

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

仲胺类离子液体催化合成甲基丙烯醛反应网络及热力学分析

郑晓妍^{1,3,4}, 李建辉^{2,3}, 李杰³, 王刚³, 李增喜⁴, 王二强⁴, 李春山^{1,3,4}

(¹ 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; ² 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 重质油全国重点实验室, 北京 102249; ³ 中国科学院过程工程研究所, 北京市固体锂电池与储能过程重点实验室, 介科学与工程全国重点实验室, 北京 100190; ⁴ 中国科学院大学化工学院, 北京 101408)

摘要: 近年来, 仲胺离子液体催化甲醛与丙醛经 Mannich 缩合反应制备甲基丙烯醛(MAL)受到广泛关注。针对该均相反应体系, 筛选出 *N*-乙基环己胺丁酸盐离子液体为最优催化剂。采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对反应体系中的主及副产物进行结构鉴定, 构建了由目标反应及主要副反应组成的反应网络。利用基团贡献法估算了相关物质的基础热力学参数, 并对不同方法得到的结果进行了对比分析, 进而计算了各反应的吉布斯自由能变与平衡常数。本工作为仲胺离子液体催化甲醛-丙醛缩合制备 MAL 反应路径研究和催化体系优化提供了理论依据。

关键词: 离子液体; 甲基丙烯醛; 曼尼希反应; 反应网络; 热力学

中图分类号: O 643.32

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Reaction networks and thermodynamic analysis of methacrolein synthesis catalyzed by sec-amine ionic liquids

ZHENG Xiaoyan^{1,3,4}, LI Jianhui^{2,3}, LI Jie³, WANG Gang³, LI Zengxi⁴, WANG Erqiang⁴, LI Chunshan^{1,3,4}

(¹ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China; ² State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; ³ Beijing Key Laboratory of Solid State Battery and Energy Storage Process, State Key Laboratory of Mesoscience and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ⁴ School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

Abstract: In recent years, the synthesis of methacrolein (MAL) from formaldehyde and propionaldehyde via Mannich reaction catalyzed by sec-amine ionic liquids has attracted considerable attention. In this homogeneous reaction system, *N*-ethylcyclohexylamine butyrate ionic liquid was identified as the optimal catalyst. The main products and byproducts were structurally identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and a reaction network composed of the target reaction and the main side reactions was constructed. The basic thermodynamic properties of the relevant substances were estimated using group contribution methods, and the results obtained from different methods were comparatively analyzed. On this basis, the Gibbs free energy changes and equilibrium constants of the individual reactions were calculated. This work provides a theoretical basis for

收稿日期: 2026-03-27 修回日期: 2026-05-19

通信作者: 李杰(1989—), 女, 博士, 副研究员, lijiequst@ipe.ac.cn

第一作者: 郑晓妍(1999—), 女, 博士研究生, zhengxiaoyan2021@ipe.ac.cn; 李建辉(1999—), 男, 硕士研究生, lijianhui990428@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3902200); 河南省重点研发专项计划项目(241111230500)

引用本文: 郑晓妍, 李建辉, 李杰, 王刚, 李增喜, 王二强, 李春山. 仲胺类离子液体催化合成甲基丙烯醛反应网络及热力学分析[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–12

Citation: ZHENG Xiaoyan, LI Jianhui, LI Jie, WANG Gang, LI Zengxi, WANG Erqiang, LI Chunshan. Reaction networks and thermodynamic analysis of methacrolein synthesis catalyzed by sec-amine ionic liquids[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–12

elucidating the reaction pathways and optimizing the catalytic system for MAL synthesis from formaldehyde and propionaldehyde over sec-amine ionic liquids.

Keywords: ionic liquid; methacrolein; Mannich reaction; reaction networks; thermodynamic

引 言

甲基丙烯醛(MAL)是一种重要的有机化工中间体,可进一步用于甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)及其他精细化学品制备,在树脂、聚合物、热塑性材料及相关下游产品中具有重要应用价值^[1-3]。当前,MAL的合成路线主要包括异丁烯/异丁烷选择性氧化法和甲醛-丙醛羟醛缩合法。其中,异丁烯选择性氧化法是目前工业上应用最为广泛的工艺,但该方法通常需要较高的反应温度(300–400℃),且催化剂组成与制备工艺较复杂^[4-9]。异丁烷氧化法虽具有原料成本低的优势,但受限于C(sp³)-H键活化困难,现阶段仍难以兼顾较高转化率与选择性^[10-11]。相比之下,甲醛与丙醛在仲胺催化下缩合制备MAL因反应条件温和、原料来源广和操作简便等优势,表现出较好的发展潜力^[12-14]。近年来,该反应的催化剂已由传统仲胺逐步拓展至氨基酸、离子液体和负载型树脂催化剂^[15-19]。在上述催化体系中,仲胺类离子液体因具有结构可设计性强、挥发性低及酸碱性质可调等特性,逐渐成为该方向的研究热点。现有研究表明,通过理性设计仲胺有机酸盐离子液体催化体系,可显著提高MAL选择性^[20]。当前研究内容主要集中在催化剂结构和反应条件对催化性能的影响,而对主、副反应路径、含氮副产物生成以及各反应热力学参数缺乏系统认识。基于此,本文以仲胺离子液体催化甲醛-丙醛缩合制MAL为研究对象,系统考察不同仲胺组分、有机酸组分及仲胺/有机酸比对催化性能的影响;结合反应产物分析,构建主、副反应网络,采用基团贡献法估算相关物质的基础热力学参数,并分析对比不同方法得到的结果,计算各反应的热力学参数,为新型催化剂设计和反应体系优化提供依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

甲醛水溶液(37%)、正丙醛(≥97%)、冰乙酸(≥99.5%)、丙酸(≥99.5%)、正丁酸(≥99.5%)、苯甲酸(≥99%)、吡咯烷(≥99%)、二正丙胺(≥99%)、二异丁胺

(≥99%)、二环己胺(≥99%)、乙醇(≥99.8%)、乙酰丙酮(≥99%)、*N*-乙基丁胺(≥99%)和*N*-乙基环己胺(≥99%)均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,草酸(分析纯)由天津福晨有限公司提供,二异丙胺(>99%)由上海麦克林生化科技股份有限公司提供,去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂制备方法

将一定量的仲胺和去离子水加入500 mL三口夹套反应釜中,接通循环冷凝水并开启磁力搅拌,待混合液温度降至15℃后,缓慢滴入酸组分。滴加过程中控制滴加速率,使反应釜温度保持在15±3℃。滴加完成后,于15℃下继续反应1 h,得到系列仲胺类离子液体催化剂。

1.3 催化性能评价

(1)催化性能评价实验:向反应釜中加入所需量的催化剂,开启磁力搅拌,升温至设定温度后恒温2 min。将甲醛水溶液与丙醛混合均匀后置于恒压滴液漏斗中,缓慢滴加至反应釜,控制滴加速率使反应温度维持在设定温度±3℃范围内,滴加时间约为20 min。滴加结束后,继续反应20 min。反应结束后,开启冷凝循环水将体系降温至15℃,倒出反应液并称重。

(2)定量分析方法:采用乙酰丙酮分光光度法测定甲醛浓度。在检测限范围内(2.0–10.6 mg/L),将样品用去离子水稀释至适宜倍数后,移取适量于25 mL比色管中,加水定容至刻度线。加入2.5 mL乙酰丙酮溶液,振荡混匀,于60℃水浴加热15 min,取出后立即置于15℃冷水浴中冷却至室温。以去离子水为参比,用10 mm比色皿在414 nm波长处测定吸光度,重复测定并取平均值。产物中其它组分使用Agilent GC-7890型气相色谱仪进行定量分析,色谱柱为DB-624(30 m×0.25 mm×0.25 μm),配备氢火焰离子化检测器(FID)。具体分析条件如下:进样口温度为250℃,检测器温度为300℃,分流比为20:1,载气为N₂,流速为2.0 mL/min。色谱柱升温程序为:初始温度30℃保持5 min,然后以25℃/min的速率升温至250℃,保留8 min。

