

Cu 对 Ni-Cu/SiO₂ 催化 1,4-丁炔二醇加氢性能的影响

田亚妮, 赵 芳, 王长真*, 李海涛, 武瑞芳, 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: 采用超临界干燥法和等体积浸渍法制备了不同 Ni/Cu 比例的 Ni-Cu/SiO₂ 双金属催化剂, 利用 ICP、BET、XRD、H₂-TPR、H₂-TPD、NH₃-TPD 等手段对催化剂进行了结构表征, 考察了不同 Ni/Cu 比例对催化剂结构以及 1,4-丁炔二醇加氢性能的影响. 结果表明, 少量 Cu 的引入不仅能够提高 Ni 活性物种的分散性, 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 ℃, 氢压 1 MPa, 反应时间 3 h 的加氢评价条件下, Ni/Cu 比为 3 : 1 时, 15Ni5Cu/SiO₂ 催化材料不仅可以实现 BYD 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-丁炔二醇及 1,4-丁二醇的选择性.

关键词: Ni-Cu 催化剂; 双金属; 协同效应; 1,4-丁炔二醇加氢

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

1,4-丁炔二醇(1,4-butyne-2,3-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)等, 他们都是重要的基础有机原料. 其中, BED 是一种重要的特种化学中间体, 可用于制造维生素 A、B6 和硫丹等, 并且在纺织、造纸以及树脂制造中均具有广泛的应用^[1]. BED 是在工业上通过 BYD 的选择性加氢反应获得

的. 在该方法中, BED 是中间体烯烃二醇, 其可以进一步氢化得到碳键饱和产物 BDO. 在该反应中形成的其他副产物, 如 γ -羟基丁醛(γ -HALD)、环状半缩醛(HTHF), 正丁醇(BOL)和巴豆醇(CROL)等(图 1), 可能是由于在催化剂存在下双键迁移和 BED 的进一步氢解所致^[2-3]. 副产物不仅会降低目标产物 BED/BDO 的收率, 而且易于与它们形成难

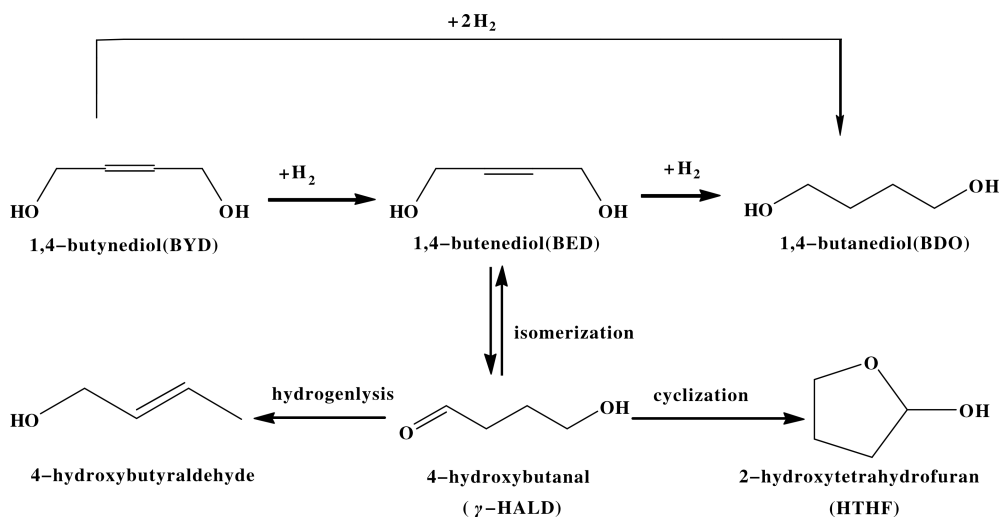


图 1 1,4-丁炔二醇加氢反应过程

Fig.1 Reaction pathway for hydrogenation of 1,4-butyne-2,3-diol

收稿日期: 2019-03-15; 修回日期: 2019-03-30.

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

作者简介: 田亚妮(1994-), 女, 硕士研究生(Tian Yani (1994-), Female, Master).

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

分离共沸物,影响产品纯度.终止第一个氢化步骤并实现 BED 的最高选择性,抑或减少氢解副产物的生成提高 BDO 的选择性已成为研究的重点^[4].因此,从催化剂制备设计的角度出发,通过使用两种或多种金属的组合实现对催化剂物理和化学性质的调控以获得用于精细化学和药物应用的高纯度的 BED 或者 BDO 是具有重要应用价值和理论意义的研究工作.

