

文章编号: 1001-3555(2016)01-0037-09

表面酸性对 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂催化 1,4-丁炔二醇 高压加氢性能的影响

郭江渊, 李海涛*, 张智隆, 王志鹏, 杨国峰, 赵永祥*
(山西大学 化学化工学院 精细化学品教育部工程研究中心, 山西 太原 030006)

摘要: 通过浸渍法分别在 Al(OH)₃ 和 Al₂O₃ 中引入 SiO₂, 经焙烧后制备具有不同表面酸性性质的 SiO₂-Al₂O₃ 载体, 以上述 SiO₂-Al₂O₃ 及 Al₂O₃ 为载体, 采用等体积浸渍法制备 Ni 负载量为 15% 的 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂(分别为 Ni/SA-1 和 Ni/SA-2)与 Ni/Al₂O₃. 采用 N₂ 物理吸附、Py-FTIR、NH₃-TPD、XRD、H₂-TPR 和 H₂-TPD 手段对催化剂进行表征, 考察了表面酸性对催化剂催化 1,4-丁炔二醇高压加氢性能的影响. 结果表明, SiO₂ 引入方式会影响 Ni/Al₂O₃ 催化剂表面酸性性质及活性组分 Ni 在载体表面的分散行为. 在 Al(OH)₃ 中引入 SiO₂ 时, Ni/SA-1 催化剂不仅活性组分具有高分散度, 而且表面具有丰富的 L 酸位点, L 酸位点与 Ni 活性中心协同作用有效提高了催化剂的高压加氢性能. 而在 Al₂O₃ 中直接引入 SiO₂ 时, SiO₂ 覆盖了 Al₂O₃ 表面的 L 酸位点, 催化剂活性组分分散度较低, 表现出低的加氢活性.

关键字: SiO₂ 引入方式; 酸性; 羰基吸附活化; 加氢

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

1,4-丁二醇(1,4-butanediol, 简称 BDO)是一种重要的基础有机化工原料, 向下游延伸可制备 γ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)、聚四亚甲基乙二醇醚(PTMEG)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、2-吡咯烷酮和 N-甲基吡咯烷酮等一系列高附加值化学品, 它们广泛应用于工程塑料、纺织、农药、医药和化妆品等领域^[1-4]. 以煤基初级化学品甲醛、乙炔为原料的炔醛法工艺合成 BDO, 是经济效益最显著的一条生产线路, 世界上 80% 的 BDO 采用该工艺生产. 该法以甲醛、乙炔为原料合成 1,4-丁炔二醇, 后经低压、高压两段加氢制备 BDO. 高压加氢是控制产品收率与品质的重要过程, 其主要目的在于将 1,4-丁炔二醇低压加氢中产生的副产物如丁烯二醇、羟基丁醛等副产物加氢转化为目标产物, 提高 BDO 的收率与产品质量^[5-6].

高压加氢通常采用 Ni 基催化剂, 专利文献中曾报道了采用 Al₂O₃、SiO₂、活性炭、硅藻土等为载

体的负载型 Ni 基催化剂以及使用 Mo、Cu、Cr 等改性的 Raney-Ni 催化剂体系, 工业中应用最为广泛的是 Ni/Al₂O₃ 催化剂及含 Al 的 Raney-Ni 催化剂^[7-10]. 前期工作中, 我们开展了合成 BDO 高压加氢催化剂产业化开发, 对 Ni/Al₂O₃ 催化剂结构、织构参数与其催化性能间构效关系进行了探讨. 研究发现, 催化剂孔结构是影响催化剂反应性能的重要因素, 当 Al₂O₃ 具有较多大孔(>18 nm)和小孔(<4 nm)时, 有利于活性位的暴露和副产物的脱除, 使催化剂表现出高的稳定性^[11-12]. 而对于加氢反应过程, 活性组分存在状态是影响催化剂反应性能的首要因素, 研究发现通过在 Al₂O₃ 表面适量引入 C, 既可以保证 Ni 具有较高分散度, 同时可降低金属-载体间的相互作用, 提高催化剂的还原性能, 避免高温还原导致活性组分 Ni 迁移聚集, 使催化剂表现出高的加氢活性^[13-14]. 基于上述认识, 本课题组开发了具有特定孔道结构(孔容为 0.93 mL/g)与孔

收稿日期: 2015-11-26; 修回日期: 2015-12-20.

基金项目: 山西省煤基重点科技攻关项目(MH2014-06); 山西省自然科学基金项目(2013011010-5); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20131401120005) (Supported by the Key Coal Technologies R&D Program of Shanxi Province (MH2014-06), the Natural Science Foundation of Shanxi Province (2013011010-5) and the Specialized Research Fundation for the Doctoral Program of Higher Education (20131401120005)).

作者简介: 郭江渊(1991-), 女, 硕士研究生(Guo Jiang-yuan(1991-), Female, Master).

* 通讯联系人, E-mail: hlti@sxu.edu.cn, 13603536381; E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn, 0351-7011587.

径分布(>100 nm 的孔占 93% 以上)的 Al_2O_3 载体, 并通过活性组分引入方式的创新获得了高负载、高分散的催化剂, 成功应用于国内炔醛法合成 BDO 工业装置^[15-16].

