

引文格式:

高洁, 常骋昊, 吕冰佳, 等. Ni/AC 催化剂的制备、表征与 1,4-丁炔二醇加氢性能 [J]. 集成技术, 2023, 12(6): 83-92.
Gao J, Chang CH, Lv BJ, et al. Preparation, characterization and catalytic performance of Ni/AC catalyst for 1,4-butynediol hydrogenation [J]. Journal of Integration Technology, 2023, 12(6): 83-92.

Ni/AC 催化剂的制备、表征与 1,4-丁炔二醇加氢性能

高 洁¹ 常骋昊² 吕冰佳¹ 张豪杰¹ 张 因^{2*}

¹(太原师范学院化学与材料学院 晋中 030619)

²(山西大学精细化学品工程研究中心 太原 030006)

摘 要 开发高效的 Ni 基加氢催化剂, 实现 1,4-丁炔二醇加氢定向合成 1,4-丁二醇, 是构建煤基初级化学品高值化延伸产业链的关键。针对目前广泛采用的 Raney Ni 催化剂, 无载体支撑, 存在活性比表面低、加氢选择性差等问题, 该文制备了以发达孔隙结构的活性炭 (active carbon, AC) 为载体的 Ni/AC 催化剂, 结合表征手段探讨了催化剂结构与性能的构效关系。研究表明, 随着 Ni 负载量的升高, 活性炭表面暴露的活性镍物种先增加后减少, 加氢活性也呈火山形分布。25Ni/AC (Ni 的质量分数为 25%) 催化剂对 1,4-丁二醇的选择性最高, 达 86.2%, 对半加氢产物 1,4-丁烯二醇与半缩醛 2-羟基四氢呋喃的选择性分别为 1.2% 与 6.8%。造成此现象的原因是该样品中高分散的活性 Ni 提供了大量活性氢, 促进了加氢反应。低 Ni 负载量的催化剂因 Ni 活性中心间距较远, 表面活性 H 密度低, 而易于发生异构副反应生成半缩醛 2-羟基四氢呋喃。当 Ni 负载量较高时, Ni 聚集造成加氢活性下降。

关键词 镍; 活性炭; 1,4-丁炔二醇; 1,4-丁二醇; 加氢

中图分类号 O 643.36 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20230402001

Preparation, Characterization and Catalytic Performance of Ni/AC Catalyst for 1,4-butynediol Hydrogenation

GAO Jie¹ CHANG Chenghao² LV Bingjia¹ ZHANG Haojie¹ ZHANG Yin^{2*}

¹(College of Chemistry and Materials, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, China)

²(Research Center for Fine Chemicals Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

*Corresponding Author: sxuzhy@sxu.edu.cn

Abstract Developing efficient Ni based hydrogenation catalysts to achieve the directional synthesis of 1,4-butanediol from 1,4-butynediol hydrogenation is the keypoint to building a high value extension industrial chain for coal based primary chemicals. Aiming at solving the problems of Raney Ni catalyst widely used at

收稿日期: 2023-04-02 修回日期: 2023-06-01

基金项目: 山西省基础研究计划(自由探索类)青年基金项目(202103021223323, 202103021223326, 20210302124343); 国家自然科学基金项目(22075167)

作者简介: 高洁, 讲师, 研究方向为多相催化与理论计算; 常骋昊, 硕士研究生, 研究方向为工业催化; 吕冰佳, 本科生, 研究方向为催化剂制备; 张豪杰, 本科生, 研究方向为催化化学; 张因(通讯作者), 副教授, 研究方向为精细化学品催化合成, E-mail: sxuzhy@sxu.edu.cn.

present, such as lacking support, low activity specific surface area, and poor hydrogenation selectivity, a Ni/AC catalyst with well-developed pore structure activated carbon (AC) as support was prepared in this work, and the structure-activity relationship between catalyst structure and performance was discussed by combining characterization methods. The results showed that with the increase of Ni loading, the active nickel species exposed on the activated carbon surface increased at first and decreased later, and the hydrogenation activity also show as volcanic distribution. The 25% Ni/AC catalyst loaded with 25% Ni had the highest selectivity of 1,4-butanediol, reaching 86.2%. At this time, the selectivity of 1,4-butanediol and 2-hydroxytetrahydrofuran, the semi hydrogenation products, were 1.2% and 6.8%, respectively. Due to the highly dispersed active Ni species in this sample, a large amount of active hydrogen is provided, which promotes the hydrogenation reaction. Due to the long distance between Ni active centers and the low density of surface active H on catalysts with low Ni loading, isomerization side reactions are prone to occur to generate 2-hydroxytetrahydrofuran. At high Ni loading, the aggregation of Ni species results in the decrease of hydrogenation activity.

Keywords nickel; activated carbon; 1,4-butanediol; 1,4-butanediol; hydrogenation

Funding This work is supported by Shanxi Provincial Basic Research Program (Free Exploration) Youth Fund (202103021223323, 202103021223326, 20210302124343), and National Natural Science Foundation of China (22075167)

1 引 言

1,4-丁二醇 (1,4-butanediol, BDO) 是一种重要的化工原料, 其下游产品四氢呋喃、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、聚四亚甲基醚二醇、聚氨酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等的市场发展前景广阔^[1-3]。近年来, 随着锂离子电池、可生物降解塑料、聚酯弹性体等行业的发展, N-甲基吡咯烷酮、聚丁二酸丁二醇酯、聚四亚甲基醚二醇等产品的市场需求激增带动了 BDO 产业的跨越式发展。仅就聚丁二酸丁二醇酯产业来说, 到 2025 年, 预计我国可降解塑料需求量可达 238 万吨, BDO 需求量可达 120 万吨; 到 2030 年, 预计我国可降解塑料需求量可达 428 万吨, BDO 需求量可达 200 万吨以上^[4]。再加上 N-甲基吡咯烷酮、聚四亚甲基醚二醇等行业, 预计 2030 年, 我国的 BDO 需求量将突破千万吨。

在众多 BDO 生产方法中, 煤基 1,4-丁炔二醇

(1,4-butyndiol, BYD) 加氢合成 BDO 的 Reppe 法路线符合我国“富煤少油贫气”的基本国情, 在我国 BDO 合成领域占绝对优势。BYD 加氢催化剂通常采用 Raney 催化剂, 该催化剂最早由美国专利 US1638190 提出, 并因成本低、活性高的优势被沿用至今^[5]。以 Raney 为模型催化剂, 研究者深入探讨了 BYD 加氢的反应历程, 发现 BYD 加氢经历了复杂的平行和连续反应阶段 (图 1): 首先, BYD 半加氢为顺-1,4-丁烯二醇 (*cis*-BED); 其次, 顺-1,4-丁烯二醇进一步加氢转化为目标产物 BDO, 伴随着顺-1,4-丁烯二醇经顺-反异构生成反-1,4-丁烯二醇, 并通过双键位置异构生成 1-丁烯-1,4-二醇; 最后, 经 4-羟基丁醛 (γ -HALD) 分子内羟醛缩合为半缩醛 2-羟基四氢呋喃 (HTHF, U1), 或与其他醇发生分子间羟醛缩合转化为 U2~U5 等一系列缩醛等副反应^[6-9]。缩醛 (U1~U5) 难以加氢转化, 并与 BDO 形成共沸物, 最终存在于 BDO 中, 造成 BDO 产品纯度低、色度高, 这是制约 BDO 在下游高端领域应

用的根本原因。

为消除异构等副反应, 提高 BDO 的产品收率与纯度, 近年来, 有研究者尝试通过改变制备条件、引入助剂等方式调控 Raney Ni 催化剂的结构, 以提高其催化加氢性能^[10-12]。然而, 由于 BYD 加氢过程的复杂性, 以及 Raney Ni 固有的结构特点, 这些研究均未能达到理想结果。寻找更优结构的催化剂仍被学术与产业界关注。

活性炭因孔隙结构可调、比表面积大而被广泛应用于催化加氢领域的金属催化剂载体材料^[13-15]。炭材料的孔道限域效应使其可以较好地稳定金属中心, 并可以调控金属中心的电子组态, 从而使催化剂表现出优异的使用性能。即使是氧化物, 如 Al_2O_3 表面引入的炭层, 也可以很好地调控金属活性中心^[16-17]。将活性炭用于 Ni 基催化剂载体, 有望获得高性能的 BYD 加氢催化剂, 但目前未见文献报道。

本工作以活性炭为载体, 硝酸镍为镍源, 采用等体积浸渍法制备了不同负载量的负载型镍/活性炭 (Ni/AC) 催化剂, 考察了镍金属的负载量对 BYD 加氢产物分布的影响, 对后续进一步开发高效加氢催化剂提供了理论指导。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

活性炭的硝化预处理: 取 100 g 煤基活性炭与 300 mL 质量分数为 40% 的 HNO_3 溶液混合, 在 120 °C 搅拌条件下回流处理 12 h, 后水洗至中性, 烘箱中 120 °C 干燥 12 h, 取出备用。

Ni/AC 的制备: 取 10 g 经硝化的活性炭, 浸渍到所需浓度的硝酸镍水溶液中, 充分混匀后室温静置 6 h, 后烘箱中 120 °C 干燥 6 h。样品在管式炉中氮气气氛下以 $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 450 °C, 恒温处理 2 h, 得到不同 Ni 负载量的 Ni/AC 催化剂, 编号为 $x\text{Ni/AC}$, x 分别为 15、20、25、30 及 35, 分别代表 Ni 负载量为 15%、20%、25%、30% 及 35%。其中, Ni 负载量 $\leq 25\%$ 的催化剂经 1 次等体积浸渍制得, 负载量 $\geq 30\%$ 的催化剂经 2 次等体积浸渍制得。

2.2 催化剂表征

N_2 物理吸附脱附表征使用 Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪, 采用 BET 法计算比表面积, 用 BJH (Berrett-Joyner-Halenda) 方法统计样品的平均孔径。X 射线粉末衍射 (XRD) 使用带有 $\text{Cu K}\alpha$

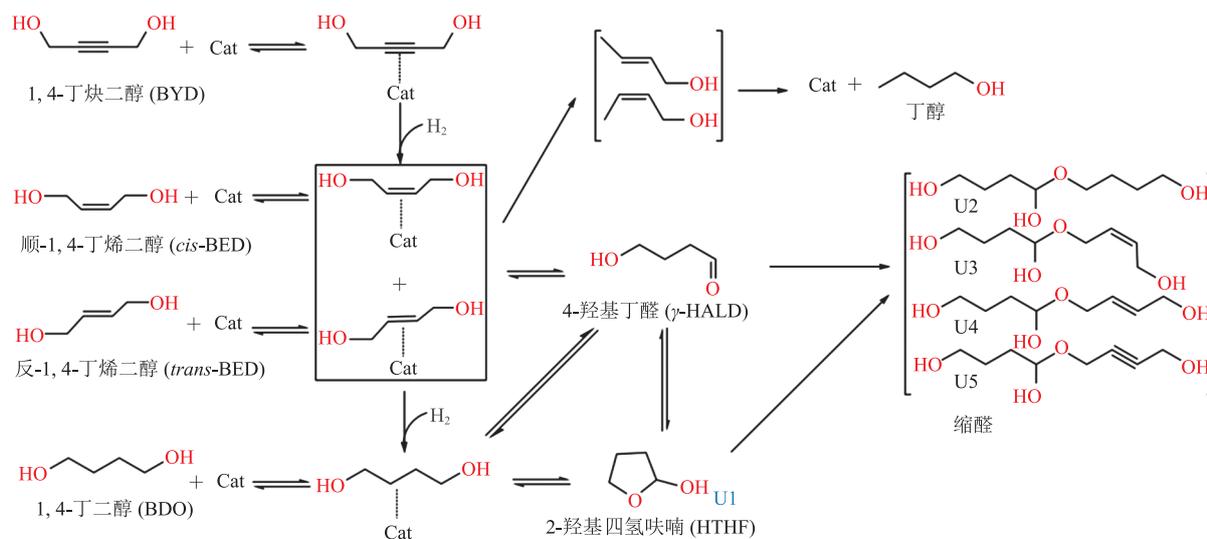


图 1 1,4-丁炔二醇加氢网络

Fig. 1 Hydrogenation network of 1,4-butyne diol

射线(40 kV, 40 mA, $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$))的 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 速率为 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。H₂ 程序升温脱附(H₂-TPD)测试使用 Micromeritics AutoChem II 全自动化学吸附仪, 称取 0.1 g 样品在 450 °C 下 H₂ 原位活化 1 h, 保持此温度切换至氩气气氛下恒温 1 h, 后于 50 °C 下吸附 H₂ 1 h, 缓慢升温至 600 °C, TCD 检测 H₂ 脱附量。使用型号为 JEM 2100 的透射电子显微镜(TEM)测定镍物种在载体上的分散度以及颗粒尺寸的大小。Raman 表征在 Horiba Scientific Lab Ram HR Evolution 型紫外共焦拉曼光谱仪上测试, 测试前将激光波长设为 532 nm, 测试功率为 0.1 mW。XPS 表征采用美国 Thermo Fisher ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪, Al K α 射线激发, X 射线功率 300 W, 使用 C 1s 校准。

2.3 催化剂性能评价

BYD 加氢催化剂的性能评价于不锈钢高压反应釜中完成。称取 16.2 g BYD、1 g 催化剂和 30 mL H₂O 置于高压釜中, 使用质量分数为 20% 的 NaOH 溶液调至 pH 为 9。密闭釜体, 排出空气后, H₂ 充压至 2 MPa。反应温度 60 °C, 搅拌转速 800 r/min, 反应 6 h。反应过程中补充 H₂, 使压力保持在 2 MPa。

反应后的产物用气相色谱仪(Agilent 7890A)分析, 用氢火焰离子化检测器(FID)检测各组分含量, 其毛细管柱为 HP-INNOWAX。BYD 的转化率和选择性计算方法如下:

$$\text{BYD conversion} = \frac{n_{\text{BYD}(i)} - n_{\text{BYD}(f)}}{n_{\text{BYD}(i)}} \times 100\%$$

$$\text{Products selectivity} = \frac{n_{\text{Products}}}{n_{\text{BYD}(i)} - n_{\text{BYD}(f)}} \times 100\%$$

Products yield = BYD conversion \times Products selectivity \times 100%
其中, i 为初始反应物料, f 为最终生成物料。

3 结果与讨论

图 2 为各样品的拉曼光谱, 仅观察到归属于

活性炭载体 D 带与 G 带的特征峰, 前者出现在 1380 cm^{-1} 处, 与碳材料晶格缺陷有关; 后者来源于高结晶度的碳原子 sp^2 杂化的伸缩运动, 出现在 1580 cm^{-1} 处。各样品强度以及 D 带比 G 带的强度未发生明显变化, 表明 Ni 的负载量变化对活性炭结构的影响较小。

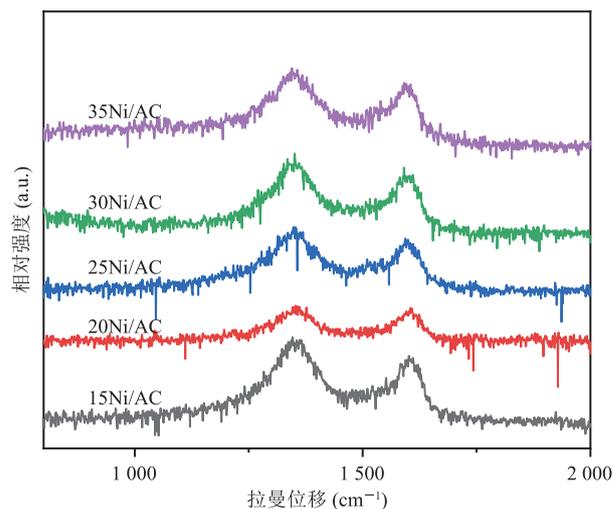


图 2 不同 Ni 负载量 Ni/AC 催化剂的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of catalysts with different Ni loading

图 3 显示了各样品的 N₂ 物理吸脱附结果。可以看出, 与韦慧等^[18]、张兵等^[19]报道的活性炭样品仅在极低的压力/标准压力范围内出现微

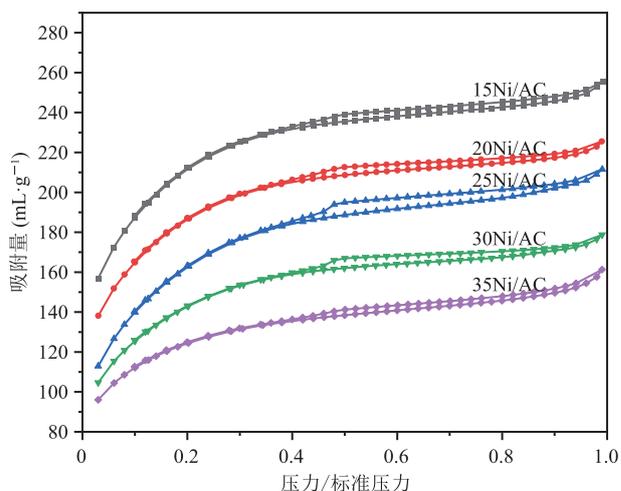


图 3 不同 Ni 负载量 Ni/AC 催化剂的 N₂ 吸脱附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of catalysts with different Ni loading

孔填充引起的吸附台阶不同, 所制备的不同 Ni 负载量样品在压力/标准压力为 0.4~1.0 的范围内出现明显的回滞环, 表明活性炭中引入 Ni 后产生了新的介孔孔道结构, 推测是 Ni 物种堆积造成的。表 1 列出了不同负载量催化剂的织构参数, 可以看出, 随 Ni 负载量的增加, 各样品的比表面积与孔容均呈下降趋势, 平均孔径则变化不大, 原因是 Ni 物种沉积对孔结构造成了堵塞。

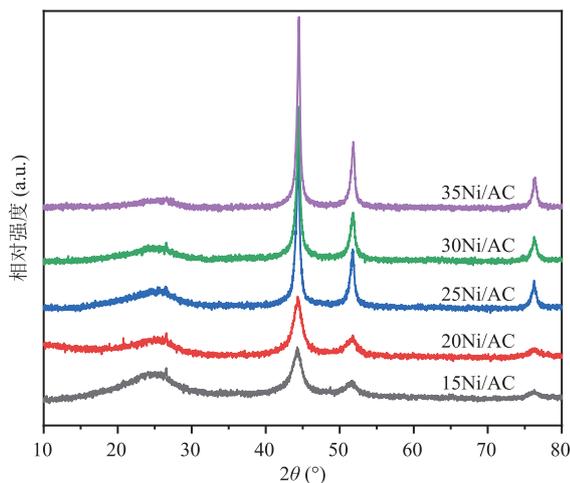
图 4(a) 为各样品的 XRD 图。可以看出, 各样品在 2θ 为 $20^\circ \sim 30^\circ$ 范围内均出现宽化的衍射峰, 归属于无定形碳的特征衍射峰。该峰强度随 Ni 负载量的增加明显下降, 特别是在 Ni 的质量分数为 35% 的样品中, 甚至变得不明显, 归因于载体相对含量的下降。各样品在 2θ 为 44.3° 、

51.8° 和 76.1° 处可以观察到清晰的金属 Ni 的特征衍射峰, 而且没有其他 Ni 物种的特征衍射峰^[20]。图 4(b) 为 25Ni/AC 样品 Ni 2p 的 XPS 谱显示, 在结合能 852.5 eV 处出现归属于金属 Ni 2p_{3/2} 的特征峰, 证实了 XRD 中 Ni 物种以金属 Ni 形式存在的结论。通常情况下, 硝酸镍分解得到氧化镍, 本工作中, 在惰性气氛下, 作为还原剂的炭将氧化镍直接还原为金属 Ni。随着 Ni 负载量的增加, 金属 Ni 衍射峰的强度变大, 相对峰宽变窄。根据图 4(a) 的 XRD 图中 2θ 为 44.3° 处金属 Ni 特征衍射峰半峰宽, 使用谢乐公式计算得到了不同 Ni 负载量样品的 Ni 晶粒尺寸(列于表 1), 可以发现 15Ni/AC、20Ni/AC、25Ni/AC、30Ni/AC、35Ni/AC 上 Ni 晶粒尺寸分别

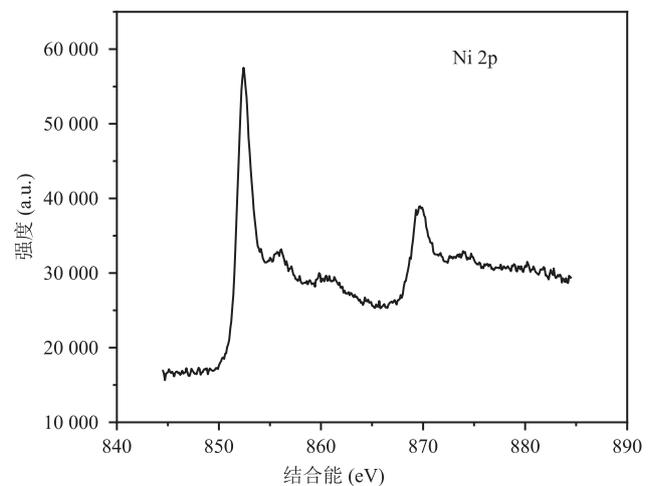
表 1 催化剂的织构性质与 Ni 晶粒尺寸

Table 1 Textural properties and Ni grain size of catalysts

| 催化剂 | 镍质量百分比 (%) | 总比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 孔容 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 平均孔径 (nm) | Ni 晶粒尺寸 (nm) |
|---------|------------|--|--|-----------|--------------|
| 15Ni/AC | 14.8 | 753 | 0.39 | 2.5 | 6.3 |
| 20Ni/AC | 19.0 | 664 | 0.35 | 2.5 | 9.5 |
| 25Ni/AC | 24.9 | 659 | 0.36 | 2.6 | 12.0 |
| 30Ni/AC | 29.9 | 509 | 0.28 | 2.6 | 14.4 |
| 35Ni/AC | 36.4 | 397 | 0.23 | 2.9 | 18.6 |



(a) 不同 Ni 负载量 Ni/AC 催化剂的 XRD 图



(b) 25Ni/AC 催化剂的 XPS 图

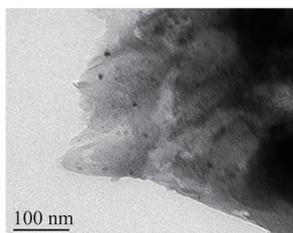
图 4 Ni/AC 催化剂的 XRD 和 XPS 图

Fig. 4 XRD patterns and XPS spectra of catalysts Ni/AC

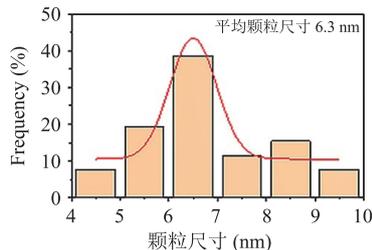
为 6.3 nm、9.5 nm、12.0 nm、14.4 nm、18.6 nm，随 Ni 负载量增加，Ni 晶粒尺寸增大。

图 5 显示了各样品的 TEM 图，可以看出，

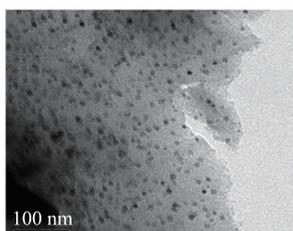
近球形的金属 Ni 颗粒均匀分散在活性炭载体中，且随 Ni 负载量的增加，金属 Ni 颗粒尺寸明显增大。经统计，不同样品的颗粒尺寸与 XRD



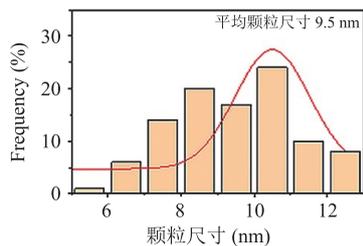
(a1) 15Ni/AC 的 TEM 图



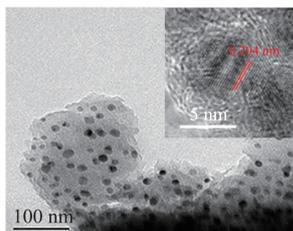
(a2) 15Ni/AC 的粒度分布图



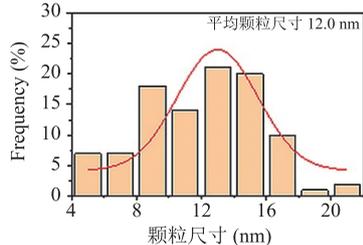
(b1) 20Ni/AC 的 TEM 图



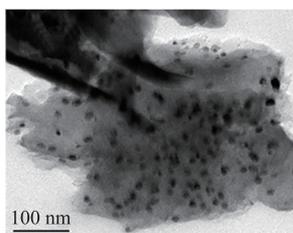
(b2) 20Ni/AC 的粒度分布图



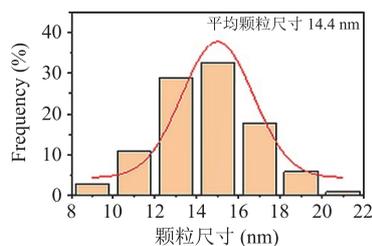
(c1) 25Ni/AC 的 TEM 图



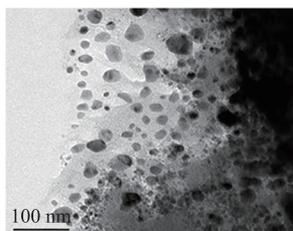
(c2) 25Ni/AC 的粒度分布图



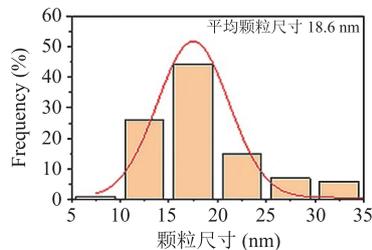
(d1) 30Ni/AC 的 TEM 图



(d2) 30Ni/AC 的粒度分布图



(e1) 35Ni/AC 的 TEM 图



(e2) 35Ni/AC 的粒度分布图

图 5 不同 Ni 负载量 Ni/AC 催化剂的 TEM 图及粒度分布图

Fig. 5 TEM images and particle size distributions of catalysts with different Ni loading

数据计算得到的 Ni 晶粒尺寸数据一致。活性炭载体作为一种典型的微孔材料, 其孔径集中在 2 nm 以内, 通过 XRD 及 TEM 表征可知, Ni/AC 中 Ni 的颗粒尺寸在 6 nm 以上。这表明, 有大量金属 Ni 未进入活性炭的微孔结构中, 而是在活性炭颗粒的表面上沉积。在 450 °C 惰性气氛处理过程中, 镍盐分散为 NiO 颗粒, 同时, NiO 与其直接接触的碳发生反应, 转化成金属 Ni, 碳变为 CO 或 CO₂ 逸出, 在活性炭表面形成“碳洞”。Ni 与活性炭间虽然具有弱的相互作用, 但“碳洞”的物理阻隔作用抑制活性组分 Ni 在催化剂表面的迁移聚集, 保持了 Ni 的高分散。

通过 H₂-TPD 研究了不同样品吸附活化 H₂ 的能力, 如图 6 所示。可以看出, 所有样品在低于 180 °C 的区间内表现出单一的 H₂ 脱附峰, 峰顶温度在 80 °C 左右, 原因是金属 Ni 表面弱吸附 H₂ 的脱附。不同负载量样品的 H₂ 脱附峰面积不同, 可以看出, 随 Ni 负载量的增加, 脱附峰面积先增大后减小, 表明暴露的 Ni 活性位点先增大后减小。通过对脱附峰的面积进行积分, 计算可得 15Ni/AC、20Ni/AC、25Ni/AC、30Ni/AC、35Ni/AC 的 H₂ 脱附量分别为 75 μmol·g⁻¹、94 μmol·g⁻¹、115 μmol·g⁻¹、80 μmol·g⁻¹ 和 68 μmol·g⁻¹。其中, 25Ni/AC 样品上 H₂ 脱附量达到最大。根据图 4 的 XRD 和图 5 的 TEM 表征可知, 这由负载量增加与分散度变差的双重作

用决定, 当 Ni 的负载量 <25% 时, 随 Ni 负载量的增加, 暴露的活性 Ni 增加; 当 Ni 的负载量 >25% 时, Ni 颗粒严重聚集, 不会有更多的金属 Ni 暴露, 甚至会使原有的暴露位点被覆盖, 表现为 H₂ 脱附量降低。

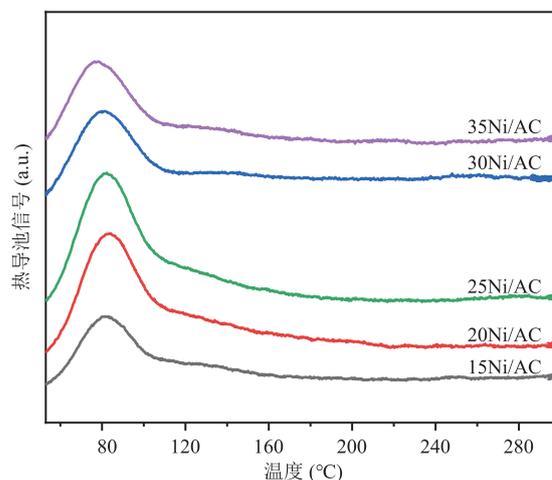


图 6 不同 Ni 负载量 Ni/AC 催化剂的 H₂-TPD 图

Fig. 6 H₂-TPD profiles of catalysts with different Ni loading

表 2 为 Ni/AC 催化剂的 BYD 加氢评价结果。可以看出, 所有催化剂上的 BYD 均全部转化, 但产物选择性不同。在 15Ni/AC 催化剂上, BDO 的选择性为 65.1%, 半加氢产物 1,4-丁烯二醇与环状半缩醛 2-羟基四氢呋喃的选择性分别为 13.7%、16.1%, 另有少量的丁醇、缩醛及其他副产物。在 20Ni/AC 催化剂上, BDO 的选择性提高不明显, 为 68.9%, 1,4-丁烯二醇降

表 2 催化剂性能评价结果

Table 2 Results of catalyst performance evaluation

| 催化剂 | 1,4-丁炔二醇转化率 (%) | 产物选择性 (%) | | | | | |
|---------|-----------------|-----------|----------|----------|-----|------------------|-----|
| | | 1,4-丁二醇 | 1,4-丁烯二醇 | 2-羟基四氢呋喃 | 正丁醇 | 2-(4-羟基丁氧基)-四氢呋喃 | 其他 |
| 15Ni/AC | 100 | 65.1 | 13.7 | 16.1 | 2.6 | 0.5 | 2.0 |
| 20Ni/AC | 100 | 68.9 | 6.9 | 18.5 | 3.1 | 0.8 | 1.8 |
| 25Ni/AC | 100 | 86.2 | 1.2 | 6.8 | 3.4 | 0.9 | 1.5 |
| 30Ni/AC | 100 | 79.7 | 5.0 | 9.0 | 4.2 | 0.5 | 1.6 |
| 35Ni/AC | 100 | 78.7 | 6.2 | 9.3 | 3.4 | 0.8 | 1.6 |

反应条件: 催化剂用量 1 g; 30 mL 的 H₂O; 16.2 g 的 BYD; 搅拌速度 800 r·min⁻¹; 反应压力 2 MPa; 反应温度 60 °C; 反应液 pH=9

至 6.9%，2-羟基四氢呋喃升至 18.5%。与 15Ni/AC 催化剂、20Ni/AC 催化剂相比，25Ni/AC 催化剂的产物选择性发生了较大变化，BDO 的选择性达最大值，为 86.2%，1,4-丁烯二醇与 2-羟基四氢呋喃的选择性分别降至 1.2%、6.8%。与 25Ni/AC 催化剂相比，在 30Ni/AC 催化剂上，BDO 的选择性有所下降，1,4-丁烯二醇与 2-羟基四氢呋喃的选择性增加。在 35Ni/AC 催化剂上，BDO 的选择性下降至 78.7%，1,4-丁烯二醇与 2-羟基四氢呋喃的选择性分别增至 6.2%、9.3%。近年来，莫文龙等^[11-12,21]围绕高性能 Ni 基催化剂研究做了大量工作，从表 3 中列出的较优研究结果可以发现，在模拟工业反应条件下，Ni 负载量为 18% 的负载型 Ni-Al₂O₃ 催化剂在 110 °C 反应温度与 5 MPa 氢气压力下，BDO 收率可达 85.16%；在相似的反应条件下，以 1,4-丁烯二醇为初始原料，改性的 Raney Ni 催化剂上的 BDO 收率为 61.88%。比较而言，25Ni/AC 催化剂在 60 °C 反应温度与 2 MPa 氢气压力下，BDO 收率可达到 86.2%，具有一定的优越性。

结合对催化剂样品的表征，25Ni/AC 的 BDO 选择性最高，归因于最大的金属活性位点暴露，其氢脱附量达到 115 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，大量活性氢的存在保证了加氢反应的进行。相应的半加氢产物 1,4-丁烯二醇的选择性下降，由 1,4-丁烯二醇经双键位置异构生成 4-羟基丁醛，后经分子内羟醛缩合生成的 2-羟基四氢呋喃的含量相应下降。随着负载量的进一步提高，Ni 物种明显聚集，

30Ni/AC 与 35Ni/AC 催化剂的氢脱附量分别为 80 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、68 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，催化剂加氢活性下降，BDO 选择性有所降低。与 15Ni/AC、20Ni/AC 催化剂相比，30Ni/AC、35Ni/AC 催化剂的氢脱附量虽然较低，但 BDO 的选择性却较高。结合相关文献，推测 1,4-丁烯二醇异构及副产物变化的原因与 Ni 的分散度相关。前期有文献报道了关于 C=C 双键临氢异构的现象，认为在金属表面，吸附的 H₂ 可以被解离为 H、H⁺ 或 H⁻ 等活性 H 物种，C=C 键在单个活性 H 的作用下转变为 σ -烷基中间体，后邻位碳原子上的 β -H 消除（脱氢反应），形成异构产物；与之相应，若 σ -烷基中间体受到相邻金属位点上吸附的活性 H 的进攻，则得到加氢产物^[22]。在本工作中，当 Ni 负载量较低时，Ni 呈现高分散状态，且相邻 Ni 活性中心的间距较远，即活性 H 物种密度低，易于形成单个的活性 H 物种，从而得到异构产物；当提高 Ni 的负载量时，Ni 活性中心密度增加，活性 H 物种密度增加，吸附的 σ -烷基中间体受到相邻金属位点上吸附的活性 H 的进攻，得到加氢产物 BDO。

4 结 论

本文研究了不同 Ni 负载量的 Ni/AC 催化剂的 BYD 加氢性能，发现 Ni 负载量对催化剂加氢产物分布有较大影响。负载量为 25% 的 25Ni/AC 催化剂对 BDO 的选择性最高，达 86.2%，

表 3 文献中报道的催化剂性能评价结果

Table 3 Results of catalyst performance evaluation reported in literature

| 催化剂 | 原料 | 催化剂用量 (%) | 温度 (°C) | 压力 (MPa) | 时间 (h) | 转化率 (%) | BDO 选择性 (%) | BDO 收率 (%) | 参考文献 |
|--------------------------------------|-------------------------|-----------|---------|----------|--------|---------|-------------|------------|----------------------|
| Cu/Raney Ni | 质量分数为 35% 的 1,4-丁烯二醇水溶液 | 1.4 | 120 | 5 | 3 | 100.00 | 61.88 | 61.88 | 郜宪龙等 ^[11] |
| 18%Ni-Al ₂ O ₃ | 质量分数为 35% 的 1,4-丁烯二醇水溶液 | 3.0 | 110 | 5 | 3 | 90.75 | 93.84 | 85.16 | 莫文龙等 ^[21] |

此时, 1,4-丁炔二醇与 2-羟基四氢呋喃的选择性分别为 1.2%、6.8%。其机理为该样品中高分散、高密度的活性 Ni 物种提供了大量活性氢, 促进了加氢反应。低负载量的 15Ni/AC 催化剂与 20Ni/AC 催化剂表现出较高的 2-羟基四氢呋喃选择性, 分别为 16.1%、18.5%, 可能因为高分散且相距较远的 Ni 物种提供了低密度的活性 H 物种, 促进了 1,4-丁炔二醇异构反应的发生。当 Ni 负载量较高时, BDO 的选择性下降, 源于金属 Ni 颗粒的聚集长大。即 Ni 的分散性较高且相对距离较近时, 有利于 BYD 加氢为 BDO, 抑制异构等副反应的发生。本工作对开发较高性能的加氢催化剂, 实现 BYD 高选择性加氢制 BDO, 并最终解决 BDO 产品纯度低、色度高等问题, 具有重要借鉴价值。

参 考 文 献

- [1] Telkar MM, Rode CV, Rane VH, et al. Influence of alkali metal doping on selectivity behaviour of platinum catalysts for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol [J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6(11): 725-730.
- [2] Telkar MM, Rode CV, Jaganathan R, et al. Platinum catalyzed hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 187(1): 81-93.
- [3] Telkar MM, Rode CV, Chaudhari RV, et al. Shape-controlled preparation and catalytic activity of metal nanoparticles for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and styrene oxide [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 273(1-2): 11-19.
- [4] 曹超, 许战军, 李德安. 新型可降解聚酯材料的绿色发展分析 [J]. *聚酯工业*, 2022, 35(3): 5-7.
Cao C, Xu ZJ, Li DA. Analysis on green development of degradable materials in refining and chemical plant [J]. *Polyester Industry*, 2022, 35(3): 5-7.
- [5] 李海涛. 丁炔二醇加氢制 1,4-丁二醇催化剂的失活机理与改性研究 [D]. 太原: 山西大学, 2011.
- [6] Tanielyan S, Schmidt S, Marin N, et al. Selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 1,4-butanediol over particulate Raney® nickel catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 2010, 53(15-18): 1145-1149.
- [7] Tanielyan SK, More SR, Augustine RL, et al. Continuous liquid-phase hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol to high-purity 1,4-butanediol over particulate Raney nickel catalyst in a fixed bed reactor [J]. *Organic Process Research & Development*, 2017, 21(3): 327-335.
- [8] Pyatnitsyna EV, El'chaninov MM. Liquid-phase catalytic hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 1,4-butanediol at atmospheric pressure on suspended catalysts [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, 86(3): 394-397.
- [9] El'chaninov MM, Pyatnitsyna EV, El'chaninov IM. Step mechanism of 1-butanol formation in the course of liquid-phase catalytic hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, 88(4): 585-589.
- [10] Gao XL, Mo WL, Ma FY, et al. Effects of a forming process on the properties and structure of RANEY®-Ni catalysts for the hydrogenation of 1,4-butanediol [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(10): 5516-5524.
- [11] 郜宪龙, 莫文龙, 马凤云, 等. 焙烧温度对 1,4-丁炔二醇加氢 Cu/Raney-Ni 催化剂结构和性能影响 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(1): 108-119.
Gao XL, Mo WL, Ma FY, et al. Effect of calcination temperature on the structure and properties of Raney-Ni catalyst for hydrogenation of 1,4-butanediol [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(1): 108-119.
- [12] 郜宪龙, 莫文龙, 马凤云, 等. 助剂对 Ni-Al 合金和 Raney-Ni 催化剂结构及 1,4-丁炔二醇加氢性能的影响 [J]. *无机化学学报*, 2020, 36(5): 958-968.
Gao XL, Mo WL, Ma FY, et al. Effect of promoter on the Ni-Al Alloy & the corresponding Raney-Ni catalyst and hydrogenation performance of

- 1,4-butylenediol [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(5): 958-968.
- [13] Xu Z, Zhou SZ, Zhu MY. Ni catalyst supported on nitrogen-doped activated carbon for selective hydrogenation of acetylene with high concentration [J]. Catalysis Communications, 2021, 149: 106241.
- [14] Zhou SQ, Shang L, Zhao YX, et al. Pd single-atom catalysts on nitrogen-doped graphene for the highly selective photothermal hydrogenation of acetylene to ethylene [J]. Advanced Materials, 2019, 31(18): e1900509.
- [15] Dai XY, Chen Z, Yao T, et al. Single Ni sites distributed on N-doped carbon for selective hydrogenation of acetylene [J]. Chemical Communications, 2017, 53(84): 11568-11571.
- [16] 李海涛, 陈昊然, 张因, 等. 炭包覆氧化铝负载镍催化剂的制备和表征及其催化加氢性能 [J]. 催化学报, 2011, 32(1): 111-117.
- Li HT, Chen HR, Zhang Y, et al. Preparation and characterization of carbon-covered alumina supported Ni catalyst and its catalytic performance for hydrogenation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(1): 111-117.
- [17] 李海涛, 张鸿喜, 陈昊然, 等. 炭改性对 Ni/Al₂O₃ 催化剂顺酐加氢合成 γ -丁内酯反应性能的影响 [J]. 分子催化, 2010, 24(5): 411-416.
- LI HT, Zhang HX, Chen HR, et al. Effect of carbon modification on Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of maleic anhydride to butyrolactone [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2010, 24(5): 411-416.
- [18] 韦慧, 韩志华, 孙峤映, 等. 多孔蜂窝活性炭材料对 CO₂ 吸附热力学研究 [J]. 炭素技术, 2023, 42(1): 7-14.
- Wei H, Han ZH, Sun QY, et al. Thermodynamics analysis of CO₂ adsorption on porous honeycomb activated carbon [J]. Carbon Techniques, 2023, 42(1): 7-14.
- [19] 张兵, 冯森森, 高中稳, 等. 液化石油气催化氧化脱硫醇尾气处理工艺技术 [J]. 工业催化, 2022, 30(8): 72-76.
- Zhang B, Feng SS, Gao ZW, et al. Catalytic oxidative demercaptanization of liquefied petroleum gas in tail gas treatment technology [J]. Industrial Catalysis, 2022, 30(8): 72-76.
- [20] 操小栋, 陈铜, 吴瑛, 等. 钨促进纳米氧化镍催化剂的制备及其对乙烷氧化脱氢制乙烯的催化性能 [J]. 催化学报, 2005, 26(2): 148-152.
- Cao XD, Chen T, Wu Y, et al. Preparation of Zr-promoted nano-NiO catalyst and its catalytic performance for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(2): 148-152.
- [21] 莫文龙, 郑霜, 马亚亚, 等. 制备方法对 1,4-丁炔二醇加氢 Ni-Al₂O₃ 催化剂性能的影响 [J]. 石油学报(石油加工), 2019, 35(2): 252-260.
- Mo WL, Zheng S, Ma YY, et al. Influences of preparation methods on the catalytic performance of Ni-Al₂O₃ catalyst in the hydrogenation of 1,4-butyndiol [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2019, 35(2): 252-260.
- [22] Rooney JJ, Webb G. The importance of π -bonded intermediates in hydrocarbon reactions on transition metal catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1964, 3(6): 488-501.