

Al 改性 Cu/SiO₂ 催化剂催化 二甘醇脱氢制对二氧环己酮的研究

孙中华¹, 吴中², 刘经纬³, 何天赐¹, 徐骏³, 钱俊峰¹, 何明阳^{1*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2.常州大学催化协同创新中心, 江苏常州 213164;
3.扬子石油化工股份有限公司, 江苏南京 210048)

摘要:通过共沉淀法对 Al 改性 Cu/SiO₂ 催化剂进行研究, 并利用 XRD、BET、TEM、ICP 等对催化剂进行表征。同时对催化剂进行二甘醇(DEG) 制备对二氧环己酮(PDO) 脱氢性能评价, 并对催化剂的制备工艺和脱氢反应工艺条件进行了优化。结果表明, 在共沉淀反应温度为 80℃、搅拌速度为 300 r/min、焙烧温度为 400℃、焙烧时间为 2 h、脱氢反应温度为 250℃、常压、DEG 液时空速为 0.4 h⁻¹、氢气空速为 240 h⁻¹ 的条件下, DEG 转化率达 97.2%, PDO 选择性达 96.4%。在最佳条件下催化剂连续反应 1 440 h 后, DEG 转化率和 PDO 选择性均在 95% 以上, 催化剂的稳定性较好。

关键词:二甘醇; 对二氧环己酮; 脱氢; Cu-Al/SiO₂ 催化剂; 共沉淀

中图分类号: TQ426.98

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0175-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.035

Study on Al-modified Cu/SiO₂ catalysts for dehydrogenation of diethylene glycol to para-dioxanone

SUN Zhong-hua¹, WU Zhong², LIU Jing-wei³, HE Tian-ci¹, XU Jun³,
QIAN Jun-feng¹, HE Ming-yang^{1*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2.Catalysis Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
3.Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: Al-modified Cu/SiO₂ catalysts are studied through co-precipitation method, and characterized by means of XRD, BET, TEM, and ICP. The dehydrogenation performance of catalysts are evaluated in the preparation of para-dioxanone (PDO) from diethylene glycol (DEG). The preparation process and dehydrogenation reaction conditions for the catalysts are optimized. The results show that the conversion rate of DEG reaches 97.2% and the selectivity of PDO reaches 96.4% when the co-precipitation reaction temperature is 80℃, the stirring speed is 300 r·min⁻¹, the calcination temperature 400℃, the calcination time 2 h, the dehydrogenation reaction temperature 250℃, under normal pressure, the liquid space velocity of DEG 0.4 h⁻¹ and the space velocity of hydrogen 240 h⁻¹. The conversion rate of DEG and the selectivity of PDO are both above 95% after the reaction has performed continuously over the catalyst for 1 440 h under the optimal conditions. The catalyst has a good stability.

Key words: diethylene glycol; para-dioxanone; dehydrogenation; Cu-Al/SiO₂ catalyst; co-precipitation

聚对二氧环己酮(PPDO)作为脂肪族聚酯因其独特的生物降解与吸收性,被广泛应用到医用和环保材料中^[1-2]。由于 PPDO 具有独特的醚键和酯键,使得其具有良好的柔韧性及较好的生物可降解性,可用于医用手术缝合线和外科组织修复材料等^[3]。而 PPDO 是由单体对二氧环己酮(PDO)聚合而来,合成单体 PDO 的方法主要有以 2,3-二氯-1,4-二氧六环为原料合成 PDO 法、以乙二醇为原料合成 PDO 法和以 DEG 为原料合成 PDO 法。以

2,3-二氯-1,4-二氧六环为原料合成 PDO 的工艺有明显的劣势,在反应过程中产生的 HCl 会导致 PDO 的裂解,降低了目标产物的收率,最重要的是反应过程中会生成 HCl 等副产,并且很难去除,对环境影响较大^[4-6];以乙二醇为原料合成 PDO 的工艺的反应过程中会产生大量的盐,且使用的催化剂较为昂贵、反应条件较严格、产物收率不高^[7-8];而以 DEG 为原料制备 PDO 的工艺相对简单、转化率较高,但催化剂使用活性与稳定性较低^[9-10],如

