

催化与分离提纯技术

# 高效雷尼镍催化 1,4-丁炔二醇加氢制备 1,4-丁二醇

樊星亮<sup>1</sup>, 张海涛<sup>1</sup>, 秦树春<sup>2</sup>, 荣泽明<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 大连臻浩触媒科技发展有限公司, 辽宁 大连 116000)

**摘要:** 通过控制加热电流大小制备了不同 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数的镍铝合金。选取高 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数的合金进行预刻蚀和二次刻蚀处理, 得到 2 种颗粒状雷尼镍催化剂, 采用 ICP、BET、XRD、XPS、SEM 对 2 种雷尼镍催化剂进行了表征, 并将其用于 1,4-丁炔二醇 (BYD) 加氢制 1,4-丁二醇 (BDO)。结果表明, 二次刻蚀法得到的雷尼镍在 140 °C、5 MPa 压力、反应时间 1.0 h 的条件下催化 BYD 加氢, BYD 转化率可达 100%, BDO 收率为 92.0%; 而预刻蚀雷尼镍达到相同 BDO 收率所需时间为 3.0 h。二次刻蚀得到的催化剂的比表面积比预刻蚀得到的催化剂更大, 达到 12.83 m<sup>2</sup>/g; 并且其表面微观结构更粗糙, 富含缺陷活性位, Ni 元素质量分数达到了 63.36%。此外, 金属 Ni 分散性提高、表面金属 Al 完全消失及 Al 和 Ni 的氧化物增多, 均使催化剂表面的骨架结构更加稳定, 显著提高了催化剂的催化活性。

**关键词:** 雷尼镍; 刻蚀; 1,4-丁炔二醇; 1,4-丁二醇; 催化技术

中图分类号: TQ223.162; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0401-08

## High efficient catalysis for hydrogenation of 1,4-butyne diol to 1,4-butanediol via Raney nickel

FAN Xingliang<sup>1</sup>, ZHANG Haitao<sup>1</sup>, QIN Shuchun<sup>2</sup>, RONG Zeming<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Dalian Zhenhao Catalyst Technology Development Co., Ltd., Dalian 116000, Liaoning, China)

**Abstract:** Nickel-aluminum alloys with different Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> mass fractions were prepared by controlling the heating current. Two kinds of granular Raney nickel catalysts were then synthesized, respectively, by pre-etching and two-step etching of the nickel-aluminum alloy with high Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> mass fraction, and were characterized by ICP, BET, XRD, XPS and SEM, and then were used for hydrogenation of 1,4-butyne diol (BYD) to 1,4-butanediol (BDO). The results showed that under the conditions of temperature of 140 °C, pressure of 5 MPa and reaction time of 1.0 h, the catalyst obtained by two-step etching achieved a BYD conversion rate of 100% and a BDO yield of 92.0%, while it took 3.0 h for the pre-etching catalyst to obtain the same BDO yield. Compared with that obtained by pre-etching method, the catalyst obtained by two-step etching method exhibited larger specific surface area (12.83 m<sup>2</sup>/g), more obvious surface microstructure, more abundant defective active sites, with the mass fraction of Ni reaching 63.36%. In addition, the increased dispersion of metal Ni, the complete disappearance of metal Al and the increase of Al and Ni oxides all made the skeleton structure of the catalyst surface more stable, which significantly improved its catalytic activity.

**Key words:** Raney nickel; etching; 1,4-butyne diol; 1,4-butanediol; catalysis technology

收稿日期: 2023-03-27; 定用日期: 2023-05-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230241

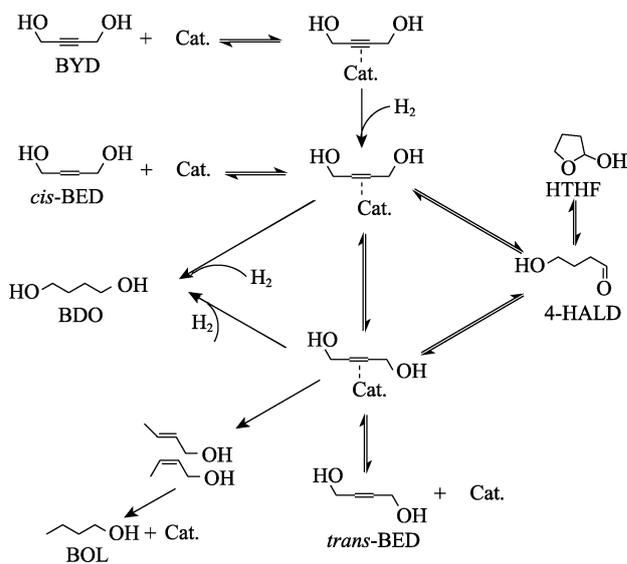
基金项目: 国家重点研发计划专项项目 (2019YFC1803804-03); 中央高校基本科研专项资金资助项目 (DUT2022TB10); 辽宁省自然科学基金项目 (2020-MS-17)

作者简介: 樊星亮 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: fanxingliang55@163.com。联系人: 荣泽明 (1979—), 男, 副教授, E-mail: zeming@dlut.edu.cn。

1,4-丁二醇 (BDO) 是一种高附加值的基础化工原料及有机合成中间体<sup>[1]</sup>, 可用于生产聚氨酯树脂 (PU)、四氢呋喃 (THF)、 $\gamma$ -丁内酯 (GBL)、可降解塑料聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 等精细化学品。由 BDO 制备的聚酯产品多具有良好的硬度、刚性、韧性和模塑性, 被广泛应用于医药、化工、纺织、造纸、汽车、军工等领域<sup>[2]</sup>。

