

高效农药异戊烯酸乙酯的新催化合成

唐晓红¹, 梁丽珍², 宋连卿¹, 李成未¹, 李保军³

(1. 河南教育学院 化学系, 河南 郑州 450046; 2. 郑州航空工业管理学院 资源与环境研究所, 河南 郑州 450015;

3. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001)

摘要: 以经硫酸功能化的中孔分子筛 MCM-41 为催化剂, 直接用反应物乙醇作带水剂, 以乙醇和异戊烯酸为原料, 采用分批补充乙醇的工艺方法合成了高效农药异戊烯酸乙酯, 并考察了催化剂用量、反应物物质的量比、反应温度和反应时间对反应转化率和选择性的影响。通过催化剂对比试验得出, 经硫酸功能化的中孔分子筛 MCM-41 是合成异戊烯酸乙酯的高效且环保的固体酸催化剂。该反应最佳的合成条件是: 异戊烯酸和乙醇的物质的量配比为 1 : 8, 催化剂用量为异戊烯酸质量的 1.5%, 反应时间为 5 h, 反应在剧烈回流温度下进行。在此条件下, 异戊烯酸的转化率可达 89.4%, 产品纯度大于 99.6%。该反应条件温和, 操作简单, 催化剂的寿命长, 产物提纯容易, 适合工业化生产。

关键词: 异戊烯酸乙酯; 异戊烯酸; 乙醇; 中孔分子筛; 带水剂

中图分类号: S482.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2012)08-0103-05

New Catalytic Synthesis of Isoprene Ene Acid Ethyl Ester as Efficient Pesticide

TANG Xiao-hong¹, LIANG Li-zhen², SONG Lian-qing¹, LI Cheng-wei¹, LI Bao-jun³

(1. Department of Chemistry, Henan Institute of Education, Zhengzhou 450046, China;

2. Institute of Resources and Environmental Science, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China; 3. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this paper, isoprene ene acid ethyl ester was synthesized as an efficient pesticide from isoprene ene acid and ethanol using mesoporous molecular sieves MCM-41 functionalized by sulfuric acid as catalyst and ethanol as dehydrating agent for the first time. The process method of replenishing ethanol in batches was used. The factors such as catalyst amount, reactant ratio, reaction temperature and reaction time which could affect the conversion and selectivity were investigated. The result of catalyst contrast experiment showed that the mesoporous molecular sieves MCM-41 functionalized by sulfuric acid was the efficient and environmental solid acid catalyst for the catalytic synthesis of isoprene ene acid ethyl ester. The experimental result showed that the optimum conditions were as follows: the mole ratio of isoprene ene acid to ethanol was 1 : 8; the amount of catalyst was 1.5% of isoprene ene acid(W/W); the reaction time was 5 h at reflux temperature. Under the conditions above, the conversion reached 89.4% and the purity of the product was over 99.6%. The reaction conditions were mild, with the process simple, the catalyst life long and the product easily purified, thereby suitable for industrialized production.

Key words: isoprene ene acid ethyl ester; isoprene ene acid; ethanol; mesoporous molecular sieves; dehydrating agent

收稿日期: 2012-03-03

基金项目: 河南省科技攻关重点项目(112102310424)

作者简介: 唐晓红(1977-), 女, 重庆梁平人, 讲师, 硕士, 主要从事催化新材料的合成与应用研究。

E-mail: txhyxw@126.com

异戊烯酸,即 3-甲基-2-丁烯酸,又称为千里光酸,被用作农药中间体^[1],常用其合成拟除虫菊酯类农药。异戊烯酸乙酯对蚊、牛虻、虱具有高毒性,而对人和哺乳动物的毒性却较低,因此,异戊烯酸乙酯是一种高效农药^[2]。目前,国内外研究很少直接用异戊烯酸和醇进行酯化反应制备异戊烯酸酯,而多以浓硫酸^[3-4]、对甲苯磺酸^[5]、三氯氧磷^[6]和氯化亚砷^[7]作催化剂,以苯或甲苯为带水剂,催化合成异戊烯酸酯,但工艺路线都存在着催化剂不易分离回收、环境污染严重、后处理复杂、有害物质难以除去等问题。比如,用浓硫酸等强酸作催化剂易发生副反应,导致产物中混有少量的醚和硫酸酯,特别是脱水副产物有很难除去的异味,产品精制困难,而且硫酸对设备还具有严重的腐蚀性,致使设备更新快,提高了生产成本;用苯或甲苯作带水剂,虽然带水效果很好,但苯和甲苯的毒性很大,成品中也难免会有溶剂残留。因此,寻找环保高效的催化剂和无毒的带水剂是近年来研究的热点。有文献报道,以强酸性阳离子交换树脂为催化剂,采用甲醇外循环吸附除水的工艺合成异戊烯酸甲酯^[8],反应时间 16 h,酯化率达到了 99.57%,但反应时间较长,且树脂的热稳定性较差^[9]。

