

微反应器中双氧水氧化丙烯酸 制备乙醛酸的研究

周林利^{1,2}, 张跃^{2*}, 娄喜营^{1,2}, 严生虎^{1,2}, 辜顺林^{1,2}, 刘建武^{1,2}

(1.常州大学药学院医学院(筹),江苏常州 213164;

2.中石油吉林化工工程有限公司,吉林吉林 132002)

摘要:以丙烯酸($C_3H_4O_2$)为原料、 H_2O_2 为氧化剂、 V_2O_5 和 $H_3PW_{12}O_{40}$ 为组合催化剂,设计了在微反应器中液相氧化合成乙醛酸的连续流工艺。分别考察了物料摩尔比、催化剂种类、催化剂物质的量、反应停留时间、反应温度、 H_2O_2 质量分数对反应的影响。结果表明,在管式反应器中, $n(C_3H_4O_2):n(H_2O_2):n(V_2O_5):n(H_3PW_{12}O_{40})=1:6:0.025:0.0125$,反应温度为 $55^\circ C$ 、反应停留时间为 6.5 min 、 H_2O_2 质量分数为 35% 时,丙烯酸转化率达 97.1% ,乙醛酸选择性达 91.4% 。与间歇氧化反应相比,连续流反应具有反应效率高、时间短、安全性高以及容易控制流态等优点,消除了氧化过程中双氧水分解带来的安全隐患,实现了乙醛酸的绿色安全生产。

关键词:丙烯酸;乙醛酸;氧化;连续流

中图分类号:TQ426.82

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)12-0165-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.12.033

Preparation of glyoxylic acid via oxidation of acrylic acid by hydrogen peroxide in microreactor

ZHOU Lin-li^{1,2}, ZHANG Yue^{2*}, LOU Xi-ying^{1,2}, YAN Sheng-hu^{1,2}, GU Shun-lin^{1,2}, LIU Jian-wu^{1,2}

(1.School of Pharmacy & School of Medicine, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.CNPC Jilin Chemical Engineering Co., Ltd., Jilin 132002, China)

Abstract: A continuous flow process is designed for the synthesis of glyoxylic acid through liquid phase oxidation process in a microreactor with acrylic acid as raw material, H_2O_2 as oxidant, V_2O_5 and $H_3PW_{12}O_{40}$ as a combined catalyst. The effects of material ratio, catalyst type, catalyst dosage, reaction residence time, reaction temperature and H_2O_2 concentration on the reaction are investigated. It is shown that the conversion rate of acrylic acid reaches 97.1% and the selectivity of glyoxylic acid reaches 91.4% in a tubular microreactor when $n(\text{acrylic acid}):n(35\% H_2O_2):n(V_2O_5):n(H_3PW_{12}O_{40})=1:6:0.025:0.0125$, reaction temperature is at $55^\circ C$, reaction residence time is 6.5 min , and H_2O_2 concentration (mass fraction) is 35% . Compared with a batch oxidation process, the continuous flow process has the advantages of high reaction efficiency, short time, high safety and easy to control the flow state, which eliminates the potential safety hazard caused by the decomposition of hydrogen peroxide in the oxidation process, and realizes the green and safe production of glyoxylic acid.

Key words: acrylic acid; glyoxylic acid; oxidation; continuous flow

乙醛酸别名二羟醋酸,是一种重要的有机化工原料,具有醛和羧酸的性质,可同时发生醛和酸的反应,有时还会发生环化或缩合反应。其下游产品在不同领域均有广泛应用,如草特伦、尿囊素、对羟基苯甘氨酸、扁桃酸等医药中间体^[1-2]。

现有乙醛酸的生产方法主要有电合成法^[3-4]、乙二醛硝酸氧化法、臭氧氧化马来酸法和丙烯酸氧化裂解法。电合成法环境污染小,但耗电量大、成本高、产物体系组成复杂、分离提纯困难^[5]。乙二醛硝酸氧化法虽工艺简单低廉,但硝酸极易腐蚀设备