收稿日期:2022-04-11;修回日期:2022-06-29

基金项目:中国石化科技资助项目生物降解材料聚对二氧环己酮制备及性能研究(219018-5)

作者简介:孙中华(1976-),男,学士,副研究员,研究方向为工业催化及化工分离技术,sunzhonghua@cczu.edu.cn;何明阳(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为精细化学品清洁生产工艺与技术,通讯联系人,hmy@cczu.edu.cn。

Mayhew^[11]以沸石为载体、5%的铜为活性成分,还原后在氢气条件下气相脱氢得到对二氧环己酮,产率为 90.2%,反应收率较低;Thomas C. Forschner^[12]所用复合脱氢催化剂中活性成分为铜和锌,使用浸渍法负载,在 350℃ 下气相脱氢制得对二氧环己酮的产率在 96% 左右,但反应温度相对较高,250℃ 低温下收率不到 20%。因此笔者选用 DEG 为原料制备 PDO,在以 Cu 为主催化剂的基础上引入助剂,增加催化剂的活性和稳定性,从而获得一种高活性、高选择性、高稳定性、廉价的催化剂,以实现最终的工业化生产应用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二甘醇(99.7%)、无水乙醇(大于 99.5%),国药集团化学试剂有限公司生产;正硅酸乙酯(99%)、九水硝酸铝(99%),上海麦克林生化科技有限公司生产;碳酸氢钠(99.8%),上海凌峰化学试剂有限公司生产;三水硝酸铜(大于 99%)、六水硝酸镍(98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;六水硝酸锌(98%),上海新平精细化学品有限公司生产;六水硝酸镁(99%),上海易恩化学技术有限公司生产;四水硝酸锰(98%),上海迈瑞尔化学技术有限公司生产;五水硝酸钴(99.9%),安耐吉化学生产;氢气(99.99%)、氮气(99.99%),常州华阳气体有限公司生产。

BT300-2J 蠕动泵,保定融柏恒流泵制造有限公司生产;MR Hei-Teo 磁力搅拌器,Heidolph 生产;SHZ-D(Ⅲ)循环水真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司生产;BPG-9156A 鼓风干燥箱,江苏菱智电热设备有限公司生产;SX-G04133 马弗炉,常州荣华仪器制造有限公司生产;定制固定床反应装置,北京拓川科研设备股份有限公司生产;仪盟 A90 气相色谱仪,上海仪盟电子科技有限公司生产;GC-MS2010 气质联用仪,日本津岛公司生产。

1.2 催化剂制备

称取一定质量的 NaHCO_3 并配成一定浓度的水溶液,将其放入烧杯中升温并搅拌;待升至一定温度后,称取一定质量的 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$,以 5 mL/min 的速度滴完全后,称取一定质量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和其他金属盐配成一定浓度的水溶液并以 5 mL/min 的速度滴加完全后控制 pH 在 7.5 左右,继续反应一定时间后老化,将沉淀上层清液吸出,加去离子水搅拌,重复多次后抽滤,将沉淀物置于 90℃ 烘箱中

烘干,研钵碾碎,通过 30 目筛子选粒,马弗炉焙烧得到的粉末状催化剂,压片后焙烧得到所需催化剂。

1.3 催化剂表征

利用日本理学生产的 D/max 2500 PC 型 X-衍射仪对催化剂的晶型结构进行表征分析;利用美国麦克生产的 ASAP2460 型比表面分析仪对催化剂的比表面积、孔容、孔径进行表征分析;利用日本电子株式会社生产的 JEM-2100 型透射电子显微镜对催化剂内部微结构进行表征分析;利用电感耦合等离子体发射光谱对催化剂活性组分进行定量分析。

