

# $\gamma$ -丁内酯制备进展及其沸点特征

吴红升<sup>1</sup>, 吴刚<sup>2</sup>, 孙开进<sup>3</sup>

- (1. 江苏省阜宁经济开发区管理委员会, 江苏 阜宁 224400;  
2. 江苏科易达环保科技有限公司, 江苏 盐城 224051;  
3. 盐城工业职业技术学院 九洲药学院, 江苏 盐城 224042)

**摘要:**介绍了  $\gamma$ -丁内酯的典型制备方法及其在精细化学品制备中的应用, 并通过对不同制备方法特点的分析, 指出将顺酐催化氢化法和 1,4-丁二醇或四氢呋喃催化脱氢法进行有效耦合是  $\gamma$ -丁内酯生产工艺的开发重点。根据不同外压下  $\gamma$ -丁内酯的沸点, 通过 Exponential Decay (Third order) 非线性回归方法建立其沸点与外压的关联式:  $T_b = 501.342\ 22 - 81.185\ 73e^{-2.139\ 36P} - 50.549\ 34e^{-0.181\ 50P} - 106.832\ 17e^{-0.014\ 638P}$ , 该方程的相关系数为  $R^2 = 0.999\ 94$ , 从而更好地实现了  $\gamma$ -丁内酯的产品质量控制。

**关键词:**  $\gamma$ -丁内酯; 沸点; 外压; 非线性回归

**中图分类号:** TQ251.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-5322(2016)03-0063-06

$\gamma$ -丁内酯, 又称 1,4-丁内酯、4-羟基丁酸内酯, 为一种具有芳香气味的无色油状液体<sup>[1]</sup>。 $\gamma$ -丁内酯能与水混溶, 可溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙醚和苯中, 但在脂肪烃中的溶解度较小;  $\gamma$ -丁内酯可随水蒸气挥发, 在热碱溶液中可发生分解, 在中性介质中有较好的稳定性<sup>[2]</sup>;  $\gamma$ -丁内酯遇明火容易燃烧, 在高温条件下可发生分子间的聚合, 同时还能分解并形成有毒和辛辣味的刺激性烟雾<sup>[3]</sup>。

作为中间体,  $\gamma$ -丁内酯已广泛应用于聚乙烯吡咯烷酮、DL-甲硫氨酸、六氢吡啶、苯丁酸和硫代乙酸等精细有机化学品, 环丙沙星、脑复康、干扰素和维生素等医药, 吡啶丁酸、氯苯氧基丁酸类除莠剂等农用化学品, 及酒类香料的合成<sup>[3-5]</sup>。作为一种溶解性强、电学性能和稳定性好及使用安全的高沸点溶剂,  $\gamma$ -丁内酯对大多数低分子聚合物及部分高分子聚合物具有良好的溶解性能, 可以作为聚丙烯腈、乙酸纤维、聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯等树脂的溶剂用于无苯涂料的制备, 作为抽提剂用于丁二烯、芳烃、高级润滑脂的抽提, 并且可代替强腐蚀性酸液用作电池电解

质<sup>[3-5]</sup>。 $\gamma$ -丁内酯可用于气相色谱固定液用于分离分析烃类及各种含氧化合物和永久性气体。在化纤行业中,  $\gamma$ -丁内酯可用作丙烯腈纤维的纺丝溶剂, 也可作为羊毛、尼龙、丙烯腈等纤维的染色助剂<sup>[5]</sup>。

本文主要对  $\gamma$ -丁内酯的典型制备方法及其各自特点进行分析, 并提出今后  $\gamma$ -丁内酯生产工艺的开发重点; 同时, 结合减压精馏法分离  $\gamma$ -丁内酯的工艺要求, 根据不同外压下  $\gamma$ -丁内酯的沸点数据建立其沸点与外压的数学关联式。

