

癸炔二醇生产过程中钾盐的回收研究

彭小双¹, 蒋文伟^{1*}, 杨友国², 张滢心¹, 张艳¹

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610073; 2. 四川众邦制药有限公司, 四川 泸州 646199)

摘要: 采用实验室制备的含炔醇的碱液, 探究活性炭吸附碱液中有机物的规律及吸附的最佳条件, 并回收碱液中的钾离子得到优级纯硫酸钾产品。结果表明, 活性炭吸附的最佳条件为: 吸附温度为 40℃、活性炭用量为 2 g/100 mL、pH 为 5、吸附时间为 40 min; pH 为 5 时, 溶液中的酯类有色物质会发生分解从而大幅度提高活性炭对有机物的去除率。

关键词: 癸炔二醇; 吸附; 硫酸钾; 有机废水; 盐的回收

中图分类号: X783

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0275-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.050

Recovery of potassium salts from decyne diol production process

PENG Xiao-shuang¹, JIANG Wen-wei^{1*}, YANG You-guo², ZHANG Ying-xin¹, ZHANG Yan¹

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610073, China;

2. Sichuan Zhongbang Pharmaceutical Co., Ltd., Luzhou 646199, China)

Abstract: Laboratory-prepared alkynol-containing alkali solution is taken to study the adsorption rule of organic components in alkali solution by activated carbon, and determine the optimal adsorption conditions. Potassium ions in alkali solution are recovered, and high-grade pure potassium sulfate product is obtained. Results show that the optimal conditions for activated carbon adsorption are as follows: adsorption temperature is 40℃, activated carbon dosage is 2 g per 100 mL, pH is 5, and adsorption time is 40 min. As pH is 5, ester colored substances in the solution will decompose, which greatly improves the removal rate of organic matters by activated carbon.

Key words: decyne diol; adsorption; potassium sulfate; organic wastewater; salt recovery

2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇(2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol, TMDD, 癸炔二醇)是一种非离子表面活性剂,可在水性体系中作为润湿剂^[1]、工业消泡剂、农用化学品的乳化剂^[2-3],还广泛应用于涂料行业^[4],也大量使用于印刷业^[5-6],用途十分广泛。工业上合成炔醇的方法有液氨与 KOH 存在下的催化炔化法、有机金属试剂法、醇钾催化炔化法、固体氢氧化钾催化炔化法等^[7-8]。目前国内生产癸炔二醇主要采用固体氢氧化钾催化炔化法^[9-10],该方法主要是将氢氧化钾、甲基异丁基酮和溶剂以一定比例加入反应釜中,并通入乙炔,在 20~50℃ 下进行炔化反应,反应后加水分液,分出含氢氧化钾的水相后,油相通过后续精馏提纯得到癸炔二醇产品,所以该方法不可避免地会产生大量碱液。

对于其碱液处理的文献比较匮乏,四川众邦制药有限公司将碱液中的有机物碳化,经活性炭吸附后加入有机溶剂使其与水形成共沸蒸出而回收氢氧化钾^[11],但是该方法比较耗能,且需引入其他有机溶剂,处理起来相对麻烦。此外,早有文献提到可将

碱水酸化后处理得到钾盐^[12],但处理的过程却存在文献空白,回收的钾盐质量得不到保证。在钾盐的回收中,有机物及色素等物质极易黏附在晶体表面,导致晶体色泽深、纯度低、产品质量差,本研究利用碱液中有机的特殊性质及活性炭吸附能力强的特点,优化了吸附条件,最终回收得到优级纯的硫酸钾产品,解决了固体氢氧化钾催化炔化法生产癸炔二醇中碱液难处理的问题,对其生产具有重要意义。

