

分类号：
学号：20232107020

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



镍催化二元腈加氢合成二元伯胺研究

学位申请人	张小玉
指导教师	代斌 教授 柯振刚 副教授
申请学位类别	专业硕士
专业名称	材料与化工
研究领域	工业催化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2026年6月

分类号：
学号：20232107020

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



镍催化二元腈加氢合成二元伯胺研究

学位申请人	张小玉
指导教师	代斌 教授 柯振刚 副教授
申请学位类别	专业硕士
专业名称	材料与化工
研究领域	工业催化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2026年6月

**Study on nickel-catalyzed hydrogenation of dinitriles to primary
diamines**

A Dissertation Submitted to
Shihezi University
In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Engineering

By

Xiaoyu Zhang
(Industrial Catalysis)

Dissertation Supervisor: Prof. Bin Dai, Assoc. Prof. Zhengang Ke

June, 2026

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名： 张士玉 时间：2026年5月31日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名： 张士玉 时间：2026年5月31日

导师签名： 柯振刚 时间：2026年6月1日

摘要

化学工业中，腈催化加氢是合成伯胺的重要路线之一，为生产高性能聚合物、药物和精细化学品提供重要原料。二元伯胺，例如 1,4-丁二胺、对苯二甲胺 (PXDA)、1,4-环己烷二甲胺 (1,4-BAC) 是尼龙 46、尼龙 PXD6、透明聚氨酯等特种聚合物的重要单体。然而，二元腈加氢反应过程中常常发生缩合、脱氨等副反应，形成副产物，难以高选择性得到二元伯胺。

本论文开发高效的多相镍催化剂，实现丁二腈和对苯二甲腈的选择性加氢合成二元伯胺。主要研究内容及结果如下：

(1) 构筑 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂，实现丁二腈选择性加氢合成 1,4-丁二胺。通过共沉淀法制备镍钴双活性金属催化剂 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ ，以 1,4-二氧六环为溶剂，在 160°C 、 0.4 MPa NH_3 、 6 MPa H_2 下，反应 12 h，催化丁二腈加氢合成 1,4-丁二胺，产物收率为 89%。系统研究了催化剂的镍负载量、钴负载量、溶剂、反应温度与时间、氢气压力等因素对反应的影响规律。通过 TEM、BET、XRD、XPS、FTIR、 H_2 -TPR 等表征手段对催化剂的结构进行表征，通过乙腈-TPD 和正丁胺-TPD 对氰基和胺基在催化剂表面的吸脱附性能进行研究。研究发现钴与镍之间存在协同催化作用，使得催化剂的还原得到促进， $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ 比例下降，同时具有金属-载体强相互作用。

(2) 发展高效的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化剂，实现对苯二甲腈选择性加氢合成对苯二甲胺。通过共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化剂，TEM、XPS、XRD、BET、 H_2 -TPR 等表征结果显示， $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 是一种 Ni^{2+} 和 Ni^0 共存的无定型材料，BET 表面积高达 $240.87\text{ m}^2/\text{g}$ 。系统研究活性金属、负载量、还原温度与时间、催化剂质量、反应温度、溶剂等因素对反应性能的影响。以 1,4-二氧六环为溶剂，在 140°C 、 0.4 MPa NH_3 、 5 MPa H_2 下， $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化对苯二甲腈反应 12 h，得到产率为 98% 的对苯二甲胺。通过苯甲腈-TPD、乙腈-TPD、甲苯-TPD、苄胺-TPD 研究了不同镍价态对氰基、苯环、胺基的吸脱附规律，发现 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0=9.90$ 时能实现最佳的催化效果。

(3) 构筑 $\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂，在反应时间仅为 6 h 下实现对苯二甲腈选择性加氢合成 1,4-环己烷二甲胺。通过共沉淀方法制备催化剂 $\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ ，以 1,4-二氧六环为溶剂， 150°C 、 0.4 MPa NH_3 、 5 MPa H_2 下， $\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化对苯二甲腈反应 6 h，1,4-环己烷二甲胺的产率可达 81%。系统研究了催化剂的镍负载量、锶负载量、还原温度、催化剂质量、反应温度等因素对催化性能的影响。通过 BET、XRD、XPS、 H_2 -TPR 等表征手段对催化剂进行表征。催化剂表现出中等强度的金属-载体相互作用，锶与镍之间存在电子相互作用。锶通过调节镍的电子结构，协同实现了一步法将氰基与苯环高效加氢。