## 1 $\gamma$ -丁内酯的典型制备方法及其进展

$\gamma$ -丁内酯的制备方法主要有呋喃甲醛法、四氢呋喃法、顺酐法、1,4-丁二醇法、环丁酮法、烯丙醇法、3-氰基丙醇法等。

### 1.1 呋喃甲醛法制备 $\gamma$ -丁内酯

呋喃甲醛法制备  $\gamma$ -丁内酯的本质是呋喃甲醛在高温条件下以铬酸盐等为催化剂进行催化脱羧得到呋喃, 再在 RaneyNi 等催化下进行催化氢化得到四氢呋喃, 最后在铜基催化剂存在下进行

收稿日期: 2016-06-24

基金项目: 江苏省产学研联合创新资金资助研究项目 (BY2015059-02)

作者简介: 吴红升 (1982—), 男, 江苏阜宁人, 助理工程师, 主要研究方向为应用化学技术开发和管理。

催化氧化得到  $\gamma$ -丁内酯<sup>[5]</sup>。该法是较早开发成功的用于制备  $\gamma$ -丁内酯的方法,但由于在实际生产中至少涉及三步反应,在石油化工技术不断进步的今天,用这种方法制备  $\gamma$ -丁内酯的成本与基于普通石油化工产品为原料制备  $\gamma$ -丁内酯的成本相比已经越来越不具有竞争力,因而在目前实际生产  $\gamma$ -丁内酯的工艺中,这种方法已经被完全淘汰。

### 1.2 四氢呋喃法制备 $\gamma$ -丁内酯

四氢呋喃作为  $\gamma$ -丁内酯的前驱体,可以通过氧化转化为  $\gamma$ -丁内酯,涉及的氧化方法有催化氧化和化学氧化等。

Amati 等<sup>[6]</sup>报道了在  $\text{Br}_2$  或  $\text{HBr}$  存在下用过氧化氢氧化四氢呋喃制备  $\gamma$ -丁内酯的工艺及其反应机理,结果表明:当氧化反应时间为 1.0 h 时,四氢呋喃的转化率为 34.2%,而  $\gamma$ -丁内酯的选择性为 98%;当氧化反应时间为 2.0 h 时,四氢呋喃的转化率为 64.6%,而  $\gamma$ -丁内酯的选择性降为 87%。Metsger 等<sup>[7]</sup>研究了用溴酸钾或溴酸钠为氧化剂在室温下对四氢呋喃的氧化行为,结果表明:溴酸钾或溴酸钠作为氧化剂能够使四氢呋喃以 71% 的转化率转化为  $\gamma$ -丁内酯,同时副产丁二酸。

Reetz 等<sup>[8]</sup>研究了分子氧对四氢呋喃的氧化行为,结果表明:当以乙酰丙酮钴(Ⅲ)为催化剂时,四氢呋喃能够以 29% 的转化率转化为  $\gamma$ -丁内酯,同时副产 2-羟基呋喃。Negele 等<sup>[9]</sup>研究了 4-硝基吡啶氟硼酸季铵盐对四氢呋喃的光催化氧化行为,结果表明:在室温条件下四氢呋喃能以 34% 的转化率转化为  $\gamma$ -丁内酯,同时以 48% 的收率得到 2,2-八氢联呋喃。

### 1.3 顺酐法制备 $\gamma$ -丁内酯

顺酐法制备  $\gamma$ -丁内酯包括顺酐酯化氢化法和顺酐直接催化氢化法,其中顺酐酯化氢化法的本质是以顺酐和乙醇或丁醇为基础原料,先经酯化生成马来酸单酯或双酯,再经催化加氢和氢解反应生成  $\gamma$ -丁内酯<sup>[10-11]</sup>。Simola 等<sup>[12]</sup>通过顺酐与甲醇反应生成的马来酸二甲酯经气液混合体系中的催化氢化生成丁二酸二甲酯后,再进一步氢化生成 1,4-丁二醇时,也存在 1,4-丁二醇的催化氢解和催化脱氢部分转化为  $\gamma$ -丁内酯。通过顺酐酯化氢化法制备  $\gamma$ -丁内酯时,随着反应条件的不同,生成的产品也有  $\gamma$ -丁内酯、四氢呋喃或 1,4-丁二醇的差异,因而工艺具有较高的生产灵

