

# 缩水甘油的合成进展



钱晨<sup>1</sup>, 潘禹全<sup>1</sup>, 李诗逸<sup>1</sup>, 王观泰<sup>1</sup>, 夏凉<sup>2</sup>, 张丽娟<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>上海工程技术大学化学化工学院, 上海 200336

<sup>2</sup>佳化化学科技发展(上海)有限公司, 上海 200131

**摘要:** 缩水甘油 (GLY), 又称环氧丙醇。缩水甘油分子结构中含有环氧基和羟基两个高活性化学官能团, 因此性质非常活泼, 是一种非常有用的化学物质。它自身可以作为塑胶、纤维改性剂、环氧树脂稀释剂、卤代烃稳定剂、食品防腐剂、杀菌剂等。在医药上可以用来合成一系列治疗心血管疾病的一阻断剂、治疗艾滋病的 HIV 蛋白酶抑制剂、抗病毒药物及许多内酯和甘油磷脂, 还可作为某些光电材料和功能高分子材料的重要中间体。缩水甘油的部分反应性取决于其环氧基环充当烷化剂。此外, 它还用于生产调味剂和甜味剂。缩水甘油还可作为一种稳定剂, 用于生产石油、乙烯基聚合物、破乳剂、染色分层剂以及应用于表面涂料、化学合成、杀菌剂、固体燃料中的凝胶剂等。也是合成表面活性剂的重要单品和半成品。而且其衍生物还是一种化工原材料, 应用于树脂, 塑料, 医药, 杀虫剂和助剂等多个领域。因此, 人们越来越重视缩水甘油的合成和应用, 但缩水甘油在我国的应用生产规模较小, 工业化生产也比较滞后。本文综述了丙烯醇、甘油等作为基础原料合成缩水甘油的工艺过程, 对缩水甘油的制备进行了系统的总结, 为后续缩水甘油的研究提供参考。

**关键词:** 缩水甘油; 环氧丙醇; 丙三醇; 甘油; 合成; 应用研究

DOI: [10.57237/j.cse.2022.01.002](https://doi.org/10.57237/j.cse.2022.01.002)

## Progress in Synthesis of Glycidol

Qian Chen<sup>1</sup>, Pan Yuquan<sup>1</sup>, Li Shiyi<sup>1</sup>, Wang Guantai<sup>1</sup>, Xia Liang<sup>2</sup>, Zhang Lijuan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 200336, China

<sup>2</sup>Jiahua Science & Technology Development (Shanghai) Ltd, Shanghai 200131, China

**Abstract:** The molecular structure of glycidol contains two highly active chemical functional groups, epoxy group and hydroxyl group, so it is very active and is a very useful chemical substance. It can be used as plastics, fiber modifiers, epoxy resin diluents, halogenated hydrocarbon stabilizers, food preservatives, fungicides, etc. In the pharmaceutical field, it can be used to synthesize a series of blockers for cardiovascular diseases, HIV protease inhibitor for AIDS, antiviral drug, many lactones and glycerophospholipid, it can also be used as an important intermediate of some photoelectric materials and functional polymer materials. The partial reactivity of glycidyl depends on its epoxy ring acting as an alkylating agent. In addition, it is used in the production of flavorings and sweeteners. Glycidyl can also be used as a stabilizer, used in the production of petroleum, vinyl polymers, demulsifiers, dyeing layered agents and gelata applied in surface coatings, chemical synthesis, fungicides, solid fuels. It's also an important monomer and semi-finished product for synthetic surfactant. And its derivatives are also a kind of chemical raw materials, which are used in many fields such as resins, plastics, medicines, pesticides and auxiliaries. Therefore, more and more attention are paid to the synthesis and application of glycidol. However, the application of glycerol in our country is limited, and the industrial production is also lagging behind. In this paper, the process of glycidol synthesis from propylene alcohol and glycerol as basic raw

\*通信作者: 张丽娟, zhanglj0128@126.com

收稿日期: 2022-09-02; 接受日期: 2022-10-10; 在线出版日期: 2022-11-01

<http://www.chemscieng.com>

material was reviewed, and the preparation of glycidol was systematically summarized, so as to provide reference for the subsequent research of glycidol.

