

反式-1,2-环己二醇绿色制备工艺

李吉芳, 李世强, 窦晓勇, 郑晓广

(炼焦煤资源开发及综合利用国家重点实验室;中国平煤神马集团,河南 平顶山 467000)

摘要:己二酸生产工艺中产生大量的环氧环己烷,通常作为工业废液来处理,消耗了大量的人力、财力.以己二酸工艺副产品环氧环己烷为原料,非均相阳离子交换树脂为催化剂来制备高附加值的反式-1,2-环己二醇,解决了废液处理等环境问题,探究了较佳工艺条件,即以25.0 g环氧环己烷计, $m(\text{环氧环己烷})/m(\text{水})=1.0/4.42$,催化剂用量为26.0 g,反应温度为60℃,反应时间2.0~2.5 h,在此条件下进行4次试验,环己二醇的选择性约80.0%,环氧环己烷转化率约98.0%,4次试验有较好的重现性.经熔点仪,DSC,FTIR检测所得产物为目的产物反式-1,2-环己二醇.

关键词:反式-1,2-环己二醇;环氧环己烷;水解;阳离子交换树脂

中图分类号:T233.1

文献标志码:A

反式-1,2-环己二醇(trans-1,2-cyclohexanediol,CHD)是重要的有机合成原料,主要用于医药、农药、高档涂料、表面活性剂、橡胶助剂等方面,是一种应用前景非常广阔的有机合成中间体,随着CHD应用到环氧树脂、聚氨酯等工业中,CHD越来越受到关注,其应用价值正逐渐提升,因此研究CHD生产工艺意义重大.反式-1,2-环己二醇可以通过邻苯二酚催化氢化^[1]、环己烯直接氧化制备,也可以通过环氧环己烷酸性水解制备.环己烯直接氧化制备CHD的研究较多,重点为催化剂和氧化剂的选择.Swern^[2]等,以过氧化氢做氧化剂,用甲酸作载氧剂,环己烯氧化制备CHD;Mugdan^[3]等,以三氧化钨为催化剂,过氧乙酸为氧化剂直接氧化环己烯制备CHD;孙志强^[4]以过氧化氢为氧化剂,在甲酸条件下氧化环己烯,然后水解制备CHD;从报道的工艺来看,环己烯直接氧化制备CHD工艺,大多采用甲酸、乙酸和乙酸酐做载氧剂,生产过程中产生大量的废液,严重污染环境,因此没有工业化应用.吴延华等^[5]报道了以叔丁基过氧化氢为氧化剂,金属氧化物为催化剂,采用甲苯为溶剂,虽然避免了前人所使用的甲酸、过氧乙酸过程中大量废液问题,但叔丁基过氧化氢刺激性强,毒性较大.与环己烯氧化制备CHD相比,环氧环己烷水解制备CHD更经济、更绿色.首先,环氧环己烷可以从己二酸生产的KA油中回收,以往己二酸生产商都当废液来处理,如果将这些环氧环己烷分离出来,制备高附加值的CHD,既能减轻环境压力,又能为整个己二酸工艺节约成本.其次,环氧环己烷水解制备反式-1,2-环己二醇,工艺比较简单.

早在1936年,Criegee^[6]等提出,环氧环己烷在酸性条件下水解可制得反式-1,2-环己二醇,此后,围绕酸性条件水解环氧环己烷制备环己二醇的报道不断出现,如李琼等^[7]研究了以硫酸为催化剂,1,2-环氧环己烷水解合成反式-1,2-环己二醇的工艺路线;Gupta^[8]等以四丁基硫酸氢铵或三氯化铋等作为催化剂,用环氧环己烷为原料制备得到1,2-环己二醇;田红艳^[9]等以聚苯乙烯接枝季铵盐为催化剂,环氧环己烷水解制备1,2-环己二醇;周全^[10]采用固体超强酸作为催化剂,水解环氧环己烷制备1,2-环己二醇;李小爽^[11]等,采用固体偏钛酸为催化剂水解环氧环己烷制备反式-1,2-环己二醇;Shaorong Cheng^[12]等,以可溶性的离子交换树脂为催化剂,在水和过氧化氢的体系中水解环氧环己烷得到1,2-环己二醇等.用硫酸作催化剂,极大地降低了催化剂成本,但环己二醇在水中的溶解度较大,分离环己二醇和中和硫酸生成的盐

收稿日期:2016-12-23;修回日期:2017-06-10.