且环境污染严重^[6-7]。臭氧氧化法虽工艺清洁,但投资量大、耗电高^[8]。丙烯酸氧化裂解法转化率高,且 H_2O_2 作为反应氧化剂绿色环保^[9]。1991年日本采用丙烯酸氧化裂解法仅限于实验室制备乙醛酸,对于乙醛酸的连续化生产鲜有文献报道。

笔者以丙烯酸为底物、 H_2O_2 为氧化剂,在管式反应器中连续氧化制得乙醛酸,通过探究不同工艺条件对该反应的影响获得了乙醛酸连续合成的较佳工艺条件。该工艺具有反应时间短、效率高、混合效果佳等特点,提高了丙烯酸经液相氧化制备乙醛酸

收稿日期:2021-01-26;修回日期:2021-09-29

基金项目:中国石油吉林石化公司资助项目(JLGC-ZC-JS-FW-2019-019)

作者简介:周林利(1995-),女,硕士研究生,研究方向为流动化学和过程工程,1790841301@qq.com;张跃(1964-),男,工学博士,研究员,主要从事制药工程工艺学、化学工艺的优化研究工作,通讯联系人,zys@cczu.edu.cn。

的安全性,为工业化生产乙醛酸奠定基础。

1 实验部分

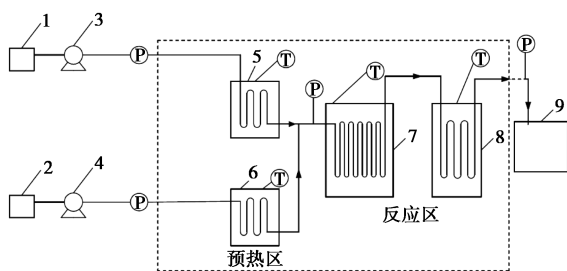
1.1 实验器材及试剂

丙烯酸(质量分数大于 98%),上海凌峰化学试剂有限公司生产; H_2O_2 (质量分数为 35%),工业级;五氧化二钒(质量分数大于 99%)、磷钨酸(质量分数大于 99%),萨恩化学技术(上海)有限公司;磷酸(质量分数大于 85%),天津市化学试剂三厂生产。

DLTA2508 型计量泵,上海通略环保科技有限公司生产;NP7010C 型计量泵,杭州精进科技有限公司生产;AH-A5002K 型高精度电子天平,深圳市安衡衡器电子有限公司生产;HH-1 恒温水浴锅,常州国华仪器有限公司生产;Agilent 1260 型高效液相色谱,美国 Agilent 公司生产。

1.2 乙醛酸的连续化的制备

连续流反应装置流程如图 1 所示。反应系统由预热区、反应区和淬灭区 3 部分构成。反应停留时间由泵的流量和反应通道的体积来控制。由计量泵 3 将体系 1(原料丙烯酸和 V_2O_5 、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 及溶剂水的混合)输入至预热区 5;由计量泵 4 将体系 2 (H_2O_2) 输入至预热区 6,预热结束后,体系 1、2 输入至反应区反应。从出口处收集反应液,冰水淬灭反应,再经减压精馏得到产物乙醛酸,利用 HPLC 对产物进行分析。



1,2—原料瓶;3,4—计量泵;5,6—预热区;7—反应区;
8—接料区;9—处理区

图 1 连续流反应装置流程图

1.3 反应机理

过氧化氢氧化丙烯酸的反应机理如图 2 所示。

由图 2 中可以看出,催化剂 $\text{W}=\text{O}$ 在 H_2O_2 作用下生成过氧化物 $\text{W}(\text{O}_2)$,将过氧键转移到丙烯酸中与羰基共轭的碳碳双键得到过氧烯醇化物^[10];过氧烯醇化物脱水环化形成环氧化物;环氧化产物发生开环反应,得到 1,2-二醇产物^[11]; V_2O_5 与邻二醇氧化加成形成环化中间体;环化中间体裂解形成目标产物乙醛酸和同摩尔量的甲酸;过氧化氢对

