

# 顺酐加氢制备下游产品催化体系的研究进展

武志刚 赵永祥 董海临 许临萍 刘滇生

(山西大学现代化学研究所, 山西 太原 030006)

**摘要:** 评述了顺酐催化选择加氢制备下游产品的多相催化体系(包括气-固两相或气-固-液三相反应体系)和均相催化体系的研究进展。指出今后的研究方向是开发具有高活性、高选择性、易于分离且可以通过改变反应条件来制备不同加氢产物的催化剂及深入研究催化加氢机理。

**关键词:** 顺酐; 催化加氢; 均相催化; 多相催化

中图分类号: TQ032.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)03-0022-03

## Advances in catalyst systems for hydrogenation of maleic anhydride

WU Zhi-gang, ZHAO Yong-xiang, DONG Hai-lin, XU Lin-ping, LIU Dian-sheng

(Institute of Modern Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** Research progress in heterogeneous catalyst systems (including gas-solid two phase and gas-liquid-solid three phase reaction) and homogeneous catalyst systems for hydrogenation of maleic anhydride (MA) are reviewed. It is pointed out that the future study on catalytic hydrogenation of MA will mainly be concentrated on the preparation of new catalysts with higher activity and selectivity, free-separation and that which can get various derivatives by adjusting reaction conditions. The study of the maleic anhydride catalytic hydrogenation mechanism is another important direction.

**Key words:** maleic anhydride; catalytic hydrogenation; homogeneous catalyst; heterogeneous catalyst

顺丁烯二酸酐(简称顺酐, MA)是一种非常重要的有机化工原料,其下游产品众多,仅加氢衍生物就有丁二酸酐(SA)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)和 1,4-丁二醇(BDO)等<sup>[1]</sup>,有着相当广泛的开发和应用前景。在一定氢压下,通过改变催化剂和反应条件可以制得不同的加氢产物,这些加氢产物都是用途广泛的精细化学品。随着正丁烷氧化制备顺酐新工艺的开发和顺酐的生产成本大幅度下降,开发顺酐加氢的下游产品变得非常必要,而开发下游产品的前提条件是制备催化性能良好的顺酐选择加氢催化剂。

按催化剂的形态和反应体系状态的不同,顺酐的催化选择加氢反应可分为均相和多相加氢体系,其中多相催化体系又可分为气相加氢催化体系和液

相加氢催化体系两种类型。顺酐的催化加氢反应路线众说不一,目前还没有一个统一的结论。Herrmann 等<sup>[2]</sup>提出的顺酐加氢路线得到大多数研究工作者的认可,他认为顺酐催化加氢制备不同加氢衍生物通常按 MA $\rightarrow$ SA $\rightarrow$ GBL $\rightarrow$ 1,4-BDO $\rightarrow$ THF 路线进行。

## 1 顺酐多相催化加氢体系的研究进展

多相催化剂催化顺酐选择加氢反应为气-固两相或气-固-液三相反应,该方法存在着加氢产物复杂、选择性差、反应条件苛刻、反应机理较为复杂等问题,但其产物与催化剂的分离比均相催化剂要简便得多。

收稿日期: 2002-12-04; 修回日期: 2003-01-07

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目(20011008)

作者简介: 武志刚(1977-),男,博士生; 刘滇生(1953-),男,博士,教授,博导,山西大学副校长,山西大学现代化学研究所所长,主要从事金属有机化学和催化方面的工作,通讯联系人, 0351-7018371, dsliu@sxu.edu.cn。

### 1.1 顺酐气相加氢催化体系

顺酐的气相加氢反应为气-固非均相反应,其优点是反应物的转化率较高、反应压力低,缺点是反应温度高、选择性差。在该体系中研究最为深入和广泛的是 Cu 系催化剂,通过添加其他助剂来提高催化剂的活性和选择性。该体系具有原料便宜易得、制备方法简单等优点,用于顺酐加氢反应的催化剂主要有: Cu-ZnO<sup>[3]</sup>、Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4-5]</sup>、Cu-Cr、Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M(M 代表促进剂)、Cu-Ni<sup>[5]</sup> 双金属催化剂、Ni 系催化剂和贵金属催化剂等(包括 Re-Pt-Co、Pd-Re 和 Ru 催化剂等)。

