

## 双氧水氧化乙二醛合成乙醛酸的连续流工艺

李钰欣<sup>1,2</sup>, 严生虎<sup>1,2</sup>, 张跃<sup>2</sup>, 刘建武<sup>1,2</sup>, 沈介发<sup>1,2\*</sup>, 辜顺林<sup>1,2</sup>,  
马晓明<sup>1,2</sup>, 陈代祥<sup>1,2</sup>, 余蕴<sup>3</sup>, 钱江浩<sup>1</sup>, 石一洲<sup>1</sup>, 朱子铭<sup>4</sup>

(1. 常州大学 制药与生命科学学院, 江苏 常州 213164; 2. 石油和化工行业连续流技术工程实验室, 江苏 常州 213164; 3. 常州大学 国际教育交流学院, 江苏 常州 213164; 4. 中国药科大学, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 以乙二醛和双氧水为原料, 在微通道反应器中考察了液相氧化合成乙醛酸的连续流工艺。考察了物料比、催化剂用量、双氧水浓度、停留时间、温度等对反应的影响。确定该法最佳工艺条件为,  $n(\text{乙二醛}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 1.0 : 1.0 : 0.13$ , 双氧水浓度 1.67 mol/L, 停留时间 10 min, 反应温度 30 °C。在该条件下, 乙二醛转化率达到 94.7%, 乙醛酸选择性达到 85.4%。该工艺充分利用微通道反应器优良的传质传热特点, 大大缩短了反应时间, 提高了反应速率, 扩大了工艺条件选择区间, 实现了对氧化反应过程的有效控制, 增加了安全系数。

**关键词:** 乙二醛; 乙醛酸; 氧化; 微通道反应器; 连续流工艺; 精细化工中间体

**中图分类号:** TQ225.61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)07-1483-05

## Continuous Flow Synthesis Process of Glyoxylic Acid by Oxidation of Glyoxal with Hydrogen Peroxide

LI Yu-xin<sup>1,2</sup>, YAN Sheng-hu<sup>1,2</sup>, ZHANG Yue<sup>2</sup>, LIU Jian-wu<sup>1,2</sup>, SHEN Jie-fa<sup>1,2\*</sup>, GU Shun-lin<sup>1,2</sup>,  
MA Xiao-ming<sup>1,2</sup>, CHEN Dai-xiang<sup>1,2</sup>, YU Yun<sup>3</sup>, QIAN Jiang-hao<sup>1</sup>, SHI Yi-zhou<sup>1</sup>, ZHU Zi-ming<sup>4</sup>

(1. School of Pharmaceutical and Life Sciences, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. Continuous Flow Engineering Laboratory of National Petroleum and Chemical Industry, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 3. School of International Education Exchange, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 4. China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

**Abstract:** The continuous flow process for synthesis of glyoxylic acid by liquid-phase oxidation in a microchannel reactor was studied using glyoxal and hydrogen peroxide as raw materials. The effects of material ratio, catalyst dosage, hydrogen peroxide concentration, residence time and temperature on the reaction were investigated. The optimized reaction conditions were determined as follows:  $n(\text{glyoxal}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 1.0 : 1.0 : 0.13$ , hydrogen peroxide concentration 1.67 mol/L, residence time 10 min, and reaction temperature 30 °C. Under the above-mentioned reaction conditions, the conversion rate of glyoxal reached 94.7% and the selectivity of glyoxylic acid reached 85.4%. This process takes full advantage of the excellent mass and heat transfer characteristics of the microchannel reactor, greatly shortens the reaction time, improves the reaction rate, expands the selection range of process conditions, realizes the effective control of the oxidation reaction process, and increases the safety factor.