1 材料、试剂与仪器

1.1 活性炭

实验所使用的粉末活性炭来自成都市科龙化工试剂厂。活性炭使用前均先用去离子水清洗 1 次,烘干备用。

1.2 仪器与试剂

仪器: HH 系列数显恒温水浴锅(XMTD203), pH848 pH 计, 5B-1(V8)型智能多参数消解器, 5B-3C(V8)型化学需氧量(COD)快速测定仪, TU-1901 型双光束紫外分光光度计, 傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Scientific Nicolet iS20), X 射线衍射仪(日

收稿日期: 2024-02-18; 修回日期: 2024-06-11

作者简介: 彭小双(1998-), 女, 硕士生, 研究方向为有机废水处理, 2210016198@qq.com; 蒋文伟(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细化工, 通讯联系人, jiangwenwei@scu.edu.cn。

本 Rigaku Ultima IV)。

试剂:质量分数为 10% 的稀硫酸, 0.1 mol/L 盐酸标准溶液, 甲基红-溴钾酚蓝指示剂, 15 g/L 四苯硼钠溶液, 40 g/L EDTA 溶液, 200 g/L 氢氧化钠溶液, 酚酞指示剂。

2 实验方法

2.1 碱液的制备

碱液按照图 1 所示流程合成。

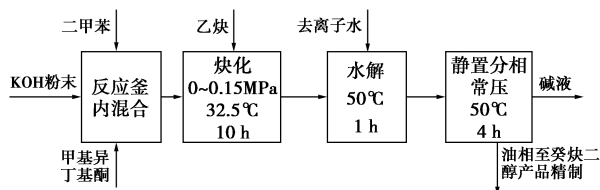


图 1 碱液的合成流程

先将 527 g 混合二甲苯、203 g 甲基异丁基甲酮依次加入 2 L 的反应釜, 然后加入 168.5 g 氢氧化钾粉末, 关上反应釜之后先通氮气置换反应釜内的空气, 再通入乙炔, 维持压力在 0~0.15 MPa, 升温并维持温度在 32.5℃, 反应 10 h, 整个过程定量通入乙炔 24 g。反应结束后将反应釜内所有物质转移到 2 000 mL 烧瓶中, 加入 463 g 去离子水, 并在 50℃ 下水解 1 h 后转移至分液漏斗中静置 4 h, 分相后下层的水相即为实验室得到的碱液。重复 5 次实验, 将 5 批碱液混合后, 放置于 5℃ 冰箱中储存备用。

2.2 测定方法

采用稀释倍数法(HJ 1182—2021)测定色度; 采用重铬酸盐法(GB/T 11914—1989)测定化学需氧量; 用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定氢氧化钾浓度; 依据农业用硫酸钾标准(GBT 20406—2017)测定硫酸钾中氧化钾含量。

2.3 实验流程

硫酸钾回收的流程见图 2。

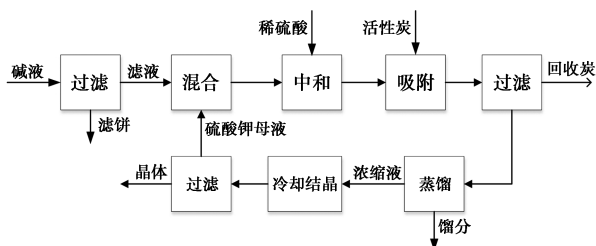


图 2 硫酸钾回收流程

2.4 影响吸附过程参数的研究

量取 100 mL 过滤后的碱液, 加入 10% 的硫酸

溶液调节溶液 pH 为特定的值(5、6、7、8、9), 加入 60 g 去离子水, 保证常温下溶液内的硫酸钾均溶解。分别研究吸附时间(5、10、15、20、25 min)、吸附温度(30、35、40、45、50℃)、活性炭用量(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g/100 mL)对溶液脱色率和 COD 去除率的影响。溶液脱色率 Y 的计算公式见式(1)。

$$Y = [(A_0 - A_1)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 、 A_1 为吸附前后溶液在 205 nm 处的吸光度。

