

# 降冰片烯的合成与精制

杨金漆, 杨索和\*, 靳海波, 何广湘, 王陇豫, 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 102627)

**摘要:**降冰片烯(NB)作为合成环烯烃共聚物(COC)与环烯烃聚合物(COP)的关键单体,因其赋予材料高透明度、耐热性和化学稳定性,在医药包装、光学器件以及药物中间体等领域的应用需求快速增长。采用双环戊二烯(DCPD)与乙烯为原料,开发了一套液相合成NB工艺。优化后工艺条件为:溶剂甲苯、反应温度240℃、反应压力5 MPa、DCPD与甲苯质量比为1:4。工艺优化后,NB的收率达到91.79%,选择性95.34%,精制后NB纯度可达99.5%。相比气相法,液相工艺降低了合成NB工艺的压力和温度。

**关键词:**环烯烃共聚物;环烯烃聚合物;双环戊二烯;降冰片烯;液相工艺

中图分类号:TQ231.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0093-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.017

## Synthesis and purification of norbornene

YANG Jin-qi, YANG Suo-he\*, JIN Hai-bo, HE Guang-xiang, WANG Long-yu, 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 102627, China)

**Abstract:** Norbornene (NB), as a crucial monomer for synthesizing cycloolefin copolymers (COC) and cycloolefin polymers (COP), has witnessed a rapidly increasing demand in applications such as medical packaging, optical devices, and pharmaceutical intermediates. This is attributed to its capacity to endow materials with high transparency, heat resistance, and chemical stability. A liquid-phase synthesis process for NB was developed using dicyclopentadiene (DCPD) and ethylene as raw materials. The optimized process conditions are as follows: the solvent is toluene, the reaction temperature is 240°C, the reaction pressure is 5 MPa, and the mass ratio of DCPD to toluene is 1:4. After the process optimization, the yield of NB reaches 91.79%, the selectivity is 95.34%, and the purity of NB after purification can reach 99.5%. Compared with the gas-phase method, the liquid-phase process reduces the pressure and temperature requirements of the NB synthesis process.

**Key words:** cycloolefin copolymers; cycloolefin polymers; dicyclopentadiene; norbornene; liquid-phase process

降冰片烯(Norbornene),简称NB,其IUPAC系统命名为双环[2.2.1]-2-庚烯,化学式为 $C_7H_{10}$ 。它主要被用于生产具有轻质、低吸水性、高透明度、优异耐热性以及高折射率的环烯烃共聚物(COC)与环烯烃聚合物(COP)<sup>[1-2]</sup>。降冰片烯在许多领域均有重要应用,如医药包装材料和光学透镜生产领域以及高分子领域,其独特结构赋予材料高耐热性、高透明度等特性<sup>[3-6]</sup>。

降冰片烯(NB)是用乙烯和双环戊二烯(DCPD)高温裂解得到的环戊二烯(CPD)为反应原料,经Diels-Alder反应制得<sup>[7]</sup>。1941年,Joshel等<sup>[8]</sup>在200℃和20~40 MPa的压力条件下,加入丁炔二酸和对苯二酚作为阻聚剂,最终合成降冰片烯。1995年,晁建平等<sup>[9]</sup>在反应温度为220℃,乙烯的起始压力维持在 $1.22 \times 10^3$  kPa,反应过程持续7 h,降

冰片烯产率为32.7%。在合成过程中,环戊二烯与乙烯遵循协同机理的二级环加成反应路径,其反应速率主要受温度条件影响<sup>[10]</sup>。环戊二烯等双烯化合物以及亲双烯体物质会参与Diels-Alder反应,生成副产物,这将影响目标降冰片烯的选择性<sup>[11]</sup>。针对降冰片烯与乙烯基降冰片烯(VNB)的合成工艺,已有研究对微通道反应器及超临界状态下的过程强化技术进行了集成应用的探索<sup>[12]</sup>。Ma等<sup>[13]</sup>通过实验数据的拟合分析,精确获取了降冰片烯合成过程中主反应及副反应的动力学参数。周崎<sup>[14]</sup>优化NB合成工艺,NB的选择性可达到90%以上,同时DCPD的转化率几乎达到100%。

