

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.024

环保型增塑剂柠檬酸正丁酯的绿色合成工艺

胡雯珊¹, 陈金伟², 冯安生², 邹训重², 张平¹, 黎彧²

(1. 广州大学化学化工学院, 广州 510006; 2. 广东轻工职业技术学院广东省特种建筑材料及其绿色制备工程技术研究中心 / 佛山市特种功能性建筑材料及其绿色制备技术工程中心, 广州 510300)

摘要: 围绕环保型增塑剂柠檬酸正丁酯传统合成工艺中存在的设备腐蚀性强、二次污染大、反应时间长等问题, 分析反应过程中可能对产率影响的因素, 通过对催化剂丝光沸石进行金属离子改性, 进而探讨了微波协同改性丝光沸石高效催化合成柠檬酸正丁酯的绿色工艺条件。通过控制单因素实验, 对多种金属离子改性丝光沸石的催化性能进行了比较, 研究了无水柠檬酸与正丁醇物质的量之比(酸醇比)、改性催化剂的用量、微波辐照功率、微波辐照时间、反应温度等实验条件对柠檬酸正丁酯产率的影响, 同时对催化剂进行了回收实验处理。结果表明, Al^{3+} 改性后的丝光沸石具有较好的催化性能, 是合成柠檬酸正丁酯时最适宜的催化剂, 最适宜合成工艺为酸醇比 1 : 4、催化剂用量为无水柠檬酸质量的 3%、微波辐照功率为 500 W、辐照时间 6 min、反应温度 130℃, 合成产物的产率可达 91.7%, 催化剂二次循环回收使用后合成产物的产率达 87.4%。

关键词: 增塑剂; 丝光沸石; 微波; 催化剂; 柠檬酸正丁酯; 合成工艺

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0129-05

Green Synthesis Process of Plasticizer Tri-n-Butyl Citrate

Hu Wenshan¹, Chen Jinwei², Feng Ansheng², Zou Xunzhong², Zhang Ping¹, Li Yu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Research Center for Special Building Materials and Its Green Preparation Technology / Foshan Research Center for Special Functional Building Materials and Its Green Preparation Technology, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China)

Abstract : Aim at the problems of strong corrosion, large secondary pollution and long reaction time in the traditional synthesis process of eco-friendly plasticizer tri-n-butyl citrate, the factors that may affect the yield of tri-n-butyl citrate in the process of synthesis were analyzed. By modifying the catalyst mercerized zeolite with metallic ion, the green process synthesis conditions of tri-n-butyl citrate catalyzed by synergism of microwave and mercerized zeolite efficiently were discussed. Through control single variable method, the catalytic properties of various metal ion modified mercerized zeolites were compared, and the effects of molar ratio of anhydrous citric acid and n-butanol (acid alcohol ratio), modified catalyst content, microwave irradiation power, microwave irradiation time and reaction temperature on the yield of tri-n-butyl citrate were studied. Meanwhile, the recycle experiment of mercerized zeolite was done. The experimental results show that Al^{3+} modified mercerized zeolite is the most suitable catalyst for synthesis of n-butyl citrate and has better catalytic performance, the most suitable synthesis process conditions are that acid alcohol ratio is 1 : 4, modified catalyst content is 3% of mass of anhydrous citric acid, microwave irradiation power is 500 W, microwave irradiation time is 6 min, reaction temperature is 130℃, and the yield of tri-n-butyl citrate can reach 91.7%. After secondary recycling of catalyst, the yield of tri-n-butyl citrate is 87.4%.

Keywords : plasticizer ; mercerized zeolite ; microwave ; catalyst ; tri-n-butyl citrate ; synthesis process

基金项目: 广东省高等职业院校珠江学者岗位计划项目 (2015, 2018), 广东轻院珠江学者人才类项目 (RC2015-001), 广东省自然科学基金项目 (2016A030313761), 生物无机与合成化学教育部重点实验室开放基金项目 (2016), 广东省高校创新团队项目 (2017GKCXTD001, 2017GWCXTD002), 广州市科技计划项目 (201904010381), 广东省教育厅特色创新类项目 (2017GKTSCX005, 2017GkQNCX004), 广东轻院优秀青年基金项目 (KJPY003, KYTD2018-009, QN2018-007), 广东轻工职业技术学院 2017 年科技成果培育项目 (KJPY002), 广东轻工职业技术学院 2017 年拔尖人才自选项目 (IB040103)

通讯作者: 邹训重, 硕士, 工程师, 主要从事绿色有机合成的研究 E-mail : zouxunzhonggy@126.com

收稿日期: 2019-04-29

引用格式: 胡雯珊, 陈金伟, 冯安生, 等. 环保型增塑剂柠檬酸正丁酯的绿色合成工艺 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7) : 129-133.