近年来的研究表明, 载体也是影响催化剂加氢性能的重要因素, 其不仅通过改变活性组分的分散度、电子组态、几何构型来影响催化剂的加氢性能^[17-20], 在许多特定的反应中, 载体甚至直接参与官能团的吸附活化, 从而显著改变催化剂的活性和选择性, 尤其是在 $\text{C}=\text{O}$ 双键的加氢过程中. 在醛类物质如巴豆醛、糠醛、柠檬醛等的选择性加氢中, 研究者发现可还原载体(如 TiO_2 、 CeO_2 等)会失去电子产生一些缺电子的 Lewis 酸位, 有利于 $\text{C}=\text{O}$ 双键中 O 原子吸附, 促进活性中心对不饱和和键加氢的选择性^[21-24]. 可以推测, 在合成 BDO 高压反应过程中, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中以 L 酸为主的 Al_2O_3 载体表面酸性质的变化, 可能显著影响催化剂的加氢性能, 通过对载体表面酸性质的精细调控将有望进一步提高催化剂的加氢性能, 进而开发出新一代合成 BDO 的加氢催化剂, 但关于高压加氢中催化剂表面酸性质与加氢性能间关联的相关研究未见报道.

我们通过在 Al_2O_3 载体中引入 SiO_2 , 并负载活性组分 Ni 后得到具有不同表面酸性质的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 结合催化剂的表征及评价结果, 研究 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表面酸性质与合成 BDO 高压加氢性能间的内在关系, 为制备新型高性能合成 BDO 高压加氢催化剂提供理论指导.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

载体的制备: 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (比表面积 $290 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径 $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$) 为铝源, 正硅酸乙酯的乙醇溶液为浸渍液, 采用等体积浸渍法, 经 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧, 制备硅含量为 7% 的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 标记为 SA-1; 将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体; 将上述 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体浸渍正硅酸乙酯的乙醇溶液, 干燥焙烧得到硅含量为 7% 的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 标记为 SA-2.

催化剂的制备: 以硝酸镍水溶液为浸渍液, 该 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 采用等体积浸渍法, 浸渍后的样品经 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧、 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ H_2 还原, 得到 Ni 负载量 15% 的催化剂, 标记为

$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}/\text{SA-1}$ 、 $\text{Ni}/\text{SA-2}$.

1.2 催化剂性能评价

催化剂加氢评价使用大连第四仪表厂的 FYX-1 型高压釜. 催化剂用量 0.3 g (粒径 $0.45 \sim 0.28 \text{ mm}$), 反应原料 40 mL , 压力 4 MPa , 温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 转速 400 r/min , 反应时间 3 h . 反应原料为经低压预加氢后的 1,4-丁二醇粗液. 采用国标 GB 6324.5-86^[25] 法测定评价物料中不饱和化合物的羰基值, 加氢后反应液羰基值越小, 表明催化剂的活性越高.

1.3 催化剂的表征

N_2 物理吸附表征使用 Micromeritics ASAP 2020 型自动物理吸附仪, 样品 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气预处理 10 h , $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 N_2 的吸附测定, 由 BET 方程计算比表面积.

Py-FTIR 表征使用大连化物所真空吸附原位红外表征系统. 将 20 mg 样品压成的自支撑片置于原位反应池中, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空预处理 90 min , 室温下吸附吡啶, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空处理 30 min , 降至室温后采用 Bruker Tensor 27 傅立叶红外光谱仪记录谱图. 光谱仪扫描范围 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32.

NH_3 程序升温脱附 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 采用天津先权化学吸附仪及操作, 将一定量(粒径 $0.45 \sim 0.28 \text{ mm}$)的样品置于石英管中, 通入 He 载气 (30 mL/min)吹扫至基线平稳, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 吸附 NH_3 , 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率程序升温至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 检测 NH_3 脱附量.

H_2 程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 也使用天津先权化学吸附仪, 通入 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率程序升温至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 使用 TCD 检测耗氢量.

XRD 测试采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 使用 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$. 采用 $\text{Ni}(200)$ 晶面衍射峰的半高宽, 利用 Scherrer 公式计算 Ni 晶粒尺寸.

$\text{H}_2\text{-TPD}$ 表征使用 Micromeritics AutochemII 2920 型化学吸附仪. 取 0.1 g 样品置于 U 型石英管中, H_2 气氛下 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 还原 1 h , 高纯 Ar 条件下 $560 \text{ }^\circ\text{C}$ 吹扫 1 h 后降至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 之后吸附 H_2 1 h . 以 Ar 为载气进行程序升温脱附, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 载气流速 20 mL/min .

2 结果与讨论

2.1 载体及催化剂的 N₂ 物理吸附表征

各载体及催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线示于图 1, 可以看出, 所有载体及催化剂均表现出 IV 型吸附等温曲线, 且具有 H1 型迟滞环, 表明所有样品均为介孔结构. 载体 N₂ 吸附-脱附等温曲线相似, 说明无论以何种方式引入 SiO₂, 其孔道结构未发生明显改变. 表 1 给出了 3 种载体及催化剂的织

构参数. 由表中数据可以看出, 与 Al₂O₃ 相比, SA-1 和 SA-2 载体的比表面积、孔容和孔径均有不同程度的减小, 说明 SiO₂ 的引入会部分堵塞 Al₂O₃ 孔道结构. 对比 SA-1 和 SA-2 两种载体可以发现, SA-1 具有更高的比表面, 这归因于在 Al(OH)₃ 中引入 SiO₂, 在一定程度上抑制了焙烧过程中 Al₂O₃ 颗粒的聚集长大^[26], 表现出高的比表面积. 与载体相比, 引入活性组分后 3 种催化剂的比表面、孔容进一步减小, 表明 NiO 物种对孔道也有堵塞作用.

