

# 碳氮复合镍催化剂催化的高选择性 己二腈加氢制备环己亚胺

张晨阳, 贾晨旭, 黄 军

(南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

**摘要** 环己亚胺是一种重要的医药农药中间体, 可用于合成青霉素、除草剂和杀菌剂等. 本文应用溶剂辅助机械球磨和热解法制备了一系列的负载型Ni基催化剂Ni/IM-C(R), 研究了该催化剂对于1,6-己二腈加氢制备环己亚胺的工艺. 结果表明, 由乙酸镍、2-甲基咪唑及活性炭共同球磨、煅烧还原所制备的Ni/IM-C(R)具有优良的1,6-己二腈加氢活性和98%以上的环己亚胺收率. 通过X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、能量色散X射线(EDX)、透射电子显微镜(TEM)和N<sub>2</sub>吸附-脱附测试等表征手段研究了Ni/IM-C(R)催化剂的表面织构性质和化学性质. 结果表明, 氮掺杂碳材料改善了Ni/IM-C(R)催化剂活性金属Ni纳米颗粒的分散性. 在Ni/IM-C(R)催化剂中, 镍物种具有高活性, 尺寸较小且表面Ni<sup>0</sup>含量高. 在无添加剂存在下, Ni/IM-C(R)催化1,6-己二腈加氢环化制备环己亚胺时显示出良好的加氢活性和环己亚胺的高选择性. Ni/IM-C(R)催化剂制备方法简单、反应后易于分离、多次反应循环后仍具有稳定的催化性能, 具有良好的工业应用前景.

**关键词** 环己亚胺; 己二腈; 镍催化剂; 选择催化加氢

中图分类号 O643; TQ236

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240003

## Highly Selective Hydrogenation of Adiponitrile to Hexamethyleneimine Catalyzed by Carbon Nitrogen Compositated Nickel Catalysts

ZHANG Chenyang, JIA Chenxu, HUANG Jun\*

(College of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract** Hexamethyleneimine(HMI) is a crucial intermediate in the production of pharmaceuticals and agrochemicals, including penicillin, herbicides, and fungicides. In this study, supported Ni-based catalysts were prepared using solvent-assisted mechanochemical ball milling and pyrolysis, and the catalytic performance for the hydrogenation of 1,6-adiponitrile(ADN) to HMI was evaluate. The results demonstrated that the supported Ni-based catalyst Ni/IM-C(R) exhibited high activity for the hydrogenation of ADN to HMI in 98% yield. The catalyst Ni/IM-C(R) was prepared by co-ball milling nickel acetate, 2-methylimidazole and activated carbon, followed by calcination in N<sub>2</sub> and then reduced by H<sub>2</sub>. The surface structures and the chemical properties of the Ni/IM-C(R) catalyst were characterized *via* various techniques, including X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscope, and N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurements. The characterization results indicated that nitrogen-doped carbon improved the dispersion of Ni nanoparticles in the Ni/IM-C(R) catalyst. The catalyst Ni/IM-C(R) displayed small Ni nanoparticles with high surface, which directed the high activity for the hydrogenation of ADN to HMI. Without additives, the Ni/IM-C(R) catalyzed hydrogenation of ADN exhibited excellent activity and high selectivity towards HMI. The Ni/IM-C(R)

收稿日期: 2024-01-02. 网络首发日期: 2024-03-01.

联系人简介: 黄 军, 男, 博士, 教授, 主要从事金属有机催化方面的研究. E-mail: junhuang@njtech.edu.cn

catalyst is stable and recyclable for several times without deactivation. The Ni/IM-C(R) catalyst is simple to be prepared and the Ni/IM-C(R) catalyzed hydrogenation of ADN is promising for industrial applications.

**Keywords** Hexamethyleneimine; Adiponitrile; Nickel catalyst; Selective hydrogenation

环己亚胺是一种重要的精细化学品,主要用于合成药物中间体和多种氨基甲酸酯类及杂环类物质等,可广泛用于多个领域<sup>[1-3]</sup>. 现有研究中描述了一种气-固-液三相催化己内酰胺加氢生产环己亚胺的方法<sup>[4]</sup>. 在该方法中,将高温下融化的己内酰胺和氢气置于180~260 °C和1.0 MPa压力的条件下进行催化还原反应,可得到含量90%左右的环己亚胺. 但产品的分离难度较大,需进行冷凝、压缩、再沸腾等多步操作来分离. 催化1,6-己二腈加氢胺化生产环己亚胺是制备环己亚胺的另一个方便途径<sup>[5-9]</sup>. 常见的贵金属Pd, Pt和Ru等催化剂对于氰基加氢胺化的反应效率高,但其价格较高,需要考虑其可回收性<sup>[10-15]</sup>. 非贵金属Ni和Co元素含量丰富、价格低廉,在还原胺化、加氢反应中都有较好的反应活性和优异的选择性<sup>[16-23]</sup>. 如Cesteros等<sup>[24]</sup>采用SrO/gNi催化剂,在常压、443 K、H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>摩尔比为300及空速1500 h<sup>-1</sup>时,催化己二腈反应,其转化率为100%,环己亚胺的选择性为36%. Alini等<sup>[25]</sup>发现钌催化剂对己二腈加氢反应具有高活性. 他们采用沉积法制备了Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,在氢压3.0 MPa, 80 °C条件下反应4.5 h,己二腈几乎完全转化,但主要得到了6-氨基己腈. 选择非贵金属催化剂催化氢化1,6-己二腈生产环己亚胺是一种持续且合理的方法<sup>[26,27]</sup>.

本文将乙酸镍和2-甲基咪唑及活性炭共同球磨、煅烧还原制备了一系列的负载型Ni基剂催化Ni/IM-C(R),以该镍催化剂催化己二腈氢化环化为模型反应,产物环己亚胺选择性高,可以达到98%的收率. 反应后催化剂可通过磁铁吸附回收,且可多次进行下一轮反应,具备出色的稳定性. 通过X射线衍射、X射线光电子能谱、扫描电子显微镜、能量色散X射线、透射电子显微镜和氮气吸附-脱附测试等一系列表征手段对Ni/IM-C(R)催化剂的表面结构性质和化学性质进行研究. 表征结果表明,碳氮复合的Ni/IM-C(R)催化剂中氮物种的引入可作为Lewis碱性活性组分和调节电子性能<sup>[28-30]</sup>. 氮掺杂碳材料改善活性金属Ni的分散,镍物种具有高活性,尺寸较小且表面Ni<sup>0</sup>含量高. 利用该碳氮复合的镍Ni/IM-C(R)催化剂加氢胺化制备环己亚胺,反应条件温和、选择性高,具有重要的工业应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

四水合乙酸镍[Ni(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]、己二腈、己二胺、双氰胺和2-甲基咪唑,分析纯,购于阿拉丁(上海)化学试剂有限公司;环己亚胺,分析纯,购于梯希爱上海化成工业发展有限公司;乙酸乙酯、环己烷、1,4-二氧六环、异丙醇和甲苯,分析纯,购于上海凌峰化学试剂有限公司;去离子水,分析纯,购于南京晚晴化玻仪器有限公司. *N,N*-二甲基甲酰胺、四氢呋喃和正十六烷,分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;氢气和氮气,高纯气(纯度>99.99%),购于南京特种气瓶股份有限公司.

