

# 气固相催化合成吡咯的催化剂的研究

贾梦秋 朱照琪 薛传薪

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘要:** 以 ZSM-5、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂,在连续流动固定床反应器中,以氨与呋喃为原料催化合成吡咯。用程序升温氨脱附法( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ )测定了催化剂表面相对酸强度及酸量分布,筛选出了催化活性好和选择性高的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  硅酸铝催化剂,并对金属氧化物进行了改性。在反应温度为  $425\sim 435^\circ\text{C}$ 、摩尔比  $n(\text{氨})/n(\text{呋喃})$  为 10/1 以及催化剂负荷(以呋喃计)为  $16.6\text{ mmol/h}\cdot\text{g}$  的条件下,吡咯的收率可达 90% 以上。

**关键词:** 呋喃; 吡咯; ZSM-5; 硅酸铝; 氧化铝

**中图分类号:** O643.36

## 引言

吡咯是一种重要的有机化工中间体,在合成医药、香料及精细化学品方面具有广泛的用途,如合成具有生物活性的卟吩胆色素原、具有抗菌活性的藤黄绿脓菌素、*N*-甲基-2-乙酰基吡咯、灵红菌素和烤香型香精 2-乙酰基吡咯等<sup>[1]</sup>。近年来吡咯在导电聚合物领域中也得到了应用<sup>[2]</sup>,因而对其需求量日益增加。目前,吡咯的工业生产中多采用吡咯烷脱氢法,即吡咯烷在铑或钯催化剂上和  $650^\circ\text{C}$  的条件下脱氢可得吡咯,收率超过 90%<sup>[3]</sup>。尽管该反应收率比较高,但由于采用铑和钯等贵金属作催化剂,反应成本很高,缺乏竞争力,因此寻求一种工业上经济可行的合成吡咯的方法具有很大的经济价值。研究表明,在负载少量金属氧化物的硅酸铝或特殊的 pentasil 型结晶硅酸铝固体酸催化剂的作用下让呋喃(FN,原料)与氨(AM,原料)反应,也能制得吡咯(PY)<sup>[4-5]</sup>。由于高温反应条件下,催化剂极易在数小时内因结炭而失活,因此开发催化活性好、选择性和寿命比较长的催化剂是工业上实现由呋喃制备吡咯的关键。

在本实验室前期工作的基础上<sup>[6]</sup>,探讨了三种不同酸强度的固体酸催化剂(即 ZSM-5、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )对该反应的催化作用,考察了酸的强度和数量等因素对催化活性的影响,得到了能维持较好

催化活性的可循环利用的催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

**ZSM-5 的制备** 称取 3.0 g 固体成型剂 SB 粉,向 SB 粉中加入一定量的去离子水,搅拌,再加入一定量的硝酸溶液,制得胶粘剂。然后,将该胶粘剂与 20 g ZSM-5 原粉均匀混合,成团,挤条。干燥后在  $500^\circ\text{C}$  的空气流中焙烧 6 h,即制得所需催化剂。

**$\text{Al}_2\text{O}_3$  的制备** 以  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液为沉淀剂,在  $100^\circ\text{C}$  和 pH 值为 10 的条件下,将一定浓度的  $\text{AlCl}_3$  溶液回流,得  $\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。然后,过滤、水洗、挤条及在  $600^\circ\text{C}$  下焙烧。

**$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的制备** 取一定量的硫酸水溶液(质量比 1/1),加入一定浓度的硅酸钠溶液中,将溶液的 pH 值调节为 3.0,反应 5 h。然后,用氨水把溶液的 pH 值调节为 7.0~7.1,再反应 1 h。充分搅拌,把一定量的硫酸铝水溶液滴入到上述溶液中,溶液的 pH 值为 7.0~7.1。将沉淀物过滤、水洗 5 次、挤条、在  $125^\circ\text{C}$  干燥和  $600^\circ\text{C}$  灼烧 4 h,得到不同硅铝比的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂(标记为 a、b、c、d 和 e)。

把金属硝酸盐溶解在去离子水中,配成一系列不同浓度的硝酸盐溶液。然后,浸渍上述硅铝催化剂(浸渍时间为 3 h)。在  $120^\circ\text{C}$  下把硅铝催化剂中的水分蒸干,之后,于  $500^\circ\text{C}$  空气流中焙烧 6 h,即得所需催化剂。

