

纯甲胺制备N-甲基吡咯烷酮的催化工艺研究

梁斌, 吕晓威, 储卫玲, 杨清岭, 赵开川, 陈焕青*

新迈奇材料股份有限公司, 产品研究院, 河南 濮阳

收稿日期: 2025年3月10日; 录用日期: 2025年4月3日; 发布日期: 2025年4月11日

摘要

本文研究了以纯甲胺和 γ -丁内酯为原料, 通过一步法制备高纯度N-甲基吡咯烷酮(NMP)的工艺过程。实验中采用自主研发的改型分子筛稀土铈为催化剂探索了胺酯比、催化剂用量、反应压力及反应温度对NMP纯度和收率的影响, 并得到了最佳工艺条件。在该条件下的实验证明工艺运行可靠稳定, 生产的NMP纯度99.12%, 收率95.64%, 除难去除的Mg、Al含量小于2 ppb外, 其他金属离子小于0.1 ppb, 接近G4级, 稍加处理就能满足半导体行业的要求。同时, 减少一甲胺水溶液的运费。

关键词

纯甲胺, N-甲基吡咯烷酮, 有机合成, 工业催化, 催化原理

Study on the Catalytic Process of Preparing N-Methylpyrrolidone from Pure Methylamine

Bin Liang, Xiaowei Lv, Weiling Chu, Qingling Yang, Kaichuan Zhao, Huanqing Chen*

Product Research Institute, Xinmaiqi Materials Co., Ltd, Puyang Henan

Received: Mar. 10th, 2025; accepted: Apr. 3rd, 2025; published: Apr. 11th, 2025

Abstract

This study investigates a one-step process for producing high-purity N-methylpyrrolidone (NMP) using pure methylamine as the raw material. Exploration of amine ester ratio using self-developed modified molecular sieve rare earth cerium as catalyst in the experiment, catalyst dosage, reaction pressure, and temperature on the purity and yield of NMP. Under these conditions, experiments have shown that the process runs reliably and stably, producing NMP with a purity of 99.12% and a yield of 95.64%. Except for Mg and Al, which are difficult to remove and have a content of less than

*通讯作者。

2 pppb, other metal ions are less than 0.1 ppb, approaching G4 level. With a little treatment, it can meet the requirements of the semiconductor industry. At the same time, reduce the shipping cost of methylamine aqueous solution.

Keywords

Pure Methylamine, N-Methylpyrrolidone, Organic Synthesis, Industrial Catalysis, Catalytic Principles

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

N-甲基吡咯烷酮，中文名称 NMP，是新迈奇材料股份有限公司的拥有完全知识产权的产品。目前，行业内 N-甲基吡咯烷酮的制备方法主要为 γ -丁内酯和 40% 的一甲胺水溶液反应制得 N-甲基吡咯烷酮[1]-[4]。此方法原料运输费用高[5]-[7]、能耗高的问题等[8]-[10]。基于此，新迈奇材料股份有限公司研究开发纯一甲胺和以 γ -丁内酯为原料，改型分子筛稀土铈为催化剂制备 N-甲基吡咯烷酮。此工艺路线安全可靠成本低，制备的 N-甲基吡咯烷酮纯度较高，杂质少，应用前景好。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

纯一甲胺(安阳九天精细化工有限公司)，ZSM 分子筛型稀土铈催化剂(自制)， γ -丁内酯(自制)，实验所用的水为本实验室自制高纯水。

GC8890 气相色谱仪(安捷伦科技公司)，金属离子分析仪 ICP_MS8900 (安捷伦科技公司)，TS36-CP24 双柱塞泵(杭州布瑞利斯化工科技有限公司)，实验室高压反应釜(威海庆丰化工机械科技有限公司)，FGPDFM/NI——Φ40 × 400 型催化剂烧结炉(江苏凤谷节能科技有限公司)，梅特勒 C30 微量水分测定仪(瑞士梅特勒托利多(METTLER TOLEDO)公司)，精度 1 g 的可充电电子台秤(东莞市南城长协电子制品厂)。

