

文章编号:1671-6833(2003)01-0032-06

反式-1,2-环己二醇合成新工艺的研究

周彩荣, 王 斐, 高 斌, 蒋登高, 孙利民

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 根据环己烯分子结构特点及有关单元反应的基础理论, 提出了在乙酸和乙酸酐作为载氧剂的条件下, 由双氧水氧化环己烯制备 1,2-环己二醇的工艺路线. 用正交试验法和单因素实验法考察了物料配比、反应温度、反应时间等诸多因素的影响, 产物采用溶剂萃取, 并利用熔点测试、红外光谱仪分析方法证实了本合成反应的产物为反式-1,2-环己二醇.

关键词: 反式-1,2-环己二醇; 环己烯; 合成; 溶剂萃取; 乙酸; 乙酸酐

中图分类号: TQ 214

文献标识码: A

0 引言

以环己烯为原料, 经氧化、脱氢制取邻苯二酚的工艺, 目前在国内外得到广泛关注^[1~4]. 该生产过程的关键在于 1,2-环己二醇的合成. 以环己烯为原料采用定位法直接合成 1,2-环己二醇, 国内外研究不多, 且都处于实验室研究阶段. 有关 1,2-环己二醇合成工艺条件的优化及其性能方面的研究尚未见报道. 本文就其关键步骤 1,2-环己二醇的合成工艺条件的优化进行了深入探讨.

1 实验部分

1.1 试剂及分析方法

1.1.1 试剂

本实验所用试剂乙酸、乙酸酐、双氧水皆为市售, 化学纯; 环己烯平顶山神马集团尼龙 66 盐厂生产.

1.1.2 分析

本实验采用科创 9800 气相色谱仪(配有 HW 色谱工作站)分析确定 1,2-环己二醇的收率. 程序升温, 内标物为庚醇, 氢火焰检测. 使用数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司物理化学仪器厂)测定熔点.

分析采用三阶程序升温, 进样量为 0.2 μL , 初温为 90 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 7 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 160 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min, 再以 7 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$,

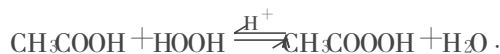
保持 5 min, 然后降温至 90 $^{\circ}\text{C}$. 气化温度: 230 $^{\circ}\text{C}$, 检测温度: 220 $^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{氮气}} = 0.15 \sim 0.18 \text{ MPa}$, $P_{\text{氢气}} = 0.30 \text{ MPa}$, $P_{\text{氧气}} = 0.008 \text{ MPa}$. 色谱柱为 OV 17.

1.2 实验过程及机理

在甲酸的存在下(甲酸作为载氧剂), 用双氧水直接氧化环己烯合成 1,2-环己二醇的工艺已经得到证实^[5,9]. 但甲酸的酸性较强, 氧化反应不易控制, 同时也考虑到甲酸的价格偏高, 合成过程中副产的甲酸钠溶解于水中不易提取, 有碍于环境保护, 为了降低生产成本, 故对载氧剂重新进行选择. 乙酸和乙酸酐都是重要的化工原料. 乙酸的酸性弱, 对物质的损伤力小, 工业上常常用以代替酸性较强的无机酸. 同时用乙酸和乙酸酐作载氧剂, 在合成过程中副产的乙酸钠易于分离.

第一步: 合成过氧乙酸.

在酸催化剂存在下, 双氧水中的氢被乙醛基置换, 得到过氧乙酸, 反应式为



该反应实质是一个酰化反应, 反应于无机酸存在及常温常压下进行. 从反应平衡来看, 有水产生, 不利于过氧乙酸的生成. 若用乙酸酐为酰化剂, 则生成一分子过氧乙酸和一分子醋酸:



生成的乙酸继续与过氧化氢作用, 得过氧乙酸. 从而提高了酰化剂的利用率和过氧乙酸的产率. 但是从该反应的实际情况来看, 完全用乙酸酐反应

收稿日期: 2002-11-01; 修订日期: 2002-12-30

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0211020800)

作者简介: 周彩荣(1958-), 女, 江苏省沭阳县人, 郑州大学教授, 博士研究生, 主要从事精细有机合成及其工程基础数据方面的研究.

