

1,4-丁炔二醇温和条件下 PdNi 基加氢催化剂的研究

郭家威¹, 张蕾¹, 南军², 叶松寿^{1*}, 郑进保¹, 陈秉辉¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005;

2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

摘要: 鉴于丁炔二醇加氢制丁二醇的生产工艺一般涉及高压/高温, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或碳纳米管 (CNTs) 为载体, 研发了近室温近常压下 1,4-丁炔二醇的 Pd (Ni) 基催化剂的加氢性能及其结构特征。结果发现, 双金属 PdNi 基催化剂可以实现丁炔二醇的完全转化。对于产物丁二醇的选择性, 还原法制备的 PdNi/CNTs 仅达 60.6%, 而浸渍法制备 PdNi/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 PdNi/CNTs 则可达 89.1% 和 98.9%。X 射线衍射 (XRD)、氢气程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 及透射电镜 (TEM) 等表征结果表明, 具有合适相互作用、合金形式 (部分) 以及高度分散的 Pd-Ni 物种对丁炔二醇加氢具有重要作用, 有利于反应中间产物丁烯二醇进一步加氢至丁二醇。而 CNTs 具有较优的储氢能力, 以 CNTs 为载体有利于提高 PdNi 基催化剂表面的氢浓度, 进而促进丁烯二醇加氢。

关键词: 1,4 丁炔二醇; 1,4 丁二醇; 加氢; PdNi 催化剂; 碳纳米管

中图分类号: O 643.3 **文献标志码:** A

1,4-丁二醇 (BDO) 是一种应用广泛的有机和精细化工原料, 可以生产聚氨酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚四亚甲基乙二醇醚等产品, 是医药、化工等工业不可或缺的基本有机原料^[1]。截至 2017 年 2 月, 全球 BDO 总产能为 399 万 t, 而中国大陆的产能已达 207.9 万 t。而且, BDO 生产技术主要源于巴斯夫、三菱化学、国际特品公司 (ISP) 等^[2]。

目前, BDO 的生产工艺包括炔醛法工艺^[1, 3-5]、丁二烯法工艺^[6]、环氧丙烷 (丙烯醇法)^[7]以及顺酐法^[8]。鉴于我国“多煤”的能源特点, 国内建设的 BDO 生产工艺大部分采用以乙炔和甲醛为原料的炔醛法 (Reppe 法), 其中丁炔二醇加氢制 BDO 是炔醛法的重要过程之一。

收稿日期: 2018-11-26 录用日期: 2019-04-08

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (20720170029)

*通信作者: yess@xmu.edu.cn

原有的生产工艺中，粗丁炔二醇（B3D）溶液加氢制备 BDO 的反应压力高达 30 MPa，反应温度为 70~140 °C^[3]。该法存在乙炔分压高易引起爆炸，及乙炔易聚合导致催化剂失活等缺点。后续改良的 Reppe 法主要有 BASF 工艺、Linde/Yukong 工艺、ISP 工艺、INVISTA 工艺以及国内山西三维改进的 Reppe 法工艺^[1]。这些工艺均采用高压工艺（12~33 MPa）和雷尼镍或负载型的镍基催化剂，反应温度一般在 100~200 °C。

悬浮床或淤浆床反应工艺一般采用雷尼镍催化剂。该催化剂通过不完全碱处理可以提高其机械强度，可用于高温、高压的固定床反应器^[2]。随后，人们尝试往雷尼镍催化剂添加第二组分如 Cu、Mo、Cr 以提高丁炔二醇的加氢速率及 BDO 的选择性^[9-11]。负载型的镍基催化剂在 B3D 二段加氢工艺中也备受欢迎。GAF 公司开发以 Al₂O₃、活性炭、硅酸镁、硅铝氧化物等为载体的 Ni/Cu/Mn 催化剂^[12, 13]。BASF 公司也开发了以 Al₂O₃ 和 SiO₂ 为复合载体，添加 Ni、Cu、Mn、Al 等至少一种元素作为活性组分的高温高压加氢催化剂^[14]。ISP 工艺中采用 γ -Al₂O₃ 负载的 Ni/Cu/Mn 催化剂，并应用于该工艺中的二段高压加氢^[15]。综上，B3D 加氢制 BDO 主要集中于 Ni 基催化剂。而贵金属如 Pd 基催化剂的加氢产物多涉及丁烯二醇（B2D）的合成^[4]。

综上，B3D 加氢过程，特别是二段加氢工艺，往往涉及高压反应，且技术多依赖国外大公司。本研究根据 B3D 加氢反应的特点，以碳纳米管（CNTs）和 α -Al₂O₃ 为载体，以贵金属-非贵金属为催化剂的活性组分，研究催化剂的构效关系，以期开发反应条件温和且高效的加氢催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂

水合肼、氯化钯、氯化镍和氢氧化钠均为分析纯试剂，均购自国药集团化学试剂有限公司。使用时，先将氯化钯和氯化镍配制成溶液。PdCl₂ 溶液的配制：一定量的氯化钯固体粉末溶于适量体积的水，用 1 mol/L 盐酸调 pH=1~2；NiCl₂ 溶液的配制：一定量的氯化镍固体与小烧杯中，加入适量的去离子水，充分溶解。

