

# 1,6-己二醇气相催化脱氢合成 $\epsilon$ -己内酯的研究

刘 燕, 周 茜, 郑长义, 王玉忠

(四川大学化学学院降解与阻燃高分子材料研究中心, 四川 成都 610064)

**摘要:**以 1,6-己二醇为原料, 自制的  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂, 通过气相催化脱氢的方法合成了  $\epsilon$ -己内酯, 研究了反应温度、重时空速、氢醇比等因素对反应的影响, 获得了最佳反应条件(反应温度为  $300^\circ\text{C}$ , HDO 重时空速为  $0.08\text{ h}^{-1}$ , 氢醇比为 8.2), 此时 HDO 转化率达到 100%, CL 产率高达 66.2%。

**关键词:**1,6-己二醇;  $\epsilon$ -己内酯; 气相催化; 脱氢

中图分类号: O643.38; TQ42

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)10-0041-02

## Vapor-phase dehydrogenation of 1,6-hexanediol to $\epsilon$ -caprolactone over $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst

LIU Yan, ZHOU Qian, ZHENG Chang-yi, WANG Yu-zhong

(Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Material, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** Preparation of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) by dehydrogenation of 1,6-hexanediol (HDO) over  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst is investigated. The effects of reaction temperature, weight hourly space velocity (WHSV),  $\text{H}_2/\text{HDO}$  molar ratio on the dehydrogenation reaction are studied. The optimal reaction conditions are obtained as follows:  $300^\circ\text{C}$  of reaction temperature,  $0.08/\text{h}$  of WHSV of HDO, 8.2 of  $\text{H}_2/\text{HDO}$  molar ratio, which give an 100% of HDO conversion and a  $\epsilon$ -CL yield of 66.2%.

**Key words:** 1,6-hexanediol;  $\epsilon$ -caprolactone; vapor-phase reaction; dehydrogenation

$\epsilon$ -己内酯(CL)是一种重要的有机合成中间体, 由  $\epsilon$ -CL 与其他单体共聚得到的聚己内酯(PCL)及其共聚物, 是一类可完全生物降解的高分子材料<sup>[1-2]</sup>。目前合成  $\epsilon$ -CL 的方法主要有 Baeyer-Villiger 氧化法<sup>[3-4]</sup>、1,6-己二醇(HDO)液相催化脱氢法<sup>[5-6]</sup>、6-羟基己酸分子内缩合法<sup>[7]</sup>等。催化氧化工艺<sup>[8-9]</sup>过程中氧气直接氧化环己酮的工艺至今没有收到满意的效果。由于原料质量、稳定性和安全性等方面的原因, 技术要求高、难度大, 导致制得的  $\epsilon$ -CL 价格昂贵, 制约了 PCL 这类可完全生物降解的高分子材料的应用。笔者采用  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂, 进行了以 1,6-己二醇为原料气相催化脱氢制备  $\epsilon$ -CL 反应工艺条件的研究, 相关研究尚未见文献报道。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

实验所用 1,6-己二醇、硝酸铜、硝酸铬、硝酸

铝、无水碳酸钠均为分析纯。配制含硝酸铜、硝酸铬和硝酸铝(摩尔比 2:2:1)的混合溶液, 于  $70^\circ\text{C}$  搅拌下, 将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液滴加入上述混合溶液中。所得沉淀经离心、洗涤后于  $100^\circ\text{C}$  干燥 24 h, 然后焙烧 3 h, 压片成型待用。

### 1.2 实验方法及产物分析

采用固定床反应装置, 反应器为长 850 mm、内径为 22.5 mm 的不锈钢管。将一定质量的催化剂装填在反应器的恒温段内, 反应前催化剂在  $250^\circ\text{C}$  下用氢气还原 10 h, 还原结束后, 切换成  $\text{H}_2$  和反应物的混合气, 调节至所需的反应条件, 进行反应。产物经冷凝后进入接受器, 尾气放空。待体系到达稳定状态后, 收集液体产物。减压蒸馏收集  $60\sim 62^\circ\text{C}/40\text{ Pa}$  的馏分, 经傅里叶变换红外光谱(FT-IR)及核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )表征确认为  $\epsilon$ -己内酯的结构。

