

# Ni-Fe/CaO 催化己二腈部分加氢制备 6-氨基己腈

蒋春月<sup>1</sup>, 张海涛<sup>1</sup>, 苏东宁<sup>1,2</sup>, 荣泽明<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 大连长兴催化科技有限公司, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 与传统工艺相比, 丁二烯氢氰化法制备己内酰胺具有绿色、经济、环境友好等特点, 其中, 己二腈 (ADN) 部分加氢制备 6-氨基己腈 (ACN) 是该工艺的核心步骤。以尿素为沉淀剂, 以 CaO 为载体采用沉积沉淀法制备了 Ni/CaO 和 Ni-Fe/CaO 催化剂, 采用 TEM、XRD、N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附、XPS、H<sub>2</sub>-TPR 对其进行了表征, 并将其应用于 ADN 部分加氢制备 ACN, 考察了反应温度、反应压力、反应时间对 ADN 加氢性能的影响。结果表明, Fe 掺杂后的催化剂生成了 FeNi<sub>3</sub> 合金相; Fe 掺杂后使金属 Ni 更加分散。在 80 °C、4 MPa、Ni-Fe/CaO 催化剂用量为 0.10 g 的温和条件下反应 2 h, ADN 转化率为 87.5%, ACN 选择性为 74.4%, 失活后的催化剂经过 H<sub>2</sub> 还原后能够重复使用。

**关键词:** 己二腈部分加氢; 6-氨基己腈; 沉积沉淀法; 双金属催化剂; 选择性加氢; 催化技术

**中图分类号:** TQ426; TQ226.61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 12-2689-07

## Ni-Fe/CaO catalyzed preparation of 6-aminohexonitrile by partial hydrogenation of adiponitrile

JIANG Chunyue<sup>1</sup>, ZHANG Haitao<sup>1</sup>, SU Dongning<sup>1,2</sup>, RONG Zeming<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Dalian Changxing Catalytic Technology Co. Ltd., Dalian 116024, Liaoning, China)

**Abstract:** Compared with the traditional process, the preparation of caprolactam by butadiene has the characteristics of green, economical and environmentally friendly, in which the partial hydrogenation of adiponitrile (ADN) to produce 6-aminohexonitrile (ACN) is the core step of the process. Ni/CaO and Ni-Fe/CaO catalysts were synthesized *via* deposition-precipitation method using urea as precipitant and CaO as support, characterized by TEM, XRD, N<sub>2</sub> physical adsorption and desorption, XPS and H<sub>2</sub>-TPR, and then applied to catalyze the partial hydrogenation of ADN to obtain ACN. The effects of reaction temperature, pressure and time on the hydrogenation performance of ADN were investigated. The results showed that FeNi<sub>3</sub> alloy phase was formed in the catalyst after Fe doping, and Fe doping made metal Ni become more dispersed. ADN conversion rate and ACN selectivity reached 87.5% and 74.4%, respectively, under mild conditions of 80 °C, 4 MPa, Ni-Fe/CaO catalyst dosage of 0.1 g, and reaction time of 2 h. In addition, the deactivated catalyst could be regenerated after H<sub>2</sub> reduction.

**Key words:** partial hydrogenation of adiponitrile; 6-aminohexanenitrile; deposition-precipitation method; bimetallic catalysts; selective hydrogenation; catalysis technology

己内酰胺 (CPL) 作为一种重要的化工中间体, 主要用于制备纤维和塑料。传统 CPL 合成工艺需要使用毒性较强的羟胺物质和具有腐蚀性的硫酸, 并

且会产生硫酸铵副产物<sup>[1]</sup>。尽管已有很多研究者<sup>[2-4]</sup>用离子液体、固体酸代替传统 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 但得到 CPL 的收率仍较低。因此, 开发一种绿色、高效、经济

收稿日期: 2023-04-04; 定用日期: 2023-06-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230270

基金项目: 国家重点研发计划专项 (2019YFC1803804-03); 中央高校基本科研专项资金资助项目 (DUT2022TB10); 辽宁省自然科学基金项目 (2020-MS-17)

作者简介: 蒋春月 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1494770025@qq.com。联系人: 荣泽明 (1979—), 男, 副教授, E-mail: zeming@dlut.edu.cn。

的路线制备己内酰胺十分重要。德国的 BASSLER 等<sup>[5]</sup>在 2003 年为氨基己腈转化为己内酰胺的简单新工艺申请了专利,该工艺过程主要分为 3 个步骤:丁二烯氢氰化、己二腈(ADN)加氢制备 6-氨基己腈(ACN)、ACN 在高温蒸汽下经水解环化制备己内酰胺,其中第 2 步为该工艺的关键步骤,该过程原子利用率高、工艺路线简单、无硫酸盐类副产,因此,可成为绿色生产 CPL 的新型工艺路线。

ADN 催化加氢反应路径十分复杂,如图 1 所示,ADN 首先部分加氢生成半氢化产物 ACN,1 mol ACN 与 1 mol H<sub>2</sub> 生成亚胺中间体,由于亚胺十分活泼,会导致伯胺部分的氨基进攻亚胺的 C 原子发生亲核反应,因此会发生分子内缩合反应生成环己亚胺(ACH)和分子间缩合反应生成 C<sub>12</sub>/C<sub>18</sub> 缩合物,碱(如氨或碱)的存在会抑制仲胺、叔胺的生成<sup>[6]</sup>。

