

电解银催化剂催化乳酸乙酯制丙酮酸乙酯的选择性氧化研究

陈建华, 黄龙*, 易玉峰, 郑枝源, 周 围

(北京石油化工学院燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:研究了用电解银催化剂实现乳酸乙酯的定向转化。结果表明,电解银催化剂最佳的焙烧温度为 600℃,高温焙烧会使催化剂表面微晶发生团聚、粒径变大,从而降低催化活性。乳酸乙酯选择性氧化制丙酮酸乙酯的最佳反应条件为:反应温度 380℃、氧酯物质的量比为 1.4、 $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$,此时产物收率达 85.97%。由此进行了 100 h 催化剂寿命考察,XRD、SEM、TGA、 H_2 -TPR 等表征结果证明了催化剂失活是由表面积炭所致,经原位烧炭再生后,催化剂活性基本恢复。

关键词:电解银催化剂;乳酸乙酯;丙酮酸乙酯;选择性氧化;丙酮酸

中图分类号:TQ215/TQ032.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)S-0135-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.S.030

Research on electrolytic silver catalysts for selective oxidation of ethyl lactate

CHEN Jian-hua, HUANG Long*, YI Yu-feng, ZHENG Zhi-yuan, ZHOU Wei

(Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The directional conversion of ethyl lactate over an electrolytic silver catalyst is investigated and achieved. It is shown that the optimal calcination temperature is at 600℃ for the catalyst. The calcination at higher temperature will result in the agglomeration of microcrystals on the surface of the catalyst and the increase of particle size, thus reducing the catalytic activity. The optimum reaction conditions for the selective oxidation of ethyl lactate to ethyl pyruvate are as follows: the reaction temperature maintains at 380℃, the molar ratio of oxygen to ester is 1.4 and $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$. The product yield can reach 85.97% under the optimum conditions. Therefore, the catalyst life has been explored for 100 h. The results of XRD, SEM, TGA and H_2 -TPR show that coke deposition is the major reasons for catalyst deactivation. The activity of the catalyst can be recovered after regeneration with in-situ air calcination.

Key words: electrolytic silver catalyst; ethyl lactate; ethyl pyruvate; selective oxidation; pyruvic acid

丙酮酸是一种重要的有机中间体^[1-2],在生物能量代谢及有机合成中起着举足轻重的作用^[3]。目前,丙酮酸生产方法主要有酒石酸脱水脱羧法、乳酸催化氧化法^[4-7]、羟基丙酮法^[8]、电化学法^[9-10]及生物技术法^[6,11-15]。国内生产丙酮酸的技术依旧沿用落后的酒石酸法,该工艺虽流程简单,但产品收率低、污染严重,从而限制了丙酮酸的大规模生产应用^[16]。

以乳酸乙酯为原料选择性氧化制丙酮酸乙酯,后者经水解制得高纯丙酮酸的方法,具有产品质量优异、绿色环保、生产弹性大等特点。该技术路线的核心在于如何高效地实现乳酸乙酯向丙酮酸乙酯的定向转化。

目前,根据乳酸乙酯在反应中存在的状态可分为液相催化氧化法及气相催化氧化法。其中液相法

根据催化剂及氧化剂种类的不同,又可分为液溴催化双氧水氧化法^[17-18]、硫酸亚铁催化双氧水法^[19]、次氯酸钠溴化钠催化氧化法^[7,20-21]、钒基催化氧化法^[22-25]、杂多酸催化双氧水氧化法^[26]等。而气相催化氧化法主要致力于银基催化剂的研究。胡旭灿等^[27]、杨永泰等^[28]先后在连续常压固定床中,以 Ag/NaY 分子筛为催化剂催化氧化乳酸乙酯制丙酮酸乙酯。研究表明,500℃焙烧的催化剂能获得高比表面积,65% Ag/NaY 在反应温度 400℃时,丙酮酸乙酯收率达 80.2%。沈俭一等^[29]公开了一种乳酸乙酯气相催化氧化制备丙酮酸乙酯的方法。通过过量浸渍的方法制备负载型 Ag/SiO₂ 催化剂。于常压、250~300℃下合成丙酮酸乙酯。此时,反应单程转化率为 80%左右、产物收率达 72%。

综上所述,液相法催化乳酸乙酯选择性氧化受

收稿日期:2019-05-22;修回日期:2019-09-18

作者简介:陈建华(1993-),男,硕士研究生,研究方向为工业催化,chenjianhua@bipt.edu.cn;黄龙(1982-),男,博士,副教授,研究方向为工业催化,通讯联系人,huangl@bipt.edu.cn。

