

Sn-W 复合金属氧化物催化环戊酮 Baeyer-Villiger 氧化制备 δ -戊内酯

郭鲁玉, 樊志鹏, 张世鹏, 靳海波, 马磊*

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术
北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要: Baeyer-Villiger (B-V) 氧化法是环酮制备酯类最常用的方法之一, δ -戊内酯由于在许多方面都有着重要作用, 因此开发 B-V 氧化环戊酮生产 δ -戊内酯具有重要的意义。采用共沉淀的方法制备了一系列 Sn-W 复合金属氧化物催化剂用于催化环戊酮氧化制 δ -戊内酯。首先采用多种表征手段对催化剂的结构进行分析, 发现催化剂结构为 SnO_2 的四方晶系以及 WO_3 的三斜晶系, 形态为不规则粒状或块状集合体。接着, 将上述催化剂用于催化环戊酮氧化制 δ -戊内酯反应时, 发现催化剂 Sn-W-2-800 有很好的催化性能。最后在此基础上进一步进行了反应条件优化, 得到最优条件为: 双氧水投加量为理论值的 2.1 倍, 酮(环戊酮)与酸(丙酸)摩尔比为 1:20.25, 催化剂投加量为 8.8 g/L, 反应时间为 5 h, 反应温度 56°C。在此条件下, 环戊酮转化率为 81.47%, δ -戊内酯选择性为 63.83%, 收率达到 52%。

关键词: Baeyer-Villiger 氧化反应; δ -戊内酯; 环戊酮; Sn-W 复合金属氧化物催化剂

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)05-0156-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.027

Catalytic Baeyer-Villiger oxidation of cyclopentanone to δ -valerolactone over Sn-W composite metal oxides

GUO Lu-yu, FAN Zhi-peng, ZHANG Shi-peng, JIN Hai-bo, MA Lei*

(Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The Baeyer-Villiger oxidation is one of the most commonly used methods for the preparation of esters from cyclic ketones. δ -Valerolactone plays a significant role in many aspects, thus the development of a B-V oxidation of cyclopentanone to produce δ -valerolactone is of great significance. In this paper, a series of Sn-W composite metal oxide catalysts were prepared by the co-precipitation method for the oxidation of cyclopentanone to δ -valerolactone. Firstly, the structure of the catalyst was analyzed by various characterization methods, and it was found that the catalyst structure was a tetragonal crystal system of SnO_2 and a triclinic crystal system of WO_3 , and the morphology was irregular granular or massive aggregates. Subsequently, when the above catalysts were used to catalyze the oxidation of cyclopentanone to δ -valerolactone, it was found that the catalyst Sn-W-2-800 had excellent catalytic performance. Finally, on this basis, the reaction conditions were further optimized, and the optimal conditions were obtained as follows: the addition amount of hydrogen peroxide was 2.1 times the theoretical value, the molar ratio of ketone (cyclopentanone) to acid (propionic acid) was 1:20.25, the catalyst addition amount was 8.8 g/L, the reaction time was 5 h, and the reaction temperature was 56°C. Under these conditions, the conversion rate of cyclopentanone was 81.47%, the selectivity of δ -valerolactone was 63.83%, and the yield reached 52%.

Key words: Baeyer-Villiger oxidation reaction; δ -valerolactone; cyclopentanone; Sn-W composite metal oxide catalyst

δ -戊内酯是一种重要的精细化工中间体。它容易发生开环聚合, 不仅可发生自身的聚合反应生成高相对分子质量的聚酯, 还可与其他酯类等发生开环聚合生成聚酯^[1]。因此具有重要的经济和社会效益。然而目前只有美国、德国和日本的少数几家公司掌握成熟的 δ -戊内酯工业化生产技术^[2-3], 国内只有河南省濮阳迈奇科技有限公司自

主研发的 δ -戊内酯合成新工艺实现产业化应用, 填补了国内生产空白^[4]。但这远不能满足国内市场需求, 我国 δ -戊内酯主要依赖进口, 而国外对 δ -戊内酯原材料及价格的控制又限制了我国对下游产品的开发和应用, 因此研究开发适宜的 δ -戊内酯工业化生产工艺具有良好的发展前景。

目前, 文献中有大量关于 δ -戊内酯合成方法的

收稿日期: 2025-08-01; 修回日期: 2026-03-04

作者简介: 郭鲁玉(1999-), 女, 硕士生, 研究方向为有机合成, 2048820767@qq.com; 马磊(1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为有机合成, 通讯联系人, malei@bjpt.edu.cn。