FT-IR (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2 934 ( $-\text{CH}_2$ ), 1 732 ( $-\text{CO}-\text{O}$ ), 1 015 (C-O);  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ :

收稿日期: 2007-06-05

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助课题(50525309)

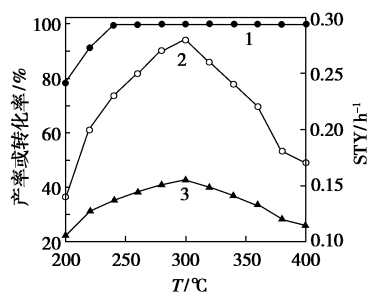
作者简介: 刘燕(1982-), 女, 硕士生; 王玉忠(1961-), 男, 博士, 教授, 长江学者, 现主要从事聚合物降解与阻燃高分子材料的研究, 通讯联系人, 028-85410259, polymers@126.com。

1.63 (m, 2H, —CH<sub>2</sub>—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O—), 1.69 (m, 2H, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—), 1.70 (m, 2H, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—COO—), 2.60 (t, 2H, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—COO—), 4.21 (t, 2H, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—)。

## 2 结果和讨论

### 2.1 反应温度对催化脱氢活性的影响

图 1 是反应温度对 CL 产率、HDO 转化率以及 CL 时空收率(STY)的影响。1,6-己二醇脱氢是一个吸热反应,但是在醇发生脱氢反应的同时,通常伴随着一定程度的脱水反应。在醇脱氢反应中,较高的脱水活性通常需要比脱氢更高的温度<sup>[10]</sup>,选择适当的反应温度至关重要。如图 1 所示,随着温度的升高,HDO 的转化率明显提高,CL 的产率和时空收率也逐渐增大,到 300℃ 时 CL 的产率达到最大值 42.9%,时空收率达到最大值 0.28 h<sup>-1</sup>;当温度继续升高到 300℃ 以上时,虽然 HDO 转化率还维持在很高的水平,但是 CL 的产率和时空收率都迅速下降。过高的温度导致了催化剂脱水活性的增加以及原料裂解程度的增加,此外还会造成催化剂表面积碳、Cu<sup>0</sup> 烧结而使催化剂失活,因此反应温度选择在 300℃ 较为适宜。



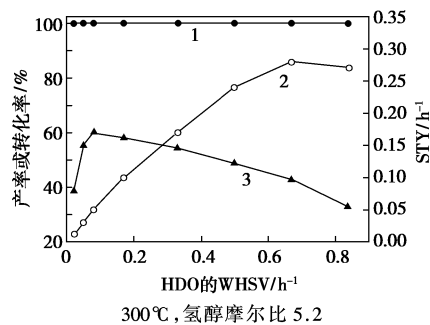
HDO 的 WHSV 为 0.67 h<sup>-1</sup>, 氢醇摩尔比 5.2  
1—HDO 转化率; 2—CL 时空收率; 3—CL 产率

图 1 反应温度对 CL 产率、HDO 转化率及 CL 时空收率的影响

### 2.2 重时空速 (WHSV) 对催化脱氢活性的影响

图 2 是 HDO 的重时空速对 MMO 产率和转化率以及 CL 时空收率的影响,可见 HDO 的重时空速对 CL 的产率也有着十分明显的影响。当 HDO 的重时空速达到 0.08 h<sup>-1</sup> 时,CL 的产率迅速达到最大值 60.1%,但此时 CL 的时空收率还很低;随着 HDO 的重时空速的增加,CL 的产率随之下降,但是 CL 的时空收率却随之上升,当 HDO 的重时空速达到 0.67 h<sup>-1</sup> 时,CL 的时空收率达到最大值 0.28 h<sup>-1</sup>,随后才开始下降。这是由于当 HDO 的重时空速太小时,原

