

γ -丁内酯合成研究的新进展

杨 骏^{1,2} 郑洪岩¹ 张渊明¹ 唐 渝¹ 朱玉雷²

(1. 暨南大学化学系, 广东 广州 510632;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

摘要: 评述了 γ -丁内酯合成研究的进展, 重点介绍了一些绿色环保的新工艺, 如: 顺酐加氢与 1,4-丁二醇脱氢偶合法、糠醛加氢与 1,4-丁二醇脱氢偶合法以及顺酐超临界 CO_2 流体加氢法等, 在这些新工艺中广泛采用无有毒害的催化剂和溶剂。加氢和脱氢偶合法可将加氢反应的放热用于脱氢反应的供热, 减小了过程的热效应, 可有效避免反应器的局部过热或过冷; 脱氢反应释放的氢可用于加氢反应, 整个过程无氢消耗, 具有能量和原子的经济性, 显著地提高了整个过程的效率。顺酐超临界 CO_2 流体加氢采用无害的溶剂替代昂贵的溶剂, 且催化剂和产物易于分离。指出今后的研究方向是开发具有高效、高选择性的催化剂和新的对环境友好的合成工艺。

关键词: γ -丁内酯; 催化加氢; 催化脱氢

中图分类号: TQ426.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)03-0024-04

Advances in synthesis of γ -butyrolactone

YANG Jun^{1,2}, ZHENG Hong-yan¹, ZHANG Yuan-ming¹, TANG Yu¹, ZHU Yu-lei²

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The advances in synthesis of γ -butyrolactone were reviewed. The emphasis was placed on the novel environment-friendly processes, such as, the coupling process of the maleic anhydride (MA) hydrogenation and 1,4-butanediol dehydrogenation, the coupling process of furfural hydrogenation and 1,4-butanediol dehydrogenation, the hydrogenation of maleic anhydride in supercritical CO_2 , in which harmless catalysts and solvents were widely adopted. In the new coupling process which combine the hydrogenation and dehydrogenation reaction into one catalytic system, the heat released by the hydrogenation reaction can be used for the dehydrogenation reaction, and the H_2 released by the dehydrogenation reaction can be utilized by the hydrogenation reaction, leading to much easier temperature control and more perfect hydrogen mass balance (with hydrogen recycle but no hydrogen supply and release). This process can be carried out in an atomically economic way from the viewpoints of both material and energy utilization, which could significantly improve the efficiency of the process. The hydrogenation of MA in critical CO_2 would be performed with a simple supported catalyst and a harmless solvent thereby accomplishing the goal of green chemistry, further more the catalyst and products are easier separated. It was pointed out that the future study on synthesis of γ -butyrolactone should be mainly concentrated on more efficient and also more selective catalyst, and environment-friendly process.

Key words: γ -butyrolactone; catalytic hydrogenation; catalytic dehydrogenation

γ -丁内酯是一种含五元环的杂环化合物, 具有高的沸点(204℃)和高的溶解能力, 反应性能好, 电导率高, 稳定性好, 使用安全。 γ -丁内酯能溶解各种有机和无机化合物, 常用作溶剂、萃取剂和吸收剂。良好的反应性能使其能发生一系列的开环和不开环的化学反应, 可用于环丙沙星、脑复康、维生素 B₁、聚乙烯基吡咯烷酮等的生产原料, 其中吡咯烷酮可用来生产尼龙单体、增塑剂、地板蜡中乳胶的胶粘剂、化妆品的保湿剂和聚合物的有机溶剂等^[1]。其

稳定的溶解性和电解性, 使其可作为高电导率的特殊溶剂用于锂电池和电器的电解液^[2]。 γ -丁内酯及其衍生物可广泛地用于石油化工、纺织、香料、农药和医药等工业领域, 近来对 γ -丁内酯的需求高速增长, 预计到 2005 年将达到 12 万 t^[3]。

