

乙二醇催化氨化合成乙二胺

张华良 杨师洪 超徐潮 袁华*

(武汉工程大学化学与环境工程学院,绿色化工过程教育部重点实验室 武汉 430073)

摘要 为了探索乙二胺绿色合成的新工艺,采用自制的负载型双组分复合金属氧化物NiO/CuO/Al₂O₃为催化剂,对乙二醇进行催化氨化制备乙二胺,用气相色谱法对反应物进行分析检测,采用X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱分析仪(XPS)等技术手段对催化剂结构进行了表征。通过考察催化剂组成、物料比、温度和时间等因素对反应的影响,确定了合成乙二胺的最佳工艺条件:催化剂活性组分 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 3:1$ 、催化剂加入量3%、氨醇质量比4:1、反应温度180℃、反应压力0.6 MPa、反应时间4 h,乙二胺的选择性达56.7%,乙二醇转化率达68.6%。与传统的二氯乙烷法相比较,本工艺更清洁友好。

关键词 乙二醇;乙二胺;催化氨化

中图分类号:O621.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)05-0557-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.05.160339

乙二胺及其衍生物是重要的化工原料和精细化工中间体,在农药、食品、医药、汽车、造船、土木建筑、水处理、造纸、橡胶、纺织和电子等行业应用广泛,例如可作为环氧树脂固化剂、染料中间体、电镀液、表面活性剂、润滑油添加剂、纸张湿强剂、土壤改良剂等的基础原料^[1-4]。乙二胺的合成方法主要有二氯乙烷法、乙醇胺化法、环氧乙烷法、乙烯氨化法和二甘醇氨化法等,其中主要工业合成方法为二氯乙烷(EDC)法,但是EDC法存在产品质量差、设备腐蚀严重和三废排放量大等缺点^[5-7],需要探索新的乙二胺制备新工艺。从反应原理而言,乙二醇的氨烷基化反应是制备乙二胺的最理想路线,文献报道,一些金属催化剂对双官能团醇类化合物催化胺化反应表现出了一定的催化活性。Winderl等^[8]采用钴系催化剂对乙二醇的氨烷基化进行了研究,乙二醇的转化率90%,乙二胺的选择性可达78%,但反应条件非常苛刻(180℃、30 MPa);Legoff等^[9]发现镍铝体系对乙醇胺催化氨化制备乙二胺有较好的催化活性,但易于形成较多的副产物哌嗪。Deeba等^[10]报道了Cu-Ni催化剂在乙二醇胺化中的作用,结果发现,适量Cu的加入既有利于提高镍的催化活性,又可能抑制乙二胺的过度氨基化。基于镍、铜和钴等金属催化剂在氨的催化烷基化反应中不同的催化作用,本工作选择NiO/CuO/Al₂O₃为非均相催化剂,对乙二醇进行催化氨化制备乙二胺进行初步研究,该工艺过程路线简捷,环境友好,具有潜在的工业应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD,德国BRUKER公司),CuK α 射线源,电压40 kV,电流40 mA;VG multilab 2000型X射线光电子能谱(XPS,美国VG公司),MgK α 射线源,1253.6 eV,150 W;GC-8000型气相色谱仪(合肥科普分析仪器有限公司),氢火焰检测器FID,SE-54毛细管色谱柱,柱长30 m,柱温为180℃,检测器和辅助炉温均为250℃。

乙二醇(99.0%)、乙二胺(99.9%)、乙醇胺(99.0%)、氧化铝(99.0%)、三水硝酸铜(99.0%)、六水硝酸钴(98.5%)均为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司,六水硝酸镍(98%),分析纯,购自西陇化工股份有限公司。

