天津利安隆新材料股份有限公司

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。

天津汉沽基地 TIANJIN HANGU

宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI

浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN

河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI

广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI

内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG

辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证

美国 FDA

欧盟 10/2011/EU

日本 JCII

全线产品 REACH

全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。

36/50 全球化工50强

30/57 TfS 57家

09/10 全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地 址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层　邮 编:300384

电 话:022-83718769　邮 箱:market@rianlon.com　公司网址:www.rianlon.com

综论

山梨醇脱水制异山梨醇非均相酸催化剂的研究进展

张延平[1,2]，王明亮[3]，曾 毅[1*]，王庆印[1]，王公应[1,2]，白 威[1*]

〔1. 中国科学院成都有机化学研究所，四川 成都 610299；2. 中国科学院大学，北京 100049；3. 新疆天业（集团）有限公司，新疆 石河子 832000〕

摘要：异山梨醇是重要的生物基功能材料，因其具有手性中心和刚性分子结构，作为生物基中间体，被广泛应用于生物基可降解聚合物的合成及共聚改性，也作为有机合成中间体，被应用在生物医药、食品饮料、化妆品等领域。在现阶段工业生产中，以山梨醇为原料脱水制备异山梨醇，通常选用浓硫酸等作为均相催化剂，该法存在产物难分离、设备易腐蚀、生产成本高、环境污染严重等问题，因此，设计开发新型、绿色、高效的非均相酸催化剂，已成为近年来山梨醇脱水制备异山梨醇的研究热点。该文简述了山梨醇脱水制备异山梨醇的反应机理，总结了目前普遍研究的均相酸催化剂（包括 Brönsted 酸、Lewis 酸、新型离子液体）和非均相酸催化剂（包括分子筛、负载型金属盐及其氧化物、固体杂多酸、离子交换树脂、碳质催化剂）等的研究现状，分析了不同催化剂的优缺点，针对现阶段基于山梨醇脱水制备异山梨醇的非均相酸催化剂的不足，指出要进一步研究相关的反应动力学、阐明反应机制、设计高效稳定的催化体系，并优化其工艺条件。

关键词：山梨醇；脱水；异山梨醇；非均相酸催化剂；生物基可降解聚合物

中图分类号：TQ426.9 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-5214 (2025) 08-1728-11

Research progress on heterogeneous acid catalysts for dehydration of sorbitol to isosorbitol

ZHANG Yanping[1,2], WANG Mingliang[3], ZENG Yi[1*], WANG Qingyin[1], WANG Gongying[1,2], BAI Wei[1*]

[1. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu* 610299, *Sichuan, China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*; 3. *Xinjiang Tianye (Group) Co., Ltd., Shihezi* 832000, *Xinjiang, China*]

Abstract: Isosorbitol is a crucial bio-based functional material valued for its chiral center and rigid molecular structure characteristics, and has been widely used in the synthesis and copolymerization modification of the bio-based degradable polymers as a bio-based intermediate as well as widely used in many fields such as biomedicine, food and beverage, and cosmetics as an organic synthesis intermediate. Current industrial production of isosorbitol involves dehydrating sorbitol using homogeneous acid like concentrated sulfuric acid as catalysts, which presents significant challenges such as difficult product separation, equipment corrosion, high costs, and serious environmental pollution. Therefore, developing new, environmentally friendly, and efficient heterogeneous acid catalysts for sorbitol dehydration to produce isosorbitol has become recent research focus. Herein, the reaction mechanism for isosorbitol preparation from sorbitol dehydration was briefly reviewed. The research status quo of homogeneous acid (including Brönsted acid, Lewis acid, ionic liquid) and heterogeneous acid catalysts (including molecular sieves, supported metal salts and their oxides, solid hetero-poly acids, ion exchange resins, and carbonaceous catalysts) were then summarized, with the advantages and disadvantages of different catalysts analyzed. In view of the shortcomings of the heterogeneous acid catalyst for isosorbide preparation from sorbitol dehydration, it was pointed out that the relevant reaction kinetics should be further studied, the

收稿日期：2024-09-02; **定用日期：**2024-10-14; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20240672

基金项目：四川省科技计划项目（2024YFHZ0159）

作者简介：张延平（1998—），女，博士生，E-mail：zhangyanping22@mails.ucas.ac.cn。**联系人：**曾 毅（1969—），男，研究员，E-mail：zengyi@cioc.ac.cn；白 威（1980—），男，研究员，E-mail：baiwei@cico.ac.cn。

reaction mechanism clarified, an efficient and stable catalytic system designed, and the process conditions optimized.

Key words: sorbitol; dehydration; isosorbitol; heterogeneous catalysts; biodegradable polymers

随着人口与社会经济的快速发展，人们对于能源的需求急剧增加，化石能源日渐枯竭，迫使人们开发可再生能源。生物质被认为是化石燃料的理想替代品，将生物质转化为增值化学品受到人们的广泛关注。其中，山梨醇可从糖类、淀粉、纤维素中大量提取[1-2]，通过氢解、聚合和脱水等反应，可衍生出一系列高附加值的化学品。自 1946 年，HOCKETT 等[3]和 MONTGOMERY 等[4]证明了 1,4-山梨醇、3,6-山梨醇及异山梨醇结构的存在，正式开启了山梨醇脱水机制的探索和其脱水产物异山梨醇的应用研究。异山梨醇是实现工业化生产的糖类二醇，广泛用于合成生物基化工材料，但其生物降解性、应用前景、合成技术和材料性能等方面稍逊于聚乳酸。异山梨醇具有特殊的分子结构：2 个反式连接的四氢呋喃环以及分别位于面内（C_2）和面外（C_5）的 2 个羟基，使其具有手性中心与刚性结构，作为重要的生物基中间体，异山梨醇被广泛应用于生物基可降解聚合物的合成及共聚改性[5-7]，也作为有机合成中间体，被应用于生物医药[8-9]、食品饮料[10]、化妆品等领域（图 1），特别是在高分子材料应用领域中，如聚醚、聚酯、聚砜、聚氨酯等。加入异山梨醇，可改变高分子材料的玻璃化转变温度，也可改变材料的光学、热学和力学等性能及生物可降解性和生物相容性等。

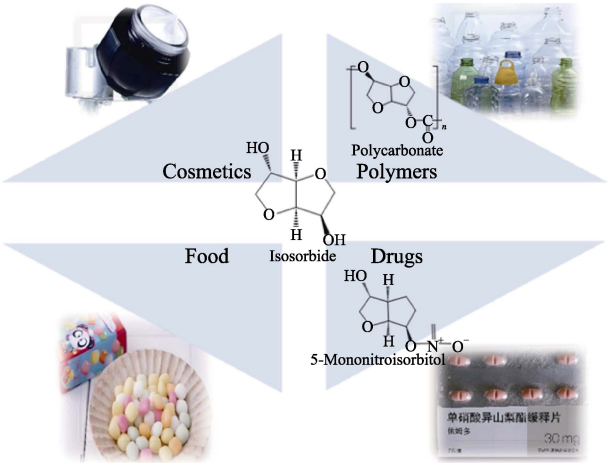
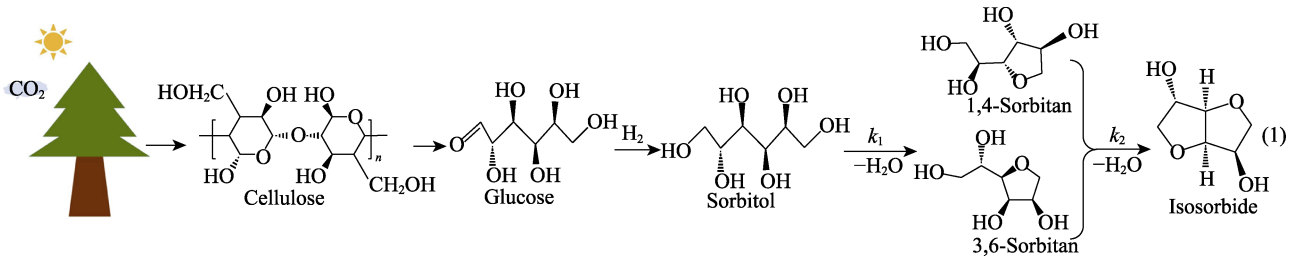


