

基于 Cu-Fc 配位聚合物衍生的 Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化 1,4-丁炔二醇加氢性能研究

任 勇, 袁 涛, 刘德蓉, 潘 越, 冯 岐, 熊 伟*, 邱会东

(重庆科技学院 化学化工学院, 重庆 401331)

摘要: 1,4-丁炔二醇是精细化工领域的重要中间体, 有着广泛的应用. 采用异丙醇还原氯铂酸制备 Pt 纳米颗粒, 并通过浸渍法将其负载于 1,1'-二茂铁二羧酸(Fc)与 CuCl₂·2H₂O 水热法合成的 Cu-Fc 配位聚合物, 干燥焙烧后制备得到 Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂, 利用 XRD、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、热重分析仪(TG)、N₂吸附脱附仪等表征手段对所制备的催化剂进行表征, 对比了催化剂焙烧前后加氢效果, 并考察了催化剂与底物的物质的量之比对 1,4-丁炔二醇加氢制备 1,4-丁烯二醇的影响. 结果表明, 以焙烧后制备的 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂, 在 $n_{\text{催化剂}}:n_{\text{原料}}=1:2\,000$, 温度为 120 ℃, H₂ 压力为 4 MPa, 反应时间为 30 min 的条件下, 加氢反应的转化率为 100%, 生成 1,4-丁烯二醇选择性为 96.1%.

关键词: Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C; 催化加氢; 1,4-丁炔二醇; 1,4-丁烯二醇

中图分类号: O625.4; O643.3

文献标志码: A

1,4-丁烯二醇是一种重要的医药中间体, 可用于合成医药产品维生素 A、维生素 B₆, 也可生产农药硫丹, 也可用作交联剂. 同时也是合成 1,2,4-丁三醇的原料, 是重要的精细化工产品以及有机化学中间体, 也应用于高分子材料, 造纸, 烟草, 电镀等行业. 目前, 1,4-丁烯二醇的工业制备中是通过 Lindlar 催化剂催化 1,4-丁炔二醇半加氢制得, 而 Lindlar 催化剂是利用 Pd 负载在 CaCO₃ 或 BaSO₄ 等载体上并加入少量抑制剂醋酸铅或喹啉使得活性组分 Pd 半中毒而制成, 其钯的负载量在 5% ~ 10%^[1-2]. 该催化剂催化 1,4-丁炔二醇加氢虽获得了较高的 1,4-丁烯二醇的选择性, 但掺杂 Pb 会对环境造成了一定的危害, 因此进一步的研究和改进催化剂制备方法, 降低生产过程对环境的污染有着重要意义.

目前, 1,4-丁炔二醇选择性加氢的催化剂研究方法主要有两种, 一是形成双金属合金, 通过双金属的几何效应和电子效应, 达到较高的 1,4-丁烯二

醇产率. 如 Chaudhari 等^[3]、德国巴斯福公司的 MAG 等^[4]通过在贵金属 Pd 中掺杂过渡金属 Cu、Zn, Telkar 等^[5]通过掺杂碱金属形成双金属催化剂, 以及修景海等^[6]利用 AlCo 双金属催化剂, 通过双金属的相互作用, 大大提高了 1,4-丁炔二醇加氢制备 1,4-丁烯二醇的选择性; 二是研究新型的催化剂载体. MOFs 是一种多孔材料, 因其具有同均相催化剂一样的催化位点和功能化的桥连配位聚合物, 超高的比面积, 较大的孔径等优点而受到广泛关注^[7-8]. 目前, 已有将 MOFs 材料作为载体制备催化剂用于 1,4-丁炔二醇加氢反应的报道, Yin 等^[9]制备的 Pd@MIL-101(Cr), Zhang 等^[10]、Li 等^[11]制备的 PVP-Pd@ZIF-8 和 Pt@ZIF-8 催化剂催化 1,4-丁炔二醇加氢均取得了较高的 1,4-丁炔二醇转化率和 1,4-丁烯二醇选择性, 并且催化剂循环使用多次后, 活性均未降低. 但 MOFs 材料也存在着缺点, 一是有机配位聚合物与金属离子配位造成的空间位阻, 妨碍了金属离子与反应底物的化学吸附, 从而

收稿日期: 2017-12-04; **修回日期:** 2017-12-20.

基金项目: 重庆市科委资助项目 (cstc2015shmszx0358), 重庆市大学生科技创新训练计划项目 (201611551319) 资助 (Chongqing science and Technology Committee funded project (cstc2015shmszx0358), Chongqing university students' scientific and technological innovation training program project (201611551319)).

作者简介: 任勇 (1991-), 男, 研究生, 从事不对称多相催化. E-mail: 1216056855@qq.com (Ren Yong (1991-), male, graduate student, major in asymmetric poly-phase catalysis. E-mail: 1216056855@qq.com).

* 通讯联系人, E-mail: xqxw_xx@163.com.

抑制了催化作用；二是稳定性要比无机晶体多孔材料差. 因此，从 MOFs 出发研究其衍生物对催化反应具有重要意义^[12].

基于以上研究，我们采用 1,1'-二茂铁二羧酸与 CuCl₂ 反应制备的 Cu-Fc 配位聚合物为载体，负载贵金属 Pt 制得了 Pt/Cu-Fc 配位聚合物催化剂，并以其为模板，在 500 ℃ 下 N₂ 氛围中焙烧制备得到 Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂，用于 1,4-丁炔二醇选择性加氢性能的研究，并考察了加氢条件对催化反应性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂

1,4-丁炔二醇，成都市科隆化工试剂厂；氯铂酸，贵州研铂业股份有限公司；甲醇，重庆川东化工有限公司；聚乙烯吡咯烷酮 K30，成都市科隆化工试剂厂；异丙醇，成都市科隆化工试剂厂；CuCl₂ · 2H₂O，成都市科隆化工试剂厂；1,1'-二茂铁二羧酸，玛雅试剂，DMF(N,N-二甲基甲酰胺)，成都市科隆化工试剂厂，本实验所有试剂纯度均为分析纯.