2.5 最佳吸附条件的确定

根据 2.4 的实验结果, 确定 pH、吸附时间、吸附温度、活性炭用量较优的范围, 选用 $L_9(3^4)$ 正交表设计实验, 以 COD 去除率为指标确定最佳吸附条件。

2.6 盐的回收与母液的循环

将 700 mL 最佳吸附条件下得到的硫酸钾溶液转移至 1 000 mL 四口烧瓶中蒸馏, 蒸出约 300 mL 馏分的时候停止加热并移走加热套, 在保持转速为 80 r/min 的情况下, 溶液在室温下自然冷却至 50℃ 后, 在水浴下对溶液降温至 10℃, 最后在该温度下恒温 1 h 后过滤得到单次的晶体和母液。母液循环时取 400 mL 调酸后的鲜液和 300 mL 母液混合, 加入活性炭吸附、过滤、浓缩、结晶, 得到第一次母液循环的产品。继续按鲜液与母液体积比为 4:3 循环操作 3 次, 计算单次和每一次母液循环吸附过程的 COD 去除率、晶体纯度, 探究母液循环对处理流程的影响。

3 结果与讨论

3.1 碱液的水质分析

3.1.1 碱液的水质分析

实验室得到的碱液在室温下为浅黄色透明液体, 含少量白色至浅黄色的悬浮固体物, 水质特征见表 1。

表 1 碱液水质特征

指标	化学需氧量 COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	固体悬浮物 含量/ (mg·g ⁻¹)	氢氧化钾 浓度/ (mol·L ⁻¹)	密度/ (g·mL ⁻¹)	色度
数值	818.4	5.84	5.38	1.251	160

根据表 1 可以看出, 过滤后的碱液 COD_{Cr} 值并不是很高, 这是因为水洗液本身是水萃取有机相中的氢氧化钾而得到的溶液, 有机物更倾向于留在油相中。碱液在冰箱中放置一段时间后会有少量白色至

浅黄色的固体 S_1 析出,悬浮于碱液中,其红外谱图如图 3 所示。

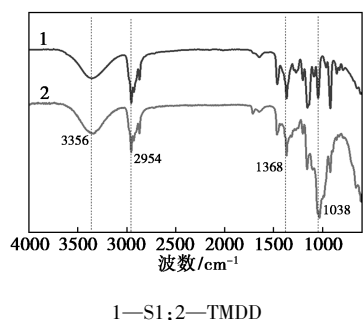
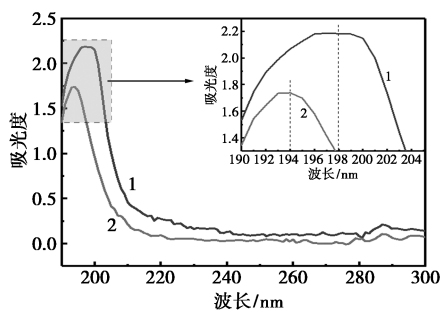


图 3 S_1 与 TMDD 的红外谱图

如图 3 所示, S_1 与 TMDD 的红外吸收具有高度一致性,在 $3\ 356\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 954\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 038\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收分别对应—OH、—CH、—C—O—的响应峰,而 $1\ 368\ \text{cm}^{-1}$ 附近为碳氢的指纹峰,由此判断该固体为 TMDD。TMDD 在水中溶解度为 $1.7\ \text{g/L}$,熔点为 $37\sim 38\ ^\circ\text{C}$ ^[13],碱液冷却后 TMDD 由于在水相中凝固而析出,由此也能说明碱液中含有 TMDD。

3.1.2 中和碱后溶液的紫外吸收分析

炔化反应中除了主反应生成 TMDD 以外,也伴随着副产物 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇的生成^[14]。用紫外分光光度计对中和碱后的硫酸钾溶液和 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇的水溶液在 $190\sim 300\ \text{nm}$ 的范围内进行扫描,紫外吸收光谱图如图 4 所示。



