

硼改性 Cu/SiO₂ 催化二甘醇脱氢 制备对二氧环己酮

邓 雪, 张 欢, 孙培永, 张胜红*

(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:为开发二甘醇(DEG)液相催化脱氢制备高纯对二氧环己酮(PDO)的技术,采用尿素辅助沉淀法制备了 Cu/SiO₂ 催化剂,并通过等体积浸渍法引入 B₂O₃ 对其进行改性,同时采用单一变量法优化 CuB/SiO₂ 催化剂组成、DEG 催化脱氢反应条件和产品结晶分离工艺。采用氮气物理吸附、X-射线衍射仪(XRD)、氢气程序升温还原(H₂-TPR)和吡啶吸附红外光谱(Py-IR)分析 CuB/SiO₂ 催化剂的形貌和结构,并关联其催化 DEG 脱氢环化制备 PDO 的性能。结果表明, B₂O₃ 的引入能够促进 Cu 在 SiO₂ 表面的分散并增强 Cu 和 SiO₂ 间的相互作用, B 的最佳质量分数为 1.5%。以 1,4-二氧六环为溶剂,在 DEG 浓度为 1 mol/L、温度为 250℃ 的优化反应条件下, CuB/SiO₂ 催化 DEG 脱氢环化制备 PDO 的收率高达 90.8%。蒸馏去除溶剂后的反应产物采用异丙醇在 0℃ 进行重结晶, PDO 产品纯度达到 99.9%。

关键词:二甘醇;催化脱氢;对二氧环己酮;结晶;CuB/SiO₂

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)09-0129-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.023

Dehydrogenation of diethylene glycol to *p*-dioxanone catalyzed by boron-modified Cu/SiO₂

DENG Xue, ZHANG Huan, SUN Pei-yong, ZHANG Sheng-hong*

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

Abstract: To develop a practical process for the production of high-purity *p*-dioxanone (PDO) via the liquid-phase catalytic dehydrogenation of diethylene glycol (DEG), a series of CuB/SiO₂ catalysts with different B contents was prepared by doping B₂O₃ onto Cu/SiO₂ precursors derived from a urea-assisted precipitation method. The B content in CuB/SiO₂ catalysts, the reaction conditions for the dehydrogenation of DEG, and the separation and purification of PDO products were optimized through univariate analysis. The structure and morphology of CuB/SiO₂ catalysts, characterized by N₂ adsorption, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction in hydrogen (H₂-TPR), and pyridine adsorption infrared spectroscopy (Py-IR), were related to their performance in the dehydrogenation of DEG to PDO. The results indicated that the introduction of B₂O₃ promoted the dispersion of Cu on the SiO₂ surface and enhanced the interaction between Cu and SiO₂. The CuB/SiO₂ catalyst with a B content of 1.5% yielded the best PDO of up to 90.8% under optimized conditions of 250℃ and 1 mol/L DEG in 1,4-dioxane. Additionally, a highly pure PDO product with a purity exceeding 99.9% was achieved through the recrystallization of the reaction products in isopropanol, following the removal of 1,4-dioxane by distillation.

Key words: diethylene glycol; catalytic dehydrogenation; *p*-dioxanone; crystallization; CuB/SiO₂

聚对二氧环己酮(PPDO)是一种具有良好生物相容性、可吸收且可降解的医用材料,主要用于手术缝合线、血管结扎夹、人体支架等医疗产品^[1-3]。目前,医用级对二氧环己酮(PDO,纯度不低于99.9%)单体的高昂生产成本已经成为制约PPDO在医疗器械领域规模化应用的首要因素^[4-5],亟需发展PDO单体的低成本制备和分离纯化技术。

二甘醇(DEG)催化脱氢内酯化制备PDO是具有工业应用前景的技术路线^[4-7]。Cu-Zn/Al₂O₃^[8]

