

# 分子间醇的催化胺化反应的铜基催化剂的筛选与表征

白国义<sup>1</sup>, 陈 华<sup>1</sup>, 陈立功<sup>2</sup>, 李 阳<sup>2</sup>, 闫喜龙<sup>2</sup>

(1. 河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**以乙醇和哌嗪催化胺化合成 *N*-乙基哌嗪的反应为模型, 对分子间醇的催化胺化反应进行了研究。制备了一系列的铜基催化剂用于此反应, 筛选得到了 Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 在最佳反应条件下, 乙醇的转化率达 93%, *N*-乙基哌嗪的选择性达 90% 以上; 而且在 100 h 的寿命实验中, *N*-乙基哌嗪的选择性保持在 86% 以上。采用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱和程序升温还原等对催化剂进行了系列表征, 提出单质铜最有可能是催化剂的活性中心, 且活性组分锌的添加能够有效地分散催化剂表面的铜, 从而提高了催化剂的活性和稳定性。

**关键词:**催化胺化; 铜基催化剂; Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *N*-乙基哌嗪

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)03-0033-03

## Selection and characterization of copper based catalysts for intermolecular catalytic amination of alcohols

BAI Guo-yi<sup>1</sup>, CHEN Hua<sup>1</sup>, CHEN Li-gong<sup>2</sup>, LI Yang<sup>2</sup>, YAN Xi-long<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The intermolecular catalytic amination of alcohols is examined by using the catalytic amination of ethanol with piperazine to *N*-ethylpiperazine as a model. A series of copper based catalysts are prepared and Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is chosen as a catalyst finally. The conversion of ethanol is 93% and the selectivity of *N*-ethylpiperazine is over 90% under the optimal reaction conditions. The selectivity of *N*-ethylpiperazine remains over 86% during the 100-hour service life test. The catalysts are characterized by XRD, XPS and TPR. The Cu<sup>0</sup> is believed to be the most likely the active site of the catalyst. The copper on the surface of the catalyst can be highly dispersed by the addition of zinc, which leads to the improvement of both the activity and the stability of the catalyst.

**Key words:** catalytic amination; copper based catalyst; Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *N*-ethylpiperazine

脂肪胺及其衍生物在医药、农药等领域的用途广泛, 醇的催化胺化反应作为合成此类化合物最重要的方法, 一直是国内外学者的研究热点<sup>[1-7]</sup>。同时 *N*-乙基哌嗪作为合成兽药莠氟沙星的关键中间体具有重要的应用价值, 但国内只有使用溴乙烷为烷基化试剂的间歇式合成工艺的报道, 虽然收率较高, 但生产效率低, 并产生大量溴化钠, 容易造成环境污染<sup>[8]</sup>, 急需开发高效无污染的新工艺。笔者制备了一系列以铜为主活性组分的催化剂, 以乙醇和哌嗪催化胺化合成 *N*-乙基哌嗪的反应为模型, 使用固定床反应器对分子间醇的催化胺化反应进行了深入的研究, 并采用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、程序升温还原 (TPR) 等对催化剂进行了系列表征, 解释了催化剂活性差异的原因。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原材料

无水乙醇, AR, 天津大学科威公司; 无水哌嗪, 纯度 99%, 新乡市巨晶化工公司; 硝酸铜、硝酸铬、硝酸锌、硝酸钴、硝酸铁、硝酸镍, AR, 天大化工实验厂;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 天津化工研究院。

### 1.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备了实验中使用的系列催化剂: 把适量的过渡金属硝酸盐溶于一定量的去离子水中配成溶液, 所用水量应事先依照载体的吸水率计算而得, 然后将载体投入到上述溶液中充分浸渍 48 h, 接着将浸渍好的催化剂放入烘箱内在 110 ~ 120℃ 充分烘干, 再在马弗炉内在 450 ~ 550℃ 下煅烧 3 ~ 6 h

收稿日期: 2005-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20376057); 河北大学博士基金资助项目 (2005046); 河北省教育厅科研计划项目 (2005350)

