文章编号：1001-3555(2008)05-0434-05

钾助剂对硼铝酸铜催化脱氢环化性能的影响

张爱军，武红丽，曹　飞[1)]，郭　成，韦　萍
（南京工业大学　制药与生命科学学院　材料化学工程国家重点实验室，江苏 南京 210009）

摘　要：通过添加不同含量的 K，考察了钾助剂对硼铝酸铜催化邻乙基苯胺脱氢环化制备吲哚的影响，并通过 XRD、TPD、TPR、TG 对催化剂进行了表征．结果表明，K 助剂的加入中和了部分催化剂强酸中心，在一定程度上降低了催化剂表面酸性，但对催化剂表面积炭没有明显改善．钾助剂的添加提高了催化剂晶粒的分散度，并且与活性组分发生协同作用，改善了催化剂的脱氢反应性能．在空速为 0.1 h^{-1}、水油摩尔比为 10∶1 条件下，未添加 K 的催化剂上，邻乙基苯胺的转化率为 45% 左右，而添加了 6.05% K 的催化剂上，邻乙基苯胺的转化率提高到了 60% 以上．同时，钾助剂的添加延缓了铜氧化物的还原，减慢了催化剂失活的速度：未添加 K 的硼铝酸铜，反应 80 h 后，邻乙基苯胺的转化率由 50% 降至 41.3%，而对应的修饰了 6.05% K 的催化剂，转化率却基本维持不变．

关　键　词：K；硼铝酸铜；邻乙基苯胺；脱氢环化；吲哚
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

吲哚是生产 L-色氨酸的重要中间体，也是生产一系列医药品、生物活性物质、染料、香料及化工产品的原料，具有较为广泛的用途[1,2]．目前国内外关于制备吲哚的研究报道很多，其中以邻乙基苯胺为原料催化脱氢环化制备吲哚的方法尤为高效；Barta[3]、Rutgerswerke[4,5]、Lonza Ltd 公司[6,7]等都对此脱氢环化反应的催化剂进行了深入的研究，但它们的效果都不是很好；而美国 Amoco 公司[8]开发的硼铝酸铜脱氢环化催化剂却具有极好的催化效果，在低空速(0.01 h^{-1})、高水比(体积比 10∶1)的情况下，反应转化率和选择性均达到 90%[9]以上(以邻乙基苯胺计)，因此，该催化剂对于吲哚的工业生产而言具有极其重要的意义．

硼铝酸铜是一种常用的脱氢和脱氢环化催化剂，可以用于芳香烃和醇类的脱氢或脱氢环化，亦可用于 1, 2-取代基芳香烃的脱氢环化和稠合杂环的合成，且均显示出了良好的性能．近年来，人们对该催化剂进行了广泛的研究，尤其是针对助剂对其的改性．有报道[10,11]采用 Pb、Pt、Ni 等对硼铝酸铜催化剂进行了改性，用于 5-(*o*-甲苯基)-2-戊烯的脱氢环化，其中 Ni 改性对催化剂的性能并无改善，而 Pt、Pd 改性后的催化剂显示出了良好的性能；采用 Pd、Mo、Ru 对硼铝酸铜催化剂改性，用于对乙基甲苯(PET)制备对甲基苯乙烯(PMS)，虽然对转化率和选择性并无影响，却延长了催化剂的使用寿命；而在邻乙基苯胺脱氢环化制备吲哚的反应中，用 Pb、Pt、Ni 等改性后的硼铝酸铜催化剂与未改性前相比，催化性能性反而降低了．如添加 Pt 助剂后的硼铝酸铜虽然具有良好的吲哚初始选择性，但失活速度较快，两天后活性就降低了 50%．钾是许多固体催化剂的有效助剂，有观点认为，添加碱性助剂[12]可降低催化剂表面酸性，减少副反应．同时碱金属可以作为电子型助催化剂，提高催化剂的催化性能[13]．我们拟通过向硼铝酸铜中添加钾助剂以改善它的催化剂性能(在高空速 0.1 h^{-1}、低水比摩尔比 10∶1 条件下)．并采用 XRD、TPD、TPR、TG 等物理化学分析手段，研究碱金属助剂 K 的添加，对硼铝酸铜催化剂晶体结构，以及催化性能等方面的影响．

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

硼铝酸铜催化剂采用干混法制备[14]．将经球磨后的 404 g 醋酸铜、218 g 硼酸、432 g 氧化铝粉末充分均匀混合后，加入 K_2CO_3 的去离子水溶液为粘合剂，田菁粉为成型助剂，再经混合机充分搅拌

收稿日期：2008-03-18；**修回日期：**2008-05-21.
基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(No. 2003CB7160004).
作者简介：张爱军，男，生于 1983 年，硕士生.
1）通讯联系人，E-mail：csaofeiw@eyou.com；Tel：025-83587699.

