

# 己二酸二甲酯加氢催化剂的 放大制备及加氢工艺研究

方 鑫, 杨幸川, 刘国际, 徐 丽\*  
(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**用 50 L 的多功能间歇反应釜进行了催化剂的放大制备, 在固定床反应器上对己二酸二甲酯加氢制备 1,6-己二醇工艺条件进行了研究, 考察了反应温度、压力、气体空速、氢酯摩尔比对反应的影响。在反应温度为 230~250℃、反应压力为 5.0~8.1 MPa、气体空速为 6 151~12 300 h<sup>-1</sup>、氢酯摩尔比大于 150、液时空速为 0.3~0.6 h<sup>-1</sup>等操作条件下, 己二酸二甲酯转化率达到 99% 以上, 1,6-己二醇的收率在 97% 以上。

**关键词:**铜基催化剂; 放大; 加氢工艺; 己二酸二甲酯; 1,6-己二醇

中图分类号: TQ420.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0197-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.12.045

## Scale-up production of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for catalytic hydrogenation of dimethyl adipate and study on hydrogenation process

FANG Xin, YANG Xing-chuan, LIU Guo-ji, XU Li\*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** A catalyst for production of 1,6-hexanediol is prepared via co precipitation technology in a 50 L scale-up batch reactor. The performance of the catalyst is appraised through catalytic hydrogenation of dimethyl adipate in a high temperature and high pressure fixed bed reactor. Influences of reaction temperature, pressure, gas hourly space velocity and molar ratio between hydrogen and ester on the hydrogenation reaction are investigated. The results show that the conversion rate of dimethyl adipate can exceed 99% and the yield of 1,6-hexanediol can reach above 97% when the reaction temperature is at 230-250℃, the pressure is 5-8 MPa, the gas hourly space velocity is 6 151-12 300 h<sup>-1</sup>, the molar ratio between hydrogen and ester is larger than 150 and liquid hourly space velocity is 0.3-0.6 h<sup>-1</sup>.

**Key words:** copper-based catalyst; scale-up; hydrogenation process; dimethyl adipate; 1,6-hexanediol

1,6-己二醇是一种重要的化工原料及中间体, 在生产聚氨酯、聚酯型增塑剂、聚碳酸酯、涂料、医药等领域有着广泛应用<sup>[1-4]</sup>。因其有独特的化学性能和广泛的应用前景, 诸多学者对其生产工艺进行了大量的研究, 并取得了一系列的成果<sup>[5-11]</sup>。目前应用较多的方法是利用己二酸二甲酯在催化剂作用下加氢制取 1,6-己二醇<sup>[12]</sup>, 但存在压力较高、生产能力较小、催化剂难以放大制备等问题。近年来, 本课题组成功开发了用于此反应的催化剂, 在此基础上, 用 50 L 的多功能间歇反应釜进行了催化剂的放大制备。笔者利用上述催化剂, 在固定床反应器上进行了己二酸二甲酯在催化剂作用下加氢制取 1,6-己二醇工艺条件研究, 考察反应温度、压力、气体空速、氢酯摩尔比对反应的影响。检验了放大制备的催化剂性能, 为下一步中试放大提供可靠依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与设备

试剂: 硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝、无水碳酸钠, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 己二酸二甲酯, 质量分数 99%, 阿拉丁试剂(中国)有限公司; 氢气, 体积分数 99.99%, 北京普莱克斯实用气体有限公司。

设备: 蠕动泵; 恒温水浴锅, 多功能间歇反应釜(50 L); 马弗炉; 氢气增压泵; 空气压缩机; 高压恒流泵(依利特 P230p); 高压微型管式反应器系统; 气相色谱(安捷伦 GC7890B)。

### 1.2 催化剂的放大制备

配置一定浓度的硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝混合溶液, 在容积为 50 L 反应釜中混合均匀, 记为 A 溶液; 配置一定浓度的碳酸钠溶液, 记为 B 溶液, 搅拌使

