



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0544

苯甲醇液相氧化合成苯甲醛的连续流工艺

刘建武^{1,2}, 严生虎^{1,2}, 张跃², 沈介发^{1,2}

(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)

摘要: 在液相条件下以苯甲醇为原料, 次氯酸钠溶液为氧化剂, 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)为氧化催化剂, 在连续流微通道反应器中液相氧化合成苯甲醛。考察了苯甲醇与次氯酸钠溶液的物质的量配比、催化剂用量、反应温度、溶剂以及停留时间对苯甲醛合成的影响, 并进行了工艺优化。结果表明: 当次氯酸钠与苯甲醇的物质的量比为 1.25 : 1、苯甲醇与 TEMPO 的物质的量比为 1 : 0.01、苯甲醇与 DMF 的体积比为 1 : 10、pH=8、反应温度为 0℃、停留时间为 10min 时, 苯甲醛的收率可达 95.1%。

关键词: 苯甲醇; 氧化反应; 连续流工艺; 苯甲醛; TEMPO 催化剂

中图分类号: TQ244.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2021) 01-0394-07

Continuous flow oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde

LIU Jianwu^{1,2}, YAN Shenghu^{1,2}, ZHANG Yue², SHEN Jiefa^{1,2}

(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)

Abstract: Benzaldehyde was continuously synthesized using benzyl alcohol as raw material and 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) over catalyst, by the oxidation of sodium hypochlorite solution in a continuous flow micro-channel reactor under the liquid-phase conditions. The effects of reactants molar ratio, amount of catalyst, reaction temperature, solvents and residence time on the yields of product were investigated and the process conditions were optimized. The results indicate that under the conditions of $n(\text{NaClO}) : n(\text{benzyl alcohol}) = 1.25 : 1$, $n(\text{benzyl alcohol}) : n(\text{TEMPO}) = 1 : 0.01$, $V(\text{benzyl alcohol}) : V(\text{DMF}) = 1 : 10$, pH=8, reaction temperature at 0℃, and residence time at 10min, the yield of benzaldehyde reaches 95.1%.

Keywords: benzyl alcohol; oxidation reaction; continuous flow technology; benzaldehyde; TEMPO catalyst

苯甲醛又称安息香醛, 是一种重要的精细化工中间体, 广泛应用于香料、医药、农药、染料等行业^[1]。目前, 工业上生产苯甲醛的方法主要有甲苯氯化水解法、苯甲醇催化氧化法和甲苯直接氧化法, 其中甲苯直接氧化法包括气相法和液相

法。国内目前仍主要采用甲苯氯化水解法生产苯甲醛, 但该方法存在工艺流程长、需要消耗大量的氯气以及酸和碱、排放腐蚀性气体、能耗高等严重缺陷^[2]。甲苯气相氧化法反应速度快, 生产效率高, 但一直存在反应温度高、副产物复杂、选

收稿日期: 2020-04-08; 修改稿日期: 2020-07-12。

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目 (BY2014037-19)。

第一作者及通信作者: 刘建武 (1973—), 男, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 主要从事化学工程及工艺优化方面研究。E-mail: liujianwu@cczu.edu.cn。

引用本文: 刘建武, 严生虎, 张跃, 等. 苯甲醇液相氧化合成苯甲醛的连续流工艺[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 394-400.

Citation: LIU Jianwu, YAN Shenghu, ZHANG Yue, et al. Continuous flow oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(1): 394-400.

选择性差且不易分离、生产成本较高等缺陷，高选择性和高活性的催化剂开发是该方法工业化应用的关键^[3]。甲苯液相氧化法的氧化剂来源广泛、工艺条件温和、操作简单、环境友好，由于苯甲醛不稳定，极易过度氧化成苯甲酸，甲苯转化率和苯甲醛选择性难以同时提高^[4]。甲苯氧化法合成的苯甲醛不含氯，可以应用于医药、香料等行业，但苯甲醛只是该工艺中的中间副产物，产量很难满足日益增长的市场需求^[5]。

