

研究论文

# 含氨高温液态水中苯乙腈水解反应动力学

任浩明, 吕秀阳

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** 针对高温液态水中苯乙腈无催化水解制备苯乙酸存在反应速度慢的问题, 提出了一个含氨高温液态水中苯乙腈水解制备苯乙酰胺和苯乙酸的新方法。系统地测定了 433.15 ~ 493.15 K 范围内、不同氨浓度下苯乙腈及其水解的中间产物苯乙酰胺的水解反应动力学数据。从苯乙腈水解反应动力学数据可见, 苯乙酰胺的收率从未加入氨时的 26.9% 增加到氨浓度为 919.4 mg · L<sup>-1</sup> 时的 50.8%。通过动力学拟合表明, 氨的加入主要提高了苯乙腈水解产生苯乙酰胺的速度, 而对苯乙酰胺进一步水解产生苯乙酸的影响相对较小, 因而可以通过优化工艺条件得到较高的苯乙酰胺收率。同时, 无催化时一级反应动力学方程能较好地拟合苯乙腈水解反应动力学数据, 而加入氨水的情况下用二级反应动力学方程能更好地拟合动力学数据, 氨加入量为 229.8 mg · L<sup>-1</sup> 时苯乙腈和苯乙酰胺水解反应活化能分别降低至 57.2 kJ · mol<sup>-1</sup> 和 67.7 kJ · mol<sup>-1</sup>, 因而氨的加入有可能改变了苯乙腈水解反应的途径。新方法不仅能为苯乙酰胺和苯乙酸的绿色制备提供基础数据, 同时对提高高温液态水中有机合成反应的应用价值有一定的推动作用。

**关键词:** 含氨高温液态水; 苯乙腈; 苯乙酰胺; 苯乙酸; 反应动力学

**中图分类号:** TQ 032; O 643.32

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-1157 (2009) 06-0000-0

## Kinetics of phenylacetonitrile hydrolysis in NH<sub>3</sub>-enriched high temperature liquid water

REN Haoming, Lü Xiuyang

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of slow reaction rate for non-catalyzed hydrolysis of phenylacetonitrile in high temperature liquid water (HTLW), a new method was proposed to accelerate the reaction by the addition of NH<sub>3</sub> to the HTLW. Hydrolysis kinetics of phenylacetonitrile and phenylacetamide as its intermediate at different temperatures and ammonia concentrations was determined. From the kinetics data of phenylacetonitrile hydrolysis, the yield of phenylacetamide increased from 26.9% without addition of ammonia to 50.8% at the ammonia concentration of 919.4 mg · L<sup>-1</sup>. From the kinetics analysis, the addition of ammonia could greatly promote the reaction rate of phenylacetonitrile hydrolysis to phenylacetamide, but have relatively small impact on the hydrolysis of phenylacetamide to phenylacetic acid, indicating possibly a higher yield of phenylacetamide. For non-catalyzed hydrolysis of phenylacetonitrile in HTLW, the kinetics data were in good agreement with the first order kinetic equation, but second order kinetic equation fitted the data well for phenylacetonitrile hydrolysis in NH<sub>3</sub>-enriched HTLW. At the ammonia concentration of 229.8 mg · L<sup>-1</sup>, the activation energies for

2008-12-22 收到初稿, 2009-02-26 收到修改稿。

**联系人:** 吕秀阳。第一作者: 任浩明 (1981-), 男, 博士研究生。

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (20674068); 浙江省自然科学基金项目 (R4080110)。

**Received date:** 2008-12-22.

**Corresponding author:** Prof. Lü Xiuyang. **E-mail:** luxiuyang@zju.edu.cn

**Foundation item:** supported by the National Natural Science Foundation of China (20674068) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (R4080110).

phenylacetonitrile and phenylacetamide hydrolysis lowered to  $57.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $67.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectively. All these data gave hints that the addition of ammonia to HTLW may change the pathway of phenylacetonitrile hydrolysis. This work will not only provide basic data for environmentally benign preparation of phenylacetamide and phenylacetic acid, but also improve the applicability of organic synthesis in HTLW.

