

# Cu/SiO<sub>2</sub> 催化二甘醇脱氢制备对二氧环己酮

张欢, 孙培永, 张胜红\*, 姚志龙

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617)

**摘要:**采用尿素辅助沉淀法制备了系列 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 并利用氮气物理吸附、XRD、H<sub>2</sub>-TPR 等技术对其结构进行表征。采用单一变量法优化了 Cu/SiO<sub>2</sub> 组成及其催化二甘醇( DEG)液相脱氢制备对二氧环己酮(PDO)的反应温度、压力、溶剂等条件。结果表明, Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂中的最佳 Cu 含量为质量分数 18.2%, 1,4-二氧六环为适宜的反应溶剂; 在反应温度为 250℃、氢气压力为 0.1 MPa、DEG 浓度为 1 mol/L、反应时间 4 h 的条件下, DEG 转化率和 PDO 选择性分别达到 94.4% 和 99.0%。此外, Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有一定的结构稳定性, 在 DEG 液相脱氢反应中未见明显的活性组分流失。

**关键词:**二甘醇; 对二氧环己酮; 催化脱氢; Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)10-0176-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.028

## Cu/SiO<sub>2</sub>-catalyzed dehydrogenation of diethylene glycol to *p*-dioxanone

ZHANG Huan, SUN Pei-yong, ZHANG Sheng-hong\*, YAO Zhi-long

(Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** A series of Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts with different Cu contents are prepared via urea-assisted precipitation method, and well characterized by means of multiple techniques including N<sub>2</sub> physical adsorption, XRD, and H<sub>2</sub>-TPR. Single variable method is employed to optimize the composition of Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts and the reaction conditions for the liquid-phase catalytic dehydrogenation of diethylene glycol (DEG) to *p*-dioxanone (PDO) over Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. Results indicate that the optimal Cu content in Cu/SiO<sub>2</sub> is 18.2%, and 1,4-dioxane is the preferred reaction solvent. DEG conversion and PDO selectivity are as high as 94.4% and 99.0%, respectively over the Cu/SiO<sub>2</sub> with a Cu content of 18.2% under the optimized conditions including 250°C, 0.1 MPa H<sub>2</sub>, 1 mol/L DEG in 1,4-dioxane, and 4 h of reaction. Besides, the prepared Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst exhibits a desirable stability in the dehydrogenation of DEG to PDO without observable leaching of active contents.

**Key words:** diethylene glycol; *p*-dioxanone; catalytic dehydrogenation; Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst

聚对二氧环己酮(PPDO)是一种具有良好生物相容性、生物可吸收性和生物降解性的脂肪族聚酯<sup>[1]</sup>。因其分子链中独特的醚键, PPDO 具有优异的柔韧性和抗拉强度, 成为制作可吸收手术缝合线的理想材料, 也广泛用于制作血管结扎夹、骨科修复材料、人体支架等可降解医用产品<sup>[2-3]</sup>。目前, 制约 PPDO 规模化应用的一个重要因素是对二氧环己酮(PDO)单体的高昂生产成本, 开发 PDO 低成本制备技术成为 PPDO 大规模应用亟待解决的首要问题。

PDO 的制备技术路线可大致分为有机合成、乙二醇催化羰基化和二甘醇( DEG)催化脱氢<sup>[4-6]</sup>。其中, DEG 无氧条件下催化脱氢环化制备 PDO 是最具有应用前景的技术路线。早在 1938 年专利 US 2142033 就公开了 Cu-Cr/SiO<sub>2</sub> 催化 DEG 气相脱氢制备 PDO 的技术, PDO 的选择性和收率分别为 75% 和 25%<sup>[7]</sup>; 采用 ZnO 替代 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

