

# 1,4-丁炔二醇选择性加氢催化剂： Pd/ZrO<sub>2</sub> 及其碱金属改性

周 港<sup>1</sup>, 谭平华<sup>2</sup>, 吴 潘<sup>1</sup>, 何 坚<sup>1</sup>, 蒋 炜<sup>1</sup>, 刘长军<sup>1\*</sup>, 梁 斌<sup>1,3</sup>

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610207; 2. 重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054; 3. 四川大学 新能源与低碳技术研究院, 四川 成都 610207)

**摘要:** 以 Zr(OH)<sub>4</sub> 焙烧得到的 ZrO<sub>2</sub> 为载体, 采用等体积浸渍法制备了负载型 Pd/ZrO<sub>2</sub> 和碱金属 (M) 改性的催化剂 (Pd/M/ZrO<sub>2</sub>), 通过 XRD、BET、TEM 及 HRTEM、CO<sub>2</sub>-TPD、XPS 对催化剂进行了表征, 并评价了其在 1,4-丁炔二醇 (BYD) 选择性加氢制 1,4-丁烯二醇 (BED) 反应中的活性、选择性和稳定性, 探究了反应气氛及碱金属改性对其活性和稳定性的影响。结果表明, 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> (1.0% 为 Pd 的质量分数) 在 50 °C, 2.40 MPa H<sub>2</sub> 下, 能够催化 BYD 选择性加氢生成 BED, 有较高的催化活性 [0.048 mol<sub>BYD</sub>/(g<sub>Pd</sub>·s)], 在 BYD 完全转化的条件下, BED 的选择性为 91.2%。氨的引入能够显著抑制催化剂加氢活性, 提高 BED 的选择性。在 BYD 接近完全转化时, BED 的选择性可达 95.6%。向 ZrO<sub>2</sub> 载体中引入少量碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs), 能够提高 BED 的选择性, 其中, Rb 的影响最为显著, BED 的选择性可达 94.1%。

**关键词:** Pd/ZrO<sub>2</sub> 催化剂; 改性; 1,4-丁炔二醇; 选择性加氢; 1,4-丁烯二醇

中图分类号: O643.36; TQ223.162 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 03-0640-09

## Selective hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol to 1,4-butanediol: Pd/ZrO<sub>2</sub> catalyst and alkali metals modification

ZHOU Gang<sup>1</sup>, TAN Pinghua<sup>2</sup>, WU Pan<sup>1</sup>, HE Jian<sup>1</sup>, JIANG Wei<sup>1</sup>,  
LIU Changjun<sup>1\*</sup>, LIANG Bin<sup>1,3</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, Sichuan, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; 3. Institute of New Energy and Low-Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu 610207, Sichuan, China)

**Abstract:** Pd/ZrO<sub>2</sub> and alkali metals (M) modified Pd/M/ZrO<sub>2</sub> catalysts were prepared by incipient-wetness impregnation with ZrO<sub>2</sub> obtained from Zr(OH)<sub>4</sub> calcination as support, and characterized by XRD, BET, TEM and HRTEM, CO<sub>2</sub>-TPD, XPS. The activity, selectivity and stability of the catalysts in the selective hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol (BYD) to 1,4-butanediol (BED) were evaluated, and the influence of reaction atmosphere and alkali metals modification on the activity and stability of the catalysts were analyzed. The results showed that under 50 °C and 2.40 MPa H<sub>2</sub> pressure, 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> (1.0% being the mass fraction of Pd) exhibited high catalytic activity of 0.048 mol<sub>BYD</sub>/(g<sub>Pd</sub>·s), and BED selectivity of 91.2% with complete conversion of BYD. The introduction of ammonia into the reaction mixture inhibited the hydrogenation activity and improved the BED selectivity to 95.6% with complete conversion of BYD. Modification of Pd/ZrO<sub>2</sub> with alkali metals (Li, Na, K, Rb, Cs) improved the selectivity of BED with Rb the most effective modifier showing BED selectivity up to 94.1%.

**Key words:** Pd/ZrO<sub>2</sub> catalyst; modification; 1,4-butyne-1,3-diol; selective hydrogenation; 1,4-butanediol

1,4-丁烯二醇(BED)是一种重要的有机化学品,在硫丹、维生素A和B<sub>6</sub>等精细化学品生产以及皮革、造纸、烟草和电镀等行业均有应用<sup>[1-3]</sup>。1,4-丁炔二醇(BYD)选择性加氢是目前工业上生产BED的主要途径<sup>[4]</sup>,BED进一步加氢则得1,4-丁二醇(BDO)<sup>[5-6]</sup>,同时还可能生成 $\gamma$ -羟基丁醛、正丁醛、正丁醇(*n*-BOL)、叔丁醇和缩醛等副产物<sup>[7-8]</sup>。由于BYD、BED和BDO的沸点非常接近,分别为238、235和230℃,导致BED的分离纯化较为困难。因此,催化剂的选择性对该路线至关重要,在高1,4-丁炔二醇转化率条件下,提高1,4-丁烯二醇的选择性,能够提升该工艺的技术经济性。