**Key words:**  $\text{NH}_3$ -enriched high temperature liquid water; phenylacetonitrile; phenylacetamide; phenylacetic acid; kinetics

## 引 言

腈类水解是制备酰胺和羧酸的常用方法<sup>[1-2]</sup>。苯乙腈水解产物苯乙酰胺和苯乙酸是重要的有机化工原料,在医药、工农业生产上具有广泛的用途<sup>[3]</sup>。在医药工业中,苯乙酸是青霉素发酵的前体物质,同时苯乙酸可用于制备高性能工程塑料固化剂、荧光增白剂、燃料和感光材料显示剂等。苯乙酸的合成一直受到重视,目前苯乙酸的生产方法多达十几种,工业化的方法主要包括氯苄-氰化钠法水解法和氯苄羰基合成法<sup>[4]</sup>,这些方法存在催化剂回收困难,反应过程污染严重等问题。苯乙酰胺主要用作医药、农药、香料中间体,如在医药工业中作为青霉素 G 的培养基、合成镇静药物苯巴比妥和农药稻丰散的原料。目前苯乙酰胺已工业化的主要方法有苯乙腈酸/碱催化水解法、苯乙烯法等,但这些方法存在副产物较多、反应过程污染严重等问题。

高温液态水通常是指温度在  $150 \sim 350^\circ\text{C}$  之间的压缩液态水,它自身具有酸催化与碱催化的功能、能同时溶解有机物和无机物以及物性的可调性等<sup>[5-7]</sup>特性,因而在反应、分离、废弃物再资源化等领域具有广阔的应用前景<sup>[8-9]</sup>。Krämer 等<sup>[10]</sup>、Klein 等<sup>[11]</sup>和吕秀阳等<sup>[12]</sup>研究了高温液态水中腈类的水解反应,发现在不加任何酸碱催化剂的条件下,可成功地进行腈的水解,但存在反应速度慢、副反应较多等问题,影响了该技术的工业化应用。吕秀阳等<sup>[13]</sup>提出了一种新的环境友好介质——含氨高温液态水 ( $\text{NH}_3$ -HTLW)。由于氨易于回收利用,因而介质保持了高温液态水原有的绿色性,同时由于氨的加入可大大提高介质的碱性,从而提高碱催化有机合成反应的速度,减少副反应的发生。本文首次研究了含氨高温液态水中腈类化合物的水解,旨在提高高温液态水中有机合成反应的应

用价值,并为苯乙酰胺和苯乙酸的绿色制备提供基础数据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

苯乙腈: 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; 苯乙酸: 上海凌峰化学试剂有限公司 ( $\geq 99.5\%$ ); 苯乙酰胺: 江苏金坛化工厂 ( $\geq 98.0\%$ ); 甲醇、乙腈: Merck, 色谱纯; 磷酸: 上海试剂厂, 分析纯; 氨水: 杭州长征化工厂, 分析纯。

### 1.2 装置与实验过程

实验装置如图 1 所示。实验过程中,先关闭除 V3、V4 外的所有阀门,通过 V4 抽真空以除去反应装置中的空气。关闭 V4,用计量泵向反应釜中加入一定量的含氨去离子水,加热至反应温度后,用计量泵迅速打入一定量的苯乙腈,然后用 20 ml 去离子水冲洗管线,体系温度很快达到反应温度。取样时先用约 2 ml 溶液冲洗管线,再取 2~3 ml 样品,冷却器使样品温度迅速降低,以避免样品气化带来的误差。取样后压力的变化由高压氮气钢瓶补偿。

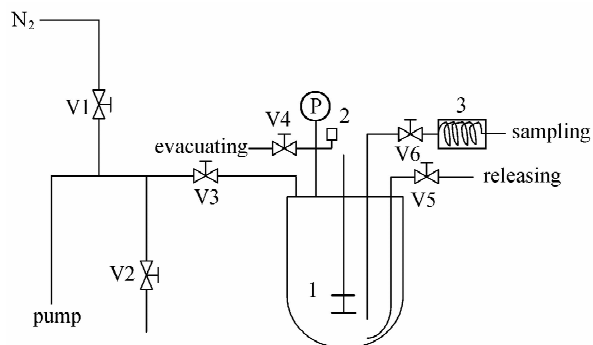


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus  
1—reactor; 2—pressure relief valve; 3—cooler;  
V1~V6—high pressure valve; P—pressure gauge

### 1.3 分析检测方法

水解产物由 GC/MS (Agilent 6890GC/5973MSD 气质联用仪) 和标准品对照定性。由 Agilent1100 定量分析, 它由自动进样器 (G1313A)、四元泵 (G1311A)、柱温箱 (G1316A)、UV 检测器等组成。采用的液相色谱条件为: KNAUER-C<sub>18</sub> 色谱柱 (4 mm×250 mm); 流动相磷酸水溶液 (1 g·L<sup>-1</sup>) / 甲醇/乙腈体积比为 57/38/5; 流速 0.6 ml·min<sup>-1</sup>; 柱温 35℃; 进样量 10 μl; 检测波长 210 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨加入量对苯乙腈水解反应的影响

