

文章编号: 1001-3555(2021)03-0252-11

无碱条件下己二腈加氢制 1,6-己二胺中 Ni/Al₂O₃ 制备方法比较研究

于伟臣, 李少杰, 罗靖洁*, 梁长海*

(大连理工大学 化工学院, 先进材料与催化工程实验室, 辽宁 盘锦 124221)

摘要: 采用不同方法制备了一系列 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 在无 NH₃、无碱条件下对其己二腈催化加氢制 1,6-己二胺的反应性能进行研究. 通过 XRD、BET、TEM、XPS 及程序升温实验等结果表明, 采用沉淀剂有利于细小 Ni 纳米颗粒在催化剂介孔内的分散. 然而较强的 Ni 与载体间相互作用不利于氢气的吸附活化, 还原处理后催化剂中仍存在较高含量的氧化态 Ni 物种. 采用浸渍法制备的 Ni/Al₂O₃-I 催化剂中颗粒的平均尺寸为 18.5 nm, Ni 颗粒暴露在载体表面, 生成较高含量的还原态 Ni⁰ 物种及有利于反应物吸附的中等强度酸性位点. 该 Ni/Al₂O₃-I 催化剂表现出优良的低温活性, 在 60 °C 时, 己二腈转化频率(TOF)可达 39.7 h⁻¹; 80 °C 时转化率为 100%, 1,6-己二胺收率可达 73.0%. 然而, 由于 Ni/Al₂O₃-I 催化剂中 Ni 与 Al₂O₃ 间相互作用较弱, 经过 3 次循环性能测试, 催化剂活性明显下降. 进一步以少量 Cu 元素修饰低含量 Ni/Al₂O₃-I 催化剂, Cu 助剂的引入有效改善了 Ni 纳米颗粒的分散性, 并与部分 Ni 组分形成双金属纳米颗粒. Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂经 5 次循环反应后无明显失活现象, 催化剂的形貌及化学结构亦无明显变化, Cu 的引入在保持 Ni 基催化剂低温活性的同时有效提升了催化剂的循环稳定性, 催化剂的 TOF 为 52.1 h⁻¹.

关键词: 己二腈加氢; 1,6-己二胺; 负载型 Ni 基催化剂; 稳定性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.03.006

1,6-己二胺(HMDA)是有机合成中的重要化工原料和中间体,主要用于制备尼龙-66、尼龙-610 和聚氨酯(PU)材料.近年来,随着其下游产品需求量的增加,通过有效的工艺手段提升 1,6-己二胺产量成为炙手可热的研究课题.传统生产方法一般采用己二醇或 ϵ -己内酰胺(CPL)氨化制备 1,6-己二胺,然而反应过程中存在大量副反应,工艺条件苛刻复杂,限制了其工业化发展及应用^[1-2].相对地,采用己二腈(ADN)催化加氢路线,由于其条件温和及能耗较低的优点,开始被研究学者广泛关注.然而,由于氨基(-NH₂)中 N 原子携带孤对电子,易通过撞击中间产物醛亚胺基团的 C 原子进行亲核加成反应,反应过程中极易生成分子内脱氨缩合产物-环己亚胺(ACH)和 C12-C18 等长链分子产物^[3].因此,抑制缩合过程同时提高伯胺尤其是 1,6-己二胺的选择性,是己二腈加氢过程亟待解决的关键问题.根据腈类物质气相加氢中的双功能机理^[4],催化剂中的金属位点能够催化不饱和腈基(-C≡N)加氢反应,而过强的酸性位点能够催化醛亚胺质子

化并随后被氨基中的 N 原子攻击,最终通过脱氨反应生成席夫碱.

研究人员试图通过高压 NH₃、大量无机碱和其他碱性物质抑制缩合副反应^[5-6].Kukula 等^[5]研究了 Cr 和 Fe 改性的雷尼型 Raney-Ni 和 Raney-Co 催化剂,该催化剂在氨饱和甲醇中将肉桂腈选择性加氢生成 3-苯基烯丙基胺,在 100 °C 和 8.0 MPa H₂ 下肉桂腈转化率为 90%,3-苯基烯丙基胺选择性为 80%.研究表明,高压氢气能有效抑制其它仲胺副产物,其抑制作用比氢氧化钠或氢氧化锂更强,同时对反应装置要求更高.然而,雷尼型催化剂的机械强度低,暴露于空气中易自燃,热稳定性差^[7-8].因此,研究高活性负载型镍基催化剂替代雷尼型 Ni 催化剂,或成为腈类化合物加氢过程的突破点.

近日, Lv 等^[9]以碱性离子液体 [Bmim]OH 作为溶剂稳定亚胺中间体中的氨基抑制亲核加成反应,并开发了氮掺杂型多壁碳纳米管负载的镍催化剂.然而,碱性有机物的引入导致分离和工艺过程

收稿日期: 2021-01-25; 修回日期: 2021-03-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21573031, 21978031)资助(National Natural Science Foundation of China(No. 21573031, 21978031)).

作者简介: 于伟臣,男,硕士研究生,非均相加氢催化剂方向(Yu Wei-chen, male, Master candidate, mainly engaged in heterogeneous hydrogenation catalyst).

* 通讯联系人, E-mail: changhai@dlut.edu.cn; jingjie.luo@dlut.edu.cn.

复杂化。据报道,通过掺杂金属氧化物对催化剂表面性质进行修饰改性,是近年来减少己二腈加氢反应副产物的有效途径之一^[10-11]。Liao 等^[12]研究表明,氧化钾掺杂的 Ni/ α -Al₂O₃ 具有较小的镍晶粒尺寸和更好的镍分散性,在无氨条件下己二腈转化率为 74.1% 时,制得的 Ni-K₂O/ α -Al₂O₃ 对 6- 胺己腈和 1,6- 己二胺的选择性为 99.7%。Lv 等^[13]将氧化镁引入多壁碳纳米管上负载的镍催化剂中,结果表明, NiO 与 MgO 形成固溶体可以有效抑制 Ni 纳米颗粒的烧结,有助于提高 6- 胺己腈(ACN)和 1,6- 己二胺的选择性,但对 NiO 的还原有抑制作用,导致转化率下降。Zhang 等^[14]对 CeO₂ 纳米簇修饰的 Ni 基催化剂进行研制,发现 CeO₂ 纳米簇的修饰可以有效提高 Ni 纳米颗粒的表面分散度,降低 Ni 颗粒的尺寸。然而,相关工作对 Ni 催化剂在己二腈加氢反应中的尺寸效应并没有明确的阐述。因此,针对负载型 Ni 催化剂应用于己二腈加氢过程的研究仍有待于进一步拓展,反应过程中 Ni 基催化剂表面结构、Ni 颗粒尺寸变化的影响,及催化剂质构性质对反应过程的调控等问题,目前仍未有明确报导。

我们以 Al₂O₃ 负载的 Ni 基催化剂为模型催化剂,研制出具有不同颗粒尺寸及结构性质的 Ni 基催化剂,并用于在无 NH₃、无碱条件下的己二腈选择性加氢反应。通过 XRD、XPS、H₂-TPD、NH₃-TPD、N₂-低温物理吸脱附等手段对 Ni 基催化剂的表面性质、微观形貌及化学组成进行分析,并与其己二腈选择加氢性能结合分析。研究结果表明,催化剂的物理结构及化学组成可有效调控己二腈的转化率及目标产物 1,6- 己二胺的选择性。然而, Ni 基催化剂的稳定性仍有待于进一步提升。根据研究结果,铜、镍具有强协同作用,铜掺杂可以显著提高多种过渡金属催化剂在多相催化反应中的活性及稳定性。采用少量铜组分进一步修饰低含量 Ni 基催化剂,并通过反应前后催化剂结构分析,揭示其失活机理。