BDO 一般采用炔醛法制备, 乙炔和甲醛首先缩合制得 1,4-丁炔二醇 (BYD), 进一步加氢后得到 BDO。加氢工艺大多采用 Ni 基催化剂, 其中雷尼镍 (Raney-Ni) 是以镍铝合金为前驱体, 经碱活化后得到的体相催化剂, 其表面独特的海绵孔状结构提供了高活性中心<sup>[3]</sup>。颗粒状雷尼镍催化剂具有无需过滤、寿命久、低温条件活性高等优点, 已广泛应用于固定床连续加氢工艺。王立敏等<sup>[4]</sup>开发了用于固定床反应器的专用催化剂, 制备方法主要分为两步: 首先将块状合金粉碎并过筛得到颗粒合金; 然后经过碱活化得到颗粒状雷尼镍催化剂。颗粒状雷尼镍催化剂包含内、外两部分活性位, 其中外表面由疏松、多孔、类似海绵状结构的活性物质组成, 内部则由结构致密的金属合金组成。ZHENG 等<sup>[5]</sup>生产了两类商品化颗粒雷尼镍, 一种已活化为不同颗粒尺寸, 具有机械强度高、表面磨损低、低温反应活性良好等特点; 另一种为固定床镍铝合金, 经原位活化后可用于 BDO 加氢, 催化剂颗粒尺寸及合金成分均可定制。在制备前驱体合金时, 镍铝质量比通常约为 1:1, 通过热熔融淬火形成的合金晶相主要为  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  和  $\text{NiAl}_3$ , 不同工艺条件形成两种晶相的质量分数差别很大。ROBERTSON 等<sup>[6]</sup>发现,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相中的 Al 元素比  $\text{NiAl}_3$  中的 Al 更难被 NaOH 刻蚀, Ni 会保持初始晶相, 因此  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相有助于形成催化剂的骨架结构。 $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  经 NaOH 刻蚀后, 容易形成多孔表面, 使活泼 Ni 不易聚集, 因此催化剂具有更高、更稳定的加氢活性; 而  $\text{NiAl}_3$  经 NaOH 刻蚀后, 获得的产物容易粉末化, 并且容易聚集, 从而会降低催化剂的活性<sup>[7]</sup>。HAO 等<sup>[7]</sup>研究发现, 用  $\text{H}_2$  预处理镍铝合金会使  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相中的 Al 浸出更彻底, 形成的雷尼镍在环己酮加氢中表现出较高的活性。TANIELIAN 等<sup>[8]</sup>在间歇式反应釜中使用雷尼镍催化 BYD 加氢制备 BDO, 并详细探究了反应路径 (图 1)。由图 1 可知, BYD 加氢主要分为两步: 第一步是 BYD 选择性加氢生成 1,4-丁烯二醇; 第二步是顺式 1,4-丁烯二醇与氢气发生进一步的反应, 包括深度加氢 (完全加氢) 反应, 生成 BDO; 发生氢解反应, 生成正丁醇; 发生异构化反应, 生成 4-羟基丁醛或 2-羟基四氢呋喃等产物<sup>[9]</sup>。因此, BYD 加氢反应中除了会

生成半加氢产物和完全加氢产物之外, 还会生成一些其他副产物。综上所述, 颗粒雷尼镍催化剂已经有较为成熟的制备工艺和一定程度的理论研究, 可以保证较高的稳定性及较小的反应流失率, 但受限于颗粒尺寸, 传统颗粒雷尼镍催化剂比表面积通常相对较小, 并且从微观角度来讲, 表面较难形成活性较高的多晶 Ni<sup>[8]</sup>, 所以其催化活性还有待提高。



BYD—1,4-丁炔二醇; *cis*-BED—顺式 1,4-丁烯二醇; *trans*-BED—反式 1,4-丁烯二醇; BDO—1,4-丁二醇; BOL—正丁醇; 4-HALD—4-羟基丁醛; HTHF—2-羟基四氢呋喃; Cat.—催化剂

图 1 BYD 加氢制 BDO 的反应路径<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Reaction path of hydrogenation of BYD to BDO<sup>[9]</sup>

因此, 本文拟通过控制加热电流大小来制备较高  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  质量分数的镍铝合金, 采用 NaOH 溶液两步刻蚀的方法浸出 Al, 从而得到一种高活性颗粒雷尼镍, 以期在保持传统颗粒雷尼镍稳定和较低流失率的基础上拥有更高的加氢活性, 提高工业生产的效率。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1,4-丁炔二醇 (BYD), 质量分数为 98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 1,4-丁烯二醇 (BED)、1,4-丁二醇 (BDO), 质量分数均为 97%, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 镍粉、铝粉 (300~400 目), 工业级, 大连臻浩触媒科技发展有限公司; 去离子水, 自制; 氢氧化钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氢气、氮气, 高纯, 大连大特气体有限公司。

NEV-SM04 型真空高频熔炉, 日新技研株式会社; 300V 5 型电磁式矿石粉碎机, 浙江中科仪器有限公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克

公司; ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; JSM-7610F Plus 型场发射扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; AVIO 500 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP), 美国 PerkinElmer 公司; 3H-2000PS1 型比表面及孔径分析仪, 贝士德仪器科技 (北京) 有限公司; 7000B 型三重串联四极杆气质联用仪, 美国安捷伦科技有限公司; GC-7900 型气相色谱仪, 北京中教金源科技有限公司。

## 1.2 催化剂制备

### 1.2.1 预刻蚀催化剂的制备

将铝粉 (200 g) 和镍粉 (200 g) 混合均匀, 在真空高频熔炉中将其加热至熔融。根据工业生产中熔炉感应电流的实际范围, 选用了 100、250、400 A 3 种加热电流, 冷却后制得 3 种镍铝合金, 记为 A-100、A-250 和 A-400。在矿石粉碎机中将合金破碎并筛分, 得到中值粒径为 8 目的镍铝合金颗粒。在 250 mL 烧杯中加入 100 g 质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液, 然后将烧杯置于 50 °C 恒温水浴锅中。在持续搅拌下, 将 10 g 粒径为 8 目的 A-400 颗粒合金在 20 min 内缓慢分批次加入烧杯中, 并保持 1 h。处理完毕后, 用去离子水将其清洗多次至中性, 得到预刻蚀雷尼镍催化剂, 记为 R-1。预刻蚀条件采用较低温度和质量分数的碱液能够帮助催化剂形成初级孔道, 产生一定的催化活性; 然而, 当预刻蚀温度与碱液质量分数过高时, 容易引起孔道坍塌, 不利于后续的催化剂改性, 并且降低催化剂寿命。