环保要求、收率低、分离困难等因素影响而限制了其大规模生产。以银基催化剂来实现乳酸乙酯的转化,不仅选择性高,还降低了产品与催化剂分离的困难。但目前可参考的文献资料中,有关银基催化剂的报道多以负载型银基催化剂为主。参考已实现工业化生产的装置,如甲醇选择性氧化制甲醛^[30-32]、乙醇氧化制乙醛^[33]、丙二醇氧化制丙酮醛^[34]等多碳醇选择性氧化的方法,以电解银催化剂作为研究方向,探索催化剂的制备及改性方法,利用现代表征技术探究催化剂的理化性质、探讨活性位-构效关系-催化性能之间的联系,以期提高催化活性及使用寿命,为工业化大规模生产提供理论基础。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

GC2060 气相色谱仪,上海瑞敏色谱分析公司生产;ES0821 电热鼓风干燥器、箱式电阻炉,弗恩森(北京)电炉有限公司生产;微型催化剂评价装置,北京星达科技发展有限公司生产;ICPS-7500 电感耦合等离子体原子发射光谱、XRD-6000 X 射线衍射仪,日本岛津公司生产;QUANTA 400F 场发射扫描电镜,美国 FEI 公司生产。

乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、固体 AgNO_3 、硝酸溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 电解银催化剂的制备

以金属铂片为电极,一定浓度的 AgNO_3 溶液为电解液,在一定强度的直流电流下进行电解。电解后在阴极获得电解银,经洗涤、过滤、干燥、造粒及活化,制得所需电解银催化剂。制备过程参数详见表 1。

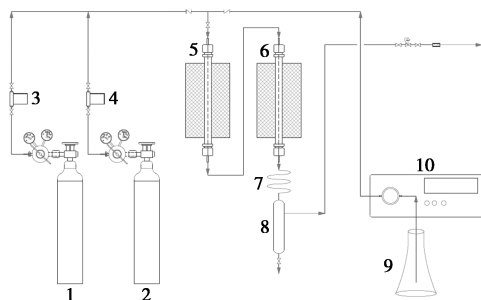
表 1 电解银催化剂制备参数

工艺条件	电解液质量分数/%	电解温度/°C	电流密度/ $(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$	电解银粒径/目	焙烧温度/°C
控制指标	5	55	15	40~60	500~800

1.2.2 催化剂活性评价

催化剂的活性及寿命评价在一微型单管反应器中进行。催化剂装填于反应器中部,装填量为 5 mL。反应器采用管式炉加热,预热管也同样采用管式炉加热。测温元件为镍铬-镍硅热电偶。催化剂评价前,通入氢气进行催化剂还原,以除去表面银氧化物,然后原料乳酸乙酯经平流泵送至预热器与空气混合后,送至单管反应器中。反应产物经盘管冷却器冷却后,在气液分离器中分离,收集液体产

物进行分析,尾气经水洗后放空。催化剂评价装置见图 1。



1—氢气;2—氮气;3—氢气流量计;4—氮气流量计;
5—预热器;6—反应器;7—盘管冷却器;8—气液分离器;
9—原料乳酸乙酯;10—平流泵

图 1 催化剂评价装置流程图

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对催化活性的影响

如前所述,电解银催化剂的制备需经高温焙烧,以除去电解过程中表面残留的 AgNO_3 溶液及杂质。因此,本节将着重探究焙烧温度对催化剂活性的影响。

2.1.1 不同焙烧温度下催化剂活性评价

表 2 为不同焙烧温度下电解银催化剂催化乳酸乙酯选择性氧化结果。可以看出,当焙烧温度低时,催化活性相对较低。有可能是因为在较低温度下焙烧,催化剂表面会形成 Ag_2O 和 AgO ,从而降低了反应活性。随着焙烧温度的上升,丙酮酸乙酯的收率由 84.19% 下降至 66.80%,对应副产物的收率却不断提高。说明高温不利于反应的进行。导致该情况发生的主要原因可能是,随着温度的升高催化剂表面晶粒长大,导致表面烧结所致。

表 2 不同焙烧温度下电解银催化剂选择性催化性能

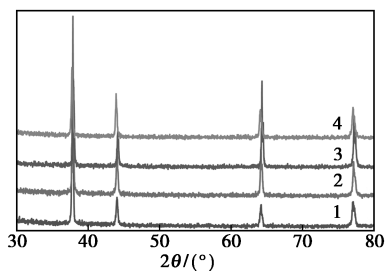
焙烧温度/ °C	转化率/ %	选择性/%			收率/ %
		丙酮酸乙酯	乙醇	乙酸	
500	73.00	59.68	18.97	4.90	43.57
600	96.00	87.70	14.77	3.97	84.19
700	94.85	82.58	21.46	4.79	78.32
800	89.95	74.26	29.34	4.27	66.80

