

文章编号: 1001-3555(2019)01-0083-07

Ni-M/SiO₂ 催化 1,4-丁炔二醇加氢的金属助剂效应

赵芳, 王长真*, 田亚妮, 王菊霞, 李海涛, 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: 以 SiO₂ 气凝胶为载体, 采用等体积浸渍法制备了 Ni/SiO₂ 及不同金属助剂改性的 Ni-M/SiO₂ (M = Fe、Co、Cu) 催化剂, 利用 ICP、BET、XRD、H₂-TPR、H₂-TPD 等手段对催化剂进行了表征, 考察了不同第二金属对催化剂结构与 1,4-丁炔二醇加氢性能的影响。结果表明, 第二金属与 Ni 物种具有不同程度的双金属协同效应, 其中 Cu 的加入不仅能够提高 Ni 活性物种的分散度, 而且 Ni-Cu 双金属间的相互作用改善了 NiO 物种的还原性能及氢活化能力, 有利于氢和 1,4-丁炔二醇在活性位点的快速转化。在反应温度 50 °C, 氢压 1 MPa, 反应时间 3 h 的加氢评价条件下, 15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂不仅可以实现 1,4-丁炔二醇的完全转化, 而且能够有效降低难分离副产物 2-羟基四氢呋喃的含量, 具有最优的加氢活性和对 1,4-丁炔二醇的选择性。

关键词: Ni 基催化剂; 双金属; 协同效应; 1,4-丁炔二醇加氢

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

1,4-丁炔二醇(1,4-butyne-1,3-diol, BYD)加氢可得到 1,4-丁烯二醇(1,4-butenediol, BED)、1,4-丁二醇(1,4-butanediol, BDO), 它们均是重要的有机合成和精细化工原料, 在聚酯新材料、造纸、医药、汽车、农药、纺织和日用化工等领域有广泛而重要的用途^[1]。1,4-丁炔二醇加氢过程除生成 BED 和 BDO 外, 反应过程中还伴有 BED 异构化产物 γ -羟基丁醛(γ -HALD)、2-羟基四氢呋喃(HTHF)、缩醛等众多副产物^[2]。副产物不仅降低了目标产物 BED 或 BDO 的收率, 甚至与它们形成共沸物, 存在于最终产品中, 降低了产品品质。从催化剂开发角度分析, 通过对催化剂组成、结构、织构的调控, 促使 BYD 高的转化率, 甚至定向加氢转化为 BED 或 BDO 是具有挑战性的研究工作。

BYD 加氢采用的催化剂主要分为两类: 贵金属催化剂(Pt 基和 Pd 基)^[3], 与 Ni 基催化剂^[4]两大类。其中, Ni 基催化剂由于其廉价性、易得性及高加氢活性, 具有极强的工业应用前景, 被广泛应用于催化加氢领域。Raney-Ni 及 Cu-Mo-Co 等改性的 Raney-Ni 催化剂是被广泛采用的一类 BYD 加氢催化剂, 该催化剂在低于 50 °C 的温度及低的压力条件下即可使 BYD 高效加氢转化为 BDO^[5-9]。Chen 等^[10]采用硅烷化试剂处理的 Raney-Ni-Si 催化剂高

选择性合成出 BED。负载型 Ni 基催化剂也被应用于 BYD 加氢反应, 如 BASF 公司在专利^[11]中公开了以 Al₂O₃、SiO₂ 等为载体的负载 Ni 催化剂用于 BYD 加氢。Campelo 等^[12]制备了以 AlPO₄-Al₂O₃, AlPO₄-SiO₂, C 等为载体的负载 Ni 催化剂, 探究了催化剂上 BYD 加氢反应的动力学行为。刘琳丽等^[13]对比研究了 Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂ 3 种载体负载 Ni 催化剂上 BYD 加氢性能, 发现与 Al₂O₃ 及 ZrO₂ 载体相比, 以 SiO₂ 为载体的 Ni 催化剂中存在 Ni 与载体有弱相互作用、大晶粒的 Ni 物种, 可产生弱吸附的活性氢物种, 表现出最优的 BYD 加氢性能。上述负载型 Ni 基催化剂中载体的引入不仅降低了 Ni 的负载量, 防止了 Raney-Ni 自燃现象的发生, 同时借助金属与载体间相互作用改善了催化剂的反应性能。

在负载型 Ni 催化剂中添加第二金属助剂改性, 借助双金属催化剂具有的不同于相应单金属催化剂的电子性质和化学性质, 往往可以显著提高催化剂性能^[14-16]。大量研究表明, 通过在负载型 Ni 基催化剂中引入 Fe、Co、Cu 等第二金属, 可以改变 Ni 物种分散状态, 电子云密度, 进而影响其对 H₂ 反应物及中间物种的吸附行为, 最终使催化剂在不饱和键, 如 C \equiv C、C=C、C=O 键加氢中表现出不

收稿日期: 2018-11-09; 修回日期: 2018-12-17.

