

文章编号: 1005-8893 (2002) 02-0011-03

ϵ -己内酯的合成研究*

栗洪道

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 以环己酮为原料, 30% H_2O_2 为氧化剂, 在无催化剂存在时, 当加入无水硫酸镁为脱水剂时, ϵ -己内酯的产率可达 79.9%。当以负载硼酸的 $\gamma-Al_2O_3$ 为催化剂, 不加任何脱水剂时, 反应的最佳条件为: 反应温度 70 $^{\circ}C$, 反应时间 3 h, 催化剂用量 2 g, 反应体系各物料的用量: 30% H_2O_2 11.3 g, 环己酮 20 g, 丙酸 126 g。在此条件下, H_2O_2 的转化率为 62.8%, ϵ -己内酯的产率可达 59.1%。

关键词: ϵ -己内酯; 环己酮; 氧化; 硼酸/ $\gamma-Al_2O_3$

中图分类号: TQ 425.23 文献标识码: A

ϵ -己内酯早在 20 世纪 30 年代就已在实验室内合成成功。现在 ϵ -己内酯氨解制己内酰胺的工艺虽然已被环己酮肟贝克曼重排法所取代, 但是 ϵ -己内酯在工业上仍有重要价值, 它广泛应用于新型聚酯单体, 对各种树脂进行改性, 以提高其光泽性、透明性和防粘性等。合成 ϵ -己内酯的方法主要是过酸氧化法^[1], 即以乙醛为原料, 乙酸乙酯为溶剂, 经臭氧氧化制得过氧乙酸, 后者再与环己酮反应制得粗 ϵ -己内酯, 经真空蒸馏得到纯品。此工艺的关键是过氧乙酸的制备。过酸氧化在经济上是合理的, 但若发生误操作, 可能导致灾难性后果。为了提高 ϵ -己内酯的生产安全性, 曾提出过催化氧化工艺^[2,3], 但是氧气直接氧化环己酮的工艺至今没有收到满意效果。近年来有研究者^[4]提出以硼酸为催化剂, 丙酸为反应介质, 二氯乙烷作脱水剂, 采用质量分数为 70% H_2O_2 为氧化剂的工艺, ϵ -己内酯的产率大于 90%。考虑到国内生产的 H_2O_2 质量分数大多为 30%, 本文提出了以环己酮为原料, 30% H_2O_2 为氧化剂, 选择适当的催化剂和反应介质合成 ϵ -己内酯工艺设想。

1 实验部分

1.1 试剂

环己酮, 30% H_2O_2 , 硼酸, 无水硫酸镁均为化学纯试剂, 80-120 目 $\gamma-Al_2O_3$ (工业级)。

1.2 催化剂制备

采用浸渍法制备负载型硼酸/ $\gamma-Al_2O_3$ 和 P-Mo-O 杂多酸/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂。

1.3 ϵ -己内酯的合成方法

(1) 称取一定量的丙酸、二氯乙烷、硼酸、甲基吡啶和环己酮于带分水器、回流冷凝管、电动搅拌器、温度计和滴液漏斗的四口烧瓶中, 在电加热套中加热至回流温度, 将一定量的 30% H_2O_2 溶液在 30 min 内滴加到反应烧瓶中, 搅拌反应一定时间后, 停止反应。常压蒸出二氯乙烷, 减压下蒸出水、丙酸和产品 ϵ -己内酯。

(2) 方法同 (1), 但不加二氯乙烷和甲基吡啶。

(3) 方法同 (2), 但以负载硼酸的 $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂或负载杂多酸的 $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂代替硼酸催化剂。

