

顺酐常压催化加氢制 γ -丁内酯

李 君 蒋 毅 程极源* 王华明

(中国科学院成都有机化学研究所天然气开放实验室 成都 610041)

摘 要 探讨了一系列价格低廉的顺酐加氢制 γ -丁内酯的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并运用 XRD、TPR 等技术对催化剂活性与物理性能的关系进行了探讨,结果表明,不同的 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$,不同的焙烧温度可形成不同的比表面积、孔容、孔半径和不同的晶格缺陷,从而具有不同的催化活性和选择性。

关键词 顺丁烯二酸酐, γ -丁内酯,催化加氢

中图分类号: O621.2

近年来,由于正丁烷氧化制顺酐(顺丁烯二酸酐)实现了大规模的工业生产,使得顺酐的生产成本变得低廉^[1],从顺酐催化加氢制造 γ -丁内酯、1,4-丁二醇以及四氢呋喃等技术路线受到极大的关注^[2]。 γ -丁内酯是很重要的有机化学品,在石油化工、医药、染料及农药等方面应用广泛,近年来在合成吡咯烷酮系列产品中用量甚大,并且 γ -丁内酯是一种性能优良的高沸点溶剂,具有高导电性、强溶解性和高稳定性等优点。 γ -丁内酯的制造方法主要有 Reppe 法、丁二醇脱氢环化法、糠醛法、顺酐加氢法(直接加氢或酯化加氢法)。其中顺酐加氢法近年才开发研究,是最具发展前景的方法^[3]。顺酐催化加氢开发其下游产品已引起人们注意,但研究多以专利形式报道^[4,5]。本文考察了工业上应用较多的价格低廉的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,发现不同的 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$,不同的比表面积、孔容,其活性不同;并采用 XRD、TPR 技术对催化剂活性与物理性能的关系进行了探讨。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

所用顺酐(MAH)、 γ -丁内酯(V-BL)(崇州有机化工厂提供),纯度 > 99.5%, H_2 纯度 > 99.7%。其它试剂均为分析纯。

1、3、4 催化剂均采用共沉淀法制取。将不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 配比的混合溶液置于 338 K 水浴中预热,在搅拌下逐渐加入化学计量的 Na_2CO_3 溶液使之沉淀,沉淀结束后溶液 pH 值保持在 7 左右,15 min 后过滤,用水洗涤至检测不出 Na^+ 为止;然后与一定量的铝胶粉末混合,所得混合物在 373 K 干燥 6 h,623 K 焙烧 2 h 而制成催化剂前驱物。2 催化剂是在 1 催化剂的基础上再浸渍 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 混合溶液(采用干浸法),373 K 干燥 6 h,623 K 焙烧 2 h 而成。5、6、7、8 催化剂是将 3 催化剂分别在 673 K 焙烧 1 h、2 h,723 K 焙烧 1 h、773 K 焙烧 1 h 而制得。

1.2 催化剂表征与活性考察

日本理学 D/max-rA 12KW 转靶 X 射线衍射仪, Cu 靶/石墨单色器,步进扫描, X-Y 描绘仪作图。TPR 实验装置包括色谱仪、反应炉、程序升温控制系统和记录仪。将 20 mg 催化

(ϕ 0.300~0.995 mm)装入反应炉,通入流速为 20 mL/min 的混合气 ($V(\text{H}_2):V(\text{N}_2)=3:97$)吹扫 30 min,进行还原,升温速率为 10 K/min,用热导池检测混合气中 H_2 含量的变化.反应采用常压固定床流动法,反应管为长 150 mm,内径 17 mm 硬质玻璃管. 催化剂装入量为 8 mL,用不同浓度的 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 气从 353 K 到 503 K 按一定程序升温还原 9 h 左右,升温至反应温度,顺酐溶于 V 丁内酯配成质量分数为 5% 的溶液进行反应. 产物经冷凝后采样,采用上海分析仪器厂生产的 103 型气相分析仪分析产物,热导池检测,色谱柱为 Porapak-Q(乙基乙烯苯-二乙烯苯共聚);数据分析采用 CDM C-1CX 型色谱数据处理机.

