



厦门大学学报(自然科学版)  
*Journal of Xiamen University(Natural Science)*  
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

## 《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 1,4-丁炔二醇温和条件下 PdNi 基加氢催化剂的研究  
作者: 郭家威, 张蕾, 南军, 叶松寿, 郑进保, 陈秉辉  
收稿日期: 2018-11-26  
网络首发日期: 2019-04-29  
引用格式: 郭家威, 张蕾, 南军, 叶松寿, 郑进保, 陈秉辉. 1,4-丁炔二醇温和条件下 PdNi 基加氢催化剂的研究[J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版).  
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190428.1131.010.html>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 1,4-丁炔二醇温和条件下 PdNi 基加氢催化剂的研究

郭家威<sup>1</sup>, 张蕾<sup>1</sup>, 南军<sup>2</sup>, 叶松寿<sup>1</sup>✉, 郑进保<sup>1</sup>, 陈秉辉<sup>1</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005;

2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

✉通信作者 : yess@xmu.edu.cn

**摘要** 鉴于丁炔二醇加氢制丁二醇的生产工艺一般涉及高压/高温, 以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或碳纳米管 (CNTs) 为载体, 研发了近室温近常压下 1,4-丁炔二醇的 Pd (Ni) 基催化剂的加氢性能及其结构特征。结果发现, 双金属 PdNi 基催化剂可以实现丁炔二醇的完全转化。对于产物丁二醇的选择性, 还原法制备的 PdNi/CNTs 仅达 60.6%, 而浸渍法制备 PdNi/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 PdNi/CNTs 则可达 89.1% 和 98.9%。X 射线衍射 (XRD)、氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 及透射电镜 (TEM) 等表征结果表明, 具有合适相互作用、合金形式 (部分) 以及高度分散的 Pd-Ni 物种对丁炔二醇加氢具有重要作用, 有利于反应中间产物丁烯二醇进一步加氢至丁二醇。而 CNTs 具有较优的储氢能力, 以 CNTs 为载体有利于提高 PdNi 基催化剂表面的氢浓度, 进而促进丁烯二醇加氢。

**关键词** 1,4-丁炔二醇; 1,4-丁二醇; 加氢; PdNi 催化剂; 碳纳米管

中图分类号 O 643.3

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201811046

## The investigation on the PdNi based catalysts for 1,4-butyne diol hydrogenation under mild condition

GUO Jiawei<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>, NAN Jun<sup>2</sup>, YE Songshou<sup>1</sup>✉,

ZHENG Jinbao<sup>1</sup>, CHEN Binghui<sup>1</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China )

**Abstract** The production of 1,4-butanediol (BDO) from 1,4-butyne diol (B3D) is usually under high pressure or high temperature. In this study, however, B3D hydrogenation was made under close to room temperature and atmospheric pressure with the Pd(Ni) catalyst supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CNTs. The results demonstrate that B3D hydrogenation can be accomplished with PdNi bimetallic catalysts. BDO selectivity just achieved 60.6% for PdNi/CNTs synthesized with chemical reduction, while it increased to 89.1% and 98.9% for PdNi/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PdNi/CNTs catalysts prepared with impregnation. The characterization results from XRD, H<sub>2</sub>-TPR and TEM show that the high-dispersed Pd-Ni species, partially composed of alloy and with suitable interactions, play a vital role in B3D hydrogenation, and they improve the ability of hydrogenation of 1,4-butyne diol (B2D) to BDO. Also, the CNTs with excellent hydrogen-storage performance, possibly leading to the increase of hydrogen species concentration on the surface of catalyst, promotes the hydrogenation of B2D to BDO.

**Key words** 1,4-butyne diol; 1,4-butanediol; hydrogenation; PdNi catalysts; carbon nanotubes

1,4-丁二醇 (BDO) 是一种应用广泛的有机和精细化工原料, 可以生产聚氨酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚四亚甲基乙二醇醚等产品, 是医药、化工等工业不可或缺的基本有机原料<sup>[1]</sup>。截至

收稿日期: 2018-11-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (20720170029)

网络首发时间: 2019-04-29 13:22:33 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190428.1131.010.html>

2017年2月,全球BDO总产能为399万t,而中国大陆的产能已达207.9万t。而且,BDO生产技术主要源于巴斯夫、三菱化学、国际特品公司(ISP)等<sup>[2]</sup>。

目前,BDO的生产工艺包括炔醛法工艺<sup>[1, 3-5]</sup>、丁二烯法工艺<sup>[6]</sup>、环氧丙烷(丙烯醇法)<sup>[7]</sup>以及顺酐法<sup>[8]</sup>。鉴于我国“多煤”的能源特点,国内建设的BDO生产工艺大部分采用以乙炔和甲醛为原料的炔醛法(Reppe法),其中丁炔二醇加氢制BDO是炔醛法的重要过程之一。原有的生产工艺中,粗丁炔二醇(B3D)溶液加氢制备BDO的反应压力高达30 MPa,反应温度为70~140 °C<sup>[3]</sup>。该法存在乙炔分压高易引起爆炸,及乙炔易聚合导致催化剂失活等缺点。后续改良的Reppe法主要有BASF工艺、Linde/Yukong工艺、ISP工艺、INVISTA工艺以及国内山西三维改进的Reppe法工艺<sup>[1]</sup>。这些工艺均采用高压工艺(12~33 MPa)和雷尼镍或负载型的镍基催化剂,反应温度一般在100~200 °C。