非常剧烈,温度不易控制,易使双氧水分解;随着温度的升高,过氧乙酸的分解率也急剧升高.另外在下一步氧化反应中希望同时进行水解反应,故需要一定量的水,所以采用乙酸和乙酐的混合物.比例暂采用 $M(\text{乙酐}):M(\text{乙酸})=1:2$.

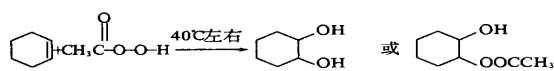
至于催化剂一般可采用无机酸,如硫酸、硼酸、磷酸等为催化剂,如以硫酸作催化剂,其用量一般不超过5%.也可用强酸性阳离子交换树脂.后者能实现连续化反应,简化操作手续,能提高产品纯度.

高浓度的双氧水可制得较高浓度的过氧乙酸.乙酸与双氧水的摩尔比越大,其转化率也越高,但是过氧乙酸的浓度则随之而降低.所以在合成过氧乙酸时,除了需要满足一定规格的浓度外,同时又要考虑到要充分利用双氧水.由于过氧酸的氧化作用较缓和,而双氧水的氧化作用较强,若用量控制不当,很容易降低反应的选择性,使反应的收率降低.

综合以上因素,乙酸与双氧水的摩尔比应控制在 $(2\sim 10):1$ 的范围内(乙酸酐折算成乙酸).

在常温常压下置于超级恒温水浴槽中,但不加热,先放置一定量乙酸,再加入几滴硫酸,随即加入30%双氧水,低速搅拌1.5h.

第二步:生成环己二醇或乙酸环己酯.



从上式看,二者理论摩尔比是1:1,考虑到双氧水的转化率和活性氧的利用率,设定 $M(\text{环己烯}):M(\text{过氧化氢})=1:1.1\sim 1.5$,反应中都以环己烯为基准.反应温度暂控制在 $40\sim 45^\circ\text{C}$.

第三步:减压蒸馏回收乙酸和除去水.

根据安托因方程计算,真空度在 710 mmHg 左右,水和乙酸的沸点分别为 38°C 和 46°C 左右,故蒸馏温度控制在 46°C 左右较好.

第四步:用 $w(\text{NaOH})=30\%\sim 35\%$ 的溶液进行水解反应.

其目的是使上一步可能生成的酯进行水解,加碱量直到稍偏碱性为止.控制温度不要超过 45°C ,且边加料边搅拌.配制碱液时,浓度不可过高,碱液浓度宜接近下限30%.否则引入的水太少,乙酸钠容易析出,影响后处理分离工作,碱液浓度也不可过于太低,因为环己二醇在水中有一定的溶解度,水量多,不利于萃取分离.

第五步:用乙酸乙酯在 $45\pm 1^\circ\text{C}$ 左右萃取.

先用40 mL 乙酸乙酯提取,再用30 mL 乙酸乙酯萃取4次.合并5次萃取液,蒸除溶剂,固体产物开始结晶,冷至 0°C ,滤出粗品,母液浓缩.粗品再减压蒸馏.

萃取温度不宜低于 44°C ,宜在 46°C 左右,这样可以防止乙酸钠析出.

考虑到过氧乙酸不太稳定和操作的便利性,把过氧化反应和环氧化反应放在一起进行,制备出的新鲜过氧酸直接滴加环己烯进行氧化反应.

1.3 合成工艺路线的确定及实验操作

在分析有关技术资料 and 探索性实验的基础上,我们确定采用下述工艺路线:

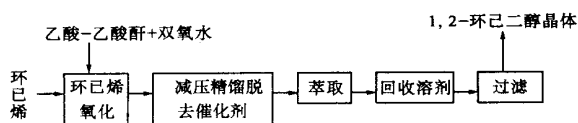


图1 1,2-环己二醇合成流程简图

Fig. 1 How diagram of synthesize 1,2-cyclohexanediol

反应在500 mL 装有搅拌器、温度计和进料滴瓶的三口烧瓶中进行.将一定比例的双氧水和乙酸和乙酸酐加入到三口烧瓶中,开动搅拌并加热至指定温度,反应一段时间后,滴加一定配比的环己烯,进行氧化反应.反应结束后,减压精馏除去催化剂和溶剂,然后在一定温度下加入碱进行水解反应到终点.在一定温度下,用一定量的有机溶剂进行萃取,减压蒸馏,过滤,得到1,2-环己二醇的粗品.重结晶后得到1,2-环己二醇目的产品.