中孔分子筛 MCM-41 是一类环境友好的酸催化剂,具有六方棱柱结构的一维线性孔道,水热稳定性好,其孔径可在 2~8 nm 调变,且比表面积超过 700 m²/g,可广泛用于催化酯化反应^[10-14]。但是, MCM-41 本身的酸催化活性较低,到目前为止,国内外很少见用中孔分子筛 MCM-41 催化合成异戊烯酸乙酯的报道。为了提高 MCM-41 的酸性,本研究用 H₂SO₄ 对其进行改性,直接用反应物乙醇作带水剂,通过分批不断补充乙醇的工艺合成异戊烯酸乙酯。另外,还比较了 7 种催化剂(浓硫酸、磷酸、三氯氧磷、对甲苯磺酸、氯化亚砷、未经硫酸浸泡过的中孔分子筛 MCM-41 和经硫酸浸泡过的中孔分子筛 MCM-41)对制备异戊烯酸乙酯的催化性能,并考察了催化剂用量、反应物物质的量比、反应温度和反应时间对反应转化率和选择性的影响,以获得适合工业化生产的最佳合成条件。

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

无水乙醇和异戊烯酸为工业品,其余试剂皆为化学纯。NEXUS 470 型傅立叶红外光谱仪(溴化钾涂片,在 450~4 000 cm⁻¹ 扫描);WYA-2S 阿贝折射仪(北京同德创业科技有限公司);GC-900C 型

气相色谱仪(南京昕航公司);SFY-6 型水分测定仪(山东海诺仪器制造有限公司)。

1.2 催化剂的制备

采用文献^[15]的方法合成中孔分子筛 MCM-41。以水玻璃为硅源,三甲基十六烷基溴化胺(CTAB)为模板剂,10%的 H₂SO₄ 为 pH 值调节剂,在敞开体系中直接合成中孔分子筛 MCM-41。所制备料浆的摩尔组成为: $n(\text{SiO}_2):n(\text{CTAB}):n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{H}_2\text{O})=7:1.4:1:530$ 。将料浆搅拌 10 min 后升温至 100 °C, pH 值调至 10,搅拌下晶化 24 h。将反应料浆倾出过滤,洗涤滤饼数次,然后将滤饼于 100 °C 烘箱中干燥 3 h,再于马弗炉空气气氛中以 3 °C/min 的速率升至 540 °C,恒温焙烧 6 h,得 MCM-41 中孔分子筛。将所得分子筛于 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中室温浸泡 4 h,滤出,于 100 °C 烘箱中干燥 3 h,再于马弗炉空气气氛中以 3 °C/min 的速率升至 340 °C,恒温焙烧 6 h,得异戊烯酸乙酯的合成用催化剂。

1.3 异戊烯酸乙酯的合成

向三口烧瓶中加入异戊烯酸(1.5 mol)、无水乙醇(12 mol)和催化剂(质量为异戊烯酸的 1.5%),搅拌加热至回流,使物料在剧烈沸腾状态下反应(80 °C 左右)。利用乙醇和水可形成共沸物的性质,将反应中生成的水与乙醇在 1 h 内共沸蒸出 100 mL,用比重计检测共沸物的比重以计算共沸物中乙醇的含量,然后向反应体系中补充相同体积的乙醇,使反应物乙醇始终过量。再搅拌加热至沸腾,并将生成的水与乙醇在 1 h 内再共沸蒸出 100 mL,用比重计检测共沸物中乙醇的含量,然后再向反应体系中补充相同体积的乙醇,重复上面的步骤。反应初始阶段测得共沸物中乙醇的质量分数在 94% 左右,随着反应的不断进行,共沸物中乙醇的质量分数逐渐提高,当乙醇的质量分数提高到 99%,说明反应接近终点,立即停止反应,将反应体系中剩余的乙醇全部蒸出。蒸馏完毕,冷却至室温,向反应液中加入饱和 NaCl 溶液盐析,分液后,有机层用饱和 NaCl 溶液洗至中性,再用无水 CaCl₂ 干燥,得无色透明油状液体产品。根据 GB1668-81 的方法测定反应前后酸值的变化,计算转化率。