Hu Wenshan, Chen Jinwei, Feng Ansheng, et al. Green synthesis process of plasticizer tri-n-butyl citrate[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7) : 129-133.

增塑剂可以提高塑料加工时的可塑性和流动性,改善塑料制品的韧性,广泛应用于食品包装、器具、儿童玩具、个人卫生用品、PVC造粒、搪胶滴塑制品、香烟过滤嘴等方面。近年来,随着我国台湾食品塑化剂风波、酒鬼酒塑化剂事件相继发酵,塑料添加剂中的增塑剂成为人们关注的焦点^[1-2]。目前市场上使用最多的邻苯类、对苯类增塑剂,因其含有苯系列有害物质,长期接触会对人体产生一定的生理毒性。然而国内环保型增塑剂产品在增塑剂使用总量中的占比还不到30%,远达不到欧盟REACH法案, RoHS, WEEE指令和国内塑料制品绿色、安全法规的要求,所以环保型增塑剂的研究具有重要的现实意义^[3-4]。

柠檬酸酯类增塑剂为国外主推的无毒增塑剂,被美国食品药品监督管理局(FDA)认证为可用于食品药品包装的环保型增塑剂。柠檬酸正丁酯增塑剂挥发性小、增塑效率高,与大部分高分子塑料有良好的相容性,主要用于聚氯乙烯、乙酸纤维素等,是代替邻苯二甲酸酯类增塑剂的首选绿色环保产品^[5-6]。柠檬酸正丁酯是以无水有机柠檬酸和正丁醇为原料,在催化剂作用下合成的。传统合成柠檬酸正丁酯的方法多采用浓硫酸作为催化剂,但浓硫酸催化反应存在副反应多、腐蚀设备严重、后期废液处理成本高,环境污染大等缺点^[7-8]。随着催化工业的发展,新型催化剂不断出现^[10-13],分子筛类作为其中的一种催化剂,有催化选择性高、副反应少,催化效果稳定等优点,如果辅助高效节能的微波辐照,则可大幅提高合成反应的速度和效率。丝光沸石作为分子筛类催化剂的一种,具有低廉易得的优点,在反应结束后,可不经中和水洗,直接抽滤即可从反应体系中除去。笔者采用丝光沸石来替代浓硫酸作为催化剂,通过负载金属离子改善其催化性能,然后在微波辅助催化的作用下,高效快速催化合成柠檬酸正丁酯,该工艺具有较好的应用前景^[14-15]。

1 实验部分

1.1 主要原料

丝光沸石:南开大学催化剂厂;

无水柠檬酸、正丁醇、柠檬酸正丁酯标准品:Adamas,上海泰坦科技股份有限公司;

其它所用试剂:分析纯,市售。

1.2 主要仪器及设备

马弗炉: SX2-2.5-10型,扬州市赛思检测设备有限公司;

鼓风干燥箱: SHA101-0型,上杭仪器有限公司;

微波合成反应仪: WF-4000型,广州市授科仪器科技有限公司;

气相色谱仪: GC-7860型,带有 Rtx-5ms 交联弹性毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)和氢离子火焰检测器(FID),上海宜友有限公司。

1.3 实验方法

(1) 催化剂的改性及活化。

取适量的丝光沸石,配制不同金属盐溶液,采用浸渍法对催化剂进行改性,改性后的催化剂经抽滤后 105℃烘干;调节马弗炉温度为 300℃,活化催化剂 3 h,研磨成粉末,储存于干燥箱中,待用。

(2) 柠檬酸正丁酯的合成。

采用改性后的丝光沸石来替代浓硫酸作为催化剂,在微波辅助催化的作用下,高效快速地合成柠檬酸正丁酯,其合成反应式如图 1 所示。柠檬酸正丁酯的合成产率可能与柠檬酸/正丁醇物质的量之比(酸醇比)、催化剂的用量、微波辐照功率、微波辐照时间、反应温度等多种实验条件有关,通过单因素试验,确定每一个变量最适宜的条件。