关于醇氧化制备醛酮的研究已有大量报道，应用的氧化剂种类很多，如铬试剂^[6-7]、锰试剂^[8]及其他过渡金属氧化物^[9-10]、高价碘试剂^[11-12]等。这些氧化剂虽然氧化活性很强、反应速度快，但反应过程难控制，而且多使用重金属，易造成环境污染。近年来，使用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)有机小分子催化醇的氧化实现醇的高效、高选择性氧化已在催化领域得到广泛应用^[13-15]。TEMPO催化醇的氧化体系具有操作简便、反应条件温和、选择性好、转化率高等优点，而且TEMPO是一种环境友好型的绿色催化剂。TEMPO催化醇氧化在实际生产中应用，并引起人们的重视源于Anelli方法^[16]。该体系通常以二氯甲烷为溶剂，次氯酸钠溶液为氧化剂，加入少量TEMPO和一定量的NaBr/KBr来催化醇氧化合成醛酮。由于该反应在非均相条件下进行，反应物间传质相对较差，因此往往需要加入相转移催化剂和消耗过量的次氯酸钠。目前国内外对TEMPO催化醇氧化合成醛酮的研究主要集中在催化剂的改进方面^[17-19]，主要采用实验室小试的方法，存在规模小、生产效率低等缺点，对于其工艺放大和规模化应用的研究相对较少。

TEMPO催化苯甲醇的氧化是一个反应速度快而且放热比较集中的反应，主要以间歇操作为主。而对于强放热的氧化反应来说，间歇式反应器存在着返混严重、传热效果差的缺点，难以实现对氧化过程的精确控制，容易发生副反应，从而导致目标产物收率的下降。采用TEMPO催化次氯酸盐氧化苯甲醇合成苯甲醛具有反应条件温和、操作简单、产物选择性高的优点，但是目前尚未形成可靠的苯甲醛TEMPO催化氧化法合成技术。为了实现对TEMPO催化苯甲醇氧化反应工艺条件的优化控制，本文提出了连续流反应装置的设计方案和连续化工工艺条件试验方案，并组建了相应的微通道反应器装置，用于TEMPO液相催化苯甲醇氧化反应的试验研究。本方法具有操作简单、氧化过程稳定可控、

生产效率高优点，在TEMPO催化醇氧化合成具有高附加值的醛酮的放大和规模化上具有良好的应用前景。

1 试验部分

1.1 药品和仪器

苯甲醇，分析纯，江苏强盛功能化学股份有限公司；2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)，含量>97%，Accela ChemBio有限公司；次氯酸钠溶液，工业级，上海凌峰化学试剂有限公司；硫酸，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；N,N-二甲基甲酰胺，化学纯，上海凌峰化学试剂有限公司；二氯甲烷、硫代硫酸钠，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司。

气相色谱仪，GC7890B型，安捷伦科技有限公司；超高精度便携式计量泵，HYM-PO-B2-NS-08型，日本FUJI-Techno Industries公司；低温恒温槽，DC-3030型，上海横平仪器仪表厂；管道及阀门，PFA(1/8英寸)，美国Swagelok公司；常规玻璃仪器。

Advanced-Flow™高通量-微通道玻璃反应器由特种玻璃模块区、物料输送区、热量交换区、安全控制区和相关连接部件组合而成，通过若干具有全混流特征的微型脉冲混合微结构单元组成的微通道模块，经柔性组合可形成适用于各种化学反应体系的反应器系统。微通道特征尺寸 $a=1\text{mm}$ ，微通道结构有直行通道与心型通道，直行通道截面为矩形，通道尺寸为 $a=1\text{mm}$ ， $b=4\text{mm}$ (图1)；心形通道由若干具有全混流特征的微型仿生心型结构单元串连组成，通道尺寸为 $a=1\text{mm}$ ， $b=10\text{mm}$ (图2)。

直行或心形通道在玻璃模块上按U形排布，微

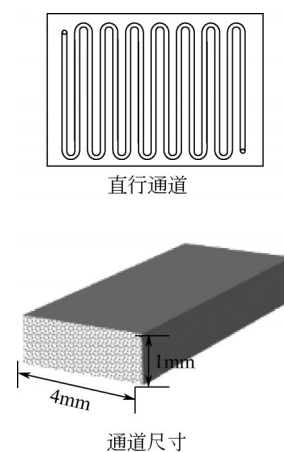


图1 直行通道模块结构单元

通道中两相入口接触结构为三叉入口型结构(图3),水相沿通道两侧面进入,有机相在通道中部进入;微通道模块由4层玻璃经特殊加工而成,形成3层空腔,外侧两层空腔为热交换通道,中间层空腔为物料反应通道(图4)^[20]。