BYD 加氢采用的催化剂主要分两类:一类为 Pt 基或 Pd 基的贵金属催化剂^[5],另一类为 Ni 基催化剂^[6].对于贵金属 Pt/Pd 基催化剂,较高的成本限制了它们在工业过程中的应用.而 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.在工业应用过程中,研究者们也意识到单活性中心的 Ni 基催化剂很难满足技术进步对催化剂活性、选择性、稳定性及反应工况的要求.为了降低加氢反应的温度和压力,进一步提高 Ni 基催化剂的活性、选择性及使用寿命,许多研究者尝试添加第二金属助剂改性 Ni 基催化剂^[7-9].在 Ni 的邻位金属中,Cu 和 Ni 电子分布状态相似,且均具有面心立方晶格结构,因此在还原过程中易于形成 Ni-Cu 双金属合金位点.与单金属 Ni 基催化剂相比较,Ni-Cu 双金属间的协同效应能够改善活性中心化学环境,进而显著提高催化剂的活性^[10-12].例如,Y Liu 等^[13]研究了 Ni-Cu 催化剂对乙炔半加氢反应的影响,指出 Cu 的引入可增强乙烯的选择性,并且降低了长周期反应过程中的失活率.刘寿长等^[14]研究了 Cu-Ni/SiO₂催化剂中不同 Ni/Cu 比对不饱和脂肪酸甲酯加氢性能的影响,其中 Cu-Ni 总量与 SiO₂质量比为 4:1、Cu-Ni 质量比为 1:2.5 时催化剂不需单独还原,且反应速率快,加氢活性高.

我们在前期工作中发现^[15],通过气凝胶法制备的多孔 Ni/SiO₂催化剂表现出优异的 BYD 加氢反应性能且稳定性明显优于 Raney-Ni 催化材料,但低温反应活性及产物选择性有待进一步提高.相对于 Ni 金属而言,Cu 金属的还原和活化温度较低,利于低温加氢反应.此外,上述对于 Ni-Cu 双金属催化剂的研究证实 Ni-Cu 金属之间的协同效应可以提高催化剂的活性和选择性,但这种协同效应对 BYD 加氢的研究还未见系统报道.因此,我们在上述工作基础上,尝试探索在 Ni/SiO₂催化剂中引入不同含量的第二金属 Cu 对双金属催化剂催化 BYD 加氢

性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

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^[16],将正硅酸四乙酯与一定量乙醇、醋酸于超临界管中混合均匀,置于反应釜中,加热使釜内自生压力达到 8.0 MPa 后停止升温,缓慢排气至常压,氮气吹扫后收集 SiO₂气凝胶.

等体积浸渍法^[15]制备单金属 Cu/SiO₂, Ni/SiO₂催化剂和不同 Ni/Cu 质量比(3:1、1:1、1:3)的双金属 Ni-Cu/SiO₂催化剂,以上金属(Ni+Cu)总负载量保持在 20%(重量百分比)左右.具体制备方法如下:称取所需质量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 Cu(NO₃)₂·3H₂O 配制混合水溶液,等体积浸渍到一定量的 SiO₂气凝胶载体上.浸渍好的样品在 80 ℃干燥 6 h,然后 500 ℃焙烧.催化剂前体在石英管中于 450 ℃经 H₂还原 3 h 得到 xNiyCu/SiO₂双金属催化剂(x+y=20%(重量百分比)).金属实际负载量 W 用式(1)计算.

$$W_{\text{Ni,Cu}} = \frac{m_{\text{Ni,Cu}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{Ni}} + m_{\text{SiO}_2}} \quad (1)$$

1.2 催化剂的表征

利用美国 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 Ni、Cu 的元素分析.粉末 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 5°/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%(体积百分比)的 H₂/N₂混合气,以 10 ℃/min 速率升温至 750 ℃,采用 TCD 检测器检测耗氢信号. N₂物理吸附表征使用美国 Micromeritics ASAP 2020 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 方程及 BJH 方法计算相关参数. H₂程序升温脱附(H₂-TPD)及 NH₃程序升温脱附(NH₃-TPD)均在彼奥德 PCA-1200 化学吸附仪上进行,0.1 g 催化剂样品首先经 H₂气 450 ℃还原 2 h 后脱气 1 h,再在 50 ℃吸附 H₂或 NH₃ 1 h,后通入 Ar 气吹扫至基线平稳,开始程序升温脱附,以 TCD 检测 H₂或

NH₃脱附量。

1.3 催化剂活性评价

催化剂加氢性能评价运用科幂机械科技有限公司快开式微型等压平衡回流取样高压反应釜，催化剂用量为 0.2 g，BYD 含量为 10% (重量百分比) 甲醇溶液 40 mL，氢气压力 1 MPa，反应温度 50 ℃，搅拌速度 800 r/min，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-IN-NOWAX 柱，氢火焰离子检测器。