均匀后，挤条成型，于烘箱内 100 ℃烘干，最后在马弗炉中程序升温焙烧进行活化：120 ℃保持 2 h，升温至 300 ℃后保持 2 h，再升温至 800 ℃保持 4 h；焙烧后的催化剂研磨成固体小颗粒，过筛，选择粒径 0.68 ~ 0.45 mm 的颗粒作为反应用催化剂；其中根据 K_2CO_3的加入重量，得到钾元素的修饰量分别为催化剂总量的 0%、1.30%、3.46%、6.05%，催化剂标识为 KX-CuAB，其中 X 为 K 的修饰量.

1.2 催化剂表征

XRD 测试：样品晶相分析是在日本理学公司 D/max-RB X-射线衍射仪上进行. 测定条件为：CuK_α射线源（$\lambda = 0.15406$ nm），管电压 40 kV，管电流 30 mA. 扫描速度 10°/min，扫描范围 10° ~ 80°.

TPD 测试：取 200 mg 样品，在 He 气气流（流速 60 mL/min）中以 20 ℃/min 的升温速率由室温升至 500 ℃，保持 1 h 后，除去水分及其它吸附物，降温至 100 ℃，吸高纯氨至饱和，再用 He 气吹扫至检测信号稳定，在流速为 60 mL/min 的 He 气气流中以 10 ℃/min 的升温速率程序升温至脱附至 873 K，记录数据.

TPR 测试：催化剂 50 mg，还原气为 10% H_2/N_2混合气，气体流速 30 mL/min，升温速率 10 ℃/min，还原温度 100 ~ 600 ℃. TG 分析：采用热重分析法测定使用后催化剂的积炭量，是在 Netzsch STA409 上进行. 取 9 ~ 11 mg 催化剂，置于流速为 80 mL/min 的空气流中，以 20 ℃/min 的速率从 25 ℃升温至 800 ℃，根据催化剂样品的失重量计算催化剂的积炭量.

1.3 催化剂的性能评价

在自制微型固定床反应器中进行催化剂的活性评价. 固定床中加入 15 g 的硼铝酸铜催化剂，升温到 600 ℃，用计量泵分别将邻乙基苯胺和水（摩尔比 10∶1）泵入汽化室（250 ℃），汽化后，反应气体通过催化剂床层后，产物经冷却后分离取油相或固相溶于乙醇中进行分析.

采用 SP6890 气相色谱（鲁南瑞虹化工仪器有限公司）分析反应过程中的苯胺、邻甲基苯胺、邻乙基苯胺、邻氨基苯乙烯、吲哚. 气相色谱参数如下：毛细管柱 OV-1，30 m；FID 检测器 N_2：0.08 MPa，H_2：0.05 MPa，空气：0.05 MPa；汽化温度 260 ℃、检测温度 260 ℃、柱温 170 ℃.

2 结果与讨论

2.1 不同 K 含量的催化剂的 XRD 分析

图1为不同钾助剂含量的硼铝酸铜催化剂的

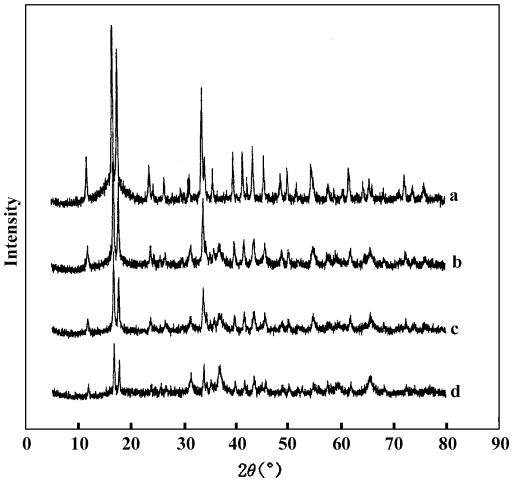

图 1 不同含量 K 修饰的 CuAB 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of CuAB catalyst loaded with different amounts of K