关键词：镍催化；腈加氢；1,4-丁二胺；对苯二甲胺；1,4-环己烷二甲胺

Abstract

The catalytic hydrogenation of nitriles represents a crucial route for the synthesis of primary amines in the chemical industry, providing essential building blocks for high-performance polymers, pharmaceuticals, and fine chemicals. Diamines, such as 1,4-butanediamine, *p*-xylylenediamine (PXDA), and 1,4-cyclohexanediamine (1,4-BAC), serve as key monomers for specialty polymers including nylon 46, nylon PXD6, and transparent polyurethanes. However, the hydrogenation of dinitriles is often accompanied by side reactions such as condensation and deamination, which generate byproducts and pose challenges in achieving high selectivity towards the desired diamine.

This thesis focuses on the development of efficient heterogeneous nickel catalysts for the selective hydrogenation of succinonitrile and 1,4-dicyanobenzene to the corresponding primary diamines. The main research contents and results are summarized as follows:

(1) Construction of $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ catalyst for selective hydrogenation of succinonitrile to 1,4-butanediamine. The nickel-cobalt dual-active metal catalyst $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ was prepared by the coprecipitation method. Using 1,4-dioxane as the solvent, the catalytic hydrogenation of succinonitrile was carried out at 160 °C under 0.4 MPa NH_3 and 6 MPa H_2 for 12 h, achieving a 1,4-butanediamine yield of 89%. The influence of parameters such as nickel and cobalt loadings, solvent, reaction temperature, time, and hydrogen pressure on the reaction performance was systematically investigated. Catalyst structure was characterized using TEM, BET, XRD, XPS, FTIR, and H_2 -TPR. Adsorption and desorption properties of cyano and amino groups on the catalyst surface were studied via TPD using acetonitrile and butylamine. It was found that a synergistic catalytic effect exists between cobalt and nickel, which promotes the reduction of the catalyst, resulting in a decreased $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ratio, along with a strong metal-support interaction.

(2) Development of a highly efficient $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 catalyst for selective hydrogenation of 1,4-dicyanobenzene to PXDA. The $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 catalyst was prepared via coprecipitation. Characterization results from TEM, XPS, XRD, BET, and H_2 -TPR revealed that $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 is an amorphous material containing coexisting Ni^{2+} and Ni^0 , exhibiting a high BET surface area of 240.87 m^2/g . The effects of active metal type, metal loading, reduction temperature and time, catalyst amount, reaction temperature, and solvent on catalytic performance were systematically studied. Using 1,4-dioxane as the solvent, the $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 catalyst catalyzed the hydrogenation of 1,4-dicyanobenzene at 140 °C under 0.4 MPa NH_3 and 5 MPa H_2 for 12 h, yielding PXDA in 98% yield. The adsorption/desorption behavior of cyano groups, benzene rings, and amino groups on catalysts with different nickel valence states was investigated using TPD with benzonitrile, acetonitrile, toluene, and benzylamine. An optimal catalytic performance was observed when the $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ ratio is 9.90.

(3) Construction of $\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ catalyst for selective hydrogenation of 1,4-dicyanobenzene to 1,4-

BAC. The $\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ catalyst was prepared via coprecipitation. Using 1,4-dioxane as the solvent, the hydrogenation of 1,4-dicyanobenzene was carried out at 150 °C under 0.4 MPa NH_3 and 5 MPa H_2 for 6 h over $\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$, achieving an 81% yield of 1,4-BAC. The effects of nickel and strontium loadings, reduction temperature, catalyst amount, and reaction temperature on catalytic performance were systematically investigated. The catalysts were characterized using BET, XRD, XPS, and H_2 -TPR. The catalyst exhibits a moderate metal-support interaction, with an electronic interaction between strontium and nickel. By modulating the electronic structure of nickel, strontium synergistically enables the one-step efficient hydrogenation of cyano groups and benzene rings.