及其改性催化剂^[9]在固定床反应器中能够高效催化DEG脱氢环化,250℃反应时PDO的初始收率超过95%,但Al₂O₃载体自身固有的酸性导致1,4-二氧六环、乙二醇、三甘醇等酸催化副产物随反应的进行逐渐增多,影响后续PDO的分离纯化。采用中性SiO₂替代酸性Al₂O₃载体,Cu/SiO₂催化DEG脱氢环化制备PDO的选择性超过90%^[10];在Cu/SiO₂表面引入碱金属^[11]或金属氧化物^[12]进行改性,则能够进一步将PDO的选择性提升到95%以上。尽

收稿日期:2025-12-04;修回日期:2026-06-22

基金项目:北京市自然科学基金-昌平创新联合基金项目(1234019)

作者简介:邓雪(1998-),女,硕士,研究方向为医药化工,2024520063@bipt.edu.cn;张胜红(1982-),男,教授,研究方向为精细化工,通讯联系人,zshong@bipt.edu.cn。

管如此,由于 PDO 的沸点较高(223℃)且与反应不完全的二甘醇原料共沸,单一的精馏操作难以获得高纯度的 PDO 产品,仍需耦合萃取、结晶等操作进行分离纯化^[5]。鉴于 DEG 液相脱氢环化制备 PDO 能够便捷地衔接后续分离纯化操作,其反应工艺有必要进一步探索和优化。

前期工作表明^[13],以 1,4-二氧六环为溶剂,Cu/SiO₂ 能够高选择性催化 DEG 液相脱氢环化制备 PDO,但 Cu 粒子在反应中易于聚集长大而导致催化剂活性降低。为提升 Cu/SiO₂ 催化剂的结构稳定性,本文采用 B₂O₃ 对 Cu/SiO₂ 进行改性,通过 B₂O₃ 的引入促进金属 Cu 的分散并增强其与 SiO₂ 载体间的相互作用,同时调控催化剂表面酸性及产物选择性。在优化催化剂组成、反应温度、反应时间、原料浓度和催化剂用量等参数的基础上,进一步探索 PDO 产物的结晶分离过程,以期建立 DEG 液相脱氢制备 PDO 的催化反应技术及产品分离纯化工艺。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二甘醇、对二氧环己酮、1,4-二氧六环、异丙醇、三水合硝酸铜,分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;硼酸、尿素、硅胶(200~300 目),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氨水(质量分数为 25%~28%),西陇科学股份有限公司。

SLM50 微型高压反应釜,北京世纪森朗实验仪器有限公司;GC-2014 型气相色谱仪,日本岛津公司;OTF-1200X-S 管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;D/max-2600 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司;Autosorb-iQ 型气体吸附分析仪,美国康塔公司;Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo 公司;DAS-7200 型程序升温装置,湖南华思仪器有限公司。

1.2 催化剂制备

Cu/SiO₂ 催化剂采用尿素辅助沉淀法进行制备。将一定质量的硅溶胶、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 且 Cu/SiO₂ 中 Cu 的理论质量分数为 20%;将上述悬浊液置于 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后在 120℃ 过夜干燥,得到 Cu/SiO₂ 催化剂前体。

B 改性的 CuB/SiO₂ 催化剂采用等体积浸渍法进行制备。将计算量的硼酸溶于适量去离子水中,

加入 Cu/SiO₂ 前体进行常温浸渍 2 h,风干后的固体在 400℃ 马弗炉中焙烧 2 h,然后采用管式炉在 350℃ 和 50 mL/min 氢气流中还原 2 h,得到 CuB/SiO₂ 催化剂。其中,Cu/SiO₂ 中 Cu 的质量分数为 18.2%,CuB/SiO₂ 催化剂中 B 的质量分数为 0~3%。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

