

百吨级 ϵ -己内酯中试工艺研究

闫捷, 赵立红, 宋 灿, 李 丰, 魏灵朝, 崔发科, 蒋元力*
(河南能源化工集团研究总院有限公司, 河南 郑州 450046)

摘要:研究了过氧化氢间接法制备 ϵ -己内酯的影响因素。比较了不同催化剂的效果,并考察了铁离子对过氧乙酸制备的影响,进一步研究了反应器表面不同状态下的过氧化物稳定性。在排除了材料影响后,使用固体酸催化中试反应的 ϵ -己内酯收率为30%,达到了预期。反应后期进一步提高温度,过氧化物发生快速分解,收率不会进一步提高,但可保证后续精馏系统的安全性。

关键词:过氧化氢;间接氧化; ϵ -己内酯;铁离子

中图分类号:O643.32+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0204-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.044

Study on hundred-ton pilot scale process of ϵ -caprolactone

YAN Jie, ZHAO Li-hong, SONG Can, LI Feng, WEI Ling-chao, CUI Fa-ke, JIANG Yuan-li*
(The Research Institute of Henan Energy & Chemical Industry Group Co., Ltd., Zhengzhou 450046, China)

Abstract: The influencing factors for the indirect preparation of ϵ -caprolactone by hydrogen peroxide are studied. The effects of various catalysts on reaction are compared, and the influence of iron ion on the preparation of peracetic acid is evaluated. Furthermore, the stability of peroxides in reactor with different surface conditions is also researched. After excluding the influence of material, the yield of ϵ -caprolactone reaches 30% in a pilot scale test catalyzed by solid acid, achieving the prospective target. Raising the temperature in final reaction stage can cause peroxides to decompose rapidly and will not enhance the yield again, but can ensure the safety of rectification system.

Key words: hydrogen peroxide; indirect oxidation; ϵ -caprolactone; iron ion

ϵ -己内酯是一种新型聚酯单体,主要用于合成不同用途的聚己内酯,在生物医用材料和可降解塑料等领域有广泛应用。 ϵ -己内酯的合成技术难度大,高品质的工业化产品集中在德、日等国几家公司。目前,工业普遍采用的生产方法为过氧酸氧化法^[1-3],区别在于过氧酸的制备方法不同。该中试采用过氧化氢和乙酸在酸催化下反应生成过氧乙酸,再用过氧乙酸氧化环己酮制备 ϵ -己内酯的两步法工艺。其中第二步反应活性高且成熟度较高,关键在于第一步反应中过氧酸的制备。由于过氧化物的特殊性,在中试放大过程中容易出现分解问题,直接影响第二步 ϵ -己内酯的合成,因此重点围绕中试放大过程中影响过氧化物的工艺条件展开研究。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与材料

结晶四氯化锡、钨酸、六水合氯化镁、氨水、乙酸、50%双氧水(工业品)、2-甲基吡啶、环己烷。以上试剂如无特别标明,均为分析纯。

1.2 实验装置和仪器

ϵ -己内酯实验室合成装置为带有温度计、恒压漏斗及冷凝管和回流装置的500 mL三口玻璃烧瓶,中试采用6 m³ 316L不锈钢带搅拌反应釜,带有冷凝回流装置及真空控制系统。

ϵ -己内酯分析采用美国Agilent 6890N型气相色谱(GC);过氧乙酸和过氧化氢的分析使用滴定法^[4]。

1.3 过氧乙酸制备

在三口烧瓶中加入96 g醋酸、一定量催化剂^[5-6]、200 g环己烷和0.4 g二甲基吡啶,置于水浴锅内,在搅拌的情况下,从室温缓缓升温至55℃,然后缓缓从恒压漏斗滴加50%的过氧化氢水溶液54.4 g,真空度保持-55 kPa,反应一定时间。

1.4 ϵ -己内酯制备

从恒压漏斗滴加78.4 g环己酮至制备好的过氧乙酸,保持一定的温度和真空度继续反应一定时间后停止反应。

1.5 中试反应

中试反应过程与实验室相同,反应物比例为:

收稿日期:2019-07-17;修回日期:2020-03-16

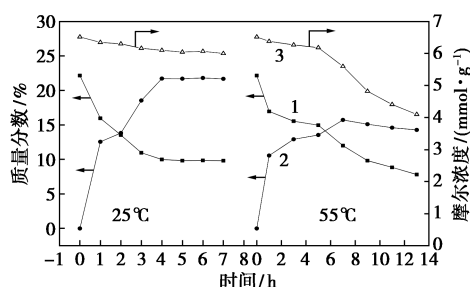
作者简介:闫捷(1981-),男,博士,高级工程师,研究方向为工业催化和电化学,xyyanjie@163.com;蒋元力(1968-),男,教授,博士生导师,研究方向为工业催化,通讯联系人,jyl@zzu.edu.cn。

0.437 m³ 双氧水, 2.850 m³ 环己烷, 1.718 m³ 乙酸, 0.93 m³ 环己酮, 4.4 kg 二甲基吡啶, 27 kg 催化剂。

2 实验结果与讨论

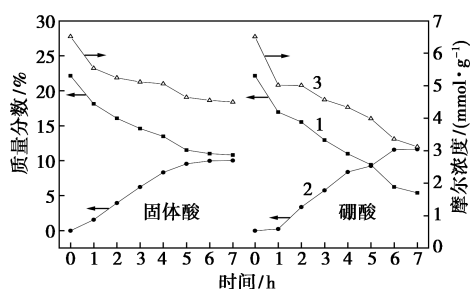
2.1 催化剂的影响

硫酸作为工业生产过氧乙酸的常用催化剂^[7], 催化性能如图1所示, 过氧化氢随着反应时间增加而减少, 过氧乙酸与之相反不断增加, 总过氧化物略微下降后保持平稳, 说明硫酸在常温下即可有效催化过氧化氢氧化乙酸生成过氧乙酸, 而55℃时过氧化氢下降的同时, 过氧乙酸出现了先增加后下降的趋势, 13 h后达到14%左右, 而总过氧化物的浓度较常温时明显下降, 说明在本文中的反应体系中, 前期过氧乙酸生成的速度较快, 而后期在较高浓度、温度的环境中, 过氧乙酸比过氧化氢更容易分解, 使反应平衡向着生成过氧乙酸而后分解的方向移动, 导致了过氧乙酸和总过氧化物同时下降。虽然从过氧乙酸收率的角度出发应该尽量保持低温, 但是为了尽量降低在第二步反应中 ϵ -己内酯的水解, 需要反应不断地带水, 因此应该选择55℃的反应温度。硼酸作为弱酸也被用于过氧酸的制备, 此时必须使用高温反应, 如图2所示。硼酸作为催化剂^[8], 催化性能明显弱于硫酸, 过氧乙酸浓度不超过12%, 总过



1—过氧化氢质量分数; 2—过氧乙酸质量分数;
3—总过氧化物摩尔浓度

图1 不同温度下硫酸催化合成过氧乙酸的比较

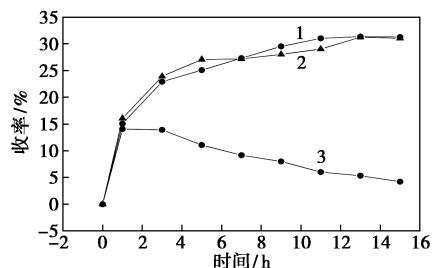


1—过氧化氢质量分数; 2—过氧乙酸质量分数;
3—总过氧化物摩尔浓度

图2 固体酸和硼酸催化合成过氧乙酸的比较

氧化物浓度下降明显高于硫酸催化体系, 固体催化剂过氧乙酸生成的性能略低于硼酸, 过氧乙酸浓度最高达到10%左右, 总过氧化物浓度下降趋势与硼酸相近。

在过氧酸氧化环己酮反应中, 3种催化剂的催化性能如图3所示。硼酸和固体酸催化的 ϵ -己内酯收率相差不大, 最终稳定在30%左右, 而硫酸催化的 ϵ -己内酯收率在初期快速上升到14%后, 开始不断下降, 这是由于在强酸催化剂中, ϵ -己内酯的水解速率更高, 严重影响 ϵ -己内酯的收率。另外, 根据第一步反应结束后的过氧乙酸质量分数和第二步滴加环己酮的量, 过氧乙酸全部消耗能达到的 ϵ -己内酯收率为12%~15%, 这对应了第二步反应第一个小时内的收率变化, 过氧乙酸氧化环己酮反应速度较快, 而从第二小时开始, 硼酸和固体酸催化的 ϵ -己内酯收率仍然缓慢上升, 说明催化剂在第二步反应中仍然发生着过氧化氢氧化乙酸并进一步氧化环己酮生成 ϵ -己内酯的反应。从实验现象上看, 似乎两步反应可以同时发生, 但是在反应初期如果同时存在大量的水, 会造成生成的 ϵ -己内酯迅速水解, 而工业上直接使用高浓度过氧化氢的安全风险极大, 因此第一步单独反应带水是很有必要的。