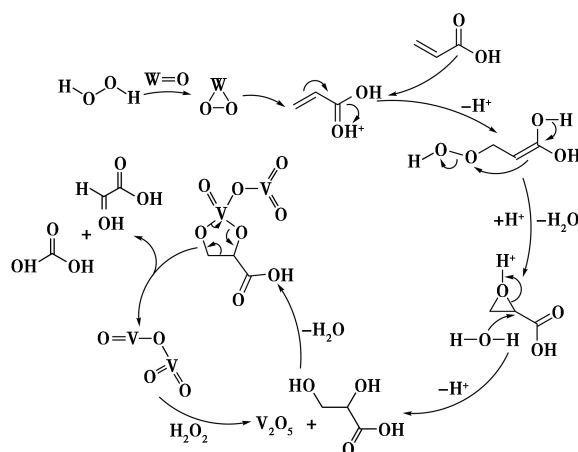


图 2 过氧化氢氧化丙烯酸的反应机理

$\text{V}(\text{III})$ 氧化形成 $\text{V}(\text{V})$ 并继续催化反应。

1.4 HPLC 分析条件

HPLC 分析条件如表 1 所示。

表 1 HPLC 分析条件

色谱条件	参数
色谱柱	Supersil AQ-C18(4.6 mm×250 mm, 5 μm)
检测波长(λ)/nm	210
流动相	0.3%磷酸水溶液
柱温/℃	30
流速/(mL·min ⁻¹)	0.8
进样量/μL	10

1.5 计算方法

丙烯酸的转化率(X)、乙醛酸的收率(Y)以及反应的选择性(S)的计算式分别为^[12]:

$$X = 1 - (m\omega_2)/(\omega\rho Q_1 T) \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = [(m\omega_1 M_2)/(\omega\rho Q_1 T M_1)] \times 100\% \quad (2)$$

$$S = Y/X \quad (3)$$

式中: T 为收集反应液的时间,min; m 为接样时间内所收集反应液的质量,g; Q_1 为原料丙烯酸溶液的体积流速,mL/min; ω 为原料丙烯酸的质量分数; ω_1 为乙醛酸的质量分数; ω_2 为反应液中丙烯酸的质量分数; ρ 为丙烯酸的密度,g/cm³; M_1 为乙醛酸的摩尔质量,g/mol。

2 结果与讨论

2.1 物料摩尔比对反应的影响

在 $T = 60^\circ\text{C}$ 、 $t = 6.5 \text{ min}$ 、 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 35\%$ 、 $n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2) : n(\text{V}_2\text{O}_5) : n(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) = 1 : 0.025 : 0.0125$ 条件下,双氧水与丙烯酸摩尔比对反应的影响如图 3 所示。

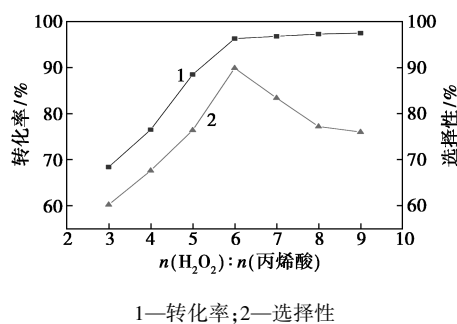
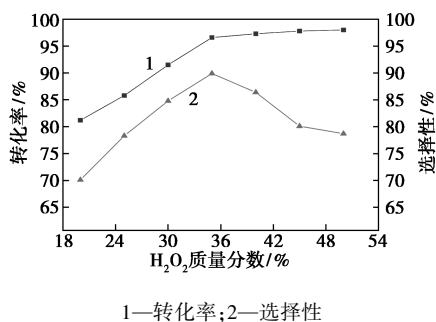