2.2. 催化剂的制备

自主研制的合成 NMP 的催化剂是稀有金属钛改进型 ZSM-8 分子筛催化剂，是公司研发技术人员在原 ZSM-5 分子筛型稀土铈催化剂基础上，对原催化剂配方、成型等进行优化、调整，成功解决了原催化剂存在的分离困难等问题。针对 ZSM-5 型分子筛稀土金属催化剂的问题，采用稀有金属钛等改善 ZSM-5 分子筛的性能。

钛改性明显地增强了分子筛的骨架结构，提高其抗热性能、抗毒性和抗水解性能，从而避免后续改性过程中对骨架结构的破坏。再掺杂入杂多酸铈盐。杂多酸铈盐不仅具有强酸性，还能够有效地催化反应；此外，杂多酸铈盐还具有良好的热稳定性，在高温条件下其结构和性能仍能保持稳定，不会发生显著的分解或失活，在多种化学环境下，表现出较好的化学稳定性，不易与其他化学物质发生反应，能够在酸性、碱性或中性条件下保持催化活性；

ZSM-8 分子筛浸渍于钛酸盐溶液中，通过液固相反应将分子筛的骨架中引入部分钛元素，获得钛改性分子筛；将可溶性铈盐溶于磷酸的水溶液中，得到混合溶液；再向所述混合溶液中加入所述钛改性分子筛，100°C~120°C 水热反应 20~25 min；分离固体产物，洗涤、干燥；再在氨气氛围下焙烧，即得所

述改性分子筛催化剂。

2.3. N-甲基吡咯烷酮制备的原理

该反应机理用图1表示。氨氮以孤对电子进攻羰基碳，破幻生成酰胺，再脱水闭环生成N-甲基吡咯烷酮。



Figure 1. Schematic diagram of reaction mechanism
图 1. 反应机理示意图

2.4. N-甲基吡咯烷酮的制备

向清洁试压合格后反应釜中加入600 g γ -丁内酯和1.639 g 催化剂，开搅拌，升温。开高纯氮气，给高压釜冲压至2.5 MPa，停止高纯氮冲压。开启柱塞泵，先控制以1.5 g/min左右流量向高压釜进纯一甲胺。温度升至100℃，将进纯一甲胺的流量提高到3 g/min左右，升温速率控制3℃/min左右。温升至270℃ \pm 2℃，纯一甲胺进购230 g，停止进料。当温度为270℃ \pm 2℃，如果压力低于7.0 MPa，就依照前述方法给高压釜冲压至7.5 \pm 0.2 MPa。从温度为270℃ \pm 2℃，压力为7.5 \pm 0.2 MPa，开始反应计时。恒温恒压反应4 h，冷却至室温后，泄压，放料，精馏后得到高纯度的N-甲基吡咯烷酮产品。

2.5. 分析方法

控制 γ -丁内酯的纯度不低于99.95%，水分不高于30 ppm。分析仪器条件：色谱柱为石英毛细管。升温分为两个阶段，60℃~180℃。用高纯氢和压缩空气燃烧，用惰性气体吹扫。

用气相色谱仪对N-甲基吡咯烷酮的纯度进行分析，分析仪器条件：色谱柱为石英毛细管。升温分为两个阶段，60℃~200℃。用高纯氢和压缩空气燃烧，用惰性气体吹扫。

金属离子的检测。分析仪器条件：氩气、载气、氩氧混合气压力符合要求，循环水畅通。超纯水达标。

3. 结果与讨论

3.1. 一甲胺： γ -丁内酯(胺酯比)的比值对反应的影响

设定实验条件反应的压力为7.5 MPa，温度为270℃不变，研究探讨不同的一甲胺和 γ -丁内酯的配料比对合成的产物N-甲基吡咯烷酮的纯度、收率以及生成水的量的影响。找出利用纯甲胺与 γ -丁内酯反应合成N-甲基吡咯烷酮的一甲胺和 γ -丁内酯的最佳配料比。