1—固体酸催化; 2—硼酸催化; 3—硫酸催化

图3 酸催化剂对 ϵ -己内酯收率的影响

硼酸催化反应的 ϵ -己内酯收率与固体酸相当, 而且硼酸廉价易得, 无需考虑催化剂再生, 但是在第二步反应中容易与体系形成配合物出现红色, 另外硼酸溶于反应液中分离困难容易造成残留, 如表1所示, 因此固体酸催化剂是相对好的选择。

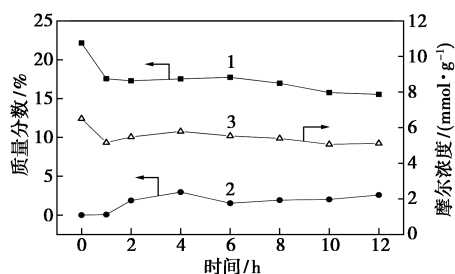
表1 催化剂效果对比

催化剂	分离难度	反应体系最终颜色	ϵ -己内酯收率/%
硫酸	难	无色	4.21
硼酸	较难	红色	31.0
固体酸	易	无色	31.2

2.2 铁离子的影响

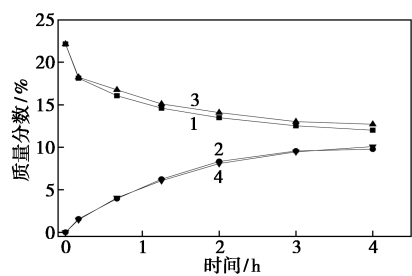
一般工业生产装置考虑到耐压等强度问题, 使

用不锈钢反应器,但是不锈钢反应可能引入铁离子,主要会造成过氧化物的分解^[9],严重影响 ϵ -己内酯生成,甚至可能导致爆炸发生。在没有铁离子和催化剂的空白反应体系中,过氧化物的浓度变化相对平稳,除反应初期发生少量过氧酸生成的反应,整体过氧化物浓度稳定,如图 4 所示。铁离子浓度对过氧化反应的影响如图 5 所示,在铁离子浓度为 4 mg/L 时,过氧化氢和过氧乙酸变化趋势和无铁离子时一致,而且浓度相近。说明铁离子浓度在 4 mg/L 时不会对反应体系造成明显影响。铁离子浓度达到 14 mg/L 时,过氧化物的稳定性明显降低,反应初期过氧乙酸快速上升后,过氧化氢和过氧乙酸同时快速下降,4 h 后浓度只有 5% 左右。图 6 展

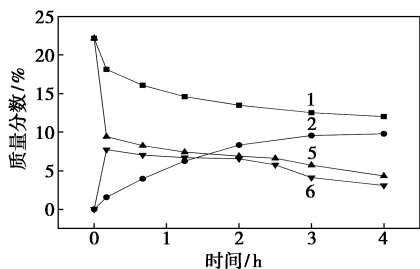


1—过氧化氢质量分数;2—过氧乙酸质量分数;
3—总过氧化物摩尔浓度

图 4 无催化剂无金属离子时合成过氧酸影响



(a) 无铁离子和 4 mg/L 铁离子的比较

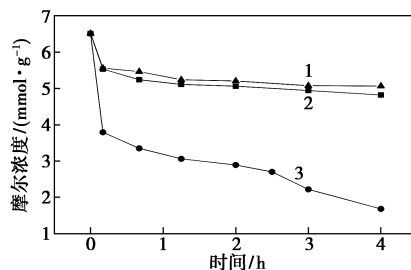


(b) 14 mg/L 铁离子和 4 mg/L 铁离子的比较

质量分数:1—过氧化氢(0 mg/L 铁离子);2—过氧乙酸(0 mg/L 铁离子);3—过氧化氢(4 mg/L 铁离子);4—过氧乙酸(4 mg/L 铁离子);5—过氧化氢(14 mg 铁离子);6—过氧乙酸(14 mg 铁离子)

图 5 固体酸催化剂含铁离子时合成过氧酸的比较

示了在不同浓度铁离子中,体系总过氧化物浓度的变化情况,可以看出 14 mg/L 浓度的铁离子会造成过氧化物的急剧下降,从而影响 ϵ -己内酯的生产。

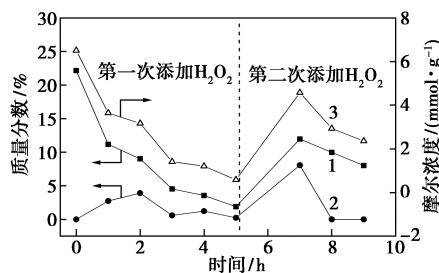


1—含 0 mg/L 铁离子;2—含 4 mg/L 铁离子;
3—含 14 mg/L 铁离子时的总过氧化物

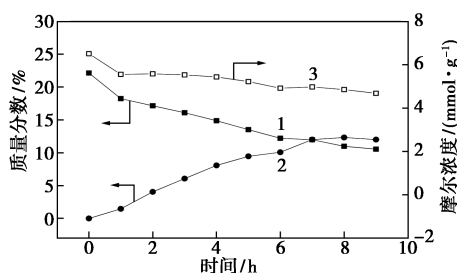
图 6 固体酸催化剂含铁离子时稳定性比较

2.3 反应器加工工艺对过氧化反应的影响

为避免铁离子的影响,反应器材质均选用 316L,但是在反应器加工过程中,选用的热冲压制造工艺造成了封头处表面氧化,其对反应影响如图 7(a) 所示。从图 7(a) 中可以看出,第一次添加过氧化氢后,4 h 内过氧化物浓度急剧下降,而第二次添加过氧化氢后,过氧化物仍旧快速下降,造成第二步反应无法进行。经过表面处理后的反应器对过氧酸合成影响如图 7(b) 所示,基本趋势与无铁离子体系一致。这些表明,热冲压工艺造成了表面的局部腐蚀,过氧化物稳定性大受影响,而表面处理后,反应器达到了较好的稳定性。进一步检测,表面处理前



(a) 热冲压反应器中过氧化物合成影响



(b) 热冲压反应器处理后过氧化物合成影响

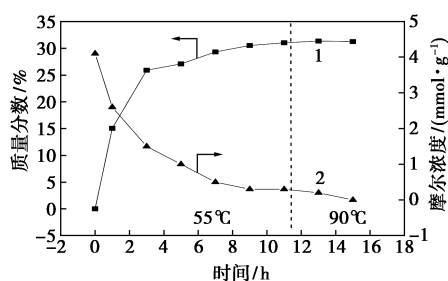
1—过氧化氢质量分数;2—过氧乙酸质量分数;
3—总过氧化物摩尔浓度

图 7 热冲压反应器对过氧酸生成的影响

的反应器中反应液中残留铁离子浓度为 13.8 mg/L, 表面处理后的反应器中反应液中的铁离子测不出, 这也印证了 2.2 中的结果。

2.4 工艺优化后 ϵ -己内酯中试收率

中试反应第一步和第二步反应催化剂为固体酸, 反应条件均为 55℃、-55 kPa, 后期为了保证安全, 必须分解掉残留过氧化物, 温度升高到 90℃, 结果如图 8 所示。反应进行到 9~11 h 时, ϵ -己内酯收率达到 30% 左右, 收率不会有明显上升, 但是少量过氧化物浓度也保持稳定, 升温到 90℃ 后, 过氧化物浓度迅速下降至完全消失, 同时 ϵ -己内酯收率没有明显上升, 说明此时主要是少量过氧化物的自分解。