作者简介: 白国义 (1975-), 男, 博士, 副教授, 主要从事精细化工和催化领域的研究, 0312-5971116, baiguoyi@sina.com。

得到氧化型催化剂。反应前在固定床反应器内于 350℃ 下用氢气还原 3 h 即得所需的还原型催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

催化剂 XRD 采用日本理学 D/max 2500 型 X 射线衍射仪, CuK $\alpha$  辐射源, 扫描范围为 3° ~ 80°; XPS 在美国 PHI 1600 型 X 射线光电子能谱仪上进行, MgK $\alpha$  射线源, 压力小于  $2.67 \times 10^{-6}$  Pa, 以污染碳的 C 1s 电子结合能 284.6 eV 校准荷电效应; 催化剂的 TPR 采用美国 Micromeritics 公司 2910 型全自动化学吸附仪, 载气为含氢体积分数 10% 的氢氦混合气, 实验温度 50 ~ 800℃, 升温速率 10℃/min。采用美国 Quantachrom 公司的 CHEMBET3000 脉冲化学吸附仪测定催化剂样品比表面积(BET 法)。

### 1.4 催化剂的活性验证

乙醇与哌嗪的催化胺化反应在自行设计的固定床反应器中进行。其中管式反应器的内径为 24 mm, 有效长度为 230 mm, 温度采用 XMT 5000 系列智能 PID 调节器(天津中环温度仪表厂)控制, 采用 GC-4000A 型气相色谱仪(北京东西电子分析仪器厂)跟踪反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的筛选

首先进行了催化剂的筛选, 在前期工作的基础上, 发现以铜为主催化活性组分的催化剂对于醇的催化胺化反应具有较高活性, 这是因为铜具有良好的脱氢和加氢活性, 既能有效地催化醇脱氢生成醛, 又能高效地催化烯胺的加氢反应<sup>[2]</sup>。因此制备了一系列的铜基催化剂用于乙醇和哌嗪催化胺化合成 *N*-乙基哌嗪的反应中, 部分结果如表 1 所示。

表 1 不同催化剂对乙醇和哌嗪催化胺化合成 *N*-乙基哌嗪反应的催化性能

序号	催化剂	乙醇 转化率/%	<i>N</i> -乙基哌嗪 选择性/%
1	Cu/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$	67.3	71.2
2	Cu-Co/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$	38.5	50.1
3	Cu-Cr/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$	75.8	76.9
4	Cu-Cr-Fe/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$	78.0	80.5
5	Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$	81.2	82.7
6	Cu-Cr-Ni/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$	79.6	63.8

注: 反应条件为温度 220℃, 氢气压力 1.5 MPa,  $n(\text{哌嗪}):n(\text{乙醇})=3:1$ , 二氧六环体积分数 40% 的溶液。

(上接第 32 页)

[28] Xue Wei, Zhang Jingchang, Wang Yanji, *et al.* Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by ultrafine embedded catalyst Pd-Cu-O/SiO $_2$ [J]. Catal Commun, 2005, 6(6): 431 - 436.

从表中数据可以看出, 大部分铜基催化剂对此类反应具有较高的催化活性, 通过添加某些的金属元素能够提高原料的转化率和产品的选择性, 特别是锌的添加最有利于 *N*-乙基哌嗪的生成。因此最终选择 Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  催化剂作为分子间醇催化胺化合成 *N*-乙基哌嗪的催化剂。

在此基础上, 又对反应条件进行了优化, 考虑到哌嗪上有 2 个活性相同的氨基, 可同时与乙醇进行分子间醇的催化胺化反应生成 *N, N'*-二乙基哌嗪, 经过研究发现增加哌嗪与乙醇的摩尔比可以有效地提高 *N*-乙基哌嗪的选择性。经过系统研究, 在 250℃、氢压 1.2 MPa,  $n(\text{哌嗪}):n(\text{乙醇})=6:1$  时, 得到了最佳结果, 乙醇的转化率达 93%, *N*-乙基哌嗪的选择性达 90% 以上。在此基础上, 又进行了初步的寿命实验, 在 100 h 测试过程中催化剂的活性相对稳定, 反应的选择性保持在 86% 以上。本工艺具有良好的工业化前景。