降冰片烯的合成工艺可分为液相工艺以及气相工艺。液相反应工艺由于能够溶解低聚物或聚合物,有效预防聚合物沉积,因此在当前的实际生产中

收稿日期:2025-08-28;修回日期:2026-03-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22378026)

作者简介:杨金漆(1998-),男,硕士生,研究方向为有机合成,yjqdjj@163.com;杨索和(1979-),男,硕士,高级工程师,研究方向为化学工程,通讯联系人,yangsuoh@bipt.edu.cn。

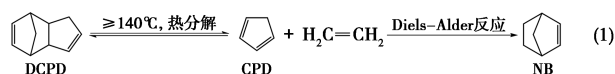
得到了广泛的应用<sup>[15-16]</sup>。郭松等<sup>[17]</sup>提出了一套用于协同合成降冰片烯与四环十二碳烯的装置,通过运用协同合成装置,实现了降冰片烯在工业生产过程中的可视化与规范化。崔广军等<sup>[18]</sup>将富双环戊二烯与含有阻聚剂的异戊烷溶液充分混合并预热,然后与通过精馏分离得到的异戊烷液流进行进一步混合。在该工艺条件下,NB 的收率超过 95%,精馏后 NB 产品的纯度高达 99.6%以上。

降冰片烯在诸多领域展现出显著的应用潜力。相比传统材料如聚碳酸酯(PC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),降冰片烯及其衍生物合成的 COC/COP 因主链环状结构具备更优的透明度、耐热性、化学稳定性和折射率,在光学、电子及医药领域潜力巨大<sup>[19-20]</sup>。Jin 等<sup>[21]</sup>发现部分降冰片烯衍生物对葡萄霜霉病菌等病原菌有良好抑菌活性。Zhou 等<sup>[22]</sup>利用降冰片烯介质,通过钯催化 Catellani 反应提升茚酮合成产率。李亮荣等<sup>[23]</sup>以降冰片烯二酐合成新型二胺/二酐单体,制备出高性能半脂环聚酰亚胺材料 PIA/PIB。Araceli 等<sup>[24]</sup>证实降冰片烯-大环内酯共聚物具有梯度结构,其热稳定性达 411℃,且随降冰片烯含量增加材料应力显著增强。Liu 等<sup>[2]</sup>合成茂金属催化 COC(mCOC),其热分解温度 450℃、玻璃化转变温度 203℃,兼具优异热稳定性和力学性能。Das 等<sup>[25]</sup>证明降冰片烯交联显著提升水凝胶稳定性,其杨氏模量最高。Xie 等<sup>[26]</sup>开发季铵聚降冰片烯(QAPNBs)膜,在 80℃、1 mol/L KOH 中保持 4 800 h 90% 阳离子活性,燃料电池峰值功率密度达 2.32 W·cm<sup>-2</sup>,实现 200 h 稳定运行。

目前,中国在全球 COC/COP 市场中占据了最大的份额。深入探讨并优化 NB 的制备工艺,将显著促进该工艺的发展,并有助于解决在 COC/COP 生产过程中遇到的各种挑战。

## 1 反应机理

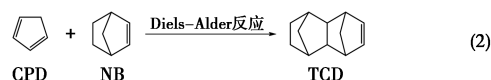
降冰片烯的合成过程,是 DCPD 在 140℃ 以上加热使其裂解为 CPD,乙烯作为亲双烯体与双烯体 CPD 在高温高压条件下经 Diels-Alder 反应制备得到降冰片烯<sup>[27]</sup>。其反应方程式如式(1)所示。