2 实验结果与讨论

2.1 仲胺类离子液体催化剂筛选

在离子液体催化甲醛与丙醛经曼尼希反应生成MAL的过程中,胺组分直接参与甲醛活化及关键中间体的形成,其结构对催化性能具有重要影响。伯胺含有两个N-H键,易与甲醛发生连续缩合或烷基化反应,导致副反应增加,不利于MAL的高选择性生成;叔胺不含N-H键,难以形成曼尼希反应所需的关键中间体,催化效果较差。相比之下,仲胺含有一个N-H键,可与甲醛形成氨基甲醇中间体,并进一步生成亚胺鎓离子,从而促进甲醛与丙醛缩合生成MAL^[12,21]。因此,本研究选用仲胺作为离子液体催化剂的胺组分。综合考虑原料成本与产物分离难度,选取结构类型不同的仲胺,包括环状、直链、支链以及含有较大空间位阻的仲胺(吡咯烷、二丙胺、二异丙胺、二异丁胺、二环己胺、*N*-乙基丁胺和*N*-乙基环己胺),以系统考察亲核性与空间位阻对催化性能的影响。前期研究表明丁酸作为有机酸组分构筑的离子液体催化性能良好,故以丁酸为有机酸组分^[22]。采用上述方法,将不同仲胺与丁酸混合,制备一系列仲胺离子液体催化剂。在 $n_{\text{FA}}:n_{\text{PA}}:n_{\text{cat}}=1:1:1$, $n_{\text{仲胺}}:n_{\text{丁酸}}=1:1$,反应摩尔量均为0.05 mol,反应时间为15 min,反应温度为40℃的条件下,考察其催化性能,结果如表1所示。除二环己胺外,其余仲胺催化剂均使丙醛转化率达99%以上。但MAL选择性差异显著,*N*-乙基环己胺选择性最高(93.8%),*N*-乙基丁胺与二异丙胺次之,吡咯烷与二异丁胺效果较差。该差异与仲胺亲核性相关,可近似用 pK_a 衡量。*N*-乙基环己胺 $pK_a=10.5$,有利于亲核反应。二异丙胺、二异丁胺、*N*-乙基丁胺和二环己胺虽亲核性较强但效果不佳,推测是空间位阻阻碍了N原子孤对电子进攻甲醛羰基,或亚胺离子难以有效进攻烯醇化丙醛。综合筛选结果,*N*-乙基环己胺在丁酸体系中催化性能最优,故选用其为仲胺离子液体的胺组分。

在离子液体催化甲醛与丙醛经曼尼希反应生成MAL的过程中,酸组分主要通过调控体系酸性发挥协同催化作用。适宜的酸性环境有利于仲胺与甲醛形成氨基甲醇中间体并进一步脱水生成亚胺鎓离子,同时可促进丙醛烯醇化及后续中间体向MAL转化。然而,酸度过高会导致仲胺过度质子化,降低N原子的亲核性,从而抑制其对甲醛羰基的

表1 不同仲胺制得的离子液体催化效果

Table 1 Catalytic performance of ionic liquids prepared using different *sec*-amine

序号	仲胺	丙醛转化率/%	甲基丙醛选择性/%
1	吡咯烷	99.4	48.9
2	二丙胺	99.5	71.5
3	二异丙胺	99.5	87.9
4	二异丁胺	99.2	51.6
5	二环己胺	90.1	69.9
6	<i>N</i> -乙基丁胺	99.5	79.3
7	<i>N</i> -乙基环己胺	99.5	93.8

进攻,不利于反应进行。因此,反应体系需要维持适宜的酸性水平^[23]。相比于无机酸,有机酸酸性较弱,更有利于维持反应所需的酸碱协同环境,并减少副反应发生,因此本研究选用有机酸作为离子液体的酸组分^[24]。在具体筛选中,选取不同结构类型及酸强度的有机酸,包括一元脂肪酸、二元酸及芳香酸(乙酸、丙酸、丁酸、草酸和苯甲酸),以系统考察酸强度及分子结构对催化性能的影响。在此基础上,以*N*-乙基环己胺为胺组分,分别与上述酸组分反应,制备一系列有机酸型离子液体催化剂。在 $n_{\text{FA}}:n_{\text{PA}}:n_{\text{Cat}}=1:1:1$, $n_{\text{N-乙基环己胺}}:n_{\text{有机酸}}=1:1$,反应物总量为0.05 mol、反应时间为15 min、反应温度为40℃的条件下考察其催化性能,结果如表2所示,五种有机酸体系均表现出较高的催化活性,说明适中的酸性有利于维持反应所需的酸碱协同环境。对于乙酸、丙酸和丁酸体系,丙醛转化率均在99%以上,表明一元脂肪酸碳链长度对转化率影响较小;但MAL选择性随碳链增长而提高,其中丁酸体系的MAL选择性最高,达到97.5%。草酸体系虽具有较高活性,但其与*N*-乙基环己胺形成的催化剂呈固态,加水后仍难以充分溶解,导致催化剂与反应物混合不均,从而影响反应效率。综合催化活性、MAL选择性及体系均一性,最终选定丁酸作为后续研究中仲胺离子液体的有机酸组分。

表2 不同有机酸制得离子液体催化效果

Table 2 Catalytic performance of ionic liquids prepared using different organic acid

序号	有机酸	丙醛转化率/%	甲基丙醛选择性/%
1	乙酸	99.3	94.0
2	丙酸	99.4	96.2
3	丁酸	99.5	97.5
4	草酸	98.3	98.7
5	苯甲酸	98.9	96.7

在确定 *N*-乙基环己胺和丁酸分别为胺组分和酸组分的基础上,进一步考察二者对比对催化性能的影响。配制不同摩尔比的 *N*-乙基环己胺丁酸盐离子液体催化剂,在 $n_{\text{FA}}:n_{\text{PA}}:n_{\text{Cat}}=1:1:1$ 、反应摩尔量 0.05 mol、反应时间 15 min、反应温度 40℃ 的条件下考察其催化性能,结果如图 1 所示。实验结果表明,随 $n_{\text{N-乙基环己胺}}:n_{\text{丁酸}}$ 由 1:0 增至 1:1.2,丙醛转化率和 MAL 选择性均呈先升高后降低的变化趋势,并在 1:1.1 时达到最佳,此时丙醛转化率为 99.3%,MAL 选择性为 98.5%。当配比为 1:0 时,体系缺乏足够酸性,不利于氨基甲醇脱水、丙醛烯醇化及后续关键中间体转化,因此催化性能较差;当配比继续增大时,过量酸会导致仲胺过度质子化,削弱其催化作用,使丙醛转化率和 MAL 选择性下降。综上,确定 *N*-乙基环己胺和丁酸的最佳摩尔配比为 1:1.1。

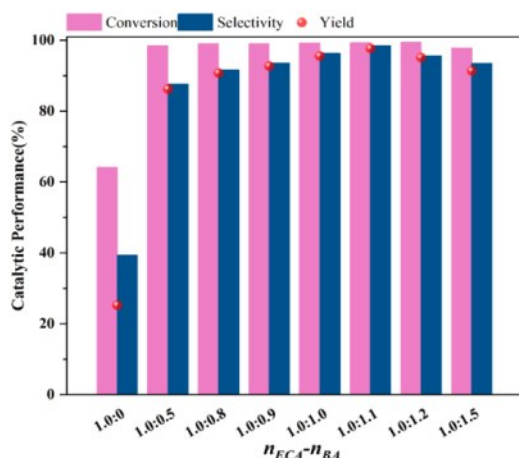


图1 不同仲胺/有机酸配比制得的离子液体催化效果

Fig. 1 Catalytic performance of ionic liquids prepared with different *sec*-amine/organic acid ratios