a. K0%-CuAB；b. K1.30%-CuAB；c. K3.46%-CuAB；d. K6.05%-CuAB

XRD 图谱，从图中可以看出，各催化剂中均在 2θ 为 11.7°，16.6°，17.6°，23.6°，26.5°，30.9°，31.3°，33.7°，34.2°，35.7°，39.7°，41.5°，43.4°，45.6°，54.6°，61.7°，72.3°出现衍射峰，表现为 $Cu_2Al_6B_4O_{17}$晶相的特征峰. K 的加入，对催化剂物相的影响不是很明显，无论是浸渍了少许钾的 K1.30%-CuAB，还是浸渍了大量钾的 K6.05%-CuAB 均未出现含 K 物相的晶相特征峰，表明并没有形成新的晶体. 通过 Scherrer 公式计算得到硼铝酸铜平均粒径分别为 5.97、5.12、4.10、3.79 nm，并且 K 助剂加入后，该催化剂的特征峰均有了一定的弱化宽化，说明 K 的添加提高了催化剂晶粒的分散度.

2.2 不同 K 含量对催化剂的 NH_3脱附性能的影响

如图 2 所示，不同钾助剂含量的催化剂都存在两个 NH_3脱附峰，表现为 170 ℃附近的一个弱酸位点脱附峰和 595 ℃附近的一个强酸位点的脱附峰；催化剂添加了 K 助剂后，对催化剂的弱酸位点影响不明显，但随着 K 添加量的增加，强酸脱附峰慢慢的有了轻微的左移，并且峰面积也逐渐减小. 这表明碱金属 K 的引入，部分覆盖和中和了强酸中心，降低了强酸位点的酸性强度. 但从活性测试结果来

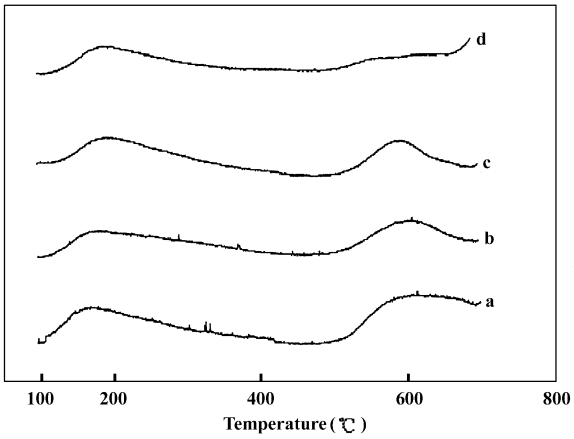

图2 不同含量K修饰的CuAB催化剂的 NH_3-TPD图

Fig. 2 NH_3-TPD curves of CuAB catalyst loaded with different amounts of K

a. K0%-CuAB; b. K1.30%-CuAB; c. K3.46%-CuAB; d. K6.05%-CuAB

看，强酸位点的减少并不影响催化剂反应性能. 因此，硼铝酸铜催化剂表面强酸位点似乎并不是必需的.

2.3 K助剂对催化剂的还原性能的影响

图3为不同K含量催化剂样品的 H_2-TPR结果. 从TPR图谱上可以看出，未添加钾助剂的CuAB催化剂有两个还原峰，分别为290 ℃，520 ℃；而随着K含量的增加，催化剂的还原温度逐渐升高，分别为K1.30%-CuAB：312℃，528℃；K3.46%-CuAB：333℃，532℃；K6.05%-CuAB：360 ℃，550 ℃；从这个结果可以看出，K助剂的存在，对硼铝酸铜中氧化铜的还原有抑制作用，这是因为K具有较强的给电子作用，抑制了邻乙基苯胺脱氢反应过程中所产生的 H_2 在催化剂表面的吸附[15, 16]和扩散[17]，进而降低了催化剂的被还原的可能性.