图 1　异山梨醇的应用领域

Fig. 1　Application field of isosorbide

1　山梨醇脱水制备异山梨醇的反应机理

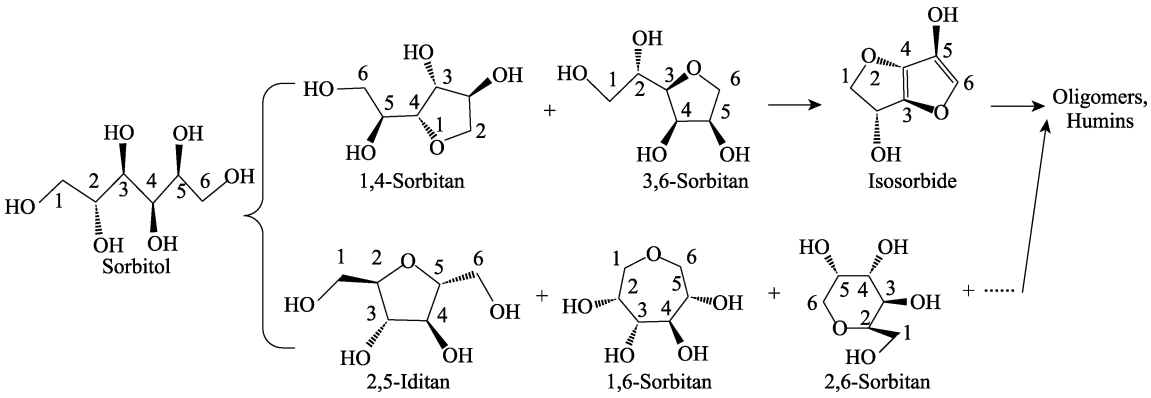
自然界存在的木质材料中含有大量的纤维素，将纤维素转化为更高价值的化学品，对生物基材料的开发和利用具有重大的意义。从生物基原料到异山梨醇的转化途径如反应式（1）所示。



首先，纤维素可通过高温热化学过程、催化剂或生物酶催化下解聚为葡萄糖；葡萄糖在镍基催化剂作用下加氢生成山梨醇；山梨醇再经两步脱水反应生成异山梨醇。从理论上来说，由纤维素一步法制备异山梨醇更方便、简捷，但受限于同时具有解聚、加氢及脱水的多功能催化剂的开发[2,11-13]。目前，纤维素经水解、加氢、脱水合成异山梨醇，是主要的研发方向。

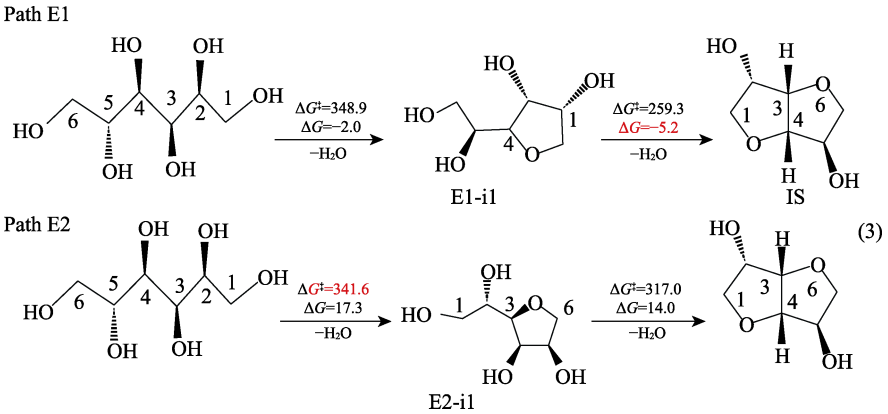
山梨醇分子含有 6 个羟基，每个羟基都与 1 个碳原子相连，在脱水反应中，每 1 个位置上的羟基都有可能参与反应[14]。实际上，山梨醇脱水为酸催化的 S_N2 反应过程，1 号碳（或 6 号）上的羟基发生质子化，与 4 号碳（或 3 号碳）进行 S_N2 取代，形成反式四氢呋喃环，最终形成手性对称的异山梨醇[15-16]。

异山梨醇与山梨醇的结构非常相似，与山梨醇对比，异山梨醇 C_2 上的羟基与 C_3 上的羟基位置互换。山梨醇脱水制备异山梨醇过程的主反应分为两步：山梨醇脱去一分子水得到 1,4-山梨醇（或 3,6-山梨醇），1,4-山梨醇（或 3,6-山梨醇）进一步脱去一分子水得到异山梨醇。然而，山梨醇的第一次脱水会产生多种副产物，如 2,5-山梨醇、1,6-山梨醇、2,6-山梨醇等，且 1,4-山梨醇（或 3,6-山梨醇）的二次脱水较为困难，已经生成的异山梨醇仍会继续发生降解、聚合等副反应，从山梨醇到异山梨醇的反应路径如反应式（2）所示。



(2)

胡斌等[17]在山梨醇的热解研究中发现，具有链式结构的山梨醇在脱水的过程中更倾向于生成小分子的产物，而不易生成具有环状结构的呋喃类与脱水糖的产物。异山梨醇（IS）经由成环优先反应生成，山梨醇经 1,4-成环（路径 E1）和 3,6-成环（路径 E2）反应生成异山梨醇，路径 E1 和 E2 为 2 种不同的成环顺序，反应式（3）仅标示出较低的反应能垒。以 1,4-成环反应为例，可发生 1-OH+4-H(OH) 和 4-OH+1-H(OH) 2 种不同的脱水成环方式，4-OH 和 1-H(OH)的脱水反应更易形成 1,4-山梨醇；对于 3,6-成环反应，3-OH 和 6H(OH)脱水反应能垒更低。2 条路径生成 IS 的反应能垒差距不大，首先发生 3,6-成环反应的路径 E2 略有动力学优势，E2 路径 $\Delta G^{\ddagger}$=341.6 kJ/mol，小于 E1 路径 $\Delta G^{\ddagger}$=348.9 kJ/mol，而路径 E1 具有热力学优势（ΔG<0）。



(3)

$\Delta G^{\ddagger}$为活化自由能，ΔG 为自由能变，单位均为 kJ/mol

2　山梨醇脱水制备异山梨醇催化剂

山梨醇脱水制备异山梨醇在催化剂的作用下较易完全转化，但不同类型的催化剂对异山梨醇的选择性有较大的差异。山梨醇脱水制备异山梨醇的难点在于脱水深度的不确定性，导致异山梨醇的选择性较低，催化剂是该反应的关键。在山梨醇脱水制备异山梨醇的反应中，需要强酸性位点促进山梨醇羟基质子化，进而脱去水。目前，山梨醇脱水反应的催化剂主要分为均相与非均相酸催化剂。催化剂酸性不足导致反应不完全，只生成一次脱水产物；催化剂酸性过强则会导致副产物过多，使异山梨醇选择性下降，因此适当酸性的催化剂至关重要。

目前，工业上常采用硫酸、盐酸等均相酸催化剂，但存在设备易腐蚀、产物难分离、后处理过程复杂等问题，而非均相酸催化剂可以很好地弥补以上的不足，降低生产能耗。表 1 总结了部分均相催化剂在山梨醇脱水制备异山梨醇反应中的优化条件及催化活性。

表 1　均相催化剂在山梨醇脱水制备异山梨醇反应的优化条件及催化活性

Table 1　Optimization conditions and catalytic activity of homogeneous catalysts for the dehydration of sorbitol to prepare isosorbide

催化剂	反应条件			反应结果			参考文献
	温度/℃	时间/h	反应体系	反应次数/次	山梨醇转化率/%	异山梨醇收率/%	
H_2SO_4	130	3.0	—	1	93	72.00	[18]
H_2SO_4	130	1.5	—	1	100	77.13	[19]