基金项目:河南省科技攻关重点项目(152102210043)

作者简介(通信作者):李吉芳(1979-),女,青海乐都人,中国平煤神马集团工程师,研究方向为尼龙化工及中间体.

E-mail:lover5127@163.com.

成本较高. 四丁基硫酸氢铵或三氯化铋、聚苯乙烯接枝季铵盐、固体超强酸、固体偏钛酸为催化剂, 制备过程复杂, 成本高. 以可溶性的离子交换树脂为催化剂, 在水和过氧化氢的体系中水解环氧环己烷, 对反应设备及控制的要求都比较高. 本研究以廉价的不溶性强酸性阳离子交换树脂[磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)]为催化剂, 水解制备 CHD. 采用的非均相催化剂, 经简单过滤即可回收, 并且通过再生可循环使用, 整个制备过程无工业三废产生, 是一种非常绿色、经济的制备工艺.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧环己烷, 自制(KA 油分离而得), $\geq 99.5\%$; 强酸性阳离子交换树脂[磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)], 鹤壁特种树脂有限公司, 粒度 $0.315\sim 1.25\text{ mm}$; 1,2-环己二醇标样, 色谱纯 98% , 东京化成工业株式会社; 美国 Agilent6820 气相色谱仪; 德国 Bruker 公司 VERTEX70 型傅里叶红外光谱仪; 瑞士 METTLER TOLEDO DSC1; 熔点仪: METTLER TOLEDO MP50 Melting Point System.

1.2 实验与分析

在三口烧瓶中按一定比例加入环氧环己烷、水和催化剂(强酸性阳离子交换树脂), 水浴加热, 反应结束后, 旋蒸冷却得到白色片状结晶, 反应过程中定时取样, 用气相色谱仪进行分析.

气相色谱条件: 采用程序升温, 初温为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 5 min , 以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min , 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 $230\text{ }^\circ\text{C}$; 进样量 $0.01\times 10^{-3}\text{ mL}$; 汽化温度: $230\text{ }^\circ\text{C}$; 检测器温度: $250\text{ }^\circ\text{C}$.

红外光谱测试条件: 采用 KBr 压片法测试, 测定波长范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} .

DSC 测试条件: 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 气氛: 氮气, 流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 取样质量: 5.35 mg , 扫描范围: $50\sim 115\text{ }^\circ\text{C}$.

熔点测试条件: 以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 后以 $0.2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 $120\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 水解时间的影响

环氧环己烷水解反应受水解时间的影响很大, 时间太短水解不完全, 但如果水解时间过长, 则会增加副产物. 在水解温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 阳离子交换树脂用量(10.0 ± 0.1) g, 水量(55.0 ± 1.0) g, 环氧环己烷用量(12.5 ± 0.1) g 条件下, 考察了水解时间对选择性和转化率的影响, 结果如图 1.

随着水解时间的加长, 环氧环己烷的转化率逐渐升高, 当水解时间为 3.0 h 时, 环氧环己烷的转化率为 99.3% , 说明此时的环氧环己烷已基本水解完全; 但随着水解时间的加长, 对环己二醇的选择性明显降低. 也就是说, 虽然延长水解时间会提高环氧环己烷的转化率, 但这使得选择性明显下降, 副产物增加. 因此, 选择合适的水解时间尤为重要. 当水解时间为 2.0 h 时, 环氧环己烷转化率为 98.0% , 对环己二醇的选择性为 78.5% ; 水解时间为 2.5 h 时, 环氧环己烷的转化率为 98.7% , 对环己二醇的选择性为 78.0% . 水解时间超过 2.5 h 后, 转化率略有提高, 但选择性明显降低, 得不偿失, 因此适宜水解时间为 $2.0\sim 2.5\text{ h}$.

2.2 水解温度的影响

确定合适的水解温度可以提高水解速率. 在阳离子交换树脂用量(10.0 ± 0.1) g, 水量(55.0 ± 1.0) g, 环氧环己烷用量(12.5 ± 0.1) g 条件下, 考察了水解温度对整个水解反应的影响, 结果如表 1.