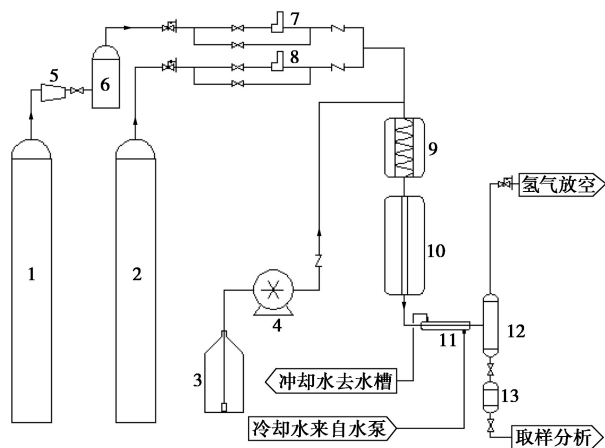
收稿日期: 2018-05-03; 修回日期: 2018-10-14

作者简介: 方鑫(1991-), 男, 硕士生; 徐丽(1982-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为精细化工、材料化工、绿色化工技术, 通讯联系人, xuli@zzu.edu.cn。

物料充分溶解,当反应釜内溶液温度为 65℃ 时,把 B 溶液以 160 mL/min 的速度加入到 A 溶液中,同时以 120 r/min 的速度进行搅拌,待进料完毕后,停止搅拌,陈化一定时间,沉淀混合物冷却后经抽滤、干燥,在马弗炉中 450℃ 焙烧 4 h<sup>[13-15]</sup>,降温研磨,得催化剂前驱体。用压片机压片后再将其粉碎筛分,待用。

### 1.3 己二酸二甲酯催化加氢工艺

己二酸二甲酯催化加氢工艺流程如图 1 所示。取 4 mL 的上述自制催化剂(20~40 目)装入固定床反应器中。用 N<sub>2</sub> 检查系统气密性,确定系统气密性良好后,用氢气将 N<sub>2</sub> 置换,在氢气流量为 1 L/min 条件下吹扫 30 min,然后在 300℃ 条件下还原 3 h。还原完成后,调整到预定的实验温度、压力、氢气流量、原料流量,进行己二酸二甲酯加氢实验。



1—氢气瓶;2—氮气瓶;3—原料罐;4—高压恒流泵;  
5—氢气压缩机;6—缓冲罐;7,8—质量流量计;9—预热器;  
10—反应炉;11—冷凝器;12—气液分离器;13—产品罐

图 1 己二酸二甲酯催化加氢工艺流程

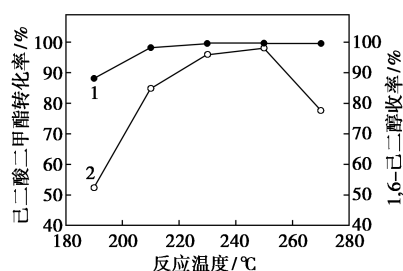
### 1.4 分析方法

使用气相色谱对原料和产品进行分析,气相色谱条件为:柱箱程序升温,初始温度 50℃,以 10℃/min 的速率升到 150℃,再以 20℃/min 的速率升到 250℃,在此温度下保持 10 min;FID 检测器,检测器温度 250℃;气化室温度 200℃。使用归一法计算出不同条件下己二酸二甲酯的转化率和 1,6-己二醇的收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度的影响

在压力为 5.1 MPa、气体空速为 12 300 h<sup>-1</sup>、氢酯摩尔比为 130 条件下,通过改变温度(190~270℃),考察温度对己二酸二甲酯催化加氢转化率、1,6-己二醇收率的影响,结果如图 2 所示。



