

# 苯甲腈体系下环己酮绿色 Baeyer-Villiger 氧化合成 $\epsilon$ -己内酯金属氧化物催化剂的催化性能研究

高 妍, 靳海波\*, 杨索和, 王陇豫, 谷庆阳, 何广湘, 马 磊

(北京石油化工学院化学工程学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京重点实验室, 北京 102617)

**摘要:**通过共沉淀法制备了 MgO 催化剂,并应用于催化环己酮绿色 Baeyer-Villiger (B-V) 氧化合成  $\epsilon$ -己内酯。通过对催化剂前驱体的沉淀条件、前驱体焙烧时间以及前驱体焙烧温度与反应条件对环己酮转化率、己内酯选择性和收率的影响规律进行考察,并结合 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、比表面积(BET)对催化剂进行了表征。同时,系统考察了溶剂种类对反应性能的影响,发现苯甲腈作为溶剂相较于乙腈具有更高的选择性。研究结果表明,制备催化剂前驱体的 pH、前驱体焙烧时间和焙烧温度对催化剂催化性能影响较大,控制沉淀液 pH 在 11、前驱体焙烧时间为 2 h、焙烧温度为 600℃ 时,可制得颗粒均匀、孔径适宜的 MgO 催化剂,其催化环己酮氧化合成  $\epsilon$ -己内酯反应具有良好的反应活性。

**关键词:**环己酮;己内酯;苯甲腈;Baeyer-Villiger 氧化

**中图分类号:**TQ032.4

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2026)07-0133-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.024

## Investigation into catalytic performance of metal oxide catalysts in green Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone to $\epsilon$ -caprolactone within the benzonitrile system

GAO Yan, JIN Hai-bo\*, YANG Suo-he, WANG Long-yu, GU Qing-yang, HE Guang-xiang, MA Lei

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

**Abstract:**MgO catalysts were synthesized via the co-precipitation method and subsequently employed in the green Baeyer-Villiger (B-V) oxidation of cyclohexanone to  $\epsilon$ -caprolactone. The effects of the precipitation conditions of the catalyst precursor, precursor calcination time, precursor calcination temperature and reaction conditions on the conversion of cyclohexanone, as well as the selectivity and yield of caprolactone were investigated. The prepared catalysts were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area measurement. Moreover, a systematic study was conducted to evaluate the effects of different solvents on the reaction performance. It was found that benzonitrile, when used as a solvent, exhibited a higher selectivity compared to acetonitrile. The experimental results indicated that the pH value of the precipitating solution, the calcination time, and temperature of the precursor had a profound influence on the catalytic performance of the MgO catalysts. Specifically, when the pH of the precipitating solution was maintained at 11, the precursor was calcined for 2 h at a temperature of 600℃, an MgO catalyst with uniformly distributed particles and an appropriate pore size was successfully obtained. This catalyst demonstrated excellent catalytic activity in the oxidation of cyclohexanone to  $\epsilon$ -caprolactone.

**Key words:**cyclohexanone; caprolactone; benzonitrile; Baeyer-Villiger oxidation

$\epsilon$ -己内酯作为一种重要的有机合成中间体,因其优异的生物降解性和生物相容性,在生物医药材料、生物降解塑料、涂料及胶黏剂等领域具有广泛应用<sup>[1-4]</sup>。 $\epsilon$ -己内酯聚合物在组织工程缝合线、药物

载体等医用领域的独特优势,使得其市场需求持续攀升<sup>[5-8]</sup>。然而,目前  $\epsilon$ -己内酯的规模化生产技术主要被少数发达国家垄断,国内生产能力有限,严重依赖进口,突破合成工艺瓶颈对推动相关产业发展

收稿日期:2025-09-23;修回日期:2026-04-25

**基金项目:**国家自然科学基金项目(22378026);北京市属高校创新团队及教师职业发展项目(IDHT20180508);北京市属高校分类发展项目(11000023T000002199202)

**作者简介:**高妍(1999-),女,硕士生,研究方向为材料与化工,13552735213@126.com;靳海波(1969-),男,博士,教授,研究方向为多相催化反应工程、环境与绿色催化材料技术、高附加值化学品催化合成工艺,通讯联系人,jinhaibo@bipt.edu.cn。

具有重要意义<sup>[9-11]</sup>。

传统合成工艺多采用过氧酸作为氧化剂,欧华强等<sup>[12]</sup>、李韶峰等<sup>[13]</sup>通过 Baeyer-Villiger 反应氧化环己酮制备  $\epsilon$ -己内酯,尽管具有不错的催化活性,但过氧酸具有强腐蚀性和爆炸性,运输与储存存在严重安全隐患,且反应后产生大量羧酸副产物,增加分离成本并造成环境污染。因此,绿色氧化剂的选择对环己酮氧化反应有着更好的经济效益<sup>[14-15]</sup>。