### 2.2 催化剂的表征

为了了解催化剂的组成和结构, 确定不同组分和不同阶段的催化剂中金属元素的存在状态和分布情况, 解释其反应活性不同的原因, 对制得的部分催化剂, 特别是 Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  催化剂, 进行了系列的表征和分析。

#### 2.2.1 XRD 分析

对所制备的系列铜基催化剂进行 XRD 分析, 部分结果如图 1 所示。

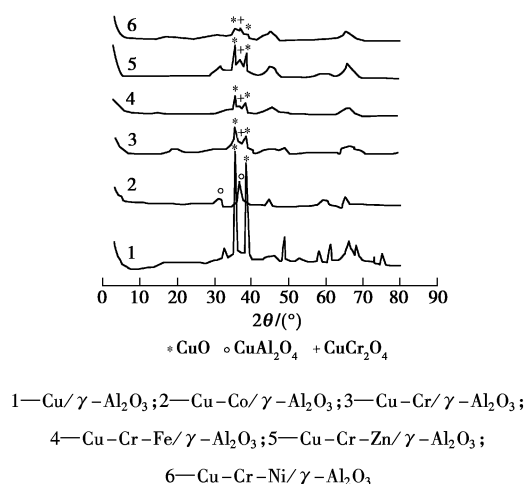


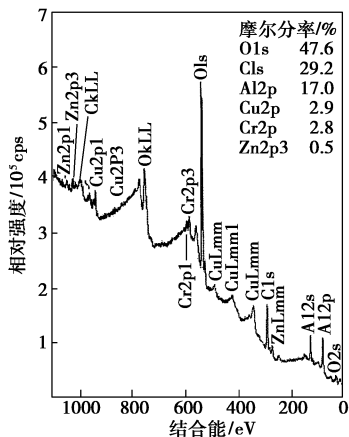
图 1 还原前的铜基催化剂的 XRD 谱

[29] Ishii H, Ueda M, Tazuhiko K, *et al.* Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by bis(benzonitrile) dichloropalladium in the presence of polyvinylpyrrolidone[J]. Catal Commun, 2001, 2(1): 17 - 22. ■

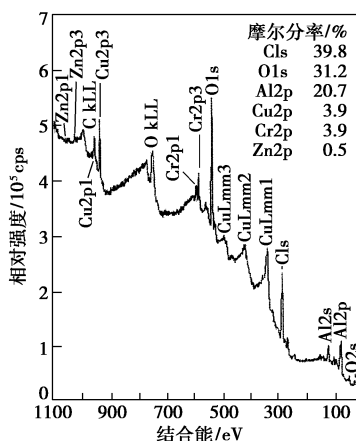
从图1可以发现在以上还原前的铜基催化剂中,除Cu-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂外都具有较明显的氧化铜特征峰;同时随着铬、铁、镍等活性组分的不断添加,催化剂体相中金属元素的特征峰变宽变弱,而载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特征峰强度增加,这说明随着金属元素的加入,不同金属元素之间、金属元素和载体之间发生了某些相互作用,如在含铬的催化剂中出现了CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的特征峰,在含铬的催化剂中出现了CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的特征峰,同时使活性组分的晶粒变小也更加分散,使催化剂的比表面积增大,BET分析的结果也证明了这一点:如Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的比表面积(75.01 m<sup>2</sup>/g)略大于Cu-Cr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的比表面积(70.16 m<sup>2</sup>/g和68.39 m<sup>2</sup>/g)。在还原后催化剂的XRD谱中,发现在2 $\theta$ 角为43.28°和50.44°处有晶面间距为0.209 nm和0.181 nm的强峰,这与单质铜的标准谱图完全吻合,而与氧化铜的特征峰明显不同,说明在还原过程中氧化铜被还原为单质铜;同时其他活性组分的变化不明显且峰均较小。综合考虑,提出单质铜最有可能是反应的活性中心,而锌等组分的存在提高了单质铜的分散度和稳定性。在此基础上又通过XPS对催化剂进行了表面分析。