X-射线衍射仪(XRD)测试:Cu 靶(K_α),λ = 0.154 2 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 4°/min,扫描范围 5~70°;N₂ 物理吸附:300℃ 脱气处理样品,-196℃ 进行 N₂ 吸附,多点布鲁瑙尔-埃米特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller, BET)法计算比表面积 A_{BET},以相对压力 p/p⁰ = 0.99 处的吸附量计算孔体积 V_p,平均孔径采用 4V_p/A_{BET} 进行计算;氢气-程序升温还原(H₂-TPR):20 mg 催化剂在 5% H₂/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氢气的消耗;吡啶红外(Py-IR):20 mg 催化剂首先在 400℃ 真空处理 2 h,然后降温至 50℃ 并通入吡啶蒸气吸附 0.5 h,真空脱气 2 h 除去物理吸附的吡啶后升温到 200℃ 采集谱图。

1.3.2 催化性能测试

CuB/SiO₂ 催化 DEG 脱氢制备 PDO 的性能采用微型高压反应釜进行测试。在 50 mL 不锈钢反应釜中加入 20 mL 浓度为 1 mol/L 的 DEG 二氧六环溶液和 0.1 g 催化剂,常温下用 0.5 MPa 的 H₂ 置换釜内空气 3 次,并最终充入 0.1 MPa 的氢气,以 10℃/min 的速率升温至目标反应温度并开始计时。反应后的溶液经水浴冷却和微孔滤膜(Parafilm, 0.45 μm)分离后,采用配备有 Supelco WAX-10 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.5 μm)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)和(2)进行计算。

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

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

其中,n(DEG)₀、n(DEG)_{conv}和 n(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,mol。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

以 Cu 和 B 质量分数分别为 18.2% 和 1% 的 CuB/SiO₂ 为催化剂,DEG 液相脱氢制备 PDO 的反应温度、原料浓度、催化剂用量和反应时间等参数采

用单一变量法进行优化。图 1 给出了温度对 CuB/SiO₂ 催化 DEG 脱氢反应转化率和 PDO 选择性的影响。随反应温度从 210℃ 上升到 290℃, DEG 的转化率从 11.0% 逐步提高到 87.8%, PDO 的选择性则先升高后降低, 在 250℃ 达到最大 98.9%。DEG 脱氢内酯化制备 PDO 为吸热反应, 适当提高反应温度有利于 PDO 的选择性, 但反应温度过高导致三甘醇等聚合副产物的生成, 反而降低了 PDO 的选择性。因此, 适宜的反应温度为 250℃。

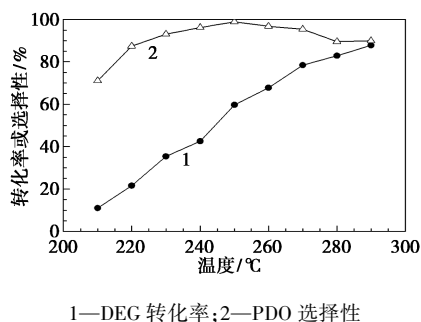


图 1 温度对 CuB/SiO₂ 催化二甘醇脱氢性能的影响

反应条件: 1.0 mol/L 的 DEG 溶液 20 mL, 0.1 g 催化剂, 反应 2 h。

以 1,4-二氧六环为溶剂, 原料 DEG 浓度对 PDO 选择性的影响如图 2 所示。控制近似的 DEG 转化率(60%~70%), PDO 选择性在 DEG 浓度低于 1 mol/L 时维持在 98% 左右, 但随 DEG 浓度升高至 2.5 mol/L 而快速降低到 86.4%。DEG 浓度过高时 PDO 选择性的降低, 主要源于 DEG 缩聚、PDO 开环等副产物的生成。考虑到后续 PDO 产物的分离纯化, 1.0 mol/L 的 DEG 二氧六环溶液为适宜的原料浓度。