催化 DEG 脱氢反应的转化率高达 100%, 且产物 PDO 的选择性也在 96% 以上, 少量的乙二醇、醋酸等副产物主要源于载体的酸性<sup>[8]</sup>。为减少酸性副产物的生成, 王玉忠等<sup>[9]</sup>采用碱金属、碱土金属和稀土氧化物对 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行改性, 以 Cu-Zn/Na-Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂实现了高达 98.8% 的 PDO 收率。不同于酸性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体, 中性 SiO<sub>2</sub> 载体负载的金属 Cu 催化 DEG 脱氢制备 PDO 的选择性超过 90%<sup>[10]</sup>; 在 Cu/SiO<sub>2</sub> 表面引入适量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 促进金属 Cu 的分散, 则能够进一步获得 97.2% 的 DEG 转化率和 96.4% 的 PDO 选择性<sup>[11-12]</sup>。

尽管 Cu 催化 DEG 气相脱氢环化制备 PDO 已经取得相当大的进展, 但 PDO 和 DEG 的共沸现象及较高的精馏能耗导致后续 PDO 的纯化仍以结晶分离为主<sup>[13]</sup>。相比之下, DEG 液相脱氢制备 PDO 能够更好地衔接后续结晶分离纯化工艺, 有必要进

收稿日期: 2025-02-03; 修回日期: 2025-08-05

基金项目: 北京市自然科学基金-昌平创新联合基金(L234019)

作者简介: 张欢(2000-), 女, 硕士生, 研究方向为精细化工, zhanghuan18080344@163.com; 张胜红(1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, zshong@bipt.edu.cn。

一步探索和优化。为此,本文详细研究了 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化 DEG 液相脱氢制备 PDO 的性能,系统优化了催化剂的组成和温度、压力、溶剂等反应条件,以期后续 DEG 液相脱氢催化剂的设计和工艺开发提供参考。

## 1 试剂与仪器

DEG、PDO、二氧六环、丁酮、环戊酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸仲丁酯、 $\gamma$ -丁内酯、尿素、三水合硝酸铜,分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;二氧化硅(300 m<sup>2</sup>/g),国药集团化学试剂有限公司;氨水(质量分数为 25%~28%),分析纯,北京化工厂。

SLM50 微型高压反应釜,北京世纪森朗实验仪器有限公司;OTF-1200X-S 管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;GC-2014 型气相色谱仪,日本 Shimadzu 公司;D/max-2600 型 X-射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;Autosorb-iQ 型气体吸附分析仪,美国 Quantachrome 公司;Agilent 730 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES),美国 Agilent 公司;DAS-7200 型程序升温装置,湖南华思仪器有限公司。

## 2 实验方法

### 2.1 催化剂制备

Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂采用尿素辅助沉淀法进行制备。首先将一定质量的二氧化硅、硝酸铜、尿素和氨水加入适量去离子水中,控制 Cu、尿素和氨水的摩尔比为 1:6:4,并通过硝酸铜和氧化硅的用量比调控 Cu 的负载量;然后将上述浊液置于 80℃ 水浴中剧烈搅拌 4 h,冷却至室温后过滤,所得沉淀采用去离子水充分洗涤至滤液近似中性并在 120℃ 过夜干燥。最后,将干燥后的天蓝色固体在 400℃ 焙烧 2 h,随后采用管式炉中在 350℃ 和 50 mL/min 流动 H<sub>2</sub> 中还原 3 h,得到 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂。

### 2.2 催化剂表征

XRD: Cu 靶(K $\alpha$ ),  $\lambda = 0.154\ 2\ \text{nm}$ , 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速率 4(°)/min, 扫描范围为 5°~70°。N<sub>2</sub> 物理吸-脱附: 300℃ 脱气处理样品, -196℃ 进行 N<sub>2</sub> 吸附, 多点 BET 法计算比表面积 S<sub>BET</sub>, 以  $p/p_0 = 0.99$  处的吸附量计算孔径  $V_p$ , 平均孔径  $D_p$  采用  $4V_p/S_{BET}$  进行估算。氢气-程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR): 一定量的催化剂在 5% H<sub>2</sub>/Ar(30 mL/min) 混合气流中以 10℃/min 的速率升温至 600℃ 进行还原, 热导检测器监测气流中 H<sub>2</sub> 的消耗。