在压力 8 MPa、苯乙腈初始浓度 0.50 mg·ml<sup>-1</sup>、反应温度为 473.15 K 下, 测定了不同氨加入量时苯乙腈的水解反应动力学数据, 图 2~图 4 分别为不同氨加入量下苯乙腈转化率、苯乙酰胺和苯乙酸收率随反应时间的变化。

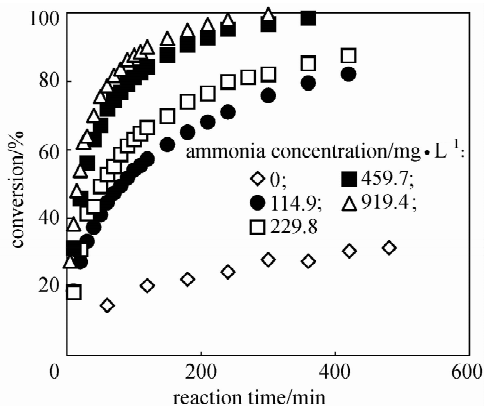


图 2 氨的加入量和反应时间对苯乙腈转化率的影响

Fig. 2 Effect of ammonia concentration and residence time on phenylacetonitrile conversion

从图 2 可以看出, 氨加入量对苯乙腈的水解反应影响较大。在反应时间 180 min 时, 无催化下苯乙腈的转化率只有 22.2%, 氨浓度为 459.7 mg·ml<sup>-1</sup> 下转化率达 90.6%, 而 919.4 mg·ml<sup>-1</sup> 下转化率达到 94.9%。由图 3 可见, 苯乙酰胺的收率有一极大值, 随着氨加入量的增加, 极大值变大, 而达到极大值的时间缩短, 在本实验范围内苯乙酰胺的最大收率为 50.8%。由图 4 可见, 苯乙酸的收率随着时间的延长而增大, 不同的氨加入量下都可达到较高的收率。

### 2.2 氨加入量对苯乙酰胺水解反应的影响

为了进一步研究苯乙腈水解反应动力学, 在与

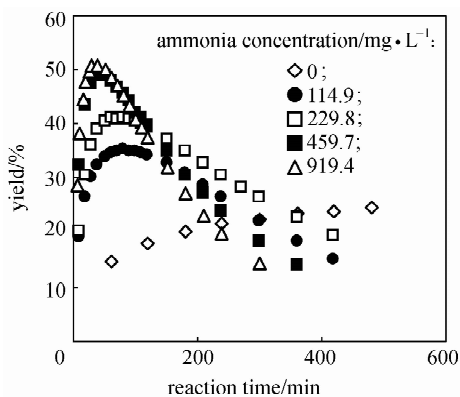


图 3 氨的加入量和反应时间对苯乙腈水解产物苯乙酰胺收率的影响

Fig. 3 Effect of ammonia concentration and residence time on phenylacetamide yield of phenylacetonitrile hydrolysis

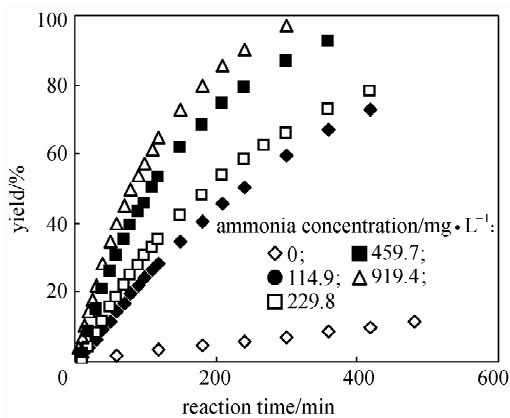


图 4 氨的加入量和反应时间对苯乙腈水解产物苯乙酸收率的影响

Fig. 4 Effect of ammonia concentration and residence time on phenylacetic yield of phenylacetonitrile hydrolysis

苯乙腈水解相同的条件下, 测定了苯乙酰胺在不同氨加入量下的水解反应动力学数据, 图 5 为不同氨加入量和反应时间对苯乙酰胺转化率的影响, 图 6 为不同氨加入量和反应时间对苯乙酸收率的影响。从图 5 可以看出, 氨加入量对苯乙酰胺转化率有明显的影响, 在氨含量为 919.4 mg·L<sup>-1</sup> 时, 反应在 4 h 时间内转化率就已超过 95%, 而无催化下反应 4 h 的转化率只有 32.6%。从图 6 可以看出苯乙酰胺水解生成苯乙酸具有很好的选择性, 同时苯乙酸在高温液态水中具有较好的稳定性。

