

纳米 Pd 的形貌和尺寸可控制备及其 1,4-丁炔 二醇加氢性能

刘倩, 李闯, 陈霄, 梁长海

(大连理工大学 化工与环境生命学部化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用化学还原法合成 Pd 纳米立方体, 并将其作为晶种, 进一步合成大尺寸的纳米 Pd 立方体以及具有不同 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面比例的纳米 Pd 多面体. 将形貌和尺寸可控的纳米 Pd 溶胶应用于 1,4-丁炔二醇催化加氢的反应中, 反应结果表明, 纳米 Pd 的催化性能取决于其尺寸和形貌. $\{111\}$ 晶面的催化活性高于 $\{100\}$ 晶面, PVP 稳定的 Pd 胶体对 1,4-丁炔二醇均具有较高选择性, 具有适当 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面比例的纳米 Pd 多面体对 1,4-丁炔二醇的选择性可达 96%.

关键词: 钯形貌; 晶种法; 1,4-丁炔二醇; 选择加氢

中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A

金属纳米颗粒的催化性能取决于纳米粒子的大小、形貌、组成及结构, 因此可以通过优化金属纳米颗粒的合成条件使金属纳米颗粒的催化性能达到最优^[1]. 不同结构的金属纳米颗粒通过尺寸效应和形貌效应影响化学反应的活性和选择性, 金属纳米晶体的表面原子所占比例随着纳米晶体的尺寸和形貌的变化而变化. 同样, 不同晶面所占的比例也随着形貌的变化而变化: 立方体由 $\{100\}$ 晶面组成, 八面体由 $\{111\}$ 晶面组成, 而截形八面体由 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面共同组成; 调节 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面的比例可以形成不同形貌的纳米多面体.

Pd 作为催化剂被广泛应用于一系列反应中, 例如加氢/脱氢反应^[2-3]、偶联反应^[4-5]等. 同其它金属一样, 纳米 Pd 颗粒的粒径大小和形貌与其制备条件有关, 通过改变金属前体的种类、反应温度、溶剂、还原剂以及保护剂等均可调控最终产物的形态. 同时, 通过引入特定离子或在特定晶面上局部的氧化蚀刻也可以引起特定晶面的择优生长, 从而达到优化纳米 Pd 催化性能的目的^[6]. 目前最常用的制备不同尺寸和形貌的纳米 Pd 颗粒的方法为化学还原法, 其中氢气、硼氢化物、柠檬酸、抗坏血酸、醇类等均为常用还原剂. 纳米 Pd 的形成

包括还原-成核-生长-产物等几个阶段, 在形成过程中, Pd^{2+} 被还原成 Pd^0 , 随后聚集成核, 进而形成晶种, 晶种形成后, 便以此为中心生长; 在生长过程中, 可通过选择性改变特定晶面的生长速度比来实现纳米钯的形貌控制^[6]. Xia 等^[6-8] 通过使用不同的还原剂和封端剂选择性合成出立方体、截形八面体、八面体、正十面体以及棒状等不同形貌的纳米 Pd, 发现在 2-甲基-3-丁炔-2-醇催化加氢中, 炔醇的半加氢反应优先发生在晶面上, 而完全加氢优先发生在晶体棱上. Tsung 等^[9] 报道了在吡咯氢化中, Pt 纳米立方体对正丁胺的选择性优于 Pt 纳米多面体. 晶种法亦为一种常见的纳米材料的合成方法, 可以生成均一形貌的纳米颗粒, 通过晶种法可以合成出形貌和尺寸可控的 Pt 纳米颗粒或 Pd 纳米棒^[10-11].

1,4-丁炔二醇的催化加氢是工业上生产 1,4-丁二醇以及 1,4-丁烯二醇的一种主要方法. 1,4-丁二醇和 1,4-丁烯二醇均为重要的有机和精细化工原料, 在造纸、医药、农药、纺织和日用化工等领域有广泛应用. 1,4-丁二醇为生产聚氨酯(PU)、 γ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)、涂料等产品的原料, 而 1,4-丁烯二醇则广泛用于医药产品维生素

收稿日期: 2013-04-11; 修回日期: 2013-06-18.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21073023 和 20906008).

作者简介: 刘倩(1987-), 女, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: changhai@dlut.edu.cn.