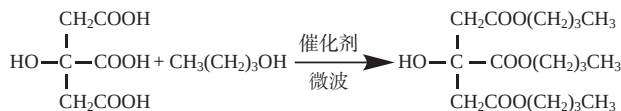


图 1 柠檬酸正丁酯合成反应式

1.4 产率测试

(1) 设定气相色谱仪测试工作参数。

进样口温度为 300℃, FID 温度为 280℃,进样体积 2 μL,柱流速 1.2 mL/min,分流比为 20:1,载气为高纯氮气(99.999%);柱温采用程序升温,初始温度 80℃,保持 1 min,以 40℃/min 升至 250℃,保持温度 8 min,柠檬酸正丁酯的保留时间约为 14.0 min(如图 2 所示)。

(2) 配置柠檬酸正丁酯标准溶液(10 mg/mL)。

准确称取柠檬酸正丁酯标准品 1.000 g,用干燥的正丁醇定容至 100 mL,待用。

(3) 测定柠檬酸正丁酯产率。

按照上述设定好的测试工作参数,取 2 μL 柠檬酸正丁酯标准溶液进样,记录出峰保留时间及峰面积为 A1;

反应结束后,记录反应瓶中总的反应液质量为 m,准确称取反应液 1.000 g,用干燥的正丁醇定容至 100 mL,按照上述设定好的测试工作参数,取

2 μL 进样,记录在同样保留时间下柠檬酸正丁酯峰面积为 A_2 ;

柠檬酸正丁酯产率按式 (1) 计算。

$$\omega = \frac{A_2 \cdot m}{360.44 \cdot A_1 \cdot n} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ω ——柠檬酸正丁酯产率, %;

n ——反应瓶中加入的无水柠檬酸物质的量。

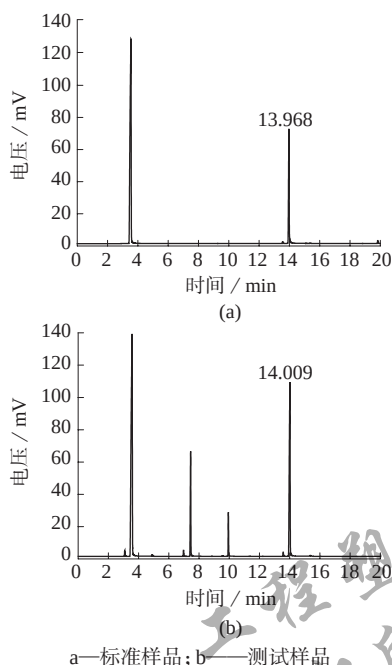


图2 柠檬酸正丁酯样品检测气相色谱图

2 结果与讨论

设定酸醇比为 1:6,即将 0.05 mol 无水柠檬酸和 0.30 mol 正丁醇混合加入 50 mL 的反应瓶中;催化剂(改性丝光沸石)的用量为无水柠檬酸质量的 3%;微波辐照功率为 200 W、微波辐照时间为 5 min,微波辐照下的反应温度为 120℃。在上述基础合成工艺条件下,改变不同的条件合成产物,对其进行气相色谱定量分析,计算出该条件下柠檬酸正丁酯的产率。

2.1 改性金属离子选择

选取 MgCl_2 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 AlCl_3 为改性金属盐,为了让催化剂充分负载金属离子,分别配制浓度为 1 mol/L 的金属盐溶液,采用浸渍法对丝光沸石进行改性[操作见 1.3 的第 (1) 部分]。

在反应瓶中加入无水柠檬酸和正丁醇,以及不同金属离子改性后的催化剂,为了充分探讨改性催化剂的催化性能,排除反应条件等其它影响因素,采用传统加热的方式,回流反应 10 h,气相监测反应并计算产率,结果见表 1。

表1 不同金属离子改性丝光沸石的产率

项 目	改性金属离子					%
	UN ¹⁾	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Al^{3+}
产率	40.2	47.2	50.6	80.9	39.9	83.9

注: 1) UN 表示未对丝光沸石进行改性。

金属盐作为一种 Lewis 酸,其金属离子通过空轨道与羧基配位,从而表现出一定的催化作用。由表 1 数据可知,在相同的实验条件下,未经改性的丝光沸石催化性能一般,除 Zn^{2+} 外,其它金属离子的负载均增加了丝光沸石的酸性,使其催化性能出现了不同程度的提高,其中 Al^{3+} 对催化性能的提高最为显著,故选择 Al^{3+} 为丝光沸石的改性金属离子。