转化率 = (反应起始酸值 - 反应结束后酸值) / 反应起始酸值 × 100% = $(V_0 - V_t) / V_0 \times 100\%$ 。

式中, V_0 、 V_t 分别表示起始混合液和反应结束后混合液消耗的 NaOH 体积数^[16]。

1.4 考察方法

1.4.1 催化剂的性能 以异戊烯酸的转化率、产品

色泽为考察指标,在异戊烯酸与乙醇的物质的量比为 1:8,催化剂质量为异戊烯酸 1.5%的条件下回流反应 5 h,直接用反应物乙醇为带水剂,分别对 7 种催化剂(浓硫酸、磷酸、三氯氧磷、对甲苯磺酸、氯化亚砷、未经硫酸浸泡过的中孔分子筛 MCM-41 和经硫酸浸泡过的中孔分子筛 MCM-41)的催化性能进行了考察。

1.4.2 催化剂的用量 在异戊烯酸与乙醇的物质的量比为 1:8 的条件下,直接以反应物乙醇为带水剂,经硫酸浸泡过的 MCM-41 中孔分子筛作催化剂,回流反应 5 h,考察催化剂用量的影响。催化剂用量以催化剂与异戊烯酸的质量比表示,设 1.3%、1.4%、1.5%、1.6%、1.7%、1.8% 6 个处理。

1.4.3 反应物的配比 反应在用量为 1.5%、经硫酸浸泡过的中孔分子筛 MCM-41 催化下回流 5 h,考察异戊烯酸和乙醇的物质的量比(1:6、1:6.4、1:6.8、1:7.2、1:7.6、1:8、1:8.4、1:8.8)对反应转化率的影响。

1.4.4 反应温度 在用量为 1.5%、经硫酸浸泡过的中孔分子筛 MCM-41 催化下, $n(\text{异戊烯酸}):n(\text{乙醇})=1:8$ 时回流反应 5 h,考察反应温度(70、73、76、78、80、81 °C)对异戊烯酸转化率的影响。

1.4.5 反应时间 在用量为 1.5%、经硫酸浸泡过的中孔分子筛 MCM-41 催化下, $n(\text{异戊烯酸}):n(\text{乙醇})=1:8$ 时考察反应时间(2、3、4、5、6、7 h)对反应的影响。

1.4.6 催化剂的寿命 用经硫酸功能化的中孔分子筛 MCM-41 做重复性催化试验,即在异戊烯酸与乙醇的物质的量比为 1:8,催化剂用量为异戊烯酸 1.5%(质量比)的条件下回流反应 5 h,直接用反应物乙醇为带水剂制备异戊烯酸乙酯,反应结束后再用未焙烧再生或焙烧再生的 MCM-41(空气气氛中 340 °C 恒温焙烧 3 h)作催化剂,如此循环 5 次,考察催化剂的寿命及失活原因。

2 结果与分析

2.1 产品的分析鉴定结果

(1) 红外光谱的测定结果。产品为无色透明的液体,对其进行红外光谱的检测,并与标准图谱进行了对照,在 $1\,675\text{ cm}^{-1}$ 处有碳碳双键的特征吸收峰,在 $1\,056\text{ cm}^{-1}$ 处有 C—O 对称伸缩振动峰,在 $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 处有羰基的特征吸收峰,在指纹区三者也十分吻合。