2 实验结果及讨论

2.1 反应温度的确定

反应温度对氧化反应来说是一个最重要的影响因素.首先从动力学的角度看,温度越高反应速度越高,反应时间可以缩短,能够提高生产效率.但是,从反应热力学的角度看,对于放热反应的体系,温度高反而抑制反应向正方向进行^[7].对于1,2-环己二醇的合成反应体系主要由两个步骤组成,即过氧酸的生成和环己烯的氧化.从有关制备过氧酸的资料来看,过氧酸性质极不稳定,反应温度不宜过高.随着温度的升高,过氧酸的分解速率急剧提高,对此,我们采取的措施是将两个反应一起进行.首先在乙酸中加入双氧水进行第一阶段过氧化反应,接着立即开始滴加环己烯,进行第二阶段的氧化反应.从预实验看,第一步反应在室温下反应即可,但第二步反应存在一个反应“门

槛”的问题,必须有一定的起始温度才能够激活反应.通过预实验的摸索,大概在 35℃左右,氧化反应可以有效进行.但是,从预实验看,随着反应温度的进一步提高,对反应的正面作用非常有限.相反,却使反应的选择性大大降低.

30℃时,环己二醇的选择性几乎是 100%,但环己二醇的收率很低.36℃时,收率逐渐上升.42℃时,收率和选择性都比较好.46℃时,收率与 42℃几乎差不多,选择性稍差.48℃时,选择性和收率都开始下降.50℃时,选择性和收率进一步下降.

综合以上分析,我们可以得出一个适宜的反应温度范围:40~45℃,过高或过低都不利于氧化反应的进行.

2.2 正交试验结果及分析

我们采用正交试验来优化氧化反应条件.在相同的后处理条件下,即萃取剂为乙酸乙酯,萃取次数 5 次(40 mL×1+30 mL×4).以环己烯为基准,取 0.1 mL,按环己烯纯度 96%计算.首先选用乙酸用量;H₂O₂ 用量;硫酸用量;氧化反应后静置时间等四个因素作为考察对象.表 1 中:①乙酸用量:分别取 0.2,0.6,1.4 mL,0.2 mL 乙酸相当 0.1 mL 乙酸+0.05 mL 乙醚=15.88 mL 乙酸(36%) + 4.72 mL 乙醚;0.6 mL 乙酸相当 0.3 mL 乙酸+0.15 mL 乙醚=47.85 mL 乙酸(36%) + 14.16 mL 乙醚;1.4 mL 乙酸相当 0.7 mL 乙酸+0.35 mL 乙醚=111.65 mL 乙酸(36%) + 33.03 mL 乙醚.②H₂O₂ 用量:分别取 0.09,0.125,0.15 mL;分别相当于浓度 30%双氧水为:9.17,12.75,15.28 mL.制订因素位级表,见表 1.

正交试验的结果见表 2.从表 2 分析结果可以看出,8 号试验收率最高且选择性非常好,4,9 号选择性较好但收率低,2,7 号选择性较差且收率一般.另外,凡是加有硫酸的实验,都不同程度的有硫酸钠等晶体出现,稍加热变成白色粉末,取一部分这种晶体,用乙酸乙酯溶解后用色谱分析,无环己二醇的峰出现,这都证明不是环己二醇.观察表 2 中的极差,其中过氧化氢用量的极差最大,静置时间和乙酸用量的极差其次,硫酸用量的极差最小.故对产率的影响顺序按从主到次顺序排应为:B、D、A、C.最优实验条件应为:A₃B₃C₁D₃,这与表中的 8 号试验完全一致.