由图2(a)知，一甲胺： γ -丁内酯的配料比为1.06:1是最佳值。此时，制备的N-甲基吡咯烷酮的纯度和收率达到最高，其中纯度为99.68%，收率为94.68%。一甲胺：和 γ -丁内酯的配料比小于1.06:1时，反应体系中的 γ -丁内酯不能完全反应，因此随着一甲胺量的增加，产物N-甲基吡咯烷酮的纯度和收率逐渐增加；一甲胺和 γ -丁内酯的配料比大于1.06时，反应体系中一甲胺过量较多，过剩的一甲胺与氮杂环上其他位置反应，导致副反应增加，有二甲产物产生。所以，N-甲基吡咯烷酮的纯度和收率略有下降。由图2(b)可以看出，一甲胺过量，有利于反应向合成N-甲基吡咯烷酮的方向进行，体系中的水分含量增加。

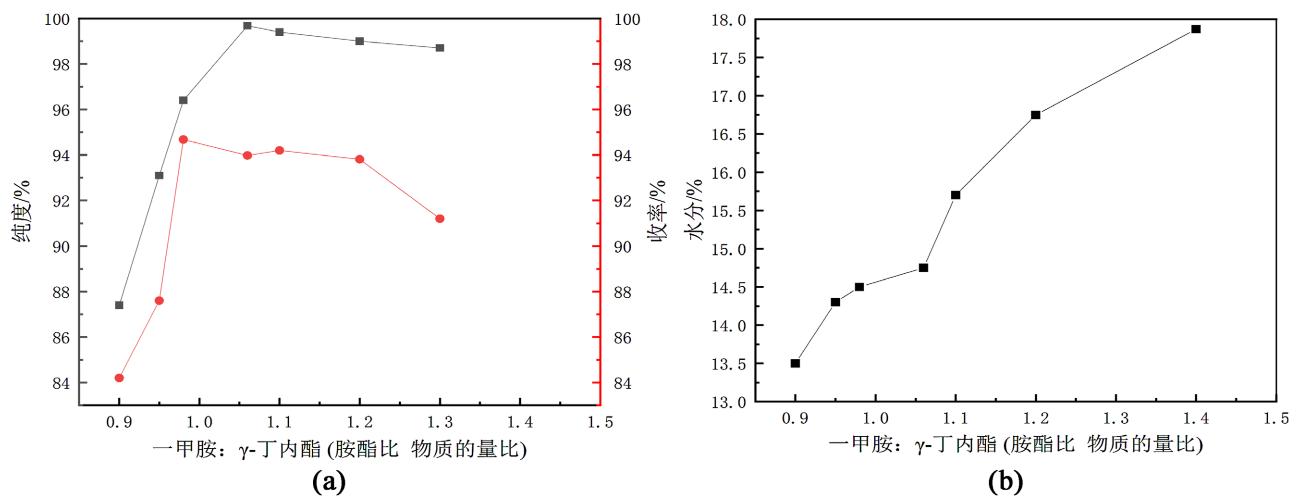


Figure 2. (a) The influence of the ratio of one methylamine to γ -butyrolactone on the purity and yield of the product *N*-methylpyrrolidone; (b) The influence of the ratio of ingredients of dimethylamine and γ -butyrolactone on the generation of water in this reaction

图 2. (a) 一甲胺和 γ -丁内酯的配料比对产物 *N*-甲基吡咯烷酮的纯度和收率的影响；(b) 一甲胺和 γ -丁内酯的配料比对该反应生成水的影响

3.2. 不同催化剂量对反应的影响

为了研究不同催化剂量对反应的影响，控制实验条件：一甲胺： γ -丁内酯 = 1.06:1，反应压力为 7.5 MPa，反应温度为 270℃时，不同的催化剂量对 *N*-甲基吡咯烷酮纯度、收率的影响。