1.2 催化剂的制备

取适量的水合硝酸铜和硝酸镍溶解于蒸馏水中配置成一定浓度的溶液,以1.2 mL溶液/g载体

Al₂O₃的比例,将载体氧化铝浸渍在配置好的溶液中,浸渍 36 h,过滤,滤液保留,将滤出的固体产物于 60 ℃,干燥 2 h,放入马弗炉中,在 80、150、280 ℃各焙烧 3 h,自然降温。焙烧产物再放入原来的滤液中,二次浸渍 24 h,过滤,固体产物于 80 ℃,干燥 2 h,在马弗炉中 150 ℃,焙烧 2 h,450 ℃,焙烧 4 h,即得目标催化剂 NiO/CuO/Al₂O₃。制备了 5 种不同负载量的催化剂 NiO/CuO/Al₂O₃, $n(\text{NiO}):n(\text{CuO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 分别为 1:1:10、2:1:10、3:1:10、4:1:10 和 5:1:10。

1.3 实验过程

采用间歇式反应釜进行实验。分别取 1、0.5、0.25、0.2 和 0.1 g 的原料乙二醇投入到反应釜内,按比例加入催化剂,密封。通过液氨钢瓶向反应釜内通入氨气至压力为 0.6 MPa。升温、搅拌反应一定时间。结束反应,冷却至室温。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的初选

制备了 5 种不同的催化剂,如表 1 所示。可见,用负载单组份 NiO 的催化剂 NiO/Al₂O₃ 进行合成实验,发现主要产物为乙二胺,但是含量不高,选择性为 42.7%,同时,有深度烷基化等其他副产物出现,说明单组份催化剂 NiO/Al₂O₃ 的催化性能有待改善;而用只负载 CuO 的催化剂 CuO/Al₂O₃ 进行合成实验,发现产物中目标产物乙二胺选择性很低,仅为 20.4%,说明 CuO 组份对该催化活性很差。使用负载型双组分复合金属氧化物 NiO/CuO/Al₂O₃ 进行合成实验,发现乙二醇转化率和乙二胺选择性均有较明显的提高,分别达到 68.6% 和 56.7%;而使用负载型双组分 CoO/CuO/Al₂O₃ 催化剂,乙二醇转化率和乙二胺选择性分别为 61.3% 和 51.2%。上述实验结果表明,NiO/CuO/Al₂O₃ 催化剂具有良好的催化性能。原因可能有以下两点:一是由于 Al₂O₃ 表面的四面体空位能被 CuO 优先占据,从而阻碍了催化剂制备过程中活性组分镍的迁移和聚集,使镍在催化剂表面有较高的分散度,因此,CuO 的加入能够提高活性组份 NiO 的催化活性^[11];第二,CuO 的加入可能抑制产物乙二胺的深度烷基化,从而减少副产物的形成,提高催化剂 NiO/CuO/Al₂O₃ 对该反应的催化性能。

表 1 不同催化剂的转化率与选择性

Table 1 The conversion and selectivity of different catalyst

Catalyst	Conversion/%	Selectivity/%
NiO/Al ₂ O ₃	52.2	42.7
CuO/Al ₂ O ₃	38.3	20.4
CoO/Al ₂ O ₃	50.3	40.4
CoO/CuO/Al ₂ O ₃	61.3	51.2
NiO/CuO/Al ₂ O ₃	68.6	56.7

Temperature:180 ℃; pressure:0.6 MPa; time:4 h; catalyst quantity:3%; ammonia-alcohol molar ratio:4:1; $n(\text{CoO}):n(\text{CuO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3:1:10$, $n(\text{NiO}):n(\text{CuO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3:1:10$.

