

不同载体镍基催化剂对 1,4-丁炔二醇加氢性能的影响

李蕊, 杜建坤, 陆江银*

(新疆大学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830049)

摘要:采用等体积浸渍法将 Ni 分别负载在 USY、ZSM-5、SBA-15、 Al_2O_3 和 SiO_2 5 种载体上制备 Ni 质量分数为 17% 的负载型镍基催化剂,以 1,4-丁炔二醇(BYD)加氢制 1,4-丁二醇(BDO)为探针反应考察其催化性能。通过 X 射线衍射、 N_2 吸附-脱附、 H_2 程序升温还原及 NH_3 程序升温脱附对催化剂进行表征。结果表明,在不同载体的催化剂作用下, BYD 的转化率均可达到 99% 以上,但 BDO 的选择性却有很大差异;其他条件相同时, Ni/SBA-15 催化剂反应 5 h 时 BDO 的选择性达到 83.1%, 1,4-丁烯二醇(BED)的选择性为 16.6%,且 2-羟基四氢呋喃(HTHF)的选择性很低,这与 Ni/SBA-15 具有较大的比表面积和平均孔径、较弱的酸性和良好的活性金属组分分散性有关。进而筛选出在低温低压条件下 BYD 一步加氢制备 BDO 的镍基催化剂 Ni/SBA-15。

关键词: Ni 基催化剂; 载体; 1,4-丁炔二醇; 1,4-丁二醇

中图分类号: TQ426.65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)03-0200-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.035

Effect of different carriers on performance of nickel-based catalysts in hydrogenation of 1,4-butyne diol

Li Rui, DU Jian-kun, LU Jiang-yin*

(School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830049, China)

Abstract: Ni-based catalysts with a Ni mass fraction of 17% are prepared on USY, ZSM-5, SBA-15, Al_2O_3 and SiO_2 carriers, respectively through the equal volume impregnation method. Their catalytic performance is evaluated through the hydrogenation of 1,4-butyne diol (BYD) to 1,4-butanediol (BDO). The catalysts are characterized by means of XRD, N_2 adsorption-desorption, H_2 -TPR and NH_3 -TPD. The results indicate that the conversion of BYD can exceed 99% over the catalysts with different carriers, but the selectivity of BDO varies greatly according to different carriers. The selectivity of BDO reaches 83.1%, that of 1,4-butanediol is 16.6%, and that of 2-hydroxytetrahydrofuran is very low when Ni/SBA-15 catalyst is served, the reaction has performed for 5 h while other conditions remain the same. This can be attributed to Ni/SBA-15's large specific surface area, high average pore size, and weak acidity as well as good dispersion of nickel. Ni/SBA-15 is screened for one-step hydrogenation of BYD to prepare BDO under low temperature and low pressure conditions.

Key words: Ni-based catalyst; carrier; 1,4-butyne diol; 1,4-butanediol

碳-碳三键选择性加氢为单键对于生产有机和精细化学品非常重要。因此, 1,4-丁炔二醇(BYD)氢化为 1,4-丁二醇(BDO)对工业生产非常有意义。其中, BDO 主要用于生产四氢呋喃(THF)、聚四亚甲基乙二醇醚(PTMEG)、 γ -丁内酯(GBL)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚氨酯(PU)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等, 广泛应用于医药、化工、纺织、造纸、汽车和日用化学品等领域^[1-5]。工业上常用炔醛法(Reppe 法)生产 BDO^[6-8], 该工艺包括甲醛和乙炔生成 BYD, 然后将 BYD 先加氢为 BED, 再进一步生成 BDO。然而, BED 的深度氢化伴随着氢解、

异构化等副反应的发生, 形成副产品 4-羟基丁醛(HALD)和 2-羟基四氢呋喃(HTHF)等。因此, 制备 BYD 选择性氢化为 BDO 的可调控性良好的催化剂是工业使用的一个关键要素。传统工业的 BYD 加氢制备 BDO 工艺常分为 2 个阶段: 第 1 阶段在低温低压条件下先加氢生成 BED; 第 2 阶段在 100~150°C、14~30 MPa 条件下加氢生成 BDO。同时, 贵金属(Pt、Pd 等)催化剂对 BYD 加氢生成 BDO 表现出最高的催化活性。然而, 贵金属稀缺且昂贵, 限制了工业中的大规模应用, 并导致重金属污染, 且氢气压力过高存在严重的安全隐患^[9]。与贵金属催化