2.3 方差分析

由表 2,利用方差分析对环己二醇生产工艺的最佳工艺条件进行定量分析,其方差分析表和显著性检验结果见表 3.

表 1 正交试验因素位级表

Tab .1 The table of factor and level for orthogonal method

因素	乙酸用量 A /ml	H ₂ O ₂ 用量 B /ml	硫酸 用量 C	氧化反应后 静置时间 D /h
位级 1	0.2	0.09	0	0
位级 2	0.6	0.125	1 滴管	6
位级 3	1.4	0.15	2 滴管	12

表 2 正交试验的结果

Tab .2 The results of the orthogonal experimental method

试验号	乙酸用量 A	H ₂ O ₂ 用量 B	硫酸用量 C	静置时间 D	空白 E	收率/%
1	1	1	1	1	1	15.54
2	1	2	2	2	2	28.39
3	1	3	3	3	2	22.56
4	2	1	2	3	3	18.97
5	2	2	3	1	3	20.49
6	2	3	1	2	3	22.09
7	3	1	3	2	2	20.34
8	3	2	1	3	1	52.56
9	3	3	2	1	1	17.96
K ₁	7.212	6.363	10.48	6.764	9.996	
K ₂	7.640	12.28	7.576	7.576	7.769	
K ₃	10.55	6.768	7.354	10.43	7.640	
极差	3.342	5.917	3.122	3.663	2.357	

表 3 方差分析结果

Tab .3 The square error analytical result

方差来源	离均差平方和	自由度	方差	F 值	显著性
A	2.2042	2	1.1021	2.826	
B	7.3128	2	3.6564	9.376	*
C	2.0222	2	1.0111	2.593	
D	2.2683	2	1.1342	2.908	
误差	1.1700	3	0.3900		

查 F 检验表,在 α 取 0.05 时, F_α(2, 3) = 9.55.因此,得出结论,双氧水用量对环己二醇的生成量影响是比较显著的.

2.4 单因素试验

综合正交试验的结果,对影响较大的因素乙酸用量和双氧水用量采用单因素试验法进行更进一步的考察.

2.4.1 乙酸用量影响分析

在相同的后处理条件下,即萃取剂为乙酸乙酯,萃取次数 5 次(40 mL×1+30 mL×4).以环己烯为基准,取 0.1 mL,过氧化氢的量为 0.125 mL.对乙酸的用量进行考察结果见图 2.

从图 2 可以看出,乙酸用量在 1.0 mL 以上为好,但在此后环己二醇产量增长非常缓慢,结合分析谱图的定性分析,我们选定乙酸用量为 1.2 mL.

2.4.2 双氧水用量

对于双氧水用量,从正交表可以看出,在 0.125 mL 附近存在一个较佳点,故在此附近也安

排四个水平的试验,具体结果见图3。

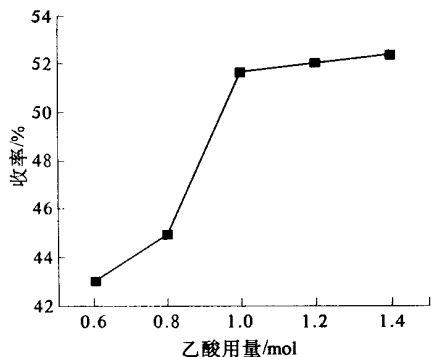


图2 乙酸用量对合成反应的影响

Fig.2 The effect of acetic acid on the reaction

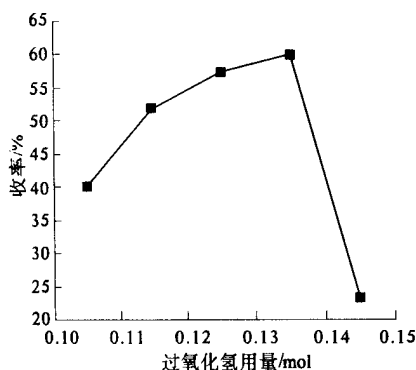


图3 双氧水用量对合成反应的影响

Fig.3 The effect of hydrogen peroxide on the reaction

从图3可以看出,双氧水用量在0.125~0.135 mol之间最高,但是从分析谱图看,3号谱图的选择性最好,且从正交试验看最佳点大概在0.13 mol左右,另外,在0.135 mol之后环己二醇的收率急剧下降,故在0.135 mol位置附近操作是危险的区域,综合看,确定双氧水用量选定为0.13 mol。