2.2 TGA 的测试

图 1 为 Ni(NO₃)₂·6H₂O/Cu(NO₃)₂·3H₂O/Al₂O₃ ($n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 1:1$) 的热重分析曲线图。可见,在刚开始升温时,样品有一定量的失重,是由于随着温度的升高,本样品中的结晶水失去造成的。继续升温,样品质量继续降低,是由于硝酸镍和硝酸铜分解为氧化镍和氧化铜以及氮氧化物造成的。在 500 ℃后,质量基本保持不变,说明其中硝酸铜和硝酸镍充分分解为 CuO 和 NiO。因此,选择焙烧温度为 500 ℃,使硝酸铜和硝酸镍分解完全,得到所需的催化剂。

2.3 催化剂的结构和性能表征

2.3.1 XRD 不同活性组份催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。可见,各样品均出现立方晶系 [PDFICDD 50-0741] 晶相衍射峰。在 2θ 为 37.5°、45.6° 和 66.6° 等处,存在强的 Al₂O₃ 特征峰。样品(图 2 谱线 b)在 $2\theta = 35.1^\circ$ 和 38.4° 处,出现了晶相 CuO [PDFICDD 44-0706] 的衍射峰,但晶相 NiO [PDFICDD 44-1159]

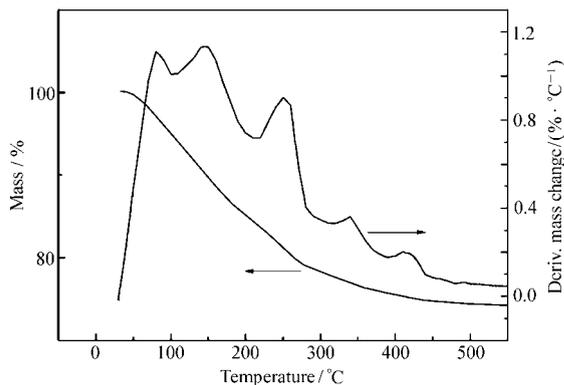


图1 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 1:1$) 的热重分析曲线

Fig.1 TGA curves of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 1:1$)

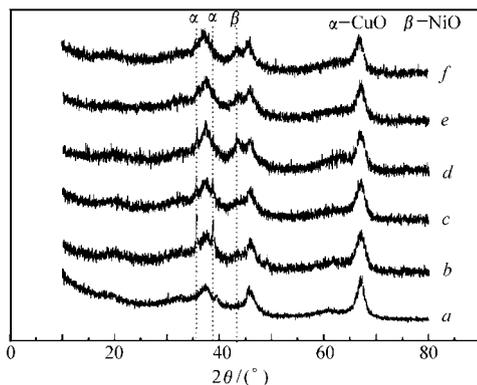


图2 不同催化剂的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of different catalysts

a. Al_2O_3 ; $n(\text{NiO}):n(\text{CuO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$; b. 1:1:10; c. 2:1:10; d. 3:1:10; e. 4:1:10; f. 5:1:10

的衍射峰很弱,表明在催化剂(图2谱线b)中,NiO可能主要以高分散的小颗粒形式存在于载体表面。由催化剂(图2谱线c~f)的XRD特征峰可以看出,随着NiO含量的增加,CuO的特征峰强度逐渐减弱,NiO的特征峰强度逐渐增强。催化剂(图2谱线c)在 $2\theta = 43.1^\circ$,存在NiO的特征峰,而没有CuO的特征峰。同纯相 Al_2O_3 (图2谱线a)相比,催化剂(图2谱线b~f)的XRD曲线上出现了NiO或CuO的特征峰。

2.3.2 XPS 不同活性组份催化剂NiO/CuO/ Al_2O_3 的Ni2p和Cu2p的XPS谱图分别如图3A、图3B所示。从图3A可知,5种NiO/CuO/ Al_2O_3 催化剂中Ni2p_{3/2}的结合能为856.0 eV,其Shake-up伴峰的结合能值为862.6 eV,表明镍是以Ni²⁺存在的^[12],因此催化剂NiO/CuO/ Al_2O_3 中镍的表面存在形态均为NiO;从图3B可以看出,5种NiO/CuO/ Al_2O_3 催化剂中Cu2p_{3/2}的结合能为934.0 eV,其Shake-up伴峰的结合能值均为942.8 eV,表明铜是以Cu²⁺存在的^[13]。因此,5种催化剂NiO/CuO/ Al_2O_3 中铜的表面存在形态均为CuO。