收稿日期: 2023-04-20; 修回日期: 2024-01-03

作者简介: 李蕊(1997-), 女, 硕士生, 研究方向为工业催化, 125087169@qq.com; 陆江银(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, jianginlu6410@163.com。

剂^[10-11]和 Raney Ni 催化剂^[12-13]相比,负载镍基催化剂更经济、更清洁、更容易制备^[14]。因此,研究 BYD 在低温低压条件下一步加氢制备 BDO 的负载型镍基催化剂具有重要意义。

负载型镍基催化剂载体多为 Al_2O_3 和 SiO_2 ^[15-17]。刘琳丽等^[18]选用 Al_2O_3 、 SiO_2 和 ZrO_2 对比研究了不同载体镍基催化剂对 BYD 加氢性能的影响,结果表明催化剂载体结构及载体酸性对催化剂加氢性能有很大影响。梁旭等^[19]以 3 种不同孔径的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备了一系列 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并应用于 BYD 二段加氢催化合成 BDO,结果表明, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较高 Ni 分散度、较多活性中心以及适宜孔径分布,表现出更优异、更稳定的催化性能。由于分子筛具有规则的孔道结构、较大的比表面积常用作催化剂的载体,尤其是在催化反应中表现出优异的催化性能^[20-22]。林伟等^[23]以 SAPO-11、USY、ZSP-3 三种分子筛为载体制备镍基催化剂,对正辛烷加氢异构化和芳构化进行了加氢评价,结果表明:采用 $\text{Ni}/\text{SAPO-11}$ 催化剂的异构化选择性最好,达 52.0%。同时发现酸量及酸分布对催化剂有很大影响。林伟等^[23]通过稀土调节 $\text{Ni}/\text{ZSP-3}$ 催化剂表面的酸中心分布,提高了正辛烷反应的异构化和芳构化选择性。

目前,以分子筛为载体制备的催化剂应用于 BYD 低温低压一步加氢制备 BDO 的研究存在空白。对此,笔者选用 ZSM-5、SBA-15 和 USY 3 种常用的分子筛作载体,并与 BYD 加氢反应催化剂传统载体材料 Al_2O_3 和 SiO_2 进行对比,考察分子筛作为载体对催化剂性能的影响。筛选出适用于 BYD 在低温低压条件下一步加氢制得 BDO 的以分子筛为载体的镍基催化剂。

1 试剂与仪器

试剂:六水合硝酸镍 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],天津市盛奥化学试剂有限公司生产;SBA-15,实验室自合成;氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$),南京明善新材料科技有限公司生产;沸石分子筛(ZSM-5),天津南开大学催化剂厂生产;Y型分子筛(USY),山东佳鼎化工有限公司生产;氧化硅(SiO_2),天津市致远化学试剂有限公司生产;乙醇,天津市汇杭化工科技有限公司生产;蒸馏水,实验室自制。

仪器:PL203 型电子天平,梅特勒托利多仪器(上海)有限公司生产;XYJ80-2 型离心沉淀机,金坛市医疗仪器厂生产;MX2500-120 型马弗炉,上

海微行机械设备有限公司生产;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司生产;DF-5 压片机,天津港东科技发展股份有限公司生产;KQ3200 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;高压反应釜,大连润昌石化设备有限公司生产;管式还原炉,实验室自制;GC-2014C 气相色谱,Shimadzu 公司生产;D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪,德国 Bruker 公司生产;Autosorb-iQ-MP 型全自动比表面积和孔径分布分析仪,美国 Quantachrome 公司生产;TP-5080 型自动化学吸附仪,天津先权公司生产。