**Keywords:** Glycidol; Glycerol; Glycerin; Compound; Application Research

## 1 引言

近年来,新型生物柴油燃料的快速发展极大地增加了副产品甘油的产量。几乎1吨生物柴油可以产生约0.11吨副产品甘油。因此开发产品以更有效地利用资源至关重要。甘油可以发生酯化和氧化等反应。利用甘油生产高附加值精细化学品比如缩水甘油以及其新方法和新工艺,已成为化工行业最热门的研究领域之一[1]。

缩水甘油是一种多功能分子,由于其具有环氧基和羟基两个官能团而具有高反应性,可以作为塑胶、纤维改性剂、环氧树脂稀释剂、卤代烃稳定剂、食品防腐剂、杀菌剂等,还具有很强的催化活性,可以用于某些光电、高分子等领域,如其可以制备聚甘油,而聚甘油是一类具有多元醇类的非离子表面活性剂,可以直接作为润湿剂和增稠剂使用。其衍生物还是一种化工原材料,应用于树脂,塑料,医药,杀虫剂和助剂等多个领域,如其衍生物月桂基缩水甘油醚可以其作为原料制取新型塑料抗静电剂,N-(2-羟基-3-十二烷氧基丙基)乙醇胺[2]。它还可以用于制造多种用于治疗心血管病的抗病毒药物、用于艾滋病的HIV酶抑制剂以及大量的内酯类和甘油磷脂,也可以制备恶唑烷酮,Lari等人报道了在磷盐催化下通过缩水甘油与异氰酸酯反应合成恶唑烷酮。4-羟甲基取代的恶唑烷酮(包括对映体富集的恶唑烷酮)都是以高产率获得的[3]。

缩水甘油已被越来越多的工业所应用,其具有优良特性的衍生物也有着很大的发展前景。近年来,国内外学者也越来越关注缩水甘油的合成与利用。它目前的市场价值达到了每公斤20美元,而2019年其全球规模就超过1.3亿美元,预计2026年将达到1.8亿美元。它在洗衣洗涤剂、消毒剂和化妆品制剂中都被广泛应用,如缩水甘油分子含有活性羟基官能团,因此可以很容易地与脂肪酸酯化生成单脂肪酸甘油酯。单脂肪酸甘油酯(简称单甘酯)是一类具有亲油性的长链烷基和两个亲水的羟基的多元醇型非离子型表面活性剂,有很高的表面活性,具有乳化、分散、消泡、抗淀粉老化等作用,是目前食品和化妆品中最常用的乳化剂。

国外对缩水甘油的合成研究比较多,而且工业化的

时间比较早;缩水甘油在我国的应用生产规模较小,工业化生产也比较滞后。目前,国内外生产缩水甘油的工艺有:丙烯醇环氧化,丙烯醛环氧化后加氢,一氯丙二醇脱氯化氢,环氧丙醇酯水解等[4]。而丙烯醇环氧化法和一氯丙二醇法是我国目前的重点生产工艺[5]。其中,一氯丙二醇脱氯化氢的过程会产生大量的盐酸,对工业生产造成了严重的污染,与绿色化工及环保政策相违背。工业生产上则主要采取以丙烯醇为原料,双氧水作环氧化剂,在催化剂作用下进行环氧化反应合成缩水甘油。其原料丙烯醇的价格较高,导致缩水甘油成本高,不能满足市场需求。同时,这些方法一般都需要在高温下进行,缩水甘油聚合困难,水解困难,反应控制困难。同时制备阶段中不可避免地会产生有毒且不环保的化合物,如丙烯醇、盐酸和氢氧化钾等,造成大量废物、处理步骤昂贵和设备腐蚀。这些都在一定程度上限制了缩水甘油的应用。甘油作为生物柴油的副产品,具有易得、成本价格便宜、环保等优点,是一种环保、经济的合成缩水甘油原料。因此,研究从甘油生产缩水甘油的绿色工艺与方法将变得越来越具有意义。

## 2 丙烯醇环氧化法

缩水甘油的传统生产方法是通过环氧化丙烯醇,使其在催化剂的作用下,以过氧乙酸或双氧水为环氧化剂,与其进行环氧化反应,得到缩水甘油。

### 2.1 过氧化酸氧化

在催化剂的催化下,丙烯醇和过氧乙酸发生环氧化反应,生成缩水甘油。用过氧乙酸作环氧化催化剂,加快了丙烯醇的环氧化反应速度,但其产物中的缩水甘油极易与其副产品乙酸发生反应,形成乙酸缩水甘油酯,因此很难进行反应产物的精制和分离。另外,在实验室中使用缩水甘油和乙酸的混合物会产生强烈的放热量,引起爆炸,因此这种方法在工业上的应用非常困难。