基金项目: 国家自然科学基金(21603127, 21503124, 21673132); 山西省国际合作项目(201603D421025)(The National Natural Science Foundation of China(21603127, 21503124, 21673132), The International Cooperative Project of Shanxi Province(201603D421025)).

作者简介: 赵芳(1992-), 女, 硕士研究生(Zhao Fang(1992-), Female, Master).

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

同的催化活性与选择性^[16-21]. 我们在前期获得高性能 Ni/SiO₂基础上, 通过引入第二金属(Fe、Co、Cu等 Ni 相邻元素), 研究第二金属引入对 Ni/SiO₂产生的双金属协同效应, 及其相应的催化剂选择加氢性能影响规律, 为高性能 BYD 加氢催化剂的研究提供理论参考.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 SiO₂气凝胶的制备 采用超临界干燥法制备高比表面积 SiO₂气凝胶^[22-23], 取 30 mL 正硅酸乙酯与一定量乙醇、醋酸混合均匀后加入超临界管中, 置于反应釜中, 在釜中加入所需量的乙醇, 密闭釜体, 以 N₂置换釜中空气, 开启加热, 随温度升高产生自生压, 至压力 8.0 MPa 时停止加热, 将超临界状态乙醇从釜体中排出, 至常压后通入 N₂吹扫, 冷却至室温后取出 SiO₂气凝胶备用.

1.1.2 催化剂的制备 采用等体积浸渍法^[13,22]制备 15Ni/SiO₂及 15Ni5M/SiO₂(M = Fe、Co、Cu)催化剂, 催化剂中 Ni 负载量均为 15%(重量百分比), M 负载量为 5%(重量百分比). 具体制备方法如下: 称取所需质量的镍和相应第二金属 M 的硝酸盐(Ni(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O)配制混合溶液, 等体积浸渍到 SiO₂气凝胶载体上. 浸渍好的样品在 80 °C 干燥 6 h, 然后 400 °C 焙烧 3 h. 催化剂进一步在石英管中于 400 °C 经 H₂还原 3 h, 分别得到还原态的 15Ni/SiO₂催化剂及 15Ni5M/SiO₂双金属催化剂.

1.2 催化剂表征

采用美国 TJA 公司的 Atomscan 16 型电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)仪器对催化剂

进行元素分析. X-射线衍射(XRD)测试采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 使用 Cu 靶, K α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 10°~ 80°, 扫描速率 4°/min. H₂程序升温还原(H₂-TPR)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/N₂混合气, 以 10 °C/min 速率升温至 750 °C, 采用 TCD 检测器检测耗氢量. N₂物理吸附表征使用 Micromeritics ASAP2020 型自动物理吸附仪, 样品在 150 °C 下真空脱气预处理 10 h, -196 °C 下进行 N₂的吸脱附测定, 由 BET 方程计算比表面积. H₂程序升温脱附(H₂-TPD)在 Micromeritics II 2920 型化学吸附仪上进行, 称取 0.1 g 样品置于 U 型石英管中, 于 H₂气氛下 450 °C 还原 1 h, 高纯 Ar 条件下 400 °C 吹扫 1 h 后降温至 50 °C, 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 °C/min, 载气流速为 30 mL/min.

1.3 催化剂活性评价

催化剂加氢性能评价在科幕机械科技有限公司生产的快开式微型高压反应釜上进行, 催化剂用量为 0.2 g, 催化剂颗粒度为 0.450~0.280 mm, BYD 含量为 10%(重量百分比)的甲醇溶液 40 mL, 氢气压力 1 MPa, 反应温度 50 °C, 搅拌速度 800 rpm, 反应时间 3 h. 反应后溶液经 Agilent 7890A 气相色谱仪分析, 色谱柱为 HP-INNOWAX 柱, 氢火焰离子化检测器.