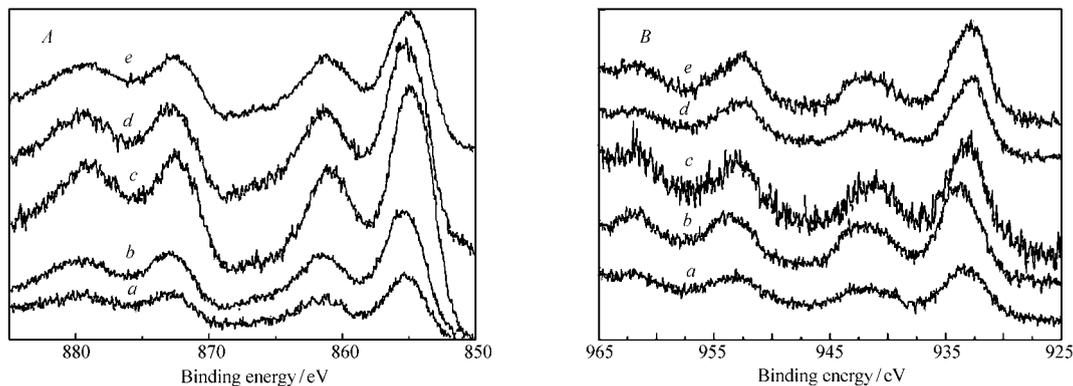


图3 不同催化剂的Ni2p(A)和Cu2p(B)的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra in Ni2p(A) and Cu2p(B) region for different catalyst

$n(\text{NiO}):n(\text{CuO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$; a. 1:1:10; b. 2:1:10; c. 3:1:10; d. 4:1:10; e. 5:1:10

2.4 催化剂活性组分 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu})$ 的影响

保持温度180 °C、压力0.6 MPa、反应时间4 h、氨醇质量比4:1、催化剂质量分数3%不变,考察不同 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu})$ 对乙二醇选择性的影响,结果如图4。乙二醇的选择性随着催化剂 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu})$ 的增加先升高后降低,在 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 3:1$ 时,乙二醇选择性最大,达到了53.6%。随着活性组分比例的增加,催化剂中起主要作用的Ni组分含量的提高,催化剂活性逐渐升高。而随着催化剂中镍含量的升高,铜

的相对含量降低,对活性组分镍的迁移和聚集的阻碍作用相对降低,从而导致催化剂的活性降低。所以在 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 3:1$ 以后乙二醇的选择性逐渐降低。故选择催化剂活性组分 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu})$ 最佳摩尔比为 3:1。

2.5 催化剂加入量的影响

保持温度 180 °C、压力 0.6 MPa、反应时间 4 h、氨醇质量比为 4:1、 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 3:1$ 不变。不同催化剂加入量对产物乙二醇选择性的影响如图 5 所示。乙二醇的选择性随催化剂用量的增加而增加,在催化剂质量分数为 3% 达到最大,为 46.9%。继续增加催化剂用量,选择性反而降低。这是因为随着催化剂质量分数的增大,体系中催化活性中心增多,深度烷基化等副反应随之发生,导致乙二醇的选择性下降。所以选择 3% 为反应的最佳催化剂加入量。

2.6 反应温度的影响

保持压力 0.6 MPa、反应时间 4 h、氨醇质量比 4:1、 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 3:1$ 、催化剂质量分数 3% 不变。不同反应温度对产物乙二醇选择性的影响如图 6 所示。从图 6 可以看出,随着反应温度的升高,乙二醇的选择性先增加后减小,在 180 °C 时,选择性最高,达到了 46.1%。在 140 °C 时,由于温度较低,反应进行的不完全,导致选择性较低,仅仅为 31.4%。在 220 °C 时,选择性最低,为 16.7%。原因是乙二醇氨化反应是一个放热反应,过高的温度不利于目标产物乙二醇的生成;同时,过高的反应温度可能导致如深度烷基化等副反应发生。故实验选择 180 °C 为最佳反应温度。