2 实验方法

2.1 催化剂制备

分别取 3.1 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量的蒸馏水中,逐滴加入到 4 g SBA-15、ZSM-5、USY、 SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的载体中混合均匀,超声 0.5 h 取出,于室温下静置 12 h,放入烘箱中于 80℃ 下干燥 12 h,再放入马弗炉中于 450℃ 下焙烧 3 h,最后压片、破碎、过筛得 40~60 目催化剂。催化剂进行加氢活性评价前均于 450℃、氢气氛围下还原 3 h,催化剂中 Ni 的质量分数均为 17%。

2.2 催化剂评价

将还原后的催化剂和 30 mL 反应原料装入 200 mL 高压反应釜内,反应原料为质量分数 35% 的 BYD 水溶液,在温度为 120℃、4 MPa 氢气压力、搅拌转速为 300 r/min 的条件下分别反应 4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 h。

利用 Shimadzu 公司生产的 GC-2014C 气相色谱仪对加氢液相产物进行分析,通过面积归一化法得到各组分在产物中的含量。BYD 加氢反应产物除了 BED 和 BDO 外,还有 2-羟基四氢呋喃(HTHF)等副产物。采用 BYD 转化率和 BDO 的摩尔选择性作为催化剂的性能评价指标,其计算式为:

$$\text{BYD 转化率}(\%) =$$

$$[1 - C_1 / (C_1 + C_2 + C_3 + C_4)] \times 100\%$$

$$\text{BDO 的选择性}(\%) = [C_3 / (C_2 + C_3 + C_4)] \times 100\%$$

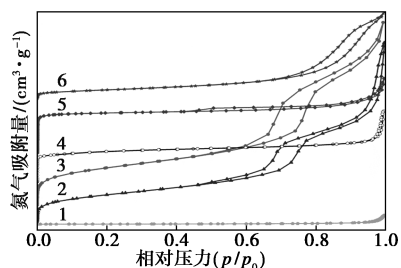
其中: C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 分别为 BYD、BED、BDO、HTHF 的摩尔分数。

3 结果与分析

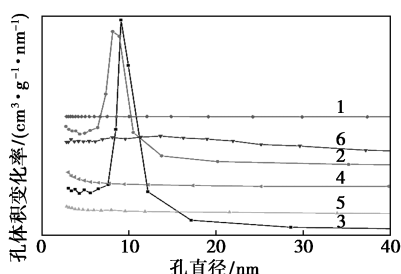
3.1 BET 表征分析

3 种不同分子筛及负载型镍基催化剂常用载体 Al_2O_3 和 SiO_2 的 N_2 -吸附脱附等温线和用 BJH 法分

析得到的孔径分布曲线如图 1 所示。



(a) N₂-吸附脱附等温线



(b) 孔径分布曲线

1—Ni/SiO₂; 2—Ni/SBA-15; 3—SBA-15; 4—Ni/ZSM-5;
5—Ni/USY; 6—Ni/Al₂O₃

图 1 不同载体镍基催化剂 N₂-吸附脱附等温线和孔径分布曲线

从图 1(a) 中可以看出, 5 种催化剂的吸脱附曲线及孔径分布存在明显的差异。根据 IUPAC 分类法, Ni/Al₂O₃、Ni/USY、Ni/SBA-15 三种催化剂和 SBA-15 分子筛都属于典型的 IV 型吸脱附曲线, 且伴有 H1 型滞后环; Ni/ZSM-5 和 Ni/SiO₂ 两种催化剂属于典型的 I 型吸脱附曲线, 同时 5 种催化剂均属于典型的介孔材料。从图 1(b) 可知, Ni/USY、Ni/ZSM-5 和 Ni/SiO₂ 三种催化剂的孔径较小, 集中在 2~4 nm; Ni/Al₂O₃ 催化剂的孔径较大且分布较广, 集中在 3~30 nm; 分子筛 SBA-15 和催化剂 Ni/SBA-15 的孔径均集中分布在 6~12 nm, 但 SBA-15 引入 Ni 后, 孔径分布明显左偏, 表明活性金属 Ni 成功负载到分子筛的有序介孔内, 堵塞了部分孔径, 导致孔径变小。表 1 列出了自制 SBA-15 分子筛和不同载体负载 Ni 催化剂的组织参数, 其中比表面积、孔径、金属 Ni 的颗粒直径是催化剂的重要参数, 直接影响了反应物在催化剂表面的活性和扩散速率, 进而影响反应速率。由表 1 可知, SBA-15 和 Ni/SBA-15 的比表面积较大、金属 Ni 颗粒小, 因而在 BYD 加氢反应时, Ni/SBA-15 催化剂的催化活性更高, 同时, 具有较大的孔容和适宜的介孔孔径, 有利于反应物在其表面进行较快的扩散。