### 2.3 反应性能评价

Cu/SiO<sub>2</sub> 催化 DEG 脱氢制备 PDO 的性能采用微型高压反应釜进行评价。在 50 mL 不锈钢反应釜中加入 20 mL 浓度为 1 mol/L 的 DEG 溶液和 0.1 g 催化剂, 常温下用 0.5 MPa 的 H<sub>2</sub> 置换釜内空气 3 次并最终充入 0.1 MPa 的 H<sub>2</sub>, 以 10℃/min 的速率升温至目标温度并开始计时。反应后的溶液经水浴冷却和微孔滤膜(Parafilm, 0.45  $\mu\text{m}$ ) 分离后, 采用配置有 Supelco WAX-10 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.5  $\mu\text{m}$ ) 的气相色谱仪进行分析。其中, DEG 的转化率[X(DEG)]和 PDO 的选择性[S(PDO)]分别采用式(1)、(2)进行计算。

$$X(\text{DEG})/\% = [n(\text{DEG})_{\text{conv}}/n(\text{DEG})_0] \times 100 \quad (1)$$

$$S(\text{PDO})/\% = [2n(\text{PDO})/n(\text{DEG})_{\text{conv}}] \times 100 \quad (2)$$

式中,  $n(\text{DEG})_0$ 、 $n(\text{DEG})_{\text{conv}}$  和  $n(\text{PDO})$  分别为反应前 DEG 的物质的量、反应中转化的 DEG 量以及 PDO 产物的生成量。

## 3 结果与分析

### 3.1 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂

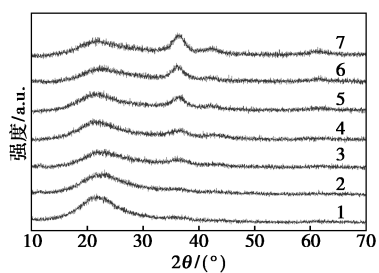
表 1 列出了不同 Cu 含量的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径。随着 Cu 含量从 5.3% 增大到 21.2%, 催化剂的比表面积先从 279.8 m<sup>2</sup>/g 降低到 217.4 m<sup>2</sup>/g, 然后升高到 363.9 m<sup>2</sup>/g, 呈现先降低后升高的趋势。但催化剂的孔体积和平均孔径随 Cu 含量的提高持续减小, 分别从 0.868 mL/g 和 12.4 nm 降低到 0.376 mL/g 和 4.1 nm。原因可能是 SiO<sub>2</sub> 孔道内沉积的 Cu 物种逐渐增多导致孔结构发生改变。

表 1 不同 Cu 含量的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的理化性质

| Cu 质量分数/<br>% | S <sub>BET</sub> /<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | V <sub>p</sub> /<br>(mL·g <sup>-1</sup> ) | D <sub>p</sub> /<br>nm | d <sub>Cu</sub> /<br>nm |
|---------------|--|---|------------------------|-------------------------|
| 5.3           | 279.8  | 0.8683                                    | 12.4                   | —                       |
| 7.6           | 217.4  | 0.7882                                    | 14.7                   | —                       |
| 12.6          | 243.8  | 0.6507                                    | 10.8                   | 2.6                     |
| 15.3          | 286.5  | 0.6386                                    | 8.9                    | 3.1                     |
| 18.2          | 347.8  | 0.5791                                    | 6.9                    | 3.7                     |
| 19.6          | 309.9  | 0.5363                                    | 6.7                    | 4.0                     |
| 21.2          | 363.9  | 0.3756                                    | 4.1                    | 4.6                     |

不同 Cu 含量的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。当 Cu 含量低于 7.6% 时, Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图谱中仅在 2 $\theta$  为 21.8° 处观察到载体 SiO<sub>2</sub> 的弥散衍射峰, 表明低负载量时 Cu 物种能够在 SiO<sub>2</sub> 表面较好地分散。随着 Cu 含量从 12.6% 提