2.4.3 确定乙酸与乙酐的最佳比例

从试验结果看,不加乙酸酐,只用乙酸几乎不生成环己二醇,原因是乙酸浓度太低,随着乙酸酐用量的增加,实际上是乙酸浓度的提高,收率逐渐提高;单纯用乙酸酐,过氧化反应不易控制,极易造成飞温,不利于反应的进行,为此需要考察乙酸与乙酸酐的最佳比例,试验结果见图4。从图中可以看出,乙酸与乙酸酐的摩尔比在1:1.5左右较好,且其选择性也较高,综合各种因素,选取 $M(\text{乙酸}):M(\text{乙酸酐})=1:1.45$ 。相当于乙酸的最佳浓度为67%~76%。

2.5 萃取次数的研究

萃取对整个实验来说也是非常重要的,它的好坏直接关系到收率的高低,下面安排了一个研

究萃取次数和浓度的实验,根据少量多批的原则,由于每次蒸馏后的待处理样大概有30 mL左右,故每次的萃取剂的用量都控制在30 mL左右,结果见图5。从图中分析可以看出,若用乙酸乙酯进行萃取,至少需要进行9次萃取。

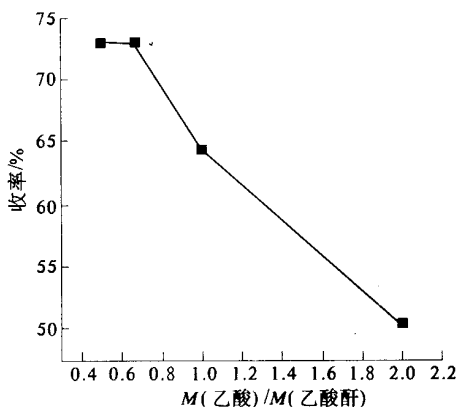


图4 乙酸与乙酸酐摩尔比对合成反应的影响

Fig.4 The effect of molar ratio of acetic acid and acetic anhydride on the reaction

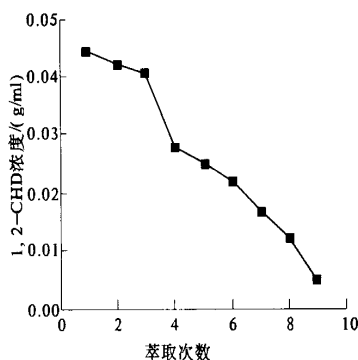


图5 1,2-环己二醇浓度随萃取次数的变化曲线

Fig.5 The change of concentration of

1,2-cyclohexanediol with extraction number of times

2.6 放大试验和氧化反应加料方式的影响

在以上优化的反应条件下,考察放大试验和加料方式的改变对合成1,2-环己二醇的影响。在相同的物料配比、相同的控制条件、相同的后处理方法和条件下,仅仅改变加料顺序考察适合于环己烯氧化反应的加料方式。本实验对乙酸体系进行了讨论,考核指标得率为投入单位摩尔环己烯所获得固体环己二醇的量(粗品,熔点98~100℃)。

由上述结果可见,在所有条件都相同的情况下,仅仅改变加料方式,滴加环己烯和滴加过氧化物其得率稍有不同,滴加环己烯的平均得率为47.64%,滴加过氧化物的平均得率为41.38%。从

反应静置时间对收率的影响来看,环己二醇的收率变化不大.当环己烯的投入量和相应其它原料放大 3 倍时,固体环己二醇的得率都有不同程度的提高.