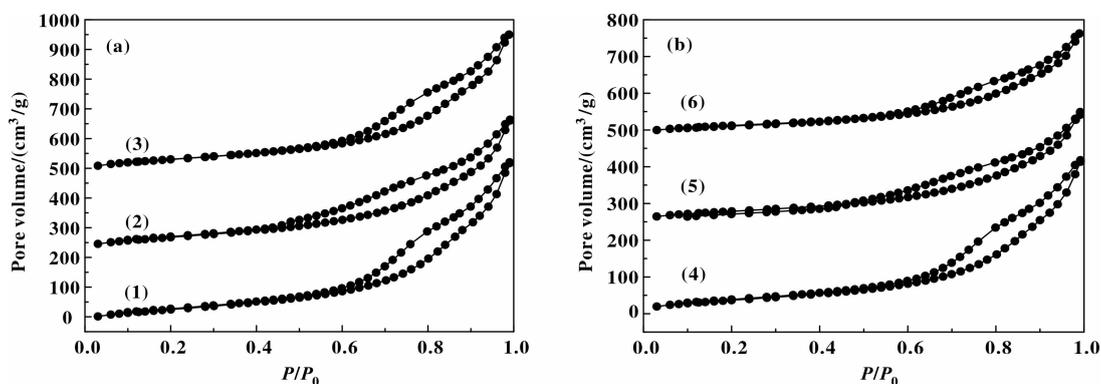


图 1 载体及催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms of supports and catalysts

(1) Al₂O₃; (2) SA-1; (3) SA-2; (4) Ni/Al₂O₃; (5) Ni/SA-1; (6) Ni/SA-2

表 1 载体及催化剂的织构参数

Table 1 Textural properties of supports^a and catalysts

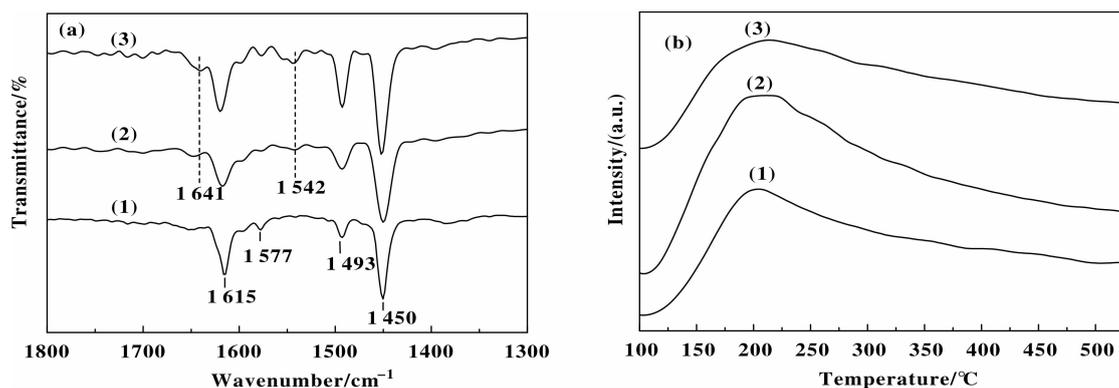
Samples	A_{BET} /(m ² · g ⁻¹)	V_{total} /(cm ³ · g ⁻¹)	Pore Size /nm	Acid amount /(mmol · g ⁻¹)	Average Ni Crystalline Size/nm	H ₂ consumption /(cm ³ · g ⁻¹)
Ni/Al ₂ O ₃	206(274)	0.67(0.88)	13.1(12.8)	0.31(0.49)	14.1	2.6
Ni/SA-1	175(269)	0.49(0.72)	11.3(12.2)	0.41(0.65)	16.6	2.6
Ni/SA-2	154(249)	0.45(0.76)	11.8(10.8)	0.26(0.38)	24.5	1.8

a. supports parameters shown in parentheses

2.2 载体及催化剂的酸性表征

图 2(a) 是不同载体的 Py-IR 图, 可以看出 3 种载体在 1 615、1 577 和 1 450 cm⁻¹ 处都呈现出明显的吡啶分子与 L 酸中心络合成键 (PYL) 的特征吸收峰^[27]; SA-1 和 SA-2 载体在 1 641 和 1 542 cm⁻¹ 处都出现较弱的吡啶分子与 B 酸中心形成的 PYH⁺ 特征吸收峰. 表明 3 种载体的酸性中心均以 L 酸为主, 而含 SiO₂ 的 SA-1 和 SA-2 载体中出现少量 B 酸中心. 由图 2(b) 的 NH₃-TPD 图可知, 所有载体均