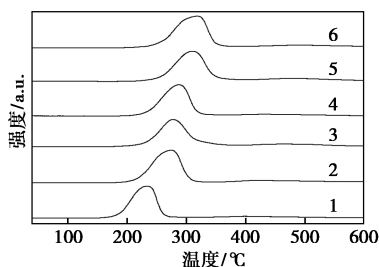
高到从 21.2%, 在  $2\theta$  为  $36.4^\circ$  和  $43.2^\circ$  处观察到了对应于  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) 晶面和  $\text{Cu}$  (111) 晶面的衍射峰<sup>[14]</sup>, 并且其峰强度随 Cu 负载量的提高而增强, 证实  $350^\circ\text{C}$  下  $\text{H}_2$  还原促使  $\text{CuO}$  转化为  $\text{Cu}^+$  物种和金属  $\text{Cu}$ 。相应地, 由 Scherrer 公式计算出 Cu 的平均粒径从 2.6 nm 增大到 4.6 nm。



1—5.3%; 2—7.6%; 3—12.6%; 4—15.3%;  
5—18.2%; 6—19.6%; 7—21.2%

图 1 不同 Cu 含量的  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂的 XRD 谱图

图 2 进一步展示了不同 Cu 负载量的  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱。所有样品均在  $160\sim 360^\circ\text{C}$  温度区间内出现了还原峰, 对应于催化剂表面  $\text{CuO}$  向  $\text{Cu}^+$  物种和金属  $\text{Cu}$  的还原。当 Cu 的负载量为 5.3% 时,  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂在  $230^\circ\text{C}$  附近呈现近似对称的还原峰, 归属于催化剂表面高度分散的  $\text{CuO}$  物种的还原<sup>[15]</sup>。随着 Cu 含量的增加,  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂的初始还原温度和还原峰温均逐步向高温区域迁移, 并且峰形的对称性变差。其中, 前者对应于催化剂表面高分散  $\text{CuO}$  物种的还原, 后者对应于  $\text{CuO}$  晶体的还原并且其还原峰温随  $\text{CuO}$  晶粒的增加而提高, 与图 1 中的 XRD 表征结果一致。

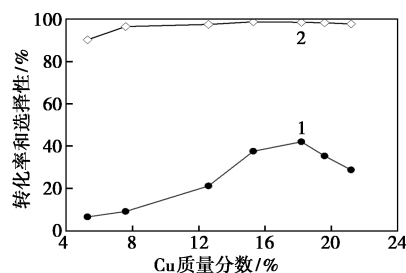


1—5.3%; 2—7.6%; 3—12.6%; 4—15.3%;  
5—18.2%; 6—21.2%

图 2 不同 Cu 含量的  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

Cu 负载量对  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化 DEG 脱氢制备 PDO 的性能的影响, 在较低的 DEG 转化率情况下进行评价, 结果如图 3 所示。DEG 的转化率随 Cu 负载量

的提高而增大, 在 Cu 负载量为 18.2% 时达到 42.2%, 然后随 Cu 负载量的继续提高而减小; PDO 的选择性受负载量的影响较小, 随 Cu 负载量从 5.3% 提高到 15.3% 而相应从 90.3% 增加到 98.8%, 随后基本保持稳定。因此,  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂适宜的 Cu 负载量为 18.2%。如非特别说明, 后续将以此催化剂进行反应参数的优化。



1—DEG 转化率; 2—PDO 选择性

图 3 Cu 含量对  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响

### 3.2 反应工艺条件

表 2 对比了不同反应介质对  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响。在丁酮、环戊酮、环己酮溶剂中,  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂几乎没有活性, DEG 的转化率均低于 1%。在乙酸乙酯、乙酸仲丁酯溶剂中, DEG 的转化率分别为 1.4% 和 3.4%, 但 PDO 的选择性均低于 5%, 得到的主要为 DEG 和溶剂的酯交换产物。相比之下,  $\gamma$ -丁内酯作为反应溶剂能够获得 28.6% 的 DEG 转化率和 79.3% 的 PDO 选择性, 但酯交换产物仍无法避免。与酮和酯溶剂不同, 1,4-二氧六环作为反应溶剂时 DEG 的转化率和 PDO 的选择性分别高达 41.7% 和 98.2%, 证实 1,4-二氧六环为适宜的 DEG 液相脱氢反应溶剂。