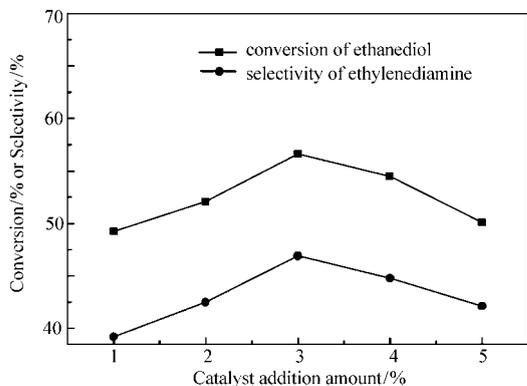


图 5 催化剂加入量对乙二醇转化率和乙二醇选择性的影响

Fig. 5 The effect of catalyst addition amount on the conversion of ethanediol and selectivity of ethylenediamine

2.7 反应时间的影响

保持温度 180 °C、压力 0.6 MPa、氨醇质量比 4:1、 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 3:1$ 、催化剂质量分数 3% 不变。不同反应时间对产物乙二醇选择性的影响,如图 7 所示。可见,随着反应时间的延长,乙二醇的选择性先增大后减小,在 4 h 时达到最高,为 48.9%。可能是反应起始阶段反应物相对浓度较高,反应速率较快,随着反应物原料的逐步消耗,反应速率呈下降趋势。继续延长反应时间,副反应开始增多,乙二醇选择性继续下降。故选择 4 h 为最佳反应时间。

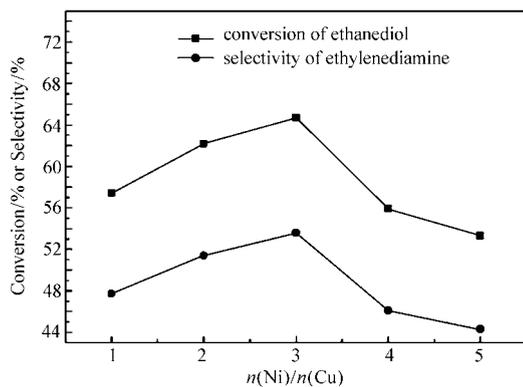


图 4 $n(\text{Ni})/n(\text{Cu})$ 对乙二醇转化率和乙二醇选择性的影响

Fig. 4 The effect of molar ratio of Ni to Cu on the conversion of ethanediol and selectivity of ethylenediamine

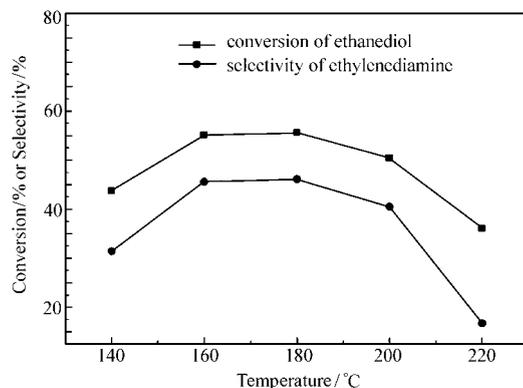


图 6 反应温度对乙二醇转化率和乙二醇选择性的影响

Fig. 6 The effect of reaction temperature on the conversion of ethanediol and selectivity of ethylenediamine