Key words: Nickel-catalyzed; hydrogenation of nitrile; 1,4-butanediamine; *p*-xylylenediamine; 1,4-cyclohexanedimethylamine

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 二元伯胺简介	1
1.1.1 二元伯胺性质及其应用	1
1.1.2 国内外生产现状及需求	2
1.2 二元伯胺的合成方法.....	3
1.2.1 卤代烃氨解法.....	4
1.2.2 醇胺化法	4
1.2.3 腈加氢法	6
1.2.4 生物合成法.....	8
1.3 腈类催化加氢制胺反应研究现状.....	9
1.3.1 反应机理	9
1.3.2 催化剂选用.....	10
1.4 选题依据及研究内容.....	11
1.4.1 选题依据	11
1.4.2 研究内容	12
第 2 章 实验部分	14
2.1 实验原料与仪器	14
2.1.1 实验原料	14
2.1.2 实验仪器	15
2.2 催化剂表征仪器及方法.....	15
2.2.1 透射电子显微镜 (TEM)	15
2.2.2 比表面积及孔隙结构测试 (BET)	16
2.2.3 X 射线衍射分析 (XRD)	16
2.2.4 X 射线光电子能谱分析 (XPS)	16
2.2.5 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)	16
2.2.6 氢气程序升温还原 (H ₂ -TPR)	16
2.2.7 程序升温脱附 (TPD)	16
第 3 章 Co _{0.9} Ni _{0.9} Al ₁ O _x 催化丁二腈加氢合成 1,4-丁二胺.....	17
3.1 引言.....	17
3.2 催化剂的制备	17
3.3 反应性能评价方法.....	18

3.3.1	建立标准曲线.....	18
3.3.2	反应性能分析方法.....	19
3.4	实验结果与讨论.....	20
3.4.1	不同过渡金属对催化性能的影响.....	20
3.4.2	不同金属摩尔比对催化性能的影响.....	21
3.4.3	不同溶剂对催化性能的影响.....	22
3.4.4	不同反应温度对催化性能的影响.....	22
3.4.5	不同反应时间对催化性能的影响.....	23
3.4.6	不同氢气压力对催化性能的影响.....	24
3.4.7	催化剂的循环测试.....	24
3.4.8	催化剂的热过滤实验.....	25
3.5	催化剂 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ 表征与分析.....	26
3.5.1	$\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 TEM 分析.....	26
3.5.2	$\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 BET 分析.....	27
3.5.3	$\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 XRD 分析.....	27
3.5.4	$\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 XPS 分析.....	28
3.5.5	$\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂使用前后的 FTIR 分析.....	30
3.5.6	$\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 H_2 -TPR 分析.....	31
3.5.7	$\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂对模型底物与产物的 TPD 分析.....	32
3.6	本章小结.....	32
第 4 章	$\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化对苯二甲腈加氢合成对苯二甲胺.....	34
4.1	引言.....	34
4.2	催化剂的制备.....	34
4.3	反应性能评价方法.....	35
4.3.1	建立标准曲线.....	35
4.3.2	反应性能分析方法.....	36
4.4	实验结果与讨论.....	37
4.4.1	不同过渡金属对催化性能的影响.....	37
4.4.2	不同金属摩尔比对催化性能的影响.....	38
4.4.3	不同还原温度与还原时间对催化性能的影响.....	39
4.4.4	不同催化剂质量对催化性能的影响.....	39
4.4.5	不同反应温度对催化性能的影响.....	40
4.4.6	不同溶剂对催化性能的影响.....	41
4.4.7	不同氨气与氢气压力对催化性能的影响.....	41