报道,如1,5-戊二醛法^[5]、四氢呋喃法^[6]、2,3-二氢吡喃法^[5]、 α -呋喃醛法^[7]、2-丁烯酸甲酯法^[8]、1,5-戊二醇法^[9-10]、 δ -羟基戊醛法^[11]、 δ -氯戊酸法^[12]、2,5-二羟基吡喃法^[13]、 δ -羟基戊酸法^[14]等。但用上述原料制备 δ -戊内酯的过程中,普遍存在原料来源有限、成本高、反应条件较苛刻(需在高温高压下进行),或反应步骤较多导致 δ -戊内酯收率较低等问题,因此存在较大的工业化难度。相对其他工艺来说,环戊酮 BV 氧化制 δ -戊内酯,具有原料来源广泛、过程操作简单、设备要求低等优点^[15]。该反应过程是一种典型的 Baeyer-Villiger(以下简称 B-V)氧化反应^[16],根据氧化剂不同,又可分为过氧酸化法^[17]、过氧化氢氧化法^[18-19]、氧气氧化法^[20]、生物氧化法^[21]。这些方法中过氧化氢氧化法具有清洁无污染,不引入其他杂质等优点。因此本文主要采用过氧化氢氧化法来深入探究。

本文主要采用共沉淀法制备出 Sn-W-2-800 固体催化剂,该催化剂对于催化环戊酮氧化制 δ -戊内酯反应具有很好的效果。该反应主要通过两步完成,第一步用丙酸作为溶剂,在过氧化氢作用下,使其转化为过氧丙酸和水;第二步为过氧丙酸氧化环戊酮合成 δ -戊内酯,同时生成的过氧丙酸会被还原成丙酸,在反应前后丙酸没有发生本质的变化,只是起介质的作用。此方法相较于过氧酸化法来说,完全避免了较难储存与运输等情况,降低了成本以及安全隐患。与此同时,该反应使用清洁无污染的过氧化氢作为氧化剂,使得该反应更加符合绿色化学。本文主要考察了反应时间、反应温度、催化剂的用量、溶剂的用量以及过氧化氢用量等因素对合成工艺的影响,并通过单因素实验得到了最优的合成条件。

1 实验部分

1.1 实验试剂

δ -戊内酯、环戊酮,均为色谱纯,上海阿拉丁科技股份有限公司;丙酸、二氯甲烷,均为分析纯,北京迈瑞达科技有限公司;30%过氧化氢、甲苯、丙酮,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;钨酸钠,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;五水合四氯化锡,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 实验仪器

主要仪器:Agilent 7890A 型气相色谱仪[氢火焰离子化检测器(FID)],SX-G07123 型马弗炉,DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器,梅特勒托利多

AG204 型分析天平,电热鼓风干燥箱,SHB-III 型循环水式多用真空泵。

1.3 色谱条件

柱箱温度 50℃,检测器温度 250℃,汽化室温度 250℃;毛细管柱(FFAP)30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m;进样量为 0.2 μ L;载气种类: N₂;氢气压力: 0.4 MPa。升温程序:初始柱箱温度 50℃,保持 4 min,然后以 20℃/min 的速率升至 125℃,保持 4 min,再以 20℃/min 升至 180℃,保持 5 min,然后降温至 50℃。

1.4 Sn-W 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 Sn-W 氢氧化物前驱体^[22]。根据不同锡/钨摩尔比,取 a mmol Na₂WO₄·2H₂O 溶于去离子水中,然后用滴加的方式将溶于去离子水的 b mmol SnCl₄·5H₂O 加入其中。在室温下搅拌 1 h(22~23℃),然后滴加去离子水(60 mL),接着搅拌 24 h,将得到的 Sn-W 氢氧化物的白色沉淀物过滤,并用大量去离子水冲洗,洗去其中的氯离子。然后将其放入烘箱干燥 12 h,随后转移至马弗炉中,于不同温度(600、700、800、900℃)下煅烧 3 h,即得到不同焙烧温度下的 Sn-W 复合金属氧化物,并命名为 Sn/W- x - T (x 为 b/a 、 T 为煅烧温度)。