图3 物料摩尔比对反应的影响

由图3可见,当 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{丙烯酸})=6:1$ 时效果最佳。由于部分 H_2O_2 发生自分解,增加了氧化剂的用量,因此 H_2O_2 与原料丙烯酸的实际物料摩尔比应大于理论值3:1。体系中过氧化氢量与丙烯酸氧化速率成正向关系。当摩尔比在(3~9):1范围内,丙烯酸的转化率随 H_2O_2 物质的量的增加而升高,最后趋于平缓。而乙醛酸的选择性则呈现先上升后下降的趋势,这主要是因为体系中过量的 H_2O_2 使乙醛酸过度氧化生成草酸,导致副反应增加,降低了乙醛酸的选择性。因此,反应物料摩尔比 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)=6:1$ 最佳。

2.2 H_2O_2 质量分数对反应的影响

在 $T=55^\circ\text{C}$ 、 $t=6.5\text{ min}$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})=6:1:0.025:0.0125$ 条件下, H_2O_2 质量分数对反应的影响如图4所示。

图4 H_2O_2 质量分数对反应的影响

双氧水质量分数直接影响氧化反应速率和乙醛酸的选择性。由图4中可以看出,增加双氧水质量分数,丙烯酸氧化速率加快,丙烯酸的转化率、乙醛酸的选择性都呈现上升的趋势。但双氧水质量分数大于35%时,丙烯酸的转化率无显著变化,而乙醛酸选择性会降低。过高质量分数的双氧水会加剧副反应速率程度,导致产物选择性下降。所以当体系 H_2O_2 质量分数为35%时反应最佳。

2.3 催化剂种类对反应的影响

在 $T=55^\circ\text{C}$ 、 $t=6.5\text{ min}$ 、 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=35\%$ 、

$n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)=6:1$ 条件下,催化剂种类对反应的影响如表2所示。

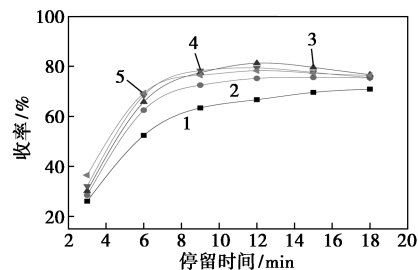
表2 催化剂种类对反应的影响

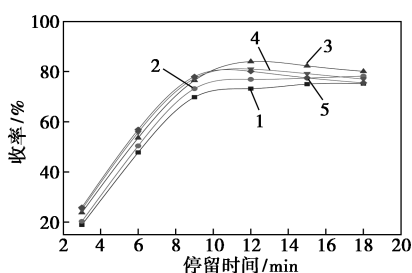
催化剂种类	丙烯酸转化率/%	乙醛酸选择性/%
NONE	15.1	7.5
$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	68.8	63.7
CoCl_2	73.7	68.8
FeCl_2	77.8	73.4
$\text{V}_2\text{O}_5+\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	96.2	90.2
$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2+\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	83.7	79.9
$\text{V}_2\text{O}_5+\text{Fe}_2\text{O}_3$	85.9	81.6
$\text{V}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{O}_5$	88.0	84.6

由表2中可以看出, H_2O_2 在酸性条件下($\text{pH}<3.5$)与金属离子反应生成具有强氧化电性且反应活性很高的 $\cdot\text{OH}$ 。实验中考察的钴、铁、铜、钒等均为过渡周期中的变价金属, $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为催化剂时,丙烯酸转化率达68.8%,乙醛酸选择性达63.7%。而使用 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的组合为催化剂时,丙烯酸转化率为96.2%,乙醛酸选择性为90.2%。这是由于 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 具有Keggin型结构,是烯烃环氧化反应中常用的催化剂,催化剂 $\text{W}=\text{O}$ 在 H_2O_2 作用下生成 $\text{W}(\text{O}_2)$,提高反应的氧化能力,得到更多的中间产物(环氧化物),且选择性好。 V_2O_5 催化剂具有催化活性高、廉价易得的优势,常应用于氧化反应中,如醇类有机物的氧化。实验结果表明, $\text{V}_2\text{O}_5+\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的组合具有一定的催化优势。