1— ϵ -己内酯收率; 2—总过氧化物摩尔浓度

图 8 处理后反应器对 ϵ -己内酯收率的影响

3 结论

通过对反应体系中不同催化剂、不同浓度铁离子和不同表面处理工艺的对照研究, 有以下发现。

(1) 硫酸对于第二步反应收率较差。相对硫酸, 固体酸在最终收率上相当, 但是更容易分离, 有利于 ϵ -己内酯的制备。

(2) 通过研究铁离子对反应的影响, 印证了热冲压反应器表面锈蚀造成了过氧化物的不断分解,

无法进行 ϵ -己内酯合成, 表面处理后的反应器则完全消除了铁离子的影响。

(3) 在中试过程中, 反应收率基本符合预期, 在后段 90℃ 反应中, 过氧化物发生了自分解反应, 不能提高 ϵ -己内酯的收率, 但是保证了精馏系统的安全。

综上所述, 过氧化氢间接氧化环己酮制备己内酯中试中, 使用固体酸催化剂, 通过反应器表面处理等手段可以达到反应预期, 为 ϵ -己内酯的工业化装置提供了基础。中试为了安全, 降低了过氧化物和环己酮的比例, 牺牲了收率。未来应该继续研究安全地提高过氧化物含量, 确保收率, 并在反应后期高效去除剩余过氧化物的工艺。

参考文献

- [1] Pralus M, Lecoq J C, Schirmann J P. Process for the preparation of epsilon-caprolactone; US, 4994583 [P]. 1991-02-19.
- [2] Lecoq J C, Pralus M, Schirmann J P. Process for the preparation of ϵ -caprolactone; US, 4740603 [P]. 1988-04-26.
- [3] 黎树根, 李长存. ϵ -己内酯产业现状及其应用 [J]. 合成纤维工业, 2013, 36(1): 46-49.
- [4] 丁榕, 张光旭, 石楷华, 等. 催化氧化合成过氧乙酸的本征动力学 [J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2019, 53(2): 229-236.
- [5] Zhang G X, Ren X C, Zhang H B, et al. MgO/SnO₂/WO₃ as catalysts for synthesis of ϵ -caprolactone over oxidation of cyclohexanone with peracetic acid [J]. Catalysis Communications, 2015, 58: 59-63.
- [6] 李莹, 邓军, 李胜楠, 等. W/Sn/Mg 复合氧化物催化合成过氧乙酸的工艺研究 [J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2017, 51(1): 56-61.
- [7] 马洪宇, 封禄田, 张晓青, 等. 高浓度过氧乙酸的制备 [J]. 辽宁化工, 2017, (1): 30-30.
- [8] 孙峰, 谢传欣, 张帆, 等. 过氧丙酸的制备及热危害研究 [J]. 现代化工, 2010, 30(S2): 186-189.
- [9] 郑健美, 张艳, 张琳. 不同浓度金属离子对过氧乙酸分解速度的影响 [J]. 化学工程与装备, 2008, (11): 26-30. ■
- [10] Nam H G, Han M G, Sung C Y, et al. Optimization of productivity in a four-zone simulated moving bed process for separation of succinic acid and lactic acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171: 92-103.
- [11] Lee H H, Kim K M, Lee C H. Improved performance of simulated moving bed process using column-modified feed [J]. Aiche Journal, 2011, 57: 2036-2053.
- [12] Miglioni C, Mazzotti M, Zenoni G, et al. Shortcut experimental method for designing chiral SMB separation [J]. Aiche Journal, 2000, 48: 69-77.
- [13] Imamoglu S. Simulated moving bed chromatography (SMB) for application in bioseparation [M]. Springer Berlin Heidelberg: Modern Advances in Chromatography, 2002: 211-231.
- [14] 沈本贤, 刘纪昌, 陈晖, 等. 石脑油的优化利用方法; CN, 1710030 [P]. 2005-12-21.
- [15] 曹君, 沈本贤, 刘纪昌. 石脑油中正构烷烃在 5A 分子筛上的液相吸附动力学特性 [J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(3): 42-46.
- [16] 许杰, 朱玉明. 烃类分离技术 [J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(1): 33-38.
- [17] 希华. 芳烃增产技术及开发与应用进展 [J]. 石油知识, 2010, 5(3): 25-27.
- [18] 王春蓉. 沸石分子筛的离子交换方法及应用研究 [J]. 矿冶, 2011, 20(2): 52-54.
- [19] 林炳昌. 模拟移动床色谱技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [20] 李凌, 井元伟, 袁德成. 模拟移动床吸附分离技术及应用 [J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(4): 440-444.
- [21] 马淑芳, 杨春育, 佟泽民, 等. 模拟移动床吸附分离技术 [J]. 北京石油化工学院学报, 2003, 11(1): 34-38. ■

(上接第 203 页)