悬浮床或淤浆床反应工艺一般采用雷尼镍催化剂。该催化剂通过不完全碱处理可以提高其机械强度,可用于高温、高压的固定床反应器<sup>[2]</sup>。随后,人们尝试往雷尼镍催化剂添加第二组分如Cu、Mo、Cr以提高丁炔二醇的加氢速率及BDO的选择性<sup>[9-11]</sup>。负载型的镍基催化剂在B3D二段加氢工艺中也备受欢迎。GAF公司开发以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、活性炭、硅酸镁、硅铝氧化物等为载体的Ni/Cu/Mn催化剂<sup>[12, 13]</sup>。BASF公司也开发了以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>为复合载体,添加Ni、Cu、Mn、Al等至少一种元素作为活性组分的高温高压加氢催化剂<sup>[14]</sup>。ISP工艺中采用 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载的Ni/Cu/Mn催化剂,并应用于该工艺中的二段高压加氢<sup>[15]</sup>。综上,B3D加氢制BDO主要集中于Ni基催化剂。而贵金属如Pd基催化剂的加氢产物多涉及丁烯二醇(B2D)的合成<sup>[4]</sup>。

综上,B3D加氢过程,特别是二段加氢工艺,往往涉及高压反应,且技术多依赖国外大公司。本研究根据B3D加氢反应的特点,以碳纳米管(CNTs)和 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,以贵金属-非贵金属为催化剂的活性组分,研究催化剂的构效关系,以期开发反应条件温和且高效的加氢催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

水合肼、氯化钯、氯化镍和氢氧化钠均为分析纯试剂,均购自国药集团化学试剂有限公司。使用时,先将氯化钯和氯化镍配制成溶液。PdCl<sub>2</sub>溶液的配制:一定量的氯化钯固体粉末溶于适量体积的水,用1 mol/L盐酸调pH=1~2;NiCl<sub>2</sub>溶液的配制:一定量的氯化镍固体与小烧杯中,加入适量的去离子水,充分溶解。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 单金属催化剂的制备

采用常规浸渍法制备单金属Pd催化剂。制备过程如下:称取2 g的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CNTs固体粉末,加入适量的0.02 g/mL氯化钯溶液的烧杯中,搅拌1 h后过滤、烘干、500 °C焙烧,制得相应的催化剂。根据载体的不同,制得的催化剂分别记为1%Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和1%Pd/CNTs。使用前催化剂在氢气氛围、300 °C下还原3 h。

#### 1.2.2 双金属催化剂制备

采用分步浸渍法制备双金属PdNi催化剂。制备过程如下:分别称取2 g的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和(CNTs)固体粉末,加入适量的氯化钯和氯化镍溶液,其余步骤同1.2.1,制得的催化剂分别记为1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IMP)和1%Pd1%Ni/CNTs(IMP)。

运用了化学还原法和化学置换法结合的制备方法<sup>[16]</sup>,合成PdNi双金属催化剂:取2.5 g载体于锥形瓶中,加所需量的水、氢氧化钠和25 mL水合肼,搅拌1 h后加入所需量的0.1 mol/L氯化镍前驱盐溶液,搅拌1 h后过滤、烘干,然后再加入0.02 g/mL氯化钯溶液,搅拌1 h后过滤、60 °C烘干6 h,10% H<sub>2</sub>/90% N<sub>2</sub> 300 °C焙烧3 h,制得的催化剂分别记为1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CR)和1%Pd1%Ni/CNTs(CR)。上述金属比例均为投料质量百分数,实际含量通过ICP测定,详见表2。

### 1.3 催化剂的评价方法

以 75 mL 耐压反应釜为评价装置来测试催化剂的加氢活性。反应釜中的评价条件基本如下：0.4 g 淡黄色 B3D 片状固体溶于 20 mL 去离子水、0.2 g 催化剂，控制相应的反应温度、压力，每隔 0.5 h 取样 1 次。

反应产物用岛津气相色谱 (GC 2014C) 的 FID 检测器进行分析。B3D 的转化率以及产物 B2D、BDO 的选择性计算公式如下：

$$X = \frac{\sum_i^n f_i A_i}{f_{B3D} A_{B3D} + \sum_i^n f_i A_i} \times 100\%, (1)$$

$$S_{B2D} = \frac{f_{B2D} A_{B2D}}{\sum_i^n f_i A_i} \times 100\%, (2)$$

$$S_{BDO} = \frac{f_{BDO} A_{BDO}}{\sum_i^n f_i A_i} \times 100\%. (3)$$

其中， $X$  为 B3D 的转化率， $S_{B2D}$  和  $S_{BDO}$  分别为 B2D 和 BDO 的选择性， $A$  为各物种的峰面积， $f$  为校正因子， $i$  为产物， $n$  为产物总个数。