2 结果及讨论

2.1 催化剂的组成及结构性质

表 1 为催化剂的物理结构性质，采用 ICP-AES 分析催化剂的 Ni-Cu 金属元素组成 (表1)，催化剂

表 1 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂的组织性质参数
Table1 Textual properties of the Ni-Cu/SiO₂ catalysts

Catalyst	Metal content		BET Specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	Averagepore diameter/ nm	Metalcrystalline size/ nm
	Ni (wt%)	Cu (wt%)			
20Ni/SiO ₂	20.0	0	663	9.7	11.1
15Ni5Cu/SiO ₂	13.0	4.2	615	5.4	9.4
10Ni10Cu/SiO ₂	10.5	10.0	597	6.3	10.3
5Ni15Cu/SiO ₂	5.5	14.5	582	6.7	14.3
20Cu/SiO ₂	0	20.1	580	7.9	18.6
SiO ₂	—	—	875	3.8	—

中 Ni 和 Cu 的实际负载量与理论负载量差别不大，表明其金属分散较为均匀。超临界干燥法制备的 SiO₂气凝胶孔结构丰富，其较大的比表面积 (875 m² · g⁻¹)，有利于活性金属的担载和分散，因此在

引入 Ni-Cu 金属后，各负载型金属催化剂仍具有优异的孔道结构及比表面积 (>500 m² · g⁻¹)^[17]。不同 Ni/Cu 比例组成的 Ni-Cu/SiO₂催化剂的等温吸附曲线如图 2a 所示。由图可见，5 种样品均具有典型的

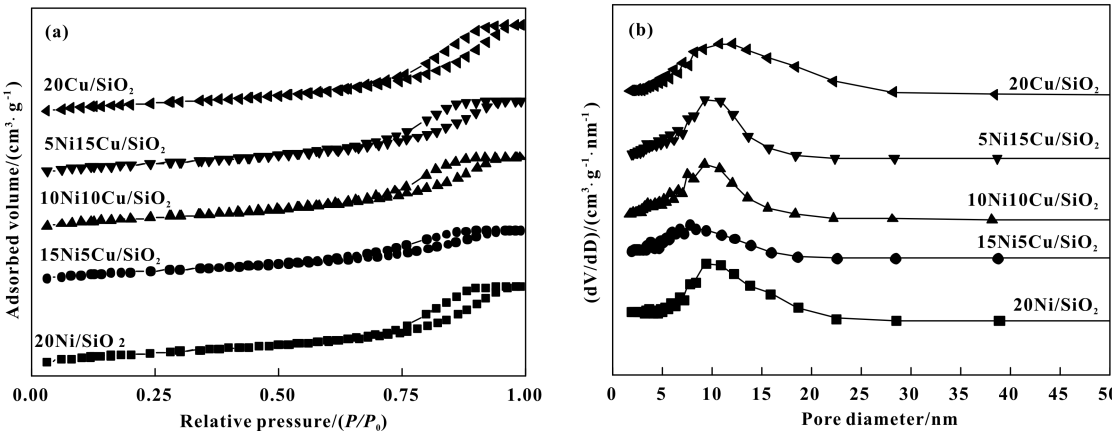


图 2 焙烧后的 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂 N₂ 等温吸脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distribution (b) of calcined Ni-Cu/SiO₂ catalysts

IV 型吸附回线和 H2 类滞后环，表明催化剂都形成了明显的介孔结构，该结构是由 SiO₂ 载体中纳米气凝胶颗粒堆积而成。从图 2b 中的孔径分布可以看出，随着催化剂中 Cu 含量的增加，其最可几孔径

分布略微后移，但 15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂的最可几孔径却略小于单金属 20Ni/SiO₂。表 1 中的平均孔径数据也呈现相同的变化规律。对于 3 种双金属催化剂而言，随着 Ni/Cu 比的增大，Ni-Cu/SiO₂ 催化剂的

