

CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上苯胺和 1,6-己二醇气相高效合成 1-苯基氮杂环庚烷

刘兴海, 朱海艳, 石 雷, 孙 琪

辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所, 辽宁大连 116029

摘要: 研究了 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上苯胺和 1,6-己二醇气相催化合成 1-苯基氮杂环庚烷的反应, 并采用 N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射、H₂ 程序升温还原和 NH₃ 程序升温脱附技术对催化剂进行表征. 结果表明, CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂表现出较高的活性和选择性. 当 CoO 担载量为 0.3 mmol/g 时, 催化剂前体在 700 °C (2.8 °C/min) 下焙烧 4 h 以及在 325 °C 下 50% H₂-50% N₂ (60 ml/min) 混合气中原位还原 2 h, 产物收率达到 80%. 催化剂的比表面积大、活性组分分散度高以及酸性较弱时有利于目标产物的生成.

关键词: 氧化钴; 二氧化硅; 氧化铝; 负载型催化剂; 1-苯基氮杂环庚烷; 苯胺; 1,6-己二醇

中图分类号: O643

文献标识码: A

Efficient Vapor-Phase Synthesis of 1-Phenylazepane from Aniline and 1,6-Hexanediol over CoO/SiO₂-Al₂O₃ Catalyst

LIU Xinghai, ZHU Haiyan, SHI Lei*, SUN Qi

Institute of Chemistry for Functionalized Materials, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering,

Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

Abstract: Vapor-phase catalytic synthesis of 1-phenylazepane from aniline and 1,6-hexanediol over CoO/SiO₂-Al₂O₃ catalyst was investigated and the catalyst samples were characterized by N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, and NH₃ temperature-programmed desorption. The results indicated that the CoO/SiO₂-Al₂O₃ catalyst showed higher activity and selectivity. When CoO loading was 0.3 mmol/g and the catalyst precursor was calcined at 700 °C (2.8 °C/min) for 4 h followed by reduction in situ at 325 °C for 2 h in the mixture gas of 50% H₂-50% N₂ (60 ml/min) before reaction, the yield of 1-phenylazepane could be up to 80%. The catalyst with larger specific surface area, higher dispersion of the active component, and weaker acidity favored the synthesis of the target product.

Key words: cobaltous oxide; silica; alumina; supported catalyst; 1-phenylazepane; aniline; 1,6-hexanediol

N-杂环化合物广泛用于药物化学、材料化学和有机合成领域^[1~5]. 1-苯基氮杂环庚烷作为苯胺烷基化产物之一, 可用于合成染料、炸药、农药、化肥、橡胶助剂及感光材料等^[6~9]. 因此, 1-苯基氮杂环庚烷的合成具有重要意义.

近几十年来, 1-苯基氮杂环庚烷主要是以苯胺和烷基化试剂, 如卤代烷或二元醇为原料, 采用液相法合成^[10~12]. 但液相法存在产物分离困难、催化剂制备复杂、价格昂贵以及反应中需要使用大量有毒

溶剂、环境污染严重等问题. 从经济和环保上考虑, 气相法合成 1-苯基氮杂环庚烷比较理想. 然而, 有关气相合成 1-苯基氮杂环庚烷的报道很少. 1985 年, Walkup 等^[13]以苯胺和 1,6-己二醇为原料, 在 Al₂O₃ 催化剂上于 400 °C 反应制备了 1-苯基氮杂环庚烷, 收率为 70%.

本文以苯胺和 1,6-己二醇为原料, 采用气相法合成 1-苯基氮杂环庚烷, 主要考察 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上活性组分担载量及其制备条件等对催化剂

收稿日期: 2010-07-30. 接收日期: 2010-10-04.

联系人: 石 雷. Tel: (0411)82158329; Fax: (0411)82156858; E-mail: shilei515@dl.cn

基金来源: 辽宁省教育厅基金 (2009A421).