续表 1

催化剂	反应条件			反应结果			参考文献
	温度/℃	时间/h	反应体系	反应次数/次	山梨醇转化率/%	异山梨醇收率/%	
BIL-4	130	4	—	1	~99	75.50	[20]
	130	4	—	5	~99	~73.00	
BIL-5	130	4	—	1	~99	84.50	
Nb/[VIM]NH_2-3	140	1.3	—	1	99	94.3	[21]
	140	1.3	—	5	~99	>90	
P-[C3vim][SF]	140	6	—	1	100	76.1	[22]
	140	6	—	5	100	75	

注：“—”表示无溶剂体系；P-[C3vim][SF]代表由三氟甲烷磺酸处理过的聚 1-乙烯基咪唑（P-vim）。

2.1　均相酸催化剂

2.1.1　Brönsted（B）酸与 Lewis（L）酸

传统的异山梨醇生产方法是使用均相酸催化剂，硫酸在脱水反应中的应用十分广泛，可在较低温度下表现出较高的催化活性。早在 1930 年，硫酸作为催化剂用于制备异山梨醇的反应。1994 年，DUCLOS 等[23]使用无水氯化吡啶（PyHCl），由 D-葡萄糖脱水得到山梨醇和异山梨醇，山梨醇与 PyHCl 在 185 ℃下加热 10 h，可得到异山梨醇，产率为 67%。YABUSHITA 等[18]拟合了以硫酸为催化剂的山梨醇脱水生成 1,4-山梨醇的反应动力学，提出了山梨醇的初级 C_1 被次级 C_4 的—OH 攻击发生 S_N2 反应，通过山梨醇与硫酸形成加合物，抑制了 1,4-山梨醇脱水为异山梨醇。LI 等[24]通过分子模拟研究了山梨醇在 $ZnCl_2$ 熔盐水合物介质中脱水成异山梨醇的过程，发现 $ZnCl_2$ 通过与释放出的水形成强络合物，使脱水反应由吸热反应变为放热反应。它通过优先络合起到了 L 酸催化剂的作用，增强了山梨醇分子中伯羟基的离去能力。L 酸催化与 B 酸催化类似，通过分子内的 S_N2 机理进行。B 酸比 L 酸具有更高的催化活性，异山梨醇选择性更高，但在 B 酸和 L 酸的双重作用下能否体现出更好的催化效果，仍需更多的实验数据来验证。WANG 等[25]在 $NbOPO_4$ 催化山梨醇脱水制备异山梨醇的热力学和动力学研究中发现，山梨醇脱水是吸热反应，第一步为不可逆过程，第二步为可逆过程，升高温度有利于第二步脱水，但是会增加副反应的发生。此外，在非恒定体积的条件下，硫酸催化熔融山梨醇脱水制备异山梨醇的动力学拟合结果表明[19]，第一步中降低脱水反应温度会提高异山梨醇的选择性，而在第二步中略微升高温度也可以提高异山梨醇的选择性。

2.1.2　离子液体

离子液体（ILs）是由有机阳离子和有机或无机阴离子构成的盐，具有离子环境、酸碱性质可调、无蒸气压、高溶解性等优点，近年来，离子液体及其改性广泛应用于各类催化体系。DENG 等[20]合成了 9 种 B 酸性离子液体（BIL），并用作制备异山梨醇反应的催化剂，其中，BIL-5 可实现异山梨醇 84.50%的收率。王志向等[21]合成了氨基化聚 1-乙烯基咪唑离子液体（[VIM]NH_2），通过铌改性及酸改性的方法，制得强酸性聚合离子液体（Nb/[VIM]NH_2-3，3 表示硫酸的浓度为 3 mol/L），其能高效地催化山梨醇脱水制异山梨醇，异山梨醇收率可达 94.3%。YUAN 等[22]通过水热合成法，成功地制备了一系列离子液体官能化聚合物催化剂，其中，P-[C3vim][SF]具有大的比表面积和强酸性，在较温和的反应条件下表现出优异的催化活性和稳定性，异山梨醇收率达到 75%。

2.2　非均相酸催化剂

自 20 世纪 60 年代，非均相酸催化剂与多功能催化剂被广泛应用于石油化工领域。

相较于均相酸催化剂，非均相酸催化剂具有易分离、可回收的优点，吸引了众多学者致力于山梨醇脱水制异山梨醇的非均相催化剂研究。非均相酸催化剂包括分子筛、负载型金属盐及其氧化物、固体杂多酸、离子交换树脂和碳质等催化剂。

2.2.1　分子筛催化剂

分子筛，又名沸石分子筛，是一种含水的碱或碱土金属的硅铝酸盐矿物，化学结构式为 $A_mX_pO_{2p}•nH_2O$，A 代表 Ca、Na、Ba、Sr；X 代表 Al 和 Si，其中，金属氧化物和 Al_2O_3 物质的量比为 1∶1，Al_2O_3 与 SiO_2 的比例不同。分子筛的催化性能源于其具有规整的晶体结构、尺寸均匀的微孔结构、丰富的比表面积、平衡骨架负电荷的阳离子，因此被广泛用作催化剂或催化剂载体。

在沸石催化剂中，氢型 β 分子筛（Hβ）对山梨醇脱水制备异山梨醇具有较佳的催化活性，源于其独特的十二元环三维孔状结构（图 2），没有多余的空间发生副反应。KOBAYASHI 等[26]制备了 Hβ

催化剂，其中 Hβ(75)（75 代表 Si/Al 物质的量比，下同）为催化剂时，异山梨醇的收率达到 76%，并通过煅烧消除催化剂上的结炭来恢复催化剂的活性，催化剂使用 5 次后仍保持 65%的异山梨醇收率。这归因于高 Si/Al 物质的量比保证了催化剂的疏水性，在热力学上促进了山梨醇脱水过程中所形成水分子的去除，从而提高了异山梨醇的收率。BRANDI 等[27]在自制的水液相连续流固定床反应器中，选择具有三维孔隙结构的 β 沸石作为山梨醇脱水制异山梨醇的催化剂。β 沸石的比表面积为 520 m^2/g、总酸位密度为 69 μmol/g、孔径为 0.66 nm×0.67 nm，略大于山梨醇和异山梨醇的横截面，因此可快速地扩散到孔道中，最大限度地提高山梨醇水溶液在流动体系中生成异山梨醇的收率，其中 β(75)的催化效果最佳，山梨醇的转化率可达 94%，异山梨醇的收率达 83%。

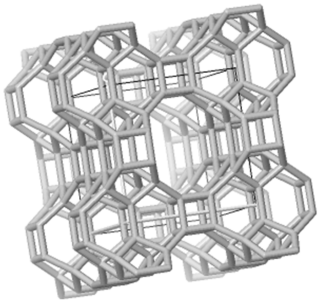


图 2 Hβ 笼的排布
Fig. 2 Arrangement of Hβ cages

DENG 等[28]研究了固体酸（包括沸石、磺酸材料、蒙脱土和混合 SiO_2-Al_2O_3 氧化物）的酸度对山梨醇在水中脱水的影响。结果发现，固体酸的催化活性与它们的强 B 酸位点密切相关。H-ZSM-5 分子筛在 Si/Al 物质的量比为 25~300 时，对山梨醇脱水时表现出优越的选择性，将山梨醇脱水为中间体 3,6-山梨醇的反应活性较高，3,6-山梨醇比 1,4-山梨醇二次脱水反应性更强。SHI 等[29]制备了多级 β 分子筛（Q-β），其中，Q-β-46(8)〔$n(Al_2O_3)$∶$n(SiO_2)$∶n(TEAOH)∶$n(H_2O)$=1∶46∶11.8818∶766.82，8 表示苯氨基丙基三甲氧基硅烷（PHAPTMS）中 Si 与 SiO_2 物质的量比，TEAOH 为四乙基氢氧化铵〕经过硅烷化，β 分子筛的次生孔隙率为反应提供了更多的活性位点，催化剂的 B 酸和 L 酸的酸性位点协同促进山梨醇的脱水反应。催化剂在 170 ℃下反应 12 h 后，异山梨醇收率高达 83%。催化剂重复使用 5 次，催化活性略降。CHE 等[30]利用甲基异丁基酮（MIBK），在 H-β(20)沸石上将脂肪酸中的山梨醇选择性地转化为异山梨醇，MIBK 作为缩酮化剂、离去基团和共溶剂的加入，在控制反应途径和减少异构化、形成胡敏素等副反应方面发挥了多重关键作用。山梨醇和 1,4-山梨醇中间体上的反应性末端基团邻二醇基首先被 MIBK 缩酮化，形成了稳定的 1,3-二氧戊环结构。此末端五元环缩酮既可以促进山梨醇脱水成异山梨醇，从而控制山梨醇脱水-酯化的级联序列，又可以阻止山梨醇和 1,4-山梨醇的副反应。但是，沸石表面的特定活性位点数量有限或分布不均匀限制其催化活性，在高温下，沸石可能造成中毒或结构破坏的问题，目前仍是其应用于工业化生产的主要阻碍。