复旦大学陈庚等<sup>[5]</sup>考察了在 270℃、氢气顺酐摩尔比 55、顺酐空速 0.16 h<sup>-1</sup> 的条件下添加碱金属、碱土金属、VI B 族、VII B 族和 VIII 族金属元素对 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 顺酐加氢催化剂催化性能的影响,并探讨了引起活性变化的原因。结果表明,在所有添加组分中 Cr 是唯一既不影响催化剂活性又能提高 GBL 选择性的助剂,但其添加量应不超过 5% (摩尔分数);碱土金属元素和 Mo 对催化剂有毒害作用;添加其他金属元素对催化剂的活性影响不大,但 GBL 的选择性却大幅度下降。

成都有机化学研究所李君等<sup>[6]</sup>采用沉积法,用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub> 等作载体制备了不同载体的 CuO-ZnO 催化剂,该系列催化剂具有较好的活性和较高的 GBL 选择性,其中以 TiO<sub>2</sub> 调变的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作载体最好;还原前活性组分以氧化铜的形式存在,还原后氧化铜被还原为零价铜,而其他组分均以氧化物的形式存在。

华东理工大学卢伟京等<sup>[7]</sup>考察了在 Cu-Ti-Al-O 催化剂中添加 Pd(或 Ni)对活性中心 Cu 的调变作用及对顺酐加氢产物的调控,结果表明 Cu-Ni-Ti-Al-O 是优良的顺酐选择加氢制 GBL 催化剂,催化剂中 Cu 和 Ni 含量的改变会影响加氢产物的分布。当 Cu 含量比 Ni 含量高时产物中出现 1,4-BDO 和 THF;而当 Ni 含量高时 GBL 的选择性可达 100%。添加微量 Pd 可促使活性组分快速彻底地还原,获得尺寸更小和晶格畸变率更大的 CuO 晶粒,使顺酐第三步加氢产物的选择性显著提高。

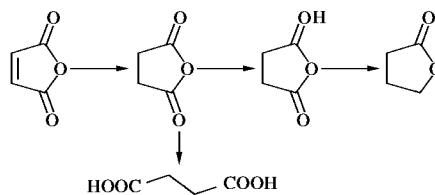
南开大学张书笈等<sup>[8]</sup>以 Cu 为主要活性组分,采用等体积浸渍法制备了一系列催化剂,结果表明,THF 的选择性与载体的性质(如比表面积、孔分布和表面酸性等)有很大关系。添加 ZnO 使 THF 的选择性大幅度下降。以无孔高比表面过渡金属氧化物为载体、铜为活性组分的催化剂对顺酐高压加氢反应

合成 THF 具有良好的活性(转化率 100%)和选择性(近 100%),X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)表明,活性组分与载体间存在着较强的相互作用。另外,他们还研究了催化剂的失活问题,其主要原因是反应过程中的积碳使 Cu 活性中心被掩盖,活性中心减少因而催化活性下降。

### 1.2 顺酐液相加氢催化体系

顺酐液相加氢反应为气-固-液三相反应。北京化工研究院潘曼娟等<sup>[9]</sup>采用共沉淀法制备了负载型镍基催化剂,催化剂的活性评价采用间歇式两步加氢法:在 120℃、5.05 MPa 下反应 2 h,然后升温升压至 280℃、9.5 MPa 下反应 3 h,顺酐 100% 转化,GBL 和 THF 的总选择性不低于 85%。从两步加氢的产物来看,第一步的产物只有 SA,GBL、THF 和其他副产物都在第二步反应后才生成,因而证实了双键加氢速度较快,可在较低的反应温度和压力下完成,而羧基加氢则需要较高温度和压力并伴随有副产物生成。

清华大学贺德华等<sup>[10]</sup>采用浸渍法制备了不同含量和不同载体的镍系和钯系催化剂,考察了活性组分含量和载体对催化剂活性的影响。结果表明,钯系催化剂的加氢活性明显优于负载型镍基催化剂,在 2.5% Pd/C 催化剂上 GBL 的收率为 52.5%。并且以下与 Herrmann 不同的顺酐加氢生成 GBL 的反应路线:



近年来,山西大学现代化学研究所开展了负载型镍基气凝胶催化剂催化顺酐加氢反应的研究工作。采用溶胶-凝胶法结合超临界干燥技术制备了一系列催化剂,考察了镍盐前驱物<sup>[11]</sup>、制备方法<sup>[12]</sup>、镍含量等<sup>[13]</sup>对催化剂催化性能的影响,详细研究了活性组分与载体的相互作用<sup>[14]</sup>,并得出了相应的结论。结果表明,采用溶胶-凝胶法制备的催化剂,活性组分以簇团和微晶两种形式存在,簇团 NiO 是 Ni<sup>2+</sup> 进入到 SiO<sub>2</sub> 三维网络结构中焙烧后所形成的产物,它是顺酐加氢生成 GBL 的活性中心;而微晶 NiO 是顺酐加氢生成 SA 的活性中心。活性组分与载体间的相互作用和 NiO 的存在的形态随镍含量的改变而变化。采用溶胶-凝胶法超临界干燥制备的含镍质量分数为 30% 的催化剂在 180℃、5.0

MPa 下反应 6 h, 顺酐 100% 转化, GBL 的选择性可达 80.16%<sup>[15]</sup>。以硝酸镍为前驱物、SiO<sub>2</sub> 气凝胶为载体, 采用浸渍法制备的含镍质量分数为 13% 的 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂是良好的制备 SA 的加氢催化剂, 在 180℃、3.0 MPa 下反应 3 h, 顺酐 100% 转化, SA 的选择性为 100%。

朱志庆等<sup>[16]</sup>采用沉淀浸渍法制备了 Ni-Mo 负载型催化剂, 研究了 Mo 的引入对顺酐高压液相加氢反应生成 THF 和 1,4-BDO 活性与选择性的影响。结果表明, Mo 的添加能显著提高催化剂的活性和 1,4-BDO 的选择性, XRD 表明 Ni-Mo 在催化剂中形成了固溶体, 金属组分与载体之间存在一定相互作用。林川等<sup>[17]</sup>研究了顺酐在负载型镍钼催化剂上高压液相加氢合成 1,4-BDO 的本征动力学, 建立了顺酐加氢的反应网络, 考察了反应温度、氢气压力对反应速率的影响, 用线性或非线性最小二乘法求取了动力学参数, 得到了有效的动力学模型。

## 2 顺酐均相催化加氢体系的研究进展

顺酐均相加氢反应是催化剂与反应原料溶解于溶剂中, 形成均一体系, 然后与溶解于液相中的氢发生加氢反应。关于顺酐催化加氢的报道中使用均相配位络合催化剂的不多, 其原因可能是均相催化剂存在着价格昂贵且产物与催化剂较难分离等缺点, 但其优点也很明显, 如操作条件温和、产物选择性高以及对活性金属离子的利用率高等。

用于顺酐加氢的均相催化剂中的金属离子, 主要是过渡金属中的贵金属如 Ru、Rh、Pd 等, 另外还有 Ni、Co 等非贵金属, 其配体大多为有机膦。而且使用过渡金属均相配位催化剂催化顺酐加氢反应时, 多为气液相反应。

贺德华等<sup>[18]</sup>采用釜式反应器研究了钌络合物催化剂对顺酐加氢生成 GBL 的催化性能及添加剂对催化剂活性的影响。结果表明, 有机膦配位钌络合物催化剂具有良好的 GBL 生成活性, 添加酸性物质对顺酐加氢生成 GBL 有促进作用。他们还以 RhCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为催化剂考察了溶剂、氢气压力及反应时间对顺酐加氢生成 GBL 选择性的影响。

刘蒲等<sup>[19]</sup>考察了三氯化钨与三苯基膦络合催化剂催化顺酐加氢制备 SA 的活性, 并考察了反应条件对催化剂活性和选择性的影响。结果表明, 该催化剂在三苯基膦与三氯化钨的摩尔比为 10:1 时, SA 的选择性最高, 适当提高反应压力和温度, 延长反应时间可以提高顺酐的转化率, 但对 SA 的选择