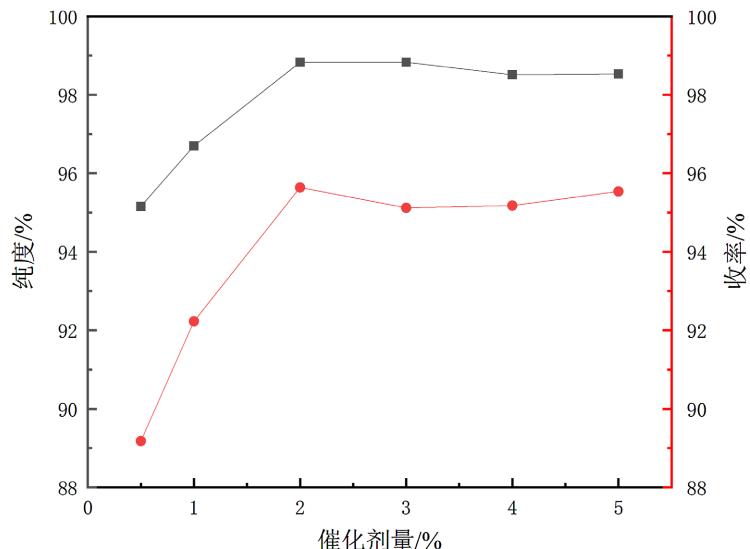


Figure 3. Effect of catalyst amount on the purity and yield of prepared *N*-methylpyrrolidone curves
图 3. 催化剂量对制备的 *N*-甲基吡咯烷酮纯度和收率的影响曲线

如图 3 所示，催化剂的使用数量对 *N*-甲基吡咯烷酮的纯度和收率有着不同程度的影响。使用 2‰ 的催化剂，*N*-甲基吡咯烷酮的纯度和收率最高，纯度和收率分别是 98.83%、95.64%。催化剂用量少，只有少量的一甲胺和少量的 γ -丁内酯反应，*N*-甲基吡咯烷酮纯度和收率就低；催化剂用量增加，能反应的一甲胺和 γ -丁内酯数量就多，*N*-甲基吡咯烷酮纯度和收率就提高。催化剂用量高于 2‰，产生了副反应，*N*-甲基吡咯烷酮的纯度和收率就略有减小。催化剂最佳量是 2‰。

3.3. 反应压力对反应的影响

为了研究反应压力对反应的影响, 控制反应条件(一甲胺: γ -丁内酯 = 1.06:1, 催化剂添加量为 2‰, 反应温度为 270°C)不变, 实验研究不同的反应压力对产物 N-甲基吡咯烷酮纯度、收率以及反应生成水分的量和反应时间的影响。