(2) 酸度。用酸碱滴定的方法测得酸度 ≤ 0.03 。

(3) 含量。在碱性条件下水解,用酸碱滴定的方法进行定量测定,测得产品的质量分数为 99.6%。

(4) 折射率。用阿贝折射仪测得折光率(25 °C)为 1.436。

(5) 水分。用水分测定仪测得水分质量分数 $\leq 0.4\%$ 。

(6) 相对密度。测得相对密度(25 °C)为 0.909。

2.2 催化剂的性能比较

对 7 种催化剂催化性能的考察结果如表 1 所示,在所有的液体酸催化剂(浓硫酸、磷酸、三氯氧磷、对甲苯磺酸、氯化亚砷)中,浓硫酸是转化率最高的催化剂,但产品色泽不佳,且腐蚀设备。在 2 种固体酸催化剂中,未经硫酸浸泡过的 MCM-41 中孔分子筛,虽所得产品为无色,但由于其酸性较弱,故转化率很低;而经硫酸浸泡过的 MCM-41 中孔分子筛却显示出了较高的催化活性,转录率为 89.4%。这里可排除是浓硫酸的催化作用,因为浸泡后中孔分子筛的焙烧温度大于 300 °C,孔道中不可能还存在游离的硫酸分子。而经硫酸浸泡过的 MCM-41 中孔分子筛的催化活性远远高于未经处理的 MCM-41 中孔分子筛,说明 SO_4^{2-} 已经与 MCM-41 表面的硅羟基作用形成了双齿螯合的配位结构,致使其显示出与浓硫酸相当的催化活性。因此,经硫酸功能化的 MCM-41 中孔分子筛是合成异戊烯酸乙酯高效而环保的固体酸催化剂。

表 1 不同催化剂对反应转化率和产品色泽的影响

催化剂	转化率/%	颜色
浓硫酸	89.6	黄
磷酸	45.8	浅黄
氯化亚砷	77.5	浅黄
对甲苯磺酸	66.7	浅黄
三氯氧磷	80.4	浅黄
MCM-41*	43.3	无色
MCM-41	89.4	无色

注: MCM-41*、MCM-41 分别表示未经硫酸浸泡过和经硫酸浸泡过的中孔分子筛。

2.3 催化剂用量对反应的影响

从表 2 可以看出,催化剂用量对反应的影响较大。催化剂用量的增大能够使反应转化率明显提高,当催化剂与异戊烯酸质量比在 1.5% 以上时,其对反应转化率的影响逐渐减小。从表 2 还可知,随着催化剂用量的增加,转化率从 72.9% 增加到 90.4%,但选择性却是先增加后降低。因此,催化剂

用量过多对反应的选择性不利。这是因为随着催化剂用量的增加,催化剂的活性中心增加,使得异戊烯酸发生更多的副反应,从而降低了对异戊烯酸乙酯的选择性。综合考虑,催化剂用量以催化剂与异戊烯酸的质量比为 1.5% 较佳。

表 2 催化剂用量对反应转化率和选择性的影响

项目	催化剂用量/%					
	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
转化率/%	72.9	83.8	89.4	90.1	90.3	90.4
选择性/%	81.5	88.3	95.9	86.8	79.4	73.7

注:催化剂用量为催化剂与异戊烯酸的质量比。

2.4 反应物比对反应转化率的影响

异戊烯酸和乙醇的物质的量比对反应转化率的影响测定结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,当异戊烯酸和乙醇的物质的量比为 1:6 时,反应转化率仅为 63.8%,而配比为 1:8 时,反应转化率提高到 89.4%,当其物质的量比为 1:8.4 和 1:8.8 时,反应转化率为 90.0% 和 90.1%,较配比为 1:8 时仅仅提高了 0.6、0.7 个百分点,说明再增大乙醇与异戊烯酸的物质的量比对提高反应转化率意义不大。因此,最佳的反应物配比为 $n(\text{异戊烯酸}):n(\text{乙醇})=1:8$ 。

表 3 反应物比对反应转化率的影响

项目	反应物配比							
	1:6	1:6.4	1:6.8	1:7.2	1:7.6	1:8	1:8.4	1:8.8
转化率/%	63.8	69.5	75.9	79.5	84.6	89.4	90.0	90.1

注:反应物配比为 $n(\text{异戊烯酸}):n(\text{乙醇})$ 。

2.5 反应温度对反应转化率的影响

反应温度对异戊烯酸转化率的影响测定结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,反应温度对异戊烯酸的转化率影响较大,反应温度越高,分子的热运动加剧,催化剂的催化活性升高,故异戊烯酸的转化率也越高。但受无水乙醇沸点的限制,反应温度不可能再继续升高,因此,控制反应体系在剧烈沸腾回流下进行反应。

表 4 反应温度对反应转化率的影响

项目	温度/℃					
	70	73	76	78	80	81
转化率/%	64.2	74.7	79.0	84.2	87.1	89.4

2.6 反应时间对反应的影响

从表 5 可以看出,反应时间对反应的转化率和选择性影响也较大。当反应时间为 5 h 时,反应的转化率为 89.4%,而反应时间为 6 h 和 7 h 时,反应的转化率为 89.8% 和 90.1%,仅比 5 h 提高了 0.4、0.7 个百分点。可见,延长反应时间,反应的转化率