以碳酸钙为载体负载质量分数为5%的Pd,经Pb或喹啉毒化后得到的林德拉(Lindlar)催化剂,对炔键部分加氢的选择性较高,是目前炔烃选择性加氢制烯烃的典型催化剂<sup>[9-10]</sup>。Lindlar催化剂虽然选择性很高,但Pb和喹啉的毒化作用使其催化活性降低,且Pb和喹啉对人体和环境有害<sup>[11-13]</sup>,所得产品不能用于医药领域。此外,碳酸钙载体不易成型,容易粉化,导致催化剂流失较大。因此,开发绿色、高效的炔选择性加氢催化剂,极具应用前景。

BERGUERAND等<sup>[14]</sup>研究了氧化物载体对负载型Pd催化剂的BYD选择性加氢活性和BED选择性的影响,发现ZnO为载体时,在高BYD转化率下具有高的BED选择性。并认为碱性载体可以增大金属活性中心的电子云密度,促进BED的快速解吸,从而提高其选择性,但催化活性不高;然而,在反应活性上,由于酸性载体吸收Pd纳米粒子的电子,形成缺电子的Pd离子更容易配位富电子的碳碳三键,使酸性载体(如SiO<sub>2</sub>)上的催化活性是碱性氧化物(如MgO)的10倍。因此,如何在高活性催化剂上同时获得BYD的高转化率和BED的高选择性,极具挑战。

ZrO<sub>2</sub>耐磨性好、稳定性高、比表面积较大,且同时具有Lewis酸中心和Lewis碱中心,因此常用作催化剂载体,特别是在加氢领域也表现出了优异的性能<sup>[15-16]</sup>。VELU等<sup>[17]</sup>发现,Pd/ZrO<sub>2</sub>对苯酚选择性加氢制环己酮具有较高的活性,环己酮的选择性高达90%。但ZrO<sub>2</sub>同时具有的Lewis酸中心和Lewis碱中心并不利于获得高的BED选择性。TELKAR等<sup>[18]</sup>发现,Cs改性能显著提升Pt/CaCO<sub>3</sub>对BED的选择性。LI等<sup>[19]</sup>用席夫碱改性的SiO<sub>2</sub>制备了Pd负载质量分数为1.0%的1.0%Pd-SiO<sub>2</sub>-Schiff催化剂,在50℃、2MPaH<sub>2</sub>下反应4h,BYD转化率为95.2%,BED选择性为100%。可见,通过碱金属或碱性物质改性,能够调变氧化物负载Pd催化剂的活性和对BED的选择性。

本文拟通过焙烧Zr(OH)<sub>2</sub>来制备具有较大比表面积的ZrO<sub>2</sub>载体,通过碱金属对ZrO<sub>2</sub>进行改性,进而制备碱金属改性的Pd/ZrO<sub>2</sub>催化剂,并考察其在BYD选择性加氢反应中的催化性能。探讨碱金属改性对Pd/ZrO<sub>2</sub>结构、性质以及催化活性的影响,优化催化剂和反应组成,为开发环境友好的BYD选择性加氢绿色新工艺提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1,4-丁炔二醇(质量分数为98%)、1,4-丁烯二醇(质量分数为97%)、氯化钡(质量分数为99%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;1,4-丁二醇、正丁醇、氨水、一水合氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、分析纯,成都市科隆化学品有限公司;1,3-丙二醇,分析纯,天津市光复精细化工研究所;无水乙醇(分析纯)、氢氧化铷(质量分数为99%),氢氧化铯(质量分数为50%的水溶液),上海泰坦科技股份有限公司;Zr(OH)<sub>4</sub>,工业级,湖北巨胜科技有限公司;碳酸钙(质量分数为98%),拓亿新材料广州有限公司;N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>(体积分数99.999%),四川侨源气体股份有限公司。

500 mL高压反应釜,威海汇鑫化工机械有限公司;GC9790Ⅱ气相色谱仪,浙江福立分析仪器有限公司;Vortex-Genie 2涡旋振荡器,美国Scientific Industries公司;MiniFlex 600型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;3Flex型氮气物理吸附-脱附仪、Auto Chem Ⅱ 2920自动程序升温化学吸附仪,美国Micromeritics仪器公司;JSM 7610F型扫描电子显微镜、JEM-F200型透射电子显微镜,日本电子株式会社;Thermo Kalpha型X射线光电子能谱仪,美国Thermo Scientific公司。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 Pd/ZrO<sub>2</sub>和Pd/CaCO<sub>3</sub>催化剂的制备

通过等体积浸渍法<sup>[20]</sup>分别制备了Pd/ZrO<sub>2</sub>和Pd/CaCO<sub>3</sub>催化剂。首先,取一定量的Zr(OH)<sub>4</sub>于带盖的坩埚中,以5℃/min的速率升温至550℃焙烧3h,制得ZrO<sub>2</sub>载体。CaCO<sub>3</sub>载体在使用前也经5℃/min的速率升温至500℃焙烧3h。焙烧后的ZrO<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>的吸水率分别为37.5%和68.0%。取焙烧后的ZrO<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>各2.00g,根据吸水率和Pd负载质量分数,分别计算所需PdCl<sub>2</sub>和去离子水的质量,并配制相应的PdCl<sub>2</sub>溶液。将配制的PdCl<sub>2</sub>溶液分别滴加到相应的载体上,并通过涡旋振荡器进行充分混合,以确保浸渍均匀、充分。所得样品在室温下静置12h,再在120和500℃下分别干燥和焙烧3h,