1—硫酸中和碱后 pH 为 7 的溶液;
2—3,5-二甲基-1-己炔-3-醇的水溶液

图 4 紫外吸收光谱图

如图 4 所示,中和后的硫酸钾溶液最大吸收波长为 $196\sim 200\ \text{nm}$ 。脂肪族羧酸和酯的紫外吸收光谱的第一个谱带波长在 $210\ \text{nm}$ 附近,是由 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁产生,第二个谱带吸收波长约为 $165\ \text{nm}$,对应于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁,再加上酸加入的过程中溶液会发出酸的气味,且调酸接近 pH 为 5 时溶液颜色会迅速变浅,而再将溶液 pH 调至中性时溶液颜色又会变回原来的浅黄色,这说明溶液中的色素物质包含酯类。

此外,3,5-二甲基-1-己炔-3-醇的水溶液在 $194\ \text{nm}$ 处也有吸收,根据混合溶液中吸光度加和的特点^[15],及硫酸钾^[16]、TMDD 等物质的吸收在 $205\ \text{nm}$ 处的紫外吸收相对弱很多,可以说明盐溶液在 $205\ \text{nm}$ 处的紫外吸收主要由酯类、羧酸类物质以及 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇贡献。

3.2 影响吸附过程参数的研究

3.2.1 吸附时间的影响

吸附时间对活性炭吸附的影响见图 5,仅吸附 5 min 溶液的脱色率就能达到 70.8%,所以活性炭对 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇等物质的吸附是一个快速的物理吸附过程^[17]。而脱色率的数值远大于 COD 去除率,这说明紫外吸收在 $205\ \text{nm}$ 以下的 TMDD 等物质还没有被吸附,所以在该吸附时间段内 COD 去除率低。

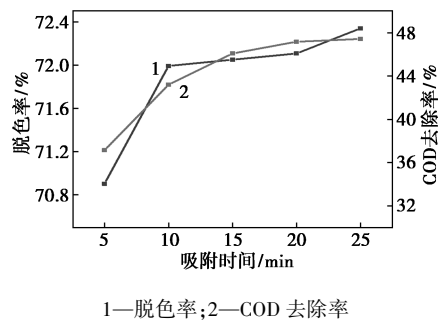


图 5 吸附时间对活性炭吸附的影响

注:吸附温度为 $40\ ^\circ\text{C}$,活性炭用量为 $1\ \text{g}/100\ \text{mL}$,吸附前溶液 pH 为 7。

3.2.2 活性炭用量的影响

活性炭用量对吸附的影响见图 6,在活性炭用量少于 $1.5\ \text{g}/100\ \text{mL}$ 时,随着活性炭用量的增加,脱色率和 COD 去除率均在提高,这说明增加活性炭用量提供了更多的吸附位点,使得更多的物质被吸附。此外,在数值上 COD 去除率的增加远大于脱色率,这说明活性炭会优先吸附溶液中的 3,5-二