表3 反应体系中各组分的保留时间及质谱碎片信息

Table 3 Retention times and characteristic mass fragments of the components in the reaction system

序号	保留时间 (min)	物质	质谱碎片信息
1	2	MAL	31,41,70
2	2.5	甲缩醛	31,45,75
3	6.7	2-甲基-2-戊烯醛	41,55,69,98
4	8	3-羟基-2-甲基戊醛	31,41,58,70,98
5	8.5	MAL二聚体	43,55,93,111,140
6	8.8	2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	31,41,59,87,117
7	9.1	<i>N</i> -乙基环己胺	41,56,71,84,98,112,127
8	9.5	<i>N</i> -乙基- <i>N</i> -甲基环己胺	30,42,57,70,98,112,126,141
9	11.4	<i>N</i> -环己胺- <i>N</i> -乙基甲酰胺	30,41,56,67,74,84,98,112,155

如前所述,仲胺离子液体催化甲醛与丙醛缩合合成 MAL 是一个以曼尼希型路径为主的缩合反应

2.2 反应网络及机理研究

如图 2 所示,采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对反应体系中的组分进行定性分析。各物质的保留时间及主要质谱碎片信息如表 3 所示。结合图 3 典型化合物的质谱图可知,除主产物 MAL 及文献已报道的甲缩醛、2-甲基-2-戊烯醛、3-羟基-2-甲基戊醛、MAL 二聚体等副产物外^[25],反应体系中还检测到 2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环、*N*-乙基-*N*-环己基甲酰胺、*N*-乙基环己胺和 *N*-乙基-*N*-甲基环己胺。需要指出的是,GC-MS 色谱图主要用于组分识别,不同化合物的检测响应存在差异,因此峰高或峰面积不能直接用于比较各组分含量。

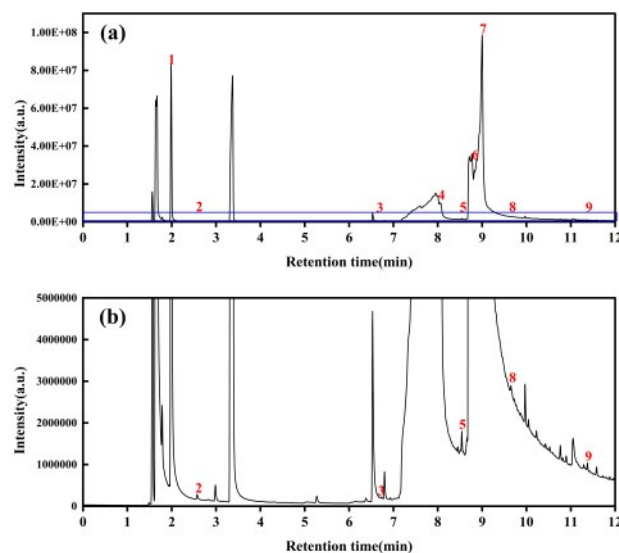


图2 (a)GC-MS 色谱图;(b)局部放大图

Fig. 2 (a) GC-MS chromatogram; (b) enlarged view of the selected region

过程。除生成 MAL 的目标反应(反应(I))外,体系中还存在多种副反应路径(反应(II)-(VII))。由于甲

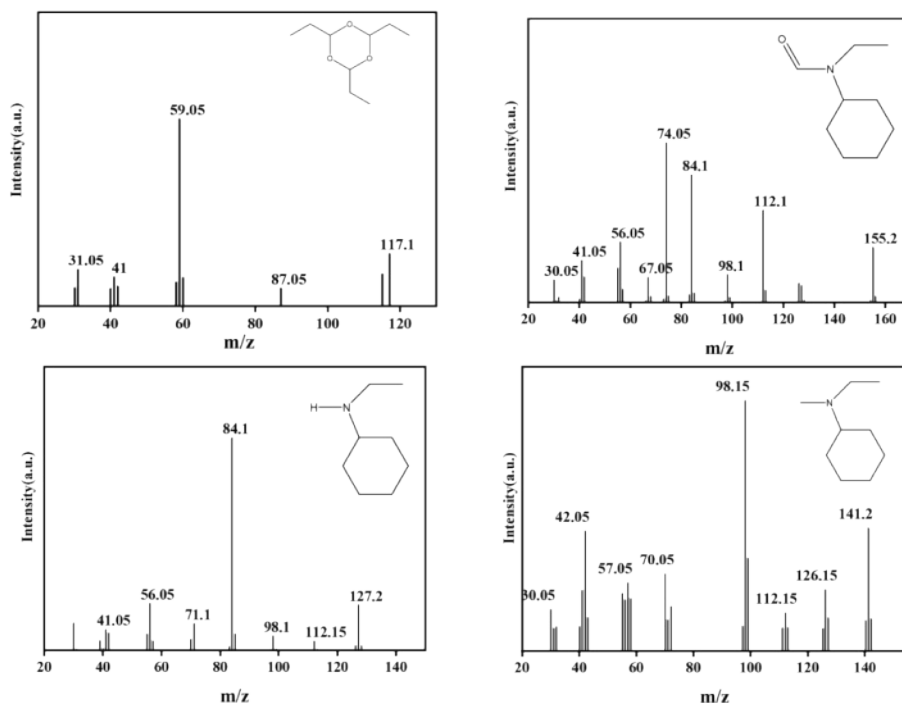
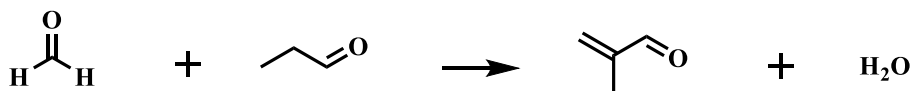


图3 反应体系中部分物质质谱图

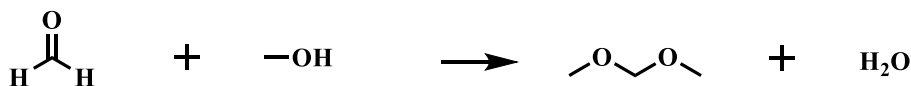
Fig. 3 Mass spectra of some species in the reaction system

醛溶液中含有甲醇稳定剂,反应(Ⅱ)为甲醛与甲醇发生的缩醛化反应,产物为甲缩醛。MAL分子同时含有C=C键和羰基,反应活性较高,易发生二聚或进一步聚合,因此反应(Ⅲ)为生成MAL二聚体的副反应。反应(Ⅳ)为丙醛自缩合反应,两分子丙醛经羟醛缩合生成3-羟基-2-甲基戊醛,后者进一步脱

水生成2-甲基-2-戊烯醛。反应(Ⅴ)为丙醛环三聚反应,生成2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环。反应(Ⅵ)为甲醛与*N*-乙基环己胺发生的胺甲基化副反应,反应(Ⅶ)则为*N*-乙基环己胺进一步发生甲酰化反应,生成*N*-乙基-*N*-环己基甲酰胺。



(Ⅰ)



(Ⅱ)

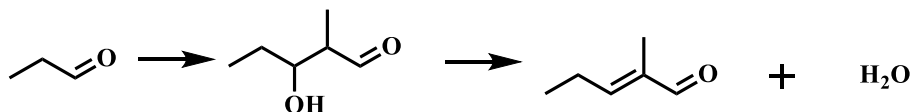
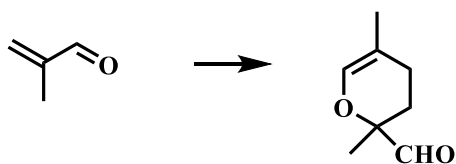
(Ⅲ)

