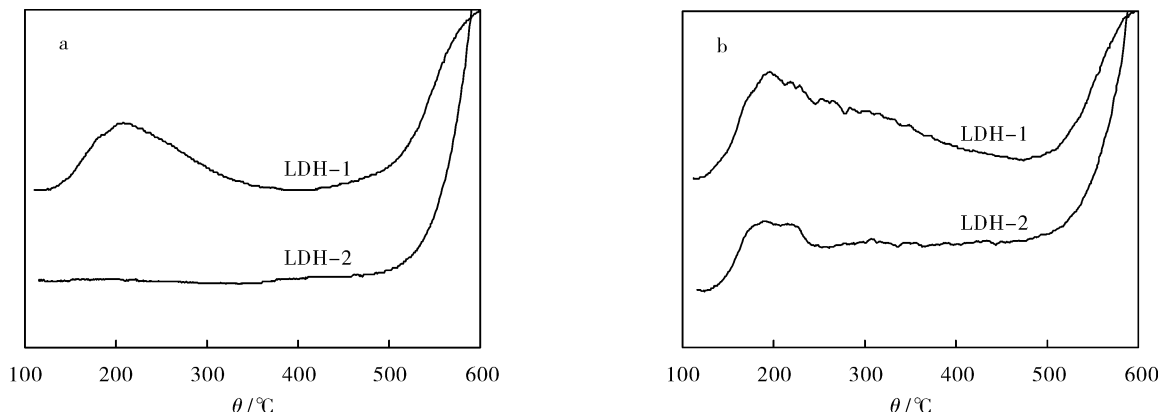


图2 合成催化剂的NH₃-TPD谱图(a)和CO₂-TPD谱图(b)

Fig. 2 NH₃-TPD (a) and CO₂-TPD (b) of the prepared catalysts

2.2 酯烷比对催化剂选择性的影响

从笔者所在课题组^[19]近期的研究中发现:在高压釜中催化剂 LDH-1 比 LDH-2 和 LDH-3 具有更高的催化活性,并进行了详细讨论,这里就不赘述。在本文中,笔者主要考察在固定床装置上,以 LDH-1 为催化剂,进行醋酸丁酯的直接插入式乙氧基化反应,生成 1-EBAC 和 2-EBAC。因为 EO 几乎被完全转化掉,所以反应的转化率是通过原料 BAC 来计算的。

使用 LDH-1 催化剂,考察了原料酯烷摩尔比对 BAC 转化率和产物选择性的影响,反应条件:压力 0.4 MPa,温度 150 ℃,质量空速 3.4 h⁻¹,进料量 EO 为 0.01 ~ 0.05 mL/min, BAC 为 0.13 mL/min,催化剂用量 2 g。结果如表 2 所示,随着酯烷比从 1:1 增加到 5:1,虽然 BAC 的转化率显著地降低,从 45.4% 下降到 10.9%,但是目标产物的选择性却明显升高了,从 32.0% 提高到 40.7%。当酯烷比为 5:1 时,1-EBAC 能够达到最高的选择性约为 22.4%,催化剂的活性为 0.11 g/(g·min)。所以酯烷比是该反应的重要变量之一,它能够显著地影响 BAC 的转化率和目标产物(1-EBAC 和 2-EBAC)的选择性。

表 2 酯烷比对催化剂 LDH-1 选择性的影响

Tab. 2 Effect of molar ratios of starting materials on selectivity of LDH-1

	酯烷比			
	1:1	1.7:1	2.5:1	5:1
BAC 转化率/%	45.4	31.3	24.7	10.9
1-EBAC 选择性/%	15.9	16.7	17.6	22.4
2-EBAC 选择性/%	16.1	15.5	12.8	18.3
3-EBAC 选择性/%	16.8	15.8	12.2	15.8
4-EBAC 选择性/%	16.1	15.9	11.8	13.2
5-EBAC 选择性/%	14.9	13.3	11.4	11.2
6-EBAC 选择性/%	13.6	13.2	10.5	9.2
1-EGBE 选择性/%	2.31	3.11	8.51	3.82
2-EGBE 选择性/%	0.87	1.65	3.77	1.63
3-EGBE 选择性/%	0.81	1.02	2.72	1.05
4-EGBE 选择性/%	0.82	1.21	2.56	0.87
5-EGBE 选择性/%	0.76	1.28	2.71	0.74
6-EGBE 选择性/%	0.72	1.14	2.76	0.63
1-EGMA 选择性/%	0.24	0.15	0.30	0.56
2-EGMA 选择性/%	0	0	0.19	0.36
1-EGDA 选择性/%	0	0	0.16	0.17
二氧六环选择性/%	0.07	0.04	0.02	0.02