**Key words:** glyoxal; glyoxylic acid; oxidation; microchannel reactor; continuous flow process; fine chemical intermediates

乙醛酸由于兼有醛和酸的性质, 可与很多化合物发生缩合或成环缩合反应, 工业上常用于合成医

药中间体, 如香兰素、尿囊素、对羟基苯甘氨酸、对羟基苯乙酸、2-羟基喹啉、2-羟基磷乙酸等<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2018-12-04; 定用日期: 2019-03-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180882

作者简介: 李钰欣(1994—), 女, 硕士生, E-mail: 1225521412@qq.com。联系人: 沈介发(1967—), 男, 高级工程师, E-mail: shenjiefa@cczu.edu.cn。

目前,合成乙醛酸主要有电解法和氧化法两大类<sup>[2-3]</sup>。电解法主要有草酸电解还原法和乙二醛电解氧化法。草酸电解三废较少,污染小,但能耗大,成本较高<sup>[4]</sup>;乙二醛电解法所得的乙醛酸浓度较高,反应的选择性以及乙醛酸收率都很好,但该法产物体系组成较为复杂,该体系乙醛酸的提纯一直是个难题<sup>[5-6]</sup>。氧化法主要有乙二醛硝酸氧化法、顺丁烯二酸臭氧氧化法以及乙二醛双氧水氧化法。硝酸氧化是传统的制备乙醛酸的方法,工艺成熟简单,王超等人选用 T 形微混合器和降膜微反应器进行反应,缩短了反应时间,增加了反应过程的安全性,但是硝酸严重腐蚀设备,而且反应过程中会有氮氧化物生成,污染环境<sup>[7-10]</sup>;臭氧氧化法得到的乙醛酸收率高、质量好、污染小,但是该反应的条件比较苛刻,设备投资较高<sup>[11]</sup>;双氧水氧化反应工艺条件为: $n(\text{乙二醛}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1.0:1.1$ ,反应温度  $3\sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间 3 h,乙二醛转化率 85%,乙醛酸产率 70.3%,该反应过程简单,产品质量好,目前工业上采用双氧水氧化时<sup>[12-16]</sup>,通常选用釜式反应器,以滴加的方式控制反应进程,这一方式操作繁琐,不易精确控制,易导致乙醛酸被过度氧化,另外,反应过程会因为反应物浓度过高而产生暴沸现象,从而降低产物的选择性。

本文立足于双氧水氧化乙二醛合成乙醛酸的工艺,以乙二醛为底物,双氧水为液相氧化剂,硫酸亚铁为催化剂,在具有高比表面积、强传质、传热系数以及特殊微结构的微通道反应器内进行液相氧化制备乙醛酸的连续流工艺,考察了物料配比、催化剂用量、双氧水浓度,停留时间、温度等对氧化反应的影响。实现了乙二醛双氧水氧化的连续流合成工艺,对反应过程进行有效的控制,通过精确控制反应温度,物料高效混合,有效控制氧化剂双氧水的液相浓度分布,极大提高了乙醛酸产品选择性和收率,解决了传统的釜式反应存在操作繁琐,氧化反应过程易“飞温”,氧化程度难以控制,产品区域选择性低等缺点。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

乙二醛水溶液(质量分数 40%),CP,国药集团化学试剂公司;双氧水(质量分数 50%)、乙酸(冰醋酸),AR,上海申博化工有限公司;FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,AR,宜兴市第二化学试剂厂;磷酸,金属-氧化物-半导体电路专用的特纯MOS级,天津市化学试剂三厂。

CXTH 型液相色谱仪,北京创新通恒科技有限公司;NP7030P 型液相计量泵,江苏汉邦科技有限

公司;SP2010 型柱塞计量泵,上海三为科学仪器有限公司;M13V14I-AGD-11-K-S 质量流量计,荷兰 Bronkhorst 公司;HR-50 型恒温换热循环器,无锡晟泽理化学器械公司。

微通道反应器系统由 Corning AFR G1 脉冲型玻璃微通道模片及相关 PFA 塑料(可溶性聚四氟乙烯)连接件组成,通过微通道模块、连接配件、物料输送装置的组合,形成适用于本反应的反应器系统,微通道脉冲混合结构示意图见图 1。



图 1 微通道脉冲混合结构图

Fig. 1 Microchannel pluse hybrid structure

微通道内径最小宽度  $a=1\text{ mm}$ ,最大宽度  $b=10\text{ mm}$ ,反应器比表面积  $2500\text{ m}^2/\text{m}^3$ ,换热系数  $1700\text{ kW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 。微通道模块经特殊加工而成,由管程和壳程组成,物料经计量泵在管程区域内预热、混合并反应,壳程区域内的热传导介质控制微通道内物料温度。其中,换热器是热传导液经换热器进口流进,由换热器出口流出,实现热传导液的闭路循环流动,模片的换热结构示意图见图 2,连续流的反应装置流程示意图见图 3。