活性,但由于以  $\gamma$ -丁内酯为目标产物时的收率不高,在国内并没有得到推广和应用。

顺酐直接催化氢化法的本质是顺酐在催化剂存在下直接加氢及氢解并生成  $\gamma$ -丁内酯,涉及的方法有液相氢化法和气相氢化法两种。这种方法制备  $\gamma$ -丁内酯的关键是催化剂的选择,不同的催化剂对应的  $\gamma$ -丁内酯收率有很大的差异。随着高性能催化剂的开发,及流化床和移动床在丁烷氧化制备顺酐工艺中的应用,通过顺酐加氢,尤其是顺酐气相催化加氢制备  $\gamma$ -丁内酯已经成为国内生产  $\gamma$ -丁内酯的主流技术。

Messori 等<sup>[13]</sup>研究了顺酐通过气相催化氢化法制备  $\gamma$ -丁内酯的工艺,结果表明:由  $\text{Cu}/\text{Mn}/\text{Ba}/\text{Cr}$ (原子比为 44:8:1:47)构成的多组分催化剂能使顺酐以 84% 的转化率成为  $\gamma$ -丁内酯,明显优于由  $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Mg}/\text{Cr}$ (原子比为 40:5:5:50)构成的多组分催化剂的反应效果。Markus 等<sup>[14]</sup>以氧化铜基催化剂实现顺酐气相部分氢化后,在氧化铜与氧化锌等构成的催化剂作用下继续氢化并转化为  $\gamma$ -丁内酯、四氢呋喃及 1,4-丁二醇,发现通过改变氢化反应的温度可以实现最终产物的调节。Guo 等<sup>[15]</sup>以负载于粘土上的镍基催化剂进行顺酐的催化氢化时,发现生成的产物中除了丁二酸酐外还有  $\gamma$ -丁内酯,且产物中的  $\gamma$ -丁内酯含量会随着催化剂中镍含量、氢气压力及反应温度的提高而增加。

顺酐除了可以通过气相催化氢化转化为  $\gamma$ -丁内酯外,还可以通过液相催化氢化或化学还原的方法转化为丁内酯。袁红霞等<sup>[16]</sup>研究了负载型镍催化剂对顺酐加氢制备  $\gamma$ -丁内酯的催化性能,结果表明:20%  $\text{Ni}$ /活性炭催化剂对该反应具有很高的活性和选择性,钼及钛等过渡金属助剂的添加有利于  $\gamma$ -丁内酯的生成,20%  $\text{Ni-Mo}$ /活性炭催化剂在 180  $^{\circ}\text{C}$ 、6.0 MPa 氢压力下的  $\gamma$ -丁内酯收率达 97.6%。Narasimhan<sup>[17]</sup>报道了用硼氢化锂处理顺酐,并以 66% 的收率得到  $\gamma$ -丁内酯。

### 1.4 1,4-丁二醇法制备 $\gamma$ -丁内酯

1,4-丁二醇法制备  $\gamma$ -丁内酯的本质是 1,4-丁二醇在高温条件下催化脱氢生成  $\gamma$ -丁内酯。传统的 1,4-丁二醇法制备  $\gamma$ -丁内酯的工艺是以填充了负载于氧化锌上的片状铜催化剂的列管式固定床为反应器,使 1,4-丁二醇在 230  $^{\circ}\text{C}$  ~ 240  $^{\circ}\text{C}$  的条件下脱氢得到粗  $\gamma$ -丁内酯,最后经减压蒸馏得到成品  $\gamma$ -丁内酯,一般收率在 77% 以上。Zhu