相较于过氧酸,过氧化氢环境友好,同时其分解产物为水和氧气,因此,以过氧化氢为氧化剂是最近的研究热点。但  $H_2O_2$  氧化能力有限,需高效催化剂促进反应进行;刘建武等<sup>[16]</sup>使用非均相催化剂催化氧化反应,己内酯收率达到 52.1%,但使用的过氧化氢浓度较高,高浓度过氧化氢,有安全隐患,易爆炸。因此,适用于低浓度过氧化氢体系下的催化剂是进一步研究重点。Olszówka 等<sup>[17]</sup>使用低浓度过氧化氢作为氧化剂,以镁铝复合金属氧化物作为催化剂,乙腈为溶剂,发现当摩尔比  $Mg/Al = 5.62$  时,己内酯收率达到 52.0%,但该方法己内酯收率不高。Pillai 等<sup>[18]</sup>同样使用低浓度过氧化氢为氧化剂、乙腈为溶剂,以掺有锡的氢铝碳酸盐为催化剂,己内酯的收率可以达到 58.0%,虽然己内酯的收率较 Olszówka 等<sup>[17]</sup>的研究结果略有提高。阳辉等<sup>[19]</sup>、朱倩倩等<sup>[20]</sup>使用乙腈为溶剂,以  $MgO$  为催化剂,己内酯收率达到 83.1%。研究发现  $MgO$  表面具有丰富的碱性位点(如  $O^{2-}$ 、 $OH^-$  等),可以活化  $H_2O_2$ ,生成亲核性更强的过氧阴离子( $HOO^-$ ),活化环己酮的羰基,增强其亲电性,便于  $H_2O_2$  的亲核进攻。但是其共沉淀制备过程中的制备条件对  $MgO$  的理化性质有显著的影响,因此系统地考察  $MgO$  的制备条件具有重要的意义。同时发现当前大多数研究使用的溶剂乙腈,产物中的乙腈会显著影响气相色谱柱的寿命,而且乙腈易溶于水,更易使己内酯水解,从而影响己内酯的选择性。Jiménez-Sanchidrián 等<sup>[21]</sup>、Ruiz 等<sup>[22-23]</sup>使用苯甲腈作为溶剂,以镁铝复合金属为催化剂,可以使己内酯选择性达到 90.0%,因此,相较于乙腈,苯甲腈作为反应的溶剂具有一定优势。基于上述内容,本研究使用共沉淀法制备  $MgO$  催化剂,对其制备条件进行系统地考察,探究制备条件对  $MgO$  物化性质的影响规律。同时使用苯甲腈为溶剂,对  $MgO$  催化 B-V 氧化环己酮合成  $\epsilon$ -己内酯反应的催化活性进行考察,并优化反应条件。进一步通过结合  $MgO$  的物化性质和催化活性,揭示两者之间的构效机制。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

环己酮,分析纯,山东科源生化有限公司;过氧化氢、六水合硝酸镁,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;苯甲腈、无水碳酸钠,均为分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司;乙酸乙酯,分析纯,北京化工厂;联苯,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,保定市高新区阳光科教仪器厂;气相色谱仪,GC-2014C,日本岛津公司;原位超高分辨场发射扫描电子显微镜及能谱仪(SEM),JSM-7800(Prime),日本电子牛津;X-射线衍射仪(XRD),SmartLab-9kW,日本理学株式会社;表面积和孔径分布(BET),Autosorb-IQ,美国康塔仪器公司。

### 1.2 $MgO$ 催化剂的制备

采用沉淀法制备金属氧化物催化剂。30 g 六水合硝酸镁溶于 100 mL 去离子水中,配制质量分数 5% 的碳酸钠溶液。25 g 无水碳酸钠定容于 500 mL 容量瓶中,将配好的碳酸钠溶液逐滴滴加至硝酸镁溶液中,滴加过程中需搅拌,待完全沉淀后,用氨水调节溶液  $pH=10$  后,搅拌 1 h,沉淀老化 24 h,于烘箱中烘干,马弗炉 600℃ 焙烧 2 h。探究催化剂制备条件对反应的影响,分别改变催化剂  $pH$ 、焙烧温度、焙烧时间进行探究。

### 1.3 催化剂性能评价

向 100 mL 的三口圆底烧瓶中依次加入 0.03 mol 环己酮、催化剂 0.15 g、29 mL 苯甲腈溶剂,并加入 25 mL 双氧水,加热至 70℃,搅拌反应 6 h,反应结束后,离心分离催化剂,用乙酸乙酯萃取反应液中有有机相,对萃取后的反应液进行分析。

### 1.4 分析与测试

催化剂微观形貌:采用扫描电子显微镜测定,加速电压 10 V~30 kV,放大倍数为 1 000~100 000。催化剂晶相结构采用 X 射线衍射仪测定,辐射源为 Cu 靶,  $K\alpha$  辐射源( $\lambda=0.154\ 1\ nm$ ),40 kV,120 mA,10~70°,4°/min。催化剂比表面积和孔结构采用全自动比表面积与孔隙度分析仪测定,采用 BET 法计算比表面积。产物定量分析采用气相色谱法,120℃ 保持 3 min,10℃/min 升温至 240℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂制备条件对反应的影响