2.2.2 催化剂表面分析

通过XPS分析(图2),发现在还原前后的Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的表面都有锌的存在,但所有活性组分的含量都低于其实际含量,这说明在制备过程中活性组分可能已经迁移到催化剂体相内或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶格里。此外在高分辨的XPS谱中,在还原前后只有铜的特征峰从4个变为2个,其他组分的变化不明显;但是锌等组分的加入不仅提高了铜晶粒的分散度而且能够阻止或减慢铜晶粒的长大、烧结,延长了催化剂的使用寿命,这一点已经在寿命实验中得到了证实。



(a) 还原前



(b) 还原后

图2 还原前后Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的XPS谱

2.2.3 TPR分析

为了进一步了解还原温度对催化剂的影响,又通过TPR对催化剂的还原性能进行了研究。通过对TPR谱图(图3)的分析,发现Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂具有2个主要还原峰(275℃和430℃)。前者对应着从氧化铜到单质铜的还原过程,而且其比Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中氧化铜的还原温度略有降低,说明锌的添加起到了分散铜的作用,使其更容易被还原;后者可能属于氧化锌的还原峰,它比Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中氧化锌的还原峰明显向低温区偏移。因此在本实验的操作条件下,铜被还原为单质铜,而铬和锌没有被还原,这个分析结果与前面的XRD和XPS的分析结果是吻合的。

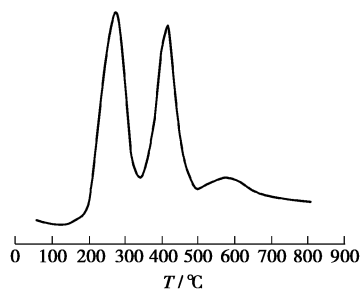


图3 Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的TPR谱

3 结语

通过对系列铜基催化剂的筛选,建立了一个以Cu-Cr-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为催化剂的连续的分子间醇的催化胺化反应的模型,并成功地应用于N-乙基哌嗪的合成。通过XRD、XPS、TPR等对催化剂的表征

(下转第37页)

比活度  $5 \mu\text{Ci/mL}$ , 备用。

镍在泥煤中的等温吸附实验是在镍浓度较高(与泥煤镍本底含量比较,而且所取泥煤量有限)的条件下进行,可不考虑泥煤本身含镍量的干扰。将泥煤样品加入盛有一定 $^{63}\text{Ni}$ 储备液浓度(已知起始pH)的锥形瓶中,锥形瓶放置在已经设置好温度的恒温振荡器上振荡,吸附平衡后,液闪法分析 $^{63}\text{Ni}$ 平衡浓度以及测定最终pH,计算泥煤对镍的吸附率。

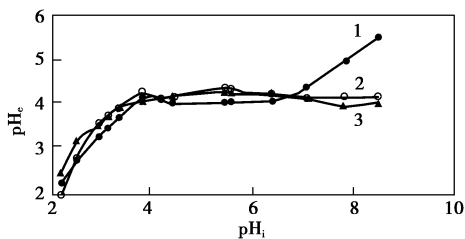
镍元素分析采用液闪方法(LSC)。取待测液0.5 mL加入闪烁瓶中,加12 mL闪烁液(闪烁液含5 mL无水乙醇和7 mL含 $\beta$ -PBD的二甲苯,其中 $\beta$ -PBD是2-苯基-5-(4-二苯基)-1,3,4-二唑),摇匀,放置2 h后,在液体闪烁谱仪(Beckman LS1800)上计数,其浓度用标准 $^{63}\text{Ni}$ 按下式计算,式中cpm为每分钟脉冲数:

$$\text{样品}^{63}\text{Ni}(\text{mg/L}) = \text{标准}^{63}\text{Ni} \text{ 浓度}(\text{mg/L}) \times \frac{\text{样品 cpm}}{\text{标准物 cpm}}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同质量泥煤对不同pH溶液的影响

