

技术进展

乙氧基化反应器的模型化及其研究进展

安维中¹, 李 佳¹, 张海滨¹, 周立明², 朱建民²

(1. 中国海洋大学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 辽宁奥克化学集团技术中心, 辽宁 辽阳 111003)

摘要:介绍了乙氧基化原理及工业反应器的特征, 综述了乙氧基化反应器的模型化方法, 包括动力学、气液平衡、质量传递模型及参数获取方法。介绍了工业半间歇乙氧基化反应器的模拟方法及取得的一些进展, 并对该领域的研究提出展望。

关键词:反应器; 乙氧基化; 半间歇反应器; 模型化;

中图分类号: TQ223.24; TQ021.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)03-0017-05

Advances in modeling of ethoxylation reactor

AN Wei-zhong¹, LI Jia¹, ZHANG Hai-bin¹, ZHOU Li-ming², ZHU Jian-min²

(1. Department of Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. Technical Centre, Liaoning Oxiranchem Group, Liaoyang 111003, China)

Abstract: The principle of ethoxylation and the characteristics of industrial ethoxylation reactors are introduced. The method of modeling ethoxylation reactor, including kinetics, phase equilibrium, mass transfer *etc.*, is reviewed in detail. The simulation method of industrial ethoxylation reactors and the latest progress are reviewed, and the development relative to this area is forecast as well.

Key words: reactor; ethoxylation; semi-batch reactor; modeling

环氧乙烷(EO)与许多含有活泼氢的有机化合物(起始剂)进行开环加成的反应称为乙氧基化,使用不同的起始剂可以得到聚乙二醇、非离子表面活性剂等上百种产品,这些乙氧基化产物是现代工业中非常重要的化工中间体和精细化工产品^[1]。鉴于对乙氧基化产物的广大需求及其对国民经济的重要性,对乙氧基化反应器的研究、开发及改进一直是EO深加工领域关注的重要问题。

乙氧基化为一类特殊的聚合反应,反应强放热,反应物环氧乙烷化学性质活泼、易燃易爆、易分解、有毒,为高危化学品,对装置的安全性要求非常高。在乙氧基化反应器中,化学反应与物理过程同步进行,影响装置生产能力的因素包括反应动力学、质量传递、混合、热量传递、反应器压力、反应器容器等多个方面。由于这些因素相互影响和耦合,加之EO的特殊性,在很多情况下通过实验的方法来分析和优化反应器是不现实的,因此,利用数学模型和模拟技术从理论上认识反应器的行为及规律性,对指导工业装置的优化操作和改进设计尤为重要。

早期关于乙氧基化反应器模型化的研究主要集中在反应机理和动力学方面。在20世纪90年代,

意大利 Napoli 大学 Santacesaria 教授等开展了富有成效的研究工作,他们提出的动力学模型及环氧乙烷在反应混合物溶解度计算模型为工业反应器的模拟奠定了重要基础^[2]。1999年后,一些学者开始研究喷雾式乙氧基化反应器内的传质问题^[3]。2008年,Chiu等^[4]将计算流体力学方法(CFD)应用于模拟间歇釜式乙氧基化反应器,丰富了研究问题的方法。2009年,安维中等^[5]报道了工业半间歇搅拌釜式反应器的数学模型和模拟方法。然而注意到,由于商业保密等原因,迄今关于各种工业乙氧基化反应器模型化的研究报道还非常少,也未有系统的综述报道。本文结合该领域已取得的研究成果,综述了半间歇乙氧基化反应器模型化方法及取得的一些进展,并对该领域的研究方向提出展望。

1 半间歇乙氧基化反应器

目前文献和专利报道的乙氧基化反应器类型多达200种,其中半间歇(半连续)气液乙氧基化反应器(原料起始剂和催化剂一次性加入,EO连续加入)是环氧乙烷深加工行业应用最为广泛的反应器。图1给出了3种半间歇反应器的示意图^[6-7]。

收稿日期:2009-11-30

基金项目:国家自然科学基金项目(20976172)