注:反应条件为催化剂装填量 5 mL,液时空速 ($LHSV$) = 0.6 h^{-1} ,氧酯比 1.4(物质的量比,下同),反应温度 400°C 。

2.1.2 不同焙烧温度下催化剂 XRD 表征

为了验证高温焙烧下催化剂晶粒长大的现象,采用 XRD 对不同焙烧温度下电解银催化剂的晶相

结构进行表征,更进一步地探究电解银催化剂高温失活原因。表征结果见图2。



1—500℃;2—600℃;3—700℃;4—800℃

图2 不同焙烧温度下电解银催化剂 XRD 图谱

由图2可知,当焙烧温度由500℃升至800℃时,电解银催化剂并未有新的晶相生成,说明高温焙烧下催化剂性质并未发生显著改变。但衍射峰的高度却随着焙烧温度的升高而增强,结合 Scherrer 公式计算出不同焙烧温度下银颗粒的平均粒径,见表3。可以看出,随着焙烧温度的升高,电解银催化剂中银的平均粒径变大。结果表明,高温焙烧会伴随银粒团聚、微晶长大等现象,从而影响反应活性。

表3 不同焙烧温度下电解银催化剂平均粒径

焙烧温度/℃	500	600	700	800
晶粒尺寸/nm	68.8	100	215.4	204.8

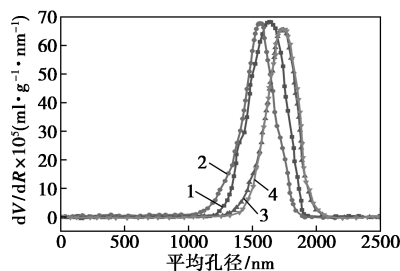
2.1.3 不同焙烧温度下催化剂 BET 表征

伴随催化剂表面银微晶的长大,必然导致催化剂的比表面积减小。而电解银催化剂的活性直接受比表面积的影响。因此,采用 BET 测定不同焙烧温度下电解银催化剂比表面的变化趋势,结果见表4。可知,电解银催化剂比表面积总体偏小。适当的焙烧活化有利于电解银比表面积的生成,但温度过高会使表面微晶长大而发生聚集现象,从而降低了催化剂的比表面积。

表4 不同焙烧温度下电解银催化剂比表面积

焙烧温度/℃	500	600	700	800
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1.27	2.38	0.64	0.55

图3是不同焙烧温度下电解银催化剂的孔径分布曲线。可以看出,电解银催化剂的孔径大致范围在1200~1800nm,以大孔分布为主。随着焙烧温度的升高曲线整体右移,说明高温焙烧破坏了催化剂原有的孔道结构,颗粒晶体内部孔道扩大,从而引起比表面积缩小,该结果与 BET 结果一致。



1—500℃;2—600℃;3—700℃;4—800℃

图3 焙烧温度对电解银催化剂孔径分布的影响

2.1.4 不同焙烧温度下催化剂 SEM 表征

利用 SEM 对不同焙烧温度下制备的电解银催化剂及反应后催化剂进行表征,以观测电解银催化剂的形貌特征,结果见图4。

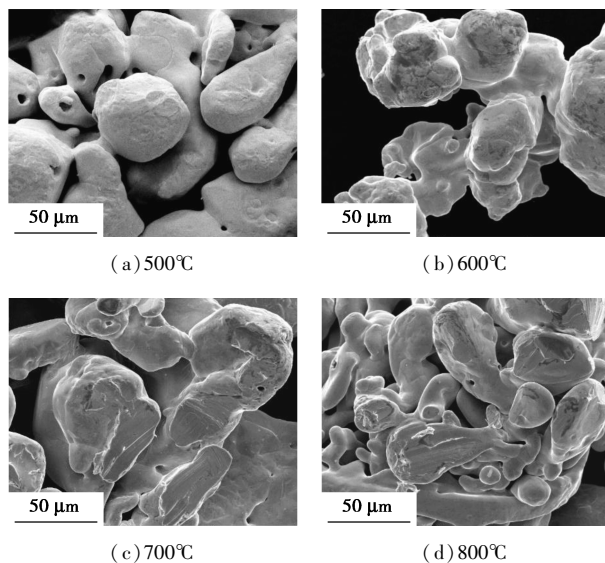


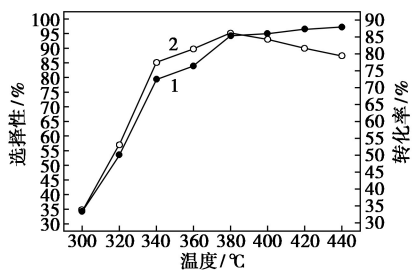
图4 不同焙烧温度下电解银催化剂 SEM 图

从图4可以很清晰地看出,随着焙烧温度的升高,电解银催化剂的形貌发生较大变化,其表面银粒发生团聚的现象越来越严重。500℃焙烧下,电解银的表面银粒呈现出相对规则、均匀的分布;600℃焙烧后,电解银表面依旧表现出较为规则的分布,小颗粒的银粒略有减少,出现少量的局部颗粒团聚;而在700及800℃焙烧后出现严重的烧结现象。因此,高温焙烧后导致的银颗粒团聚是电解银催化剂在高温下催化活性不足的原因。