B6、农药硫丹等的生产^[12-13]。因此研究 1,4-丁炔二醇的催化加氢反应具有重要意义。

我们通过化学还原法合成出 Pd 纳米立方体, 并将其作为晶种, 进一步合成出大尺寸的纳米 Pd 立方体以及不同形貌的纳米 Pd 多面体。因合成纳米 Pd 过程中引入的保护剂和还原剂, 在后续步骤中难以完全清除, 痕量残余物的存在可能对 1,4-丁炔二醇加氢的反应活性造成影响, 因此我们在晶种法合成纳米 Pd 的过程中, 采用与合成晶种 Pd 相同的还原剂和稳定剂以减少不确定因素对反应的影响。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)结构中含有 N-C=O 基团, 容易吸附到纳米粒子的表面形成有机包覆层, 包覆层之间的斥力可以起稳定作用, 从而减缓粒子的碰撞及团聚, 使纳米粒子的稳定性得到增强, 可以使纳米粒子长期保持稳定的单分散状态。与 Ag 纳米粒子^[14]的合成体系不同, PVP 对于 {100} 晶面和 {111} 晶面并不存在选择性吸附的情况, 因此我们使用高分子聚合物 PVP 作为合成纳米 Pd 的稳定剂, 以抗坏血酸为还原剂, 通过改变晶种的量可以得到不同形貌的纳米 Pd 多面体; 另外加入溴离子化学吸附剂可以促进 {100} 晶面的生成, 从而可以得到纳米 Pd 立方体。将不同形貌的纳米 Pd 引入 1,4-丁炔二醇加氢反应中, 从而探讨尺寸和形貌对反应活性及选择性的影响。

1 实验部分

1.1 纳米 Pd 粒子的制备

晶种 Pd 溶胶的制备: 称取 34 mg PdCl₂ 粉末和 300 mg KBr 溶解于 6 mL 去离子水中, 快速搅拌下得到红棕色液体; 将 106 mg PVP 粉末和 60 mg L-抗坏血酸粉末溶解于 5 mL 去离子水中。将上述两种溶液同时倒入 50 mL 三口烧瓶中, 使反应液总体积为 11 mL, 其中 $c(\text{Pd}^{2+}) = 17.4 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Pd}^{2+})/c(\text{PVP}) = 1 : 5$ 。将上述反应液于 100 °C 下搅拌加热 3 h, 最终得到黑色 PVP 稳定的钯纳米胶体。通过 ICP 测得 Pd 胶体的浓度为 20 mmol/L。

晶种法合成大尺寸纳米 Pd 立方体: 将 34 mg PdCl₂ 粉末和 300 mg KBr 溶于 5 mL 去离子水中, 快速搅拌下得到红棕色液体; 向 6 mL PVP-抗坏血酸水溶液加入一定体积的晶种溶液(晶种浓度 20 mmol/L)。将上述两种溶液同时加入三口烧瓶中, 使反应液总体积为 11 mL, 其中 $c(\text{Pd}^{2+}) = 17.4 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Pd}^{2+})/c(\text{PVP}) = 1 : 5$ 。剧烈搅拌下于

100 °C 反应 3 h, 最后冷却至室温。保持其他反应条件不变, 通过改变加入的晶种溶液的体积, 可以得到不同形貌的纳米钯。

晶种法合成纳米 Pd 多面体: 将 17.4 mg PdCl₂ 粉末溶于 5 mL 去离子水中, 经长时间搅拌可得到棕黄色液体; 向 6 mL PVP-抗坏血酸水溶液加入一定体积的晶种溶液(晶种浓度 20 mmol/L)。将上述两种溶液同时加入三口烧瓶中, 使反应液总体积为 11 mL, 其中 $c(\text{Pd}^{2+}) = 8.7 \text{ mmol/L}$, 于 100 °C 下搅拌加热 3 h, 最终得到黑色 PVP 稳定的钯纳米胶体。保持其他反应条件不变, 通过改变加入的晶种溶液的体积, 可以得到不同形貌的 Pd 纳米多面体。

1.2 纳米 Pd 粒子的 TEM 表征

TEM 测试是在 JEM-2000FXII 透射电子显微镜上进行的, 操作电压为 120 kV。样品是将一滴胶体溶液滴在镀有碳膜的铜网上自然晾干后进行 TEM 测试。