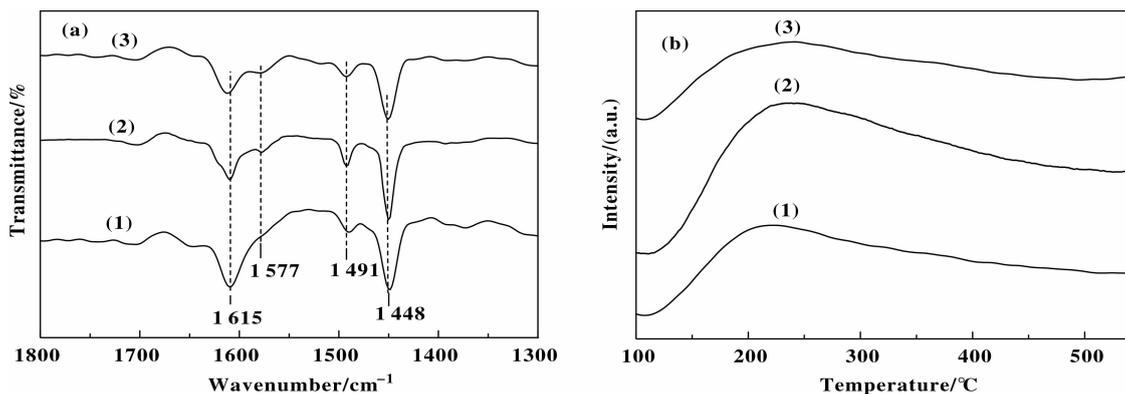
在 100 ~ 450 °C 间出现宽化的 NH₃ 脱附峰, 峰形相似, 峰顶温度均出现在 250 °C 左右, 说明 SiO₂ 的引入对载体的酸强度分布影响不大, 3 种载体均以弱酸和中强酸为主. 计算得到的 3 种载体的总酸量示于表 1, 对比载体的总酸量发现, 不同 SiO₂ 引入方式对载体表面酸量的影响表现出较大差异. 与 Al₂O₃ 相比, SA-2 的酸量减小, 而 SA-1 的酸量则明显增加.

图2 载体的 Py-IR 图和 NH_3 -TPD 图Fig. 2 Py-FTIR spectra and NH_3 -TPD profiles of supports(1) Al_2O_3 ; (2) SA-1; (3) SA-2

Al_2O_3 中 L 酸中心来源于不饱和配位的 Al^{3+} , 当在 Al_2O_3 表面引入 SiO_2 时, 暴露的 SiO_2 层仅有少量形成 Al-O-Si-OH 结构, 表现为 B 酸中心, 大部分 SiO_2 以多层或聚集形式存在于 Al_2O_3 表面, 几乎没有酸性, 且会覆盖一部分 L 酸位点, 导致 SA-2 的酸量减小. 而在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中引入 SiO_2 后, 由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面发达的 Al-OH, 促使载体体内形成分散的 Al-O-Si 结构, 使不饱和配位的 Al 增多^[28], 故 SA-1 酸量明显增多. 暴露的 Al-O-Si 结构中

Si-OH 的存在使其产生部分 B 酸中心.

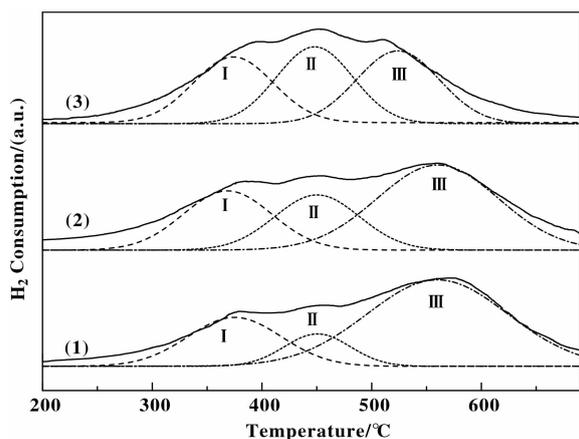
负载活性组分后, 各催化剂的 Py-IR 图及 NH_3 -TPD 图示于图 3, 由图 3(a) 显示, 各催化剂仅存在 L 酸中心, 来自载体表面不饱和配位的 Al^{3+} . 图 3(b) 的 NH_3 -TPD 结果表明 3 种催化剂的酸强度分布仍以弱酸和中强酸为主, 酸量变化与载体变化规律一致(示于表 1), 即 $\text{Ni}/\text{SA-1} > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{SA-2}$. 这说明催化剂的表面酸性质变化主要是由载体中 SiO_2 引入方式不同引起的.

图3 催化剂的 Py-IR 图和 NH_3 -TPD 图Fig. 3 Py-FTIR spectra and NH_3 -TPD profiles of catalysts(1) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (2) $\text{Ni}/\text{SA-1}$; (3) $\text{Ni}/\text{SA-2}$

2.3 H_2 -TPR 表征

不同催化剂的 H_2 -TPR 图及分峰拟合结果示于图 4 及表 2. 由图 4 可以看出 3 种催化剂的还原耗氢峰均由 3 个彼此相连的还原峰组成, 表明催化剂中 NiO 物种以 3 种形态存在. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 3 个还原峰的峰顶温度分别为 370、450 和 560 $^{\circ}\text{C}$, 370

$^{\circ}\text{C}$ 低温还原峰 I 对应载体表面体相 NiO 的还原, 而 450 和 560 $^{\circ}\text{C}$ 的还原峰 II 与 III 分别对应与 Al_2O_3 具有中强及强相互作用 NiO 物种的还原. 表 2 的分峰拟合结果显示, 该催化剂中还原峰 I、II 和 III 对应的 NiO 物种分别占到总体 NiO 的 26.4%、13.1% 和 60.5%, 说明 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 NiO 主要以与载

图4 催化剂的 H₂-TPR 图Fig. 4 H₂-TPR profiles of catalysts(1) Ni/Al₂O₃; (2) Ni/SA-1; (3) Ni/SA-2