(Ⅳ)

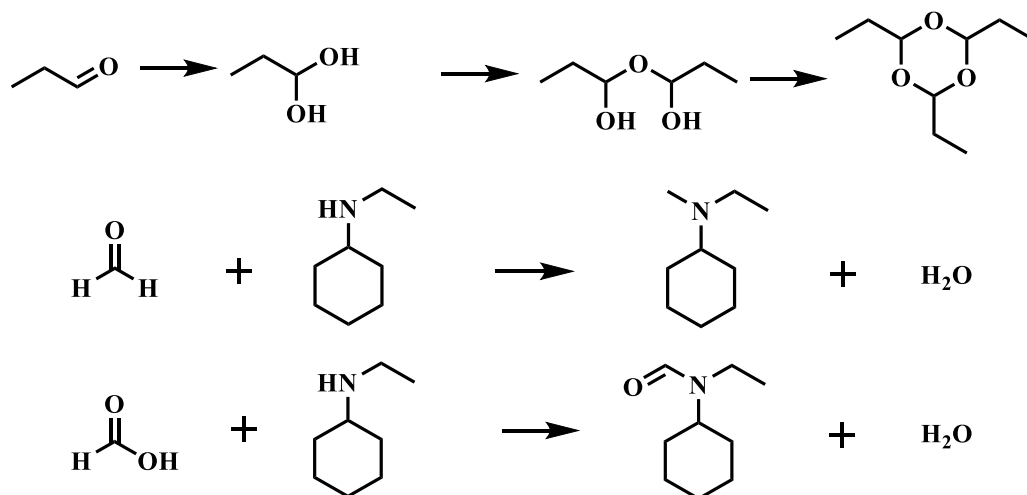
(Ⅴ)

(Ⅵ)

(Ⅶ)



其中,反应(Ⅱ)-(Ⅴ)为常见副反应路径;反应(Ⅵ)和(Ⅶ)则涉及含氮副产物,需结合文献进一步分析。汪韬^[26]研究了二丁胺型仲胺离子液体催化甲醛-丙醛缩合成MAL的失活过程,发现催化剂经旋蒸处理并重复使用后,反应体系中生成了*N*-甲基



二丁胺。其机理研究表明,甲醛可与仲胺发生亲核加成生成氨基甲醇中间体,该中间体进一步转化为 N -甲基化叔胺。由此推测,在本体系中, N -乙基环己胺也可与甲醛发生类似的胺甲基化副反应,生成 N -乙基- N -甲基环己胺,对应反应(VI)。此外,樊柳^[27]研究了二乙胺型仲胺离子液体催化甲醛-丙醛缩合合成MAL的失活过程,发现在95℃条件下对反应体系进行旋蒸处理后,体系中生成了 N,N -二乙基甲酰胺。其机理研究表明,二乙胺首先与甲醛发生亲核加成生成氨基甲醇中间体,随后该中间体在氧气作用下进一步氧化,并最终转化为甲酰化产物。结合本体系中检测到的甲酰化副产物,可推测 N -乙基环己胺也可经类似路径生成 N -乙基- N -环己基甲酰胺,对应反应(VII)。综上所述,基于反应(I)~(VII)、产物组成分析结果及相关文献机理研究,本文提出了 N -乙基环己胺丁酸盐离子液体催化甲醛-丙醛缩合合成MAL的主要反应网络,如图4所示^[28-32]。

2.3 MAL反应热力学分析

在明确甲醛与丙醛缩合合成MAL反应网络的基础上,为进一步评估主反应及主要副反应的热力学可行性,本文对该体系开展了热力学研究。以甲醛和丙醛为原料、 N -乙基环己胺丁酸盐离子液体为催化剂,在273.15~353.15 K范围内计算各反应的吉布斯自由能和平衡常数,分析温度对主反应及主要副反应的影响,为后续工艺优化提供理论依据。

由于反应体系中部分物质在298.15 K下的理想气体标准生成焓 $\Delta_f H_{g,298.15}^\theta$ 和理想气体比热容 $C_{p,g}$ 在数据库中无法直接获取,本文采用Joback基团贡献法对相关参数进行估算^[33-34],计算公式为:

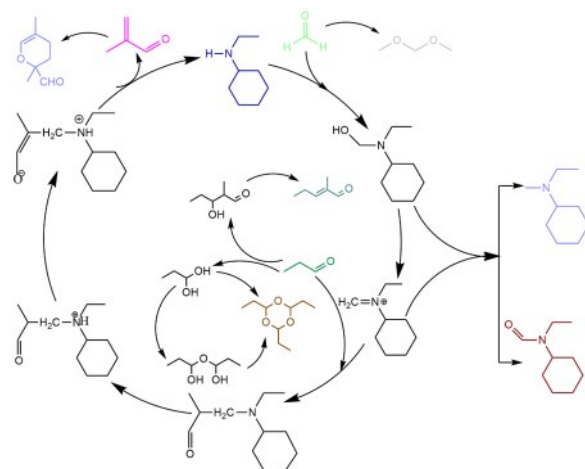


图4 N -乙基环己胺丁酸盐离子液体催化甲醛-丙醛缩合合成MAL主要反应网络

Fig. 4 Main reaction networks for the synthesis of MAL by the condensation of formaldehyde and propionaldehyde catalyzed by N -ethylcyclohexylaminobutyrate ionic liquid

$$\Delta_f H_{g,298.15}^\theta = 68.29 + \sum_i n_i \Delta H_i \quad (1)$$

$$C_p^\theta = \left(\sum_j n_j \Delta a - 37.93 \right) + \left(\sum_j n_j \Delta b + 0.21 \right) T + \left(\sum_j n_j \Delta c - 3.9 \times 10^{-4} \right) T^2 \quad (2)$$

式中, n_i 表示第 i 个基团的数目; T 表示温度,K; ΔH_i 表示第 i 个基团对 $\Delta_f H_{g,298.15}^\theta$ 的贡献值,kJ/mol; Δa 、 Δb 、 Δc 表示Joback法计算理想气体比热容时所采用的基团参数。各物质的基团拆分及各基团的 ΔH_i 、 Δa 、 Δb 、 Δc 贡献值如表4所示,各物质的 $\Delta_f H_{g,298.15}^\theta$ 计算结果见表5。

根据公式可计算出甲缩醛、2-甲基-2-戊烯醛、2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环、MAL二聚、 N -乙基环己胺、 N -乙基- N -甲基环己胺、 N -乙基- N -环己基甲酰胺的气相比热容与温度之间的函数表达式为:

表4 Joback 法中各个基团的标准生成焓及气相比热容贡献值

Table 4 Standard enthalpy of formation and the contribution value of gas relative heat capacity of each group in Joback method

基团	$C_{p,g}$ (J/mol/K)			ΔH_f (kJ/mol)	甲缩醛	2-甲基-2-戊烯醛	2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	MAL二聚
	Δa	$\Delta b \times 10^3$	$\Delta c \times 10^5$					
-CH ₃	19.50	-8.08	15.30	-76.45	2	2	3	2
-CH ₂	-0.91	95.00	-5.44	-20.64	1	1	3	0
CH ₂ (ss)	-6.03	85.40	-0.80	-26.80	0	0	0	2
-CH(ss)	8.67	162.00	-16.00	8.67	0	0	3	0
-C(ss)	-90.90	557.00	-90.00	79.72	0	0	0	1
-C=H	-8.00	105.00	-9.63	37.97	0	1	0	1
=C(3)	-28.10	208.00	-30.60	83.99	0	1	0	1
-CH=O	30.90	-33.60	16.00	-162.03	0	1	0	1
O	25.50	-63.20	11.10	-132.22	2	0	0	0
O(ss)	12.20	-12.60	6.03	-138.16	0	0	3	1