等<sup>[18]</sup>对此工艺进行了改进,并开发出在铜基催化剂存在下实现1,4-丁二醇气相脱氢制备γ-丁内酯与呋喃催化氢化制备2-甲基呋喃两个反应的偶合,有效地实现了工艺中生成的氢与能量的高效利用。

Li等<sup>[19]</sup>以负载于 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 上的金纳米颗粒实现了1,4-丁二醇氧化内酯化并得到γ-丁内酯,发现这种催化剂的活性远大于以 $\text{MnO}_2$ 或 $\text{MnO}$ 为载体的催化剂;当反应温度为393 K,空气压力为1.25 MPa时,反应4.0 h后的1,4-丁二醇转化率为91%,而反应的选择性近100%。

### 1.5 催化脱氢-催化氢化耦合法制备γ-丁内酯

由于1,4-丁二醇法制备γ-丁内酯时伴随有 $\text{H}_2$ 的生成,而通过顺酐或丁二酸酐制备γ-丁内酯时又需使用 $\text{H}_2$ 作为还原剂,因此近年来通过这两种方法的耦合制备γ-丁内酯成为研究开发的重点。

陈学刚等<sup>[20]</sup>研究了顺酐加氢催化剂 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在常压下对1,4-丁二醇脱氢合成γ-丁内酯的催化活性,结果表明: $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 不但具有良好的顺酐加氢制备γ-丁内酯的活性,而且在较温和的反应条件下对1,4-丁二醇脱氢制备γ-丁内酯同样具有良好的催化活性,适宜条件下制备γ-丁内酯的收率都可达95%以上。吴永忠等<sup>[21]</sup>通过浸渍法制备了系列 $\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并进行了其对顺酐催化加氢和1,4-丁二醇催化脱氢耦合制备γ-丁内酯的研究,结果表明:由质量分数为15%的Cu,10%的Zn和3%~5%的Zr构成的催化剂,在温度230℃~240℃,压力0.03 MPa~0.05 MPa,原料液态空速(0.3~0.5)/h,1,4-丁二醇与顺酐的摩尔比1.6,柠檬酸为竞争吸附剂时,顺酐转化率、1,4-丁二醇和γ-丁内酯的选择性均接近99%。

Primo等<sup>[22]</sup>以 $\text{TiO}_2$ 为载体制得了载有铈纳米颗粒的催化剂,进一步的研究表明该催化剂的催化活性3倍于传统的以碳为载体的铈催化剂,其对顺酐或丁二酸催化氢化制备γ-丁内酯的收率在87%以上,同时由于该催化剂对丁二醇催化脱氢制备γ-丁内酯也有较好的催化能力,因此在选择好适当的顺酐与丁二醇的物料时,能够通过反应的耦合更好地制备γ-丁内酯并实现资源的充分利用。Bhattacharyya等<sup>[23]</sup>开发了一种用于顺丁烯二羧酸制备丁二醇的催化剂,并研究了其催化性能,结果表明:该催化剂不但能够实现顺丁

烯二羧酸制备丁二醇,而且还能够用于1,4-丁二醇催化脱氢制备γ-丁内酯和四氢呋喃,在控制反应物料比的条件下能使顺酐和丁二醇以较好的转化率生成γ-丁内酯。

### 1.6 其他制备γ-丁内酯的方法

γ-丁内酯除可通过上述方法制备外,还可通过其它的方法生成。如González-Núñez等<sup>[24]</sup>以沉积于 $\text{SiO}_2$ 上的过硫酸氢钾为氧化剂,于二氯甲烷中成功实现环丁酮向γ-丁内酯的转化,并认为这种氧化剂替代传统的用于Baeyer-Villiger反应的过氧羧酸类氧化剂具有更好的安全性和反应选择性;相应的研究结果还表明,当以 $\text{SiO}_2$ 与过硫酸氢钾物质质量的比为2:1构成的混和物为氧化剂,在室温条件下反应1.0 h后,环丁酮的转化率大于99%,反应几乎可以定量完成。Murahashi等<sup>[25]</sup>以 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 为催化剂,使2-烯-1,4-丁二醇催化氧化并发生分子内的缩合反应,以87%的收率得到γ-丁内酯。Naota等<sup>[26]</sup>报道了以 $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 为催化剂催化4-羟基丁腈进行分子内的缩合并生成γ-丁内酯的反应,γ-丁内酯的收率可达87%。林衍华等<sup>[27]</sup>以烯丙醇在芳烃为溶剂、铑络合物为催化剂时与 $\text{H}_2$ 和CO反应并醛化生成4-羟基丁醛,然后再以骨架镍催化加氢得到1,4-丁二醇,最后通过1,4-丁二醇催化脱氢制得γ-丁内酯。

在这些制备γ-丁内酯的方法中,顺酐催化氢化法和1,4-丁二醇及四氢呋喃催化脱氢法是目前工业上主要的生产方法。但是,从资源的高效利用及两种方法的特点考虑,将两种方法进行有效耦合,不但能有效利用1,4-丁二醇与四氢呋喃催化脱氢时产生的氢,而且还能提高γ-丁内酯的生产安全性。

## 2 γ-丁内酯沸点随外压变化的特点

γ-丁内酯的质量对其应用有非常重要的影响,如何制备高含量的γ-丁内酯产品一直是γ-丁内酯生产工艺中重点考虑的问题之一。由于γ-丁内酯在常压下的沸点为200℃以上,且其在高热条件下又会发生聚合或分解反应,因此在实际工业生产中都是通过减压精馏实现γ-丁内酯与其他产物的分离。但是,在实际减压精馏时,往往很难保证所加外压即为所设定的值,从而导致减压精馏时馏份的切割难以正确把握。为有效实现γ-丁内酯生产工艺减压精馏工段的准确控制,有

必要进一步了解  $\gamma$ -丁内酯沸点随外压的变化特点,并建立其沸点-外压定量关系计算方程。为实现这一目的,我们对文献中  $\gamma$ -丁内酯在不同外压下的沸点数据进行了收集和整理<sup>[1,28-35]</sup>,具体结果见表 1。

表 1 不同外压下  $\gamma$ -丁内酯的沸点  
Table 1 The boiling point of  $\gamma$ -butyrolactone at different external pressure

| 序号 | 外压/kPa  | 沸点/K   |
|----|---------|--------|
| 1  | 101.325 | 477.15 |
| 2  | 53.30   | 452.15 |
| 3  | 26.660  | 429.15 |
| 4  | 13.330  | 408.15 |
| 5  | 8.0     | 395.15 |
| 6  | 5.33    | 383.15 |
| 7  | 2.670   | 367.15 |
| 8  | 1.330   | 352.15 |
| 9  | 0.20    | 293.15 |

根据表 1 中数据直接作图,可以得到图 1 中的曲线 a。

采用 Origin 软件 Analysis 模块中 Exponential Decay (Third order)模型对相关数据进行非线性回归,得到数学模型方程  $T_b = 501.342\,22 - 81.185\,73 \times$

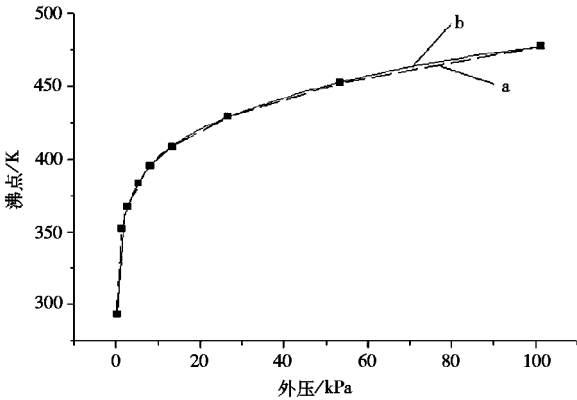


图 1  $\gamma$ -丁内酯沸点-外压关系图  
Fig. 1 Relationship between external pressure and the boiling point of  $\gamma$ -butyrolactone

$$e^{-2.139\,36P} - 50.549\,34 \times e^{-0.181\,50P} - 106.832\,17 \times e^{-0.014\,638P}。$$

以该方程描述  $\gamma$ -丁内酯在不同外压时沸点的相关系数  $R^2 = 0.999\,94$ ,以该模型方程建立的  $\gamma$ -丁内酯外压-沸点关系曲线为图 1 中曲线 b。从相关系数和图 1 中曲线 a 与曲线 b 的重叠和变化趋势可知,所得到的模型方程可以很好地反映  $\gamma$ -丁内酯的沸点随外压变化的情况,因此,利用建立的方程可以很好地解决  $\gamma$ -丁内酯减压精馏时产品馏分的正确切割,从而实现  $\gamma$ -丁内酯产品质量的有效控制。

参考文献:

[1] 章思规,章伟. 精细化学品及中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004:267-268.  
[2] 令海,杨志坚,郑立金.  $\gamma$ -丁内酯的合成及应用[J]. 中国氯碱,2004(4):15-16.  
[3] 吕咏梅.  $\gamma$ -丁内酯生产与下游产品的开发[J]. 化工中间体,2003(20):4-7.  
[4] 周寿祖.  $\gamma$ -丁内酯的生产现状和市场前景[J]. 化工技术经济,2000,18(6):25-28.  
[5] 邱娅男.  $\gamma$ -丁内酯的生产方法及其应用综述[J]. 科技情报开发与经济,2008,18(34):83-84.  
[6] AMATI A, DOSUALDO G, ZHAO L H, et al. Catalytic Processes of Oxidation by Hydrogen Peroxide in the Presence of  $Br_2$  or HBr. Mechanism and Synthetic Applications[J]. Organic Process Research & Development, 1998,2(4):261-269.  
[7] METSGER L, BITTNER S. Autocatalytic Oxidation of Ethers with Sodium Bromate[J]. Tetrahedron, 2000,56(13):1 905-1 910.  
[8] REETZ M T, TÖLLNER K. Cobalt-catalyzed partial oxidation of olefins and ethers using molecular oxygen[J]. Tetrahedron Letters, 1995,36(52):9 461-9 464.  
[9] NEGELE S, WIESER K, SEVERIN T. Photochemical Oxidation of Hydrocarbons by Nitropyridinium Salts[J]. Journal of Organic Chemistry,1998,63(4):1 138-1 143.  
[10] 高松,罗灿,胡杰,等.  $\gamma$ -丁内酯的催化合成技术进展[J]. 化工生产与技术,2015,22(1):36-40.  
[11] 刘建武,张跃,严生虎,等. 丁二酸二甲酯加氢制备  $\gamma$ -丁内酯[J]. 精细石油化工,2010,27(2):12-15.  
[12] SIMOLA F, SCSRCRLLA M, FILIPPIS P D. Process for producing 1,4-butanediol by hydrogenating dialkyl maleate in mixed liquid/vapor phase[P]. WO2013/76747 A1,2013-05-30.

- [13] MESSORI M, VACCARI A. Reaction Pathway in Vapor Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride and Its Esters to  $\gamma$ -Butyrolactone[J]. Journal of Catalysis, 1994, 150(1):177-185.
- [14] MARKUS R, ROLF P, MICHAEL H, et al. Method for the production of defined mixtures of THF, BDO and GBL by gas phase hydrogenation[P]. WO2005/058853 A2, 2005-06-30.
- [15] GUO S F, TIAN W P, SHI L. Hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride over nickel/clay catalysts[J]. Transition Metal Chemistry, 2012, 37(8):757-763.
- [16] 袁红霞,李明时,鲁墨弘,等. 镍基催化剂上顺酐液相催化加氢制备  $\gamma$ -丁内酯[J]. 江苏工业学院学报, 2010, 22(1): 13-16.
- [17] NARSIMHAN S. Improved Procedure for Lithium Borohydride Reduction of Cyclic Anhydrides to Lactones in Tetrahydrofuran[J]. Heterocycles, 1982, 18(1):131-135.
- [18] ZHU Y L, XIANG H W, LI Y W, et al. A new strategy for the efficient synthesis of 2-methylfuran and  $\gamma$ -butyrolactone [J]. New Journal of Chemistry, 2003, 27(2):208-210.
- [19] LI X, CUI Y Y, YANG X L, et al. Highly efficient and stable Au/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative cyclization of 1,4-butanediol to  $\gamma$ -butyrolactone[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 458:63-70.
- [20] 陈学刚,沈伟,徐华龙,等. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 1,4-丁二醇脱氢合成  $\gamma$ -丁内酯[J]. 催化学报, 2000, 21(3):259-263.
- [21] 吴永忠,纪爱华,邹月宝. 顺酐加氢和 1,4-丁二醇脱氢耦合法制备  $\gamma$ -丁内酯的催化剂[J]. 石油化工, 2011, 40(5): 554-558.
- [22] PRIMO A, CONCEPCION P, CORMA A. Synergy between the metal nanoparticles and the support for the hydrogenation of functionalized carboxylic acids to diols on Ru/TiO<sub>2</sub>[J]. Chemical Communications, 2011, 47(12):3 613-3 615.
- [23] BHATTACHARYYA A, MANILA M D. Catalysts for maleic acid hydrogenation to 1,4-butanediol[P]. US2006/0004212 A1, 2006-01-05.
- [24] GONZALEZ-NUNEZ M E, MELLO R, OLMOS A, et al. Baeyer-Villiger Oxidation with Potassium Peroxomonosulfate Supported on Acidic Silica Gel[J]. Journal of Organic Chemistry, 2005, 70(26):10 879-10 882.
- [25] MURAHASHI S I, ITO K I, NAOTA T, et al. Ruthenium catalyzed transformation of alcohols to esters and lactones[J]. Tetrahedron Letters, 1981, 22(52):5 327-5 330.
- [26] NAOTA T, SHICHIJO Y, MURAHASHI S I. Ruthenium complex catalysed condensation of nitriles with alcohols[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994(11):1 359-1 360.
- [27] 林衍华,骆有寿.  $\gamma$ -丁内酯的制备[J]. 现代化工, 1997(1):43-44.
- [28] 李华昌,符斌. 简明溶剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2008, 270-271.
- [29] 摩贝化学.  $\gamma$ -丁内酯[DB/OL]. [2016-06-22]. [http://zh.molbase.com/cas/96-48-0/?search\\_keyword=96-48-0](http://zh.molbase.com/cas/96-48-0/?search_keyword=96-48-0).
- [30] Chemical book. gamma-丁内酯[DB/OL]. [2016-06-22]. <http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalProperties-CB9719491.htm>.
- [31] 360 百科. 1,4-丁内酯[DB/OL]. [2016-06-22]. <http://baike.so.com/doc/7034458-7257363.html>.
- [32] 物竞化学品数据库.  $\gamma$ -丁内酯[DB/OL]. [2016-06-22]. <http://www.basechem.org/chemical/374>.
- [33] 百度文库. 丁内酯、丁二醇、四氢呋喃安全技术说明书[DB/OL]. [2016-06-22]. <http://wenku.baidu.com/view/677ba45377232f60ddcca111.html>.
- [34] 化工引擎. 丁内酯[DB/OL]. [2016-06-22]. <http://www.chemyq.com/xz/xz8/73848bagio.htm>.

# Development Concerned with the Preparation of $\gamma$ -Butyrolactone and the Characterization of Its Boiling Point

WU Hongsheng<sup>1</sup>, WU Gang<sup>2</sup>, SUN Kaijin<sup>3</sup>

(1. Management Council of Jiangsu Funing Economic Development Zone, Funing Jiangsu 224400, China;  
2. Jiangsu Keyida Environmental Protection Technology Co. Ltd, Yancheng Jiangsu 224051, China;  
3. Jiuzhou College of Pharmacy, Yancheng Vocational Institute of Industry Technology, Yancheng Jiangsu 224042, China)

**Abstract:** The typical synthetic method and application in the preparation of fine chemicals concerned with  $\gamma$ -butyrolactone were presented respectively, and the technological characteristics of different procedures were evaluated. The coupling of the catalytic hydrogenation of maleic anhydride and the catalytic dehydrogenation of 1,4-butanediol and tetrahydrofuran, which was regarded as the research priorities for the preparation of  $\gamma$ -butyrolactone in future, was pointed out. According to boiling points of  $\gamma$ -butyrolactone at different external pressure, the equation for calculating the boiling point at given external pressure was constructed using Exponential Decay (Third order) non-linear regression:  $T_b = 501.342\,22 - 81.185\,73e^{-2.139\,36P} - 50.549\,34e^{-0.181\,50P} - 106.832\,17e^{-0.014\,638P}$ , and the correlation coefficient ( $R^2$ ) of equation was 0.999 94. The product quality control of  $\gamma$ -butyrolactone was better achieved.

**Keywords:**  $\gamma$ -Butyrolactone; Boiling point; External pressure; Non-linear regression

(责任编辑:孙新华)

(上接第 62 页)

## 4 结束语

小波分析法是典型的时频分析方法,能够有效地分析钢丝绳损伤信号中的局部范围特性。本

文通过对损伤信号的 3 次小波分解,获取了断丝信号的频带分布范围;对信号进行了功率谱分析,确定了抗混滤波电路的截止频率;最后计算得到了抗混滤波电路的关键设计参数。

## 参考文献:

[1] 王军,谭继文,战卫侠. 基于 BP 神经网络的钢丝绳断丝信号处理[J]. 煤矿机械,2011(8):256-258.  
[2] 修树东,倪忠进,姚文斌,等. 基于动力学的钢丝绳断丝数检测方法初探[J]. 浙江林学院学报,2009(4):461-466.  
[3] 曹青松,刘丹,周继惠,等. 一种钢丝绳断丝无损定量检测方法[J]. 仪器仪表学报,2011(4):787-794.  
[4] 闫叶翠. 基于小波理论的钢丝绳断丝虚拟检测系统的研究[D]. 青岛:青岛理工大学,2004.  
[5] 徐长发,李国宽. 实用小波方法[M]. 武汉:华中科技大学出版社,2001.  
[6] 童诗白,华成英. 模拟电子技术基础[M]. 北京:高等教育出版社,2000.

# Parameter Analysis of Anti Aliasing Filter Circuit of Wire Rope Broken Signal Based on Wavelet Decomposition

QI Aidong<sup>1</sup>, HU Xiaoqi<sup>2</sup>, HU Xiaoping<sup>2</sup>, JI Xiaoming<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Jiali (Lishui) Industry Limited by Share LTD, Lishui Zhejiang 323010, China;  
2. College of Engineering and Design, Lishui University, Lishui Zhejiang 323000, China)

**Abstract:** Anti-aliasing filter of wire rope damage signals is designed. Based on wavelet method, the damage signals are decomposed, and frequency band distribution of broken wire is ascertained. By analyzing the power flow spectrum, cut-off frequency is determined, and critical parameters are calculated.

**Keywords:** Wire rope; Broken wire; Wavelet analysis; Anti-aliasing filtering

(责任编辑:李华云)