2 结果及讨论

2.1 催化剂的组成及结构性质

15Ni/SiO₂及不同双金属 15Ni5M/SiO₂催化剂的吸脱附等温线及孔径分布图如图1所示. 由图可见,

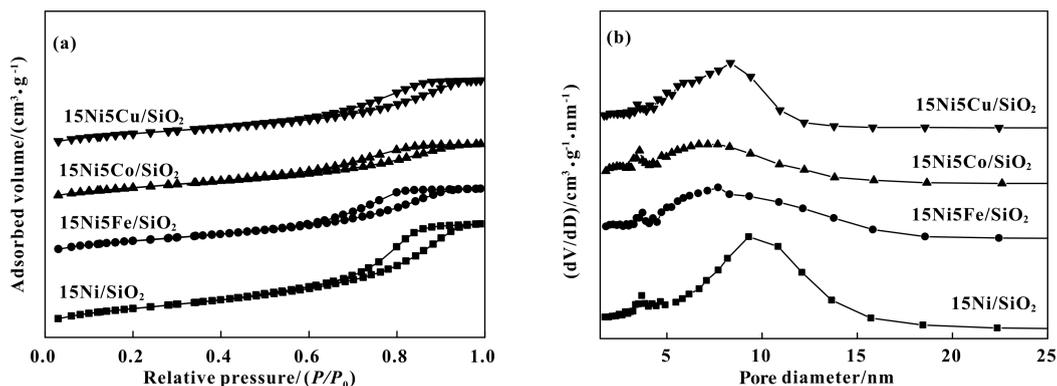


图1 15Ni5M/SiO₂催化剂的 N₂吸脱附等温线(a)及孔径分布(b)

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of calcined 15Ni5M/SiO₂ catalysts

4种样品均具有典型的IV型吸附等温线和H2型滞后环,表明催化剂拥有典型的介孔结构特征.图1b的孔径分布图显示,15Ni/SiO₂催化剂的孔道集中在5~16 nm的范围内,最可几孔径在9 nm左右,同时在3 nm左右可观察到微弱的较小直径的介孔

结构.15Ni5Cu/SiO₂样品的孔分布与15Ni/SiO₂相似,在5~13 nm间出现介孔分布,最可几孔径为8 nm左右.与前面样品相比,15Ni5Fe/SiO₂与15Ni5Co/SiO₂最可几孔径降至7 nm左右,且孔径明显减少.表1中也显示出各催化剂的比表面积及

表1 催化剂的金属组成、织构性质及Ni晶粒尺寸

Table 1 Metal composition, textural property and crystalline size of the catalysts

Catalysts	Metal content		S_{BET} / (m ² · g ⁻¹)	V_{p} / (cm ³ · g ⁻¹)	D_{p} /nm	NiO crystalline size/nm	Metal crystalline size/nm
	Ni/% (weight percentage)	M/% (weight percentage)					
15Ni/SiO ₂	15.3	0	722	1.2	6.7	3.9	4.4
15Ni5Cu/SiO ₂	14.8	4.2	615	0.8	5.4	3.7	4.0
15Ni5Fe/SiO ₂	14.6	4.8	613	0.8	5.0	4.8	3.5
15Ni5Co/SiO ₂	15.6	5.2	537	0.7	4.7	6.2	5.8

平均孔径以15Ni/SiO₂ > 15Ni5Cu/SiO₂ > 15Ni5Fe/SiO₂ > 15Ni5Co/SiO₂的顺序呈下降趋势,推测混合溶液在浸渍SiO₂载体时,使SiO₂颗粒的堆积方式产生变化,最终影响了催化剂的织构参数.

2.2 催化剂XRD表征

图2为焙烧及还原后的15Ni5M/SiO₂及15Ni/SiO₂催化剂的XRD图.所有样品均在 $2\theta = 22.5^\circ$ 处呈现弥散的SiO₂衍射峰外,在焙烧后的样品中仅观