#### 2.1.1 $pH$ 制备的催化剂对反应的影响

焙烧温度 600℃,焙烧时间 2 h 条件下考察催化

剂 pH 对反应的影响,结果如图 1 所示。

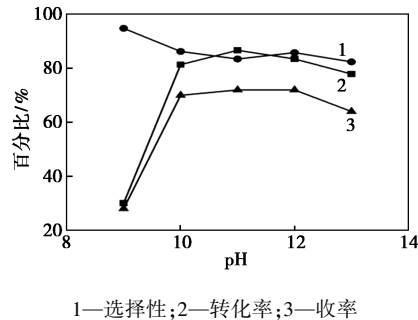
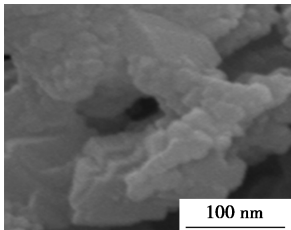
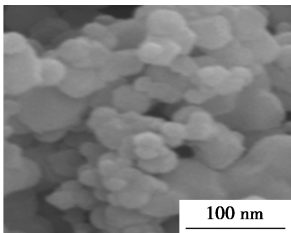


图 1 催化剂不同 pH 对反应的影响

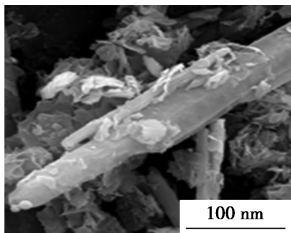
由图 1 结果可知,随着 pH 从 9 升高至 13,转化率和收率均先升高后降低的趋势,并在 pH=11 时达到最大值(86.7%和 72.0%),而选择性在 pH=10 后基本稳定在 83.0%,表明  $\epsilon$ -己内酯生成在较宽碱度范围内保持稳定。该性能变化趋势与不同 pH 条件下制备的 MgO 催化剂的微观结构和元素组成密切相关。由 SEM 和 EDS 表征结果(图 2 和表 1)显示,当 pH=9 时,催化剂呈无定形颗粒且严重团聚,前驱体结构松散、含杂质多,导致  $H_2O_2$  分解效率低、反应缓慢;pH=10 时颗粒逐渐规整,结晶度提高;在 pH=11 时催化剂呈现完整棒状结构,且 Mg 含量最高(58.1%),且最高催化活性,说明出此时沉



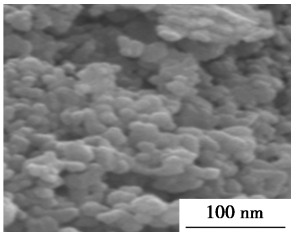
(a) pH=9



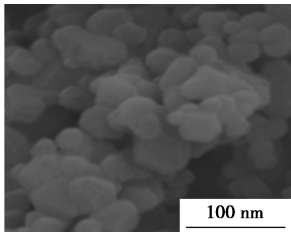
(b) pH=10



(c) pH=11



(d) pH=12



(e) pH=13

图 2 不同 pH 下 MgO 催化剂 SEM 表征图

表 1 不同 pH 下 MgO 催化剂 EDS 表征

| pH   | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mg/% | 41.35 | 54.08 | 58.12 | 46.05 | 42.07 |
| O/%  | 58.65 | 45.91 | 41.88 | 52.80 | 53.96 |
| Na/% | —     | —     | —     | 1.14  | 3.98  |
| 总量/% | 100   |       |       |       |       |

淀完全、杂质最少、活性位点丰富<sup>[24-26]</sup>。而当 pH $\geq$ 12 时,过高碱度导致形成凝胶状无序结构,MgO 部分溶解坍塌,Na 杂质含量上升(3.9%),导致堵塞孔道并减少活性位点,致使催化性能显著下降<sup>[25-27]</sup>。综合考虑催化剂适宜 pH 为 11。

2.1.2 不同焙烧时间制备的催化剂对反应的影响

在 pH=11、焙烧温度 600℃、焙烧时间 2 h 的条件下,考察催化剂焙烧时间对反应的影响,结果如图 3 所示。

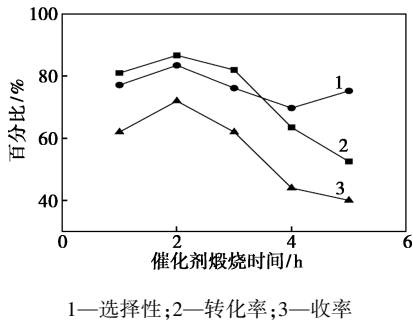
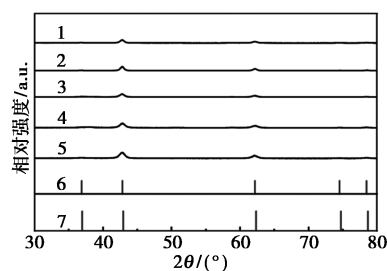