1 实验部分

1.1 材料

己二腈与乙醇购自上海麦克林生化科技有限公司; 1,3,5- 三甲苯由国药集团化学试剂有限公司提供; γ -Al₂O₃ 和 1,6- 己二胺从阿拉丁生化试剂(上海)有限公司购买; Ni(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O、NaOH(粒)和无水 Na₂CO₃

等其他化学试剂均从天津大茂化学试剂厂购买,以上药品、试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

Ni/Al₂O₃-I 前驱体的制备: 将等体积的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 水溶液(0.5 mol/L)滴入商品 γ -Al₂O₃ 载体粉末中,超声搅拌 1 h 后,在 30 ℃ 温度下静置老化 4 h。而后经 100 ℃ 干燥 12 h 得到 Ni/Al₂O₃-I 催化剂的绿色前驱体粉末。

Ni/Al₂O₃-D 前驱体的制备: 将商品 γ -Al₂O₃ 载体加入三口烧瓶中,在 30 ℃ 下以 NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合液(浓度均为 0.5 mol·L⁻¹)为沉淀剂调节溶液 pH 值在 9~10 的范围内,剧烈搅拌下加入(1 mol·L⁻¹) Ni(NO₃)₂ 溶液。于 30 ℃ 老化 12 h,经过滤、洗涤后,于 100 ℃ 干燥 12 h,得到 Ni/Al₂O₃-D 的前驱体粉末。

Ni/Al₂O₃-C 前驱体的制备: 采用共沉淀法将 1 mol·L⁻¹ 的 Ni(NO₃)₂ 溶液和 Al(NO₃)₃ 溶液均匀混合。在剧烈搅拌下将混合盐溶液与沉淀剂加入烧瓶中,继续用沉淀剂调节 pH 值至 9~10,老化、过滤、洗涤、干燥步骤同 Ni/Al₂O₃-D 前驱体的制备过程。

催化剂前驱体在 O₂/Ar 混合气(v/v=2/5)中以 5 ℃·min⁻¹ 的升温速率在 500 ℃ 下煅烧 5 h。在催化剂性能及表征测试前,样品经过预还原处理,在 H₂/Ar 混合气(v/v=2/3)中以 5 ℃·min⁻¹ 的升温速率至 450 ℃ 还原 4 h,得到对应的催化剂,分别标记为 Ni/Al₂O₃-I、Ni/Al₂O₃-D、Ni/Al₂O₃-C。

Cu 助剂改性的 Ni 基催化剂: 采用 Ni/Al₂O₃-I 相同的制备方法及热处理条件制备 Ni 质量分数为 15% (质量分数)的 Ni₁₅/Al₂O₃ 催化剂及 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂,铜含量为 3% (质量分数)。

1.3 催化剂表征

通过 Shimadzu XRD-7000S 衍射仪进行粉末 X 射线衍射(XRD)分析,采用 Cu K α 辐射(40 kV, 100 mA, λ = 0.154 18 nm)。在 JW-BK100C 物理吸附仪上进行 N₂ 低温物理吸脱附测试,将还原预处理的 100 mg 催化剂在 120 ℃ 下脱气 12 h 后,在 -196 ℃ 下进行 N₂ 吸脱附测试。程序升温脱附(TPD)在带有热导检测器的 Quantachrome ChemBET 3000 化学吸附仪上进行,将 100 mg 还原预处理的催化剂在 50 ℃ 下以探针分子(H₂ 或 NH₃)吸附 60 min 后,采用 He 吹扫 30 min,以 10 ℃·min⁻¹ 的速率从 50 ℃ 分别升温至 850 ℃ (H₂-TPD)或 700 ℃ (NH₃-

TPD), 记录实验数据. 通过配有能量色散 X 射线光谱(EDX)检测器的 FEI Nova Nano SEM 450 以 3~30 kV 的加速电压进行了扫描电子显微镜(SEM)表征. 透射电子显微镜(TEM)在 FEI Tecnai G2F30 STWIN 上进行, 该显微镜配有 200 keV 高分辨率的高角环形暗场(STEM-HAADF)和 EDX 检测器. X 射线光电子能谱(XPS)测试使用单色 Al KR (1486.6 eV)光源, 通过 Thermo Fisher ESCALAB250Xi 光谱仪进行测试, C 1s 标准峰均校正为 284.6 eV.

1.4 催化性能测试

己二腈的液相催化加氢反应在 50 mL 哈氏合金反应釜中进行. 将反应物、乙醇和催化剂加入反应器中, 除去反应釜中的空气. 向高压釜中充入 7 MPa H_2 , 将反应物逐渐加热至目标温度进行反应. 反应后以 1,3,5-三甲苯为内标, 通过配备火焰离子化检测器(FID)的 Agilent GC-7890B (毛细管柱 HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 m))气相色谱仪对样品进行分析, ADN 的转化率和 HMDA 的选择性可以如下计算:

$$\text{ADN conversion} = \frac{n_{\text{ADN}}^0 - n_{\text{ADN}}^t}{n_{\text{ADN}}^0} \times 100\%$$

$$\text{Product selectivity} = \frac{n_{\text{product}}^t}{n_{\text{ADN}}^0 - n_{\text{ADN}}^t} \times 100\%$$

上式中, n_{ADN}^0 是 ADN 的初始摩尔数, n^t 代表反应后溶液中对应该物质的摩尔数.

通过循环性能测试对催化剂的稳定性进行考察, 每次反应后将催化剂回收, 用乙醇过滤洗涤催化剂 3 次, 于 100 °C 干燥 12 h, 再次经过 H_2 /Ar 混合气在 450 °C 还原 4 h 后, 重复测试催化剂的反应活性.

2 结果与讨论

2.1 不同结构及形貌的 Ni 基催化剂

Al_2O_3 载体和 Ni 基催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线及 BJH 孔径分布如图 1 所示, 表现为明显的 IV 型等温线, 表明催化剂主要为介孔结构. 以 Al_2O_3 粉末为载体制备的 Ni/ Al_2O_3 -I 和 Ni/ Al_2O_3 -D 样品的等温曲线形状相似, 具有典型的 H_2 型迟滞回线, 比表面积分别为 108 和 137 m^2/g . 与 Al_2O_3 载体相比, 负载 Ni 颗粒后 Ni/ Al_2O_3 -I 和 Ni/ Al_2O_3 -D 的 N_2 吸附量明显降低, 比表面积及孔径下降(表 1), 说明 Ni 颗粒的负载占据甚至堵塞部分孔道结构. 另外, 采用共沉淀法制备的 Ni/ Al_2O_3 -C 样品的比表面积高达 248 m^2/g , 而平均孔径仅为 5.3 nm, 明显小于 Ni/ Al_2O_3 -I (10.5 nm) 和 Ni/ Al_2O_3 -D (10.9 nm) 样品的平均孔径. 不同制备方法导致金属及载体成核方式不同, 因此造成截然不同的介孔孔道结构.