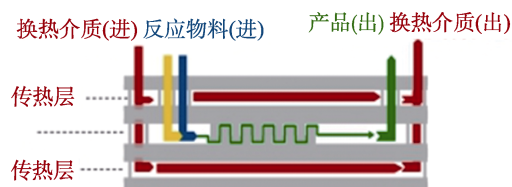
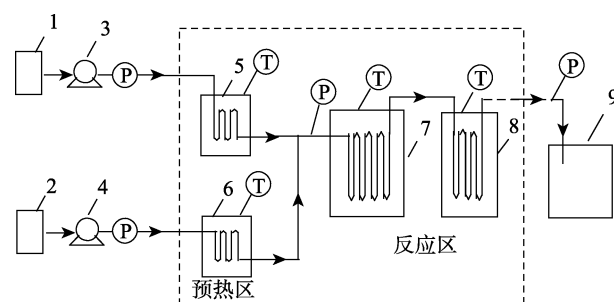


图 2 模片的换热结构

Fig. 2 Die heat transfer structure



1、2—原料罐;3、4—原料计量泵;5、6—预热区;7—反应区;8—产物淬灭区;9—产物收集区;P—压力传感器;T—温度传感器

图 3 连续流反应装置流程示意图

Fig. 3 Continuous flow reaction device chart

### 1.2 微反应器中乙醛酸的制备

按图 3 流程搭建连续流微通道反应装置。根据反应工艺需要调整微通道反应装置为预热区、反应

区。通过调节泵的流量和微通道的通道长度控制反应停留时间, 设定预热温度及反应温度。将底物乙二醛、催化剂硫酸亚铁、溶剂水的混合液通过计量泵 3 输入装置的预热区 5, 双氧水通过计量泵 4 输入装置的预热区 6, 在两股物料分别充分预热后, 进入反应区进行混合反应。乙醛酸产物从出口连续出料, 收集到产品收集器中, 通过蒸馏分离得到产物, 产物经过 HPLC 分析。

### 1.3 分析方法

采用高效液相色谱法进行定量分析, 条件为: 4.6 mm×250 mm C18 柱; 检测波长 210 nm; 流动相: pH 2.7 磷酸水溶液; 柱温 25 °C; 流速 0.5 mL/min; 进样量 10  $\mu$ L。

乙二醛的转化率用内标法进行计算, 选用的内标物为乙酸。乙醛酸的选择性用面积归一化法进行计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料物质的量比对反应的影响

在  $n(\text{乙二醛}) : n(\text{FeSO}_4) = 1.0 : 0.13$ , 反应温度为 30 °C, 反应停留时间 10 min 条件下, 考察了原料不同物质的量比对反应的影响, 结果如图 4 所示。

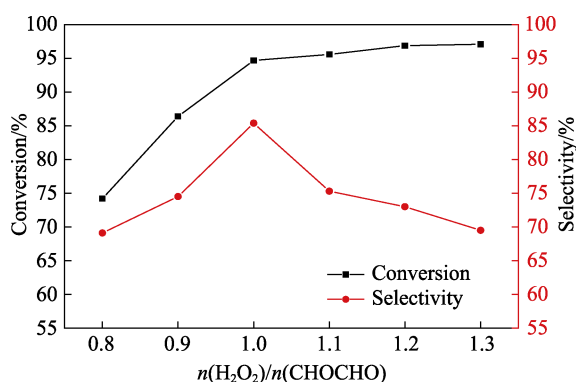


图 4 原料物质的量比对反应的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of raw materials on the reaction

在双氧水氧化乙二醛的实验中, 乙二醛与双氧水理论物质的量比为 1 : 1, 但由于间歇反应通常采取滴加的方式来控制双氧水的进料量, 双氧水容易自分解而逃逸出氧化体系, 因此, 需要加入过量的双氧水。在文献报道中<sup>[16]</sup>, 乙二醛与双氧水的物质的量比为 1.0 : 1.1, 过量的氧化剂增加了生产成本; 连续流微通道反应通过计量泵来精确控制进料物质的量比, 并且微通道反应器具有较大的传质系数, 原料进入混合模块后迅速被充分混合, 不仅操作简单, 而且大大提高了反应速率, 解决了传统釜式反应器由于双氧水浓度分布不均带来的氧化深度难以控制的难题。