料气与催化剂接触时间过长,会加剧脱水反应和深度加氢反应,同时部分原料会发生裂解,使 CL 产率过低;当 HDO 的重时空速继续增大时,原料气与催化剂得不到充分接触,使得 CL 产率降低,但是在一定范围内绝对进料量的增加使 CL 的时空收率仍然上升,当原料增加的因素小于产率下降的因素时,CL 的时空收率才开始下降。

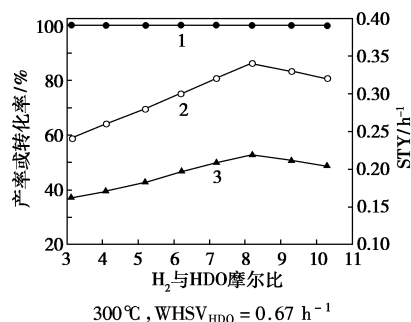


300℃, 氢醇摩尔比 5.2  
1—HDO 转化率; 2—CL 时空收率; 3—CL 产率

图 2 HDO 的重时空速对 CL 产率、HDO 转化率及 CL 时空收率的影响

### 2.3 氢醇比对催化脱氢活性的影响

图 3 是氢醇比对 CL 产率和转化率以及 CL 时空收率的影响。对 1,6-己二醇脱氢反应而言,较小的压力和载气体积有利于反应向脱氢方向进行。但氢醇比过小时反而不利于 CL 的生成;适当增大氢醇比以后,CL 的产率逐渐增加,CL 的时空收率也明显上升,当氢醇比为 8.2 时 CL 的产率达到最大值 53%,CL 的时空收率达到最大值 0.34 h<sup>-1</sup>;继续增大氢醇比,虽然 HDO 的转化率还能维持在很高的水平,但是 CL 的产率和时空收率都开始下降,这是由于 H<sub>2</sub> 浓度过大造成了原料的氢解。以上结果表明,在反应体系中合适的原料气浓度才有利于 CL 的生成,因此氢醇比宜选择在 8.2 左右。



300℃, WHSV<sub>HDO</sub> = 0.67 h<sup>-1</sup>  
1—HDO 转化率; 2—CL 时空收率; 3—CL 产率

图 3 氢醇比对 CL 产率、HDO 转化率及 CL 时空收率的影响

(1)原有传统低效的换热器和冷却器已不能满足生产要求,如歧化反应器进出料换热器(EA-02)处理能力明显不足,导致后序的空冷、水冷系统负荷非常高,实际生产中反应器产品调节水冷却器(EA-04)在夏季只能外加冷却水喷淋来降低温度;

(2)甲苯塔再沸器为传统结构再沸器,消耗高压蒸汽量为 30 t/h,能耗极大,且即使提高蒸汽进量也无法提高塔的回流能力,该再沸器的处理能力已经达到极限,但仍无法满足正常生产需求;

(3)该装置 3 台加热炉需消耗大量燃料及高压与中压蒸汽,造成能耗非常大,3 台加热炉的热效率分别为 87.8%、85.6% 和 85.5%,而国内较先进炉的热效率一般应在 90.0% 以上,它们损失的能量的品质非常高,3 台加热炉排烟温度分别为 249、274、269℃。

针对以上问题,基于传热学和热力学,从传热效率和能量利用效率 2 个角度出发,笔者采用高效换热设备和先进的热回收技术,初步制定了节能改造方案。

## 2 节能改造方案

### 2.1 歧化反应器进出料换热器的改造

现行装置歧化反应器进出料换热器使用的是传统的管壳式换热器,传热效率非常低,传热损失量很大,采用热力学 ■ 分析法可得,EA-02 ■ 失占有所有换热单元 ■ 损失总和的 29%,且该换热器的换热效率不高,所需的换热温差很大,阻碍了热量回收。换热