### 1.2.2 二次刻蚀催化剂的制备

在 250 mL 烧杯中加入 100 g 质量分数为 20% 的 NaOH 溶液, 然后将烧杯置于 60 °C 恒温水浴锅中。在持续搅拌下, 将 6 g R-1 在 18 min 内缓慢分批次加入烧杯中并保持 2 min。处理完成后, 用去离子水清洗催化剂多次直至中性, 得到二次刻蚀雷尼镍催化剂, 记为 R-2。

## 1.3 催化剂活性与稳定性测试

### 1.3.1 催化剂活性测试

在 75 mL 高压釜中, 采用 BYD 加氢反应考察催化剂活性。R-1 和 R-2 催化剂的反应条件为: 温度 140 °C、压力 5 MPa、搅拌转速 890 r/min、催化剂 3 g、BYD 1 g、去离子水 (溶剂) 20 mL。反应前向釜内依次充入 3 次 0.5 MPa 高纯氮气和氢气, 置换釜内空气。反应结束后, 待釜内温度降到 50 °C 以下, 开釜并过滤反应液, 得到产物水溶液<sup>[10]</sup>。用气相色谱仪对产物进行分析, 定量方法采用面积归一化法。BYD 催化加氢产物中主要包括 BDO、BED、BOL 和 HTHF<sup>[9]</sup>。原料转化率、产物选择性、产物收率及催化剂生产效率 ( $P$ ) 按照式 (1)~(4) 进

行计算<sup>[11]</sup>:

$$X / \% = \left(1 - \frac{f_1 A_1}{\sum_i^n f_i A_i}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$S_i / \% = \frac{f_i A_i}{\sum_i^n f_i A_i - f_1 A_1} \times 100 \quad (2)$$

$$Y / \% = X \times S_{\text{BDO}} \quad (3)$$

$$P = \frac{Y m_1 / M_1}{t_r m_{\text{cat. (Ni)}} / M_{\text{Ni}}} \quad (4)$$

式中:  $X$  为 BYD 转化率, %;  $S_i$  为产物选择性, %;  $Y$  为 BDO 收率, %;  $A_1$ 、 $A_i$  为 BYD 和其他产物由气相色谱仪测定的峰面积百分数, %;  $f_1$ 、 $f_i$  分别为 BYD 及其他产物的校正因子,  $i$  代表各产物,  $n$  为产物总个数;  $P$  为催化剂生产效率,  $\text{h}^{-1}$ ;  $m_1$ 、 $m_{\text{cat. (Ni)}}$  分别为 BYD 和催化剂中 Ni 的质量, g;  $M_1$ 、 $M_{\text{Ni}}$  分别为 BYD 和 Ni 的相对分子质量;  $t_r$  为反应时间, h。

### 1.3.2 催化剂稳定性测试

对 R-2 催化剂进行循环使用, 考察其稳定性, 具体过程为: 活性测试反应结束后, 将催化剂取出用去离子水清洗 3 次, 然后将其用于下一次反应中; 循环实验进行 4 次, 并且循环条件与活性测试条件相同。

## 1.4 催化剂表征

**XRD 测试:** 对 R-1 和 R-2 进行表面研磨得到粉末, 测试颗粒催化剂的表面结构; 将 R-1 和 R-2 整体破碎, 研磨, 测试颗粒催化剂的体相结构。扫描速率 10 (°)/min, 范围为  $2\theta=10^\circ\sim 100^\circ$ , 射线源 Cu  $K_\alpha$ 。铝镍合金粉测试条件也与上述相同。

**XPS 测试:** 将颗粒催化剂进行表面研磨得到样品进行测试, 射线源为 Al  $K_\alpha$  ( $h\nu=1486.6$  eV), 采用 C 1s 峰 (结合能 284.8 eV) 进行校正。

**SEM 测试:** 将颗粒催化剂进行表面研磨得到样品进行测试, 加速电压 5 kV, 通过 SEM-EDX 对表面扫描, 分析催化剂表面元素种类和分布情况。

**ICP 测试:** 取 0.2 g R-1 和 R-2, 在过量浓盐酸和浓硝酸的混酸 (体积比 1:1) 中溶解, 待完全溶解后加热抽除气体, 然后将溶液转移至容量瓶中去离子水定容到 250 mL, 取 10 mL 定容的样品进行测试, 对金属元素进行定量分析。

**氮气物理吸附-脱附测试:** R-1 和 R-2 首先在 200 °C 真空干燥箱中干燥 2 h, 然后在 77 K 下进行测试, 通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 多点法计算催化剂比表面积, BJH 和 DFT 法获得孔体积和孔径分布。

GC 测试：采用 FFAP 色谱柱（30 m×0.32 mm×0.5 μm），氢火焰离子化（FID）检测器。分析条件：柱温 50 °C，程序升温，以 20 °C/min 升温至 220 °C；气化室温度 280 °C；检测器温度 250 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镍铝合金制备电流筛选

#### 2.1.1 镍铝合金晶相分析

采用 XRD 对 A-100、A-250 和 A-400 3 种镍铝合金进行了表征，结果见图 2，并分析了各合金相的质量分数，结果见表 1。

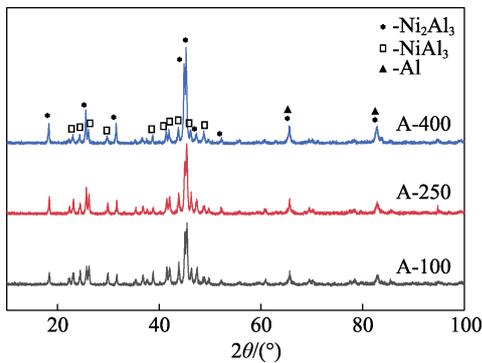


图 2 A-100、A-250、A-400 样品的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of A-100, A-250, A-400 samples