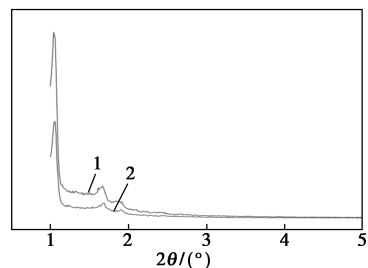
表 1 自制 SBA-15 和不同载体负载镍催化剂的组织参数

催化剂	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_p/nm	$D_{Ni}^{①}/nm$
SBA-15	474.6	1.0	9.1	—
Ni/SBA-15	382.1	1.0	8.2	9.8
Ni/USY	615.0	0.4	2.9	14.5
Ni/ZSM-5	402.5	0.4	3.1	14.2
Ni/Al ₂ O ₃	123.8	0.5	13.6	4.0
Ni/SiO ₂	4.3	0.1	3.3	13.7

注: ①根据 Scherrer-Warren 方程, 通过 Ni(111) 的展宽确定了镍晶粒的平均尺寸。

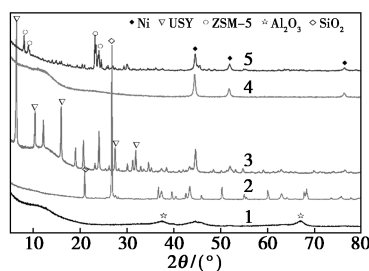
3.2 XRD 分析

不同载体负载镍催化剂的小角和广角 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 自合成的 SBA-15 在 2θ 为 0.73、1.38、1.61° 处的 3 个衍射峰分别对应 SBA-15 的 (100)、(110)、(200) 晶面, 是典型的二维六方介孔结构^[24]。虽然负载金属 Ni 之后 SBA-15 的特征峰强度有明显的下降, 但其六方介孔结构并没有被破坏。



1—SBA-15; 2—Ni/SBA-15

(a) 小角 XRD 图



1—Ni/Al₂O₃; 2—Ni/SiO₂; 3—Ni/USY; 4—Ni/SBA-15;

5—Ni/ZSM-5

(b) 广角 XRD 图

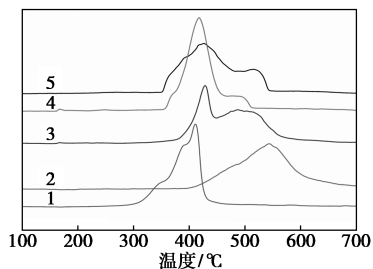
图 2 不同载体负载镍催化剂的小角和广角 XRD 图

从图 2(b) 中可以看出, 采用不同载体制备的催化剂, 2θ 为 45.0、52.2、77.1° 处存在 Ni 的衍射峰; 2θ 为 37.5、67.0° 处存在 Ni/Al₂O₃ 的衍射峰; 同时, Ni/USY、Ni/ZSM-5 和 Ni/SiO₂ 三种催化剂分别存

在 USY、ZSM-5 和 SiO_2 载体的衍射峰;其中 Ni/USY 和 Ni/ SiO_2 的衍射峰更强、更尖锐。结合表 1 用 Scherer 公式计算各催化剂的平均 Ni 晶粒尺寸和 Ni(111) 的最强衍射峰,结果表明: Ni/USY、Ni/ZSM-5 和 Ni/ SiO_2 的 Ni 结晶度较高,金属分散度较弱。