比表面积增大, 孔径变化略微减小, 其中 15Ni5Cu/SiO₂ 的比表面积最大, 孔径最小, 这有利于负载金属物种的分散。

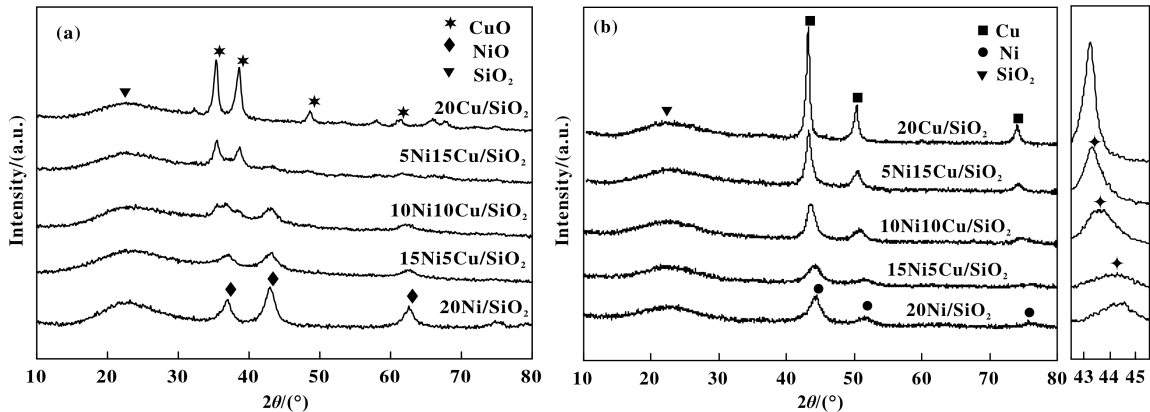


图 3 不同 Ni/Cu 比例 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂焙烧(a) 及还原后(b) XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of calcined (a) and reduced (b) Ni-Cu/SiO₂ catalysts with different Ni/Cu ratios

催化剂均在 $2\theta = 22.5^\circ$ 处呈现弥散的衍射峰, 该峰归属于无定型 SiO₂ 气凝胶载体. 20Ni/SiO₂ 和 20Cu/SiO₂ 中仅具有对应单金属氧化物 NiO/CuO 的衍射峰, 而各 Ni-Cu 双金属材料中同时能够检测出两种氧化物物种. 对比 Ni-Cu 双金属催化剂 XRD 谱图, 15Ni5Cu/SiO₂ 和 10Ni10Cu/SiO₂ 催化剂 NiO 晶相的衍射峰强度均有不同程度的下降, 表明少量 Cu 物种的添加能一定程度促进 NiO 晶粒在载体表面的分散^[9]. 催化剂经还原后, SiO₂ 的晶相衍射峰未发生明显变化, 但在 $2\theta = 43.5^\circ, 51.8^\circ, 74^\circ$ 及 $44.5^\circ, 52.3^\circ, 76.1^\circ$ 之间出现双金属 Ni-Cu 的特征衍射峰 (图 3b). 还原之后的单金属 Ni/Cu 和双金属 Ni-Cu 催化剂中仅存在一种 Ni 或 Cu 的特定金属或金属间相. 如图 3b 附图所示, 在 43.3° 和 45.1° 之间, 观察到双金属样品的特征衍射峰位于金属 Ni (44.5°) 和 Cu (43.5°) 之间, 并且峰值随着 Ni/Cu 比率减小而增加, 表明 Ni 和 Cu 在催化剂体系中形成合金结构^[18-19].

根据 Scherrer 公式推算的对应 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂的金属晶粒尺寸列于表 1, 相比于单金属 20Ni/SiO₂ 催化剂, Ni-Cu/SiO₂ 催化剂随着 Ni/Cu 比的降低, 晶粒尺寸逐渐减小, 进一步证实少量金属 Cu 的加入促进双金属位点的均匀分散^[9], 若继续增大 Cu 物种的含量, 过量金属 Cu 会诱导双金属合金物种的颗粒聚集, 导致晶粒尺寸增大, 其中 15Ni5Cu/SiO₂ 具有最优的双金属晶粒尺寸和金属分散状态。

2.2 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂还原前后晶相分析

图 3 为焙烧及还原后的 Ni-Cu/SiO₂ 及对应单金属催化剂的 XRD 谱图. 图 3a 可以看出, 焙烧后的

2.3 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂 H₂-TPR 表征

不同 Ni/Cu 比对 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂中金属间相互作用和金属与载体的作用形式的影响结果利用 H₂-TPR 分析 (图 4). 单金属 20Ni/SiO₂ 和 20Cu/SiO₂