1.3 纳米 Pd 催化 1,4-丁炔二醇加氢性能评价

1,4-丁炔二醇催化加氢反应在 50 mL 带聚四氟内衬的不锈钢高压釜中完成, 在反应釜中一次加入 1.0 g 的 1,4-丁炔二醇、10 mL 去离子水和一定体积的上述 Pd 胶体, 使 $c(\text{Pd})/c(1,4\text{-丁炔二醇})$ 保持恒定; 在反应混合物中反复通入 H₂ 以除去空气, 最后通入 H₂ 使反应体系压力达到 2 MPa, 于 50 °C 下搅拌反应。反应结束后, 冷却至室温。产物通过 Bruker GC450 气相色谱仪进行分析, 柱子温度 70 ~ 190 °C, 70 °C 保持 3 min, 以 10 °C/min 的速率升温至 190 °C; 进样器温度 280 °C; 检测器温度 280 °C。

2 结果与讨论

2.1 Pd 纳米粒子的形貌表征

图 1(a) 为 PdCl₂ 浓度为 17.4 mmol/L, PVP 与 PdCl₂ 的摩尔比为 5, KBr 存在时于 100 °C 下反应 3 h 制得的纳米 Pd 的 TEM 图像。由 TEM 图中可见, 纳米 Pd 粒子呈现立方体结构, 一部分纳米立方体的形状较为瘦长, 高宽比 1 ~ 1.2 之间, 纳米立方体由 6 个 {100} 晶面构成。经统计, 颗粒的平均粒径为 6.4 nm, 最小尺寸 4.0 nm, 最大尺寸 8.4 nm。粒径分布图见图 1(b)。

根据晶体生长理论, 纳米粒子的形貌取决于晶面的生长速度, 生长速度慢的晶面将得到最大呈现。Lim 等研究发现, 在化学还原法制备 Pd 纳米颗粒时, KBr 可以作为 {100} 晶面的封端剂引入反应

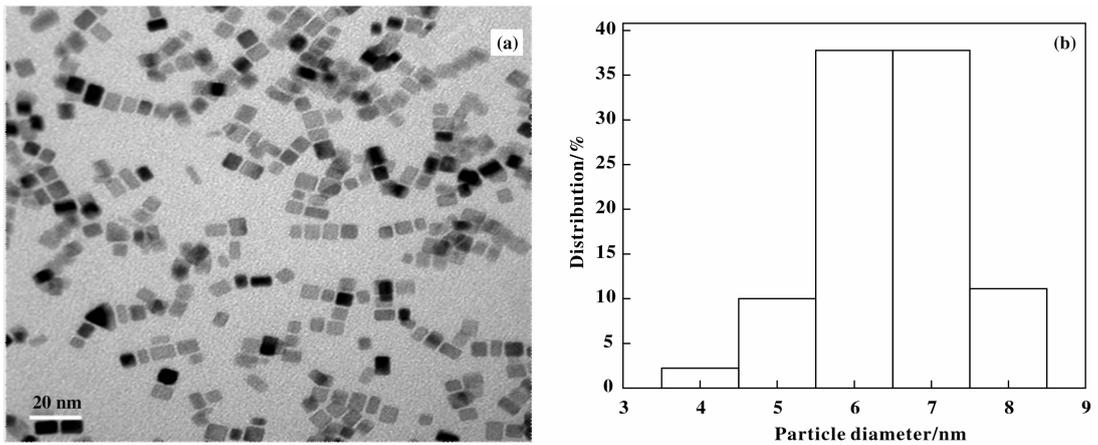


图1 晶种 Pd 纳米颗粒的 TEM 图(a)和粒径分布图(b)

Fig. 1 TEM images(a) and the corresponding particle size distribution (b) of Pd nanoparticles

体系中,使纳米粒子最终呈现纳米立方体^[6]. 研究中,使用纳米立方体作为晶种, Pd^{2+} 被抗坏血酸还原为 Pd^0 后,在立方体晶种上进行二次成核,进而成长为尺寸较大的 Pd 纳米颗粒;当体系中有 KBr 存在时,长大后的 Pd 纳米颗粒仍然呈现由 $\{100\}$ 晶面组成的多面体(立方体或者不同宽高比的长方体). 图2为以平均粒径为 6.4 nm 的纳米 Pd 立方体做为晶种, KBr 存在的情况下,通过改变晶种溶液的体积制备得到的不同形貌的 Pd 纳米颗粒. 图2(a)为加入晶种体积 0.3 mL 时得到的 Pd 纳米颗粒,由 TEM 图可见,颗粒呈现立方体状,平均尺寸 10.1 nm,最大尺寸 12.5 nm,最小尺寸 7.9 nm;而当加入晶种体积为 0.15 mL 时,得到的 Pd 纳米颗粒大部分呈现立方体状,一部分纳米粒子在立方体晶种的基础上成长为立方棒状,如图2(b)所示.