表 2 溶剂对  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响

| 反应溶剂          | DEG 转化率/% | PDO 选择性/% |
|---------------|-----------|-----------|
| 二氧六环          | 41.7      | 98.2      |
| 丁酮            | 0.5       | 4.5       |
| 环戊酮           | 0.3       | 1.6       |
| 环己酮           | 0.5       | 1.2       |
| 乙酸乙酯          | 1.4       | 1.8       |
| 乙酸仲丁酯         | 3.4       | 4.5       |
| $\gamma$ -丁内酯 | 28.6      | 79.3      |

反应条件:  $250^\circ\text{C}$ , 2 h, 0.1 MPa  $\text{H}_2$ , 1 mol/L DEG 溶液 20 mL, 0.1 g  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ 。

反应气氛对  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响如表 3 所示。0.1 MPa 的  $\text{N}_2$  氛围中,

DEG 的转化率和 PDO 的选择性分别为 30.9% 和 78.8%, 表明预还原的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有催化 DEG 脱氢的初始活性。将反应气氛从 N<sub>2</sub> 切换为 H<sub>2</sub>, DEG 的转化率和 PDO 的选择性分别提高到 41.7% 和 98.2%, 表明临氢反应条件有利于提高催化剂的活性和产物选择性。进一步将 H<sub>2</sub> 压力提高到 0.4 MPa, DEG 的转化率和 PDO 的选择性则分别降低到 18.1% 和 53.4%。H<sub>2</sub> 压力的提高不仅抑制了 DEG 催化脱氢生成 PDO 的活性, 而且导致 PDO 进一步加氢生成 1,4-二氧六环-2-醇, 降低了目标产物的选择性。因此, 理想的反应气氛为 0.1 MPa H<sub>2</sub>, 即 DEG 临氢催化脱氢制备 PDO。

表 3 反应气氛对 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响

| 反应气氛           | 压力/MPa | DEG 转化率/% | PDO 选择性/% |
|----------------|--------|-----------|-----------|
| N <sub>2</sub> | 0.1    | 30.9      | 78.8      |
| H <sub>2</sub> | 0.1    | 41.7      | 98.2      |
| H <sub>2</sub> | 0.2    | 29.7      | 78.1      |
| H <sub>2</sub> | 0.4    | 18.1      | 53.4      |

反应条件: 250℃, 2 h, 1 mol/L DEG 溶液 20 mL, 0.1 g Cu/SiO<sub>2</sub>。

温度对 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响如表 4 所示。随反应温度从 230℃ 提高到 255℃, DEG 的转化率从 46.8% 逐步增大到 71.5%, 并在 255℃ 后趋于稳定, 但 PDO 的选择性先增大后减小, 在 250℃ 时达到最大值 97.0%。DEG 脱氢制备 PDO 为吸热反应, 适当提高反应温度有利于 PDO 产物的选择性, 但反应温度过高导致其他副产物的生成, 反而降低了 PDO 的选择性。因此, Cu/SiO<sub>2</sub> 催化 DEG 脱氢制备 PDO 的适宜反应温度为 250℃。

表 4 反应温度对 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响

| 反应温度/℃ | DEG 转化率/% | PDO 选择性/% |
|--------|-----------|-----------|
| 230    | 46.8      | 64.0      |
| 240    | 55.4      | 88.5      |
| 245    | 56.6      | 92.4      |
| 250    | 66.4      | 97.0      |
| 255    | 71.5      | 93.9      |
| 260    | 70.8      | 92.4      |

反应条件: 0.1 MPa H<sub>2</sub>, 2 h, 1 mol/L DEG 溶液 20 mL, 0.2 g Cu/SiO<sub>2</sub>。

在相似 DEG 转化率情况下, 对比了初始反应浓度对 PDO 选择性的影响, 结果见表 5。当 DEG 浓度低于 1.5 mol/L 时, PDO 的选择性维持在 97% 左右,

与初始 DEG 浓度无明显关联。随 DEG 浓度从 1.5 mol/L 提高到 2.5 mol/L, PDO 的选择性则从 97.3% 降低到 82.5%, 这主要源于高浓度时 DEG 聚合产物的增多。为便于分析, 仍采用 1 mol/L 的 DEG 溶液进行反应条件优化。