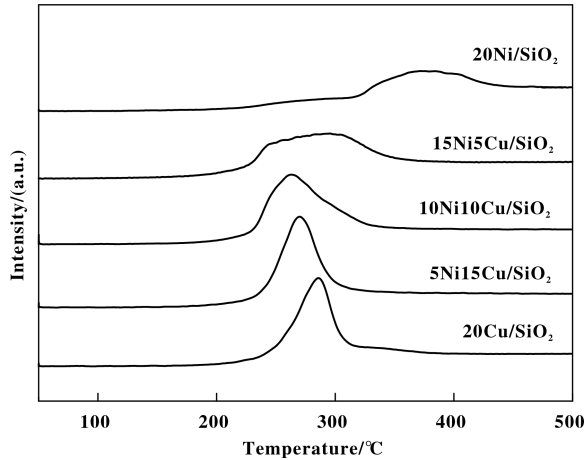


图 4 不同 Ni/Cu 比的 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig.4 H₂-TPR profiles of Ni-Cu/SiO₂ catalysts with different Ni/Cu ratios

催化剂的主还原峰分别位于 380 和 290 °C, 表明 CuO 比 NiO 较易还原. 相比于单金属 20Ni/SiO₂ 和 20Cu/SiO₂ 催化剂, Ni-Cu/SiO₂ 双金属催化剂只在 200~350 °C 之间出现一个还原峰, 该峰归属于 Ni-Cu 复合氧化物相的还原, 随着 Cu/Ni 比的减小, 双金属催化剂的还原温度递减, 说明少量 Cu 和 Ni 的

相互作用促进了 Ni-Cu 合金的还原, 原因在于 CuO 比 NiO 还原电势低, 先还原的表面 Cu 物种所吸附的氢可以溢流到邻位 Ni 物种表面从而促进 NiO 的还原^[20-22]. 此外, 相对于邻近组成的 20Ni/SiO₂ 和 15Ni/SiO₂, 少量 Cu 物种的引入产生的金属协同效应使 15Ni5Cu/SiO₂ 的金属还原峰温降较大, 金属协同作用更显著, 可使催化剂在保证活性位点数量的前提下, 更易发生氢溢流现象.

2.4 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂 H₂-TPD 表征

活性中心吸附活化氢气的能力与其加氢性能密切相关^[23], 我们利用 H₂-TPD 研究了 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂表面的氢吸附能力和活性金属暴露表面 (图 5). 对于单金属 20Ni/SiO₂ 催化剂, 在 110 °C 左

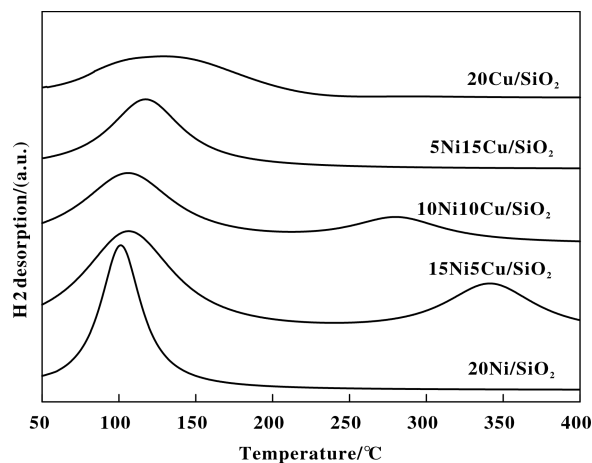


图 5 不同 Ni/Cu 比 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPD 谱图

Fig.5 H₂-TPD profiles of Ni-Cu/SiO₂ catalysts with different Ni/Cu ratios

右出现一个很强的 H₂ 脱附峰, 对应低温的化学吸附氢物种, 当引入少量的金属 Cu 后, 虽然 15Ni5Cu/SiO₂ 和 10Ni10Cu/SiO₂ 催化剂在 110 °C 的脱附峰强度有所降低 (即 Ni 活性位点数量的减少)^[24], 但二者均在 270 °C 以上出现一个新的高温吸附氢物种的脱附, 推测此脱附峰来源于 Cu 助剂与 Ni 位点相互作用形成的新氢吸附活性位点^[23,25]. 同时, 随着 Cu 含量的增加, 低温脱附峰峰温向高温移动, 这可能由于 Ni-Cu 金属间相互作用, 使电子由 Cu 原子表面溢流到 Ni 原子表面增强了金属 Ni 与 H 之间的脱附能所致. 而对于 5Ni15Cu/SiO₂, 低温脱附峰强度进一步降低, 同时未形成新的高温氢吸附位点.