图 3 催化剂不同焙烧时间对反应的影响

由图 3 结果可知,随着焙烧时间延长,转化率与收率先升后降,在 2 h 时达到最优,转化率 86.7%、选择性 83.5%、收率 72.0%。由 XRD 与 BET 表征结果(图 4 与表 2)可知,焙烧时间显著影响 MgO 催化剂的晶体结构与孔道性质,进而决定其催化性能。焙烧时间不足 2 h 时,前驱体  $Mg(OH)_2$  分解不充分,残留无定形  $MgCO_3$  堵塞孔道,导致比表面积较低(仅  $5.794\text{ m}^2/\text{g}$ ),结晶度差,活性位点难以暴露,因而转化率与收率偏低<sup>[28-30]</sup>;焙烧 2 h 时, $Mg(OH)_2$  完全分解形成完整方镁石晶相,衍射峰偏移表明晶格应力释放与氧空位增多,表面弱碱性基团丰富,同时比表面积达到最高( $43.444\text{ m}^2/\text{g}$ ),介孔结构发达,故催化性能最优<sup>[28-30]</sup>;而焙烧时间超过 2 h 后,发生明显烧结现象,晶粒长大、颗粒团聚,介孔坍塌转变为宏孔,比表面积急剧下降(5 h 仅为  $5.8267\text{ m}^2/\text{g}$ ),强碱性位点占比增加但总数减少,导致转化率显著降低至 52.5%<sup>[30]</sup>。综合考虑催化剂适宜焙烧时间为 2 h。



1—5 h; 2—4 h; 3—3 h; 4—2 h; 5—1 h; 6—PDF#74—1225  
(MgO-Periklase); 7—PDF#87—0652 (MgO-Periklase)

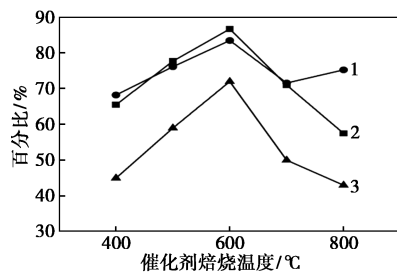
图4 不同焙烧时间下 MgO 催化剂 XRD 表征

表2 不同焙烧时间下 MgO 催化剂的参数

| 焙烧时间/h | 比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 吸附孔径/nm | 脱附孔径/nm |
|--------|-------------------------------------------|---------|---------|
| 1      | 5.7940                                    | 15.386  | 13.520  |
| 2      | 43.4440                                   | 24.385  | 23.316  |
| 3      | 6.6258                                    | 26.275  | 26.210  |
| 4      | 5.9329                                    | 31.368  | 31.070  |
| 5      | 5.8267                                    | 32.824  | 31.267  |

### 2.1.3 制备不同焙烧温度的催化剂对反应的影响

在  $\text{pH}=11$ , 焙烧时间 2 h 的条件下, 考察催化剂焙烧温度对反应的影响, 结果如图 5 所示。

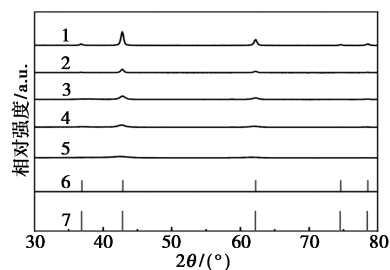


1—选择性; 2—转化率; 3—收率

图5 催化剂不同焙烧温度对反应的影响

由图 5 结果可知, 随着焙烧温度升高, 转化率、选择性与收率均先升后降, 并在 600°C 时同步达到最优 (转化率 86.7%, 选择性 83.5%, 收率最高)。由 XRD 与 BET 表征结果 (图 6 与表 3) 可知, 在 600°C 焙烧条件下, MgO 结晶度最高, 衍射峰强度最大、半高宽最窄, 晶胞参数增大; 同时该温度下的催化剂具备最大比表面积 ( $43.444 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和适宜介孔结构, 既有效促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  扩散与活化、提高反应转化率, 又抑制己内酯水解, 从而兼顾高转化率与高选择性<sup>[27]</sup>。当焙烧温度低于 500°C 时, 前驱体分解不完全, 无定形  $\text{MgCO}_3$  残留堵塞孔道, 导致比表面积过低 (400°C 仅为  $8.41 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 活性位点难以暴露<sup>[29]</sup>。而当温度超过 700°C 时, 发生严重烧结, 晶粒明显长

大、介孔坍塌转变为宏孔, 比表面积急剧下降 ( $\leq 3.19 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 同时强碱性位点比例增加, 加剧己内酯水解, 导致催化性能全面下降<sup>[30]</sup>。综合考虑催化剂适宜焙烧温度为 600°C。