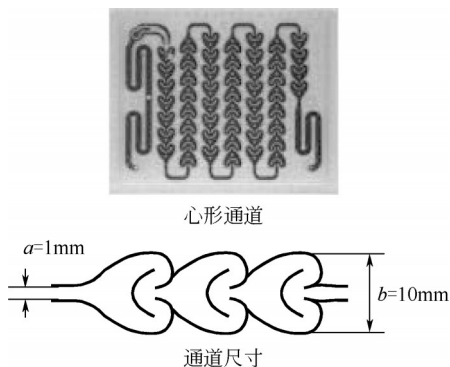


图2 心形通道模块结构单元

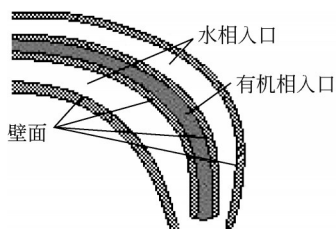


图3 两相入口结构

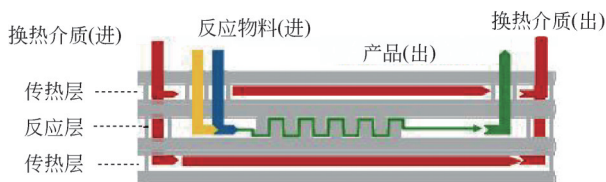


图4 AFR微通道反应器模块结构

1.2 试验过程

将苯甲醇、TEMPO和溶剂按照一定摩尔比例

搅拌混合均匀,用硫酸调节次氯酸盐溶液pH=8,分别将两种物料加入储罐中。两股物料分别经计量泵连续泵入微通道反应器中经预热混合后进入反应区进行反应,反应温度由恒温控温装置进行控制。通过调节计量泵的流速控制反应物料的摩尔配比,通过改变入微通道反应器的长度来控制反应液的停留时间。在反应完成后,产物从反应器出口流出进入收集罐,加入硫代硫酸钠淬灭反应,产物经蒸馏分离后得到目标产物,流程如图5所示。

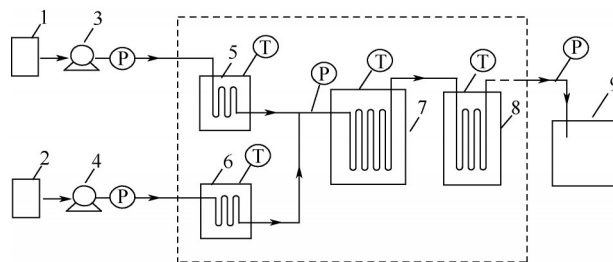


图5 苯甲醇氧化反应流程

1, 2—原料罐; 3, 4—计量泵; 5, 6—预热区;
7, 8—反应区; 9—产品收集区

1.3 反应机理

次氯酸钠/KBr/TEMPO体系催化醇氧化合成醛/酮的反应机理如图6所示。

在NaClO/KBr/TEMPO反应体系下,TEMPO首先被次氯酸钠在原位氧化生成TEMPO⁺,然后TEMPO⁺将醇氧化生成相应的醛或酮,同时TEMPO⁺被还原成相应的羟胺化合物TEMPOH,TEMPOH又继续被次氯酸钠重新氧化生成TEMPO⁺。在上述反应体系中,通常需要加入一定量的溴化物作为助催化剂,这主要是因为溴化物可以和次氯酸钠反应生成氧化性更强的次溴酸盐,从而更利于反应的进行^[21-23]。

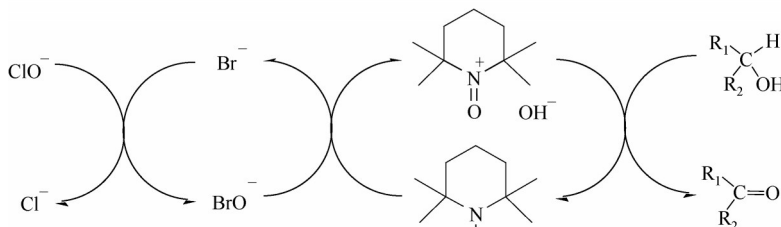
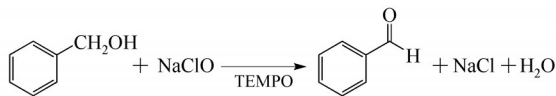