### 1.4 催化剂的物化性能表征

样品的物相结构分析在 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪上完成，Cu 靶， $K\alpha$  辐射，工作电压 35 kV，工作电流 20 mA，扫描速度 10 (°)/min，扫描范围 10°~90°；以 Micromeritics 公司生产的 TriStar II 3020 自动物理吸附仪 (氮气吸脱附) 测定催化剂的织构特征；利用 Micromeritics 仪器公司生产的 Auto Chem II 2920 自动程序升温化学吸附仪，使用 5%  $H_2$ -95% Ar 进行氢气程序升温还原 ( $H_2$ -TPR)，分析催化剂的氧化还原特性。使用 JEM1400 透射电镜获取催化剂的纳米颗粒大小、形貌与晶格参数等信息，加速电压为 300 kV (200 kV)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单金属 Pd 基催化剂的加氢活性

以  $\alpha$ - $Al_2O_3$  和 CNTs 为载体，运用常规渍法制备 1%Pd 和 1%Ni 催化剂，并对其 B3D 加氢反应性能的初步探究。如表 1 所示。在反应温度为 30 °C，反应压力为 0.2 MPa 下反应 1 h 后，1%Pd/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  催化剂对 B3D 的转化率仅为 16.9%，即使反应 3 h 后，B3D 的转化率也仅达到 59.3%，而且反应产物也仅停留在 B2D；而 1%Pd/CNTs 则可以较快对 B3D 完全加氢，在反应 1 h 内即可转化 89.6%，3 h 可以实现完全转化。尽管反应产物含有 B2D 进一步加氢的产物 BDO，但是 BDO 的选择性仍有待提高。而单金属 Ni 基催化剂几乎没有活性。因此本研究以提高 BDO 的转化率和选择性为目标，研究以  $\alpha$ - $Al_2O_3$  或 CNTs (重点研究 CNTs) 为载体及不同制备方法所得的双金属催化剂的性能。

表1 负载于不同载体的Pd和Ni催化剂的B3D加氢活性

Tab. 1 The catalytic performance of Pd-based catalysts supported on different supports for B3D hydrogenation

催化剂	反应时间/h	选择性/%			B3D 转化率/%	
		正丁醇	2-羟基四氢呋喃	BDO	B2D	
1%Pd/ $\alpha$ - $Al_2O_3$	1	0	0	0	100	16.9
	3	0	0	0	100	59.3
1%Pd/CNTs	1	0	0	4.6	95.4	89.6
	3	1.8	3.1	10.5	84.6	100
1%Ni/ $\alpha$ - $Al_2O_3$	10	0	0	0	0	0
1%Ni/CNTs	4	34.86	0	0	65.14	2.1

注：反应条件为 0.2g 催化剂，20mL 反应液 (0.4g B3D 溶解于 20mL 去离子水)， $H_2$  压力 0.2 MPa，反应温度 30 °C。

### 2.2 Pd-Ni 双金属的加氢活性

以浸渍法和化学还原法分别制备了 1%Pd1%Ni/CNTs(IMP) 和 1%Pd1%Ni/CNTs(CR)。活性评价结果 (图 1) 表明：1%Pd1%Ni/CNTs(CR) 在反应 1 h 内实现 B3D 的完全加氢转化，此时 BDO 的选择性

达到 56.6%，反应 1.5 h 后产物的分布基本保持稳定，即 BDO、2-羟基四氢呋喃、正丁醇的选择性分别介于 58.9%~60.6%、24.0%~24.7%、15.1%~16.8%。此时 BDO 的选择性仍较低。不同于还原法制备的催化剂，浸渍法制备的 1%Pd1%Ni/CNTs(IMP) 催化剂，同样在 1h 内完全转化 B3D，而且在反应 3 h 后 BDO 的选择性可以达到 98.71%，且副产物仅有 1.29% 的正丁醇。

为了便于比较，本研究也制备了 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP)。结果表明，该催化剂的加氢活性稍弱，反应 1 h 仅实现 B3D 的部分转化，转化率为 58.75%。此外，反应 3 h 后其产物分布亦基本保持稳定，但此时的 BDO 选择性不高于 90% (图 1)。可见，无论是 CNTs 或  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 PdNi 基催化剂的催化加氢活性确实优于单金属 Pd 基催化剂的；而且，载体以 CNTs 为佳，制备方法以浸渍法为优。下面进行相应的表征以期揭示构效关系。