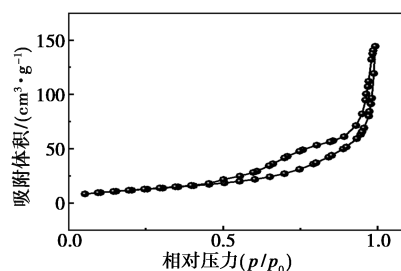
1—800°C; 2—700°C; 3—600°C; 4—500°C; 5—400°C;  
6—PDF#74—1225 (MgO-Periklase); 7—PDF#87—0651  
(MgO-Periklase)

图6 不同焙烧温度下 MgO 催化剂 XRD 表征图

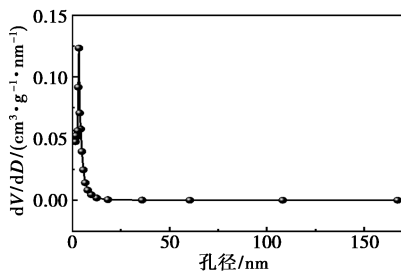
表3 不同焙烧温度下 MgO 催化剂的参数

| 焙烧温度/°C | 比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 吸附孔径/nm | 脱附孔径/nm |
|---------|-------------------------------------------|---------|---------|
| 400     | 8.4112                                    | 13.144  | 12.476  |
| 500     | 16.2280                                   | 17.770  | 16.125  |
| 600     | 43.4440                                   | 24.385  | 23.316  |
| 700     | 3.2935                                    | 25.054  | 23.459  |
| 800     | 3.1895                                    | 26.514  | 24.451  |

进一步对  $\text{pH}=11$ 、焙烧温度 600°C、焙烧时间 2 h 条件下的 MgO 催化剂进行孔径和比表面积分析, 其结果如图 7 所示。



(a) MgO 催化剂的孔径分布曲线



(b) MgO 催化剂的吸附-脱附曲线

图7 在  $\text{pH}=11$ 、焙烧时间 2 h、焙烧温度 600°C 条件下, MgO 催化剂的吸附-脱附曲线图

根据图 7 结果可以看出,在  $\text{pH} = 11$ 、焙烧时间 2 h、焙烧温度  $600^\circ\text{C}$  条件下制备的催化剂,其氮气吸附-脱附等温线在低相对压力区域内吸附量增长平缓,表明该阶段以单层吸附为主;说明材料中存在狭缝状介孔结构;而在高压区域,吸附量的显著上升,这一趋势与孔径分布图中大于 100 nm 处的信号相一致。此外,等温线在 5 nm 以下未出现明显的微孔吸附信号<sup>[30]</sup>。

## 2.2 不同反应条件对反应的影响

### 2.2.1 溶剂的考察

环己酮过氧化氢氧化反应常用腈类溶剂为乙腈和苯甲腈。溶剂对反应的影响结果如表 4 所示。

表 4 不同溶剂对反应的影响

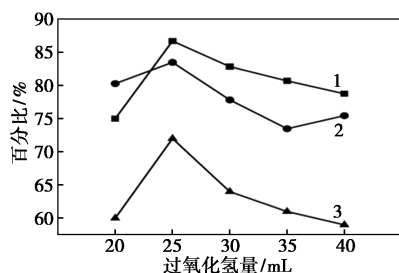
| 溶剂  | 转化率/% | 选择性/% | 收率/% |
|-----|-------|-------|------|
| 乙腈  | 97.0  | 40.00 | 39   |
| 苯甲腈 | 86.7  | 83.48 | 72   |

由表 4 可知,在相同反应条件下,乙腈和苯甲腈的转化率较为接近,但苯甲腈表现出更高的反应选择性。这主要是由于苯甲腈不溶于水,能与水形成两相分层,从而有利于产物及时分离,减少副反应的发生;而乙腈与水互溶,导致产物与水相充分接触,进一步反应的可能性增加,因此选择性较低。综合考虑,苯甲腈是该反应更为合适的溶剂。

### 2.2.2 过氧化氢用量对反应的影响

在催化剂用量、溶剂用量、反应时间、温度不变的条件下,考察过氧化氢用量对反应的影响。

由图 8 可知,随着过氧化氢用量的增加,转化率和收率均呈现先上升后下降的趋势,并在 35 mL 时达到最大值(转化率 86.8%,收率 64.0%);而选择性则逐渐降低,于 35 mL 时降至最低(73.5%)。当过氧化氢用量  $\geq 35$  mL 时,过量部分发生分解生成水,促使己内酯发生水解,导致选择性下降。反之,当用量  $\leq 35$  mL 时,转化率偏低。尽管在 25 mL 时