体具有强相互作用的形态存在. Ni/SA-1 3 个还原峰峰顶温度与 Ni/Al₂O₃ 一致, 但各峰的面积比例明显变化. 峰 II 的峰面积比例由 Ni/Al₂O₃ 的 13.1% 增加至 24.3%, 而峰 III 的峰面积比例则减小为 48.4%, 表明 Ni/SA-1 样品中与载体具有中强相互作用的 NiO 物种明显增加, 而与载体有强相互作用的 NiO 物种有所减少. Ni/SA-2 3 个还原峰的峰顶温度分别为 370、450 和 520 °C, 与 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/SA-1 催化剂相比, 峰 I 占的比例稍有增加, 峰 II 比例增加至 34.3%, 而峰 III 则下降至 35.1%, 同时峰 III 的峰顶温度明显向低温区迁移. 表明 Ni/SA-2 催化剂中与载体具有中强相互作用的 NiO 物种进一步增加, 而与载体有强相互作用的 NiO 物种减少.

表 2 催化剂的 H₂-TPR 图分峰拟合结果Table 2 Fitting results of H₂-TPR profiles of catalysts

Samples	I		II		III	
	Peak temperature /°C	Peak area ratio/%	Peak temperature /°C	Peak area ratio/%	Peak temperature /°C	Peak area ratio/%
Ni/Al ₂ O ₃	370	26.4	450	13.1	560	60.5
Ni/SA-1	370	27.3	450	24.3	560	48.4
Ni/SA-2	370	30.6	450	34.3	520	35.1

对于 Ni/Al₂O₃ 催化剂而言, NiO 往往进入 Al₂O₃ 载体表面的四面体和八面体空穴^[29-30], 即与不饱和和配位的 Al³⁺ 作用, 从而使 NiO 和 Al₂O₃ 间表现出强的相互作用. 而 SA-1 载体中形成大量的 Al-O-Si 结构, 表面暴露的 Al³⁺ 化学环境发生变化, 使 NiO 与载体间相互作用减弱, 这是造成 TPR 中与载体有中强相互作用的 NiO 物种增加, 强相互作用的 NiO 物种减少的主要原因. 与 Ni/SA-1 相比, Ni/SA-2 是在 Al₂O₃ 载体上直接引入 SiO₂, 催化剂表面部分四面体和八面体空位被 SiO₂ 占据, 基于 NiO 与 SiO₂ 间较弱的相互作用, 使 NiO 与载体间明显减弱, TPR 表现出有强相互作用的 NiO 物种明显减少, 具有中强相互作用的 NiO 物种增加.

2.4 催化剂 XRD 表征

还原后催化剂的 XRD 图示于图 5, 所有催化剂在 $2\theta = 37^\circ$ 、 46° 和 66.5° 均出现弥散的 γ -Al₂O₃ 特征衍射峰, $2\theta = 44.5^\circ$ 、 51.7° 和 76.4° 处出现金属 Ni 的特征衍射峰. Ni/Al₂O₃ 和 Ni/SA-1 样品中

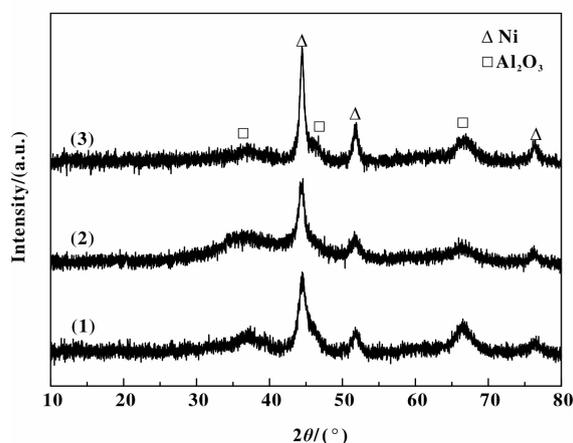


图 5 还原后催化剂的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of catalysts after reduction

(1) Ni/Al₂O₃; (2) Ni/SA-1; (3) Ni/SA-2

金属 Ni 的特征衍射峰强度较弱, Ni/SA-2 中金属 Ni 的特征衍射峰峰形锐化, 表明 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/SA-1 催化剂的活性组分经还原后处于高度分散状态, 而

Ni/SA-2 中金属 Ni 晶型较为完整. 经计算 Ni/Al₂O₃、Ni/SA-1 和 Ni/SA-2 3 种催化剂的 Ni 晶粒尺寸分别为 14.1、16.6 和 24.5 nm(示于表 2.1). 结合前面的 TPR 表征, Ni/Al₂O₃ 和 Ni/SA-1 样品中 NiO 与载体间具有较强相互作用, 还原过程中起到了抑制 Ni 迁移聚集的作用, 从而使活性组分保持高分散状态. 而 Ni/SA-2 样品中 NiO 与载体间相互作用相对较弱, 造成还原过程中 Ni 物种迁移聚集, 呈现出较大的晶粒尺寸.