性影响较小。另外, 他们<sup>[20]</sup>还通过原位<sup>31</sup>P 核磁共振(<sup>31</sup>P NMR)和红外波谱(IR)进行跟踪测试、Ru-H 活性物种的捕捉及酸碱添加对反应的影响, 证明了 RuCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub> 催化顺酐加氢反应的活性物种为 RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 并提出了顺酐均相催化加氢生成 SA 的反应机理: 首先 RuCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub> 在反应体系中转变为活性物种 RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 然后顺酐以 C=C 双键与 Ru-H 活性物种配位生成络合物, 再在该络合物中进行分子内氢转移形成金属烷基化合物, 该烷基化合物再与氢氧化加成, 还原脱出产物 SA 和 Ru-H 活性物种完成整个催化加氢过程。

李继平等<sup>[21]</sup>在 373 K、1.5 MPa 反应条件下, 考察了具有相同配体和不同过渡金属离子的配合物催化剂的活性, 其催化活性顺序为: RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > FeCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。该系列催化剂的活性顺序刚好与配合物中心金属离子的电离势大小顺序一致。并在室温和大气压力下, 考察了配体和过渡金属离子的络合物催化剂对顺酐氢化制琥珀酸酐的催化活性, 其催化活性顺序为: PdCl<sub>2</sub>(PhCH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub> > RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> > PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≈ RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 证明催化剂的活性与配位金属离子的种类和配体有关。在催化剂与底物摩尔比为 1:20, 以苯为溶剂, 在常压下反应 2 h, 发现活性最高的 PdCl<sub>2</sub>(PhCH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub> 催化剂上琥珀酸酐的产率可达 93.0%。

## 3 展望

随着正丁烷氧化制备顺酐工艺的突破, 生产成本的降低, 顺酐已成为廉价的和供应丰富的原料产品, 由顺酐催化加氢制备高附加值下游产品的研究方兴未艾。但目前所使用的顺酐催化加氢催化剂无论是均相配位络合催化剂还是多相催化剂均存在各自的缺点, 其应用在很大程度上受到限制。因此, 通过引进一些新技术如均相催化剂的多相化、稳控相转移催化或引入一些新材料(如纳米材料)作多相催化剂的载体等手段来研究开发高活性、高选择性、反应条件温和、易于分离且可通过控制影响反应的因素来实现制备不同加氢产物的催化剂是将来顺酐加氢催化剂研发的主要方向。

对于顺酐催化加氢反应机理的研究也是一个重要的研究方向。顺酐是环状不饱和羰基化合物, 其

(下转第 26 页)

半连续法(一步法)。德国曾开发了一种提取茶叶中咖啡因的二步法工艺,即先用干燥的超临界二氧化碳除去茶叶中的芳香物质,继而用潮湿的超临界二氧化碳提取茶叶中的咖啡因,将茶叶再次干燥后,把第一个提取步骤中分离出的香料重新掺入到茶叶中。该工艺操作繁琐,投资高,以及通过减压和降温来分离咖啡因,从经济角度上考虑也存在问题,因为在其后续工序中使二氧化碳再次达到超临界范围,需耗费大量能量。针对上述弊端,德国专利(DE 3415844)首次使一步去除茶叶中咖啡因成为可能,其工艺流程为:在 26 ~ 35 MPa 及 50 ~ 70℃ 的条件下,用潮湿的二氧化碳对含水质量分数为 15% ~ 50% 的茶叶进行萃取,然后在同样压力范围内用活性炭从含有咖啡因的二氧化碳中除去咖啡因,然后回收萃取了茶叶上方的不含咖啡因的二氧化碳,并将茶叶与二氧化碳相分离,然后干燥茶叶。改进后的一步法的萃取时间可以大大缩短,使二氧化碳用量显著降低;而且就茶叶味道及芳香味而言,与在空间上分开进行咖啡因提取和用一种吸收剂分离咖啡因而生产的茶叶在实际上毫无差别<sup>[14]</sup>。

此后,对脱咖啡因加工过程比较成功的改进是 90 年代美国通用食品公司开发的半连续生产工艺<sup>[15-17]</sup>。即将生咖啡预先用水处理,使之含水质量分数为 30% ~ 45%;然后送入萃取器中,从萃取器底部连续不断地输入基本不含咖啡因的超临界二氧化碳流体,随着流体在萃取器的上行,从咖啡豆中