ZEISS Sigma 300型扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔蔡司公司;MiniFlex600型X射线衍射仪(XRD),Rigaku日本理学公司;Micromeritics ASAP 2460型4站式全自动比表面积分析仪(BET),美国Micromeritics公司;GC-2014型气相色谱仪(GC),日本岛津公司;Thermo Scientific K-Alpha X射线光电子能谱仪(XPS)、Thermo-Fisher iCAP PRO(OES)型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES/MS)和Thermo ISQ QD型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国赛默飞世尔科技公司;FEI Tecnai G2F 20型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 载体的负载型Ni基催化剂的制备 采用溶剂辅助机械球磨法制备了一系列不同载体的负载型Ni基催化剂. 具体步骤以Ni/TiO<sub>2</sub>(R)为例:将2.0 g四水合乙酸镍、2.0 g二氧化钛、8.0 mL去离子水和30.0 g氧化锆耐磨球均匀混合,随后置于行星球磨机中,在160 r/min转速下球磨5 h. 球磨结束后,取出混合物于90 °C下真空干燥. 随后将混合物置于管式炉中于600 °C煅烧碳化处理3 h,得到Ni基催化剂前驱体. 将该前驱体在500 °C的氢气条件下还原2 h得到Ni/TiO<sub>2</sub>(R)催化剂. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(R),

Ni/SiO<sub>2</sub>(R)和Ni/AC(R)均用上述相同的方法制备。

1.2.2 碳氮复合镍催化剂 Ni/IM-C(R)和Ni/CN(R)的制备 采用溶剂辅助机械球磨法制备了催化剂 Ni/IM-C(R), 具体操作如下: 将20 mmol 四水合乙酸镍、40 mmol 2-甲基咪唑、8.0 mL 去离子水、0.20 g 活性炭和30.0 g 氧化锆耐磨球均匀混合, 置于行星球磨机中, 在160 r/min 转速下球磨5 h. 球磨结束后, 取出混合物于90 °C下真空干燥. 随后将混合物置于管式炉中于600 °C煅烧碳化处理3 h, 得到Ni基催化剂前驱体. 将该前驱体在500 °C的氢气条件下还原2 h得到 Ni/IM-C(R) 催化剂. 将2-甲基咪唑替换为双氰胺, 再以上述相同的方法制备得到Ni/CN(R)催化剂.

1.2.3 催化性能测试 催化加氢胺化己二腈实验在25 mL 密闭的高压反应釜中进行, 高压反应釜配备了热电偶温控设备和自动搅拌装置. 在聚四氟乙烯内衬中加入1 mmol 己二腈, 20 mg 催化剂和溶剂2.0 mL 环己烷. 密封高压反应釜, 向高压反应釜中通入氢气置换空气3次后, 向高压反应釜中通入1.5 MPa 氢气. 将高压反应釜置于加热炉中, 于180 °C 搅拌5.0 h. 反应结束, 待冷却后, 打开反应釜收集和处理反应后的样品. 采用气相色谱法, 在配有氢离子火焰检测器(FID)和毛细管柱HP-5 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 等的气相色谱中进行分析, 以正十六烷为内标进行定量分析反应的转化率、选择性和稳定性. 样品使用GC-MS分析液体馏分, 进而分析反应产物.

## 2 结果与讨论

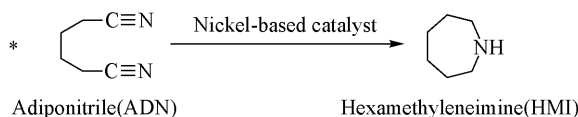
### 2.1 己二腈加氢胺化反应催化剂的筛选

研究了系列镍催化剂对1,6-己二腈加氢胺化的催化性能, 具体数据如表1和图1所示. 如表1所示, 负载的镍催化剂 Ni/TiO<sub>2</sub>(R), Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(R), Ni/SiO<sub>2</sub>(R)和Ni/AC(R)均表现出较好的反应活性和选择性. 环己亚胺分别得到了85%, 83%, 77%和90%的收率, 还有一定量的1,6-己二胺等副产物. 不同载体负载的镍催化剂, 其催化加氢胺化的选择性表现出一定的差异. 其中, 活性炭是比较好的载体, 环己亚胺的选择性>90%(表1, Entry 3). 而二氧化硅为载体的 Ni/SiO<sub>2</sub>(R) 催化剂表现出较差的己二腈加氢选择性, 环己亚胺的选择性为79%(表1, Entry 4). 催化剂 Ni/TiO<sub>2</sub>(R)和 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(R)表现出适中的己二腈加氢胺化选择性, 环己亚胺的选择性分别为87%和85%.

当反应温度从180 °C降低至150 °C时, 催化剂 Ni/TiO<sub>2</sub>(R), Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(R)和 Ni/AC(R)的环己二腈催化加氢的转化率接近完全转化时, 环己亚胺的选择性分别从87%, 85%和91%降低至73%, 71%和83%(图1). 从图1可以看出, 应用 Ni/TiO<sub>2</sub>(R)和 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(R)为催化剂, 降低反应温度后, 己二腈转化率有所下降, 环己亚胺的选择性也有所降低, 而副产物己二胺和其它产物的选择性明显上升. 而

Table 1 Hydrogenation of ADN to HMI with nickel catalysts\*

Entry	Catalyst	ADN			
		conv.(%)	HMI	HMDA	Others
1	Ni/TiO <sub>2</sub> (R)	98	87	7	6
2	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R)	98	85	6	9
3	Ni/AC(R)	99	91	4	5
4	Ni/SiO <sub>2</sub> (R)	98	79	2	19
5	Ni/CN(R)	99	65	5	30
6	Ni/IM-C	3	—	—	100
7	Ni/IM-C(R)	100	98	0	2



Reaction conditions: 1 mmol ADN, 20 mg catalyst, 2 mL cyclohexane as solvent, at 180 °C under 1.5 MPa H<sub>2</sub> for 5.0 h.