器 EA-02 是整个反应系统的换热中枢,若该换热器效率提高,则反应系统的空冷器、水冷器等换热设备就无需改造。将 EA-02 更换为高效换热器是促进热回收的有益方案。这一方案有望通过引入板式换热器进行实施。

国产大型板式换热器在我国石化装置上已得到应用,并且获得了有效的传热性能方面数据。经标定,用于兰州炼油化工总厂 10 万 t/a 重整装置的板式换热器在标定工况下的实测传热系数是管壳式换热器的 1.93 倍,同时传热温差降低很多。经初步计算,该装置使用板式换热器改造前后各设备的负荷如表 1 所示。

表 1 运用新型换热器改造前后设备热负荷比较

设备名称	改造前热负荷/MW	改造后热负荷/MW
EA-02	78.18	97.06
进料加热炉(BA-01)	18.65	5.57
产品冷凝器(EC-03)	21.05	21.62
EA-04	2.31	1.97

从表 1 看出,EA-02 更换为板式换热器后,进料加热炉、产品水冷器热负荷都下降了,EC-03 热负荷与改造前相当,无需改造。加热炉 BA-01 热负荷下降了很多,节省了大量的燃料气,当前所需的燃料气量为 1 400 m<sup>3</sup>/h,而改造后仅需 545 m<sup>3</sup>/h。按操作时间 8 000 h/a,燃料气/油的低热值为 41 870 kJ/kg,燃料费 530 元/t 计算,板壳式换热器比管壳

(上接第 42 页)

## 3 结语

采用自制催化剂,以 1,6-己二醇为原料气相催化脱氢制备 ε-CL,确认在最佳反应条件下(反应温度 300℃,HDO 重时空速 0.08 h<sup>-1</sup>,氢醇摩尔比 8.2),HDO 转化率达 100%,CL 产率最高达 66.2%。

### 参考文献

- [1] Guerra G D, Cerrai P. Materials in Medicine[J]. Journal of Materials Science, 2001, 12(4): 313 - 317.
- [2] 杨安乐,孙康,吴人杰. 聚 ε-己内酯的合成、改性和应用进展[J]. 高分子通报, 2000, 6(2): 52 - 57.
- [3] Ruiz J R, Cesar J S, Llamas R. Hydrotalcites as catalysts for the Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones with hydrogen peroxide/benzonitrile[J]. Tetrahedron, 2006, 62(50): 11697 - 11703.
- [4] González-Núñez M E, Mello R, Olmos A, et al. Baeyer-Villiger oxida-

tion in supercritical CO<sub>2</sub> with potassium peroxomonosulfate supported on acidic silica gel[J]. Journal of Organic Chemistry, 2006, 71(17): 6432 - 6436.

- [5] Khusnutdinov R I, Shchadneva N A, Lavrent'eva Y Y, et al. Method for preparing lactones: RU, 2217428[P]. 2003 - 11 - 27.
- [6] Jung H M, Choi J H, Lee S O, et al. Facile synthesis of (5-Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>COH)(CO)<sub>2</sub>RuCl and catalytic oxidation of alcohols with chloroform[J]. Organometallics, 2002, 21(25): 5674 - 5677.
- [7] Nippon Tobacco Sangyo. Preparation of medium- and large-membered lactones by intramolecular esterification: JP, 05138022[P]. 1993 - 06 - 01.
- [8] Ugine Kuhlmann. Process for the preparation of epsilon-caprolactone: US, 4740603[P]. 1988 - 04 - 26.
- [9] Solvay Interlox Ltd. Oxidation of ketone: WO, 9421624[P]. 1994 - 09 - 29.
- [10] Bowker M, Petts R W, Waugh K C. Temperature-programmed desorption studies of alcohol decomposition on ZnO: 1-Propanol, 1-butanol and 2-butanol[J]. J Catal, 1986, 99(1): 53 - 61. ■