## 2.2 过氧化氢氧化

采用环境友好型催化剂进行烯烃环氧化一直以来是催化氧化领域的热点之一，过氧化氢作为清洁的理想来源越来越受到关注。因此，以丙烯醇为主要原料，过氧化氢为环氧化剂，在催化剂的催化下进行环氧化合成缩水甘油，这是当前工业化应用最广的一种工艺。

最早的环氧化丙烯制造工艺是德古萨公司的生产工艺。实验证明，该工艺所制得的产品无氯，有利于产品的稳定。但是这种工艺具有环境污染大，催化剂活性低，再生困难等问题。

在以环氧化丙烯醇作为原料制备环氧丙醇中，以钨酸和其盐为催化剂，以 30% 的双氧水作环氧化剂，在 40℃-45℃ 条件下进行 2.5-3 小时的反应。反应的过程中有水生成，相当于水作为反应溶剂，缩水甘油在

纯水中相对稳定[6]。Taramasso 等人以 TS-1 为催化剂，以 30% 的双氧水作环氧化剂，对丙烯醇进行催化氧化，得到的反应产物缩水甘油的转化率为 47%，选择性 92.5%[7]。

程月明等人选用 30% 左右的双氧水作环氧化剂，以脂肪酶为催化剂对丙烯醇进行催化。合成缩水甘油，其转化率可达 67%[8]。

在小的直链烯烃与过氧化氢的液相环氧化反应中，Ti-MWW 不仅比 TS-1 和 Ti-Beta 活性更强，而且对环氧化物的生成也具有较高的选择性。利用该原理，Fajdek 等人[9] 采用 2wt% 的 Ti-MWW 沸石作为催化剂，80wt% 甲醇作为溶剂，在 20℃ 的温度下以 30% 的过氧化氢反应 1h，得到的缩水甘油的选择性为 47%，而转化率达到 73%（如图 1）。

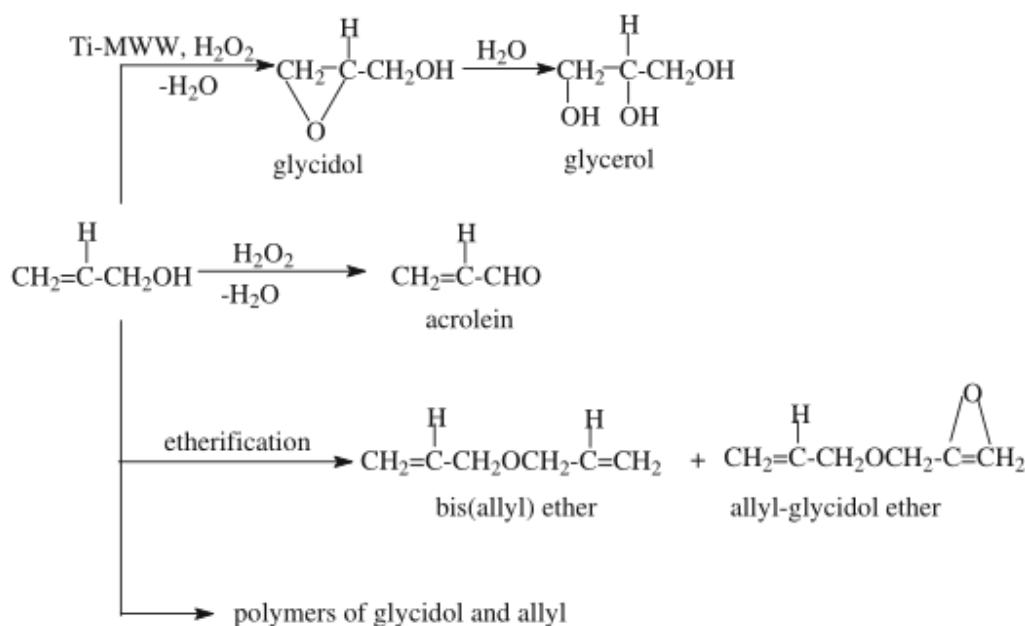


图 1 Ti-MWW 钛硅沸石催化剂 30%过氧化氢环氧化烯丙醇的主要产物和副产物[9]