表 4 加料方式及放大试验结果

Tab .4 Method feed in raw material and enlarging experiment

反应体系	滴加物种	静置	环己烯	环己二醇	得率/%
		时间/d	量/ml	量/ml	
乙酸+酸酐	环己烯	1	0.1	0.0483	48.30
乙酸+酸酐	环己烯	1	0.1	0.0474	47.40
乙酸+酸酐	环己烯	1	0.1	0.0414	41.40
回收酸+酸酐	环己烯	1	0.3	0.1534	51.13
回收酸+酸酐	环己烯	1	0.3	0.1534	51.13
回收酸+酸酐	环己烯	1	0.3	0.1397	46.57
乙酸+酸酐	过氧化物	1	0.1	0.4138	41.38

2.7 乙酸和乙酸乙酯的回收利用

2.7.1 乙酸的回收利用

在反应过程中,乙酸的消耗量是最大的,而反应掉的只是一小部分,故废酸的回收利用在工业上讲是一个重要的课题.

在台秤上迅速称取 2g 固体 NaOH,放进烧杯用蒸馏水溶解后移入 250 mL 的容量瓶中,在加水至刻度线,摇匀静置即可得到摩尔浓度为 0.2 mol·L⁻¹的 NaOH 溶液.

取 3 mL 废酸,用酚酞滴定氢氧化钠,终点由无色变为淡红色.共消耗氢氧化钠溶液 158 mL,计算得到乙酸的浓度为 632g·L⁻¹,查表得到对应的百分比浓度约为 59.5%,比重约为 1.064,而由前面的讨论知道乙酸的最佳浓度范围为 67%~76%,下面我们按照 75%来配置酸.用配制好的混酸平行做了三次试验.其收率甚至比新鲜酸的收率还要高一点,这可能是由于回收乙酸中有少量未反应的环己烯和残留的环氧环己烷所造成.

2.7.2 溶剂的回收利用

在本试验里萃取剂乙酸乙酯的用量是比较大

的,必须要考虑其循环使用的问题.将浓缩结晶脱出的塔顶馏分再次蒸馏以回收低沸点乙酸乙酯,注意掐头去尾,把中间的馏出物收集在一起,经分析,从色谱谱图上来看,无任何杂质.

用回收的乙酸乙酯作萃取试验,效果和新鲜的是一样的.

2.8 结构的确定

2.8.1 熔点测试

根据文献,纯品反式-1,2-环己二醇的熔点在 102~104 ℃之间,自制样品的熔点在 102~103 ℃之间.这说明该合成工艺所得到的环己二醇为反式结构.

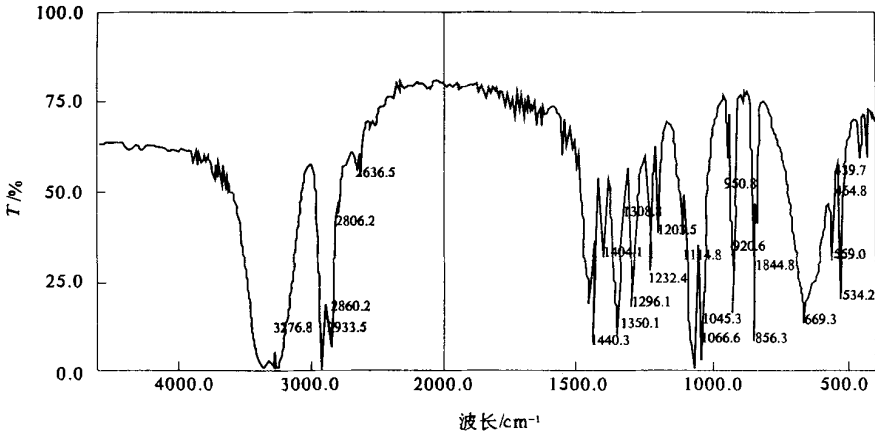
2.8.2 红外线分析

在 FTIR-8300 红外光谱仪上分别分析了纯品(美国进口trans-1,2-环己二醇)和实验得到的产品.结果见图 6.

图中-OH 是强极性基团,应该显示较强的吸收峰,还可导致分子间和分子内形成氢键而成为缔和状态,使吸收谱带向波数低的方向移动.文献记载的是在 3200~3400 cm⁻¹区域内,图 6 为 3288.4cm⁻¹.另外,吸收峰的强弱决定于羟基的多少,谱图显示羟基峰宽而低,可以说明其极有可能是二醇.