表 1 电流大小对镍铝合金晶相的影响

Table 1 Effect of current on crystalline phase of nickel-aluminum alloys

电流/A	质量分数/%		
	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl <sub>3</sub>	Al
100	35.7	56.2	8.1
250	43.3	52.7	4.0
400	62.4	32.5	5.1

LEE 等<sup>[12]</sup>发现，镍质量分数为 50% 的镍铝合金中晶相主要为 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub> 和 Al；GAO 等<sup>[13]</sup>也发现，镍铝合金的制备方法不会改变其晶相组成，但各晶相的衍射强度和半峰宽度会有区别。

由图 2 可知，A-100、A-250 和 A-400 样品的主要成分相同，均为 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub> 和 Al。

由表 1 可以看出，控制加热电流大小可以制备不同晶相质量分数的合金，随着加热电流的增大，Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 的质量分数也相应提高，其中，A-400 的 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数最高，为 62.4%，A-250 的 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数为 43.3%，而 A-100 的 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数为 35.7%。这与文献[12-13]报道的结果一致。

#### 2.1.2 镍铝合金粉末催化剂分析

增大加热电流，可使合金中 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数提

高，因此将 A-100、A-250、A-400 镍铝合金制成相应的催化剂，并对其进行活性和稳定性测试，以期选出最佳制备电流。

分别取 1 g A-100、A-250、A-400 镍铝合金样品在电磁式矿石粉碎机中粉碎成中值粒径为 1000 目左右的粉末，并用质量分数为 20% 的 NaOH 溶液刻蚀得到 3 种粉末催化剂，分别记为 I-100、I-250 和 I-400。将 3 种催化剂用于 BYD 加氢制备 BDO，反应条件为：温度 100 °C、压力 3 MPa、搅拌转速 890 r/min、催化剂 0.1 g、BYD 1 g、去离子水（溶剂）20 mL、反应时间 0.5 h。将反应后的催化剂循环使用 2 次，反应条件与第一次反应条件相同，粉末催化剂的稳定性见图 3。

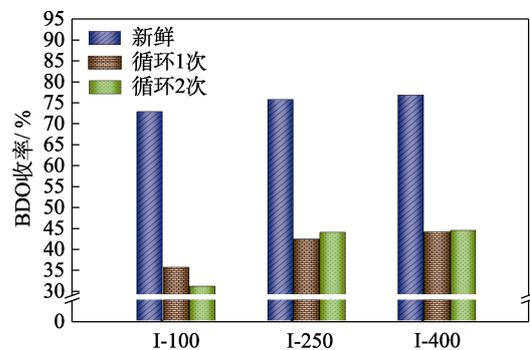


图 3 粉末催化剂性能测试  
Fig. 3 Performance test of powder catalysts

由图 3 可以看出，由 A-400 刻蚀制备的高 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数的 I-400 催化剂，其活性和稳定性都相对较好，而由 A-100 制备的 I-100 在循环使用中活性下降明显。3 种催化剂使用 1 次后，活性明显下降，主要原因是表面活泼氢被消耗。新鲜催化剂在铝被碱液刻蚀过程中，发生反应  $2Al+2H_2O+2OH^- \rightarrow 2AlO_2+3H_2$ ，导致催化剂表面存在化学吸附氢，并且大多为作用较弱的可逆吸附 Ni—H 活性组元，这种吸附氢可以参与加氢反应<sup>[14]</sup>，具体过程是 H<sub>2</sub> 被活化为原子氢，参与反应离开活性中心后，又由体系中 H<sub>2</sub> 来补充，完成加氢催化循环<sup>[15]</sup>。但活泼氢的积存量有限，在反应中会被耗尽，因此只有新鲜催化剂有较高的反应活性。

HAO 等<sup>[7]</sup>也发现，由高 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数的镍铝合金制备的催化剂在环己酮加氢反应中有较高的活性。根据已有文献[6-7]可知，合金中 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数较高时，形成的催化剂有较高的活性和稳定性，这也与由图 3 得到的结论相符。基于以上结论，选用 A-400 合金作为制备颗粒雷尼镍的前驱体，通过对 A-400 进行预刻蚀和二次刻蚀制备了 R-1 和 R-2 两种颗粒雷尼镍，并进行后续研究。

## 2.2 颗粒催化剂分析

### 2.2.1 颗粒催化剂活性与稳定性分析

按照 1.3 节实验方法, R-1 和 R-2 催化 BYD 加氢反应的转化率和各产物的收率见表 2。

表 2 催化剂 R-1 和 R-2 对 BYD 加氢的影响  
Table 2 Effect of catalyst R-1 and R-2 on BYD hydrogenation

催化剂	<i>t</i> /h	<i>X</i> %	<i>Y</i> %				<i>P</i> /h <sup>-1</sup>
			BDO	BED	HTHF	BOL	
R-1	0.5	96	23.3	53.8	15.1	2.1	0.05
	3.0	100	91.6	0	1.3	4.9	
R-2	0.5	100	87.6	0	4.3	7.1	0.15
	1.0	100	92.0	0	0	7.1	