### 1.2 催化剂的活性测试

用呋喃和氨气固相催化反应合成吡咯的实验,

收稿日期: 2005-11-03

第一作者: 女,1964年生,教授,博士

E-mail: jiamq@mail.buct.edu.cn

是在固定床反应管内的连续流动反应体系中进行的。咪喃(分析纯,南开大学精细化学实验厂)由 SY-02A 双柱塞微量泵(北京卫星制造厂)液态进料,氨水(分析纯,北京化工厂)由 BT00-50M 型蠕动泵(保定兰格电子恒流泵有限公司)液态进料。原料经过预热和汽化后通过反应器中部的催化剂床层,进行催化脱水反应。反应产物经空气和水两级冷凝收集。用北京北分瑞利集团的 SP-2100 型毛细管气相色谱仪(FID)检测产物,色谱柱为 OV-101。

不锈钢反应管的内径  $D$  为 22 mm,长度为 500 mm。同轴热电偶套管外径为 4 mm,催化剂粒径  $d_p$  为 2 mm,催化剂用量为 5.0 g。装填高度  $H$  为 60 mm。 $D/d_p = 11$ ,满足固定床反应器的基本要求。

### 1.3 催化剂的 $\text{NH}_3$ -TPD 表征

用程序升温氨脱附法( $\text{NH}_3$ -TPD)测酸的强度和酸量分布。采用天津先权仪器有限公司的 TP-5000 多用程序升温脱附仪进行测试。在 400 下将样品预处理 3 h,然后降温至 100,恒温吸附氨气,至饱和。恒温吹扫 40 min 后,按 10 /min 的升温速率进行程序升温脱附,同时用稀盐酸吸收脱附的氨。然后,用标准 NaOH 溶液反滴定,计算出脱附的氨量,也就是催化剂表面的酸量。由脱附峰峰温的位置可以推测催化剂酸性位的相对强度,由脱附的氨量可以计算出催化剂表面的酸量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各种催化剂的催化活性比较

在反应温度为 450、摩尔比  $n_{\text{AM}}/n_{\text{FN}} = 10/1$ 、催化剂用量 5.0 g 和催化剂负荷(以咪喃计)为 16.6 mmol/h·g 的条件下,用 ZSM-5、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  三个种类的催化剂,在连续流动固定床反应器中,对氨与咪喃催化反应合成吡咯进行了比较,结果见表 1。由表 1 可知,三种类型的催化剂对目标反应都具有不同程度的催化活性,其中  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的催化活性高,选择性好,而 ZSM-5 系列催化活性和选择性都比较差。这可能是由于 ZSM-5 系列催化剂酸强度太强,咪喃在催化剂上容易开环聚合、生成副产物和炭化而失去催化活性。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  因为其中强酸的量比较少,不足以活化所吸附的氨和咪喃,因此咪喃的转化率比  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂的低。

用  $\text{NH}_3$ -TPD 测试了三个不同种类催化剂的相

表 1 不同种类催化剂的催化活性比较

Table 1 Comparison of catalytic activity of the materials

样品	$x/\%$	$S/\%$	$y/\%$
ZSM-5 <sup>a</sup>	74	88	65
ZSM-5 <sup>b</sup>	63	78	46
ZSM-5 <sup>c</sup>	49	88	43
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-a}$	72	100	72
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-b}$	76	100	76
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-c}$	81	100	81
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$	90	100	90
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-e}$	84	100	84
$\text{Al}_2\text{O}_3$	80	100	80

对酸强度和酸量分布,结果如图 1 及表 2 所示。表 2 中给出了各个催化剂的总酸量(TAA)、中强酸百分含量( $p$ )、收率( $y$ )和催化剂寿命( $L$ )的关系。从图 1 可以看出,三种类型的固体酸催化剂的弱酸部

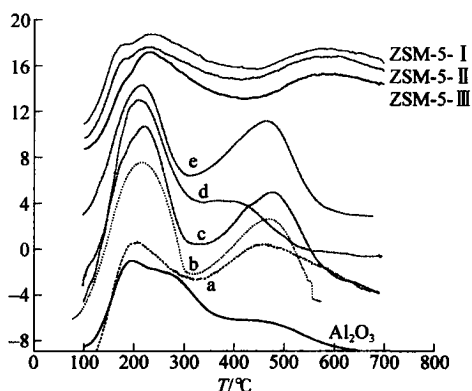


图 1 三种类型催化剂的程序升温脱附图

Fig. 1  $\text{NH}_3$ -TPD plots for the catalysts

表 2 表面酸量对催化性能的影响

Table 2 Effect of varying amount of acid on the surface of the materials on catalytic activity