1.4 催化剂评价

反应器是由上、中、下三段分别控制加热,反应器的上、下部分别装填石英砂,中部装填 10 mL 催化剂。在催化剂装填完成后先对催化剂进行活化,打开氮气置换固定床体系的空气后再打开氢气,保持他们同时进入反应器中,并且氢气占比 5%,同时反应器温度设置为 120℃,待温度达到设置温度后维持 2 h,再以 30℃/h 进行升温还原,直到温度达到 220℃ 后维持 3 h,最后在纯氢气且流量为 20 mL/min 下继续活化 2 h。活化完成后,反应器达到要求的反应温度、氢气空速和反应压力后,将原料 DEG 从储液罐中经过泵打入反应器中,并每隔一段时间取出产物经气相色谱进行分析。

1.5 产物分析方法

采用岛津 GCMS2010 气质联用仪对原料和产物进行定性分析。

采用仪盟 A90 气相色谱仪对产物进行定量分析,分析条件为:FID 检测器,检测器温度为 280℃,毛细管色谱柱,HP-5(30 m×0.32 mm×1.0 μm),载气为氮气;进样量为 0.5 μL;分流比为 30:1,进样口温度为 240℃,柱箱初始温度为 100℃,保持 2 min,以 20℃/min 的速率升温到 240℃ 并维持 10 min,采用归一法计算转化率和选择性。

2 结果与讨论

2.1 助剂对催化性能的影响

在催化剂制备过程中,添加一些弱活性或没有活性的物质可以提高催化剂的活性、选择性和稳定性,因此考察了 Mg、Al、Zr、Zn、Ni、Mn 作为助催化剂对 Cu/SiO₂ 催化剂脱氢反应影响,结果如表 1 所示。考察条件:0.5% 不同助剂、温度 260℃、常压、液时空速为 0.3 h⁻¹、氢气空速为 480 h⁻¹。从表 1 中可以看出,除添加 Al 助剂外,添加其他助剂的脱氢效果都比不添加助剂的 Cu/SiO₂ 催化剂差。这是由于添

加不同的金属助剂影响活性组分的分散性、酸碱性等,从而进一步影响活性组分的催化效果;由此可见,不同的助剂对于催化剂的活性影响很大。

表1 不同助剂对催化性能的影响

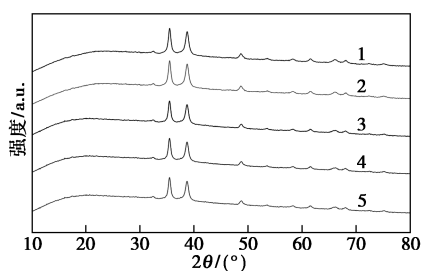
助剂	DEG 转化率/%	PDO 选择性/%
—	96.30	96.1
Mg	4.85	85.7
Al	96.60	96.5
Zr	94.10	95.4
Zn	59.10	81.3
Ni	6.93	81.3
Mn	88.30	90.2

2.2 助剂 Al 质量分数对 Cu/SiO₂ 催化剂的影响

助剂 Al 的加入能与活性组分 Cu 产生协同作用,改变催化剂的孔结构和酸强度等。但过量的 Al 助剂会堵塞孔道、减小孔径等,不利于原料 DEG 与产物 PDO 在孔道内的扩散,为此考察了 Al 质量分数对催化剂活性的影响。

2.2.1 Cu-Al/SiO₂ 催化剂 XRD 分析

添加不同质量分数 Al 的 Cu/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,在 2θ 为 35.5°、38.7°、48.4°、62.6° 和 67.1° 等处出现衍射峰,均为 CuO 的特征峰,并未发现明显的 Al 的衍射峰,说明 Al 高度分散在 Cu/SiO₂ 上,且 Al 的加入并没有改变催化剂的整体物相结构。



1—Cu/SiO₂; 2—0.3% Al-Cu/SiO₂; 3—0.5% Al-Cu/SiO₂; 4—1% Al-Cu/SiO₂; 5—2% Al-Cu/SiO₂