2.2 反应温度对催化性能的影响

由图5可知,随着反应温度的提高,原料乳酸乙酯的转化率不断提高。当温度超过400℃,转化率接近100%,且变化幅度较小;当温度低于400℃,反应对温度敏感,在较小的温度变化中原料的转化率变化相当明显。另一方面,当温度高于400℃,目标

产物丙酮酸乙酯的选择性及收率却有一定程度地降低。这说明高温下电解银催化剂选择性氧化的能力有所下降,深度氧化的速率加剧。由此说明了过高温度不利于电解银催化剂催化性能的发挥。



1—转化率;2—选择性

反应条件:催化剂装填量 5 mL, $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$, 氧酯比 1.2。

催化剂制备条件:电流密度 15 A/dm^2 , 电解温度 55°C , 焙烧温度 600°C 。

图 5 反应温度对催化剂性能的影响

2.3 氧酯比对催化剂性能的影响

氧酯比对乳酸乙酯选择性氧化的影响显著,贫氧条件下反应不充分,原料转化率低;而在富氧条件下往往会发生深度氧化以及生成断键产物。探究了不同氧酯比对选择性氧化的影响,结果见表 5。可知,当氧酯比低于 1.4 时,随氧酯比的增加,丙酮酸乙酯的选择性不断增加;当氧酯比高于 1.4 时,丙酮酸乙酯的选择性呈现降低的趋势。因此,最佳的氧酯比为 1.4。

表 5 氧酯比对电解银催化剂性能的影响

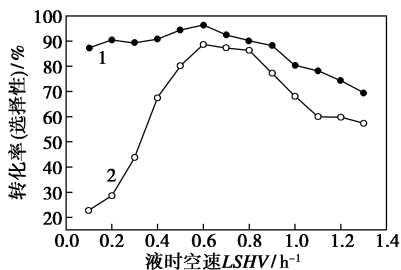
氧酯摩尔比	转化率/ %	选择性/%		收率/ %
		丙酮酸乙酯	乙醇	
0.3	38.03	33.55	4.53	12.76
0.6	80.66	72.19	11.53	94.20
0.85	88.55	79.30	12.81	78.33
1.0	92.99	85.09	12.96	66.81
1.2	94.24	86.17	10.73	81.21
1.3	96.32	86.72	13.73	83.53
1.4	96.95	88.67	14.04	85.97
1.5	96.90	85.73	16.44	83.08
1.6	96.93	85.05	18.13	82.44

注:反应条件为催化剂装填量 5 mL, $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$, 反应温度 380°C ; 催化剂制备条件为电流密度 15 A/dm^2 , 电解温度 55°C , 焙烧温度 600°C 。

2.4 LHSV 对催化剂性能的影响

以电解银为催化剂,在反应温度 380°C 下考察 $LHSV$ 对反应的影响,结果见图 6。由图 6 可知,低

空速时,乳酸乙酯在列管的停留时间长,在温度和压力不变的情况下,深度氧化加剧,选择性差,且会加剧催化剂表面结焦;当空速提高时,反应的转化率会随之下降,若要达到同等的转化率,需要提高反应温度,这时会加剧结焦和积炭的速率,还会缩短催化剂的使用寿命。综上所述,最适宜的 $LHSV$ 为 0.6 h^{-1} 。



1—转化率;2—选择性

反应条件:催化剂装填量 5 mL, 氧酯比 1.4, 反应温度 380°C 。

催化剂制备条件:电流密度 15 A/dm^2 , 电解温度 55°C , 焙烧温度 600°C 。

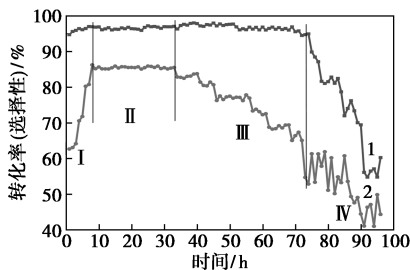
图 6 $LHSV$ 对电解银催化剂性能的影响

综上所述,电解银催化剂最佳的反应条件为:反应温度 380°C , 氧酯比为 1.4, $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$ 。在该条件下乳酸乙酯的转化率为 96.95%, 丙酮酸乙酯的收率达 85.97%。

