

# 6-羟基己酸甲酯高效催化加氢制备 1,6-己二醇的工艺研究

范丽敏, 谢传欣\*

(青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:**在釜式反应器内进行6-羟基己酸甲酯加氢制备1,6-己二醇的工艺研究,考察了反应温度、反应压力、催化剂质量分数和反应时间等因素对催化加氢过程的影响,并采用气相色谱仪分析监测6-羟基己酸甲酯催化加氢制备1,6-己二醇的反应进程,得到最优工艺条件:温度为200℃、压力为7 MPa、催化剂质量分数为8%、反应时间为6 h。进一步采用核磁共振氢谱和红外光谱等分析手段对产品进行结构确认,结果表明,6-羟基己酸甲酯的转化率达99%,1,6-己二醇选择性最高可达86%。

**关键词:**6-羟基己酸甲酯;加氢工艺;铜基催化剂;1,6-己二醇

中图分类号:TQ214

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0219-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.038

## Study on preparation process of 1,6-hexanediol by efficient catalytic hydrogenation of methyl 6-hydroxyhexanoate

FAN Li-min, XIE Chuan-xin\*

(College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology,  
Qingdao 266042, China)

**Abstract:**The process for preparing 1,6-hexanediol from methyl 6-hydroxyhexanoate is studied in a reactor loaded with copper-based catalyst.The impacts of reaction temperature, reaction pressure, catalyst dosage, and reaction time on the catalytic hydrogenation process are evaluated. Gas chromatography analysis is employed to monitor the reaction process, and the optimal process conditions are obtained as follows: temperature is 200℃, pressure is 7 MPa, catalyst dosage is 8%, and reaction time is 6 h. Analysis methods such as nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy and infrared spectroscopy are employed to confirm the structure of the product again. It is found that a new process is obtained with a conversion rate of 99% for methyl 6-hydroxyhexanoate and a selectivity of 86% for 1,6-hexanediol.

**Key words:** methyl 6-hydroxyhexanoate; hydrogenation process; copper-based catalyst; 1,6-hexanediol

1,6-己二醇是一种新兴的重要精细化工原料,广泛用于生产聚氨酯、聚碳酸酯、医药中间体、食品添加剂等领域,并可衍生一系列新型的精细化学品,因而被誉为有机合成的新基石<sup>[1]</sup>。近年来,国内外市场对于1,6-己二醇的需求量不断增长。据GIR(Global Info Research)统计,全球1,6-己二醇的需求量在2021年已经达到了542.8 kt,如果按收入计,2021年全球1,6-己二醇收入大约469.2百万美元,预计2028年达到622.2百万美元<sup>[2]</sup>。当前国内市场对1,6-己二醇的需求量也同样庞大,每年仍需要依靠大量进口来满足下游相关产品的生产需求。所以,开发高效的低成本的1,6-己二醇的合成技术、工艺及相关装备一直是精细化工行业的研究热点之一。

目前,工业上合成1,6-己二醇的方法主要包括酯加氢制备法、生物基制备法、烯烃制备法等,其中常用的方法是酯加氢制备法,其中最主要是以己二酸二甲酯和己二酸二丁酯为原料催化加氢制备1,6-己二醇,采用的催化剂主要是铜系催化剂。德国巴斯夫公司以己二酸为原料,按照酯化再催化加氢的路线制备1,6-己二醇,年产能可达8万t,但其核心工艺数据并不对外公布;日本旭化成株式会社研发了一种以己二酸和丁二酸等混合二元酸为原料并在180℃、15 MPa条件下催化加氢制备含有1,6-己二醇的混合二元醇的方法,进而从中分离得到1,6-己二醇;中国石油化工有限公司利用含Ru、Re、In等贵金属作为活性组分的活性炭催化剂,在180℃、5 MPa的条件下催化加氢5 h制备得到了产

收稿日期:2023-08-26;修回日期:2024-03-01

作者简介:范丽敏(1999-),女,硕士生,研究方向为化工过程安全,1963917158@qq.com;谢传欣(1973-),男,博士,教授级高工,研究方向为化工过程安全,通讯联系人,47566954@qq.com。

率为 96% 的 1,6-己二醇;万华聚氨酯股份有限公司以己二酸二甲酯为原料,将 50.9% CuO-10.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12.9% MnO-25.7% SiO<sub>2</sub> 利用微波辐射法负载在介孔分子筛上来作为加氢的催化剂,在温度为 210℃、压力 6 MPa 条件下获得产率为 82%、选择性为 88% 的 1,6-己二醇制备工艺;郑州大学的杨幸川利用己二酸二甲酯为原料,在压力为 27 MPa、温度为 280℃ 条件下获得选择性达到 74.88% 的 1,6-己二醇制备工艺。可见,目前工业上加氢条件较为严苛,压力甚至可达 30 MPa<sup>[3-6]</sup>,对实验设备要求较高,具有一定的安全隐患,且原材料价格较高,因此,寻找一种价格低廉、安全高效的原料来合成 1,6-己二醇是化工行业发展亟需解决的问题之一。

在聚己内酯的生产过程中,工业危废的塔底废液中含有大量 6-羟基己酸甲酯,而 6-羟基己酸甲酯是目前工业上以己二酸二甲酯为原料合成 1,6-己二醇方法的中间体。因此,笔者利用铜基催化剂,在釜式反应器内对 6-羟基己酸甲酯催化加氢制备 1,6-己二醇的工艺进行研究,考察了反应温度、压力、催化剂质量分数和反应时间对加氢反应的影响,形成了一种利用工业废液中 6-羟基己酸甲酯制备 1,6-己二醇的新方法、新工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂:聚己内酯合成过程中产生的塔底废液(6-羟基己酸甲酯含量 78%),山东孚日新能源有限公司生产;酯全加氢铜系催化剂,上海迅凯新材料科技有限公司生产;正丁醇,国药集团化学试剂有限公司生产;氢气,纯度 ≥ 99.99%;氮气,纯度 ≥ 99.99%。

仪器:GC-2014C 型气相色谱仪,日本岛津仪器有限公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S 型,中国力辰仪器科技有限公司生产;红外光谱仪(FT-IR),Nicole IS10 型,美国赛默飞公司生产;核磁共振波谱仪,AVANCE 500 MHz NMR 型,共振频率 500 MHz,规格 0.1EB% in CDCl<sub>3</sub>,灵敏度大于 300,瑞士布鲁克公司生产;磁力搅拌反应釜,容积为 0.5 L,中国威海嘉毅化工机械有限公司生产。

### 1.2 实验原理

6-羟基己酸酯加氢反应式如图 1 所示。影响铜系催化剂酯加氢性能的因素主要是位于催化剂表面的 Cu<sup>+</sup> 的数量,在催化剂活化的过程中,首先是处

于催化剂表面的活性组分 CuO 中的 Cu<sup>2+</sup> 被 H<sub>2</sub> 还原成 Cu<sup>+</sup>,同时,在高温高压的 H<sub>2</sub> 环境下,Cu<sup>+</sup> 再次被 H<sub>2</sub> 还原变为 Cu<sup>0</sup>,同时在还原过程中 H<sub>2</sub> 在催化剂表面的 Cu<sup>0</sup> 上被解离吸附从而与表面吸附中心形成活性氢,即 Cu—H 键<sup>[7]</sup>。

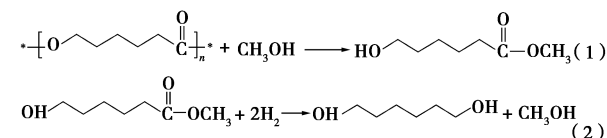


图 1 6-羟基己酸酯加氢反应的化学方程式

6-羟基己酸甲酯分子中一端的酯基分子中的 C—O 键在高温高压环境中与催化剂表面附着的 Cu—H 键作用而断裂,然后紧接着加氢脱去甲醇从而将酯基还原成醇羟基;新形成的 1,6-己二醇从催化剂表面脱附,从而形成 1,6-己二醇<sup>[8-9]</sup>。

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 6-羟基己酸甲酯的提纯

将聚己内酯塔底黑色废料经过滤、脱色、蒸馏等手段进行分离纯化后即可得加氢实验原料 6-羟基己酸甲酯。

#### 1.3.2 加氢反应

在实验开始前需要对反应釜进行气密性检查,通入氮气至设定压力,检查装置气密性,用氮气多次置换至装置气相氧体积分数 < 0.01%,以防止反应釜内氧体积分数过高造成催化剂发热甚至起火的风险。

用氢气置换尽装置内的氮气后,以正丁醇为溶剂,称取一定量的原料与催化剂混合均匀后经进料口将物料转入到反应釜内,调节反应釜转速保持在 300~450 r/min,升温至 200℃,氢气压力设为 3 MPa,对催化剂进行活化预处理 3 h,将催化剂中的金属氧化物还原为金属单质以获得催化活性。

活化完成后,调整反应温度与压力至实验设定值,开始进行酯加氢反应,反应完成后停止加热,待冷却至室温后,打开气相口排空釜内氢气,从液相口收集产品,产品通过气相色谱仪进行分析。

### 1.4 计算与表征

#### 1.4.1 转化率

利用气相色谱仪对反应产物进行产物分析,检测实验产物中 1,6-己二醇的质量,用实际消耗的 6-羟基己酸甲酯的质量与原来 6-羟基己酸甲酯的质量的比值来表示转化率 α:

$$\alpha = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\%$$

式中: $m_1$ 为反应初始原料6-羟基己酸甲酯的质量; $m_2$ 为反应结束之后原料6-羟基己酸甲酯的质量。

GC分析色谱柱型号为HP-INNOWAX(30 m×0.320 m×0.25 μm),进样器温度为230℃,检测器温度为230℃,分流比设置为50:1,色谱柱的起始温度为100℃,保持2 min,以10℃/min的速率升高到250℃,保持2 min,进样量为0.2 μL。

#### 1.4.2 红外光谱分析

利用Nicolet IS10型FT-TR分析仪对实验产品进行红外光谱分析,光谱仪测定范围:4 000~400 cm<sup>-1</sup>,精度为0.01 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.4.3 核磁共振分析

利用核磁共振波谱仪对产物进行了<sup>1</sup>H NMR表征,核磁共振分析仪的共振频率为500 MHz,测试所用溶剂为氘代氯仿。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响加氢反应的因素

#### 2.1.1 反应温度

在反应压力为5 MPa、催化剂质量分数为10%、反应时间为6 h的条件下,考察加氢反应温度对加氢效果的影响,结果如图2所示。

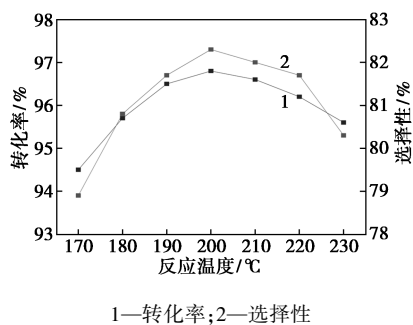


图2 反应温度对加氢反应的影响

由图2中可以看出,当温度在170~200℃时,转化率和选择性均随温度升高而逐渐提高,在190~200℃之间增长趋势明显放缓,在200℃时转化率和选择性都达到最大,在温度超过200℃之后,1,6-己二醇的选择性开始降低,说明在温度小于200℃的范围内,升高反应温度有利于6-羟基己酸甲酯转化为1,6-己二醇,但温度过高时,1,6-己二醇选择性会下降,这是因为原料在高温条件下极易发生团聚现象形成一些低聚物<sup>[10-12]</sup>,高温条件下副反应增多,从而导致1,6-己二醇选择性降低。因此选择200℃作为最佳反应温度。

#### 2.1.2 反应压力

在反应温度为200℃、催化剂质量分数为10%、反应时间为6 h的条件下,考察加氢反应中反应压力对加氢效果的影响,结果如图3所示。

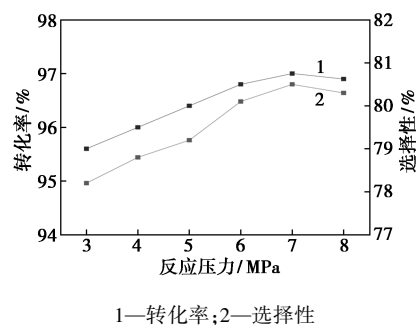


图3 反应压力对加氢反应的影响

由图3中可以看出,随着反应压力的提高,氢气在原料酯中的溶解度逐渐增大,使得溶解到液相中的氢气逐渐增多,从而6-羟基己酸甲酯的转化率不断升高。当反应压力在3~7 MPa时,1,6-己二醇的选择性随反应压力的提高而升高,在7 MPa时选择性达到最大,考虑到压力增加需要付出的成本<sup>[13]</sup>,因此选择7 MPa作为加氢反应的最佳反应压力。

#### 2.1.3 催化剂质量分数

在反应温度为200℃、压力为7 MPa、反应时间为6 h的条件下,考察加氢反应中催化剂质量分数对加氢效果的影响,结果如图4所示。

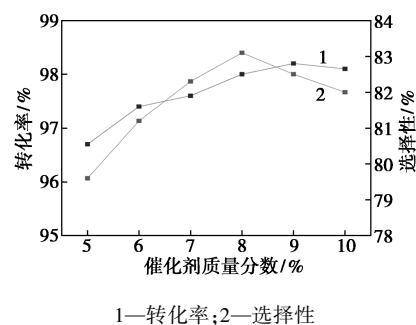


图4 催化剂质量分数对加氢反应的影响

从图4中可以看出,随着催化剂质量分数的增大,6-羟基己酸甲酯的转化率逐步升高,在催化剂质量分数为8%时选择性达到最大,催化剂质量分数过高会导致催化剂活化阶段耗氢量增大,活化不完全,从而降低催化剂的活性,过量催化剂的存在易诱发聚合反应,生成部分难分离的低聚物<sup>[14]</sup>,对产品的提纯带来困难,因此选择最佳催化剂质量分数为8%。

### 2.1.4 反应时间

在反应温度为 200℃、压力为 7 MPa、催化剂质量分数为 8% 的条件下,考察加氢反应中反应时间对加氢效果的影响,结果如图 5 所示。

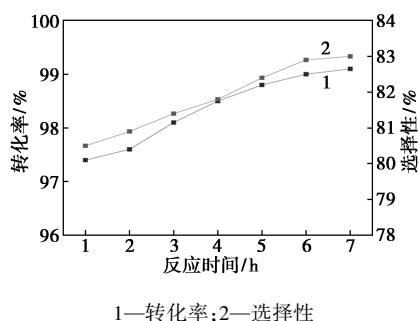


图 5 反应时间对加氢反应的影响

由图 5 中可以看出,随着反应时间的增大,选择性和转化率都逐渐增大,但随着时间的增大,反应釜补充氢气的频率逐渐放缓,釜内吸收氢气的效果逐渐变弱<sup>[15]</sup>,虽然釜内反应仍在进行,但考虑到实际反应效率的问题,选择反应时间 6 h 作为最佳反应时间。

### 2.2 重复性试验

在温度为 200℃、压力为 7 MPa、催化剂质量分数为 8%、反应时间为 6 h 最优实验条件进行多次重复性试验,结果如表 1 所示。

表 1 重复性实验

序号	转化率/%	选择性/%	序号	转化率/%	选择性/%
1	99.3	81.5	5	100.0	86.1
2	99.5	82.2	6	99.2	84.3
3	99.6	85.6	7	98.7	83.9
4	98.8	84.4			

由表 1 中可以看出,按照最优实验条件进行的 7 组重复性试验中,6-羟基己酸酯的转化率都接近 100%,1,6-己二醇的选择性也都维持在 84% 左右,由此可知,该实验结果具有良好的重现性,实验方案具有可行性。

### 2.3 产品表征

#### 2.3.1 气相色谱分析

利用气相色谱仪对反应产物进行产物含量分析,采用面积归一法,用峰面积表示产物中 1,6-己二醇的含量,从而算得转化率。

测试结果表明,按照最佳工艺条件制备的原料转化率已经接近 99%,完全符合 1,6-己二醇的生产标准。

#### 2.3.2 红外光谱分析

加氢产物 1,6-己二醇的红外光谱图如图 6 所示。

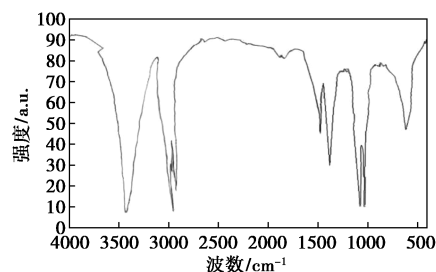


图 6 1,6-己二醇的红外光谱图

根据该产物的红外吸收特征峰可以推断出该实验产品中所含的官能团<sup>[16-17]</sup>,从图 6 中可以看出,在 3 391  $\text{cm}^{-1}$  处的峰宽且钝,应是羟基的伸缩振动峰,判断这是产物末端的醇羟基结构;在 2 936  $\text{cm}^{-1}$  和 2 858  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰很强,应该是连接 2 个在羟基上的 C—H 键的伸缩振动峰;在 1 465  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—H 键的弯曲振动峰;在 1 062  $\text{cm}^{-1}$  和 1 021  $\text{cm}^{-1}$  处的峰较窄且尖锐,应该是 2 个 C—O 键的伸缩振动峰。

#### 2.3.3 核磁共振分析

1,6-己二醇的  $^1\text{H}$ NMR 谱图以及结构式如图 7 所示。

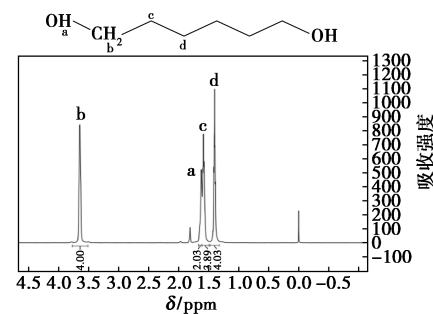


图 7 1,6-己二醇的  $^1\text{H}$ NMR 谱图

从图 7 中可以看出,核磁谱图中的峰与 1,6-己二醇的分子式中的不同种类的氢相对应,说明反应最终生成了 1,6-己二醇。

### 3 结论

(1)开发了一种利用铜基催化剂在釜式反应器内将 6-羟基己酸甲酯催化加氢制备 1,6-己二醇的新工艺,该工艺具有实验压力小及转化率和选择性高的优点,工艺的最佳实验条件是:反应温度为 200℃、反应压力为 7 MPa、催化剂质量分数为 8%、反应时间为 6 h,此时,6-羟基己酸甲酯的转化率可

达99%,1,6-己二醇的选择性最高可达86%。

(2)工业废液6-羟基己酸甲酯高效催化加氢制备高值化的1,6-己二醇工业中间体具有良好的发展前景,对聚氨酯、聚酯行业具有良好的推动作用。

### 参考文献

- [1] 江艳,谢传欣,刘艳.聚己内酯的甲醇解聚工艺[J].过程工程学报,2016,16(6):997-1001.
- [2] 王新龙,王晓东,雷小楠,等.1,6-己二醇制备工艺进展[J].石油化工,2019,48(5):513-521.
- [3] 刘建武,张跃,严生虎.丁二酸二甲酯加氢制备 $\gamma$ -丁内酯[J].精细石油化工,2010,27(2):12-15.
- [4] 王悦,吕静,赵玉军.酯加氢制乙二醇/乙醇高效铜基催化剂的构筑[J].中国科学:化学,2020,50(2):183-191.
- [5] 伊帆,周春兵,魏浩.我国1,6-己二醇的产业化现状与发展建议[J].山西化工,2019,39(6):21-22.
- [6] 顾国耀,徐晓清,陈仕萍.己二酸二甲酯加氢制1,6-己二醇催化剂工业侧线研究[J].工业催化,2018,26(6):64-68.
- [7] 杨幸川,刘松涛,徐丽.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.
- [8] Trivedi G V N, Parameshwaran R. Micro/nanoencapsulation of dimethyl adipate with melamine formaldehyde shell as phase change material slurries for cool thermal energy storage[J]. Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis, 2022, 6: 227-233.
- [9] Api A M, Belsito D, Biserta S, et al. RIFM fragrance ingredient safety assessment, dimethyl adipate, CAS Registry Number 627-93-0[J]. Food and Chemical Toxicology, 2020, 138: 248-251.
- [10] 刘书林,杨娜,张龙飞. Al掺杂的Cu/SBA-15催化剂用于己二酸二甲酯加氢合成1,6-己二醇[J]. 化工进展, 2023, 42(1): 289-296.
- [11] Inès Hammami, Nadiyah M Alabdallah, Amjad Al Jomaa, et al. Nanotechnology-gold nanoparticles; recent findings in gold nanoparticles described by researchers from shenzhen university (gold nanoparticle self-aggregation on surface with 1,6-hexanedithiol functionalization)[J]. Nanotechnology Weekly, 2020, 32(4): 324.
- [12] Yang Xingchuan, Li Huanxin, Cao Chunmei, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the binary system of dimethyl adipate and 1,6-hexanediol at 10, 20, and 99 kPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(10): 56-59.
- [13] Dou Zhansi, Zhang Yang, Li Zhongyang, et al. One-step preparation of lignin-based solid acid by carbonization and sulfonation to catalyze the synthesis of dimethyl adipate[J]. Industrial Crops & Products, 2022, 180: 170-176.
- [14] 邹宗鹏. 己二酸二甲酯加氢制备1,6-己二醇铜基催化剂模压成型与控制[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- [15] Grozdanić Nikola, Radović Ivona, Knežević-Stevanović Andjela, et al. Volumetric properties of binary mixtures of tetrahydrofuran, dimethyl adipate, 1-butanol and 2-butanol from (288.15 to 323.15) K and modeling by Prigogine-Flory-Patterson (PFP) and Extended Real Association Solution (ERAS) models [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 340: 267-279.
- [16] 雒廷亮, 高开龙, 孔海平. 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.
- [17] Oleg Kikhtyanin, Jaroslav Aubrecht, Violetta Pospelova, et al. On the origin of the transesterification reaction route during dimethyl adipate hydrogenolysis [J]. Applied Catalysis A, General, 2020, 606: 117825. ■

## 巴斯夫、SABIC 与林德庆祝全球首座大型电加热蒸汽裂解炉落成投产

近日,巴斯夫、SABIC(沙特基础工业公司)与林德为全球首座大型电加热蒸汽裂解炉示范装置举行落成庆典。经过3年的开发、工程设计和建设工作,该示范装置现已在巴斯夫德国路德维希港一体化生产基地投产。

在基础化学品的生产过程中,蒸汽裂解装置起到核心作用,将碳氢化合物分解成烯烃和芳烃需要消耗大量能量。通常情况下,相关裂解反应要求炉内温度达到约850℃,目前通过使用传统燃料实现。

该全新示范装置旨在验证通过电加热也可以实现烯烃的连续生产,这也是化工行业能源最为密集的生产工艺之一。与当前常用技术相比,这项新技术通过使用可再生能源发电,有望减少至少90%的二氧化碳排放量。

该示范装置已整合到路德维希港现有的蒸汽裂解装置中,利用饱和碳氢化合物原料生产乙烯、丙烯等烯烃,也可生产长链烯烃。为了让这项创新技术发展至成熟的工业应用阶段,下一步旨在收集商业运营条件下材料行

为和工艺运行相关数据和经验。在两个独立的电加热示范炉中,将对两种不同的加热概念进行测试。一个示范炉进行直接加热,将电流直接施加到裂解管道上,而另一个示范炉则是利用放置在管道周围加热元件的辐射热进行间接加热。这两台电加热炉每小时共处理约4t碳氢化合物原料,消耗6MW可再生能源。

此次合作致力于推动全新裂解炉技术的开发,并已获得德国联邦经济事务和气候行动部根据其“工业脱碳”资助项目授予的1480万欧元资金支持。该资助项目旨在促进德国能源密集型工业实现碳中和。

基于三方合作开发新技术的综合知识和知识产权,位于路德维希港的示范装置将由巴斯夫运营;林德负责该装置的工程、采购和建设。未来,林德将以新商标STARBRIDGE™将开发的技术商业化,使石化行业生产工艺能够通过取代传统的燃烧技术来实现脱碳。

(朱晟蛟)