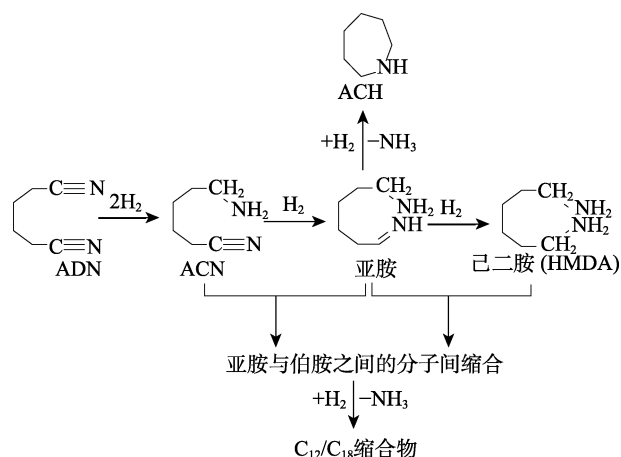


图 1 ADN 加氢反应路径<sup>[7]</sup>

Fig. 1 ADN hydrogenation reaction path<sup>[7]</sup>

KRUPKA 等<sup>[8]</sup>综述了己二腈在催化剂表面的加氢反应机理,在 Ni 和 Co 基催化剂上,己二腈趋向于以氮吸附的反应中间体,之后生成伯亚胺,不容易发生亲核反应,主要产物为伯胺;Pd、Pt 基催化剂则优先与氰基上的  $\pi$  键结合生成亚胺结构,最终得到仲胺产物。吕扬<sup>[9]</sup>以多壁碳纳米管为载体,采用浸渍法制备了 Ni 单金属和多金属催化剂,通过调控掺杂金属 Cu 和 Mg 的比例来调控催化剂的微观结构,SEM 结果表明,未掺杂第二金属的催化剂中 Ni 在载体表面发生聚集,平均粒径达到 15 nm 左右,掺杂 Cu 和 Mg 后催化剂分散度高,同时一定程度上抑制了 Ni 的烧结,掺杂金属后晶粒尺寸约为 5 nm,最后在 55 °C、2 MPa 的温和条件下反应时间 6 h,ADN 的转化率为 96.27%,ACN 的选择性为 59.18%,ACN 最终收率为 56.97%。SERRA 等<sup>[10]</sup>将 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 与 MgO 混合并煅烧和还原制备了具有八面体结构的 Ni-MgO 催化剂,在 ADN 转化率为 70% 条件下,对 ACN 的选择性可达 80%,因此,八面体颗粒 Ni-MgO 体系是工业生

产 ACN 的很有前途的催化剂。刘四化<sup>[11]</sup>采用浸渍和 KBH<sub>4</sub> 还原法制备了非晶型的 Ni-B-K/SiO<sub>2</sub> 催化剂,结果表明,钾的引入有助于提升表面碱性位点以及促进 Ni-B 晶相的分散,最终在 160 °C、1.5 MPa 下反应 1 h,ADN 转化率为 63.5%,ACN 选择性为 84.9%,ACN 最终收率为 53.9%。ALINI 等<sup>[12]</sup>发现,通过离子交换法制备的 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以使 ACN 的选择性达到 100%,但该催化剂制备复杂、成本较高,且 ADN 转化率仅为 60%。CHATTERJEE 等<sup>[13]</sup>在超临界二氧化碳(scCO<sub>2</sub>) 存在下制备了 ACN,收率高达 96%,但需要 8 MPa 压力,反应条件较苛刻。

综上所述,现有工艺需要较高的反应温度或较长的反应时间,设计一种能够在温和条件下高收率得到 ACN 的催化剂十分必要,其需抑制半氢化产物 ACN 进一步加氢和 ACN 分子内缩合反应。通过制备掺杂 K、Mg 碱金属或直接采用碱金属氧化物载体催化剂,可提高催化剂表面碱性位点,进而有利于伯胺的生成。因此,本文选择碱性氧化物 CaO 为载体,采用沉积沉淀法制备了 Ni/CaO 和 Ni-Fe/CaO,探究了 Fe 改性前后催化剂结构和催化剂性能的变化,并探究了反应温度、压力及时间对 ACN 收率的影响,最后考察了催化剂的失活原因及再生方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, AR, 天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇, AR, 天津市富宇精细化工有限公司;尿素, AR, 广东光华科技股份有限公司;氧化钙(CaO), AR, 西陇化工股份有限公司;硅溶胶(JN305), 大连斯诺化学新材料科学技术有限公司;环己亚胺、己二腈, AR, 阿拉丁试剂(上海)有限公司;6-氨基己腈, AR, 扬农集团研究院;去离子水, 自制;氢气、氮气, 高纯, 大连大特气体有限公司。

D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪, 德国 Bruker 公司;3H-2000PS 型比表面积及孔径分析仪, 北京贝士德仪器科技有限公司;ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪、iN10 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;JEM-2000 型场发射透射电子显微镜, 日本电子株式会社;GC7890 型气相色谱仪, 上海天美科学仪器有限公司;OBP-1 型全自动化学吸附仪, 美国 Quanta 仪器公司;5975C 型气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 科技公司。