2.5 电解银催化剂失活分析

2.5.1 电解银催化剂催化寿命考察

以电解银为催化剂,在反应温度 380°C 、 $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$ 、氧酯比 1.4 的条件下,考察了电解银催化剂在乳酸乙酯选择性氧化反应中的使用寿命,结果见图 7。



1—转化率;2—选择性

反应条件:催化剂装填量 5 mL, 氧酯比 1.4, 反应温度 380°C , $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$ 。

催化剂制备条件:电流密度 15 A/dm^2 , 电解温度 55°C , 焙烧温度 600°C 。

图 7 电解银催化剂寿命评价曲线

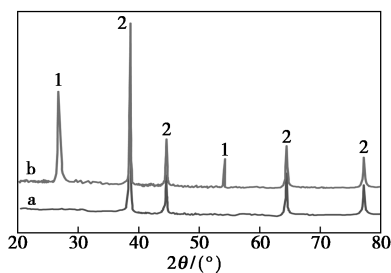
由图 7 可知,催化剂使用周期分为 4 个阶段:第一阶段为催化剂活化阶段;第二阶段为电解银催化剂平稳期,具有最佳的反应性能;第三阶段是催化剂

的衰减阶段,此时反应活性没有明显变化,但产物选择性却明显下降;第四阶段为催化剂失活阶段。

由文献资料可知,失活的原因主要体现在几个方面:第一是在催化反应过程中,因晶体的长大或烧结而失活;第二是通过原料引入的化学毒物,强吸附在催化剂表面而导致失活;第三是反应环境发生急剧变化,引起催化剂结构变化。因此,本节将初步探究电解银催化剂失活的原因。

2.5.2 电解银催化剂失活 XRD 表征

图8是新鲜电解银催化剂与反应约100 h 电解银催化剂的 XRD 图谱比较。与新鲜电解银催化剂相比,反应后的催化剂并没有形成新的晶相,且晶粒尺寸几乎没有变化,说明催化活性的降低并非由于活性组分烧结所致。但反应后催化剂在 26.7° 、 54.79° 附近出现特征衍射峰,对照标准 PDF 卡片可知,该衍射峰为碳的特征衍射峰,因此,推断积炭是催化剂失活的主要原因。



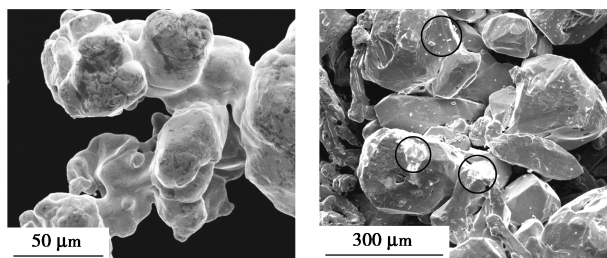
a—新鲜催化剂;b—失活催化剂

1—石墨碳特征衍射峰;2—单质银特征衍射峰

图8 电解银催化剂失活 XRD 图谱

2.5.3 电解银催化剂失活 SEM 表征

图9为电解银催化剂反应前后 SEM 图。



(a) 反应前

(b) 反应后

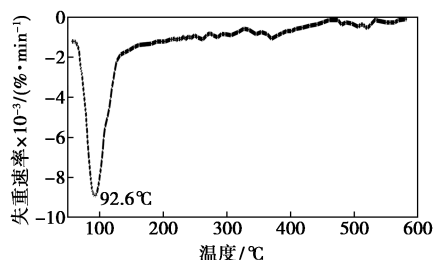
图9 电解银催化剂反应前后 SEM 图

从图9中可见,反应前的电解银催化剂表面洁净,而反应后的催化剂表面被一层薄薄的物质覆盖,或呈现零星的小颗粒分布在银的表面。结合 XRD 表征可认为是电解银深度氧化致表面结焦、积炭。