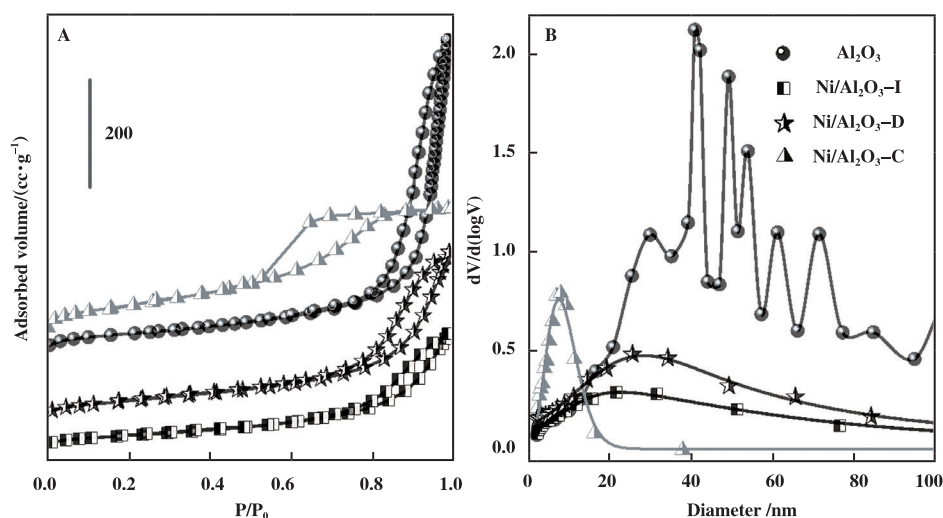


图 1 Al_2O_3 载体及 Ni 基催化剂的 N_2 吸附/脱附等温线(A) 及孔径分布(B)

Fig.1 N_2 adsorption/desorption isotherms of Al_2O_3 support and Ni based catalysts (A) and the pore size distributions (B)

通过 X 射线衍射(XRD)结果对典型催化剂的晶体结构进行分析, 如图 2 所示. 测试样品均在 $2\theta = 44.5^\circ$ 、 51.8° 和 76.3° 处出现明显的衍射峰,

分别归属于 Ni 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面 (JCPDS 87-0712) [15]. 测试结果表明, 采用沉淀剂制备的两种 Ni/ Al_2O_3 -C 和 Ni/ Al_2O_3 -D 样品中 Ni 的结晶度较弱,

衍射峰明显宽化,说明该样品中均存在尺寸较小的金属晶粒.而 Ni/Al₂O₃-I 催化剂中出现尖锐的 Ni 衍射峰,说明该样品中 Ni 的晶粒尺寸较大,可能出现

金属颗粒的团聚现象.根据 Scherrer 方程,计算得到 Ni/Al₂O₃-I、Ni/Al₂O₃-D 及 Ni/Al₂O₃-C 样品中 Ni 的平均晶粒尺寸分别为 18.5、7.0 及 3.6 nm.

表1 载体及催化剂的质构性质及表面化学性质

Table 1 Texture structure and surface chemistry of support and catalysts

Catalysts	Surface area ^a /(m ² ·g ⁻¹)	Pore size/nm	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	H ₂ consum. ^b (μmol-H ₂ /g)		Ni disp. ^c /%	Atomic ratio ^d /%			Ni/Al/%	TOF ^e (h ⁻¹)
				Peak 1	Peak 2		Ni ⁰	Ni ²⁺	Ni ³⁺		
Al ₂ O ₃	153.9	19.7	0.95	—	—	—					
Ni/Al ₂ O ₃ -I	108.0	10.5	0.36	40	39	6.0	17.9	51.1	31.0	16.2	39.7
Ni/Al ₂ O ₃ -D	137.3	10.9	0.52	53	76	6.2	16.8	48.2	35.0	37.5	1.2
Ni/Al ₂ O ₃ -C	247.6	5.3	0.43	105	76	7.0	11.4	50.2	38.4	20.0	2.1

a. BET surface area based on N₂ adsorption/desorption isotherm;

b. H₂ consumption during H₂-TPD characterization;

c. Surface dispersion degree of Ni calculated by H₂-TPD results;

d. Surface atomic ratio of metal species by the XPS spectra;

e. TOF calculation is based on the reaction data at 60 °C and 7 MPa H₂.

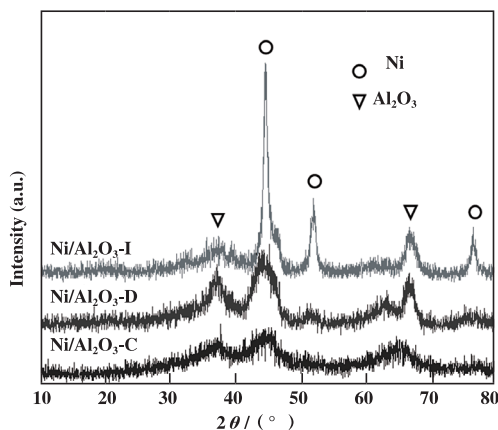


图2 Ni基催化剂的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of different Ni based catalysts

图3为不同催化剂的扫描电子显微镜(SEM)图像.以 Al₂O₃ 粉末为载体, Ni/Al₂O₃-I 与 Ni/Al₂O₃-D 样品表面粗糙,而 Ni/Al₂O₃-C 样品表面光滑均匀. Ni/Al₂O₃-I 催化剂表面存在尺寸较大的颗粒,与 XRD 结果中出现尖锐的 Ni 衍射峰相一致. Ni/Al₂O₃-D 及 Ni/Al₂O₃-C 样品表面没有观测到明显的颗粒,说明采用 NaOH/Na₂CO₃ 沉淀剂制备的催化剂中 Ni 颗粒尺寸较小或被包埋在催化剂内部.

为了进一步探究催化剂的形貌特征,采用透射电子显微镜(TEM)对 Ni 基催化剂进行观测.由图4可见, Ni/Al₂O₃-I 催化剂中存在较大的颗粒,颗粒表面的晶面间距为 0.176 nm,对应于 Ni (200) 面,

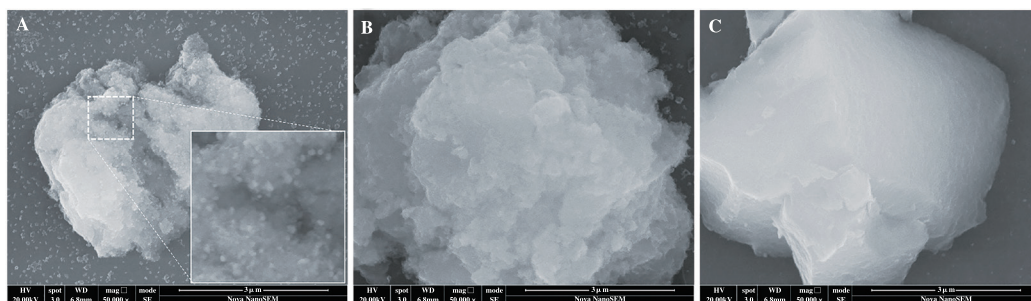


图3 不同镍基催化剂的SEM图像

Fig.3 SEM images of different Ni catalysts A: Ni/Al₂O₃-I; B: Ni/Al₂O₃-D; C: Ni/Al₂O₃-C

样品中 Ni 的平均颗粒尺寸为 21.3 nm. Ni/Al₂O₃-D 和 Ni/Al₂O₃-C 中没有发现 Ni 颗粒的团聚现象, 平均颗粒尺寸较小, 分别为 9.7 和 3.8 nm. 尤其是 Ni/Al₂O₃-C 催化剂, 即使在 Ni 负载量为 30% 的条件下, 金属纳米颗粒依然保持较小的尺寸, 说明 Ni 与 Al 的前驱体

在共沉淀过程中成核均匀, 有利于尺寸细小的 Ni 纳米颗粒形成. 而 Ni/Al₂O₃-I 催化剂中 Ni 颗粒暴露于 Al₂O₃ 表面, Ni-载体间相互作用较弱, 在焙烧过程中易于发生团聚形成较大的 Ni 颗粒, 与 XRD 及 SEM 结果一致.