作者简介:安维中(1968-),男,博士,副教授,主要从事化工过程系统工程方面的研究,awzhong@ouc.edu.cn。

图 1(a)是最早开发的搅拌釜式反应器,其优点是工艺技术成熟、设备简单、工业操作灵活等,但该反应器生产能力和安全性都较低。图 1(b)和图 1(c)分别是目前较先进、应用最广泛的 Buss 回路反应器(VLR)和 Press 循环喷雾反应器(STLR)。这 2 种反应器本身无机械传动部件,极大提高了反应器的安全性,均通过外部换热器移出反应热,并通过循环液的高速喷射增加了气液接触面积,强化了传质。Buss 回路反应器和 Press 循环喷雾反应器的主要不同在于气液传质方式,前者气相环氧乙烷(分散相)通过顶部喷嘴扩散进入液相(连续相),后者则采用起始剂液相(分散相)以细小雾滴状态向环氧乙烷气相(连续相)扩散的方式。文献[6,8]对 3 种反应器的分析比较结果表明,后 2 种反应器在安全性、生产能力方面均优于搅拌釜式反应器。

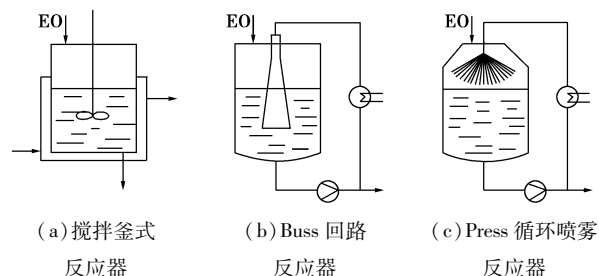
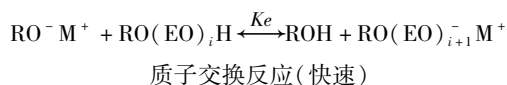
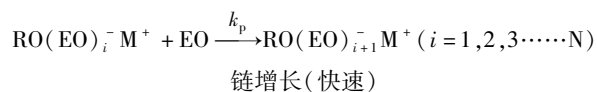
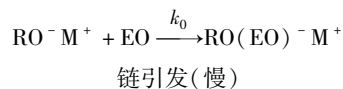
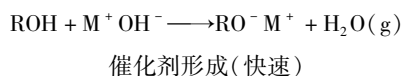


图 1 半间歇乙氧基化反应器示意图

2 乙氧基化动力学

2.1 反应机理

对反应机理的认识是建立动力学模型的基础。依据催化剂的不同,乙氧基化机理分为酸催化机理与碱催化机理 2 类。酸性催化剂主要有质子酸和 Lewis 酸,其基本原理是酸中的氢离子与 EO 的氧原子加成,所形成的不稳定中间产物开环形成阳离子活性物种,再与起始剂快速加成发生链增长^[8]。碱催化乙氧基化机理为经典的 S_N2 双分子亲核取代机理。以醇为起始剂,反应中强碱性催化剂首先使起始剂离解出醇负离子,醇负离子与 EO 加成生成起始剂醚,然后发生链增长^[2]。目前工业上应用最广泛的是强碱性催化剂(如 NaOH、KOH 和 CH₃CH₂ONa 等),以醇(用 ROH 表示)乙氧基化为例,碱催化下(用 KOH 表示)乙氧基化的反应机理如下:



以上机理表示催化剂形成和质子交换为快速反应,引发反应为速率控制步骤,各步加成反应的速率可认为近似相等。

2.2 动力学模型及参数获取方法

在乙氧基化反应机理认识的基础上,20 世纪 90 年代,Santacesaria 和 Di Serio 等^[2,9-12]报道了碱催化条件下乙氧基化动力学模型,体系包括壬基酚、十二烷醇、脂肪醇、脂肪酸、乙二醇等。以壬基酚(用 RXH 表示)体系为例^[2],由反应机理推导出的用 EO 反应速率表达的动力学模型为:

$$r_{\text{EO}} = \frac{k_0[\text{RXH}] + k_p K_e \sum_{j=1}^n [\text{RX}(\text{EO})_j \text{H}]}{[\text{RXH}] + K_e \sum_{j=1}^n [\text{RX}(\text{EO})_j \text{H}]} [\text{cat}][\text{EO}]_b \quad (1)$$

式(1)表示 EO 的消耗速率与催化剂浓度[cat]、EO 在液相中的主体浓度[EO]_b、起始剂浓度[RXH]和乙氧基化同系物的浓度有关。该动力学模型由反应机理严格推导出,但要取得相关的动力学参数则比较复杂,所以通常需要对模型进行简化处理。例如,当起始剂与加成产物的羟基氢活性相同时(如十二烷醇的乙氧基化反应^[8]),可认为引发反应和加成反应的反应速率常数近似相等,即 k₀ = k_p,依此方程(1)可简化为如下形式:

$$r_{\text{EO}} = k_p [\text{cat}][\text{EO}]_b \quad (2)$$

式(2)表示 EO 的消耗速率与催化剂和 EO 在液相中主体浓度有关。

建立动力学模型后,可通过实验和数值方法取得动力学参数,具体步骤是:①在釜式反应器中进行动力学实验,在排除外扩散的影响下,通过实验测定 EO 消耗速率、温度、压力、EO 进料量和反应物的组成等实验数据;②通过相平衡关系取得 EO 在反应混合物中的溶解度数据,该数值即为 EO 在液相中的主体浓度,同时还需要取得反应混合物体积和密度等数据;③通过数值法求解动力学模型获得动力学参数。表 1 给出了文献公开报道的几个体系乙氧