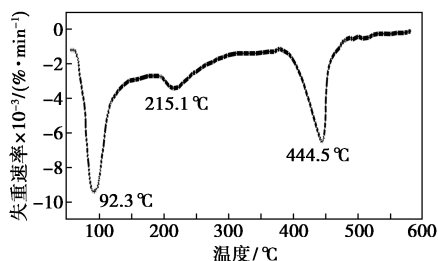
2.5.4 电解银催化剂失活 TGA 表征

图10是反应前后电解银催化剂在空气气氛中

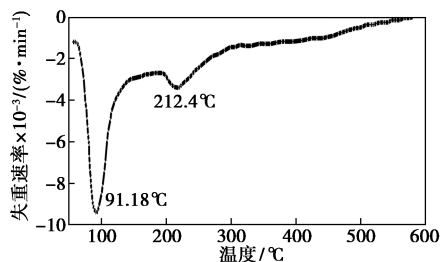
的热失重曲线。结果表明,新鲜的电解银催化剂仅在 92.6°C 处存在失重峰,而反应失活后的电解银催化剂表面有3个不同的失重峰。其中第一个失重峰的位置大致相同,可归于催化剂表面物理吸附水的挥发;第三个失重峰在氩气气氛中并未出现,而在空气中出现,说明该峰为空气下烧炭所致,因此失活后的催化剂上存在积炭;第二个失重峰与气氛条件无关,可能是催化剂表面强吸附的有机质脱附所引起。利用丙酮洗涤浸泡失活催化剂,并通过色质联用仪检测洗脱液的物质组成,发现洗脱液中含丙酮酸乙酯、丙酮酸等有机物。因此,更加确信第二个失重峰为强吸附有机质所致。



(a) 新鲜催化剂



(b) 空气气氛中的失活催化剂



(c) 氩气气氛中的失活催化剂

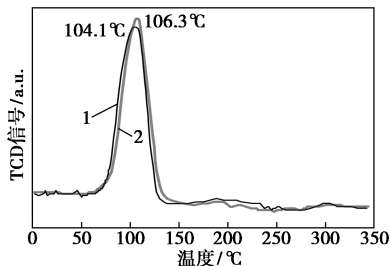
图10 电解银催化剂反应前后 DTG 图谱

2.5.5 电解银催化剂失活 H_2 -TPR 表征

电解银催化剂催化氧化乳酸乙酯的过程是在空气氛围下进行,因此,活性组分可能在反应过程中被氧化而引起催化剂的失活。所以,可以利用 H_2 -TPR 来验证催化剂失活是否与表面组分被氧化有关,结果见图11。图中仅存在一个归属于 Ag_2O 的还原峰,与新鲜电解银催化剂的谱图比较发现,失活后的电解银催化剂表面可被还原的 Ag_2O 数量并无

明显变化。

另外,将失活的催化剂在 240℃ 下、氢气氛围下还原 12 h,并在同等条件下进行催化反应,结果表明,经氢气还原后的电解银催化剂使乳酸乙酯选择性氧化的单程转化率由原先的 58.28% 提升到 60.18%,即活性提高并不明显。以上结果均表明催化剂的失活与表面的活性物种被氧化无关。



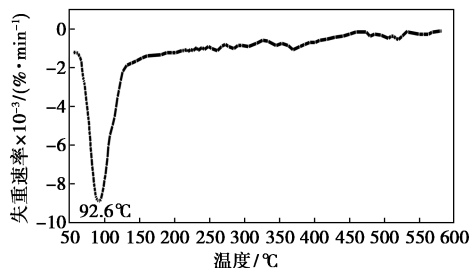
1—失活催化剂;2—新鲜催化剂

图 11 电解银催化剂反应前后 H₂-TPR 谱图

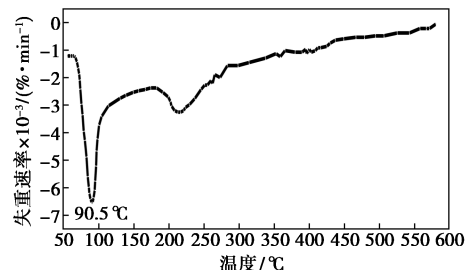
2.5.6 电解银催化剂再生

通过上述多种表征手段都论证了电解银催化剂失活的主要原因归结于表面积炭所致,针对反应的特点,最有效的再生方式为原位烧炭的方法,即当催化活性下降,停止通料并逐步提高催化床层的温度至 450℃,此时覆盖在电解银催化剂表面的积炭在空气中便会氧化成 CO₂,从而脱离催化剂表面,达到再生目的。

再生后电解银催化剂的热失重分析见图 12。经再生后的电解银催化剂,在 400~500℃ 处没有出现失重峰,说明催化剂表面积炭基本上完全除尽。



(a) 新鲜催化剂



(b) 再生催化剂

图 12 电解银催化剂再生后 DTG 图

表 6 是催化剂再生后选择性氧化乳酸乙酯的结果。由表 6 可知,再生后的催化剂催化活性显著提高,充分证实了表面积炭限制了催化活性。对比新鲜催化剂活性有一定程度地下降,可能与表面微晶银的长大有关。

表 6 再生后电解银催化剂催化性能

催化剂	转化率/%	选择性/%		收率/%
		丙酮酸乙酯	乙醇	
新鲜	96.95	88.67	14.04	85.97
失活	62.34	61.35	18.74	38.25
再生	90.04	80.30	16.61	72.30