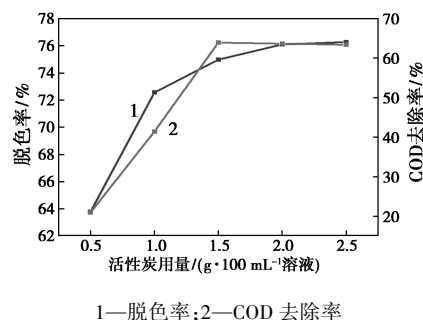


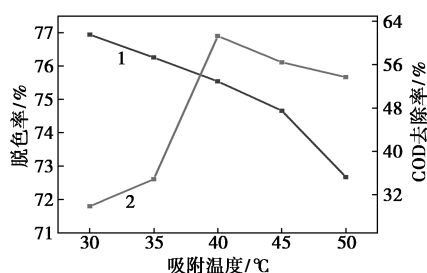
图 6 活性炭用量对吸附的影响

注:吸附温度为 $40\ ^\circ\text{C}$,吸附时间为 $30\ \text{min}$,吸附前溶液 pH 为 7。

甲基-1-己炔-1-醇、酯类色素物质,然后多余的活性位点才会吸附紫外吸收在 205 nm 以下的其他物质。

3.2.3 吸附温度的影响

温度对活性炭吸附的影响见图 7。从图 7 可以看出,单独看脱色率,随着温度的升高,溶液脱色率一直降低,这是因为温度升高,酯类物质在水中的溶解度增大,从而不容易被活性炭吸附。但是在 30~50℃的吸附温度范围内,COD 去除率先升高后降低,并在 40℃时达到最大。说明 40℃接近吸附去除溶液中总有机物的最佳温度。



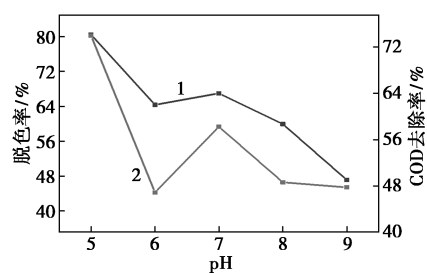
1—脱色率;2—COD 去除率

图 7 温度对活性炭吸附的影响

注:活性炭用量为 2 g/100 mL,吸附时间 30 min,吸附前溶液 pH 为 7。

3.2.4 溶液 pH 的影响

pH 对活性炭吸附的影响如图 8 所示。



1—脱色率;2—COD 去除率

图 8 pH 对活性炭吸附的影响

注:活性炭用量为 2 g/100 mL,吸附温度为 30℃,吸附时间 30 min。

由图 8 可以看出,pH 从 5 变化至 8,溶液脱色率和 COD 去除率的变化趋势一致。pH 在 6~8 之间溶液脱色率变化不大,而调至 pH 为 5 时,溶液脱色率明显上升,说明在 pH 为 5 时酯分解生成的酸和醇更利于活性炭吸附。此外,根据相关文献的论述,炔醇很容易受到盐酸和硫酸的攻击^[18],己炔二醇在酸性条件下也会发生分解^[12],而 TMDD 水溶性较高,且亨利系数低,不易蒸发,在废水处理过程中的去除率相当低,而且污水处理厂中 TMDD 的消除

主要是由生物降解引起的,而不是由吸附到污泥或蒸发引起的^[19],可以推测 pH 为 5 时,TMDD 也分解成新的物质而被活性炭吸附,从而大幅度提高了溶液整体的 COD 去除率,所以 COD 去除率的提高也远大于脱色率。

3.3 最佳吸附条件的确定

在不考虑交互作用的情况下,选用 $L_9(3^4)$ 正交表设计实验,因素水平表及正交实验方案及结果分别见表 2 和表 3。

表 2 活性炭吸附的因素水平设计

水平	试验因素			
	A(温度)/ ℃	B(活性炭用量)/ (g·100 mL ⁻¹)	C/pH	D(吸附时间)/ min
1	30	1.5	5	20
2	40	2.0	6	40
3	50	2.5	7	60

表 3 正交实验方案及结果分析

序号	A(温度)/ ℃	B(活性炭 用量)/ (g·100 mL ⁻¹)	C/pH	D(吸附 时间)/ min	COD 去除率/ %
1	1(30)	1(1.5)	1(5)	1(20)	63.36
2	1	2(2)	2(6)	2(40)	54.66
3	1	3(2.5)	3(7)	3(60)	56.52
4	2(40)	1	2	3	48.45
5	2	2	3	1	60.87
6	2	3	1	2	72.05
7	3(50)	1	3	2	55.90
8	3	2	1	3	65.84
9	3	3	2	1	47.21
\bar{K}_1	58.18	55.90	67.08	57.15	
\bar{K}_2	60.46	60.46	50.11	60.87	
\bar{K}_3	56.32	58.59	57.76	56.94	
极差 R	4.14	4.56	16.97	3.93	