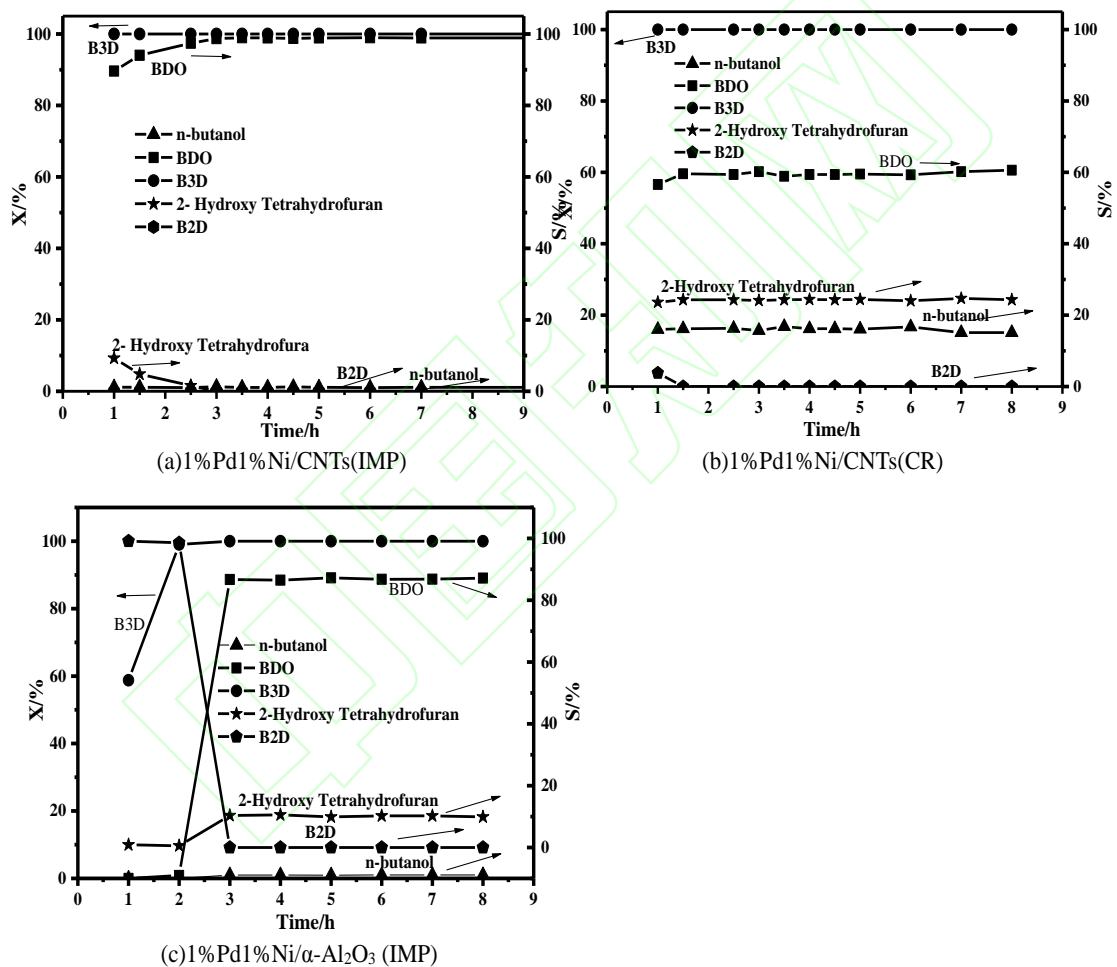


图 1 PdNi 双金属催化剂的 B3D 加氢活性  
Fig 1 The catalytic activity of PdNi bimetallic catalysts for B3D hydrogenation

### 2.3 催化剂的组成及载体的结构特征

利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)进行测量对所制备的催化剂进行金属组分含量的测定，结果如表 2 所示。

表2 不同催化剂的金属负载量  
Tab. 2 Metal loading of different catalysts %

催化剂	Pd 理论负载量	Pd/Ni 的实际负载量
PdNi/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CR)	1	0.083/0.022
PdNi/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (IMP)	1	0.62/0.74
PdNi/CNT(CR)	1	0.54/0.54
PdNi/CNT(IMP)	1	0.57/0.82

注：实际负载量采用 ICP 测定。

以氮气吸脱附实验表征  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CNTs 负载 Pd 基催化剂的织构特征。结果发现，尽管  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积和孔容较小，但它和 CNTs 均存在较大的介孔，负载金属后的催化剂与载相比并未发生明显的变化。结合金属负载量较低（仅 1%），可以推测，上述两种载体对反应物/产物的扩散影响较弱。

表3 负载于不同载体的Pd基催化剂的织构特征  
Tab. 3 Texture property of different Pd based catalysts

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.7	0.08	48.1
1%Pd-1%Ni/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (IMP)	21.4	0.12	25.8
1%Pd/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (IMP)	18.0	0.21	58.8
CNTs	87.4	0.37	19.5
1%Pd-1%Ni/CNTs(IMP)	70.4	0.32	18.7
1%Pd-1%Ni/CNTs(CR)	72.9	0.33	20.6
1%Pd/CNTs(IMP)	76.5	0.34	19.3

## 2.4 催化剂的晶相特征

图 2 为单双金属催化剂的 XRD 表征谱图。所有催化剂均事先进行了预还原。在  $2\theta$  为 44.4°、51.7°、76.3°的特征衍射峰分别对应金属镍的 Ni(111)、Ni(200)、Ni(220)晶面，而  $2\theta$  为 37°、42.9°、62.1°特征衍射峰分别对应的是 NiO(111)、NiO(200)、NiO(220)晶面<sup>[17]</sup>。 $2\theta$  为 40.1°、46.3°、68.2°的特征衍射峰则是 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)晶面<sup>[18]</sup>。根据谢乐公式计算结果发现，1%Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IMP)的 Pd 金属粒径相对较大（17.5 nm），这可能与其比表面较小有关。但是，1%Pd/CNTs(IMP)的金属粒径则较小，约 2.7 nm。