注:反应条件为催化剂装填量 5 mL,氧酯比 1.4,反应温度 380℃,LHSV=0.6 h⁻¹。

3 结论

探究了电解银催化剂在乳酸乙酯选择性氧化制丙酮酸乙酯中的应用。结果表明,电解银催化剂最佳的焙烧温度为 600℃。乳酸乙酯选择性氧化制丙酮酸乙酯最佳的反应工艺条件为:反应温度 380℃,氧酯比 1.4,LHSV 为 0.6 h⁻¹。此时乳酸乙酯的转化率达 96.95%,丙酮酸乙酯的选择性达 88.67%。在最佳的工艺条件下,进行了催化剂寿命考察。反应 100 h,催化剂转化率由 96.95% 降低至 62.34%,选择性由 88.67% 降到 61.35%。XRD、SEM、TGA、H₂-TPR 结果表明,积炭是引起催化剂失活的主要原因。经原位烧碳再生后,催化剂的转化率为 90.04%,选择性为 80.30%。

参考文献

- [1] 胡兵,龙化云,黄光斗.丙酮酸的合成研究进展[J].化工时刊,2003,(9):18-21.
- [2] 张永凤,王美山.丙酮酸分子结构与性质的理论研究[C].第四届全国青年计算物理学术会议,2006.
- [3] 李小丽.线粒体丙酮酸载体对糖代谢和干性调控的影响[D].郑州:郑州大学,2018.
- [4] 杨辉琼,易翔,郭贤烙.乳酸氧气氧化法制备丙酮酸[J].化学世界,2002,(6):307-309.
- [5] 廖桂英,李良超,王应席,等.以磷酸铁盐为催化剂:乳酸氧化脱氢制丙酮酸[J].荆州师范学院学报,2000,(5):74-76.
- [6] 谷劲松,许平,李铁林,等.乳酸氧化酶转化乳酸产丙酮酸[J].应用与环境生物学报,2001,7(6):617-620.
- [7] 陈苏芳,张道洪,袁华,等.乳酸合成丙酮酸的研究[J].湖北化工,2001,(5):17-18,20.
- [8] 卢滨,张素平,颜涌捷,等.生物质裂解水相产品中羟基丙酮催