1.2 催化剂的制备与表征

1.2.1 Cu-Fc 配位聚合物的制备 将 0.137 g (0.8 mmol) 的 CuCl₂ · 2H₂O 和 0.223 g (0.8 mmol) 的 1,1'-二茂铁二甲酸(Fc) 溶解在 16 mL DMF 溶剂中，混匀后，装入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，将反应釜旋紧后放入烘箱中，升温速度为 2 ℃/min，升温至 150 ℃，恒温反应 12 h 后，自然冷却至室温. 所得反应液及产物移至离心管中，3 000 r/min 条件下离心分离 30 min. 沉淀物用 DMF 和甲醇反复洗涤数次，将得到的沉淀在 30 ℃ 下真空干燥 48 h^[13].

1.2.2 Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂的制备 移取一定量的 0.02 mol/LH₂PtCl₆ 溶液、加入一定量 PVP-K30、100 mL 的异丙醇于三口烧瓶中，磁力搅拌 30 min 后放入油浴锅中，在 100 ℃ 下回流 4 h，冷却至室温后加入 Cu-Fc 配位聚合物，浸渍 16 h 后抽滤，放入到真空干燥箱中 60 ℃ 的条件下干燥 12 h，制得 Pt/Cu-Fc 配位聚合物催化剂^[14]，将上述催化剂，在管式炉中 N₂ 氛围下 500 ℃ 焙烧 3 h，冷却至室温后取出，得到焙烧后的 Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂备用.

1.3 催化剂的性能评价

在带机械搅拌的 0.1 L 不锈钢高压反应釜中，

依次加入 40 mL 甲醇溶解的 1,4-丁炔二醇溶液和一定量的催化剂. 用高纯氢气置换釜内空气 3 次后，充入需要的氢气，升温至设定的温度后开始搅拌并计时，反应结束后，冷却后取出样品并用配备了 FID 检测器以及毛细管柱 (Rtx-Wax, 30 m×0.25 mm×0.25 μm) 的安捷伦 6890N 型气相色谱检测分析产物. 产物中有 1,4-丁炔二醇、1,4-丁烯二醇、1,4-丁二醇、甲醇等.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 XRD 表征分析 由 XRD 图可以得知，图 1a 为 1,1'-二茂铁二羧酸与 CuCl₂ 形成的 Cu 配位化合物 XRD 测试结果，并将其与文献报道结果对比得知^[13]，其衍射峰一致，说明得到了相同结构的 Cu-Fc 配位聚合物. 图 1b 为 5%Pt/Cu-Fc 配位聚合物催化剂，其结构与图 1a 对比可以知，衍射峰位置及

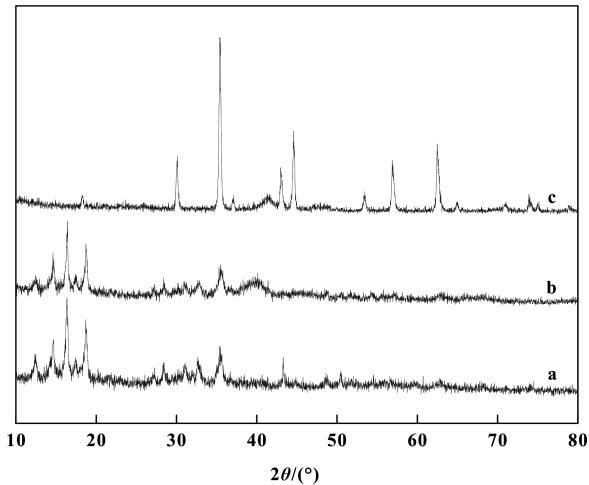


图 1 催化剂的 XRD

Fig.1 The XRD patterns of catalyst

a. Cu-Fc coordination polymer; b. 5%Pt/Cu-Fc coordination polymer; c. 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C catalyst

强度基本无变化，说明 Cu-Fc 配位聚合物在负载过程中保持了稳定的结构，从图 1b 还可以看出，当负载 Pt 后，在 39.7° 处有一个 Pt (111) 的衍射峰，在 46.2° (200)，67.5° (220) (JCPDS card70-2057) 处无 Pt 的衍射峰，可能是由于 Pt 在载体分散均匀或者负载量较少导致；焙烧后得到 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂 (图 1c)，其衍射峰在 2θ = 32.1°，57.3° 处观察到 Fe₂O₃ 的 (221)、(511) 的晶面衍射峰 (JCPDS card39-1346)，而 2θ = 35.5°，43.2° 观察到了 CuFe₂O₄ 的

(311)、(400)的晶面衍射峰(JCPDS card77-0010), $2\theta=30.1^\circ$, 53.4° , 62.5° 观察到了 Fe_3O_4 (220)、(422)、(440)晶面衍射峰(JCPDS card82-1533), 而在 39.7° , 46.2° , 67.5° 处未出现 Pt 的衍射峰, 可能是由于高温焙烧后增加了 Pt 的分散程度所致^[15]. 可以

在 43.3° (111)和 74.1° (220)处检测到金属 Cu 的特征峰(JCPDS card85-1326), 因为金属 Cu 在载体上结晶度较好, 负载量大所致^[16].