由图 4 可知, 随着氧化剂双氧水的增加, 乙二

醛的转化率呈现先上升后趋于平缓的趋势。而乙醛酸的选择性则呈现先上升后下降的趋势, 当物质的量比达到 1 : 1 时, 乙醛酸的选择性达到最大, 当物质的量比增大到 (1.1~1.3) : 1.0 时, 乙醛酸的选择性急剧下降。这是由于随着氧化剂量的增加, 体系中双氧水浓度逐渐增加, 使乙二醛得以被氧化成乙醛酸的速率加快, 然而, 当双氧水浓度继续增大时, 由于体系中乙二醛的浓度降低, 乙醛酸的浓度不断增加, 所以乙二醛氧化成乙醛酸的速率小于乙醛酸被双氧水氧化的速率, 导致深度氧化副反应增加, 乙醛酸的选择性降低。因此, 当双氧水与乙二醛物质的量比为 1 : 1 时反应最佳, 此时乙二醛转化率为 94.7%, 乙醛酸的选择性为 85.4%。

### 2.2 催化剂用量对反应的影响

在  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{乙二醛}) = 1.0 : 1.0$ , 反应温度为 30 °C, 反应停留时间 10 min 条件下, 改变双氧水和硫酸亚铁的物质的量比, 考察了催化剂用量对反应的影响, 结果如图 5 所示。

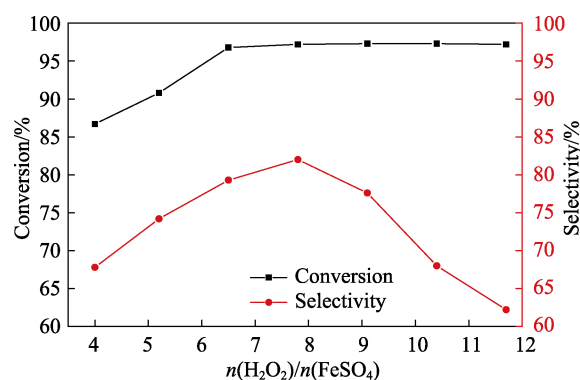


图 5 催化剂用量对反应的影响

Fig. 5 Effect of catalyst dosage on the reaction

由图 5 可知, 随着  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{FeSO}_4)$  的增大, 乙二醛的转化率和乙醛酸的选择性都呈现上升的趋势, 当  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{FeSO}_4)$  超过 7.8 后, 乙二醛的转化率几乎不变, 而乙醛酸的选择性反而下降。这是因为, 随着  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{FeSO}_4)$  的增大, 双氧水的量逐渐增多, 体系中参与氧化的羟基自由基增多, 所以乙二醛的转化率逐渐增大, 而当  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{FeSO}_4) > 7.8$  后, 双氧水在与  $\text{Fe}^{2+}$  生成羟基自由基和  $\text{Fe}^{3+}$  的同时, 还会与  $\text{Fe}^{3+}$  反应再次生成  $\text{Fe}^{2+}$ 。此时, 由于双氧水浓度远大于硫酸亚铁, 所以生成的  $\text{Fe}^{2+}$  会与双氧水反应再次生成羟基自由基, 导致乙二醛在被氧化完全的同时被过度氧化成乙二酸副产物, 因此, 选择  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{FeSO}_4) = 7.8$  较适宜。

### 2.3 双氧水浓度对反应的影响

在  $n(\text{乙二醛}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 1.0 : 1.0 : 0.13$ , 反应温度为 30 °C 条件下, 考察了双氧水浓度对反应的影响, 结果如图 6 所示。

在双氧水氧化乙二醛反应过程中，双氧水浓度衰减是一个非常复杂的变化。它包括三方面，一方面反应本身会消耗一部分双氧水，另一方面催化剂硫酸亚铁也会消耗一部分，由于双氧水很容易分解，所以还有一部分双氧水可能发生自分解。因此，研究反应过程中双氧水浓度变化，从而了解其衰减规律，可对反应过程进行控制及优化。