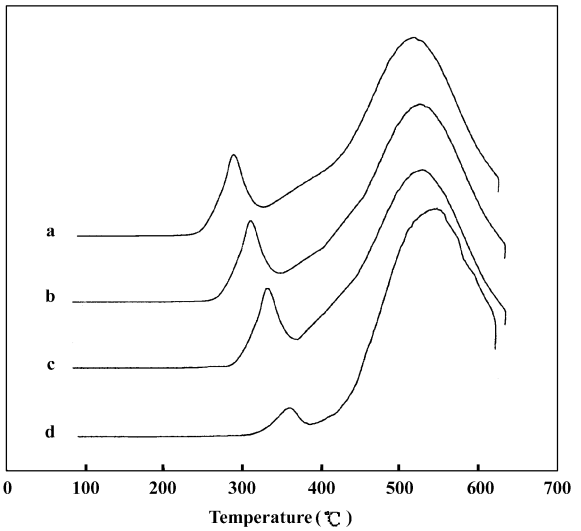

图3 不同含量K修饰的CuAB催化剂的TPR图

Fig. 3 TPR curves of CuAB catalyst loaded with different amounts of K

a. K0%-CuAB; b. K1.30%-CuAB; c. K3.46%-CuAB; d. K6.05%-CuAB

2.4 不同K含量对催化剂积炭的影响

分别取经过反应100 h后的催化剂进行热重分析，来判断催化剂表面积炭情况. 图4为不同K修饰量的硼铝酸铜的TG结果，它们的积炭量分别为K0-CuAB：5.98%、K1.30%-CuAB：6.13%、K3.46%-CuAB：6.82%、K6.05%-CuAB：8.10%，随着K的含量增加，催化剂上的积炭逐渐变多. 也就是说，在此催化剂体系中，K并没有起到利于清除积炭的作用.

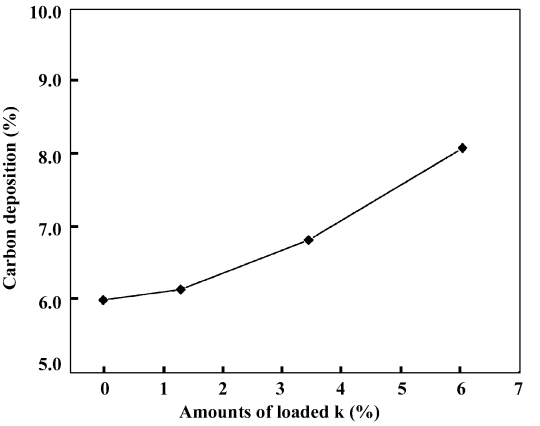

图4 不同含量K修饰的CuAB催化剂上的积炭量

Fig. 4 Carbon deposition on CuAB catalyst loaded with different amounts of K

2.5 活性评价

从图5可以看出，催化剂在初始使用时有少量不稳定期(4~6 h). 反应一段时间后，催化剂活性基本稳定，原料的转化率、产物的选择性、中间产物的选择性等在一定反应时间内保持稳定. 随着K添加量的增加，邻乙基苯胺转化率有部分增加，当K的修饰量为6.05%时，邻乙基苯胺的转化率达到最大值60%左右，而对相应的吲哚的选择性和中间产物邻氨基苯乙烯的选择性并没有明显的影响. 这表明经钾助剂改性在一定程度上提高了催化剂活性. 但进一步提高钾的添加量，催化剂活性反而降低，邻乙基苯胺转化率较前面有所下降(表1)，这是因为过量K的添加覆盖了催化剂表面活性中心，