1 γ -丁内酯的合成方法

γ -丁内酯的合成方法有多种^[4], 但实现工业化的主要有 4 种: 以乙炔和甲醛为原料的 Reppe 法; 以

丁二烯为原料的乙酰氧化法;以顺酐为原料的顺酐加氢法;以农产废料为原料的糠醛加氢法。

1929年,德国 BASF 公司开发了以乙炔和甲醛为原料的 Reppe 法,该法分两步进行,乙炔和甲醛反应先生成 1,4-丁二醇,然后 1,4-丁二醇经催化脱氢得 γ -丁内酯。目前美国和欧洲都普遍采用此法,具有万吨级生产规模,1992年美国约 90%的 1,4-丁二醇是由该法合成^[5]。该法主要采用 Cu 基催化剂,添加 Zn、Al、Cr、Mn 等助剂以提高催化剂的活性和产物选择性。其催化剂技术成熟,价格便宜,使用寿命长,特别是该法不受氢源的限制,生产规模可大可小。但也存在反应条件苛刻,需要多步反应,使用易爆的甲烷及致癌物甲醛作为原料等缺点。糠醛加氢法的原料糠醛产自农作物,受自然条件的制约,价格和供应很不稳定,故糠醛加氢法目前仅剩美国 QuakerOats 公司仍用于生产。丁二烯乙酰氧化法的工艺流程长,投资大,设备防腐要求高,因而竞争力不强。20世纪 60年代,日本开发了以顺酐为原料制备 γ -丁内酯的新工艺,该法同时生成 γ -丁内酯、1,4-丁二醇和四氢呋喃等 3 种化学品,可通过催化剂及操作条件的选择控制产物的比例,工艺弹性大。下面笔者主要介绍以顺酐及 1,4-丁二醇为原料的 γ -丁内酯合成方法研究的一些新进展。

2 顺酐加氢法

顺酐加氢法是一具有开发和应用前景的生产工艺。该法以顺酐及衍生物为原料,通过工艺条件的选择,可控制合成不同的加氢产物,如 γ -丁内酯、1,4-丁二醇和四氢呋喃等。近来随着正丁烷氧化制顺酐工艺的发展,如大型流化床和移动氧化技术的采用等,大幅降低了顺酐的生产成本,使顺酐加氢法合成工艺越来越具有竞争力。顺酐加氢可以在不同的反应体系中进行,从催化剂角度有均相和多相催化体系,其中多相催化体系又可分为气相、液相和超临界流体相几种。

2.1 顺酐气相加氢

顺酐及其衍生物采用多相催化剂,可在气相和液相条件下反应,对该过程的研究虽然很多,但公开发表的文章非常有限,主要是以专利的形式公开^[6-10]。

顺酐气相加氢是将气化后的顺酐和氢气混合物,在 Cu 系催化剂作用下加氢生成 γ -丁内酯和少量的四氢呋喃。美国 ISP 公司、标准石油公司以及日本三菱化成公司等对该过程做了大量的研究工

作,开发了一系列催化剂,如 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等^[11-12]。该过程具有反应物转化率高、反应压力低、产物与催化剂易于分离的优点,但存在反应温度高、目的产物选择性差和采用有机溶剂的缺点。为此,有研究者开发了新的工艺路线,即顺酐酯化加氢法。在加氢前先进行顺酐的酯化反应,使顺酐转化为顺丁烯二酸酯,酯化产物经蒸馏除去水和醇,气化后加氢反应,这样可以在温和的反应条件下(464~523 K 和 3~5 MPa)加氢^[13-14]。1986年英国的 Davy McKee 公司将该技术用于商业生产,操作条件为:473 K、3.0~4.5 MPa 和高氢/酯比。与顺酐的直接加氢法相比,酯化后又水解,工艺流程复杂。

传统的顺酐加氢催化剂常采用 Cu-Cr 系催化剂^[10,12-13,15-17],随着人们对环境保护的日益重视,由于 Cr^{6+} 的毒性,含铬催化剂的使用越来越难,人们开始寻找可能的绿色替代催化剂。有专利文献报道含 Zn 的催化剂有望作为含 Cr 催化剂的替代物^[18-20]。Castiglioni 等^[21]开发了无铬的 Cu-Zn-Al 催化剂,通过比较 Cu-Zn-Al 和 Cu-Zn-Cr 催化剂的活性,发现前者优于后者。最优的催化剂含 Al 24%、Cu/Zn 原子比 = 0.5,在 548 K、0.1 MPa 下,顺酐转化率 100%,目的产物 γ -丁内酯的选择性高达 96%。由于该过程避免了使用危险的原料和含铬的催化剂,因而被认为是绿色和经济的工艺路线。