在 2900 cm⁻¹有明显表征-CH₂基团-C-H 对称伸缩振动和不对称伸缩振动的吸收峰.图中 2933cm⁻¹-CH₂基团-C-H 的不对称伸缩振动,2858 cm⁻¹归属于-CH₂基团-C-H 对称伸缩振动.在 500~1500cm⁻¹之间是-C-C-键的弯曲振动较重原子参与的共价键的伸缩振动.

对照美国进口样品和自制样品的 FTIR 图,二者谱图完全相同,因而进一步可以确定自制环己二醇为反式-1,2-环己二醇.



(a) 美国进口样品

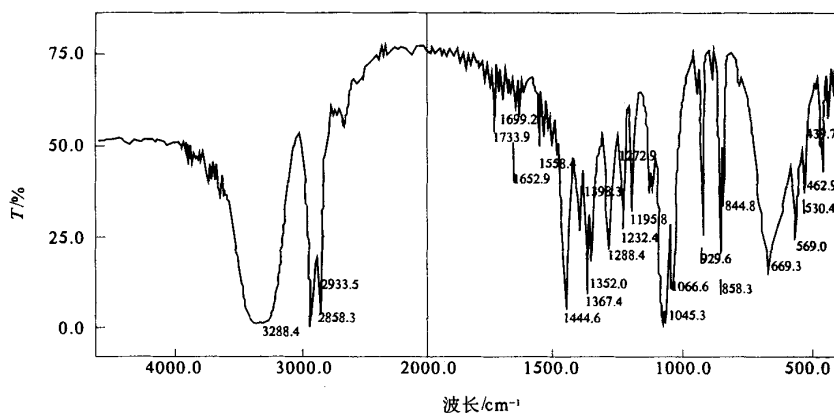


图6 红外谱图

Fig. 6 Infrared spectrum analysis figure

参考文献:

- [1] CARON Gaetan, KAZLAUSKAS Romas J. An optimized sequential kinetic resolution of trans-1,2-cyclohexanediol [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1991, 56(26): 560.
- [2] SWIFT R J, CARTER S F, WIDDOWSON D A, et al. Expression of benzene dioxygenase from *pseudomonas putida* ML2 in cis-1,2-cyclohexanediol-degrading pseudomonads [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 55(6): 721~726.
- [3] 李兰英. 由环己烯制备邻苯二酚[J]. *湖南化工*, 1991, (1): 63.
- [4] 于剑锋, 吴通好. 邻苯二酚与对苯二酚的生产与研究现状[J]. *精细石油化工*, 1997, (6): 28~34.
- [5] 周彩荣, 彭国胜, 章亚东, 等. 顺式-1,2-环己二醇热力学性质的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2002, 16(3): 237~241.
- [6] 周彩荣, 蒋登高, 王斐, 等. 反式-1,2-环己二醇合成研究. *四川大学学报(工程科学版)*, 2002, 34(5): 85~88.
- [7] 周彩荣, 赵蕾, 蒋登高, 等. 2-甲基对苯二酚合成反应动力学研究. *郑州大学学报(工学版)*, 2002, 23(1): 6~9.

A New Method of Synthesizing Trans-1,2-cyclohexanediol

ZHOU Cai-rong, WANG Fei, GAO Bin, JIANG Deng-gao, SUN Li-min

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The new method of synthesizing trans-1,2-cyclohexanediol is determined on the basis of the formula structure of cyclohexene and correlative organic synthesis theory in which cyclohexene was oxidized by hydrogen peroxide on the condition acetic acid and acetic anhydride exist. The influencing factors on synthesizing of 1,2-cyclohexanediol such as raw materials ratio, reaction temperature, reaction time, and so on, are investigated with the help of the orthogonal design method and single-factor-experiment. Trans-1,2-cyclohexanediol is purified by the solvent extraction. The construct of trans-1,2-cyclohexanediol is confirmed by the melting point meter and FTIR.

Key words: trans-1,2-cyclohexanediol; cyclohexene; synthesize; solvent extraction; acetic acid; acetic anhydride