

微反应器中脂肪族 C₄ ~ C₉ 醛 连续液相氧化反应研究

乔 宾*, 宋万仓, 王本雷, 曾贤君, 王鹏飞, 张利杰, 李 晨
(中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

摘要:在连续流微反应器中,以环烷酸锰为催化剂,在不同的原料浓度、反应温度、反应压力和氧气用量下,研究了正戊醛连续氧化制备正戊酸的反应工艺。为了进行比较,在鼓泡塔反应器中通过相同反应物浓度对正戊醛氧化进行了研究。结果表明,在其他实验条件相似的情况下,连续流微反应器中正戊醛质量分数为 50%、 $n(\text{O}_2):n(\text{原料})=0.6:1$ 、停留时间为 8 min、催化剂质量分数为 10 $\mu\text{g/g}$ 、温度为 40 $^\circ\text{C}$ 、压力为 0.6 MPa 时,正戊酸的收率>95%,停留时间、反应温度和压力均明显降低。同时在微反应器中考察了不同底物醛的氧化效果,并用气相色谱-质谱联用表征不同底物醛氧化反应进程和产物组成。结果表明,温度是影响不同醛转化率的关键,低碳链的醛结构简单、反应活性好、收率最高。醛的碳链越长结构越复杂,需要进一步提高反应温度来提高醛的反应活性和产品收率。

关键词:微通道;脂肪醛;连续;均相氧化;脂肪酸

中图分类号:TQ225

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)02-0199-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.035

Continuous liquid-phase oxidation reaction of aliphatic C₄-C₉ aldehydes in microreactor

QIAO Bin*, SONG Wan-cang, WANG Ben-lei, ZENG Xian-jun, WANG Peng-fei,
ZHANG Li-jie, LI Chen

(CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

Abstract: *n*-Valeric acid is synthesized by continuous oxidation of *n*-valeraldehyde at different raw material concentrations, reaction temperature, reaction pressure, and oxygen ratios through using manganese naphthenate as catalyst in a microchannel reactor. For comparison, the oxidation of *n*-valeraldehyde is also studied under the same reactant concentration in a bubbling tower reactor. The results indicate that the yield of *n*-valeric acid exceeds 95% in continuous flow micro reactor under similar experimental conditions that the mass fraction of *n*-valeraldehyde is 50%, $n(\text{O}_2):n(\text{raw material})=0.6:1$, the residence time is 8 min, the dosage of catalyst is 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, the reaction temperature is 40 $^\circ\text{C}$, and the pressure is 0.6 MPa. The residence time, reaction temperature, and pressure are all significantly lower than that in a bubbling tower reactor. In addition, the oxidation efficiency of different substrate aldehydes is investigated. And the oxidation products generated during the oxidation process of different substrate aldehydes are analyzed and identified by using gas chromatography-mass spectrometry. It is found that temperature is the key factor affecting the conversion rate of aldehydes. Low carbon chain aldehydes have a simple structure, and a good reaction activity, delivering the highest yield. Aldehydes with longer carbon chain and more complex side chain groups need higher reaction temperature to enhance the aldehyde's reaction activity and improve products yield.

Key words: microchannel reactor; aliphatic aldehydes; continuous; homogeneous oxidation; aliphatic acid

脂肪族羧酸是一类极为重要的化合物,广泛应用于食品、医药、农药和润滑油等领域。低碳数脂肪酸和部分高碳数(偶数)脂肪酸在自然界中存在,但工业上主要以化学合成制得,高碳数(奇数)脂肪酸只能通过人工合成制备。有机羧酸的合成方法主要有醛氧化法、羧化法(Koch方法)、烃类直接氧化法、醇氧化法等。20世纪60年代,乙烯羰基化合成丙醛实现工业化,美国联合碳化物公司(UCC)开创了丙醛氧化制备丙酸的先河,随着烯炔氢甲酰化技术的发展与进步,醛氧化制羧酸成为羧酸的主要生产路径^[1-4]。国内外研究者开展了醛氧化制酸工艺的

研究:一方面是对醛氧化间歇反应釜或连续反应塔器的工艺设计和开发^[5-7];另一方面是对醛氧化过程中催化剂、氧化剂、反应温度和反应时间等反应条件的研究^[8-14]。

醛到酸的反应本质上是快速、强放热过程,及时将反应热移出反应体系对反应产物的选择性、收率和工艺安全性具有决定性影响。以往的研究主要集中在间歇反应器中制备酸,存在反应时间长、操作不连续的缺点,气液传质限制了该反应的速度,工艺流程的复杂性使醛氧化过程中的高收率难以保证^[15-17]。因此研究绿色高效的醛氧化方法,尤其是

收稿日期:2024-04-07;修回日期:2024-11-27

作者简介:乔宾(1992-),男,硕士,工程师,研究方向为均相氧化及过程强化,通讯联系人,qiaobin2@cnooc.com.cn。

使用更加绿色环保的氧化剂和氧化工艺对促进其生产和下游衍生物的开发利用具有重要意义。近年来,研究人员将微反应器应用于液-液、气-液或者含有固体参与的反应,微反应器不仅可以实现生产的连续性,而且具有混合强度高、传质能力强、操作安全、传热性能好等优点。由于其良好的操作性能和反应性能,已成为化学工程领域的研究热点^[18-22]。

微反应技术可以大幅缩短由于需要将其中一个物料慢滴加入体系而导致的过长的反应操作时间,大大强化了反应的传质、换热过程,可以解决该类反应剧烈放热而导致的反应飞温或反应失控的问题,克服现有技术操作难度大、生产效率低和安全性差等不足,同时也满足工艺快速放大实现生产的要求^[23-26]。目前,在微反应器中醛通过空气氧化制备脂肪族羧酸的研究还很少,为了探索在微反应器中简单快速地合成正戊酸,笔者以空气为氧化剂、环烷酸锰为催化剂,系统地研究了反应温度、停留时间、反应压力、原料浓度、氧气用量对正戊酸收率的影响,并对正丁醛、异丁醛、异戊醛、正己醛、正庚醛、正辛醛、3,5,5-三甲基己醛等不同底物氧化结果和产物组成进行了考察分析。

1 试剂及仪器

正丁醛 (>99%)、异丁醛 (>99%)、正戊醛 (>99%)、异戊醛 (>99%)、正己醛 (>99%)、正庚醛 (>99%)、正辛醛 (>99%)、3,5,5-三甲基己醛 (>99%), 烯炔氢甲酰化工艺自制; 正丁酸 (>99.5%)、异丁酸 (>99%)、正戊酸 (>99.5%)、异戊酸 (>99%)、正己酸 (>99.3%)、正庚酸 (>99.5%)、正辛酸 (>99.5%)、3,5,5-三甲基己酸 (>99%), 均为自制; 环烷酸锰, Mn 质量分数为 6%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; 压

缩空气、氧气 20.9%+氮气 79.1%, 天津浩伦气体有限公司生产。

微通道反应器, 芯片单元为双层碳化硅板式结构, 山东金德新材料有限公司生产; 气液强化混合器, 流量 0.1~6 L/min, 江苏石榴化工科技有限公司生产; 液体计量泵, 流量 0.5~100 mL/min, 杭州精进科技有限公司生产; 气体质量流量计, 流量 200 mL/min, 北京七星华创流量计有限公司生产; 安捷伦-7890A 气相色谱仪, DB-FFAP (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 氢气流速为 40 mL/min, 空气流速为 300 mL/min, 柱箱初始温度为 60℃, 然后以 15℃/min 升至 300℃, 进样口温度为 280℃, 检测器温度为 300℃。

2 实验方法

醛氧化反应实验在配有微通道反应器、气液强化混合器、计量泵和温度控制系统的连续流动装置中进行, 如图 1 所示。微通道反应器由盖板、热交换层和反应层组成, 反应器的核心部分为多个串联的双层碳化硅反应片, 反应通道尺寸 ≤ 1 mm, 总容量为 26.4 mL, 反应层和热交换层交错分布, 反应物在通道中经多次分裂合并以提高传质效率。循环控温系统根据温度传感器测量的反应层内部流体温度来调节介质的温度, 来自循环泵的硅油介质在热交换层中流动, 以保持反应层中反应发生所需要的温度。实验开始时, 原料和空气分别以不同的流速通过液体计量泵 2 和气体质量流量计泵入气液强化混合器中, 与来自泵 1 的催化剂溶液混合进入微通道反应器内催化反应, 当反应达到稳定状态后通过取样点进行气相色谱分析。反应结束后, 产物经提纯得到酸产品。采用面积归一化法测定醛转化率、酸选择性和酸收率。

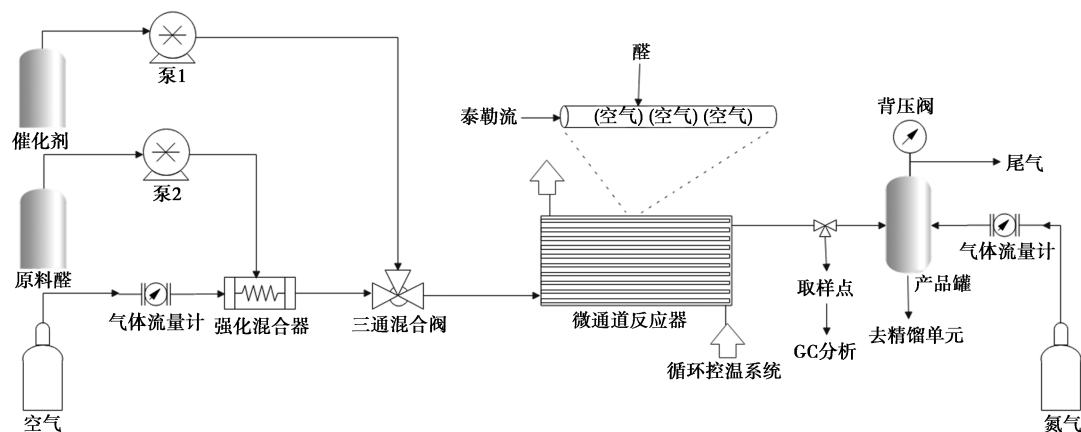


图 1 连续流微反应器流程图

3 结果与讨论

3.1 鼓泡塔中正戊醛氧化反应

在 5 L 连续鼓泡塔反应器中进行正戊醛氧化反应。在实验开始时,将 $w(\text{正戊醛}) = 50\%$ 的溶液和催化剂同时加入到反应器中,氮气充压至 1.0 MPa,通过自动控温系统将温度缓慢升至反应温度后,将空气和含催化剂的原料分别通过质量流量计通入反应器进行氧化反应,停留 3~4 h 后达到稳定运行状态,反应温度可控制在 55~60℃,连续运行 8 h 后产物 GC 分析结果如表 1 所示。

表 1 正戊醛鼓泡塔氧化反应结果

反应时间/h	转化率/%	选择性/%	杂质/%	收率/%
1	99.27	94.42	5.28	93.73
2	99.32	94.58	5.42	93.94
3	99.32	94.51	5.49	93.87
4	99.30	94.47	5.53	93.81
5	99.29	94.36	5.64	93.69
6	99.26	94.38	5.62	93.68
7	99.33	94.04	5.96	93.41
8	99.32	94.25	6.01	93.61

从表 1 中可以看出,在连续鼓泡塔反应器中,催化剂质量分数为 10 $\mu\text{g/g}$, $n(\text{O}_2) : n(\text{正戊醛})$ 为 0.6~0.8:1 条件下,正戊醛转化率可达 99.32%,此时正戊酸收率为 93.94%。但反应器内液相溶液中氧气利用率较低,需提高氧醛摩尔比至 0.8:1,以保证正戊醛有较高的转化率。随着反应时间延长,反应器内部气相中氧气含量增加,危险系数增加。此外采用循环撤热的方式控制反应器内温度保持稳定,外循环的高循环量消耗较大能耗。因此开发既高效缓和又成本合算的氧化工艺对工业生产率的提升具有重要意义。

3.2 微反应器中氧化反应

对醛类与氧气等强放热快速反应,在传统反应器中易出现局部过热或温度分布不均导致反应效率降低,还可能导致最终产品与原料或中间体产生不期望的副反应,影响产品的纯度和选择性。在这种情况下,对反应过程的实时动态监控变得尤为重要,但这样做往往会使操作变得更加繁琐,安全性也相对较低。相比之下,微通道反应器由于其独特的设计特性,能够有效地促进化学反应的混合和热量传递,确保反应物的停留时间分布均匀,从而显著提高

反应效率,使化学反应速率接近或达到理论动力学的最大值。

3.2.1 正戊醛质量分数对反应的影响

正戊醛质量分数对反应的影响如表 2 所示。

表 2 正戊醛质量分数对反应的影响

$w(\text{正戊醛})/\%$	转化率/%	选择性/%	杂质/%	收率/%
30	99.81	97.32	2.68	97.13
50	99.38	96.70	3.30	96.10
70	95.78	95.41	4.59	91.38
90	93.36	92.87	7.13	86.70
100	89.72	90.66	9.34	81.34

注:正戊酸为溶剂,压力为 0.6 MPa,温度为 40℃, $n(\text{O}_2) : n(\text{原料}) = 0.6:1$,停留时间为 8 min,环烷酸锰质量分数为 10 $\mu\text{g/g}$ 。

在微通道反应器中,由于反应器本身具有高效传热换热特性,温度并未出现明显的上升。溶剂用量高有利于原料和产物在体系中分散,增强传热特性,提高反应选择性。而氧化反应速率快,氧气在原料中溶解度低,溶剂比小,氧气消耗增加,传质依然受限,溶剂比大,造成反应效率降低。综合考虑反应成本,适宜的正戊醛质量分数为 50%。

3.2.2 空气流量对反应的影响

空气流量对反应的影响如表 3 所示。

表 3 空气流量对反应的影响

$n(\text{O}_2) : n(\text{原料})$	转化率/%	选择性/%	杂质/%	收率/%
0.50:1	98.73	95.12	4.88	93.91
0.55:1	98.79	95.50	4.50	94.34
0.60:1	99.38	96.70	3.30	96.10
0.80:1	99.58	96.27	3.73	95.87
1.00:1	99.86	95.55	4.45	95.42

注:正戊醛质量分数为 50%,压力 0.6 为 MPa,温度为 40℃,停留时间为 8 min,环烷酸锰质量分数为 10 $\mu\text{g/g}$ 。

由表 3 中可以看出,以空气中的氧气为氧化剂时,增加氧气用量显著提高了正戊醛在相同时间内的转化率,但也引起其他杂质增加的问题。空气流速对氧气在反应体系内停留时间造成影响,随着空气流速的增加,降低了氧气停留时间,同时氧气供应过剩,反应变为动力学控制,导致副反应出现,进而增加工业分离成本。当 $n(\text{O}_2) : n(\text{原料}) = 0.6:1$ 时,毛细管内的流体呈现出稳定的 Taylor 流动^[26-27],有利于实现气液相之间高传质速率,综上, $n(\text{O}_2) : n(\text{原料}) = 0.6:1$ 为宜。

3.2.3 反应温度对反应的影响

反应温度对反应的影响如表 4 所示。

表 4 反应温度对反应的影响

温度/℃	转化率/%	选择性/%	杂质/%	收率/%
22	87.35	90.06	9.94	78.67
30	93.24	95.53	4.47	89.07
40	99.35	96.59	3.41	95.96
50	99.38	96.70	3.30	96.10
70	99.36	93.22	6.78	92.62
85	99.42	91.07	8.93	90.54

注:正戊醛质量分数为 50%,压力为 0.6 MPa,停留时间为 8 min, $n(\text{O}_2):n(\text{原料})=0.6:1$,环烷酸锰质量分数为 10 $\mu\text{g/g}$ 。

在常规反应器内,升高温度会导致过度氧化和脱羧等多种副反应。微通道反应器较大的表面积可以显著提高传质和传热效率,从而避免局部过热的的问题。从表 4 中可以看出,正戊醛的转化率随着温度的升高而增加,当温度超过 40℃ 时,转化率的增加幅度变小。在低于 50℃ 的范围内,正戊酸的选择性随着温度升高而增加,但超过 50℃ 后,正戊酸的选择性反而下降,表明在该温度下产生了除正戊酸外的其他副产物。温度影响反应活化能及自由基的形成,低温下,分子能量低,自由基反应速率较慢,副产物尚未形成;随着反应温度的升高,分子能量增加,自由基迅速累积,反应速率加快。过高的温度使羰基自由基快速分解,反应的选择性变差,导致低碳数氧化物大量生成,并且尾气中 CO_2 、 CO 及 VOC 体积分数的增加,提高了尾气处理成本。因此,适宜的反应温度为 40℃ 左右。

3.2.4 反应压力对反应的影响

反应压力对反应的影响如表 5 所示。

表 5 反应压力对反应的影响

压力/MPa	转化率/%	选择性/%	杂质/%	收率/%
0	95.72	93.82	6.18	89.80
0.2	98.59	94.75	5.25	93.41
0.4	99.33	96.61	3.39	95.96
0.6	99.38	96.70	3.30	96.10
0.8	99.72	93.50	6.50	93.23
1.0	99.90	91.70	8.30	91.61

注:正戊醛质量分数为 50%,温度为 40℃,停留时间为 8 min, $n(\text{O}_2):n(\text{原料})=0.6:1$,环烷酸锰质量分数为 10 $\mu\text{g/g}$ 。

从表 5 可知,压力提高至 0.6 MPa 时,受气液传

质控制,反应具有较高的收率和选择性;压力超过 0.6 MPa 时,受动力学控制,反应选择性下降。增加反应压力可以保持反应体系为液相,减少正戊醛在气相和尾气中的挥发,降低反应器内气相燃爆的风险。同时增加体系的溶氧量,提高氧气利用率。但是,过高的压力会增加氧化深度,增加尾气中一氧化碳的浓度,并伴随着设备成本和运行费用的增加。考虑到操作安全和工业化应用,维持正戊醛反应压力在 0.6 MPa 以下为宜。

3.3 醛底物对比分析

在醛质量分数为 50%、催化剂质量分数为 10 $\mu\text{g/g}$ 、 $n(\text{O}_2):n(\text{原料})=0.6:1$ 条件下,以相应酸作为稀释溶剂,对不同底物的醛在微通道中的氧化反应效果进行对比分析,结果如表 6 所示。

表 6 醛底物对比分析

序号	醛	转化率/ %	选择性/ %	w(杂质)/ %	收率/ %
1	正丁醛	99.57 ^①	96.21	3.79	95.80
2	异丁醛	99.52 ^①	95.17	4.83	94.71
3	正戊醛	99.35 ^①	96.59	3.41	95.96
4	异戊醛	99.26 ^①	95.38	4.62	94.67
5	正己醛	99.62 ^①	94.77	5.23	91.57
		99.23 ^②	95.89	4.11	95.15
6	正庚醛	92.89 ^①	92.33	7.67	85.77
		99.25 ^②	95.16	4.84	94.44
7	正辛醛	92.33 ^①	91.02	8.98	84.04
		99.13 ^③	94.68	5.32	93.86
8	3,5,5-三甲基己醛	91.41 ^①	89.50	10.50	81.81
		99.07 ^③	94.04	5.96	93.17

注:①反应温度为 40℃;②反应温度为 45℃;③反应温度为 50℃。

从表 6 中可以看出,在相同的条件下,研究了脂肪族 $\text{C}_4 \sim \text{C}_9$ 醛在微通道反应器中的氧化反应。不同底物在微通道内的反应效率主要受温度和醛结构的影响,随着碳链长度的增加,醛自身氧化活性降低,需要进一步提高反应温度增加反应转化率,线性脂肪醛的反应选择性最高,而具有多支链的 3,5,5-三甲基己醛反应选择性最低^[28]。醛类化合物氧化反应容易进行,对其反应机理的研究亦较多,其中有氧条件下的自氧化反应机理如图 2 所示。

(1) 醛类化合物链式自由基反应,醛自氧化生成相应的过氧酸;(2) 过氧酸与醛发生亲核加成反

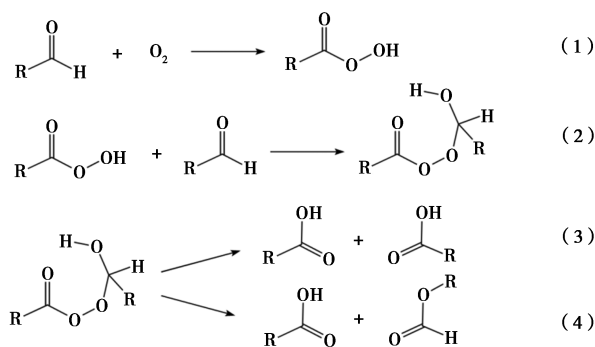


图2 醛氧化反应机理

应生成 Criegee 中间体; (3) Criegee 中间体通过 Baeyer-Villiger 氧化重排反应生成最终产物, 即过氧键断裂后, 生成两分子羧酸或者生成一分子羧酸和一分子甲酸酯^[29]。在脂肪醛氧化反应中, 碳链越长、支链越多发生碳链断裂生成副反应的概率和种类也增加, 因此氧化反应选择性降低。研究表明^[30], 使用催化剂可加速过氧化物分解, 加快 Criegee 中间体直接分解为两分子酸, 提高反应的选择性。

3.4 醛氧化产物分析

利用气相色谱-质谱联用仪对不同底物醛在醛质量分数为 50%、压力为 0.6 MPa、反应温度为 40℃ 条件下氧化过程中生成的氧化产物进行了分析, 检测到产物的化学结构及其相对质量分数如表 7 所示。

表7 醛氧化产物分析

产品	酸	烷烃	甲酸 烷基酯	酯	低碳醇	低碳酸	酮	烯醛
正丁醛	96.21	<1.50	0.12	0.73	0.07	0.60	0.04	0.13
异丁醛	95.17	<1.50	0.28	0.68	0.07	—	0.04	0.09
正戊醛	96.59	<1.50	0.27	0.77	0.07	0.62	0.04	0.05
异戊醛	95.38	<1.50	0.49	0.82	0.08	—	0.06	0.04
正己醛	94.77	1.52	0.52	1.04	0.08	1.15	0.06	0.03
正庚醛	92.33	1.95	0.71	2.50	0.37	1.19	—	—
正辛醛	91.02	2.84	1.20	2.31	0.39	1.33	—	—
3,5,5-三甲 基己醛	89.50	3.61	1.56	2.26	0.67	1.76	—	—

从表 7 中可以看出, 醛氧化过程产生的氧化产物主要为酸、烷烃、酯、醇、酮和烯醛, 从一种醛到另一种醛的氧化产物略有不同。比较正构醛和带有侧链的脂肪醛, 低碳数的正构醛反应活性最好, 主要产品酸的收率最高, 需要的氧化反应温度最低。随着

醛侧链复杂程度增加, 由于与醛碳结合的基团的迁移能力不同, 即 H>>叔烷基>环己基>仲烷基>苄基>苯基>正烷基>甲基^[31], 不同取代基对 Criegee 中间体 Baeyere-Williger 重排产生较大影响, 伯烷基在 Criegee 中间体中不容易迁移, 因此在醛 α 位上没有取代基的正构醛可以被定量地氧化成相应的酸, 减少副产物甲酸酯的生成。对高碳链的醛, 反应活性相对较低, 增加反应温度及停留时间可提高反应效率, 随着温度及停留时间的增加, 自由基的浓度和单位时间内分子碰撞频率增加, 进一步造成了自由基分解, 脱除羰基变为烷烃副产物质量分数增加。除了从 Baeyere-Villiger 重排和自由基分解产生的甲酸酯和烷烃之外, 还检测到其他几种次要产物, 如醇、酮、烯醛和由过氧酸进一步分解失去 1 个碳产生的低碳酸, 这些氧化产物的量和分布因醛而异。就次要氧化产物的性质而言, 其都是由反应过程中自由基裂解、醛二聚缩合反应和深度氧化脱去碳原子产生的, 醛氧化反应副产物种类多, 但含量低, 对后续工艺高纯酸产品的纯化带来挑战。

4 结论

(1) 微通道反应器中, 正戊醛氧化的适宜条件是: $w(\text{正戊醛}) = 50\%$ 、 $n(\text{O}_2) : n(\text{原料}) = 0.6 : 1$ 、停留时间为 8 min、催化剂质量分数为 10 μg/g、反应温度为 40℃、反应压力为 0.6 MPa, 此时, 正戊酸的收率 >95%。

(2) 对正丁醛、异丁醛、正戊醛、异戊醛、正己醛、正庚醛、正辛醛、3,5,5-三甲基己醛在微通道反应器中的反应效果进行分析, 并利用气相色谱-质谱联用仪对氧化组成进行了分析, 结果表明, 低碳链的醛由于其结构简单, 具有较好的反应活性, 尽管副产物种类较多, 但其含量较低。温度是影响不同碳链长度醛转化率的关键因素, 相较于低碳链的正构醛, 高碳链醛需要进一步提高反应温度, 以提高其反应活性和产品收率。

(3) 与类似工艺条件下的鼓泡塔反应相比, 微通道反应器中正戊醛的收率增加了 2.16%, 反应时间、反应温度、反应压力和能耗大幅减少, 提高了生产效率。该工艺对实现国内烯炔氢甲酰化下游醛氧化制高端特种酸产业链的自主生产提供了技术支持。

参考文献

- [1] Arnold H, Denis F. Production of propionic acid: US 3944604[P].

- 1976-08-21.
- [2] Nabil R. Preparation of carboxylic acid anhydrides; US 4335058 [P].1982-12-24.
- [3] 夏垒,龙军,武志强,等.乙醛氧化生成乙酸反应机理的分子模拟[J].石油学报,2019,35(1):21-23.
- [4] 吴鑫干,刘含茂.丙酸的合成方法及其生产应用[J].精细石油化工,2003,(2):60-64.
- [5] Nalbandyan A B.Process for preparing propionic acid;US 1020423 [P].1981-07-06.
- [6] Dong T T,Liu M Y,Li X N,*et al.*Catalytic oxidation of croton aldehyde to crotonic acid in a gas-liquid-solid mini-fluidized bed[J]. Powder Technology,2019,352:32-41.
- [7] 李兴存,陈兴权,赵天生.正丁醛氧化制备正丁酸工艺过程研究[J].化学反应工程与工艺,2002,18(2):144-147.
- [8] Huo Z B,Xiao J F,Ren D Z,*et al.*Chemo selective synthesis of propionic acid from biomass and lactic acid over a cobalt catalyst in aqueous media[J].Green Chemistry,2017,19(5):1308-1314.
- [9] Liu M X,Wang H N,Zeng H Y,*et al.*Silver(I) as a widely applicable, homogeneous catalyst for aerobic oxidation of aldehydes to ward carboxylic acids in water-“silvermirror”:From stoichiometric to catalytic[J].Science Advances,2015,1(2):1-9.
- [10] Han Y,Shi R,Dai G Y,*et al.*An efficient Iron(III)-catalyzed aerobic oxidation of aldehydes in water for the green preparation of carboxylic acids[J].Angewandte Chemie International Edition,2017,56(14):3867-3871.
- [11] Saisaha P,Buettner L,Vandermeer M,*et al.*Selective catalytic oxidation of alcohols, aldehydes, alkanes and alkenes employing manganese catalysts and hydrogen peroxide[J].Advanced Synthesis & Catalysis,2013,355(13):2591-2603.
- [12] Wiadimir Y,Suprun,Dieter K,*et al.*Oxidation of acetaldehyde and propionaldehyde on a VOx/TiO₂ catalyst in the presence of water vapor[J].Chemical Engineering & Technology,2006,29(11):1376-1380.
- [13] Chen L C,Chou T C.Heterogenized homogeneous catalyst.7. comparisons of thermal oxidation and heterogenized homogeneous Co and Mn-type resin catalyzed oxidation of propionaldehyde[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,1994,33(11):2523-2529.
- [14] Maslov C A.Method of preparing propionic acid.US 793988 [P].1979-03-23.
- [15] 袁谅,从海峰,李鑫钢.微通道内气液流动与传质特性的研究进展[J].化工进展,2024,43(1):36-48.
- [16] Gavriilidis A,Angeli P,Cao E,*et al.*Technology and applications of micro engineered reactors[J].Chemical Engineering Research and Design,2002,80(1):3-30.
- [17] 乐军,陈光文,袁权,等.微通道内气-液传质研究[J].化工学报,2006,57(6):1296-1303.
- [18] Dong Z Y,Wen Z H,Zhao F,*et al.*Scale-up of micro- and milli-reactors:An overview of strategies,design principles and applications [J].Chemical Engineering Science;X,2021,10:1-32.
- [19] Siguemoto E,Reche L L,Gut J,*et al.*Residence time distribution of a capillary microreactor used for pharmaceutical synthesis [J].Chemical Engineering & Technology,2020,43(3):429-435.
- [20] Luo G S,Du L,Wang Y,*et al.*Recent developments in microfluidic device-based preparation, functionalization, and manipulation of nano- and micro-materials[J].Particuology,2019,45:1-19.
- [21] Benzin C V,Kockmann N,Rder T.Lab-scale microreactor plant for the study of methylations with liquid chloromethane[J].Chemical Engineering & Technology,2020,43(9):1733-1740.
- [22] Ronshin F,Chinnov E.Experimental characterization of two-phase flow patterns in a slit microchannel[J].Experimental Thermal and Fluid Science,2019,103:262-273.
- [23] Hessel V,Kralisch D,Kockmann N,*et al.*Novel process windows for enabling, accelerating, and uplifting flow chemistry[J].Chem Sus Chem,2013,6(5):746-89.
- [24] 刘兆利,张鹏飞.微反应器在化学化工领域中的应用[J].化工进展,2016,35(1):10-17.
- [25] 孙冰,朱红伟,姜杰,等.微混合与微反应技术在提升化工安全中的应用[J].化工进展,2017,36(8):2756-2763.
- [26] Vanoye L,Aloui A,Pablos M,*et al.*A safe and efficient flow oxidation of aldehydes with O₂ [J].Organic Letters,2013,15(23):5978-5981.
- [27] 骆广生,徐建鸿,李少伟,等.微结构设备内液-液两相流行为研究及其进展[J].现代化工,2006,26(3):19-23.
- [28] Lehtinen C,Brunow G.Factors affecting the selectivity of air oxidation of 2-Ethylhexanal, an α -branched aliphatic aldehyde [J].Organic Process Research & Development,2000,4(6):544-549.
- [29] 王政.空气氧化制异辛酸反应的溶剂效应和 Pd 基催化剂研究[D].天津:天津大学,2021.
- [30] Vanoye L,Abdelaal M,Grundhauser K,*et al.*Reinvestigation of the organocatalyzed aerobic oxidation of aldehydes to acids[J].Organic Letters,2019,21(24):10134-10138.
- [31] Li J J.Name reactions:A collection of detailed reaction mechanisms [M].Germany Berlin:Springer,2009.■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>