(4) 方法同 (3), 不加催化剂, 只加无水硫酸

* 收稿日期: 2002-02-26

作者简介: 栗洪道 (1938-), 男, 河南南阳人, 教授, 主要从事工业催化及有机合成科研教学工作。

镁作脱水剂。

1.4 分析方法

1.4.1 H₂O₂ 含量的分析

用标准高锰酸钾溶液测定反应液中 H₂O₂ 的含量^[5]。

1.4.2 ε-己内酯含量的分析

先用标准氢氧化钠溶液对反应产物样品进行酸碱滴定至终点, 然后加入过量氢氧化钠溶液进行皂化, 再用标准盐酸溶液进行反滴定, 从而确定样品中 ε-己内酯的含量。

2 结果与讨论

2.1 加入脱水剂的影响

从表 1 数据可以看出, 若采用二氯乙烷作脱水剂, 因共沸温度过高, 时间过长, 双氧水分解显著, 使反应体系中双氧水所剩无几, 因此无 ε-己内酯生成。若加入无水硫酸镁作脱水剂, 不必共沸脱水, 反应温度可以降低, 使 ε-己内酯可以达到较高产率。若不加脱水剂, 控制在较低温度下反应, 也能得到少量 ε-己内酯。若不加脱水剂, 但加入一定量的催化剂 (硼酸/γ-Al₂O₃), 在适当的反应条件下, 仍可得到可观的 ε-己内酯产率。由此可见, 恰当的反应温度、加入适宜的脱水剂和催化剂是制备 ε-己内酯的关键。

表 1 脱水剂种类对实验结果的影响

脱水剂及用量, g	H ₂ O ₂ 转化率, %	ε-己内酯产率, %
二氯乙烷, 50	98.5	0
无水硫酸镁, 50	84.3	79.9
无	55.5	6.3
不加脱水剂, 但加催化剂, 2	62.8	59.1

说明: 取 126 g 丙酸, 0.4 g 硼酸, 0.15 g 甲基吡啶, 53 g 30% H₂O₂, 20 g 环己酮, 在回流温度下脱水, 适当温度下反应, 反应时间 3 h。催化剂为负载硼酸的 γ-Al₂O₃。

2.2 催化剂的影响

在相同实验条件下, 不同催化剂对实验结果影响的实验数据列于表 2。

由表 2 可以看出, 单独使用 γ-Al₂O₃ 几乎无催化作用, 单独使用硼酸催化效果比较好, 硼酸和 γ-Al₂O₃ 的单纯机械混合物的催化作用实际上是二者的加和作用。若将硼酸按照一定方法负载于 γ-

Al₂O₃ 上, 催化效果有明显提高, ε-己内酯的产率可达 59.1%, 这可能是由于活性组分和载体产生了协同作用。负载有 P-Mo 杂多酸的 γ-Al₂O₃ 也能得到令人满意的催化效果, 而且这种负载型催化剂也易于从反应体系中分离回收。

表 2 不同催化剂对实验结果的影响

催化剂	H ₂ O ₂ 转化率, %	ε-己内酯产率, %
γ-Al ₂ O ₃	5.0	0
硼酸	51.8	50.5
硼酸和 γ-Al ₂ O ₃	57.3	49.5
硼酸负载于 γ-Al ₂ O ₃ 上	62.8	59.1
负载有 P-Mo-O 杂多酸的 γ-Al ₂ O ₃	75.5	47.8

说明: 取 126 g 丙酸, 2 g 催化剂, 20 g 环己酮, 11.3 g 30% H₂O₂, 反应温度 70 °C, 反应时间 3 h。

2.3 反应温度和时间的影响

用硼酸/γ-Al₂O₃ 作催化剂, 在保持其他反应条件不变的情况下, 分别考察了反应温度和反应时间对实验结果的影响, 实验数据列于表 3。

表 3 不同反应温度和反应时间对实验结果的影响

反应温度/°C	反应时间/h	H ₂ O ₂ 转化率, %	ε-己内酯产率, %
50	1	15.6	14.9
	2	24.0	19.1
	3	26.9	15.5
	4	31.5	15.4
	5	33.8	15.4
60	1	18.8	16.6
	2	43.8	39.3
	3	56.7	56.2
	4	59.7	50.4
	5	62.2	32.5
70	1	23.5	21.0
	2	51.2	47.6
	3	62.8	59.1
	4	67.5	44.7
	5	69.5	36.4

说明: 取 126 g 丙酸, 2 g 硼酸/γ-Al₂O₃ 催化剂, 20 g 环己酮, 11.3 g 30% H₂O₂。

由表 3 可以看出, 在 50 °C 下, 双氧水的转化率很低, ε-己内酯产率也很低, 随着反应温度的升高, 在相同反应时间下, 双氧水转化率和 ε-己内酯的产率都有所提高。在不同反应温度下, 随着反应时间的延长, 双氧水的转化率总是不断提高, 但 ε-己内酯的产率却先升高而后降低, 反应时间为 (2~3) h 时 ε-己内酯的产率最大。总的来说, 在 70 °C 下反应 3 h 为最佳, 此时 ε-己内酯的产率可达 59.1%。