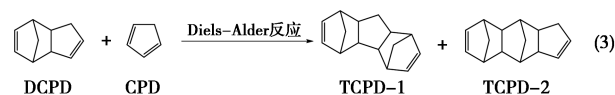
乙烯与降冰片烯进行的 Diels-Alder 反应中,由于乙烯分子内缺乏吸电子性质的取代基,导致原子轨道间的能级差异显著,因此这一反应需要较为苛刻的条件才能进行<sup>[28]</sup>。为了解决乙烯活性不足的

问题,可以从两个方面进行优化:首先从动力学和热力学的角度分析,提升反应压力有利于促进反应的进行;其次仅从动力学角度出发,提高温度可以加快反应速率,然而在热力学上这并不理想,因为 CPD 与乙烯的反应是一个放热过程。此外,在高温高压的环境下合成 NB 时,也会引发一些副反应<sup>[29-30]</sup>,主要发生的副反应如下所述。

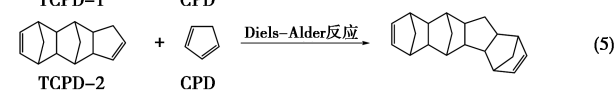
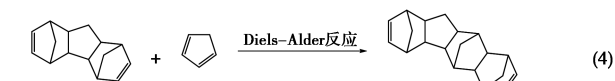
DCPD 的裂解产物 CPD 会与目标产物 NB 继续发生 Diels-Alder 反应,从而生成四环十二碳烯(TCD),其化学反应式如式(2)所示。



DCPD 的裂解产物 CPD 会与双环戊二烯(DCPD)发生 Diels-Alder 反应,生成 CPD 的三聚物(TCPD),其化学反应式如式(3)所示。



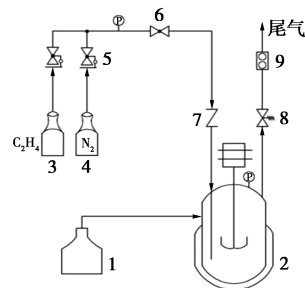
生成 CPD 的三聚物(TCPD)和 CPD 发生 Diels-Alder 反应生成环戊二烯四聚物,其化学反应式如式(4)与式(5)所示。



## 2 实验部分

### 2.1 实验装置

采用定制的 500 mL 高压反应釜,配备温度和转速控制器,装置简图如图 1 所示。



1—配料罐;2—反应釜;3—乙烯气瓶;4—氮气气瓶;5—减压阀;6—针形阀;7—单向阀;8—背压阀;9—气体流量计

图 1 降冰片烯合成反应装置图

### 2.2 分析方法

实验中,采用岛津 GC-2014C 气相色谱仪对合成样品进行定量分析。通过标样标定各组分出峰位

置,实验过程中使用的所有试剂均为分析纯。采用安捷伦 GC-7890A 气相色谱仪对各组分进行定量分析。色谱条件参数如下:

色谱柱型号:HP-5(尺寸:50 m×0.32 mm×0.25 μm);检测器:FID 检测器;进样器温度:220℃;检测器温度:300℃;分流比:100:1。

柱温箱升温程序:初始温度 70℃,保持 2 min,再以 5℃/min 升温速率升温至 220℃,保持 5 min。采用面积归一化法对合成产物含量进行分析。各物质在气相色谱中的出峰位置如图 2 所示。

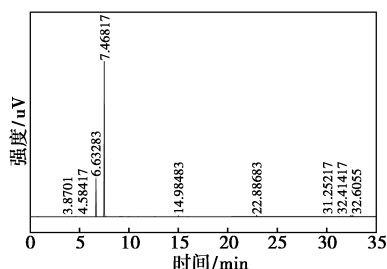


图 2 降冰片烯合成反应气相色谱图及各物质出峰位置

气相色谱中的出峰位置如表 1 所示。

表 1 气相色谱中各物质的出峰位置

出峰时间/min	3.87	4.58	6.63	7.46
对应物质	乙烯	CPD	NB	PhMe
出峰时间/min	14.98	22.88	31.25	32.41, 32.60
对应物质	DCPD	TCD	低聚物	TCPD