提高幅度很小。从表 5 中还可以看出,反应时间对异戊烯酸乙酯的选择性是先升高后降低,这是因为反应时间越长,体系中发生的副反应越多,从而降低了目的产品的收率。综合考虑,适宜的反应回流时间为 5 h。

表 5 反应时间对反应转化率的影响

项目	反应时间/h					
	2	3	4	5	6	7
转化率/%	62.1	76.0	83.8	89.4	89.8	90.1
选择性/%	82.1	84.6	87.9	96.3	80.2	73.5

注:反应时间指回流时间。

2.7 催化剂的寿命

作为固体酸催化剂,寿命与活性是极其重要的指标。从表 6 可知,未经焙烧再生的分子筛催化剂重复使用 5 次后几乎完全失去催化活性,而每次反应结束后都经过焙烧再生的分子筛使用 5 次后仍然具有较强的催化活性。由此可见,催化剂的失活主要是由分子筛孔道中的积碳所引起,通过焙烧又可使催化剂再生。经过 5 次再生后其催化活性稍有降低,如表 6 所示,反应的转化率从 89.4% 降到 78.3%,这是因为催化剂经过 5 次焙烧,致使其孔道有部分塌陷、催化活性中心减少的缘故。

表 6 焙烧再生对催化剂寿命的影响

催化剂	第 1 次的 转化率/%	第 5 次的 转化率/%
MCM-41(未焙烧再生)	89.4	1.1
MCM-41(焙烧再生)	89.4	78.3

注:未焙烧再生表示每次反应结束后都不焙烧,焙烧再生表示每次反应结束后都焙烧。

3 结 论

1) 以乙醇和异戊烯酸为原料,用反应物乙醇作带水剂,采用分批补充乙醇的工艺方法制备异戊烯酸乙酯,通过比较 7 种催化剂(浓硫酸、磷酸、三氯氧磷、对甲苯磺酸、氯化亚砷、未经硫酸浸泡过的中孔分子筛 MCM-41 和经硫酸浸泡过的中孔分子筛 MCM-41)的催化性能,得出经硫酸功能化的中孔分子筛 MCM-41 是合成异戊烯酸乙酯的高效而环保的固体酸催化剂。

2) 通过考察催化剂用量、反应物物质的量比、反应温度和反应时间对异戊烯酸转化率和异戊烯酸乙酯选择性的影响,得出最佳的反应条件为:反应物异戊烯酸和乙醇的物质的量配比为 1:8,催化剂质量为异戊烯酸的 1.5%,在剧烈回流温度下反应 5 h。在此条件下,异戊烯酸的转化率可达 89.4%。

3) 催化剂的失活主要是由分子筛孔道中的积碳所引起的,但可通过焙烧使其再生。(下转第 120 页)

2.3 科云昆虫诱食剂与 2.5%高效氯氟氰菊酯乳油混用效果

由表 1 可看出,2.5%高效氯氟氰菊酯乳油单用和其与科云昆虫诱食剂混用,药后 1 d 的防效分别为 63.44%和 80.64%,防效提高 17.20 个百分点,且差异极显著;药后 3 d,防效分别为 83.70%和 94.41%,防效提高 10.71 个百分点,且差异显著;药后 7 d,防效分别为 89.52%和 96.16%,防效提高 6.64 个百分点。科云昆虫诱食剂与 2.5%高效氯氟氰菊酯乳油混用时科云昆虫诱食剂同样加快了蚜虫的死亡速度,使害虫死亡高峰期提前 4 d。

2.4 安全性

从试验开始到结束,科云昆虫诱食剂在试验剂量下对小麦生长未产生不良影响,未发现药害斑点等异常现象,说明该药剂对小麦的生长发育安全。

3 结论与讨论

昆虫诱食剂与 3 种杀虫剂混用后,各个时间段都表现出了较好的增效作用。混用施药后 1 d、3 d 和 7 d 的防效分别提高 16.06~17.20 个百分点、10.16~10.71 个百分点、5.60~6.77 个百分点。科云昆虫诱食剂与杀虫剂混用后,刺激了蚜虫的取食