为了得到不同 $\{100\}$ 晶面和 $\{111\}$ 晶面比例的纳米多面体,仍采用平均粒径为 6.4 nm 的纳米立方体作为晶种(图1),最终纳米多面体的形貌取决于加入晶种的体积. 图3分别为加入晶种体积 0.8 mL 和 0.4 mL 时得到的钯纳米多面体的 TEM 图. 由图3(a)和(b)可以看出,当加入晶种体积为 0.8 mL 时, Pd 呈现截角立方体形状,跟原始 Pd 纳米立方体相比,立方体的角被轻微截去;而当加入晶种体积为 0.4 mL 时,跟原始 Pd 纳米立方体相比,立方体的角明显被截去,使最终形貌趋近于八面体,TEM 图见图3(c)和(d). 上述结果说明,当在含有晶种的溶液中加入 Pd^0 后, Pd^0 通过在 $\{100\}$ 晶面上沉积的方法,最终得到含有 $\{111\}$ 晶面的多面体,反应体系中加入的晶种体积越大,最终形成的 Pd 纳米颗粒中 $\{111\}$ 晶面占得比例越大.

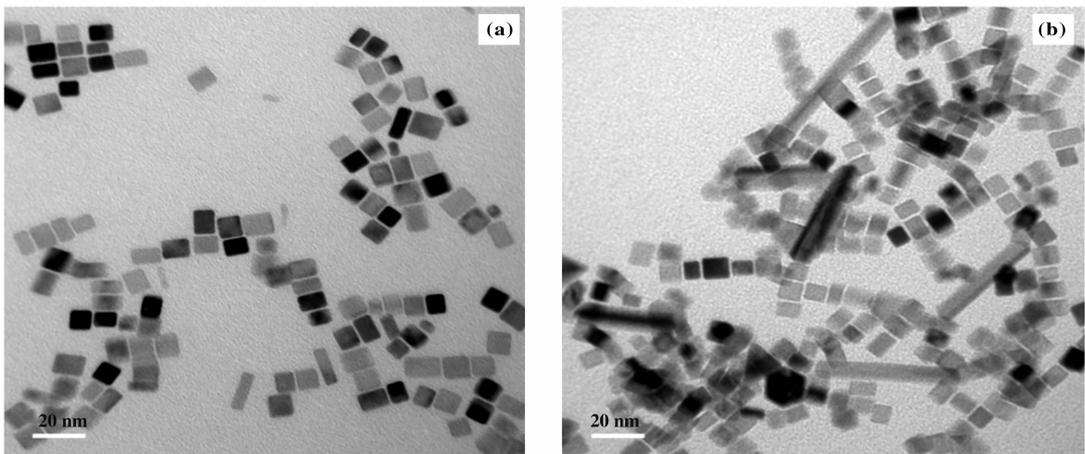


图2 晶种法制得纳米钯立方体的 TEM 图: (a)晶种体积 0.3 mL, (b)晶种体积 0.15 mL

Fig. 2 TEM images of the Pd cubes obtained by varying the volume of seeds: (a) 0.3 mL, (b) 0.15 mL