### 2.3 氨催化下反应温度对苯乙腈水解的影响

在压力 8 MPa、苯乙腈初始浓度 0.50 mg·ml<sup>-1</sup> 下, 氨加入量为 229.8 mg·L<sup>-1</sup>, 测定了

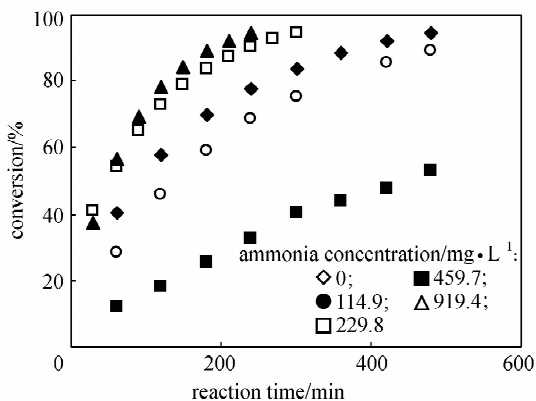


图 5 氨的加入量和反应时间对苯乙酰胺转化率的影响  
Fig. 5 Effect of ammonia concentration and residence time on phenylacetamide conversion

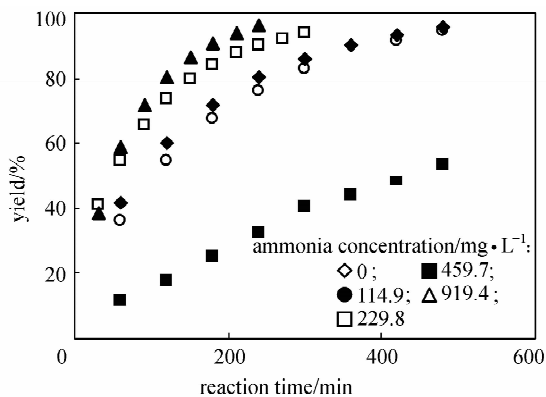


图 6 氨的加入量和反应时间对苯乙酰胺水解产物苯乙酸收率的影响  
Fig. 6 Effect of ammonia concentration and residence time on phenylacetic yield of phenylacetamide hydrolysis

433.15 ~ 493.15 K 温度下苯乙腈的水解反应动力学数据, 图 7~图 9 分别为不同温度下苯乙腈转化率、苯乙酰胺和苯乙酸收率随反应时间的变化。

从图 7 可以看出, 温度对苯乙腈的水解反应有很大的影响, 在反应时间 180 min 下, 493.15 K 时苯乙腈的转化率已经达到 80% 以上, 而 433.15 K 时的转化率只有 48.5%。从图 8 可见苯乙酰胺的收率有一极大值, 随着温度的升高, 极大值变小, 而达到极大值的时间缩短, 氨加入量为 229.8 mg · L<sup>-1</sup> 时在本实验范围内苯乙酰胺的最大收率为 45.9%。从图 9 可见苯乙酸的收率随着时间的延长而增大, 只要反应时间足够不同的温度下都可以达到较高的收率。

#### 2.4 氨催化下反应温度对苯乙酰胺水解的影响

在与苯乙腈水解一样的反应条件下, 氨加入量

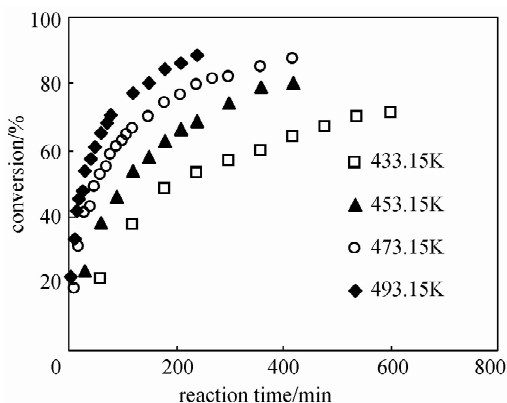


图 7 氨催化下温度和时间对苯乙腈转化率的影响  
Fig. 7 Effect of temperature and reaction time on phenylacetonitrile conversion with ammonia concentration at 229.8 mg · L<sup>-1</sup>