萃取出咖啡因;最后由萃取器顶部排出,并送入水吸收器中,而后基本上不含咖啡因的超临界二氧化碳流体被排出,循环返回到萃取器中;每经过一定周期,便可以卸出基本上脱去咖啡因的部分咖啡豆,同时,将同等卸出量的预装在萃取器顶部吹扬器内已预湿的生咖啡豆装入。其特征是萃取器周期性进出料,使其接近于连续操作,并且在萃取器和吸收器内都有物料与“溶剂”的逆向对流。此工艺提高了操作效率和质量,主要原因是载有咖啡因的超临界二氧化碳流体在即将排出萃取器之前与周期性加入的含有咖啡因的新鲜咖啡豆逆向接触,保持了超临界二氧化碳流体与咖啡豆中咖啡因有着最大的浓度差,使此时超临界二氧化碳流体中所含的咖啡因的浓度至少可达平衡浓度的 40%,较好的可达 70%。

## 2 国内研究进展

在我国,提取咖啡因的主要原料是茶叶。茶叶内含有 300 多种对人体具有保健医疗作用的成分,大体由 4 部分组成:①萜烯类的芳香精油(如乙醛、 $\beta$ -苯乙醇、芳樟醇、香叶醇等);②以咖啡因为主的黄嘌呤类生物碱;③以儿茶素、黄酮素、花青素等有机酸为主的茶多酚(俗称单宁);④富集在茶叶中的有机锌、有机硒等微量元素,各种生物活性酶,众多的维生素族,茶叶脂多糖,类胡萝卜素,茶色素,一般的多糖、氨基酸、蛋白质等。茶叶中许多成分的含量大大高于咖啡因,如茶多酚的含量约为咖啡因含量

(上接第 24 页)

加氢机理的研究可以为  $\alpha$ 、 $\beta$  不饱和羰基化合物的加氢提供参考,也为进一步揭示催化反应本质、设计发现新催化剂提供理论依据。

### 参考文献

- [1] 易国斌,王乐夫,吴超,等.[J].化工进展,2001,20(2):37-39.
- [2] Uwe Herrmann, Gerhard Emig.[J].Ind Eng Chem Res,1997,36:2885-2896.
- [3] 李君,蒋毅,程极源,等.[J].天然气化工,1999,24(4):14-17.
- [4] 沈伟,王玉,吴惊涛,等.[J].石油化工,1992,21(9):571-575.
- [5] 陈庚,沈伟,徐华龙.[J].石油化工,2002,31(10):791-794.
- [6] 李君,蒋毅,程极源,等.[J].燃料化学学报,2000,28(2):189-191.
- [7] 卢伟京,卢冠忠,吕光烈,等.[J].催化学报,2002,23(5):408-412.
- [8] 张书笈,赵维君,邓昌慧,等.[J].精细石油化工,1996,(1):10-13.
- [9] 潘曼娟,杨元一,凌雅君,等.[J].石油化工,1992,21(11):747-751.
- [10] 贺德华,李宜文,袁为民,等.[J].工业催化,1997,5(4):21-25.
- [11] 赵永祥,武志刚,许临萍,等.[J].化学学报,2002,60(4):596-599.
- [12] 赵永祥,武志刚,张临卿,等.[J].分子催化,2001,15(5):369-373.
- [13] 赵永祥,武志刚,许临萍,等.[J].燃料化学学报,2001,29(8):178-181.
- [14] 武志刚,赵永祥,许临萍,等.[J].无机化学学报,2002,18(9):949-952.
- [15] 武志刚,赵永祥,许临萍,等.[J].精细化工,2002,19(9):536-538.
- [16] 朱志庆,吴指南.[J].石油化工,1988,17(11):702-707.
- [17] 林川,吴指南.[J].催化学报,1990,11(2):83-91.
- [18] 贺德华,朱起明,若狭のりこ,等.[J].石油化工,1997,26(7):425-429.
- [19] 刘蒲,高润雄,刘省明,等.[J].分子催化,1997,11(2):149-152.
- [20] 刘蒲,朱卫卫,殷元骥.[J].分子催化,2002,16(4):253-257.
- [21] 李继平,李忠山,冯春梁,等.[J].分子催化,1996,10(6):413-417. ■