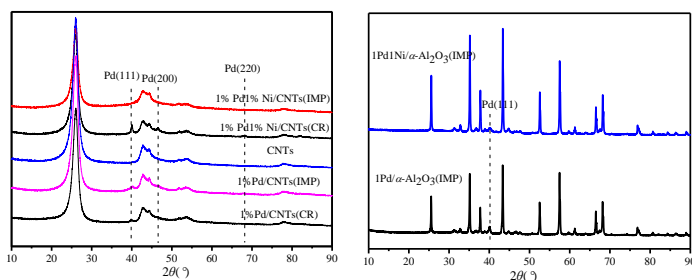


图 2 Pd 基和 PdNi 基催化剂的 XRD 谱图  
Fig.2 XRD patterns of PdNi and Pd catalysts

对比载体 CNTs 的 XRD 谱图可见, 1%Pd/CNTs (IMP) 和 1%Pd/CNTs (CR) 均存在  $2\theta$  为  $39.9^\circ$ 、 $46.5^\circ$ 、 $68.19^\circ$  的特征衍射峰, 对应于 Pd(111)、Pd(200)晶面。同样, 1%Pd1%Ni/CNTs (CR) 催化剂也存在 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)晶面对应的特征衍射峰, 分别在  $2\theta$  为  $40.09^\circ$ 、 $46.5^\circ$ 、 $68.19^\circ$  处。而 1%Pd1%Ni/CNTs (IMP) 催化剂并没有发现任何对应于 Pd 金属各晶面的特征衍射峰, 这说明 Pd 金属颗粒在该催化剂表面均匀分散。此外, 1%Pd1%Ni/CNTs (CR) 和 1%Pd1%Ni/CNTs (IMP) 催化剂均没有发现明显的 Ni 金属组分的特征衍射峰。该现象可以归因于 Ni 金属组分在催化剂表面分散均匀。这与 1%Pd1%Ni/CNTs (IMP) 催化剂的 SEM 的 EDX-Mapping 分析结果一致 (图 3)。对比两种单金属和两种双金属催化剂的特征衍射峰强弱可以发现, 以不同形式负载 Ni 组分会造成金属分散度上的差异。与还原法制备的双金属 PdNi 催化剂相比, 以分步浸渍制备的 PdNi 双金属催化剂金属分散更均匀, 其金属分散度有较大的提高。

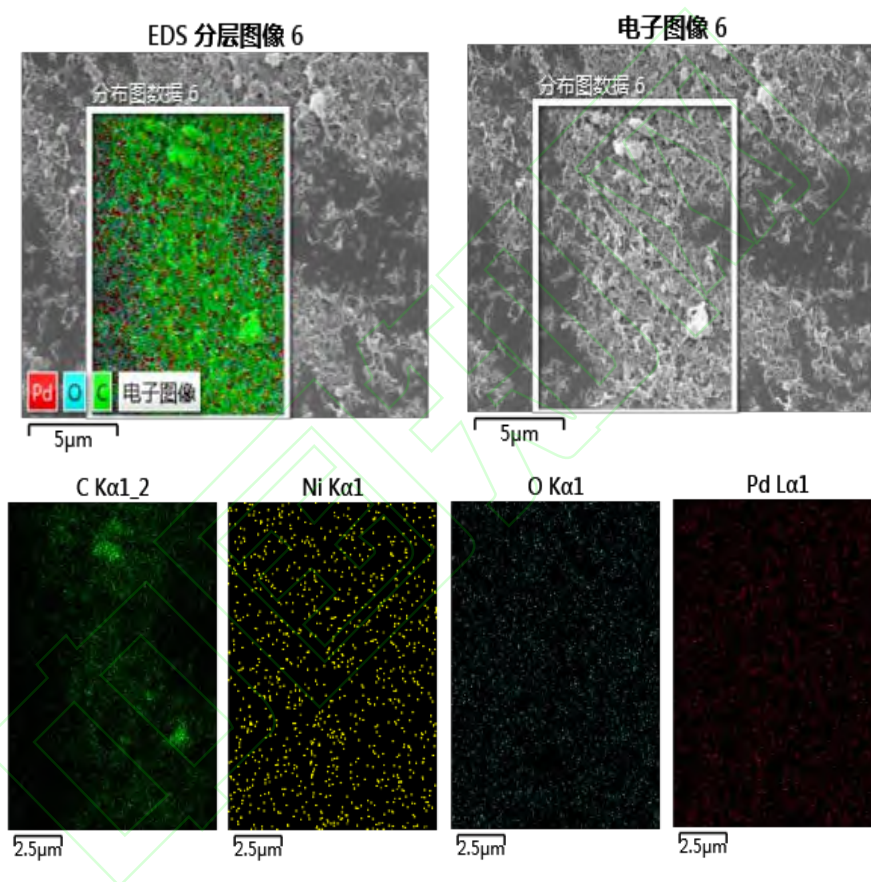


图 3 1%Pd-1%Ni/CNTs (IMP) 催化剂的 SEM 及 EDX 图  
Fig.3 SEM image and EDX-mapping of the 1%Pd-1%Ni/CNTs (IMP) catalyst

另外, 值得注意的是, 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP) 和 1%Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP) 催化剂均在  $2\theta$  为  $40.09^\circ$  出现了 Pd(111)的特征衍射峰, 而单金属的衍射峰强度要大于双金属的衍射峰强度, 这说明, 单金属催化剂的 Pd 晶粒尺寸大于双金属催化剂, 后者的金属分散性要优于前者。显然, 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP) 催化剂的 Pd 分散性不如 1%Pd1%Ni/CNTs (IMP) 催化剂的 Pd 分散性。结合图 1(a)和图 1(c)的活性结果, 可以推测 Pd、Ni 组分的分散及相互作用将影响 BDO 的选择性。因此, 下面对 Pd、Ni 组分的相互作用进一步表征。