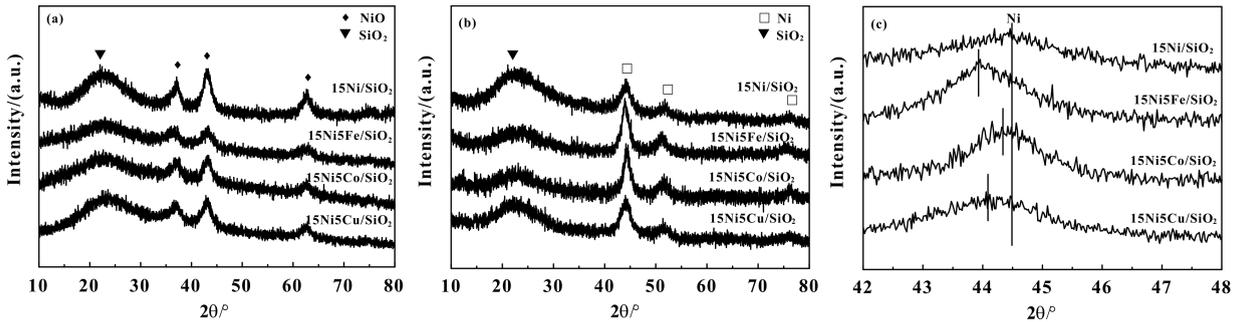


图2 焙烧(a)及还原后(b)15Ni5M/SiO₂催化剂的XRD图及还原后催化剂的金属精细结构

Fig.2 XRD patterns of the calcined (a) and reduced (b) 15Ni5M/SiO₂ catalysts and the fine diffractions of reduced sample

察到 $2\theta = 37.2^\circ$ 、 43.1° 、 62.7° 处立方相NiO的特征衍射峰(图2a),均未出现任何形式的Fe、Co及Cu的特征峰,表明少量的助剂以无定形或高分散的形式存在,低于XRD的检测限.对比添加第二金属的15Ni5M/SiO₂催化剂和单金属15Ni/SiO₂催化剂XRD谱图,15Ni5M/SiO₂催化剂NiO晶相的衍射峰强度均有不同程度的下降,表明第二金属的添加能一定程度促进了NiO物种在载体表面的分散^[16].图2b所示为催化剂还原后的XRD图.可以看出,引

入不同第二金属制备的15Ni5M/SiO₂催化剂与单金属15Ni/SiO₂相似,均在 $2\theta = 22.1^\circ$ 处呈现弥散的XRD衍射峰,归属于无定型SiO₂的衍射峰,在 $2\theta = 44.3^\circ$ 、 51.8° 、 76.1° 处出现金属Ni的特征衍射峰,表明NiO被有效还原为金属Ni.图2c为对应还原后15Ni5M/SiO₂催化剂的精细XRD结构分析,所有双金属催化剂在特征衍射峰附近($42.0^\circ \sim 46.0^\circ$)均只出现单一衍射峰,未发生第二金属与Ni金属的衍射峰裂分,证实合金相或金属间相的形

成^[16,24-25]. 此外, 由图中还能看出, 各第二金属助剂在还原的时候可进入 Ni 晶格内部, 并明显诱导了双金属特征衍射峰向对应第二金属特征峰角度方向的迁移, 表明 Ni 金属化学环境受到了第二金属的影响. 依据形成的合金相的 $2\theta \approx 44.5^\circ$ 处的衍射峰半峰宽, 利用谢乐公式计算得到 15Ni/SiO₂ 及 15Ni5M/SiO₂ 催化剂合金相的晶粒尺寸列于表 1. 可以看出, 晶粒由小到大顺序为 15Ni/SiO₂ \approx 15Ni5Cu/SiO₂ < 15Ni5Fe/SiO₂ < 15Ni5Co/SiO₂.

2.3 催化剂 H₂-TPR 表征

对单金属 15Ni/SiO₂ 催化剂和双金属 15Ni5M/SiO₂ 催化剂进行 H₂-TPR 分析, 结果示于图 3. 单金

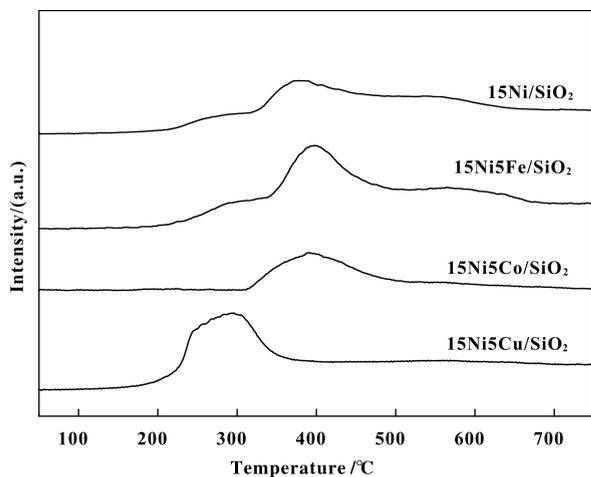


图 3 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig.3 H₂-TPR profiles of catalysts

属 15Ni/SiO₂ 在还原过程中出现两种特征峰, 其中在 270 °C 左右的弱还原峰可归属于表面 Ni 物种的还原, 在 370 °C 左右的主还原峰归属于体相 NiO, 由 XRD 结果(图 2)可知, 单金属 15Ni/SiO₂ 催化剂颗粒较大, 而还原过程是一个从表面向体相扩散的过程, 因此体相 NiO 的还原峰滞后于表面 NiO 的还原^[12].