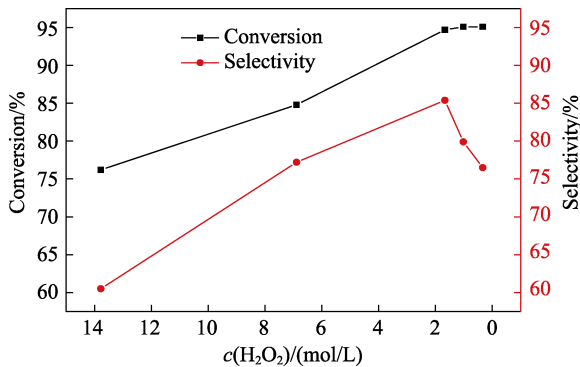


图 6 双氧水浓度对反应的影响

Fig. 6 Effect of hydrogen peroxide concentration on the reaction

由图 6 可知，随着体系双氧水浓度的降低，乙二醛的转化率和乙醛酸的选择性都呈现先上升的趋势，当体系双氧水浓度降低到 1.67 mol/L 时，转化率和选择性都达到较高水平，当体系双氧水浓度继续降低时乙醛酸的选择性有所下降。图 7 为双氧水浓度随时间变化的趋势图。结合图 7 可以得知，在反应初期体系双氧水浓度急剧下降，可以推断出此时双氧水减少主要是因为参与氧化反应所消耗，所以转化率和选择性都有所上升。在反应中后期，体系双氧水浓度下降比较缓慢，此时双氧水衰减主要是因为继续参与氧化乙二醛生成副产物乙二酸，因此乙醛酸的选择性降低。所以，当体系双氧水浓度为 1.67 mol/L 时反应最佳，乙二醛转化率为 94.7%，乙醛酸选择性为 85.4%。

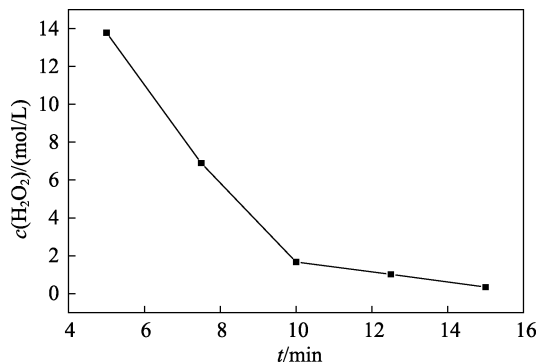


图 7 双氧水浓度随时间变化

Fig. 7 Hydrogen peroxide concentration change with time

### 2.4 温度对反应的影响

在  $n(\text{乙二醛}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 1.0 : 1.0 :$

0.13, 反应停留时间 10 min 条件下，考察了温度对反应的影响，结果如图 8 所示。

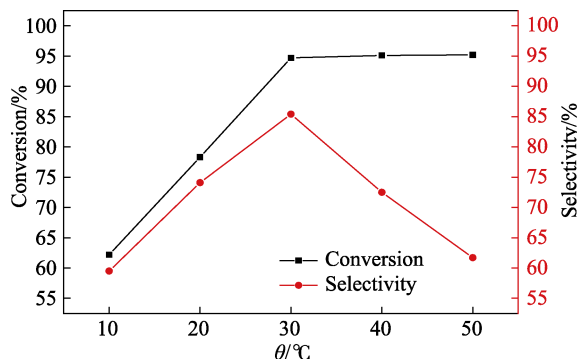


图 8 温度对反应的影响

Fig. 8 Effect of temperature on the reaction

双氧水氧化乙二醛是一个放热反应，反应过程中容易产生飞温现象，因此，严格控制反应温度是实验的关键。传统的釜式反应器在反应过程中无法将反应产生的热及时移出体系，造成体系温度飙升，会使双氧水受热分解的量增多，导致反应体系中双氧水的量减少，使得转化率降低。温度飙升也会使体系不稳定，存在安全隐患。微通道反应器高效的传热效率能够及时转移反应瞬间产生的大量反应热，避免反应器中出现常见的“热点”现象，而且微通道反应器内细小的单元体积内持液量有限，因此可以确保操作的安全性。