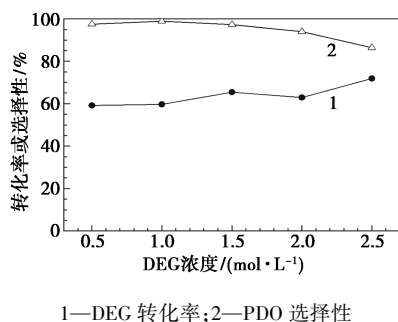


图 2 二甘醇原料浓度对 PDO 选择性的影响

反应条件: 250℃, 0.1 g 催化剂, 反应 2 h。

催化剂用量对 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响如图 3 所示。在 20 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 DEG 溶液中加入 0.05 g 催化剂, 250℃ 反应 2 h 后 DEG 的转化率和 PDO 的选择性分别为 40.2% 和 98.5%。

随催化剂用量增加到 0.1 g, DEG 转化率提高到 59.7% 且 PDO 的选择性几乎不变; 进一步加大催化剂用量到 0.4 g 对反应性能的提升效应并不明显, DEG 转化率缓慢增加到 70.4%, 但 PDO 的选择性降低到 95.3%。综合考虑 DEG 转化率和催化剂效率, 0.1 g 为该反应条件下适宜的催化剂用量。

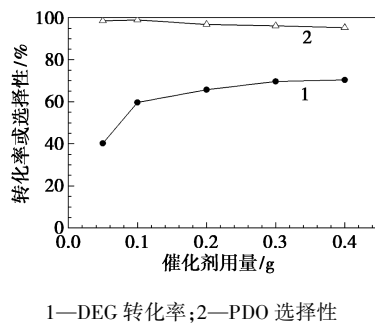


图 3 CuB/SiO₂ 催化剂用量对二甘醇脱氢性能的影响

反应条件: 1.0 mol/L 的 DEG 溶液 20 mL, 250℃, 反应 2 h。

图 4 进一步分析了反应时间对 CuB/SiO₂ 催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响。在初始反应 2 h 内, DEG 转化率随反应时间近似线性增加到 74.7%, 同时 PDO 选择性维持在 98% 左右。随着反应的持续进行, DEG 转化率在 2 h 后增速变缓并在 6 h 后趋于稳定, 而 PDO 选择性则随反应时间的延长逐渐降低。在反应 8 h 后, DEG 转化率和 PDO 选择性分别为 96.5% 和 93.6%, PDO 收率达到最大值 90.8%; 进一步延长反应时间到 10 h 则导致 PDO 收率降低到 89.4%。因此, 反应 8 h 可获得最佳 PDO 收率。

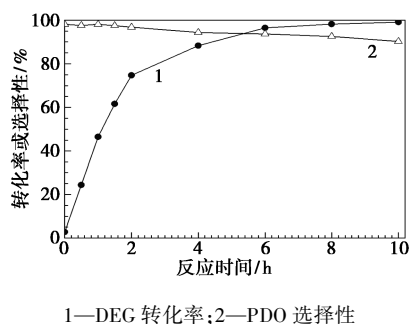


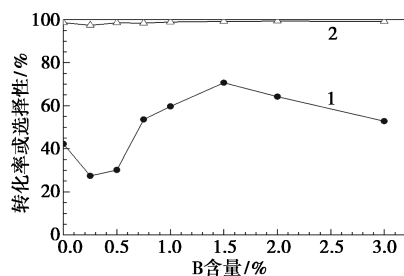
图 4 反应时间对 CuB/SiO₂ 催化二甘醇脱氢性能的影响

反应条件: 1.0 mol/L 的 DEG 溶液 20 mL, 250℃, 0.1 g 催化剂。

2.2 催化剂的组成优化

在优化的反应条件下, 系统考察了 B 含量对 CuB/SiO₂ 催化 DEG 脱氢制备 PDO 性能的影响, 结

果如图 5 所示。0.25% B 的引入降低了 Cu/SiO₂ 催化 DEG 脱氢反应的活性, DEG 的转化率从 42.2% 下降到 27.4%。但随着 B 质量分数从 0.25% 增加到 1.5%, CuB/SiO₂ 催化剂的活性得以恢复并持续提升, DEG 转化率相应地从 27.4% 升高到 70.7%; 进一步增加 B 质量分数到 3% 则导致 DEG 的转化率降至 52.8%。不同于 DEG 转化率, PDO 选择性受 B 含量的影响较小, 随 B 质量分数从 0.25% 增加到 3% 而缓慢从 97.4% 提高到 99.2%。以上结果表明, CuB/SiO₂ 催化剂中 B 的最佳含量为 1.5%。