图1 不同 Al 质量分数的 Cu-Al/SiO₂ 催化剂的 XRD 图

2.2.2 Cu-Al/SiO₂ 催化剂 TEM 分析

添加铝助剂制备的 Cu-Al/SiO₂ 催化剂的 TEM 图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,催化剂颗粒的形貌较规整,平均粒径约为 10 nm 左右,分散度高,没有明显团聚现象,说明加入助剂后的催化剂在形貌结构上并没有发生太大的变化,这是因为加入助

剂的量较少的原因。

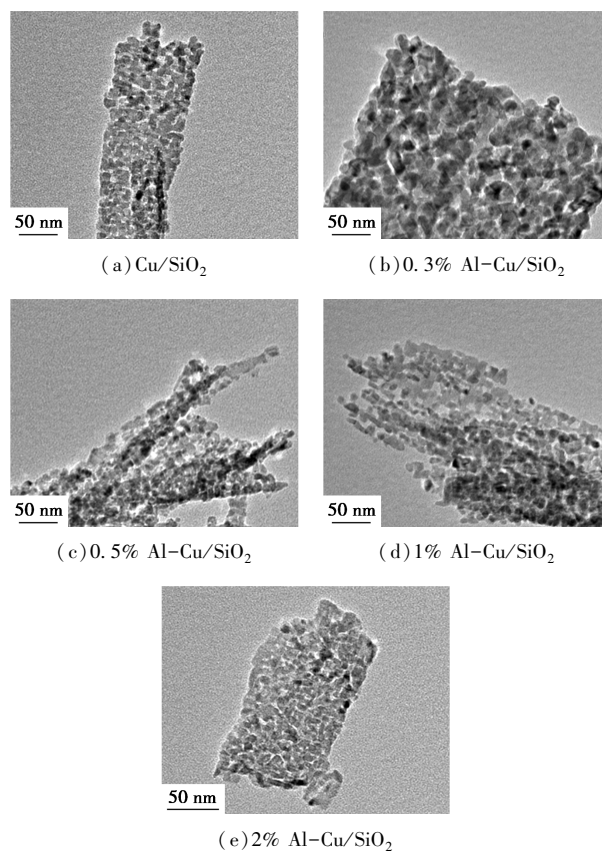


图2 Cu-Al/SiO₂ 催化剂的 TEM 图

2.2.3 Cu-Al/SiO₂ 催化剂孔结构分析

为了考察催化剂比表面积、孔容和孔径的变化对催化剂活性的影响,对添加不同 Al 质量分数的 Cu-Al/SiO₂ 催化剂进行孔结构分析,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,随着助剂 Al 质量分数的增加,催化剂比表面积逐渐增大,特别是当 Al 的质量分数达到 2% 时,比表面积增加较为明显,说明金属 Al 对 Cu/SiO₂ 的比表面积增大有促进作用;随着助剂质量分数的增加,孔容、孔径都在减小,当 Al 质量分数超过 1% 后,孔径下降较为明显,这是因为随着 Al 质量分数的增大,催化剂分散更均匀,从而出现更多的小孔,使催化剂孔容、孔径下降,而比表面积增大。

表2 不同 Al 质量分数的 Cu-Al/SiO₂ 催化剂的孔结构分析

$w(\text{Al})/\%$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
—	46	0.19	10.8
0.3	47	0.17	10.6
0.5	49	0.17	10.4
1.0	50	0.16	9.6
2.0	63	0.14	9.2

2.2.4 Cu-Al/SiO₂ 催化剂 ICP 分析

为测定添加助剂后的催化剂中真实的 Al 质量分数,利用 ICP 对催化剂进行表征,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,助剂 Al 的质量分数与其对应的理论值相差不大,在其误差范围内,进一步说明 Cu-Al/SiO₂ 催化剂成功地被制备出来。