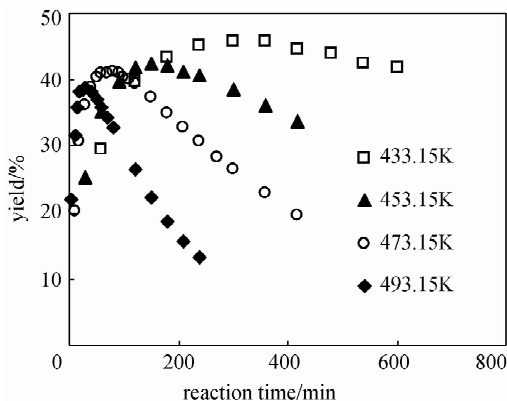


图 8 氨催化下温度和时间对苯乙腈水解产物苯乙酰胺收率的影响  
Fig. 8 Effect of temperature and reaction time on phenylacetamide yield of phenylacetonitrile hydrolysis with ammonia concentration at 229.8 mg · L<sup>-1</sup>

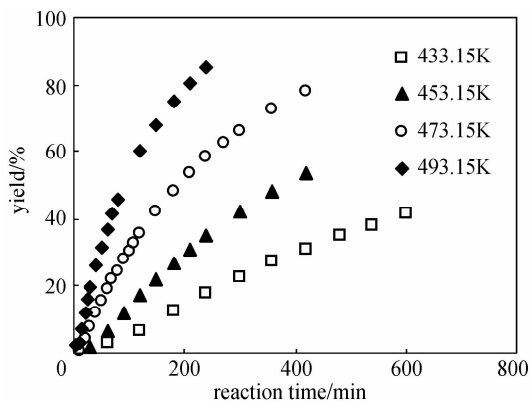


图 9 氨催化下温度和时间对苯乙腈水解产物苯乙酸收率的影响  
Fig. 9 Effect of temperature and time on yield of phenylacetic acid of phenylacetonitrile hydrolysis with ammonia concentration at 229.8 mg · L<sup>-1</sup>



为  $229.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，测定了苯乙酰胺在  $433.15 \sim 493.15 \text{ K}$  温度下的水解反应动力学数据，图 10 为温度和反应时间对苯乙酰胺转化率的影响，图 11 为温度和反应时间对苯乙酸收率的影响。从图 10 可以看出，温度是影响苯乙酰胺转化率的重要因素，在反应温度为  $493.15 \text{ K}$  时，反应在  $4 \text{ h}$  时间内转化率就已超过  $95\%$ ，而  $433.15 \text{ K}$ ，反应  $4 \text{ h}$  的转化率只有  $32.7\%$ 。从图 11 可以看出苯乙酰胺水解生成苯乙酸具有很好的选择性。

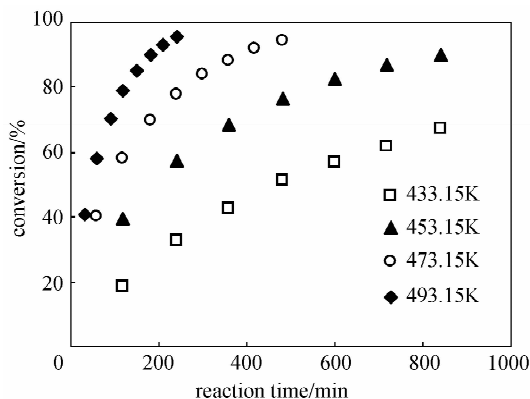


图 10 氨催化下温度和时间对苯乙酰胺转化率的影响

Fig. 10 Effect of temperature and reaction time on phenylacetamide conversion with ammonia concentration at  $229.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

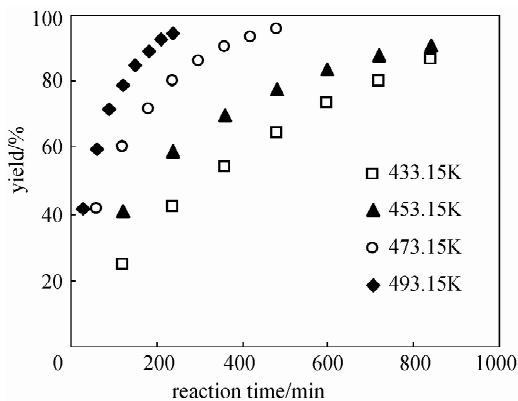
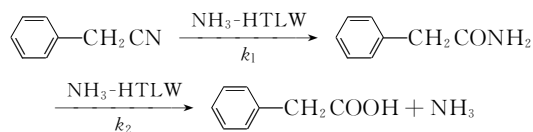