由表 2 可知, 在反应时间为 0.5 h 时, R-2 催化反应速率比 R-1 明显提高, BDO 收率提高了约 3 倍, 而 R-1 催化产物中有较多半加氢产物 BED 及其异构化产物 HTHF, 其中 HTHF 会以较慢的速率转化为 BDO 或者 BOL。因此, R-1 催化剂较低的 BDO 收率可归因于催化剂活性较差, 反应速率较慢。TANIELYAN 等<sup>[8]</sup>发现, BED 本身也会发生异构转化为反式 BED, 其继续脱水加氢生成 BOL 并在体系中累积。因此, BOL 的生成不利于提高 BDO 收率, 但 BOL 的增多也可以从侧面说明反应已经达到后期, 接近反应平衡。因此, R-2 催化产物中较多的 BOL 也证明了其催化的反应能更快达到后期平衡。由表 2 还可以发现, 达到平衡时 R-1 所需时间为 3.0 h, 而 R-2 仅需 1.0 h, 用时为 R-1 的 1/3, BYD 转化率可达 100%, 并且 R-2 对 BDO 的收率为 92.0%。由此说明, 经二次刻蚀处理后, 催化剂对 BYD 加氢反应具有更好的催化活性。

对 R-2 催化剂进行了稳定性测试, 新鲜催化剂和循环 4 次的结果见表 3。

表 3 R-2 催化剂的稳定性实验  
Table 3 Stability tests of R-2 catalyst

使用次数/次	<i>X</i> %	<i>Y</i> %			
		BDO	BED	HTHF	BOL
1	100	92.0	0	0	7.1
2	100	84.6	0	0	15.4
3	100	83.8	1.0	0	15.2
4	100	80.2	1.0	3.6	15.2
5	100	80.3	1.7	2.3	15.7

由表 3 可知, 催化剂循环使用时, BDO 收率出现了小幅下降, 主要原因是副产物 BOL 增多。BYD 完全转化后形成的中间产物 BED 在循环后的催化剂表面更易发生异构化-加氢生成 BOL, 而不是直接

完全加氢生成 BDO, 这说明催化剂循环使用对其加氢活性存在一定影响, 造成产物选择性下降, 这可能与催化剂表面积炭和部分烧结有关。但使用 5 次后催化剂的反应基本可以在 1 h 达到平衡, 说明催化剂本身活性下降并不明显。

### 2.2.2 催化剂体相结构分析

对 R-1 和 R-2 进行了 XRD 测试, 结果如图 4 所示。

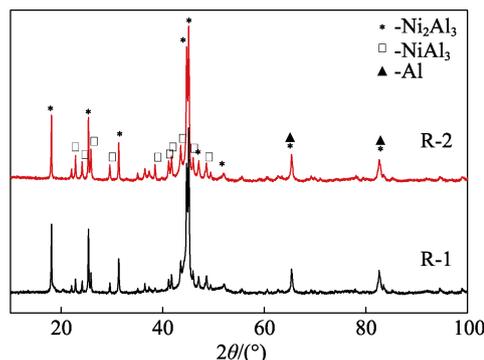


图 4 催化剂体相合金的 XRD 谱图  
Fig. 4 XRD patterns of catalyst bulk alloy

由图 4 可知, R-1 和 R-2 体相结构主要是 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub> 和 Al, 与 NaOH 刻蚀前的合金主要晶相相同, 且 R-1 和 R-2 的衍射峰差别也较小。

根据谢乐 (Scherrer) 公式  $L = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$  计算催化剂的晶粒尺寸。其中,  $L$  为晶粒尺寸, nm;  $\lambda$  为 X 射线波长, nm;  $K$  为常数, 取 0.9;  $\theta$  为布拉格衍射角, (°);  $B$  为衍射峰最大强度下的半峰宽。Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub> 和 Al 晶相的晶粒尺寸见表 4。

表 4 催化剂体相合金粒径  
Table 4 Particle size of catalyst bulk alloy

催化剂	晶粒尺寸/nm		
	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl <sub>3</sub>	Al
R-1	60	58	50
R-2	63	59	50

由表 4 可以看出, 催化剂体相中 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub> 和 Al 的晶粒尺寸变化均较小, 这是由于颗粒催化剂的刻蚀主要发生在催化剂表面, 对内部合金相的组成和结构影响较小。因此, 从体相角度分析, 催化剂 R-1 和 R-2 的结构差别并不明显。

结合现有对雷尼镍的研究, PEARCE 等<sup>[16]</sup>研究发现, 雷尼镍的活性中心位于催化剂颗粒的缺陷部位, 包括镍微晶之间的位错, 如边、角、台阶等位置。这些缺陷部位与催化剂活性呈正向相关, 并且 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 是影响催化剂缺陷形成的重要因素。由于 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 晶相中 Ni 原子密度高于 NiAl<sub>3</sub>, 在碱刻蚀过

程中 Ni—Ni 金属键间的作用力较大, 不易破碎, 能够形成位错状态, 其蜂窝状结构更易产生缺陷, 从而形成加氢活性中心。因此, 如果颗粒催化剂体相或浅层中富含 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, 其在 NaOH 刻蚀作用下会更容易暴露并反应, 形成高活性位点, 提高整体加氢活性。

### 2.2.3 催化剂表相结构分析

为了探讨 R-1 和 R-2 催化剂的表相差异, 研磨这两种催化剂的表面凹凸不平处并得到了粉末, 其 XRD 测试结果如图 5 所示。通过谢乐 (Scherrer) 公式计算催化剂中金属相态的晶粒尺寸, 结果见表 5。

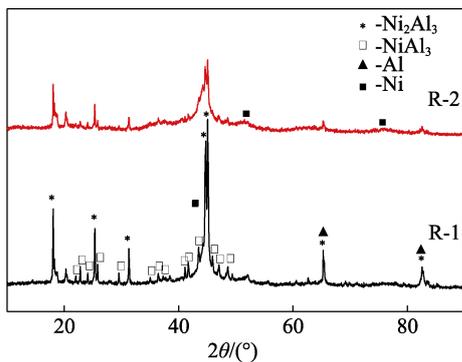


图 5 催化剂表相的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of catalyst surface elements