表5 298.15 K时各物质的理想气体标准生成焓

Table 5 The ideal gas standard enthalpy of formation for each substance at 298.15 K

物质	甲缩醛	2-甲基-2-戊烯醛	2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	MAL二聚
$\Delta_f H_{g,298.15}^\theta$ (kJ/mol)	-369.69	-145.32	-611.45	-236.72

$$C_{p,(\text{甲缩醛})}^\theta = 51.61 - 0.16T + 0.84 \times 10^{-4}T^2 \quad (3)$$

$$C_{p,(2-\text{甲基}-2-\text{戊烯醛})}^\theta = -5.04 - 0.57T - 3.80 \times 10^{-4}T^2 \quad (4)$$

$$C_{p,(2,4,6-\text{三乙基}-1,3,5-\text{三氧六环})}^\theta = 80.45 - 0.92T - 3.93 \times 10^{-4}T^2 \quad (5)$$

$$C_{p,(\text{MAL二聚})}^\theta = -94.89 - 1.19T - 11.82 \times 10^{-4}T^2 \quad (6)$$

在获得各物质的理想气体标准生成焓和理想气体比热容后,为进一步计算反应的吉布斯自由能,需确定各物质在298.15 K下的理想气体标准摩尔熵 $S_{g,298.15}^\theta$ 。由于反应体系中部分物质的该参数无法直接从数据库中获取,且不适用于Joback基团贡献法估算,本文采用Benson基团贡献法对其进行估算^[35],计算公式为:

$$S_{g,298.15}^\theta = \sum n_i \Delta S_i - R \ln \sigma + R \ln \eta \quad (7)$$

式中, ΔS_i 表示第*i*个基团对 $S_{g,298.15}^\theta$ 的贡献值,J/mol/K; σ 表示分子的对称数; η 表示光学异构体数量; R 表示理想气体常数, $R=8.314$ J/mol/K。各物质的基团拆分结果及各基团 ΔS_i 的贡献值如表6所示,各物质的对称数 σ 、光学异构体数量 η 及 $S_{g,298.15}^\theta$ 计算结果见表7。

在获得各物质的理想气体标准生成焓、理想气体比热容和理想气体标准摩尔熵后,为进一步计算液相标准生成焓和液相标准摩尔熵,还需确定各物质的汽化热和汽化熵。常用的沸点下汽化热估算方法包括对应状态法、基团贡献法和van der Waals模型关联法等,也可基于Trouton规则由汽化熵进一步求得。由于本体系主要涉及极性物质,本文采用

适用于极性液体的经验关联式计算沸点下的汽化熵和汽化热,计算公式如下:

$$\Delta_v S_b = 44.367 + 15.33 \lg T_b + 0.39137 \frac{T_b}{M} + 4.330 \times 10^{-3} \frac{T_b^2}{M} - 5.672 \times 10^{-6} \frac{T_b^3}{M} \quad (8)$$

$$\Delta_v H_b = \Delta_v S_b T_b \quad (9)$$

式中, T_b 表示物质的沸点,K; M 表示物质的相对分子质量; $\Delta_v S_b$ 表示沸点下的汽化熵,J/mol/K; $\Delta_v H_b$ 表示沸点下的汽化热,kJ/mol。

由于数据库中缺乏反应体系中部分物质沸点和临界温度的具体参数,本文采用Joback基团贡献法进行估算,计算公式如下:

$$T_b = 198 + \sum_i n_i T_{bi} \quad (10)$$

$$T_c = T_b \left[0.584 + 0.965 \sum_i n_i T_{ci} - \left(\sum_i n_i T_{ci} \right)^2 \right]^{-1} \quad (11)$$

式中, T_c 表示临界温度,K; T_{bi} 和 T_{ci} 分别表示第*i*个基团对沸点 T_b 和临界温度 T_c 的贡献值,K。各物质的基团拆分结果及各基团的 ΔT_b 和 ΔT_c 贡献值如表8所示,各物质的 T_b 、 T_c 、 $\Delta_v S_b$ 和 $\Delta_v H_b$ 计算结果如表9和表10所示。

$\Delta_v H_r$ 的求解方法包括F-L法、Xu法、双参比流体力法、Watson法、剩余函数法和Majer方程法等。由于前文已获得各组分在沸点下的汽化热 $\Delta_v H_b$,本文采用Watson法计算不同温度下的汽化热 $\Delta_v H_r$ 。

表6 Benson 法中各个基团的理想气体标准摩尔熵贡献值

Table 6 The ideal gas standard molar entropy of each group in Benson method

基团	ΔS_i (J/mol/K)	甲缩醛	2-甲基-2-戊烯醛	2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	MAL二聚
C-(C)(H) ₃	127.32	0	1	3	1
C-(C)2(H) ₂	39.44	0	0	3	1
Cd-(C)(H)	33.37	0	1	0	0
Cd-(C) ₂	-53.17	0	0	0	1
C-(Cd)(H) ₃	127.32	0	1	0	1
C-(Cd)(C)(H) ₂	41.03	0	1	0	1
CO-(C)(H)	146.24	0	1	0	1
O-(Cd)(C)	40.61	0	0	0	1
O-(C) ₂	36.34	2	0	3	0
Cd-(C)(CO)	-49.39	0	1	0	0
Cd-(O)(H)	34.49	0	0	0	1
C-(O) ₂ (C)(H)	-46.04	0	0	3	0
C-(CO)(O)(C) ₂	-138.13	0	0	0	1
C-(O)2(H) ₂	32.65	1	0	0	0
C-(O)(H) ₃	127.29	2	0	0	0

表7 298.15 K时各物质的理想气体标准摩尔熵

Table 7 Ideal gas standard molar entropy for each substance at 298.15 K

物质	甲缩醛	2-甲基-2-戊烯醛	2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	MAL二聚
σ	18	9	27	9
η	1	1	1	2
$S_{g,298.15}^\theta$ (J/mol/K)	349.47	417.96	459.28	359.72

表8 Joback 法估算沸点 T_b 、临界温度 T_c 基团贡献值Table 8 The group contribution values of boiling point T_b and critical temperature T_c were estimated by Joback method

基团	ΔT_b	ΔT_c	2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	MAL二聚	N-乙基环己胺
-CH ₃	23.58	0.014	3	2	1
-CH ₂	22.88	0.019	3	0	1
-CH	21.74	0.016	0	0	0
-CH ₂ (ss)	27.15	0.010	0	2	5
-CH(ss)	21.78	0.012	3	0	1
-C(ss)	21.32	0.004	0	1	0
-C=H	24.96	0.013	0	1	0
=C(3)	24.14	0.012	0	1	0
-CH=O	72.24	0.038	0	1	0
O	22.42	0.017	0	0	0
O(ss)	94.97	0.028	3	1	0
-NH	50.17	0.030	0	0	1

298.15 K下各物质的 $\Delta_v S_r$ 和 $\Delta_v H_r$ 计算结果见表11。

计算公式如下：

$$\Delta_v H_r = \Delta_v H_b \left(\frac{1 - T_{rT}}{1 - T_{rb}} \right)^n \quad (12)$$

$$T_{rT} = \frac{T_b}{T_c}, T_{rb} = \frac{T}{T_c} \quad (13)$$

$$n = (0.00264 \frac{\Delta_v H_b}{RT_b} + 0.8794)^{10} \quad (14)$$

$$\Delta_v S_r = \frac{\Delta_v H_r}{T} \quad (15)$$

由于N-乙基环己胺丁酸盐离子液体催化甲醛-丙醛合成MAL反应体系中各组分均以液相形式存

表9 各物质沸点 T_b 、临界温度 T_c Table 9 Boiling point T_b and critical temperature T_c of each substance

