

负载 Ni 催化剂上 1,4-丁炔二醇加氢反应的载体效应研究

刘琳丽, 李海涛*, 王长真, 武瑞芳, 徐亚琳, 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: 制备了 Ni 负载量为 15% 的 3 种催化剂 Ni/Al₂O₃、Ni/SiO₂、Ni/ZrO₂, 考察了其在 1,4-丁炔二醇加氢反应中的催化性能, 结合 XRD、H₂-TPR、H₂-TPD、N₂物理吸附等表征, 研究了载体性质对催化剂 1,4-丁炔二醇加氢性能的影响. 结果表明, Ni/SiO₂ 催化剂上, 由于 Ni 与 SiO₂ 间弱的相互作用, Ni 物种主要以大晶粒形式存在, 产生大量弱吸附 H₂ 物种, 有利于低温下 1,4-丁炔二醇加氢, 在温度 50 ℃, 氢气压力 1 MPa 时, 反应 2 h 可实现 1,4-丁炔二醇的完全转化, 1,4-丁烯二醇和 1,4-丁二醇选择性分别达到 68.1% 与 18.2%. Ni/Al₂O₃ 中 Ni 与载体间具有强相互作用, 主要存在 Ni-Al₂O₃ 界面或溢流到 Al₂O₃ 载体表面的强吸附 H₂ 物种, 而 Ni 表面的弱吸附 H₂ 物种较少, 催化加氢活性明显降低. Ni/ZrO₂ 中由于还原过程中 ZrO₂ 的迁移包裹作用, Ni 表面低温吸附 H₂ 物种最少, 活性最低, 1,4-丁炔二醇转化率仅为 8.1%, 主产物为 1,4-丁烯二醇.

关键词: 1,4-丁炔二醇; 加氢; Ni/Al₂O₃; Ni/SiO₂; Ni/ZrO₂

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

1,4-丁炔二醇 (2-butyne-1,4-diol, 简称 BYD) 加氢可得到 1,4-丁烯二醇 (2-butene-1,4-diol, 简称 BED)、1,4-丁二醇 (2-butane-1,4-diol, 简称 BDO) 等, 它们向下游延伸可制备一系列高附加值的重要化学品, 如 BED 可作为合成硫丹 (杀虫剂)、维他命 A 和 B6 的原料, 并广泛应用于造纸, 纺织, 树脂等的添加剂^[1-4]; BDO 向下游延伸可得到四氢呋喃 (THF)、 γ -丁内酯 (GBL)、聚四亚甲基乙二醇醚 (PTMEG)、可生物降解塑料聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 等, 它们在医药, 纺织, 军工等领域有着重要而广泛的用途^[5-10].

BYD 加氢选择性合成 BED 或 BDO, 涉及 C $\equiv$ C、C=C 键的选择加氢, C=C 键的异构化等多种官能团的催化转化, 是具有重要基础理论研究意义与实际应用价值的研究课题, 被广泛关注. 目前报道的 BYD 加氢催化剂体系主要为 Pd 基与 Ni 基催化剂. 围绕负载型 Pd 基催化剂, 研究者通过调变 Pd 颗粒尺寸、引入助剂、载体种类选择等, 获得了高性能的加氢催化剂, 可选择性合成 BED 或 BDO, 但由于其较高的价格, 难以在大规模装置上应用^[11-15]. 目前工业上采用较多的 BYD 加氢催化剂

是非负载型 Raney Ni 催化剂, 普遍以为 Raney Ni 催化剂上 BYD 加氢初始阶段主要产物为 BED, 但不会停留在该物种, 随着反应的进行, BED 被进一步加氢转化为 BDO, 与此同时, BED 会异构化为羟基丁醛, 并进一步转化为半缩醛与环状缩醛等, 最终 BDO 收率可达到 97% 以上^[16]. 研究者尝试对 Raney Ni 改性, 以改变催化剂的选择性, Chen 等^[17]采用硅烷化试剂处理 Raney Ni, 得到的 Raney Ni-Si 催化剂由于 Si 插入到 Ni 晶格结构中, 使 BED 选择性显著提高, 在 BYD 转化率 84.8% 时, BED 选择性达到 80.4%. Campelo 等^[18]将活性组分 Ni 负载于载体上, 研究了 AlPO₄-Al₂O₃, AlPO₄-SiO₂, C 等载体负载 Ni 催化剂上 1,4-丁炔二醇加氢反应的动力学行为, 发现不同载体负载的 Ni 基催化剂表现出不同的 1,4-丁炔二醇加氢反应速率与产物分布, 推测是由于金属-载体间相互作用不同引起的. 在 Ni 基催化剂中, 通过载体调控 Ni 的存在状态或使载体参与分子的吸附活化, 进而改变其加氢性能是行之有效的方法, 在其他类型的加氢反应过程中也被广泛证实^[19-22]. 但在 1,4-丁炔二醇加氢领域, 载体对 Ni 基催化剂加氢性能影响的研究仍不充分,