表 5 催化剂表相合金粒径

Table 5 Particle size of catalyst surface alloy

催化剂	晶粒尺寸/nm		
	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl <sub>3</sub>	Al
R-1	71	77	56
R-2	56	73	—

注: “—”代表未检出。

由图 5 可以看出, R-1 和 R-2 表相或浅层仍存在 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub> 合金相, 但对应的衍射峰差别很大。R-1 合金相衍射峰的积分面积较大, 代表该晶相质量分数高, 而 R-2 积分面积减小, 晶相质量分数相应减小。其中, 晶相强度较低的 NiAl<sub>3</sub><sup>[7]</sup>在二次刻蚀后衍射峰下降明显, 接近消失; 晶相强度较高的 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub><sup>[7]</sup>衍射峰也有较明显下降; 而 Al 的衍射峰完全消失。R-2 中 Ni 的衍射峰非常弱且宽泛, 表明其表面未形成有整齐晶格结构的单晶 Ni, 而是形成了多晶或非晶 Ni, 这种 Ni 往往具有更多的活性中心, 形成的催化剂活性更高。此外, R-2 中 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub> 衍射峰变得更为宽泛, 说明合金相分散度变得更好, 晶粒变小。

由表 5 可知, R-2 中合金相中 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 晶粒尺寸为 56 nm, NiAl<sub>3</sub> 晶粒尺寸为 73 nm, 比 R-1 中 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 晶粒尺寸 (71 nm) 和 NiAl<sub>3</sub> 晶粒尺寸 (77 nm) 均有一定程度减小。

### 2.2.4 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附分析

R-1 和 R-2 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线见图 6, 孔径分布见图 7, BET 测试结果见表 6。

由图 6 可知, R-1 和 R-2 的等温吸附曲线均呈 IV 型, 表明两种催化剂是介孔类材料<sup>[17]</sup>。回滞环介于 H3 型和 H4 型之间, 没有明显的饱和和吸附平台, 说明孔结构不规整, 可能是片状粒子堆积形成的狭缝孔, 在相对压力较高的区域未出现吸附饱和。与 R-1 相比, R-2 的回滞环面积发生了改变, 表明在二次刻蚀过程中催化剂表面的堆积孔形貌可能发生了变化<sup>[18]</sup>。

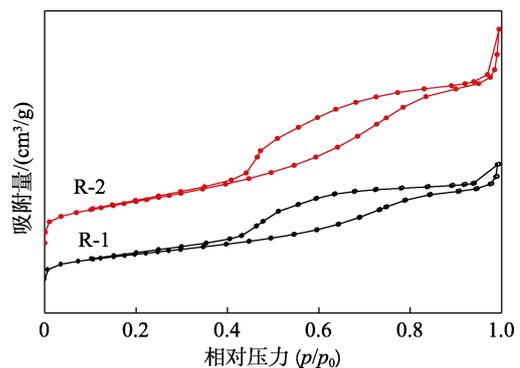


图 6 催化剂 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线

Fig. 6 N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves of catalysts

表 6 催化剂比表面积、孔体积和孔径

Table 6 Specific surface area, pore volume and pore size of catalysts

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔体积/(cm <sup>3</sup> /g)	孔径/nm
R-1	8.37	0.013	4.56
R-2	12.83	0.021	5.23

从表 6 可以看出, R-2 的比表面积、孔体积、孔径比 R-1 明显增大, 其比表面积从 R-1 的 8.37 m<sup>2</sup>/g 增至 12.83 m<sup>2</sup>/g, 提高约 53%。孔体积和孔径分别为 0.021 cm<sup>3</sup>/g 和 5.23 nm, 表明二次刻蚀过程中催化剂表面产生了更多的孔结构, 并且该过程可能伴随着表面形貌的改变, 引起孔径及孔形状的变化。

催化剂孔径分布如图 7 所示。

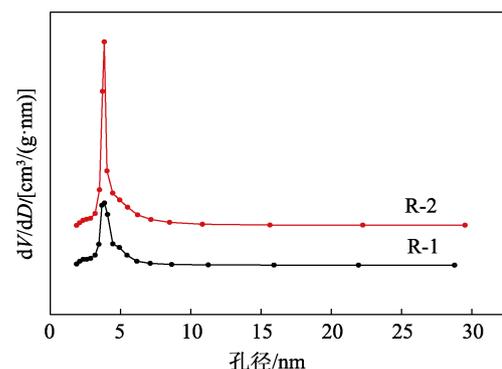


图 7 催化剂的孔径分布

Fig. 7 Pore size distribution of catalysts

由图 7 可见, R-2 与 R-1 孔径分布差异较小, 但是 R-2 的介孔数目相对 R-1 明显增多, 这表明二次刻蚀过程形成了更多的孔结构。

### 2.2.5 催化剂的元素组成分析

通过 ICP 测试了 R-1、R-2 催化剂 Ni、Al 元素的质量分数, 结果见表 7。

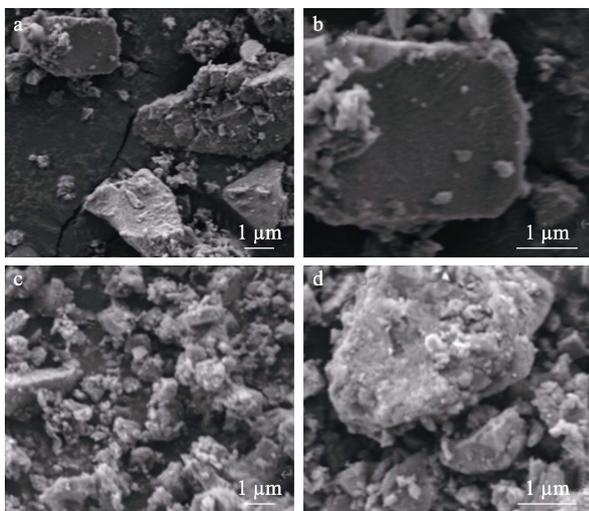
表 7 催化剂元素质量分数  
Table 7 Mass fraction of catalyst elements