2.1.2 N_2 吸附表征分析 表 1 列出了 Cu-Fc 配位聚合物载体以及焙烧前后 5%Pt/Cu-Fc 配位聚合物

表 1 催化剂的比表面积和孔容、孔径

Table 1 The specific surface area, pore volume and pore diameter of catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter/nm
Cu-Fc coordination polymer	323.79	1.060	3.826
5%Pt/Cu-Fc coordination polymer	90.11	0.419	3.827
5%Pt-Cu/ $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{O}@C$	337.64	0.797	3.833

催化剂的 N_2 吸附表征结果, 由表 1 可知, Cu-Fc 配位聚合物具有较大的比表面积和孔容, 分别达到 $323.79 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.060 \text{ cm}^3/\text{g}$, 有利于活性组分 Pt 在 Cu-Fc 配位聚合物上的分散, 而活性组分 Pt 的添加使得 Cu-Fc 配位聚合物的比表面积和孔容有所下降, 这可能是由于 PVP 包裹的活性组分 Pt 分散在了 Cu-Fc 配位聚合物的表面上及孔道中所致; 而焙烧得到的 5%Pt-Cu/ $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{O}@C$ 催化剂比表面积又从 90.11 增大到了 $337.64 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径和孔容也分别由 3.827 nm 、 $0.419 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增大到了 3.833 nm 、 $0.797 \text{ cm}^3/\text{g}$, 由 TEM 表征结果看出, Cu-Fc 配位聚合物在高温无氧条件下发生了分解, 形成了多孔碳, 同时高温焙烧也能去除 PVP 等包裹剂, 使得催化剂比表面积、孔径和孔容有所增大.

2.1.3 XPS 表征分析 为确定焙烧前后催化剂中各元素的价态, 对焙烧前后催化剂分别进行了 XPS 表征. 图 2 中的(a)、(b)分别为焙烧前后 5%Pt/Cu-Fc 配位聚合物催化剂中 Pt 4f 能谱分析, 从分析结果可以得出, 对比 XPS 手册^[17], 71.2 eV 为零价 Pt 的结合能, 73.8 和 75.0 eV 为 PtO 和 PtO₂ 的结合能, 对比图 2(a)、(b)中 Pt 4f 可知, 焙烧后催化剂的氧化态 Pt 有一定的减少, 并基本上是以 PtO₂ 的形式存在, 说明 5%Pt-Cu/ $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{O}@C$ 催化剂中有少量纳米 Pt 被氧化, 而从峰的强度上可以判断, 焙烧后催化剂中零价 Pt 的峰要强于 4 价的 Pt, 说明焙烧后催化剂中 Pt 纳米颗粒主要以零价 Pt 的形式存在; 图 2(c)、(d)、(e)分别为焙烧后的 5%Pt-Cu/ $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{O}@C$ 催化剂 Cu 2p、Fe 2p、C 1s 的能谱分析. 分析 Cu 的能谱, 对比 XPS 手册^[17], 932.7 eV 为零价 Cu 的结合

能, 932.1 、 952.3 eV 为 Cu_2O 的结合能, 933.6 和 953.6 eV 为 CuO 的结合能, 933.6 eV 可能是 CuFe_2O_4 的结合能, 结合 TEM 可知, 形成了 CuFe_2O_4 的氧化物, 从峰强度上判断, 在催化剂载体上, 纳米 Cu 粒子以多种混合价态形式存在^[18]. 图 2(d)为 Fe 的 2p 轨道谱图, 图中 708.2 、 710.4 eV 为 Fe_3O_4 的结合能, 710.9 eV 为 Fe_2O_3 的结合能, 说明 Fe 主要以这两种形式同时存在, 使得催化剂具有一定的磁性; 图 2(e)为碳元素的 1s 轨道能谱图, 并结合 TEM 表征结果可以得出, 形成了大量的无定型的碳.

2.1.4 TG 表征分析 图 3a、b 为 N_2 氛围中测定 Cu-Fc 配位聚合物和 5% Pt/Cu-Fc 配位聚合物的 TG 热重曲线图, 其升温范围为 $30\sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 可以得到, Cu-Fc 配位聚合物有一个阶段的明显失重, 5% Pt/Cu-Fc 配位聚合物有二段明显的失重. 其中 Cu-Fc 配位聚合物失重范围为 $30\sim 450^\circ\text{C}$ 左右. 在此过程中, $30\sim 350^\circ\text{C}$ 失重比较缓慢, 失重量约为 17%, 此阶段失重可能为样品中残留的未配位的 1,1'-二茂铁二羧酸和未被交换完全的溶剂 DMF 分子. 随着温度继续上升, Cu-Fc 配位聚合物重量迅速下降直至 450°C 时趋于稳定, 由于 Cu-Fc 配位聚合物骨架在此温度范围内坍塌并分解所致, 生成了含碳物质及其金属氧化物^[13]. 5% Pt/Cu-Fc 配位聚合物, 第一阶段的失重范围在 $30\sim 700^\circ\text{C}$ 左右. 在第一段失重过程中, $30\sim 700^\circ\text{C}$ 失重量约为 35%, 失重原因与 Cu-Fc 配位聚合物类似. $700\sim 800^\circ\text{C}$, 失重量约为 18%, 此阶段的失重可能为 5%Pt/Cu-Fc 配位聚合物催化剂样品中的有机物继续分解生成 CO_2 , 最终残留为各金属元素氧化物.