4.4.8	不同反应时间对催化性能的影响.....	42
4.4.9	催化剂的循环测试.....	43
4.4.10	催化剂的热过滤实验.....	44
4.5	催化剂 $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 表征与分析.....	44
4.5.1	$\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化剂的 TEM 分析.....	44
4.5.2	$\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化剂的 BET 分析.....	45
4.5.3	$\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化剂的 XRD 分析.....	46
4.5.4	$\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化剂的 XPS 分析.....	46
4.5.5	$\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化剂的 H_2 -TPR 分析.....	48
4.5.6	$\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_1\text{O}_x$ -400 催化剂对模型底物与产物的 TPD 分析.....	49
4.6	本章小结.....	50
第 5 章	$\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化对苯二甲腈加氢合成 1,4-环己烷二甲胺.....	51
5.1	引言.....	51
5.2	催化剂的制备.....	51
5.3	反应性能评价方法.....	52
5.3.1	建立标准曲线.....	52
5.3.2	反应性能分析方法.....	52
5.4	实验结果与讨论.....	53
5.4.1	不同掺杂助剂对催化性能的影响.....	53
5.4.2	不同金属摩尔比对催化性能的影响.....	54
5.4.3	不同还原温度对催化性能的影响.....	54
5.4.4	不同催化剂质量对催化性能的影响.....	55
5.4.5	不同反应温度对催化性能的影响.....	56
5.4.6	不同氢气压力对催化性能的影响.....	56
5.4.7	催化剂的循环测试.....	57
5.5	催化剂 $\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ 表征与分析.....	58
5.5.1	$\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 TEM 分析.....	58
5.5.2	$\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 BET 分析.....	58
5.5.3	$\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 XRD 分析.....	59
5.5.4	$\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 XPS 分析.....	60
5.5.5	$\text{Ni}_{1.6}\text{Sr}_{0.02}\text{Al}_1\text{O}_x$ 催化剂的 H_2 -TPR 分析.....	61
5.6	本章小结.....	62
第 6 章	结论与展望.....	63
6.1	结论.....	63

6.2 展望.....	64
参考文献	65
致谢	73
作者简介	74

第 1 章 绪论

1.1 二元伯胺简介

1.1.1 二元伯胺性质及其应用

二元伯胺，即分子中含有两个末端氨基的有机化合物，常呈现弱碱性。因其结构特性，可作为单体与多种化合物发生缩合反应生成聚合物，是许多化学反应的关键原料和中间体，在化工产业中具有重要地位。如图 1-1 所示，二元伯胺作为单体可与二元酸缩合生成聚酰胺（polyamide, PA, 又名尼龙）^[1]，与环碳酸酯合成非异氰酸酯聚氨酯（non-isocyanate polyurethane, NIPU）^[2]，与二异氰酸酯或尿素反应合成聚脲（polyurea, PUA）^[3]，与芳香族二酐等反应而制得聚酰亚胺（polyimide, PI）^[4]，还可作为聚氨酯（polyurethane, PU）扩链剂^[5,6]等。PA 可用于生产纤维和高性能纳米薄膜等^[7,8]，PUA 用于涂层防护等^[9]，PI 被用于能源与航空、电子通信、先进复合材料等领域^[10,11]，PU 和 NIPU 则在生物医学、建筑、汽车和纺织等领域被广泛应用^[12]。二元伯胺按照羟基结构分芳香族二元伯胺与脂肪族二元伯胺，是重要的精细化学原料和化工合成中间体。

含有芳香环的二元伯胺因其刚性结构与活泼的氨基，被作为单体广泛用于制造各种高性能聚合物。常见且应用广泛的芳香族二胺主要有对苯二甲胺（*p*-xylylenediamine, PXDA）、间苯二甲胺（*m*-xylylenediamine, MXDA）、对苯二胺等。对苯二甲胺在功能性环氧树脂、高性能涂料、感光尼龙等方面有着广泛的应用，能够显著提升涂料的耐化学性和力学强度^[13]。间苯二甲胺和对苯二甲胺均具有室温固化的化学反应特性，是常用的优质环氧树脂固化剂，二者分别是尼龙 MXD6、PXD6 的前驱体^[14]。