2.2.2 负载型金属盐及其氧化物催化剂

金属磷酸盐和金属磺酸盐是催化醇类脱水的高效非均相催化剂，具有大量的酸性位点。AHMED 等[31]采用硫酸化二氧化钛（S-TiO_2）催化剂催化山梨醇液相脱水制异山梨醇，并将其性能与 TiO_2 的催化活性进行了比较，考察了硫酸对山梨醇液相脱水制异山梨醇的影响，所制备催化剂对山梨醇的转化率达 100%，异山梨醇的选择性达 75%。DABBAWALA 等[32]采用硫酸亚锡直接热分解法，制备了不同硫质量分数（1%~8%）的硫酸锡氧化物（STO），结果发现，STO 的煅烧温度影响其硫含量和异山梨醇的选择性。与硫酸氧化锆相比，STO-450（450 代表催化剂的煅烧温度，下同）表现出较高的催化活性，在 180 ℃下反应 2 h，山梨醇完全转化，异山梨醇的收率为 65%。在此基础上，DABBAWALA 等[33]采用一步法制备了介孔硫酸化二氧化钛（MST）固体酸催化剂。其中，MST-450 在 180 ℃下反应 2 h，山梨醇完全转化，异山梨醇收率达到 70%。相似地，ZHANG 等[34]采用研磨法，直接制备了介孔铝促进的硫酸化氧化锆（mAl-SZ，m 表示 Al/Zr 物质的量的百分比，%），6Al-SZ 具有良好的多孔结构和较好的酸性，与同类催化剂相比，具有较佳的催化性能。在 175 ℃、2 h 反应条件下，山梨醇完全转化，异山梨醇的收率达 73%。GUO 等[35]以 2.0 mol/L 的硫酸为酸液，于 60 ℃下酸化 Nb_2O_5，制备的 SO_4^{2-}/Nb_2O_5 催化剂在 150 ℃下反应 3 h，异山梨醇收率为 84.1%，山梨醇完全转化。HOPPER 等[36]以丙氧化锆为原料，采用溶胶-凝胶法制备了硫酸化氧化锆（SZ）催化剂，研究了 S/Zr 物质的量比和焙烧温度对催化剂形态、酸度和反应动力学的影响，发现 L 酸和 B 酸位点之间存在协同作用。其中，选用 0.5-SZ-625（0.5 为 S/Zr 物质的量比，625 为催化剂焙烧温度）为催化剂，山梨醇在 150 ℃下 2 h 内完全转化，异山梨醇收率达到 76%。张宝忠[37]发现，适量 Zr 元素的掺杂可增强催化剂表面与硫酸根基团的结合能力，显著提高催化剂的表面酸性。BOUPAN 等[38]发现，在不同温度下煅烧的催化剂表现出不同的晶体结构和硫酸盐种类，导致其在山梨

醇转化为异山梨醇的反应中效率不同，硫酸基团是催化活性的决定性因素，在 400 ℃下煅烧的硫酸铈（Ⅵ）（CeSO-400）表现出最佳的催化活性。

氧化锆和氧化铌在同类型金属氧化物中催化效果显著，金属氧化物类的催化剂热稳定性较好，但催化活性受有限的酸性位点制约，存在较大的提升空间。表 2 汇总了部分金属氧化物类催化剂由山梨醇脱水制备异山梨醇的优化条件与催化活性等。

表 2　催化剂在山梨醇脱水制备异山梨醇反应的优化条件及催化活性

Table 2　Optimization conditions and catalytic activity for the dehydration of sorbitol to prepare isosorbide

催化剂	反应条件				反应结果		参考文献
	温度/℃	时间/h	反应体系	反应次数/次	山梨醇转化率/%	异山梨醇收率/%	
Hβ(75)	127	2	—	1	100	76	[26]
	127	2	—	5	100	65	
β(75)	230	3	—	1	94	83	[27]
H-ZSM-5	220	2	—	1	95.2	56.7	[28]
	220	2	—	6	92.1	51.7	
Q-β-46(8)	170	12	—	1	100	83	[29]
	170	12	—	5	>90	~70	
H-β(20)	190	2	MIBK/乙酸	1	100	84	[30]
	190	2	MIBK/乙酸	4	100	79	
S-TiO_2	210	2	—	1	100	75	[31]
	210	2	—	4	~100	~75	
STO-450	180	2	—	1	100	65	[32]
	180	2	—	4	100	~50	
MST-450	180	2	—	1	100	70	[33]
6Al-SZ	175	2	—	1	100	73	[34]
	175	2	—	5	100	61	
SO_4^{2-}/Nb_2O_5	150	3	—	1	100	84.1	[35]
	150	3	—	5	100	~80.0	
0.5-SZ-625	150	2	—	1	100	76	[36]
Zr(10)-MST[①]	180	2	—	1	96.7	76.5	[37]
CeSO-400	180	6	—	1	100	57.7	[38]
	180	6	—	2	36	0	
30% PW/SiO_2	250	6	—	1	95	56	[39]
	250	6	—	5	95	56	
Ag_1H_2PW	140	1	—	1	>99	83	[40]
Purolite CT269	140	12	—	1	100	75.0	[41]
	140	12	—	4	~75	24	
Amberlyst 36	150	4	—	1	100	99.8	[42]
Purolite CT269	160	5	—	1	100	67.55	[43]
	160	5	—	5	73.79	11.34	
PDS(0.3)	150	12	—	1	94.1	81.7	[44-45]
	140	8	—	5	~90	~70	
PDSF-0.05	140	8	—	1	100	80	[45-46]
	140	8	—	5	100	~70	
PF-Si-SO_3H	150	3	—	1	100	75.44	[47]
	150	3	—	5	59.01	36.87	
CCS	200	1	—	1	100	67	[48]
	200	1	—	4	100	67	
MC-PhSO_3H	160	1.5	—	1	100	82.7	[49]
	160	1.5	—	5	100	70	
无	317	1	高温水	1	—	57	[50-52]

续表 2

催化剂	反应条件				反应结果		参考文献
	温度/℃	时间/h	反应体系	反应次数/次	山梨醇转化率/%	异山梨醇收率/%	
PVDD-4②	140	14	DMC/CH_3OH	1	99	83	[53]
	140	14	DMC/CH_3OH	5	99	77	
PIL-COF-0.33-B	140	12	DMC/CH_3OH	1	100	83	[54]
	140	12	DMC/CH_3OH	10	>90	>77	
BIL-COF-30	160	24	甲苯	1	100	97	[55]
	160	24	甲苯	5	>90	>90	

注：“—”表示无数据；①代表 Zr 掺杂的介孔结构的硫酸化 TiO_2(MST)；②表示聚(4-乙烯基苄基氯-二乙烯基苯)-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷。

由表 2 可见，共沸分离水作为一种重要的技术手段[30,53-55]，可有效地分离体系中的反应溶剂与反应产生的水，此法在学术研究中具有重要的意义，但在大规模工业生产中将面临成本过高的挑战。目前，溶剂的极性在反应中的影响机理尚未明确，仍需进一步探索。

2.2.3 固体杂多酸催化剂

自 1972 年开始杂多酸的研究以来，因其同时具有酸性与氧化性、通常溶于极性溶剂，可被用于均相与非均相的催化反应中，其 B 酸性比传统的无机酸更强，杂多酸化合物的酸性顺序为：磷钨酸>硅钨酸>磷钼酸>硅钼酸[56-57]。