李君等^[22]考察了一系列载体,如 Al_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$,负载型 Cu-Zn 催化剂的顺酐气相加氢催化性能,结果表明该系列催化剂具有好的催化活性和 γ -丁内酯的选择性,其中以 TiO_2 调变 Al_2O_3 为载体的催化性能最优。他们^[23]还研究了不同 Cu/Zn 原子比和催化剂焙烧温度等对 Cu-Zn/ Al_2O_3 催化剂加氢性能的影响。结果表明,二价阳离子 Zn^{2+} 可以部分取代 Cu^{2+} 形成尖晶石型晶相,具有好的顺酐加氢活性,在 543 K 下,顺酐转化率 100%, γ -丁内酯选择性超过 80%。

2.2 顺酐液相加氢

1971年日本三菱化成公司采用顺酐液相加氢技术建成第一个年产千吨级的工业装置。其工艺包括催化加氢反应和粗产品精制两大部分。顺酐、氢气和作为溶剂的 γ -丁内酯通入含 Ni 及其他金属催化剂的反应器中,于 200℃、6~10 MPa 条件下进行。比利时 UCB 公司公开了以顺酐为原料,选择性地还原生产 γ -丁内酯的专利技术,其反应温度 235℃,反应压力 0.96 MPa,顺酐的转化率和 γ -丁内酯的

选择性均为 95%^[1]。在国内,清华大学、北京化工研究院和山西大学等研究部门,采用不同的负载型 Ni 催化剂进行顺酐液相加氢,获得了较高的目的产物 γ -丁内酯的选择性^[24]。

2.3 顺酐在超临界二氧化碳流体中加氢

2002 年 Pillar 等^[25-26]提出在超临界 CO₂ 流体介质中进行顺酐加氢的新路径。他们认为传统的顺酐气相和液相加氢过程存在一些问题,例如:气相加氢反应催化反应活性虽高,但由于副产物(如丁醇和丁酸等)较多,难于获得高的 γ -丁内酯选择性,且加氢反应的强放热移出慢,易导致反应温度的失控;液相反应是催化剂催化溶解在溶剂中的反应,受到传质限制,且采用昂贵的溶剂,如聚乙二醇和乙二醇二甲醚等。采用超临界 CO₂ 流体作为反应介质可有效地解决上述问题。他们在 1% Pt/Al₂O₃ 催化剂上考察了反应温度、压力和共溶剂等对顺酐加氢反应的影响,并与传统的液相加氢过程进行了比较。实验结果表明,不加 CO₂ 的液相加氢,顺酐主要选择性地生成丁二酸酐,加入压力为 12 MPa 的 CO₂ 后 γ -丁内酯的选择性略有增加,但主要产物仍是丁二酸酐;反应温度和压力对目的产物的选择性影响很灵敏。在 473 K、12 MPa CO₂ 及 2.1 MPa H₂, 不加任何共溶剂条件下,顺酐转化率 100%, γ -丁内酯选择性大于 80%。

2.4 顺酐均相催化加氢

顺酐均相催化加氢的文献报道相对较少,其可能原因是均相络合物存在价格昂贵且与催化剂分离困难等缺点,但其具有操作条件温和和产物选择性强等优点。均相催化加氢虽然与多相催化加氢相比有明显高的产物 γ -丁内酯选择性,但从技术的角度看,仍然存在催化剂活性较低,及很多 Ru 络合物催化剂还含有会腐蚀反应设备的卤素原子等缺点。国内有清华大学和中国科学院兰州化学物理研究所等对该法进行过很多研究,这在武志刚等最近的综述中曾有介绍^[24]。

Hara 等^[3,27]研究了顺酐在 Ru 络合物催化剂上的均相加氢,反应分两步进行,第一步是顺酐加氢生成丁酸酐,第二步是丁酸酐加氢转化为 γ -丁内酯。第一步较为容易,采用负载 Pd 催化剂在 0.5 MPa 反应,技术的关键在于第二步。为此,他们采用廉价的合成路线制备了阳离子的 Ru 络合物催化剂,避免了使用以往常用的大量昂贵试剂,如银盐和正碳离子盐等。在 200℃、氢压 1 MPa 条件下,催化丁酸酐加氢,转化率超过 90%,而目的产物 γ -丁内酯的选

择性高达 97%。与采用 Cu 基催化剂的气相加氢相比,采用均相 Ru 络合物催化剂的液相加氢的 γ -丁内酯具有更高的纯度。该技术已在 1997 年商业化,1 万 t/a γ -丁内酯的工厂自投产以来运行正常。该过程是应用均相催化剂进行商业规模生产 γ -丁内酯,也是首例应用 Ru 络合物催化剂生产 1 万 t/a 以上规模化学品。