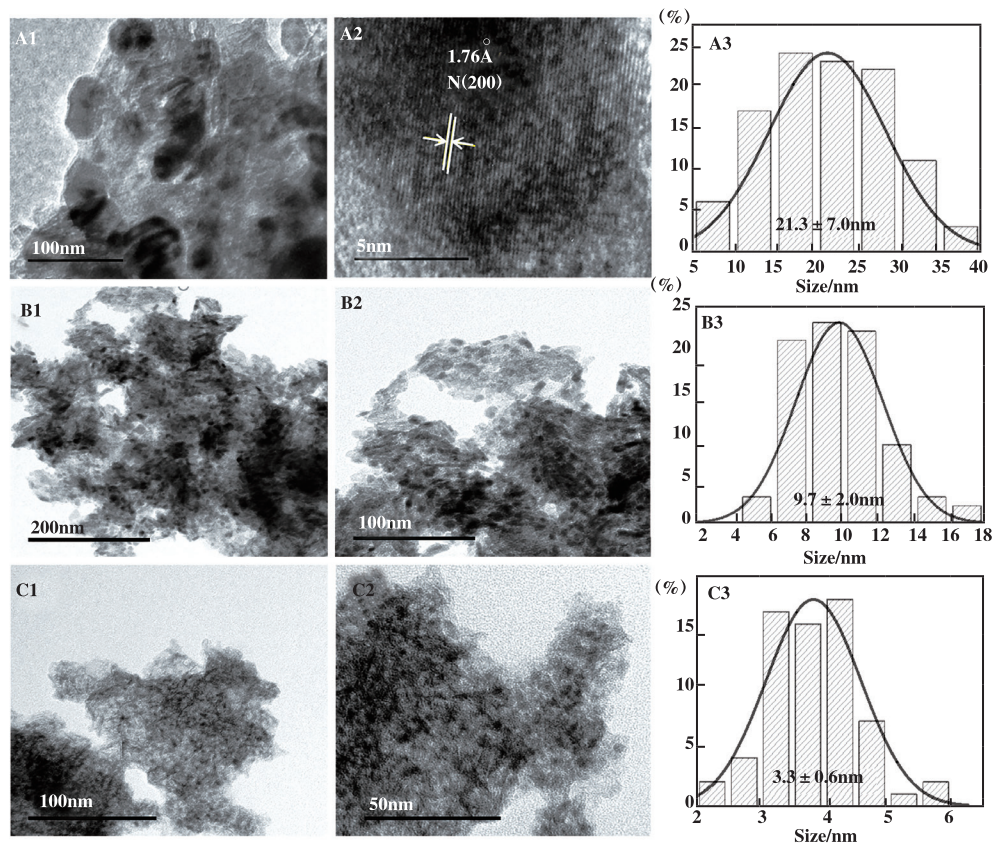


图 4 Ni 催化剂的 TEM 图像及尺寸分布情况

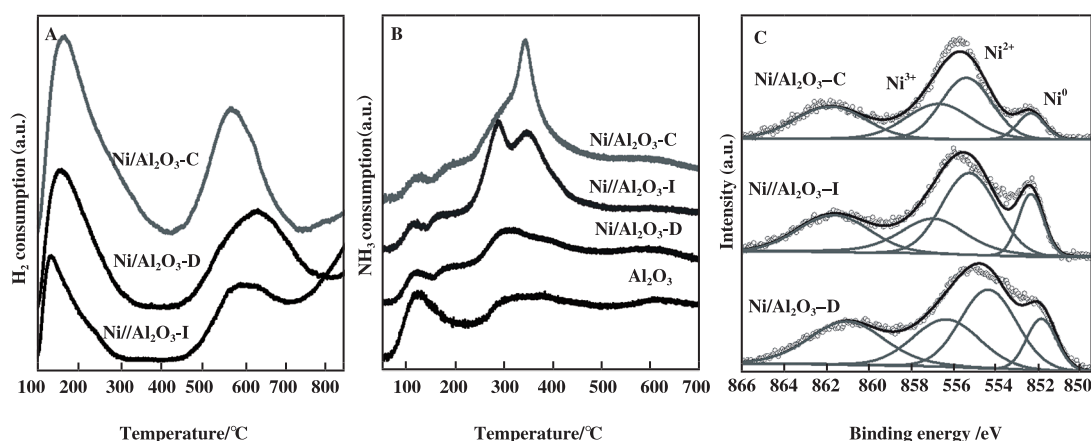
Fig.4 TEM images and size distributions of Ni catalysts A: Ni/Al₂O₃-I; B: Ni/Al₂O₃-D; C: Ni/Al₂O₃-C

2.2 Ni 基催化剂的表面化学性质

通过 Ni 基催化剂的晶相结构及形貌分析可知, 3 种不同的 Ni 基催化剂中颗粒尺寸的分布存在明显差异. 据文献报道, Ni 纳米颗粒的尺寸在一定程度上会对催化剂的氢气吸附及解离性能造成影响, 从而进一步影响 Ni 基催化剂在加氢过程中的催化活性^[16]. 因此, 我们采用 H₂-程序升温脱附(H₂-TPD)过程首先对 Ni 基催化剂吸附活化分子氢的能力进行评估. 如图 5A 所示, 催化剂在 800 °C 前出现两个明显的脱附峰. 位于 100~300 °C 间的低温峰, 主要归属于吸附在表面尺寸较小的 Ni 纳米颗粒上氢物种的脱附; 位于 500~700 °C 的脱附峰归属于表面尺寸较大的 Ni 纳米颗粒及亚表层中的 Ni 组分对 H₂ 的吸附活化; 高于 800 °C 的脱附峰源于金属

中的氢溢流作用^[17]. 3 种 Ni 基催化剂的低温脱附峰的出峰顺序为: T(Ni/Al₂O₃-I) < T(Ni/Al₂O₃-D) < T(Ni/Al₂O₃-C). 通过反卷积分峰计算低温脱附峰对应的 H₂ 消耗量, 如表 1 所示. Ni/Al₂O₃-I 催化剂的低温脱附峰出现在 142 °C, 脱附温度最低, 对分子 H₂ 的吸附及活化能力最强, 但其耗氢量最少仅为 40 μmol-H₂/g, 说明该催化剂表面位点的数量略少. Ni/Al₂O₃-C 催化剂的低温脱附峰出峰位置延迟至 169 °C, 对应的耗氢量高达 105 μmol-H₂/g, 说明该催化剂吸附活化 H₂ 的能力较弱, 但该催化剂表面暴露的活性位点数量最多.

催化剂表面酸性位点的分布情况可以通过 NH₃-TPD 进行分析, 如图 5B 所示. Al₂O₃ 载体及催化剂在 50~700 °C 的测试范围内, 出现多个重叠的

图5 H₂-TPD(A)、NH₃-TPD(B)曲线及Ni 2p_{3/2}区域的XPS谱图(C)Fig.5 H₂-TPD(A) and NH₃-TPD(B) results, and the XPS spectra in the core level of Ni 2p_{3/2} (C)

脱附峰. 其中, 位于100~200 °C范围的脱附峰归属于催化剂表面的弱酸性位点; 200~350 °C范围内的脱附峰对应于催化剂的中等强度酸性位点; 吸附在催化剂强酸性位点上的物种主要在350 °C及以上进行脱附^[18]. 氧化铝载体中主要为弱酸性位点和中等强度酸性位点, 及少量强酸性位点. 负载Ni组分后, 3种Ni基催化剂的表面弱酸性位点对应的峰面积均明显降低, 说明Ni组分的负载一定程度上覆盖或占据载体的弱酸性位点, 并形成新的中强酸性位点及强酸性位点. Ni/Al₂O₃-I催化剂的中等强度酸性位点和强酸性位点对应峰面积增加; Ni/Al₂O₃-D样品中仅存在少量中强酸性位点; Ni/Al₂O₃-C催化剂表面存在大量强酸性位点. 据报道, 适宜的酸性位点有利于反应物中缺电子基团在催化剂表面的吸附, 促进反应进行; 然而, 过强的酸性位点易导致过度加氢及大量副产物的生成^[19]. 不同Ni基催化剂表面酸性位点的数量与种类, 可能源于样品中Ni颗粒尺寸及表面化学组成的差异.