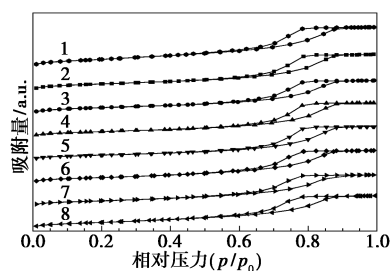


1—DEG 转化率; 2—PDO 选择性

图 5 B 含量对 CuB/SiO₂ 催化二甘醇脱氢性能的影响

反应条件: 250℃, 1.0 mol/L 的 DEG 20 mL, 0.1 g 催化剂, 反应 2 h。

为揭示 B 含量影响 CuB/SiO₂ 催化 DEG 脱氢性能的原因, 对 CuB/SiO₂ 催化剂结构进行了详细表征。图 6 和表 1 分别列出了 CuB/SiO₂ 催化剂的氮气物理吸附-脱附等温线及其定量分析结果。所有 CuB/SiO₂ 催化剂都展示了典型的 IV 型等温线, 在 0.65~0.9 的 p/p_0 区间具有类 H2 型回滞环, 表明 CuB/SiO₂ 具有分布较为均匀的介孔结构且 B 的引入未明显改变其孔结构。进一步的定量分析显示, CuB/SiO₂ 催化剂的比表面积和孔体积在初始阶段均随 B 含量的增加而降低并在 B 质量分数高于 1%



1—0; 2—0.25%; 3—0.5%; 4—0.75%; 5—1%;
6—1.5%; 7—2%; 8—3%

图 6 不同 B 含量的 CuB/SiO₂ 催化剂的氮气吸附-脱附等温线

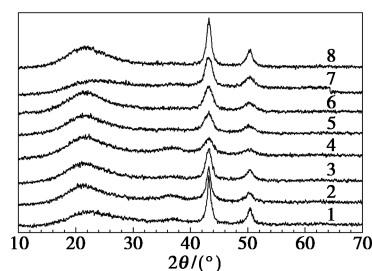
表 1 不同 B 含量 CuB/SiO₂ 催化剂的物性数据

B 含量/ %	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (mL·g ⁻¹)	孔径/ nm	Cu 粒径/ nm
0.00	348	0.579	6.7	11.6
0.25	284	0.521	7.3	8.2
0.50	262	0.478	7.3	7.1
0.75	230	0.488	8.5	4.9
1.00	216	0.477	8.8	5.2
1.50	235	0.464	7.9	5.4
2.00	227	0.445	7.8	6.2
3.00	271	0.472	6.9	8.8

注: Cu 平均粒径采用 Scherrer 公式估算。

后趋于稳定, 分别维持在 230 m²/g 和 0.47 mL/g 左右; 平均孔径则随 B 含量的提升先增大后减小, 在 B 含量为 1% 时达到最大值 8.8 nm, 如表 1 所示。以上数据显示, 适量 B 的引入有利于 CuB/SiO₂ 催化剂前体焙烧过程中大尺寸介孔通道的形成, 但过高的 B 含量则导致孔径收缩, 尽管其比表面积和孔体积对高含量的 B 不太敏感。

