

# 绿色氧化法合成 $\epsilon$ -己内酯的研究

## 1 背景及意义

$\epsilon$ -己内酯作为一种用途广泛的新型聚酯单体，主要用于聚  $\epsilon$ -己内酯 (PCL) 的合成以及与其它酯类共混改性或共聚。合成  $\epsilon$ -己内酯的方法中 Baeyer-Villiger (BV) 环己酮氧化法应用最为广泛。BV 环己酮氧化法根据原料的不同又分为  $H_2O_2$  氧化法、 $O_2$  氧化法、过氧酸氧化法和生物氧化法。目前，生产  $\epsilon$ -己内酯的国际公司主要有德国巴斯夫、瑞典帕斯托和日本大赛璐，他们主要采用过氧酸氧化法。中国石化巴陵石化公司、中原大化等公司也进行了  $\epsilon$ -己内酯的研究。中原大化采用过氧化氢间接法合成  $\epsilon$ -己内酯，但是由于反应控制问题，导致其设备不能正常运行。过氧酸氧化法虽已成熟地用于工业化生产，但有机过氧酸不仅价格高，而且在生产工艺过程中后续纯化和过氧酸的浓缩等过程中都存在一定的危险性，还会产生较多酸性废物，污染环境。此外，回收利用羧酸，分离后期副产物也具有一定的难度。另外，采用生物氧化法利用酶的专一性和高效性制备  $\epsilon$ -己内酯，较为环保，反应条件较为温和，但是稳定性差、生产成本高、环境要求高、环境风险大。 $H_2O_2$  氧化法和  $O_2$  氧化法由于价格低廉，制备过程清洁、安全，符合绿色化学发展理念。因此，基于  $H_2O_2$  氧化法和  $O_2$  氧化法绿色氧化制备  $\epsilon$ -己内酯具有重要意义。

## 2 技术优势

本研究在以  $H_2O_2$  氧化法和  $O_2$  氧化法制备  $\epsilon$ -己内酯，环己酮平均转化率可达 98.96%， $\epsilon$ -己内酯平均产率可达 98.36%。本研究通过催化剂的制备及氧化反应工艺条件优化，实现高转化率、高产率绿色氧化制备  $\epsilon$ -己内酯。本研究对催化剂的结构、形貌、催化性能进行了系统研究，对催化机理进行了实验验证及理论分析。本研究提出的绿色氧化法制备  $\epsilon$ -己内酯，反应条件温和易控制、产品选择性好、精制过程简单，属清洁生产工艺，具有突出技术优势。

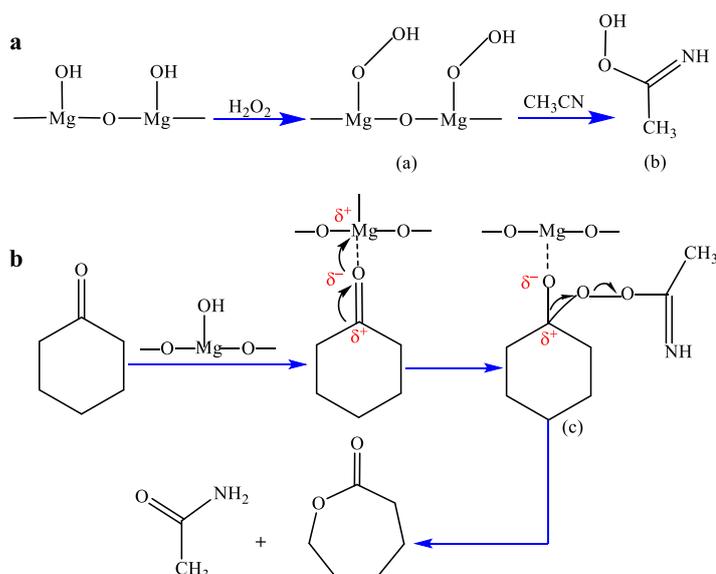


图 1  $H_2O_2$ /乙腈体系下  $MgO$  催化环己酮 BV 氧化反应机理 (酮羰基与  $H_2O_2$  分子均被活化)

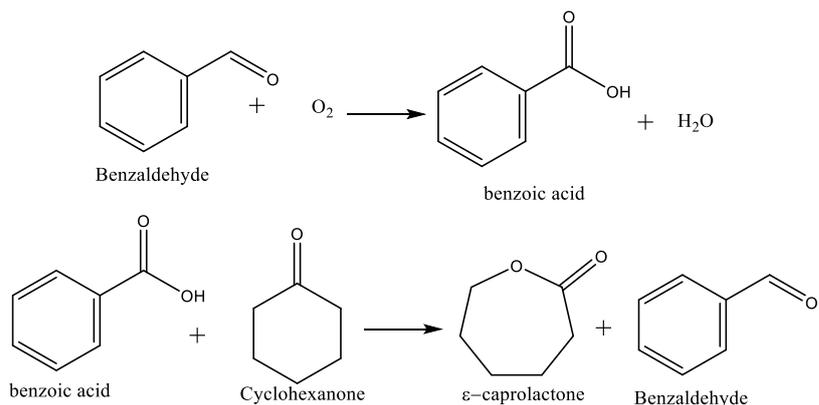


图2 O<sub>2</sub>/苯甲醛体系下 ε-己内酯的合成反应式

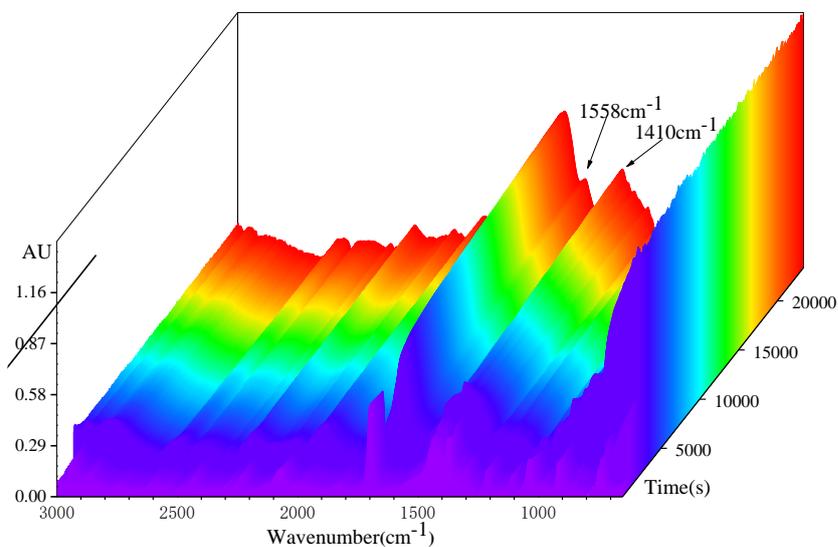


图3 MgO 催化环己酮 BV 氧化合成 ε-己内酯实时在线原位红外光谱图

### 3 推广应用

目前，课题组已具备小试技术，愿意与相关公司合作，联合攻关，开发 ε-己内酯中试装置和合成工艺。

### 4 联系方式

联系人：谷庆阳副教授

联系电话：15117924179

邮箱：[guqingyang@bipt.edu.cn](mailto:guqingyang@bipt.edu.cn)