相比 15Ni/SiO₂ 催化剂, 15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂的还原峰向低温方向迁移, 说明 Cu 的引入促进了 NiO 物种的还原, 原因在于 CuO 比 NiO 更容易还原, 先还原的 Cu 表面所吸附的氢可以溢流到 Ni 物种表面从而促进 NiO 的还原^[13-15]. 对于 15Ni5Fe/SiO₂ 和 15Ni5Co/SiO₂ 催化剂, 其金属主还原峰相对 15Ni/SiO₂ 催化剂向高温方向迁移至 400 °C 左右, 由于 Fe、Co 氧化物的还原比 NiO 困难, 二者的双金属效应阻碍了 Ni 物种的还原^[26]. 尤其是 15Ni5Fe/

SiO₂ 催化剂, 除 400 °C 左右的主还原耗氢峰以外, 在 580 °C 的更高温度还出现一弱的还原峰, 归属于 Fe 氧化物中的还原耗氢.

2.4 催化剂 H₂-TPD 表征

加氢反应中催化剂对 H₂ 的吸附活化至关重要^[27], 我们利用 H₂-TPD 研究了催化剂表面的氢吸附能力和活性金属暴露表面, 示于图 4. 对于单金

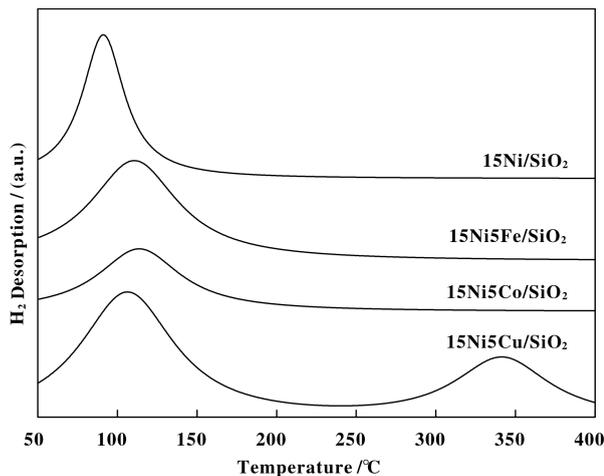


图 4 催化剂的 H₂-TPD 谱图

Fig.4 H₂-TPD profiles of catalysts

属 15Ni/SiO₂ 催化剂, 仅在低于 150 °C 的区间内出现峰顶温度 90 °C 左右的单一的 H₂ 脱附峰, 对应弱吸附的氢物种. 当引入第二金属 Fe、Co、Cu 后, 15Ni5M/SiO₂ 催化剂的低温 H₂ 脱附峰明显向高温区迁移, 在 50~200 °C 范围内出现峰顶温度 110 °C 左右的 H₂ 脱附峰, 表明助剂的引入使 H₂ 与活性位点间的吸附作用增强, 吸附后的 H₂ 物种需在更高的温度下脱附. 通过对低温脱附峰的积分, 计算得到催化剂低温 H₂ 脱附量由大到小的顺序为 15Ni5Cu/SiO₂ > 15Ni5Fe/SiO₂ > 15Ni/SiO₂ > 15Ni5Co/SiO₂, 这一结果表明助剂 Cu 的加入促进了催化剂表面对 H₂ 的吸附, 归因于 Ni 分散度的提高以及 Cu 本身对 H₂ 的弱吸附作用^[28]; 而 Co 的引入则对 H₂ 的低温吸附产生抑制作用, 归因于引入 Co 后造成还原后 Ni 颗粒的聚集. 还可以看到, 在 15Ni5Cu/SiO₂ 样品中除低于 200 °C 的低温 H₂ 脱附峰外, 在 280~400 °C 间出现较高温度的 H₂ 脱附峰, 来源于 Cu 助剂与 Ni 位点相互作用形成的新氢吸附活性位点^[27,29].