不同于比表面积、孔体积等宏观结构, B 的引入显著促进了 CuB/SiO₂ 催化剂表面金属 Cu 的分散, 如图 7 中的 XRD 谱图所示。所有 CuB/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图在 2θ 为 43.2° 和 50.4° 处均出现了 Cu (111) 晶面和 Cu (200) 晶面的特征衍射峰, 并且其峰强度随 B 含量的增加先降低、后增强, 证实适量 B 的引入有利于促进金属 Cu 在 CuB/SiO₂ 催化剂表面的分散。相应地, 由 Cu (111) 晶面衍射峰基于 Scherrer 公式计算出的 Cu 的平均粒径, 随 B 含量的增加先减小、后增大, 并在 0.75%~1.5% 的 B 含量区间维持在 5 nm 左右。值得注意的是, B 含量低于 1% 时 CuB/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图在 2θ 为 36.6° 处观察到对应于 Cu₂O (111) 晶面的宽泛衍射峰, 证实低 B 含量时 CuB/SiO₂ 表面 Cu⁺ 物种的存在。



1—0; 2—0.25%; 3—0.5%; 4—0.75%; 5—1%;
6—1.5%; 7—2%; 8—3%

图 7 不同 B 含量的 CuB/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图

B 对 CuB/SiO₂ 催化剂表面 Cu 物种的分散效应可能源于 B₂O₃ 增强了 Cu 与载体间的相互作用,如图 8 中的 H₂-TPR 曲线所示。Cu/SiO₂ 催化剂在 234℃ 附近呈现非对称的还原峰,对应于 CuO 到金属 Cu 以及层状硅酸铜到 Cu⁺ 物种的还原^[14]。一旦引入 0.25% 的 B,催化剂的还原峰温提高到 253℃ 并且随 B 含量的提升持续向高温迁移,表明 B₂O₃ 的引入增强了 CuO 与载体间的相互作用。研究表明,酸性 B₂O₃ 和碱性 CuO 之间的化学相互作用强于 CuO 和中性 SiO₂ 间的相互作用,导致焙烧过程中形成与 B₂O₃ 密切接触且高度分散的 CuO 晶粒,进而提高了催化剂的 H₂-TPR 还原峰温^[15-17]。

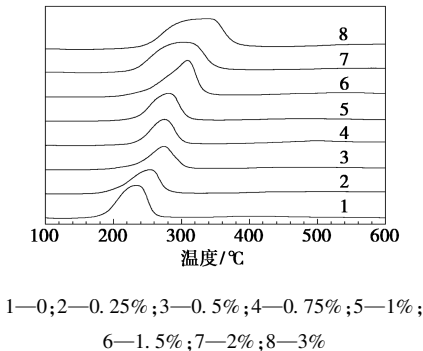


图 8 不同 B 含量的 CuB/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 曲线

此外,B 的引入还有助于改善 CuB/SiO₂ 催化剂的酸性及其分布,如图 9 中的 Py-IR 谱图和表 2 中的定量分析结果所示。不同于 1 542 cm⁻¹ 处对应于 Brønsted (B) 酸位点的弱吸收峰,所有 CuB/SiO₂ 催化剂的 Py-IR 谱图在 1 453 cm⁻¹ 均出现对应于 Lewis (L) 酸位点的强吸收峰,证实 CuB/SiO₂ 催化剂表面 L 酸占主导地位。随 B 含量从 0.5% 提高到 3%, 1 453 cm⁻¹ 处吸收峰的面积逐步降低并在 B 含量高于 1.5% 时趋于稳定,表明适量 B 的引入能够降低 CuB/SiO₂ 催化剂的酸性。采用 1 542、1 453 cm⁻¹ 处的吸光度及相应摩尔消光系数进行定量分析^[18] 的结果显示,随 B 含量从 0.5% 提高到 1.5%, CuB/SiO₂ 催化剂的 B 和 L 酸量分别从 66.1、4.7 μmol/g 减少到 42.4、1.3 μmol/g。对比分析 B 和 L 酸的减少程度可知,B 的引入能够更有效地消除 CuB/SiO₂ 催化剂表面的 B 酸。相应地,L 酸和 B 酸的摩尔比 (L/B) 随 B 含量的增加明显增大,在 B 含量为 1.5% 时达到 33.6。由于 B 酸在 DEG 脱氢反应中倾向于催化二甘醇脱水、缩聚、水解等副反应^[7-10], 高的 L/B 值更有利于减少酸催化副产物的生成,与图

