

# 微通道反应器中环氧树脂单体 AOO 的合成工艺研究

徐蒙<sup>1,3</sup>, 张跃<sup>1,2,3\*</sup>, 刘涛<sup>4</sup>, 严生虎<sup>1,2,3</sup>, 刘建武<sup>2,3</sup>, 沈介发<sup>2,3</sup>, 马晓明<sup>2,3</sup>, 辜顺林<sup>2,3</sup>  
(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2.常州大学药学院, 江苏常州 213164;  
3.常州大学石油和化工行业连续流技术工程实验室, 江苏常州 213164;  
4.浙江万丰化工股份有限公司, 浙江绍兴 312073)

**摘要:**以 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯(A)为原料, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧源, 1,2-二氯乙烷为溶剂, 在连续流微通道反应器中环氧合成 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯(AOO)。考察了 A 与其他物质添加量的比、反应温度、缓冲剂的用量、停留时间以及溶剂用量对 AOO 合成的影响并进行工艺优化。结果表明, 当 A 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(质量分数为 35%) 的物质的量比为 1:3.0、A 与乙酸酐的物质的量比为 1:3.0、A 与乙酸钠的物质的量比为 1:0.5、A 与 1,2-二氯乙烷的体积比为 1:2.5、反应温度为 55℃、停留时间为 5 min 时, 测得 A 的转化率达到 100%, AOO 的收率可达 97.7%, 纯度达 96.43%, 环氧当量为 130.21 g/mol。

**关键词:**3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯; 环氧化反应; 连续流工艺; 微通道反应器; 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯

中图分类号:TQ322.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)10-0154-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.030

## Synthesis of epoxy monomer AOO in microchannel reactor

XU Meng<sup>1,3</sup>, ZHANG Yue<sup>1,2,3\*</sup>, LIU Tao<sup>4</sup>, YAN Sheng-hu<sup>1,2,3</sup>, LIU Jian-wu<sup>2,3</sup>,  
SHEN Jie-fa<sup>2,3</sup>, MA Xiao-ming<sup>2,3</sup>, GU Shun-lin<sup>2,3</sup>

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.School of Pharmacy, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

3.Continuous Flow Engineering Laboratory of National Petroleum and Chemical Industry, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 4.Zhejiang Wanfeng Chemical Co., Ltd., Shaoxing 312073, China)

**Abstract:** 3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate (AOO) is synthesized in a continuous flow microchannel reactor by using 3-cyclohexenyl 3-cyclohexene 1-carboxylate (A) as raw material, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxygen source and 1,2-dichloroethane as solvent. The influences of the addition ratios between A and other substances, the dosages of buffer and solvent, reaction temperature and residence time on the synthesis of AOO are investigated, and the process is optimized. The results show that the conversion of A, the yield of AOO and the purity of AOO reach 100%, 97.7% and 96.43%, respectively, and epoxy equivalent reaches 130.21 g·mol<sup>-1</sup> when the molar ratio of A to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35% by mass) is 1:3, the molar ratio of A to acetic anhydride is 1:3, the molar ratio of A to sodium acetate is 1:0.5, the volume ratio of A to 1,2-dichloroethane is 1:2.5, reaction temperature is 55℃, and residence time is 5 min.

**Key words:** 3-cyclohexenyl 3-cyclohexene 1-carboxylate; epoxidation reaction; continuous flow process; microchannel reactor; 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate

环氧树脂是一种热固性树脂,是指分子中含有 2 个或者 2 个以上环氧基团的一类高分子聚合物<sup>[1]</sup>。3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯(AOO)是一种脂环族环氧树脂,具有热稳定性良好<sup>[2]</sup>、耐候性好、工艺性能好、电绝缘性能优异<sup>[3]</sup>等优点。在稀释剂、复合材料、涂料、绝绕灌封材料、胶黏剂等领域应用广泛<sup>[4]</sup>。