物质	2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	MAL二聚	N-乙基环己胺
T_b	687.63	537.05	452.16
T_c	918.89	765.52	656.46

表10 沸点下各物质的汽化热 $\Delta_v H_b$ 、汽化熵 $\Delta_v S_b$ Table 10 Heat of vaporization $\Delta_v H_b$ and entropy of vaporization $\Delta_v S_b$ of each substance at boiling point

物质	$\Delta_v H_b$ (kJ/mol)	$\Delta_v S_b$ (J/mol/K)
甲醛	23.04	90.74
甲基丙烯醛	33.88	90.35
2-甲基-2-戊烯醛	36.61	89.47
2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	62.28	90.58
MAL二聚	48.53	90.36
N-乙基环己胺	39.00	89.00

在,在获得各组分在气相状态下的标准生成焓和标准摩尔熵数据基础上,进一步求得不同温度下各组分的液相标准生成焓 $\Delta_f H_l^\theta(T)$ 和标准熵 $S_l^\theta(T)$,计算公

表11 298.15 K时各物质的 $\Delta_f H_r$ 、 $\Delta_v S_r$ Table 11 $\Delta_f H_r$ and $\Delta_v S_r$ of each substance at 298.15 K

物质	$\Delta_f H_r$ (kJ/mol)	$\Delta_v S_r$ (J/mol/K)
甲醛	20.97	70.35
丙醛	29.67	99.50
甲基丙烯醛	37.76	126.63
水	43.51	145.94
甲醇	34.26	114.90
甲酸	38.20	128.12
2-甲基-2-戊烯醛	41.57	139.43
2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	81.92	274.75
MAL二聚	59.20	198.56
N-乙基环己胺	45.54	152.75

式如下所示^[36]:

$$\Delta_f H_l^\theta(T) = \Delta_f H_{g,298.15}^\theta + \int_{298.15}^T C_{p,g}^\theta dT - \Delta_v H(T) \quad (16)$$

$$S_l^\theta(T) = \Delta S_{g,298.15}^\theta + \int_{298.15}^T \frac{C_{p,g}^\theta}{T} dT - \Delta_v S_T \quad (17)$$

基于上述公式进行计算,可得到不同温度下各物质的液相标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_l^\theta(T)$ 和液相标准摩尔熵 $S_l^\theta(T)$,计算结果如表12、13所示。

表12 不同温度下各物质的液相生成焓 $\Delta_f H_l^\theta(T)$ Table 12 Enthalpy of liquid phase formation $\Delta_f H_l^\theta(T)$ of each substance at different temperatures

T(K)	甲缩醛	2-甲基-2-戊烯醛	2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	MAL二聚	N-乙基环己胺
273.15	-407.66	-187.51	-695.99	-294.03	-145.79
278.15	-407.23	-187.42	-695.52	-294.48	-145.92
283.15	-406.79	-187.31	-695.01	-294.88	-146.03
288.15	-406.35	-187.19	-694.49	-295.26	-146.12
293.15	-405.90	-187.05	-693.94	-295.61	-146.17
298.15	-405.44	-186.89	-693.37	-295.92	-146.20
303.15	-404.97	-186.72	-692.77	-296.20	-146.21
308.15	-404.50	-186.53	-692.15	-296.46	-146.18
313.15	-404.01	-186.32	-691.50	-296.68	-146.14
318.15	-403.52	-186.10	-690.83	-296.87	-146.06
323.15	-403.02	-185.86	-690.14	-297.03	-145.96

各反应在不同温度下的液相摩尔反应焓 $\Delta_r H_l^\theta(T)$ 、摩尔反应熵 $\Delta_r S_l^\theta(T)$ 、Gibbs 自由能变 $\Delta_r G_l^\theta(T)$ 及平衡常数K可通过公式(18)~(21)计算得到,计算结果如表14和表15所示。

$$\Delta_r H_l^\theta(T) = \sum_i (n_j \Delta_f H_l^\theta)_{product} - \sum_i (n_j \Delta_f H_l^\theta)_{reactant} \quad (18)$$

$$\Delta_r S_l^\theta(T) = \sum_i (n_j S_l^\theta)_{product} - \sum_i (n_j S_l^\theta)_{reactant} \quad (19)$$

$$\Delta_r G_l^\theta(T) = \Delta_r H_l^\theta(T) - T \Delta_r S_l^\theta(T) \quad (20)$$

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_l^\theta}{RT}\right) \quad (21)$$

通过对N-乙基环己胺丁酸盐离子液体催化甲

醛-丙醛合成MAL反应体系中存在的7个反应的热力学数据进行计算,得到各反应的 $\Delta_r G_l^\theta$ 和 $\ln K$ 与温度的关系,如图5所示。 $\Delta_r G_l^\theta$ 为表征反应方向的重要热力学参数,由图5(a)可知,在273.15~353.15 K范围内,甲醛与丙醛缩合生成MAL的反应I和丙醛自缩合生成2-甲基-2-戊烯醛的反应IV的 $\Delta_r G_l^\theta$ 均为负值,说明两者在标准状态下均可正向自发进行。相比之下,在273.15~353.15 K范围内,反应III、V、VI、VII的 $\Delta_r G_l^\theta$ 均为正值,说明这些反应正向进行时热力学上不占优势。反应II的 $\Delta_r G_l^\theta$ 受温度影响较大,

表 13 不同温度下各物质的液相标准熵 $S_l^\theta(T)$

Table 13 The standard entropy of liquid phase of each substance at different temperatures

T(K)	甲缩醛	2-甲基-2-戊烯醛	2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环	MAL二聚	N-乙基环己胺
273.15	127.98	248.48	125.93	118.06	159.24
278.15	132.33	254.73	138.12	126.97	167.07
283.15	136.58	260.84	150.07	135.74	174.77
288.15	140.75	266.85	161.77	144.35	182.36
293.15	144.83	272.74	173.26	152.82	189.84
298.15	148.83	278.53	184.53	161.16	197.20
303.15	152.75	284.21	195.59	169.36	204.47
308.15	156.61	289.80	206.46	177.45	211.64
313.15	160.39	295.30	217.15	185.41	218.71
318.15	164.11	300.72	227.65	193.26	225.70
323.15	167.77	306.04	237.99	200.99	232.60

表 14 不同温度下各反应的焓变 $\Delta_r H_l^\theta(T)$ Table 14 The enthalpy change $\Delta_r H_l^\theta(T)$ for various reaction at different temperatures

T(K)	$\Delta_r H_l^\theta(\text{I})$	$\Delta_r H_l^\theta(\text{II})$	$\Delta_r H_l^\theta(\text{III})$	$\Delta_r H_l^\theta(\text{IV})$	$\Delta_r H_l^\theta(\text{V})$	$\Delta_r H_l^\theta(\text{VI})$	$\Delta_r H_l^\theta(\text{VII})$
273.15	-132.56	-57.50	62.47	-27.21	43.17	487.83	583.47
278.15	-132.23	-57.59	61.36	-26.95	42.95	497.06	583.27
283.15	-131.93	-57.70	60.24	-26.73	42.67	506.02	583.08
288.15	-131.64	-57.86	59.10	-26.55	42.34	514.70	582.90
293.15	-131.37	-58.04	57.95	-26.39	41.96	523.12	582.71
298.15	-131.13	-58.26	56.79	-26.27	41.53	531.30	582.53
303.15	-130.90	-58.51	55.62	-26.18	41.06	539.24	582.35
308.15	-130.70	-58.80	54.44	-26.11	40.54	546.95	582.18
313.15	-130.52	-59.11	53.26	-26.08	39.97	554.44	582.01
318.15	-130.36	-59.46	52.06	-26.07	39.36	561.73	581.84
323.15	-130.23	-59.85	50.86	-26.09	38.71	568.81	581.67