1—转化率;2—选择性;3—收率

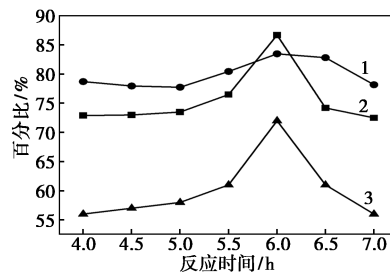
图 8 过氧化氢用量对反应的影响

转化率和收率低于 35 mL,但其选择性更高。综合考虑过氧化氢的实际使用与经济性,选择 25 mL 作为适宜用量较为合理,环己酮与过氧化氢的摩尔比为  $n(\text{环己酮}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 8.175$ 。

### 2.2.3 反应时间对反应的影响

在催化剂、溶剂、氧化剂、反应温度不变的条件下,考察反应时间对反应的影响。

由图 9 结果可知,在 4~7 h 的反应时间范围内,转化率、选择性和收率均随反应时间呈现先升高后降低的变化趋势。转化率于 6 h 达到最大值(78.3%),选择性在 6.5 h 最高(82.8%),收率则在 6 h 取得最大值(62.0%)。综合考虑反应较为适宜的时间为 6 h。



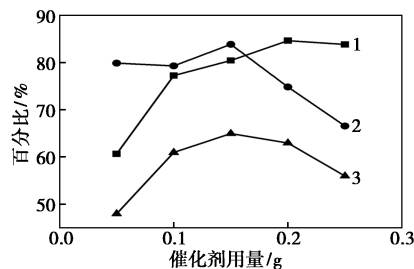
1—选择性;2—转化率;3—收率

图 9 反应时间对反应的影响

### 2.2.4 催化剂用量对反应的影响

在溶剂、反应时间、温度不变的条件下,考察催化剂用量对反应的影响。

由图 10 结果可知,转化率随催化剂用量的增加而上升,而选择性和收率均随用量增加先升高后下降,并在 0.15 g 时达到最高值。当催化剂用量  $\leq 0.1$  g 时,由于其表面覆盖度较低,  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化效率不足<sup>[19]</sup>,导致转化率不超过 77.3%。当催化剂用量  $\geq 0.20$  g 时,选择性和收率都下降。综合考虑,催化剂适宜用量为 0.15 g,环己酮与  $\text{MgO}$  的摩尔比为  $n(\text{环己酮}) : n(\text{MgO}) = 1 : 0.12$ 。



1—转化率;2—选择性;3—收率

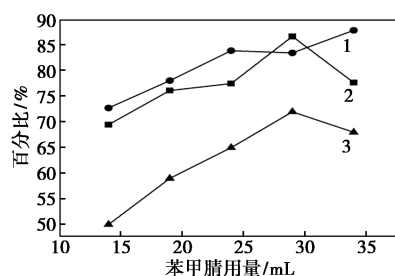
图 10 催化剂用量对反应的影响

### 2.2.5 苯甲腈用量对反应的影响

在催化剂、氧化剂、反应时间、温度不变的条件下

下,考察溶剂用量对反应的影响。

由图 11 结果可知,转化率、选择性和收率都随苯甲腈的用量增加而增加,在苯甲腈用量 29 mL 时达到最高。苯甲腈用量  $\leq 24$  mL 时,活性中间体不足,过氧亚胺酸浓度低,转化率  $\leq 77.5\%$ ,环己酮分散性差<sup>[24]</sup>。苯甲腈用量  $\geq 34$  mL 时,反应物浓度降低,分子碰撞频率下降,转化率降低(77.7%)。综合考虑苯甲腈较为适宜的用量为 29 mL,环己酮和苯甲腈的摩尔比  $n(\text{环己酮}) : n(\text{苯甲腈}) = 1 : 4.8$ 。



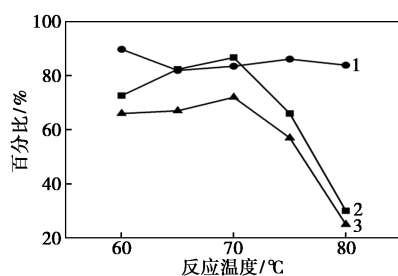
1—选择性;2—转化率;3—收率

图 11 苯甲腈用量对反应的影响

### 2.2.6 反应温度对反应的影响

在催化剂、溶剂、氧化剂、反应时间不变的条件下,考察反应温度对反应的影响。

由图 12 结果可知,转化率和收率随着反应温度的增加,在 70℃ 时达到最高(81.1%, 68.0%)后再升高反应温度,环己酮转化率、己内酯产率反而下降。这是由于温度过高时过氧化氢的分解加速,从而导致己内酯的产率下降<sup>[19]</sup>。综合考虑反应较为适宜的温度为 70℃。



1—选择性;2—转化率;3—收率

图 12 反应温度对反应的影响

## 3 结论

(1) 采用适宜的焙烧时间和焙烧温度处理共沉淀法制得的前驱体是制备颗粒均匀、孔隙丰富的 MgO 催化剂的关键。过低的焙烧温度使得前驱体分解不完全,相对过高的焙烧温度使催化剂表面烧结,破坏催化剂的孔隙结构,适宜的焙烧温度为