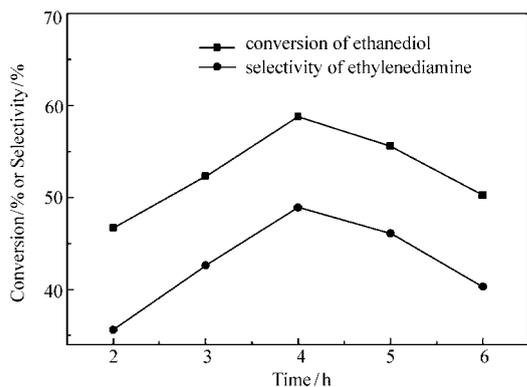


图7 反应时间对乙二醇转化率和乙二胺选择性的影响

Fig. 7 The effect of reaction time on the conversion of ethanediol and selectivity of ethylenediamine

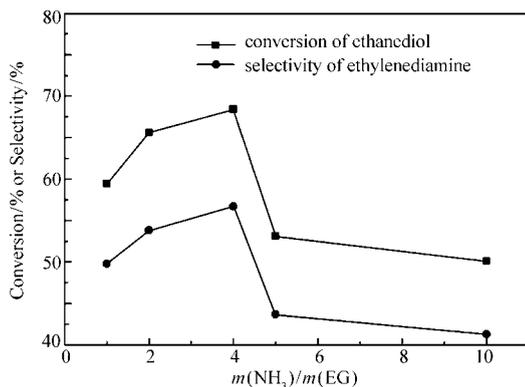


图8 氨醇质量比对乙二醇转化率和乙二胺选择性的影响

Fig. 8 The effect of $m(\text{NH}_3):m(\text{EG})$ on the conversion of ethanediol and selectivity of ethylenediamine

2.8 氨醇比的影响

保持温度 180 °C、压力 0.6 MPa、反应时间 4 h、 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 3:1$ 、催化剂质量分数 3% 不变。不同氨醇比对产物乙二胺选择性的影响如图 8 所示。可见,随着氨醇比的提高,乙二胺的选择性先增加后减小。在氨醇质量比为 4 的时候,达到最大值 56.7%。随着反应物浓度的增加,乙二醇与氨有效碰撞几率增加,乙二胺的选择性随之增加。随着氨的量继续增加,过量的氨又将进一步和目的产物乙二胺反应,生成更多副产物,导致乙二胺的选择性变小^[14]。故选择氨醇比 4:1 为最佳反应比例。

3 结论

本文合成的负载型双组份复合金属氧化物催化剂 NiO/CuO/Al₂O₃ 对乙二醇的氨烷基化具有较好的催化活性和选择性。适当的镍铜摩尔比既有利于提高催化剂的催化活性,同时又有利于提高反应的选择性。所以在原料氨醇质量比为 4:1、催化剂质量分数为 3%、活性组分 $n(\text{Ni}):n(\text{Cu}) = 3:1$ 、反应温度 180 °C、反应时间 4 h 时,乙二胺的选择性可达 56.7%,乙二醇转化率达 68.6%。