样品	TAA/mol $\text{g}^{-1}$	$p/\%$	$y/\%$	$L/\text{h}$
ZSM-5 <sup>a</sup>	0.6487	50	65	4
ZSM-5 <sup>b</sup>	0.6403	51	46	6
ZSM-5 <sup>c</sup>	0.6332	49	43	5
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-a}$	0.5845	69	72	9
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-b}$	0.5957	54	76	10
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-c}$	0.5285	50	81	12
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$	0.5761	37	90	140
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-e}$	0.3111	48	84	80
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.4274	27	80	48

分脱附峰温度都在 200 左右,强酸部分的脱附峰温度各有不同。ZSM-5 系列在 600 左右,除了  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  外的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 490 左右,而  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  在 430 左右。这说明  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  催化剂的酸强度,对该反应适中,吸附在催化剂表面的氨和吡喃都容易活化,使反应得以进行,因此表现出较好的催化活性和较好的寿命。

由各催化剂的  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  谱图可以看出,对该反应起催化作用的主要是脱附峰在 350 ~ 550 之间的中强酸。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂中强酸的酸量与催化活性的关系如图 2 所示,从图中可以看出,中强酸的酸量控制在 0.2 mol/g 左右,催化剂的催化活性有最大值。

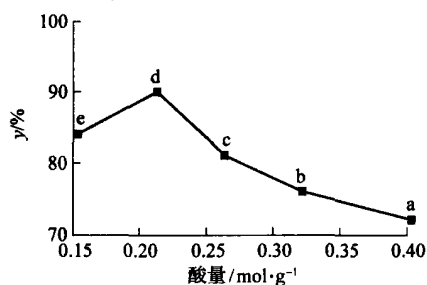


图 2 中等强度的酸量对催化活性的影响

Fig. 2 Effect of varying the amount of acid on catalytic activity

## 2.2 反应温度和 $n_{\text{AM}}/n_{\text{FA}}$ 对催化活性的影响

在摩尔比为  $n_{\text{AM}}/n_{\text{FA}} = 10/1$ 、催化剂用量为 5.0 g 和催化剂负荷(以吡喃计)为 16.6 mmol/h·g 的条件下,以  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  催化剂为例,在 390 ~ 530 之间改变反应温度,考察了反应温度对催化剂活性的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着反应温度的升高,吡喃的转化率不断上升,超过 450,催化活性开始下降。这可能是因为开始阶段,反应温度的升高,使得吸附在催化剂上的吡喃和氨都容易活化,有利于反应的进行。温度超过 450 以后,吡喃容易聚合及结炭,覆盖了催化剂的

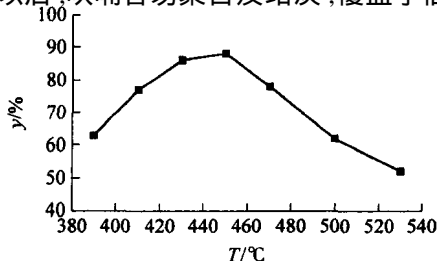


图 3 反应温度对催化活性的影响

Fig. 3 Effect of temperature on catalytic activity

活性位,催化剂活性降低,寿命减少,因此反应温度选择 420 ~ 450 比较合适。

在反应温度为 425、催化剂负荷(以吡喃计)为 16.6 mmol/h·g 和催化剂用量为 5.0 g 的条件下,以  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂为例,考察了  $n_{\text{AM}}/n_{\text{FA}}$  对催化活性的影响,如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着  $n_{\text{AM}}/n_{\text{FA}}$  的增大,吡喃的转化率先升高,然后降低。这说明在该反应中,吡喃要吸附才能发生反应。在初始阶段,随着  $n_{\text{AM}}/n_{\text{FA}}$  的增大,氨的气相浓度也增大,有利于吸附及反应的进行。再继续增大氨的浓度,就不利于吡喃的吸附了,催化剂的活性降低,因此需要合适的  $n_{\text{AM}}/n_{\text{FA}}$ 。曲线上极值出现的位置,说明  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  催化剂所需要的氨的吸附量比别的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂所需要的氨的吸附量要大一些才能有较高的催化活性,也反映了  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  催化剂的酸强度比另外四个  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的酸强度都要弱一些,这与前面 TPD 谱图中酸强度的相对强弱相一致。