图6 NaClO/KBr/TEMPO体系催化醇氧化的机理

1.4 分析方法

Agilent 7890B 气相色谱仪；色谱柱 HP-5 (30m×320 μ m×0.25 μ m)；载气，氮气流量 25mL/min，空气流量 400mL/min；柱温 65 $^{\circ}$ C；升温速率 40 $^{\circ}$ C/min；进样口温度 260 $^{\circ}$ C；终止温度 250 $^{\circ}$ C；检测器温度 300 $^{\circ}$ C；柱前压 5psi (1psi=6.895kPa)；分流比 10 : 1；进样量 0.4 μ L。

2 结果与讨论

2.1 次氯酸钠与苯甲醇的物质的量比对苯甲醇氧化的影响

在反应温度 0 $^{\circ}$ C、苯甲醇与 TEMPO 的物质的量比为 1 : 0.01、苯甲醇与溴化钾的物质的量比为 1 : 0.1、苯甲醇与二氯甲烷体积比为 1 : 10、pH=8 条件下，考察了次氯酸钠与苯甲醇物质的量比 (1.0 : 1, 1.1 : 1, 1.25 : 1, 1.5 : 1) 在不同反应停留时间下对苯甲醇氧化反应的影响，结果如图 7 所示。

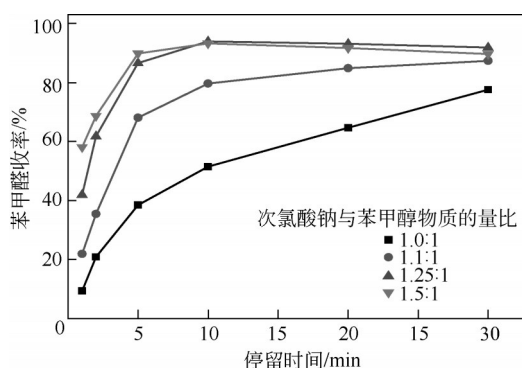


图7 反应物物质的量对比对苯甲醛收率的影响

由图 7 可知，随着次氯酸钠用量的增加，苯甲醇的氧化速度快速增加，苯甲醛的收率也会迅速提高。但当次氯酸钠与苯甲醇的物质的量比大于 1.1 : 1 时，随着反应停留时间的增长，苯甲醛的收率会呈现出先增长后下降的趋势。这主要是因为苯甲醇氧化反应是一个连串反应，在次氯酸钠过量的情况下，随着反应停留时间的延长，反应过程中生成的苯甲醛会进一步被氧化生成苯甲酸。因此次氯酸钠与苯甲醇适宜的物质的量比为 1.25 : 1。

2.2 催化剂 TEMPO 的用量对苯甲醇氧化的影响

在反应温度 0 $^{\circ}$ C、次氯酸钠与苯甲醇的物质的量比为 1.25 : 1、苯甲醇与溴化钾的物质的量比为 1 : 0.1、苯甲醇与二氯甲烷体积比为 1 : 10、pH=8 条件下，考察了不加入 TEMPO 催化剂以及苯甲醇与 TEMPO 的物质的量比 (1 : 0.005, 1 : 0.01,