基化的动力学参数。

表1 不同体系乙氧基化反应的动力学参数

| 文献 | 起始剂 | 催化剂 | 指前因子/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | | 活化能 | |
|------|------|-------|--|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | | $\ln A_0$ | $\ln A_1$ | $E_0/$ | $E_1/$ |
| | | | | | $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| [2] | 壬基苯酚 | KOH | 35.3 | 37.8 | 103 | 108 |
| [9] | 十二醇 | 羧酸钡 | 24 | 24 | 68.9 | 68.9 |
| [9] | 十二醇 | KOH | 20.3 | 20.3 | 55.6 | 55.6 |
| [13] | 壬基苯酚 | KOH | 26.0 | 28.7 | 76.1 | 81.1 |
| [10] | 十二醇 | KOH | 20.2 | 20.2 | 55.2 | 55.2 |
| [10] | 十二醇 | KOH | 22.9 | 20.6 | 81.9 | 52.2 |
| [14] | 十二醇 | KOH | — | — | 55.3 | 55.3 |
| [14] | 十二醇 | 钡系催化剂 | — | — | 61.03 | 61.03 |
| [11] | 1-辛醇 | KOH | 20.52 | 20.52 | 54.4 | 54.4 |
| [11] | 2-辛醇 | KOH | 23.83 | 23.83 | 70.3 | 70.3 |
| [15] | 十二醇 | KOH | 28.3 | 28.3 | 82.81 | 82.81 |
| [16] | 乙二醇 | KOH | 33.4 | 23.9 | 90.8 | 66.1 |
| [17] | 正辛醇 | 金属氧化物 | — | — | 58.3 | 58.3 |
| [18] | 正丁醇 | KOH | 29.6 | 29.6 | 73.06 | 73.06 |

3 气液相平衡及环氧乙烷在反应混合物中溶解度计算

半间歇乙氧基化反应器为典型的气液相反应器,相平衡关系是反应器数学模型的基本方程。研究表明^[19],EO在大部分起始剂及其聚合物中的溶解性有很强的非理想性,因此模拟计算需要选择合适的相平衡计算模型。由于工业半间歇乙氧基化反应器的操作压力在中、低压范围内,温度未超过EO的临界温度(469 K),故通常假定气相为理想气体,则气液相平衡关系可表达为:

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^s \quad (3)$$

对环氧乙烷有:

$$x_{EO} = p_{EO} \cdot (\gamma_{EO} p_{EO}^s)^{-1} \quad (4)$$

式(3)和式(4)为计算EO在反应混合物中溶解度的基本方程,其中纯组分的饱和蒸气压 p_i^s 通常由Antoine方程计算。

Di Serio等^[19]比较了Wilson、NRTL、UNIFAC 3种活度系数模型对不同体系的适宜性,选取的体系包括壬基酚、十二烷醇、十二酸、辛醇、乙二醇等。注意到为了应用这些活度系数模型,作者均采用一种简化的方法,即将反应混合物视为虚拟的二元组分来处理,其中1个组分为环氧乙烷,另将起始剂和加

成产物的混合物视为具有平均加成度、平均摩尔质量的一种组分。依此简化,可用活度系数模型来计算EO在反应混合物中的溶解度。

当缺乏溶解度实验数据时,应用基于基团贡献的UNIFAC模型估算活度系数是常用的方法。Di Serio等^[10]对正辛醇乙氧基化研究表明,在低加成的醇乙氧基化反应中,用UNIFAC模型描述EO溶解度可以得到满意的效果。此外,为了简化计算,很多文献将EO在乙氧基化反应混合物的溶解度(如壬基酚、脂肪醇、脂肪酸等)用Henry定律描述^[2,9],依此气液平衡关系简化为:

$$x_{EO} = p_{EO} \cdot (H_{EO,s})^{-1} \quad (5)$$

式(5)中,Henry系数 $H_{EO,s}$ 与温度有关,可通过实验来测定。如果知道EO在反应器中的分压,便可用Henry系数估算其在液相混合物中的溶解度。

4 混合物密度、体积等计算

在半间歇反应器中,随着反应的进行,液体的体积和质量将增加(液体可能增大至起始剂加入量的50倍,如生产聚乙二醇),同时反应混合物的密度不断变化,所以在建立数学模型时必须考虑这些参数的变化。目前最常采用的方法是通过实验测定液相混合物的密度,再将其表达为温度 T 和EO加成数 n 的关联式,如下式为文献常采用的计算液相混合物密度 ρ_s 的关联式^[2,9]:

$$\rho_s = A + Bn + Cn^2 + Dn^3 + ET \quad (6)$$

式(6)中 $A \sim E$ 为关联式参数,可以看到,在EO加成数一定的情况下,反应混合物的密度与温度近似为线性关系。

反应器中液相的体积可通过物料衡算得到。用 F_{EO} 表示EO进料摩尔流率,依据总物料衡算方程可得:

$$d(\rho_s V_L)/dt = F_{EO} M_{EO} \quad (7)$$

式(7)中 M_{EO} 为EO的摩尔质量。如知道密度关联式,对式(7)进行积分计算,得到反应器液相体积:

$$V_L = V_0 + \rho_s^{-1} \cdot M_{EO} \cdot \int_0^t F_{EO} dt \quad (8)$$

5 反应器质量传递模型

在半间歇乙氧基化反应器中,气相EO须以扩散的方式进入液相进行反应,所以传质是影响反应器性能的重要因素。从所报道的文献看,描述乙氧基化反应器质量传递模型沿用经典的双膜理论,如下式表示EO在气液相界面的传质速率:

$$J = k_L a ([EO]_i - [EO]_b) \quad (9)$$

式中 $[\text{EO}]_i$ 和 $[\text{EO}]_b$ 分别为相界面上和液相主体中EO的浓度, $k_L\alpha$ 为体积传质系数。然而由于EO的特殊性,传质系数很难通过实验来测定,故理论计算显得非常必要。文献[6]以十二醇乙氧基化反应为例,研究了工业反应器的传质限制条件。研究表明,要消除传质限制, $k_L\alpha$ 值要大于 $0.1\sim 0.2\text{ s}^{-1}$,而要达到该条件,搅拌釜式反应器的搅拌速度要大于 $1\ 000\text{ r/min}$,这对工业反应器来说是难以达到的^[4]。对于Press反应器,由于采用的喷雾传质和混合方法,液滴从高效的喷雾器喷嘴出来,它们的内部混合均匀,故传质速率很大, $k_L\alpha$ 一般能达到 $0.2\sim 1.5\text{ s}^{-1}$ 。而对于Buss回路反应器,由于循环液喷射到液体内部,气液两相混合良好,可认为气体完全溶解到液体中, $k_L\alpha$ 能达到 10 s^{-1} ,此时传质不再是过程的控制步骤。

对于喷雾式乙氧基化反应器,由于喷雾状的液体被分散成小液滴的形式与EO气体接触进行传质,所以要准确描述其传质行为非常困难和复杂。如果液滴的平均飞行时间足够长,在它们飞行结束时(到达液相表面)已经完全被饱和,则可将反应器中的质量传递和化学反应分为传质区和反应区2个不同区域来考虑。传质区即液滴飞行经过气体层的区域,反应区即液体汇集在反应器底部并进行反应的区域。依此,在传质区EO的浓度分布可用以下微分方程描述^[3]:

$$dC_{\text{EO}}/dt = k_{im}a_{im}(C_{\text{EO}}^* - C_{\text{EO}}) \quad (10)$$

式(10)中, C_{EO}^* 为操作条件下EO的饱和溶解度, k_{im} 和 a_{im} 分别为平均传质系数和液滴的平均比表面积。Dimiccoli等^[21]详细给出了喷雾式乙氧基化反应器传质系数和液滴的平均比表面积的计算方法。该作者基于将小液滴内部看作完全不混合的停滞状态和完全混合均匀的状态的假定,分别给出传质系数计算方法:

$$k_L = -\frac{d}{t_f} \ln\left[1 - \frac{2\pi\sqrt{D_{\text{EO}}t_f}}{d}\right] \quad (11)$$

$$k_L = \frac{0.16D_{\text{EO}}}{d} \left(\frac{\mu}{\rho D_{\text{EO}}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{v^2\rho d}{\sigma}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{v\rho d}{\mu}\right)^{\frac{5}{16}} \quad (12)$$