### 1.2 催化剂制备

采用沉积沉淀法<sup>[14]</sup>制备催化剂, Ni-Fe/CaO 催化剂前驱体制备如下:称取 6.3 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.0212 mol Ni) 和 1.9 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (4.6 mmol Fe) 加入

到 23 mL 去离子水中, 溶解后到入三口烧瓶中, 少量分批次将 5 g 商用 CaO 加入到上述溶液中, 30 °C 下搅拌 1 h; 再加入 20  $\mu$ L 硅溶胶继续搅拌 1 h, 升温到 90 °C; 然后, 称取 4.7 g (0.077 mol) 尿素加入到 23 mL 去离子水中溶解, 用蠕动泵逐滴滴入上述溶液中, 出现沉淀, 继续搅拌 20 h 后得到前驱体溶液, 过滤, 并用大量去离子水洗涤, 直至滤液呈中性, 固体于 60 °C 下干燥 24 h, 研磨后过 80 目筛, 得到前驱体样品。Ni/CaO 前驱体制备过程中不加  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 加入 3.9 g (0.064 mol) 尿素, 其余条件一致。

将筛分后前驱体样品放入管式还原炉中进行还原, 在 30 mL/min 的  $\text{N}_2$  氛围下升温到 500 °C, 再通入 20 mL/min 的  $\text{H}_2$  氛围还原 4 h, 然后在  $\text{N}_2$  氛围下降至室温, 最后得到的 Ni/CaO 和 Ni-Fe/CaO 催化剂保存在无水乙醇中备用。

所制备催化剂分别标记为 Ni/CaO 和 Ni-Fe/CaO, 其中 Ni 负载量约为 20% (Ni 质量占 Ni 和 CaO 质量之和的百分数), Fe 负载量约为 5% (Fe 质量占 Fe 和 CaO 质量之和的百分数)。

### 1.3 己二腈部分加氢反应

己二腈加氢反应在 75 mL 高压反应釜中进行。向高压反应釜中加入 10 mL 无水乙醇、0.1 g 自制催化剂、0.54 g 己二腈, 将反应釜密封, 依次充入  $5 \times 10^5$  Pa 的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ , 各置换 3 次<sup>[15]</sup>, 将反应釜升温到 80 °C 后, 充入  $\text{H}_2$  至相应的反应压力, 并开始搅拌进行催化加氢反应。反应结束后, 将反应釜冷却到室温, 取样进行定性和定量分析。

### 1.4 产物分析方法

用气相色谱-质谱联用仪先进行样品定性分析, 确定原料 ADN 和主产物 ACN 以及 ACH 和其他  $\text{C}_{12}$  和  $\text{C}_{18}$  分子间缩合副产物的出峰位置; 然后用气相色谱仪进行产品定量分析, 测试条件为: HP-5 毛细管柱 (30 m $\times$ 320  $\mu$ m $\times$ 0.5  $\mu$ m), 初始柱温 80 °C, 维

持 2 min 后, 以 15 °C/min 升温至 180 °C 维持 5 min, 以 30 °C/min 升温至 280 °C 维持 30 min, 进样器温度为 280 °C, FID 检测器温度为 280 °C。定量分析采用面积归一化法进行, 按式 (1) 和 (2) 分别计算 ADN 的转化率和 ACN 的选择性:

ADN 转化率 / % =

$$\left(1 - \frac{\text{反应液中剩余 ADN 物质的量}}{\text{反应加入 ADN 总物质的量}}\right) \times 100 \quad (1)$$

ACN 选择性 / % =

$$\frac{\text{反应液中 ACN 物质的量}}{\text{反应液中所有产物物质的量}} \times 100 \quad (2)$$

### 1.5 催化剂表征

通过 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 分析催化剂的晶相结构, 采用 Cu 靶、陶瓷 X 光管, 扫描角度 10°~90°, 扫描速率 10 (°)/min。用比表面积及孔径分析仪进行  $\text{N}_2$  物理吸附-脱附测试, 并通过 BET 多点法计算催化剂的比表面积和 BJH 脱附法计算孔径和孔径分布, 具体操作为: 称取 200 mg 样品, 在 200 °C 下脱气处理 2 h 后, 在液氮温度 (-196 °C) 下进行测试。用 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 测试, 分析催化剂的金属价态, 通过 C 1s 标准电子结合能修正后分析具体的物质形态以及存在形式。用 TEM 分析催化剂中金属的分布状态以及粒径大小。

### 1.6 催化剂循环实验

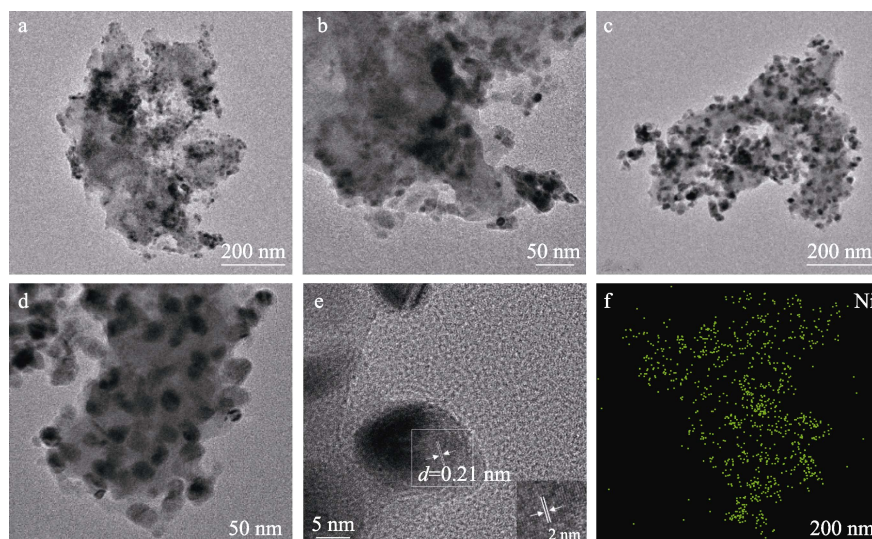
将反应后的催化剂过滤, 滤饼用无水乙醇反复超声 (150 W) 洗涤, 在 60 °C 干燥 2 h 后, 将滤饼重新加入至反应釜中, 进行下一次循环反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 TEM 分析