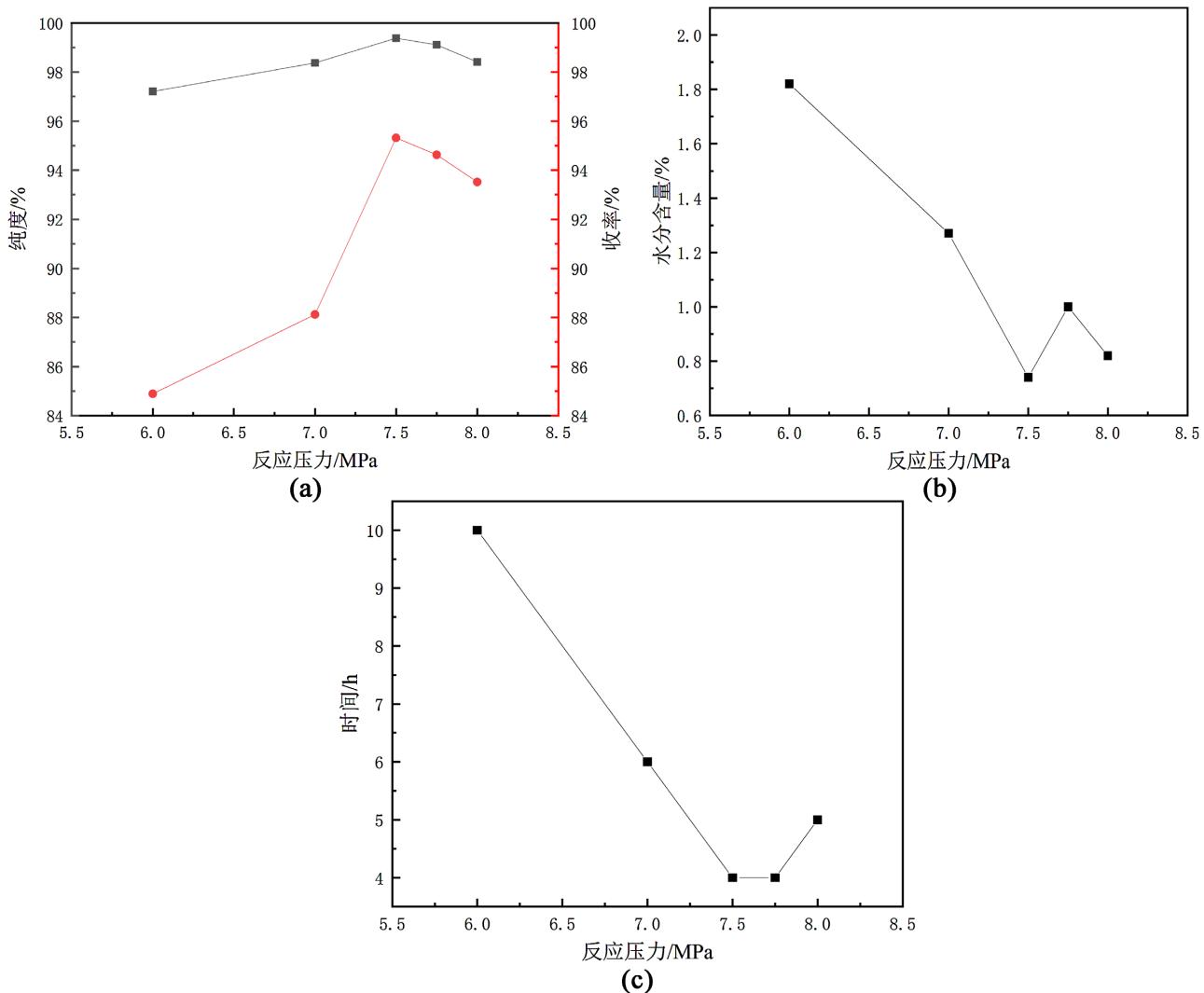


Figure 4. (a) The influence curve of reaction pressure on the purity and yield of *N*-methylformamide; (b) The influence curve of reaction pressure on the moisture in the prepared *N*-methylformamide; (c) The influence curve of reaction pressure on the response time in the prepared *N*-methylformamide

图 4. (a) 反应压力对制备的 N-甲基吡咯烷酮纯度和收率的影响曲线; (b) 反应压力对制备的 N-甲基吡咯烷酮中水分的影响曲线; (c) 反应压力对反应时间的影响曲线

图 4(a)揭示, *N*-甲基吡咯烷酮的纯度受压力变化比较小。在 7.5 MPa 前缓慢增加; 在 7.5 MPa 后缓慢减小。这是因为一甲胺: γ -丁内酯在反应体系压力 6.0 MPa 以上仅 3 分钟内就完成 98% 的深度。此时, 反应体系有机物只有一甲胺、 γ -丁内酯和 *N*-甲基吡咯烷酮。同时, 该反应在 7.5 MPa 前没有副反应, 所以随着压力的增加, *N*-甲基吡咯烷酮纯度影响很小。在压力高于 7.5 MPa 后, 因为一甲胺略有过量, 就有极少量的两个甲基取代物。所以, 在压力高于 7.5 MPa 后, 纯度微有减小。