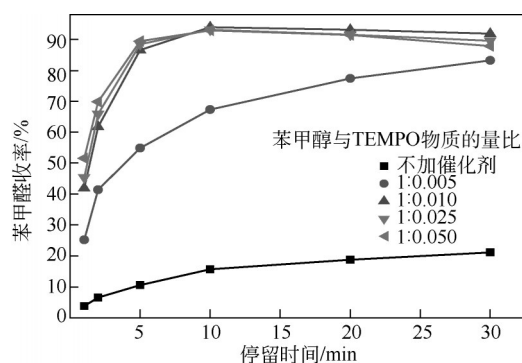


图8 催化剂用量对苯甲醛收率的影响

1 : 0.025, 1 : 0.05)，在不同反应停留时间下对苯甲醇氧化反应的影响，结果如图 8 所示。

由图 8 可知，在不加入 TEMPO 催化剂的条件下，苯甲醇的氧化速度很慢，苯甲醛的收率很低。随着催化剂用量的增加，苯甲醇的氧化速度迅速加快，苯甲醛的收率也逐渐升高。这是因为单独的次氯酸钠氧化能力很难将苯甲醇快速氧化为苯甲醛，而 TEMPO 可以经过单电子氧化过程转化为氮羰基阳离子^[24]。氮羰基阳离子是一个氧化性能很强的氧化剂 ($E^{\ominus}=0.53V^{[25]}$)，可以快速将醇氧化为相应的醛酮。因此增加催化剂的用量可以有效增加反应中的氧化活化分子数，但当催化剂的用量大于苯甲醇物质的量的 1% 时，虽然可以有效提高苯甲醇的氧化速率及苯甲醛的收率但其效果并不是十分明显。考虑到 TEMPO 催化剂的价格也相对昂贵，因此苯甲醇与 TEMPO 适宜的物质的量比为 1 : 0.01。

2.3 反应温度对苯甲醇氧化的影响

在次氯酸钠与苯甲醇的物质的量比为 1.25 : 1、苯甲醇与 TEMPO 的物质的量比为 1 : 0.01、苯甲醇与溴化钾的物质的量比为 1 : 0.1、苯甲醇与二氯甲烷体积比为 1 : 10、pH=8 条件下，考察了反应温度 (0 $^{\circ}$ C, 10 $^{\circ}$ C, 20 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C) 下在不同反应停留时间下对苯甲醇氧化反应的影响，结果如图 9 所示。

由图 9 可知，随着反应温度的升高，苯甲醇的氧化速度反而减慢，苯甲醛的收率也随之降低。其主要原因：一方面，在 pH=8 下随着温度的升高次氯酸钠的分解速度加快，在二氯甲烷-水两相中原料苯甲醇与氧化剂来不及进行充分接触反应，致使氧化剂的利用率降低。另一方面，氮羰基阳离子是一种不稳定的氧化剂，随着反应温度的升高其稳定性变差，致使氧化剂的整体氧化能力降低，这也是导致苯甲醇氧化速度变慢、苯甲醛收率降低的重要原因。因此苯甲醇氧化反应的温度

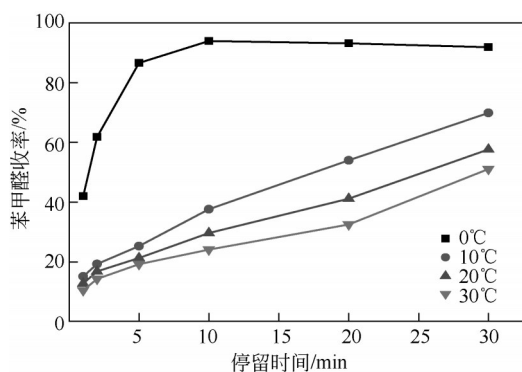


图9 反应温度对苯甲醛收率的影响

控制为0℃为宜。

2.4 溶剂对苯甲醇氧化的影响

在反应温度0℃、次氯酸钠与苯甲醇的物质的量比为1.25 : 1、苯甲醇与TEMPO的物质的量比为1 : 0.01、苯甲醇与溴化钾的物质的量比为1 : 0.1、pH=8条件下,考察了采用二氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 为溶剂、在不同反应停留时间下对苯甲醇氧化反应的影响,结果如图10所示。

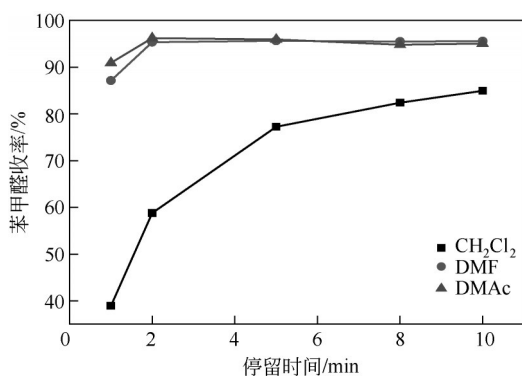


图10 溶剂对苯甲醛收率的影响

当采用二氯甲烷作溶剂时,由于原料苯甲醇和氧化剂次氯酸钠溶液处于油-水两相,反应物间的传质效率受到较大影响,因此为了加快反应进行,通常需要加入一定量的相转移催化剂。由图10可知,当采用DMF、DMAc为溶剂时,苯甲醇的氧化速度迅速提高,在相同的停留时间下苯甲醛的收率也明显提高。这是因为DMF、DMAc是具有很强极性的非质子性溶剂,能与水及多数有机物互溶,可以有效促进苯甲醇与次氯酸钠溶液间的传质、增加分子间的碰撞概率,从而加快反应进行。因此对于缩短苯甲醇氧化反应时间提高苯甲醛的生产效率来讲,采用DMF、DMAc作为反应溶剂要明显优于二