表 5 原料浓度对 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响

| DEG 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> ) | DEG 转化率/% | PDO 选择性/% |
|-------------------------------|-----------|-----------|
| 0.5                           | 59.2      | 97.5      |
| 1.0                           | 66.4      | 97.0      |
| 1.5                           | 65.4      | 97.3      |
| 2.0                           | 62.9      | 94.1      |
| 2.5                           | 71.2      | 82.5      |

反应条件: 250℃, 0.1 MPa H<sub>2</sub>, 2 h, 0.2 g Cu/SiO<sub>2</sub>。

Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂用量对 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响如表 6 所示。随催化剂用量从 0.1 g 增加到 0.5 g, DEG 的转化率从 41.7% 提高到 66.4%, 而 PDO 的选择性从 98.2% 稍微降低到 97.0%。这表明催化剂用量主要影响 DEG 的转化率, 对 DEG 脱氢产物的分布几乎没有影响。在 0.5 g 催化剂用量时, 将反应时间从 2 h 延长到 4 h, DEG 转化率和 PDO 选择性可分别达到 94.4% 和 99.0%, 进一步证实 PDO 为 DEG 催化脱氢反应的稳定产物。

表 6 催化剂用量对 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响

| 催化剂用量/g | 时间/h | DEG 转化率/% | PDO 选择性/% |
|---------|------|-----------|-----------|
| 0.1     | 2    | 41.7      | 98.2      |
| 0.2     | 2    | 54.2      | 97.5      |
| 0.5     | 2    | 66.4      | 97.0      |
| 0.5     | 4    | 94.4      | 99.0      |

反应条件: 250℃, 0.1 MPa H<sub>2</sub>, 1 mol/L DEG 溶液 20 mL。

### 3.3 催化剂稳定性

液相反应中催化活性组分的流失是催化剂失活的一个重要因素。为分析 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 DEG 液相脱氢制备 PDO 反应中是否存在活性组分流失, 在反应 4 h 后滤除催化剂, 同时将滤液继续反应 4 h, 结果如表 7 所示。滤除催化剂前后, DEG 的转

表 7 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂滤除对 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响

| 催化剂 | 时间/h | DEG 转化率/% | PDO 选择性/% |
|-----|------|-----------|-----------|
| 滤除前 | 4    | 65.4      | 93.4      |
| 滤除后 | 4+4  | 65.5      | 94.1      |

反应条件: 250℃, 0.1 MPa H<sub>2</sub>, 0.1 g 催化剂。

率基本不变,分别为 65.4% 和 65.5%,表明滤液中不存在活性组分,即 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 DEG 液相脱氢制备 PDO 反应中具有一定的结构稳定性。

#### 4 结论

本文采用尿素辅助沉淀法制备了系列 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂,并采用单一变量法优化了其催化 DEG 液相脱氢制备 PDO 的温度、压力、溶剂等反应条件,得出以下结论。

(1) Cu 质量分数为 18.2% 的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有最佳的 DEG 脱氢制备 PDO 性能,且此催化剂在 DEG 液相脱氢反应中未发现活性组分流失。

(2) 以 1,4-二氧六环为反应溶剂,在 DEG 浓度为 1 mol/L、反应温度为 250℃、H<sub>2</sub> 压力为 0.1 MPa、反应时间 4 h 的条件下,DEG 的转化率和 PDO 的选择性可分别达到 94.4% 和 99.0%。