AOO 的合成是一种烯烃的环氧化反应<sup>[5-9]</sup>。目前工业上大部分烯烃环氧化反应合成方法是 O<sub>2</sub> 或 O<sub>3</sub>(催化剂为羰基钼)法<sup>[10]</sup>、过乙酸环氧化法<sup>[11]</sup>、氯醇法<sup>[12]</sup>等,但这几种方法反应条件苛刻、有副产物生成、氧化剂不稳定、催化剂较贵等缺点。笔者通过绿色的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 这种清洁氧源实现环氧化反应, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是具有较多的活性氧且在反应后生成了对环境无害

收稿日期:2021-10-22;修回日期:2022-08-02

基金项目:工信部产业技术基础公共服务平台(2020-0107-3-1)

作者简介:徐蒙(1994-),女,硕士研究生,研究方向为连续流化工工艺开发,19085216440@smail.cczu.edu.cn;张跃(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为连续流化工工艺开发,通讯联系人,zyjs@cczu.edu.cn。

的水,是一种对环境非常友好氧源<sup>[13-15]</sup>。

$H_2O_2$  环氧化反应具有反应速度快、放热比较集中等特点,主要以间歇操作为主,但间歇操作存在传热效果差、返混严重的缺点。连续流微通道反应器具有极大的比表面积以及极好的传质传热功能等,可实现物料的快速均匀混合和高效传热,相对于间歇反应器来说其控温能力较好,可减少潜在的安全隐患,即促进  $H_2O_2$  环氧化制备 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯(AOO)连续化工艺的实现。

笔者以 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯(A)为原料、 $H_2O_2$  为氧源,在连续流微通道反应器中环氧化合成 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯(简称 AOO)。考察了  $H_2O_2$  的物质的量的比、缓冲剂的用量、溶剂用量、反应温度以及停留时间对 AOO 合成的影响,并对工艺进行优化。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯,自制; $H_2O_2$ (质量分数 35%,工业级),浙江万丰化工股份有限公司生产;乙酸酐(分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产;1,2-二氯乙烷(分析纯),上海展云化工有限公司生产;乙酸钠(分析纯),阿拉丁生产。

### 1.2 实验仪器

GC-2010 Plus 型气相色谱仪、LC-2030C 型液相色谱仪,日本岛津公司生产;P501-M08 型便携式超级计量泵,富士科技工业公司生产;TBP5002SF 型计量泵,汉邦科技有限公司生产;YRE-2000B 型旋蒸仪,巩义市予华仪器有限责任公司生产;AFR 型微通道反应器,康宁公司生产<sup>[16]</sup>。

### 1.3 试验过程

试验在连续流反应装置中进行。将乙酸酐、A、1,2-二氯乙烷、乙酸钠混合记为物料 A; $H_2O_2$  为物料 B。此反应装置主要分为预热区和反应区,用恒温控温装置对反应温度进行控制。等泵的流速趋于稳定,温度达到设定值,由计量泵将 2 股物料连续通入微通道反应器中,在预热区混合后再进入反应区进行反应,通过调整计量泵流速和反应模块数来改变反应的停留时间,最终产物由出口处连续流出,然后进行后处理操作。

后处理操作:停止加热,冷水降至室温,加入计算量的 30% NaOH 并搅拌 0.5~1 h;再加入 30%

$NaHSO_3$  至淀粉 KI 试纸不变色,再加入适量的清水搅拌 1~2 h,停止搅拌后静置分液,取下层有机相,最后减压蒸馏得到产物 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯,产率为 97.7%,HPLC 纯度为 96.43%,环氧当量为 130.21 g/mol。

### 1.4 产品分析方法

气相色谱分析:乙酸乙酯作溶剂;色谱柱型号:SH-RtX-5;汽化室温度:300℃;检测器温度:300℃;柱温:80℃ 维持 2 min,以 15℃/min 程序升温至 280℃;载气:氮气;进样量:1.0  $\mu$ L。