### 2.3 实验方法

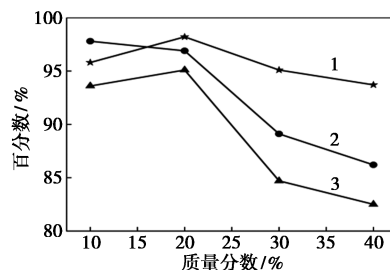
实验在 500 mL 高压反应釜中进行,将按照一定质量比例配制好的 DCPD 甲苯溶液加入反应釜,密闭后通入氮气置换 3 次,在 5 MPa 下对装置进行检漏,确定无误后启动搅拌和加热,温度到达设定温度后通入乙烯达到设定压力开始反应,同时开始计时。实验过程中监控温度和压力变化,达到设定反应时间后结束反应,降温后取反应液进行色谱分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 DCPD 质量分数的影响

在一定条件下,增加 DCPD 在甲苯溶液中质量分数可以提升生产效率。DCPD 在反应体系中的初始质量分数是一个关键变量,对转化率及降冰片烯的选择性有显著影响。在反应压力 5 MPa、反应温度 220℃、反应时间 4 h 的条件下,考察了 DCPD 甲苯溶液质量分数为 10%、20%、30% 和 40% 条件下

DCPD 转化率、降冰片烯选择性,结果如图 3 所示。



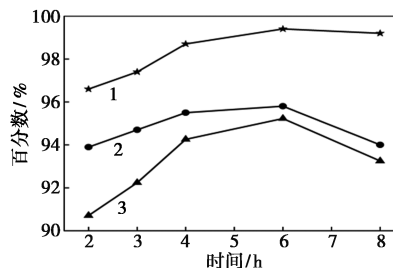
1—DCPD 转化率;2—NB 选择性;3—NB 产率

图 3 DCPD 甲苯溶液质量分数对转化率、选择性和产率的影响

如图 3 所示,随着 DCPD 质量分数的逐步增加,DCPD 转化率变化较小,在 20% 时转化率最高,为 97.8%。随着 DCPD 在甲苯溶液中的质量分数的增加,NB 的选择性呈现明显的下降趋势。在一定压力下,乙烯在溶剂甲苯中的溶解度保持不变,当 DCPD 浓度提高时,溶液中乙烯与 CPD 的浓度比降低,因此减缓了合成 NB 的反应速率。同时,CPD 浓度增高,导致反应路径更倾向于生成副产物四环十二碳烯(TCD)以及低聚物,从而进一步降低了 NB 选择性。综合考虑后,由图 3 可以看出,在 DCPD 在甲苯溶液中的质量分数为 20% 时,NB 的收率最高,因此 DCPD 质量分数 20% 是最优条件。

### 3.2 反应时间的影响

延长反应时间有利于反应物分子的接触,提升反应完成度,但过度延长反应时间会促进副反应,从而降低降冰片烯的选择性。在反应压力 6 MPa、反应温度 220℃、DCPD 质量分数 20% 的条件下,考察反应时间为 2、3、4、6 h 和 8 h 的条件下 DCPD 转化率、降冰片烯选择性,结果如图 4 所示。



1—DCPD 转化率;2—NB 选择性;3—NB 产率

图 4 不同反应时间对转化率、选择性和产率的影响

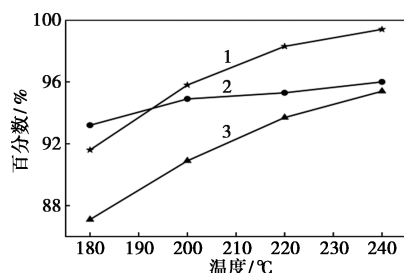
如图 4 所示,DCPD 转化率随反应时间延长而提高。NB 选择性在反应 2~6 h 呈上升趋势,超过 6 h 下降。原因是在反应初期 CPD 优先与乙烯反