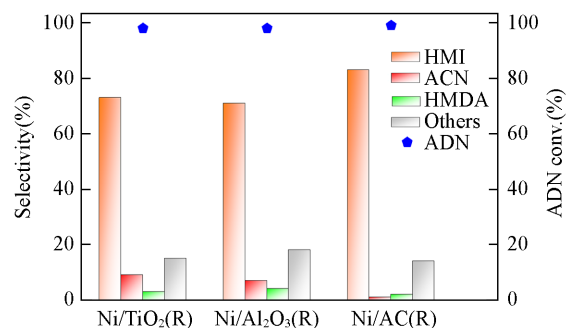


Fig. 1 Hydrogenation of ADN to HMI with nickel catalysts

Reaction conditions: 1 mmol ADN; 20 mg catalyst; 2.0 mL cyclohexane as solvent; reaction temperature: 150 °C; H<sub>2</sub> reaction pressure: 1.5 MPa; reaction time: 5.0 h. HMI: hexamethylenimine; ACN: 6-aminocapronitrile; HMDA: hexamethylenediamine; AND: adiponitrile.

Ni/AC(R)催化剂保持较为稳定的环己亚胺选择性. 基于此, 镍催化剂在Ni/AC(R)的基础上进行优化, 在碳载体上引入氮元素来制备镍催化剂. 分别加入双氰胺或2-甲基咪唑煅烧还原后制备了碳氮复合的镍催化剂Ni/CN(R)和Ni/IM-C(R). 其中, Ni/CN(R)催化剂对环己亚胺的选择性为65%, 存在较多的加氢中间产物(表1, Entry 5). 在未煅烧还原处理的Ni/IM-C催化剂前驱体的对照实验中, 己二腈基本无转化, 表明2-甲基咪唑的镍化合物对于己二腈加氢胺化没有活性(表1, Entry 6). Ni/IM-C(R)催化剂显现出优异的催化活性和选择性(表1, Entry 7), 己二腈可以完全转化, 环己亚胺的选择性也达到了98%以上, 仅有微量的副产物. Ni/IM-C(R)催化剂的高反应活性和选择性可归因于活性炭发达的孔隙结构、较高的比表面积和优良的吸附性能. 而且, 在咪唑和镍离子之间均衡的配位结构碳化衍生出的CN复合的镍催化剂中, 金属镍分散度高、颗粒小. 己二腈的选择性加氢是对镍金属催化剂结构较为敏感的反应, 金属Ni是加氢胺化的主要反应活性中心, 还原后Ni<sup>0</sup>对反应具有重要的意义.

## 2.2 催化剂Ni/IM-C(R)的结构特性

首先, 将催化剂Ni/IM-C(R)和未煅烧的催化剂前驱体通过粉末XRD进行表征, 获得了其粉末XRD谱图(图2). 在Ni/IM-C(Uncalcined)谱图中, 可以观察到2 $\theta$ =17.9°, 21.8°, 26.1°处2-甲基咪唑的特征峰, 未观察到明显的金属镍的峰, 表明是乙酸镍和2-甲基咪唑化合物. 其在2 $\theta$ =14°处的强衍射峰, 表明了所制备的镍和2-甲基咪唑化合物为金属有机框架(MOFs)的晶体结构, 与文献[27, 31]报道一致. 在2 $\theta$ =26.3°处可以观察到石墨C的(002)弱而宽的碳峰. 材料煅烧还原后, 石墨C逐渐变宽或消失, 可归因于氮元素的掺杂, 导致石墨C的晶体对称性被打破, 形成了无序和缺陷的碳. 对于镍金属Ni/AC(R), Ni/IM-C(R)催化剂, 在2 $\theta$ =44.5°, 51.9°, 76.4°处有3个明显的衍射峰(111), (200)和(220), 为金属镍晶体, 构型为面心立方结构, 与Ni(PDF#04-0850)相符合. Ni/IM(R)催化剂在2 $\theta$ =43.2°, 62.9°处存在较弱的NiO(012), (110)峰, 这与NiO(PDF#44-1159)相符合, 说明N的掺杂可能会使其还原难度降低. 利用Scherrer公式对Ni/IM-C(R)催化剂进行计算, 得出其纳米颗粒的平均粒径为16.9 nm, 这与TEM的结果接近.

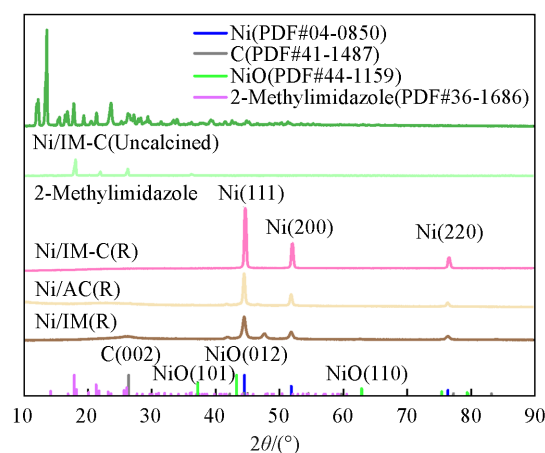


Fig. 2 XRD patterns of Ni/IM(R), Ni/AC(R), Ni/IM-C(R), Ni/IM-C(uncalcined) and 2-methylimidazole

为了分析金属镍原子与C和N原子的键合状态, 利用XPS对Ni/IM-C(R)催化剂的表面化学结构进行了研究(图3). 图3(A)的全谱分析显示, 催化剂Ni/IM-C(R)中存在Ni, C, N和O元素. 在图3(B)的C<sub>1s</sub>光谱中, 282~296 eV的宽峰可解卷积为284.8, 285.84和290.47 eV处的3个单峰, 分别对应于C—C键、C—N键、O—C=O键, 验证了N原子的掺杂. 图3(C)的N<sub>1s</sub>光谱在396~408 eV的宽峰可分峰为398.54, 399.20, 400.36和405.10 eV处的4个单峰, 分别归属于吡啶N、Ni—N、吡咯N和石墨N, 显示镍原子与氮原子配位形成了Ni—N<sub>x</sub>结构. 此外, 图3(D)中的Ni<sub>2p</sub>峰出现在852~885 eV范围内, 其可以分为两个子峰, 即位于852~867 eV的Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>峰和位于867~884 eV的Ni<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>峰. Ni的化学状态主要处于金属形态, 结合能852.97和870.10 eV处的峰可归属于Ni<sup>0</sup>的Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和Ni<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>轨道. 在855.48和872.83 eV处的峰分别归属于Ni<sup>2+</sup>的Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和Ni<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>轨道. 与金属Ni相比, NiO的Ni<sub>2p</sub>峰位置偏向高能量方向, 可能因为在含N碳材料中NiO氧化态能量较高. 对于Ni<sub>2p</sub>峰, 858.40和876.60 eV处的谱峰是Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和Ni<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>轨道的两个卫星峰. 而862.40和880.89 eV处的峰归属于NiO所产生的两个卫星峰, 这些卫星峰都分别位于主峰的高能量一侧. 上述结果表明, Ni主要以零价形态存在, NiO的存在可能是表面被氧化所致. 而且Ni和N的XPS谱图进一步显示N掺杂进碳基体与Ni形成稳定结构, 在Ni/IM-C(R)催化剂中形成了高分散的较小的镍金属纳米颗粒.

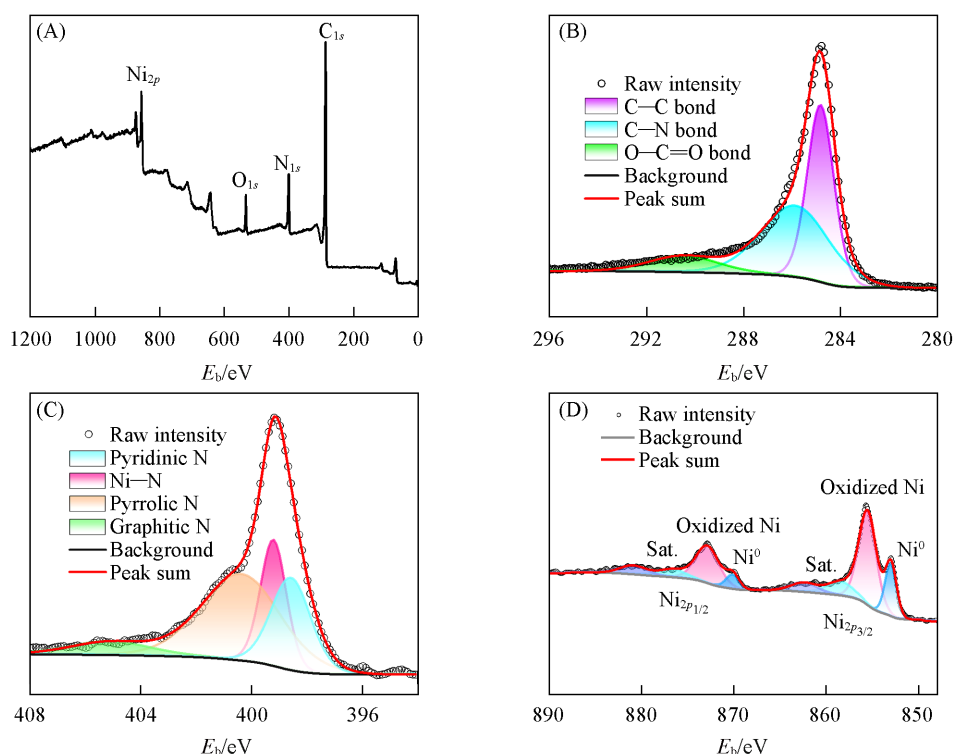


Fig. 3 XPS spectra of survey(A), C<sub>1s</sub>(B), N<sub>1s</sub>(C), and Ni<sub>2p</sub>(D) for Ni/IM-C(R)

利用扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜对催化剂 Ni/IM-C(R)进行了表征,以研究其微观形貌及结构特征.首先采用SEM对催化剂的形貌进行了初步研究,如图4(A)~(D)所示,放大的图像表明催化剂出现了无规则的N掺杂碳的扭曲棒状结构.这种结构的形成可能是镍金属有机化合物在高温热解和还原过程中碳化组装形成的非均相材料.从图4中可以进一步看出,金属纳米颗粒在高温处理过程中被封装在扭曲棒状结构内,有效调节了Ni纳米颗粒的分散性和活性中心.这是由于金属镍是碳纳米管形成的重要催化剂之一,镍催化碳化后材料会在金属镍周围形成碳层并逐渐增厚形成棒状材料.封装的棒状结构金属镍催化剂不仅阻隔了金属镍颗粒的聚集,还可有效防止金属镍的浸出及氧化,可增强该催化体系的稳定性.图4的能量色散谱(EDS)分层图像结果表明,C,N,O和Ni各元素共存且均匀分散在催化剂中,没有发生明显的聚集[图4(E)~(I)].这些结果表明N在该碳材料中均匀掺杂,Ni纳米颗粒表面在空气中有一定的氧化,与之前XPS所观察的结果一致.

此外,对催化剂 Ni/IM-C(R)进行了TEM分析,研究负载金属在材料表面的分布和尺寸,结果如图5(A)和(B)所示.结果表明,金属镍纳米颗粒被完全均匀地包裹着,没有明显的聚集.粒径分布统计结果表明,金属纳米颗粒的平均尺寸为15.25 nm,尺寸比较均一[图5(A)插图].图5(B)的右上方插图为对应的衍射图,其中0.212 nm晶格间距为Ni(111)面.衍射图显示金属颗粒Ni(111)面晶体平面符合Ni(111)的衍射特征.总体来说,氮的引入可作为Lewis碱性活性组分,也起着一定的锚定作用,改善了镍活性金属的分散.而且金属镍原子表面少量暴露,可被反应物接触,并在催化体系中作为反应活性中心.

在77 K液氮条件下,对催化剂 Ni/IM-C(R)进行氮气吸附-脱附测试,结果如图6所示.氮气吸附-脱附等温线呈IV型(即Langmuir吸附-解吸等温线),显示催化剂 Ni/IM-C(R)具有介孔结构[图6(A)],比表面积为42.944 m<sup>2</sup>/g.从吸附回滞环可以看出,在吸附的中压段具有一定的毛细凝聚特征.对应的孔径分布曲线显示出一个以3.91 nm为中心的峰[图6(B)],计算得到其平均孔径为4.59 nm,表明了催化剂 Ni/IM-C(R)以介孔结构为主.高比表面积会产生更多的活性位点以提高催化反应活性,产物和底物在含有较大孔隙的催化剂中可快速运输,从而影响还原胺化的选择性.

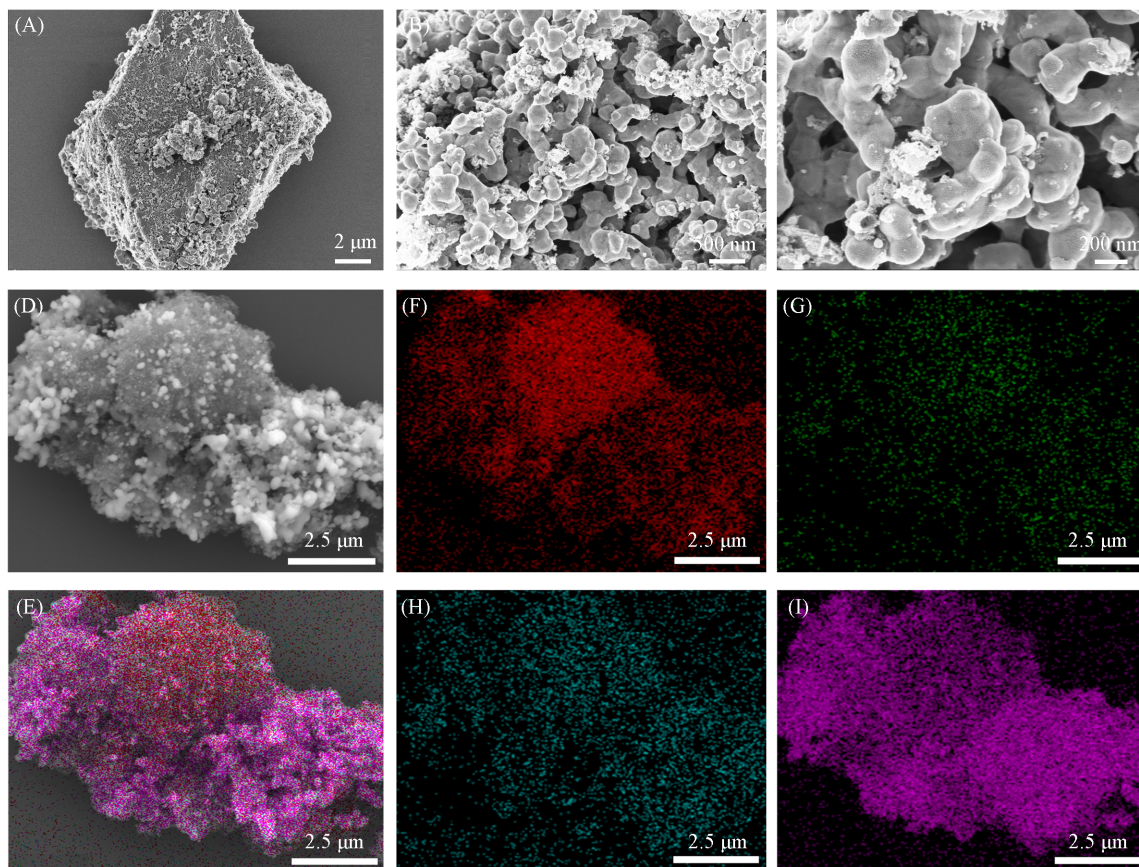


Fig. 4 SEM(A—D) and the EDS element mapping(E—I) images of C, N, O and Ni of Ni/IM-C(R)

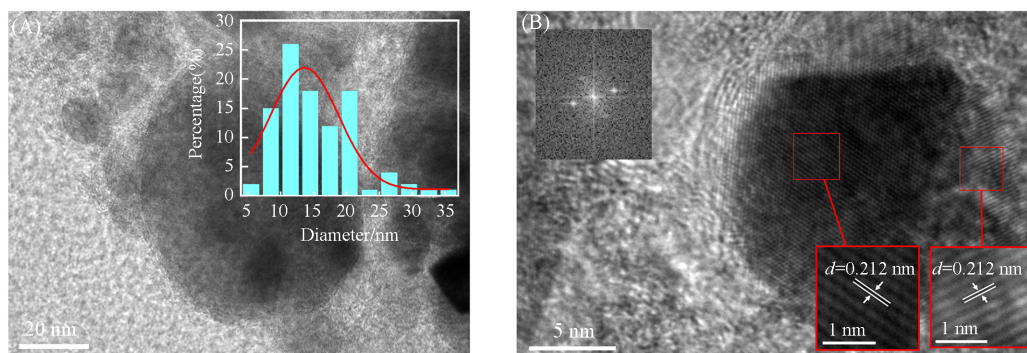


Fig. 5 TEM images of Ni/IM-C(R)

Inset of (A): particle size distribution of the Ni/IM-C(R). Inset of (B): diffraction pattern of Ni/IM-C(R).

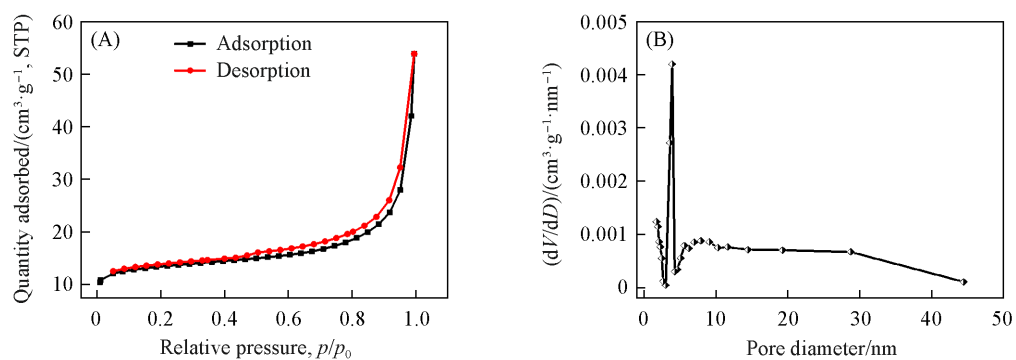
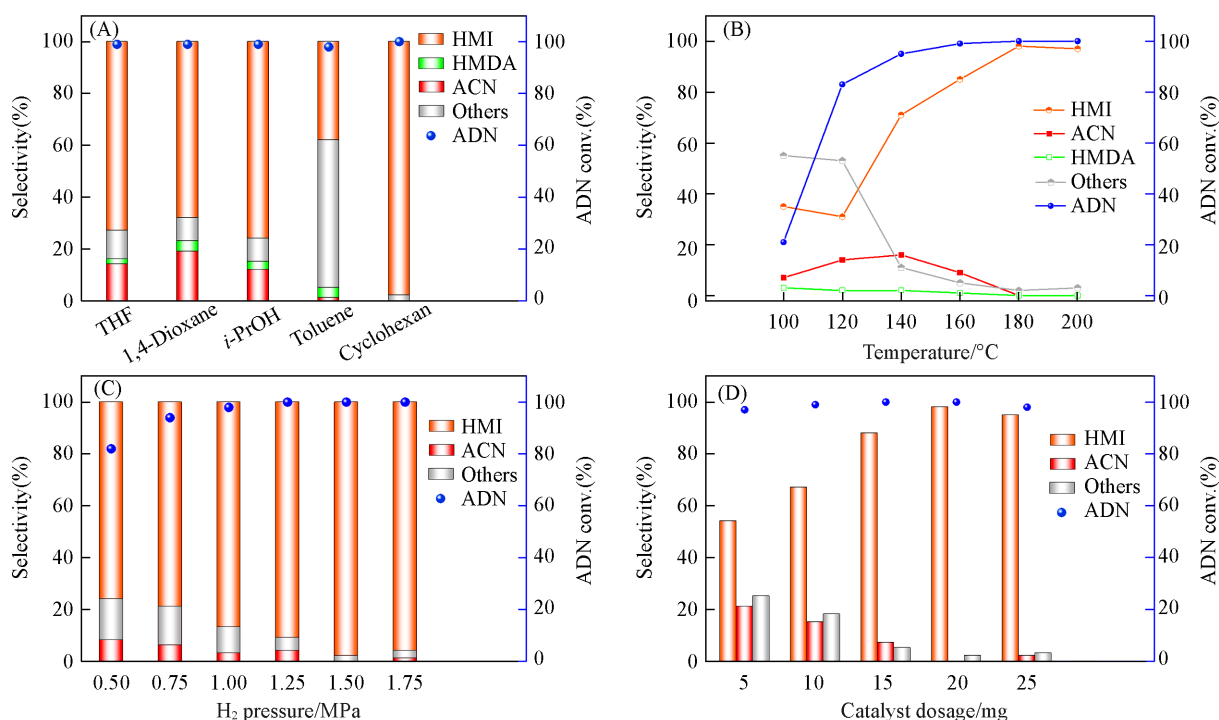


Fig. 6  $N_2$  adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution(B) of the Ni/IM-C(R) catalyst

### 2.3 Ni/IM-C(R)催化己二腈加氢反应条件的优化

为了使目标产率最高,优化了Ni/IM-C(R)催化己二腈加氢胺化反应的条件.首先研究了溶剂对Ni/IM-C(R)催化己二腈加氢胺化活性和选择性的影响.由图7(A)可以看出,产物环己亚胺选择性受溶剂的影响较大,还检测到中间产物6-氨基己腈、己二胺及其它副产物.在四氢呋喃、1,4-二氧六环和异丙醇中,环己亚胺选择性在68%~76%之间,在甲苯中的反应仅为38%.环己烷作为催化反应溶剂时,环己亚胺产物的选择性最高,达到98%,只有少量的副产物生成.其原因可以归因于环己烷的非极性.一方面,环己烷作为非极性溶剂对Ni位点的吸附是有限的或是不吸附的,因此可以让更多的中间产物吸附在Ni位点上;另一方面,在THF、醇中可能形成氢键,导致中间产物与溶剂之间的相互作用,在环己烷中,中间产物6-氨基己腈与溶剂相互作用较小,有利于分子内的反应.因而6-氨基己腈中的氨基可以进攻氰基进而环化,并最终氢化脱氨得到环己亚胺.所以在接下来的实验中,以环己烷为反应溶剂.



**Fig. 7 Optimization of reaction conditions for the Ni/IM-C(R) catalyzed hydrogenation of ADN to HMI**

Reaction conditions: (A) 1 mmol ADN; 20 mg Ni/IM-C(R); 2.0 mL solvent, at 180 °C, under 1.5 MPa H<sub>2</sub>, for 5.0 h; (B) 1 mmol ADN; 20 mg Ni/IM-C(R); 2.0 mL cyclohexane as solvent, under 1.5 MPa H<sub>2</sub>, for 5.0 h; (C) 1 mmol ADN; 20 mg Ni/IM-C(R); 2.0 mL cyclohexane as solvent, at 180 °C, for 5.0 h; (D) 1 mmol ADN; 2.0 mL cyclohexane as solvent, at 180 °C, under 1.5 MPa H<sub>2</sub>, for 5.0 h. HMI: hexamethyleneimine; ACN: 6-aminocapronitrile; HMDA: hexamethylenediamine; ADN: adiponitrile.

随后研究了Ni/IM-C(R)催化己二腈加氢的反应温度的影响,结果如图7(B)所示.当反应温度从100 °C提高至120 °C时,反应5 h后己二腈的转化率由21%提升至83%.当反应温度升高至180 °C时,反应5 h后环己亚胺的收率达到98%.反应温度进一步提升,会促进副产物的生成,环己亚胺选择性略有下降.合适范围内温度的升高有利于体系的反应,提高加氢反应速率.过高的反应温度同时促进副反应的进行,反应温度180 °C时己二腈在高转化率下还具有高的选择性.

研究了Ni/IM-C(R)催化己二腈加氢反应中氢气压力的影响,结果如图7(C)所示.氢气压力低于0.5 MPa时,己二腈不完全转化.当氢气压力从0.5 MPa升高到1.5 MPa后,己二腈可全转化,环己亚胺收率达到最高(99%).压力上升会使溶剂中氢气的溶解度逐渐增加,加快了气液传质速率,增加了氢气在催化剂表面的吸附量,使体系的反应速率加快.随着压力持续升高时,己二腈转化率接近完全转化,环己亚胺选择性达到98%.

进一步研究了 Ni/IM-C(R) 用量的影响, 结果见图 7(D). 可以看出, 在低催化剂用量下, 己二腈也维持在较高的转化率, 但只生成 54% 的环己亚胺, 产生较多的中间产物和副产物. 同样条件下, 无催化剂时己二腈仅有微量的转化, 且未检测到环己亚胺的生成. 应用更多的催化剂可以使环己亚胺的选择性提高到 98%. 但 20 mg 是一个阈值, 进一步增加催化剂的量, 对催化选择性的影响很小, 引发的副产物逐渐增加.

为了了解 Ni/IM-C(R) 催化己二腈加氢反应的过程, 研究了反应体系的反应动力学, 检测反应物与产物浓度随时间变化的关系, 其结果如图 8 所示.

在反应开始的 1 h 内, 己二腈已基本全转化, 中间产物 ACN 随反应开始快速生成, 达到高点 (41%), 并逐渐降低, 在反应 4 h 后降低至 9% 左右. 环己亚胺的浓度从开始的 5 h 内呈现出快速上升并逐渐趋于平稳, 并在 5 h 时达到最佳的 98% 收率. 反应同时伴有少量中间体的生成和消失, 最终得到了较高的环己亚胺收率 98%. 反应时间进一步延长并不能进一步提升环己亚胺的收率, 反应 6 h 后出现了少量其它环化副产物.

#### 2.4 催化剂的稳定性

为了探究 Ni/IM-C(R) 的稳定性, 将回收后的催化剂进行下一轮的循环测试实验, 结果见图 9. Ni/IM-C(R) 在多次循环过程中保持着优异的稳定性, 己二腈的转化率维持在 98% 以上, 环己亚胺的收率从 97% 略微下降至 91%, 这可能归因于催化剂回收过程中的损失. 由表 2 的 ICP-OES 谱图结果可以看出, Ni 金属无明显浸出, Ni 纳米颗粒嵌入碳层可有效避免金属 Ni 的浸出和流失. 为了证明 Ni/IM-C(R) 催化己二腈氢化环化反应以非均相方式进行, 图 10 进行了浸出实验. 当反应进行一定程度时 (环己亚胺收率 75% 和 6-氨基己腈收率 25% 时), 去除催化剂后, 其滤液体系无法继续反应, 表明均相体系中没有催化反应活性物质. 当

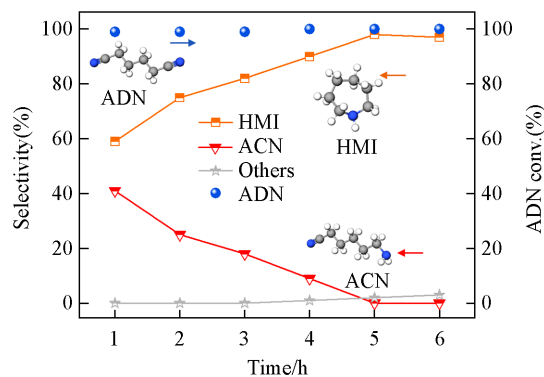


Fig. 8 Kinetic study of the Ni/IM-C(R) catalyzed hydrogenation of ADN to HMI

Reaction conditions: 1.0 mmol ADN; 20 mg Ni/IM-C(R); 2.0 mL cyclohexane as solvent; under 1.5 MPa H<sub>2</sub>; at 180 °C. HMI: hexamethyleneimine; ACN: 6-aminocapronitrile; ADN: adiponitrile. Using *n*-hexadecane as internal standard; determination by gas chromatography and GC-MS.

Table 2 ICP-OES analysis of nickel content in reaction solution for the Ni/IM-C(R) catalyzed hydrogenation of ADN to HMI

Reaction	Ni content <sup>a</sup> /leaching <sup>b</sup> (mass fraction, %)
Fresh catalyst	0/<0.05
1st recycle	0/<0.05
2nd recycle	0/<0.05

a. The Ni content in reaction solution by ICP-OES (detection limit,  $5 \times 10^{-9}$ ); b. the Ni leaching with mass content based on fresh Ni/IM-C(R) catalyst.

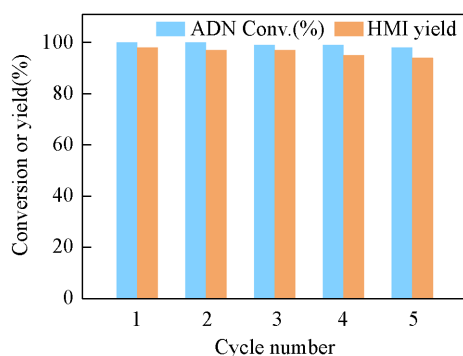


Fig. 9 Reusability of the Ni/IM-C(R) catalyst for the hydrogenation of ADN to HMI

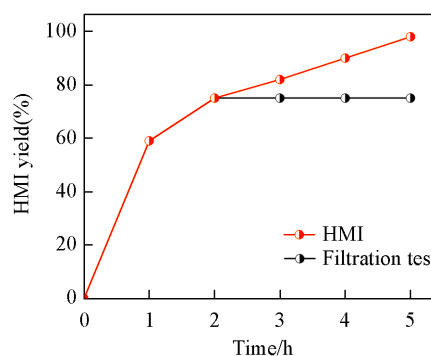
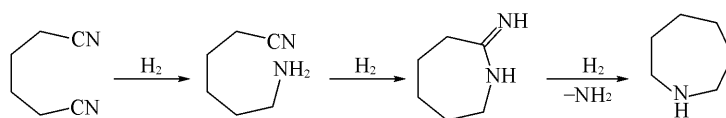


Fig. 10 Schematic diagram of filtration experiment for the Ni/IM-C(R) catalyzed hydrogenation of ADN to HMI

添加Ni/IM-C(R)催化剂后,可顺利完成反应.而且在Ni/IM-C(R)催化的己二腈氢化环化反应中,除了可以过滤分离催化剂外,Ni/IM-C(R)催化剂可以通过外磁铁吸引分离催化剂和反应溶液.总体表明,Ni/IM-C(R)催化剂循环后仍然保持着高的催化活性和选择性,在循环反应期间具有良好的稳定性,易于回收.

### 2.5 己二腈的加氢机理

基于实验数据分析,提出了Ni/IM-C(R)催化己二腈氢化环化的可能反应历程.如Scheme 1所示,己二腈的一端氰基被加氢形成主要中间体6-氨基己腈.在非极性溶剂中,较稀的反应浓度下,6-氨基己腈倾向于氨基进攻分子内的CN基环化形成环己亚胺结构.随着Ni/IM-C(R)催化的进一步氢化,环己亚胺脱出氨气得到环己亚胺.在Ni/IM-C(R)催化的己二腈氢化环化反应过程中,非极性溶剂对于己二腈和中间产物6-氨基己腈亲和性并不很好,促进了其分子内反应,不利于分子间反应.而且,己二腈和中间产物6-氨基己腈浓度均较低,有利于分子内反应,避免了分子间的副反应.由此,Ni/IM-C(R)催化的己二腈氢化环化反应可以实现非常高的环己亚胺的选择性.



Scheme 1 Proposed reaction pathways of the Ni/IM-C(R) catalyzed hydrogenation ADN to HMI

## 3 结 论

利用2-甲基咪唑和金属Ni的相互作用,开发了一种碳氮复合的镍催化剂Ni/IM-C(R).Ni/IM-C(R)催化剂可以高选择性催化己二腈氢化环化得到环己亚胺,产率达98%.Ni/IM-C(R)催化剂中C,N,O和Ni各元素共存且比较均匀分散在催化剂中,没有明显的聚集.金属Ni纳米颗粒被N复合的C层均匀包覆,没有明显的团簇聚集.镍主要以Ni<sup>0</sup>形式存在,镍颗粒尺寸均一,平均尺寸约为17 nm.Ni/IM-C(R)催化剂中具有介孔结构,平均孔径为4.5 nm.Ni/IM-C(R)催化剂可通过过滤或磁铁吸引回收,重复循环使用5次以上,Ni金属无明显浸出.Ni/IM-C(R)催化剂催化的己二腈氢化环化得到环己亚胺反应是一种高效、高选择性的合成工艺.

## 参 考 文 献

- [1] Formenti D., Mocci R., Atia H., Dastgir S., Anwar M., Bachmann S., Scalone M., Junge K., Beller M., *Chem-Eur. J.*, **2020**, 26(67), 15589—15595
- [2] Shin W., Park S., Koh D. Y., Seol J., Ro H., Lee H., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(38), 18885—18889
- [3] Yoon H. J., Lee Y. M., *J. Org. Chem.*, **2015**, 80(20), 10244—10251
- [4] Song L., Wang R. J., Liang Y. S., A Production Method of Cycloheximide and Its Process, CN 1483725A, 2004-03-24(宋良,王日杰,梁允生.一种环己亚胺的生产方法及其工艺. CN 1483725A, 2004-03-24)
- [5] Ferraccioli R., Borovika D., Surkus A. E., Kreyenschulte C., Topf C., Beller M., *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 499—507
- [6] Chakraborty S., Leitus G., Milstein D., *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 1812—1815
- [7] Mukherjee A., Srimani D., Chakraborty S., Ben-David Y., Milstein D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(28), 8888—8891
- [8] Adam R., Bheeter C. B., Cabrero-Antonino J. R., Junge K., Jackstell R., Beller M., *ChemSuschem.*, **2017**, 10(5), 842—846
- [9] Enthaler S., Junge K., Addis D., Erre G., Beller M., *ChemSuschem.*, **2008**, 1(12), 1006—1010
- [10] Yan Q. Z., Kong D. Y., Li M. N., Hou G. H., Zi G. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(32), 10177—10181
- [11] Wang Z., Ang J., Zhang B., Zhang Y., Ma X. Y. D., Yan T., Liu J., Che B., Huang Y., Lu X., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 254, 26—36
- [12] Tan Y., Yu S., Lyu J. M., Liu Z., Sun M. H., Chen L. H., Su B. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(8), 20220133(谭彦,余申,吕佳敏,刘湛,孙明慧,陈丽华,苏宝连.高等学校化学学报, **2022**, 43(8), 20220133)
- [13] Werkmeister S., Junge K., Wendt B., Spannenberg A., Jiao H. J., Bornschein C., *Chem-Eur. J.*, **2014**, 20(15), 4227—4231
- [14] Neumann J., Bornschein C., Beller M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 2015(27), 5944—5948
- [15] Bian X. A., Zhou C., Zhao Y. X., Zhang T. R., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(6), 20230095(卞宣昂,周超,赵运宣,张铁锐.高等学校化学学报, **2023**, 44(6), 20230095)

- [16] Su B., Cao Z. C., Shi Z. J., *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*(3), 886—896
- [17] Chen F., Topf C., Radnik J., Kreyenschulte C., Lund H., Schneider M., Surkus A. E., He L., Junge K., Beller M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 8781—8788
- [18] Liu B. H., Li Z. P., Suda S., *J. Alloy. Compd.*, **2006**, *415*(1/2), 288—293
- [19] Yang S. Q., Zhao S. H., Chen L. G., Wang C. G., Hu J. J., Zhou Q., Ma L. L., *CIESC. Journal*, **2023**, *74*(9), 3697—3707(杨绍旗, 赵淑衡, 陈伦刚, 王晨光, 胡建军, 周清, 马隆龙. 化工学报, **2023**, *74*(9), 3697—3707)
- [20] Kong X., Zhu Y. F., Zheng H. Y., Dong F., Zhu Y. L., Li Y. W., *RSC. Adv.*, **2014**, *4*, 60467—60472
- [21] Liu J. M., Guo W. W., Sun H., Li R. Y., Feng Z. P., Zhou X. Y., Huang J., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2019**, *35*(3), 457—462
- [22] Sui D. J., Mao F., Fan H. P., Qi Z. L., Huang J., *Chin. J. Chem.*, **2017**, *35*, 1371—1377
- [23] Mao F., Sui D. J., Qi Z. L., Fan H. P., Chen R. Z., Huang J., *RSC. Adv.*, **2016**, *6*, 94068—94073
- [24] Cesteros Y., Fernández R., Estellé J., Salagre P., Medina F., Sueiras J. E., Fierro J. L. G., *Appl. Catal.*, **1997**, *152*, 249—269
- [25] Alini S., Bottino A., Capannelli G., Comite A., Paganelli S., *Appl. Catal.*, **2005**, *292*, 105—112
- [26] Yuan M. W., Wang R., Sun Z. M., Lin L., Yang H., Li H. F., Nan C. Y., Sun G. B., Ma S. L., *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*(17), 11449—11457
- [27] Tsai S. W., Kroon R. E., Swart H. C., Terblans J. J., Harris R. A., *J. Lumin.*, **2019**, *207*, 454—459
- [28] Formenti D., Ferretti F., Topf C., Surkus A. E., Pohl M. M., Radnik J., Schneider M., Junge K., Beller M., Ragaini F., *J. Catal.*, **2017**, *351*, 79—89
- [29] Li X. H., Wan K., Liang Z. X., *Chinese J. Catal.*, **2016**, *37*(9), 1562—1567
- [30] Liu J., Song P., Ruan M. B., Xu W. L., *Chinese J. Catal.*, **2016**, *37*(7), 1119—1126
- [31] Yuan M. W., Wang R., Sun Z., Lin L., Yang H., Li H. F., Nan C. Y., Sun G. B., Ma S. L., *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*(17), 11449—11457

(Ed.: V, K, S)