3.3 H_2 -TPR 表征

为了进一步探究催化剂载体与金属 Ni 之间的相互作用强度,对不同载体制备的催化剂进行了 H_2 -TPR 测试,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,所有催化剂均在 430°C 左右存在 1 个属于外表面 NiO 还原峰的耗氢峰^[25]。对于 Ni/ZSM-5 催化剂,其耗氢峰主要集中在 NiO 的易还原区, 430°C 附近,该区域金属 Ni 与载体之间的相互作用力较弱,但在 500°C 附近存在 1 个强相互作用肩峰;测试结果表明, Ni/ Al_2O_3 有 1 个较为宽泛的耗氢峰($420\sim 650^\circ\text{C}$),说明 Ni/ Al_2O_3 催化剂中的 NiO 和 Al_2O_3 之间的相互作用力较强,且 NiO 较为分散,与 XRD 表征结果一致; Ni/ SiO_2 的耗氢峰主要集中在 420°C 左右的 NiO 易还原区,金属与载体之间的相互作用较弱,同时在 390°C 左右呈现 1 个较弱的肩峰。Ni/SBA-15 和 Ni/USY 存在 2 个还原峰,第 1 个为 440°C 附近的较为尖锐的还原峰,归属于相互作用强度中等的 NiO 还原峰;第 2 个还原峰位于温度为 $450\sim 570^\circ\text{C}$,面积较为宽泛,属于与 SBA-15 和 USY 载体有较强相互作用的 NiO 还原峰^[26-28]。



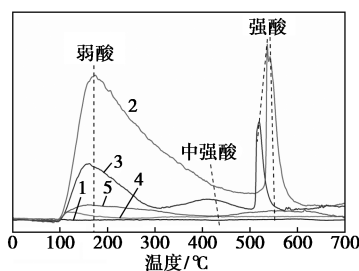
1—Ni/ SiO_2 ; 2—Ni/ Al_2O_3 ; 3—Ni/USY; 4—Ni/ZSM-5;
5—Ni/SBA-15

图 3 不同载体负载镍基催化剂的 H_2 -TPR 图

3.4 NH_3 -TPD 表征分析

不同载体负载镍基催化剂的 NH_3 -TPD 图如图 4 所示。由于各载体表面的酸中心与氨的结合能不同,故以化学吸附氨的脱附温度区间表示载体表面的酸强度:弱酸中心位于 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 区间,中强酸中心位于 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 区间,强酸中心大于 400°C 。由图 4 中可以看出, Ni/ SiO_2 没有酸性,是由于 SiO_2 属于纯硅型载体,本身就没有酸性,负载金属 Ni 后,对

催化剂的表面酸性并没有影响。同理,由于 SBA-15 为纯硅型分子筛,仅其表面的硅羟基基团存在微弱的酸性,所以 Ni/SBA-15 催化剂酸性极低,仅在 110°C 附近存在 1 个非常小的弱酸峰。对于其他 3 种催化剂来说,第 1 个脱附峰均出现在 170°C 附近,属于弱酸峰; Ni/ZSM-5 的第 2 个脱附峰出现在 420°C 左右,属于中强度酸峰; Ni/USY 和 Ni/ZSM-5 在 530°C 附近与 Ni/ Al_2O_3 于 550°C 的左右出现的脱附峰均属于强酸峰,其中, Ni/USY 的各吸收峰强度均是最高。结果表明, Ni/ SiO_2 和 Ni/SBA-15 没有酸性,而 Ni/USY 催化剂酸性最强。