应,抑制副反应;后期 NB 浓度高,副反应逐步增加。4 h 转化率和选择性略低于 6 h,但效率高,因此综合考虑能耗、设备利用率和成本,4 h 为最佳反应时间。

### 3.3 反应温度的影响

反应温度是影响反应的关键因素,温度升高有利于反应的进行,控制温度可以在提高降冰片烯产率的同时减少副反应的产生。在反应时间 4 h、压力 6 MPa、DCPD 质量分数 20% 的条件下,考察 180、200、220℃ 和 240℃ 温度对 DCPD 转化率和 NB 选择性的影响。

如图 5 所示,随着温度的提高,DCPD 的转化率不断升高,NB 的选择性变化不大,维持在约 94%。240℃ 时转化率达 99.4%,选择性最高 96%,达到峰值。



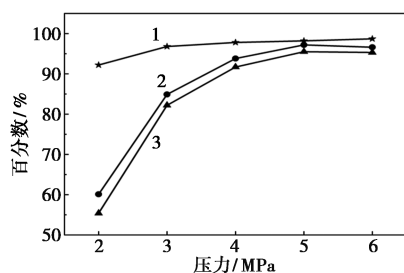
1—DCPD 转化率;2—NB 选择性;3—NB 产率

图 5 不同反应温度对转化率、选择性和产率的影响

### 3.4 反应压力的影响

在反应时间 4 h、反应温度 220℃ 以及 DCPD 质量分数 20% 的条件下,考察了反应压力在 2、3、4、5 MPa 和 6 MPa 的条件下对 DCPD 转化率和 NB 选择性以及产率的影响。

如图 6 所示,DCPD 转化率和 NB 选择性随压力升高而上升再变缓。在压力从 2 MPa 升高至 6 MPa 时,转化率从 92.2% 升至 98.7%,选择性从 60.1%



1—DCPD 转化率;2—NB 选择性;3—NB 产率

图 6 不同反应压力对转化率、选择性和产率的影响

升至 96.6%。原因是在压力较低时,因乙烯溶解度不足,摩尔比低,反应速率慢,导致 CPD 积累,副反应生成 TCD 或 TCPD 而非 NB。压力升高后,溶液中乙烯浓度上升促进主反应,抑制副反应。在 5 MPa 时,选择性达峰值,转化率与 6 MPa 相似。因此,最佳反应压力为 5 MPa。

### 3.5 实验验证

在整合上述对降冰片烯合成具有显著影响的条件下,选定 DCPD 甲苯溶液质量分数为 20%、反应温度 240℃、系统压力 5 MPa 以及反应时间 4 h 这组优化条件进行多次重复实验以确保结果的可靠性。每次实验完成后,均使用气相色谱对反应液进行精确分析,以测定其中各组分的含量。通过对这些平行实验数据的系统整理与分析,最终得到了表 2 所示的优化条件实验结果,该表呈现了在优化条件下反应产物的转化率、选择性和产率。

表 2 优化条件实验结果

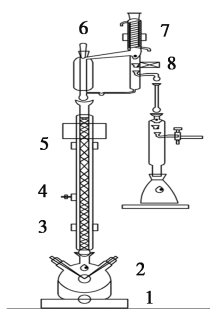
组别	转化率/%	选择性/%	产率/%
1	96.21	95.34	91.72
2	96.34	95.28	91.80
3	95.97	95.97	92.11
4	96.13	95.19	91.51
5	96.71	94.95	91.83
平均	96.27	95.34	91.79

由表 2 可知,使用以上实验条件来合成降冰片烯,其平均转化率达到 96.27%,证明此工艺条件原料利用效率高;降冰片烯生成的选择性为 95.34%,说明反应路径控制良好;最终产率为 91.79%,反映出整体合成效率优异。经过优化后工艺的重复实验验证,实验结果均符合预期目标,重复性良好,数据准确可靠。