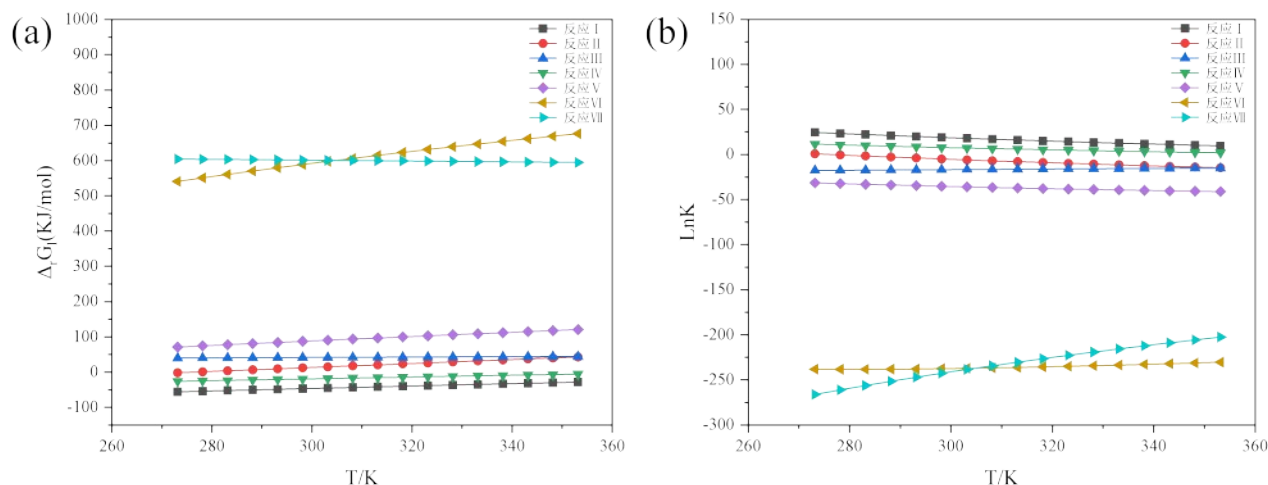
表 15 不同温度下各反应的熵变 $\Delta_r S_l^\theta(T)$ Table 15 The entropy change $\Delta_r S_l^\theta(T)$ of various reaction at different temperatures

T(K)	$\Delta_r S_l^\theta(\text{I})$	$\Delta_r S_l^\theta(\text{II})$	$\Delta_r S_l^\theta(\text{III})$	$\Delta_r S_l^\theta(\text{IV})$	$\Delta_r S_l^\theta(\text{V})$	$\Delta_r S_l^\theta(\text{VI})$	$\Delta_r S_l^\theta(\text{VII})$
273.15	-281.28	-204.37	82.24	-3.86	-103.15	-193.61	-76.50
278.15	-281.38	-210.99	75.66	-7.81	-113.76	-193.39	-73.75
283.15	-281.54	-217.51	69.28	-11.71	-124.14	-193.21	-71.06
288.15	-281.76	-223.93	63.08	-15.57	-134.27	-193.08	-68.43
293.15	-282.02	-230.24	57.06	-19.36	-144.18	-192.97	-65.87
298.15	-282.32	-236.46	51.23	-23.11	-153.86	-192.91	-63.37
303.15	-282.68	-242.58	45.56	-26.79	-163.31	-192.87	-60.92
308.15	-283.07	-248.61	40.07	-30.41	-172.54	-192.87	-58.53
313.15	-283.50	-254.56	34.74	-33.96	-181.55	-192.91	-56.19
318.15	-283.98	-260.43	29.56	-37.45	-190.34	-192.98	-53.90
323.15	-284.49	-266.23	24.55	-40.88	-198.92	-193.08	-51.67

当温度小于 278.15 K 时,其 $\Delta_r G_l^\theta$ 为负值,可正向自发进行;当温度进一步升高时,其 $\Delta_r G_l^\theta$ 转变为正值,表明该反应的热力学自发性对温度较为敏感。由图 5 (b)可知,在 273.15 ~ 353.15 K 范围内,反应 I 的 $\ln K$ 始终大于 9.5,且明显高于其他反应,说明该反应在热力学上显著有利于正向进行。反应 IV 的 $\ln K$ 明显低于反应 I,表明该反应虽可自发进行,但热力学竞争能力明显弱于主反应。反应 II 的平衡常数在 $2.09 \sim 4.3 \times 10^{-7}$ 之间,在 273.15 ~ 353.15 K 范围内,比反应 I 低 7~10 个数量级,说明其对目标反应的竞争作用较小。由此可见,在本反应体系中丙醛自缩合生成 2-甲基-2-戊烯醛的反应 IV 为 MAL 生成过程中的主要副反应。综合上述结果可知,温度对主反应和副反应的热力学行为均有显著影响,因此可通过调节反应温度改善目标反应的热力学优势的同时抑制丙醛自缩合反应的发生。与此同时,结合前述反应网络分析,产物 MAL 还可能发生自缩合或二聚等副反应。因此,在工艺优化过程中,还需进一步结合动力学和实验结果,对反应时间、原料配比及产物分离条件进行综合优化,以提高原料利用率和 MAL 收率。

3 结 论

本研究围绕仲胺离子液体催化甲醛-丙醛合成 MAL 反应体系筛选了合适的仲胺离子液体催化剂,通过 GC-MS 确定了仲胺离子液体催化甲醛-丙醛羟醛缩合反应主副产物结构,提出了合理的反应机理,构建了主要反应网络,并且采用多种基团贡献法估算了反应体系中各物质的基础热力学参数,进

图5 不同反应(a) $\Delta_r G^\theta$ 、(b) $\ln K$ 与温度的关系Fig. 5 The relationship between temperature and (a) $\Delta_r G^\theta$, (b) $\ln K$ of different reactions

一步计算了各反应的吉布斯自由能和反应平衡常数。主要结论如下：

(1)不同的仲胺组分、有机酸组分以及二者的比例对催化性能均有显著影响,最优催化剂组成为:*N*-乙基环己胺为仲胺组分,丁酸为有机酸组分,二者摩尔比为1:1.1。

(2)根据GC-MS检测结果,确定反应体系中除已知主、副产物外还存在2,4,6-三乙基-1,3,5-三氧六环、*N*-乙基-*N*-环己基甲酰胺和*N*-乙基-*N*-甲基环己胺。

(3)热力学参数计算结果表明*N*-乙基环己胺丁酸盐离子液体催化甲醛-丙醛合成MAL反应体系中的主要副反应为丙醛自缩合生成2-甲基-2-戊烯醛。

参考文献

- [1] Deshpande R M, Diwakar M M, Mahajan A N, et al. Biphasic catalysis for a selective oxo - Mannich tandem synthesis of methacrolein[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, **211**(1/2): 49-53.
- [2] Zhao H, Ran R, Wang L, et al. Novel continuous process for methacrolein production in numerous droplet reactors[J]. AIChE Journal, 2020, **66**(7): e16239.
- [3] Zhang T H, Bian Y H, Wang L M, et al. Continuous synthesis of methacrolein over sulfonic acid resin catalysts: unraveling the effect of acid strength and solvent permittivity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, **62**(33): 12949-12962.
- [4] Guo X J, Huang C P, Chen B H. One-step synthesis of methylmethacrylate from methacrolein over Keggin-type heteropoly compounds[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, **25**(4): 675-680.
- [5] Moens L, Ruiz P, Delmon B, et al. A simplified partial ionic charge model to evaluate the role played by bismuth pyrostannate

in multiphase catalysts for the selective oxidation of isobutene to methacrolein[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, **249**(2): 365-374.