性能的影响, 并采用 N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射 (XRD)、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 和 NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD) 等技术表征了催化剂, 以揭示催化剂性能与结构之间的关系。

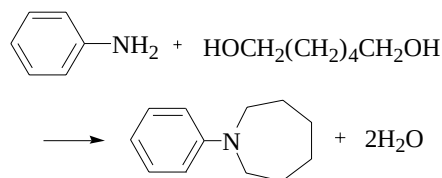
1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将定量载体等体积浸渍于一定浓度的硝酸盐溶液中, 室温放置 15 h; 水浴干燥后, 于 120 °C 干燥 4 h, 再于一定温度下焙烧 4 h。

1.2 催化剂的评价

催化反应在常压固定床流动式气固反应装置上进行。反应前取 3 ml 催化剂装入内径为 12 mm 的玻璃管反应器中, 用 50% H₂-50% N₂ (60 ml/min) 混合气于 325 °C 原位还原 2 h。反应条件: 苯胺/1,6-己二醇摩尔比为 3, 反应总空速 (SV) 为 1 700 h⁻¹, 苯胺和 1,6-己二醇混合液的空速 (LHSV) 为 0.4 h⁻¹。反应温度 290 °C。产物鉴定在美国 Agilent 公司 6890N 型色谱和 5975B inert XL EI/CI MSD 质谱上进行。反应物和产物的定量分析在山东鲁南瑞虹公司 SP-6890 型气相色谱仪上进行, SE-54 色谱柱, 以 8-羟基喹啉为内标物。1-苯基氮杂环庚烷选择性 S 以 1,6-己二醇为基准进行计算: $S = Y/X$ 。其中 Y 为 1-苯基氮杂环庚烷的色谱收率, X 为 1,6-己二醇转化率。反应方程式如下:



1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积和平均孔径在美国 Quantachrome 公司 AUTOSORB-1MP 型物理吸附仪上测定, 在 -196 °C 下进行 N₂ 吸附。

催化剂的 XRD 测试在 Bruker D8 Advance 型粉末衍射仪上进行。Cu K α 辐射, 管流 40 mA, 管压 40 kV, 扫描速率 0.5°/min, 扫描范围 $2\theta = 30^\circ \sim 80^\circ$ 。

H₂-TPR 实验在内径为 6 mm、长为 350 mm 的石英反应器中进行。将 100 mg 样品于 200 °C 用高纯 N₂ (50 ml/min) 吹扫 1 h 后, 冷却至 50 °C, 再于 10% H₂-90% Ar 还原气 (30 ml/min) 中以 10 °C/min

升至 600 °C。用 TCD 记录耗 H₂ 量。

NH₃-TPD 实验装置同 H₂-TPR。将 150 mg 样品于 500 °C 用高纯 He (50 ml/min) 吹扫 1 h, 清除表面吸附物后, 降至 100 °C, 通入 NH₃ 吸附至饱和, 再用 He 吹扫 1 h, 脱除物理吸附的 NH₃, 然后以 10 °C/min 升至 700 °C, 记录 NH₃ 脱附信号。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选及 CoO 担载量的影响

表 1 为 SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ 及其负载不同活性组分的催化剂活性和选择性。可以看出, 在 SiO₂ 及其负载的催化剂上, 1,6-己二醇转化率较低; 在 γ -Al₂O₃ 及其负载的催化剂上, 尽管 1,6-己二醇转化率达 100%, 但 1-苯基氮杂环庚烷选择性较低。由 GC-MS 分析可知, 其副产物主要是氧杂环庚烷, 另外还有少量的 2,5-二甲基-1-苯基哌啶及 2-乙基-1-苯基哌啶。在 SiO₂-Al₂O₃ 及其负载的催化剂上, 不仅 1,6-己二醇转化率为 100%, 而且 1-苯基氮杂环庚烷选择性相对较高, 其中以 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的选择性最高 (1-苯基氮杂环庚烷收率达 67%)。

表 1 苯胺和 1,6-己二醇气相合成 1-苯基氮杂环庚烷反应中不同催化剂的活性和选择性

Table 1 The activity and selectivity of different catalysts in vapor-phase synthesis of 1-phenylazepane from aniline and 1,6-hexanediol