2.2 酸醇比对产率的影响

于反应瓶中加入无水柠檬酸 0.05 mol,分别按酸醇比 1:3,1:3.5,1:4,1:5,1:6,1:7 加入正丁醇,以 Al^{3+} 改性丝光沸石为催化剂,采用微波辐照进行合成反应,气相监测反应并计算产率,结果见表 2。

表2 不同酸醇比的产率

项 目	酸醇比						%
	1:3	1:3.5	1:4	1:5	1:6	1:7	
产率	40.3	52.7	60.2	59.1	61.0	62.4	

理论上无水柠檬酸与正丁醇的物质的量之比为 1:3,此反应中正丁醇作为反应物的同时也是反应溶剂,为促进可逆反应向生成更多的产物进行,一般加入过量的正丁醇。从表 2 数据可以看出,随着正丁醇用量增加,合成柠檬酸正丁酯的产率也相应增大,当酸醇比达 1:4 时,微波辐照合成下的柠檬酸正丁酯的产率达 60.2%,此时反应已经基本达到平衡,继续增加正丁醇的用量对柠檬酸正丁酯的产率影响不明显,为节省反应原料,选择酸醇比 1:4 为最适宜的原料配比。

2.3 催化剂用量对产率的影响

于反应瓶中加入无水柠檬酸 0.05 mol 和正丁醇 0.2 mol (选择优化后的酸醇比为 1:4),催化剂 Al^{3+} 改性丝光沸石的用量为无水柠檬酸质量的 1%, 2%, 3%, 4%, 5%,微波辐照条件不变,研究催化剂的用量对柠檬酸正丁酯产率的影响,结果见表 3。

表3 不同 Al^{3+} 改性丝光沸石催化剂用量的产率

项 目	催化剂用量					%
	1	2	3	4	5	
产率	21.4	48.3	60.2	62.0	61.4	

由表 3 可知,在一定条件下,改性活化的丝光沸石催化剂用量对合成柠檬酸三丁酯产率的影响呈正相关关系,催化剂用量增多加快了酯化反应的进行,当改性丝光沸石催化剂的用量增加至 3% 时,柠檬酸正丁酯产率趋于稳定,为了节省成本,选择 Al^{3+}

改性丝光沸石催化剂的用量为3%,柠檬酸正丁酯的产率可达60.2%。

2.4 微波辐照条件对产率的影响

选择优化后的酸醇比为1:4,反应瓶中加入无水柠檬酸0.05 mol,优化后催化剂用量为无水柠檬酸质量的3%,通过改变微波辐照条件,分别研究不同的微波辐照功率、辐照时间、反应温度对柠檬酸正丁酯产率的影响。

(1) 微波辐照功率对产率的影响。

设定微波辐照功率分别为100,200,300,400,500,600 W,微波辐照时间5 min,反应温度120℃,通过柠檬酸正丁酯的产率确定最适宜的微波辐照功率,见表4。

项 目	微波辐照功率 / W					
	100	200	300	400	500	600
产率	39.3	60.2	75.5	82.2	88.4	89.2

由表4可以看出,在微波辐照功率为100~500 W时,随着微波辐照功率的增大,合成柠檬酸正丁酯的产率增加明显;继续将微波辐照功率增大至600 W,合成柠檬酸正丁酯的产率变化不明显。此外,微波辐照功率增大可能会破坏体系中丝光沸石催化剂结构,导致催化剂的回收性能降低。微波辐照功率在500 W时,合成柠檬酸正丁酯的产率达88.4%,故500 W为合成柠檬酸正丁酯最适宜的微波辐照功率。

(2) 微波辐照时间对产率的影响。

设定优化后微波辐照功率为500 W,反应温度为120℃,微波辐照时间分别为2,3,4,5,6,7 min,研究不同微波辐照时间对柠檬酸正丁酯的产率影响,结果见表5。

项 目	微波辐照时间 / min					
	2	3	4	5	6	7
产率	32.7	61.2	76.5	88.4	90.3	90.2

由表5可得,在微波辐照时间为6 min时,合成柠檬酸正丁酯的产率达到90%以上,随着辐照时间延长,柠檬酸正丁酯的产率趋于稳定,故选择最适宜的辐照时间为6 min,合成柠檬酸正丁酯产率达到90.3%。