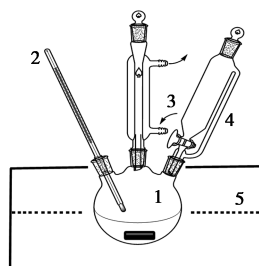
1.5 催化剂表征

X 射线衍射(XRD):日本 Rigaku SmartLab SE 型号,测试靶材选用 Cu 靶,扫描范围 5~90°,扫描速度 2°/min,连续式扫描。透射电子显微镜(TEM):日本 JEOL JEM-F200 型,分散剂为乙醇,选择铜网进行制样,超声 5 min。傅里叶变换红外光谱(FT-IR):美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20 公司生产的傅里叶红外光谱仪,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹;检测器:DTGS KBr;分束器:KBr;光源:红外光源;分辨率:4 cm⁻¹。拉曼光谱(Raman):日本 Horiba LabRAM HR Evolution 型号,激光器波长为 532 nm,测试波数范围 50~4 000 cm⁻¹。扫描电子显微镜(SEM):德国 ZEISS GeminiSEM 300 型冷场发射扫描电子显微镜。N₂ 物理吸附(BET):美国 NOVA 2200e 型比表面仪,比表面积的测定采用 BET 方法,孔径分布的测定采用 BJH 方法。

1.6 实验步骤

如图 1 所示,在 100 mL 的圆底三口烧瓶中加入一定量的环戊酮和丙酸,上方接入回流装置,搅拌条件下加入一定量的催化剂,当体系温度达到设定值时,开始滴加 30%过氧化氢,滴加完成后开始计时,在此条件下达到规定反应时间后停止。冷却,抽滤,

萃取,接着用无水硫酸钠脱水,经滤头过滤后用微量进样针抽取 0.2 μL 进样分析。



1—三口烧瓶;2—温度计;3—直形冷凝管;4—分液漏斗;
5—水浴锅

图 1 反应装置图

典型反应液的气相色谱图如图 2 所示,称取适量二氯甲烷进行萃取,然后向其中添加适量无水硫酸钠用于除去其中的水分,再加入适量的内标物甲苯,过滤,进色谱检测。其中保留时间 1.715 min 的峰为二氯甲烷,保留时间 3.018 min 为内标物甲苯,保留时间 5.653 min 为环戊酮,保留时间 8.89 min 为丙酸,保留时间 13.424 min 为 δ-戊内酯。

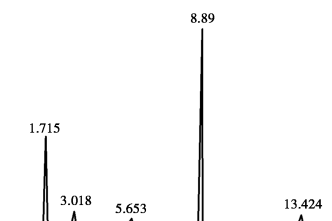


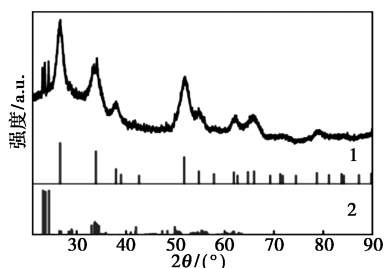
图 2 反应液气相色谱图

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

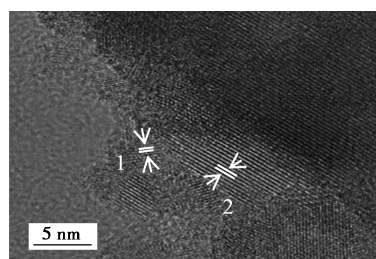
2.1.1 透射电子显微镜(TEM)分析

由图 3 可知,测得 SnO₂ 的晶格间距为 $d = 0.3375 \text{ nm}$,对应 XRD 中的(110)晶面;测得 WO₃ 的晶格间距为 $d = 0.38394 \text{ nm}$,对应 XRD 中的(002)晶面。经分析,PDF 卡片与 TEM 中的晶格间距吻合,由此证明该催化剂合成成功。



1—SnO₂(PDF#41—1445);2—WO₃(PDF#71—0305)

(a) 催化剂的 XRD 图谱



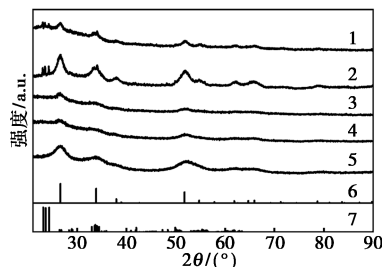
1—SnO₂(110) $d=0.3375 \text{ nm}$;2—WO₃(002) $d=0.38394 \text{ nm}$