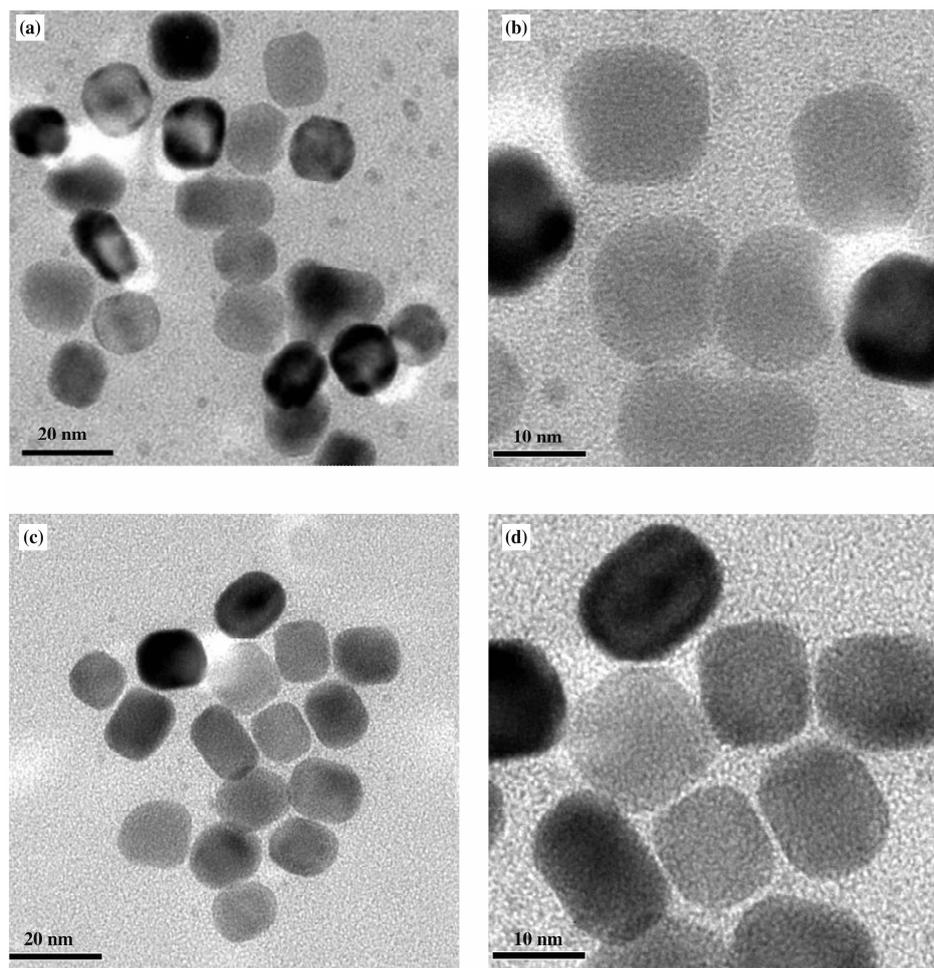


图3 晶种法制备得到的纳米 Pd 多面体的 TEM 图: (a)和(b)晶种体积 0.8 mL, (c)和(d)晶种体积 0.4 mL

Fig. 3 TEM images of the Pd polyhedrons obtained by varying the volume of seeds: (a) and (b) 0.8 mL, (c) and (d) 0.4 mL

2.2 Pd 纳米颗粒催化 1,4-丁炔二醇加氢的研究

众多研究表明, 结构敏感型反应的活性和选择性与催化剂的形貌和尺寸息息相关, Pd 催化炔烃的加氢反应因为其在传统化工和精细化工中的重要应用引起了广大研究者的关注. 1,4-丁炔二醇的催化加氢是工业上生产 1,4-丁二醇以及 1,4-丁烯二醇的一种主要方法, 因而选择 1,4-丁炔二醇加氢反应作为模型反应来探究 Pd 形貌和尺寸对催化剂性能的影响.

1,4-丁炔二醇催化加氢反应的反应机理见图 4. 反应主要分以下几个阶段进行: (1) 1,4-丁炔二醇半加氢生成顺式 1,4-丁烯二醇, 1,4-丁烯二醇可以异构化生成 γ -羟基丁醛, γ -羟基丁醛可以进一步转化为 2-羟基四氢呋喃. (2) 顺式 1,4-丁烯二醇一部分可以转化为反式 1,4-丁烯二醇, 两者均可进行完全加氢生成 1,4-丁二醇; 同时, 1,4-丁烯二醇可以加氢脱水生成正丁醇. 在上述反应过程中, 1,4-丁

炔二醇、1,4-丁烯二醇以及 1,4-丁二醇均可跟 γ -羟基丁醛形成半缩醛.

图 5 为不同形貌 Pd 纳米颗粒的 1,4-丁炔二醇催化加氢反应结果, 四个图依次为平均粒径为 6.4 nm 的纳米立方体 (cat-1)、10.1 nm 的纳米立方体 (cat-2)、晶种体积为 0.8 mL 时制备得到的纳米多面体 (cat-3) 以及晶种体积为 0.4 mL 时制备得到的纳米 Pd 多面体 (cat-4) 的反应结果. 由图可见, PVP 稳定的 Pd 纳米溶胶均对 1,4-丁炔二醇具有较高的选择性 (四者均 >89%); cat-3 对 1,4-丁炔二醇的选择性最高, 当反应时间为 150 min 时, 1,4-丁炔二醇的转化率为 100%, 1,4-丁炔二醇的选择性可达 96%. 由图 5 可以看出, 4 个催化剂的反应活性顺序依次为: cat4 > cat3 > cat1 > cat2, 即 $\{111\}$ 晶面较 $\{100\}$ 晶面活泼, 因此 Pd 纳米晶体中 $\{111\}$ 晶面比例越大, 反应速率越快; 而对于由 $\{100\}$ 晶面组成的纳米 Pd 立方体, 尺寸较小的具有较高的活性

和对1,4-丁烯二醇的选择性. 4个催化剂对1,4-丁烯二醇的选择性顺序依次为: cat3>cat1>cat4>cat2, 由此结果可以得出, 单纯由{111}晶面或{100}晶

面组成的多面体对1,4-丁烯二醇的选择性均低于适当比例的{100}和{111}晶面组成的多面体.