(3) 反应温度对产率的影响。

设定微波辐照功率为500 W,微波辐照时间6 min,改变反应温度分别为100,110,120,130,140℃,在不同的反应温度下柠檬酸正丁酯的产率见表6。

表6 不同反应温度的产率 %

项 目	反应温度 / ℃			
	100	110	120	130
产率	78.3	87.4	90.3	91.7

如表6所示,随着反应温度的升高,合成柠檬酸正丁酯的产率逐渐增大,反应温度在130℃时,产率达到最大值为91.7%。由于正丁醇的沸点在117℃,当温度高于130℃时,微波辐照时间过长时正丁醇挥发较强,导致反应体系不好控制,故无法测得140℃下的产率,最终选择130℃为最适宜反应温度。

2.5 最适宜合成工艺条件的确定

通过以上单因素实验结果,可得出最适宜的微波辐照合成柠檬酸正丁酯的工艺条件为:酸醇比1:4, Al^{3+} 改性丝光沸石催化剂用量为无水柠檬酸质量的3%,微波辐照功率500 W,微波辐照时间6 min,反应温度130℃。

2.6 回收实验

反应完成后,抽滤回收丝光沸石催化剂,用少量50%乙醇润洗除去反应物,配制1 mol/L的 $AlCl_3$ 溶液,采用浸渍法对其进行改性12 h,150℃烘干3 h后称量确认完全回收,300℃活化3 h,按照适宜条件进行回收实验。经检测,一次回收再改性的丝光沸石催化剂在上述最适宜合成工艺条件下,合成柠檬酸正丁酯的产率为88.9%;二次回收,产率为87.4%。回收后产率变化不大,故此改性丝光沸石催化剂回收性能好,至少可循环回收使用2次。

2.7 应用前景

柠檬酸正丁酯因其热稳定性、无色透明、无毒耐用等优点受到青睐,随着我国塑料工业的迅速发展,传统增塑剂因安全问题被逐步替代,市场特别是软塑料制品行业对环保型增塑剂柠檬酸正丁酯的需求日益剧增,开发绿色环保、价格低廉的柠檬酸正丁酯合成新工艺具有良好的经济效益及社会效益。

3 结论

(1) 微波辐照合成柠檬酸正丁酯最适宜的工艺条件为:无水柠檬酸/正丁醇物质的量之比为1:4, Al^{3+} 改性丝光沸石催化剂用量为无水柠檬酸质量的3%,微波辐照功率500 W,微波辐照时间6 min,反应温度130℃。在此工艺条件下合成的柠檬酸正丁酯的产率达91.7%。