脂肪族二元伯胺如乙二胺、1,4-丁二胺、己二胺、辛二胺等，同样具有广阔的应用市场。1,4-丁二胺与己二酸缩聚合成的高性能工程塑料 PA46^[15]，具有结晶度高、熔点高等优点。己二胺是用途广泛的尼龙产品 PA66 的单体，辛二胺、癸二胺等均在医药、高分子等有机化学合成方面被应用。而脂环族二元伯胺如 1,4-环己烷二甲胺（1,4-cyclohexanedimethylamine, 1,4-BAC）、1,4-环己二胺等则比纯脂肪链胺具有更高的刚性，且因为不具有苯环的共轭结构，因此不易发生光氧化黄变，是生产不黄变聚氨酯和高性能聚酰胺的关键单体。1,4-环己烷二甲胺是重要的生物基材料单体，广泛应用于有机合成、医药、化工和材料等多个领域^[16]。

随着全球对高性能、功能化高分子材料需求的日益增长，开发高效、绿色的二元伯胺合成工艺已成为学术界与工业界共同关注的焦点。

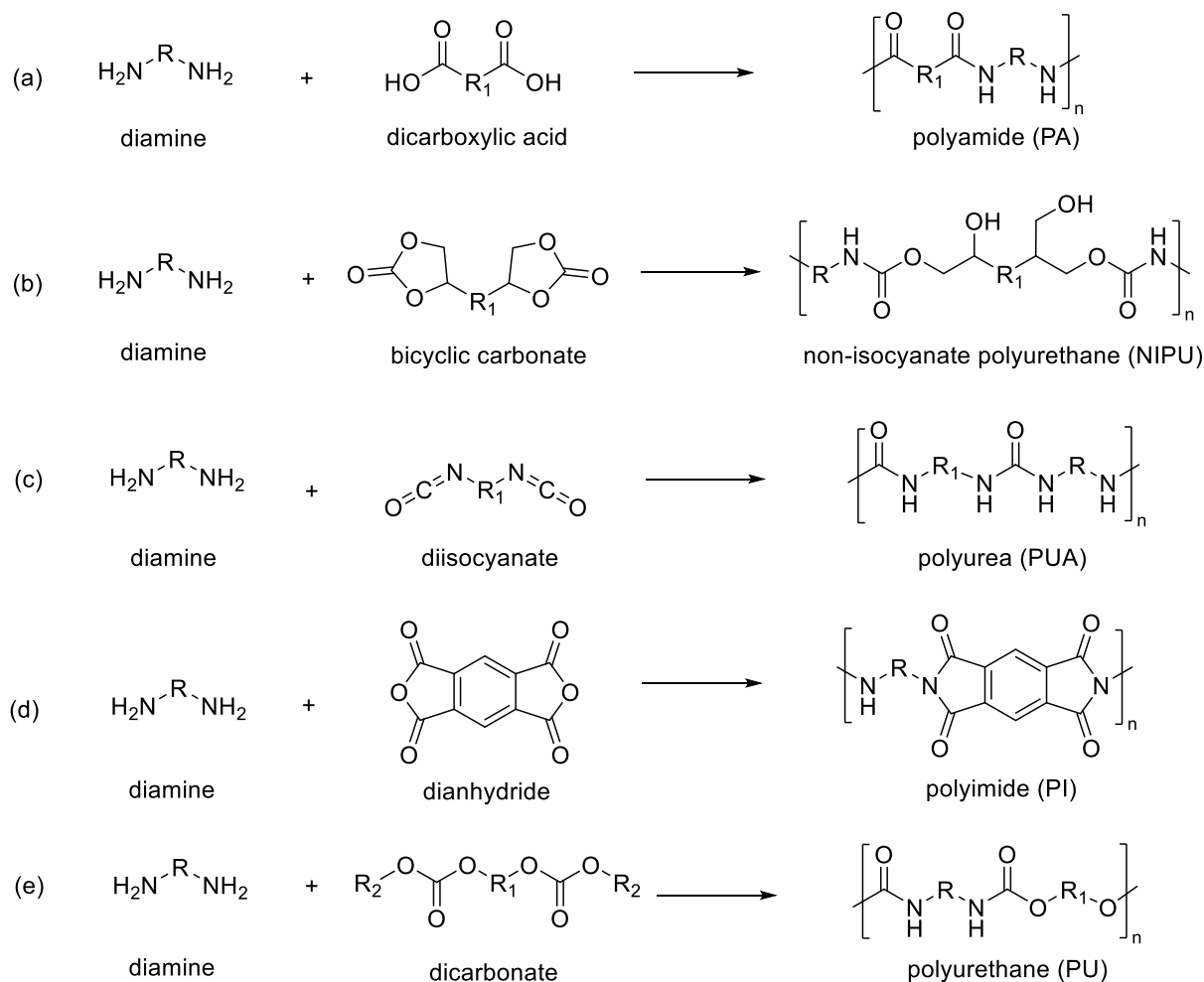


图 1-1 二元伯胺作为单体制备多种聚合物如 (a) 聚酰胺 (b) 非异氰酸酯聚氨酯、(c) 聚脲、(d) 聚酰亚胺、(e) 聚氨酯的路径^[1-5]

Figure 1-1 The routes of preparing a variety of polymers such as (a) polyamide, (b) non-isocyanate polyurethane, (c) polyurea, (d) polyimide, (e) polyurethane by using primary diamines as monomers^[1-5]

1.1.2 国内外生产现状及需求

1,4-丁二胺、对苯二甲胺和1,4-环己烷二甲胺等二元胺化合物不仅属于化学中间体，更是多种高性能聚合物的“战略单体”，决定了现代工程塑料和高性能涂料的性能极限。

(1) 1,4-丁二胺

1,4-丁二胺，又名1,4-二氨基丁烷或腐胺。1,4-丁二胺在脂肪族二胺市场中占据着独特的地位。随着对1,4-丁二胺的下游产品PA46、PA4T等高性能材料的需求逐年递增，核心单体1,4-丁二胺的市场需求也被极大推动。