表 3 不同助剂 Al 添加量的 ICP 表征分析

催化剂	w(Al)/%
Cu-0.3% Al/SiO ₂	0.29
Cu-0.5% Al/SiO ₂	0.50
Cu-1% Al/SiO ₂	0.98
Cu-2% Al/SiO ₂	1.92

2.2.5 Cu-Al/SiO₂ 催化剂脱氢性能研究

助剂 Al 质量分数对催化剂活性的影响如表 4 所示。

表 4 助剂 Al 质量分数对催化剂活性的影响

w(Al)/%	DEG 转化率/%	PDO 选择性/%
—	96.3	96.1
0.3	95.9	95.3
0.5	96.6	96.5
1.0	97.2	96.4
2.0	95.3	95.2

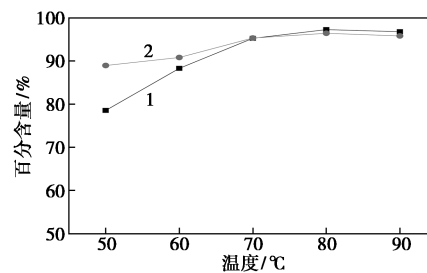
从表 4 中可以看出,在 Al 质量分数低于 0.5% 时,催化剂活性有所下降;当 Al 质量分数超过 0.5% 后,DEG 的转化率和 PDO 的选择性均比不加助剂的催化剂高,这是由于此时助剂与活性成分能高度分散在载体中,催化剂活性变高;但是当 Al 质量分数进一步增加时,催化活性并没有进一步提高,这是由于过多的 Al 遮蔽了活性组分 Cu,从而导致催化剂的活性降低。因此,助剂 Al 质量分数为 1% 较好。

2.3 催化剂制备条件对 Cu-Al/SiO₂ 催化剂活性的影响

2.3.1 共沉淀温度对 DEG 脱氢活性的影响

在助剂 Al 质量分数为 1%、脱氢温度为 260℃、常压、液时空速为 0.3 h⁻¹、氢气空速为 480 h⁻¹ 的条件下,考察添加助剂时沉淀温度对 Cu-Al/SiO₂ 催化剂的活性影响,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,转化率与选择性都随着沉淀温度的升高而升高,当沉淀温度达到 80℃ 后趋于稳定,一般共沉淀温度低有利于晶核的形成,但晶核长大需要温度较高,因

此选择 80℃ 较为合适。

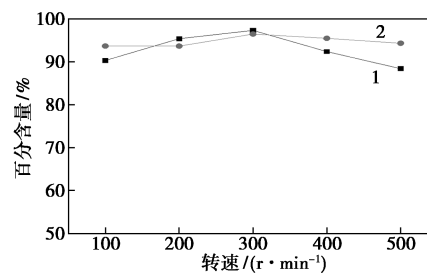


1—转化率;2—选择性

图 3 共沉淀反应温度对催化剂活性影响

2.3.2 搅拌转速对 DEG 脱氢活性的影响

在沉淀温度为 80℃、助剂 Al 质量分数为 1%、脱氢温度为 260℃、常压、液时空速为 0.3 h⁻¹、氢气空速为 480 h⁻¹ 的条件下,考察搅拌转速对 DEG 脱氢活性的影响,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,转化率与选择性都随着转速的增大先增大再减小,当转速为 300 r/min 时,催化剂活性最好,这是由于搅拌过慢时,制备得到的催化剂颗粒较大,活性组分在载体上分散不均匀;但适当提高搅拌速度,在转速为 300 r/min 时,得到的催化剂的颗粒较小的同时,活性组分的分散度也会更好,此时催化剂的活性最好,再增加搅拌速度,催化剂的颗粒更细,孔径、孔径变更小,会降低原料和产品在催化剂内部的扩散速率,不利于催化反应。