图 4(a)表明, 制备的 *N*-甲基吡咯烷酮收率最高时的压力是 7.5 MPa。图 4(b)表明, 在 6.0~7.5 MPa 间, 反应压力的增加, 反应生成的水分的数量急剧减小。压力高于 7.5 MPa 后有变化很小。从图 4(c)可以看出, 在反应压力为 6.0~7.5 MPa 时, 随着反应压力增加, 反应时间急剧缩短。当压力高于 7.5 MPa 时, 随着反应压力的增加, 反应时间有所延长。这是由于在反应压力较低时, 增加反应压力, 反应体系中活化分子密度变大, 从而缩短了反应时间; 当反应压力过高时, 由于体系中的水分含量上升, 从而抑制了反应的正向进行。当反应压力为 7.5 MPa, 即促进一甲胺和 γ -丁内酯的反应, 又可以有效地减少反应体系中的水分含量。因此, 当反应压力为 7.5 MPa 时, 取得最佳反应条件。

3.4. 反应温度对反应的影响

为了研究反应温度对反应的影响, 设定实验条件(一甲胺: γ -丁内酯 = 1.06:1, 催化剂添加量 2%, 反应压力 7.5 MPa)不变, 针对不同反应温度对产物 *N*-甲基吡咯烷酮纯度、收率以及生成水的量和反应时间的影响进行研究分析。

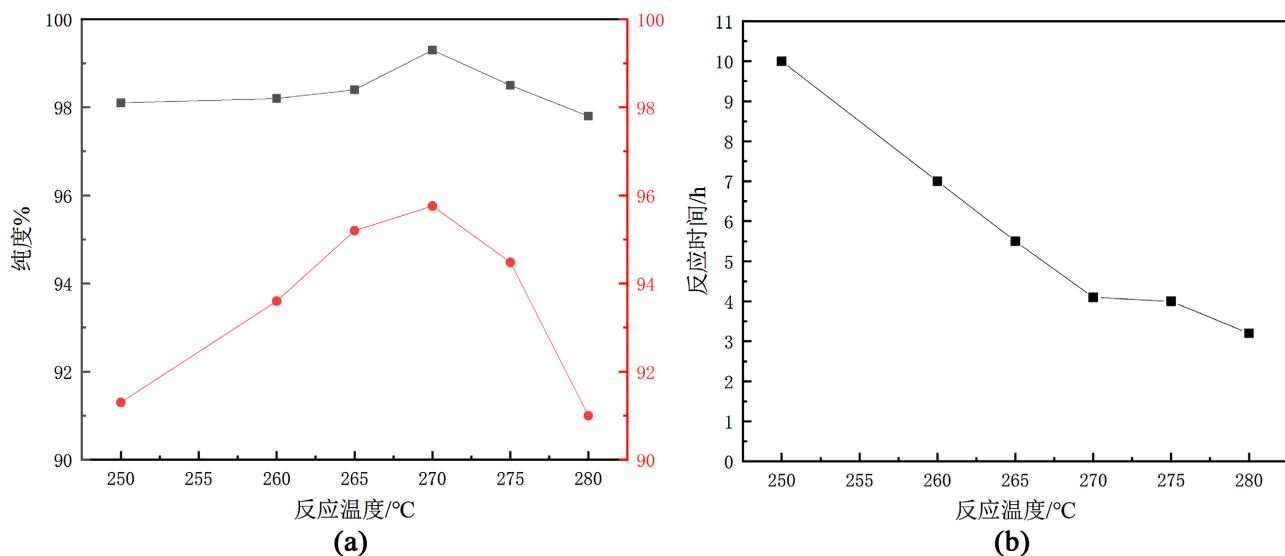


Figure 5. (a) The influence of reaction temperature on the purity and yield of *N*-methylpyrrolidone product; (b) Indicate the influence of reaction temperature on the generation of water in the reaction