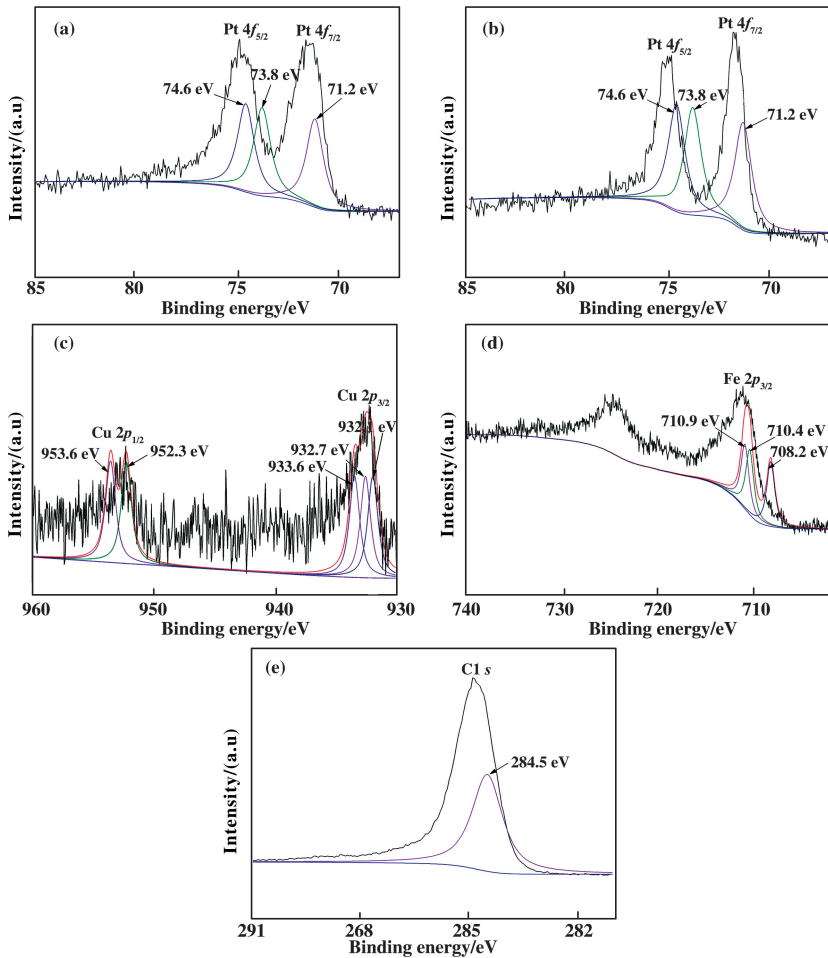


图 2 (a) 5%Pt/Cu-Fe 配位聚合物催化剂的 Pt 4f XPS 谱; (b)–(e) 分别为 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂的 Pt 4f、Cu 2p、Fe 2p、C 1s XPS 谱

Fig.2 (a) Pt 4f XPS spectrum of 5%Pt/Cu-Fe coordination polymer catalysts, (b)–(e) are the Pt 4f, Cu 2p, Fe 2p, C 1s XPS spectrum of 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C catalysts, respectively

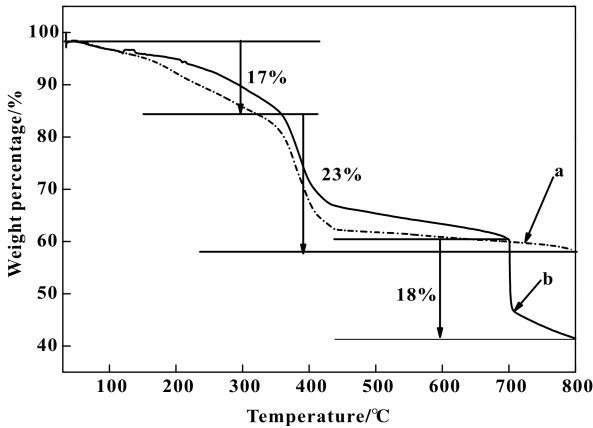


图 3 氮气氛围中的热重曲线图

Fig.3 The TG curve in nitrogen atmosphere
a. Cu-Fe coordination polymer; b. 5%Pt/Cu-Fe coordination polymer

2.1.5 TEM-EDS 表征分析 通过透射电镜分析催化剂的组成及其各活性组分粒径大小和分散度,从图 4(a)可以看出,焙烧后的 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂大致具有两种形态的颗粒;由图 4(b)和表 2 可以看出,催化剂中主要存在 Pt、Cu、Fe、O、C 四种元素(比例见表 2),图 5(a)为区域 1 的电子衍射图样,通过测算可知, d₁ = 0.484 nm, d₂ = 0.296 8 nm 分别对应 CuFe₂O₄ 的 (111) 面和 (220) 面,其夹角为 36°,与计算值 35.2° 相近;图 5(b)为催化剂中活性组分在载体上的分布情况,从图 5(b)中可以看出,其活性组分均匀的分布在载体上;图 5(c)–(e)中通过测量相应的晶格间距可知, d = 0.198 7 nm 归属于 Pt(200), d = 0.226 5 nm 属于 Pt 的 (111) 面; d = 0.208 8 nm 属于 Cu 的 (111) 面; d = 0.213 8 nm 属于 Cu₃Pt 的 (111) 面,这与参考文献[18]中报道相

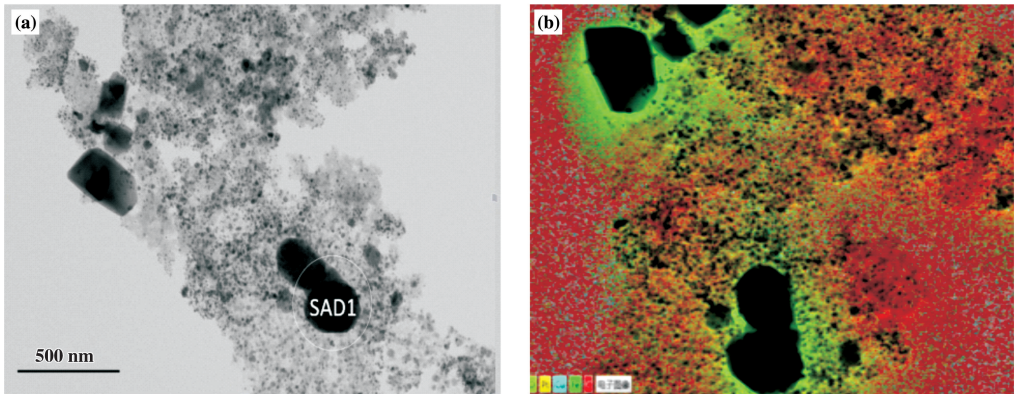


图 4 (a) 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂 HTEM 形貌图；(b) 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂 mapping 图
Fig.4 (a) HTEM of 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C catalysts；(b) Mapping of 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C catalysts