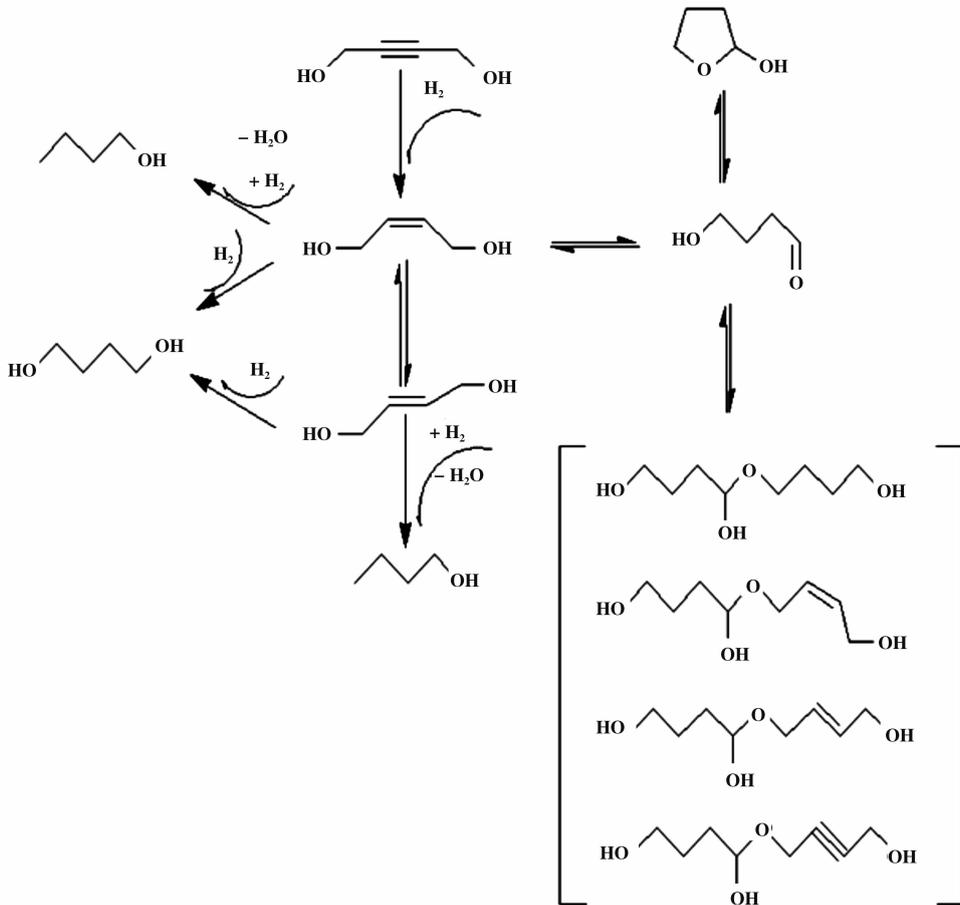


图4 1,4-丁炔二醇催化加氢反应网络图

Fig. 4 Reaction scheme for hydrogenation of 1,4-butyne-2,3-diol

随着反应时间的延长, 1,4-丁烯二醇可以继续加氢生成1,4-丁二醇或者异构化生成2-羟基四氢呋喃; 同时, 1,4-丁烯二醇可以加氢脱水生成正丁醇. 不同于传统催化剂, PVP稳定的胶体Pd催化剂对1,4-丁烯二醇的选择性较差: 当反应240 min时, 四个催化剂对1,4-丁炔二醇的转化率均达到100%, 而对于1,4-丁烯二醇的选择性均小于50%; cat-3对2-羟基四氢呋喃的选择性甚至高于1,4-丁烯二醇. 原因可能为起稳定剂作用的PVP吸附到纳米粒子的表面形成有机包覆层, 包覆层在起稳定作用的同时, 降低了Pd的催化活性, 使反应速率降低, 从而抑制了烯烃的进一步还原, 提高了1,4-丁烯二醇的选择性. 工业上广泛用于合成1,4-丁烯二醇的催化剂为林德拉催化剂, 即将金属钯沉淀到硫