由表 3 可知,各因素对吸附过程的影响从大到小依次为:pH>活性炭用量>吸附温度>吸附时间,实验的最优组合为 $A_2B_2C_1D_2$,即吸附温度为 40℃、活性炭用量为 2 g/100 mL、pH 为 5、吸附时间为 40 min。由于最优组合不在 9 次实验中,故追加 3 次平行实验进行验证,得到该条件下的 COD 去除率为 78.41%。

3.4 盐的回收

3.4.1 蒸馏浓缩过程

在蒸馏过程中,液相温度以及不同时间段蒸出馏分 COD_{Cr} 值如图 9 所示。从图 9 可以看出,蒸馏过程中有极少量的有机物能与水共沸蒸出,且蒸馏过程中馏分 COD_{Cr} 在降低,说明通过蒸馏可以将体系内的挥发性有机物带出而去除。

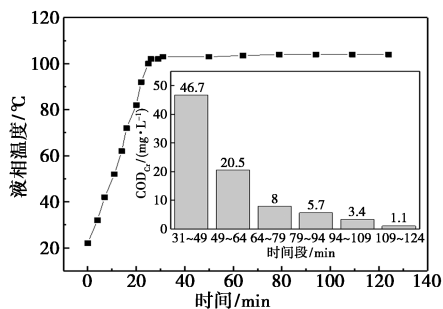


图 9 蒸馏过程中馏分 COD 值随时间的变化

3.4.2 母液循环的影响

母液循环的影响如表 4 所示,可见随着母液循环次数的增加,吸附前溶液、母液中的 COD_{Cr} 都有小幅度的上升,而 COD 去除率在慢慢下降,这说明溶液中有难以被活性炭吸附的物质在体系中累积,且并不能随着水分蒸发出去,使晶体结块,对晶体的纯度也会造成微弱的影响。但总体而言,硫酸钾中氧化钾含量均大于 52%,均能达到农业用硫酸钾优级纯产品的指标。

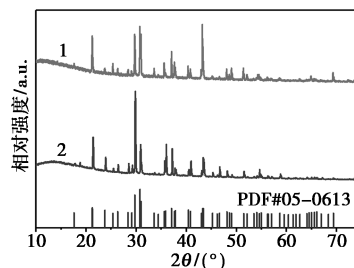
表 4 母液循环的影响

循环次数/次	吸附前 COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	吸附后 COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%	母液 COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	晶体 K ₂ O 含量/%	晶体是否结块
单次	198.3	42.8	78.42	77.5	53.98	几乎无
1	151.2	42.6	71.83	84.3	53.71	是
2	153.8	43.5	71.72	88.9	53.67	是
3	155.0	44.4	71.35	90.4	53.51	是
4	156.1	44.4	71.24	92.7	53.44	是

3.4.3 硫酸钾与杂质分析

用 X 射线衍射 (XRD) 对单次与母液循环 2 次的硫酸钾产品结构进行表征,结果见图 10,通过与标准谱图对比可知,产品与标准谱图中的特征峰重叠程度较好,具有较高的纯度,不含其他无机固体。但能明显看出,在 17.5° 以及 50~70° 之间的特征衍射峰强度弱,呈无定形状态,这是因为有极少量有机物附着在晶体表面,导致部分硫酸钾结晶度低,但总

体而言,对硫酸钾的纯度影响较小。



1—母液循环 2 次;2—单次

图 10 硫酸钾产品的 XRD 表征

4 结论

(1) 固体氢氧化钾催化炔化法生产过程中产生的碱液可通过硫酸溶液中和、活性炭吸附、过滤、浓缩、冷却结晶的方法去除体系中的 TMDD、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇和酯类色素物质,得到优级纯的硫酸钾产品。

(2) 相较于中性和碱性条件,pH 为 5 时碱液中的酯类色素物质会发生分解,从而更利于活性炭的吸附。

(3) 活性炭吸附的最佳条件为吸附温度为 40℃、活性炭用量为 2 g/100 mL、pH 为 5、吸附时间为 40 min,此时溶液的 COD 去除率能达到 78.41%。