为了直观地观察催化剂的结构和形态变化, 对比了 Ni/CaO 和 Ni-Fe/CaO 催化剂的 TEM 图 (图 2)。





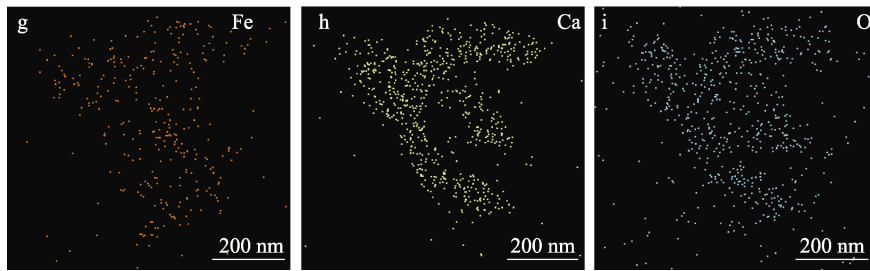


图 2 Ni/CaO (a, b) 和 Ni-Fe/CaO (c, d) 在不同放大倍数下的 TEM 图及 Ni-Fe/CaO 高分辨 TEM 图 (e) 和 EDS 能谱图 (f~i)

Fig. 2 TEM images of Ni/CaO (a, b) and Ni-Fe/CaO (c, d) at different magnifications, high resolution TEM image of Ni-Fe/CaO (e), and EDS spectra of Ni-Fe/CaO (f~i)

由图 2a 和 b 可见, Ni/CaO 中金属元素 Ni 有一定的聚集;由图 2c 和 d 可见, Fe 掺杂后的 Ni-Fe/CaO 催化剂表面金属分散均匀, 金属呈现出规则的形状, 没有大面积的聚集发生;由图 1e 可看出, 掺杂 Fe 后的样品中金属晶格条纹间距为 0.21 nm, 证明 Fe 和 Ni 之间形成了合金<sup>[16]</sup>。由 EDS 能谱图 (图 2f~i) 分析金属元素分布状态, 能更直观观察催化剂的组成。从图 2f 可发现, Ni 元素均匀地分布在催化剂表面, 没有发现明显的聚集;由图 2g 可看出, Fe 元素均匀地分布在 Ni 元素周围;由图 2i 可看出, O 元素含量相对较多, 多于图 2h 中 Ca 元素含量, 这也证明载体中除了 CaO 的存在也有其他氧化物存在。

### 2.1.2 XRD 分析

为了进一步探究催化剂的体相结构, 对 Fe 改性前后的样品进行了 XRD 表征, 结果见图 3。

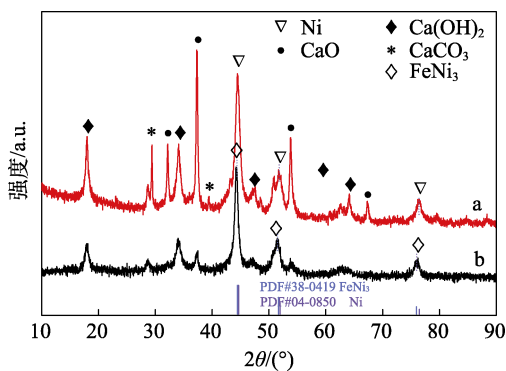


图 3 Ni/CaO (a) 和 Ni-Fe/CaO (b) 的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of Ni/CaO (a) and Ni-Fe/CaO (b)

从图 3 可以发现, 掺杂 Fe 后, 催化剂中载体的衍射峰变弱, Ni 位置的峰向角度偏小的位置偏移, Jade 软件寻峰分析 (PDF#38-0419), 该位置为 FeNi<sub>3</sub> 合金相, 证实了 TEM 出现的不同晶格条纹的结果;但没有发现 Fe 氧化物晶相结构存在, 可能是含量较少, 没有明显的衍射峰出现;同时, 在所有样品中均没有发现 NiO 的衍射峰, 说明催化剂还原效果较好;在样品中发现有 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub> 的衍射峰, 主要是因为制备催化剂过程中一部分载体 CaO 与

水反应生成了 Ca(OH)<sub>2</sub>, 部分 Ca(OH)<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 反应生成 CaCO<sub>3</sub>。催化剂制备过程中加入少量的硅溶胶, 硅溶胶水解生成的 SiO<sub>2</sub> 会与 Ni<sup>2+</sup> 形成层状含 Ni 的硅酸盐<sup>[14]</sup>, 从而降低催化剂制备过程中 Ni<sup>2+</sup> 的损失, 并未发现 Si 相关物质的晶相存在, 可能是加入的硅溶胶含量过少, 未出现明显的衍射峰。