(b) 催化剂的 TEM 图谱

图 3 Sn/W-2-800 催化剂的 XRD 及 TEM 图谱

2.1.2 X 射线衍射(XRD)分析

由图 4 可知,复合金属氧化物中 SnO₂ 衍射峰的位置与其四方晶系[空间群为 P42/mmm(136)]的位置一致,WO₃ 衍射峰的位置与其三斜晶系[空间群为 P-1(2)]位置一致。由此表明,在 Sn-W 氢氧化物前驱体中主要形成了类似 SnO₂ 和 WO₃ 的相,并且多钨酸盐物种在氧化锡上高度分散或嵌入至氧化锡基质中。其中氧化物的晶系结构受温度影响很大,复合金属氧化物在焙烧温度 600℃ 和 700℃ 下的 XRD 衍射峰与氢氧化物很相似,W=O 键的伸缩强度与氢氧化物前驱体也基本一样。当焙烧温度上升到 800℃ 时,XRD 图谱可以看到三斜晶系 WO₃ 的衍射峰,同时在拉曼光谱图中 W=O 键相关信号的强度有所减弱。由此说明多钨酸盐物种可能在 800℃ 时开始发生聚集^[23]。并且根据拉曼光谱图和 XRD 图谱所示,在 900℃ 时大部分钨酸盐物种转化成了 WO₃ 微晶。在本文研究的 Sn-W-2-800 锡钨氧化物体系中,聚集的多钨酸盐物质上会产生强的布朗斯特酸位点,因为这些聚集物质上的电子密度可以离域^[23]。



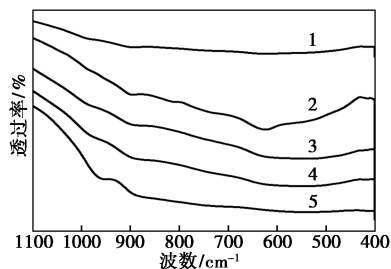
1—Sn/W-2-900;2—Sn/W-2-800;3—Sn/W-2-700;
4—Sn/W-2-600;5—Sn/W-2-氢氧化物;
6—SnO₂(PDF#41—1445);7—WO₃(PDF#71—0305)

图 4 不同催化剂的 XRD 图谱

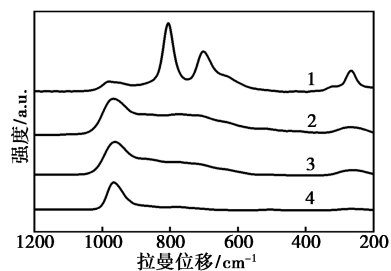
2.1.3 红外光谱(FT-IR)以及拉曼光谱(Raman)的分析

图 5 为不同焙烧条件下催化剂的 FT-IR 图谱

和 Raman 光谱图。如图所示,在复合金属氧化物锡钨催化剂中,958 cm^{-1} 的位置出现了 $\text{W}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。并且在所有条件下都出现了 750~900 cm^{-1} 的 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 的伸缩振动峰和 600~700 cm^{-1} 的 $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 的伸缩振动峰,这些特征证实了多钨酸盐物种(很可能是同多钨酸盐簇)的存在^[24]。



1—Sn/W-2-900; 2—Sn/W-2-800; 3—Sn/W-2-700;
4—Sn/W-2-600; 5—Sn/W-2-氢氧化物
(a) 不同催化剂的 FT-IR 图谱

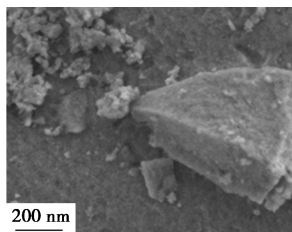


1—Sn/W-2-900; 2—Sn/W-2-800; 3—Sn/W-2-700;
4—Sn/W-2-600
(b) 不同催化剂的 Raman 图谱

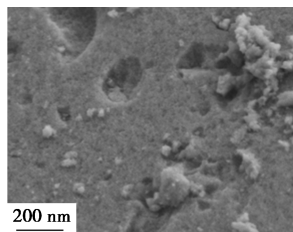
图 5 FT-IR 及 Raman 图谱

2.1.4 扫描电镜(SEM)分析

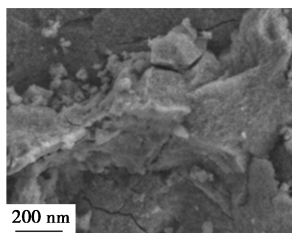
如图 6 所示,经过扫描电镜看到氢氧化物成块状,而氧化物粒径随着煅烧温度的增加渐渐显示出来,且温度越高,氧化物变得越来越分散。当温度达



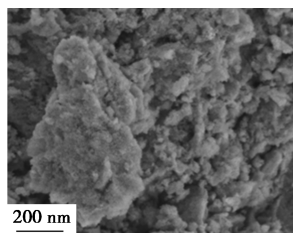
(a) Sn/W-2-氢氧化物



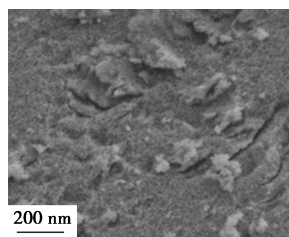
(b) Sn/W-2-400



(c) Sn/W-2-600



(d) Sn/W-2-800



(e) Sn/W-2-900

图 6 不同催化剂的 SEM 图谱

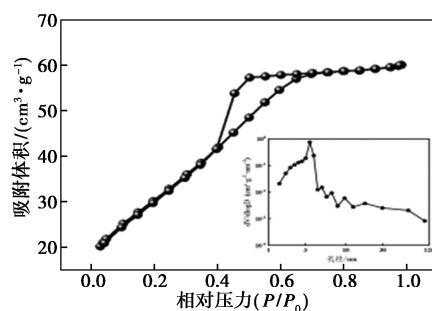
到 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,颗粒聚集,框架倒塌。其中我们看到的颗粒大小不一,可能是研磨所致。由图看出符合 SnO_2 的四方晶系和 WO_3 的三斜晶系,呈现不规则粒状或者块状集合体。

2.1.5 N_2 物理吸附分析

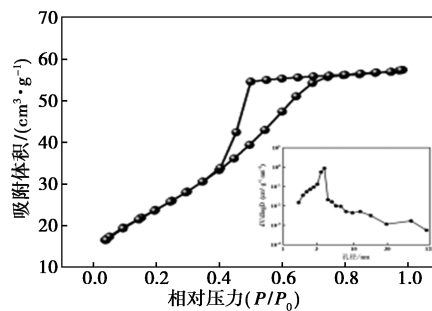
用 N_2 物理吸附来分析样品的空隙特性。表 1 为混合金属氧化物的结构参数。用 BET 和 BJH 方法来分别测取比表面积以及孔径分布。当焙烧温度从 600 $^{\circ}\text{C}$ 升到 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,复合金属氧化物的比表面积从 110.452 m^2/g 降到 48.283 m^2/g ,而孔径却从 3.368 nm 上升到 8.432 nm。经分析比表面积越大,催化剂表面活性位点与原料的接触面积越大,催化效果也就越好。如图 7 所示,600~900 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧下得

表 1 混合金属氧化物的结构参数

氧化物	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
Sn/W-2-600	110.452	0.093	3.368
Sn/W-2-700	88.314	0.088	4.027
Sn/W-2-800	66.499	0.083	5.042
Sn/W-2-900	48.283	0.010	8.432



(a) Sn/W-2-600



(b) Sn/W-2-700

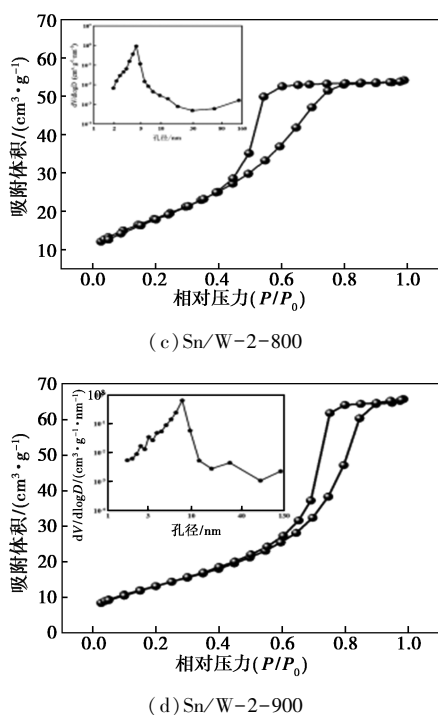


图 7 不同催化剂的吸附/脱附等温线和孔径分布图

到的复合氧化物的 N_2 吸附-脱附等温线带有回滞环,均属于典型的第IV类型吸附-脱附曲线。

2.2 催化剂制备条件的考察

2.2.1 Sn-W 摩尔比影响

由表 2 可知,催化剂对该环戊酮氧化制 δ -戊内酯反应效果的影响很大,在不加催化剂的情况下,环戊酮转化率为 52.39%, δ -戊内酯收率为 21.03%。加入单金属锡和钨时,效果有所提升,但总体仍然较

表 2 不同催化剂对环戊酮的 B-V 催化氧化活性

序号	催化剂	环戊酮转化率/%	δ -戊内酯收率/%
1	—	52.39	21.03
2	SnO_2	53.81	27.91
3	WO_3	60.01	36.13
4	$SnO_2 + WO_3$	60.92	30.20
5	Sn/W-0.5-800	60.08	29.47
6	Sn/W-1-800	73.34	45.91
7	Sn/W-1.5-800	83.63	46.44
8	Sn/W-2-800	81.47	52.00
9	Sn/W-2.5-800	81.36	41.36
10	Sn/W-3-800	80.63	49.16

注:反应条件:环戊酮 12.5 mmol,30%过氧化氢 2.7 mL, n (环戊酮): n (丙酸)=1:20.25,催化剂 8.8 g/L,反应时间 5 h,反应温度 56℃。

差。当引入双金属 Sn-W 氧化物催化剂时,原料转化率以及产品收率都有明显的提高。由此可知,采用共沉淀法制备的 Sn-W 双金属催化剂对该反应具有优异的催化性能。据此方法,后续制备了一系列不同锡钨摩尔比的双金属催化剂,其中摩尔比为 Sn/W-2-800 时,效果最好,环戊酮转化率为 81.47%, δ -戊内酯收率为 52%。

2.2.2 催化剂焙烧温度的影响

该催化剂主要通过共沉淀法制备,其中焙烧温度对钨元素影响很大,因为钨酸盐需要在高温下才能煅烧出三氧化钨。由图 8 可知,未焙烧的催化剂效果要比焙烧的催化剂效果差,根据催化剂表征 XRD 分析可知,当焙烧温度增加到 800℃,钨酸盐则变为三氧化钨,达到最优效果。其中环戊酮转化率为 81.47%, δ -戊内酯收率为 52%。



1—环戊酮转化率;2— δ -戊内酯收率

图 8 催化剂焙烧温度对反应的影响

反应条件:环戊酮 12.5 mmol;30%过氧化氢 2.7 mL; n (环戊酮): n (丙酸)=1:20.25;催化剂 8.8 g/L;时间 5 h;温度 56℃。

2.3 反应条件考察

为了更全面地考察各个实验因素对整个反应效果的影响,有必要对工艺进行优化。本文重点考察了反应时间、反应温度、催化剂的用量、溶剂的用量以及过氧化氢用量等因素对合成工艺的影响,所有产物均按照 1.6 节的方法进行定量分析。

2.3.1 反应时间的影响

由图 9(a)可知,反应时间为 4 h 时, δ -戊内酯收率为 18.01%,在 5 h 时 δ -戊内酯收率达到最大,为 33.75%,继续延长反应时间,转化率虽然会增加,但是其收率则会降低。分析可能造成这种情况的原因是随着反应时间的延长,过氧化氢将会逐步分解,导致 δ -戊内酯发生水解反应,因此其产物收率会逐渐降低。环戊酮则是继续参与反应,所以转化率会逐渐上升,故最适宜的反应时间为 5 h。

2.3.2 反应温度的影响

如图 9(b)所示,在 46℃ 时, δ -戊内酯收率为 20.85%,随着温度升高到 56℃ 时,收率升至最大值

33.75%,若再升高温度, δ -戊内酯收率反而会下降,经分析可能是因为温度对催化剂的活性影响很大,导致催化剂活性降低,因此收率也会降低。同时温度过高也会使过氧化氢加速分解,从而导致产物的水解,进而不利于向正反应方向进行,因此选择最佳反应温度 56℃。

2.3.3 催化剂用量的影响

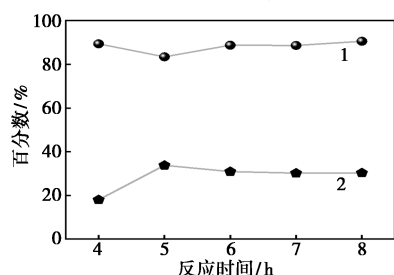
如图 9(c)所示,不加催化剂时, δ -戊内酯的收率仅为 11.35%。当加入催化剂后,催化剂可能会通过活化底物的酮羰基,增加羰基碳上的正电性,从而促进 H_2O_2 的氧化;并且也可能会与 H_2O_2 发生作用,使 H_2O_2 的亲核性能增加,从而促使其进攻底物中的羰基。随着催化剂的增加,在 0.2 g 时收率最大,环戊酮转化率为 80.13%, δ -戊内酯收率为 35.86%。继续增加则呈现下降趋势,经分析可能是当催化剂过量时,反应液粘稠,不利于反应传质。故选择催化剂用量为 0.2 g。

2.3.4 溶剂用量的影响

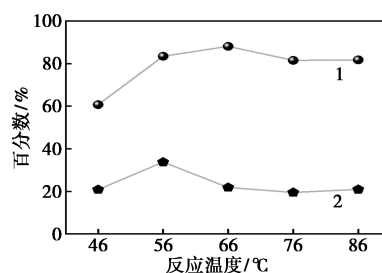
溶剂丙酸的用量在反应中有着无比重要的影响,如图 9(d)所示,随着 n (环戊酮): n (丙酸)的摩尔比增加, δ -戊内酯收率也随之增加,当其摩尔比为 1:20.25 时,环戊酮的转化率为 81.47%, δ -戊内酯收率为 52%,接着增加其溶剂的量,收率反而会降低。经分析当溶剂的量持续增大,会导致过氧丙酸的加速合成,以至于反应加速进行。当其增加到过量时,反而会起到稀释反应的作用,致使 δ -戊内酯收率降低。因此,本实验选择 n (环戊酮): n (丙酸)的摩尔比为 1:20.25。

2.3.5 过氧化氢用量的影响

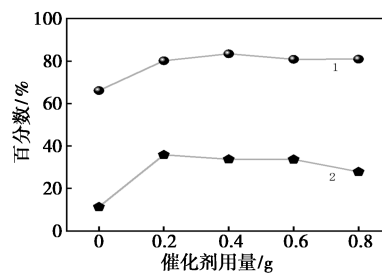
研究表明,过氧化氢在该反应中占主导地位,主要是其可以提供氧原子以便促使丙酸生成过氧丙酸,进而生成 δ -戊内酯。如图 9(e)所示,随着过氧化氢用量增加到 2.7 mL 时, δ -戊内酯收率逐渐增至最大 52%,环戊酮的转化率为 81.47%。如果继续增加过氧化氢的用量收率则会下降,经分析是因为过多的过氧化氢会带大量的水,从而导致产物水解。



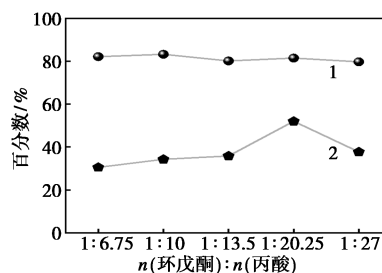
(a)



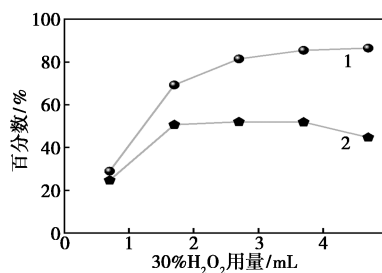
(b)



(c)



(d)



(e)

1—环戊酮转化率;2— δ -戊内酯收率

图 9 不同条件下对反应的影响

因此选择 2.7 mL 的 30%过氧化氢进行反应。

3 结论

(1) 当不加催化剂或加入单金属 SnO_2 、 WO_3 或其混合物时,原料的转化率及产物的收率都不及通过共沉淀法制备出的锡钨复合金属氧化物,其中以 Sn/W 摩尔比为 2:1,催化剂焙烧温度为 800℃ 时效果最好, δ -戊内酯收率达到 52%,环戊酮转化率为 81.47%。

(2) 用 $Sn-W-2-800$ 催化剂进行表征,通过

XRD 图谱显示出 SnO₂ 和 WO₃ 的晶面与 TEM 中的晶格间距相吻合,从而证实该催化剂制备成功。通过 SEM 图看出该催化剂符合 SnO₂ 的四方晶系以及 WO₃ 的三斜晶系,呈现不规则粒状或块状集合体。以及红外和拉曼证实了 W=O、W—O—W 和 Sn—O—Sn 伸缩振动峰的存在。BET 分析结果表明,该催化剂比表面积为 66.499 m²/g,孔容为 0.083 cm³/g、孔径为 5.042 nm。

(3)将 Sn-W-2-800 催化剂用于催化环戊酮氧化制 δ-戊内酯反应,通过单因素分析得到了最优条件:环戊酮 12.5 mmol,30%过氧化氢投加量为理论值的 2.1 倍,*n*(环戊酮):*n*(丙酸)=1:20.25,催化剂 8.8 g/L,时间 5 h,温度 56℃,在此条件下效果达到最好,其 δ-戊内酯收率为 52%,环戊酮转化率为 81.47%。