即得相应的  $x\%$  Pd/ZrO<sub>2</sub> 和  $x\%$  Pd/CaCO<sub>3</sub> 催化剂前躯体 ( $x\%$  为 Pd 的质量分数)。所得前躯体在管式炉中 300 °C 下经 H<sub>2</sub> 还原 3 h, 即得  $x\%$  Pd/ZrO<sub>2</sub> 和  $x\%$  Pd/CaCO<sub>3</sub> 催化剂, 并在 H<sub>2</sub> 气氛下冷却至室温备用。

### 1.2.2 Pd/M/ZrO<sub>2</sub> 的制备

碱金属改性 ZrO<sub>2</sub> 载体的制备方法与文献[21]一致。称取一定量的 MOH (M = Li、Na、K、Rb、Cs) 溶于 5 mL 去离子水中, 再加入 2.00 g ZrO<sub>2</sub> 粉末, 搅拌浸渍 10 min, 经水浴蒸干。所得样品经 120 °C 干燥 3 h 后, 再在马弗炉中 500 °C 下焙烧 3 h。焙烧后的样品依次经 0.1 mol/L 盐酸和去离子水洗涤至中性。离心、过滤分离, 所得固体再经 120 °C 干燥 3 h, 即得碱金属改性的  $y\%$  M/ZrO<sub>2</sub> 载体 ( $y\%$  为碱金属的质量分数)。以  $y\%$  M/ZrO<sub>2</sub> 为载体, 制备  $x\%$  Pd/ $y\%$  M/ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 方法同 1.2.1 节。

### 1.3 结构表征

XRD 测试: 采用 Cu 靶为射线源 ( $\lambda = 0.15418$  nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 步长 0.01°, 扫描速率 10 (°)/min, 扫描范围为 10°~80°。

N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附测试: 在 120 °C 下真空脱气 8 h, 比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法得到, 孔体积和孔径分布数据由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法得到<sup>[9]</sup>。

CO<sub>2</sub>-TPD 测试: 以 10 °C/min 的速率从室温程序升温至 300 °C 干燥预处理, He 气流吹扫 1 h, 冷却至 50 °C, 通入体积分数为 10% 的 CO<sub>2</sub>/He 混合气 1 h 至饱和, 切换 He 气流吹扫 1 h 以除去表面弱的物理吸附 CO<sub>2</sub>, 最后在 He 气流下以 10 °C/min 升至 800 °C 脱附, 用热导检测器 (TCD) 检测脱出气体。

XPS 测试: 真空度为  $5 \times 10^{-5}$  Pa, 所有元素的结合能均使用污染碳的 C 1s (284.8 eV) 进行校正。

### 1.4 活性评价

BYD 的选择性加氢反应在 500 mL 高压反应釜中进行。首先, 分别称取 0.20 g 催化剂和 150 mL 质量分数为 20% 的 BYD 水溶液放入反应釜中, 迅速将反应釜封闭装配好后, 依次分别用 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 置换釜内气体 3 次, 待反应釜加热至所需温度 (50 °C) 后, 再将 H<sub>2</sub> 升至规定压力 (2.40 MPa), 并启动搅拌开始反应。记录 H<sub>2</sub> 压力随反应时间的变化, 并计算 H<sub>2</sub> 消耗量和消耗速率, 当釜内压力 < 2.35 MPa 时, 则打开 H<sub>2</sub> 进气阀补充 H<sub>2</sub> 压力至 2.40 MPa。反应过程中通过取样阀间歇取液体样品 1 mL, 用于反应液组成定量分析。

反应产物和原料均通过一台配备氢火焰离子化检测器 (FID) 和 FFAP 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm, 兰州中科凯迪化工新技术有限公司) 的气相色谱仪, 以 1,3-丙二醇为内标物进行分析。BYD

的转化率和各产物的选择性分别按式 (1) 和 (2) 进行计算:

$$x / \% = \frac{\sum_i c_i}{c + \sum_i c_i} \quad (1)$$

$$S_i / \% = \frac{c_i}{\sum_i c_i} \quad (2)$$

式中:  $x$  为 BYD 的转化率, %;  $c$  为 BYD 的浓度, mol/L;  $S_i$  为物质  $i$  的选择性, %;  $c_i$  为物质  $i$  的浓度, mol/L;  $i$  为 BED、BDO、 $n$ -BOL 及其他产物。催化剂的加氢反应速率, 单位为 mol<sub>BYD</sub>/(g<sub>Pd</sub>·s), 在 BYD 转化率 80% 之前, 加氢反应速率对 BYD 浓度呈零级, 加氢反应速率由转化率达 80% 之前 BYD 浓度随时间的变化所确定<sup>[14,22]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