### 2.1.3 N<sub>2</sub> 物理吸/脱附分析

载体和催化剂样品的 N<sub>2</sub> 物理吸-脱附等温线如图 4 所示。由图 4 可以看出, 载体 CaO 具有 IV 型等温线和 H4 回滞环, 说明 CaO 具有层状结构堆积的狭缝孔结构。负载金属后催化剂具有 IV 型等温线, 并未改变其介孔结构, 说明其具有良好的催化性能; H3 型回滞曲线表明, 催化剂具有较多的颗粒堆积形成的狭缝孔<sup>[17]</sup>。

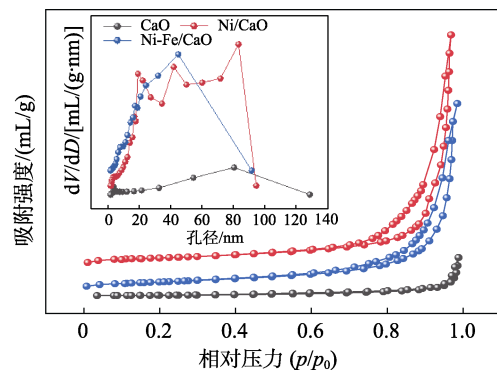


图 4 不同样品的 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附等温线 (插图为孔径分布图)

Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of different samples (Inset is pore size distribution)

不同样品的孔结构参数见表 1。从表 1 可以看出, Ni 负载在 CaO 后, 其比表面积增加了近 9 倍, 主要原因是负载金属后, CaO 载体的层状堆积狭缝孔变成了颗粒堆积狭缝孔, 因此, CaO 负载金属后催化剂的比表面积提高。同时发现, 金属负载后催化剂的孔径变小, 孔体积变大, 说明有部分 Ni 进入到了 CaO 内部, 并扩大孔体积, 掺杂 Fe 后催化剂的比表面积下降, 主要原因是掺杂 Fe 后占据了更多的表面位置, 导致其比表面积降低。

表 1 不同样品的孔径和比表面积数据

Table 1 Pore size and specific surface area data of different samples

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔径/nm	孔容/(m <sup>3</sup> /g)
CaO	6.6	20.7	0.09
Ni/CaO	64.3	18.8	0.50
Ni-Fe/CaO	44.3	20.3	0.40

## 2.1.4 XPS 分析

利用 XPS 分析了 Fe 掺杂前后催化剂样品表面的化学结构, 不同样品的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 谱图如图 5 所示。

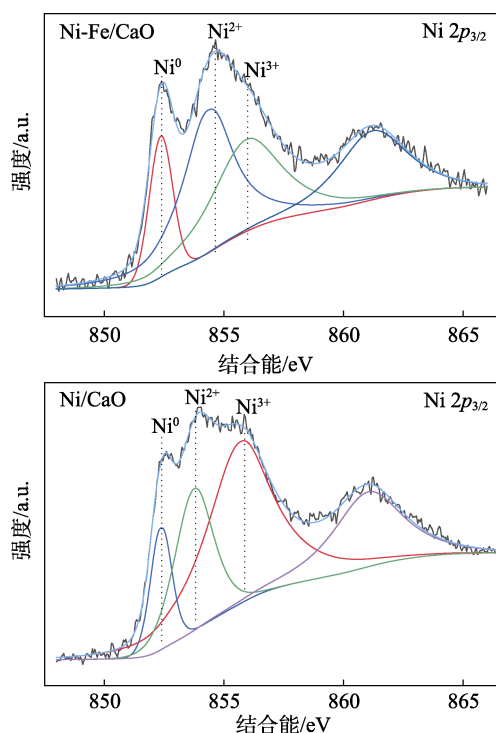


图 5 不同样品的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of different samples

由图 5 可以看出, 所有样品都具有 3 种拟合峰, 在 852.34、853.75、855.67 eV 分别对应为 Ni<sup>0</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Ni<sup>3+</sup> 金属物种。结合能为 861.70 eV 处为金属能级多次分裂而形成的卫星峰<sup>[18]</sup>, 研究表明, 低价态还原 Ni 有利于催化剂活性的提升<sup>[19]</sup>。另外, Ni-Fe/CaO 催化剂中 Ni<sup>0</sup> 的衍射峰变强, Ni<sup>3+</sup> 的衍射峰变弱, 说明 Fe 的引入改变了活性金属 Ni 的电子结构, 形成低价态的还原 Ni, 因此, 掺杂 Fe 后催化剂活性有所提升。表 2 为不同样品的 Ni 物种表面结构组成。

表 2 不同样品的表面金属分布

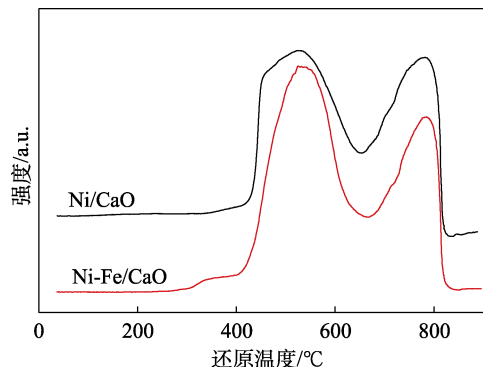
Table 2 Surface metal distribution of different samples