3 偶合法制 γ -丁内酯

3.1 顺酐加氢和 1,4-丁二醇脱氢偶合

朱玉雷等^[28]开发了顺酐加氢和 1,4-丁二醇脱氢偶合一体化常压制 γ -丁内酯的新工艺。该法将传统的 1,4-丁二醇脱氢法制 γ -丁内酯和顺酐加氢法制 γ -丁内酯 2 条路线偶合。顺酐加氢为强放热反应(-211 kJ/mol),而丁二醇脱氢为吸热反应(61.6 kJ/mol),两者偶合后,顺酐加氢释放的反应热可作为 1,4-丁二醇脱氢供热;1,4-丁二醇脱氢法释放的 H₂ 可用于顺酐加氢。由此可见,与单一过程相比,偶合法显著提高了过程的热稳定性,有效地缓解了强放热和吸热反应易产生的反应器局部过热或过冷,提高了热利用率;氢的有效利用,减少了过程的氢耗(整个过程氢耗为零),提高了整个过程的效率。

他们采用 Cu-Zn 催化剂,在 220℃、0.1 MPa、液时空速 = 0.25 h⁻¹ 条件下反应,顺酐和丁二醇的转化率 100%, γ -丁内酯的选择性 98%。与顺酐单独加氢相比,偶合法显著降低了反应温度(约 30 ~ 50℃),且大大提高了目的产物 γ -丁内酯的选择性。这是因为 1,4-丁二醇脱氢导致催化剂表面的富氢促进了顺酐加氢。该方法热、原料及氢利用率高,具有经济和绿色环保方面的优势。

3.2 糠醛加氢与 1,4-丁二醇脱氢偶合

朱玉雷等^[29]将传统的 1,4-丁二醇脱氢法制 γ -丁内酯和糠醛加氢法制 2-甲基咪唑 2 条路线偶合,开发了糠醛加氢和 1,4-丁二醇脱氢偶合一体化常压下制 γ -丁内酯的新工艺。其中偶合反应的产物之一,即 2-甲基咪唑是一种重要的有机化工中间体,广泛应用于医药、农药等方面,尤其在医药工业中,2-甲基咪唑可用于制取维生素 B₁、磷酸氯喹和磷酸伯氨喹等多种药物。20 世纪 80 年代以前,2-甲基咪唑主要通过 1,3-戊二烯催化氧化得到;80 年代以后,主要采用糠醛加氢制 2-甲基咪唑。我国是个农业大国,年产糠醛 5 万 t 左右,其中大部分作为廉价原料出口,因此由糠醛加氢制 2-甲基咪唑更适合我国国情,具有良好的工业前景。将 1,4-丁二醇

脱氢法释放的 H_2 用于加氢,将糠醛加氢释放的反应热,作为 1,4-丁二醇脱氢供热,可以获得最优的热和氢利用,增加反应的可控制性。

朱玉雷等采用 Cu-Zn 催化剂,在 0.1 MPa、液时空速 = $0.1 h^{-1}$ 反应条件下,考察了反应温度对偶合反应的影响,并与单独的糠醛加氢和 1,4-丁二醇脱氢反应进行了对比。结果表明,糠醛在偶合反应共产 γ -丁内酯的情况下仍保持 100% 的转化率,其生成目的产物 2-甲基咪喃的选择性显著提高。反应温度 210℃ 时,2-甲基咪喃的选择性增加 8%,反应温度 190℃ 时,2-甲基咪喃的选择性增加更大 (15.6%)。

总之,随着 γ -丁内酯需求的高速增长,对其合成的研究方兴未艾。但随着世界各国对环境保护的日益重视,在新过程开发中一个必须考虑的问题就是其对环境的影响。因此,如何开发高效、高选择性催化剂及新的绿色技术工艺,将是今后研究的主要方向。