图 5. (a) 表示反应温度对产物 *N*-甲基吡咯烷酮纯度和收率的影响情况; (b) 反应温度对反应时间的影响曲线

图 5 为本实验控制其他反应条件恒定不同反应温度对反应的影响。图 5(a)表明, 250°C 反应温度的升高, 对目标产物的纯度影响比较小, 对目标产物的收率影响很大, 270°C 两项指标都达到了峰值。当反应温度低于 250°C~270°C 间, 没有副反应发生, 只是因为 γ -丁内酯和 *N*-甲基吡咯烷酮的沸点相差 2°C 多, 难以分离, 影响了 *N*-甲基吡咯烷酮的纯度。温度高于 275°C, 有少许 *N*-甲基吡咯烷酮部分被氧化为二酮。这一点经气质分析确认的。

从图 5(a)可见, *N*-甲基吡咯烷酮收率受温度影响很大, 260°C~270°C 间收率急剧增加, 高于 270°C, 又陡然下降。

图 5(b)说明, 反应时间同样受温度的影响。250°C~270°C 区域, 温度升高, 反应时间呈线性系数状迅速缩短; 270°C、275°C、280°C 三点变化小, 270°C、275°C 就是水平直线, 说明 270°C~280°C 是一甲胺和 γ -丁内酯反应的活化区域, 270°C、275°C、280°C 是一甲胺和 γ -丁内酯反应的活化温度点。

3.5. N-甲基吡咯烷酮合成工艺重复性研究

采用最佳的实验条件(一甲胺: γ -丁内酯 = 1.06:1, 催化剂的量为 2‰, 反应压力为 7.5 MPa, 反应温度为 270°C)做重复实验, 验证该工艺的可重复性。

从图 6 可以看出, 该反应在上述确定的工艺条件下, N-甲基吡咯烷酮的纯度、收率均稳定, 分别是 99.12%、95.64%。

3.6. 金属离子

下图为上述验证本文已确认的工艺条件的可重复性制备的 N-甲基吡咯烷酮金属离子取样分析, 考察金属离子的含量。N-甲基吡咯烷酮金属离子中, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 最难去除, 就以 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 为代表说明。

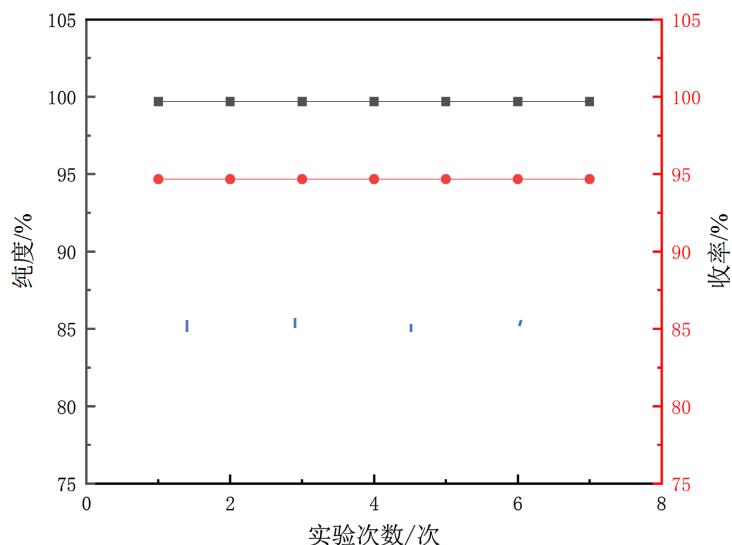


Figure 6. The repeatability effect curve of the purity and yield of the prepared N-methylformamide
图 6. 制备的 N-甲基吡咯烷酮纯度和收率的重复性影响曲线