陈晓辉等人采用凝胶 Si / Ti=20 并且用 15% 的  $\text{HNO}_3$  处理 12h-16h 制得的 Ti-MWW 沸石作为催化剂，水作为溶剂，在 57℃ 的温度下以 30% 的过氧化氢环氧化丙烯醇，经过 0.5h 的反应，转化率可达到 88.7%，选择性达 99%[10]。

乐治平等人采用浸渍法将钨酸钠负载到 MCM-41 分子筛上，制备出负载型 W/MCM-41 分子筛催化剂，此催化剂适用于双氧水和丙烯醇的环氧化。采用 W/MCM-41 作催化剂，在水中作溶剂，30% 双氧水作环氧化剂，以环氧丙烯为原料，制得缩水甘油。在 50℃

的条件下反应 12h 最终能够得到高纯度的缩水甘油，其收率达到了 95%[11]。

## 3 甘油一氯代产物低温脱氯化氢法

甘油的一氯产物是 3-氯-1,2-丙二醇。一般情况下，3-氯-1,2-丙二醇的合成是通过甘油与氯化氢气体反应制取，或通过用盐酸水溶液氯化甘油以及水解环氧丙烷来制备。然后将氯化产物减压蒸馏，最终得到 3-氯-1,2-丙二醇。这种工艺实质上是通过在碱性环境中用 3-氯-1,2-丙二醇脱氯化氢而制得缩水甘油。

### 3.1 甘油的氯化氢气体氯代制取 3-氯-1, 2-丙二醇再合成缩水甘油

此方法首先用氯代法将甘油与氯化氢气体进行氯化合成 3-氯-1,2-丙二醇, 再经碱处理得到缩水甘油。

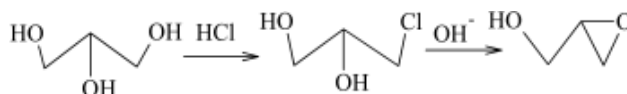


图 2 丙三醇一氯代产物低温脱氯化氢法制备缩水甘油 实验原理[12]

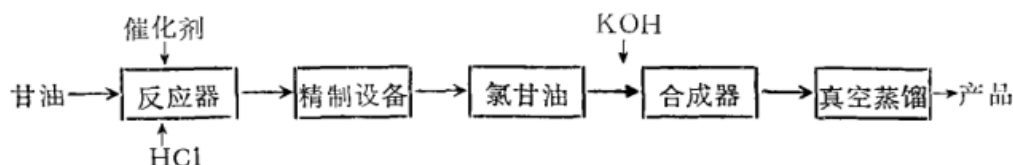


图 3 丙三醇一氯代产物低温脱氯化氢法制备缩水甘油 工艺流程示意图[13]

王石发等通过 3-氯-1,2-丙二醇和氢氧化钠水溶液在室温下的反应成功制备出了缩水甘油产物。对 3-氯-1,2-丙二醇和氢氧化钠水溶液不断进行搅拌, 反应完成后, 将多余的氢氧化钠用 10% 的盐酸中和, 然后用旋转式蒸发仪去除水分并过滤出氯化钠。最后进行减压分馏即可。其收率可达 85%~86%, 纯度可达 96.8%[14]。

韩国 Erst 公司采用二氯甲烷作溶剂, 以磷酸三钾 ( $K_3PO_4$ ) 取代氢氧化钠与 3-氯-1,2-丙二醇发生化学反应, 搅拌回流 3h, 再进行脱盐以及减压蒸馏, 以此获得缩水甘油可达到 80% 以上的收率[15]。

比利时 Solvay 公司研发出一种 Epicerol 工艺 (如图 4), 它是在不用氯气的情况下, 利用 Brønsted 或 Lewis 酸的催化作用, 将氯化氢与甘油进行一次合成制取中间体一氯丙二醇, 无需使用氯气。另外, 本方法所生产的氯化物含量很低, 可以大幅度降低用水和污水的处置。由于在 100℃-200℃ 高压下的液体反应中, 环氧氯丙烷可以通过缩水甘油与 10% 的稀苛性钠反应水解成甘油。利用该原理, 使得 Epicerol 工艺中, 2-氯-1,3-丙二醇能够被回收并使用 KOH 的醇溶液在室温下以 90% 的高收率和 99% 的选择性被处理[16]。