量,加快了死亡速度,使害虫死亡高峰期提前 4 d。整个试验过程,科云昆虫诱食剂对小麦生长没有产生不良影响,未发现药害症状,说明科云诱食剂对小麦生长发育安全。科云昆虫诱食剂能够加速害虫死亡,以有效实现农药减量控害,为专业化统防统治提供了技术参考,具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 梁荣先,杜兰花,景云飞,等.晋中盆地麦蚜发生为害程度及原因分析[J].山西农业科学,2004,32(3):51-53.
- [2] 相建华.麦蚜的发生特点与防治对策[J].现代农业科技,2007(11):70.
- [3] 胡连凤.防治麦蚜田间药效试验[J].现代农业科技,2008(18):129.
- [4] 马学芹.邹平县小麦蚜虫的抗药性研究[J].天津农业科学,2009,15(3):84-86.
- [5] 李君浩.科云昆虫诱食剂提高杀虫剂药效的田间试验[J].中国植保导刊,2010,30(S1):65-66.
- [6] 张月亮,慕卫,赵德,等.70%吡虫啉水分散粒剂(艾美乐)防治小麦穗蚜药效试验[J].农药科学与管理,2005,26(10):20-22.
- [7] 田野,吴晓燕,张建华,等.3%啉虫脒乳油防治小麦蚜虫田间药效试验[J].宁夏农林科技,2007(5):59,89.
- [8] 汪琨,张骅,薛峰.2.5%高效氯氟氰菊酯 EC 防治小麦蚜虫田间药效试验[J].大麦与谷类科学,2008(2):49-51.

(上接第 106 页)

4) 此方法不仅产品选择性高,能达到 96.3%,而且产品质量也很高,纯度大于 99.6%;该工艺操作简单,催化剂的寿命长,产物分离容易,适合工业化生产。

参考文献:

- [1] 张伟东,陈森,曹龙然,等.千里光酸合成研究[J].安徽化工,1999(5):31-32.
- [2] 张爱华,王道全,胡秉方.一些异戊酸酯的合成[J].北京农业大学学报,1989,15(1):45-50.
- [3] Tietze I F, Gericke K M. Novel strategies for the synthesis of anthracycline antibiotics; Discovery of a new antitumor agent and total synthesis of (S)-epidolisin [J]. Org Biomol Chem, 2007, 5(8):1191-1200.
- [4] Chattopadhyay T K, Dureja R. Antifungal activity of 4-methyl-6-alkyl-2H-pyran-2-ones[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(6):2129-2133.
- [5] Emel'yanenko V N, Toktonov A V, Kozlova S A, et al. Structure-energy relationships in unsaturated esters of carboxylic acids. Thermochemical measurements and ab initio calculations[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(17):4036-4045.
- [6] 王瑞丽.异戊烯酸酯合成新方法[J].精细与专用化学品,2005,13(12):10-11.

- [7] 毛多斌,贾春晓,张峻松,等.2,2-异戊烯酸酯的合成及香气研究[J].郑州轻工业学院学报,1997,12(2):77-80.
- [8] 杨涛,李珊,李国浩,等.异戊烯酸甲酯催化合成新工艺[J].精细石油化工,2009,26(6):40-43.
- [9] 王艳飞,黄宝华,方岩雄,等.醇酸酯化反应催化剂研究进展[J].广东化工,2007,34(7):62-65.
- [10] Li L, Yu S, Xie C, et al. Synthesis, characterization of mesoporous molecular sieve sulphated-Al-MCM-41 and its catalysis on terpineol esterification[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2002, 22(1):30-34.
- [11] 曹映玉,王亚权,郝金库.磺酸基功能化的 MCM-41 催化三乙酸甘油酯与甲醇的酯交换反应[J].高等学校化学学报,2011,32(5):1138-1143.
- [12] 陈静,韩梅,李桂云,等. MCM-41 分子筛的表面修饰及其催化合成乙酸异戊酯[J].催化学报,2007, 28(10):910-914.
- [13] 单斌,林永祥,韩新昶,等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Al-MCM-41}$ 固体超强酸的制备及其催化合成邻苯二甲酸二辛酯(DOP)[J].化学世界,2011(3):133-137.
- [14] 黄艳芹,李丽.超声辅助 $\text{KNO}_3/\text{MCM-41}$ 催化酯交换制备生物柴油[J].粮食与油脂,2011(4):26-28.
- [15] 唐晓红,赵蕾,王红心,等.直接合成中孔材料 MCM-41[J].硅酸盐学报,2003,31(6):612-619.
- [16] 王俏,马荣萱.三氯化铁催化合成乙酸戊酯的研究[J].精细石油化工进展,2005,6(3):44-46.