Catalyst	1,6-Hexanediol conversion (%)	1-Phenylazepane yield (%)	1-Phenylazepane selectivity (%)
SiO ₂	83	3	4
Cu/SiO ₂	96	45	47
Ag/SiO ₂	93	37	40
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	89	24	27
CoO/SiO ₂	85	31	36
NiO/SiO ₂	91	37	41
γ -Al ₂ O ₃	100	25	25
Cu/ γ -Al ₂ O ₃	100	17	17
Ag/ γ -Al ₂ O ₃	100	18	18
Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	100	17	17
CoO/ γ -Al ₂ O ₃	100	23	23
NiO/ γ -Al ₂ O ₃	100	14	14
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	100	42	42
Cu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	100	41	41
Ag/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	100	29	29
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	100	63	63
CoO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	100	67	67
NiO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	100	63	63

Reaction conditions: $n(\text{aniline})/n(1,6\text{-hexanediol}) = 3$, LHSV = 0.4 h⁻¹, SV = 1700 h⁻¹, 290 °C, 4 h. Active component loading 0.3 mmol/g.

钴催化剂在费托合成^[14]、选择环氧化^[15]和 CH_4/CO_2 重整^[16]等反应中表现出较高的催化性能, 在工业上应用广泛. 对于苯胺和 1,6-己二醇气相催化合成 1-苯基氮杂环庚烷反应, $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂亦表现出较高的活性和选择性. 图 1 为 CoO 担载量对该催化剂活性和选择性的影响. 可以看出, 随着 CoO 担载量的增加, 尽管 1,6-己二醇转化率均为 100%, 但 1-苯基氮杂环庚烷收率先增加后减少, 当 CoO 担载量为 0.3 mmol/g 时达最高 (67%).

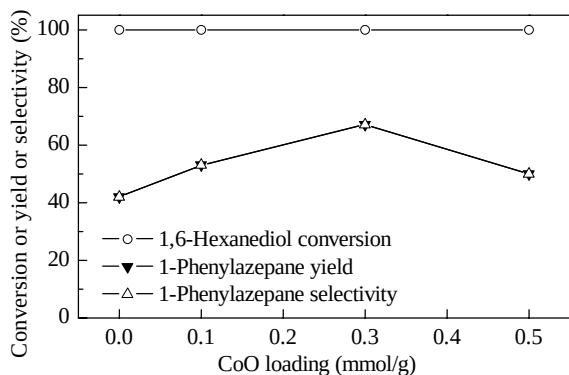


图 1 CoO 担载量对 $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性和选择性的影响

Fig. 1. Effect of CoO loading on the activity and selectivity of $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. The reaction conditions are the same as in Table 1 but CoO loading.

图 2 为不同 CoO 担载量的 $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱. 根据 XRD 标准卡片可知, CoO 晶体的 3 个最大衍射峰出现在 $2\theta = 36.48^\circ$, 42.42° 及 61.50° 处. 由图可见, 当 CoO 担载量为 0.1 和 0.3 mmol/g 时, $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上均未出现 CoO

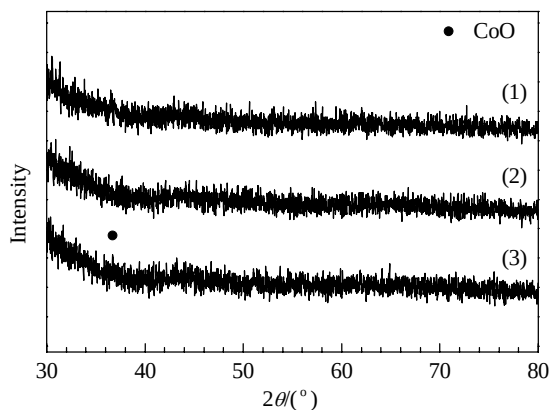


图 2 不同 CoO 担载量 $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱
Fig. 2. XRD patterns of $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ with different CoO loading. (1) 0.1 mmol/g; (2) 0.3 mmol/g; (3) 0.5 mmol/g.