### 2.5 催化剂的还原性能及金属特征

图 4 为 Pd 基或 PdNi 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果。可以看到, 还原法制备的 1%Pd1%Ni/CNTs(CR)催化剂存在 4 个特征峰。位于  $75^\circ\text{C}$  的倒峰可以归属为有利于完全加氢的  $\beta$ -PdH

物种的分解峰<sup>[18, 19]</sup>, 位于 150°C 特征峰归属为 PdO 或 NiO 物种由于氢溢流效应的还原峰, 由于碳纳米管载体是一种较优的储氢材料, 经过离子处理的碳纳米管更是能在温和的条件下吸附储存大量的氢气。因此位于 365°C 的倒峰, 很有可能是由于 CNTs 的存在带来的氢气反溢流现象。而 600 °C 的特征峰则归属为碳纳米管参与甲烷化反应造成<sup>[20-22]</sup>。

而浸渍法制备的 1%Pd1%Ni/CNTs(IMP) 催化剂存在 3 个明显的还原峰, 分别位于 126、250 和 550 °C。同样地, 高温区 550 °C 的氢气消耗峰可能是由于碳纳米管参与甲烷化反应造成<sup>[20-22]</sup>。而 PdO 转化成 Pd<sup>0</sup> 的还原温度介于 126 °C 左右<sup>[18, 23-26]</sup>, 同时 NiO 的还原温度向低温区偏移, 即 NiO 还原峰峰顶温度从 300 °C 以上<sup>[18]</sup>移至 250 °C 附近。浸渍法制备的 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP) 催化剂于 283 °C 处也存在强还原峰, 相对于单金属催化剂而言 (S2), NiO 的还原峰从 415°C 移至 283°C。因此, 可以推测, 1%Pd1%Ni/CNTs(IMP) 和 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP) 催化剂的 Pd 与 Ni 金属组分之间存在相互作用或形成合金<sup>[18, 22, 23]</sup>。

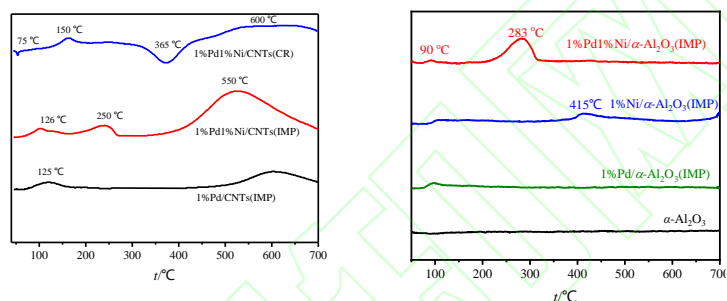


图 4 Pd 基或 PdNi 基催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 表征图  
Fig 4 H<sub>2</sub>-TPR profiles of Pd-based or PdNi catalysts

为此, 本文对 1%Pd1%Ni/CNTs(IMP) 和 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP) 催化剂进行 TEM 表征。由于 CNTs 的干扰, 1%Pd1%Ni/CNTs(IMP) 难以拍到高分辨的金属颗粒, 无法精确统计催化剂表面金属离子的粒径分布情况, 因此此处并未列出 1%Pd1%Ni/CNTs(IMP) 催化剂的 TEM 图。SEM 图可见 1%Pd1%Ni/CNTs(IMP) 催化剂的 Pd、Ni 物种较均匀分散 (图 3)。本研究也采用 TEM 方法对 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP) 催化剂的颗粒进行表征 (图 5), 结果发现其粒径分布大约在 14.3nm, 并且从 HRTEM 图观测到, 其存在间距为 0.210~0.213 nm 的晶格条纹。根据催化剂的金属组分, 可以判定浸渍法制备的 PdNi 基催化剂确实存在 Pd-Ni 合金相。

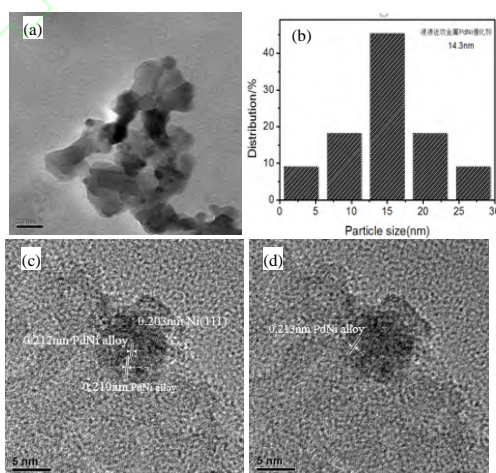


图 5 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IMP) 催化剂的 TEM 图和粒径分布  
Fig.5 TEM images and particle size distribution of 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IMP) catalyst