氯甲烷作溶剂而且可以提高氧化剂利用率降低生产成本减少废水的排放。考虑DMF相对于DMAc的价格优势,选用DMF作为该反应体系的溶剂较为合适。

2.5 助催化剂对苯甲醇氧化的影响

在次氯酸钠与苯甲醇的物质的量比为1.25 : 1、苯甲醇与TEMPO的物质的量比为1 : 0.01、苯甲醇与DMF体积比为1 : 10、pH=8、反应温度为0℃的条件下,考察了助催化剂KBr的用量对苯甲醇氧化反应的影响,结果如图11所示。

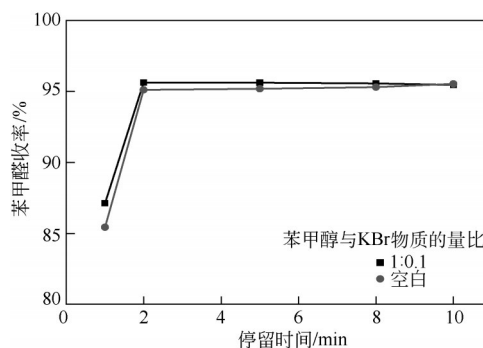


图11 助催化剂对苯甲醛收率的影响

当以DMF为反应溶剂时,在相同条件下加入助催化剂KBr虽然有助于提高氧化剂的氧化能力,并提高苯甲醛的收率,但其效果并不是十分明显。这是因为,在均相条件下,原料苯甲醇和次氯酸钠氧化剂可以充分接触并发生反应,所以可以忽略借助KBr来提高次氯酸钠氧化能力的作用。这也进一步说明,反应液的均相化有利于提高反应物料间的传质并加快反应的进行。

2.6 微通道结构及尺寸对反应的影响

在优化工艺条件下,实验对比了不同通道反应器结构(脉冲混合式微通道反应器,圆管微通道反应器)以及通道尺寸($\phi 0.8\text{mm}$, $\phi 2.0\text{mm}$)对苯甲醇连续氧化合成苯甲醛的工艺,实验效果见表1。

由表1可见,在优化工艺条件下,AFR脉冲混

表1 微通道结构及尺寸对氧化反应的影响

参数	微通道反应器		
	脉冲混合式	$\phi 0.8\text{mm}$ 圆管	$\phi 2.0\text{mm}$ 圆管
$n(\text{次氯酸钠}) : n(\text{苯甲醇})$	1.25 : 1 ^①	1.30 : 1 ^①	1.35 : 1 ^①
$n(\text{TEMPO}) : n(\text{苯甲醇})$	0.01 : 1 ^①	0.012 : 1 ^①	0.015 : 1 ^①
反应温度/℃	0 ^①	-5 ^①	8 ^①
停留时间/min	10 ^①	12 ^①	15 ^①
产品收率/%	95.1	93.6	92.5

①代表最优条件相应的反应器。

合式微通道反应器(心形结构 $a=1\text{mm}$, $b=10\text{mm}$)的苯甲醛收率明显高于不同通道直径的圆管微通道反应器,在相同条件下,AFR脉冲混合式微通道反应器比圆管微通道反应器减少了NaClO以及TEMPO催化剂的用量,缩短了停留时间,提高了反应装置效率,产物苯甲醛收率显著提高。其原因在于,脉冲混合式微通道对液-液非均相的混合效果较好,传质均匀,相间界面面积较大,反应速度快,通道阻力较低。

2.7 连续流与间歇反应工业化水平对比

由表2可知,与传统釜式间歇工艺相比,连续流微通道反应器的换热面积是普通釜式反应器的1000倍,通过快速换热,反应生产的热点被消除,有效提高原料的转化率与产品的选择性,而且大大缩短了停留时间,反应区持液量仅为釜式的1/1000,且体系封闭,放大效应微弱,副反应少,通过过程强化、精确控温以及减少反应区持液量,实现了产品的连续、安全、高效、稳定生产,产品纯度和品质显著提高。