SUN 等[39]将磷钨酸(PW)负载在 SiO_2、γ-Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2 和 CeO_2 等多种金属氧化物上，PW 与氧化物的相互作用导致催化剂的酸度不同，影响了山梨醇的转化率和异山梨醇的选择性。负载型 PW 催化剂的最终酸度依载体顺序为：SiO_2>γ-Al_2O_3>TiO_2 ≈ ZrO_2>CeO_2，与其催化活性一致。30% PW/SiO_2（30%代表 PW 负载在 SiO_2 上的质量分数）催化剂对山梨糖醇脱水的催化性能最好，在 250 ℃下反应 6 h，山梨醇的转化率为 95%，异山梨醇的收率可达 56%，用二氯甲烷洗脱催化剂再生有效。ZHANG 等[40]采用离子交换法制备了一系列银交换的 PW 催化剂，并在无溶剂条件下将山梨醇脱水为异山梨醇。其中，Ag_1H_2PW 催化剂在 1 h 内获得>99%的山梨醇转化率和 83%的异山梨醇收率，与使用均相磷钨酸（HPW）催化剂的转化率相当。

杂多酸酸性强于其组成相应元素的简单含氧酸，其酸性可通过组成元素进行简单的调控。使用载体负载杂多酸，可以稳定和优化杂多酸，还可以将均相的杂多酸固相化，既保持了杂多酸的本征活性，又使得均相催化异相化。对于固体杂多酸催化性能的研究和应用，需要根据其载体的选择，调控固体杂多酸催化剂的热稳定性、比表面积、亲疏水性以及催化活性等。

2.2.4 离子交换树脂催化剂

离子交换树脂是带有官能团、具有网状结构的高分子材料，按照所带功能基特性，可分为阳离子交换树脂与阴离子交换树脂，分别带有酸性与碱性功能基。离子交换树脂作为非均相酸催化剂，其催化性能主要与离子交换树脂的交换能力有关，即酸密度、酸强度、比表面积和孔径等。GINES-MOLINA 等[41]研究了不同的商用磺酸树脂（Purolite CT275、Purolite CT269、Purolite PD206、Amberlyst 35 及 Amberlyst 70 ）作为山梨醇脱水制异山梨醇的酸性催化剂。这些酸性树脂的酸性、热稳定性、机械稳定性均不相同。其中，在常压下，使用质量分数 5% 的 Purolite CT269，经过 12 h，异山梨醇的收率达 75.0%。该树脂在运行 4 次后仍保持其催化活性，这是因为，Purolite CT269 具有最强的酸性与酸量、良好的机械性能与热稳定性。KAMARUZAMAN 等[42]使用 Dean-Stark 装置不断地从反应混合物中去除水分，结果发现，Amberlyst 36 的催化性能优于其他树脂类催化剂，通过调控反应条件，山梨醇的转化率和异山梨醇的产率均>99%，这归因于 Amberlyst 36 具有更高的离子交换容量和活性。在无传质阻力的条件下，其动力学数据与 Langmuir-Hinshelwood（LH2）模型高度拟合。LERTNA 等[43]采用 Box-Behnken 设计（BBD）和响应面法（RSM），研究了市售磺酸树脂 Purolite CT269 在最佳温度、催化剂负载和反应时间的条件下，生成每种反应响应的预测模型，并显示出>95%的决定系数（R^2）。在 160 ℃下反应 5 h，实现了山梨醇的完全转化，1,4-山梨醇的收率为 6.42%，异山梨醇的收率为 67.55%。但在循环性测试中，催化剂的活性持续降低，失活明显。在第 4 次循环中，催化剂的性能进一步下降，山梨醇的转化率为 73.79%，异山梨醇和 1,4-山梨醇的收率分别为 11.34%和 42.90%。

由于商业树脂的结构性能、酸量、酸强度、亲疏水性和热稳定性等因素不可调，因此，根据反应

需求，众多不同性能的聚合物型催化剂，如一系列磺酸修饰聚二乙烯基苯固体酸催化剂 PDS(x)〔x 代表二乙烯基苯（DVB）与对苯乙烯磺酸（SPSS）物质的量比〕被合成[44-45]。改变 SPSS 和 DVB 物质的量比，可控制催化剂的比表面积、酸位浓度和疏水性。PDS(x)催化剂的转化频率（TOF 值）先增加后降低，是因为当酸性位浓度较低时，催化剂的酸性位点较分散，每个酸性位点都能与山梨醇分子充分接触，起到催化作用。而当酸性位点浓度较高时，由于活性位点距离过近，会产生位阻效应，从而降低了活性位点的利用率（图 3）。通过催化剂酸位密度与 TOF 值之间的关系，说明与比表面积相比，酸位浓度是影响催化剂催化活性的主导因素。其中，PDS(0.3)催化性能显著，异山梨醇收率高达 81.7%，与 H_2SO_4 的催化活性相当。

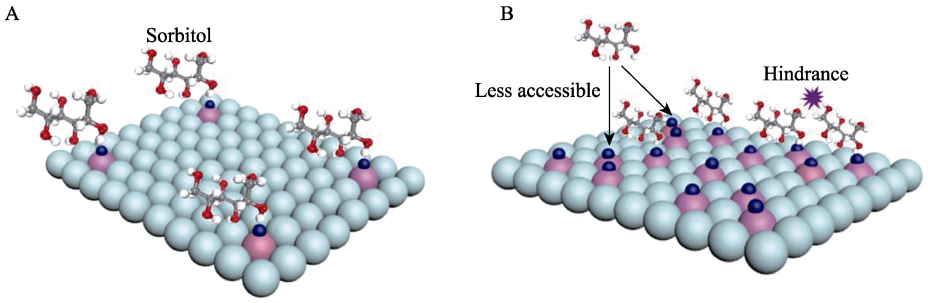


图 3　酸性位浓度对 PDS(x)催化性能影响的示意图：低酸性位浓度（A）、酸性位浓度（B）[45]

Fig. 3　Schematic diagram of effect of acid site concentration on catalytic performance of PDS(x): Low acid site concentration (A) and high acid site concentration (B)[45]

为使山梨醇完全转化，选用更强的酸[45-46]合成了一系列不同酸强度的磺酸和三氟甲烷磺酸改性聚二乙烯基苯非均相酸催化剂〔PDSF-x，x 代表三氟甲磺酸基团（—SO_2CF_3）的接枝量〕，其具有更优良的催化活性和更高的 TOF 值。图 4 为催化剂 PDSF-0.05，PDS(0.3)和 H_2SO_4 催化下山梨醇脱水速率常数的阿伦尼乌斯图，3 种催化剂的活化能均为 $E_a2>E_a1$，说明第二步脱水反应更困难，且进一步证明了催化剂表面酸强度的提高加速了山梨醇脱水制备异山梨醇的第二步脱水反应速率，山梨醇脱水反应最可能是 S_N2 反应机理。ZHANG 等[47]制备了酚醛树脂（PF）和由 3-巯基丙基三甲氧基硅烷（3-MPTMS）作为偶联剂表面疏水改性的酚醛树脂（PF-Si），同时证明了磺化 PF-Si（PF-Si-SO_3H）比仅用氯磺酸改性的酚醛树脂（PF-SO_3H）具有更好的催化性能，其在 150 ℃下反应 3 h，山梨醇的转化率为 100%，异山梨醇的收率为 75.44%。PF-Si-SO_3H 催化剂的可重复性明显优于 PF-SO_3H，在 4 次循环使用后，PF-Si-SO_3H 可以保持 59.01%的山梨醇转化率和 36.87%的异山梨醇收率，而 PF-SO_3H 几乎完全失活，这归因于 PF-Si-SO_3H 催化剂由硅接枝，疏水性表面的水分子更易离去，减少了磺酸基团的流失。