#### 参考文献

- [1] Zhang W, Tian G Q, Wu G, *et al.* Ultrafast and selective recycling of poly(*p*-dioxanone) to monomers by using Brønsted-Lewis acidic ionic liquids as solvents/catalysts[J]. *Green Chem*, 2023, 25(14): 5517-5525.
- [2] 贾挺挺,陈思琪,郭敏杰.聚对二氧环己酮的应用研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2018, 30(11): 1751-1756.
- [3] 赵琳,蔺军平,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.
- [4] 孙帅,赵树春,邢易,等.合成对二氧环己酮[J]. *河北工业科技*, 2010, 27(3): 181-184.
- [5] 杨科珂,王玉忠.一种新型可循环利用的生物降解高分子材料 PPDO[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(8): 25-35.
- [6] Cai M L, Wang X Z, Chen Y Q, *et al.* Oxidative lactonization of diethylene glycol to high-value-added product 1,4-dioxan-2-one promoted by a highly efficacious and selective catalyst ZnO-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Mol Catal*, 2020, 480: 110643.
- [7] McNamee R W, Blair C M. Process for the production of 2-*p*-dioxanone: US 2142033 [P]. 1938-12-27.
- [8] Forschner T C. Process for preparing para-dioxanones: US 5310945 [P]. 1994-05-10.
- [9] 王玉忠,周茜,郑长义,等.一种用于制备对二氧环己酮的催化剂: CN 1325162C [P]. 2007-07-11.
- [10] Guo K, Wang W M, Ye Y C, *et al.* Dehydrogenation of diethylene glycol to para-dioxanone over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst: Effect of structural and surface properties[J]. *Catalyst*, 2024, 14: 20.
- [11] 孙中华,吴中,刘经纬,等. Al 改性 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂催化二甘醇脱氢制备对二氧环己酮的研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(9): 175-180.
- [12] 钱俊峰,何天赐,孙中华,等.一种制备对二氧环己酮的催化剂及其制备对二氧环己酮的方法: CN 112473675A [P]. 2021-03-12.
- [13] Kim K J, Kim C U, Cheon Y H. Purification of *p*-dioxanone from mixture: KR 1020040033122 [P]. 2007-10-17.
- [14] 李伟杰,康金灿,张传明,等. 铝改性 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂催化 3-羧基丙酸甲酯选择性加氢[J]. *化工进展*, 2024, 43(3): 1328-1341.
- [15] 李正萍,史明豪,李楠,等. Cu/SiO<sub>2</sub> 复合材料体系的构建及其高效催化醇类脱氢性能研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(8): 191-197. ■
- [9] Todorova S, Kolev H, Holgado J P, *et al.* Complete *n*-hexane oxidation over supported Mn-Co catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(1/2): 46-54.
- [10] Cai T, Huang H, Deng W, *et al.* Catalytic combustion of 1,2-dichlorobenzene at low temperature over Mn-modified Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166: 393-405.
- [11] Wang F, Dai H, Deng J, *et al.* Manganese oxides with rod-, wire-, tube-, and flower-like morphologies: highly effective catalysts for the removal of toluene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 4034-4041.
- [12] Zhang X, Ye J, Yuan J, *et al.* Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co-Mn oxides for total benzene oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 566: 104-112.
- [13] Liu Y, Zhang P. Catalytic decomposition of gaseous ozone over todorokite-type manganese dioxides at room temperature: Effects of cerium modification [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 530: 102-110.
- [14] Lv Y, Wang L, Liu X, *et al.* Degradation kinetics of aromatic VOCs polluted wastewater by functional bacteria at laboratory scale [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 19053.
- [15] Liu B, Ji J, Zhang B, *et al.* Catalytic ozonation of VOCs at low temperature: A comprehensive review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126847.
- [16] Li J, Na H, Zeng X, *et al.* In situ DRIFTS investigation for the oxidation of toluene by ozone over Mn/HZSM-5, Ag/HZSM-5 and Mn-Ag/HZSM-5 catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 690-696.
- [17] 龙丽萍,赵建国,杨利娟,等. 常温下 MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化臭氧氧化甲苯反应[J]. *催化学报*, 2011, 32(6): 904-916.
- [18] Cao R, Li L, Zhang P. Macroporous MnO<sub>2</sub>-based aerogel crosslinked with cellulose nanofibers for efficient ozone removal under humid condition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 407: 124793.
- [19] Shao J, Lin F, Wang Z, *et al.* Low temperature catalytic ozonation of toluene in flue gas over Mn-based catalysts: Effect of support property and SO<sub>2</sub>/water vapor addition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118662.
- [20] Li W, Gibbs G V, Oyama S T. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. I. In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(35): 9041-9046.
- [21] Zhang F, Shang X, Chen H, *et al.* Significant impact of coal combustion on VOCs emissions in winter in a North China rural site [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137617. ■

(上接第 175 页)