液相色谱分析:流动相为 90% 甲醇,检测波长为 215 nm,流速为 1 mL/min,柱温为 40℃,保留时间 1.9 min,HPLC 为 96.43%。

环氧当量的测定:采用盐酸丙酮法(GB 1677-81)进行测定。

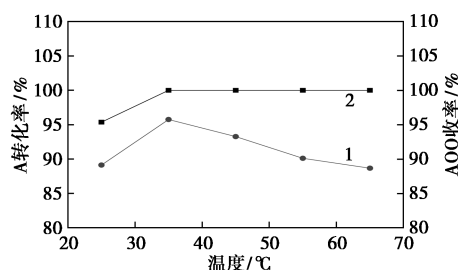
## 2 实验结果与讨论

以 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯(A)为原料、 $H_2O_2$  为氧源、1,2-二氯乙烷为溶剂,在连续流微通道反应器中环氧化合成 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯(简称 AOO)。考察了  $H_2O_2$  的物质的量的比、缓冲剂的用量、溶剂用量、反应温度以及停留时间对 AOO 合成的影响。并与间歇反应进行比较。

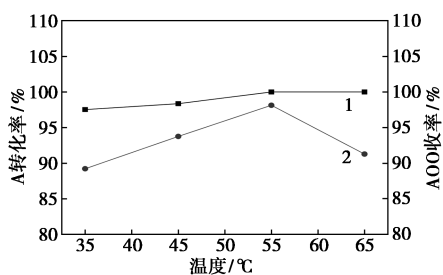
### 2.1 反应温度对反应的影响

在  $V(1,2\text{-二氯乙烷}):V(A) = 2.5:1, n(A):n(H_2O_2) = 1:3.0, n(A):n(\text{乙酸酐}) = 1:3.0, n(A):n(\text{乙酸钠}) = 1:0.5$  的条件下,考察反应温度对反应的影响,结果如图 1 所示。

间歇反应为机械搅拌,相比于连续流操作的换热功能较差,由图 1 中可以看出,间歇反应的最佳温度在 35℃,连续流反应的最佳温度在 55℃。反应温度越高,反应速率也高,收率也高,但温度过高,双氧水会迅速分解,不利于反应,因此选择最适宜的温度为 55℃。



(a) 间歇反应



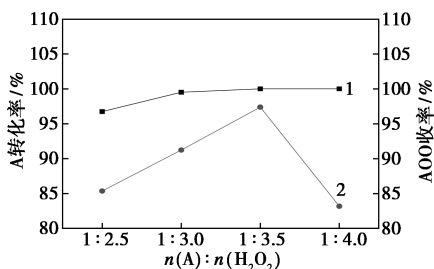
(b) 连续流反应

1—A 的转化率;2—AOO 的收率

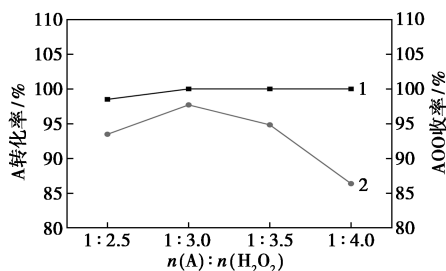
图 1 反应温度对反应的影响

### 2.2 双氧水用量对反应的影响

在  $V(1,2\text{-二氯乙烷}) : V(A) = 2.5 : 1, n(A) : n(\text{乙酸酐}) = 1 : 3.0, n(A) : n(\text{乙酸钠}) = 1 : 0.5$ 、反应温度为  $55^\circ\text{C}$  等条件下,考察了双氧水用量 [ $n(A) : n(\text{H}_2\text{O}_2)$ ] 对反应的影响,结果如图 2 所示,其中双氧水质量分数为 35%。



(a) 间歇反应



(b) 连续流反应

1—A 的转化率;2—AOO 的收率

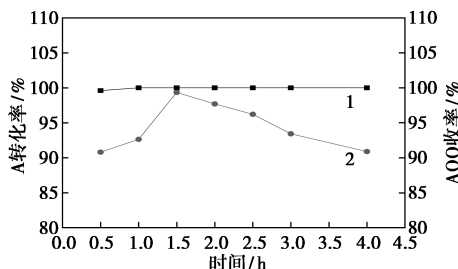
图 2  $n(A) : n(\text{H}_2\text{O}_2)$  对反应的影响