变化固相泥煤质量(0.1000、0.2000、0.4000 g泥煤),按照1.2实验步骤,实验结果见图1。



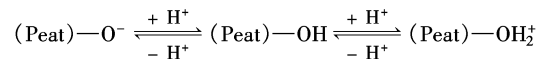
1—0.1000 g 泥煤;2—0.2000 g 泥煤;3—0.4000 g 泥煤

图1 泥煤缓冲性能曲线

由图1可知,泥煤具有一定的酸性和缓冲能力,泥煤质量越大,缓冲能力快且略大,泥煤溶液pH在

更宽范围保持恒定(pH = 4 ~ 9),0.1000 g 泥煤在pH = 7 ~ 9 水溶液由于量少就丧失其缓冲能力;0.2000 g 与 0.4000 g 泥煤缓冲趋势相似,说明0.2000 g 泥煤足以缓冲15 mL pH = 4 ~ 9 的水溶液。

图1表明不同量泥煤位于起始pH = 4.2点,pH保持不变(即  $\text{pH}_i - \text{pH}_e = 0$ );pH = 3 ~ 8 泥煤会离解出氢离子,pH下降,pH = 2 ~ 3 泥煤会质子化或消耗过多的氢离子,pH有所上升。泥煤的两性反应示意式如下:

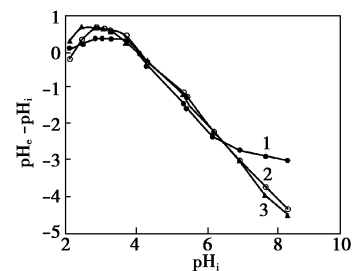


0.2000 g、0.4000 g 泥煤处于pH 4 ~ 8(而0.1000 g 泥煤pH = 4 ~ 6),pH(最终)-pH(起始)[y]与pH(起始)[x]之间呈斜率为-1、截距约4.2的直线关系(见图2),pH = 4.2是图2系列曲线共有的分界点,具体方程如下:

$$\text{曲线 1 } y = -1.0095x + 4.2087, R^2 = 0.9986$$

$$\text{曲线 2 } y = -1.0086x + 4.2984, R^2 = 0.9976$$

$$\text{曲线 3 } y = -1.0087x + 4.1903, R^2 = 0.9962$$



1—0.1000 g 泥煤;2—0.2000 g 泥煤;3—0.4000 g 泥煤

图2 泥煤缓冲性能曲线

也就是说起始pH每增加一个单位,pH变化值减少一个单位,这表明泥煤离解出一个氢离子来中和一个多余的氢氧根离子,缓冲pH较高(呈碱性

(上接第35页)

和分析,提出单质铜最有可能是催化剂的活性中心,且活性组分锌的添加能够有效地分散催化剂表面的铜,从而提高了催化剂的活性和稳定性。

### 参考文献

- [1] 魏文德. 有机化工原料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] Bai G Y, Chen L G, Li Y, *et al.* Selective synthesis of cis-2, 6-dimethylpiperazine catalyzed by a Cu-Cr-Fe/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 277(1/2): 253 - 258.
- [3] 白国义, 陈立功. 双官能团醇类化合物催化胺化反应的研究进展

[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 293 - 298.

- [4] Hayes K S. Industrial process for manufacturing amines[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 221: 187 - 195.
- [5] Baiker A, Kijensik J. Catalytic synthesis of higher aliphatic amines from the corresponding alcohols[J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1985, 27(4): 653 - 697.
- [6] 李秋小, 张高勇. 脂肪醇催化胺化制叔胺工艺技术现状及前景[J]. 日用化学工业, 2001(8): 21 - 25.
- [7] Dume C, Holderich W F. Amination of 1-octanol[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 183: 167 - 176.
- [8] 彭立, 顾飞燕. N-乙基哌嗪的合成研究[J]. 精细化工, 2000, 17(11): 673 - 675. ■