由表 1 可以看出, 随着水解温度的升高, 环氧环己烷的转化率逐渐升高, 说明高温条件下水解速率更快,

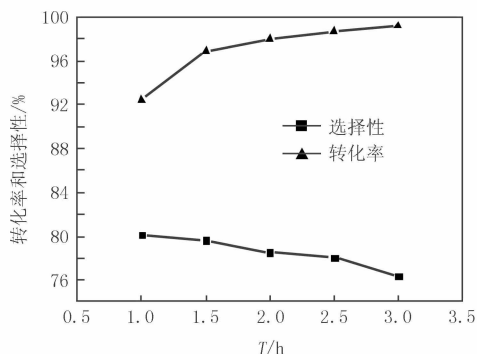


图1 反应时间对转化率及选择性的影响

有利于水解反应的进行;随着水解温度的升高,对环己二醇的选择性降低,尤其是水解时间 2.0 h 时,选择性降低更为明显,也就是说高温虽然有利于水解反应的进行,但同时也增加了副产物. 60 ℃时,水解 1.0 h、2.0 h 环氧环己烷转化率分别为 98.3%、99.4%,说明此时环氧环己烷基本水解完. 如果继续升高水解温度,副产物的增加远大于转化率的提高,经济性差. 因此,综合考虑,选择 60 ℃作为水解温度较为适宜.

2.3 阳离子交换树脂用量的影响

阳离子交换树脂用量对环氧环己烷转化率影响较大,当水解温度 50 ℃,水量(90.0±1.0) g,环氧环己烷用量(24.0±1.0) g 时,考察了阳离子交换树脂用量对整个水解反应的影响,结果如表 2.

表 1 不同反应温度下的转化率和选择性

温度/℃	反应 1.0 h		反应 2.0 h	
	转化率/%	选择性/%	转化率/%	选择性/%
30	74.4	81.6	80.2	80.7
40	86.2	81.2	93.7	80.1
50	92.9	80.7	97.9	79.4
60	98.3	79.6	99.4	78.3
70	99.0	79.9	99.9	76.9

表 2 不同催化剂用量时的转化率和选择性

催化剂用量/g	反应 1.0 h		反应 2.0 h	
	转化率/%	选择性/%	转化率/%	选择性/%
10.0	64.0	81.7	65.5	81.1
15.0	74.9	80.5	78.9	79.0
20.0	92.0	79.6	95.5	78.8
25.0	98.0	79.1	99.7	78.4
30.0	99.6	78.3	99.8	78.9

随着阳离子交换树脂用量的增加,对环己二醇的选择性基本保持在 80.0%左右. 但环氧环己烷的转化率逐渐升高,尤其是当阳离子交换树脂用量从 15.0 g 增加到 20.0 g 时,环氧环己烷的转化率迅速升高;当阳离子交换树脂用量为 25.0 g,水解 2.0 h 时,环氧环己烷转化率为 99.7%,说明此时环氧环己烷已基本水解完全,继续增加阳离子交换树脂的用量会增加生产成本,因此阳离子交换树脂用量为 25.0 g 较为适宜.

2.4 水与环氧环己烷配比确定

选择合适的水、环氧环己烷配比尤为重要,水量不足,环氧环己烷水解不完全,水过量,增加分离成本,不经济. 在反应温度 50 ℃,阳离子交换树脂量(10.0±0.1) g,环氧环己烷用量(12.5±0.1) g,水解 1.0 h 条件下,考察水的用量,试验结果如表 3.

随着水量的增加,环氧环己烷的转化率逐渐升高,当水量为 55.0 g 时环氧环己烷的转化率为 91.9%,当水量再增加时转化率无明显变化,考虑成本,水量选择 55.0 g 为宜. 阳离子交换树脂对环己二醇的选择性则基本保持在 80.0%左右,也就是说水用量对选择性的影响较小,可以忽略. 因此,合适的水解配比为:m(环氧环己烷)/m(水)=1.0/4.42.