间歇反应时,双氧水由恒压滴定漏斗滴加反应;而连续流操作时,双氧水由泵打入反应器内,相比于间歇反应来说连续反应流速更加稳定且准确。由图 2 中可以看出,双氧水用量少,反应时间会变长, AOO 更加容易水解;双氧水用量过多,纯度和收率相差不大,但后处理使用亚硫酸氢钠的量就会多,则产生的废水就会变多,间歇反应选择  $n(A) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 3.5$ ,而连续反应选择  $n(A) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 3.0$  较适宜,连续反应双氧水用量较间歇反应少

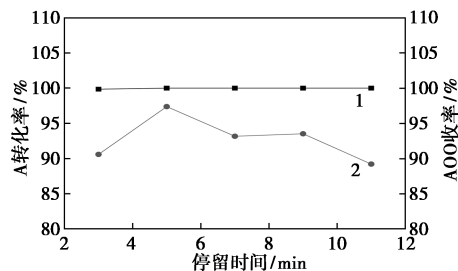
一些,这样后处理的亚硫酸氢钠的量就会少一些,则废水产生的量也少。

### 2.3 反应时间对反应的影响

在  $V(1,2\text{-二氯乙烷}) : V(A) = 2.5, n(A) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 3.0, n(A) : n(\text{乙酸酐}) = 1 : 3.0, n(A) : n(\text{乙酸钠}) = 1 : 0.5$ 、反应温度为  $55^\circ\text{C}$  条件下,考察反应时间对反应的影响,结果如图 3 所示。



(a) 间歇反应



(b) 连续流反应

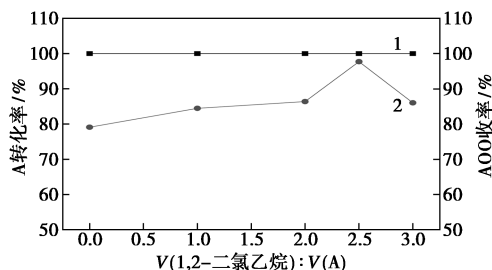
1—A 的转化率;2—AOO 的收率

图 3 反应时间对反应的影响

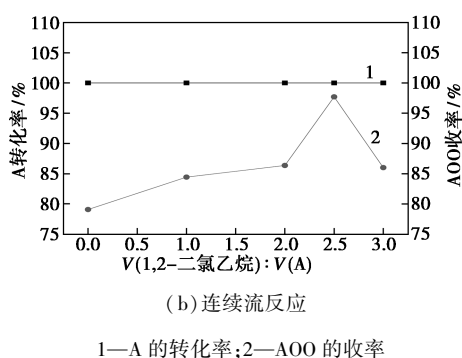
由图 3 中可以看出,间歇反应时间远远长于连续反应,这也是连续流反应的一重要特点。时间太短,3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯反应不完全,转化率低,收率也会低;时间过长,也没有很明显的变化,所以选择间歇反应最合适的时间为 1.5 h;连续反应最合适的时间为 5 min。

### 2.4 溶剂用量对反应的影响

在  $n(A) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 3.0, n(A) : n(\text{乙酸酐}) = 1 : 3.0, n(A) : n(\text{乙酸钠}) = 1 : 0.5$ 、反应温度为  $55^\circ\text{C}$  条件下停留 5 min,考察溶剂用量 ( $V/V$ ) 对反应的影响,结果如图 4 所示。



(a) 间歇反应

图 4 溶剂用量 ( $V/V$ ) 对反应的影响

间歇反应与连续反应无很大的差别,间歇操作中溶剂打底后继续加别的物料,而在连续反应中是乙酸钠、乙酸酐和 A 溶于溶剂中泵入反应器内。由图 4 中可以看出,在无溶剂的条件下反应,收率很低且后处理很麻烦,损耗会很多,随着溶剂量的增大,AOO 的收率越来越高,当  $V(1,2\text{-二氯乙烷}):V(A)=2.5$  时,收率最高,所以选择最合适的溶剂用量是  $V(1,2\text{-二氯乙烷}):V(A)=2.5$ 。