收稿日期: 2017-12-28; 修回日期: 2018-02-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (21503124); 国家自然科学基金面上项目 (21673132) (The National Natural Science Foundation For Young Scholars (21503124), The National Natural Science Foundation of China (General Program) (21673132)).

作者简介: 刘琳丽 (1991-), 女, 硕士研究生 (Liu Lin-li (1991-), Female, Master).

* 通讯联系人, E-mail: htli@sxu.edu.cn, 1360353681; E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn, 0351-7011587.

尤其是借助表征手段探讨载体结构、性质与其负载 Ni 催化剂 1,4-丁炔二醇性能关联的研究鲜有文献报道.

我们选取 SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ 三种传统的催化剂载体材料, 研究载体性质对 Ni 基催化剂 BYD 加氢反应性能的影响, 为深入认识 BYD 加氢过程中载体效应, 并开发高性能的 BYD 加氢催化剂提供必要的参考.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以 Al(OH)₃ (比表面积 290 m²/g, 孔容 0.62 cm³/g) 为铝源, 经 600 ℃ 焙烧得到 Al₂O₃ 载体. SiO₂ 购自上海阿拉丁试剂厂, 亲水型气相纳米二氧化硅 Hydrophlic-150 型, 比表面: 150 m²/g, 粒径 7~40 nm. ZrO₂ 采用 Sol-gel 法制备, 称取一定量的硝酸氧锆 (ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O) 溶解在无水乙醇中, 老化 24 h. 将上述凝胶经过乙醇超临界干燥后置于马弗炉中 500 ℃ 焙烧 3 h 后备用^[23].

催化剂的制备: 以 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 的水溶液为浸渍液, 上述 Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂ 为载体, 采用等体积浸渍法, 浸渍后样品经 120 ℃ 烘干, 400 ℃ 焙烧, 450 ℃ H₂ 还原, 分别得到 Ni/Al₂O₃、Ni/SiO₂、Ni/ZrO₂ 催化剂. 经 XRF 测定, 3 种催化剂中 Ni 含量分别为 13.8%, 13.7%, 14.1%.

1.2 催化剂性能评价

催化剂加氢性能评价在大连第四仪表厂 FYX-1 型高压釜中进行. 反应条件为: 催化剂用量 1.0 g, BYD 含量为 10% (质量百分比) 的甲醇溶液 40 mL, 氢气压力 1 MPa, 温度 50 ℃, 转速 400 r/min, 反应时间 2 h. 反应后溶液经 Agelient 7890A 气相色谱仪分析, 色谱柱为 HP-INNOWAX 柱, FID 检测器.

1.3 催化剂的表征

N₂ 物理吸附表征使用 Micrometritics ASAP2020 型自动物理吸附仪, 样品在 150 ℃ 下真空脱气预处

理 10 h, -196 ℃ 下进行 N₂ 的吸脱附测定, 由 BET 方程计算比表面积.

XRD 测试采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 使用 Cu 靶, Kα 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 10° ~ 80°, 扫描速率 6°/min.

TEM 表征在 JEM-2100 型高分辨电子显微镜上进行, 加速电压 200 kV.

XPS 表征采用美国 Thermo Fisher ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪, Al K_α 射线激发, X 射线功率 300 W, 使用 C 1s 校准.

H₂-TPR (H₂-temperature Programmed Reduction) 表征采用天津先权 TP-5067 动态吸附仪进行, 称取 0.03 g 样品, 装入石英管中, 通入 5% H₂-95% N₂ 混合气 (流速 20 mL/min), 以 10 ℃/min 速率升温至 700 ℃, 采用 TCD 检测器检测耗氢量.