晶体的衍射峰, 说明 CoO 高度分散于载体表面上, 没有形成大的 CoO 晶粒. 当 CoO 担载量为 0.5 mmol/g 时, 在 $2\theta = 36.48^\circ$ 处有 CoO 晶体的衍射峰出现, 说明此时 CoO 已经聚集、形成具有一定结晶度的晶体. 结合图 1 可知, CoO 粒子分散度较低时不利于目标产物的生成.

2.2 催化剂制备条件的影响

表 2 为 $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 500°C 焙烧, 升温速率不同时催化剂的活性和选择性. 可以看出, 两种焙烧升温速率制得的催化剂上, 1,6-己二醇转化率均为 100%, 但 1-苯基氮杂环庚烷选择性相差较大, 焙烧升温速率较慢时催化剂的选择性较高.

表 2 焙烧升温速率对 $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性和选择性的影响

Table 2 Effect of rising rate for calcination temperature on the activity and selectivity of $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

Rising rate ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	1,6-Hexanediol conversion (%)	1-Phenylazepane yield (%)	1-Phenylazepane selectivity (%)
16	100	51	51
2.7	100	67	67

The reaction conditions are the same as in Table 1 but the rising rate for calcination temperature.

图 3 为焙烧升温速率为 $2.78^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 焙烧温度对 $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性和选择性的影响. 可以看出, 当催化剂焙烧温度低于 700°C 时, 1,6-己二醇转化率均为 100%; 当焙烧温度升高到 800°C 时, 1,6-己二醇转化率急剧下降 (76%). 这说明催化剂焙烧温度过高不利于 1,6-己二醇的转化. 另外, 1-苯基氮杂环庚烷

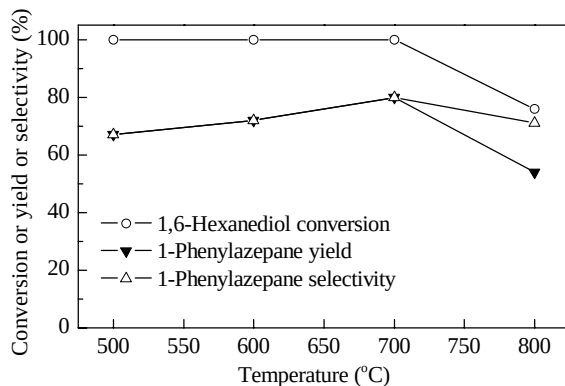


图 3 焙烧温度对 $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性和选择性的影响

Fig. 3. Effect of calcination temperature on the activity and selectivity of $\text{CoO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. The reaction conditions are the same as in Table 1.

选择性随着催化剂焙烧温度的升高先升高后降低, 至 700 °C 时达最高 (80%).

表 3 为部分 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的比表面积和平均孔径. 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 催化剂比表面积逐渐减小. 当焙烧温度由 600 °C 增至 800 °C 时, 其比表面积由 382 m²/g 逐渐减小至 155 m²/g; 样品的平均孔径则随着焙烧温度的升高而逐渐增大. 结合图 3 可知, 催化剂的比表面积过小不利于 1-苯基氮杂环庚烷的生成.

表 3 不同温度焙烧 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的比表面积和平均孔径

Table 3 Specific surface area and average pore size of CoO/SiO₂-Al₂O₃ calcined at different temperatures

Calcination temperature (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Average pore size (nm)
600	382	3.2
700	319	3.2
800	155	3.7

众所周知, 焙烧温度的高低影响固体催化剂结晶度的高低. 图 4 为不同温度焙烧 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 在 600 或 700 °C 焙烧制得的催化剂上没有出现 CoO 晶体的衍射峰; 而在 800 °C 焙烧时, 所得样品在 $2\theta = 36.48^\circ$ 处出现了 CoO 晶体的衍射峰. 这说明 600 和 700 °C 焙烧制得的催化剂, CoO 粒子较小 (< 10 nm), 分散度较高; 而在 800 °C 焙烧时, CoO 粒子已经聚集, 分散