## 2.5 乙酸酐的用量对反应的影响

在  $V(1,2\text{-二氯乙烷}):V(A)=2.5$ 、 $n(A):n(H_2O_2)=1:3.0$ 、 $n(A):n(\text{乙酸钠})=1:0.5$ 、反应温度为  $55^\circ\text{C}$  条件,考察乙酸酐的用量 [ $n(A):n(\text{乙酸酐})$ ] 对反应的影响,结果如图 5 所示。

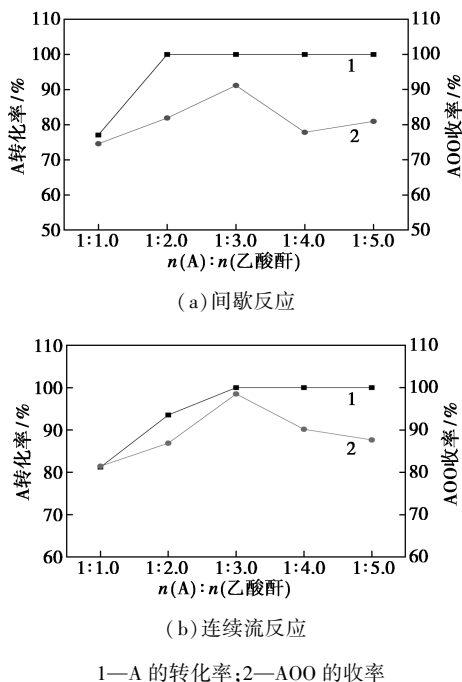


图 5 乙酸酐的用量对反应的影响

乙酸酐的加入会促使反应向右进行且会与反应中产生的水生成醋酸,从而去除体系中一部分水。

由图 5 中可以看出,间歇反应与连续反应中乙酸酐的用量无明显的差异,但当  $n(A):n(\text{乙酸酐})=1:3.0$  时,连续反应的收率明显高于间歇反应的收率。另外,当乙酸酐用量不足时,反应时间越长,A 的转化率越低,AOO 收率也越低;当乙酸酐用量大时,乙酸酐过量后续使用碱液也会增多,而且 AOO 的收率反而降低,所以选择适合的用量为  $n(A):n(\text{乙酸酐})=1:3.0$ 。

## 2.6 乙酸钠用量对反应的影响

在  $V(1,2\text{-二氯乙烷}):V(A)=2.5$ 、 $n(A):n(H_2O_2)=1:3.0$ 、 $n(A):n(\text{乙酸酐})=1:3.0$ 、反应温度为  $55^\circ\text{C}$  条件下,考察乙酸钠的用量 [ $n(A):n(\text{乙酸钠})$ ] 对反应的影响,结果如图 6 所示。

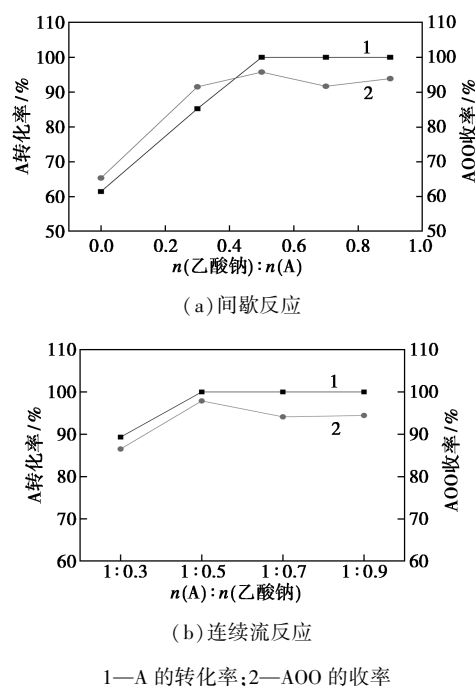


图 6 乙酸钠用量对反应的影响

乙酸钠在体系中与乙酸酐生成的乙酸作为缓冲剂来调节溶液的 pH。由图 6 中可以看出,当乙酸钠用量过低,反应不完全,A 的转化率就会低,收率则会降低;乙酸钠用量过高,收率反而会降低,在间歇反应与连续反应中也无明显的差异,则选择最合适的量为  $n(A):n(\text{乙酸钠})=0.5$ 。