1—转化率;2—选择性

图 4 共沉淀搅拌速度对催化剂活性影响

2.3.3 焙烧温度对 DEG 脱氢活性的影响

在助剂 Al 质量分数为 1%、脱氢反应温度为 260℃、常压、液时空速为 0.3 h⁻¹、氢气空速为 480 h⁻¹ 的条件下,考察焙烧温度对 DEG 脱氢活性的影响,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,PDO 的选择性随着焙烧温度的升高基本保持不变,但 DEG 的转化率随着焙烧温度的增加而增加,温度为 400℃ 时达到最高,当温度达到 500℃ 时,转化率出现了明显降低,这是因为温度过高时,催化剂开始部分团聚。因此,添加助剂后的催化剂焙烧温度选择 400℃。

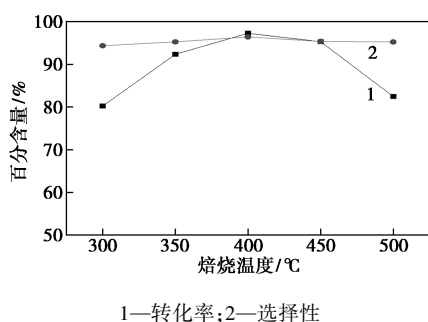


图5 焙烧温度对催化剂活性影响

2.3.4 焙烧时间对DEG脱氢活性的影响

在焙烧温度为400℃、脱氢反应温度为260℃、常压、液时空速为0.3 h⁻¹、氢气空速为480 h⁻¹的条件下,考察焙烧时间对添加助剂后催化剂活性的影响,结果如图6所示。由图6中可以看出,随着焙烧时间的增加,PDO的选择性几乎没有发生变化;DEG的转化率随着焙烧时间增加先增加后减小,最后趋于稳定,在2 h时达到最高,这是由于1 h时焙烧时间不足,影响催化反应,而焙烧2 h以后转化率总体变化幅度不大,因此焙烧时间选择2 h最佳。

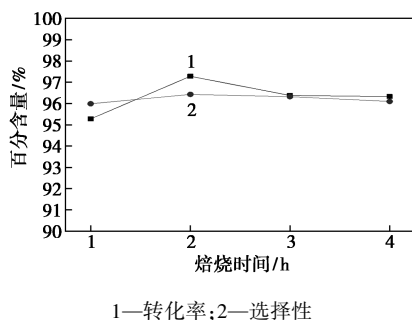


图6 焙烧时间对催化剂活性影响

2.4 Cu-Al/SiO₂ 催化剂脱氢反应工艺条件优化

2.4.1 反应温度对催化脱氢活性的影响

在常压、DEG液时空速为0.3 h⁻¹、氢气空速为480 h⁻¹的条件下,考察反应温度对DEG脱氢反应的影响,结果如图7所示。从图7中可以看出,DEG转化率随着反应温度的升高而升高,但是超过

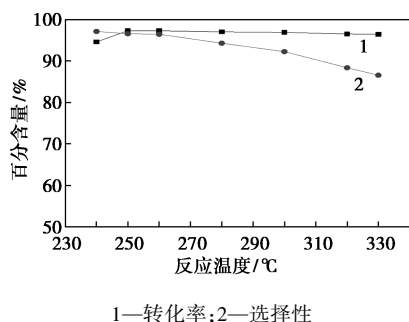


图7 反应温度对催化剂活性的影响

250℃后,转化率基本保持不变,并且温度达到330℃以上也没有出现明显的下降趋势;与此同时,随着反应温度的升高,PDO的选择性整体呈下降趋势,但温度从250℃升高到260℃时,PDO选择性较为稳定。因此,从能耗角度来看,选择反应温度250℃较优。