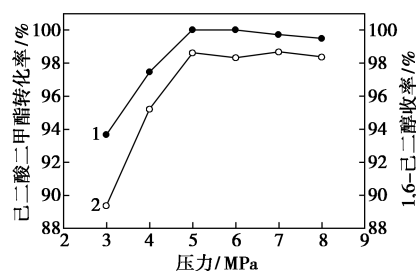
1—转化率;2—收率

图 2 温度对反应的影响

由图 2 可以看出,己二酸二甲酯转化率随温度升高而逐渐增大,1,6-己二醇的收率先增大后降低,在反应温度从 190℃ 变化到 230℃ 时,酯转化率从 88.2% 升高到 99.5%,醇收率从 52.45% 升高到 95.93%。反应温度为 250℃ 时,酯转化率接近 100%,醇收率达到 97.99%,继续升高温度,酯转化率仍然接近 100%,但醇收率下降到了 77% 以下,这说明在一定温度范围内,温度升高有利于己二酸二甲酯转化为 1,6-己二醇,但温度过高时 1,6-己二醇收率下降,这是因为高温条件下副反应增多,从而导致 1,6-己二醇收率下降。实验表明,较好的反应温度应控制在 230~250℃。在此范围内,酯转化率接近 100%,醇收率在 95.93% 以上。

### 2.2 反应压力的影响

在温度为 230℃、气体空速为 9 225 h<sup>-1</sup>、氢酯摩尔比为 150 条件下,通过在 3.0~8.1 MPa 范围内改变压力,考察压力对己二酸二甲酯催化加氢转化率、1,6-己二醇收率的影响,结果如图 3 所示。



1—转化率;2—收率

图 3 压力对反应的影响

由图 3 可以看出,己二酸二甲酯转化率和 1,6-己二醇收率均随压力升高而逐渐增大,在反应压力为 5.0~8.1 MPa 时己二酸二甲酯转化率接近 100%,1,6-己二醇收率均在 98.62% 以上,在反应压力低于 5.0 MPa 时,己二酸二甲酯转化率和 1,6-己二醇收率均明显下降。反应压力为 3.0 MPa 时,酯转化率降到 94% 以下,醇收率降到 90% 以下,这说

明在一定压力范围内,反应压力升高有利于己二酸二甲酯转化为1,6-己二醇,压力大于5.0 MPa时,继续增大压力,酯转化率和醇的收率只是略微改变。实验表明,适宜的反应压力为5.0 MPa。

### 2.3 气体空速的影响

在温度为230℃、压力为5.0 MPa、氢酯摩尔比为150条件下,通过在6 151~18 453 h<sup>-1</sup>范围内改变气体空速,考察气体空速对己二酸二甲酯催化加氢转化率、1,6-己二醇收率的影响,结果如图4所示。

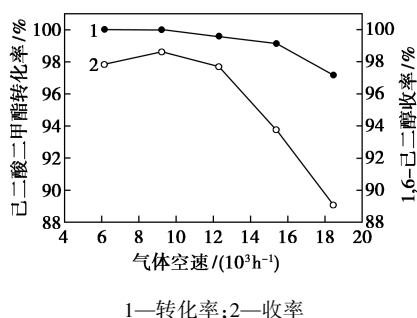


图4 气体空速的对反应的影响

由图4可以看出,气体空速在6 151~12 300 h<sup>-1</sup>时,己二酸二甲酯转化率均高于99%,1,6-己二醇收率均高于97.71%,气体空速继续增大,己二酸二甲酯催化加氢转化率、1,6-己二醇收率均下降,在气体空速为18 453 h<sup>-1</sup>时,酯转化率低至97.17%,醇收率低至89.08%,实验表明,较佳的气体空速范围为6 151~12 300 h<sup>-1</sup>。

### 2.4 氢酯摩尔比的影响

在温度为230℃、压力为5.0 MPa、气体空速12 300 h<sup>-1</sup>条件下,通过改变己二酸二甲酯的液时空速来改变氢酯摩尔比,考察氢酯摩尔比对己二酸二甲酯催化加氢转化率、1,6-己二醇收率的影响,结果如图5所示。

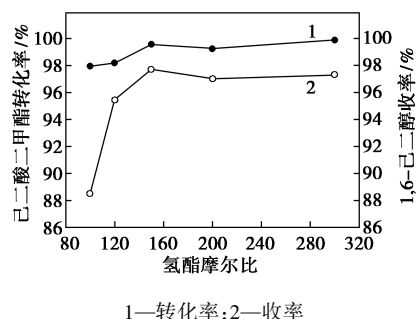


图5 氢酯摩尔比对反应的影响

由图5可以看出,在其他条件相同时,己二酸二甲酯转化率随着氢酯摩尔比的增大而增大,在氢酯摩尔比从100增加到150时,己二酸二甲酯转化率、1,6-己二醇收率均明显提高,分别达到99.56%、

97.71%,氢酯摩尔比高于150时,己二酸二甲酯转化率接近100%,1,6-己二醇收率基本不变,实验表明,氢酯摩尔比应大于150。对应的己二酸二甲酯液时空速为0.3~0.6 h<sup>-1</sup>。

## 3 结论

用实验室放大制备的催化剂,在固定床反应器上进行己二酸二甲酯连续加氢反应,通过对实验结果的分析,确定了合适的工艺条件。在反应温度为230~250℃、反应压力为5.0~8.1 MPa、气体空速为6 151~12 300 h<sup>-1</sup>、氢酯摩尔比大于150、(己二酸二甲酯)液时空速为0.3~0.6 h<sup>-1</sup>条件下,己二酸二甲酯转化率在99%以上,1,6-己二醇收率在97%以上。这与小试制备的催化剂在固定床反应器上的实验结果<sup>[15]</sup>相近,实验表明放大制备的催化剂性能良好。

## 参考文献

- [1] W·考夫霍尔德, H·佩尔林斯, H-G·霍佩. 脂肪族热塑性聚氨酯及其应用: CN, 01117185.5 [P]. 2001-11-07.
- [2] Silva A M, Morales M A, Baggio-Saitovitch E M, et al. Selective hydrogenation of dimethyl adipate on titania-supported RuSn catalysts [J]. Applied Catalysis A General, 2009, 353(1): 101-106.
- [3] 鲁华, 高伟. 1,6-己二醇的产业现状及应用 [J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(7): 9-11.
- [4] Jiang H B, Jiang H J, Su K, et al. A Ru-Sn-Co/AlO(OH) as a highly efficient catalyst for hydrogenation of dimethyl adipate to 1,6-hexanediol in aqueous phase [J]. Applied Catalysis A General, 2012, 447/448(24): 164-170.
- [5] O·阿比拉尔德, G-D·特贝恩, R·平科斯, 等. 制备1,6-己二醇的方法: CN, 200980148867.9 [P]. 2011-11-09.
- [6] R·平科斯. 制备1,6-己二醇的方法: CN, 201080053138.8 [P]. 2012-09-12.
- [7] F·斯坦, T·克鲁格, M·格尔, 等. 1,6-己二醇的制备方法: CN, 99806507.2 [P]. 2001-07-04.
- [8] 阿尔盖尔 A M, 德斯瓦 W I N, 科罗维斯 E, 等. 制备1,6-己二醇的方法: CN, 201280064771.6 [P]. 2014-09-27.
- [9] B·布雷特施德尔, R·平考斯, F·斯泰因, 等. 1,6-己二醇的制备方法: CN, 98809712.5 [P]. 2000-11-08.
- [10] 程光剑, 黄集钺, 史君, 等. 一种1,6-己二酸二甲酯加氢制备1,6-己二醇的方法: CN, 200610103672.0 [P]. 2008-01-30.
- [11] 程光剑, 史君, 张元礼, 等. 己二酸二甲酯加氢制备1,6-己二醇工艺研究 [J]. 精细化工中间体, 2006, 36(5): 67-69.
- [12] 贾冬梅. 1,6-己二醇国内市场分析 [J]. 精细与专用化学品, 2011, 19(5): 1-4.
- [13] 雒廷亮, 尚开龙, 徐丽, 等. 己二酸二甲酯加氢合成1,6-己二醇铜基催化剂的制备工艺研究 [J]. 郑州大学学报: 工学版, 2014, 35(2): 79-82.
- [14] 杨幸川, 刘松涛, 徐丽, 等. 己二酸二甲酯催化加氢制备1,6-己二醇工艺研究 [J]. 黄河水利职业技术学院学报, 2014, 26(4): 52-54.
- [15] 杨幸川. 己二酸二甲酯加氢催化剂的制备及加氢工艺研究 [D]. 郑州: 郑州大学化工与能源学院, 2015. ■