图 11 氨催化下温度和时间对苯乙酰胺水解产物苯乙酸收率的影响

Fig. 11 Effect of temperature and reaction time on phenylacetic acid yield of phenylacetamide hydrolysis with ammonia concentration at  $229.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

## 2.5 反应动力学

苯乙腈的水解反应是一个典型的连串反应，中间产物是苯乙酰胺，最终产物是苯乙酸，其水解反应式为



假定苯乙腈水解是  $n$  级反应，设  $C_A$ 、 $C_B$  和  $C_C$  分别为苯乙腈、苯乙酰胺和苯乙酸的浓度， $C_{A,0}$  为苯乙腈的起始浓度。其中第一步苯乙腈水解反应速率可以表达为

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^n \quad (9)$$

这里采用相关系数比较法进行反应级数的确定，由于反应级数  $n=1$  时， $\ln C-t$  为线性关系， $n \neq 1$  时， $C^{1-n}-t$  为线性关系，则可分别计算不同  $n$  时线性回归的相关系数  $R^2$ ，从而确定反应级数。以图 7 中  $473.15 \text{ K}$  下的动力学数据为例，表 1 为采用不同反应级数回归时得到的相关系数。从表 1 可以确认氨催化情况下苯乙腈水解的反应级数为二级，而在无催化下高温液态水中苯乙腈的水解是一级反应<sup>[12]</sup>。以  $1/x-t$  拟合苯乙腈不同温度下水解数据（图 7）得到图 12 从而求得  $k_1$ （表 2）。用类似方法处理不同温度下氨催化下的苯乙酰胺水解数据（图 10），可以证明苯乙酰胺水解为一级反应，以  $\ln(1-x)$  对反应时间  $t$  作图，拟合图 10 的实验数据可以求得  $k_2$ （表 3）。另外对不同氨浓度下的苯乙腈水解（图 2）和苯乙酰胺水解（图 5）进行处理，得到的  $k_1$  和  $k_2$  分别见表 2 和表 3。

表 1 473.15 K 下采用不同反应级数回归时得到的相关系数  
Table 1 Correlation coefficients with different reaction order at 473.15 K

$n$	$R^2$
0	0.7777
0.5	0.8739
1	0.9474
1.5	0.9888
2	0.9965
2.5	0.9754

用 Arrhenius 方程关联表 2、表 3 中的数据，如图 13 所示，可得到氨浓度为  $229.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时苯乙腈水解的活化能  $E_{a1}$  和苯乙酰胺水解的活化能  $E_{a2}$  分别为  $57.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $67.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，指前因子分别为  $3.44 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$  和  $1.78 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ ；无催化情况下高温液态水中苯乙腈水解<sup>[12]</sup> 的活化能  $E_{a1}$  和苯乙酰胺水解的  $E_{a2}$  分别为  $64.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $82.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，可见氨催化下活化

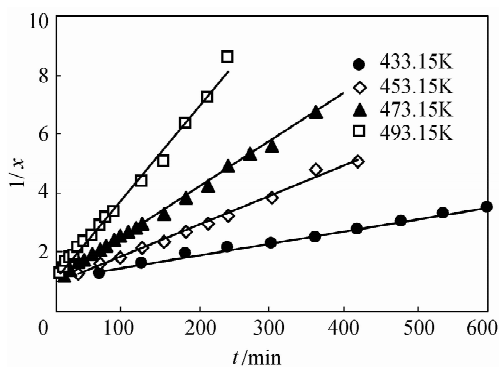


图 12 氨催化的苯乙腈水解反应动力学数据拟合  
Fig. 12 Kinetic fitting for phenylacetone nitrile hydrolysis with ammonia concentration at 229.8 mg · L<sup>-1</sup>

表 2 不同温度和氨加入量下苯乙腈水解反应速率常数  
Table 2 Evaluated *k*<sub>1</sub> of phenylacetone nitrile hydrolysis at different temperature and ammonia concentration

NH <sub>3</sub> /mg · L <sup>-1</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> /min <sup>-1</sup>			
	433.15 K	453.15 K	473.15 K	493.15 K
0	0.00029	0.00066	0.00126	0.00254
114.9	ND <sup>①</sup>	ND	0.01017	ND
229.8	0.00397	0.00997	0.01566	0.02911
459.7	ND	ND	0.04593	ND
919.4	ND	ND	0.07277	ND

① ND: not determined.