600℃,焙烧时间为 2 h。

(2) 以沉淀剂在 pH = 11 时制备前驱体,在 600℃ 下焙烧 2 h 所制得的催化剂具有较好的催化活性,其催化环己酮氧化制备己内酯较适宜的反应条件为:  $n(\text{环己酮}) : n(\text{催化剂}) = 1 : 0.12$ 、 $n(\text{环己酮}) : n(\text{过氧化氢}) = 1 : 8.175$ 、 $n(\text{环己酮}) : n(\text{苯甲腈}) = 1 : 4.8$ 。

(3) 通过溶剂对比,发现苯甲腈相较于乙腈具有更高的反应选择性,因其不溶于水,可有效减少副反应的发生,提高产物收率。

(4) 通过控制反应温度,反应时间可将环己酮转化率、己内酯选择性进一步提高到 86.7%、83.5%,这表明控制反应进程中的反应条件对于提高环己酮转化率和己内酯选择性有进一步优化的空间。

## 参考文献

- [1] Dash T K, Konkimalla V B. Poly- $\epsilon$ -caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review [J]. Journal of Controlled Release, 2012, 158(1): 15-33.
- [2] Li J, Dai W L, Fan K. Formation of ordered mesoporous mgo with tunable pore diameter and its application as excellent alkaline catalyst in baeyer-villiger oxidation [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(45): 17657-17663.
- [3] Lamas R, Jiménez Sanchidrián C, Ruiz J R. Metal hydroxides as catalysts for the Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007, 90(2): 309-313.
- [4] Zhang G X, Ou H Q, Hu C L, et al. Synthesis of  $\epsilon$ -caprolactone over solid acid catalysts I. characterization and activity of the catalysts [J]. Petrochemical Technology, 2011, 40(5): 486-491.
- [5] 李岩. 环己酮路线  $\epsilon$ -己内酯生产工艺研究进展 [J]. 广东化工, 2019, 46(15): 113-114.
- [6] 庄景, 徐世崇. 聚己内酯多元醇的合成和应用 [J]. 化工新型材料, 2003, 31(6): 43-44.
- [7] 宋鑫月, 朱光明, 王宗瑶, 等. 聚己内酯的制备及改性研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(4): 52-56.
- [8] 王洪宇. 基于环己酮路线制备  $\epsilon$ -己内酯工艺研究进展及工艺安全分析 [J]. 安全、健康和环境, 2023, 23(10): 1-10.
- [9] 闫捷, 赵立红, 宋灿, 等. 环己酮绿色氧化制备  $\epsilon$ -己内酯的研究进展 [J]. 化工进展, 2017, 36(4): 113-116.
- [10] 罗晓琳, 郑燕春, 莫学坤, 等. 非催化分子氧氧化环己酮制  $\epsilon$ -己内酯工艺研究 [J]. 合成纤维工业, 2024, (1): 1-6.
- [11] 章亚东, 位蕊蕊. 环己酮 Bayer-Villiger 氧化反应制备  $\epsilon$ -己内酯的研究进展 [J]. 河南化工, 2013, 30(9): 22-27.
- [12] 欧华强, 张光旭, 胡昌林, 等.  $\text{WO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化氧化环己酮合成  $\epsilon$ -己内酯的研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(3): 46-49.
- [13] 李韶峰, 何红振, 李明, 等. 过氧乙酸合成及其在  $\epsilon$ -己内酯制备