催化剂	原子占比/%		
	Ni <sup>0</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
Ni/CaO	12.6	27.1	60.3
Ni-Fe/CaO	16.2	42.5	41.3

由表 2 可以发现, 随着 Fe 的引入, Ni<sup>0</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 含量之和提升 19%, 样品的电子结合能向高结合能方向移动, 可能是 Fe 与 Ni 之间具有一定的相互作用, 这与 XRD 的衍射角度偏移结果一致。

2.1.5 H<sub>2</sub>-TPR 分析

为了探究催化剂前驱体的还原温度, 对不同样品的催化剂前驱体进行了 H<sub>2</sub>-TPR 测试, 结果见图 6。

图 6 不同样品的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线Fig. 6 H<sub>2</sub>-TPR curves for different samples

由图 6 可以看出, 催化剂的前驱体均有 2 个大还原峰, Ni/CaO 催化剂分别在 523 和 783 °C 有 2 个还原峰, 前者为 NiO→Ni 的还原峰, 后者为金属氧化物与 CaO 之间强相互作用形成的 NiO 峰<sup>[20]</sup>。Fe 改性后催化剂在 340~400 °C 时观察到小峰, 说明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分还原为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 而 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→Fe 以及 NiO→Ni 在高温下还原重叠<sup>[21]</sup>, 因此, Ni-Fe/CaO 样品也出现 2 个大的还原峰。

## 2.2 催化反应条件探究

## 2.2.1 反应温度的影响

在 4 MPa、0.10 g 催化剂、反应时间 2 h 的条件下, 考察 Fe 改性前后催化剂在不同反应温度(60~90 °C) 下的催化性能, 结果如图 7 所示。从图 7a 可以看出, 己二腈加氢反应受温度影响较大; 在所考察温度范围内, ADN 逐渐转化完全, 其转化率由 7.9% 提高到 100.0%; 随着温度的升高, 半氢化产物 ACN 的加氢反应更易发生, 当温度升到 90 °C 时, ADN 完全转化, ACN 的选择性仅为 4.9%, 而在 80 °C 时 ACN 进一步加氢受到限制, ADN 转化率为 74.7%, ACN 选择性为 75.7%。从图 7b 可以看出, 经 Fe 改性后的 Ni-Fe/CaO 催化剂在温度低于 80 °C 时, 其催化活性略低于 Ni/CaO 催化剂, 是因为催化剂经过改性后, 活性金属 Ni 的电子结构发生变化, 在低温下不足以激发其催化活性<sup>[14]</sup>。当温度为 80 °C 时, ADN 的转化率为 87.5%, 与 Ni/CaO 相比提高 12.8%, ACN 选择性为 74.4%; 而当温度再升高到 90 °C 时, 由于反应体系中 ACN 含量较多, 难以促进 ADN 进一步加氢反应, 因此, 在 90 °C 时

Ni-Fe/CaO 催化活性略低于 Ni/CaO。

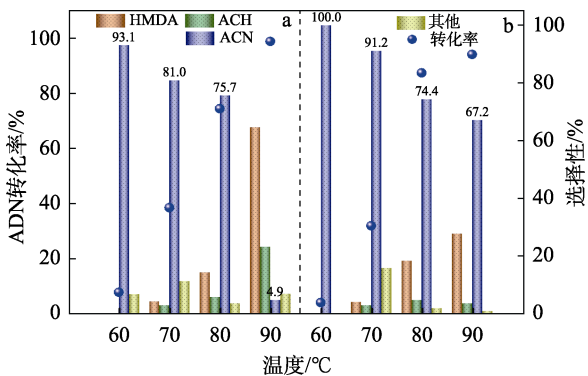


图 7 Ni/CaO (a)和 Ni-Fe/CaO (b)在不同温度下对 ADN 加氢反应的影响

Fig. 7 Effects of Ni/CaO (a) and Ni-Fe/CaO (b) on hydrogenation of ADN at different temperatures

### 2.2.2 反应压力的影响

在 80 °C、0.10 g 催化剂、反应时间 2 h 的条件下，考察 Ni-Fe/CaO 在不同反应压力 (2~5 MPa) 下的催化性能，结果如图 8 所示。

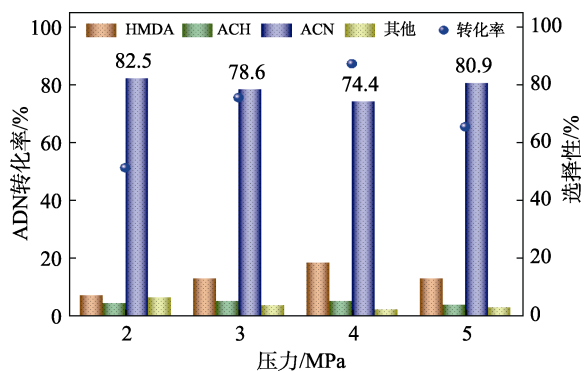


图 8 压力对 ADN 加氢反应的影响

Fig. 8 Effect of pressure on ACN hydrogenation reaction

由图 8 可以看出，当反应压力较低时，催化剂活性偏低；反应压力升到 4 MPa 时，ADN 转化率最大，为 87.5%，ACN 选择性为 74.4%；当反应压力继续升高到 5 MPa 时，催化剂活性降低，主要是因为 H<sub>2</sub> 压力过高，会导致反应体系中 H<sub>2</sub> 的浓度高，占据了催化剂活性位点，不利于反应物的吸附，从而导致 ADN 的催化活性下降，因此，选择 4 MPa 作为最佳反应压力。