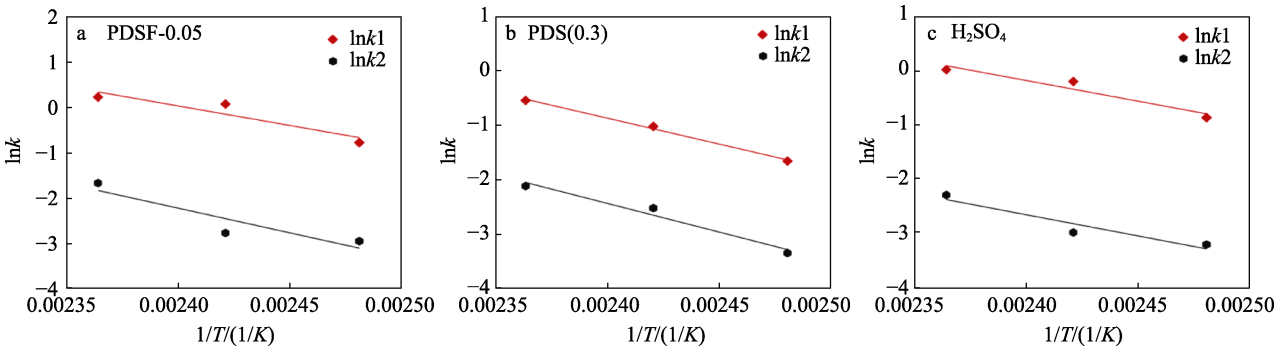


图 4　PDSF-0.05（a）、PDS(0.3)（b）和 H_2SO_4（c）催化剂上山梨醇脱水速率常数的阿伦尼乌斯图[45]

Fig. 4　Arrhenius plots of sorbitol dehydration rate constants over PDSF-0.05 (a), PDS(0.3) (b) and H_2SO_4 (c) catalysts[45]

离子交换树脂催化剂的使用与发展虽取得一些进展，但目前仍受 2 个因素制约：一是离子交换树脂的成本较高，二是离子交换树脂的耐热稳定性较差，难以适应工业化生产，后续离子交换树脂型催化剂的合理设计与制备应该考虑到这两方面的因素。

2.2.5　*碳质催化剂*

碳质材料由于生物质来源广泛，赋予它丰富的物质特性以及“可塑造性”。为加速反应，将非均

相催化剂的载体引入活性物种或者官能团，使其具有大的比表面积和孔隙率，对催化活性是至关重要的。碳基材料作为催化剂，由于其独特的结构、大的比表面积、高稳定性以及环境友好性，在多个领域中展现出优异的性能和广泛的应用前景。活性炭、碳纳米管、石墨烯、碳微球、蔗糖衍生炭、竹炭等多种碳质材料被用作非均相催化剂的载体，应用于纤维素水解[58]、糖类脱水、酯化反应、生物柴油合成[59]等多个领域。

在众多碳质固体酸催化剂中，磺酸碳因较强的酸性被广泛应用，根据其磺化与炭化步骤，可分为一步法与两步法。ZOU 等[48]以微晶纤维素为原料，采用水热炭化磺化法，合成了纤维素基碳质固体酸催化剂（CCS）。CCS 在 200 ℃、1 h 的反应条件下，山梨醇的转化率和异山梨醇的收率分别为 100% 和 67%。ZHANG 等[49]以柠檬酸钙为碳源，制备介孔碳载体 MC；以对氨基苯磺酸为磺化试剂，制备了介孔磺酸碳固体酸（MC-$PhSO_3H$），其具有适宜的亲疏水性和高的 B 酸量，在制备的一系列碳基催化剂中，催化性能显著。

磺酸碳催化剂的制备涉及到磺化试剂的使用，常用的磺化试剂，如浓硫酸、发烟硫酸、氯磺酸等腐蚀性强，部分磺化步骤需要加热，磺化过程产生酸性废液，并释放大量的酸性气体，磺化碳基固体酸的规模化生产与实际工业应用受限制催化剂的制备成本高、制备过程存在安全风险、以及污染环境等因素。

2.3　其他催化剂

除上述催化体系外，无催化剂、碱催化以及复合型非均相酸催化剂也用于山梨醇脱水制备异山梨醇的反应中。

脱水反应通常在无水条件下进行，因为反应体系中水的存在会导致脱水速率大大降低，催化剂的加入可以显著改变反应活化能。YAMAGUCHI 等[50-52]在无催化剂的条件下，在高温液态水中进行山梨醇脱水反应，异山梨醇的收率可达 57%。当向反应釜中通入 300 MPa 以上的 CO_2 时，发现 CO_2 溶于水中形成碳酸，在反应中起到了弱酸的作用，加快了脱水反应速率。WANG 等[53]以多孔聚合物负载离子液体为催化剂，在碱性条件下实现了山梨醇异构环化成异山梨醇。与非多孔聚合物相比，多孔聚合物具有较大的比表面积和大量的活性位点，表现出优异的催化活性。PVDD-4 在 140 ℃下反应 14 h，山梨糖醇的转化率达 99%，异山梨醇的收率达 83%。在此基础上，为解决 1,4-山梨醇二次脱水困难的问题。DU 等[54]通过自由基聚合和季铵化两步化学反应，将聚离子液体（PIL）化学接枝到共价有机框架（COF）孔道内，通过调整 COF 材料中乙烯基的数量，可合成不同 PIL 负载量的碱催化材料（PIL-COF），对比不同孔结构与碱位点杂化材料在山梨醇脱水反应中的差异，提出碱催化反应原理，如图 5 所示。

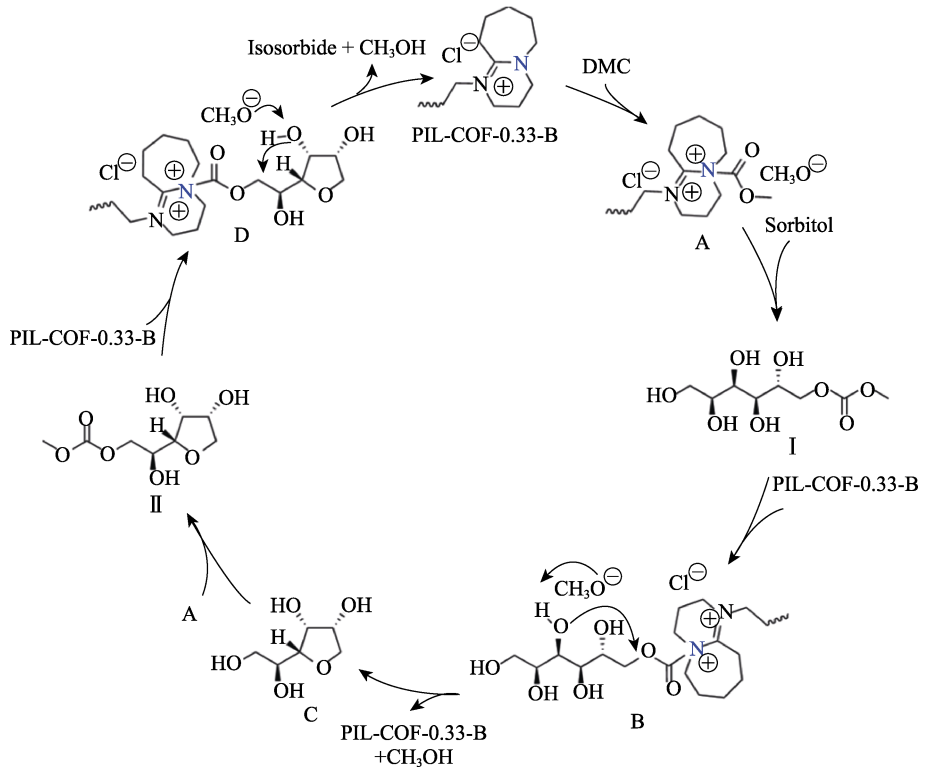


图 5　山梨醇在 PIL-COF 杂交体上催化环化的机制示意图[54]

Fig. 5　Schematic diagram of catalytic cyclization mechanism of sorbitol catalyzed on PIL-COF hybrids[54]