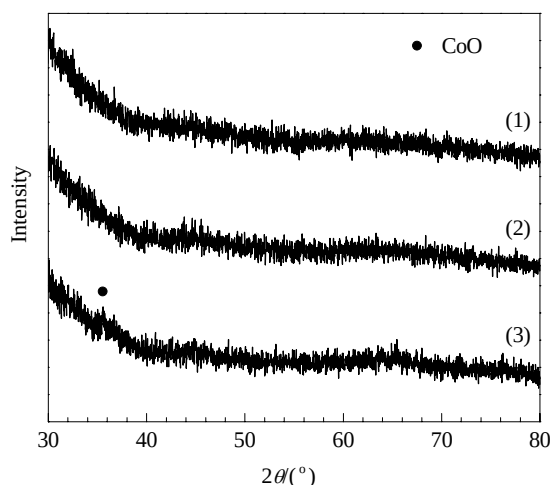


图 4 不同温度焙烧 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 4. XRD patterns of CoO/SiO₂-Al₂O₃ calcined at different temperatures. (1) 600 °C; (2) 700 °C; (3) 800 °C.

度较低. 结合表 3 可知, 由于该催化剂比表面积大幅度减小, 故活性组分的分散较差. 由此可见, CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 CoO 粒子分散度较低时不利于目标产物的生成. 这是由于 Co 物种在载体上分散较差时, 活性中心数较少所致.

图 5 为不同温度焙烧 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 谱. 可以看出, 各样品均出现两个明显的 NH₃ 脱附峰. 这说明催化剂均存在两种酸中心: 低于 200 °C 处脱附峰对应于弱酸中心, 250~500 °C 处为中强酸中心^[17]. 随着焙烧温度的升高, 所得样品弱酸中心的脱附峰温度变化不明显, 但中强酸中心的脱附峰温度逐渐升高. 这说明焙烧温度的升高使得催化剂中强酸酸性增强. 由于 NH₃ 脱附峰的面积对应于酸中心数目, 故不难发现, 700 °C 焙烧的催化剂上酸中心数最多. 结合图 3 可知, CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂酸中心数多有利于 1-苯基氮杂环庚烷的生成, 而催化剂酸性过强则不利于目标产物的生成. 这是因为催化剂酸中心数多, 有利于苯胺和 1,6-己二醇在其表面上吸附, 所以反应活性较高. 然而, 如果催化剂酸性过强, 则会使具有弱碱性的产物 1-苯基氮杂环庚烷在催化剂表面脱附困难, 容易发生二次反应, 因而产物选择性下降.

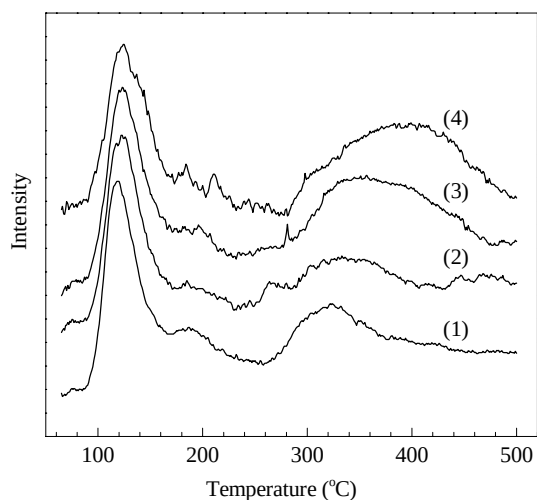


图 5 不同温度焙烧 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 谱

Fig. 5. NH₃-TPD profiles of CoO/SiO₂-Al₂O₃ calcined at different temperatures. (1) 500 °C; (2) 600 °C; (3) 700 °C; (4) 800 °C.