### 2.2.3 反应时间的影响

在 80 °C、4 MPa 条件下，考察 Ni-Fe/CaO (0.10 g) 在不同反应时间 (1~6 h) 的催化性能，结果如图 9 所示。由图 9 可以看出，随着反应的进行，ADN 逐渐转化；ACN 作为一步加氢的产物，其选择性在初始 1 h 达到最大值，但随着反应的进行，ACN 进一步加氢；当反应时间为 5 h 时，ACN 选择性仅为

10.2%，因此，需要选择合适的反应时间来控制 ACN 的深度加氢，同时发现 ACH 及其他 C<sub>12</sub>/C<sub>18</sub> 缩合物的选择性也逐渐提高。在完全加氢后反应液中产物分布为 HDMA、ACH 和其他分子间缩合脱氨副产物。因此，选择最佳反应时间为 2 h，ACN 的收率达到最大值，为 65.1%。

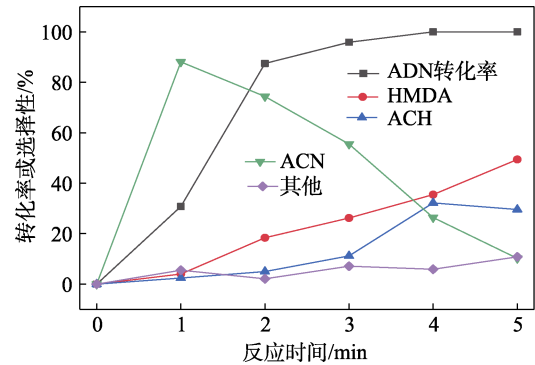


图 9 反应时间对 ADN 加氢反应的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on ADN hydrogenation reaction

### 2.2.4 催化剂循环寿命

催化剂循环使用性能结果如图 10 所示。由图 10 可以看出，在 80 °C、4 MPa、0.10 g 催化剂、2 h 条件下，经过 3 次连续反应后，催化剂活性大幅下降。将第 3 次反应后的催化剂，在 500 °C 管式还原炉中以 30 mL/min 的 H<sub>2</sub> 流量还原 4 h 后，能够重新使用，从第 4 次结果可看出，还原后催化剂基本上可恢复催化活性，因此，失活后催化剂经过 H<sub>2</sub> 还原后可再生。

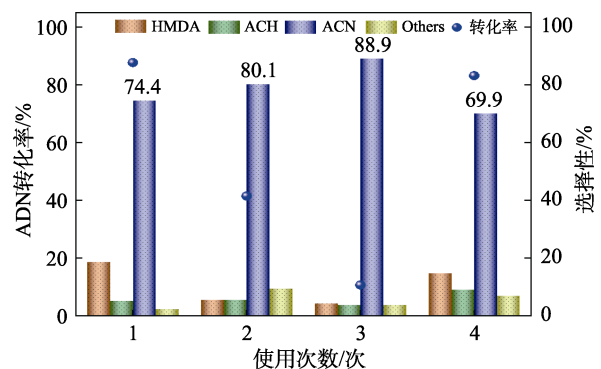


图 10 催化剂循环使用性

Fig. 10 Recycling performance of catalyst

### 2.3 催化剂失活与再生探究

为了探究连续反应后催化剂失活的原因，将新鲜催化剂和连续反应 3 次后的失活催化剂样品进行了 XRD 表征，结果见图 11。由图 11 可见，失活后的催化剂中 Ni 的峰变小，金属 Ni 的不同晶面相对含量减少，这可能导致催化剂活性下降，通过计算发现，新鲜催化剂的 Ni 晶粒尺寸为 10.7 nm，失活



催化剂的 Ni 晶粒尺寸为 11.4 nm, 催化剂失活后金属粒径尺寸变大, 因此, 催化剂失活可能和活性金属反应后部分聚集有关。

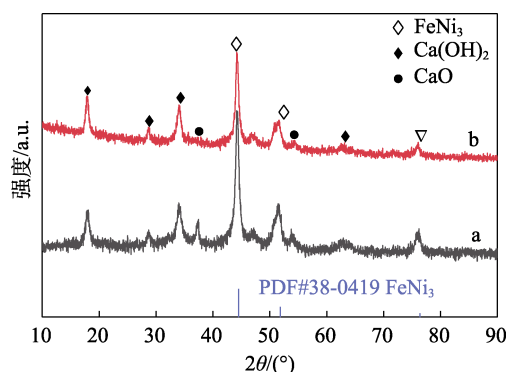


图 11 新鲜 (a)、失活 (b) 催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 11 XRD patterns of fresh(a), devitalized (b) catalyst