参 考 文 献

- [1] Zhang Y, Bai G, Yan X, *et al.* Amination of Ethanamine over Cobalt Modified H-ZSM-5 Catalysts[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(7):1102-1106.
- [2] Segawa K, Shimura T. Effect of Dealumination of Mordenite by Acid leaching for Selective Synthesis of Ethylenediamine from Ethanamine[J]. *Appl Catal A Gen*, 2000, **194/195**(1):309-317.
- [3] WANG Yanming, YAO Xiaolong, WANG Jianming. Research Advances in Synthesis and Separation of Ethanoldiamine[J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2010, **38**(10):49-51 (in Chinese).
王彦明,姚晓龙,王建明. 乙二胺合成及分离工艺进展[J]. 广州化工, 2010, **38**(10):49-51.
- [4] Peeters A, Claes L, Geukens I, *et al.* Alcohol Amination with Heterogeneous Ruthenium Hydroxyapatite Catalysts[J]. *Appl Catal A Gen*, 2014, **469**(2):191-197.
- [5] Zagidullin R N, Khismatullin S G, Dmitriev J U K, *et al.* Production of Diamines and Polyamines by Amination of Dichloroethane or Dichloropropane; Russ, 2226188[P]. 2004.
- [6] Zagidullin R N, Khismatullin S G, Dmitriev J U K, *et al.* Ethylenediamine Production Process; Russ, 2226190[P]. 2002.
- [7] Su W Y. Decolorization of Polyethylene Polyamines Using Ruthenium; US, US5364971 A[P]. 1994.
- [8] Winderl S, Haarer E, Corr H, *et al.* Production of Diaminoalkanes; US, US3270059 A[P]. 1966.
- [9] Le Goff Y, Senes M, Hamon C. Catalyst for Manufacturing Amines from Alcohols; US, US4209424[P]. 1980.
- [10] Deeba M, Ford M E, Johnson T A. Production of Ethylenediamine from Monoethanolamine and Ammonia; EP, US4918233[P]. 1990.
- [11] WANG Da, ZHANG Yin, LI Haitao, *et al.* Selective Hydrogenation of Maleic Anhydride to Succinic Anhydride in Liquid Phase over Ni-Cu/Al₂O₃ Catalyst[J]. *Chinese J Catal*, 2012, **33**(7):1229-1235 (in Chinese).

- 王达,张因,李海涛,等. Ni-Cu/Al₂O₃ 催化剂上顺酐液相选择加氢制丁二酸酐反应性能[J]. 催化学报,2012,33(7):1229-1235.
- [12] ZHANG Anjie, DING Tianying, LIU Yun, *et al.* Synergistic Effect of CO₂ Reforming of Methane over a Combined System of Dielectric-Barrier Discharge Plasma and Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst[J]. *J Mol Catal*, 2011, (1):11-16(in Chinese).
张安杰,丁天英,刘云,等. 介质阻挡放电等离子体-Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂体系在甲烷二氧化碳重整反应中的协同作用[J]. 分子催化,2011,(1):11-16.
- [13] SUN Jingfang, ZHANG Lei, GE Chengyan, *et al.* Comparative Study on the Catalytic CO Oxidation Properties of CuO/CeO₂ Catalysts Prepared by Solid State and Wet Impregnation[J]. *Chinese J Catal*, 2014, (8):1347-1358(in Chinese).
孙敬方,张雷,葛成艳,等. 固相浸渍法和湿浸渍法制备CuO/CeO₂ 催化剂及其CO氧化性能的对比研究[J]. 催化学报,2014,(8):1347-1358.
- [14] DENG Xinzong, PEI Shihong, CHENG Yi, *et al.* Continuous Catalytic Synthesis of Ethylenediamine from Dichloroethane and Ammonia[J]. *Spec Petrochem*, 2013, 30(1):8-12(in Chinese).
邓信忠,裴世红,程怡,等. 二氯乙烷连续催化氨化合成乙二胺[J]. 精细石油化工,2013,30(1):8-12.

Synthesis of Ethylenediamine by Catalytic Ammoniation of Ethylene Glycol

ZHANG Hualiang, YANG Shi, XU Chao, HONG Chao, YUAN Hua*

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract To explore a new green process for synthesis of ethylenediamine, ethylenediamine was prepared by catalytic amination of ethylene glycol in the presence of supported two-component composite metal oxides NiO/CuO/Al₂O₃ catalyst. The structure of the catalyst was characterized by X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) methods. The reaction mixture was analyzed by gas chromatography(GC). The effects of catalyst composition, material ratio, temperature and reaction time on the reaction were investigated. The selectivity of ethylene diamine could reach 56.7% under the condition that $n(\text{Ni}):n(\text{Cu})$ ratio was 3:1, catalyst loading was 3%, NH₃/HOCH₂CH₂OH mass ratio was 4:1, and the reaction was performed at 180 °C, 0.6 MPa and for 4 h. Compared with traditional dichloroethane method, this process is more clean and friendly.

Keywords ethylene glycol; ethylene diamine; catalytic amination