5 中 PDO 选择性与 CuB/SiO₂ 催化剂中 B 含量正相关的实验规律一致。

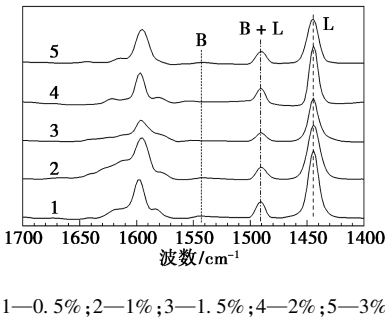


图 9 不同 B 含量的 CuB/SiO₂ 催化剂的 Py-IR 谱图

表 2 B 含量对 CuB/SiO₂ 催化剂酸性的影响

B 含量/%	总酸量/(μmol·g ⁻¹)			
	B 酸	L 酸	B+L	L/B
0.5	4.7	66.1	70.8	14.1
1.0	3.8	60.0	63.8	15.8
1.5	1.3	42.4	43.7	33.6
2.0	1.2	45.7	46.9	39.1
3.0	2.7	45.8	48.3	17.2

注:酸量及其分布采用 200℃ 的 Py-IR 数据计算。

2.3 产品分离纯化

DEG 在优化反应条件下 (250℃, 8 h) 催化脱氢的产物经蒸馏脱除 1,4-二氧六环溶剂后,得到 PDO 质量分数为 90.1% 的混合产物。以此产物为原料,采用异丙醇进行溶液结晶分离,得到针形 PDO 晶体,具体形貌如图 10 所示。采用等质量的异丙醇在 0℃ 进行 3 次连续结晶后,所得 PDO 产品的纯度高达 99.9%,收率为 24.8%,如表 3 所示。

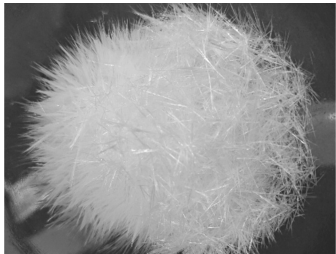


图 10 PDO 晶体图片

表 3 PDO 产品结晶分离纯化结果

	质量/g	纯度/%	收率/%
反应产物	30.0	90.1	—
一次结晶产物	17.6	98.2	63.9
二次结晶产物	11.8	99.5	43.4
3 次结晶产物	6.7	99.9	24.8

注:等质量异丙醇在 0℃ 结晶 4 h, 色谱法测定纯度。

3 结论

本研究借助间歇式反应初步探讨了二甘醇催化脱氢制备 PDO 的催化剂优化策略和产品分离纯化工艺,得出以下结论。

(1) 在铜含量为 18.2% 的 Cu/SiO₂ 催化剂中引入适量 B 能够促进金属 Cu 的分散并降低催化剂表面酸性,提升其催化 DEG 脱氢环化反应中 PDO 产物的选择性,其中 B 的适宜含量为 1.5%。

(2) 以 1,4-二氧六环为溶剂,在 DEG 初始浓度为 1 mol/L、反应温度为 250℃ 的条件下,经过 8 h 反应,CuB/SiO₂ 催化 DEG 脱氢反应的转化率和 PDO 选择性可分别达到 96.5% 和 93.6%。