- [6] Li Q H, Zhao H H, Yang J, et al. Insight into the selective oxidation of isobutene to methacrolein over Ce-accelerated Mo-Bi-Fe-Co-K-O catalyst[J]. Molecular Catalysis, 2022, **527**: 112401.
- [7] Guan J Q, Wu S J, Wang H S, et al. Synthesis and characterization of MoVTeCeO catalysts and their catalytic performance for selective oxidation of isobutane and isobutylene[J]. Journal of Catalysis, 2007, **251**(2): 354-362.
- [8] Zhai Z, Wang X, Licht R, et al. Selective oxidation and oxidative dehydrogenation of hydrocarbons on bismuth vanadium molybdenum oxide[J]. Journal of Catalysis, 2015, **325**: 87-100.
- [9] Liu H C, Gaigneaux E M, Imoto H, et al. Novel Re - Sb - O catalysts for the selective oxidation of isobutane and isobutylene[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, **202**(2): 251-264.
- [10] 王国强. 碳四烃综合利用研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2014, **34**(10): 16-17.
- Wang G Q. Study on comprehensive utilization of C4 hydrocarbons[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2014, **34**(10): 16-17.
- [11] Sánchez-Velandia J E, Villa A L. Selective synthesis of high-added value chemicals from α -pinene epoxide and limonene epoxide isomerization over mesostructured catalysts: Effect of the metal loading and solvent[J]. Catalysis Today, 2022, **394**: 208-218.
- [12] Yan H W, Huo F, Li P, et al. Mild catalytic mechanism of the Mannich reaction for synthesizing methylacrolein by sec-amine short-chain aliphatic acid ionic liquid catalysts[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, **10**(20): 6687-6698.
- [13] Zhao H, Li J, Wang L, et al. Pickering emulsion stabilized by dual stabilizer: A novel reaction/separation system for methacrolein synthesis[J]. Chemical Engineering Science, 2021, **229**: 116038.
- [14] Wang X, Li C, Wang M T, et al. The preparation of methacrolein by Mannich reaction using a bifunctional heterogeneous catalyst[J]. Molecular Catalysis, 2025, **584**: 115307.
- [15] 常富荣, 母灿先, 李翔. 二乙醇胺/磷酸催化甲醛和丙醛缩合制

- 备2-甲基丙烯醛[J]. 工业催化, 2011, **19**(8): 62–64.
- Chang F R, Mu C X, Li X. Synthesis of 2-methyl propenal *via* the condensation of methanal and propanal catalyzed by diethanolamine/H₃PO₄[J]. Industrial Catalysis, 2011, **19**(8): 62–64.
- [16] Yu J Y, Jensen A D, Wang L, et al. Catalytic synthesis of methacrolein *via* the condensation of formaldehyde and propionaldehyde with L-proline[J]. Green Chemistry, 2020, **22** (13): 4222–4230.
- [17] 李玉超, 闫瑞一, 王蕾, 等. 甲醛和丙醛缩合制备甲基丙烯醛反应动力学[J]. 过程工程学报, 2012, **12**(4): 602–607.
- Li Y C, Yan R Y, Wang L, et al. Reaction kinetics for preparation of methacrolein by condensation of formaldehyde with propionaldehyde[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, **12**(4): 602–607.
- [18] Li Y C, Yan R Y, Wang L, et al. Synthesis of methacrolein by condensation of propionaldehyde with formaldehyde[J]. Advanced Materials Research, 2011, 396/397/398: 1094–1097.
- [19] Wang T, Li J, Yan H W, et al. Mechanism and kinetic study on synthesis of methacrolein catalyzed by amine/acid[J]. Catalysts, 2023, **13**(5): 799.
- [20] Zhao Q, Zhao H, Wang G, et al. Kinetic and mechanistic insights into the roles of protonated morpholine species and weak acidic environment in methylacrolein production catalyzed by morpholine/acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **460**: 140409.
- [21] 雷亮. 甲醛丙醛缩合制备甲基丙烯醛反应过程研究及工艺开发[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- Lei L. Experimental research and process development for the synthesis of methacrolein by condensation of propanal with formaldehyde[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [22] 闫瀚文. 离子液体催化甲基丙烯醛温和制备机制研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2022.
- Yan H W. Mild catalytic mechanism of synthesizing methylacrolein by ionic liquids catalysts[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2022.
- [23] Fan L, Xu B H, Li J, et al. Kinetic studies on both synthesis of methacrolein catalyzed by an ionic liquid and catalyst deactivation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, **60**(15): 5411–5420.
- [24] Yan R Y, Lv Z P, Tang H G, et al. Mechanistic insight into methacrolein formation from formaldehyde and propionaldehyde [J]. Catalysis Letters, 2022, **152**(3): 799–805.
- [25] 陈余, 郑晓妍, 赵辉, 等. Pickering乳液催化非均相羟醛缩合反应研究[J]. 化工学报, 2023, **74**(1): 449–458.
- Chen Y, Zheng X Y, Zhao H, et al. Heterogeneous aldol condensation catalyzed with Pickering emulsion[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(1): 449–458.
- [26] 汪韬. 甲醛与丙醛合成甲基丙烯醛的胺/酸催化剂研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2023.
- Wang T. Study on amine/acid catalysts for synthesis of methacrolein from formaldehyde and propionaldehyde[D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology, 2023.
- [27] 樊柳. 甲基丙烯醛合成过程离子液体催化剂失活机理及动力学研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.
- Fan L. Deactivation mechanism and kinetic studies of ionic liquid catalysts for methacrolein synthesis[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [28] 蓝佳龙. 甲基丁炔醇选择性加氢反应的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- Lan J L. Study on the selective hydrogenation of 2-methyl-3-butene-2-ol[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [29] 朱嘉嘉. 甲醇制丙烯动力学研究及反应器模拟[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- Zhu J J. Kinetics of methanol to propene and reactor simulation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [30] Sumiya Y, Tabata Y, Maeda S. Understanding the acetalization reaction based on its reaction path network[J]. ChemSystemsChem, 2020, **2**: e1900022.
- [31] Davey S G. A reaction regulation network[J]. Nature Reviews Chemistry, 2019, **3**(11): 623.
- [32] Ji W Q, Deng S L. Autonomous discovery of unknown reaction pathways from data by chemical reaction neural network[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2021, **125**(4): 1082–1092.
- [33] 伍艳辉, 梁泽磊, 刘剑, 等. 乙醛缩合反应体系热力学计算和分析[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2011, **39**(3): 456–461.
- Wu Y H, Liang Z L, Liu J, et al. Thermodynamics of aldol condensation of acetaldehyde[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2011, **39**(3): 456–461.
- [34] 许玥. 离子液体催化合成季戊四醇的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.
- Xu Y. Study on the synthesis of pentaerythritol catalyzed by ionic liquids[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [35] 伍艳辉, 任伟丽, 吴高胜, 等. 甲醛和异丁醛羟醛缩合反应体系热力学分析[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2017, **45**(10): 1549–1554.
- Wu Y H, Ren W L, Wu G S, et al. Thermodynamic analysis of aldol condensation of formaldehyde and isobutyraldehyde[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2017, **45**(10): 1549–1554.
- [36] 洪鹏. 3-甲基-3-戊烯-2-酮合成过程的研究[D]. 福州: 福州大学, 2020.
- Hong P. Study on 3-methyl-3-penten-2-one synthesis[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2020.