1—Ni/ SiO_2 ; 2—Ni/ Al_2O_3 ; 3—Ni/ZSM-5; 4—Ni/SBA-15;
5—Ni/ Al_2O_3

图 4 不同载体负载镍基催化剂的 NH_3 -TPD 图

3.5 催化剂加氢性能评价

5 种 Ni 基催化剂在 120°C 、4 MPa 氢气压力下分别反应 4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 h 的 BYD 加氢活性评价数据如表 2 所示。从表 2 可以看出,各催化剂在不同反应时间条件下 BYD 的转化率均达到 99% 以上,但 BDO 的选择性存在很大的差异。在考察的反应时间内, Ni/ Al_2O_3 催化剂随着反应时间的延长, BDO 的选择性也在增加, 6.0 h 时达到最大值 56.0%。 Ni/ SiO_2 催化剂随着反应时间的延长, BDO 的选择性在考察时间内先减少后增加, 6.0 h 时达到最大值 69.5%。 Ni/ZSM-5、Ni/SBA-15 和 Ni/USY 催化剂随着反应时间的延长, BDO 的选择性均先增加后减少, Ni/ZSM-5 和 Ni/SBA-15 在 5.0 h 时分别达到最大值 60.1%、83.1%, Ni/USY 催化剂反应 5.5 h 时达到最大值为 83.1%。催化剂加氢评价结果表明, Ni/ZSM-5 和 Ni/USY 在反应 5.0 h 时 BDO 的选择性相对较低,而 Ni/SBA-15 在反应 5.0 h 时 BDO 的选择性达到了较高水平 83.1%。虽然 Ni/USY 催化剂在反应 5.5 h 时 BDO 的选择性也达到了 83.1%,但 Ni/USY 催化剂比 Ni/SBA-15 催化剂的反应时间长 0.5 h。同时,副产物 HTHF 的选择性比 Ni/SBA-15 催化剂在 BYD 选择性加氢制备 BDO 时的 HTHF 的选择性高 0.2%。结合催化剂活

性评价及各种表征结果可知,由于 Ni/SBA-15 具有较大的比表面积($382.1 \text{ m}^2/\text{g}$)、较高的金属 Ni 分散度($D_{\text{Ni}}=9.8 \text{ nm}$)和较大的孔径($6\sim 12 \text{ nm}$),在反应 5.0 h 时, BYD 达到 99.9% 的高转化率, BDO 有 83.1% 的高选择性,同时极低的酸强度也减少了 HTHF 等副产物的选择性。Ni/USY 催化剂在反应 5.5 h 时达到了和 Ni/SBA-15 反应 5.0 h 同样的 BDO 选择性,因为 Ni/USY 有最高的比表面积($615.0 \text{ m}^2/\text{g}$),但是由于其孔体积较小($0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$),不利于 Ni 进入孔道,活性金属 Ni 分布在载体表面,晶粒尺寸较大($D_{\text{Ni}}=14.5 \text{ nm}$),且传质阻力大于介孔,所以活性接近,而反应速率略低。Ni/ZSM-5 催化剂的比表面积与 Ni/SBA-15 接近,但是其孔体积较小($0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$),传质阻力大, BDO 选择性较低。Ni/SiO₂ 相较 Ni/SBA-15 虽然载体组分一致,但有序介孔明显提高了催化剂的比表面积,使活性组分更加分散、加氢性能更高。Ni/Al₂O₃ 催化剂的比表面积较小($123.8 \text{ m}^2/\text{g}$),且活性最低,说明载体和 Ni 之间的相互作用导致其加氢性能下降。因此,确定以 SBA-15 分子筛作为最佳载体制备的 Ni/SBA-15 催化剂的催化效果最佳: BYD 的转化率达到 99.9%, BDO 的选择性达到 83.1%。

表 2 5 种 Ni 基催化剂的 BYD 加氢活性评价数据

催化剂	反应时间/h	BYD 转化率/%	BDO 选择性/%	BED 选择性/%	HTHF 选择性/%
Ni/SiO ₂	4.0	99.9	44.8	55.1	0.1
	4.5	99.9	51.1	48.7	0.2
	5.0	99.9	37.2	62.5	0.3
	5.5	99.8	41.3	58.4	0.3
	6.0	99.9	69.5	30.3	0.2
Ni/Al ₂ O ₃	4.0	99.8	23.9	75.9	0.2
	4.5	99.8	32.2	67.5	0.3
	5.0	99.7	35.6	64.1	0.3
	5.5	99.9	33.4	66.2	0.4
	6.0	99.8	56.0	43.6	0.4
Ni/ZSM-5	4.0	99.8	4.7	94.7	0.6
	4.5	99.8	8.0	91.4	0.6
	5.0	99.7	60.1	39.7	0.2
	5.5	99.6	43.9	55.9	0.2
	6.0	99.9	26.3	73.6	0.1

Ni/USY	4.0	99.9	42.1	57.7	0.2
	4.5	99.7	45.8	54.1	0.1
	5.0	99.8	46.0	53.8	0.2
	5.5	99.9	83.1	16.6	0.3
	6.0	99.9	80.4	19.4	0.2
Ni/SBA-15	4.0	99.9	51.7	48.0	0.3
	4.5	99.9	78.7	21.2	0.1
	5.0	99.9	83.1	16.8	0.1
	5.5	99.9	80.3	19.4	0.3
	6.0	99.9	72.7	27.1	0.2