酸钡或碳酸钙等载体上, 然后以醋酸铅或喹啉毒化处理, 降低钯的催化活性, 使炔醇的加氢反应停留在烯醇阶段. 尽管林德拉催化剂对1,4-丁烯二醇具有良好的选择性, 但该催化剂具有以下缺点: 一是毒素在抑制烯烃进一步还原的同时降低了催化剂的活性, 因此需要加大活性组分的用量, 目前用于1,4-丁炔二醇加氢制1,4-丁烯二醇的催化剂中钯的担载量在5%左右; 二是在催化剂制备中使用的毒素(铅, 锌, 镉, 铋, 碲等)对环境造成污染. 我们将PVP保护的Pd纳米粒子担载到经过氧化处理后的碳纳米管上并应用于1,4-丁炔二醇催化加氢的反应, 发现负载型的Pd/CNTs可达到跟Pd纳米溶胶相同的催化效果, 因而此方法具有较好的实用性.

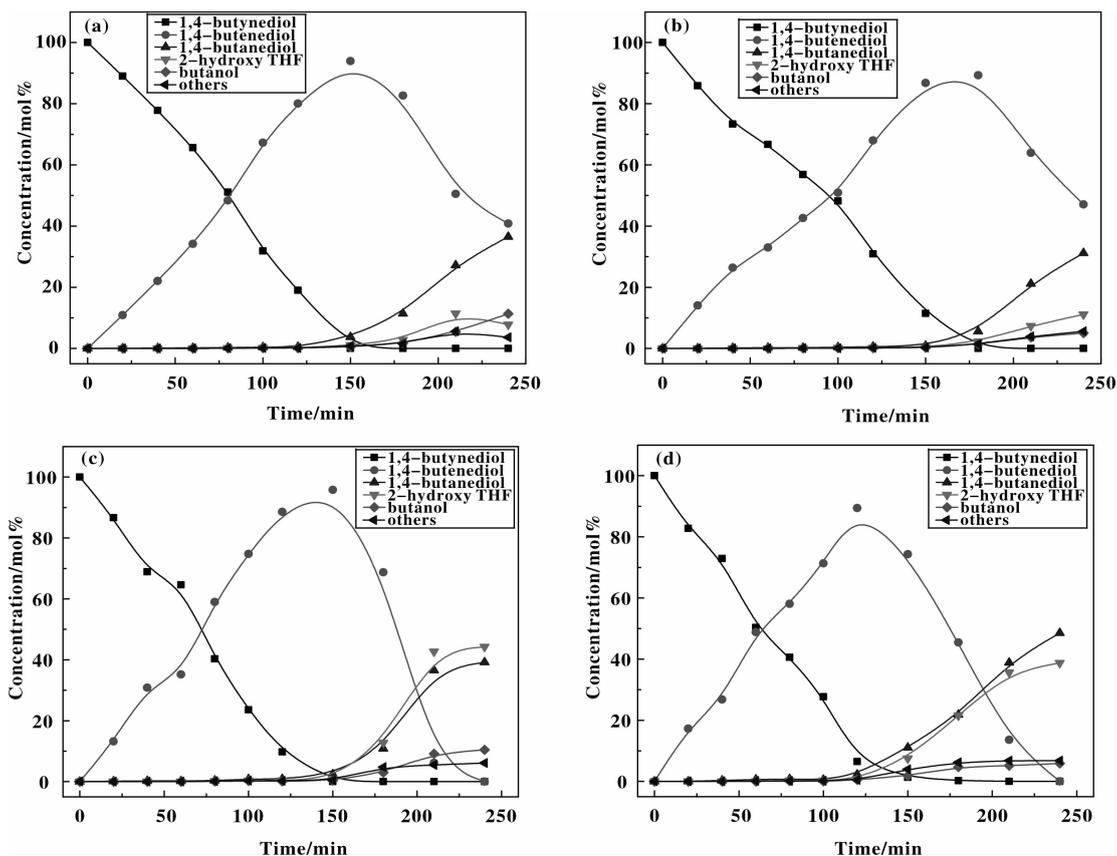


图5 不同形貌胶体钯催化1,4-丁炔二醇加氢的反应结果

Fig.5 Hydrogenation of 1,4-butyne-2-ol over colloid Pd

Pd cubes (a) 6.4 nm and (b) 10.1 nm in edge length, (c) truncated octahedrons, (d) kind of octahedral