(3) DEG 催化脱氢环化的产物经简单蒸馏分离和异丙醇连续结晶纯化后,能够获得 99.9% 纯度的 PDO 产品。

参考文献

- [1] Yang K K, Wang X L, Wang Y Z. Poly (*p*-dioxanone) and its copolymers[J]. Journal of Macromolecular Science Part C—Polymer Reviews, 2002, 42(3): 373–398.
- [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] 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 Chemistry, 2023, 25(14): 5517–5525.
- [4] 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): 25–34.
- [5] 初鹏飞, 来先峰, 罗琛, 等. 对二氧环己酮精制工艺研究进展[J]. 现代化工, 2025, 45(S1): 75–79.
- [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-ZnCr₂O₄ [J]. Molecular Catalysis, 2020, 480: 110643.
- [7] Xin R J, Li Z Z, Zhang H Y, et al. Revealing the synergism of active and durable PtAu/TiO₂ catalysts in aqueous oxidation of diethylene glycol to para-dioxanone [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(14): 7325–7336.
- [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 200510021203.X [P]. 2007-07-11.
- [10] Guo K, Wang W M, Ye Y C, et al. Dehydrogenation of diethylene glycol to para-dioxanone over Cu/SiO₂ catalyst: Effect of structural and surface properties[J]. Catalysts, 2024, 14: 20.
- [11] 钱俊峰, 何天赐, 孙中华. 一种制备对二氧环己酮的催化剂及制备对二氧环己酮的方法: CN 202011496745.3 [P]. 2021-03-12.
- [12] 孙中华, 吴中, 刘经纬, 等. Al 改性 Cu/SiO₂ 催化剂催化二甘醇脱氢制对二氧环己酮的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(9): 175–180.
- [13] 张欢, 孙培永, 张胜红, 等. Cu/SiO₂ 催化二甘醇脱氢制备对二氧环己酮[J]. 现代化工, 2025, 45(10): 176–180.
- [14] Zhao Y J, Li S M, Wang Y, et al. Efficient tuning of surface copper species of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 759–768.
- [15] He Z, Lin H Q, He P, et al. Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Journal of Catalysis, 2011, 277(1): 54–63.
- [16] Zhao S, Yue H R, Zhao Y J, et al. Chemoselective synthesis of ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂: Enhanced stability with boron dopant [J]. Journal of Catalysis, 2013, 297: 142–150.
- [17] Zhu S H, Gao X Q, Zhu Y L, et al. Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol [J]. Journal of Catalysis, 2013, 303: 70–79.
- [18] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1993, 141(2): 347–354. ■
-
- (上接第 128 页)
- [21] Mu C, Ren J, Chen H, et al. Graphitic carbon nitride/zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles with antibacterial properties for textile coating [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(10): 10634–10644.
- [22] Lin K Y A, Chang H A. Efficient adsorptive removal of humic acid from water using zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) [J]. Water, Air & Soil Pollution, 2015, 226(2): 10.
- [23] Liu Q, Jiang J, Zhang F, et al. CO₂ fixation mechanism of kaolin treated with organic amines at varied temperatures and pressure [J]. Applied Clay Science, 2022, 228: 106638.
- [24] Xie H B, Zhou Y, Zhang Y, et al. Reaction mechanism of monoethanolamine with CO₂ in aqueous solution from molecular modeling [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(43): 11844–11852.
- [25] Wang Y, Song L, Ma K, et al. An integrated absorption-mineralization process for CO₂ capture and sequestration: Reaction mechanism, recycling stability, and energy evaluation [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(49): 16577–16587.
- [26] Lin Y, Kong C, Zhang Q, et al. Metal-organic frameworks for carbon dioxide capture and methane storage [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(4): 1601296.
- [27] Raganati F, Alfe M, Gargiulo V, et al. Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 134: 540–552.
- [28] Chen Y H, Lu D L. Amine modification on kaolinites to enhance CO₂ adsorption [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 436: 47–51.
- [29] Gaikwad S, Kim Y, Gaikwad R, et al. Enhanced CO₂ capture capacity of amine-functionalized MOF-177 metal organic framework [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105523.
- [30] Li Z, Chen H, Chen C, et al. High dispersion of polyethyleneimine within mesoporous UiO-66s through pore size engineering for selective CO₂ capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121962. ■