由图 8 可知，乙二醛的转化率和乙醛酸的选择性随温度的升高先上升，当温度达到 30 °C 时，继续升高温度，乙二醛的转化率变化不大，但是乙醛酸的选择性下降很快，这种现象说明反应温度越高，乙二醛氧化反应越迅速，但同时副反应严重，所以低温有利于乙醛酸的制备。因此，最佳反应温度为 30 °C，此时乙二醛转化率为 94.7%，乙醛酸的选择性为 85.4%。

### 2.5 停留时间对反应的影响

在  $n(\text{乙二醛}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 1.0 : 1.0 :$  0.13, 反应温度为 30 °C 条件下，通过改变停留时间，考察了时间对反应的影响，结果如图 9 所示。

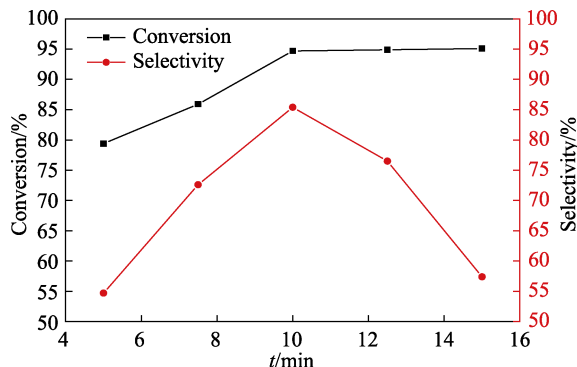


图 9 停留时间对反应的影响

Fig. 9 Effect of residence time on the reaction

停留时间体现了反应速率的快慢。在釜式反应器中,采用传统的机械搅拌,难以将反应物料充分混合,反应时间较长。在文献<sup>[16]</sup>中,双氧水氧化乙二醛的反应时间长达3 h。微通道反应器内的微结构使得两相流动的特征变化为一系列动态事件:分散相在连续相中的分离、伸长、变形、分解和聚结。这些动态事件受到干扰流动的挡板结构的影响,故当两种流体以一定流速被注入到反应器中时,由于两种流体性质的不同,在黏性剪切力、表面张力、重力和浮力的综合作用下,会在通道中形成不同形式的乳状液滴。同时由于挡板的存在,使得流体连续分离与合并,从而大大增强了反应器的动量传递。通常微通道设备的比表面积可以达常规实验室或工业设备的比表面积的数千倍以上。因此,微通道内巨大的比表面积大大强化了相间的传质与传热,从而加快了受传质控制的多相反应的进程。文献<sup>[10]</sup>中,微反应器中硝酸氧化乙二醛的停留时间缩短至2 min,而传统的间歇式反应需要4 h,所以连续流反应大大缩短了停留时间。

由图9可知,乙二醛的转化率和乙醛酸的选择性随停留时间的延长先上升,这是由于当停留时间逐渐延长时,参与反应的乙二醛的量逐渐增多,所以转化率增大。当停留时间大于10 min后,乙二醛的转化率变化不大,但是乙醛酸的选择性逐渐降低。这是由于随着反应时间延长,乙醛酸量逐渐增多,参与氧化反应的乙醛酸也增多,乙醛酸的氧化速率逐渐加快,导致乙醛酸被过度氧化成乙二酸,所以乙醛酸的选择性降低。所以,最佳停留时间为10 min,此时,乙二醛的转化率为94.7%,乙醛酸的选择性为85.4%。

### 3 结论

(1)以乙二醛为原料,双氧水为氧化剂,硫酸亚铁为催化剂,在微通道反应器中进行了乙二醛的液相氧化反应,通过单因素实验,获得了最佳工艺条件为: $n(\text{乙二醛}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 1.0 : 1.0 : 0.13$ ,双氧水浓度为1.67 mol/L,停留时间为10 min,反应温度为30 °C,在此条件下乙二醛转化率达到94.7%,乙醛酸选择性达到85.4%。