2.4.2 DEG空速对催化剂活性的影响

在反应温度为250℃、常压、氢气空速480 h⁻¹的条件下,考察DEG液时空速对催化剂活性的影响,结果如图8所示。从图8中可以看到,随着DEG液时空速的逐渐增大,DEG转化率逐渐降低,这是因为空速逐渐加大,原料DEG与催化剂的接触时间越来越短,以至于越来越多的原料不能充分反应;与此同时,PDO选择性随着空速的增加而逐渐升高,当空速高于0.3 h⁻¹后,选择性趋于稳定没有出现明显的变化,这是由于空速过小时,原料液与催化剂的接触时间过长,会导致副产反应增多。从图8中还可以看出,液时空速从0.3 h⁻¹升高到0.4 h⁻¹时,转化率与选择性都相对稳定。从工业生产效率的角度来看,在保证产物收率没有下降的基础上,空速提高说明单位时间内得到的产物的量提高,因此DEG液时空速选择0.4 h⁻¹较优。

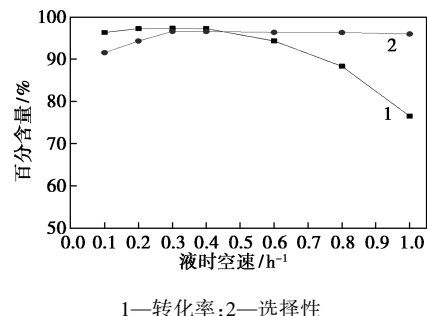


图8 液时空速对催化活性的影响

2.4.3 反应压力对催化剂活性的影响

在反应温度为250℃、液时空速为0.4 h⁻¹、氢气空速为480 h⁻¹的条件下,考察反应压力对催化剂活性的影响,结果如图9所示。由图9中可以看出,随

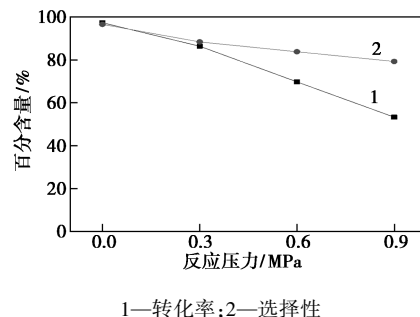


图9 反应压力对催化活性的影响

着压力的升高,转化率与选择性都有明显的下降,这是由于产品 PDO 沸点在 220℃ 以上,且氢气作为脱氢产物,随着氢气压力升高,氢气含量增加,抑制脱氢反应正向进行,从而影响转化率,反应效果较差,因此选择常压较好,对设备的要求也更低。

2.4.4 氢气空速对催化剂活性的影响

在反应温度为 250℃、常压、液时空速为 0.4 h⁻¹ 条件下,考察氢气空速对催化剂活性的影响,结果如图 10 所示。由图 10 中可以看出,随着氢气空速的增加,转化率逐渐上升,达到 240 h⁻¹ 后,趋于稳定,若载气空速继续升高到 720 h⁻¹ 以上,转化率会出现明显的下降,原因是氢气空速过大会影响原料与催化剂的接触时间,导致反应不完全,转化率下降;与此同时,PDO 的选择性随着空速升高而升高,超过 240 h⁻¹ 后保持稳定的趋势。考虑到成本,氢气空速选择 240 h⁻¹ 较合适,此时 DEG 转化率为 97.2%,PDO 选择性为 96.5%。

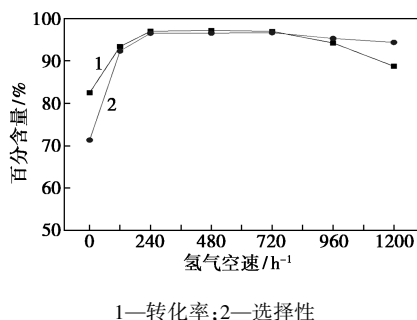


图 10 氢气空速对催化活性的影响

2.5 催化剂寿命考察

在反应温度为 250℃、常压、液时空速为 0.4 h⁻¹、氢气空速为 240 h⁻¹ 条件下,考察了催化剂寿命,结果如图 11 所示。由图 11 中可以看出,Cu-Al/SiO₂ 催化剂的稳定性良好。随着反应时间的增加,转化率与选择性都呈现了上升的趋势,并且在他们都达到 95% 以上后趋于稳定,连续反应 1 440 h 以上并没有出现明显的下降,说明了催化剂稳定性良好,能够长期运行。

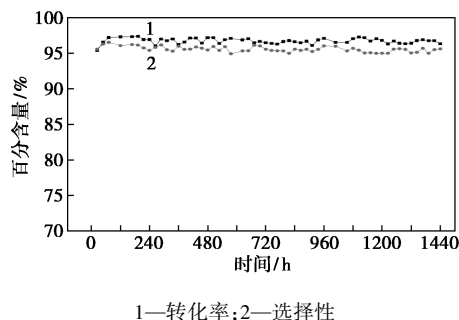


图 11 催化剂的稳定性考察

3 结论

(1) 采用共沉淀法制备 Cu/SiO₂ 催化剂,研究了助剂对 Cu/SiO₂ 催化剂的影响,确定 Al 作为助剂加入到催化剂中表现出较高的活性,对不同铝质量分数的催化剂进行了表征和脱氢性能评价,得到了 Al 的最佳质量分数为 1% 时 DEG 脱氢效果最好。

(2) 考察了共沉淀法催化剂制备条件对 Cu-Al/SiO₂ 催化剂活性的影响,同时对脱氢反应进行了工艺条件优化,得到最优的条件为:共沉淀反应温度为 80℃、搅拌速度为 300 r/min、焙烧温度为 400℃、焙烧时间为 2 h、脱氢反应温度为 250℃、常压、DEG 液时空速为 0.4 h⁻¹、氢气空速为 240 h⁻¹,此时,DEG 转化率达 97.2%,PDO 选择性达 96.4%。

(3) 对催化剂的稳定性进行了考察,在最佳工艺条件下,催化剂连续反应超过 1 440 h,DEG 转化率和 PDO 选择性均在 95% 以上,未出现活性明显的下降,说明催化剂的稳定性较好,可以进行中试研究。

参考文献

- [1] 赵琳, 简军平, 杜恒锐, 等. 聚对二氧环己酮材料在外科领域中的应用[J]. 中国普外基础与临床杂志, 2019, 26(10): 1265-1268.
- [2] Khavpachev M A, Trofimchuk E S, Efimov A V, et al. Production of porous poly(p-dioxanone) fibers during the neck propagation in self-Excited oscillation mode [J]. Doklady Physical Chemistry, 2020, 495(1): 176-179.
- [3] 彭勇, 陈希哲, 田卫东, 等. 可吸收聚对二氧六环酮线的制作及骨折内固定的实验研究[J]. 华西口腔医学杂志, 2003, 21(6): 425-427, 431.
- [4] Astle M J, Welks J D. Reactions of 2-Chlorodioxene with alcohols, phenols, and acids[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1961, 26(11): 4325-4327.
- [5] Astle M J, Gergel W C. 2-Chlorodioxene; US2756240 [P]. 1956-07-24.
- [6] Summerbell R K, Lunk H E. A novel elimination of acetyl chloride [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(3): 604-606.
- [7] Suzuki S. Process for preparing 1,4-dioxan-one; US4070375A [P]. 1978-01-24.
- [8] Fuchikami T, Wakasa N, He D H, et al. Process for preparing lactones; EP0543340A1 [P]. 1996-03-26.
- [9] Forschner T C. Process for preparing para-dioxanones; US5310945A [P]. 1994-05-10.
- [10] Hayashi T, Inagaki T, Itayama N, et al. Selective oxidation of alcohol over supported gold catalysts: Methyl glycolate formation from ethylene glycol and methanol [J]. Catalysis Today, 2006, 117(1-3): 210-213.
- [11] Mayhew R L, Glickman S A. Preparation of 2-p-dioxanone by dehydrogenating diethylene glycol in the presence of added hydrogen; US3119840A [P]. 1964-01-28.
- [12] Forschner T C. Process for preparing para-dioxanones; US5310945A [P]. 1994-05-10. ■