H₂-TPD (H₂-temperature Programmed Desorption) 表征采用 Micrometritics II 2920 型化学吸附仪. 称取 0.03 g 样品置于 U 型石英管中, 于 H₂ 气氛下 450 ℃ 还原 1 h, 高纯 Ar 条件下 460 ℃ 吹扫 1 h 后降温至 50 ℃, 之后吸附 H₂ 1 h. 以 Ar 为载气进行程序升温脱附, 升温速率为 10 ℃ /min, 载气流速为 20 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 N₂ 物理吸附表征

表 1 列出了催化剂比表面积、平均孔径及孔容数据. 可以看出, 不同载体催化剂的比表面积存在差异, Ni/Al₂O₃ 催化剂具有最高的比表面积, 达 165 m² · g⁻¹, 而 Ni/ZrO₂ 催化剂的比表面积最低, 为 74 m² · g⁻¹. 与催化剂比表面积大小顺序不同, Ni/SiO₂ 催化剂平均孔径最大, 为 23.1 nm; 而 Ni/Al₂O₃ 催化剂平均孔径最小, 为 9.2 nm. 除 Ni/SiO₂ 催化剂具有较大孔容外 (0.72 cm³ · g⁻¹), Ni/ZrO₂ 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂的孔容均较小.

表 1 催化剂的织构参数
Table 1 Textural properties of catalysts

Catalysts	BET Specific Surface Area	Pore Volume	Average Pore Diameter
	/(m ² · g ⁻¹)	/(cm ³ · g ⁻¹)	/nm
Ni/Al ₂ O ₃	165	0.44	9.2
Ni/SiO ₂	130	0.72	23.1
Ni/ZrO ₂	74	0.28	12.5

2.2 催化剂 XRD 及 TEM 表征

图 1 所示为焙烧及还原后 3 种催化剂的 XRD 图. 图 1(a) 可以看出, 经焙烧后的 Ni/SiO₂、Ni/ZrO₂、Ni/Al₂O₃ 催化剂中, 除分别显示载体 SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃ 的特征衍射峰外, 在 2θ = 37.3°, 43.3°, 62.9° 处均观察到 NiO 的特征衍射峰, 但峰形、强度明显不同. Ni/SiO₂ 中 NiO 峰形尖锐, 强度较大, 表明 NiO 以较完整晶形存在, 晶粒尺寸较大; Ni/ZrO₂ 与 Ni/Al₂O₃ 中, NiO 峰明显弱化, 峰形宽化, 表明

NiO 晶粒尺寸减小, 尤其是在 Ni/Al₂O₃ 中, NiO 以近无定形态存在, 呈现高的分散度. 3 种催化剂经还原后(图 1(b)), 载体的晶相衍射峰未发生明显变化, NiO 晶相衍射峰消失, 在 2θ = 44.5°, 51.7°, 76.4° 处出现金属 Ni 的衍射峰, 表明 NiO 被还原为金属 Ni. 对比 3 种催化剂中 Ni 的衍射峰宽化程度, 可以发现, 经还原后 Ni/SiO₂ 中 Ni 晶粒尺寸最大, 而 Ni/Al₂O₃ 中 Ni 以微晶态存在, Ni/ZrO₂ 中 Ni 介于两催化剂之间.

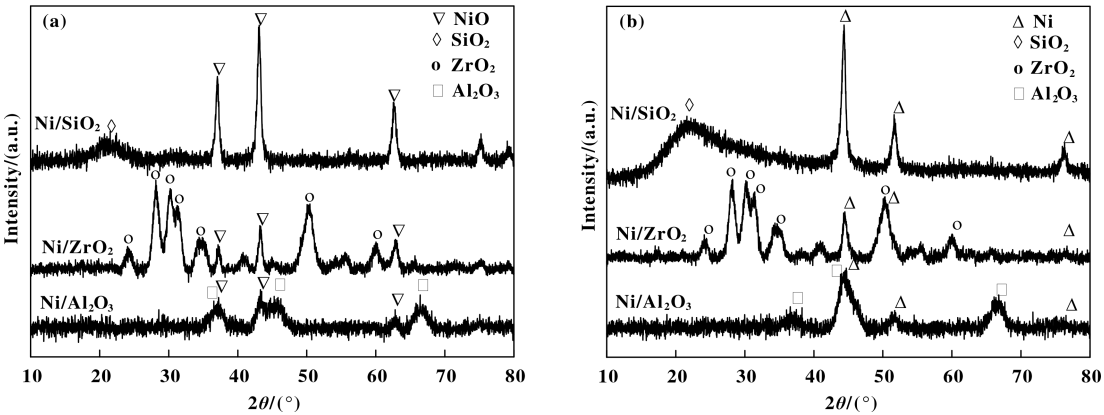


图 1 焙烧后(a)及还原后(b)催化剂的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of catalysts after calcination (a) and reduction (b)

图 2 列出了还原后各催化剂的 TEM 图, 可以看出, Ni/Al₂O₃ 中 Ni 以微小的颗粒分散于 Al₂O₃ 表面, 颗粒尺寸在 5~10 nm 左右; Ni/ZrO₂ 中 Ni 以均

匀的球形粒子存在, 颗粒尺寸在 10 nm 左右; 而 Ni/SiO₂ 中 Ni 颗粒较大, 尺寸在 20 nm 左右. TEM 结果与 XRD 结果一致.

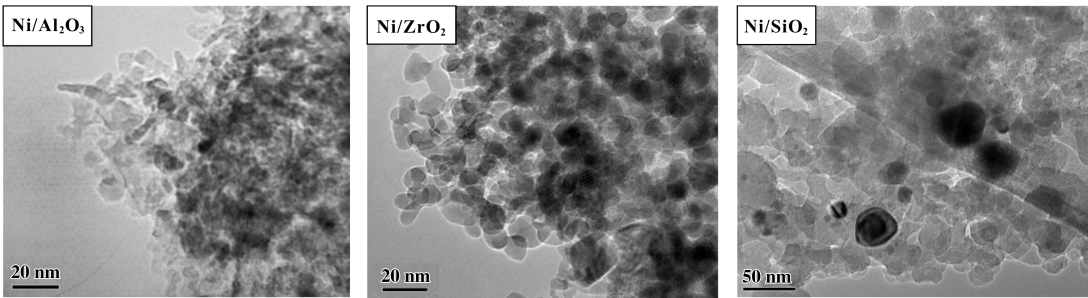


图 2 催化剂的 TEM 图
Fig. 2 TEM images of catalysts

2.3 催化剂 XPS 表征

表 2 列出了 3 种催化剂还原前后的 Ni 2p_{3/2} 的结合能、表面原子浓度. 在焙烧后的各样品中, 仅观察到氧化态 Ni²⁺ 物种, 结合能大小顺序为: Ni/Al₂O₃ > Ni/ZrO₂ > Ni/SiO₂, 表明 Ni/Al₂O₃ 中 Ni 与载体相互作用最强, 而 Ni/SiO₂ 中 Ni 与 SiO₂ 相互作用最弱, Ni/ZrO₂ 介于两者之间. 经还原后, 氧化态

Ni²⁺ 被还原为零价 Ni⁰, 3 种催化剂均在 852.5 eV 左右处出现零价 Ni⁰ 物种, 但仍保留了部分氧化态 Ni²⁺ 物种, 来源于与载体具有强相互作用未被有效还原的 NiO, 也有还原后暴露空气过程中再次被氧化形成的表层 NiO 物种的贡献^[24-25]. 进一步依据 XPS 峰的强度, 计算得到了焙烧后与还原后样品表面 Ni²⁺ 与载体中金属 M (M = Al、Si 或 Zr) 的原子

表 2 还原前后催化剂中 Ni 2p_{3/2} 的结合能、表面原子浓度

Table 2 Binding energy of Ni 2p_{3/2} and surface atom concentration of catalysts after calcination and reduction

Catalysts		Ni 2p _{3/2} / eV		Ni/M (Atomic Rate)
		Ni ²⁺	Ni ⁰	
Ni/Al ₂ O ₃	Oxidation	856.5	—	0.50
	Reduction	856.4	852.7	0.49
Ni/SiO ₂	Oxidation	855.2	—	0.48
	Reduction	855.3	852.5	0.47
Ni/ZrO ₂	Oxidation	855.9	—	0.41
	Reduction	855.8	852.5	0.36

比,可以看出, Ni/Al₂O₃ 与 Ni/SiO₂ 中 Ni/M 比均接近 0.5, 且还原前、后差别不大; 而焙烧后 Ni/ZrO₂ 样品 Ni/Zr 原子数比值为 0.41, 且经还原后, 该值明显下降至 0.36. 说明在 Ni/ZrO₂ 中可能存在氢气氛下, Zr 物种的迁移, 由体相迁移至金属 Ni 表面, 覆盖了一部分 Ni 中心, 这一结果与文献中报道一致^[26].

2.4 催化剂的 H₂-TPR 表征

图 3 为催化剂的 H₂-TPR 图, 可以看出, Ni/ZrO₂ 催化剂在 220~ 480 °C 范围内, 表现为峰顶温

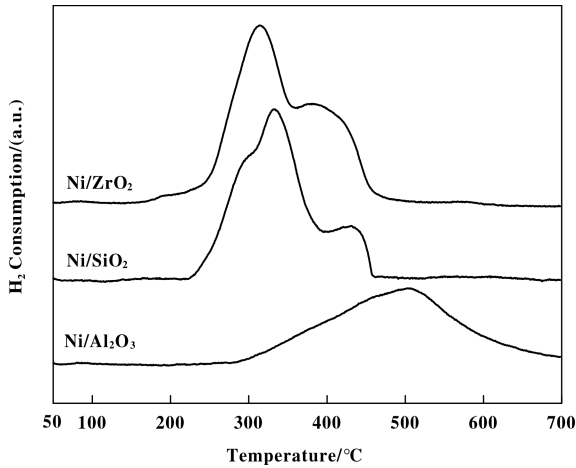


图 3 催化剂的 H₂-TPR 图

Fig.3 H₂-TPR profiles of catalysts

度 320 与 400 °C 左右的两个彼此相连的宽化耗氢峰, 前者归属为体相 NiO 物种的还原, 后者归属为与载体有弱相互作用的 NiO 物种的还原耗氢^[27-28]. Ni/SiO₂ 催化剂的耗氢峰温度范围与 Ni/ZrO₂ 催化剂一致, 峰形相似, 由峰顶温度 340 °C 的主耗氢峰及 440 °C 的小耗氢峰组成, 分别归属为体相 NiO 及与

载体有弱相互作用的 NiO 的还原耗氢^[29]. 与 Ni/ZrO₂ 相比, Ni/SiO₂ 中体相 NiO 占的峰面积明显增加, 还原峰位置向高温区迁移, 表明 Ni/SiO₂ 中较大颗粒的 NiO 物种更多, 与 XRD 表征结果一致. 相比 Ni/SiO₂ 与 Ni/ZrO₂ 催化剂, Ni/Al₂O₃ 表现为完全不同的还原耗氢峰, 仅在 300~600 °C 范围内出现峰顶温度为 500 °C 的宽化耗氢峰, 归属为与 Ni/Al₂O₃ 间具有强相互作用的高分散 NiO 物种^[30], 与 XRD、XPS 表征结果一致.

2.5 催化剂的 H₂-TPD 表征

图 4 为 3 种催化剂的 H₂-TPD 图, 可以看出, Ni/Al₂O₃ 催化剂分别在低于 200 °C 的低温区与

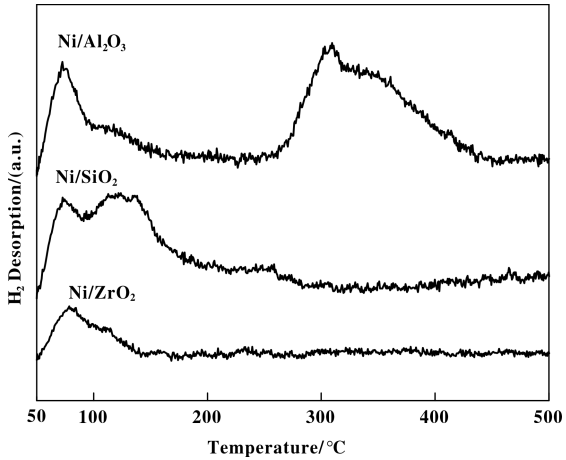


图 4 催化剂的 H₂-TPD 图

Fig.4 H₂-TPD profiles of catalysts

200~450 °C 的中温区出现 H₂ 的脱附峰, 低温峰归属于暴露的 Ni 物种表面的吸附氢物种, 而中温区脱附峰则来源于 Ni-Al₂O₃ 界面或溢流到 Al₂O₃ 载体表面的氢物种. 与 Ni/Al₂O₃ 催化剂相比, Ni/SiO₂ 与

Ni/ZrO₂ 催化剂中仅出现低温峰，而不存在中温区脱附峰，这与载体的表面性质有关。在 Al₂O₃ 中存在大量表面四面体与八面体空穴，且 Al₂O₃ 具有高的比表面积(表 1)，引入的 Ni 物种高度分散(XRD 结果)，并进入到 Al₂O₃ 表面的四面体与八面体空穴，产生大量的 Ni-Al₂O₃ 界面，经 Ni 表面活化的氢物种可迁移至界面，甚至 Al₂O₃ 表面从而形成强吸附的氢物种，在 H₂-TPD 中表现为中温区的脱附峰。但在 SiO₂ 与 ZrO₂ 催化剂载体上，Ni 与载体相互作用较弱(H₂-TPR 结果)，且载体本身的性质决定其难以形成氢溢流的通道与强吸附物种，因此不存在中温区吸附氢物种。

对低温脱附峰面积积分，并计算得到每种催化剂上吸附氢量，Ni/SiO₂ 催化剂达到 33.7 μmol · g⁻¹，在 3 种催化剂中为最大值，表明 Ni/SiO₂ 暴露的 Ni 活性物种最多；Ni/ZrO₂ 为 18.4 μmol · g⁻¹，氢吸附量最低，暴露的 Ni 活性位点最少；Ni/Al₂O₃ 为

22.1 μmol · g⁻¹，介于 Ni/SiO₂ 与 Ni/ZrO₂ 之间。结合前面的 N₂ 物理吸附、XRD、H₂-TPR 表征，Ni/Al₂O₃ 具有最大的 Ni 分散度与强的金属-载体相互作用，但其暴露的 Ni 活性位点却低于 Ni/SiO₂，推测是由于一方面，450 ℃ 的还原温度不能把全部的 NiO 还原为金属 Ni，造成活性 Ni 表面积和不足；另一方面，高分散的 Ni 物种进入 Al₂O₃ 表面四面体与八面体空穴，增加了对 H₂ 的吸附能力，仅表现出高温脱附氢物种，而不产生低温脱附氢物种。Ni/ZrO₂ 催化剂还原温度与 Ni/SiO₂ 相似，且较 Ni/SiO₂ 具有更高的 Ni 分散度，却表现出最低的 H₂ 脱附量，即最少的暴露 Ni 物种，根据前期的 XPS 结果，推测是由于还原过程中 ZrO₂ 迁移到 Ni 表面，覆盖了活性 Ni 物种导致的。

2.6 催化剂性能评价

催化剂的活性评价结果见表 3。可以发现，在此实验条件下，3 种催化剂上 BYD 加氢的主产物均

表 3 催化剂的性能评价结果^a
Table 3 Hydrogenation performance of catalysts^a

Catalysts	^b C _{BYD} /%	^c S _{BED} /%	^d S _{BDO} /%	^e S _{oxolan-2-ol} /%	^f S _{others} /%
Ni/SiO ₂	100	68.1	18.2	12.5	1.2
Ni/Al ₂ O ₃	41.9	84.2	7.9	6.2	2.7
Ni/ZrO ₂	8.1	99.5	0.2	0.2	0.1

a. Reaction conditions: Catalyst: 0.5 g; Concentration of BYD: 10%; CH₃OH: 40 mL; Temp: 50 ℃; Pressure: 1 MPa; Speed of stir: 400 r/min. b. Conversion of BYD; c. Selectivity of BED; d. Selectivity of BDO; e. Selectivity of tetrahydrofuran-2-ol; f. Selectivity of others.

为 BED，并含有一定量的 BDO 及 2-羟基四氢呋喃。对比 3 种催化剂，仅 Ni/SiO₂ 上 1,4-丁炔二醇可完全转化，BED、BDO 的选择性分别达到 68.1% 与 18.2%，同时存在 12.5% 的 2-羟基四氢呋喃。Ni/Al₂O₃ 催化剂上 BYD 转化率为 41.9%，BED、BDO 的选择性分别达到 84.2% 与 7.9%。而 Ni/ZrO₂ 催化剂上 BYD 转化率仅为 8.1%，主产物为 BED，选择性达到 99.5%。从 BYD 转化率数据看，3 种催化剂加氢活性顺序由高到低为：Ni/SiO₂ > Ni/Al₂O₃ > Ni/ZrO₂。该顺序与 H₂-TPD 图中低温脱附峰对应的吸附氢量的多少(表 1)顺序一致，推测处于 Ni 表面的弱吸附氢物种是低温条件下 BYD 加氢反应的活性氢物种。Ni/SiO₂ 催化剂中 Ni 以大晶粒形式存在，产生大量弱吸附的氢物种，这是其具有最优加

氢活性的原因。Ni/Al₂O₃ 催化剂中 Ni 分散度最高，但由于 Ni 与 Al₂O₃ 界面的存在，其吸附氢的能力较强，适用于低温反应条件的弱吸附氢较少，从而表现出稍弱的加氢活性。Ni/ZrO₂ 催化剂则由于还原过程中 ZrO₂ 的包覆作用，使暴露的 Ni 最少，产生最少的弱吸附氢物种，活性最低。

BYD 加氢过程，先进行的是 C ≡ C 加氢为 C = C 生成 BED 的过程，BED 达到一定浓度后，进一步加氢为 BDO，伴随 BED 的异构化，生成不稳定的 4-羟基丁醛，并直接转化为稳定存在的 2-羟基四氢呋喃(图示 1)^[31-32]。在 3 种催化剂中，Ni/SiO₂ 生成大量 BED，则伴随 BDO 及 2-羟基四氢呋喃的生成；Ni/Al₂O₃ 催化剂活性稍差，生成的 BED 浓度较低，仅少量的 BED 会进一步反应至 BDO 及 2-羟基

- Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的失活及再生) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 226–233.
- c. Chen Lun-gang (陈伦刚), Zhang Xing-hua (张兴华), Liu Qi-ying (刘琪英), *et al.* Research progress on reaction mechanism and catalysts for hydrogenation of carboxylic acids(羧酸加氢反应机理及催化剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(3): 267–276.
- [13] Musolino M G, Cutrupi C M, Donato A, *et al.* Liquid phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and 2-butene-1,4-diol isomers over Pd catalysts: Roles of solvent, support and proton on activity and products distribution [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, **195**(1/2): 147–157.
- [14] Li Hai-tao (李海涛). Study of deactivation and promotion of catalyst employed in hydrogenation of butynediol to 1,4-butanediol(丁炔二醇加氢制 1,4-丁二醇催化剂的失活与改性机理研究) (山西大学博士论文) [D]. 2011.
- [15] 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.
- [16] Bai Geng-xin (白庚辛). 1,4-Butanediol, 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 (化学工业出版社), 2013. 7–10.
- [17] Xiao Chen, Mingming Zhang, Kaixuan Yang, *et al.* Raney Ni—Si catalysts for selective hydrogenation of highly concentrated 2-Butyne-1,4-diol to 2-Butene-1,4-diol [J]. *Catal Lett*, 2014, **144**(7): 1118–1126.
- [18] Juan M. Campelo, Rafael Guardefio, Diego Luna, *et al.* Metal-support interaction effects in the liquid-phase selective hydrogenation of 1,4-butyndiol with nickel catalysts supported on AlPO₄, and on other conventional non-reducible compounds [J]. *J Mol Catal*, 1993, **65**: 305–325.
- [19] Gao C, Zhao Y, Liu D. Liquid phase hydrogenation of maleic anhydride over nickel catalyst supported on ZrO₂-SiO₂ composite aerogels [J]. *Catal Lett*, 2007, **118**(1/2): 50–54.
- [20] Regenhardt S A, Meyer C I, Garetto T F. Selective gas phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni-supported catalysts: Effect of support on the catalytic performance [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2012, **449**(1): 81–87.
- [21] Guo S, Shi L. Synthesis of succinic anhydride from maleic anhydride on Ni/diatomite catalysts [J]. *Catal Today*, 2013, **212**(2): 137–141.
- [22] 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.
- [23] Zhang yin (张因). Study on the synergetic effect between support and active component in nickel-based catalyst during the liquid phase hydrogenation of maleic anhydride (顺酐液相加氢镍基催化剂载体与活性组分的协同作用研究) (山西大学博士论文) [D]. 2011.
- [24] Iriondo A, Cambra J F, Güemez M B, *et al.* Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2012, **37**(8): 7084–7093.
- [25] Liang Er-yan (梁二艳), Zhang Yin (张因), Zhao Li-li (赵丽丽), *et al.* Selective hydrogenation of maleic anhydride over Ni/ZrO₂ catalysts with ZrO₂ prepared by methanol thermal method (甲醇热制备四方相 ZrO₂ 及其负载镍催化剂的顺酐加氢性能) [J]. *CIESC J*, 2017, **68**(6): 2352–2358.
- [26] Agnieszka M R, Michał N, Jacek G, *et al.* Optimization of Ni/ZrO₂ catalytic performance in thermochemical cellulose conversion for enhanced hydrogen production [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2013, **145**: 85–90.
- [27] Jasik A, Wojcieszak R, Monteverdi S, *et al.* Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2005, **242**(1/2): 81–90.
- [28] Wu W, Xu J, Ohnishi R. Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2005, **60**(3/4): 131–139.
- [29] Xiong J, Chen J X, Zhang J Y. Liquid-phase hydrogenation of σ -chloronitrobenzene over supported nickel catalysts [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(3): 345–350.
- [30] Ren Shi-biao, Qiu Jin-heng, Wang Chun-yan, *et al.* Influence of nickel salt precursors on the hydrogenation activity of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst [J]. *Chin J Catal*, 2007, **28**(7): 651–656.
- [31] Weissmel K, Arpe H J. Industrial Organic Chemistry, 4th ed, Completely Revised Edition [M]. Wiley-VCH: Weinheim, 2003. 99–100.
- [32] Rylander P N. Hydrogenation methods eds [M]. New York: Academic Press, 1985. 52–53.

Effect of Supports on the Hydrogenation of 1,4-Butynediol over Supported Ni Catalyst

LIU Lin-li, LI Hai-^{*}tao, WANG Chang-zhen, WU Rui-fang, XU Ya-lin, 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: Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂ and Ni/ZrO₂ catalysts with 15% Ni loadings were prepared by impregnation method using Al₂O₃, SiO₂ and ZrO₂ as supports, and Ni(NO₃) · 6H₂O as Ni source. The catalytic performance of these catalysts was investigated in the hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol. By relating catalytic results to the results of XRD, H₂-TPR, H₂-TPD and N₂ physical adsorption, the effects of support properties on hydrogenation performance of catalyst were studied. It was found that Ni species on Ni/SiO₂ existed mainly in the form of large grains due to the weak interaction between Ni and SiO₂, resulting in a large number of weakly adsorbed H₂ species which was beneficial to the hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol at low temperatures. The 1,4-butyne-1,3-diol was completely converted, and the selectivity of 1,4-butenediol and 1,4-butanediol reached 68.1% and 18.2%, respectively, at the reaction temperature of 50 °C, hydrogen pressure of 1.0 MPa and a reaction time of 2 h. As to Ni/Al₂O₃, Ni has strong interaction with the carrier, leading to increased number of hydrogen species adsorbed strongly on the Ni-Al₂O₃ interface or on carrier surface and little weakly adsorbed H₂ species on Ni surface. As a result, the catalytic hydrogenation activity is significantly reduced. As to Ni/ZrO₂, due to the migration and encapsulation effects of ZrO₂ in the reduction process, the adsorption of H₂ on Ni was prohibited which resulted in the poorest catalytic activity of Ni/ZrO₂. The conversion of 1,4-butyne-1,3-diol was only 8.1%, and the main product was 1,4-butenediol.

Key words: 1,4-butyne-1,3-diol; hydrogenation; Ni/Al₂O₃; Ni/SiO₂; Ni/ZrO₂