表 3 不同温度和氨加入量下苯乙酰胺水解反应速率常数  
Table 3 Evaluated *k*<sub>2</sub> of phenylacetamide hydrolysis at different temperature and ammonia concentration

NH <sub>3</sub> /mg · L <sup>-1</sup>	<i>k</i> <sub>2</sub> /min <sup>-1</sup>			
	433.15 K	453.15 K	473.15 K	493.15 K
0	0.00015	0.00038	0.00157	0.00322
114.9	ND <sup>①</sup>	ND	0.00445	ND
229.8	0.00123	0.00252	0.00556	0.01205
459.7	ND	ND	0.00886	ND
919.4	ND	ND	0.01171	ND

① ND: not determined.

能均有明显降低。

高温液态水中无催化时苯乙腈和苯乙酰胺水解反应<sup>[12]</sup>

$$-\frac{dC_A}{dt} = 1.76 \times 10^4 \exp(-6.44 \times 10^4/RT)C_A$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = 1.90 \times 10^6 \exp(-8.24 \times 10^4/RT)C_B$$

高温液态水中氨催化（浓度为 229.8 mg · L<sup>-1</sup>）下苯乙腈和苯乙酰胺水解反应

$$-\frac{dC_A}{dt} = 3.44 \times 10^4 \exp(-5.72 \times 10^4/RT)C_A$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = 1.78 \times 10^5 \exp(-6.77 \times 10^4/RT)C_B$$

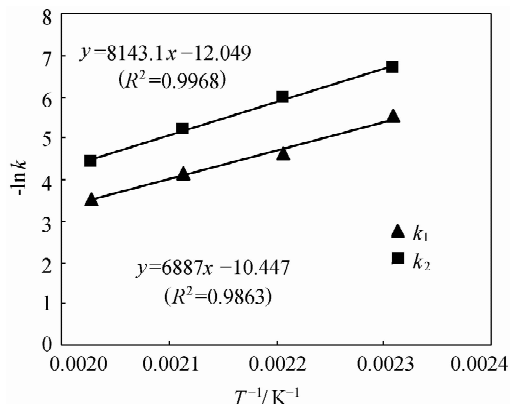


图 13 氨催化下苯乙腈水解反应的 Arrhenius 图  
Fig. 13 Arrhenius plot for phenylacetone nitrile hydrolysis with ammonia concentration at 229.8 mg · L<sup>-1</sup>

另外氨的加入会提高溶液中的氢氧根离子的浓度，因而会加快反应的速度，图 14 为 NH<sub>3</sub> 浓度对反应速率的影响，可以看出随着 NH<sub>3</sub> 加入量的增加，速率常数随之增大，同时可以比较看出氨的加入对 *k*<sub>1</sub> 的影响明显大于 *k*<sub>2</sub>，所以使中间产物苯乙酰胺的产率随氨加入量而增加。为了更清楚的表示出这种加速作用，通过计算含氨高温液态水的 pOH 值<sup>[13]</sup>，将速率常数对 pOH 值作图于图 15，同样可以看出随 pOH 值的减小，速率常数随之增大，pOH 对 *k*<sub>1</sub> 的影响明显大于 *k*<sub>2</sub>。

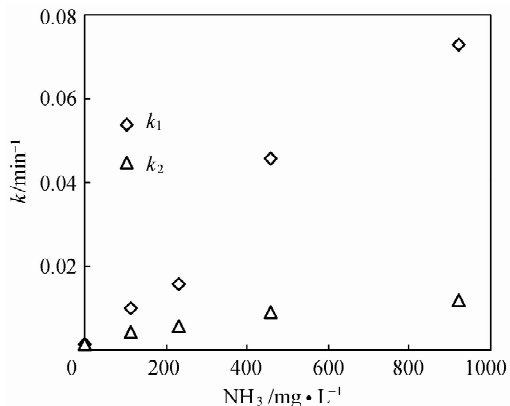


图 14 速率常数与氨浓度的关系  
Fig. 14 Plot of rate constants versus ammonia concentration

## 2.6 讨论

本文对含氨高温液态水介质中的有机合成反应进行了研究，由于氨易于通过加热气化、水吸收回

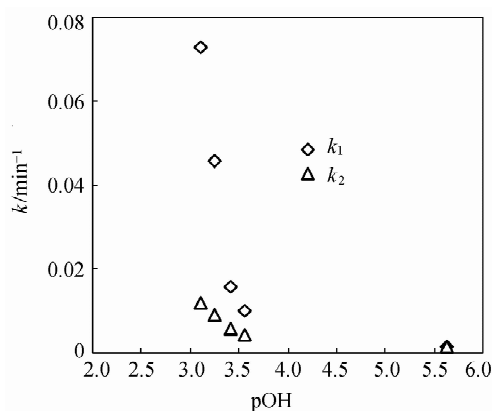


图15 速率常数与pOH值的关系

Fig. 15 Plot of rate constants versus pOH

收利用,因而含氨高温液态水介质是一个环境友好的新介质。由于氨的加入增加了介质的碱性,因而对碱催化的有机合成反应有良好的催化作用,可以大幅度提高高温液态水介质中有机合成反应的速度,降低副反应的发生,提高其应用价值。