在固定床装置下,对 BAC 进行直接插入式乙氧基化反应的较佳反应条件:催化剂 LDH-1 用量 2 g、反

应压力 0.4 MPa、反应温度 150 ℃、质量空速 3.4 h⁻¹、酯烷比 5:1。在此条件下,得到的反应结果为:BAC 的转化率 10.9%,1-EBAC 和 2-EBAC 的选择性分别为 22.4% 和 18.3%,催化剂 LDH-1 的活性为 0.11 g/(g·min)。

3 结论

低聚的 EBAC,是溶剂领域类常见的非离子型表面活性剂,本文采用一种改性的水滑石作为酸碱双功能催化剂对于不含有活泼氢的原料如 BAC 进行直接插入式乙氧基化反应来合成 EBAC。通过在固定床装置上进行 BAC 的乙氧基化反应,催化剂 LDH-1 表现出较高的 BAC 转化率和相对窄的 EBAC 低加成产物。这种新的合成方法的优点主要表现在:缩短了生产低聚的 EBAC 工艺流程;具有较高的 BAC 转化率和目标产物(1-EBAC 和 2-EBAC)的窄分布;催化剂对反应设备无腐蚀,能够显著地降低在未来工业生产中的设备投资。

参考文献:

- [1] The Dow Chemical Company. Product safety assessment: diethylene glycol butyl ether acetate [EB/OL]. <http://www.dow.com/homepage/disclosure.html>.
- [2] 周蓓蕾,方岩雄,王蔚翔,等. N-甲基吡咯烷酮硫酸氢盐催化合成乙酸环己酯[J]. 日用化学工业,2008,38(6):378-381.
- [3] Chem S U, Horst S. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern von Alkylenglykolethern; DE2951080 [P]. 1981-07-02.
- [4] 胡蔚秋,严默林. 环氧乙烷一步合成乙二醇单烷基醚乙酸酯[J]. 高等化学工程学报,1998,12(3):277-281.
- [5] Leach B E, Shannon M L, Wharry D L. Alkoxylation process using calcium based catalysts; US4775653 [P]. 1988-10-04.
- [6] Leach B E, Lin J, Aeschbacher C L, et al. Process for alkoxylation of esters and products produced therefrom; US5220046 [P]. 1993-06-15.
- [7] Weerasooriya U, Robertson D T, Lin J, et al. Process for alkoxylation of ester and products produced therefrom; US5386045 [P]. 1995-01-13.
- [8] Behler A, Ploog U. Use of alkaline earth salts of polycarboxylic acid monoesters as alkoxylation catalysts; US4996364 [P]. 1991-02-26.
- [9] 刘广宇,孙永强,李秋小. 椰子油脂乙氧基化物的合成[J]. 日用化学工业,2007,37(6):374-377.
- [10] 赵艳涛,孙永强,康保安. 月桂酸甲酯烷氧基化反应动力学研究[J]. 日用化学工业,2009,39(5):297-300.
- [11] Hama I, Sasamoto H, Okamoto T. Influence of catalyst structure on direct ethoxylation of fatty methyl esters over Al-Mg composite oxide catalyst [J]. J Am Oil Chem Soc, 1997,74(7):817-822.
- [12] Hama I, Okamoto T, Hidai E, et al. Direct ethoxylation of fatty methyl ester over Al-Mg composite oxide catalyst [J]. J Am Oil Chem Soc, 1997,74(1):19-24.

(下转第 117 页)

- [2] 秦卫善,苗晨琳,王晓哈,等. 日化产品中甲醛的危害及分析方法研究进展[J]. 日用化学品科学,2016,39(4):30-33.
- [3] 王敏荣,李松青. 分光光度法测定化妆品中甲醛[J]. 环境与健康杂志,1994(5):228-229.
- [4] 石华为,闫士翠,董凤婵. 香料叶醇及叶醇酯中甲醛含量的检测[C]//第九届中国香料香精学术研讨会论文集. 北京:中国香料香精化妆品工业协会,2012:110-113.
- [5] 邵仕萍,相大鹏,李华斌,等. 乙酰丙酮衍生化高效液相色谱-荧光检测法测定食品中的甲醛[J]. 食品科学,2015,36(16):241-245.
- [6] 黄晓兰,黄芳,林晓珊,等. 气相色谱质谱法测定食品中的甲醛[J]. 分析化学,2004,32(12):1617-1620.
- [7] 陈笑梅,施旭霞,朱卫建,等. 高效液相色谱直接测定甲醛衍生物反应条件的研究[J]. 分析化学,2004,32(11):1489-1491.
- [8] 吴新华,朱瑞芝,陆舍铭,等. 高效液相色谱法测定香精中甲醛的含量[J]. 化学试剂,2010,32(9):817-818.
- [9] 姜获,侯晓虹,康利荣. 2,4-二硝基苯胍吸收液法测定空气中醛、酮类化合物[J]. 环境保护科学,2010,36(5):56-58.
- [10] 董树清,王利涛,张霞,等. 高效液相色谱法测定地沟油中脂肪醛类物质[J]. 食品工业科技,2013,34(11):313-316.