(2) 以负载金属离子的改性丝光沸石为催化剂、通过微波辐照合成柠檬酸正丁酯的新工艺绿色环

保,操作简单,产品易分离,二次污染少,能有效降低生产成本,符合绿色环保的要求,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 吴建勋.我国食品安全监管多元主体合作治理模式研究——海峡两岸两起“塑化剂风波”案例对比分析[J].河南工业大学学报:社会科学版,2015,11(2):72-80.
- Wu Jianxun. Probe into the coopeation and governance mode of multi-subjects in China's food safety supervision—A comparative analysis of the 2 cases of “Plasticizer Storm” on both sides of the Taiwan Strait[J]. Journal of Henan University of Technology, 2015, 11(2):72-80.
- [2] 武帅峰,陈志国,杨甜婕.食品安全事件对相关上市公司的溢出效应研究——以酒鬼酒塑化剂风波为例[J].财经理论与实践,2014,35(2):45-50.
- Wu Shuaifeng, Chen Zhiguo, Yang Tianjie. Spillover effect of food safety issues to intra-industry listed companies—A case study of Jiugui liquor plasticizer incident[J]. Financial Theory and Practice, 2014, 35(2):45-50.
- [3] 张悦,袁骥,蒋玫,等.邻苯二甲酸酯类毒性及检测方法研究进展[J].环境化学,2019,38(5):1-11.
- Zhang Yue, Yuan Qi, Jiang Mei, et al. Research progress in toxicity and detection methods of phthalic acid esters[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(5):1-11.
- [4] 陈莹莹,葛淑珍,黄健,等.增塑剂邻苯二甲酸二异壬酯对雄性小鼠生殖毒性的氧化损伤机制[J].生态毒理学报,2018,13(5):281-287.
- Chen Yingying, Ge Shuzhen, Huang Jian, et al. The oxidative damage mechanism of plasticizer diisononyl phthalate on reroductive system in male mice[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(5):281-287.
- [5] 王柏楠,李俊华,齐立芬,等.新型环保增塑剂研究进展[J].河南化工,2019,36(3):7-10.
- Wang Bonan, Li Junhua, Qi Lifeng, et al. Research progress of new environmental plasticizers[J]. Henan Chemical Industry, 2019, 36(3):7-10.
- [6] 陈昊,杜山山,王焱明,等.合成柠檬酸酯类增塑剂催化剂及柠檬酸酯类增塑剂的应用[J].工业催化,2017,25(2):14-17.
- Chen Hao, Du Shanshan, Wang Yanming, et al. The catalysts for synthesis of citrate esters plasticizers and the application of citrate esters plasticizers[J]. Industrial Catalysis, 2017, 25(2):14-17.
- [7] 邹训重,游遨,李娟华,等.催化剂催化合成柠檬酸酯类增塑剂的研究进展[J].广东轻工职业技术学院学报,2018,17(2):6-10.
- Zou Xunzhong, You Ao, Li Juanhua, et al. The research progress of citrate esters plasticizers catalyzed by zeolite[J]. Journal of Guangdong Industry Polytechnic, 2018, 17(2):6-10.
- [8] 邹训重,冯安生,黎彧,等.酸改性 HZSM-5 催化剂催化合成柠檬酸正丁酯[J].工程塑料应用,2018,46(11):125-128.
- Zou Xunzhong, Feng Ansheng, Li Yu, et al. Catalyzed synthesis of tri-n-butyl citrate by acid modified HZSM-5[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):125-128.
- [9] 夏海虹,蒋剑春,徐俊明,等.微波加热促进离子液体催化合成柠檬酸三丁酯及其性能[J].化工进展,2014,33(4):982-987.
- Xia Haihong, Jiang Jianchun, Xu Junming, et al. Microwave-accelerated synthesis of tributyl citrate using ionic liquid as catalyst and investigation of its properties[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(4):982-987.
- [10] 刘鑫,胡继林,舒万良. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 型固体超强酸催化合成柠檬酸三丁酯[J].塑料助剂,2008(5):29-30.
- Liu Xin, Hu Jilin, Shu Wangen. Synthesis of tributyl citrate catalyzed by solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ [J]. Plastic Auxiliaries, 2008(5):29-30.
- [11] 史高峰,苗长林,夏军,等.微波辐射正硅酸乙酯负载磷酸催化合成柠檬酸三丁酯[J].工程塑料应用,2010,38(1):15-17.
- Shi Gaofeng, Miao Changlin, Xia Jun, et al. Synthesis of tributyl citrate by phosphotungstic acid supported on teos under microwave irradiation[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(1):15-17.
- [12] 牛玉,李福颖,王仁章,等. PW12 / HZSM-5 型的制备及催化合成柠檬酸正丁酯[J].湖南文理学院学报:自然科学版,2016,28(2):11-13,18.
- Niu Yu, Li Fuying, Wang Renzhang, et al. Synthesis of tributyl citrate using PW12 / HZSM-5 as catalyst[J]. Journal of Hunan University of Arts and Science: Science and Technology, 2016, 28(2):11-13, 18.
- [13] 郭英雪,刘程诚,周天宇.新型碳基固体酸催化合成增塑剂柠檬酸三丁酯[J].化学工程与装备,2017(3):13-15.
- Guo Yingxue, Liu Chengcheng, Zhou Tianyu. Catalyzed synthesis of plasticizer tributyl citrate by a novel carbon-based solid acid[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2017(3):13-15.
- [14] 邵松雪.新型杂多酸型离子液体催化的柠檬酸三丁酯的合成及 FDU 负载二胺催化的羟醛缩合反应[D].上海:华东师范大学,2014.
- Shao Songxue. Synthesis of tributyl citrate catalyzed by novel Bronsted acidic heteropolyanion-based ionic liquids and aldol condensation reaction catalyzed by FDU-supported diamine[D]. Shanghai: East China Normal University, 2014.
- [15] 陈焕辉.微波及新型催化剂作用下增塑剂酯的合成[D].南京:南京林业大学,2010.
- Chen Huanhui. Synthesis of plasticizer ester with microwave and new catalyst[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2010.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告