参考文献

- [1] 何红振,宋新巍,许福胜,等.δ-戊内酯合成工艺研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2022,20(2):16-23.
- [2] Copenhaver J W, Bigelow M H. Acetylene and carbon monoxide chemistry[C]. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1949.
- [3] Schniepp L E, Geller H H. Dehydrogenation of 1,5-pentanediol[J]. Journal of the American Chemical Society, 1947, 69(6):1545.
- [4] 中国石化有机原料科技情报中心站.濮阳迈奇科技公司开发的 δ-戊内酯合成新工艺实现产业化应用[J].石油炼制与化工, 2018, 49(2):54.
- [5] Smith C W. Preparation of lactones; US 2526702A[P]. 1950-10-24.
- [6] Bhattacharyya S K, Nandi D K. High pressure synthesis of δ-valerolactone and adipic acid[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1959, 51:143-146.
- [7] Shono T, Hachihama Y. Synthesis of polyamide from furfural. v. synthesis of δ-valerolactone from furfural[J]. Kobunshi Kagaku, 1951, 8:75-79.
- [8] Falbe J, Hupperts N, Korte F. Synthesen mit kohlenmonoxyd, II. lactone durch hydroformylierung ungesättigter carbonsäureester[J]. Chemische Berichte, 1964, 97(3):863-871.
- [9] Yao L, Lu G, Haver Y, et al. A Pt/Nb₂O₅ catalyst for oxidative conversion of 1,5-pentanediol into 5-hydroxypentanal and δ-valerolactone under ambient conditions[J]. Nanoscale, 2025, 17(18):11502-11511.
- [10] Wang H, Ding G, Li X, et al. Sustainable production of γ-valerolactone and δ-valerolactone through the coupling of hydrogenation and dehydrogenation[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5:930-934.
- [11] Oka S. Synthesis of δ-valerolactone[J]. Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, 1961, 39(4/5):322-324.
- [12] Jürgens C, Rytger-Kricheldorf H, Kreiser-Saunders I. Resorbable copolyactides and their use; EP 1077073A1[P]. 2001-02-21.
- [13] Bailery A J, Barker S A, Loyd I R, et al. Dimerization of tetrahydropyranols induced by γ-irradiation in aqueous solution[J]. Radiation Research, 1961, 15:532-537.
- [14] Stoll M, Rouve A. Multimembered heterocyclic compounds. VIII. higher mono- and polylactone rings[J]. Helvetica Chimica Acta, 1935, 18:1087-1125.
- [15] 徐榕徽, 王国胜. 以糠醛为原料的 δ-戊内酯合成及应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(1):60-66.
- [16] Ma Q, Xue Y, Guo J, et al. The baeyer-villiger oxidation of cycloketones using hydrogen peroxide as an oxidant[J]. Catalysts, 2022, 13(1):21.
- [17] Mello R, Olmos A, Parra-Carbonell J, et al. Baeyer-Villiger oxidation of ketones with a silica-supported peracid in supercritical carbon dioxide under flow conditions[J]. Green Chemistry, 2009, 11(10):994-999.
- [18] 吴培培. 双氧水氧化环戊酮合成 δ-环戊内酯的工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [19] 朱万坤. H₂O₂ 间接催化氧化制备 δ-环戊内酯的新工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [20] Bolm C, Schlingloff G, Weickhardt K. Optically active lactones from a baeyer-villiger-type metal-catalyzed oxidation with molecular oxygen[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1994, 33(18):1848-1849.
- [21] Pchelka B K, Gelo-Pujic M, Guibé-Jampel E. Chemoenzymatic autocatalytic baeyer-villiger oxidation[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 1998, (1):2625-2628.
- [22] Ogasawara Y, Uchida S, Yamaguchi K, et al. A tin-tungsten mixed oxide as an efficient heterogeneous catalyst for C—C— bond-forming reactions[J]. Chemistry-A European Journal, 2009, 15(17):4343-4349.
- [23] Baertsch C D, Komala K T, Chua Y H, et al. Genesis of brønsted acid sites during dehydration of 2-butanol on tungsten oxide catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2002, 205:44-57.
- [24] Himeno S, Yoshihara M, Maekawa M. Formation of voltammetrically active isopolyoxotungstate complexes in aqueous CH₃CN media[J]. Inorganica Chimica Acta, 2000, 298(2):165-171. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>