3 催化剂活性评价

表 2 为催化剂中 BYD 加氢反应的活性评价结

表 2 催化剂的性能评价结果

Table 2 Hydrogenation performance of catalysts*

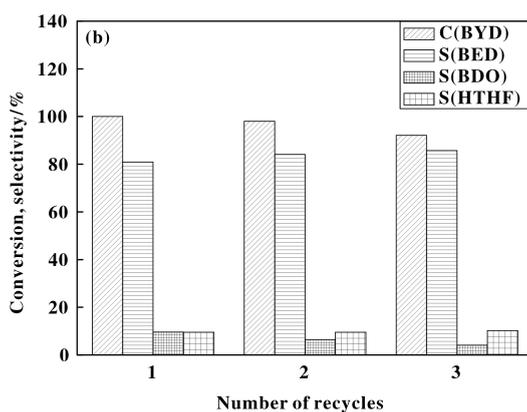
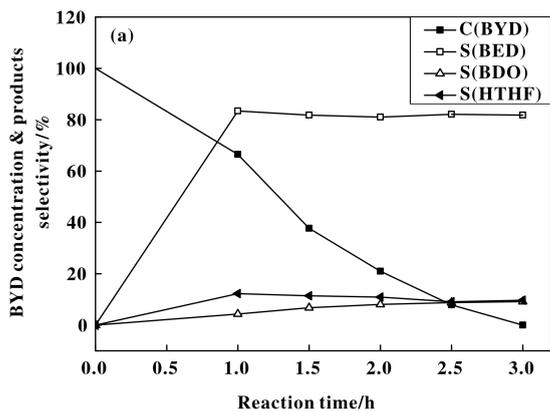
Catalysts	Conversion/%	Selectivity/%			
		BED	BDO	HTHF	Others
15Ni/SiO ₂	98.9	77.3	9.5	13.0	0.2
15Ni5Fe/SiO ₂	93.3	60.1	28.4	11.0	0.5
15Ni5Co/SiO ₂	62.7	78.4	13.1	7.7	0.8
15Ni5Cu/SiO ₂	100	80.9	9.2	9.7	0.2

Reaction condition: catalyst 0.2 g; BYD concentration 10% (weight percentage); methanol 40 mL; temperature 50 °C; pressure 1 MPa; stirring speed 800 rpm

果. 在相同反应条件下, 各催化剂中 BYD 加氢的主产物均为 BED, 并含有一定量的 BDO 及 HTHF. 15Ni/SiO₂ 催化剂中 BYD 加氢的转化率为 98.9%, BED 的选择性达到 77.3%, 但较难分离副产物 HTHF 的含量较高, 达 13.0%. 双金属 15Ni5Cu/SiO₂ 能使 BYD 的转化率提高至 100%, 且具有最高的 BED 选择性 (80.9%) 同时可有效降低副产物 HTHF 的生成 (< 10.0%). 15Ni5Co/SiO₂ 和

15Ni5Fe/SiO₂ 在相同反应条件下转化率仅分别为 62.7% 与 93.3%, 相对单金属 15Ni/SiO₂ 催化剂的加氢活性有所降低. 这可能是由于 Fe 和 Co 的引入抑制 Ni 物种的还原与活化, Fe、Co 的引入降低了双金属的化学氢吸附量与氢溢流现象, 使有效活性中心数减少, 导致双金属催化活性降低^[15-16].

图 5a 为 15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂 BYD 加氢过程中 BYD 浓度及 BED、BDO、HTHF 的选择性随反应时

图 5 15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂 BYD 加氢动力学曲线(a) 及稳定性测试(b)Fig.5 Kinetics for hydrogenation (a) and stability test (b) of BYD over 15Ni5Cu/SiO₂ catalyst

Reaction conditions: catalyst 0.2 g; BYD concentration 10% (weight percentage); methanol 40 mL; temperature 50 °C; pressure 1 MPa; stirring speed 800 rpm

间动力学变化曲线. 从图中可以看出, 3 h 内 BYD 的浓度随反应时间的增加几乎呈线性下降, 在较低的 BYD 转化率下, 加氢产物以 BED 为主, 反应 3 h 后 BYD 完全转化, BED 的选择性约为 81.0%, 在整个反应过程中保持对 BED 较高的选择性. 为进一步验证催化剂在 BYD 加氢反应过程中的稳定性, 在

15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂上进行了 3 次连续循环加氢反应测试(图 5b). 从图中可以看出, 前两次反应 BYD 的转化率有略微的降低, 而在第 3 次反应后 BYD 的转化率降低为 92.1%, 该结果表明 15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂虽然具有较高的活性和 BED 选择性, 但是可能在循环反应过程中会出现一定的活性组分流失

或结构破坏现象,导致催化剂稳定性较差.