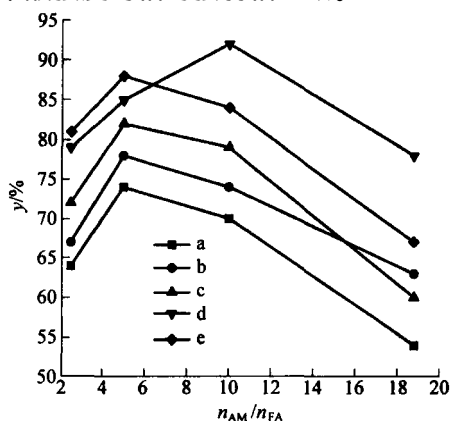


图 4 进料摩尔比对催化活性的影响

Fig. 4 Effect of feed ratio on catalytic activity

吡喃和氨催化反应可能的双酸中心反应机理如图 5 所示。

## 2.3 催化剂的再生

将结炭的催化剂于 550 下和空气氛围中烧炭,除去催化剂表面所结的炭,使催化剂再生。在反应温度 420 ~ 440、摩尔比  $n_{\text{AM}}/n_{\text{FA}}$  为 10、催化剂用量是 5.0 g 及催化剂负荷(以吡喃计)为 16.6 mmol/h·g 的条件下,这 5 种再生后的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂对目标反应也都具有不同程度的催化活性。相对于原来的催化剂,活性都有所降低,这可能是因为空气氛围中烧炭时,产生了很大的热量,使得催化剂有烧结的情况,改变了原来催化剂的孔结构和

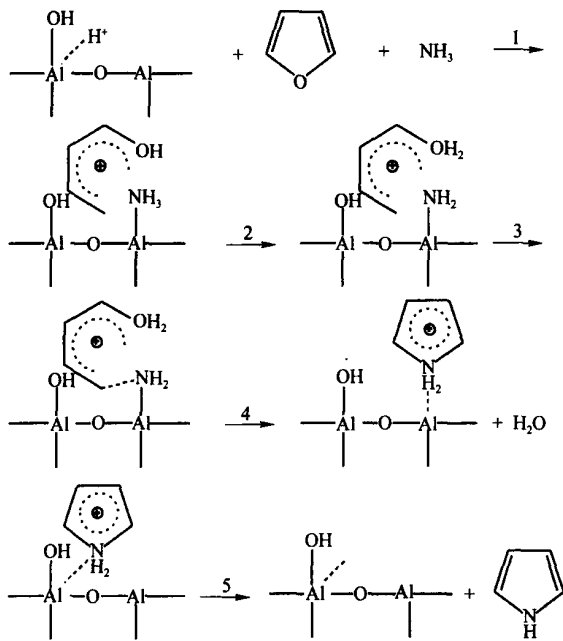


图 5 可能的反应机理

Fig. 5 A possible mechanism for the reaction

表面性质。结果见表 3, 催化剂再生前转化率和寿命分别用  $x_1$  和  $L_1$  表示, 再生后转化率和寿命分别用  $x_2$  和  $L_2$  表示。

表 3 再生前后催化剂的活性比较

Table 3 Comparison of catalytic activity of fresh and reused materials

Sample	$x_2$ / %	$L_2$ / h	$x_1$ / %	$L_1$ / h
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-a}$	64	3	72	9
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-b}$	67	4	76	10
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-c}$	72	5	81	12
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$	76	38	90	140
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-e}$	73	10	84	80

### 2.4 金属氧化物对催化剂的改性

为了进一步提高催化剂的催化活性, 用 Mg、Ca、Sr、Cd 和 Ni 等金属的氧化物对  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  催化剂进行改性, 用不同浓度金属硝酸盐溶液等体积一次浸渍法制备了一系列负载金属氧化物的催化剂。在反应温度为 450、 $n_{\text{AM}}/n_{\text{FN}}$  为 10:1、催化剂用量为 5.0 g 和催化剂负荷 (以呋喃计) 为 16.6 mmol/h·g 的条件下, 考察了催化剂助剂对催化活性的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 各助剂中 CdO 和 SrO 的改性结果最明显, 转化率最高。CaO、MgO 和 NiO 改性后, 活性没有提高, 反而有所下降。由图 7 中可以看

出, 用 SrO 和 CdO 改性后催化剂 TPD 的高温脱附峰的温度比用 CaO、MgO 和 NiO 改性后 TPD 的高温脱附峰的温度低, 即用 SrO 和 CdO 改性后的催化剂酸强度比 CaO、MgO 和 NiO 改性后的催化剂弱。这可能是由于 Cd 和 Sr 属于第五周期的金属, 其离子的半径大, 容易极化, 能改善催化剂表面的酸强度, 以催化剂助剂的形式提高催化剂的活性。