2.4 催化剂用量的影响

在反应温度为 70 °C, 反应时间为 3 h, 保持其

他条件不变的情况下, 改变催化剂的用量对实验结果的影响数据列于表 4。

表 4 催化剂用量对实验结果的影响

催化剂用量/g	H ₂ O ₂ 转化率, %	ϵ -己内酯产率, %
1	52.0	49.6
2	62.8	59.1
3	61.8	58.8

说明: 取 126 g 丙酸, 20 g 环己酮, 11.3 g 30% H₂O₂, 反应温度 70 °C, 反应时间 3 h。

由表 4 可以看出, 不论是双氧水的转化率还是 ϵ -己内酯产率, 当催化剂用量为 1 g 时, 都较低。当催化剂用量增至 2 g 时, ϵ -己内酯产率有明显提高, 再进一步增加催化剂用量, ϵ -己内酯的产率基本保持不变, 故催化剂用量以 2 g 为宜。

2.5 反应介质丙酸用量的影响

在保持其他反应条件不变的情况下, 改变反应介质丙酸的用量, 对实验结果影响的数据列于表 5 中。

表 5 丙酸用量的影响

丙酸用量/g	H ₂ O ₂ 转化率, %	ϵ -己内酯产率, %
67.2	50.2	42.7
100.8	63.1	46.8
126.0	62.8	59.1
151.2	56.2	57.5

说明: 取 20 g 环己酮, 11.3 g 30% H₂O₂, 2 g 硼酸/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 反应温度 70 °C, 反应时间 3 h。

由表 5 可以看出, 双氧水的转化率和 ϵ -己内酯的产率都是随着反应介质丙酸用量的增加, 先升

后降。总的来看, ϵ -己内酯的产率以丙酸用量 126 g 为最佳。

3 结 论

以双氧水为氧化剂, 以负载硼酸的 γ -Al₂O₃ 为催化剂, 通过催化氧化法合成 ϵ -己内酯, 在不加任何脱水剂的情况下, 反应的最佳条件为: 反应温度 70 °C, 反应时间 3 h, 催化剂用量 2 g, 反应体系各物料用量: 30% H₂O₂ 11.3 g, 环己酮 20 g, 丙酸 126 g。在此条件下, H₂O₂ 转化率为 62.8%, ϵ -己内酯的产率为 59.1%。当以环己酮为原料, 30% 双氧水为氧化剂, 在无催化剂存在时, 但加入无水硫酸镁为脱水剂, ϵ -己内酯的产率可达 79.9%。

参考文献:

- [1] 黄祖佑. ϵ -己内酯的合成路线 [J]. 江苏化工, 1987, 4: 25-28.
- [2] Lecoq Jean-Claude, Pralus Michele, Schimann Jean-Pierre. Process for the Preparation of Epsilon-caprolactone [P]. US: 4740603, 1986-06-04.
- [3] Brown Scott William, Johnstone Alexander, Sanderson William Ronald. Oxidation of Ketone [P]. WO: 9421624, 1994-03-08.
- [4] Ueno Yohsuke co UBE Chemical. Process for the Preparation of Epsilon-caprolactone [P]. EP: 0454397, 1991-04-22.
- [5] GB1616-88 [S], 化学工业标准汇编无机化工.

The Study on Synthesis of ϵ -Caprolactone

LIE Hong-dao

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: When the cyclohexanone was used as raw material and 30% H₂O₂ was used as oxidant, the yield of ϵ -caprolactone was 79.9% by adding the dehydrating agent anhydrous MgSO₄ without using the catalysts. When boric acid was carried on γ -Al₂O₃ and used as catalyst without any dehydrating agents, the optimal reaction conditions were: reaction temperature 70 °C, reaction time 3 h, the amount of the catalyst 2 g, 30% H₂O₂ of 11.3 g. The amounts of reactants: cyclohexanone 20 g and propionic acid 150 mL. Under these reaction conditions, the conversion of H₂O₂ was 62.8% and the yield of ϵ -caprolactone was 59.1%.

Key words: ϵ -caprolactone; cyclohexanone; dehydrating agent; boric acid / γ -Al₂O₃ catalyst