4 结论

将 USY、ZSM-5、SBA-15、Al₂O₃ 和 SiO₂ 五种不同载体采用等体积浸渍法制备镍基催化剂,以 BYD 一步加氢制 BDO 为探针反应,研究了一系列催化剂的加氢性能。结果表明,不同载体负载金属镍,由于研究的反应时间较长, BYD 的转化率差异并不明显,均达到 99% 以上,但是 BDO 的选择性有很大的差异,其主要影响因素是载体的孔结构和催化剂的表面酸性。结合催化剂活性评价及各种表征分析:在 BYD 一步加氢制备 BDO 时,由于 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/SiO₂ 两种催化剂的比表面积较小(分别为 $123.8, 4.3 \text{ m}^2/\text{g}$), BDO 的选择性较低; Ni/ZSM-5 和 Ni/USY 酸性较强, BED 更易临氢异构化生成 HTHF 副产物;相较之下 Ni/SBA-15 具有较大的比表面积($382.1 \text{ m}^2/\text{g}$)、较高的金属 Ni 分散度($D_{\text{Ni}}=9.8 \text{ nm}$)和适宜的孔径($6\sim 12 \text{ nm}$),在反应 5.0 h 时, BYD 的转化率达到 99.9%, BDO 的选择性达到 83.1%,同时极低的酸强度也减少了 HTHF 等副产物的选择性(0.1%)。因此,最终确定 Ni/SBA-15 为 BYD 在低温低压条件下一步加氢制备 BDO 的最佳催化剂。较工业上二段加氢简化了工艺条件,同时降低了氢气压力,操作更安全。

参考文献

- [1] Cukalovic A, Stevens C V. Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: A marriage of renewable resources and chemical technology [J]. *BiofuelS Bioprod Biorefining*, 2008, 2(6): 505-529.
- [2] Mckinney T, Devos J C, Ballard W B, et al. Mountain lion predation of translocated desert bighorn sheep in arizona [J]. *Wildlife Society Bulletin*, 2006, 34(5): 1255-1263.
- [3] Haas T, Jaeger B, Weber R, et al. New diol processes: 1,3-propanediol and 1,4-butanediol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005,