2 结果与讨论

2.1 不同 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 催化剂对顺酐加氢活性的影响

表 1 是不同 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 催化剂的活性结果. 研究表明 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 在较大摩尔比范围内 Cu/Zn 催化剂对顺酐加氢都有较好的活性. $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 从 0.93 增加到 6.77,催化剂活性都较好,转化率为 100%,V 丁内酯收率随 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 增加而增加(但 3[#] 催化剂例外,可能是由于其比表面积、孔半径过小,因而选择性低),醇含量下降. 其中以 4[#] 催化剂的活性和选择性为最好. Castiglioni 等^[6]曾认为在铜含量较高的共沉淀氧化物中,二价阳离子(如 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等)可以部分取代 Cu^{2+} ,形成尖晶石型晶相,因而具有加氢活性. 因此 Cu 含量越高,可能被 Zn^{2+} 取代而产生尖晶石型晶相就越多,活性和选择性就越高.

Tab. 1 The effect of the $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ of catalyst on MAH hydrogenation^a

Catalyst	$n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$	Conversion/%	Product distribution/%		
			V-BL	Alcohol ^b	Acid ^c
1 [#]	0.93	100	82.21	2.55	0.09
2 [#]	1.00	100	83.53	1.03	2.39
3 [#]	1.30	100	76.96	4.71	0.00
4 [#]	6.77	100	86.22	0.89	1.34

a. Reaction conditions $n(\text{H}_2)/n(\text{MAH})=18$, $T=543\text{ K}$, space velocity of MAH 0.4 h^{-1} ; b. Total amount of propanol and butanol; c. Total amount of propionic acid and butyric acid. MAH maleic anhydride, V-BL V-butyl lactone.

2.2 不同焙烧温度对催化剂加氢活性的影响

本文在顺酐加氢反应研究中发现,同一催化剂在反应后重新还原再反应,活性和选择性都比第 1 次好,推测焙烧温度对反应活性有影响. 将催化剂分别还原后进行活性考察结果表明,催化剂焙烧温度从 623 K 到 673 K, V 丁内酯收率升高,当大于 673 K 时 V 丁内酯收率略有下降(表 2). 这可能是在 673 K 温度下 Zn^{2+} 更容易取代 Cu^{2+} 形成更多的尖晶石相,同时又能保持更大的比表面积和孔径;温度再高则导致催化剂比表面积和孔半径减小.

Tab. 2 The effect of calcining temperature of catalysts on catalytic activity

Catalyst	Calcining temperature /K	Conversion/%	Product distribution/%		
			V-BL	Alcohol	Acid
3 [#]	623 K (2 h)	100	77.16	2.63	—
5 [#]	623 K (2 h)+ 673 K (1 h)	100	80.57	1.58	1.20
6 [#]	623 K (2 h)+ 673 K (2 h)	100	80.83	1.51	1.29
7 [#]	623 K (2 h)+ 723 K (1 h)	100	80.33	1.64	1.10
8 [#]	623 K (2 h)+ 773 K (1 h)	100	80.42	1.61	1.30

$n(\text{Cu})/n(\text{Zn})=1.30$. The reaction conditions and abbrs. See Tab. 1.

2.3 催化剂比表面积、孔结构对加氢活性的影响

表 3 为催化剂的表面性质与顺酐加氢活性关系测试结果,催化剂是相同组分在不同温度焙烧而制得的. 表 3 数据揭示了随焙烧温度在一定范围升高,催化剂比表面积、孔容、孔半径增大,其加氢活性和选择性也提高,焙烧温度过高,比表面积又减小. 分析表明孔径在 2~10 nm 对比表面积贡献最大,有利于 V-丁内酯的生成. 孔径过大,比表面积减小,反应物分子容易出入,使加氢活性不够,中间产物多,V-丁内酯选择性低;孔径过小,虽然有较大表面积,但有效表面积减小,并且反应物分子不易进入孔中,从而使活性降低,并且产物分子不易出来,发生深度加氢,造成选择性降低.

Tab. 3 Relationship between surface characters and catalytic activity of the catalyst in hydrogenation of maleic anhydride

Catalyst	$S/(m^2 \cdot g^{-1})$	Average pore size/nm	Pore Volume/($mL \cdot g^{-1}$)	V-BL content/%
3	57.14	6.7	0.14	76.96
5	68.02	7.2	0.18	80.57
6	64.58	7.6	0.19	80.83
7	57.76	9.5	0.21	80.33

2.4 XRD 及 TPR

图 1 是催化剂的 TPR 图,可以看出随 CuO 质量分数的增加,其还原峰有向高温方向移动的趋势,耗 H₂ 量也随之增加. 对 3# 催化剂,其 CuO 质量分数和还原峰面积都比 1#、2# 大,但其还原峰温却小于 2# 催化剂. 这可能是 3# 催化剂比表面积最小,表面 CuO 分散得不好,聚集较多,与 Al₂O₃ 或 ZnO 的相互作用就较弱,因此较易还原. 这也说明催化剂活性不仅与 Cu 组分含量有关,比表面积、孔结构也是关键因素.