催化剂	质量分数/%		$m(\text{Ni}) : m(\text{Al})$
	Ni	Al	
R-1	62.27	37.73	1.65 : 1
R-2	63.36	36.64	1.73 : 1

由表 7 可以看出, R-1 和 R-2 主要元素是 Ni 和 Al, 其中 Ni 主要起活性作用, Al 主要起支撑骨架的作用<sup>[19]</sup>。R-1 中 Ni 的质量分数为 62.27%, Al 的质量分数为 37.73%, R-2 中 Ni 的质量分数为 63.36%, Al 的质量分数为 36.64%。R-2 中 Al 的质量分数比 R-1 低, 是因为二次刻蚀过程中催化剂表面 Al 和碱发生反应  $2\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AlO}_2^- + 3\text{H}_2$ , 使 Al 溶于碱液中并产生氢气。二次刻蚀过程使  $m(\text{Ni}) : m(\text{Al})$  发生了较明显的变化,  $m(\text{Ni}) : m(\text{Al})$  从 1.65 : 1 增至 1.73 : 1, 提高了 4.85%, 导致更多 Ni 暴露在催化剂表面, 使催化剂有更高的加氢活性。

### 2.2.6 催化剂表面形貌分析

为了探究二次刻蚀对催化剂表面形貌的影响, 对 R-1 和 R-2 进行了 SEM 测试, 结果见图 8, 对应的 EDX 能谱见图 9。

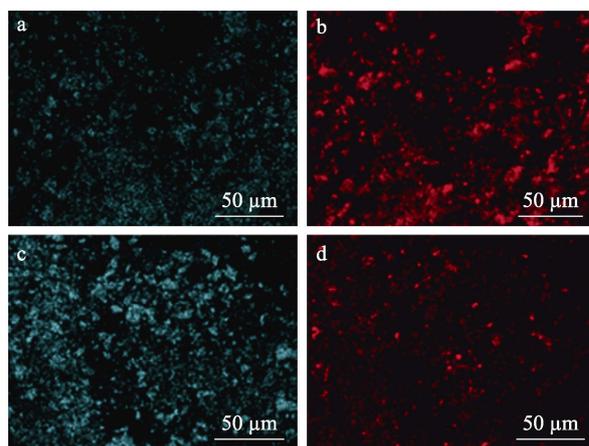


a、b—R-1; c、d—R-2

图 8 R-1 和 R-2 不同放大倍数的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of R-1 and R-2 with different magnifications

由图 8a 和 b 可以看出, R-1 的颗粒尺寸分布不均匀、形状不规则, 且表层较光滑; 由图 8c 和 d 可以看出, R-2 表面的微观结构更加粗糙, 这种复杂的表面会形成更多的表面缺陷, 从而更易产生活性中心, 使催化剂加氢反应效果提高。SEM 测试结果也与  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试中得到的孔形貌变化、比表面积增大等结论一致。



a、b—R-1 Ni 元素、Al 元素; c、d—R-2 Ni 元素、Al 元素

图 9 R-1 和 R-2 的 SEM-EDX 能谱图

Fig. 9 SEM-EDX images of R-1 and R-2

由图 9a 和 b 可以看出, R-1 催化剂 Ni 元素分布较稀疏, 而 Al 元素分布较密集; 由图 9c 和 d 可以看出, R-2 催化剂 Ni 元素分布更密集, 而 Al 元素分布更稀疏, 这与 ICP 表征得到的结果也相符合, 这些结果均证明了 Al 在刻蚀过程中从表面浸出。

### 2.2.7 催化剂 XPS 分析

XPS 可以得到许多催化剂表面相关信息, 如分子结构、原子价态、化合物的元素组成、化学状态以及化学键等<sup>[20]</sup>。为了探究催化剂二次刻蚀前后表面金属存在的状态和产生的变化, 对 R-1 和 R-2 进行了 XPS 表征, 结果见图 10。

从图 10 可以看出, R-1 和 R-2 催化剂表面均存在 Ni 和 Al 的金属态及氧化态, 但质量分数存在差异。首先, 通过图 10a 可知, R-2 催化剂中金属态的 Al 已经完全消失, 氧化态 Al 的质量分数有所增长, 这表明表层 Al 与碱反应后, 残留的 Al 或生成的产物容易在催化剂表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。研究者们广泛认为,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会使雷尼镍催化剂的活性提高, 因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对镍有供电作用, 其存在能使晶粒变细, 使 Ni 更加分散, 容易形成晶格缺陷, 增加催化剂活性中心<sup>[21]</sup>; 并且高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数的雷尼镍不易破碎, 难以烧结, 耐热性和稳定性有明显提高<sup>[22]</sup>。金属 Ni 的质量分数也略微增长, 并且 R-2 催化剂 Ni 3p 结合能为 68.20 eV, 比 R-1 催化剂 (66.65 eV) 增大, 这也表明, 二次刻蚀后的催化剂 R-2 中活性金属 Ni

更加稳定<sup>[23]</sup>。由图 10b 可知,二次刻蚀后 Ni 的氧化态有一定程度的增多,这可能是因为 R-2 比表面积较大,且 Ni 晶粒分散度高,表面更容易被空气氧化,并且 XPS 扫描深度一般 < 5 nm,因此也容易得到表层较多的氧化态镍。HAO 等<sup>[7]</sup>研究表明, NiO 比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更容易还原,其对体系的稳定作用也很重要,适当程度的 NiO/Ni 会使催化活性提高,所以这也可能是 R-2 催化剂活性更高的原因。除此之外,由图 10b 可知, Ni 2p 峰向高结合能的方向有一定偏移,这也意味着活性金属 Ni 的稳定性更高。