4 结论

研究了 Cu、Fe、Co 助剂对 Ni/SiO₂ 催化剂 BYD 加氢性能的影响,结果表明第二金属 Co 和 Fe 的加入在不同程度上抑制了 Ni 物种的还原, BYD 加氢活性不高, Ni-Cu 双金属能够促进催化剂中金属物种还原, BYD 转化率都达到了 100%. Ni-Cu 双金属催化剂不仅能提高双金属活性颗粒的分散度,同时增强了活性金属表面的氢溢流能力和氢化学吸附能力,促进了 BYD 加氢反应过程.

参考文献:

- [1] Natividad R, Cruz O J, Fishwick R P, *et al.* Scaling out selective hydrogenation reactions: From single capillary to monolith [J]. *Fuel*, 2007, **86**(9): 1304–1306.
- [2] Liu Xiang (刘响), Liao Qi-jiang (廖启江), Zhang Min-qing (张敏卿). Research progress of 1,4-Butynediol hydrogenation process (1,4-丁炔二醇加氢过程研究进展) [J]. *Chem Ind & Engineer Pro (China)* (化工进展), 2017, **36**(8): 2787–2797.
- [3] Li C, Zhang M, Di X, *et al.* One-step synthesis of Pt@ZIF-8 catalyst for the selective hydrogenation of 1,4-butynediol to 1,4-butenediol [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(9): 1555–1561.
- [4] Zhuang Chang-jian (庄昌建), Ma Kong-jun (马空军), Lu Jiang-yin (陆江银), *et al.* Research on catalyst in second section of hydrogenation of 1,4-butynediol (1,4-丁炔二醇二段加氢催化剂的研究) [J]. *Mod Chem Ind (China)* (现代化工), 2017, **37**(4): 59–62.
- [5] Wetherill Franke. US [P] 3449445A (美国专利), 1969.
- [6] Hort Eugene V, Graham David *et al.* US [P] 2967893A (美国专利), 1983.
- [7] Eugene V H, WALDO R D. GB [P] 2104794A(英国专利), 1983.
- [8] HADLEY ROBERTL. US [P] 2948687 (美国专利), 1960.
- [9] Waldo R De Thomas, Parsippany, Eugene V Hort, Wayne, N J. US [P] 4153578 (美国专利), 1979.
- [10] 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.
- [11] Fischer Rolf, Sigwart Christoph. US [P] 5977417A(美国专利), 1999.
- [12] Juan M, Campelo, Rafael Guardefio, *et al.* Metal-support interaction effects in the liquid-phase selective hydrogenation of 1,4-butynediol with nickel catalysts supported on AlPO₄, and on other conventional nonreducible compounds [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1993, **7**(3): 305–325.
- [13] Liu Lin-li (刘琳丽), Li Hai-tao (李海涛), Wang Chang-zhen (王长真), *et al.* Effect of supports on the hydrogenation of 1,4-butynediol over supported Ni catalyst (负载 Ni 催化剂上 1,4-丁炔二醇加氢反应的载体效应研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(2): 100–106.
- [14] Yang Yong-ning (杨永宁), Zhang Huai-ke (张怀科), Lv En-jing (吕恩静), *et al.* Effect of Fe, Mo promoters on acetic acid hydrodeoxygenation performance of nickel-based catalyst (Fe、Mo 助剂对 Ni 基催化剂加氢脱氧性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 30–36.
- [15] Hao Zhi-qiang (郝志强), Yu Zhi-hui (于智慧), Li Zhong (李忠). Influence of Ni/Fe molar ratio on surface properties of Ni-Fe catalysts and hydrogenation performance of dinitrotoluene (Ni/Fe 物质的量的比对 Ni-Fe 催化剂表面性质和二硝基甲苯加氢活性的影响) [J]. *Chin J Inorg Chem (China)* (无机化学学报), 2015, **31**(8): 1571–1580.
- [16] Yu Zhi-hui (于智慧), Yan Ze (闫泽), Fan Hui (范辉), *et al.* Influence of additives on Ni/SiO₂ catalyst microstructure and the performance of dinitrotoluene hydrogenation (助剂对 Ni/SiO₂ 催化剂微观结构及二硝基甲苯催化加氢性能的影响) [J]. *Chin J Inorg Chem (China)* (无机化学学报), 2014, **30**(6): 1317–1324.
- [17] Ardiyanti A, Khromova S, Venderbosch R, *et al.* Catalytic hydrotreatment of fastpyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2012, **117/118**: 105–117.
- [18] Robertson S, Mcnicol B, Baas J, *et al.* Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction [J]. *J Catal*, 1975, **37**(3): 424–431.
- [19] Rogatis L, Montini T, Cognigni A. Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts [J]. *Catal Today*, 2009, **145**(1/2): 176–185.
- [20] Zhao Y, Zhao X, Zhang M, *et al.* Preparation and composition analysis of catalysts supported by CuO CoO/MnO/SiO₂ nanocomposite aerogels [J]. *Micro Mes Mater*, 2018, **261**: 220–226.
- [21] Li F, Wang X, Zheng Y, *et al.* Influence of metallic pro-