为了进一步探讨催化剂表面Ni组分的化学组成, 图5C展示了3种Ni基催化剂的X射线光电子能谱(XPS)在Ni 2p_{3/2}区间的谱图. 样品信号峰通过反卷积拟合成对应的特征峰, 位于852.2 eV左右的特征峰属于单质Ni⁰物种; 855.1 eV的特征峰归属为八面体Ni²⁺物种; 856.7 eV的特征峰对应于高价态Ni³⁺物种^[20]. 861.7 eV左右的卫星峰由过渡金属能级的多次分裂产生, 该峰的出现说明Ni²⁺的存在. 催化剂表面不同Ni物种的相对含量如表1所示, 据报道, Ni⁰物种的存在, 能够作为活性中心, 促进

加氢反应的进行. Ni/Al₂O₃-I催化剂表面还原性Ni⁰物种含量为17.9%. Ni/Al₂O₃-D和Ni/Al₂O₃-C催化剂中还原性Ni⁰物种的含量分别为16.8%和11.4%. Ni/Al₂O₃-C催化剂中还原性Ni组分含量较低. 另外, Ni/Al₂O₃-I与Ni/Al₂O₃-C催化剂的表面Ni/Al摩尔比仅为16.2%和20.0%, Ni/Al₂O₃-D样品表面的Ni/Al摩尔比则高达37.5%. 结合XRD与TEM的表征结果可知, Ni/Al₂O₃-D催化剂中的金属颗粒尺寸较小, 因此表面Ni/Al摩尔比最高; Ni/Al₂O₃-I表面颗粒尺寸较大, 由于XPS仅能探测到表面5~10 nm的表层元素, 因此其表面Ni/Al摩尔比较之体相明显降低; 另外, 尽管Ni/Al₂O₃-C样品中Ni的颗粒尺寸小, 颗粒单位表面暴露的活性位点多, 但由于沉淀法尤其是共沉淀过程的特点, 活性金属容易与载体共同成核并部分进入载体孔道及内部, 导致Ni/Al₂O₃-C亚层的Ni元素难以被XPS捕获, 表面Ni/Al比例较小.

2.3 Ni基催化剂的己二腈加氢反应性能

针对不同催化剂进行己二腈选择加氢反应性能测试, 3种催化剂分别在70和80 °C时在7 MPa的H₂压力下反应3 h, 反应结果如图6所示. 70 °C时, Ni/Al₂O₃-I催化剂针对己二腈加氢反应的活性较高, 己二腈完全转化, 1,6-己二胺选择性为61%, 副产物环己亚胺(ACH)选择性为18%. Ni/Al₂O₃-D和Ni/Al₂O₃-C催化剂的己二腈转化率分别为92%和82%, 主要产物为6-胺己腈, 选择性分别为46%及51%, 完全加氢产物1,6-己二胺的选择性仅为28%及17%, 环己亚胺的选择性相对较低分别为10%及12%.

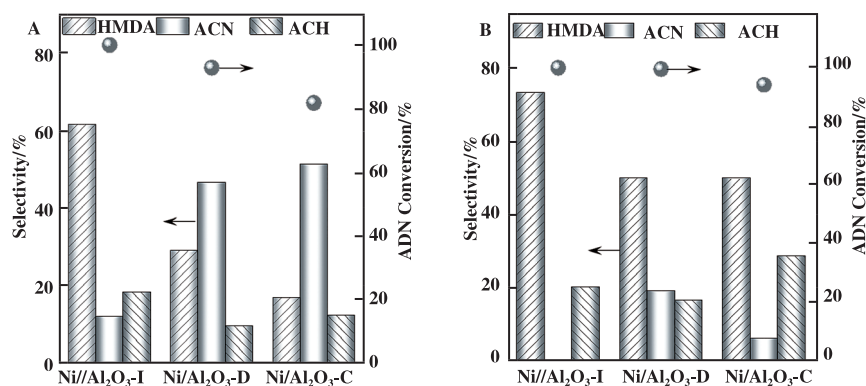


图6 Ni基催化剂催化己二腈加氢反应性能测试

Fig.6 Catalytic performance of Ni catalysts for selective hydrogenation of adiponitrile (ADN) A: 70 °C; B: 80 °C Conditions: 7 MPa, 3 h, ADN/catal.= 5 : 1 (mass). ACN: 6-Aminocapronitrile, HMDA: 1,6-hexamethylenediamine, ACH: 1-azacycloheptane

反应温度为 80 °C 时, Ni 基催化剂针对己二腈的转化率均能达到 100%, Ni/Al₂O₃-I 催化剂的主要产物为 1,6-己二胺, 选择性达到 73%. Ni/Al₂O₃-C 催化剂的反应性能较差, 副产物环己亚胺较多, 选择性可达 27%.

为进一步探究反应温度对催化剂性能的影响, 分别在 60~90 °C 下对 Ni 基催化剂的己二腈加氢反应活性进行测试. 反应温度升高, 己二腈的转化率明显上升, 有利于得到终产物 1,6-己二胺. 3 种催化剂的低温活性不同, 其中 Ni/Al₂O₃-I 催化剂在反应温度为 60 °C 时, 依然能保持 47% 的己二腈转化率. 相同条件下, Ni/Al₂O₃-C 催化剂的己二腈转化率为 14%, Ni/Al₂O₃-D 催化剂转化率仅为 3%. Ni/Al₂O₃-I 催化剂在相同条件下的 1,6-己二胺收率最高, 起活温度低, 加氢能力最强.

图 7 为 80 °C 及 7 MPa 的 H₂ 条件下对 Ni/Al₂O₃-I

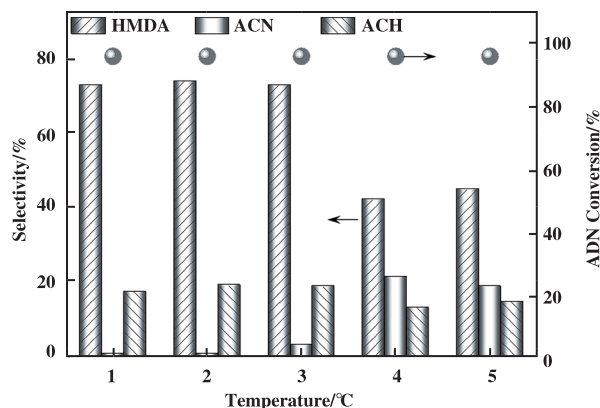


图7 Ni/Al₂O₃-I 催化剂催化加氢己二腈循环性能测试
Fig.7 Circular reaction test of Ni/Al₂O₃-I catalyst for the selective hydrogenation of ADN

Conditions: 80 °C, 7 MPa, 3 h, ADN/catal.= 5 : 1 (mass)

催化剂进行循环性能测试的结果. 反应后的催化剂经过滤、洗涤及干燥, 再次经过 H₂ 活化处理后进行重复性测试. 催化剂结果显示, Ni/Al₂O₃-I 催化剂的转化率在测试过程中保持 100%. 然而, 经过 3 次循环测试后, 1,6-己二胺的选择性由 73% 降低至 45%. 并伴随着大量半加氢产物 6-胺己腈的产生. 说明在循环测试中, Ni/Al₂O₃-I 催化剂的化学组成或表面结构等性质发生改变, 导致 Ni 基催化剂加氢能力大幅下降而逐渐失活.