2.4 催化剂物质的量对反应的影响

在 $T=55^\circ\text{C}$ 、 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=35\%$ 条件下,不同停留时间下催化剂I [$n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2):n(\text{Cat.2})=6:1:0.0125$]、催化剂II [$n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2):n(\text{Cat.1})=6:1:0.025$]物质的量对反应的影响分别如图5、图6所示。

图5 V_2O_5 物质的量对反应的影响



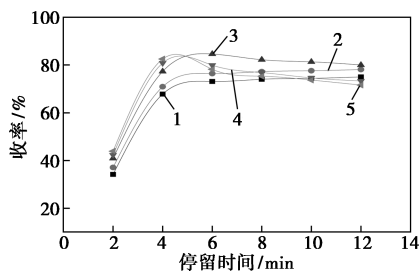
1—0.005 mol Cat.2; 2—0.01 mol Cat.2; 3—0.012 5 mol Cat.2;
4—0.015 mol Cat.2; 5—0.02 mol Cat.2

图 6 H₃PW₁₂O₄₀ 物质的量对反应的影响

双氧水氧化丙烯酸是一个自由基反应^[13], V₂O₅ 和 H₃PW₁₂O₄₀ 的组合催化剂在整个氧化反应体系中起着关键的作用, 由图 5、图 6 中可以看出, 催化剂 I、II 物质的量较少时, 体系中活性中心少, 催化反应较缓慢, 乙醛酸的收率也较低; 进一步增加催化剂 I、II 物质的量, 催化反应速率和乙醛酸的收率均明显提升, 但是当催化剂 I 物质的量超过 0.025 mol、催化剂 II 的物质的量超过 0.012 5 mol 时, 乙醛酸收率呈现下降趋势; 若催化剂 I、II 物质的量过大时, 不仅会降低目标产物乙醛酸的生成, 而且增加了后续分离的难度。因此选用 $n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2) : n(\text{V}_2\text{O}_5) : n(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) = 1 : 0.025 : 0.012 5$ 比较合适。

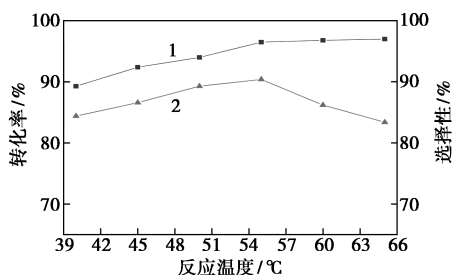
2.5 反应温度对反应的影响

在 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 35\%$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2) : n(\text{V}_2\text{O}_5) : n(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) = 6 : 1 : 0.025 : 0.012 5$ 条件下, 温度对反应的影响如图 7、图 8 所示。



1—30℃; 2—40℃; 3—50℃; 4—70℃; 5—80℃

图 7 不同停留时间下温度对反应的影响



1—转化率; 2—选择性

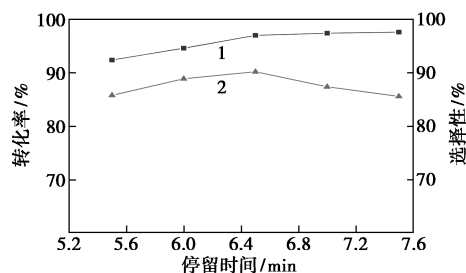
图 8 管式反应器中温度的影响

由图 7 中可以看出, 当反应温度 $30^\circ\text{C} \leq T \leq 40^\circ\text{C}$ 时, 催化反应速率与停留时间呈正相关; $40^\circ\text{C} < T \leq 50^\circ\text{C}$ 时, 乙醛酸的收率呈现先增后降的趋势; $70^\circ\text{C} \leq T \leq 80^\circ\text{C}$ 时, 乙醛酸的收率下降很快。由此可知, 低温条件下催化剂催化活性低, 反应体系提供的能量不足以满足双键的断裂^[14], 高温下使 H₂O₂ 有一定程度的分解, H₂O₂ 的量减少, 使得乙醛酸收率降低。