2.5 适宜水解条件建立

上述实验得到单因素较佳水解条件,将上述因素与工业化生产成本等因素综合起来考虑,确定阳离子交换树脂酸性水解环氧环己烷较佳条件为:以 25.0 g 环氧环己烷计,环氧环己烷质量/水质量=1.0/4.42,阳离子交换树脂用量为:26.0 g,水解温度为 60 ℃,水解时间 2.0 h. 在此条件下进行平行试验,结果如表 4. 4 次试验结果环己二醇的选择性约 80.0%,环氧环己烷转化率约 98.0%. 4 次试验重现性较好.

表 3 不同水用量时的转化率和选择性

水量/g	转化率/%	选择性/%
35.0	84.3	80.4
45.0	89.8	80.9
55.0	91.9	79.4
65.0	92.1	80.1
75.0	91.3	79.7

表 4 较佳反应条件下试验结果

试验次数	转化率/%	选择性/%
1	98.2	81.4
2	97.9	80.9
3	99.3	79.6
4	98.5	80.1

2.6 产品表征

通过重结晶的方法获得纯度为 99.0% 环己二醇白色晶体,熔点仪测得熔点为:104.4 ℃.

通过 DSC 检测,所得曲线如图 2.

由图 2 可知,产物的熔点约为 104.76 ℃. 二者与文献资料(NOP)提供的反式-1,2-环己二醇的熔点

数据 105℃ 一致,说明本研究所得环己二醇为反式-1,2-环己二醇。

为了进一步确定所得产物为反式-1,2-环己二醇,采用红外光谱法比对反式-1,2-环己二醇色谱标样及本研究所得产品,红外光谱图如图 3、图 4。

图 3、图 4 中,均在 3371 cm^{-1} 处有较强的吸收峰,这与文献资料(NOP)^[13] 记载的反式-1,2-环己二醇在 3340 cm^{-1} 处明显的—OH 吸收峰一致;在 2934 cm^{-1} 有明显表征—CH₂ 基团—C—H 对称伸缩振动和 2858 cm^{-1} 有明显表征—CH₂ 基团—C—H 的不对称伸缩振动的吸收峰;此外,反式-1,2-环己二醇色谱标样与本研究所得产品的红外光谱图完全一致,这些均可说明本研究产品为反式-1,2-环己二醇。