## 2.7 设计正交实验

前期实验已经确定影响转化率以及收率的主要因素是反应温度、双氧水的用量以及停留时间,当这 3 个因素于合适的组合时,3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯(AOO)的收率达到最好。选用  $L9(3^3)$  正交表进行实验,以 AOO 的收率作为评

判指标,考察 3 个因素对收率的影响,结果如表 1、表 2 所示。

表 1 正交实验因素表  $L_9(3^3)$ 

水平	因素		
	反应温度 (A)/°C	$n(3\text{-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ (B)	停留时间 (C)/min
1	35	3.0	5
2	45	3.5	7
3	55	4.0	9

表 2 正交试验结果

序号	因素			收率/%
	A	B	C	
1	1	1	1	92.47
2	1	2	2	90.25
3	1	3	3	86.36
4	2	1	2	91.64
5	2	2	3	89.73
6	2	3	1	90.18
7	3	1	3	94.21
8	3	2	1	94.70
9	3	3	2	92.49
K1	269.08	278.32	277.35	
K2	271.55	274.68	274.38	
K3	281.40	269.03	270.30	
k1	89.69	92.77	92.45	
k2	90.52	91.56	91.46	
k3	93.80	89.68	90.10	
极差	4.11	3.09	2.35	
优化方案	A3	B1	C1	

由表 2 中可以看出,极差因子  $R_A > R_B > R_C$ ,即对收率影响因素依次为:反应温度>双氧水用量>停留时间。由  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  可知最佳反应条件为  $A_3B_1C_1$ ,即最佳反应温度为 55°C、最佳双氧水用量为  $n(A):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:3.0$ ,最佳停留时间为 5 min。

## 2.8 正交优选条件的验证试验

在  $V(1,2\text{-二氯乙烷}):V(A)=2.5$ 、 $n(A):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:3.0$ 、 $n(A):n(\text{乙酸酐})=1:3.0$ 、 $n(A):n(\text{乙酸钠})=1:0.5$ 、反应温度为 55°C、停留时间为 5 min 条件下进行验证试验,结果如表 3 所示。

表 3 正交优选条件的验证结果

编号	$n(A):n(\text{H}_2\text{O}_2)$	反应温度/ °C	停留时间/ min	收率/ %	环氧当量/ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
1	1:3.0	55	5	96.75	129.38
2	1:3.0	55	5	97.11	130.21
3	1:3.0	55	5	97.39	131.07
4	1:3.0	55	5	96.88	130.75

## 3 结论

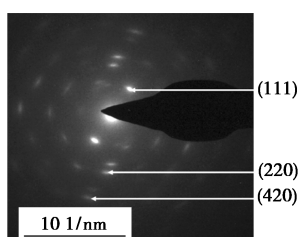
(1)以 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯(A)为原料、 $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧源,在连续流微通道反应器中进行 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯(简称 AOO)的工艺研究。当 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯(A)与  $\text{H}_2\text{O}_2$ (质量分数为 35%)的物质的量比为 1:3.0、A 与乙酸酐的物质的量比为 1:3.0、A 与乙酸钠的物质的量比为 1:0.5、A 与 1,2-二氯乙烷的体积比为 1:2.5、反应温度为 55°C、停留时间为 5 min 时, AOO 的收率可达 97.7%,环氧当量为 130.21 g/mol。

(2)该方法与传统间歇方法相比,采用连续流微通道反应器进行双氧水环氧化合成 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯具有操作简单、反应时间短、温度可控、生产效率高等优点。