由图 8 中可以看出, 随着温度的升高, 体系中具有较高能量的活化分子数增多, 分子间有效碰撞增加, 反应速度加快, 丙烯酸的转化率也随之增加。继续升高温度, 乙醛酸的选择性下降, 过高的温度导致氧化副反应的发生, 造成乙醛酸的选择性下降, 因此选用反应温度为 55℃。

2.6 反应停留时间对反应的影响

在 $T = 55^\circ\text{C}$ 、 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 35\%$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2) : n(\text{V}_2\text{O}_5) : n(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) = 6 : 1 : 0.025 : 0.012 5$ 条件下, 停留时间对反应的影响如图 9 所示。



1—转化率; 2—选择性

图 9 停留时间对反应的影响

在管式反应器中, 通过对管道结构和尺寸的设计可有效增加反应物间的接触面积, 增强其传质传热效果, 加快反应速率, 缩短反应时间, 并提高氧化剂的利用率, 降低氧化剂的使用量^[15]。本反应使用的聚四氟乙烯盘管的体积是固定的, 确定了微通道反应器的体积后, 可通过调节两相进样流速来控制整个反应的时间。

由图 9 中可以看出, 在管式反应器中, 当停留时间由 5.5 min 延长到 6.5 min 时, 丙烯酸的转化率及乙醛酸的选择性都呈上升趋势。继续延长停留时间, 选择性下降。停留时间过长, 产物会被进一步氧化, 造成产物选择性下降。因此, 停留时间选用 6.5 min。

2.7 微通道结构及尺寸对反应的影响

不同结构的微通道反应器在最佳工艺条件下对

氧化丙烯酸的影响进行了对比,结果如表3所示。

表3 微通道结构及尺寸对氧化反应的影响

微通道反应器	IFR	圆管	圆管
	金属式 ^[16]	Φ 3.0 mm	Φ 2.0 mm
催化剂	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ + H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	V ₂ O ₅ + H ₃ PW ₁₂ O ₄₀
物料摩尔比	3.2:1:0.04	6:1:0.025: 0.0125	6:1:0.025: 0.0125
反应温度/℃	60	55	55
停留时间/min	7.5	6.5	6.5
ω(H ₂ O ₂)/%	35	35	35
转化率(C ₃ H ₄ O ₂)/%	93.4	94.2	97.1
选择性(C ₂ H ₂ O ₃)/%	89.4	90.0	91.4

由表3可见,在优选工艺条件下,管式微通道反应器(圆管Φ=2.0 mm)的丙烯酸转化率、乙醛酸选择性明显高于IFR金属微通道反应器。在相同条件下,直径较小的圆管微通道反应器的反应效果更佳,其原因在于,反应器管径越小,反应器的单位比表面积越大,单位比表面积与反应的传质传热效率成正比,反应速度快,反应效率有所提高。

2.8 连续流与间歇反应工业化水平对比

连续流反应与间歇反应工艺对比结果如表4所示。

表4 连续流反应与间歇反应工艺对比

传热和传质指标	微通道反应器	夹套式搅拌釜 ^[17]
单位体积换热面积/(m ² ·m ⁻³)	2500	2.5~10
总换热系数/[kW·(m ³ ·K) ⁻¹]	1700	1~10
安全性(反应持液量)/L	4	4000
物料摩尔比	1:6	1:4~4.5
催化剂	V ₂ O ₅ +H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Cr-S
反应温度/℃	55	40
停留时间/min	6.5	480
转化率(C ₃ H ₄ O ₂)/%	97.1	98
选择性(C ₂ H ₂ O ₃)/%	91.4	90

由表4可知,连续流微通道反应器的换热系数、换热面积最高可达间歇釜式反应器的千倍,反应区持液量仅为釜式反应器的1/1000。连续流微通道反应器卓越的传质传热性能及优越的化学优势,能够强化反应条件,大幅度缩短停留时间,减少副反应的发生,有效提高丙烯酸的转化率及乙醛酸的选择性。