表2 连续流反应与间歇反应工艺水平对比

传热和传质指标	微通道反应器	夹套式搅拌釜
单位体积换热面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	2500	2.5 ~ 10
总换热系数/ $\text{kW} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	1700	1 ~ 10
安全性(反应持液量)/L	4	4000
物料配比(物质的量比)	1.25 : 1	(1.30~1.36) : 1
催化剂用量(物质的量比)	0.01 : 1	(0.05~0.08) : 1
溶剂用量(体积比)	1 : 10	1 : (20~30)
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	0	0~20
停留时间/min	10	120~150
产品收率/%	95.1	91.8

3 结论

(1) 以苯甲醇和次氯酸钠溶液为原料、TEMPO为催化剂在微通道反应器中进行了苯甲醇氧化连续合成苯甲醛的工艺研究。并优化了其工艺条件,当次氯酸钠与苯甲醇的物质的量比为1.25 : 1、苯甲醇与TEMPO的物质的量比为1 : 0.01、苯甲醇与DMF的体积比为1 : 10、 $\text{pH}=8$ 、反应温度为 0°C 、停留时间为10min时,苯甲醛的最大收率可达95.1%。

(2) 相对于常规的间歇式反应工艺,采用连续流微通道反应器进行苯甲醇氧化合成苯甲醛,具有操作简单、反应过程稳定可控、生产效率高的优

点,可进一步为由醇氧化制备其他高附加值的醛酮的放大生产提供一条可工业化应用的途径。

参考文献

- [1] 张昕,吴伟伟,黄启权,等. 苯甲醇液相氧化制苯甲醛催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2010, 39(2): 215-223.
ZHANG Xin, WU Weiwei, HUANG Qiquan, et al. Research progress of catalysts for liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde [J]. Petrochemical Technology, 2010, 39(2): 215-223.
- [2] GUMEL A M, ANNUAR M S M. Thermomyces lanuginosus lipase-catalyzed synthesis of natural flavor esters in a continuous flow microreactor [J]. Biotech, 2016, 6(1): 12-24.
- [3] SI Jingyan, LIU Ya, CHANG Shunzhou, et al. AgBr@TiO₂/GO ternary composites with enhanced photocatalytic activity for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde [J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, 43(4): 2067-2080.
- [4] ZHU Lin, XU Xiaohui, ZHENG Fuping. Synthesis of benzaldehyde by Swern oxidation of benzyl alcohol in a continuous flow microreactor system [J]. Turkish Journal of Chemistry, 2018, 42(1): 75-85.
- [5] 李士玲,梁斌,唐盛伟. Co/Mn/Zr复合催化剂催化甲苯液相氧化[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(2): 143-148.
LI Shiling, LIANG Bin, TANG Shengwei. Liquid phase oxidation of toluene catalyzed by CO/Mn/Zr composite catalyst[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2012, 28(2): 143-148.
- [6] ADAM W, HAJRA S, HERDERICH M, et al. A highly chemoselective oxidation of alcohols to carbonyl products with iodosobenzene diacetate mediated by chromium(III) (Salen) complexes: synthetic and mechanistic aspects[J]. Organic Letters, 2000, 2(18): 2773-2776.
- [7] HE Ai, ZHANG Jie, ZHENG Wenjin, et al. Rapid oxidation of alcohols to aldehydes and ketones with chromium trioxide catalyzed by kieselguhr under solvent-free conditions[J]. Research on Chemical Intermediates, 2013, 39(3): 1015-1020.
- [8] 蔡妃妹. 锰氧化物催化氧化苯甲醇合成苯甲醛的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2012.
CAI Feimei. Synthesis of benzaldehyde from benzyl alcohol catalyzed by manganese oxides[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2012.
- [9] 李达,刘宏伟,仵静,等. 醇类选择性催化氧化的研究进展[J]. 工业催化, 2014, 22(11): 825-830.
LI Da, LIU Hongwei, WU Jing, et al. Research progress of selective catalytic oxidation of alcohols[J]. Industrial Catalysis, 2014, 22(11): 825-830.
- [10] PARMEGGIANI C, CARDONA F. Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols[J]. Green Chemistry, 2012, 14(3): 547-564.
- [11] LEI Ming, HU Ruijun, WANG Yanguang. Mild and selective oxidation of alcohols to aldehydes and ketones using NaIO₄/TEMPO/NaBr system under acidic conditions[J]. Tetrahedron, 2006, 62(38): 8928-8932.
- [12] HUNSEN M. Pyridinium chlorochromate catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones with periodic acid[J]. Tetrahedron Letters, 2005, 46(10): 1651-1653.
- [13] 杨贯羽,郭彦春,武光辉,等. 氮氧自由基TEMPO: 选择氧化醇的高效有机小分子催化剂[J]. 化学进展, 2007, 11(19): 1727-1734.
YANG Guanyu, GUO Yanchun, WU Guanghui, et al. Nitroxide radical tempo: a highly efficient organic small molecule catalyst for selective oxidation of alcohols[J]. Progress in Chemistry, 2007, 11(19): 1727-1734.