参考文献

- [1] Musselman S,Chander S.Wetting and adsorption of acetylenic diol based nonionic surfactants on heterogeneous surfaces [J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2002,206(1):497-513.
- [2] Arlen A G,Stephan F,Peter D,et al.Occurrence and temporal variations of TMDD in the river Rhine,Germany [J].Environ Sci Pollut Res,2010,17(2):321-330.
- [3] Nadine R,Nikola P,Oliver P,et al.Determination of a specific metabolite for the non-ionic surfactant 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol (TMDD) by UPLC-MS/MS [J].Journal of Chromatography B,2023,1216:123584.
- [4] Galgoci C E,Chan Y S,Yacoub K.Innovative, gemini-type molecular defoamer technology for improved coating aesthetics [J].JCT Research,2006,3(1):77-85.
- [5] Guedez A A,Puttmann W.Printing ink and paper recycling sources of TMDD in wastewater and rivers [J].Science of the Total Environment,2014,(468/469):671-676.
- [6] Guedez A A,Frommel S,Diehl P.Occurrence and temporal variations of TMDD in the river rhine,germany [J].Environmental Science and Pollution Research,2010,17(2):321-330.
- [7] 钟传蓉,卢艾.炔醇的应用与生产 [J].油田化学,2000,17(3):285-288.

(下转第 283 页)

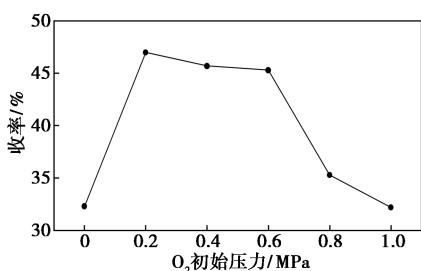


图4 不同O₂初始压力条件下乙醇酸收率

纤维素在H₂O中制备乙醇酸最优反应条件为:微晶纤维素0.5 g,催化剂为磷钼酸水合物催化剂,催化剂用量为1.05 mmol,H₂O用量50 mL,O₂初始压力为0.2 MPa,反应温度为180℃,反应时间为1 h。此时,乙醇酸收率为47.0%。

4 结论

不同工艺条件下,纤维素制备的乙醇酸收率不同,其中,在考察范围内,催化剂种类及用量、反应温度对乙醇酸收率影响较大。磷钼酸水合物催化剂的适量使用能够极大提高乙醇酸收率。在最优工艺条件下,乙醇酸收率达到47.0%。本试验研究探明了工艺条件对乙醇酸收率的影响规律,对下一步进行纤维素制备乙醇酸机理研究及进一步提高乙醇酸收率具有重要意义。

参考文献

[1] 陈莉,赵保中,杜锡光.聚羟基乙酸及其共聚物的研究进展[J].化工新型材料,2002,30(3):11-15.
 [2] 钱振超,王睿,龚润东.聚乙醇酸的合成及其在生物医学领域的研究进展[J].塑料科技,2023,51(6):118-123.
 [3] 王佳欣,肖二飞,张龙,等.聚乳酸羟基乙酸的研究进展[J].合成纤维,2023,52(5):1-5.
 [4] 张培,孟晓东.用一氯乙酸生产乙醇酸的工艺:CN103450006B[P].2016-01-20.

(上接第279页)

[8] 刘紫薇,徐欢,徐雨晴,等.一种合成炔醇的简便方法[J].上饶师范学院学报,2021,41(3):38-40,84.
 [9] 王南,李果,王林生,等.联产四甲基癸炔二醇和二甲基己炔醇的方法:CN113880690A[P].2022-01-04.
 [10] 齐建国,周全凯,金凤龙.一种合成癸炔二醇的工艺:CN102964216A[P].2013-03-13.
 [11] 王南.一种炔醇生产中废氢氧化钾液的处理方法:CN111268696B[P].2022-09-09.
 [12] 高远明.乙二醇合成工艺的改进[J].四川化工,1997,(S4):24-27.
 [13] 王正坤,黎四芳.双分子表面活性剂癸炔二醇的绿色合成[J].化工进展,2023,42(S1):400-410.
 [14] 刘栋昌,李世模.酮的乙炔化反应的化学平衡[J].成都科技大学学报,1993,(6):31-39.