3 结 论

采用晶种法制备了不同 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面比的Pd纳米粒子,通过调节加入晶种的体积,可以调控纳米粒子的形貌;在晶种法制备Pd纳米粒子的过程中,加入KBr可以促使 $\{100\}$ 晶面的生成,从而得到大尺寸的Pd纳米立方体.这些不同形貌的Pd纳米粒子在1,4-丁炔二醇的选择性加氢反应中表现出优异的催化性能,对1,4-丁炔二醇具有较高选择性.具有适当 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 晶面比的Pd纳米粒子对1,4-丁炔二醇的选择性优于单一晶面组成的Pd纳米粒子. PVP稳定的纳米Pd催化剂可以克服传统合成1,4-丁炔二醇催化剂对环境污染严重以及贵金属用量高的缺点.

参考文献:

- [1] Narayanan R, Tabor C. Nanocatalyst reveal the Nanocatalysis mechanism type: homogeneous or heterogeneous? [J]. *Topics in Catalysis*, 2008, **48**: 60-74.
- [2] Aramendia M A, Borau V, Jimenez J M, *et al.* Selective liquid-phase hydrogenation of citral over supported Palladium [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, **172**: 46-54.
- [3] Tessonnier J P, Pesant L, Ehret G, *et al.* Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, **288**: 203-210.
- [4] Yan Mei (颜美), Feng Xiu-juan (冯秀娟). Advances in Suzuki coupling reactions catalyzed by supported palladium catalysts (负载钯催化的 Suzuki 偶联反应研究进展) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2010, **30**: 623-632.
- [5] Borkowski T, Zawartka W, Pospiech P. Reusable functionalized polysiloxane-supported palladium catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **282**: 270-277.
- [6] Lim B B, Jiang M J, Tao J, *et al.* Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals in aqueous solutions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**: 189-200.

- [7] Xiong Y J, Cai H G, Wiley B J, *et al.* Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**: 3665–3675.
- [8] Crespo-Quesada M, Yarulin A, Jin M S, *et al.* Structure sensitivity of alkynol hydrogenation on shape- and size-controlled palladium nanocrystals: which sites are most active and selective? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**: 12787–12794.
- [9] Tsung C K, Kuhn J N, Huang W Y, *et al.* Sub-10 nm platinum nanocrystals with size and shape control: catalytic study for ethylene and pyrrole hydrogenation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**: 5816–5822.
- [10] Chen Y H, Hung H H, Huang M H. Seed-mediated synthesis of palladium nanorods and branched nanocrystals and their use as recyclable suzuki coupling reaction catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**: 9114–9121.
- [11] Gong X Z, Yang Y, Zhang L J, *et al.* Controlled synthesis of Pt nanoparticles via seeding growth and their shape-dependent catalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **352**: 379–385.
- [12] Liang Xu (梁旭). Influence of physical properties of Ni/Al₂O₃ on catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for secondary hydrogenation of butynediol (Al₂O₃ 物性对 Ni/Al₂O₃ 催化剂丁炔二醇二段加氢性能的影响) [D]. Shanxi (山西): *College of chemistry and chemical engineering, Shanxi University* (山西大学化学化工学院), 2009.
- [13] An Fu (安福), Zhou Shu-li (周树理), Hui Quan (惠泉). The general development situation of 1,4-butynediol and its market prospect (1,4-丁二醇发展概况及市场前景) [J]. *Petrochemical Technology* (当代石油石化), 2010, **185**: 19–22.
- [14] Xia Y N, Xiong Y J, Lim B, *et al.* Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**: 60–103.

Shape and Size Controlled Synthesis of Pd Nanoparticles for Selective Hydrogenation of 1,4-Butynediol

LIU Qian, LI Chuang, CHEN Xiao, LIANG Chang-hai

(School of Chemical Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Uniform Pd nanocrystals with cubic shapes were synthesized through a chemical reduction method. These nanoparticles were used as seeds to synthesis nanocubes with larger size and polyhedral nanocrystals with different proportions of {100} to {111} facets on the surface. The selective hydrogenation of 1,4-butynediol was chosen as a model reaction, it was found that the catalytic properties of Pd nanoparticles are mainly determined by its size and shape. The hydrogenation of 1,4-butynediol on Pd{111} was faster than that on Pd{100}. All of the Pd nanocrystals stabilized by PVP showed higher selectivity to 1,4-butynediol, and the selectivity of 1,4-butynediol using Pd polyhedron with proper proportion of {100} and {111} facets as catalyst can received 96%.

Keywords: shape; palladium; seed-mediated; 1,4-butynediol; selective hydrogenation