2.5 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂 NH₃-TPD 表征

图 6 为以 Ni 为主活性金属的各催化剂的 NH₃-TPD 谱图. 由图可知, 3 种催化剂均在约 100~150 °C

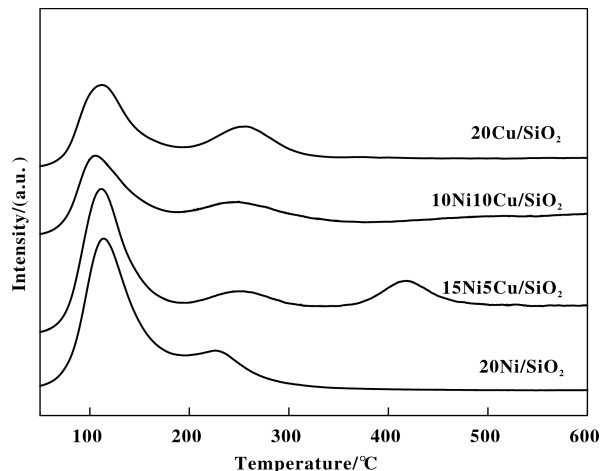


图 6 不同 Ni/Cu 比 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Fig.6 NH₃-TPD profiles of Ni-Cu/SiO₂ catalysts with different Ni/Cu ratios

及 200~250 °C 出现两个脱附峰, 分别对应弱酸和中强酸中心上 NH₃ 的脱附, 15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂在较高温度 425 °C 处出现另一脱附峰, 归属于催化剂的强酸中心^[26]. 各催化剂随着 Cu 含量的增加, 弱酸脱附峰向低温方向轻微偏移, 同时峰强度减弱, 这表明引入少量金属 Cu 后, 双金属间的相互作用引起催化剂表面弱酸强度减弱^[27]. 但相比 20Ni/SiO₂ 催化剂, Ni-Cu/SiO₂ 双金属催化剂中强酸脱附峰位置略微右移, 且峰强度增加, 即金属 Ni-Cu 间的合金效应使 Ni-Cu 催化剂表面中强酸位点增加.

2.6 不同 Ni/Cu 比 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂活性评价

表 2 为催化剂 BYD 加氢反应的活性评价结果, 对于无负载的 SiO₂ 载体来说, 不具有加氢能力, BYD 的转化率为零. 而对于不同 Ni/Cu 比的 Ni-Cu/SiO₂ 双金属催化剂, 随着 Cu/Ni 比的增大, BYD 的转化率先增大后减小, 20Cu/SiO₂ 催化剂几乎没有 BYD 加氢活性, 说明金属 Ni 是催化 BYD 加氢反应的主要活性位点. 相比于 20Ni/SiO₂, 双金属 15Ni5Cu/SiO₂ 和 10Ni10Cu/SiO₂ 催化剂均能显著提高 BYD 的转化率. 对于 5Ni15Cu/SiO₂ 催化剂, 由于活性金属 Ni 含量的大幅减少, 及其较弱的氢活化能力, 其催化活性明显下降. 结合这 5 种催化剂的评价结果, 15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂催化效果最优, 其

表 2 不同 Ni/Cu 比例的 Ni-Cu/SiO₂双金属催化剂 BYD 加氢性能

Table 2 BYD hydrogenation of the Ni-Cu/SiO₂ bimetallic catalysts with different Ni/Cu ratios^a

Catalysts	^b C _{BYD} / %	^c S _{BED} / %	^d S _{BDO} / %	^e S _{HTHF} / %
20Ni/SiO ₂	92.0	80.3	7.5	12.2
15Ni5Cu/SiO ₂	100	80.5	9.2	10.3
10Ni10Cu/SiO ₂	96.4	75.9	12.6	11.5
5Ni15Cu/SiO ₂	68.3	75.5	16.8	7.7
20Cu/SiO ₂	6.2	100	0	0
SiO ₂	0.2	—	—	—

a. reaction conditions; catalyst dosage: 0.2 g, BYD concentration in the raw material: 10% (Weight percentage), solvent : 40 mL methanol, reaction temperature: 50 ℃, reaction pressure: 1 MPa, reaction time: 3 h, stirring speed: 800 r/min; b. conversion of BYD; c. selectivity of BED; d. selectivity of BDO; e. selectivity of 2-hydroxytetrahydrofuran.

不仅能够使 BYD 完全转化, 还具有最高的 BED 选择性(80.1%)。结合 H₂-TPR、H₂-TPD 等表征结果对 Ni-Cu 催化剂构效关系的研究可知, 少量金属 Cu 的引入, 提高了双金属活性颗粒的分散度及活性金属表面的氢溢流能力, 产生新的高温氢吸脱附位点使 Ni-Cu 催化剂在低 Ni 含量条件仍具有较强的氢化学吸附能力。此外, 15Ni5Cu/SiO₂ 催化剂除具有弱酸和中强酸位点外, 还生成了少量强酸中心, 活性金属附近适量的中强酸中心能够促进富电子(—OH 基和 C≡C 基)反应物 BYD 的吸附活化^[28], 加速反应进程。因此, Ni-Cu 双金属间的协同效应有效促进了 BYD 加氢催化剂活性与选择性的提高。

3 结论

不同 Ni/Cu 比的 Cu-Ni/SiO₂双金属催化剂的研究表明, 少量金属 Cu 的引入能够显著提高 Ni/SiO₂ 催化剂的 1,4-丁炔二醇加氢能力。其中, 当 Ni/Cu 比为 3 : 1 时, 1,4-丁炔二醇催化活性和对 1,4-丁烯二醇的选择性效果最优, 主要是由于该比例下的 Ni-Cu 合金催化剂不仅能提高双金属活性颗粒的分散度, 同时能够促进催化剂中金属物种还原及吸附氢活化能力, 并且增强了活性金属表面的氢溢流能力和酸性强度范围, 使 15Ni5Cu/SiO₂ 相比于单金属催化剂具有更强的 H₂和 1,4-丁炔二醇吸附活化能力, 促进了 1,4-丁炔二醇加氢反应进程。

参考文献:

[1] a. 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.
b. Zhao Fang (赵芳), Wang Chang-zhen (王长真), Tian Ya-ni (田亚妮), *et al.* Metal promoter effect of Ni-M/SiO₂ in hydrogenation of 1, 4-butyndiol (Ni-M/SiO₂ 催化 1,4-丁炔二醇加氢的金属助剂效应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(1): 83–89.
[2] Wu Qi (吴崎), Yang Xue-feng (杨雪峰). Study on the process of hydrogenation of 1,4-butyndiol to 1,4-butenediol (1,4-丁炔二醇加氢制 1,4-丁烯二醇的工艺研究) [J]. *Ener Chem* (能源与化学), 2016, **2016**(21): 124–126.
[3] Liu Xiang (刘响), Liao Qi-jiang (廖启江), Zhang Min-qin (张敏卿). Research progress on hydrogenation of 1,4-butyndiol (1,4-丁炔二醇加氢过程研究进展) [J]. *Chem Ind & Engineer Pro* (化工进展), 2017, **36**(8): 2787–2789.
[4] Telkar M M, Rode C V, Rane V H, *et al.* Selective hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol to 2-butene-1, 4-diol: roles of ammonia, catalyst pretreatment and kinetic studies [J]. *Appl Catal A*, 2001, **216**(1/2): 13–22.
[5] Li C, Zhang M, Di X, *et al.* One-step synthesis of Pt@ZIF-8 catalyst for the selective hydrogenation of 1,4-butyndiol to 1,4-butenediol [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(9): 1555–1561.
[6] Zhuang Chang-jian (庄昌建), Ma Kong-jun (马空军), Lu Jiang-yin (陆江银), *et al.* Study on 1,4-butyndiol two-stage hydrogenation catalyst (1,4-丁炔二醇二段加氢催化剂的研究) [J]. *Mod Chem Indus* (现代化工), 2017, **37**(4): 59–62.

