

无机铁盐改性雷尼镍催化 1,4-丁烯二醇加氢研究

张欢茜^{1,2}, 何芳^{1,2}, 毛波^{1,2}, 柳永鹏^{1,2}, 张潇^{1,2}, 陆江银^{1,2*}

- (1. 新疆大学 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 新疆维吾尔自治区 乌鲁木齐, 830000;
2. 新疆大学 石油天然气精细化工教育部暨自治区重点实验室, 新疆维吾尔自治区 乌鲁木齐, 830000)

摘要: 为了抑制在企业 Reppe 法生产 1,4-丁二醇过程中生成副产物正丁醇, 降低企业更换催化剂的成本, 本研究通过浸渍法采用四种无机铁盐溶液 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性雷尼镍催化剂, 取消煅烧及还原步骤. 结合 XRD、XPS、BET、SEM、ICP 等表征手段分析催化剂物化性质. 在 130 °C、5 MPa、800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、反应 4 h 条件下, 以 1,4-丁烯二醇加氢生成 1,4-丁二醇为探针反应, 结果表明 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 改性效果最佳, 1,4-丁烯二醇 (BED) 转化率提高至 99.95%, 副产物正丁醇质量含量从 4.23% 降至 2.29%. 以上研究成果为在 Reppe 法生产 1,4-丁二醇的过程中降低副产物正丁醇提供了理论参考.

关键词: 1,4-丁烯二醇加氢; 雷尼镍; 铁离子改性; 正丁醇

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.03.006

1,4-丁二醇 (BDO) 作为一种重要的化工原料, 其广泛应用于合成树脂、溶剂、增塑剂等领域^[1-3]. 目前全球生产 BDO 的工艺共五种, 分别是炔醛法、丁二烯/乙酸法、丙烯法、正丁烷/顺酐酯化加氢法和正丁烷/顺酐直接加氢法^[4], 鉴于我国富煤贫油少气的能源结构特点, 以电石制得的乙炔为原料的炔醛法 (Reppe) 应用更为广泛^[5]. 该方法中一段加氢为 1,4-丁炔二醇 (BYD) 加氢生成 1,4-丁烯二醇 (BED), 二段加氢为 BED 加氢生成 BDO, 其中, 一段加氢为饱和加氢, 二段加氢是生成副产物的主要步骤. 然而, 在 BED 加氢制备 BDO 的过程中, 催化剂的差异往往会导致反应路径的不同^[6-7], 从而生成各种副产物, 如正丁醇 (BOL)、2-羟基四氢呋喃 (2-HTHF) 等, 这不仅降低了目标产物的收率, 还增加了后续分离纯化的难度, 提高生产成本. 因此为了提高 BED 加氢制备 BDO 的选择性和产率, 寻找一种既能提高反应活性又能提高选择性的催化剂, 对于优化 BED 加氢工艺具有重要意义.

相较于其他 BED 加氢催化剂, 如贵金属催化

剂^[8-9], 镍基催化剂因其价格低廉且加氢性能优异而广泛应用^[10-11]. 镍基催化剂包括负载镍催化剂和骨架镍催化剂. 骨架镍催化剂 (Raney Ni) 作为一种以镍铝合金为前驱体、通过碱液活化得到的体相催化剂^[12], 在不饱和烯烃以及芳环加氢等方面表现出了良好的催化活性^[13-15]. 目前已在企业大规模使用的雷尼镍催化剂的镍铝比为 1:1, 其在催化 BYD 加氢反应中表现出较高的活性, 但由于其固有的选择性问题的, 常常导致副产物的生成, 影响了 BDO 的产率和纯度^[16].

在雷尼镍催化加氢研究中, 研究人员通常通过添加助剂增强其催化活性. 李玉涵等^[17]通过完全碱洗雷尼镍, 获得了淬冷骨架镍催化剂, 但其机械强度并不高, 为了增强骨架镍的机械强度, 作者添加了助剂 Mo, 提高了其机械强度, 同时相对延长了其使用寿命. Gao 等^[18]研究了通过溶胶-凝胶燃烧法 (SGC) 掺杂 Fe 以后, 对其进行加氢评价对比, 结果表明, 未添加 Fe 的催化剂催化 BYD 转化率仅为 73.8%, 而掺杂铁后 BYD 转化率高达 99.9%, 这说

收稿日期: 2025-02-18; 修回日期: 2025-04-11.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21968034, 双金属/介孔分子筛加氢裂化催化剂的制备及其催化循环油制备 1-2 环芳烃反应机理的研究)[The National Natural Science Foundation of China (21968034, Synthesis of bimetallic hydrocracking catalysts supported on micro-mesoporous zeolites and their catalytic mechanism for the conversion of cycle oil into 1-2 rings aromatics)].

作者简介: 张欢茜 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向为工业催化, E-mail: zhx18403477606@163.com [Zhang Huanqian (1999-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of industrial catalysis, E-mail: zhx18403477606@163.com].

* 通信联系人, 陆江银 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业催化, E-mail: jiangyinlu6410@163.com [Lu Jiangyin (1964-), male, doctor, professor, mainly engaged in research of industrial catalysis, E-mail: jiangyinlu6410@163.com].

明 Fe 的存在有利于促进镍催化 BYD 加氢性能. 因此掺杂改性催化剂控制反应路线从而降低副产物含量的研究可进行进一步探索^[19]. 前期研究表明, 影响雷尼镍催化性能的主要因素有多种, 包括合金组成, 活化碱液浓度以及活化温度等^[20], 在活化过程中, 雷尼镍催化剂前驱体中 Al_3Ni_2 相的含量与雷尼镍催化剂骨架的机械强度成正比, 故 Al_3Ni_2 相的含量可作为雷尼镍催化剂催化性能指标之一. 本研究以目前新疆新业集团有限公司 BDO 生产现状为落脚点, 以四种无机铁盐浸渍改性雷尼镍催化剂, 取消煅烧及还原步骤, 引入铁离子改变催化剂中活性金属镍的表面电子状态, 改善催化剂的催化活性, 最终提出 BED 加氢过程中副产物正丁醇的抑制方法, 为企业生产提供理论基础.

1 实验部分

1.1 主要装置

PL203 型电子天平, 梅特勒托利多仪器(上海)有限公司生产; DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科技有限公司生产; GSHA-1 型高压反应釜, 威海新元高压釜厂生产; GC-2014C 型气相色谱, 岛津企业管理(中国)有限公司生产; 集热式恒温磁力搅拌器 XMTD-701 型, 金坛市医疗仪器厂生产; 不锈钢筛网(95 μm); 安捷伦 7900 型电感耦合等离子体质谱仪, 安捷伦科技有限公司生产; SmartLab 9 kW 型高分辨 X 射线小角-织构分析仪, 日本理学(Rigaku)公司生产; ESCALAB250Xi 型 X-射线光电能谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司生产; HITACHI STA7300 型热重-差热分析仪, 日立公司生产; V-5orb 2800TP 型比表面积及孔径分析仪, 北

京国仪精测技术有限公司生产; Hitachi SU8010 型高分辨场发射扫描电镜, 日立公司生产.

1.2 主要药品

1,4-丁烯二醇(反式+顺式, 顺式含量高于 95%), 七水合硫酸亚铁、四水合氯化亚铁、六水合氯化铁、九水合硝酸铁、氢氧化钠均购买于上海麦克林生化科技股份有限公司; 雷尼镍, 上海迅凯新材料科技有限公司生产; 去离子水自制.

1.3 催化剂制备

如图 1, 将 0.6 g 商用雷尼镍催化剂粉碎过筛, 得到粒径 0.85~1.41 mm 的雷尼镍催化剂. 将其置于 100 mL 质量分数为 3.5% 的氢氧化钠溶液中 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温进行活化, 且该活化过程中使用 95 μm 不锈钢筛网将催化剂颗粒与氢氧化钠溶液分隔, 1 h 后取出, 通过去离子水洗涤至中性保存于去离子水中. 分别通过四种溶液 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制铁的质量分数均为 1.4% 的离子溶液, 将活化后的雷尼镍催化剂浸入上述配好的溶液中, 超声 1 h 后, 静置 1 h, 取出后用去离子水洗涤至中性, 通过真空干燥后分别命名为 Fe-S2-NiAl, Fe-N3-NiAl, Fe-Cl2-NiAl, Fe-Cl3-NiAl. (命名为 Fe-Ax-NiAl, A 为阴离子代指, x 为铁离子的价态).

1.4 催化剂加氢评价

取 60 mL 质量分数为 35% 的 BED (顺式+反式) 水溶液倒入 200 mL 高压反应釜内, 通过玻璃管将 0.6 g 改性前后的雷尼镍催化剂运送至反应液面以下, 通过氮气置换气体六次, 去除釜内空气, 防止催化剂自燃, 考察催化剂的加氢性能.

1,4-丁烯二醇加氢产物不仅包括 1,4-丁二醇, 还

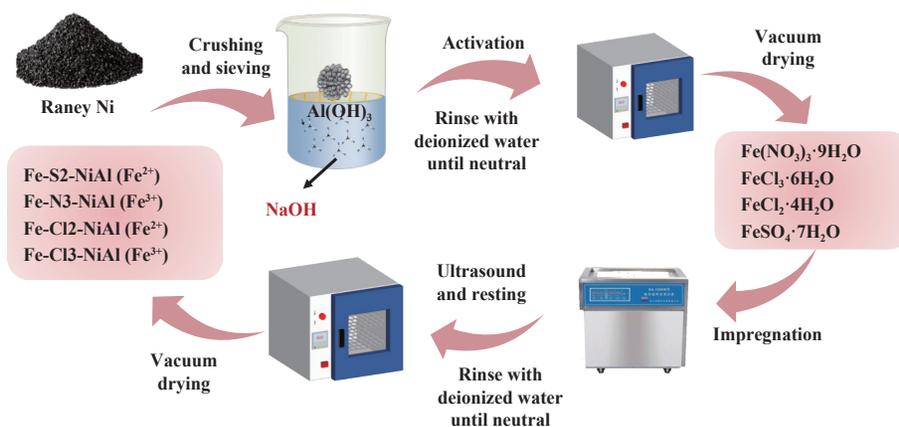


图 1 改性催化剂制备流程

Fig.1 Flow of modified catalyst preparation

包括副产物正丁醇以及 2-羟基四氢呋喃, 其中所涉及到的 BED 转化率 X 和 BDO 选择性 S 计算公式如下:

$$X = 1 - \frac{C_1}{C_1 + C_2 + C_3 + C_4} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{C_2}{C_2 + C_3 + C_4} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_i 表示组分 i 的摩尔含量, 其中 $i=1, 2, 3, 4$ 分别代表组分 BED, BDO, 2-HTHF, BOL.

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

通过 X 射线衍射分析 (XRD) 表征不同无机铁改性前后的雷尼镍催化剂, 结果如图 2, 2θ 位于 44.36° 、 51.68° 和 76.56° 分别对应镍 (111)、(200) 和 (220) 晶面. 而 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 改性的雷尼镍催化剂 Fe-N3-NiAl 没有检测到明显的镍晶面, 说明此时镍在催化剂表面分布均匀, 而检测到了明显的 Al_3Ni_2 相, 即硝酸铁的引入有利于 Al_3Ni_2 相的保留, 在活化过程中更趋向于刻蚀掉其他合金相, 而这种合金相是有利于加氢反应的. 此外还检测到了 Fe-Ni 合金相 ($\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$), 该合金相在催化 BYD 加氢过程中会促进催化剂表面活性金属均匀分布^[21]. 故推测该合金相的存在导致正丁醇生成路径被抑制.

对于 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性的雷尼镍催化剂 Fe-Cl3-NiAl, 其 XRD 结果显示检测到了明显的镍的衍射峰, 这表示其未能均匀分布在催化剂表面, 甚至由于高浓度氯离子的存在导致镍表面吸附层被腐蚀, 镍团聚成了大颗粒, 抑制了加氢性能. 而对于 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 改性的雷尼镍催化剂 Fe-Cl2-NiAl 来说, 该改

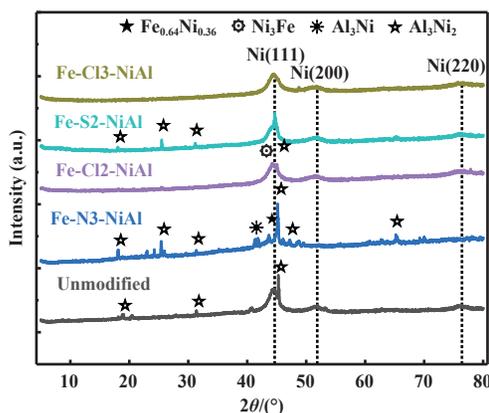


图 2 不同铁改性的雷尼镍催化剂 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of different iron ion modified Raney Ni catalysts

性剂中 Fe^{2+} 主要以表面吸附方式覆盖于催化剂表面 (见 XPS 计算部分), 且改性过程中活性位点被腐蚀团聚, 镍的 (111) 晶面分成了两个小峰, 这是因为改性后存在未合金化的纯 Ni 和 Fe-Ni 合金相 (Ni_3Fe), 而同时存在未合金化的纯 Ni 和 Fe-Ni 合金相, 两者的 (111) 峰将分离, 形成双峰. 硫酸亚铁基于其稳定的化学性质, 对雷尼镍表面的改性效果有限, Fe^{2+} 反应速率较慢, 导致其覆盖层没有那么致密, 对雷尼镍催化剂的改性效果也较差.

2.2 X 射线光电子能谱分析

对不同无机铁盐改性的雷尼镍催化剂进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 如图 3(a) 所示, 可以看出改性前后的催化剂中包含 Al, C, O, Fe, Ni 五种元素, 而从图 3(b) 中可以看出, Fe 2p 谱图中包括 Fe^0 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 三种价态. Fe^0 的存在是因为活化过程中产生的氢气部分储存于催化剂孔道内, 导致还原反应的发生, 且 Fe-Cl2-NiAl 及 Fe-Cl3-NiAl 催化剂表面由于 Cl 的腐蚀导致表面铁元素流失, Fe^0 峰面积几乎为零. 所有改性的雷尼镍催化剂表面 Fe^0 的结合能均分别向左偏移, 而 Ni^0 的结合能向右偏移, 表明改性过程中发生了电子转移, 即 $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Fe}^{n+}$. 在改性过程中, Fe-N3-NiAl 催化剂表面 Fe^{2+} 的峰面积高于 Fe^{3+} , 也揭示了还原反应的发生. 此外 Fe-S2-NiAl 及 Fe-N3-NiAl 催化剂表面 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的结合能均向右偏移, 也更有利于电子动态转移, 有利于在加氢过程中改善催化剂的催化性能. 图 3(c) 结果表明, 除了 Fe-Cl2-NiAl 催化剂表面未检测到 Ni^0 以外, 其他改性催化剂表面均检测到了 Ni^0 , 这是因为 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在催化剂表面形成了薄薄的一层覆盖膜, 氯离子腐蚀破坏其表面吸附层, 产生大量氧化镍, 使得 Ni^0 无法被检测到. Fe-Cl3-NiAl 催化剂检测到了 Ni^0 , 其表面包覆的含铁膜可能比 Fe-Cl2-NiAl 催化剂更厚, 但腐蚀不均匀导致团聚成大颗粒, 最终也可检测到一部分 Ni^0 , 只是含量较少, 且氯离子的存在会抑制 BED 的双键氢化成饱和键^[22], 从而抑制加氢.

对于 Fe-N3-NiAl 催化剂来讲, 改性后的 Ni^0 比未改性的结合能要高, 这可能是由于 Fe^{n+} 与 Ni^0 电子结构的差异, 其掺杂成功后电子密度发生改变, 最终导致电荷转移, Ni^0 结合能升高, 电子密度下降. 而这种结果增强了催化剂对反应物的吸附能力^[23], 从而改善加氢效果. 此外, Fe^{3+} 的缺电子状态使得其更容易接受来自镍的电子, 发生镍铁协同作用, 镍表

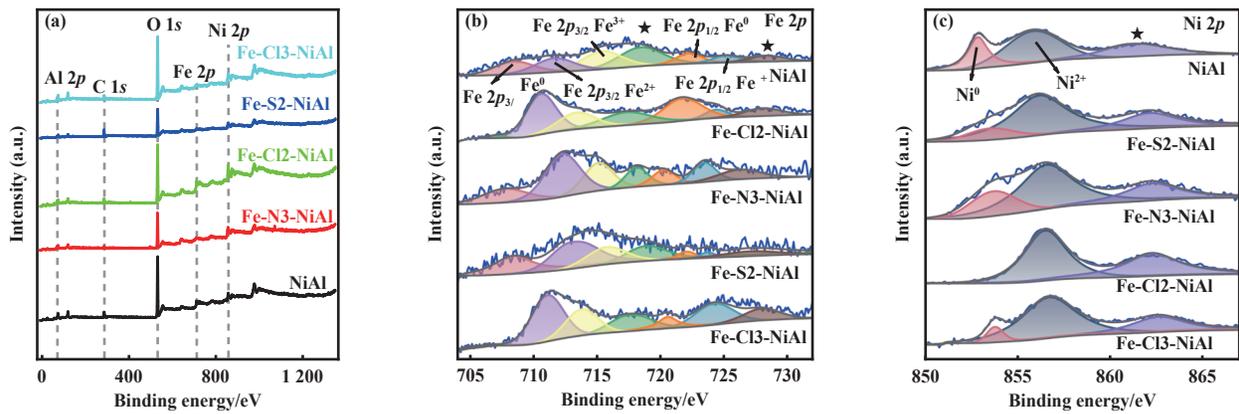


图 3 不同无机铁盐改性雷尼镍催化剂前后的 XPS 全谱 (a), Fe 2*p* (b) 和 Ni 2*p* (c)

Fig.3 XPS survey spectra (a), Fe 2*p* (b), and Ni 2*p* (c) of Raney Ni catalyst before and after modification with different inorganic iron salts

面可能发生了轻微的重构,形成了新的高效的活性相 $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$,从而提高了催化剂的表面催化性能。且硝酸铁在低温下也可发生水解,产生氢氧化铁,造成催化剂局部环境呈碱性,依据实际生产经验来讲,碱性环境有利于加氢转化率及主产物的产率。此外硝酸铁的存在抑制了镍的过度氧化,保持了较多 Ni^0 的存在,从而维持了较高的催化活性。而 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 其动力学性质较为稳定,铁离子的引入对雷尼镍表层性质影响并不大,所以其催化 BED 加氢时反应物转化率及产率依旧很高,但副产物 BOL 含量也很高。

鉴于雷尼镍催化剂的特性,本研究采用浸渍法改性,且取消了煅烧及还原步骤,则真空干燥后 Fe^{n+} 是否进入到雷尼镍催化剂深层还需要通过理论计算来证明,通过 ICP 进行测试得到了改性前后单个雷尼镍颗粒不同元素的质量分数,那么通过 XPS 分析计算便可以得到单个雷尼镍颗粒表层元素的质量分数。通过公式 3 及 4 进行计算最终得到了改性前后雷尼镍催化剂表层铁的质量分数,通过对比可知,铁离子不仅仅附着在了雷尼镍催化剂表层,也进入了雷尼镍催化剂深层,鉴于雷尼镍合金相的特殊结构,推断铁离子成功进入雷尼镍骨架内,与催化剂中的镍元素存在协同作用,改变了更多催化剂中 Ni^0 的电子状态,从而提高了催化剂的催化性能。

$$n_{\text{Fe}} = \frac{I_{\text{Fe}}/S_{\text{Fe}}}{\sum_{i=\text{C,O,Al,Fe,Ni}} (I_i/S_i)} \times 100\% \quad (3)$$

$$w_{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{Fe}}A_{\text{Fe}}}{\sum_{i=\text{C,O,Al,Fe,Ni}} (n_iA_i)} \times 100\% \quad (4)$$

式中 n_i 是各元素的原子分数, w_i 是各元素的质量分

数, A_i 是各元素的原子量, S_i 是各元素的灵敏度因子,不同元素的灵敏度因子见表 1, I_i 代表元素 XPS 的峰面积,不同元素的峰面积见表 2。

表 1 XPS 中不同元素的灵敏度因子

Table 1 Sensitivity factors (*S*) for different elements in XPS

Catalyst	Sensitivity factors (<i>S</i>)				
	O	Ni	Al	C	Fe
NiAl	2.88	20.77	0.56	1.00	14.35
Fe-N3-NiAl	1.00	1.00	1.00	1.00	9.98
Fe-S2-NiAl	2.88	20.77	0.56	1.00	9.98
Fe-Cl2-NiAl	2.88	14.18	0.56	1.00	14.35
Fe-Cl3-NiAl	2.88	14.18	0.56	1.00	9.98

而 ICP 测试的铁质量分数是基于整体催化剂而言, XPS 则是基于测试表层而言,故若计算得知整体铁的质量含量以及表层质量含量,那么就可以得知铁是否被掺杂进入雷尼镍催化剂骨架内。目前已知铁在催化剂表层 XPS 分析层的质量分数(见表 3),如果得知 XPS 分析层的质量,就可以得到 XPS 分析层所含铁的质量,以上数据均采用表征结果以及理论计算得到,计算示意图如图 4。

以单个过筛后的雷尼镍颗粒为计算标准。首先用 0.85~1.41 mm 筛网对催化剂颗粒进行筛分,根据筛网颗粒大小对单个雷尼镍催化剂体积进行估算,这里假设颗粒为球形,那么平均粒径 (d_{avg}) 取 d_{min} (0.85 mm) 和 d_{max} (1.41 mm) 几何平均值,约为 1.11 mm,就可以计算得到单个颗粒总体积 (V_{total}),约为 $7.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$,算式如下:

$$d_{\text{avg}} = \sqrt{d_{\text{min}} \times d_{\text{max}}} \quad (5)$$

表 2 XPS 中不同元素的峰面积

Table 2 Peak area (*I*) of different elements in XPS

Catalyst	Peak area (<i>I</i>)				
	O	Ni	Al	C	Fe
NiAl	140 298.26	45 624.10	17 153.66	17 624.83	42 999.28
Fe-N3-NiAl	76 061.57	20 667.31	4 528.45	6 514.34	2 279.48
Fe-S2-NiAl	63 258.68	38 140.95	7 338.13	18 461.43	1 993.85
Fe-Cl2-NiAl	136 304.05	65 853.91	5 203.04	15 052.00	81 599.91
Fe-Cl3-NiAl	150 459.87	48 749.18	22 257.50	12 426.00	2 224.40

表 3 不同无机铁盐改性的 Raney Ni 催化剂 XPS

分析层铁原子质量分数

Table 3 Mass fraction of iron atoms in the XPS analyzed layer of Raney Ni catalyst modified with different inorganic iron salts

Catalyst	w(Fe)/%
NiAl	0.079
Fe-N3-NiAl	0.005
Fe-S2-NiAl	0.011
Fe-Cl2-NiAl	0.179
Fe-Cl3-NiAl	0.005

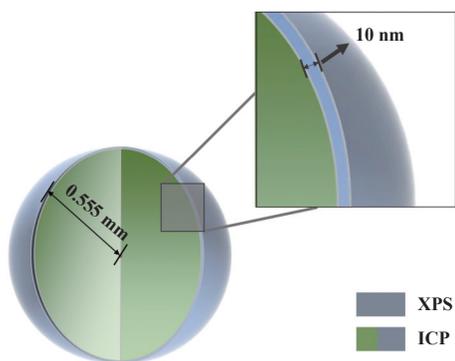


图 4 单个改性雷尼镍催化剂颗粒简图

Fig.4 Sketch of a single modified Raney Ni catalyst particle

$$V_{\text{total}} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_{\text{avg}}}{2}\right)^3 \quad (6)$$

由 BET 结果可知其孔体积 V_{pore} , 故可计算得到单个颗粒的骨架体积 V_{skeletal} , 经称量得知单个雷尼镍催化剂质量为 $m_{\text{skeletal}}=1.5$ mg, 那么就可以通过公式得到单个雷尼镍催化剂颗粒的骨架密度 ρ_{skeletal} , 算式如下:

$$V_{\text{skeletal}} = V_{\text{total}} - V_{\text{pore}} \quad (7)$$

$$\rho_{\text{skeletal}} = m_{\text{skeletal}}/V_{\text{skeletal}} \quad (8)$$

而 XPS 分析表层深度 d_{layer} 为 5~10 nm(所用测试数据), 故采用 $d_{\text{layer}}=10$ nm 来计算其测试表层质量, 可计算得到其测试分析层体积 V_{analysis} 约为 $8.38 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$, 进而得到测试分析层质量 m_{analysis} , 算式如下:

$$V_{\text{analysis}} = \frac{4}{3}\pi\left[\left(\frac{d_{\text{avg}}}{2}\right)^3 - \left(\frac{d_{\text{avg}} - d_{\text{layer}}}{2}\right)^3\right] \quad (9)$$

$$m_{\text{analysis}} = \rho_{\text{skeletal}} \times V_{\text{analysis}} \quad (10)$$

通过之前的计算得知改性前后铁的质量分数, 那么可计算得到测试分析层的铁的质量见表 4. 而 ICP 质量分数已知, 那么便可以计算得到单个雷尼镍催化剂颗粒含有的铁的质量. 由结果可知, 改性前不论是表层还是体相内部铁元素含量均较少, 而改性后可以明显看出, 体相内所含铁的质量是高于表层的. 所以可得出结论, 铁离子成功进入雷尼镍深层.

表 4 改性前后催化剂 XPS 分析层物理参数

Table 4 Physical parameters of XPS analyzed layers of catalyst before and after modification

Catalyst	$V_{\text{pore}}/\text{cm}^3$	$\rho_{\text{skeletal}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$m_{\text{analysis}}/\text{g}$	$m_{\text{Fe(XPS)}}/\text{g}$	$m_{\text{Fe(ICP)}}/\text{g}$
NiAl	6.00×10^{-5}	137.6	1.15×10^{-6}	9.11×10^{-8}	6.45×10^{-4}
Fe-N3-NiAl	6.15×10^{-5}	159.6	1.34×10^{-6}	6.69×10^{-9}	3.53×10^{-3}
Fe-S2-NiAl	2.70×10^{-5}	34.2	2.86×10^{-7}	3.15×10^{-9}	1.80×10^{-3}
Fe-Cl2-NiAl	3.30×10^{-5}	39.6	3.32×10^{-7}	5.94×10^{-8}	1.68×10^{-3}
Fe-Cl3-NiAl	2.85×10^{-5}	35.4	2.97×10^{-7}	1.48×10^{-9}	3.08×10^{-3}

2.3 表面微观形貌分析

对不同改性催化剂表面进行扫描电镜分析,从图5(a)中可以发现其形状与所设定的活化后的雷尼镍催化剂表面极其相似,其表面众多仙人掌状物的存在,揭示了其较大比表面积的原因。

对于不同改性催化剂而言,Fe-Cl₂-NiAl 表面铁负载率较 Fe-N₃-NiAl 高,表面几乎完全被铁包覆,此时表面粗糙度下降,镍暴露位点较少,转化率降低,但副产物含量也降低。结合 XPS 计算结果可知,Fe-Cl₃-NiAl 催化剂表面的铁负载量比 Fe-Cl₂-NiAl

表面含量高,但此时 BED 转化率不高,这是因为高浓度的氯离子会导致合金催化剂表面被腐蚀坍塌,粗糙程度下降,此时雷尼镍表面镍氧化层几乎脱落,仙人掌状活性位点附着的地方发生坍塌,不利于反应活性位点的分布,转化率最低,副产物含量也相对降低^[24]。Fe-S₂-NiAl 表面铁负载率最低,暴露的镍位点较多,故转化率较高,但抑制副产物效果较差。Fe-N₃-NiAl 催化剂显示表面较为粗糙,活性位点也较多,提供了多重反应物加氢活性位点,反应物转化率最高^[25-27],同时抑制副产物效果也最佳。

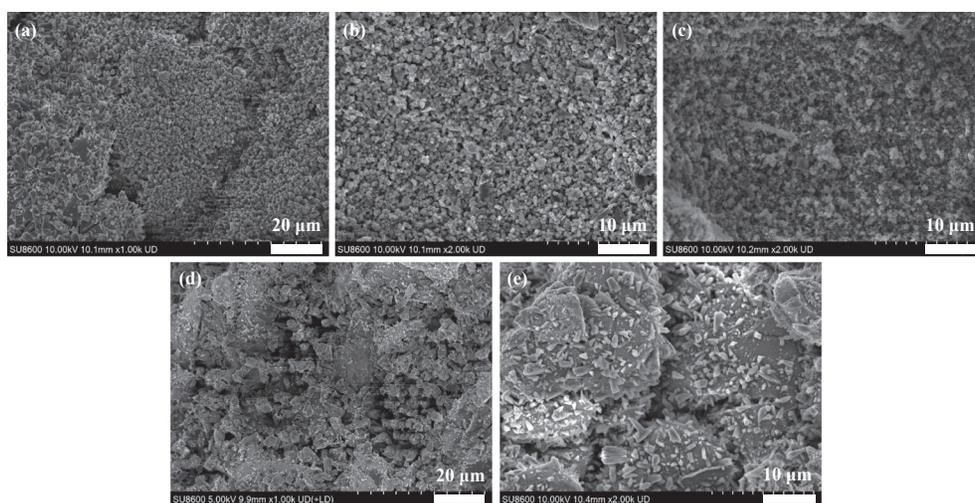


图5 雷尼镍催化剂改性前后 SEM 图谱

Fig.5 SEM pattern of Raney Ni catalyst before and after modification

(a) NiAl, (b) Fe-N₃-NiAl, (c) Fe-Cl₂-NiAl, (d) Fe-S₂-NiAl, (e) Fe-Cl₃-NiAl

2.4 N₂ 吸附脱附分析

图6(a)可以看出改性对雷尼镍催化剂的孔结构影响不大,改性前后的雷尼镍催化剂均呈现IV型吸附等温线,H₂型滞后环,均为介孔结构,Fe-Cl₂-NiAl 及 Fe-Cl₃-NiAl 催化剂回滞环面积较小,推测是因为氯离子的存在导致雷尼镍坍塌。未改性的雷尼镍催化剂的孔体积及比表面积最大,改性后的催化剂比表面积降低,是因为无机铁盐溶液在催化剂表面覆盖了一层铁膜,这使得其比表面积出现一定程度的降低。而 Fe-Cl₂-NiAl 及 Fe-Cl₃-NiAl 催化剂总孔体积降低,是因为 Cl⁻ 的存在可以与雷尼镍表面的 Ni⁰ 发生反应,生成 NiCl₂ 和 FeCl₂,进而对催化剂表面吸附层进行腐蚀,导致其结构极其不稳定,发生表面坍塌,孔道堵塞,最终总孔体积降低。且其表面因被腐蚀而更易氧化,产生大量氧化镍,由表5可以看出,其比表面积也仅为 10.03 和 10.37 m²·g⁻¹,

而 Fe(NO₃)₃·9H₂O 及 FeSO₄·7H₂O 对催化剂表面金属腐蚀程度下降,其比表面积分别为 31.48 及 32.65 m²·g⁻¹,故适量地引入铁离子,促进电荷转移,是一种提高催化性能的方法,Fe-N₃-NiAl 催化剂的总孔体积较高,储氢量也较高,故催化加氢性能更好。并且由孔径分布图6(b)也可知,Fe(NO₃)₃·9H₂O 改性的雷尼镍催化剂孔道分布较为集中,介孔含量最多且孔径大小主要为 3~4 nm 左右,FeSO₄·7H₂O 改性的雷尼镍催化剂次之,FeCl₂·4H₂O 及 FeCl₃·6H₂O 改性的雷尼镍催化剂介孔含量最少,孔体积也较低,这也与催化剂的加氢评价结果一致。

2.5 催化剂加氢评价

为考察无机铁改性催化剂的催化活性,本实验在 130 °C、5 MPa、800 r·min⁻¹、4 h 反应条件下,进行 BED 催化加氢生成 BDO 评价实验,得到加氢评价结果如表6所示。对照分析可知,加无机铁改性后

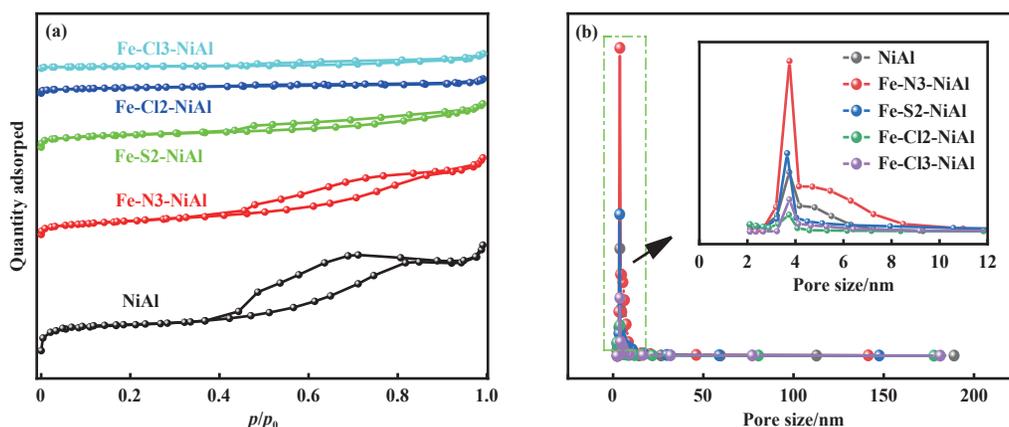
图6 雷尼镍改性前后催化剂 (a) N_2 吸脱附曲线和 (b) 孔径分布曲线Fig.6 (a) N_2 adsorption and desorption curves and (b) pore size distribution curve of Raney Ni catalyst before and after modification

表5 雷尼镍改性前后催化剂结构参数

Table 5 Structural parameters of Raney Ni catalysts before and after modification

Catalyst	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	d_{avg}/nm	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$
NiAl	0.040	5.76	70.72
Fe-N3-NiAl	0.104	6.61	31.48
Fe-S2-NiAl	0.050	2.27	32.65
Fe-Cl2-NiAl	0.015	2.25	10.03
Fe-Cl3-NiAl	0.020	8.05	10.37

的雷尼镍催化剂均有利于降低 BOL 含量, 而 Fe-S2-NiAl 及 Fe-N3-NiAl 催化剂均有利于提升 BED 的转化率, 其中 Fe-N3-NiAl 催化剂效果最佳, BOL 含量降至 2.29%。在实验过程中, 由于雷尼镍催化剂在空气气氛中可燃, 所以只采用超声浸渍后真空高温干燥处理, 保证铁离子以三价或二价形式存在, 通过对反应前后的催化剂进行 ICP 分析可知, 其不仅附着在了催化剂表面, 且进入了催化剂体相内, 推测是因为雷尼镍比表面积大的多孔结构的特殊性, 给予铁离子多个附着位点, 使其成功引入到雷尼镍催化

表6 雷尼镍催化剂改性前后的加氢评价结果

Table 6 Hydrogenation evaluation results of Raney Ni catalysts before and after modification

Catalyst	$\eta_{BED}/\%$	$Y_{BDO}/\%$	$Y_{BOL}/\%$
NiAl	99.86	94.64	4.23
Fe-S2-NiAl	99.99	94.92	4.16
Fe-N3-NiAl	99.95	97.08	2.29
Fe-Cl2-NiAl	97.94	93.03	3.04
Fe-Cl3-NiAl	94.36	87.36	2.67

剂深层, 进而影响镍原子的电子分布, 提高反应物的转化率, 抑制了副产物 BOL 的生成。

由表7可以看出, 改性后的铁元素含量均比未改性的催化剂中铁元素含量高, 其中 Fe-N3-NiAl 催化剂中 Fe^{3+} 负载量较高, 使用后催化剂铁流失也较多, 稳定性较差, 但其镍含量较高, 而 Fe-Cl2-NiAl 催化剂中 Fe^{2+} 负载量仅比 Fe-S2-NiAl 催化剂中 Fe^{2+} 的含量高, 虽反应前后铁元素含量较为稳定但其镍明显流失。Fe-Cl3-NiAl 催化剂中骨架铝流失, 因 Cl^- 的存在, 催化剂表面被腐蚀, 故表面 Ni 元素负载量较少, 且 Fe^{3+} 极其不稳定。这也与加氢评价结果相吻合, 证实了通过硝酸铁改性的雷尼镍催化剂对 BED 加氢性能具有积极影响。

表7 催化剂使用前后元素质量分数

Table 7 Elemental mass fraction of the fresh and used catalyst

Catalyst	Elemental mass fraction/%					
	Fresh			Used		
	Al	Fe	Ni	Al	Fe	Ni
NiAl	22.82	0.43	76.75	25.25	0.11	74.64
Fe-N3-NiAl	23.82	2.35	73.83	29.26	1.15	69.58
Fe-Cl2-NiAl	22.37	1.20	76.43	36.86	1.03	62.11
Fe-S2-NiAl	26.59	1.12	72.29	29.40	0.69	69.90
Fe-Cl3-NiAl	37.87	2.05	60.08	36.88	0.66	62.46

3 结论

采用四种无机铁盐溶液通过超声浸渍法改性雷尼镍催化剂, 取消煅烧及还原步骤, 将盐溶液中的 Fe^{m+} 引入催化剂中, 通过 XPS 及 ICP 数据分析计算, 表明 Fe^{m+} 进入了催化剂深层。且加氢评价结果表明,

无机铁盐改性后的催化剂提高了BED的选择性,均表现出了对副产物BOL的抑制趋势,但其稳定性还需进一步提升。从加氢结果可以看出,Fe-N3-NiAl催化剂的催化性能最好,结合表征分析,推测其选择性高的原因在于Fe³⁺的缺电子效应,与Ni⁰存在电子协同效应,提高了Ni⁰的结合能,改善了催化剂的催化活性。同时形成了Fe-Ni合金相(Fe_{0.64}Ni_{0.36}),这种分布结构有利于抑制BOL生成路径。与未改性催化剂相比,BED转化率高达99.95%,BDO产率为97.08%,BOL含量降低了1.94%。

参考文献:

- [1] Wang C Z, Jiang C Y, Bai J, *et al.* Effect of pore structures on 1,4-butanediol hydrogenation over mesoporous Ni/Al₂O₃-SiO₂ catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, **60**(49): 17840–17849.
- [2] Wang C Z, Hai X Q, Bai J, *et al.* Elucidating the atomic stacking structure of nickel phyllosilicate catalysts and their consequences on efficient hydrogenation of 1,4-butanediol to 1,4-butanediol[J]. *Chem Eng J*, 2024, **488**: 150723.
- [3] Zha M W, Gu J X, Chen J, *et al.* Production of 1,4-butanediol through *Clostridia* C4 pathways[J]. *Biotechnol Biotechnol Equip*, 2024, **38**(1): 2415039.
- [4] Guo H, Liu H, Jin Y H, *et al.* Advances in research on the bio-production of 1,4-butanediol by the engineered microbes[J]. *Biochem Eng J*, 2022, **185**: 108478.
- [5] Zhang M H, Yang Q, Li R S, *et al.* Reaction mechanism of the ethynylation of formaldehyde on copper terminated Cu₂O(100) surfaces: A DFT study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, **26**(2): 1205–1216.
- [6] 焦扬, 魏丽, 李治学, 等. 链烷烃催化重整分子筛基催化剂研究进展 [J]. *分子催化(中英文)*, 2024, **38**(6): 585–599. [Jiao Y, Wei L, Li Z X, *et al.* Advances in molecular sieve-based catalysts for catalytic reforming of chain alkanes[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(6): 585–599.]
- [7] Mainewaklang N, Iadrat P, Pornsetmetakul P, *et al.* Ni/hierarchical zeolites derived from zeolites@layered double hydroxides (LDHs) composites for furfural hydrogenation[J]. *ChemNanoMat*, 2024, **10**(11): e202400100.
- [8] Zhu C X, He Y L, Kushita R, *et al.* Alcohol - treated nickel - aluminium catalyst for one - step highly - selective butane - 1,4 - diol synthesis from 2 - butyne - 1,4 - diol[J]. *ChemCatChem*, 2024, **16**(1): e202301084.
- [9] Tanielyan S, Schmidt S, Marin N, *et al.* Selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 1,4-butanediol over particulate Raney[®] nickel catalysts[J]. *Top Catal*, 2010, **53**: 1145–1149.
- [10] Zhao L P, Yu X S, Wu R F, *et al.* Effect of the nature of Ni species on hydrogenation of 1,4 - butynediol over Ni/SiO₂ catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2024, **16**(21): e202400925.
- [11] Wang C Z, Tian Y N, Wu R F, *et al.* Bimetallic synergy effects of phyllosilicate - derived NiCu@SiO₂ catalysts for 1,4 - butynediol direct hydrogenation to 1,4 - butanediol[J]. *ChemCatChem*, 2019, **11**(19): 4777–4787.
- [12] Cui X Y, Zhang X, Wang B J, *et al.* Intrinsic kinetics of catalytic hydrogenation of 2-nitro-4-acetylamino anisole to 2-amino-4-acetylamino anisole over Raney nickel catalyst[J]. *Chin J Chem Eng*, 2023, **64**: 1–8.
- [13] Lee Y, Park H, Han J, *et al.* Economically-feasible production of a nylon monomer using RANEY[®] catalysts[J]. *React Chem Eng*, 2021, **6**(2): 225–234.
- [14] Lin S S, Liu J G, Ma L L. Ni@C catalyzed hydrogenation of acetophenone to phenylethanol under industrial mild conditions in a flow reactor[J]. *React Chem Eng*, 2022, **7**(5): 1126–1135.
- [15] 王远. 基于金属有机骨架材料的催化剂制备及其性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019. [Wang Y. Study of preparation and properties of catalysts derived from metal organic frameworks[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.]
- [16] Li H Y, Gong X T, Li T, *et al.* Promoted Raney Ni catalyzed hydrodefluorination of fluorophenols under mild conditions *via* controlling solvents and bases[J]. *Chem Eng J*, 2023, **475**: 146231.
- [17] 李玉涵. 淬冷骨架 Ni 催化三种芳硝基化合物的液相加氢 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008. [Li Y H. Liquid catalytic hydrogenation of three aromatic nitro compounds over rapidly quenched skeletal nickel[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.]
- [18] Gao X L, Mo W L, Ma F Y, *et al.* The influence of nickel loading on the structure and performance of a Ni-Al₂O₃ catalyst for the hydrogenation of 1,4-butyne-diol to produce 1,4-butanediol[J]. *New J Chem*, 2020, **44**(19): 7683–7689.
- [19] 罗亿, 毕迎普. N 掺杂 FeNi 催化剂提升 Fe₂O₃ 光阳极析氧活性 [J]. *分子催化(中英文)*, 2024, **38**(6): 521–529. [Luo Y, Bi Y P. N-doped FeNi catalysts to enhance the oxygen precipitation activity of Fe₂O₃ photoanodes[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(6): 521–529.]

- [20] 芦振江, 胡磊. 雷珀 (Reppe) 法生产 BDO 中的雷尼镍催化剂活性本质的探讨 [C]. 银川: 第八届宁夏青年科学家论坛石化专题论坛, 2012: 441–443. [Lu Z J, Hu L. Exploration of the essence of the activity of Raney nickel catalyst in the production of BDO by the Reppe method[C]. Yinchuan: The 8th Ningxia Young Scientists Forum on Petrochemicals, 2012: 441–443.]
- [21] Liu Y C, Liu L, Li J K, *et al.* Effect of 2-butyne-1,4-diol on the microstructure and internal stress of electrodeposited Fe-36 wt.%Ni alloy films[J]. *J Alloy Compd*, 2009, **478**(1/2): 750–753.
- [22] Mockute D, Butkiene R, Nivinskiene O. Effect of chloride ions on the behavior of saccharin, *N*-methylsaccharin, and 2-butyne-1,4-diol during electrodeposition of nickel from acid electrolytes[J]. *Russ J Electrochem*, 2021, **37**(4): 376–381.
- [23] 谷星朋, 马红钦, 刘嘉豪. 雷尼镍的磷量子点改性及其催化加氢脱硫性能 [J]. *化工进展*, 2024, **43**(3): 1293–1301. [Gu X P, Ma H Q, Liu J H. Modification of Raney nickel with phosphorus quantum dot and its catalytic hydrodesulfurization performance[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2024, **43**(3): 1293–1301.]
- [24] Sun M, Zhang C, Ya R H, *et al.* Synergistic effects of 2-butyne-1,4-diol and chloride ions on the microstructure and residual stress of electrodeposited nickel[J]. *Materials*, 2023, **16**(9): 3598.
- [25] 张炜, 王金鼎, 张金玉, 等. 镍基催化剂上 2-甲基呋喃气相加氢: 载体的影响 [J]. *分子催化 (中英文)*, 2024, **38**(4): 331–341. [Zhang W, Wang J D, Zhang J Y, *et al.* 2-Methylfuran vapor-phase hydrogenation on nickel-based catalysts: The effect of support[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(4): 331–341.]
- [26] 方姿予, 张炜, 谈立美, 等. Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 2-MF 气相加氢合成 2-MTHF 性能研究 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(5): 461–472. [Fang Z Y, Zhang W, Tan L M, *et al.* Preparation of Ni/ γ -Al₂O₃ and their catalytic performance for 2-MF gas phase hydrogenation[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(5): 461–472.]
- [27] 张淑芳, 杨高举, 褚盼楠, 等. 原子层沉积构筑 Pd/TiO₂ 限域催化剂及其在 1,4-丁炔二醇加氢的应用 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(4): 348–355. [Zhang S F, Yang G J, Chu P N, *et al.* Confined Pd/TiO₂ catalyst constructed by ALD for the hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(4): 348–355.]

Inorganic Iron Salt-modified Raney Ni Catalyzed Hydrogenation of 1,4-Butenediol

ZHANG Huanqian^{1,2}, HE Fang^{1,2}, MAO Bo^{1,2}, LIU Yongpeng^{1,2}, ZHANG Xiao^{1,2}, LU Jiangyin^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources Region, Xinjiang University, Urumqi 830000, China; 2. Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi 830000, China)

Abstract: In order to inhibit the generation of *n*-butanol as a by-product during the production of 1,4-butanediol by the Reppe method in enterprises and to reduce the cost of replacing catalysts in enterprises, in this study, the Raney Ni catalyst was modified by the impregnation method using four kinds of inorganic iron salts solutions: FeSO₄·7H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, FeCl₂·4H₂O, and FeCl₃·6H₂O, which canceled the calcination and reduction steps. The catalysts were analyzed by a combination of XRD, XPS, BET, SEM, ICP and other characterization means to analyze the physical and chemical properties of catalysts. The hydrogenation of 1,4-butanediol to produce 1,4-butanediol was used as a probe reaction, under the reaction conditions of 130 °C, 5 MPa, 800 r·min⁻¹, and 4 h, the results showed that Fe(NO₃)₃·9H₂O modification was the most effective, and the conversion of 1,4-butanediol (BED) was increased to 99.95%, and the content of *n*-butanediol as a by-product was reduced from 4.23% to 2.29%. The above research results provide a theoretical reference for the reduction of *n*-butanol as a by-product in the production of 1,4-butanediol by the Reppe method.

Key words: 1,4-butanediol hydrogenation; Raney Ni; iron ion modification; *n*-butanol