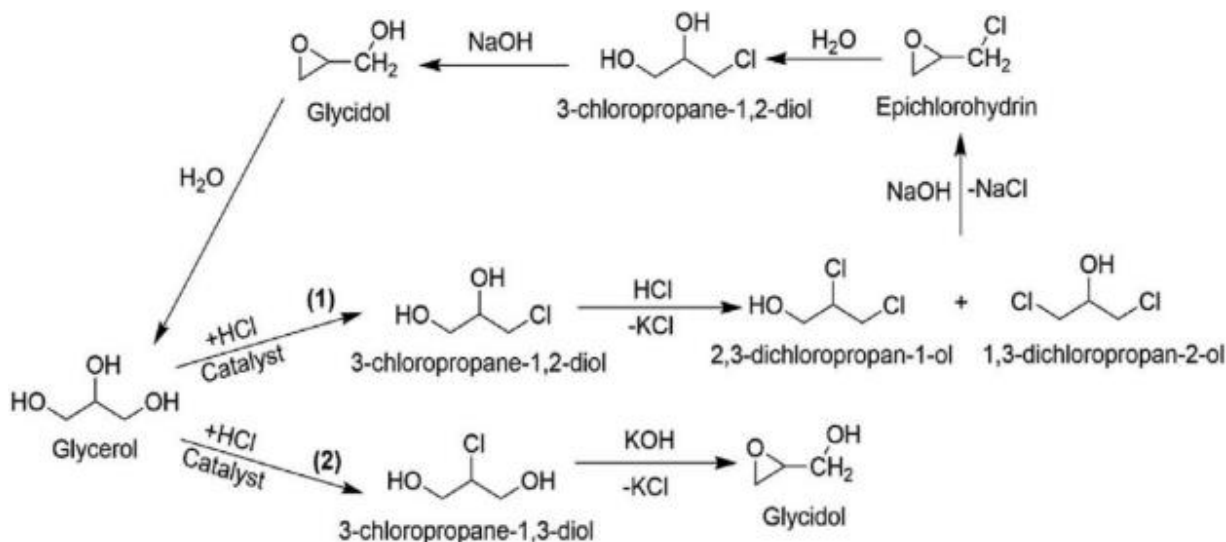


图 4 Epicerol 工艺制备缩水甘油 反应原理[16]

文献还报道了一种合成碳酸甘油酯, 同时通过 2-氯-1,3-丙二醇与  $K_2CO_3$  的反应能够从甘油和二氧化碳



中提取缩水甘油的方法[17]。在 80℃ 的条件下反应 30min, 以 3:1 的 2-氯-1,3-丙二醇/ $K_2CO_3$  摩尔比能够获得 80% 的碳酸甘油酯产率和 0.56mol 缩水甘油/mol 碳酸甘油。这种替代方案可以直接从空气中捕获  $CO_2$ , 因此可以与碳排放密集的行业相结合。

### 3.2 甘油的盐酸氯代制取 3-氯-1, 2-丙二醇再合成缩水甘油

考虑到操作的方便性和安全性, 人们研究了甘油与盐酸溶液直接进行氯化反应以此来制备中间体 3-氯-1,2-丙二醇。

李迪等人以甘油为主要原料, 在醋酸的催化下, 首先与盐酸氯化, 得到 3-氯-1,2-丙二醇中间物, 再将多余的盐酸处理为高浓度的盐酸进行回收利用。接着, 使中间产物 3-氯-1,2-丙二醇与氢氧化钠发生闭环反应, 再将反应产物减压蒸馏, 最终可得缩水甘油产物。且反应过程中使温度尽可能接近室温能够有效防止副反应的发生。最终其收率高达 56.1%[12]。

## 4 碳酸甘油酯法

在对碳酸甘油酯的合成进行探讨时发现, 在生产碳酸甘油酯的过程中, 会产生缩水甘油。在此基础上, Climent 等人以水滑石为催化剂, 使碳酸乙烯酯与甘油进行酯交换反应合成碳酸甘油酯的同时, 得到了收率为 7% 的缩水甘油[18]。Ochoa-Gomez 等人研究三乙胺催化碳酸二甲酯和甘油发生酯交换反应合成碳酸甘油酯时, 也发现有缩水甘油的生成, 且缩水甘油的收率为 6%-10%[19]。进一步的实验表明, 在高温减压条件下, 碳酸甘油酯能制备出缩水甘油。此工艺要求首先用甘油与有机碳酸酯反应生成碳酸甘油酯, 然后在高温下除去二氧化碳, 然后经过两个步骤合成缩水甘油[20]。