式(11)和式(12)中, d 为Sauter直径, D_{EO} 为EO扩散系数, t_f 和 v 分别为液滴飞行时间和飞行速度, μ 、 ρ 和 σ 分别为液滴的黏度、密度和表面张力。该作者分别用2种传质模型对Press反应器进行模拟计算,通过实验值与计算值的对比结果表明,将小液滴内部看作混合均匀的情况与实际过程更为接近。

6 半间歇乙氧基化反应器的模拟与分析

工业反应器的数学模拟是在一定假设的基础上,通过求解反应器数学模型得到反应器内压力、温度及组分浓度等的分布。对于不同的反应器,模型建立所采用的假设和方法不尽相同。先前笔者所在课题组对工业半间歇搅拌釜式乙氧基化反应器的数学模型和模拟进行了研究^[5],模型建立所采用的假设为:①反应在液相主体中进行;②在相界面上气液两相达到相平衡;③反应器搅拌良好,在气相和液相主体中无浓度梯度和温度梯度。反应器的模型方程是由微分式表达的物料平衡方程、能量平衡方程,同时还包括动力学模型、界面气液平衡方程、混合物密度计算和体积计算、惰性气 N_2 分压计算等。通过建立的数学模型和求解算法,对KOH为催化剂条件下乙二醇乙氧基化过程进行了模拟计算,得到反应器压力及组分浓度等的动态分布特征,并和工业操作进行了比较。

对于Press喷雾式反应器,由于传质方式不同及反应区内存在明显的温度梯度和浓度梯度,其模型化方法与搅拌釜式乙氧基化反应器有很大不同。文献[3,6]在模型建立时将反应器分为传质区和反应区分别考虑。传质主要在反应器上部的气相中,如果假定从喷射器喷嘴中喷出的小液滴在它们进入液相之前已达到饱和,并忽略气相中发生的反应(液滴在气相中的下落时间很短),则在建模时可将反应区视为平推流反应器来考虑。依此,可建立反应区质量和热量衡算关系式:

$$\frac{d[\text{EO}]_b}{dz} = -\frac{4\pi r^2}{Q_L} r_{\text{EO}} \quad (13)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta H}{C_p\rho_s} \frac{d[\text{EO}]_b}{dz} \quad (14)$$

式(13)和式(14)中 z 为反应器液层高度, Q_L 为液体外循环量, ΔH 为反应热, C_p 和 ρ 分别为液体的热容和密度。通过求解以上微分方程,可得到反应区中EO的浓度分布和液相温度分布。注意到上两式微分方程求解比较复杂,为此文献[6]将反应器简化为这样一个系统:反应器由顶部的气相传质区和底部的 n 个全混流反应器微元串联的液相反应区组成。液体从顶部喷入气相传质区,气相EO不断溶解到小液滴中,并在进入第1个液相反应器前达到饱和。随后混合均匀的液滴依次流入剩下的 $n-1$ 个反应器中进行反应。文献取 $n=30$ 对反应器进行

了模拟^[6],结果表明所得到的结果与更严格的模型得到的模拟结果相一致。

对于 Buss 回路反应器,由于传质系数很大,气液相混合良好,可认为反应区不存在温度和浓度梯度,这样可将反应器看作是搅拌均匀的等温反应器进行模拟。然而,随着反应的进行,液相体积逐渐增加,反应器底部将形成一个非搅动的区域^[6],在这个区域内存在浓度梯度和温度梯度,此时基于混合均匀的假设就不能很好地模拟实际生产过程。目前公开文献还未见到 Buss 回路乙氧基化反应器的数学模拟的报道,但由于此反应器兼具搅拌釜式反应器和 Press 反应器的一些特点,所以这 2 类反应器模型化方法对 Buss 回路反应器具有很好的借鉴性。

7 结语

鉴于乙氧基化反应和环氧乙烷的特殊性,通过实验方法认识乙氧基化反应器的操作特性、实现乙氧基化装置的系统优化不仅成本高、耗时,甚至不现实,所以数学模型在乙氧基化反应的系统优化发展发挥重要指导作用。未来该领域的研究应从以下几个方面展开。

(1) 动力学和相平衡是反应器模型化的基础,目前文献报道的方法均需要取样测定环氧乙烷的浓度,这会存在实施困难且准确性不高等问题。未来在实验装置设计、实验方法及数值计算方面还需要深入,特别需要建立准确估算环氧乙烷浓度的理论模型和动力学参数求取的数值方法。