2.5 H₂-TPD 表征

还原后催化剂的 H₂-TPD 谱图如图 6 所示, 所有催化剂在 110 ~ 500 °C 间表现出宽化的氢脱附峰,

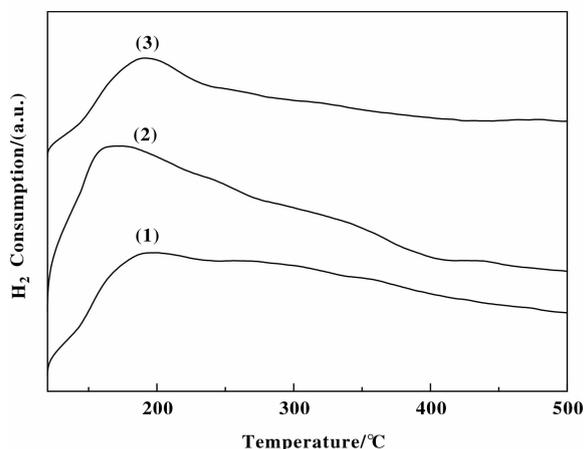


图 6 还原后催化剂的 H₂-TPD 图

Fig. 6 H₂-TPD profiles of catalysts after reduction

(1) Ni/Al₂O₃; (2) Ni/SA-1; (3) Ni/SA-2

该氢气脱附峰可归属为金属 Ni 表面暴露的活性位点吸附 H₂ 的脱附. 计算得到的各催化剂表面 H₂ 脱附量列于表 1 中. Ni/Al₂O₃ 与 Ni/SA-1 的 H₂ 脱附量均为 2.6 cm³/g, 明显高于 Ni/SA-2 催化剂的 1.8 cm³/g. 当金属负载量相同时, 金属的晶粒尺寸越小, 金属的活性比表面越大, 提供的活化吸附氢位点越多^[31]. Ni/Al₂O₃ 与 Ni/SA-1 催化剂高的 H₂ 脱附量与 Ni/SA-2 低的 H₂ 脱附量分别对应高分散的 Ni 物种与聚集态的 Ni 物种, 这与前面的 XRD、TPR 表征结果一致.

2.6 催化剂活性评价

图 7 催化剂的活性评价结果显示, 加氢后产物的羰基值均明显下降, Ni/Al₂O₃ 催化剂的产物羰基值由原料液的 17.49 mg(KOH) · g⁻¹ 降低为 5.57 mg(KOH) · g⁻¹, 而 Ni/SA-2 催化剂的羰基值为

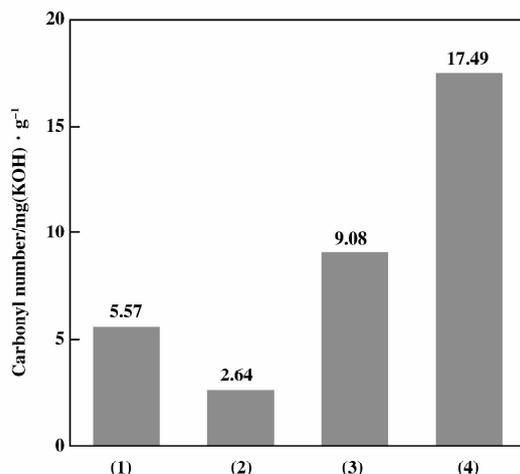


图 7 催化剂的活性评价结果

Fig. 7 Hydrogenation activity of different catalysts

(1) Ni/Al₂O₃; (2) Ni/SA-1; (3) Ni/SA-2;

(4) Raw materials

Reaction conditions: 0.3 g catalyst, 40 mL raw materials, 400 r/min, P=4 MPa. T=150 °C, t=3 h

9.08 mg(KOH) · g⁻¹, 其加氢活性明显低于 Ni/Al₂O₃ 催化剂. 结合前面的 XRD、H₂-TPD 表征结果推测: 这是由于在 Al₂O₃ 表面引入 SiO₂, 使 Ni 分散度降低, 晶粒尺寸增加, 表面吸附活化 H 位点较少所引起的. 然而, 对 Ni/SA-1 而言, 反应后产物的羰基值由原料液的 17.49 mg(KOH) · g⁻¹ 降低为 2.64 mg(KOH) · g⁻¹, 加氢活性明显高于 Ni/Al₂O₃. 由前面的 XRD、TPR 和 H₂-TPD 表征可知, 两种催化剂上 Ni 物种具有相似的分散度及表面活化 H 位点数, Ni/SA-1 催化剂高压加氢活性更高显然不能用传统意义上的活性组分分散度越高, 加氢活性越高来解释. 推测在 BDO 高压加氢的反应中活性组分 Ni 吸附活化 H₂ 的能力不是影响加氢活性的唯一因素.

前已述及, 高压加氢的原料液中包括多种不饱和和羰基化合物, 催化剂对不饱和化合物中 C=O 的吸附活化能力也直接影响加氢效果. 许多研究认为负载型催化剂的载体具有一定缺陷位或酸碱中心时会影响催化剂羰基加氢性能. 例如载体被部分还原形成缺电子的 L 酸位有利于羰基中 O 原子吸附; 载体能与活性组分形成合金使活性组分带有部分负电荷, 从而有利于羰基中 C 原子吸附^[32-34]. Py-IR 和 NH₃-TPD 表征结果表明: 与 Ni/Al₂O₃ 相比, Ni/SA-1 催化剂较大的酸量提供了更多的 L 酸酸性位

点^[26], 可促进羰基氧的活化吸附, L 酸中心与活性组分 Ni 协同促进羰基加氢, 这可能是 Ni/SA-1 具有更高加氢活性的原因. 对于 Ni/SA-2 而言, 引入 SiO₂ 覆盖部分 Al₂O₃ 表面的酸性位点, 减少了催化剂表面 C=O 的吸附活化位点, 也是造成 Ni/SA-2 催化剂加氢活性低的另一个原因.

3 结论

在炔醛法合成 BDO 高压加氢反应过程中, 不仅催化剂的活性组分 Ni 存在状态对其加氢性能有较大影响, 催化剂的表面酸性质也同样影响高压加氢反应活性. 在 Al(OH)₃ 中引入 SiO₂ 制备的载体可以使活性组分 Ni 保持高分散的同时, 提供丰富的 L 酸位点, L 酸位点通过接受羰基氧的孤对电子, 促进 C=O 在催化剂表面的活化吸附, L 酸中心与吸附活化 H 的 Ni 活性中心协同作用使 Ni/SA-1 催化剂表现出高的催化加氢性能.

参考文献:

- [1] Bai Geng-xin(白庚辛). 1,4-Butynediol, tetrahydrofuran and their derivatives(1,4-丁二醇、四氢呋喃及其工业衍生物) [M]. Beijing: Chemical Industry Press (北京化学工业出版社), 2013, 10.
- [2] 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]. *Chem Eng J*, 2012, **181**(1): 501-507.
- [3] Kang Li-na(亢丽娜), Guo Jiang-yuan(郭江渊), Zhang Hong-xi(张鸿喜), *et al.* Activity and stability of Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalyst in the aqueous phase hydrogenation system(Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂在水相加氢体系中的活性及稳定性研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 119-125.
- [4] Xu Ya-lin(徐亚琳), Li Hai-tao(李海涛), Zhang Jian-ping(张建平), *et al.* Effect of hydrothermal treatment under H₂ atmosphere on the structure and performance of Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst(临氢水热处理对 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2010, **24**(2): 112-116.
- [5] Li H T, Xu Y L, Gao C G, *et al.* Structural and textural evolution of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst under hydrothermal conditions [J]. *Catal Today*, 2010, **158**(3): 475-480.
- [6] Ren Xiao-jun(任晓军), Hu Yan(胡燕), Zhang Xiao-lin(章小林), *et al.* Study of Ni/Al₂O₃ catalyst for the second stage hydrogenation on 1,4-butanediol(1,4-丁炔二醇二段加氢 Ni/Al₂O₃ 催化剂的研究) [J]. *Chem Eng Des Commun* (化工设计通讯), 2014, **40**(2): 84-88.
- [7] Wetherill F, US [P], 3, 449, 445, 1969.
- [8] Hoffmann K, Chauder N, Fritz P, *et al.* CN [P]. (中国专利) 1172792, 1998.
- [9] Hort E, US [P], 2, 967, 893, 1961.
- [10] a. Turner F, US [P], 2, 948, 678, 1960.
b. Zhao Yuan-yuan(赵媛媛), Duan Zhen-wei(段振伟), Qi Sheng-jie(祁胜杰), *et al.* Synthesis and performance of hydro-desulfurization (HDS) catalyst Ni/Al₂O₃ with Ni-Al hydrotalcite-like compounds as precursors(Ni-Al 类水滑石的制备及其 Ni/Al₂O₃ 加氢脱硫研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 418-426.
c. Shi Guo-jun(石国军), Jin Kai(金凯), Su Li-jun(苏丽君), *et al.* Synthesis of Ni/SiO₂ catalysts and their performances in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol(Ni/SiO₂ 催化剂的合成及其甘油氢解制 1,2-丙二醇性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(5): 403-413.
- [11] Liang Xu(梁旭), Li Hai-tao(李海涛), Zhang Yin(张因), *et al.* Influence of pore structure of carrier on catalytic performance of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for secondary hydrogenation of butynediol(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]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2009, **23**(3): 209-214.
- [12] Leyva C, Ancheyta J, Travert A, *et al.* Activity and surface properties of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2012, **425/426**(21): 1-12.
- [13] Li Hai-tao(李海涛), Zhang Hong-xi(张鸿喜), Chen Hao-ran(陈昊然), *et al.* Effect of carbon modification on Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of maleic anhydride to butyrolactone(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]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2010, **24**(5): 411-416.
- [14] Li Hai-tao(李海涛), Chen Hao-ran(陈昊然), Zhang Yin(张因), *et al.* Preparation and characterization of carbon-covered alumina supported Ni catalyst and its catalytic performance for hydrogenation(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]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**(1): 111-117.
- [15] Zhao Yong-xiang(赵永祥), Li Hai-tao(李海涛), Yang Xue-ying(杨雪英), *et al.* CN [P]. (中国专利) 101306368B, 2010.

- [16] Zhao Yong-xiang (赵永祥), Liang Xu (梁旭), Yang Xue-ying(杨雪英), *et al.* CN [P]. (中国专利) 101322949B, 2010.
- [17] Phongsawat W, Netiworaruksa B, Suriye K, *et al.* Influence of preparation method on the catalytic performances of $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the metathesis of ethylene and 2-pentene [J]. *J Ind and Eng Chem*, 2014, **20** (1): 145-152.
- [18] Liu N, Ding SH L, Cui Y M, *et al.* Optimizing activity of tungsten oxides for 1-butene metathesis by depositing silica on γ -alumina support [J]. *Chem Eng Res Des*, 2013, **9**(3): 573-580.
- [19] Sun X Y, Zhang X J, Zhang Y, *et al.* Reversible promotional effect of SiO_2 modification to $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **377**(1): 134-139.
- [20] Guo S, Shi L. Synthesis of succinic anhydride from maleic anhydride on Ni/diatomite catalysts [J]. *Catal Today*, 2013, **212**(2): 137-141.
- [21] Cheng Ping (程萍), Xie Guan-qun (谢冠群), Luo Meng-fei(罗孟飞). Catalysts for vapor-phase selective hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol(巴豆醛气相选择性加氢催化剂) [J]. *Prog Chem* (化学进展), 2012, **24**(1): 17-30.
- [22] Bachiller-Baeza B, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A, *et al.* Influence of Mg and Ce addition to ruthenium based catalysts used in the selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **205**(1/2): 227-237.
- [23] Zhou Ya-ming(周亚明), Shen Wei(沈伟), Xu Hualong(徐华龙), *et al.* Furfuryl alcohol from furfural by hydrogenation under atmospheric pressure(糠醛常压气相催化加氢制糠醇) [J]. *Petrochem Techno* (石油化工), 1997, **26**(1): 4-7.
- [24] Vannice M A, Sen B. Metal-support effects on the intramolecular selectivity of crotonaldehyde hydrogenation over platinum [J]. *J Catal*, 1989, **115**(1): 65-78.
- [25] Organic chemical products for industrial use-determination of content of carbonyl compounds present-Volumetric method(有机化工产品中羰基化合物含量的测定-容量法). GB[S], 6324.5-86.
- [26] Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, *et al.* Structural and catalytic properties of silica-coated alumina [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2006, **79**(4): 649655.
- [27] Crépeau G, Montouillout V, Vimont A, *et al.* Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: an IR and NMR study [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(31): 15172-15185.
- [28] Liang Xu (梁旭), Liu Yan-xia(刘艳侠), Zhao Yong-xiang(赵永祥), *et al.* Preparation and characterization of silicon doped alumina and nickel catalytic materials supported on it(硅掺杂氧化铝及其载镍催化材料的制备与表征) [J]. *Nat Gas Chem Ind* (天然气化工(C, 化学与化工)), 2015, **40**(1): 44-47,55.
- [29] Ren Shi-biao(任世彪), Qiu Jin-heng(邱金恒), Wang Chun-yan(王春燕), *et al.* Influence of nickel salt precursors on the hydrogenation activity of $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst(镍盐前体对 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化加氢活性的影响) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2007, **28** (7): 651-656.
- [30] Cai Xiao-hai(蔡小海), Liu Ying-jun(刘英骏), Liu Zhi-wei(刘智巍), *et al.* An EXAFS study on support effect of NiO dispersion state(NiO的单层分散态及其载体效应) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 1994, **10**(1): 15-18.
- [31] Yao N, Chen J X, Zhang J X, *et al.* Influence of support calcination temperature on properties of Ni/TiO_2 for catalytic hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline [J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(6): 1510-1516.
- [32] Silvestre-Alberio J, Coloma F, Sepúlveda-Escribano A, *et al.* Effect of the presence of chlorine in bimetallic PtZn/CeO_2 catalysts for the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2006, **304**(1): 159-167.
- [33] Campo B, Volpe M, Ivanova S, *et al.* Selective hydrogenation of crotonaldehyde on $\text{Au}/\text{HSA-CeO}_2$ catalysts [J]. *J Catal*, 2006, **242**(1): 162-171.
- [34] Wang X X, Zheng H Y, Liu X J, *et al.* Effects of NaCl on Pt/ZrO_2 catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **388**(1): 134-140.

Effect of Surface Acidity on Ni/SiO₂-Al₂O₃ Catalyst Performance for 1, 4-butynediol Hydrogenation

GUO Jiang-yuan, LI Hai-tao^{*}, ZHANG Zhi-long, WANG Zhi-peng,
YANG Guo-feng, ZHAO Yong-xiang^{*}

(*Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

Abstract: Al₂O₃ supports with different surface acidity were prepared by introducing SiO₂ into Al(OH)₃ and Al₂O₃ via impregnation method, respectively. Also, the Ni/Al₂O₃, Ni/SA-1 and Ni/SA-2 catalysts with 15% Ni loadings were prepared by equal volume impregnation method. All the catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption, pyridine-insitu fourier transform infrared (Py-FTIR), NH₃-temperature programmed desorption (NH₃-TPD), X-ray diffraction (XRD), H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR) and H₂-temperature programmed desorption (H₂-TPD), etc. The effect of surface acidity on the catalytic performance of catalyst for the hydrogenation of 1,4-butynediol was investigated. The results show that SiO₂ introduction way has great impacts on the dispersion of active component Ni and catalyst surface acidity. Ni/SA-1 catalyst, using Al₂O₃ support prepared by introducing SiO₂ into Al(OH)₃ and then calcination, showed high dispersion of active component and rich Lewis acid sites on the surface. The synergy of Lewis acid sites and Ni active sites made the catalyst show excellent activity in the hydrogenation for BDO synthesis. However, when the SiO₂ was directly introduced onto the Al₂O₃ surface, the Ni/SA-2 catalyst showed low dispersion of active component, few Lewis acid sites, and poor hydrogenation activity.

Key words: SiO₂ introduction way; acidity; adsorption and activation of carbonyls; hydrogenation