在使用碳酸甘油酯法制备缩水甘油的过程中, 由于温度过高, 容易引起聚合, 同时二氧化碳的排放也会加剧温室效应, 但反应原料甘油具有成本低、易于获得的优点, 反应具有易于操作和可控的优点, 且收率高。甘油可与多种物质反应合成碳酸甘油酯, 可以将其分成光气法、羰基化法、酯交换法、氨基甲酸酯法等。通常工业生产中都选择使用酯交换法。而由于甘油与有机碳酸酯交换反应所用的原料不同, 其方法也不同。

## 5 缩水甘油酯水解法

手性缩水甘油正丁酸酯是一种天然物质。Jose 等人以猪胰岛素酶为载体, 通过将其与胶体结合的酶作为催化剂, 合成了一种缩水甘油。在此酶的催化下, 正丁酸甘油酯经水解, 获得了具有光学活性的缩水甘油和正丁酸。经分离、提纯等工艺, 获得了光学活性的缩水甘油, 且光学纯度可达 99% 以上[21]。

## 6 甘露醇法

戴华成等人采用便宜、易获得的 D-甘露醇与丙酮发生化学反应, 经过缩酮保护、氧化链断裂、还原、磺酰化、水解、环化等 6 个步骤合成了光学纯缩水甘油[22](如图 5)。反应的起始原料甘露醇具有非常高的光学纯度, 可用于实际生产。但是该方法合成路径过长, 中间体和产物的纯化过程复杂。在酸性和碱性环境下, 反应产物和中间产物极易产生差向异构现象, 并有可能出现外消旋现象, 从而使其不能得到所需要的手性化合物。

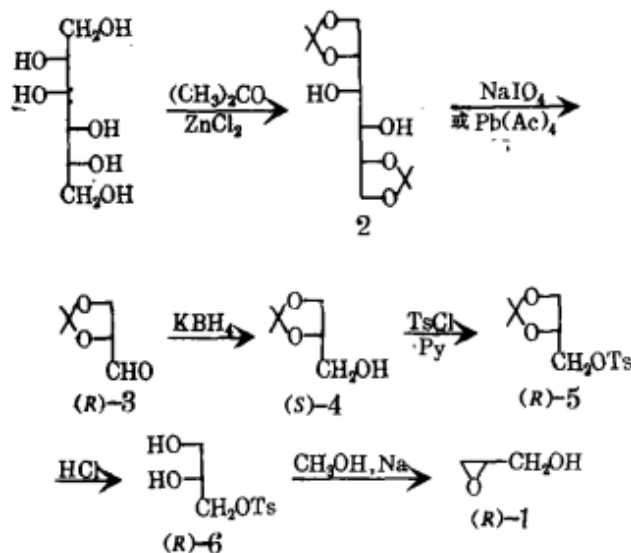


图 5 甘露醇法制备缩水甘油 反应原理[22]

## 7 甘油气相法

为了减少反应步骤和时间, 通过避免高催化剂价格和压力, Kostyniuk 等人提出了通过使用  $SiO_2/Al_2O_3$  的 Cs-ZSM-5 沸石催化剂在气相填充床连续流动反应器一步将甘油气相转化为缩水甘油(如图 6)[23]。缩水甘油首次采用“绿色”一步法由甘油气相合成。20wt%