- [14] 王晨, 毛会玲, 薛云, 等. TEMPO 功能化共轭微孔聚合物催化氧化醇性能[J]. 精细化工, 2019, 36(12): 25-30.
WANG Chen, MAO Huiling, XUE Yun, et al. Catalytic performance of tempo functionalized conjugated microporous polymer for alcohol oxidation[J]. Fine Chemicals, 2019, 36(12): 25-30.
- [15] 黄斌, 张宁, 洪三国, 等. 氮氧自由基催化有机物的分子氧氧化研究进展[J]. 分子催化, 2009, 23(4): 377-385.
HUANG Bin, ZHANG Ning, HONG Sanguo, et al. Research progress of nitroxide radical catalyzed molecular oxygen oxidation of organic compounds[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2009, 23(4): 377-385.
- [16] ANELLI P L, BIFFI C, MONTANARI F, et al. Fast and selective oxidation of primary alcohols to aldehydes or to carboxylic acids and of secondary alcohols to ketones mediated by oxoammonium salts under two-phase conditions[J]. Journal of Organic Chemistry, 1987, 52(12): 2559-2562.
- [17] 余依玲, 高保娇, 李艳飞, 等. TEMPO/固化席夫碱铜配合物共催化在分子氧氧化苯甲醇过程中的催化性能[J]. 分子催化, 2014, 6(3): 210-217.
YU Yiling, GAO Baojiao, LI Yanfei, et al. Catalytic performance of TEMPO/supported Schiff base copper complex cocatalyst for the oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2014, 6(3): 210-217.
- [18] PANDARUS V, CIRIMINNA R, BELAND F, et al. Greening heterogeneous catalysis for fine chemicals[J]. Tetrahedron Letters, 2013, 54(9): 1129-1132.
- [19] SHELDON R A. Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media[J]. Catalysis Today, 2015, 247(46): 4-13.
- [20] 严生虎, 陈代祥, 沈卫, 等. 微通道反应器中苯亚甲基二氯水解制苯甲醛连续流工艺[J]. 化工进展, 2013, 32(2): 299-302.
YAN Shenghu, CHEN Daixiang, SHEN Wei, et al. Continuous flow process of benzylidene dichloride hydrolysis to benzaldehyde in microchannel reactor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(2): 299-302.
- [21] DE MICO A, MARGARITA R, PARLANTI L, et al. A versatile and highly selective hypervalent iodine (III)/2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy-mediated oxidation of alcohols to carbonyl compounds [J]. Journal of Organic Chemistry, 1997, 62(20): 6974-6977.
- [22] HUNTER D H, BARTON D H R, MOTHERWELL W J. Oxoammonium salts as oxidizing agents: 2,2,6,6-tetramethyl-1-oxopiperidinium chloride[J]. Tetrahedron Letters, 1984, 25(6): 603-606.
- [23] MILLER R A, HOERRNER R S. Iodine as a chemoselective reoxidant of TEMPO: application to the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones[J]. Organic Letters, 2003, 5(3): 285-287.
- [24] GANIEY I M, TIMERGHAZIN Q K, KHLIZOV A F, et al. Complex of chlorine dioxide with TEMPO and its conversion into oxoammonium salt[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2001, 14(1): 38-42.
- [25] SHELDON R A, ARENDS I W C E. Organocatalytic oxidations mediated by nitroxyl radicals[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004, 346(9): 1051-1071.