(2) 从理论上认识反应器的传质和传热性能非常重要和必要,但目前的研究很不充分。注意到近年来计算流体力学方法、分子模拟技术等已用于反应器扩散和混合行为的研究,这将是该领域未来的一个重要研究方向。

(3) 半间歇乙氧基化反应器的操作为动态过程,利用数学模拟技术实现反应器的操作优化和最优控制意义重大,但目前的研究非常少,迫切需要加强。另外,未来反应器的优化目标不仅限于经济效益,还同时考虑安全和环境多个目标,利用数学模拟技术对反应器进行定量安全评价,开发出反应器多目标动态优化的理论方法等也将是该领域的重要研究课题。

另外,对发表的文献看,我国在乙氧基化反应器模型化方面的研究与国外有很大差距,迫切需要加强该领域的研究,特别需要得到工业界的支持。

参考文献

- [1] 朱建民. 环氧乙烷精深加工产业现状与发展[J]. 精细化工, 2005, 22(增刊): 14-18.
- [2] Santacesaria E, Di Serio M, Lisi L. Kinetics of nonylphenol polyethoxylation catalyzed by potassium hydroxide[J]. Ind Eng Chem Res, 1990, 29: 719-725.
- [3] Santacesaria E, Di S M, Iengo P. Mass transfer and kinetics in ethoxylation of spray loop reactors[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 1499-1504.
- [4] Chiu Y N, Naser J, Ngian K F, et al. Numerical simulations of the reactive mixing in a commercially operated stirred ethoxylation reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63: 3008-3023.
- [5] 安维中, 李佳, 董凤蕾, 等. 半间歇搅拌釜式乙氧基化反应器的数学模拟[J]. 化工进展, 2009, 28(5): 778-783.
- [6] Di Serio M, Tesser R, Santacesaria E. Comparison of different reactor types used in the manufacture of ethoxylated, propoxylated products[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(25): 9482-9489.
- [7] Salzano E, Di Serio M, Santacesaria E. The role of recirculation loop on the risk of ethoxylation processes[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2007, 20: 238-250.
- [8] 杨忠保. 乙氧基化反应技术的现状与发展前景[J]. 日用化学工业, 1997(3): 23-27.
- [9] Santacesaria E, Di Serio M, Garaffa R, et al. Kinetics and mechanisms of fatty alcohol polyethoxylation: 1. The reaction catalyzed by potassium hydroxide [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31: 2413-2418.
- [10] Di Serio M, Di Martino S, Santacesaria E. Kinetics of fatty acids polyethoxylation[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33: 509-514.
- [11] Di Serio M, Vairo G, Iengo P, et al. Kinetics of ethoxylation and propoxylation of 1- and 2-octanol catalyzed by KOH[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 3848-3853.
- [12] Di serio M, Tesser R, Dimiccoli A, et al. Kinetics of ethoxylation and propoxylation of ethylene glycol catalyzed by KOH[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 5196-5206.
- [13] 张庆, 吴肖群, 沈庆杨. 脂肪醇聚氧乙烯醚聚合反应动力学的研究[J]. 化学工程, 1993, 21(2): 5-9.
- [14] 杨忠保, 范存良, 庄椿, 等. 新型乙氧基化反应技术的开发[J]. 石油化工, 1996(25): 702-705.
- [15] 高峰, 曹晨雷. 管式连续均液相合成醇醚的反应动力学[J]. 化学反应工程与工艺, 1998, 14(3): 236-242.
- [16] 杨忠保, 范存良, 杨钟辉. 钼系催化剂合成 AEO-3 的研究[J]. 精细石油化工, 1996(5): 6-10.
- [17] 贾莉伟, 张纪梅, 赵瑜, 等. Mg/Al 氧化物催化乙氧基化反应的动力学研究[J]. 天津化工, 2004, 18(1): 18-19.
- [18] 安维中, 董凤蕾, 刘兆滨, 等. 正丁醇乙氧基化反应动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(4): 611-617.
- [19] Di Serio M, Tesser R, Felippone F, et al. Ethylene oxide solubility and ethoxylation kinetics in the synthesis of nonionic surfactants [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 4092-4098.
- [20] Santacesaria E, Di Serio M, Tesser R. Role of EO solubility in ethoxylation process[J]. Catalysis Today, 1995, 24: 23-28.
- [21] Dimiccoli A, Di Serio M, Santacesaria E. Mass transfer and kinetics in spray-tower-loop absorbers and reactors[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 4082-4093. ■