根据上述测试及表征结果可知, 浸渍法制得的 Ni/Al₂O₃-I 低温活性较优越, 针对终产物 1,6-己二胺的收率较高. Ni/Al₂O₃-C 的颗粒尺寸微小, 尽管在 90 °C 时其 1,6-己二胺收率可以与 Ni/Al₂O₃-I 催化剂媲美, 但其低温活性明显较差. 对不同催化剂的转化频率 (TOF) 进行计算 (表 1), Ni/Al₂O₃-I 的 TOF 值高达 39.7 h⁻¹, Ni/Al₂O₃-D 和 Ni/Al₂O₃-C 分别 1.2 和 2.1 h⁻¹. 说明 Ni 颗粒的表观平均尺寸不是催化活性的唯一影响因素. 由程序升温过程实验及 XPS 的分析结果发现, Ni/Al₂O₃-C 催化剂涉及 Ni 与 Al 前驱体共同成核沉淀的过程, 组分混合均匀, Ni 颗粒尺寸细小, 单位颗粒表面存在大量的活性位点可吸附及活化 H₂ 及反应物分子. 然而, H₂-TPD 的测试结果显示 Ni/Al₂O₃-C 催化剂的 H₂ 脱附温度较之其它催化剂略高, 推测尺寸细小的 Ni 颗粒导致 Ni 与载体 Al₂O₃ 间形成较强的相互作用, 造成 Ni 颗粒表面位点与 H₂ 及反应物分子间相互作用减弱, 抑制其吸附活化过程, 导致半加氢产物 6-胺己腈产率偏高. Ni/Al₂O₃-D 与 Ni/Al₂O₃-C 催化剂中颗粒尺寸较小, Ni/Al₂O₃ 间相互作用强, 经还原热处理后, 催化剂

表面的高价态 Ni³⁺ 物种依然保持在 35.0%~38.4%, 在加氢反应中限制 Ni 的活性. 另一方面, Ni/Al₂O₃-I 催化剂中颗粒尺寸较大, 颗粒表面活性位点数量较少, 但 Ni 颗粒直接暴露于载体表面, 占据 Al₂O₃ 表面酸性位点并形成新生中等酸性位点, 有利于反应物吸附并加快反应速率^[19]. 另外, Ni/Al₂O₃-I 表面分布有较高含量的还原态 Ni⁰ 物种, 并能在较低温度下实现对分子 H₂ 的吸附及活化 (H₂-TPD). 因此, Ni/Al₂O₃-I 催化剂的催化性能在低温条件下显著.

2.4 Cu 助剂修饰 Ni/Al₂O₃-I 催化剂

上述研究结果表明, 尽管 Ni/Al₂O₃-I 催化剂的起活温度低, 加氢性能较好, 但该样品的稳定性仍有待于进一步提高. 众所周知, 易于积碳是高含量 Ni 基催化剂在反应中失活的重要原因之一. 因此, 在降低 Ni 含量的同时 (15% (质量分数)) 通过 Cu 元

素掺杂改性并应用于己二腈选择加氢过程. 图 8A 中展示了 Ni₁₅/Al₂O₃ 及 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂在 70 和 80 °C 条件下的反应测试结果. 由图中可知, 70 °C 时, Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂的己二腈转化率可达 88%, 明显高于 Ni₁₅/Al₂O₃, 产物中伯胺的选择性达到 57%. 80 °C 时, Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂使己二腈完全转化, 1,6-己二胺的选择性由 Ni₁₅/Al₂O₃ 的 24% 显著上升到 49%. 少量铜助剂的掺杂, 有效促进己二腈的转化及 1,6-己二胺选择性的提高. Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂的 TOF 达到 52.1 h⁻¹. 采用 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂在 80 °C 下进行循环性能测试 (图 8B). 经过 5 次循环反应后, Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂的活性没有出现明显下降. 这说明少量铜助剂的掺杂, 可以在进一步提高 Ni 基催化剂催化性能的前提下, 有效提升催化剂的稳定性.

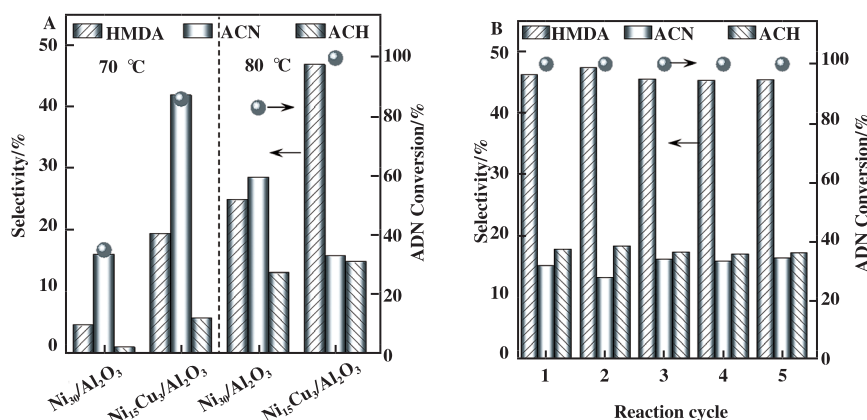


图 8 Ni₁₅/Al₂O₃ 与 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂催化加氢己二腈性能测试对比图

Fig.8 (A) The catalytic performance of Ni₁₅/Al₂O₃ and Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ catalysts for the hydrogenation of ADN at 70 and 80 °C;

(B) the circular reaction test of Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃

Reaction condition: 80 °C for circular reaction, reaction for 3 h in 7 MPa H₂

图 9A 采用程序升温实验 (H₂-TPD) 分别对 Ni₁₅/Al₂O₃ 和 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂进行测试. Ni₁₅/Al₂O₃ 和 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂的峰形十分相似, 说明少量 Cu 助剂的掺杂, 并没有明显改变催化剂中 H₂ 吸附活化位点的类型. Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂中的低温脱附峰位于 115 °C, 较之 Ni₁₅/Al₂O₃ 催化剂 (177 °C) 向低温区域偏移, 说明 Cu 助剂的掺杂导致 H₂ 分子在更低的温度下吸附活化, 有利于低温下加氢反应的进行. Ni₁₅/Al₂O₃ 和 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂的耗氢量分别为 37.2 和 42.3 μmol-H₂/g. 由此可见, Cu 的掺杂促进 Ni 基催化剂表面 H₂ 的吸附及活化. 图 9B 展示了 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 样品对应的 Cu 2p 区

内的 XPS 谱图. 该样品在 931.9、934.1 及 943.5 eV 出现了连续的特征峰, 分别对应于 Cu⁰/Cu⁺、Cu²⁺ 及卫星伴峰. 卫星伴峰的存在也证实 Cu²⁺ 的存在. 通过对特征峰进行反卷积积分及计算, 表面 Cu⁰ 与 Cu⁺ 物种的表面含量为 83%. 图 9C 为单金属 Ni₁₅/Al₂O₃ 催化剂和反应前后 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂在 35°~55° 的 XRD 谱图. 图中位于 2θ=43.3° 和 50.4° 的峰对应于 Cu 的 (111) 和 (200) 晶面 (JCPDS 85-1326). 反应前后的 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 催化剂中没有明显的 Cu 衍射峰, 可能是因为 Cu 的掺杂量较低或 Cu 的晶粒尺寸较小. 值得注意的是, 掺杂 Cu 助剂后 Ni (111) 的衍射峰向低角度方向偏移, 说明

样品中可能出现 CuNi 合金^[21]. 反应前后 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 结果基本一致, 说明 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Al_2O_3 催化剂的晶相结构在循环测试前后没有发生明显变化.