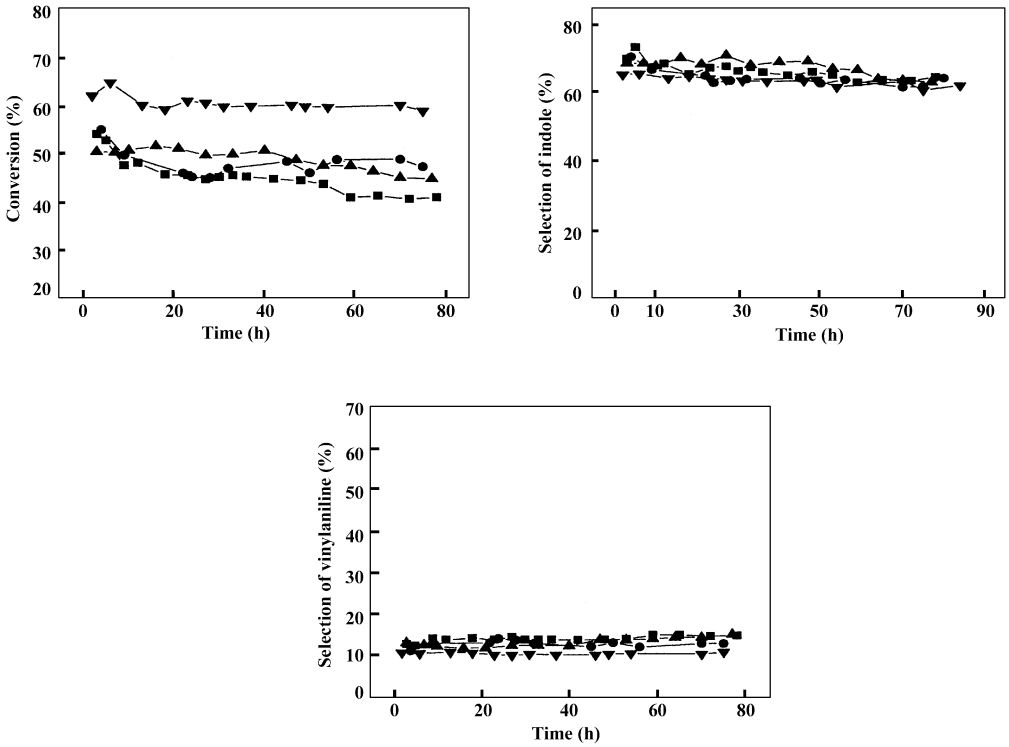

图 5 不同 K 含量催化剂上邻乙基苯胺转化率/吲哚的选择性/邻氨基苯乙烯的选择性随反应时间的变化

Fig. 5 The conversion of *o*-ethylaniline/selection of indole/selection of *o*-aminostyrene on CuAB catalyst with different K contents

■ K0-CuAB；● K1. 30%-CuAB；▲ K3. 46%-CuAB；▼;K6. 05%-CuAB

表 1 K8. 67%-CuAB 催化剂上邻乙基苯胺转化率/吲哚的选择性随反应时间的变化

Table 1 The conversion of *o*-ethylaniline and selection of indole on K8. 67%-CuAB

Time (h)	Conversion of *o*-ethylaniline (%)	Selection of indole (%)
4	60. 3	64. 7
20	55. 6	63. 9
40	57. 0	63. 5
60	56. 0	62. 8
80	57. 5	61. 2

影响了催化剂表面活性位与反应原料气体的有效接触，从而使催化剂的活性降低.

由催化剂活性评价的结果，结合前述的催化剂表征可知，钾助剂的添加虽然减弱了催化剂表面酸性，但使用过程中催化剂表面积炭并没有减弱，具体原因需要进一步考察. 但从前述 TPR 的测试结果来看，推测催化剂中铜氧化物组分在还原气氛中被过度还原是未添加钾助剂硼铝酸铜催化剂在高空速、低水比条件下的易失活的主要原因. 而钾助剂的添加以后，一方面可能是由于 K 与活性组分发生协同作用，改善了催化剂的脱氢反应性能，另一方面是据钾助剂具有抑制金属氧化物还原的作用[18, 19]，提高了铜氧化物的还原难度，故其活性下降的速度较未添加 K 的硼铝酸铜催化剂要慢. 因此适量 K 的引入对催化剂的性能有一定的改善，其对催化剂还原性能的正面影响要远远大于其导致催化剂表面的碳沉积的负面影响.

3 结　　论

助剂 K 的加入并没有改变催化剂中活性组分硼铝酸铜的晶相结构，但对催化剂晶粒的分散度有影响. 随着 K/CuAB 质量比的增加，可部分减弱催化剂表面酸性活性中心，尤其是中和了催化剂的强

酸中心，降低了表面总酸量和酸强度，同时也提高了铜氧化物的还原温度. 性能评价结果表明，助剂K对硼铝酸铜催化剂催化邻乙基苯胺脱氢制备吲哚的性能有较大的影响，提高了催化剂的催化脱氢性能，增加了邻乙基苯胺的转化率.