的 Cs/HZSM-5(1500)催化剂在缩水甘油生产中显示出可喜的结果, 在 86.3%的转化率下, 达到的最高缩水甘油产率为 40.4%。

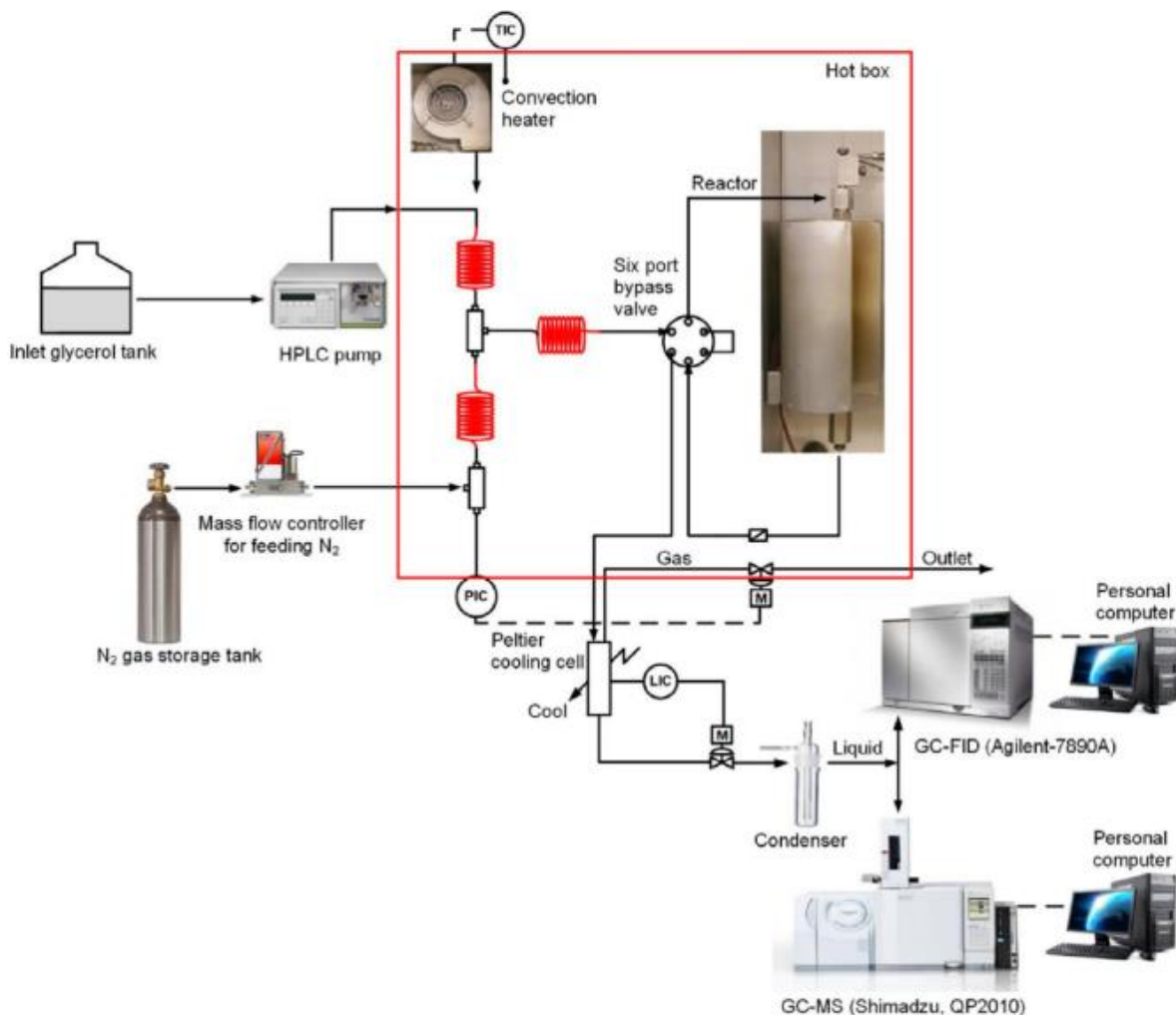


图 6 甘油气相转化为缩水甘油的填充床反应系统[23]

## 8 结论与展望

随着近年来生物柴油需求量增多, 多余的甘油副产品的量也日益增加, 已经呈现过剩趋势。甘油是一种可再生的有机多元醇, 无毒、无害、价格低廉且易于获得。因此, 我们可以通过积极开发利用甘油来提高甘油及其衍生物的附加值, 加大对于用甘油替代石油化工产品的新工艺和新方法的研究力度, 以此来提高甘油的质量、效益和产能, 使其得到实现大规模的应用。

目前, 国内外生产缩水甘油的工艺包括丙烯醇环氧化, 丙烯醛环氧化后加氢, 一氯丙二醇脱氯化氢, 环氧丙醇酯水解等。工业生产上则主要采取以丙烯醇

为原料, 双氧水作环氧剂, 在催化剂作用下进行环氧化反应合成缩水甘油。其原料丙烯醇的价格较高, 其成本高, 从而不可避免的导致缩水甘油生产成本低, 不能满足市场需求。同时制备阶段中不可避免地会产生有毒且不环保的化合物, 如丙烯醇、盐酸和氢氧化钾等, 污染工业环境, 不符合绿色化学和环保政策的指导方针, 造成处理步骤昂贵和设备腐蚀等问题。甘油是一种很好的替代如丙烯醇和丙烯醛等这些石油化工产品来生产缩水甘油的原料。因此当下, 应该大力开发研究以甘油为基本原料合成缩水甘油的绿色合成工艺方法, 并开发出更高效、更高选择性的催化剂。在此基础上, 重点对甘油与碳酸二甲酯合成碳酸甘油酯和缩水甘油的新工艺进行深入的探索。