## 2.6 构效关系分析

分步浸渍法制备的 1%Pd1%Ni/CNTs(IMP) 催化剂在 100% 转化率的条件下, 可以达到 98% 以上的 BDO 选择性。反观 1%Pd1%Ni/CNTs(CR) 催化剂, 同等条件下产物 BDO 的选择性仅能达到 59% 左右。结合二者的 XRD 和  $H_2$ -TPR 结果, 1%Pd1%Ni/CNTs (IMP) 催化剂中 PdNi 双金属间的相互作用、合金形式及高分散性影响 Pd-Ni 物种的电子状态, 有利于增强对底物 B3D 和中间产物 B2D 的吸附, 以避免其他副反应的发生<sup>[27-29]</sup>。Kesmodel 等<sup>[30]</sup>曾发现催化剂多位点或高压的反应过程有利于产生含碳中间体物种, 该物种由于易转化, 难以直接检测, 普遍被认为有利于三键直接加氢生成单键产物。而以  $\alpha$ - $Al_2O_3$  为载体制备的 PdNi 催化剂的催化活性及结构表征结果获得了类似的结论。

1%Pd/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  (IMP) 和 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  (IMP) 均能够快速转化 B3D (表 1 和图 1(c))。根据产物分布可知, 1%Pd/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  (IMP) 不能实现 B2D 的进一步加氢, 而 1%Pd1%Ni/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  (IMP) 则可以在 B2D 产物选择性接近 100% 时, 将 B2D 进一步转化为 BDO, 尽管 BDO 的选择性最高仅能达到 89% 左右。这说明 PdNi 双金属间的相互作用及部分合金形式有利于第一步加氢产物 B2D 的进一步转化。

根据上述分析可知, 两种载体  $\alpha$ - $Al_2O_3$  和 CNTs 运用分步浸渍方法制备的双金属催化剂 PdNi 催化剂均能够将 B3D 完全转化, 其中 CNTs 作为载体的催化剂 BDO 选择性高达 98%, 而  $\alpha$ - $Al_2O_3$  作为载体的催化剂 BDO 选择性仅有 89%, 这说明 CNTs 载体确实有利于 B2D 向 BDO 转化。文献表明氢浓度(或者分压)提高有助于提高反应速率以及加氢产物的生成, 而 CNTs 较好的储氢能力则有利于提高催化剂表面的氢分压, 从而有助于加氢产物的生成, 提高催化剂加氢活性<sup>[31-34]</sup>。可见, 由于 CNTs 具有较优异的储氢性能, CNTs 负载的高度分散的 Pd (Ni) 物种对 B3D 或 B2D 的反应速率大幅度提高, 即在动力学上有利于完全加氢产物 BDO 的生成<sup>[35]</sup>。这也进一步说明催化剂表面的氢浓度对 B3D 完全加氢形成 BDO 具有重要影响<sup>[34, 35]</sup>。结合 1%Pd1%Ni/CNTs(CR) 的活性数据可知, 高分散的 Pd-Ni 活性组分可能与 CNTs 起到协同作用。

总之, Pd-Ni 物种(特别是合金)高分散于 CNTs 载体表面, 将可以高效活化 B3D 以及 B2D, 而 CNTs 较优异的储氢性能有利于提高 PdNi 基催化剂表面的氢浓度。而且, CNTs 负载的 PdNi 基催化剂表面活化的 B2D 物种与表面氢物种在近常温近常压下加氢至 BDO。因此, 本研究的低温低压高效加氢催化剂将可以显著降低现有反应条件特别是高压的苛刻要求。

## 3 结 论

研究了 B3D 低温低压高效加氢催化剂 PdNi/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  和 PdNi/CNTs。在反应温度为 30 °C, 反应压力为 0.2 MPa 条件下, 双金属 1%Pd1%Ni/CNTs (IMP) 催化剂能够在 1 h 内达到 100% 的转化率, 并且产物 BDO 的选择性稳定在 98% 以上。

表征结果表明, PdNi 双金属间的相互作用及合金形式有利于第一步加氢产物 B2D 的进一步转化。这可能由于 PdNi 物种电子状态发生改变, 有利于增强对底物 B3D 和中间产物 B2D 的吸附, 以避免其他副反应的发生。而 CNTs 载体具备较优的储氢性能, 使其负载的高度分散的 Pd (Ni) 物种对 B3D 或 B2D 的反应速率大幅度提高, 即在动力学上有利于完全加氢产物 BDO 的生成。本研究的反应条件温和高效的加氢催化剂应用于 B3D 加氢过程, 将可以显著降低加氢工艺如现有二段加氢工艺在高压方面的苛刻要求。

### 参考文献:

- [1] 陈海红. 1, 4-丁二醇生产工艺及其技术进展[J]. 精细石油化工进展, 2014, 15(1): 46-49.
- [2] 华烁科技股份有限公司. 煤制 1, 4-丁二醇新技术及衍生物应用展望[C]//中国石油和化学工业联合会. 2017 煤基含氧化学品及衍生物发展论坛. 义乌: 中国石油和化学工业联合会, 2017: 54-57
- [3] REPPE W, STEINHOFER A, SPAENIG H, et al. Alkynols by the reaction of acetylene with aldehydes and ketones: US2300969[P]. 1942-08-20.
- [4] 刘响, 廖启江, 张敏卿. 1, 4-丁炔二醇加氢过程研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(8): 2787-2797.
- [5] 王翔宇, 罗平, 李耀会, 等. 1, 4-丁二醇生产工艺技术评价[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(11): 14-15.
- [6] HILES ANDREW G, TUCK MICHAEL WILLIAM M. PROCESS: WO1990GB01167[P]. 1990-07-27.