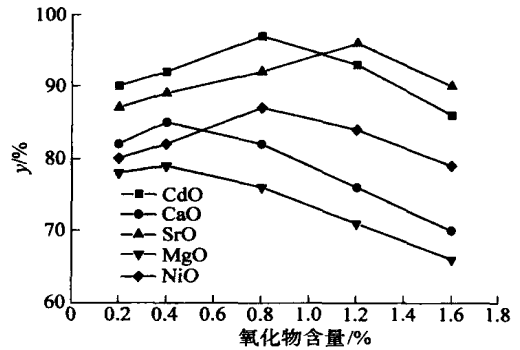


图 6 助催化剂对催化活性的影响

Fig. 6 Effect of promoter on catalytic activity

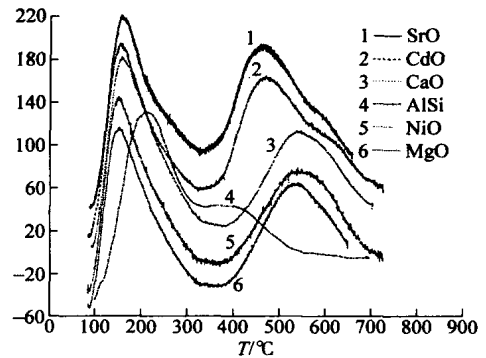


图 7 不同氧化物对  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  改性后的程序升温图

Fig. 7  $\text{NH}_3$ -TPD plots for  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  modified with different metal oxides

### 3 结 论

(1) 氨和呋喃催化脱水合成吡咯的反应, 需要中等酸强度的固体酸催化剂。酸强度太强的催化剂容易生成副产物, 并且容易炭化, 太弱强度的酸不能活化反应物。

(2) 以  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  为催化剂, 在反应温度为 425~435、 $n_{\text{AM}}/n_{\text{FN}}$  为 10:1 及催化剂负荷 (以呋喃计) 为 16.6 mmol/h·g 时, 吡咯的收率可达 90% 以上。

(3)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-d}$  催化剂有较好的再生性能, 可以循环利用, 但再生后的催化活性及寿命都有所下

降,需进一步探索再生条件。

(4) 用离子半径大,容易极化的第四周期二价金属离子 Cd 和 Sr 改性后,呋喃的转化率明显提高,因此 CdO、SrO 是良好的催化剂助剂,可以提高催化剂的活性。

### 参 考 文 献

- [1] 花文廷. 杂环化学[M]. 北京:北京大学出版社,1991: 147 - 153.
- [2] 化工出版社. 中国化工产品大全:上卷[M]. 第二版. 北京:化学工业出版社,1998.
- [3] 魏文德. 有机化工原料大全:第四卷[M]. 第二版. 北京:化学工业出版社,1994.
- [4] Kubo M. ピロールの製造法:日本公开特许公报,昭 58-90548[P]. 1983-02-25.
- [5] Yamamoto T. ピロールの製造法:日本公开特许公报,平 1-301658[P]. 1989-06-18.
- [6] 姜智慧,贾梦秋,薛传薪. 水蒸气存在下呋喃和氨反应制备吡咯[J]. 化工学报,2003,54(3): 403 - 407.

## Heterogeneous catalysts for the synthesis of pyrrole from furan and ammonia

JIA Meng-qiu ZHU Zhao-qi XUE Chuan-xin

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The synthesis of pyrrole by reaction of furan and ammonia has been studied in a continuous flow reactor using ZSM-5, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as heterogeneous catalysts. The relative acid strengths and number of acid sites on the surface of the catalysts is monitored by NH<sub>3</sub>-TPD. The best catalyst, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-d, can be further improved by addition of cadmium and strontium oxides as promoters. The maximum observed yield of 90 % is accomplished with a reaction temperature 425 ~ 435 °C, molar ratio of NH<sub>3</sub>/furan = 10/1 and catalyst loading 16.6 mmol/h·g (based on furan).

**Key words:** furan; pyrrole; ZSM-5; aluminium silicate; aluminium oxide

(上接第 97 页)

## Spectroscopic studies of [Mo<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(NAr)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> and evidence for quasi-aromaticity in [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>

XIA Yun<sup>1,2</sup> WEI Yong-ge<sup>3</sup> GUO Hong-you<sup>1</sup>

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. J & K Chemical Ltd, Beijing 100029;

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** It has been concluded that there is a larger conjugated system in *trans*-bifunctionalized organoimido derivatives of hexamolybdate than in *cis*-bifunctionalized derivatives by comparison of their UV/Vis, <sup>1</sup>H-NMR and UV-Vis-NIR spectra. Quantum mechanical calculations on the conjugated systems can be used to explain the differences in the spectra of the isomers. The results confirm the presence of quasi-aromaticity in [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> and similar cluster anions [M<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>n-</sup> (M = Mo, W, n = 2; M = V, Nb, n = 8).

**Key words:** hexamolybdate; bifunctionalized derivatives; quasi-aromaticity; spectra