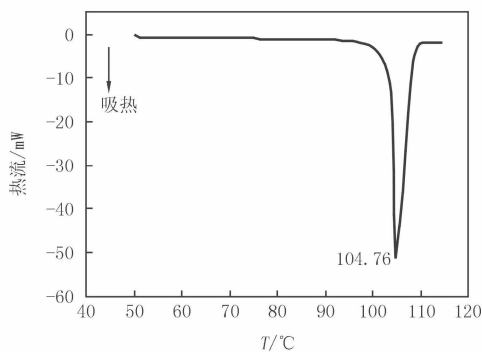


图2 水解产物DSC曲线

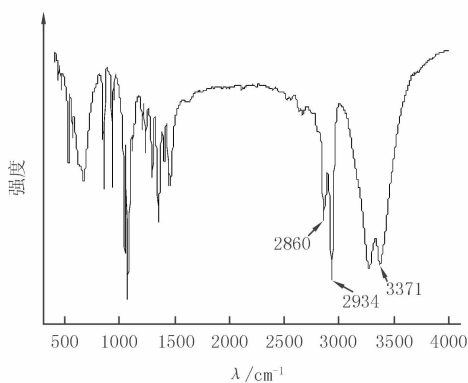


图3 色谱纯反式-1,2-环己二醇红外光谱图

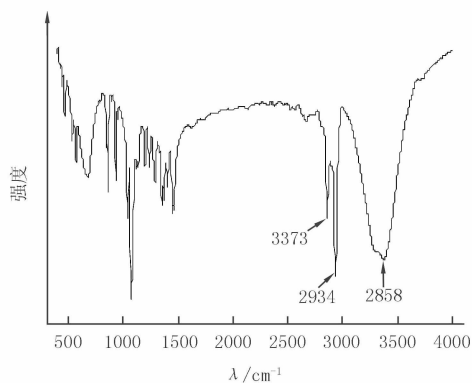


图4 本研究产品红外光谱图

3 结 论

通过研究探索出一条绿色、经济的反式-1,2-环己二醇制备工艺.以己二酸生产过程中的副产物环氧环己烷为原料,以廉价的非均相阳离子交换树脂为催化剂制备反式-1,2-环己二醇,解决了以往废液处理等环境问题.该研究工艺简单,无工业三废,催化剂价格较低,且重复使用,生产成本较低,工业化应用价值极高.较佳工艺条件为:以 25.0 g 环氧环己烷计, $m(\text{环氧环己烷})/m(\text{水})=1.0/4.42$,阳离子交换树脂用量为:26.0 g,水解温度为 60℃,水解时间 2.0~2.5 h,在此条件下进行 4 次水解平行试验,环己二醇的选择性约 80.0%,环氧环己烷转化率约 98.0%,4 次试验有较好的重现性.经熔点仪,DSC,FTIR 检测所得产物为反式-1,2-环己二醇。

参 考 文 献

- [1] ENGLISH J, BARBER G W. The Synthesis of Some 1-Cyclopentenealdehydes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1949, 71: 3310-3313.
- [2] SWERN D, BILLEN G N, FINDLEY T W, SCANLAN J T. Hydroxylation of Monounsaturated Fatty Materials with Hydrogen Peroxide [J]. Journal American Chemical Society, 1945, 67: 1786-1789.
- [3] MARTIN M, DONALD P. Young. Catalytic hydroxylation of unsaturated compounds[J]. Journal of the Chemical Society, 1949: 2988-3000.
- [4] 孙志强. 邻苯二酚的生产方法 1160703A[P]. 1997-10-01.
- [5] 吴廷华, 张奇能, 周小平, 等. 一种环己烯催化氧化制备 1,2-环己二醇的方法 101279892A[P]. 2008-10-08.
- [6] CRIEGEE R and STANGER H. cis-Cyclohexan-diol aus Cyclohexen-oxyd[J]. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft A/B, 1936, 69(12): 2753-2757.
- [7] 李琼, 奚旦立, 毛海舫, 等. 反 1,2-环己二醇的合成新工艺[J]. 石油化工, 2005, 34(10): 974-976.

- [8] GUPTA D N, Gupta, IODQE P, DAVIES J E. Oxidation reactions using sodium metaperiodate supported on silica gel[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 1981(1): 2970-2973.
- [9] 田红艳, 章亚东, 王振兴. 环氧环己烷制备反式-1,2-环己二醇的新工艺[J]. 精细石油化工, 2009, 26(3): 37-39.
- [10] 周全, 石晓华, 周彩荣, 等. 固体超强酸催化水解 1,2-环氧环己烷制备反式-1,2-环己二醇[J]. 精细与专用化学品, 2007(01): 17-20.
- [11] 李小爽, 徐建东, 徐斌, 等. 偏钛酸催化水解环氧环己烷制备反-1,2-环己二醇[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2014(03): 111-114.
- [12] CHEN Shaorong, SUN Yanhui. Process for hydrolyzing water-insoluble epoxides 20040192976A1[P]. 2004-09-30.

Green Preparation Process of Trans-1,2-cyclohexanediol from Cyclohexene

Li Jifang, Li Shiqing, Dou Xiaoyong, Zheng Xiaoguang

(State Key Laboratory of Coking Coal Exploitation and Comprehensive Utilization,
China Pingmei Shenma group, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: A large amount of epoxycyclohexane handled as industrial waste were produced in the adipic acid production process, this consumes a lot of manpower and financial resources. In order to solve the problem of environmental such as waste disposal, trans-1,2-cyclohexanediol was prepared with epoxycyclohexane by-products of adipic acid and heterogeneous cation exchange resin. The appropriate reaction conditions are as follows (based on 25.0 g epoxycyclohexane): $m(\text{epoxycyclohexane})/m(\text{water})=1/4.42$, 26.0 g catalyst, reaction temperature 60 °C, reaction time 2.0-2.5 h. Under these conditions, repeated the test four times and have good reproducibility, the selectivity of cyclohexanediol is about 80.0%, the conversion of epoxycyclohexene is about 98.0%. The production is the desired produce trans-1,2-cyclohexanediol detected by Melting Point System, DSC and FTIR.

Keywords: trans-1,2-cyclohexanediol; epoxycyclohexene; hydrolysis; cation exchange resin

[责任编辑 王凤产]