3 结论

(1)以丙烯酸与双氧水为原料,选用连续管式反应系统进行乙醛酸的制备,当丙烯酸、双氧水和催

化剂摩尔比为1:6:0.025:0.0125、停留时间为6.5 min、反应温度为55℃、双氧水质量分数为35%时,丙烯酸转化率达97.1%,乙醛酸选择性达91.4%。

(2)与传统间歇釜式工艺相比,丙烯酸连续氧化工艺具有反应时间短、反应条件精确可控、乙醛酸纯度高、安全性高的优点,为工业化连续生产乙醛酸提供了技术基础。

参考文献

- [1] 周维友,孙富安,何明阳,等.乙醇酸甲酯法制备乙醛酸[J].化工进展,2011,30(11):2536-2539.
- [2] Alardin F, Ruiz P, Delmon B, *et al.* Bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid [J]. *Applied Catalysis A General*, 2001, 215(1-2): 125-136.
- [3] 何建国,侯源源,徐迈,等.乙二醛在纳米TiO₂-Pt电极上的电催化氧化[J].化工学报,2008,59(S1):47-50.
- [4] Jin J, Tan T, Wang H, *et al.* The expression of spinach glycolate oxidase (GO) in E.coli and the application of GO in the production of glyoxylic acid [J]. *Molecular Biotechnology*, 2003, 25(3): 207-214.
- [5] Chen Yin sheng, Zhang Xin sheng, Hu Jun, *et al.* Electro-oxidation of glyoxal to glyoxalic acid [J]. *Electrochemistry*, 2000, (1): 102-107.
- [6] Liu J, Qin F, Huang Z, *et al.* Selective oxidation of glyoxal to glyoxalic acid by air over mesoporous silica supported Pd catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(7): 1-9.
- [7] Sui Xiao, Zhou Yu fan, Zhang Fei, *et al.* Deciphering the aqueous chemistry of glyoxal oxidation with hydrogen peroxide using molecular imaging [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(31): 20357-20366.
- [8] Caprio V, Insola A, Silvestre A M. The ozonation of glyoxylic acid in aqueous solution; Chemical products and kinetics evolution [J]. *Ozone Science & Engineering*, 1987, 9(1): 13-22.
- [9] 欧阳小月,江焕峰.以双氧水为氧源的烯炔环氧化反应[J].有机化学,2007,27(3):358-367.
- [10] 胡传峰,周建豪,黄志达,等.金属钼酸盐类催化剂在双氧水作氧化剂下选择性氧化烯炔和醇[J].有机化学,2018,38(2):486-491.
- [11] Yasuyuki, Sakata, Yasutaka, *et al.* A versatile transformation of vic-diols into alpha-hydroxy ketones with hydrogen peroxide catalyzed by peroxotungstophosphates [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1991, 56(21): 6233-6235.
- [12] 王超,邓秋林,陈超,等.微反应器中硝酸氧化乙二醛制备乙醛酸[J].南京工业大学学报(自然科学版),2018,40(1):66-73.
- [13] 李钰欣,严生虎,张跃,等.双氧水氧化乙二醛合成乙醛酸的连续流工艺[J].精细化工,2019,36(7):1483-1487.
- [14] 张金帅,于凤丽,陶仁清,等.磷钨杂多酸类离子液体催化环戊烯选择性氧化制备戊二醛[J].高等学校化学学报,2017,38(12):2248-2254.
- [15] 张跃,郑鹏程,严生虎,等.微反应器中环戊烯催化氧化制备戊二醛[J].精细化工,2012,29(1):91-93.
- [16] 刘建武,严生虎,张跃.双氧水氧化丙烯酸合成乙醛酸的连续流工艺研究[J].天然气化工,2020,45(5):6-10.
- [17] 河井基益,清浦忠光.采用丙烯酸或丙烯酸酯为原料合成乙醛酸的新工艺:JP,0356439[P].1991-03-12.■