- 中的应用[J].化学推进剂与高分子材料,2016,14(1):36-54.
- [14] 黎树根,李长存. $\varepsilon$ -己内酯产业现状及其应用[J].合成纤维工业,2013,(1):46-49.
- [15] 卢乔森,肖英,谢辉辉,等. $\varepsilon$ -己内酯生产工艺研究进展[J].现代化工,2015,35(2):36-39.
- [16] 刘建武,严生虎,张跃. $\text{SO}_2$ -4/Sn-MCM-41 非均相催化环己酮氧化反应[J].精细石油化工,2020,(6):42-47.
- [17] Olszówka J, Karcz R, Napruszewska B D, *et al.* Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with  $\text{H}_2\text{O}_2$ /acetonitrile over hydrotalcite-like catalysts; Effect of Mg/Al ratio on the  $\varepsilon$ -caprolactone yield[J]. Catalysis Communications, 2017, 100:196-201.
- [18] Pillai U R, Sahle-Demessie E. Sn-exchanged hydrotalcites as catalysts for clean and selective Baeyer-Villiger oxidation of ketones using hydrogen peroxide[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 191(1):93-100.
- [19] 阳辉,郑晓广,王向宇,等.环己酮 Baeyer-Villiger 氧化合成  $\varepsilon$ -己内酯[J].化学与生物工程,2012,29(5):54-56.
- [20] 朱倩倩,靳海波,郭晓燕,等. $\text{H}_2\text{O}_2$ /乙腈体系下 MgO 催化环己酮 Baeyer-Villiger 绿色氧化合成  $\varepsilon$ -己内酯的研究[J].化工学报,2021,72(5):2638-2646.
- [21] Jimenez-Sanchidrian C, Hidalgo J M, Llamas R, *et al.* Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide/benzonitrile over hydrotalcites as catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 2006, 312:86-94.
- [22] Ruiz J R, Jimenez-Sanchidrian C, Llamas R, *et al.* Hydrotalcites as catalysts for the Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones with hydrogen peroxide/benzonitrile[J]. Tetrahedron, 2006, 62: 11697-11703.
- [23] Ruiz J R, Jimenez-Sanchidrian C, Llamas R, *et al.* Environmentally friendly Baeyer-Villiger oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ /nitrile over  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{MgO}$ [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, 72(1/2): 18-25.
- [24] 朱倩倩.环己酮绿色 Baeyer-Villiger 氧化合成  $\varepsilon$ -己内酯金属氧化物催化剂的催化性能研究[D].北京:北京石油化工学院,2020.
- [25] 王彦,薛永强,谢献娜.不同粒度纳米  $\text{TiO}_2$  的制备[J].广东化工,2011,38(1):1-25.
- [26] 王艳荣,邱克辉,邓昭平.沉淀法制备纳米二氧化铈及其表征[J].桂林学院学报,2004,24(4):486-488.
- [27] Li X, Zhang Y, Zhang Y, *et al.* Preparation of active magnesium oxide with caustic calcined magnesite by ammonia circulation method[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(4):1109-1114.
- [28] 刘文萍,熊利芝,彭治国.超细氧化镁的直接沉淀法制备及其表征[J].吉首大学学报(自然科学版),2007,28(2):100-104.
- [29] Cui H, Wu X, Chen Y, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous MgO by template-free hydrothermal method[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 50:307-311.
- [30] Silva L, Avillez R R D. Sintering and characterization of magnesium oxide macroporous membranes[J]. Ceramics International, 2016, 42(2):3317-3321. ■

## (上接第 132 页)

- [17] Liu N, Zhang H, Ma Y, *et al.* An unexpected accelerated-fabrication of high-flux CHA-type zeolite membranes enabled by creating silanol nests in their seeds[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(1):115263.
- [18] 彭莉,吴政奇,王博轩,等.TMCS 修饰 MFI 分子筛膜的制备及乙醇/水分离稳定性的研究[J].化工学报,2021,72(1):569-577.
- [19] Zhao W, Hua J, Cao Y, *et al.* A rapid microwave-assisted solvothermal  $\text{La}^{3+}$  ion exchange of NaA zeolite membranes for enhanced performance of ethanol dehydration[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2025, 392:113645.
- [20] 赵业昊,吴红丹,周志辉,等.烷基硅烷化 Silicalite-1 分子筛膜的醇水分离性能[J].硅酸盐学报,2024,52(7):2275-2285.
- [21] Zhu M, An X, Gui T, *et al.* Effects of ion-exchange on the pervaporation performance and microstructure of NaY zeolite membrane[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 59(7):176-181.
- [22] Tang L, Jin X, Gao B, *et al.* CPAM-assisted synthesis of NaA zeolite membrane on macroporous mullite hollow fiber for ethanol dehydration by pervaporation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2025, 77(1):66-80.
- [23] Yang J, Zhao Q, Xu H, *et al.* Adsorption of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{N}_2$  on gas diameter grade ion-exchange small pore zeolites[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2012, 57(12):3701-3709.
- [24] Min J G, Kemp K C, Hong S B. Silver ZK-5 zeolites for selective ethylene/ethane separation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250:117146.
- [25] Lee H, Kim J, Song I, *et al.* Controlling the distribution of aluminum in a Cu-zeolite catalyst by seed-assisted synthesis to improve its  $\text{NH}_3$ -SCR activity[J]. Catalysis Science and Technology, 2022, 12(24):7470-7480.
- [26] Zhang L, Shan Y, Yan Z, *et al.* Efficient Pt/KFI zeolite catalysts for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by hydrogen[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 138:102-111.
- [27] Liu Q, Pham T, Porosoff M D, *et al.* ZK-5: A  $\text{CO}_2$ -selective zeolite with high working capacity at ambient temperature and pressure[J]. ChemSusChem, 2012, 5(11):2237-2242.
- [28] Zhang W, Yin M, Zhao Q, *et al.* Graphene oxide membranes with stable porous structure for ultrafast water transport[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(3):337.
- [29] Wang J, Huang Z, Zhu Y, *et al.* Pervaporative poly(vinyl alcohol)/H- $\beta$  zeolite mixed matrix membranes for dewatering  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$  alcohols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(39):e54454.
- [30] Spange S, Weiß N, Mayerhöfer T G. The global polarity of alcoholic solvents and water-importance of the collectively acting factors density, refractive index and hydrogen bonding forces[J]. Chemistry Open, 2022, 11(10):e202200140. ■