PA46学名聚己二酰丁二胺，是由1,4-丁二胺与己二酸缩聚而成。早在1938年，Carothers^[17]就提出了包括PA46在内的线性缩聚聚酰胺的合成制备方法及其应用。PA46由荷兰皇家帝斯曼公司（现恩骅力）率先实现工业化，以“Stanyl®”这一商标进行商业

化生产^[18]。与 PA6 或 PA66 不同，PA46 具有高度对称的分子结构和单位长度聚合物链上较高的酰胺基团密度，这使得其具有更高的结晶度和更快的结晶速度，熔点高达 295 °C。其具有优异的机械强度与耐溶剂性，即使在高温下也保持着较高的机械强度^[19]。PA4T 学名聚对苯二甲酰丁二胺，具有强度高、韧性好、热变形温度高等优点，同样由帝斯曼公司推出并实现工业化。PA46 和 PA4T 的分子结构如图 1-2 所示。

目前，1,4-丁二胺的全球主要生产商包括恩骅力和部分中国领先企业，如山东海化集团有限公司、江苏三木集团有限公司等。恩骅力拥有从丙烯腈到丁二腈再到 1,4-丁二胺的垂直一体化生产链。中国是 1,4-丁二胺最大的生产国，约占全球总产能的 40%。

“2025 年中国 1,4-丁二胺行业市场前景预测及投资价值评估分析报告”显示，截至 2024 年，中国 1,4-丁二胺的总产能为 450 kt/a，实际产量约为 330 kt^[20]。

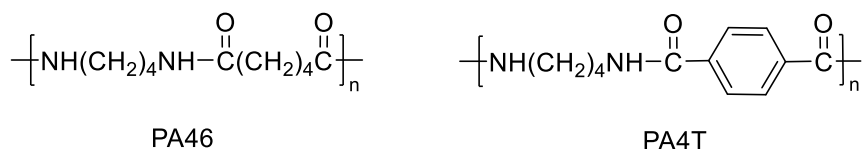


图 1-2 PA46 和 PA4T 的分子结构^[21]

Figure 1-2 Molecular structure of PA46 and PA4T^[21]

(2) 对苯二甲胺

对苯二甲胺的主要生产工艺掌握在三菱瓦斯等少数国际化工巨头手中。中国也已成为目前全球重要的对苯二甲胺生产基地，主要生产公司包括江苏新河农用化工公司等^[22]。国内虽然在对苯二甲胺生产上具有规模优势，但在高纯度对苯二甲胺的催化加氢转化率和选择性控制上仍存在瓶颈。对苯二甲胺的市场需求随着电子电器、高性能涂料等下游产业驱动，呈现稳定增长态势。