- motors on the performance of Ni/SiO₂ catalyst in the hydrodeoxygenation of anisole [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(1): 75–83.
- [22] Xu Jing (许静), Xie Kai (谢凯), Chen Yi-min (陈一民), *et al.* Catalytic oxidation of CO on Cu/SiO₂ aerogel catalysts (Cu/SiO₂气凝胶催化剂上CO的催化氧化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**(1): 71–73.
- [23] Zhao Yong-xiang (赵永祥), Wu Zhi-gang (武志刚), Wang Yong-zhao (王永钊), *et al.* Study on the property of NiO/SiO₂ aerogel catalysts (NiO/SiO₂气凝胶催化剂性能研究) [J]. *J Fuel Chem Technol (China)* (燃料化学学报), 2001, **29**(z1): 182–184.
- [24] Changzhen Wang, Nannan Sun, Ning Zhao, *et al.* Template-free preparation of bimetallic mesoporous Ni-Co-CaO-ZrO₂ catalysts and their synergetic effect in dry reforming of methane [J]. *Catal Today*, 2017, **281** (Pt. 2): 268–275.
- [25] Surapas Sitthisa, Wei An, Daniel E. Resasco. Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts [J]. *J Catal*, 2011, **284**(1): 90–101.
- [26] Wang X, Wang F, Chen M, *et al.* Studies on nickel-based bimetallic catalysts for hydrodeoxygenation [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2005, **33**(5): 612–616.
- [27] Liu Y, Zhao J, Feng J, *et al.* Layered double hydroxide-derived Ni-Cu nanoalloy catalysts for semihydrogenation of alkynes: Improvement of selectivity and anti-coking ability via alloying of Ni and Cu [J]. *J Catal*, 2018, **359**: 251–260.
- [28] Yudi Chen, Changming Li, Junyao Zhou, *et al.* Metal phosphides derived from hydrotalcite precursors toward the selective hydrogenation of phenylacetylene [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(10): 5756–5765.
- [29] Tianbao Shi, Hui Li, Lianghong Yao, *et al.* Ni-Co-Cu supported on pseudoboehmite-derived Al₂O₃: Highly efficient catalysts for the hydrogenation of organic functional groups [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2012, **425/426**: 68–73.

Metal Promoter Effect of Ni-M/SiO₂ in Hydrogenation of 1,4-Butynediol

ZHAO Fang, WANG Chang-zhen*, TIAN Ya-ni, WANG Ju-xia, LI Hai-tao, 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/SiO₂ and 15Ni5M/SiO₂ (M = Fe, Co, Cu) catalysts modified by different metal promoters were prepared by incipient impregnation method using SiO₂ aerogel as supports. Different bimetallic catalyst structures were characterized by means of ICP, BET, XRD, H₂-TPR, H₂-TPD etc, and their promotion effect in the 1,4-butyne-1,3-diol hydrogenation performance were thoroughly investigated. It was found that different second metal element has various bimetallic synergy with the Ni species and the addition of appropriate amount of Cu into the Ni-based catalyst can not only improve the dispersibility of active Ni species, but also promote the metal reduction/overflow ability as well as the H₂ adsorption/activation capacity, which is benefit for the hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol. The catalytic activity was test under a condition of 50 °C, H₂ pressure 1 MPa with a reaction time of 3 h, the result showed that 15Ni5Cu/SiO₂ with a little amount of Cu modification can achieve 100% 1,4-butyne-1,3-diol conversion and possess the superior 1,4-butyne-1,3-diol selectivity with the lower byproduct which is hard to separate.

Key words: Ni-based catalyst; bimetallic catalyst; synergy effect; hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol