

ϵ -己内酯生产工艺研究进展

卢乔森,肖英,谢辉辉,黄超明,李毅,姚雄生

(西南化工研究设计院有限公司,国家碳一化学工程技术研究中心,
工业排放气综合利用国家重点实验室,四川成都 610225)

摘要:概述了 ϵ -己内酯生产的 2 种工艺路线——环己酮和非环己酮路线。以环己酮为起始原料的工艺路线包括过氧酸氧化法、双氧水氧化法和氧气/空气氧化法等;非环己酮工艺路线包括己二酸酯化加氢法、1,6-己二醇催化脱氢法和 6-羟基己酸缩合法。综合比较,有机过氧乙酸法是目前经济成本最具有竞争力的工艺,而符合我国国情的工业化工艺路线为双氧水间接制备过氧酸的路线,采用双氧水和醋酸酐或者双氧水和丙酸制备过氧酸,过氧酸再将环己酮氧化为 ϵ -己内酯。

关键词:环己酮; ϵ -己内酯;Baeyer-Villiger 氧化

中图分类号:TQ225

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0036-04

Research progress in process technology of ϵ -caprolactone

LU Qiao-sen, XIAO Ying, XIE Hui-hui, HUANG Chao-ming, LI Yi, YAO Xiong-sheng

(National Engineering Research Center for C_1 Chemistry, State Key Laboratory of Industrial Vent Gas Reuse,
The Southwest Research and Design Institute of Chemical Industry, Chengdu 610225, China)

Abstract: Two industrial production processes of ϵ -caprolactone, cyclohexanone process and non-cyclohexanone process, are introduced. ϵ -Caprolactone is typically produced by the oxidation of cyclohexanone using various oxidizing agents, such as percarboxylic acid, H_2O_2 or O_2 /air. Other processes for producing ϵ -caprolactone are also described, such as dehydrogenation of 1, 6-hexanediol process, esterification and hydrogenation of adipic acid process, and 6-hydroxycaproic acid cyclization process. The most economical process is oxidation of cyclohexanone using peracetic acid. However, H_2O_2 indirect oxidation methods are the logical choice that accords with Chinese national condition. It involves the production of peracetic acid by the reaction between hydrogen peroxide and acetic anhydride or propionic acid, which is then followed by the conversion of cyclohexanone to ϵ -caprolactone.

Key words: cyclohexanone; ϵ -caprolactone; Baeyer-Villiger oxidation

ϵ -己内酯(ϵ -CL)是一种用途广泛的化学中间体,主要作为高性能聚合物材料的单体使用^[1-4]。 ϵ -己内酯自聚制得聚己内酯(PCL),PCL有良好的热塑性和成型加工性,可制成各种用途的环保塑料制品,也可制成可降解的生物医用材料; ϵ -己内酯在多元醇的引发下得到聚己内酯多元醇,聚己内酯多元醇与二异氰酸酯反应可以制备高性能材料聚己内酯型聚氨酯,作为特种的聚氨酯广泛应用在合成革、汽车涂料、鞋底料以及胶黏剂等领域; ϵ -己内酯与其他单体如丙交酯或乙交酯共聚得到的共聚物同样是重要的生物高分子材料,可作为手术缝合线、生物降解塑料袋等。

ϵ -己内酯单体产业发展尽管已经有数十年历史,但 ϵ -己内酯单体的生产技术仍然被国外少数几家企业所垄断^[5],我国 ϵ -己内酯单体仍然绝大部分依赖进口,目前国内仍然没有工业化生产装置建成。近年,随着国内 ϵ -己内酯应用领域的拓展,开发 ϵ -己内酯工业化工艺,实现 ϵ -己内酯工业生产的国产

化具有重要的经济前景。

1 ϵ -己内酯工艺路线概述

ϵ -己内酯的合成工艺通常可以分为环己酮和非环己酮路线。环己酮路线制备 ϵ -己内酯的原理是利用 Baeyer-Villiger 氧化重排反应将环己酮氧化重排成内酯结构,是目前商业化运行装置所采用的工艺路线,根据氧化剂不同可以划分为过氧酸氧化法、双氧水氧化法和氧气/空气氧化法等;而非环己酮路线一般从己二酸、己二醇等原料出发经 6-羟基己酸中间体分子内缩合制得 ϵ -己内酯,是联产或者副产 ϵ -己内酯时所采用的工艺路线。

2 环己酮路线

2.1 过氧酸氧化法

2.1.1 有机过氧酸氧化法

环己酮对很多氧化剂是稳定的,但能被有机过氧酸氧化成 ϵ -己内酯,有机过氧酸氧化环己酮的反

应机理^[6]如图 1。

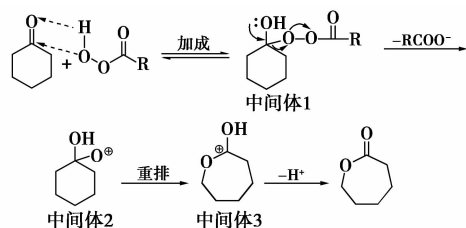


图 1 环己酮 Baeyer-Villiger 氧化机理

首先过氧有机酸与环己酮的羰基进行亲核加成生成中间体 1; 然后中间体 1 的—O—O—键发生断裂, 离去羧酸根, 形成氧正离子中间体 2; 然后酮羰基上的羟基带着 1 对电子迁移到—O—O—基团中与羰基碳原子直接相连接的氧原子上, 发生重排, 得到碳正离子中间体 3; 最后得到己内酯。由于环己酮的羰基两边结构对称, 所以生成的内酯是唯一的。

有机过氧酸氧化环己酮合成 ϵ -己内酯工艺中常用的过氧酸有三氟过氧乙酸、间氯过氧苯甲酸 (*m*-CPBA)、过氧甲酸、过氧乙酸和过氧丙酸等。

三氟过氧乙酸的氧化能力强, ϵ -己内酯的产率高, 反应时间短, 但副产物三氟乙酸对合成的 ϵ -己内酯稳定性影响大, 而且大规模使用时成本较高, 工业上合成并不经济。 *m*-CPBA 对环己酮氧化活性好, 在室温或者比较温和的条件下 ϵ -己内酯的收率就能达到 85% 以上^[7], 但采用该路线工业化生产 ϵ -己内酯后续分离较为困难, 一般多在实验室合成 ϵ -己内酯使用。

在 ϵ -己内酯工业化生产过程中, 过氧低碳烷基羧酸作为氧化剂, 成本较低, 而且易于后续分离, 是目前工业化应用的主要路线, 以过乙酸作为氧化剂合成 ϵ -己内酯在国外已经实现了大规模商业化生产。

甲酸与质量分数为 80% 的双氧水制得过氧甲酸^[8], 再氧化环己酮就能制得 ϵ -己内酯, 反应条件温和。但由于甲酸对设备腐蚀性较强, 对工业化装置的材料要求更高, 会增加投资成本, 因此目前没有采用该工艺路线的工业装置。

1967 年, 美国联合碳化物公司采用过氧乙酸氧化环己酮合成 ϵ -己内酯^[9]。以环己酮为原料, 无水过氧乙酸的丙酮或者乙酸乙酯溶液为氧化剂, ϵ -己内酯收率可达到 90%, 可实现工业化生产。

日本大赛璐采用过氧乙酸氧化路线实现了 ϵ -己内酯的工业化生产^[10-11]。在流动式反应器中, 加

入乙酸乙酯作为溶剂, 在 50℃ 条件下反应, 将环己酮和质量分数 30% 的过氧乙酸用计量泵输送到流动式反应器中连续反应, 同时将包括产物的混合物送入分离工段进行分离。采用三塔分离工艺, 反应混合物导入第一蒸馏塔, 塔顶脱除溶剂等轻组分, 从第一塔中间塔盘收集第一塔侧馏分, 第一塔的塔底液为高沸点组分, 包括 ϵ -己内酯; 第一塔侧馏分导入第二蒸馏塔, 脱轻组分后塔底液回收未反应环己酮; 第一塔的塔底液导入第三蒸馏塔中, 高真空度下蒸馏得到 ϵ -己内酯。大赛璐采用流动式反应器可以实现连续生产, 生产效率高, 同时降低过氧乙酸的使用浓度, 精制后的 ϵ -己内酯产品质量能达到聚合使用要求。

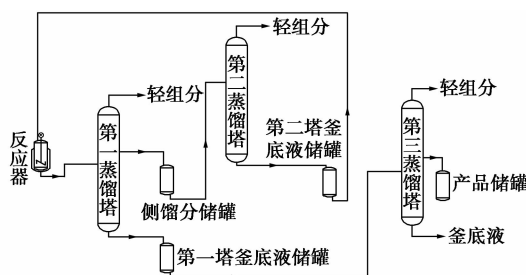


图 2 日本大赛璐工艺流程简图

由于我国的高浓度过氧化物工业化生产远不如国外成熟, 国内更倾向于采用双氧水间接制备过氧有机酸, 再用过氧有机酸氧化环己酮生成 ϵ -己内酯的方法, 其中的典型代表包括湖南大学的双氧水-醋酸酐路线和巴陵石化的双氧水-丙酸路线。

实验室研究表明, 采用醋酸酐和双氧水 (质量分数 30%) 反应制备过氧乙酸, 在不添加催化剂条件下反应就可以进行^[12], ϵ -己内酯收率为 37%。湖南大学对双氧水与酸酐制备过氧乙酸的工艺路线进行了深入研究^[13], 在催化剂作用下, 双氧水 (质量分数 25% ~ 35%) 与醋酸酐在 10℃ 反应制备过氧乙酸, 再滴加入环己酮溶液中, 环己酮转化率为 92.5%, 分离收率为 67.7%, 质量分数可达 99.0%, 并完成了该工艺路线的初步工艺设计。

双氧水与羧酸反应制备过氧酸是另一条可能实现工业化的工艺路线, 日本宇部早在 20 世纪 90 年代就曾进行过类似工艺的报道^[14], 以弱酸硼酸 (H_3BO_3) 为催化剂, 双氧水与低碳数的羧酸共沸脱水制备过酸粗溶液, 然后与环己酮反应生成 ϵ -己内酯。国内采用不同催化剂进行类似工艺路线研究的机构有武汉理工大学、江苏石油化工学院和中石化巴陵石化等。其中巴陵石化采用丙酸为溶剂, 加入

双氧水制备过氧丙酸,过氧丙酸氧化环己酮制得 ϵ -己内酯的工艺路线 2008 年底已经建成 200 t/a 中试装置^[15],2012 年完成了 1 万 t/a 的工艺包设计^[16],但该工艺路线还需进一步对生产工艺的安全控制进行完善。

2.1.2 无机过氧酸氧化法

环己酮也可被多种无机过氧化物氧化成 ϵ -己内酯,其中典型的工艺路线是在乙酸溶剂中以过硼酸钠为氧化剂氧化环己酮^[17]。无机过氧酸为氧化剂的工艺条件极其温和,但较低的反应速率限制了该工艺路线的工业化应用。

2.2 双氧水氧化法

双氧水氧化环己酮制备 ϵ -己内酯副产物为水,是绿色环保的工艺路线,是近年来实验室研究的一个重点路线。柏斯托公司一直致力于该工艺路线的研发,以六方介孔二氧化硅(HMS)为载体,分别开发了负载过氧酸为催化剂^[18]或负载三氟化铋(SbF_3)为催化剂^[19]的工艺, ϵ -己内酯的气相收率分别为 68% 和 40%,催化剂经回收活化可以循环使用,活性无明显变化。

国内巴陵石化^[20]采用固体酸为催化剂,使用酯类溶剂脱水,用质量分数 30%~70% 的双氧水氧化乙酸或者丙酸制备过酸溶液,环己酮的转化率 >90%, ϵ -己内酯的选择性 >99%。

中石化石油化工科学研究院^[21]采用可溶性锌盐改性钛硅分子筛(TS-1)为催化剂,以乙腈或者丙酮为溶剂,在温度为 40~150℃ 和压力为 0.1~3.0 MPa 的条件下,产物分离后即同时得到 ϵ -己内酯和己二酸。环己酮转化率 >85%, ϵ -己内酯和己二酸总选择性 >90%。

以双氧水为氧化剂直接氧化环己酮,反应时主要副产物为水,不污染环境,但是双氧水反应活性较低,该工艺路线实现工业化的关键在于高活性和高选择性的催化剂的研制,该路线的工业化还需要等待催化剂取得重大突破。

2.3 氧气/空气氧化法

分子氧作为环己酮氧化反应的氧化剂具有安全、廉价、对环境污染小等优点,但由于分子氧的氧化能力无法氧化环己酮,在反应过程中通常需加入醛类作为共氧化剂。醛的作用是先与分子氧反应得到过氧酸,然后再与环己酮发生氧化反应。

国内 20 世纪 70 年代,南通醋酸化工厂曾建立 1 套年产 50 t 规模的 ϵ -己内酯合成中试装置^[22]。在低温、常压、臭氧催化条件下,以空气中的氧气氧

化乙醛制取乙醛单过氧乙酸酯(acetaldehyde monoperoxacetate, AMP),在 50℃ 下以乙酸乙酯为溶剂,利用 AMP 氧化环己酮制取 ϵ -己内酯;经过蒸馏分离可获得质量分数 98% 以上的产品,收率为 45%。然而,由于 AMP 很不稳定,在 0℃ 下缓慢分解成乙酸,在 20℃ 时剧烈分解发生爆炸,危险性极高。该项目在运行生产不久,因发生爆炸而终止。

江苏飞翔化工股份有限公司和中山大学联合开发了以镁或锡卟啉配合物为催化剂,苯甲醛为助剂的工艺^[23],在酯类溶剂中,通过空气或者氧气,在 50~80℃ 反应,环己酮的转化率和 ϵ -己内酯的产率均 >95.0%。

以分子氧为氧化剂进行环己酮氧化反应是一种较为安全、清洁且选择性高的合成途径,具有潜在的应用价值,现阶段所用的醛以苯甲醛为主,反应后生成的副产物为苯甲酸,由于苯甲酸的沸点与己内酯接近,给己内酯的分离和提纯造成了困难;从经济方面考虑,以苯甲醛作为共氧化剂增加了生产成本。该工艺路线的研究还需要继续着重于高效催化剂的研制和反应过程的改进。

3 非环己酮路线

3.1 1,6-己二醇催化脱氢法

如图 3 所示,钌配合物^[24]为催化剂(质量分数 10%),在碳酸钠存在下,在色谱纯氯仿溶液中,90℃ 反应 36 h,可以将己二醇氧化为 ϵ -己内酯,收率可以达到 90%。

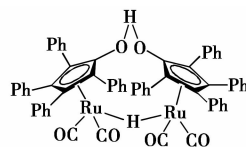


图 3 $(\eta^5\text{-Ph}_4\text{C}_4\text{COH})(\text{CO})_2\text{RuCl}$ 配合物结构

采用 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂^[25],以 1,6-己二醇(HDO)为原料气相催化脱氢制备 ϵ -己内酯,确认在最佳反应条件下(反应温度 300℃,1,6-己二醇时空速为 0.08 h^{-1} ,氢醇摩尔比 8:2),HDO 转化率达 100%, ϵ -己内酯产率最高达 66.2%。

3.2 6-羟基己酸分子内缩合法

美国联合碳化物公司^[26]以二氧化硅、氧化铝或其混合物与 I A 族金属氧化物、II A 族金属氧化物或其混合物为催化剂,6-羟基己酸在质量分数 20%~95% 水蒸汽,300℃,减压到 1.33 kPa,惰性气体氛围下, ϵ -己内酯收率为 70%~91%。

德国巴斯夫^[27]以环己烷氧化制备环己酮或环己醇工艺中副产的6-羟基己酸酯的馏分为原料,环化6-羟基己酸酯,得到 ϵ -己内酯。该工艺同时生产 ϵ -己内酯和1,6-己二醇,但该工艺分离工序多,步骤复杂,能耗较大,对一般厂商具有较大的局限性。

3.3 己二酸酯化加氢法

上海戊正工程技术有限公司的工艺^[28]为:精馏提纯后的己二酸甲酯在管式固定床反应器中,以Cu-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃为催化剂,反应温度为210~220℃,反应压力为12~16 MPa,加氢还原得到1,6-己二醇和 ϵ -己内酯的混合物,进一步分离得到 ϵ -己内酯。

4 结语

从经济的角度看,过氧乙酸法是目前最具有竞争力的工艺,该工艺对安全操作要求较高,但国外主要 ϵ -己内酯制造商采用该工艺的生产装置已经商业化运转数十年,因此在不发生严重操作失误的条件下是能够长期安全运行的。而我国高浓度过氧化物工业化程度不如国外成熟,因此现阶段积极开展双氧水与醋酸酐或者羧酸反应制备过氧羧酸的工艺路线是比较适合我国国情的工艺路线。从长远来看,以双氧水或分子氧为氧化剂直接氧化环己酮,具有潜在的优势,是未来发展的重要方向。而非环己酮路线在其他产品生产过程中配套联产或者副产 ϵ -己内酯同样具有重要经济意义。

我国的 ϵ -己内酯工业化技术远落后于国外企业,积极开发安全和成本可控的工艺以及解决工程的工业化放大是实现 ϵ -己内酯工业装置国产化的关键。同时,国内企业还应加强 ϵ -己内酯下游应用技术的研究,尤其是聚己内酯聚氨酯技术的开发和应用。

参考文献

[1] 杜宗罡,朱光明,於秋霞. ϵ -己内酯的合成及应用[J]. 化工新型材料,2003,31(4):12-14.

[2] 郭明奇,邱仁华,尹双凤. 环己酮氧化制备己内酯的研究进展[J]. 石油化工,2012,41(3):354-363.

[3] 章亚东,位蕊蕊. 环己酮 Bayer-Villiger 氧化反应制备 ϵ -己内酯的研究进展[J]. 河南化工,2013,30(9):22-27.

[4] 张翀,杨丹,李森. 聚己内酯丙交酯共聚物的制备及表征[J]. 现代化工,2012,32(8):69-71.

[5] 彭展. 己内酯发展:靠技术说话[N]. 中国石化报,2013-04-16(8).

[6] 顾可权. 重要有机化学反应[M]. 上海:上海科学技术出版社,1984.

[7] Choudary B M, Sridhar Ch, Sateesh M, et al. Microencapsulated bis-muth(III) triflate catalyst for organic transformations[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 212(1/2):237-243.

[8] Electro Chimie Soc D. Process of for preparing epsilon-caprolactone; FR, 1385557[P]. 1965-01-15.

[9] Union Carbide Corporation. Epsilon-caprolactones and process for preparing the same; GB, 841839[P]. 1960-07-20.

[10] Daicel Chemical Industries Ltd. Process for producing epsilon-caprolactone; US, 6936724[P]. 2005-08-30.

[11] 大赛璐化学工业株式会社. ϵ -己内酯的制备方法: CN, 100363360[P]. 2008-01-23.

[12] 丁颂东,王玉忠,徐福星. ϵ -己内酯的合成[J]. 化学试剂, 2003, 25(6):363-364.

[13] 南爱斌. 环己酮氧化合成 ϵ -己内酯的催化研究[D]. 长沙:湖南大学,2011.

[14] Ube Industries Ltd. Process for preparing ϵ -caprolactone; US, 5250707[P]. 1993-10-05.

[15] 彭展. 国内首套 ϵ -己内酯中试装置建成投产[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(1):21.

[16] 郭智臣. 万吨级己内酯工艺包开发成功[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 29(1):33.

[17] Cooper Union Research Foundation. Oxidation of aldehydes and ketones using alkali metal perborates; US, 4988825[P]. 1991-01-29.

[18] Lambert A, Elings J A, Macquarrie D J, et al. The Baeyer-Villiger oxidation of ketones using HMS supported peroxycarboxylic acids[J]. Synlett, 2000, (7):1052-1054.

[19] Rocca M C, Carr G, Lambert A, et al. Process for the oxidation of cyclohexanone to ϵ -caprolactone; US, 6531615[P]. 2003-03-11.

[20] 中国石油化工集团公司. 一种制备 ϵ -己内酯的方法: CN, 102584776[P]. 2012-07-18.

[21] 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院. 一种制备己内酯和己二酸的方法: CN, 102335624[P]. 2013-09-04.

[22] 南通醋酸化工厂. ϵ -己内酯中试报告[J]. 江苏化工, 1977, 5(1):37-47.

[23] 江苏飞翔化工股份有限公司, 中山大学. 一种催化环己酮氧化制备 ϵ -己内酯的方法: CN, 102391238[P]. 2013-07-03.

[24] Jung H M, Choi J H, Lee S O, et al. Facile synthesis of (η^5 -Ph₄C₄COH)(CO)₂RuCl and catalytic oxidation of alcohols with chloroform[J]. Organometallics, 2002, 21(25):5674-5677.

[25] 刘燕,周茜,郑长义,等. 1,6-己二醇气相催化脱氢合成 ϵ -己内酯的研究[J]. 现代化工, 2007, 27(10):41-44.

[26] 联合碳化学及塑料技术公司. 内酯的制备方法: CN, 1202106[P]. 2005-05-18.

[27] 巴斯夫欧洲公司. 制备 ϵ -己内酯和1,6-己二醇的方法: CN, 103080098[P]. 2013-05-01.

[28] 上海戊正工程技术有限公司. 一种生产1,6-己二醇并联产 ϵ -己内酯的工艺: CN, 102351648[P]. 2013-11-12. ■