其中，PIL-COF-0.33-B（0.33 代表乙烯基含量）的效果最佳，相较于 PVDD-4，异山梨醇的平均收率和单位时间内单位催化位点的异山梨醇均有较大的提升。在此基础上，DU 等[55]用“一锅法”原位自组装制备的非均相酸催材料 BIL-COF-30（30 表示添加到反应中 BIL 的质量浓度为 30 g/L），在碳酸二甲酯（DMC）/CH_3OH（0.9 mL/0.9 mL）为混合溶剂，催化剂质量分数为 20%、140 ℃下反应 12 h，异山梨醇的收率为 97%，且催化剂循环使用 5 次后，山梨醇转化率与异山梨醇的收率均稳定在 90%以上。

3　结束语与展望

山梨醇在酸催化下的脱水反应是制备异山梨醇的关键步骤。为了提高反应速率和异山梨醇收率，需研究山梨醇脱水反应的动力学，并设计高效可循环利用的催化剂。非均相催化剂的催化活性与酸性位点、酸度、酸容量、孔结构、表面性质和结构等密切相关，且这些性质随着催化剂组成和结构的改变而相互影响。固体酸催化剂的酸性、酸强度、孔道结构、比表面积、表面性质和反应体系溶剂等，对催化活性和产物的选择性均有重要的影响。因此，非均相催化剂的结构设计需从催化剂的载体着手，确保载体提供足够的反应空间和酸性位点，并以适当的表面性质，如亲疏水性，辅助反应的进行，催化剂表面的亲疏水平衡会影响表面活性位点附近的传质，在涉及水分子的脱水反应中至关重要。催化剂的结构包括催化剂的孔容、孔径、比表面积以及结构稳定性等，较大的比表面积能保证负载足够的酸性位点。催化剂的酸性位点对底物的质子化和二次脱水反应速率具有重要的影响，适当的酸性位点可以促进反应进行，但酸性过强会导致副反应增多，从而降低异山梨醇的收率。因此，合理设计并调控催化剂的组成与结构，对异山梨醇的制备至关重要。

近年来，由生物基低级糖醇制备高附加值多元醇是可再生资源利用的研究热点，基于山梨醇脱水制备异山梨醇的反应，已设计开发了各种非均相催化剂，并在实验室阶段取得了较佳的异山梨醇收率。但目前仍然存在催化剂制备过程复杂、反应条件苛刻、催化剂稳定性较差等问题，距离大规模、低成本、连续生产异山梨醇还存在一定的差距。未来，开发高效稳定的催化体系，优化工艺条件，设计节能的异山梨醇生产、纯化与分离体系，从而降低异山梨醇的生产能耗，将是该领域研究工作的重点。

参考文献：

[1] SHI X Y, YANG Y, YE X, *et al*. Enhancing the synergistic effect of bifunctional Pd-based catalyst by phosphonic acid for cellobiose conversion to sorbitol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(15): 5991-6002.

[2] BONNIN I, MEREAU R, TASSAING T, *et al*. Selective one-pot synthesis of sorbitans (1,4-sorbitan and 3,6-sorbitan) from glucose *via* catalytic hydrogenation and CO_2-mediated dehydration[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(19): 7276-7288.

[3] HOCKETT R C, FLETCHER H G, SHEFFIELD E L, *et al*. Hexitol anhydrides-The structure of isosorbide, a crystalline dianhydrosorbitol[J]. Journal of the American Chemical Society, 1946, 68(6): 927-930.

[4] MONTGOMERY R, WIGGINS L F. The anhydrides of polyhydric alcohols. Part Ⅳ. The constitution of dianhydro sorbitol[J]. Journal of the Chemical Society, 1946: 390-393.

[5] TAO G X (陶国行), YU J T (余锦涛), WEI Y M (魏永梅), *et al*. Process of two-step synthesis of polycarbonate from isosorbide and dimethyl carbonate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2019, 38(10): 4632-4638.

[6] YANG X F (杨黠凤), LONG X (龙鑫), LI J G (李建国), *et al*. Research progress on preparation methods and performance regulation of isosorbide polycarbonate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(6): 1161-1169.

[7] JASEK V, FUCIK J, KRHUT J, *et al*. A study of isosorbide synthesis from sorbitol for material applications using isosorbide dimethacrylate for enhancement of bio-based resins[J]. Polymers, 2023, 15(17): 3640.

[8] ZHOU J L (周家乐), MIAO Z (苗壮). Observation of the clinical efficacy of angiotensin converting enzyme inhibitors (ACEI), calcium channel blockers (CCB), diuretics combined with isosorbide mononitrate sustained-release tablets in the treatment of refractory hypertension[J]. Cardiovascular Disease Journal of integrated traditional Chinese and Western Medicine (中西医结合心血管病电子杂志), 2020, 8(7): 98, 119.

[9] LI W J (李五江), QI J J (齐晶晶). Clinical observation of dingtong jiuxin decoction combined with isosorbitol nitrate in the treatment of coronary heart disease angina pectoris with yang deficiency and cold condensation type[J]. Journal of Practical Traditional Chinese Medicine (实用中医药杂志), 2024, 40(4): 649-651.

[10] National food safety standard for food additive lactitol (also known as 4-*β*-D-galactopyranose D-sorbitol): GB 1886. 98—2024[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2024: 2-8.

[11] HE M Y, GUO J X, WANG X C, *et al*. Direct conversion of cellulose into isosorbide over Ni doped $NbOPO_4$ catalysts in water[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(25): 10292-10299.

[12] BELLUATI M, TABASSO S, BUCCIOL F, *et al*. Sustainable isosorbide production by a neat one-pot MW-assisted catalytic glucose conversion[J]. Catalysis Today, 2023, 418: 114086.

[13] ZHANG Y, ZHANG G, CHEN T. Efficient one-pot conversion of cellulose to sorbitol over Ni-based carbon catalysts with embedment structure[J]. Fuel, 2023, 339: 127447.

[14] LI M, XIONG J S, MIN H Y, *et al*. Coordination of sorbitol to $Ga(OTf)_3$ in the liquid phase: An experimental and theoretical study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(12): 8507-8514.

[15] BOCK K, PEDERSEN C, THOGERSEN H. Acid catalyzed dehydration of alditols. Part Ⅰ. D-glucitol and D-mannitol[J]. Acta Chemica Scandinavica Series B-Organic Chemistry and Biochemistry, 1981, 35(6): 441-449.

[16] KLEIN R A. Hydrogen bonding in diols and binary diol-water systems investigated using DFT methods. Ⅱ. Calculated infrared OH-stretch frequencies, force constants, and NMR chemical shifts correlate with hydrogen bond geometry and electron density topology. A reevaluation of geometrical criteria for hydrogen bonding[J]. Journal of Computational Chemistry, 2003, 24(9): 1120-1131.

[17] HU B (胡斌), GUO X W (郭学文), LI Y (李洋), *et al*. Study on the rapid pyrolysis characteristics and reaction mechanism of sorbitol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2021, 49(12): 1821-1831.

[18] YABUSHITA M, KOBAYASHI H, SHROTRI A, *et al*. Sulfuric acid-catalyzed dehydration of sorbitol: Mechanistic study on preferential formation of 1,4-sorbitan[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2015, 88(7): 996-1002.

[19] CHENG D C, MA Z H, LIU Z Y, *et al*. Experiments and kinetic modeling of the sorbitol dehydration to isosorbide catalyzed by sulfuric acid under conditions of non-constant volume[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 73: 281-289.