ZrO<sub>2</sub>、1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 及 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图见图 1。

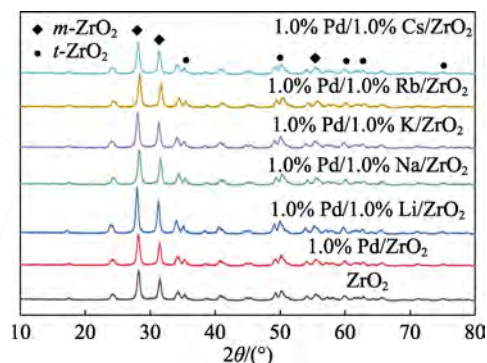


图 1 ZrO<sub>2</sub>、1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 及 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of ZrO<sub>2</sub>, 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> and 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> catalysts

从图 1 可以发现, 所有样品在  $2\theta = 28.2^\circ$ 、 $31.5^\circ$  和  $55.9^\circ$  处均存在特征衍射峰, 表明存在单斜晶型的 ZrO<sub>2</sub> ( $m$ -ZrO<sub>2</sub>), 3 个衍射峰分别对应  $m$ -ZrO<sub>2</sub> 的 ( $-111$ )、(111) 和 (130) 晶面,  $2\theta = 35.3^\circ$ 、 $50.6^\circ$ 、 $60.1^\circ$ 、 $63.0^\circ$  和  $74.7^\circ$  处的衍射峰表明还存在四方晶型的 ZrO<sub>2</sub> ( $t$ -ZrO<sub>2</sub>), 5 个衍射峰分别对应  $t$ -ZrO<sub>2</sub> 的 (200)、( $-122$ )、( $-302$ )、(311) 和 (400) 晶面 (JCPDS No. 86-1449)<sup>[23]</sup>。这表明 Zr(OH)<sub>4</sub> 焙烧得到的 ZrO<sub>2</sub> 为单斜晶型和四方晶型的混合物。掺杂碱金属对 ZrO<sub>2</sub> 的晶体结构未见显著影响, 同时也未在  $x\%$  Pd/ZrO<sub>2</sub> 和  $x\%$  Pd/ $y\%$  M/ZrO<sub>2</sub> 样品上观察到显著的 Pd 衍射峰和碱

金属盐或氢氧化物的衍射峰。

2.1.2 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附分析

通过 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附技术对 ZrO<sub>2</sub>、1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 和 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 的比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ )、孔容 ( $V$ ) 和平均孔径 ( $D$ ) 进行了表征, 结果如图 2 所示, 具体数据见表 1。

从图 2 可知, ZrO<sub>2</sub> 载体及其负载的 Pd 催化剂均为 IV 型吸附等温线, 表明通过 Zr(OH)<sub>4</sub> 煅烧得到的 ZrO<sub>2</sub> 具有介孔结构<sup>[23]</sup>。由表 1 可知, ZrO<sub>2</sub> 比表面积为 32.64 m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.15 cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径为 13.30 nm。负载 1.0% 的 Pd 和除碱金属 Li 之外的其他碱金属改性, 并未对其比表面积产生显著影响, 而 Li 掺杂可能使 ZrO<sub>2</sub> 载体的结晶度增加, 进而使孔径增大, 比表面积降低<sup>[24]</sup>。

表 1 催化剂及 ZrO<sub>2</sub> 载体的比表面积、孔容和孔径  
Table 1 Surface of area, pore volume and pore size of the catalysts and ZrO<sub>2</sub> support

催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V/(\text{cm}^3/\text{g})$	$D/\text{nm}$
ZrO <sub>2</sub>	32.64	0.15	13.30
1.0% Pd/ZrO <sub>2</sub>	33.95	0.13	13.10
1.0% Pd/1.0% Li/ZrO <sub>2</sub>	23.75	0.13	21.88
1.0% Pd/1.0% Na/ZrO <sub>2</sub>	32.02	0.14	15.84
1.0% Pd/1.0% K/ZrO <sub>2</sub>	32.21	0.14	16.09
1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO <sub>2</sub>	31.69	0.14	15.90
1.0% Pd/1.0% Cs/ZrO <sub>2</sub>	31.49	0.14	15.98

2.1.3 TEM 与 HRTEM 分析

1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 及 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM、HRTEM、粒径分布及元素映射图见图 3。

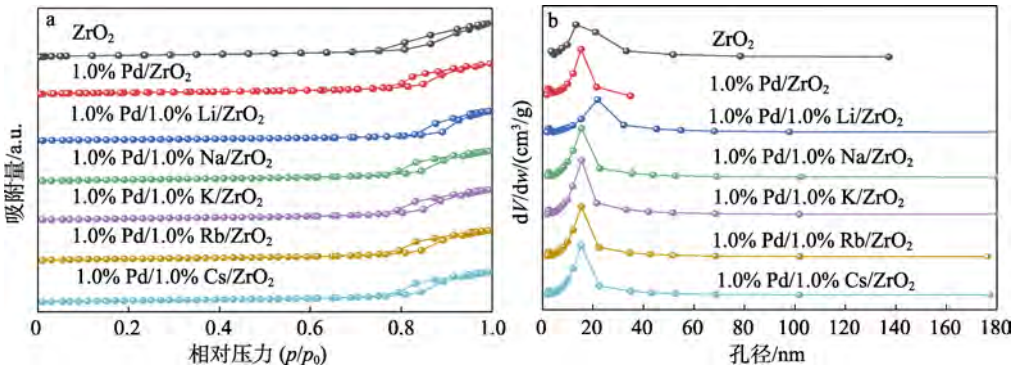
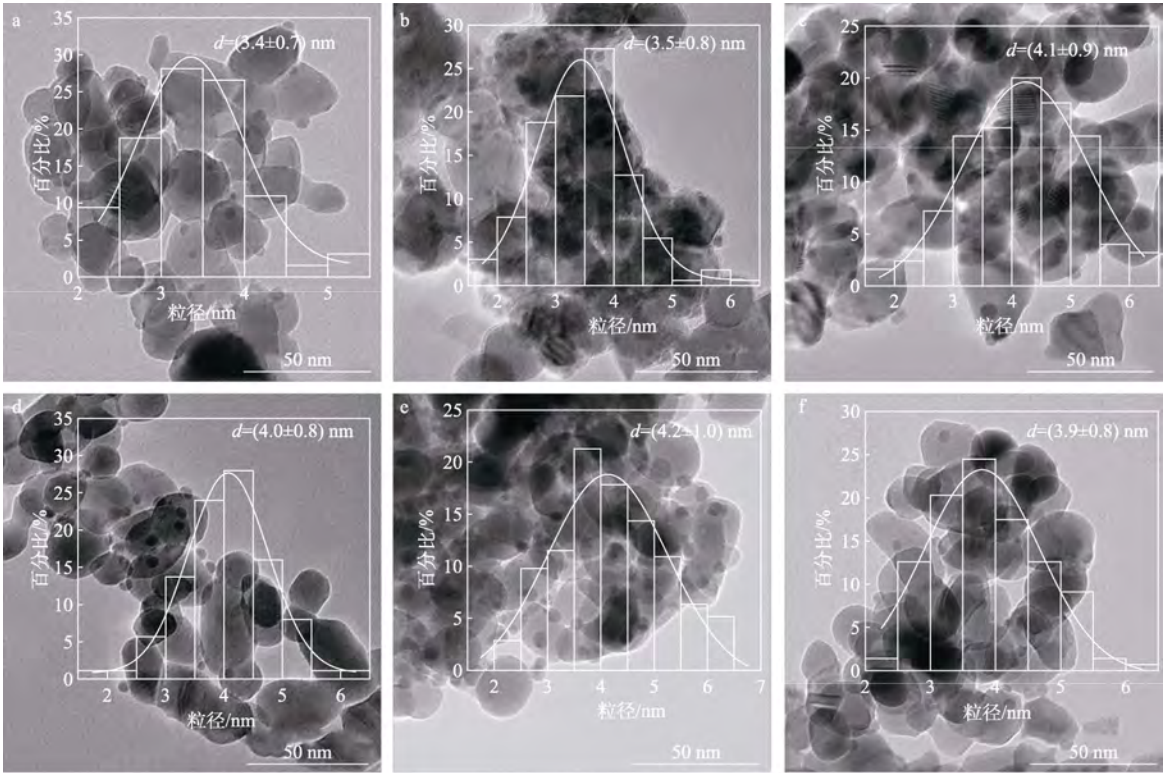


图 2 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 和 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)  
Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> and 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> catalysts



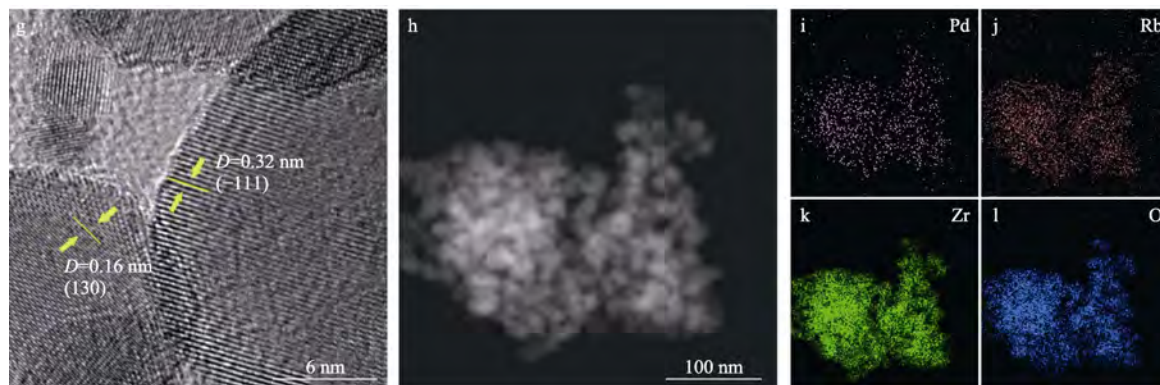


图 3 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 及 Li、Na、K、Rb 和 Cs 改性后的 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 的 TEM 及粒径分布图 (a~f); 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 的 HRTEM 图 (g); 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 的元素映射图 (h~l)

Fig. 3 TEM images and particle size distribution of 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> and 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> modified by Li, Na, K, Rb and Cs(a~f); HRTEM image of 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> (g); Elemental mapping of 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> (h~l)

通过 TEM 图, 统计分析了各催化剂 Pd 粒子的粒径 (Pd 粒子数均>150), 结果如图 3a~f 所示。由图 3a~f 可知, 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 的 Pd 粒子的平均粒径约为 3.4 nm, 而碱金属改性的载体上 Pd 粒子的平均粒径均在 4.0 nm 左右, 略大于未改性的 ZrO<sub>2</sub> 上 Pd 粒子的平均直径。由图 3g 可知, 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 具有明显的点阵条纹, 条纹间距为 0.16 和 0.32 nm, 分别对应于 ZrO<sub>2</sub> 单斜晶型的(130)和(-111)晶面。元素分布图 (图 3h~l) 也表明, Pd、Rb 在 ZrO<sub>2</sub> 载体上分布均匀。

#### 2.1.4 CO<sub>2</sub>-TPD 分析

以 CO<sub>2</sub> 为探针分子, 采用程序升温脱附 (TPD) 测定了 ZrO<sub>2</sub> 载体和碱金属掺杂 ZrO<sub>2</sub> 载体的表面碱性, 结果如图 4 所示。

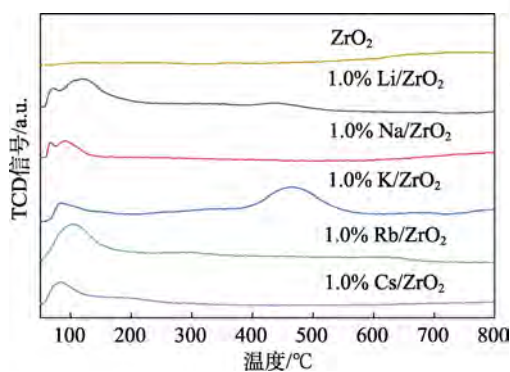


图 4 ZrO<sub>2</sub> 及 1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱图

Fig. 4 CO<sub>2</sub>-TPD profiles of ZrO<sub>2</sub> and 1.0% M/ZrO<sub>2</sub>

从图 4 可以发现, 由 Zr(OH)<sub>4</sub> 煅烧而得的 ZrO<sub>2</sub> 载体碱性弱、碱量低, 碱金属掺杂改性成功地在 ZrO<sub>2</sub> 表面引入了以弱碱性位为主的碱性位点。其中, K 改性后的 ZrO<sub>2</sub> 表面还在 400~600 °C 范围内出现显著的中强碱性位点。

#### 2.1.5 XPS 分析

通过 XPS 对 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 和 1.0% Pd/1.0%

M/ZrO<sub>2</sub> 上元素价态以及 Pd 的电子特征进行了表征, 结果如图 5 所示。

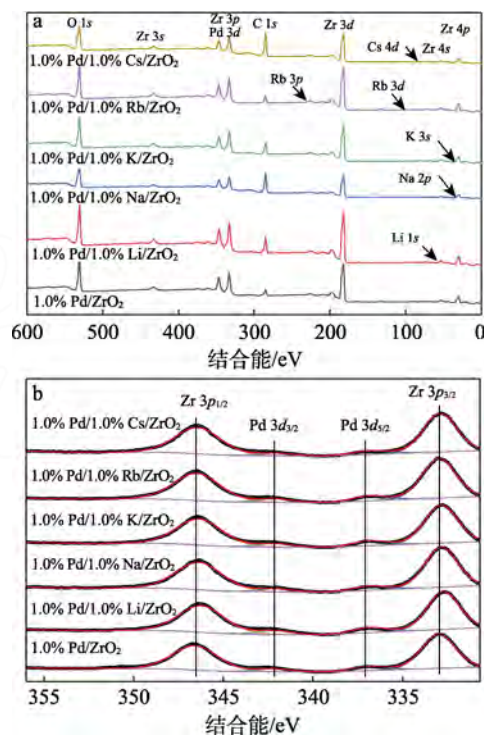


图 5 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 和 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 全谱 (a)、Pd 3d 谱和 Zr 3p 谱 (b)

Fig. 5 XPS spectra of survey (a), Pd 3d and Zr 3p (b) for 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> and 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> catalysts

由图 5a 可见, ZrO<sub>2</sub> 载体上存在 O、Zr、Pd 和相应的碱金属元素, 进一步表明已将碱金属成功地引入到 ZrO<sub>2</sub> 载体上。其中, Zr 3p 和 Pd 3d 的结合能位置有一定重叠。图 5b 为各催化剂的 Zr 3p 和 Pd 3d 谱, 结合能数据通过 C 1s 峰进行了校正, 并拟合得到了 Zr 3p<sub>3/2</sub>、Zr 3p<sub>1/2</sub>、Pd 3d<sub>5/2</sub> 和 Pd 3d<sub>3/2</sub> 的结合能, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 上 Zr 3p<sub>3/2</sub> 和 Zr 3p<sub>1/2</sub> 的结合能为分别为 333.02 和

346.57 eV, Pd 3d<sub>5/2</sub> 和 Pd 3d<sub>3/2</sub> 的结合能分别为 336.91 和 342.17 eV, 与文献[25-26]报道一致。在碱金属 Li、Na、K、Rb 和 Cs 改性的 ZrO<sub>2</sub> 载体上, Pd 3d<sub>5/2</sub> 和 Pd 3d<sub>3/2</sub> 的结合能均向低结合能方向偏移, 表明 Pd 对其 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub> 电子的束缚能力减弱, Pd 同碱金属改性的 ZrO<sub>2</sub> 载体之间存在的强相互作用, 使 Pd 的电子密度增加, 并且偏移量随着碱金属原子序数的增加而略有增加。

表2 催化剂的 Zr 3p 和 Pd 3d 特征峰的结合能

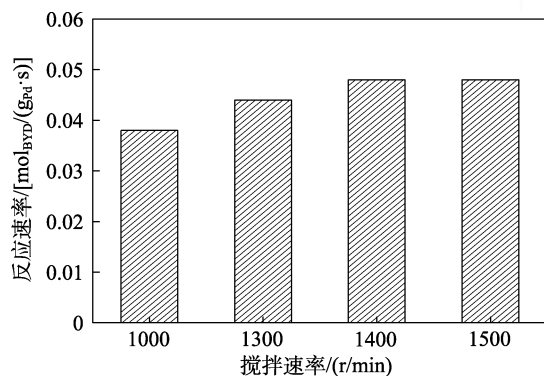
Table 2 Binding energies of characteristic peaks of Zr 3p and Pd 3d of catalysts

催化剂	结合能/eV			
	Zr 3p <sub>1/2</sub>	Pd 3d <sub>3/2</sub>	Pd 3d <sub>5/2</sub>	Zr 3p <sub>3/2</sub>
1.0% Pd/ZrO <sub>2</sub>	346.57	342.17	336.91	333.02
1.0% Pd/1.0% Li/ZrO <sub>2</sub>	346.22	342.13	336.87	332.75
1.0% Pd/1.0% Na/ZrO <sub>2</sub>	346.34	342.09	336.83	332.87
1.0% Pd/1.0% K/ZrO <sub>2</sub>	346.34	342.08	336.82	332.87
1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO <sub>2</sub>	346.47	342.07	336.81	333.00
1.0% Pd/1.0% Cs/ZrO <sub>2</sub>	346.42	342.06	336.80	332.93

## 2.2 加氢活性测试

### 2.2.1 Pd/ZrO<sub>2</sub> 选择性加氢催化活性

首先, 按照文献[3]在 50 °C、2.40 MPa H<sub>2</sub> 下对 ZrO<sub>2</sub> 载体的 BYD 加氢活性进行了测试。结果表明, ZrO<sub>2</sub> 载体本身不具有 BYD 催化加氢活性。然后, 以 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 为催化剂, 考察了搅拌速率对 BYD 加氢反应速率的影响, 结果见图 6。



注: 反应温度 50 °C、反应压力 2.40 MPa、BYD 初始浓度 2.25 mol/L、催化剂 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 用量 0.20 g、总体积 150 mL。

图6 搅拌速率对 BYD 加氢反应速率的影响

Fig. 6 Effect of stirring speed on hydrogenation reaction rate of BYD

由图 6 可知, 当搅拌速率 ≥ 1400 r/min 时, BYD 反应速率几乎不变, 表明在该转速下可以忽略 H<sub>2</sub> 外扩散对反应速率的影响。

在消除外扩散影响的条件下, 考察了氨及其用量对 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 催化 BYD 选择性加氢反应的影响, 结果如表 3 所示。

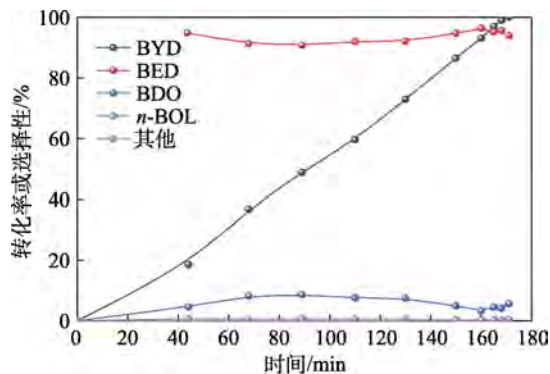
响, 结果如表 3 所示。

表3 氨及其浓度对 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 催化加氢性能的影响Table 3 Effects of ammonia and its concentration on catalytic hydrogenation performance of 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub>

氨浓度/(mol/m <sup>3</sup> )	t/min	X <sub>BYD</sub> /%	S <sub>BED</sub> /%	S <sub>BDO</sub> /%	S <sub>n-BOL</sub> /%	S <sub>其他</sub> /%
0	61	99.7	91.2	5.9	1.8	1.1
9	91	96.8	93.0	6.2	0.1	0.8
18	143	99.6	94.4	5.1	0	0.5
27	168	99.0	95.6	4.1	0	0.3
54	224	100.0	95.4	4.2	0	0.4