- [7] COUTEAU W, DUNGELHOEFF M L, HENDRICKX A, et al. Catalytic process for the production of butane-1,4-diol from butenedioic acid: DE2553959A1[P]. 1986-04-22.
- [8] TAYLOR P D, VANDERSPURT T H. 1,4-Butanediol: US4083882A[P]. 1978-04-11.
- [9] HORT E V, GRAHAM D E. Hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 1,4-butanediol: US2967893[P]. 1961-01-10.
- [10] HADLEY R L. Hydrogenation catalyst: US2948687[P]. 1960-08-09.
- [11] HORT E V, DE THOMAS W R. Raney nickel catalyst: GB2104794A[P]. 1983-05-13.
- [12] WETHERILL F E. 1,4-Butanediol: US3449445A[P]. 1969-06-10.
- [13] DE THOMAS W R. Hydrogenation catalyst: EP19880304443[P]. 1988-05-17.
- [14] DE THOMAS W R. Hydrogenation catalysts and process for conversion of 1,4-butyndiol to 1,4-butanediol: US4795733A[P]. 1989-08-23.
- [15] DE THOMAS W R, HORT E V. Catalyst comprising Raney nickel with adsorbed molybdenum compound: US4153578A[P]. 1979-05-08.
- [16] ZHU L, CAO M, LI L, et al. Synthesis of different ruthenium nickel bimetallic nanostructures and an investigation of the structure-activity relationship for benzene hydrogenation to cyclohexane[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(7): 2039-2046.
- [17] UL H M, WEN Z, ZHANG Z, et al. A two-step synthesis of nanosheet-covered fibers based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO composites towards enhanced acetone sensing[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1705.
- [18] DUTTA A, DATTA J. Energy efficient role of Ni/NiO in PdNi nano catalyst used in alkaline DEFC[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(9): 3237-3250.
- [19] LEDERHOS C R, BADANO J M, QUIROGA M E, et al. Influence of Ni addition to a low-loaded palladium catalyst on the selective hydrogenation of 1-Heptyne[J]. *Quimica Nova*, 2010, 33(4): 816-820.
- [20] SHAH K A, TALIB A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 41(1): 67-82.
- [21] CHEN P, WU X, LIN J, et al. High H<sub>2</sub> uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures[J]. *Science*, 1999, 285(5424): 91-93.
- [22] CHEN P, ZHANG H B, LIN G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO catalyst[J]. *Carbon*, 1997, 35(10-11): 1495-1501.
- [23] ZHANG Y, DIAO W, MONNIER J R, et al. Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts prepared by galvanic displacement for selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(8): 4123-4132.
- [24] ZHANG Q, LI J, LIU X, et al. Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the selective hydrogenation of acetylene[J]. *Applied Catalysis A*, 2000, 197(2): 221-228.
- [25] NORONHA F B, SCHMAL M, PRIMET M, et al. Characterization of palladium-copper bimetallic catalysts supported on silica and niobia[J]. *Applied Catalysis*, 1991, 78(1): 125-139.
- [26] MUSOLINO M G, CUTRUPI C M S, DONATO A, et al. Cis-2-Butene-1,4-diol as probe for studying isomerization versus hydrogenation and hydrogenolysis reactions[J]. *Applied Catalysis A*, 2003, 243(2): 333-346.
- [27] BOND G C, MANN R S. The catalytic hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. IV. The kinetics of hydrogenation of acetylene over supported and unsupported iron, cobalt, and copper, and over nickel-cobalt and nickel-copper alloys[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1959, 3566-3573.
- [28] SINGH A K, XU Q. Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles[J]. *ChemCatChem*, 2013, 5(3): 652-676.
- [29] LI M, ZHANG N, LONG R, et al. PdPt Alloy Nanocatalysts Supported on TiO<sub>2</sub>: Maneuvering Metal-Hydrogen Interactions for Light-Driven and Water-Donating Selective Alkyne Semihydrogenation[J]. *Small*, 2017, 13(23): 1604173.
- [30] KESMODEL L L, DUBOIS L H, SOMORJAI G A. LEED analysis of acetylene and ethylene chemisorption on the platinum(111) surface: evidence for ethylidyne formation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1979, 70(5): 2180-2188.
- [31] CHAUDHARI R V, PARANDE M G, RAMACHANDRAN P A, et al. Hydrogenation of butynediol to cis-butenediol catalyzed by Pd-Zn-CaCO<sub>3</sub>: reaction kinetics and modeling of a batch slurry reactor[J]. *AIChE Journal*, 1985, 31(11): 1891-1903.
- [32] FISHWICK R P, NATIVIDAD R, KULKARNI R, et al. Selective hydrogenation reactions: A comparative study of monolith CDC, stirred tank and trickle bed reactors[J]. *Catalysis Today*, 2007, 128(1): 108-114.
- [33] TELKAR M M, RODE C V, RANE V H, et al. Selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol: roles of ammonia, catalyst pretreatment and kinetic studies[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 216(1): 13-22.
- [34] WOOD J, BODENES L, BENNETT J, et al. Hydrogenation of 2-Butyne-1,4-diol using Novel Bio-Palladium Catalysts[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(3): 980-988.
- [35] 华萱, 王承学. 丁炔二醇加氢制 1,4-丁二醇反应动力学研究[J]. *长春工业大学学报(自然科学版)*, 1992, 43(1): 142-148.