(编辑:周婷)

(上接第72页)

- [9] Wasserscheid P, van Hal R, Bösmann A. 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate: an even 'greener' ionic liquid [J]. Green Chem, 2002, 4(4):400-404.
- [10] Jiao Jingjing, Dong Bin, Zhang Huina, et al. Aggregation behaviors of dodecyl sulfate-based anionic surface active ionic liquids in water [J]. J Phys Chem B, 2011, 116:958-965.
- [11] 焦静静. 新型离子液体型表面活性剂在水溶液中的胶束化行为[D]. 济南:山东大学,2013.
- [12] 程妮. 表面活性离子液体构筑的分子有序聚集体[D]. 济南:山东大学,2015.
- [13] Liu Xuefeng, Dong Lili, Fang Yun. A novel zwitterionic imidazolium-based ionic liquid surfactant: 1-carboxymethyl-3-dodecylimidazolium inner salt [J]. J Surfact Deterg, 2011, 14:497-504.
- [14] 胡洁,林泽云,黄以军. 1-(2-羟丙基磺基)-3-十二烷基咪唑内盐的合成与性能[J]. 日用化学工业,2012,42(10):19-23.
- [15] Yoshizawa M, Hirao M, Ito - Akita K, et al. Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers [J]. J Mater Chem, 2001, 11(4):1057-1062.
- [16] 刘国宇,顾大明,刘海燕,等. 系列离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂在水溶液中的分子动力学模拟[J]. 化学学报,2012,70(1):6-14.
- [17] Chang Tao, He Leqin, Zhang Xiaojing, et al. Brønsted acid surfactant-combined dicationic ionic liquids as green catalysts for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36:982-986.
- [18] 刘靖平,任周阳,赵元鸿,等. 几种新型离子液体的合成[J]. 有机合成,2004,24(9):1091-1094.
- [19] 刘国宇,顾大明,刘海燕,等. 离子液体双子咪唑表面活性剂的合成[J]. 哈尔滨工业大学学报,2013,45(7):72-78.
- [20] 张路. 离子液体型表面活性剂的合成及性能研究[D]. 贵阳:贵州大学,2015.
- [21] 谭景林,肖梅红,文军. Bola型离子液体基有机硅表面活性剂的合成及表面活性[J]. 日用化学工业,2015,45(6):315-318.
- [22] 王军,陈翔,杨许召,等. Bola型非对称阳离子表面活性剂的合成及性能研究[J]. 日用化学工业,2014,44(12):661-665.

(编辑:曹玉英)

(上接第76页)

- [13] Cox M F, Weerasooriya U. Impact of molecular structure on the performance of methyl ester ethoxylates [J]. J Surfactants Deterg, 1998, 1(1):11-22.
- [14] Cox M F, Weerasooriya U, Filler P, et al. Methyl ester propoxylates [J]. J Surfactants Deterg, 1998, 1(2):167-175.
- [15] 李得志,孙永强,杨秀全,等. 蓖麻油酸甲酯乙氧基化物的合成及物化性能[J]. 精细石油化工,2006,23(4):54-57.
- [16] 杨澄宇,方云,陈健,等. 天然油脂一步法烷氧基化及其产物乳化性能研究[J]. 精细化工,2004,21(4):262-264,278.
- [17] 沈永安,方云,王义友,等. 环氧乙烷嵌入乙酸乙酯合成(低聚)乙二醇醚乙酸酯[J]. 精细化工,2005,22(9):712-714.
- [18] Xia Y M, Shen Y A, Ji S R, et al. One-step production of alkoxyated ethyl acetate with narrow adduct distribution [J]. J Chem Technol Biot, 2007, 82(1):47-50.
- [19] Zhang J C, Shi L, Meng Y, et al. A highly efficient layered double hydroxide catalyst for direct ethoxylation of butyl acetate to oligo-ethylene glycol butyl ether acetates [J]. Appl Organometal Chem, 2016, 30(6):451-457.
- [20] 张金昌,安维中,孟岩,等. 醋酸丁酯一步法乙氧基化合成聚乙二醇丁醚醋酸酯[J]. 日用化学品科学,2014,37(9):59-64.
- [21] 朱建民,刘兆滨,周立明,等. 一种复合金属氧化物的制备方法以及一种醇醚羧酸酯的合成方法:CN104707587A [P]. 2013-12-12.
- [22] 张金昌,石磊,郭新闻,等. 水和丙酮的介质中以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂合成纳米空心球[J]. 日用化学工业,2015,45(4):201-205.
- [23] Mackenzie K J D, Meinhold R H, Sherriff B L, et al. ²⁷Al and ²⁵Mg solid-state magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of hydrotalcite and its thermal decomposition sequence [J]. J Mater Chem, 1993, 3(12):1263-1269.

(编辑:李保林)