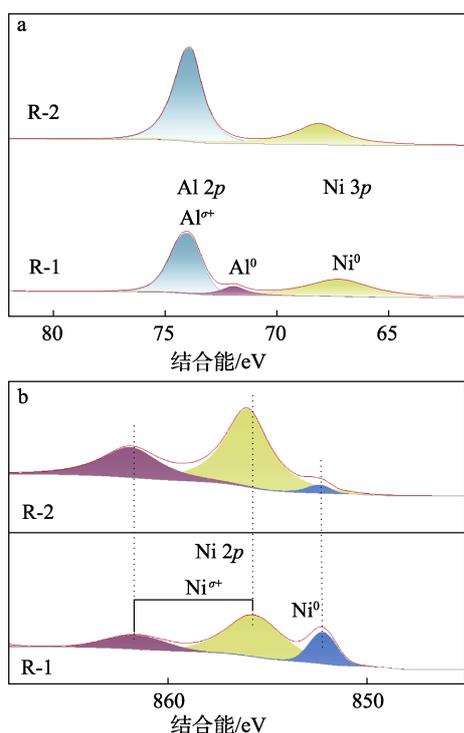


图 10 R-1 和 R-2 的 Al 2p、Ni 3p (a) 和 Ni 2p (b) 的 XPS 谱图

Fig. 10 XPS spectra of Al 2p and Ni 3p (a) as well as Ni 2p (b) of R-1 and R-2

### 3 结论

本文通过控制加热电流大小,制备了不同晶相质量分数的镍铝合金,并对高 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 质量分数的镍铝合金进行两步碱刻蚀得到了高活性雷尼镍催化剂。在反应温度 140 °C,反应压力 5 MPa,搅拌转速 890 r/min 的条件下,使用预刻蚀和二次刻蚀雷尼镍催化 BYD 加氢制备 BDO。结果表明, BDO 收率可达 92.0%,但二次刻蚀雷尼镍反应时长为 1.0 h,是预刻蚀催化剂的 1/3,说明二次刻蚀雷尼镍具有更高的反应活性。催化剂循环使用 4 次,活性未出现明显下降,说明催化剂稳定性较好。通过多种表征方法对比研究催化剂,探究了 R-2 高活性的原因:适当的镍铝合金和刻蚀条件提高了催化剂比表面

积、表面 Ni 质量分数和活性位点;催化剂表面形成一定量的氧化物来稳定体系,使 Ni 分散性提高,形成更加疏松多孔、大比表面积的海绵或蜂窝状结构。对于催化剂在实际工业生产中使用寿命以及失活机理等内容还需在以后的工作中做进一步探究。

### 参考文献:

- [1] LIU X (刘响), LIAO Q J (廖启江), ZHANG M Q (张敏卿). Research progress in hydrogenation of 1,4-butyne diol[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2017, 36(8): 2787-2797.
- [2] XU Y L (徐亚琳). High hydrothermal stability Ni/ $\gamma$ -preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and hydrogenation of butyne diol[D]. Taiyuan: Shanxi University (山西大学), 2011.
- [3] JIANG Z D (江志东), CHEN R F (陈瑞芳), WANG J Q (王金渠). Raney nickel[J]. Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程), 1997(2): 25-34.
- [4] WANG L M (王立敏), SUN B (孙兵), DAI L X (戴连欣), et al. Hydrogenation catalyst for BYD hydrogenation to BDO and method for BYD hydrogenation to BDO: CN106140196A[P]. 2016-11-23.
- [5] ZHENG W Z, LUNDSHAGA C B, SPOTNITZ R M. Molded catalyst and preparation method: CN1037283[P]. 1989-11-22.
- [6] ROBERTSON S D, FREEL J, ANDERSON R B. The nature of Raney nickel: VI. Transmission and scanning electron microscopy studies[J]. Journal of Catalysis, 1972, 24(1): 130-145.
- [7] HAO L, ZHEN S, TAN D L, et al. Preparation of novel Raney-Ni catalysts and characterization by XRD, SEM and XPS[J]. Applied Catalysis A General, 2001, 214(1): 69-76.
- [8] TANIELYAN S K, MORE S R, AUGUSTINE R L, et al. Continuous liquid-phase hydrogenation of 1,4-butyne diol to high-purity 1,4-butanediol over particulate Raney nickel catalyst in a fixed bed reactor[J]. Organic Process Research & Development, 2017, 21(3): 327-335.
- [9] ZHANG W Z (张文忠), SU G Q (苏桂琴). Study on the active essence of skeleton nickel catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 1992, 13(1): 13-18.
- [10] LIU D N (刘东妮), GUO F (郭方), RONG Z M (荣泽明), et al. Selective catalytic hydrogenation of styrene isoprene styrene block copolymer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(6): 1183-1191.
- [11] ZHANG L (张蕾). Study on catalysts for selective hydrogenation of 1,4-butyne diol[D]. Xiamen: Xiamen University (厦门大学), 2018.
- [12] LEE G D, SUH C S, PARK J H, et al. Raney Ni catalysts derived from different alloy precursors (I) morphology and characterization[J]. Korean J Chem, 2005, 22(3): 375-381.
- [13] GAO X L, WEN L M, FENG Y M, et al. Effects of a forming process on the properties and structure of Raney-Ni catalysts for the hydrogenation of 1,4-butyne diol[J]. RSC Advances, 2020, 10(10): 5516-5524.
- [14] RENOUPREZ A J, FOUILLOUX P, COUDURIER G, et al. Different species of hydrogen chemisorbed on Raney nickel studied by neutron inelastic spectroscopy[J]. Journal of the Chemical Society, 1977, 73(7): 1-10.
- [15] FOUILLOUX P. The nature of Raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions (review)[J]. Applied Catalysis, 1983, 8(1): 1-42.
- [16] PEARCE C E, LEWIS D. X ray diffraction line broadening studies of Raney copper and nickel[J]. Journal of Catalysis, 1972, 26(3): 318-325.