[20] DENG J, XU B H, WANG Y F, *et al*. Bronsted acidic ionic

liquid-catalyzed dehydrative formation of isosorbide from sorbitol: Introduction of a continuous process[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(10): 2065-2073.
[21] WANG Z X (王志向), WANG L (王璐), ZHENG C L (郑长亮), *et al*. Study on the catalytic dehydration of sorbitol to isosorbide using polyelectrolyte liquids[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2023, 43(10): 116-120, 125.
[22] YUAN D P, XIAO F K, ZHAO N, *et al*. Mesoporous poly(ionic liquid) solid acid for sequential dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141780.
[23] DUCLOS A, FAYET C, GELAS J. A simple conversion of polyols into anhydroalditols[J]. Synthesis-Stuttgart, 1994, 10: 1087-1090.
[24] LI J, BUIJS W, BERGER R J, *et al*. Sorbitol dehydration in a $ZnCl_2$ molten salt hydrate medium: Molecular modeling[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(1): 152-163.
[25] WANG L, LIU X H, WANG Y Q, *et al*. Thermodynamics and reaction kinetics of the sorbitol dehydration to isosorbide using $NBOPO_4$ as the catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(23): 7833-7841.
[26] KOBAYASHI H, YOKOYAMA H, FENG B, *et al*. Dehydration of sorbitol to isosorbide over H-beta zeolites with high Si/Al ratios[J]. Green Chemistry, 2015, 17(5): 2732-2735.
[27] BRANDI F, KHALIL I, ANTONIETTI M, *et al*. Continuous-flow production of isosorbide from aqueous-cellulosic derivable feed over sustainable heterogeneous catalysts[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(2): 927-935.
[28] DENG T Y, XIAO H, LIU H C, *et al*. Insights into the active acid sites for isosorbide synthesis from renewable sorbitol and cellulose on solid acid catalysts[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2022, 38(1): 257-264.
[29] SHI Y L, YANG J H, GUO J, *et al*. Preparation of isosorbide by dehydration of sorbitol on hierarchical beta zeolites under solvent-free conditions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2024, 368: 113009.
[30] CHE P H, MA H, NIE X, *et al*. Methyl isobutyl ketone-enabled selective dehydration-esterification of sorbitol to isosorbide esters over the H-beta catalyst[J]. Green Chemistry, 2022, 24(19): 7545-7555.
[31] AHMED I, KHAN N A, MISHRA D K, *et al*. Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated titania as a solid acid catalyst[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 452: 34-38.
[32] DABBAWALA A A, MISHRA D K, HWANG J S. Sulfated tin oxide as an efficient solid acid catalyst for liquid phase selective dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. Catalysis Communications, 2013, 42: 1-5.
[33] DABBAWALA A A, ALHASSAN S M, MISHRA D K, *et al*. Solvent free cyclodehydration of sorbitol to isosorbide over mesoporous sulfated titania with enhanced catalytic performance[J]. Molecular Catalysis, 2018, 454: 77-86.
[34] ZHANG Y, CHEN T, ZHANG G, *et al*. Mesoporous Al-promoted sulfated zirconia as an efficient heterogeneous catalyst to synthesize isosorbide from sorbitol[J]. Applied Catalysis A-General, 2018, 562: 258-266.
[35] GUO J X, SONG Y J, LIU S S, *et al*. Sequential dehydration of sorbitol to isosorbide over acidified niobium oxides[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(12): 4226-4234.
[36] HOPPER J T, MA R, RAWLINGS J B, *et al*. Markedly improved catalytic dehydration of sorbitol to isosorbide by sol-gel sulfated zirconia: A quantitative structure-reactivity study[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(15): 10137-10152.
[37] ZHANG B Z (张宝忠). Research on Zr doped titanium dioxide catalyzed dehydration of sorbitol to isosorbide[J/OL]. Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程), 2024, 1-7 [2024-07-16]. https://doi.org/10.13353/j.issn.1004.9533.20240127. DOI: 10.13353/j.issn.1004.9533.20240127.
[38] BOUPAN M, PROMPANG K, CHOMPUNUCH A, *et al*. Role of calcination temperature on isosorbide production from sorbitol dehydration over the catalyst derived from Ce(Ⅳ) sulfate[J]. Journal of Renewable Materials, 2023, 11(7): 2985-3000.
[39] SUN P, YU D H, HU Y, *et al*. $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ for sorbitol dehydration to isosorbide: High efficient and reusable solid acid catalyst[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28(1): 99-105.
[40] ZHANG Y Y, LI C, DU Z T, *et al*. Dehydration of of sorbitol into isosorbide over silver-exchanged phosphotungstic acid catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2018, 458: 19-24.
[41] GINES-MOLINA M J, MORENO-TOST R, SANTAMARIA-GONZALEZ J, *et al*. Dehydration of sorbitol to isosorbide over sulfonic acid resins under solvent-free conditions[J]. Applied Catalysis A-General, 2017, 537: 66-73.
[42] KAMARUZAMAN M R, JIANG X X, HU X D, *et al*. High yield of isosorbide production from sorbitol dehydration catalysed by Amberlyst 36 under mild condition[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124186.
[43] LERTNA N, SANSAWAT N, NERAMITTAGAPONG A, *et al*. Optimizing sorbitol double dehydration: A box-behnken design approach with commercial sulfonic acid resin[J]. Heliyon, 2024, 10(14): 34791.
[44] YUAN D P, ZHAO N, WANG Y X, *et al*. Dehydration of sorbitol to isosorbide over hydrophobic polymer-based solid acid[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2019, 240: 182-192.
[45] YUAN D P (袁丹萍). Dehydration of sorbitol to isosorbide over polymer-based solid acid[D]. Taiyuan: Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences (中国科学院山西煤炭化学研究所), 2020.
[46] YUAN D P, LI L, LI F, *et al*. Solvent-free production of isosorbide from sorbitol catalyzed by a polymeric solid acid[J]. ChemSusChem, 2019, 12(22): 4986-4995.
[47] ZHANG K Z, WANG K, WANG X T. Catalytic dehydration of sorbitol to isosorbide over sulfonated phenolic resins with surface hydrophobic modification[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48(19): 8860-8867.
[48] ZOU J, CAO D, TAO W T, *et al*. Sorbitol dehydration into isosorbide over a cellulose-derived solid acid catalyst[J]. RSC Advances, 2016, 6(55): 49528-49536.
[49] ZHANG Y, CHEN T, ZHANG G, *et al*. Efficient production of isosorbide from sorbitol dehydration over mesoporous carbon-based acid catalyst[J]. Applied Catalysis A-General, 2019, 575: 38-47.
[50] YAMAGUCHI A. Dehydration reaction of biomass-derived polyalcohol in high-temperature liquid water with high-pressure carbon dioxide[C]//Qingdao: BIT's 5th Annual Global Congress of Catalysis, 2014.
[51] YAMAGUCHI A, MURAMATSU N, MIMURA N, *et al*. Intramolecular dehydration of biomass-derived sugar alcohols in high-temperature water[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(4): 2714-2722.
[52] YAMAGUCHI A, MIMURA N, SHIRAI M, *et al*. Kinetic analyses of intramolecular dehydration of hexitols in high-temperature water[J]. Carbohydrate Research, 2020, 487: 107880.
[53] WANG Y F, XU B H, DU Y R, *et al*. Heterogeneous cyclization of sorbitol to isosorbide catalyzed by a novel basic porous polymer-supported ionic liquid[J]. Molecular Catalysis, 2018, 457: 59-66.
[54] DU Y R, XU B H, XIA S P, *et al*. Dehydrative formation of isosorbide from sorbitol over poly(ionic liquid)-covalent organic framework hybrids[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(1): 552-562.
[55] DU Y R, XU B H, PAN J S, *et al*. Confinement of Brønsted acidic ionic liquids into covalent organic frameworks as a catalyst for dehydrative formation of isosorbide from sorbitol[J]. Green Chemistry, 2019, 21(17): 4792-4799.
[56] YUAN Q B (苑起彬), ZHU L H (朱林华). Research progress on the application of heteropolyacid catalysts[C]//Chinese Society for Environmental Sciences (中国环境科学学会 2022 年科学技术年会), 2022, 4: 840-843.
[57] ZHANG Q Y (张秋云), CHENG J S (程劲松), ZHAO Y T (赵永婷), *et al*. Research progress on preparation and catalytic application of heteropoly acid based composite materials[J/OL]. Fine Chemicals (精细化工), 2024. DOI: 10.13550/j.jxhg.20240613.
[58] QIN L, EFREMOV V, LEE S, *et al*. Enhanced cellobiose hydrolysis over fluorine-modulated carbon-based solid acid catalysts[J]. Carbon, 2024, 229: 119545.
[59] NOOR ARMYLISAS A H, HOONG S S, TUAN ISMAIL T N M, *et al*. Efficient biodiesel production by sulfonated carbon catalyst derived from waste glycerine pitch *via* single-step carbonisation and sulfonation[J]. Waste Management, 2024, 189: 34-43.