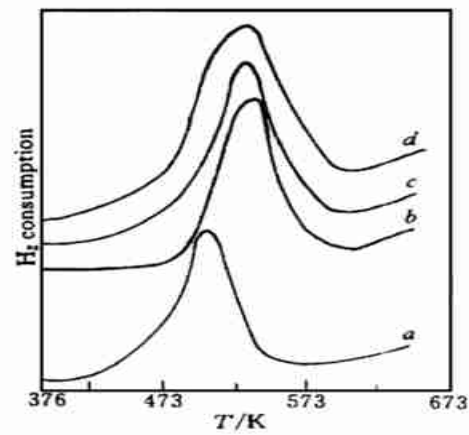


Fig. 1 TPR profiles of Cu/ZnO/Al₂O₃
k(CuO) %: a. 40.20;
b. 43.03; c. 47.41; d. 65.75

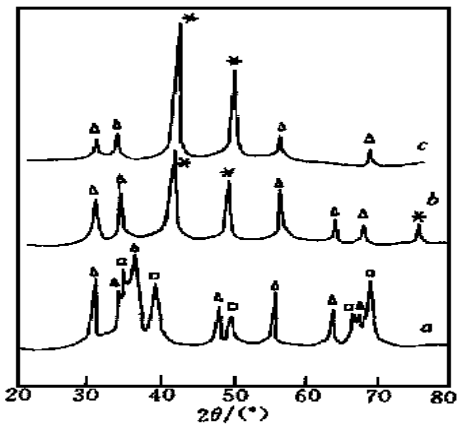


Fig. 2 XRD patterns of Cu/Zn/Al₂O₃
a. 2# catalyst(before reduction);
b. 2# catalyst(after reduction);
c. 4# catalyst(after reduction);
* Cu₂O; △ ZnO; □ CuO

图 2 是 XRD 物相分析,表明催化剂在还原前,各金属均以氧化态形式存在(由于 Al₂O₃ 以无定形态存在,谱图上未表现出其特征峰),还原后铜组分只表现出单质晶相 Cu 的特征峰,

说明 CuO 已全部还原为单质 Cu; ZnO 晶相未发生变化. 氧化态和还原态都未出现新的化合态. 为了考察铜含量不同时的还原情况, 把 2、4 催化剂还原后的 XRD 谱图作比较, 发现 CuO 都全部还原, 因此可以证实 TPR 实验中 3 催化剂还原后得到的 Cu 确实比 1、2 催化剂的多 (前者 CuO 含量比后两者高), 但活性却不如后两者, 说明该催化剂在顺酐加氢制 γ -丁内酯所表现的活性和选择性不仅仅与 Cu 质量分数有关, 而且与比表面积、孔径也有关系, 甚至主要因素.

参 考 文 献

- 1 杨林森 (YANG Lin-Sen). 化工进展 (Huangong Jinzhan), 1990, (4): 21
- 2 Harris N, Tuck M W. Hydr Proc, 1990, (5): 79
- 3 孙荫辉 (SUN Yin-Hui). 现代化工 (Xiandai Huangong), 1991, (3): 22
- 4 Takamasa F, Noriko W, Tokuka G, et al. JP 06135952, JP 135953, 1994
- 5 Hiroyuki S, Atsushi F, Takashi O, et al. JP 0753539, 1995
- 6 Castiglioni G L, Fumagalli C, Lancia R, et al. Chem Indu, 1993, 13 510

Catalytic Hydrogenation of Maleic Anhydride to γ -Butyrolactone Under Atmospheric Pressure

LI Jun, JIANG Yi, CHENG Ji-Yuan*, WANG Hua-Ming

(Laboratory of Natural Gas Chemistry, Chengdu Institute of Organic Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts with different compositions were prepared for hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone at atmospheric pressure. Results showed that the difference in activity and selectivity of the catalysts was in relation to the molar ratio of Cu to Zn and calcining temperature of the catalysts in preparation, which affected the surface characters and amount of spinel-type phase. XRD and TPR techniques have been used to investigate the experimental results.

Keywords maleic anhydride, γ -butyrolactone, catalytic hydrogenation