## 参考文献

- [1] Xiao Laihui, Li Shuai, Wang Yigang, *et al.* Toughening epoxy resin by constructing  $\pi$ - $\pi$  interaction between a tung oil-based modifier and epoxy [J]. *Industrial Crops & Products*, 2021, 170 (26): 113723-113732.
- [2] Chen Cheng-Ho, Jian Jian-Yuan, Yen Fu-Su, *et al.* Morphology, thermal, and mechanical properties of  $\kappa$ -aluminum oxide/CTBN/epoxy nanocomposites [J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 78 (83): 3821-3834.
- [3] Tian Yi, Yuan Zhengkang, Huang Xibo, *et al.* High-efficiency enhancement of the surface weatherability and electrical and mechanical properties of a cycloaliphatic epoxy-based hybrid nanocomposite via reaction-induced organic functional groups [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105830-105841.
- [4] 张金昌,袁林,管从胜.环氧树脂改性及其涂层性能研究 [J]. *现代化工*, 2011, 31(5): 45-48.
- [5] 于浩,沃善康,李丽娟,等.脂环族环氧化合物的合成与应用(三)环己烯酯环氧树脂 [J]. *热固性树脂*, 1999, 30(2): 32-35.
- [6] Angel G Sathicq, Luis R Pizzio, Pietro Tundo, *et al.* Keggin heteropolyacid as catalyst for olefin epoxidation: A multiphase approach [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmac*, 2020, 15: 100201-100205.
- [7] Wang Fengqin, Huang Tiankui, Rao Shurong, *et al.* Synthesis of GOSalenMn and asymmetric catalytic olefin epoxidation [J]. *Catalysts*, 2019, 9(10): 824-837.
- [8] Forlin A, Bergamo M, Carter J, *et al.* Process for producing epoxide from olefinic compounds; WO2008/002416A1 [P]. 2008-01-03.

(下转第 164 页)



(c) SAED 表征图

图 7 1 000℃、反应 60 h 的产物透射电镜图

从图 7(a)中可以看出,在 1 000℃下反应 60 h 产物为纳米片且有烧结现象。从图 7(b)中可以看出,产物的衍射条纹明显,结合 CeN (pdf #15-0882) 晶面间距可以标示出表征图中 CeN 的 {111} 晶面。从图 7(c)中可以看出,选区衍射花样是规则的衍射环,表明产物结晶性良好。选取衍射环中的衍射斑点,可与 CeN 的 {111}、{220}、{420} 晶面对应,证实产物为 CeN 纳米晶。

通过对比产物形貌发现,在氮化反应过程中,反应时间不仅影响反应进行的程度,也影响着产物形貌。随着反应时间的延长,产物颗粒会因烧结而逐渐增大,但是在一定外力作用下,聚集的颗粒可分散。

#### 4 结论

针对氮化铈干法合成工艺,以二氧化铈为原材料,研究了氟氮化合物及氟化铈为中间产物的氮化铈纳米晶合成工艺,分别考察了反应温度及反应时间对反应的影响。结果表明:

(1)  $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$  直接氮化反应过程中,反应温度及反应时间对产物成分、形貌及颗粒尺寸有关键影响。反应温度升高、时间延长,有利于渗氮反应进行。

(2)  $\text{CeF}_3$  可与  $\text{NH}_3$  反应产生 CeN,反应温度与氟氮化铈氮化温度相同,但是反应时间稍有缩短。

2 条路线整体反应时间相差无几,反应温度相

同,但是产物 CeN 的形貌相差较大,  $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$  直接氮化得到 CeN 粉末是  $(100 \pm 10)$  nm 多孔网络结构,  $\text{CeF}_3$  氮化得到 CeN 粉末为  $(50 \pm 5)$  nm 纳米片。