图 6 为还原温度对 CoO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂活性和选择性的影响. 可以看出, 随着还原温度的升高, 1,6-己二醇转化率均为 100%, 但 1-苯基氮杂环

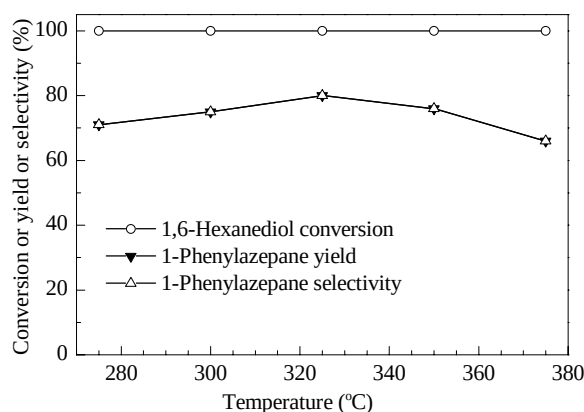


图 6 还原温度对 $\text{CoO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性和选择性的影响

Fig. 6. Effect of reduction temperature on the activity and selectivity of $\text{CoO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. The reaction conditions are the same as in Table 1.

庚烷收率和选择性先升高后降低, 当还原温度为 325 °C 时达最高 (80%).

3 结论

$\text{CoO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在苯胺和 1,6-己二醇气相合成 1-苯基氮杂环庚烷反应中表现出很高的活性和选择性. 当 CoO 担载量为 0.3 mmol/g 催化剂前体在 700 °C (2.8 °C/min) 焙烧 4 h, 并经 50% H_2 -50% N_2 混合气 (60 ml/min) 于 325 °C 原位还原 2 h, 1-苯基氮杂环庚烷收率可达 80%. 催化剂活性组分分散度高、弱酸及中强酸的酸中心数较多时有利于目标产物的生成, 酸性过强则导致产物选择性下降.

参 考 文 献

- 1 Satyavathi B, Patwari A N, Bnaywanth Rao M. *Appl Catal A*, 2003, **246**: 151
- 2 Campanati M, Franceschini S, Piccolo O, Vaccari A. *J Catal*, 2005, **232**: 1
- 3 吕文辉, 刘兴海, 刘冬妍, 石雷, 孙琪. 催化学报 (Lü W H, Liu X H, Liu D Y, Shi L, Sun Q. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1287
- 4 Naskar S, Bhattacharjee M. *Tetrahedron Lett*, 2007, **48**: 3367
- 5 Tan W, Li C M, Zheng J C, Shi L, Sun Q, He Y H. *J Natur Gas Chem*, 2008, **17**: 383
- 6 Shivarkar A B, Gupte S P, Chaudhari R V. *J Mol Catal A*, 2005, **226**: 49
- 7 Brouwer A M. *J Phys Chem A*, 1997, **101**: 3626
- 8 Anand R, Khaire S S, Maheswari R, Gore K U, Chumbhale V R. *Appl Catal A*, 2003, **242**: 171
- 9 Bautista F M, Campelo J M, Garcia A, Luna D, Marinas J M, Romero A A. *Appl Catal A*, 1998, **166**: 39
- 10 Singh C B, Kavala V, Samal A K, Patel B K. *Eur J Org Chem*, 2007, **8**: 1369
- 11 Felföldi K, Klyavlin M S, Bartók M. *J Organomet Chem*, 1989, **362**: 193
- 12 Belfield A J, Brown G R, Foubister A J. *Tetrahedron*, 1999, **55**: 11399
- 13 Walkup R E, Searless J S. *Tetrahedron*, 1985, **41**: 101
- 14 Yan Z, Wang Z J, Bukur D B, Goodman D W. *J Catal*, 2009, **268**: 196
- 15 Zhan H J, Xia Q H, Lu X H, Zhang Q, Yuan H X, Su K X, Ma X T. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1472
- 16 Mondal K C, Choudhary V R, Joshi U A. *Appl Catal A*, 2007, **316**: 47
- 17 Jin D F, Gao J, Hou Z Y, Guo Y, Lu X Y, Zhu Y H, Zheng X M. *Appl Catal A*, 2009, **352**: 259