参考文献

- [1] 周寿祖. [J]. 化工技术经济, 2000, 18(6): 25 - 27.
- [2] Chagnes A, Allouchi H, Carre B. [J]. J Appl Electrochem, 2003, 33(7): 589 - 595.
- [3] Hara Y, Takahashi K. [J]. Catal Surveys from Japan, 2002, 6(1 - 2): 73 - 78.
- [4] 林衍华, 骆有寿. [J]. 现代化工, 1997, 17(1): 43 - 44.
- [5] Herrmann U, Emig G. [J]. IEC Res, 1997, 36(8): 2885 - 2896.
- [6] ISP Investments Inc. Activated catalyst for the vapor phase hydrogenation of maleic anhydride to gamma-butyrolactone in high conversion and high selectivity [P]. US 5122495, 1992 - 06 - 16.
- [7] BASF AG. Process for the production of 1, 4-butanediol [P]. EP 447963, 1991 - 12 - 17.
- [8] Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation. Hydrogenation with Cu-Al-X catalysts [P]. US 5142067, 1992 - 08 - 25.
- [9] Standard Oil Co Ohio. Vapor-phase hydrogenation of maleic anhydride to tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone [P]. EP 322140, 1989 - 06 - 28.
- [10] Davy McKee London. Catalyst [P]. EP 0301853, 1989 - 02 - 01.
- [11] 王海京. [J]. 石油化工, 2002, 31(11): 917 - 921.
- [12] Messori M, Vaccari A. [J]. J Catal, 1994, 150(1): 177 - 185.
- [13] Davy McKee Ltd. Process for the production of butane-1, 4-diol [P]. US 4584419, 1986 - 04 - 22.
- [14] Schlander J H, Turek T. [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(4): 1264 - 1270.
- [15] Castiglioni G L, Gazzano M, Stefani G, et al. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical III [M]. Amsterdam: Elsevier, 1993. 275.
- [16] Castiglioni G L, Vaccari A, Fierro G, et al. [J]. Appl Catal A: General, 1995, 123(1): 123.
- [17] Castiglioni G L, Fumagalli A, Lancia R, et al. [J]. Chem Ind (London), 1993, 11: 510.
- [18] ISP Investments Inc. Process for the production of gamma butyrolactone THF in predetermined amounts [P]. US 5149836, 1992 - 09 - 22.
- [19] Engelhard Corporation. Hydrogenation catalyst, process for preparing and process of using said catalyst [P]. US 5155086, 1992 - 10 - 13.
- [20] Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation. Hydrogenation with Cu-Al catalysts [P]. US 5191091, 1993 - 03 - 02.
- [21] Castiglioni G L, Ferrari M, Guercio A, et al. [J]. Catal Today, 1996, 27(1 - 2): 181 - 186.
- [22] 李君, 蒋毅, 程极源, 等. [J]. 燃料化学学报, 2000, 28(2): 189 - 191.
- [23] 李君, 蒋毅, 程极源, 等. [J]. 应用化学, 2000, 17(4): 379 - 382.
- [24] 武志刚, 赵永祥, 董海临, 等. [J]. 现代化工, 2003, 23(3): 22 - 24.
- [25] Pillar U R, Sahle-Demessie E. [J]. Chem Commun, 2002, (5): 422 - 423.
- [26] Pillar U R, Sahle-Demessie E, Young D. [J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 43(2): 131 - 138.
- [27] Hara Y, Kuaska H, Inagaki H, et al. [J]. J Catal, 2000, 194(2): 188 - 197.
- [28] Zhu Y L, Wu G S, et al. [J]. Chem Comm, 2002, (3): 254 - 255.
- [29] Zhu Y L, Xiang H W, Li Y W, et al. [J]. New J Chem, 2003, 27(2): 208 - 210. ■
- [30] 杨云. [J]. 广西化工, 1999, 28(1): 26 - 29.
- [31] Benkhedda J, Jaubert J-N, Barth D, L. et al. [J]. J Chem Eng Data, 2000, 45(4): 650 - 653.
- [32] Zunkeller H J, Steinweg B, Bart H J. [J]. Chemie Ingenieur Technik, 1996, 68(9): 1152 - 1158.
- [33] Serbezov Atanas, Sotirchos Stratis V. [J]. Adsorption, 1998, 4(2): 93 - 111.
- [34] Liu Yujun, Delgado Javier, Ritter James A. [J]. Adsorption, 1998, 4(3 - 4): 337 - 344. ■

(上接第 23 页)

- [25] Do D D, Do H D. [J]. Adsorption, 2001, 7(3): 187 - 209.
- [26] Ritter J, Yang R. [J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30: 1023 - 1032.
- [27] Sußebach W D. Untersuchungen zur druckwechseladsorption von organischen dämpfen an aktivkohle [R]. Diplomarbeit, Bochum: Universitaet Bochum, 1997.
- [28] 陈健, 古共伟, 鄧豫川. [J]. 化工进展, 1998, 17(1): 34 - 37.
- [29] 陈运璞, 张永春, 郭敬杭, 等. [J]. 低温与特气, 2002, 20(6): 4 - 9.