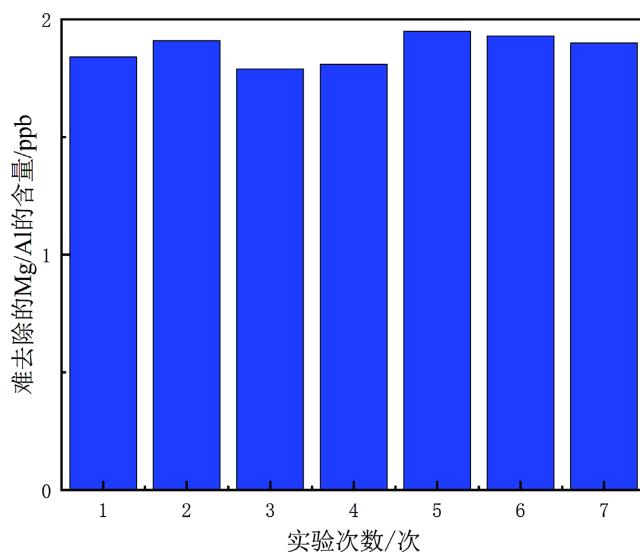


Figure 7. Content chart of the most challenging Mg/Al ions to remove from NMP products prepared under the process conditions confirmed by R&D

图 7. 研发确认的工艺条件下制备的 NMP 产品中最难去除的 Mg/Al 离子的含量图

图 7 表示，在该工艺条件下制备的 *N*-甲基吡咯烷酮金属离子中 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的含量不高于 2 ppb，非常接近 G4 级(半导体行业清洗剂的要求级别)。

4. 结论与展望

本研究采用纯一甲胺和 γ -丁内酯制备 *N*-甲基吡咯烷酮，过程容易控制，安全可靠，产品纯度、洁净度和收率相较于传统的 *N*-甲基吡咯烷酮工艺均有显著提升。在反应温度为 270℃，反应压力为 7.5 Mpa，催化剂用量 2% 时，取得最佳反应条件。同时，一甲胺水溶液携带金属离子，增加了制备高端行业用 *N*-甲基吡咯烷酮的难度，采用纯甲胺工艺，避免了金属离子对制备的 *N*-甲基吡咯烷酮的影响，使得 *N*-甲基吡咯烷酮在高端电子、医药等行业有更广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 李晶, 张军. γ -丁内酯制备 *N*-甲基吡咯烷酮的研究[J]. 合成技术及应用, 2014(1): 10-14.
- [2] 李丽波, 王福日, 杨雪莹. 一种高电导率的锂电池聚合物电解质的制备方法[P]. 中国专利, CN201710219216.0. 2019-01-18.
- [3] 陈彩凤, 钱继龙, 廖林晨, 等. 一种直接书写式的高柔性有机电极的制备方法[P]. 中国专利, CN201810825755.3. 2020-11-20.
- [4] 廖红伟. 一种卡尔费休容量法用试剂及其制备方法和应用[P]. 中国专利, CN201811401145.7. 2019-03-01.
- [5] 江一蛟, 刘京林, 袁小金, 等. *N*-甲基吡咯烷酮的制备方法[P]. 中国专利, CN1049885C. 2000-03-01.
- [6] 崔德文, 赵建明, 杨家臣, 等. *N*-甲基吡咯烷酮的连续反应装置[P]. 中国专利, CN205035303U. 2016-02-17.
- [7] 张少利, 朱止阳, 张洋洋, 等. 一种生产高纯度 *N*-甲基吡咯烷酮装置[P]. 中国专利, CN214436584U. 2021-10-22.
- [8] 雷爱文, 张恒, 崔德文, 等. 低温条件下制备电子级 *N*-甲基吡咯烷酮的方法[P]. 中国专利, CN112552202A[P]. 2021-03-26.
- [9] 万建龙, 崔德文. 电子级 *N*-甲基吡咯烷酮连续反应工艺[P]. 中国专利, CN111269136A. 2020-06-12.
- [10] 李晓明. *N*-甲基吡咯烷酮的高效合成方法[P]. 中国专利, CN108892623A. 2018-11-27.