## 4 产物精制

在 NB 的精制工艺中,采用精馏塔对产物进行分离,实验装置采用塔径为 20 mm 的玻璃塔,填料为散堆陶瓷拉西环,填料高度 1 520 mm。塔底配置容积为 1 000 mL 的三口烧瓶作为再沸器,通过电热套实施加热控制。塔顶利用电磁驱动式回流比控制器通过调节电磁阀开度精确控制回流液流量,实现回流比的动态调节。装置如图 7 所示。

CPD 与乙烯反应生成 NB 后,所得的反应液是一个多组分混合溶液,主要成分包括产物 NB、未完全反应的 DCPD、甲苯(PhMe)溶剂以及其他副产物



1—加热套;2—温度计;3—下段塔温度监测;4—填料柱;  
5—上段塔温度监测;6—塔顶温度监测;7—蛇形冷凝管;  
8—回流比控制器

图7 精馏装置图

如低聚物等。根据混合物的组成和沸点差异,对降冰片烯反应液进行精馏分离的过程分为3个阶段:第1阶段是升温至CPD的沸点,使低沸点的CPD组分蒸发并通过精馏塔顶部收集,以去除残留的单体杂质;第2阶段是收集NB的馏分,NB的沸点约为96℃,此阶段需控制回流比,以确保高纯度NB的分离;第3阶段是提高温度至甲苯的沸点,回收甲苯溶剂。精馏过程结束后,在精馏塔底部残留的则是副反应产生的重质油成分,包括聚合物、焦油等。

精馏原料液的组成为:环戊二烯(CPD)0.17%、降冰片烯(NB)15.98%、甲苯(PhMe)79.22%、双环戊二烯(DCPD)0.74%、四环十二碳烯(TCD)0.97%、三聚物2.92%。原料液的总质量为531.2g。精馏实验在常压条件下实施,塔底加热套温度恒定维持在125℃。精馏结果如表3所示。

表3 降冰片烯精馏结果

馏分	塔顶馏出温度/℃	质量/g	组成
1	40~60	1.23	CPD(60.57%)、NB(39.43%)
2	60~90	3.45	CPD(5.55%)、NB(94.32%)、PhMe(0.13%)
3	90~95	78.43	NB(99.57%)、PhMe(0.43%)
4	95~105	7.08	NB(42.46%)、PhMe(57.54%)
5	105~120	408.78	NB(0.05%)、PhMe(99.95%)
塔底	—	24.80	PhMe(18.07%)、TCD(20.81%)、低聚物(61.12%)

由表3结果可知,经过精馏操作,目标产物馏分纯度可达到99.5%,收率可达到92%。精馏操作可实现目标组分的精制,纯度可满足后续聚合工艺要求。

## 5 结论

本研究采用Diels-Alder反应合成降冰片烯,优化了反应工艺条件,实现了NB的高效制备。在该反应体系中,甲苯作为关键溶剂,其作用主要体现在两个方面:首先,甲苯稀释了DCPD的浓度,从而提高了乙烯与DCPD的摩尔比,这有助于促进乙烯选择性加成到CPD上,减少副反应如聚合物的生成,进而提升NB产物的反应选择性;其次,甲苯能够有效溶解反应中形成的CPD多聚物或其他高分子物质,防止这些不溶物在反应液中沉积,维持溶液的均匀性和流动性,避免设备堵塞或分离困难。优化后工艺条件为:反应温度240℃、反应时间4h、反应压力5.0MPa、双环戊二烯与溶剂甲苯的质量比1:4。目标产物降冰片烯的最高产率92.11%,产品经过精制,NB纯度可达到99.5%。相比气相工艺,采用溶剂法液相合成工艺,降低了Diels-Alder反应压力和温度,大大降低了NB工业化的难度。