(3) 1,4-环己烷二甲胺

1,4-环己烷二甲胺技术壁垒较高，目前全球主要供应市场由三菱瓦斯、巴斯夫两家国外厂商垄断，国内主要依赖进口，存在技术封锁^[23]。鞍山七彩化学、泰禾化工、万华化学等国内企业已开展相关技术研发，处于向大规模产业化过渡的关键阶段。1,4-环己烷二甲胺存在的顺反异构体对产物性能有一定影响，尤其是当原料为对苯二甲胺时涉及芳环加氢与氰基加氢的竞争^[24]，急需开发具有高顺反比控制能力且活性稳定的催化体系。据 QYResearch 发布的商业报告《全球 1,4-环己烷二甲胺市场研究报告 2025》显示^[25]，2024 年 1,4-环己烷二甲胺的全球市场规模为 540 万美元，2031 年预计市场规模为 720 万美元，在预测期内年复合增长率为 4.0%。

1.2 二元伯胺的合成方法

与一元伯胺类似地，目前已有的二元伯胺的合成方法有卤代烃氨解法、醇胺化法^[26]，

^{27]}、腈加氢法以及生物合成法等等。

1.2.1 卤代烃氨解法

卤代烃氨解法是制备胺类化合物最经典的方法之一，对长链脂肪胺和芳香胺合成都适用，其路径如图 1-3 所示。该方法早在 1994 年已被提出^[28]。Shen 等^[29]于 2006 年提出 Josiphos 配体与钯络合的催化剂 CyPF-*t*-BuPdCl₂，实现芳基卤化物与氨或锂酰胺(LiNH₂)的选择性偶联，从而高效合成芳基伯胺。在此基础上，2007 年，Surry 等^[30]进一步开发了基于单齿膦配体的钯催化体系，可选择性合成单芳基伯胺、对称/不对称二芳基伯胺和三芳基伯胺。对多相催化剂的研究主要集中在铜基催化剂，研究发现 Cu₂O 与 CuI 均有催化卤代芳烃胺化生成伯胺的作用^[31-33]。目前尚未见多相负载型金属催化剂成功应用的报道^[34]。近日，Liu 等人^[35]报道了一种电化学催化芳基卤化物与氨气直接胺化合成伯芳胺的新方法，条件温和且绿色高效。所用催化体系为 NiBr₂·3H₂O/bipyridine。可实现克级放大和药物分子后期修饰，具有工业化潜力。

值得注意的是，卤代烃氨解法易伴随多种副反应，产物伯胺易继续与卤代烃反应生成仲胺、叔胺甚至季胺^[36]，局限性较大。



图 1-3 烷基卤化物的亲核取代胺化^[36]

Figure 1-3 Amination of alkylhalide by nucleophile substitution^[36]

1.2.2 醇胺化法

醇胺化法是一种仅产生唯一副产物水的绿色方法，且作为原料的醇通常可以从木质纤维素等可再生物质中获取^[37,38]。但醇胺化法对催化剂在脱氢与胺化反应之间的平衡能力提出了极高的要求，且反应条件通常较为苛刻，往往需要在高温高压环境下进行。

醇胺化法的一般路径如图 1-4 所示。首先醇被催化脱氢，得到氢气和相应的羰基化合物即酮/醛。随后酮/醛与氨反应生成亚胺，亚胺进一步氢化形成最终产物伯胺^[39]。这利用了“氢自转移”反应，由醇脱氢产生氢化步骤所需的氢，无需额外的氢气参与反应。但由于催化剂的活性有限，该反应常需要高温高压等苛刻条件。并且底物范围受限，难以将结构更复杂的醇高选择性醇胺化。

(1) 醇胺化法合成 1,4-丁二胺

有关 1,4-丁二醇醇胺化制备 1,4-丁二胺的研究较少。中国科学院大连化学物理研究所采用过渡金属与 Bronsted 酸修饰的双咪唑氮正离子为催化剂^[40]，在均相体系中催化多羟基化合物氨化，对多元胺具有较高选择性，1,4-丁二胺选择性可达到 89%。该团队还

开发了一种以 Cu、Ni 为主要成分的负载型过渡金属催化剂^[41]，1,4-丁二胺选择性同样达到了 89%。

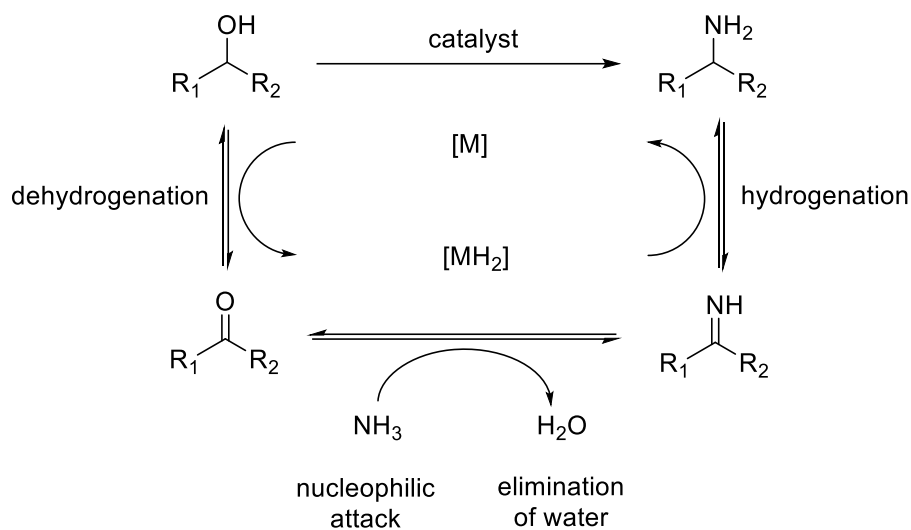


图 1-4 醇的催化胺化反应^[42]

Figure 1-4 Catalytic amination of alcohols^[42]

(2) 醇胺化法合成对苯二甲胺

有关对苯二甲醇醇胺化制备对苯二甲胺的研究，在 2011 年，Imm 等人^[42]开发了 [Ru(CO)ClH(PPh₃)₃]/Xantphos 催化体系，以 KO^tBu 为反应助剂，首次实现了生物质衍生二醇的高选择性胺化，底物涵盖部分一元醇、羟基酯以及 1,4-环己二醇、对/间苯二甲醇等二元醇，对苯二甲胺的催化收率达到 76%。随后，Baumann 等^[26]改进催化体系，使用常见双齿膦配体 DPEphos 或 DPPB，大大降低了反应成本。Rienhoff 等^[27]优化了产物分离方法，利用 CO₂ 与伯胺形成固体氨基甲酸铵盐，低温结晶分离。解决了醇胺化反应中伯胺与仲/叔胺、催化剂的分离难题，使伯胺纯度从 35% 提升至 96%-99%，催化剂 [HRuCl(CO)(PPh₃)₃]/Xantphos 损失小，可循环使用。但具有一定的底物局限性，对短链伯胺与支链胺适用性较差。

Wu 等^[43]使用雷尼镍催化剂，将木质素与纤维素衍生二醇转化为二胺，其分离收率通常大于 95%，对于对苯二甲胺其收率达到 83.7%。

(3) 醇胺化法合成 1,4-环己烷二甲胺

Wu 等^[43]研究绿色合成胺类化合物的策略，将可再生木质纤维素转化为 1,4-环己烷二甲醇，然后以催化剂雷尼镍催化借氢胺化反应，使 1,4-环己烷二甲醇转化为 1,4-环己烷二甲胺，氮源为氨气。已知借氢胺化方法包括醇官能团脱氢生成醛/酮、醛/酮与胺反应形成中间体亚胺、亚胺发生加氢合成目标胺类化合物，而催化剂雷尼镍在三个环节中均起到催化效果，简化工艺且成本低廉。该方法使胺类得以绿色合成，但采用该方法合成二胺时常常面临仲胺/季胺副产物生成以及胺化不完全，生成氨基醇混合物等挑战^[43]。