- 氧化制备丙酮酸盐的研究[J].太阳能学报,2006,27(6):623-627.
- [9] 廖桂茵,姜胜斌,袁华,等.丙酮酸的电化学合成法[J].天津化工,2000,14(6):29.
- [10] 李红,江琳才.间接电催化氧化法合成丙酮酸[J].精细化工,1999,16(3):29-31.
- [11] 郑元昌.一种生产丙酮酸的酶化工艺[J].化工生产与技术,2002,(2):33.
- [12] 穆晓清.酶促生物转化丙酮酸生产的研究[J].工业微生物,2004,(4):38-41.
- [13] 刘立明,李寅,堵国成,等.生物技术法生产丙酮酸的研究进展[J].生物工程学报,2002,18(6):651-655.
- [14] 刘立明,李寅,陈坚.光滑球拟酵母发酵生产丙酮酸[J].精细与专用化学品,2003,11(23):15-18.
- [15] 龚道坤.发酵法生产丙酮酸的工业化提炼工艺介绍[J].医药工程设计,2007,(6):19-22.
- [16] 王飞娟,张爽,王燕.丙酮酸合成工艺的研究进展[J].科技与企业,2012,(2):192.
- [17] 陆平波,莫芬珠.丙酮酸酯的合成[J].化工时刊,2002,(4):48-49.
- [18] 蒋崇文,杨政.丙酮酸乙酯的合成[J].化学反应工程与工艺,2000,16(4):401-404.
- [19] 陈宇,蔡德玲,张艳梅,等.硫酸亚铁催化乳酸乙酯合成丙酮酸乙酯[J].石河子大学学报(自然科学版),2005,23(2):149-151.
- [20] 陈苏芳,张道洪,袁华,等.一种高效无污染合成丙酮酸乙酯的新方法[J].湖北化工,2003,(1):38-39.
- [21] 陈苏芳,袁华,喻宗沅.丙酮酸乙酯合成新工艺[J].精细石油化工进展,2008,9(9):22-24.
- [22] 王宇婷,高霞,张深松,等.TBP-NO₂对乳酸酯的氧化性能研究[J].化学试剂,2010,32(2):162-164.
- [23] 王宇婷,高霞,张深松.NO₂氧化合成丙酮酸乙酯[J].化学试剂,2006,28(9):559-560,562.
- [24] 梅新林,邹勇,陶鹏飞,等.VPO/TiO₂催化乳酸乙酯绿色合成丙酮酸乙酯[J].精细化工,2017,34(8):868-874.
- [25] 肖毅,黄红梅,尹笃林,等.VOSO₄/活性炭上常压催化氧化乳酸乙酯合成丙酮酸乙酯[J].分子催化,2010,24(4):298-303.
- [26] 严德鹏,蒋小平,蒋海明,等.超声辐射下杂多酸催化过氧化氢氧化合成丙酮酸乙酯[J].零陵学院学报,2004,2(11):128-129.
- [27] 胡旭灿,沈伟,徐华龙,等.乳酸乙酯在Ag/NaY催化剂上的脱氢反应制丙酮酸乙酯[J].催化学报,1998,19(5):45-48.
- [28] 杨永泰,沈伟,徐华龙,等.乳酸乙酯催化氧化合成丙酮酸乙酯[J].复旦学报(自然科学版),1999,38(6):701-704.
- [29] 沈俭一,季伟捷,韩毓旺,等.一种乳酸乙酯气相催化氧化制备丙酮酸乙酯的方法:CN1359893[P].2002-07-24.
- [30] 陈昌志,明刚,文东.银催化剂在甲醛生产中的实际应用[J].贵州化工,2002,27(1):36-37,44.
- [31] 储昭华.电解银催化剂在甲醛生产中的应用[J].中氮肥,1999,(6):38-41.
- [32] 邓景发,项一非,叶良云,等.甲醇在电结晶银催化剂上催化氧化制浓甲醛[J].催化学报,1983,4(4):266-271.
- [33] 崔小明.我国乙二醛生产技术进展及市场分析[J].精细与专用化学品,2011,19(3):1-5.
- [34] 许芳,崔炳春,崔卫星,等.1,2-丙二醇合成丙酮醛反应催化剂的研究[J].河南化工,2009,26(7):42-43.■
- 1996,31(2):151-155.
- [14] 郭如振,高振华,张荔.生物质甲醛捕捉剂的应用与进展[J].粘接,2010,31(4):64-69.
- [15] Takagaki A, Fukai K, Nanjo F, et al. Application of green tea catechins as formaldehyde scavengers[J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 2000, 46: 231-237.
- [16] 魏梅红,李机密,马华章.芦荟植物SOD酶对甲醛气体胁迫的应答[J].安全与环境学报,2007,7(2):29-31.
- [17] Besson V, Rebeille F, Neuburger M. Effects of tetrahydrofolate polyglutamates on the kinetic parameters of serine hydroxymethyltransferase and glycine decarboxylase from pea leaf mitochondria[J]. Biochemical Journal, 1993, 2: 425-430.
- [18] 中国轻工业联合会.QB/T 2761—2006 室内空气净化产品净化效果测定方法[S].北京:中国轻工业出版社,2006.
- [19] 中国建筑材料联合会.JC/T 1074—2008 室内空气净化功能涂覆材料净化性能[S].北京:中国建材工业出版社,2008.
- [20] 中国轻工业联合会.GB/T 18801—2015 空气净化器[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [21] 中华人民共和国卫生部.GB/T 18204.26—2000 公共场所空气中甲醛测定方法[S].北京:中国标准出版社,2000.■

(上接第134页)

- [5] Pickrell J A, Griffis L C, Mokler B V, et al. Formaldehyde release from selected consumer products: Influence of chamber loading, multiple products, relative humidity, and temperature[J]. Environmental Science & Technology, 1984, 18(9): 682-686.
- [6] Dominika G B, Medved S. Determination of free formaldehyde released in wood-based material[J]. Zbornik Gozdarstva in Lesarstva, 2000, 63: 27-46.
- [7] 邹农,梁丽萍.人造板甲醛释放研究进展[J].四川林勘设计, 2018,(2):81-86.
- [8] 朱迪迪,钱华,戴海夏.甲醛清除剂净化效果的实验舱测试和分析[J].环境污染与防治,2012,35(5):54-57.
- [9] 刘长风,刘学贵,臧树良.游离甲醛清除剂的研究进展[J].辽宁化工,2004,(6):331-334.
- [10] 高海,刘伟,解矫.5种观赏植物净化甲醛的效果[J].江苏农业科学,2013,41(5):338-340.
- [11] 周晓晶,梁双燕,金幼菊.13种常用室内观赏植物对甲醛净化效果[J].中国农学通报,2006,(12):229-231.
- [12] 郝延军,桑育黎,赵余庆.决明子蒽醌类化学成分研究[J].中草药,2003,34(1):18-19.
- [13] 黄量,唐元清,冯孝章.吴茱萸化学成分的研究[J].药学报,2003,34(1):18-19.