参考文献：

[1] Sun Jun-ming(孙军明). Dalian University of technology (大连理工大学)[D], 2002

[2] Guo C (郭 成), Wang J Q (王建强), Huang J R (黄家锐). *J. Chem. Indus. Engin.* (化工学报) [J], 2004, **55**(7): 1 201 ~ 1 205

[3] Marglt Barta, Ivan Daroczl. Ferenc Garay [P]. GB2232152, 1990. 12 ~ 05

[4] Rutgerswerke. Aktiengesellschaft [P]. GB1362510, 1973. 4 ~ 16

[5] Rutgerswerke. Aktiengesellschaft [P]. GB1385396, 1974. 4 ~ 8

[6] Lonza Lt. GB[P]1410585: 1975. 10 ~ 22

[7] Lonza Lt. US[P]3984434: 1976. 10 ~ 5

[8] McMahon P E. Satek L C. US[P]5332838. 1994. 07 ~ 26

[9] Guo C(郭 成), Wei P(韦 萍), Cao F (曹 飞), *et al.* CN[P]1597111. 2005. 03 ~ 23

[10] McMahon P E, Satek L C. *Chemical Industries* [J], 1992, **47**: 205 ~ 233

[11] Satek L C, McMahon P E. *Chem. Indus.* [J], 1993, **53**: 351 ~ 376

[12] a He Dai-ping(何代平), Ding Yun-jie(丁云杰), Yin Hong-mei(尹红梅), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2003, **24**(2): 111 ~ 114
b Zhang Zhe (张 哲), Zhao Zhen (赵 震), Xu Chun-min(徐春明), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2006, **20**(1): 17 ~ 22

[13] Shang Li-xia (尚丽霞), Xie Wei-guo (谢卫国), Lv Shao-jie(吕绍洁), *et al. J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2002, **16**(1): 31 ~ 34

[14] Richard E, Eric J M, Bruce I, *et al.* US[P]4755497. 1988. 07 ~ 05

[15] Rankin J L, Bartholomew C H. *J. Catal.* [J], 1986, (100): 532 ~ 536

[16] Lund C R F, Dumesic J A. *J. Phys. Chem.* [J], 1982, (87): 130 ~ 135

[17] Jiang Li-long (江莉龙), Ye Bin-huo (叶炳火), Wei Ke-mei(魏可镁). *Chin. J. Inorg Chem.* (无机化学学报) [J], 2007, **23**(10): 1 733 ~ 1 737

[18] Dry M E, Oosthuizen G J. *J. Catal.* [J], 1968, **11** (1): 18 ~ 24

[19] Dry M E, Shingles T, Boshoff L J, *et al. J. Catal.* [J], 1969, **15**(2): 190 ~ 199

Effect of Potassium Promoters on Catalytic Performance of Copper Aluminum Borate for Dehydrocyclization of *o*-Ethylaniline

ZHANG Ai-jun, WU Hong-li, CAO Fei, GUO Cheng, WEI Ping

(*State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering*, *College of Life Science and Pharmaceutical Engineering*, *Nanjing University of Technology*, *Nanjing* 210009, *China*)

Abstract: The effect of potassium promoters on the copper aluminum borate for dehydrogenation of *o*-ethylaniline to indole was investigated in self-made catalytic reactor. The crystal structure, surface acidity, reduction performance and carbon deposition were measured by XRD, TPD, TPR and TG. The results showed that the addition of potassium promoters did not change the structure of the catalyst, but it could neutralize strong acid center and improve the dispersity of crystal particles on the surface of the catalyst. Moreover, it could also bring about synergy with the active ingredients, improve the reactive performance of dehydrogenation. In the condition of which WHSV was 0.1 h^{-1} and mole ratio of water to *o*-ethylaniline is 10: 1, conversion of *o*-ethylaniline is about 45% on the K0%-CuAB, while the conversion of *o*-ethylaniline increased to 60% on the K6.05%-CuAB. Meantime, it could delay the reduction of copper oxide, and slow down the speed of the catayst's deactivation: Conversion of *o*-ethylaniline on the K0%-CuAB dropped from 50% to 41.3%, the conversion maintained unchanged on the K6.05%-CuAB after reaction for 80 h.

Key words: Potassium; Copper aluminum borate; *o*-Ethylaniline; Dehydrocyclization; Indole