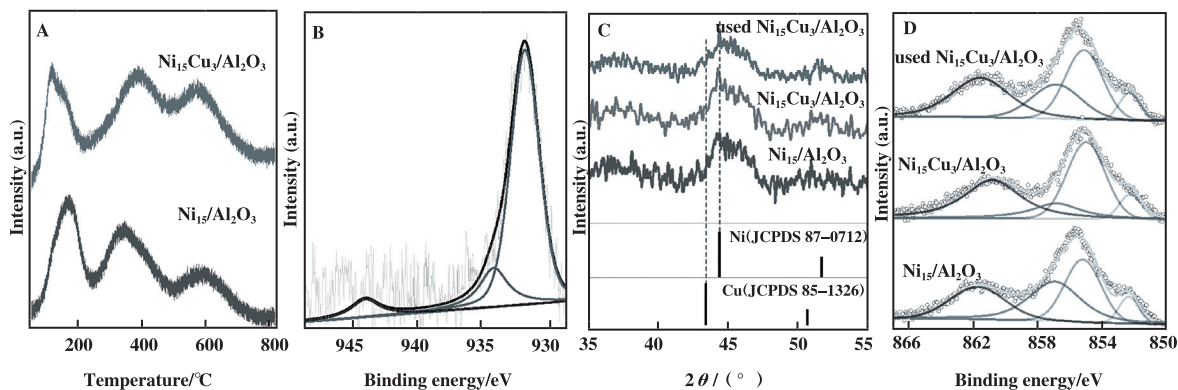


图9 $\text{Ni}_{15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPD(A)、 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 Cu 2p XPS 谱图(B)、 $\text{Ni}_{15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化反应前后的 XRD 谱图(C) 及 XPS 在 Ni 2p_{3/2} 区域的图像对比(D)

Fig.9 H_2 -TPD profiles of $\text{Ni}_{15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples (A), XPS spectrum of Cu 2p core level of $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B), XRD patterns of $\text{Ni}_{15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ before and after reaction (C), and XPS spectra in the Ni 2p_{3/2} region (D)

图 9D 为 $\text{Ni}_{15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与反应前后 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 Ni 2p_{3/2} 区间的 XPS 谱图. 谱峰构成与含量为 30% 的 Ni 基催化剂(图 5C) 类似. 与 $\text{Ni}_{15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, Cu 掺杂后 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Ni^{3+} 物种的比例由 47.2% 降低至 24.4%, 而金属 Ni^0 物种比例由 9.8% 升高至 12.4%. 同时, Cu 掺杂的 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面 Ni/Al 摩尔比由 $\text{Ni}_{15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 16.5% 显著升高至 23.1%. 说明 Cu 的掺杂同时促进 Ni 的还原及表面分散. 反应后 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的 Ni/Al 原子比及表面 Ni^0 含量均无明显变化, 说明反应前后 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的化学结构及组成的稳定性良好.

图 10 是反应后 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的透射电

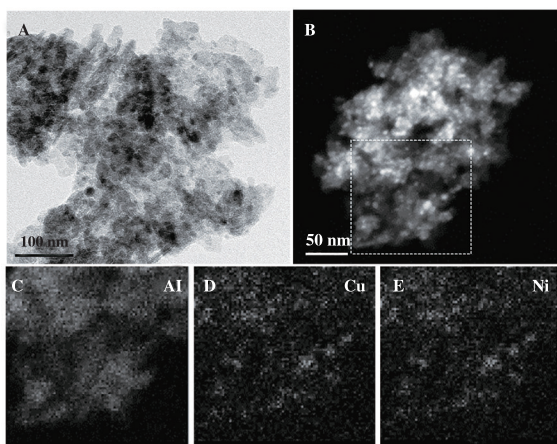


图 10 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂反应后的透射电子显微图像分析
Fig.10 TEM image (A), HAADF-STEM image (B) and the EDX elemental mapping of $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ after reaction tests (C-E)

子显微镜图像. 反应后 Ni 颗粒依然保持良好的分散性, 说明 Ni 含量的降低及 Cu 助剂的掺杂有效提高 Ni 的表面分散度, 即使经过循环性能测试, 结构也没有发生明显变化. 图 10B-E 为高角环形暗场扫描透射电子显微镜照片(HAADF-STEM) 及其对应的元素分布图像. 结果显示, $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中同一位置的纳米颗粒由 Cu 元素与 Ni 元素组成, 说明该样品中形成 Ni-Cu 双金属纳米颗粒或合金结构, 与 XRD 表征结果相一致.

3 结论

我们通过制备手段的调控, 得到具有不同表面结构、Ni 颗粒尺寸、结构性质的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - 催化剂. 采用沉淀剂制备的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -D 与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 催化剂中易形成尺寸细小的 Ni 纳米颗粒, 尤其是共沉淀法制备的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 样品 (3.6 nm). 然而, 由于细小的 Ni 颗粒被均匀分散在载体孔道内, 形成较强的 Ni 与载体间相互作用, 不利于预还原过程中 Ni 物种的还原, 对氢气分子的吸附活化能力减弱. 而 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -I 催化剂中 Ni 纳米颗粒暴露在载体表面, 平均颗粒尺寸为 18.5 nm. 在无 NH_3 、无碱条件下不同催化剂针对己二腈催化加氢制 1,6- 己二胺的反应活性表现出明显差异. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -I 表面形成的较高含量的 Ni^0 物种及适量的中等酸性位点有利于反应物的吸附, 表现出优越的低温活性, 针对己二腈加氢反应的 TOF 值为 39.7 h^{-1} . 在 80°C 及 7 MPa 的 H_2

下反应 3 h, 1,6-己二胺收率可达 73%. 少量 Cu 元素掺杂可进一步有效提升 Ni/Al₂O₃-I 催化剂的活性及稳定性, 改善 Ni 纳米颗粒的分散性, 并形成双金属颗粒. 经 5 次循环反应后 Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ 的催化性能无明显下降, 在保持 Ni 基催化剂低温活性的同时有效提升其稳定性. 采用较低含量的 Ni 基催化剂能够达到 TOF 为 52.1 h⁻¹.