- [7] Yang Yong-ning (杨永宁), Zhang Huai-ke (张怀科), Lv En-jing (吕恩静), *et al.* Effect of Fe and Mo promoters on hydrodeoxygenation performance of Ni-Based catalysts (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.
- [8] Yan X, Sun J, Wang Y, *et al.* A Fe-promoted Ni-P amorphous alloy catalyst (Ni-Fe-P) for liquid phase hydrogenation of m-and p-chloronitrobenzene [J]. *J Mol Catal: Chem*, 2006, **252**(1/2): 17–22.
- [9] Yu Zhi-hui (于智慧), Yan Ze (严泽), Fan Hui (范辉), *et al.* Effect of promoters on microstructure of Ni/SiO₂ catalyst and catalytic hydrogenation of dinitrotoluene (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* (无机化学学报), 2014, **30**(6): 1317–1324.
- [10] Bracey C L, Ellis P R, Hutchings G J, *et al.* Application of copper-gold alloys in catalysis: Current status and future perspectives [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **40** (47): 2231–2243.
- [11] Huang T J, Zhao S Y. Ni-Cu/Samarium-doped ceria catalysts for steam reforming of methane in the presence of carbon dioxide [J]. *Appl Catal: Gener*, 2006, **302**(2): 325–332.
- [12] Kang M, Song W M, Kim T W, *et al.* γ -Alumina supported Cu-Ni bimetallic catalysts: Characterization and selective hydrogenation of 1,3-butadiene [J]. *Canad J Chem Engineer*, 2002, **80**(1): 63–70.
- [13] Liu Ya-nan, Zhao Jia-ying, Feng Jun-ting, *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.
- [14] Liu Chou-chang (刘寿长), Zhang Hong-quan (张洪权), Wang Hui (王辉), *et al.* Study on Cu-Ni/SiO₂ catalyst for hydrogenation of unsaturated fatty acid methyl esters (不饱和脂肪酸甲酯加氢 Cu-Ni/SiO₂ 催化剂的研究) [J]. *Fine Chem* (精细化工), 2004, **21**(3): 174–177.
- [15] Liu Lin-li (刘琳丽), Li Hai-tao (李海涛), Wang Chang-zhen (王长真), *et al.* Study on the carrier effect of hydrogenation of 1,4-butyne diol on Ni catalysts (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): 99–106.
- [16] Xu Jing (许静), Xie Kai (谢凯), Chen Yi-ming (陈一民), *et al.* Catalytic oxidation performance of CO over 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, **14**(1): 71–73.
- [17] Zhao Yue-qing, Zhao Xi-zhe, Zhang Ming-xi, *et al.* Preparation and composition analysis of catalysts supported by CuO CoOMnO/SiO₂ nanocomposite aerogels [J]. *Micro Mes Mater*, 2018, **261**: 220–226.
- [18] Wang Chang-zhen, Sun Nan-nan, Zhao Ning, *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**: 268–275.
- [19] Wang Chang-zhen, Zhang Yin, Wang Yong-zhao, *et al.* Comparative studies of non-noble metal modified mesoporous M-Ni-CaO-ZrO₂ (M = Fe, Co, Cu) catalysts for simulated biogas dry reforming [J]. *Chin J Chem*, 2017, **35**(1): 113–120.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Rogatis L, Montini T, Cognigni A. Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts [J]. *Catal Today*, 2009, **145**(1/2): 176–185.
- [23] Wu Jun, Gao Guang, Li Jin-lei, *et al.* Efficient and versatile CuNi alloy nanocatalysts for the highly selective hydrogenation of furfural [J]. *Appl Catal B*, 2017, **203**: 227–236.
- [24] Chen Yu-di, Li Chang-ming, Zhou Jun-yao, *et al.* Metal phosphides derived from hydrotalcite precursors toward the selective hydrogenation of phenylacetylene [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(10): 5756–5765.
- [25] Shi Tian-bao, Li Hui, Yao Liang-hong, *et al.* Ni-Co-Cu supported on pseudoboehmite-derived Al₂O₃: highly efficient catalysts for the hydrogenation of organic functional groups [J]. *Appl Catal A*, 2012, **425**: 68–73.
- [26] Zhou Tong-na (周同娜), Yin Hai-liang (尹海亮), Liu Yun-qi (柳云骐), *et al.* Effect of phosphorus content on the active phase structure of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst (磷含量对 NiMo/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性相结构的影响) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2010, **38** (1): 69–74.
- [27] Zhao Shuo, Yue Hai-rong, Zhao Yu-jun, *et al.* Chemos-

elective synthesis of ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂: Enhanced stability with boron dopant[J]. *J Catal*, 2013, **297**: 142–150.

[28] Guo Jiang-yuan (郭江渊), Li Hai-tao (李海涛), Zhang Zhi-long (张智隆), *et al.* Effect of surface acidity on catalytic performance of Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalyst for high pressure hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol (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) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 37–45.

Effect of Cu Additive on the Hydrogenation of 1,4-Butynediol over Ni-Cu/SiO₂ Bimetallic Catalyst

TIAN Ya-ni, ZHAO Fang, WANG Chang-zhen^{*}, LI Hai-tao, WU Rui-fang, 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: The second metal modified Ni-Cu/SiO₂ catalysts with different mass ratios of 3 : 1, 1 : 1 and 1 : 3 were prepared by supercritical drying and incipient impregnation method. And the promotion effect of Cu additive was thoroughly characterized by ICP, BET, XRD, H₂-TPR, H₂-TPD, NH₃-TPD etc. and tested on the hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol. It was found that the addition of appropriate amount of Cu into the Ni-based catalyst could not only improve the dispersibility of active Ni species, but also promote the metal reduction ability and the hydrogenation adsorption/activation capacity, which are benefit for the hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol. The catalyst activity was tested under a condition of 50 °C, 1 MPa H₂ pressure and reaction duration of 3 h, the results showed that 15Ni5Cu/SiO₂ with a little amount of Cu addition could achieve the complete 1,4-butyne-1,3-diol conversion and possess the superior 1,4-butenediol and 1,4-butanediol selectivity with the lowest byproduct which is difficult to separate.

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