- 280(1):83-88.
- [4] Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(4): 1538-1558.
- [5] Firestone R A, Harris E E, Reuter W. Synthesis of pyridazine by diels-alder reactions with 4-methyl-5-alkoxy oxazoles [J]. *Tetrahedron*, 1967, 23(2): 943-955.
- [6] Xiuli S. Process technology assessment of 1,4-butanediol [J]. *Chemical Engineering*, 2006, 34(7): 67-70.
- [7] 李雅丽. 1,4-丁二醇生产技术进展 [J]. *石油化工*, 1999, 28(10): 711-715.
- [8] 王俐. 1,4-丁二醇生产技术进展 [J]. *石油化工*, 2001, 30(7): 558-562.
- [9] 任勇, 袁涛, 刘德蓉, 等. Pd-Cu/Fe₃O₄@C 催化 1,4-丁炔二醇选择性加氢的研究 [J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(11): 1686-1692.
- [10] Shu M, Shi C, Yu J, *et al.* Efficient selective hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol to 2-butene-1, 4-diol by silicon carbide supported platinum catalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(2): 327-331.
- [11] Li H M, Wang X K, Chen X, *et al.* A schiff base modified Pd catalyst for selective hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol to 2-butene-1, 4-diol [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(8): 2150-2157.
- [12] Gao X L, Mo W L, Ma F Y, *et al.* Effects of a forming process on the properties and structure of RANEY (R)-Ni catalysts for the hydrogenation of 1, 4-butanediol [J]. *RSC Advance*, 2020, 10(10): 5516-5524.
- [13] Tanielyan S, Schmidt S, Marin N, *et al.* Selective hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol to 1, 4-butanediol over particulate Raney(A(R)) Nickel catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 2010, 53(15-18): 1145-1149.
- [14] Berguerand C, Yuranov I, Cardenas-Lizana F, *et al.* Size-controlled Pd nanoparticles in 2-butyne-1, 4-diol hydrogenation: Support effect and kinetics study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(23): 12250-12259.
- [15] Li H T, Zhao Y X, Gao C G, *et al.* Study on deactivation of Ni/Al₂O₃ catalyst for liquid phase hydrogenation of crude 1,4-butanediol aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181: 501-507.
- [16] Wang C Z, Tian Y N, Wu R F, *et al.* Bimetallic synergy effects of phyllosilicate-derived NiCu@SiO₂ catalysts for 1, 4-butanediol direct hydrogenation to 1, 4-butanediol [J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(19): 4777-4787.
- [17] Feng J T, Wang H Y, Evans D G, *et al.* Catalytic hydrogenation of ethylanthraquinone over highly dispersed eggshell Pd/SiO₂-Al₂O₃ spherical catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 382(2): 240-245.
- [18] Liu L, Li H, Wang C, *et al.* Effect of Supports on the hydrogenation of 1, 4-butanediol over supported Ni catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2018, 32(2): 99-106.
- [19] 梁旭, 李海涛, 张因, 等. 载体孔结构对丁炔二醇二段加氢 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂加氢性能的影响 [J]. *分子催化*, 2009, (3): 209-214.
- [20] Ortega-Dominguez R A, Vargas-Villagran H, Penalzo-Orta C, *et al.* A facile method to increase metal dispersion and hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalysts [J]. *Fuel*, 2017, 198: 110-122.
- [21] 任靖, 曹光伟, 王安杰, 等. 以 SBA-15 为载体担载 Ni-Mo 制备深度加氢脱硫催化剂 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2008, 24(5): 503-508.
- [22] Setiabudi H D, Chong C C, Abed S M, *et al.* Comparative study of Ni-Ce loading method: Beneficial effect of ultrasonic-assisted impregnation method in CO₂ reforming of CH₄ over Ni-Ce/SBA-15 [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 745-753.
- [23] 林伟, 田辉平, 王磊, 等. 不同分子筛负载镍催化剂的正辛烷异构化和芳构化性能 [J]. *石油炼制与化工*, 2012, 43(7): 12-15.
- [24] Zhao, Feng, Huo, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science (New York, NY)*, 1998, 279(5350): 548-552.
- [25] Wang N, Chu W, Zhang T, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 19-30.
- [26] Nichele V, Signoretto M, Menegazzo F, *et al.* Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111: 225-232.
- [27] Liu H C, Wang H, Shen J G, *et al.* Preparation, characterization and activities of the nano-sized Ni/SBA-15 catalyst for producing CO_x-free hydrogen from ammonia [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 337(2): 138-147.
- [28] 张静, 左童久, 陆江银, 等. 分子筛镍基催化剂对 1,4-丁炔二醇加氢制 1,4-丁烯二醇催化性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2021, 9: 25-30. ■

(上接第 199 页)

- [14] 闫磊, 于丽梅, 申茂昌, 等. Brønsted 酸性离子液体催化双酚苄的合成 [J]. *精细化工*, 2019, 36(7): 1357-1363.
- [15] 魏佳伦, 于丽梅, 闫磊, 等. 用于双酚苄合成的离子液体催化剂的制备 [J]. *现代化工*, 2022, 42(5): 206-211.
- [16] Lei Y, Yu L, Shen M, *et al.* Condensation of 9-fluorenone and phenol using an ionic liquid and a mercapto compound synergistic catalyst [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(39): 15700-15705.
- [17] Maus D, Grandjean A, Jung G. Toward magic photoacids: Proton transfer in concentrated sulfuric acid [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(46): 9025-9030.
- [18] Moser M, Schneider R, Behnke T, *et al.* Ellman's and aldrithiol assay as versatile and complementary tools for the quantification of thiol groups and ligands on nanomaterials [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(17): 8624-8631.
- [19] Van De Vyver S, Helsen S, Geboers J, *et al.* Mechanistic insights into the kinetic and regiochemical control of the thiol-promoted catalytic synthesis of diphenolic acid [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12): 2700-2704. ■