## 参考文献

- [1] 陈正中, 张健丁, 张建红. 生物柴油副产物甘油的充分利用[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16 (12): 3.
- [2] 车飞, 张景清. 月桂基缩水甘油醚的合成及应用 [C]. // 2005 黄山国际表面活性剂会暨第十六次全国工业表面活性剂发展研讨会论文集. 2005:461-462.
- [3] Lari G M, Pastore G, Haus M, et al. Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11 (5): 1012-1029.
- [4] 周喜, 戴友志, 胡建明,等. 一种合成缩水甘油的方法: CN, CN103242266 A [P]. 2013-08-14.
- [5] 王波, 申越, 孙建奎,等. 一种制备甘油碳酸酯的方法: CN, CN103467435 A [P]. 2013-12-25.
- [6] 沈国良, 刘佳鑫, 朱天宏,等. 环氧丙醇的合成与应用研究[J]. 精细石油化工进展, 2020(1): 7.
- [7] Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides: US, US4410501 A[P]. 1983.
- [8] 程月明, 王磊, 于大海,等. 酶法与化学法联合制备环氧丙醇 [J]. 吉林大学学报: 理学版, 2007, 045 (004): 681-685.
- [9] Fajdek A, Wróblewska A, Milchert E. Selective liquid-phase oxidation of allyl alcohol to glycidol over MWW type titanosilicalite [J]. *Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis*, 2011, 103 (2):451-462.
- [10] 陈晓晖, 范志勇, 魏可镁. 烯丙醇在 Ti-MWW 催化剂上的环氧化反应 [J]. 石油化工, 2006(3): 255-259.
- [11] 乐治平, 夏汉贵, 洪立智. W/MCM-41 催化丙烯醇环氧化 [J]. 南昌大学学报: 理科版, 2009, 33 (1): 3.
- [12] 李迪, 王传柱, 程振朔,等. 由甘油制备缩水甘油的工艺 [J]. 2010, 29 (z1): 176-181.
- [13] 陈鸿翔. 缩水甘油的研制 [J]. 福建化工, 1993 (2): 2.
- [14] 王石发, 李艳苹, 张明光. (R)-(-)-3-氯-1,2-丙二醇合成 (S)-(+)-缩水甘油对甲苯磺酸酯的研究 [J]. 现代化工, 2007 (10): 36-37.
- [15] 李浩诚, 尹振源, 金成镇,等. 一种制备缩水甘油衍生物的方法: CN, CN101044130 A [P]. 2007-09-26.
- [16] Cespi D, Cucciniello R, Ricciardi M, et al. A simplified early stage assessment of process intensification: glycidol as a value-added product from epichlorohydrin industry wastes [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18 (16): 4559-4570.
- [17] Gomez-Jimenez-Aberasturi O, Ochoa-Gomez J, Pesquera-Rodríguez A, et al. Solvent-free synthesis of glycerol carbonate and glycidol from 3-chloro-1,2-propanediol and potassium (hydrogen) carbonate [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85 (12): 1663-1670.
- [18] Climent M J, Corma A, Frutos P D, et al. Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 269 (1): 140-149.
- [19] Ochoa-Gomez J, Gomez-Jimenez-Aberasturi, et al. Synthesis of glycerol 1,2-carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate using triethylamine as a facile separable homogeneous catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14 (12): 3368-3376.
- [20] 褚昭宁. 甘油法合成缩水甘油的研究 [D]. 江南大学, 2009.
- [21] Jose M P, Rosar L S, Cesa R. Synthesis of enantiomerically pure glycidol via a fully enantioselective lipase-catalyzed resolution [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2005, 16(4): 869-874.
- [22] 戴华成, 舒平, 黄启华. 环氧丙醇的制备[J]. 化学试剂, 1993, 15 (6): 377-378.
- [23] Kostyniuk A, Bajec D, Djinovi P, et al. One-step synthesis of glycidol from glycerol in a gas-phase packed-bed continuous flow reactor over HZSM-5 zeolite catalysts modified by CsNO<sub>3</sub> [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124945.