[5] 袁彩彩.乙醇酸及聚乙醇酸的合成研究[D].郑州:郑州大学,2019.
 [6] 魏世康.降低合成气制乙醇酸装置甲醇消耗的探讨[J].能源化工,2016,37(6):32-38.
 [7] 李长英.一种制备固体羟基乙酸的方法:CN106588625A[P].2017.
 [8] 赵颖.乙二醇部分催化氧化制羟基乙酸的工艺研究[D].上海:华东理工大学,2015.
 [9] Sadakiyo M, Hata S, Cui X, et al. Electrochemical production of glycolic acid from oxalic acid using a polymer electrolyte alcohol electro-synthesis cell containing a porous TiO₂ catalyst[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1):2045-2322.
 [10] 穆仕芳,尚如静,魏灵朝,等.草酸二甲酯选择性加氢非硅催化体系分析[J].现代化工,2016,36(10):34-37.
 [11] 穆仕芳,尚如静,魏灵朝,等.煤制乙二醇产业链衍生产品分析[J].现代化工,2018,38(1):12-17.
 [12] Cheng S, Meng T, Mao D S, et al. Ni-modified Ag/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate[J]. Nanomaterials, 2022, 12(3):407.
 [13] Luo Z W, Xu X F, Dong G L, et al. Regulating mesopore structures of support toward enhanced selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate on Ag catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450(4):2-12.
 [14] Xu G, Wang A, Pang J, et al. Chemocatalytic conversion of cellulosic biomass to methyl glycolate, ethylene glycol, and ethanol[J]. ChemSusChem, 2017, 10(7):1390-1394.
 [15] 徐刚.超/亚临界流体中纤维素转化过程基础研究[D].大连:大连理工大学,2016.
 [16] 王爱琴,徐刚,张涛,等.一种碳水化合物制备乙醇酸酯的方法:CN105622419A[P].2016-06-01.
 [17] 郑明远,赵宇,姜宇,等.一种碳水化合物制备乙醇酸酯的方法:CN108129320A[P].2018-06-08.
 [18] 彭锦星,刘新媛,鲍振博.一种棉花类纤维素制取富含乙醇酸甲酯液体的方法:CN112409170A[P].2021-02-26.
 [19] Zhang J Z, Liu X, Sun M, et al. Direct conversion of cellulose to glycolic acid with a phosphomolybdic acid catalyst in a water medium[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(8):1698-1702.
 [20] Li Z H, Yi X H, Wang Q W, et al. Selective production of glycolic acid from cellulose promoted by acidic/redox polyoxometalates via oxidative hydrolysis[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(7):4575-4586. ■

[15] 徐宏祥.有机废水的煤吸附净化机理研究[M].北京:中国矿业大学出版社,2022:71-72.
 [16] 詹文毅,江国庆,姜国民,等.紫外分光光度法直接测定常量硫酸根[J].理化检验(化学分册),2016,52(2):159-162.
 [17] 刘晓敏,邓先伦,王国栋,等.活性炭对正丁烷的吸附动力学研究[J].功能材料,2012,43(4):476-479,483.
 [18] Evgeny B, Federico T L, Trevor H. Mechanism of degradation of propargyl alcohol by acid-catalysed hydrolysis and corrosion inhibition efficiency of propargyl alcohol intermediates for carbon steel in hydrochloric acid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 272(1):125048.
 [19] Arlen A G, Wilhelm P. Occurrence and fate of TMDD in wastewater treatment plants in Germany[J]. Water Research, 2011, 45(16):5313-5322. ■