#### 参考文献

- [1] Patthey F, Cattarinussi S, Schneider W D, *et al.* High-resolution photoemission study of CeN: A narrow-band material [J]. *Europhysics Letters*, 1986, 2(11): 883.
- [2] Norman M R, Wimmer E, Freeman A J. Surface electronic structure of CeN [J]. *Physical Review B*, 1985, 32(12): 7830-7834.
- [3] Norman M R, Koelling D D, Freeman A J, *et al.* Origin of the two-peak photoemission and inverse-photoemission spectra in Ce and Ce compounds [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(17): 1673.
- [4] Xiao W D, Guo Q L, Wang E G. Synthesis and oxidation of CeN film: An in situ investigation by electron spectroscopies [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(11): 4953-4958.
- [5] 丛日东, 崔航, 张健, 等. 稀土氮化物 ScN、YN 微晶的制备与表征 [J]. *无机材料学报*, 2016, 31(11): 1171-1176.
- [6] 解荣军. 稀土氮化物发光材料的发射光谱调控与应用 [C]. 中国化学会第 30 届学术年会摘要集-第八分会: 稀土材料化学及应用中国化学会会议论文集, 2016.
- [7] Gschneidner K A, Eyring L, Bernal Maquez S. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* [M]. Amsterdam: North-Holland, 2000: 269-313.
- [8] 王长水, 张凯, 宋鹏, 等. 金属 Ce 氢化-氮化反应动力学 [J]. *核化学与放射化学*, 2020, 42(5): 355-361.
- [9] 褚芳芳. 纳米铝粉末、氢化铝、稀土氮化物的制备及表征 [D]. 大连, 辽宁师范大学, 2006.
- [10] Xiao S Q, Tsuzuki K, Lungu C P, *et al.* Structure and properties of CeN thin films deposited in arc discharge [J]. *Vacuum*, 1998, 51(4): 691-694.
- [11] 孙永菊, 陈建伟, 梅华平, 等. 氮化铈 (UN) 粉末合成工艺分析 [J]. *材料导报*, 2021, 35(19): 19036-19040.
- [12] Yeaman C B, Chinthaka Silva G W, Cerefece G S, *et al.* Oxidative ammonolysis of uranium (IV) fluorides to uranium (VI) nitride [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 374(1-2): 75-78.
- [13] Sun Y J, Yang X Y, Mei H P, *et al.* Synthesis of cerium tetrafluoride and cerium trifluoride nanoscale polycrystals from ammonium hydrogen difluoride [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(17): 11348-11354.
- [14] Ullmann F. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* [M]. Germany: Wiley VCH Weinheim, 2009. ■
- [12] Carruthers W. *Some modern methods of organic synthesis* [M]. England: Cambridge University Press, 1986, 330(1): 160.
- [13] Noyori R, Aoki M, Sato K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide [J]. *Chem Commun*, 2003(16): 1977-1986.
- [14] De Vos D, Sels B, Jacobs P. Practical heterogeneous catalysts for epoxide production [J]. *Adv Synth Catal*, 2003, 345(4): 457-473.
- [15] Bregeault J. Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: Some aspects of industrial reactions and of emerging technologies [J]. *Dalton Trans*, 2003, (17): 3289-3302.
- [16] 陆雨, 严生虎, 张跃等. 过氧化氢氧化  $\beta$ -巯基乙醇合成羟乙基磺酸的连续流工艺 [J]. *现代化工*, 2020, 40(7): 217-220. ■

(上接第 158 页)

- [9] 村井浩也, 大沼吉信. 脂环式环氧树脂、其制造方法、其组合物、环氧树脂固化物以及脂环式环氧树脂组合物用途: CN 1852932A [P]. 2006-10-25.
- [10] Lane B, Burgess K. Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide [J]. *Chem Rev*, 2003, 103(7): 2457-2474.
- [11] Ding Y, Gao Q, Li G X, *et al.* Selective epoxidation of cyclohexene to cyclohexene oxide catalyzed kegginn-type heteropoly compounds using anhydrous urea-hydrogen peroxide as oxidizing reagent and acetonitrile as the solvent [J]. *Journal of Molecular Catalysis Chemical*, 2004, 218(2): 161-170.