(2)形成了乙醛酸的连续流合成工艺,大大缩短了反应时间,提高了反应速率,扩大了工艺条件选择区间,增加了安全系数。

(3)以双氧水为氧化剂,对环境友好,反应条件温和,产品质量优良,为乙醛酸工业化生产提供了依据。

### 参考文献:

- [1] Cao Zhongliang (曹仲良), Pan Helin (潘鹤林), Shu Mingjie (束铭杰), *et al.* Study on synthesis process of vanillin by glyoxylic acid[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2016, 8: 1542-1545, 1600.
- [2] Yadav G D, Gupta V R. Synthesis of glyoxalic acid from glyoxal[J]. Process Biochemistry (Oxford), 2000, 36(1/2): 73-78.
- [3] Xia Ning (夏宁), Zheng Xi (郑曦), Chen Riyao (陈日耀), *et al.* Electro-oxidation of glyoxal to glyoxalic acid[J]. Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition) (福建师范大学学报:自然科学版), 2007, 23(6): 60-62, 67.
- [4] Sun Lida, Liu Wei, Li Zijing, *et al.* Oxidation of glyoxal to glyoxalic acid by prepared nano-Au/C catalysts[J]. Current Nanoscience, 2012, 8(1): 26-28.
- [5] Xu Qingchai, Kit S Lam. An efficient approach to prepare glyoxylyl functionality on solid-support[J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43: 4435-4437.
- [6] Zhang Yougong (张友恭), Zhang Shao (张昭), Peng Li (彭莉), *et al.* Study of trial production for synthesis of glyoxylic acid by oxygen method[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2008, 19(8): 479-481.
- [7] Zhu Yamei (朱鸭梅), Jiang Yaming (蒋亚明), Chen Dan (陈丹). Improvement of feed way and conditions optimization of preparation of glyoxal from acetaldehyde and nitric acid[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology (化学反应工程与工艺), 2009, 25(2): 175-179.
- [8] Pei Lei (裴蕾), Wang Qingjun (王庆军), Liu Fusheng (刘福胜), *et al.* Cleaner productin process for preparation of crystalline glyoxylic acid by ozone oxidation process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保), 2007, 27(6): 559-562.
- [9] Liu Tianxing (刘天星), Zhang Chaoli (张朝立), Pan Sujuan (潘素娟), *et al.* Study on the glyoxylic acid content of glyoxal for preparing glyoxylic acid[J]. Journal of Dalian Polytechnic University (大连工业大学学报), 2008, 27(3): 235-237.
- [10] Wang Chao (王超), Deng Qiulin (邓秋林), Chen Chao (陈超), *et al.* Preparation of glyoxylic acid through oxidation of glyoxal with HNO<sub>3</sub> in a microreactor[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) (南京工业大学学报:自然科学版), 2018, 40(1): 66-73.
- [11] Akanksha Sinha, Chandra Kumar. Kinetic studies of Os(VIII) promoted oxidation of maleic acid by chloramine-T in alkaline medium[J]. Journal Chemtracks, 2015, 17(2): 391-396.
- [12] Zhu Shuguang (朱曙光), Zhang Ning (张宁), Chen Xiang (陈翔), *et al.* Study on the mechanism of fenton reagent catalytic oxidation of glyoxal to glyoxylic acid[C]// Proceedings of the 7th National Symposium on Catalyst Preparation Science and Technology (第七届全国催化剂制备科学与技术研讨会论文集), Proceedings of the Chinese Chemical Society Conference (中国化学会会议): Taiyuan, 2010.
- [13] Liu Chunxiu (刘春秀), Wang Jiang (王奖), Sa Gala (萨嘎拉). The research of oxidation of glyoxal to glyoxylic acid over gold catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis (分子催化), 2012, 26(4): 322-327.
- [14] Fan Chunzhen (范春贞), Li Caiting (李彩亭), Lu Pei (路培), *et al.* Experimental research of purification NO-containing gas by aqueous oxidation with fenton-like agent[J]. China Environmental Science (中国环境科学), 2012, 32(6): 988-993.
- [15] Hermans S. Molybdenum oxoanions as dispersing agents in the preparation of Pd/C catalysts for the selective oxidation of glyoxal[J]. Catalysis Letters, 2012, 142(5): 521-530.
- [16] Wang Qihua (王奇华), Hu Zhengzhong (胡郑重), Yan Changyu (颜昌玉), *et al.* Synthesis of glyoxylic acid by oxidation of glyoxal with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Chemistry & Bioengineering (化学与生物工程), 2007, (3): 70-71.