参考文献:

- [1] a. Wang Ming-sheng(王明胜), Mei Hua(梅华). Research progress in catalysts for adiponitrile hydrogenation to hexanediamine(己二腈加氢制备己二胺催化剂的研究进展)[J]. *Chin Syn Fiber Chem*(合成纤维工业), 2012, **35**(1): 54–58.
b. Li Gui-xian(李贵贤), Meng Jia-le(孟佳乐), Dong Peng(董鹏), *et al.* Ionic liquid thermal synthesis of cesium heterotungstophosphate catalyzed by cyclohexanol to cyclohexanone(离子液体热合成磷仲钨酸铯杂多酸盐催化环己醇制备环己酮)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2020, **34**(2): 125–132.
c. Liu Peng(刘鹏), Huang Guan(黄冠), Li Pei-lan(李佩兰), *et al.* Research on catalytic oxidation of cyclohexane over manganese porphyrin immobilized on mesoporous Ag₂S(介孔 Ag₂S 固载锰卟啉催化氧化环己烷性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2019, **33**(5): 420–428.
- [2] a. Huo Mei-ju(霍美菊). Production process and prospect analysis of hexanediamine(己二胺生产工艺及前景分析)[J]. *Chem Enterp Manage*(化工管理), 2017, **15**: 91–93.
b. Xue Xiao-lu(薛晓璐), Gao Peng-fei(高鹏飞), Zhang Lei(张磊), *et al.* Fluorinated TS-1 prepared by microwave irradiation and its catalytic performance on ammoxidation of cyclohexanone(微波法合成氟改性 TS-1 及其催化环己酮氨氧化性能)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2019, **33**(1): 27–40.
- [3] Zhou P, Jiang L, Wang S, *et al.* Synthesis of secondary aldimines from the hydrogenative cross-coupling of nitriles and amines over Al₂O₃ supported Ni catalysts[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(09): 8413–8423.
- [4] Verhaak M J F M, Geus A J D W. The selective hydrogenation of acetonitrile on supported nickel catalysts[J]. *Catal Lett*, 1994, **26**(1/2): 37–53.
- [5] Kukula P, Studer M, Blaser H L. Chemoselective hydrogenation of α, β -unsaturated nitriles[J]. *Adv Synth Catal*, 2004, **346**(12): 1487–1493.
- [6] Hu Yan-shao(胡延韶). Catalytic hydrogenation of adiponitrile to hexamethylene diamine(己二腈催化加氢制己二胺)[J]. *Chem Product Technol*(化工生产与技术), 2005, **2005**(01): 43–52.
- [7] Yan Ying-jie(颜英杰). Application of skeleton nickel catalyst on the hydrogenation of dinitriles(骨架镍催化剂在腈类加氢中的应用)[J]. *Ind Catal*(工业催化), 2018, **26**(09): 70–72.
- [8] Gao Xian-ming(高先明). Research and application of Raney nickel catalyst in the reaction of adiponitrile hydrogenation(雷尼镍催化剂在己二腈加氢反应中的应用与研究)[J]. *Guangzhou Chem Ind*(广州化工), 2014, **42**(13): 27–34.
- [9] Lv Y, Cui H, Liu P, *et al.* Functionalized multiwalled carbon nanotubes supported Ni-based catalysts for adiponitrile selective hydrogenation to 6-aminohexanenitrile and 1,6-hexanediamine: Switching selectivity with [Bmim]OH[J]. *J Catal*, 2019, **372**: 330–351.
- [10] Wang Ming-sheng(王明胜), Mei Hua(梅华). Catalytic hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine over Ni-MgO/Al₂O₃ catalyst(Ni-MgO/Al₂O₃ 催化己二腈加氢制备己二胺的研究)[J]. *Petroleum Process Petrochem*(石油炼制与化工), 2012, **43**(09): 44–49.
- [11] Zhao Lei(赵磊), Zhang Jing(张敬), Wang Wen-mei(王文美), *et al.* Deactivation and regeneration of Ni/K₂O-La₂O₃-Al₂O₃ catalyst in selective hydrogenation of adiponitrile to aminocapronitrile(己二腈选择加氢镍基催化剂的失活和再生)[J]. *Chem React Eng Technol*(化学反应工程与工艺), 2010, **26**(03): 229–234.
- [12] Liao H, Liu S, Hao F, *et al.* Liquid phase hydrogenation of adiponitrile to 6-aminocapronitrile and hexamethylenediamine over potassium doped Ni/ α -Al₂O₃ catalyst[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2013, **109**(02): 475–488.
- [13] Lv Y, Li J, Feng S, *et al.* Multi-walled carbon nanotubes supported nickel nanoparticles doped with magnesia and copper for adiponitrile hydrogenation with high activity and chemoselectivity under mild conditions[J]. *Chem Eng J*, 2018, **346**: 203–216.
- [14] Zhang C, Luo J, Zhou Y, *et al.* Metal oxide subnanoclusters decorated Ni catalyst for selective hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine[J]. *J Catal*, 2020, **381**: 14–25.
- [15] Wen X, Gong J, Yu H, *et al.* Catalyzing carbonization of poly(L-lactide) by nanosized carbon black combined with

- Ni₂O₃ for improving flame retardancy[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(37): 19974–19980.
- [16] Lin K Y, Tsai W T, Yang T J. Effect of Ni nanoparticle distribution on hydrogen uptake in carbon nanotubes[J]. *J Power Sour*, 2011, **196**(07): 3389–3394.
- [17] Bang Y, Han S J, Yoo J, *et al.* Hydrogen production by steam reforming of simulated liquefied natural gas (LNG) over nickel catalyst supported on mesoporous phosphorus-modified alumina xerogel[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, **148/149**: 269–280.
- [18] Liu Y, Hou Y, Han X. Effect of ordered mesoporous alumina support on the structural and catalytic properties of Mn•Ni/OMA catalyst for NH₃•SCR performance at low-temperature[J]. *ChemCatChem*, 2020, **12**(03): 953–962.
- [19] Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, *et al.* Selective hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol over metal oxide modified Ir catalysts and mechanistic insight[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(06): 3600–3609.
- [20] Liu R, Yoshida H, Fujita S I, *et al.* Photocatalytic hydrogen production from glycerol and water with NiO_x/TiO₂ catalysts[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, **144**: 41–45.
- [21] Liu H, Huang Z, Kang H, *et al.* Efficient bimetallic NiCu-SiO₂ catalysts for selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **220**: 251–263.

Ni-Based Catalysts for Basic-Free Hydrogenation of Adiponitrile to 1,6-Hexamethylenediamine: A Comparative Study on Synthesis Method

YU Wei-chen, LI Shao-jie, LUO Jing-jie*, LIANG Chang-hai*

(Laboratory of Advanced Materials & Catalytic Engineering, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

Abstract: A series of Ni/Al₂O₃ catalysts were prepared by different methods, and the reactivity for the catalytic hydrogenation of adiponitrile to 1,6-hexamethylenediamine was investigated under NH₃/alkali-free conditions. The results of XRD, BET, TEM, XPS and temperature-programmed experiments suggested that the precipitant helped the formation of fine-sized Ni particles dispersed in the mesoporous of support. However, the as-formed strong interaction between Ni and alumina hindered the adsorption/activation of H₂, and large amounts of Ni species in oxidative states still existed in the pre-reduced catalysts. On the contrary, average size of Ni particles in Ni/Al₂O₃-I was as large as 18.5 nm. However, the Ni particles were fully-exposed on the surface of alumina, the higher content of reduced Ni⁰ species and moderate acidic sites that were conducive to adsorb reactants have been formed easily in Ni/Al₂O₃-I. The much better low-temperature activity was observed by Ni/Al₂O₃-I with complete conversion of adiponitrile with 72% selectivity of hexamethylenediamine at only 80 °C. The TOF was calculated to be 39.7 h⁻¹. Unfortunately, due to the weak interaction between Ni and Al₂O₃ in the Ni/Al₂O₃-I catalyst, the catalyst activity is significantly reduced after three reaction cycles. Cu species was thus doped in the Ni/Al₂O₃-I catalyst. The results showed that the doped Cu species effectively improves the dispersion of Ni nanoparticles and Cu-Ni alloy was formed. There was not deactivation of the catalytic performance by Ni₁₅Cu₃/Al₂O₃ catalyst during the stability test. The doping of copper species effectively improved the stability while maintaining the low-temperature activity of the Ni-based catalyst. Using a lower content of Ni-based catalyst, the adiponitrile could be completely transformed with the TOF as 52.1 h⁻¹ at 70 °C.

Key words : selective hydrogenation of adiponitrile; 1,6-hexamethylenediamine; supported Ni catalyst; stability