对于苯乙腈水解反应,氨的加入大大提高了苯乙腈水解产生苯乙酰胺的速度,而对苯乙酰胺进一步水解产生苯乙酸的影响相对较小,因而可以通过优化工艺条件得到较高的苯乙酰胺收率。同时,无催化时一级反应动力学方程能较好地拟合苯乙腈水解反应动力学数据,而加入氨水的条件下用二级反应动力学方程能更好地拟合动力学数据,且反应活化能有所降低,因而氨的加入有可能改变了苯乙腈水解反应的途径。

介质中的氨可与产物中的羧酸生成铵盐,产物分离时需要先进行酸化处理。

### 3 结 论

(1) 提出了一个含氨高温液态水中苯乙腈水解制备苯乙酰胺和苯乙酸的新方法,由于氨易于回收利用该方法具有环境友好的特点。

(2) 通过动力学分析表明,氨的加入主要提高苯乙腈水解产生苯乙酰胺的速度,而对苯乙酰胺进一步水解产生苯乙酸的影响相对较小,因而可以通过优化工艺条件得到较高的苯乙酰胺收率。

(3) 氨的加入有可能改变了苯乙腈水解反应的途径。

#### 符 号 说 明

$E_{a1}$ ——苯乙腈水解为苯乙酰胺的活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E_{a2}$ ——苯乙酰胺水解为苯乙酸的活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$k_1$ ——苯乙腈水解为苯乙酰胺的速率常数,  $\text{min}^{-1}$

$k_2$ ——苯乙酰胺水解为苯乙酸的速率常数,  $\text{min}^{-1}$

$T$ ——反应温度, K

$t$ ——反应时间, min

$x$ ——转化率

#### References

- [1] Duan P G, Wang X, Dai L Y. Noncatalytic hydrolysis of iminodiacetonitrile in near-critical water—a green process for the manufacture of iminodiacetic acid. *Chemical Engineering & Technology*, 2007, **30** (2): 265-269
- [2] Venardou E, Garcia-Verdugo E, Barlow S J, Gorbaty Y E, Poliakov M. On-line monitoring of the hydrolysis of acetonitrile in near-critical water using Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 2004, **35** (2): 103-109
- [3] Lu Junmin (陆军民). Summarization on the methods for production of phenylacetic acid. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2001, **30** (2): 10-12
- [4] Ma Hezhen (马和珍), Feng Yuanliang (冯元良). Current technical situation and development method of domestic phenylacetic acid production. *Chemical Engineering (化学工程)*, 2000, **28** (4): 46-48
- [5] Savage P E. Organic chemical reactions in supercritical water. *Chemical Reviews*, 1999, **99** (2): 603-621
- [6] Gao Fei (高飞), Lü Xiuyang (吕秀阳). Kinetics of pinacol rearrangement in high temperature liquid water. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China) (化工学报)*, 2006, **57** (1): 57-60
- [7] Kramer P, Vogel H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 2000, **16** (3): 189-206
- [8] Gao Fei (高飞), Lü Xiuyang (吕秀阳). A novel process for synthesis of benzaldehyde in near-critical water. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2006, **20** (4): 544-547
- [9] Dai Z Y, Hatano B, Tagaya H. Catalytic dehydration of propylene glycol with salts in near-critical water. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **258** (2): 189-193
- [10] Krämer A, Mittelstädt S, Vogel H. Hydrolysis of nitriles in supercritical water. *Chemical Engineering & Technology*, 1998, **21** (6): 494-500
- [11] Iyer S D, Nicol G R, Klein M T. Hydrothermal reactions of 1-nitrobutane in high-temperature water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1996, **9**: 26-32
- [12] Shi Chaojun (石超君), Lü Xiuyang (吕秀阳). Kinetics of non-catalyzed hydrolysis of phenylacetoneitrile in near-critical water. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2009, **23** (2): 252-257
- [13] Lu X Y, Li Z, Gao F. Base-catalyzed reactions in  $\text{NH}_3$ -enriched near-critical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45** (12): 4145-4149