表 2 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂的元素组成比例分析

Table 2 The element composition ratio analysis of 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C catalyst

Element	wt%	Atomic percentage
C	46.40	74.12
O	10.65	12.78
Si	0.61	0.41
Fe	23.11	7.94
Cu	14.00	4.23
Pt	5.23	0.51
Total	100.00	100.00

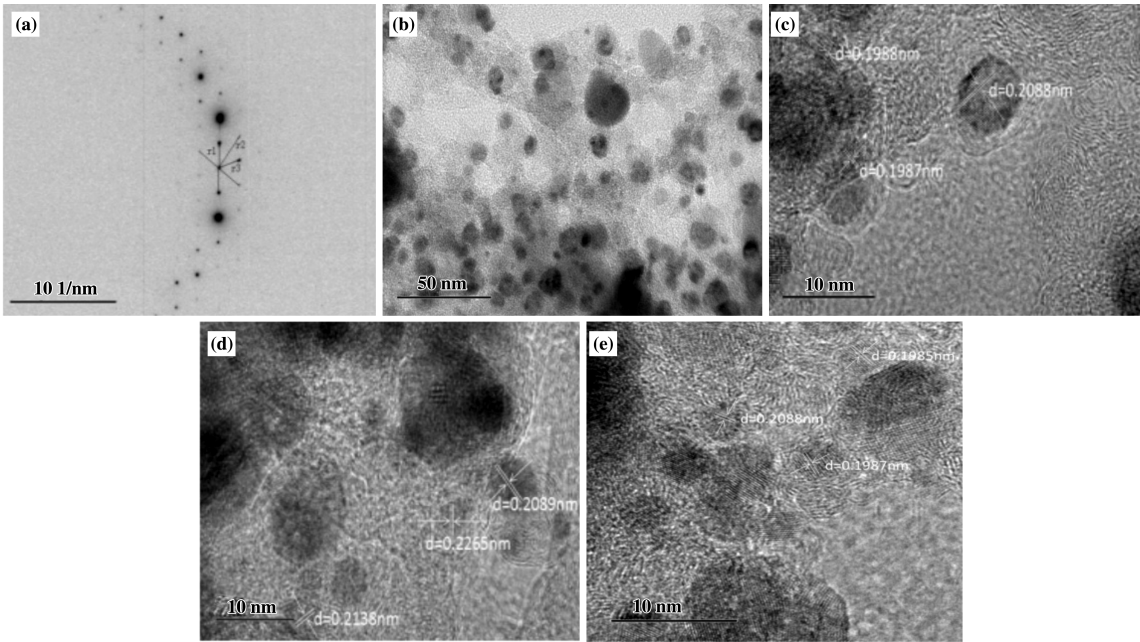


图 5 (a) SAD1 电子衍射图样；(b)–(e) 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂 HTEM 图
Fig.5 (a) SAD1 electron diffraction pattern；(b)–(e) HTEM of 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C catalysts

一致；从以上分析结果可以得出，焙烧后的 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂形成了单独的 Pt、Cu 纳米颗粒，其粒径大小大约为 4~7 nm，Cu₃Pt 纳米颗粒，其粒径约为 8 nm。同时，从 HTEM 图中可以看出，纳米颗粒周围包覆了无定型的碳，因为 5%Pt/Cu-Fe 配位聚合物在氮气中没能够完全热解，所以在壳层中仍有大量的碳保留，从而使得纳米颗粒在其中分散良好。焙烧后壳层中有单质铜的存在，主

要原因是含碳的有机配位聚合物在高温下随着骨架的分解逐渐的转变成了碳单质，一氧化碳等具有还原性质的物质，使处于金属节点位置的铜离子得到还原，从而得到了铜单质^[19]。

2.2 不同催化剂制备方式对反应性能的影响

表 3 为不同催化剂制备方法及载体对 1,4-丁炔二醇加氢反应性能的影响，从表中数据可知 Cu-Fe 配位聚合物焙烧后用于催化 1,4-丁炔二醇加氢，其

表 3 不同催化剂制备方式及载体对 1,4-丁炔二醇加氢反应性能的影响
Table 3 The effect of different catalysts preparation methods and carriers on performance of 2-butyne-1,4-diol hydrogenation reaction

Catalysts	Conversion/%	Selectivity/%
http://fanyi.baidu.com/?aldtype=16047-zh/en/javascript:void(0); After calcination of Cu-Fe coordination polymers	3.2	98.7
5%Pt/ Cu-Fe coordination polymers after calcination	82.5	95.4
5%Pt-Cu/Cu _x Fe _y O@C	85.3	96.9
5%Pt/AC	69.4	92.8

Reaction conditions: V_{medium}: 40.0 mL methanol, m_{catalysts}:8mg, m_{2-butyne-1,4-diol}:0.53g, P(H₂):4.0 MPa, Temp: 120 ℃, reaction time: 30 min