## 参考文献

- [1] 周蕾.环烯烃共聚物制备技术的研究进展[J].现代塑料加工应用,2022,34(4):60-63.
- [2] Liu M O, Lin H F, Yang M C, *et al.* Thermal, dynamic mechanical and rheological properties of metallocene-catalyzed cycloolefin copolymers (mCOCs) with high glass transition temperature[J]. Materials Letters, 2007, 61(2):457-462.
- [3] Flid V R, Gringolts M L, Shamsiev R S, *et al.* Norbornene, norbornadiene and their derivatives; Promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials[J]. Russian Chemical Reviews, 2018, 87(12):1169.
- [4] Gentry L J, Caliarri R S. Norbornene homopolymerization limits cell spreading in thiol-ene photoclick hydrogels[J]. Advanced Healthcare Materials, 2025, 14(32):e02172.
- [5] 张岩,宋月潇,史家乐,等.降冰片烯的合成研究进展[J].化工进展,2013,32(12):2800-2804.
- [6] 张侠,王福祥,申雁.新型除草剂氟吡草酮的合成综述[J].安徽化工,2019,45(4):8-10.
- [7] Xiong Z, Mi Z, Zhang X. Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to tricyclopentadiene through Diels-Alder reaction[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2005, 85(1):89-97.
- [8] Joshel L M, Butz L W. The Synthesis of condensed ring compounds. VII. The successful use of ethylene in the Diels-Alder reaction I[J]. Journal of The American Chemical Society, 1941, 63(12):3350-3351.
- [9] 晁建平,焦玉海.降冰片烯的合成[J].石油化工高等学校学报(自然科学版),1995(3):9-10.
- [10] 杨春育,丁明,晁建平,等.由环戊二烯合成降冰片烯的动力学