为了进一步探究催化剂失活的原因, 对新鲜、失活 (反应 3 次后) 和再生催化剂进行了 FTIR 表征, 结果如图 12 所示。

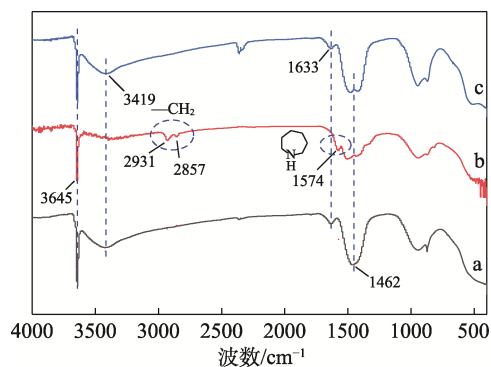


图 12 新鲜 (a)、失活 (b) 和再生催化剂 (c) FTIR 谱图  
Fig. 12 FTIR spectra of fresh (a), devitalized (b) and regenerated catalyst (c)

由图 12 可以看出, 失活催化剂在 2931 和 2857  $\text{cm}^{-1}$  处出现对应于亚甲基的反对称和对称伸缩振动吸收峰, 在 1574  $\text{cm}^{-1}$  处出现对应于仲胺分子中 N—H 的弯曲振动吸收峰<sup>[22]</sup>, 己二腈加氢过程中会形成分子间和分子内缩合的仲胺类副产物, 由此证明, 催化剂表面沉积了 C 和 N 的有机物质, 导致催化剂的活性降低; 在再生催化剂中发现亚甲基和仲胺的吸收峰消失, 可能是在高温还原过程中催化剂表面沉积的有机物分解, 催化剂表面有机物消失, 恢复了催化剂的活性; 由于本反应以乙醇为溶剂, 因此, 3645  $\text{cm}^{-1}$  可以认为是游离的—OH 的伸缩振动; 3600~3000 和 1670~1600  $\text{cm}^{-1}$  对应为催化剂表面吸附的结晶水的吸收峰; 1530~1320  $\text{cm}^{-1}$  对应为催化剂中  $\text{CaCO}_3$  的  $\text{CO}_3^{2-}$  阴离子的晶格振动吸收峰。

### 3 结论

丁二烯法制备己内酰胺是一种原子经济、环境友好的路线, 其中己二腈部分加氢制备 6-氨基己腈是核心步骤。本文采用沉积沉淀法制备了 Ni/CaO 和 Ni-Fe/CaO 催化剂, 并用于 ADN 部分加氢反应, 结果表明, 催化剂经过 Fe 改性后, 在 80  $^{\circ}\text{C}$ 、4 MPa 温和条件下反应 2 h, 催化活性与未改性相比提高 12.8%, 最终 ADN 转化率为 87.5%, ACN 选择性为 74.4%, ACN 总收率为 65.1%。XRD 和 TEM 结果表明, Fe 改性后催化剂生成了  $\text{FeNi}_3$  合金相, Fe 和 Ni 之间的相互作用提高了活性金属的催化活性以及 ACN 的选择性, Fe 对 Ni 活性金属的修饰有效地抑制了 ACN 的进一步加氢, 因此, 在 ADN 高转化的条件下可得到较高选择性的 ACN 半氢化产物; 通过 FTIR 分析发现, 催化剂连续反应后有 C 和 N 有机物沉积, 导致催化剂有明显的失活现象, 经还原后催化剂可再生, 恢复活性。与之前的研究<sup>[9-11]</sup>相比, Ni-Fe/CaO 催化剂具有较好的低温活性和 ACN 选择性。同时, 半氢化产物 ACN 的生成需要严格控制温度和反应时间, 随着时间的延长, ACN 可全部加氢, 因此, 今后需要设计一种在保持高 ADN 转化率的同时能够进一步提高半氢化产物 ACN 的选择性的催化剂, 抑制 ACN 的进一步加氢, 来提高丁二烯氢氰化法制备己内酰胺的工业应用价值。

### 参考文献:

- [1] ZHANG L (张伦), MA Z L (马忠龙). The research progress in production of caprolactam from butadiene[J]. Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程), 2004, (1): 48-52.
- [2] DUAN M X (段明星). Study on one-step synthesis of caprolactam from cyclohexanone[D]. Tianjin: Hebei University of Technology (河北工业大学), 2021.
- [3] ZHANG J S, RIAUD A, WANG K, *et al.* Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to  $\epsilon$ -caprolactam in a modified catalytic system of trifluoroacetic acid[J]. Catalysis Letters, 2014, 144: 151-157.
- [4] LI D F, MAO D, LI J, *et al.* In situ functionalized sulfonic copolymer toward recyclable heterogeneous catalyst for efficient Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime[J]. Applied Catalysis A General, 2016, 510: 125-133.
- [5] BASSLER P, BAUMANN D, FISCHER R H, *et al.* Method for producing caprolactam on the basis of 6-aminocapronitrile and subsequent purification by crystallization: US2003125546[P]. 2003-02-07.
- [6] LU Q Q, LIU J G, MA L L. Recent advances in selective catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines[J]. Journal of Catalysis, 2021, 404: 475-492.
- [7] JIA Z K, ZHEN B, HAN M H, *et al.* Liquid phase hydrogenation of adiponitrile over directly reduced Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Catalysis Communications, 2016, 73: 80-83.
- [8] KRUPKA J R, PASEK J. Nitrile hydrogenation on solid catalysts—New insights into the reaction mechanism[J]. Current Organic Chemistry, 2012, 16: 988-1004.
- [9] LYU Y (吕扬). Preparation of the bifunctional supported nickel based catalysts and its catalytic performance in adiponitrile hydrogenation[D]. Xiangtan: Xiangtan University (湘潭大学), 2019.

(下转第 2704 页)