转化率仅为 3.2%，当负载贵金属 Pt 之后，加氢反应的转化率提升到 82%以上；对 Cu-Fe 配位聚合物焙烧后再负载 5%的 Pt 和 Cu-Fe 配位聚合物负载 5%的 Pt 后再焙烧制得的催化剂进行加氢性能比较，后者转化率和选择性均有提高，这是由于负载 Pt 后焙烧的催化剂铂的氧化态减少，使得催化加氢

效果更好，这与 XPS 表征相吻合。比较 5%Pt/AC 和 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂催化加氢效果可知，5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂催化 1,4-丁炔二醇的转化率及 1,4-丁炔二醇选择性均更优，其原因可能是由于焙烧后的 5%Pt/AC 催化剂孔容要比 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂小（见表 4），从而导

表 4 不同载体负载的 Pt 催化剂焙烧后的比表面积和孔容、孔径
Table 4 The specific surface area、pore volume and pore diameter of catalysts on different supports after calcined

Catalysts	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter/(nm)
5%Pt-Cu/Cu _x Fe _y O@C	337.64	0.797	3.833
5%Pt/AC	448.85	0.599	3.829

致反应的转化率较低；而 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂选择性较高的原因可能是由于形成了纳米 Cu 颗粒以及 Cu₃Pt 合金，有利于目标产物 1,4-丁炔二醇的生成^[20-21]。

2.3 焙烧前后催化剂及负载量对反应性能的影响

表 5 为焙烧前后催化剂以及催化剂负载量对 1,4-丁炔二醇加氢反应效果的影响，结果表明，焙

烧后催化剂对 1,4-丁炔二醇转化率由 75.9%提高到了 85.3%，1,4-丁炔二醇的选择性由 93.8%提高到了 96.9%。由 XPS 表征结果可以看出，焙烧后的 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂与焙烧前催化剂相比，焙烧后的催化剂氧化态的 Pt 含量有所降低，使得零价 Pt 与氧化态 Pt 含量比有所增大，从而使得 1,4-丁炔二醇转化率有所增大；再由 TEM 表征结果可

表 5 焙烧前后 5%Pt/Cu-Fc 配位聚合物催化剂及催化剂负载量对 1,4-丁炔二醇加氢反应性能的影响

Table 5 The effect of before and after calcined 5%Pt / Cu-Fc coordination polymers catalysts and catalysts dosage on performance of 2-butyne-1,4-diol hydrogenation reaction

Calcined	Catalysts	Conversion/%	Selectivity/%
Before	5%Pt/Cu-Fc coordination polymers	75.9	93.8
After	5%Pt-Cu/Cu _x Fe _y O@C	85.3	96.9
After	3%Pt-Cu/Cu _x Fe _y O@C	68.0	97.6
After	1%Pt-Cu/Cu _x Fe _y O@C	37.3	98.6

Reaction conditions: V_{medium}: 40.0 mL methanol, m_{catalysts}: 8 mg, m_{2-butyne-1,4-diol} = 0.53g, P(H₂): 4.0 MPa, Temp: 120 ℃, reaction time: 30 min

以看出,焙烧后的 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂形成了纳米 Cu 活性位点,使得催化剂活性位点更多,增大了原料与催化剂中的活性组分接触,转化率升高;其次,形成的纳米 Cu 具有较好的半加氢选择性,有利于碳碳三键加氢成碳碳双键,而不继续加氢^[20];同时,双金属 Pt-Cu 之间的电子效应,Pt 的电负性大于 Cu 的电负性,使得 Pt 具有较强的吸电子能力,有利于 1,4-丁炔二醇半加氢产物 1,4-丁烯二醇从 Pt 活性位点的脱附,避免了过度加氢产物 1,4-丁二醇(BDO)的生成;最后,Cu 的加氢活性低于贵金属 Pt,催化剂焙烧后形成的纳米 Cu 降低了 Pt 的活性位点,从而增加了 1,4-丁烯二醇的选择性^[21].而焙烧后的催化剂随着 Pt 负载量由 5%降低

到 1%,1,4-丁炔二醇转化率由 85.3%降低到 37.3%,选择性由 96.9%增加到 98.6%,这是由于随着 Pt 的负载量的减小,使得催化剂的活性位点减少,导致反应的转化率降低;但随着催化剂 Pt 负载量从 5%降低到 1%,1,4-丁烯二醇的选择性有一定的提升,这是由于随着催化剂 Pt 负载量的减小,1,4-丁烯二醇进一步深度加氢速度减慢,从而使得 1,4-丁烯二醇的选择性随着催化剂 Pt 负载量的减小而有所增加.

2.4 催化剂中心金属 Pt 与底物的量比对反应的影响

催化剂中心金属 Pt 与底物 1,4-丁炔二醇物质的量比对加氢反应的影响见表 6.从表 6 中可以看出,催化剂中心金属 Pt 与 1,4-丁炔二醇物质的量

表 6 催化剂中心金属 Pt 与 1,4-丁炔二醇物质的量比对 1,4-丁炔二醇加氢反应性能的影响

Table 6 The effect of Pt and 2-butyne-1,4-diol molar ratio on performance of 2-butyne-1,4-diol hydrogenation reaction

The proportion of catalyst and substrate	Conversion/%	Selectivity/%
1 : 2 000	100	96.1
1 : 2 500	93.0	96.5
1 : 3 000	85.3	96.9
1 : 3 500	78.5	97.3
1 : 4 000	70.0	97.4

Reaction conditions: V_{medium}: 40.0 mL methanol, P(H₂): 4.0 MPa, Temp: 120 ℃, reaction time: 30 min, m_{catalysts}: 8 mg

比从 1 : 2 000 增加到 1 : 4 000,1,4-丁炔二醇转化率从 100%降低到了 70%,1,4-丁烯二醇选择性从 96.1%增加到了 97.4%.这是因为催化剂物质量一定时,其有限的活性组分 Pt、Cu 的催化能力受限于过多的底物,因此转化率逐渐下降,然而,由于

有过多的 1,4-丁炔二醇吸附在催化剂的活性组分 Pt、Cu 周围,减弱了活性组分 Pt、Cu 对 1,4-丁烯二醇的吸附,从而提高了 1,4-丁烯二醇选择性.从表 6 可知,催化剂与 1,4-丁炔二醇的物质量比为 1 : 2 000 时,1,4-丁炔二醇的转化率及 1,4-丁烯二

醇选择性分别达到了 100%和 96.1%.

2.5 催化剂的循环

图 6 为 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂重复使用的实验结果. 可以看出,该催化剂在循环中表现出

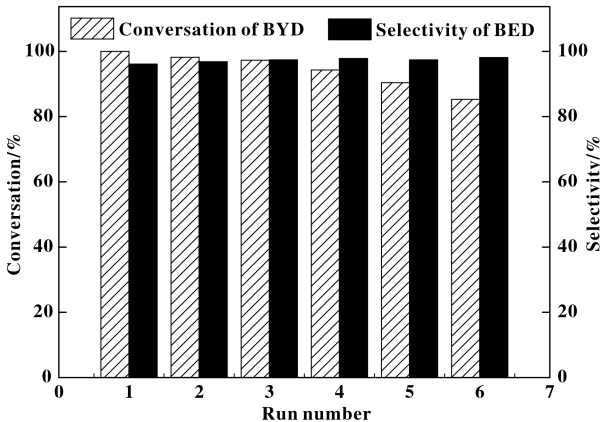


图 6 催化剂循环利用次数对 1,4-丁炔二醇加氢反应性能的影响

Fig.6 The effect of catalysts recycle times on performance of 2-butyne-1,4-diol hydrogenation reaction

Reaction conditions: V_{medium}: 40.0 mL methanol,
P(H₂): 4.0 MPa, Temp: 120 ℃, reaction time: 30 min,
n_{catalyst}: n_{2-butyne-1,4-diol}= 1:2 000

了较好的稳定性,循环 6 次后,1,4-丁炔二醇 (BED)的转化率从 100%降低到了 85.3%,1,4-丁烯二醇 (BED)选择性从 96.1%提升到了 98.1%,其原因可能是由于在循环过程中催化剂的活性组分损失,使得底物 1,4-丁炔二醇转化率随着循环次数增多而逐渐降低;同时,随着循环次数的增多,1,4-丁烯二醇的选择性有所提升,其原因可能是由于随着催化剂的流失,使得过度加氢产物 1,4-丁二醇 (BDO)减少,1,4-丁烯二醇选择性有所增加,这与催化剂 Pt 负载量对 1,4-丁炔二醇加氢反应性能的影响结果相吻合.

3 结论

通过浸渍法制备了 5%Pt/Cu-Fe 配位聚合物催化剂,并将其在 500 ℃高温下焙烧后形成了 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂. 通过一系列的表征手段对催化剂进行了全面表征,从表征结果可知,焙烧得到的 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂形成了纳米 Pt、Cu 颗粒, Pt-Cu 合金, 以及 Fe₃O₄、Fe₂O₃、CuFe₂O₄ 等物质,并充分被无定形碳所包裹,并且催化剂具有较大的比表面积,有利于活性组分分散;比较了

焙烧前后的催化剂加氢效果得出,焙烧后得到的 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂在 1,4-丁炔二醇转化率以及 1,4-丁烯二醇选择性上均有所提高. 将 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C 催化剂用于 1,4-丁炔二醇加氢反应中,当催化剂活性中心 Pt 与底物物质质量比为 1:2 000,温度为 120 ℃,压力 4 MPa,反应时间: 30 min,1,4-丁炔二醇转化率为 100%,1,4-丁烯二醇选择性为 96.1%,循环 6 次后催化剂仍具有较好的催化效果,并且该催化剂还克服了传统的 Lindlar 催化剂中铅对环境污染的缺点,具有重要的经济价值.

参考文献:

[1] Liu qian(刘倩), Li chuang(李闯), Chen xiao(陈霄), *et al.* Shape and size controlled synthesis of Pd nanoparticles for selective hydrogenation of 1,4-butyndiol (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) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 316-322.

[2] Wang Shao-hong(王劭泓). Study on preparation of butylene glycol by catalytic hydrogenation of butyne glycol (丁炔二醇催化加氢制备丁烯二醇工艺研究) [D]. Master Dissertation of East China University of science and technology(上海华东理工大学硕士论文). 2004.

[3] Chaudhari R V, Parande M G, Ramachandran P A, *et al.* Hydrogenation of butynediol to cis-butenediol catalyzed by Pd-Zn-CaCO₃: Reaction kinetics and modeling of a batch slurry reactor[J]. *AIChE J*, 1985, **31**(11): 1891-1903.

[4] MAG M, VMG V, EMS E, *et al.* CN [P]. 95193955.6 patent, 1997.

[5] Telkar M M, Rode C V, Rane V H, *et al.* Influence of alkali metal doping on selectivity behaviour of platinum catalysts for hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol [J]. *Catal Commun*, 2005, **6**(11): 725-730.

[6] Xiu jing-hai(修景海), Chen xiao(陈霄), Yang zong-han(杨宗翰), *et al.* Chemical synthesis of Al-Co inter-metallic compound catalysts for selective hydrogenation of alkyne (AlCo 金属间催化剂的合成及炔烃选择加氢性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 325-333.

[7] a. Hoskins B F, Robson R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments [J]. *J Am Chem Soc*, 1989, **111**(15): 5962-5964.

b. Chen Jun(陈君), Long Ji-lan(隆继兰). Bi-centered MOFs-derived Co-ZnO @ CN nano-materials efficient

- electrocatalyst for oxygen reduction reaction (双中心 MOFs 衍生的 Co-ZnO@CN 纳米材料作为电化学催化剂用于氧还原反应的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 463–471.
- c. Li He-jian (李和健), Wu Cang-cang (吴藏藏), Zheng Li (郑丽), *et al.* Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol over Cu-BTC and its derivatives (Cu-BTC 及其衍生物在苯甲醇选择氧化反应中的催化活性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 341–347.
- [8] Xamena F X L I, Abad A, Corma A, *et al.* MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF [J]. *J Catal*, 2007, **250**(2): 294–298.
- [9] Yin D, Li C, Ren H, *et al.* Efficient Pd@MIL-101(Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1,4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity [J]. *Rsc Adv*, 2017, **7**(3): 1626–1633.
- [10] Zhang M, Yang Y, Li C, *et al.* PVP-Pd@ZIF-8 as highly efficient and stable catalysts for selective hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol [J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(2): 329–332.
- [11] Li C, Zhang M, Di X, *et al.* One-step synthesis of Pt@ZIF-8 catalyst for the selective hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol to 1,4-butanediol [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(9): 1555–1561.
- [12] Chaikittisilp W, Ariga K, Yamauchi Y. A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications [J]. *J Mat Chem A*, 2012, **1**(1): 14–19.
- [13] Sun Ruo-li (孙若力). Study on preparation and properties of two ferrocenyl hyperbranched polyether and two ferrocene carboxylic acid coordination polymers (二茂铁基超支化聚醚和二茂铁羧酸基配位聚合物的制备及性能研究) [D]. Master Dissertation of Zhejiang University (浙江大学硕士论文). 2016.
- [14] Li Ming (李明). Preparation and reaction properties of Pd/C@Fe₃O₄ magnetic catalyst (Pd/C@Fe₃O₄ 磁性催化剂的制备及反应性能) [D]. Master Dissertation of Beijing University of Chemical Technology, (北京化工大学硕士论文), 2013.
- [15] Zhang Cao (张超). Preparation and properties of nano Pt based core-shell catalysts (纳米 Pt 基核壳催化剂的制备及性能研究) [D]. Master Dissertation of Southeast University, (江苏东南大学硕士论文), 2015.
- [16] Mandegarad S, Raoof J B, Hosseini S R, *et al.* Cu-Pt bimetallic nanoparticles supported metal organic framework-derived nanoporous carbon as a catalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *Electrochim Acta*, 2016, **190**: 729–736.
- [17] Moulder J F, Chastain J, King R C. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS Data [J]. *Chem Phys Lett*, 1979, **220**(1): 7–10.
- [18] Wang Mei-song (王美淞), Zhou Pei-pei (邹培培), Huang Yan-li (黄艳丽), *et al.* Three-dimensional graphene-based Pt-Cu nanoparticles-containing composite as highly active and recyclable catalyst (高活性、可循环的 Pt-Cu@3D 石墨烯复合催化剂的制备和催化性能) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2017, **33**(6): 1230–1235.
- [19] Das R, Pachfule P, Banerjee R, *et al.* Metal and metal oxide nanoparticle synthesis from metal organic frameworks (MOFs): Finding the border of metal and metal oxides [J]. *Nanosci*, 2012, **4**(2): 591–599.
- [20] Zhou Jiao (周姣). Selective hydrogenation of acetylene catalyzed by supported nickel copper catalyst (负载镍铜催化剂催化乙炔选择加氢反应的研究) [D]. Master Dissertation of Dalian University of Technology, (辽宁大连理工大学硕士论文), 2012.
- [21] Wang zhan-qi (王沾祺), Zhou zhi-ming (周志明), Zhang rui (张锐), *et al.* Selective hydrogenation of phenylacetylene over Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts (Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化苯乙炔选择性加氢反应) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2014, **2014**(12): 2315–2322.

Study on Catalytic Hydrogenation Properties of 2-Butyne-1,4-diol over Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C Derived from Cu-Fc Coordination Polymers

REN Yong, YUAN Tao, LIU De-rong, PAN Yue, FENG Qi, XIONG Wei^{*}, QIU Hui-dong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology,
Chongqing 401331, China)

Abstract: 2-butene-1,4-diol is a kind of important intermediate in the field of fine chemical engineering, which has a very wide range of applications. We prepared the Pt nano-particles by using the isopropanol as reductive agent to reduce the (hydro)chloroplatinic acid, and followed by using the impregnation method to load the prepared Pt nano-particles on the Cu-Fc coordination polymer, which synthesized by using 1, 1'-Ferrocenedicarboxylic acid and CuCl₂ · 2H₂O under the condition of hydro-thermal. At last, vacuum was used to dry and calcine the Pt/Cu-Fc coordination polymer under the nitrogen atmosphere to get the catalysts of Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C, then the catalysts were characterized by some comprehensive technical approaches such as XRD, XPS, TEM, SEM, TG, Nitrogen adsorption instrument. We also compared the hydrogenation results of the catalysts before and after calcination, and investigated the effect of molar ratio of catalysts to substrate on the performance of hydrogenation 2-butyne-1,4-diol to 2-butylene-1,4-diol. The results show that using the 5%Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C as catalysts, the molar ratio of catalysts and substrate is 1 : 2 000, the temperature is 120 °C, H₂ pressure is 4 MPa, the reaction time is 30 min, 2-butyne-1,4-diol conversion of 100%, 2-butylene-1,4-diol selectivity is 96.1% respectively.

Key words: Pt-Cu/Cu_xFe_yO@C; catalytic hydrogenation; 2-butyne-1,4-diol; 2-butene-1,4-diol