- [J].石油化工高等学校学报,1999(3):35-38.
- [11] 孙敏青,马欣,屈凤波,等.降冰片烯类化合物的合成与表征[J].合成材料老化与应用,2018,47(1):48-50.
- [12] 徐鑫.微通道反应器中超临界态制备降冰片烯和乙烯基降冰片烯[D].杭州:浙江大学,2020.
- [13] Ma H B, Jin H B, He G X, *et al.* The reaction process and kinetics of norbornene synthesis from cyclopentadiene in a stirred reactor [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2024, 137(3): 1577-1591.
- [14] 周崎.降冰片烯合成工艺的研究[J].石油化工技术与经济, 2011, 27(3): 40-44.
- [15] 杨文盛.基于催化剂催化的乙烯-降冰片烯共聚特性研究[J].山西化工, 2025, 45(5): 47-49.
- [16] 张筱榕,田保亮,唐国旗,等.降冰片烯的合成工艺进展[J].石油化工, 2022, 51(3): 363-367.
- [17] 郭松,王果,周小波,等.一种降冰片烯和四环十二碳烯的联合生产装置和工艺:CN 202410964429.6[P].2024-09-24.
- [18] 崔广军,李辉阳,王锦昌,等.降冰片烯的生产工艺:CN 202411099109.5[P].2024-10-22.
- [19] Osokin G Y. Vinylnorbornene: Preparation, chemical transformations, and use in organic synthesis and polymer chemistry. Vinylnorbornene synthesis and isomerization to ethylenenorbornene (review) [J]. *Petroleum Chemistry*, 2007, 47(1): 1-11.
- [20] Izumi J, Okamoto S. Modified cycloolefin copolymer, process for producing the same, and use of the polymer: US 20060199915A[P]. 2006-09-07.
- [21] Jin J D, Yang H Z, Qiu G Y, *et al.* Design, synthesis, antifungal evaluation and mechanism study of novel norbornene derivatives as potential laccase inhibitors [J]. *Pest Management Science*, 2024, 80(9): 4273-4285.
- [22] Zhou L, Jing P, Li Z, *et al.* Norbornene derivatives-controlled palladium-catalyzed divergent synthesis of dibenzo [ a, c ] cycloheptenones and fluorenones from aryl iodides and  $\alpha$ -oxocarboxylic acids [J]. *Organic Letters*, 2024, 26(3): 676-680.
- [23] 李亮荣,周浩,陈越宇,等.含降冰片烯大体积脂环结构聚酰亚胺的制备及性能[J].工程塑料应用, 2024, 52(10): 27-33.
- [24] Araceli M, Daniel Z, Joel V, *et al.* Unsaturated copolyesters from macrolactone/norbornene: Toward reaction kinetics of metathesis copolymerization using ruthenium carbene catalysts [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(9): 4521.
- [25] Das R, Kundu D. Enlightenment the dynamic behavior of norbornene-modified 'click' 4-arm polyethylene glycol hydrogel: Delving into framework properties and transport properties through molecular dynamics simulations [J]. *Computational Materials Science*, 2025, 247: 113516.
- [26] Xie Y, Wang G, Tang H, *et al.* An efficient approach towards highly chemically stable poly (norbornene) membrane for alkaline poly-electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 709: 123057.
- [27] 宋美静.双环戊二烯的解聚与加氢研究[D].上海:华东理工大学, 2021.
- [28] Vahteristo K, Laari A, Solonen A. Diels-Alder reaction kinetics for production of norbornene monomers: Evaluation of parameters and model reliability using markov chain monte carlo methods [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(19): 6357-6365.
- [29] 沈安,曹育才,杨晴.乙烯和环烯烃共聚用有机金属催化剂[J].化工进展, 2020, 39(9): 14.
- [30] 王海洋,徐喆,臧娜,等.三环戊二烯的合成研究[J].化学世界, 2019, 60(5): 4. ■
- (上接第 92 页)
- [15] 黄娇,朱亚明,岳佳兴,等.球形活性炭的制备、改性及应用研究进展[J].化工进展, 2025, 44(4): 2081-2101.
- [16] Rong S, He Y, Ni L, *et al.* Steam-activated biochar for efficient removal of sulfamethoxazole from water: Activation temperature-mediated differences [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 72: 107462.
- [17] Bai Y, Lv P, Yang X, *et al.* Gasification of coal char in H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> atmospheres: Evolution of surface morphology and pore structure [J]. *Fuel*, 2018, 218: 236-246.
- [18] Hameed B, Ahmad A, Aziz N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1/3): 195-203.
- [19] Khamizov K R. A pseudo-second order kinetic equation for sorption processes [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry*, 2020, 94(1): 171-176.
- [20] Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(1): 14-21.
- [21] Wu J, Yang T, Song Y, *et al.* Preparation of disordered carbon for alkali metal-ion (Lithium, Sodium, and Potassium) batteries by pitch molecular modification: A review [J]. *Carbon*, 2024, 221: 118902.
- [22] Zhao C, Ou H, Zhao C. One-step preparation of waste epoxy resin-derived nanosized carbon aerogel and its high supercapacitor performance [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 106: 11474.
- [23] Sun N, Guan Z, Liu Y, *et al.* Extended "adsorption-insertion" model: A new insight into the sodium storage mechanism of hard carbons [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(32): 1901351.
- [24] Xu L, Li Y, Xiang Y, *et al.* Bridging structure and performance: Decoding sodium storage in hard carbon anodes [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(15): 14627-14651.
- [25] Cao H, Han Z, Qin C, *et al.* Hard carbon/graphene microfibers as a superior anode material for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 622: 235335.
- [26] Li Y, Mu L, Hu Y, *et al.* Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 2: 139-145.
- [27] Memarzadeh E L, Jia D, Kai C, *et al.* High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7115-7129.
- [28] Yue J, Liu H, Zhu Y, *et al.* Study on the characterization and thermal conversion behavior of sequential extraction products from medium temperature coal pitch [J]. *Fuel*, 2024, 367: 131571. ■