注: 反应温度 50 °C、反应压力 2.40 MPa、BYD 初始浓度 2.25 mol/L、催化剂 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 用量 0.20 g、搅拌速率 1400 r/min、总体积 150 mL。

由表 3 可知, 在无氨的条件下, BYD 接近完全转化时, BED 选择性为 91.2%, BDO、n-BOL 以及其他副产物的选择性分别为 5.9%、1.8% 和 1.1%, BYD 反应速率为 0.048 mol<sub>BYD</sub>/(g<sub>Pd</sub>·s)。其加氢反应速率和 BED 选择性均高于 BERGUERAND 等<sup>[4]</sup>以 BED 为溶剂进行 BYD 加氢的结果。此外, 当在反应体系中引入少量的氨后, 在 BYD 接近完全转化时, BED 的选择性得到显著提高, 当氨浓度从 0 mol/m<sup>3</sup> 增加到 27 mol/m<sup>3</sup> 时, BED 的选择性从 91.2% 提高到 95.6%, BDO 和 n-BOL 副产物得到有效抑制, 其他副产物选择性从 1.1% 降至 0.3%, 当进一步提高氨的浓度至 54 mol/m<sup>3</sup> 时, BED 选择性为 95.4%。虽然氨的加入能够显著提高 BED 的选择性, 但同时也会使催化剂加氢反应速率有所降低。当氨浓度从 0 mol/m<sup>3</sup> 增至 27 mol/m<sup>3</sup> 时, BYD 的反应速率从 0.048 mol<sub>BYD</sub>/(g<sub>Pd</sub>·s) 降至 0.016 mol<sub>BYD</sub>/(g<sub>Pd</sub>·s), 当氨浓度增至 54 mol/m<sup>3</sup> 时, BYD 的反应速率降至 0.012 mol<sub>BYD</sub>/(g<sub>Pd</sub>·s), 可见 BED 选择性的提升以牺牲部分催化活性为代价。



注: 反应温度 50 °C、反应压力 2.40 MPa、BYD 初始浓度 2.25 mol/L、催化剂 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 用量 0.20 g、搅拌速率 1400 r/min、总体积 150 mL。

图7 BYD 的转化率和产物选择性随时间的变化

Fig. 7 Change of BYD conversion and product selectivity with time

综上所述,最适宜的氨浓度为  $27 \text{ mol/m}^3$ ,在此氨浓度下,BYD 的转化率和产物的选择性随时间的变化规律如图 7 所示。

由图 7 可知,BYD 未达完全转化前,BED 的选择性一直保持 95.0%左右。氨的引入一方面增大了溶液的 pH,当氨的浓度由  $9 \text{ mol/m}^3$  增至  $54 \text{ mol/m}^3$  时,BYD 水溶液的 pH 由 3.30 增至 10.41,这对丁炔二醇在水溶液中的存在状态产生影响;另一方面,氨作为供电子配体对 Pd 粒子的缺陷位有配位作用,改变了 Pd 原子的缺电子性,促进其表面吸附的部分加氢产物,如卡宾类吸附中间体的脱附,提高了 BED 的选择性<sup>[7]</sup>。

#### 2.2.1 碱金属改性 Pd/ZrO<sub>2</sub> 选择性加氢活性

考察了 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 催化剂对 BYD 选择性加氢性能,结果见表 4。

由表 4 可知,碱金属改性的催化剂比未改性的 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 具有更高的 BED 选择性。在 BYD 转化率为 60%左右时,碱金属改性的催化剂对 BED 的选择性(93.5%)均高于 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub>,表明碱金属改性能够有效抑制 BED 的进一步加氢,提高其选择性。碱金属改性使 Pd 的电子云密度增加,对含不饱和碳碳键化合物的吸附减弱,在 BYD 和 BED 的竞争吸附中 BYD 占优,从而有利于部分加氢的目标产物 BED 从催化剂表面迅速脱附,避免了深度加氢,使其选择性提高。并且这种影响随着碱金属原子序数的增大呈增大的趋势,这也与 XPS 表征反映出来的趋势一致。然而,随着碱金属的碱性的增强,BYD 加氢反应速

率逐渐降低,由未改性时的  $0.048 \text{ mol}_{\text{BYD}}/(\text{g}_{\text{Pd}}\cdot\text{s})$  降至 Cs 改性后的  $0.029 \text{ mol}_{\text{BYD}}/(\text{g}_{\text{Pd}}\cdot\text{s})$ 。这可能是因为 Pd 纳米粒子的粒径增大,导致 Pd 的分散度降低,可利用的活性位点减少,导致催化活性的下降,使 BYD 的反应速率减小。

表 4 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 和 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 对 BYD 的催化加氢性能

Table 4 Catalytic performance of 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> and 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> in BYD hydrogenation

催化剂	t/min	$X_{\text{BYD}}/\%$	$S_{\text{BED}}/\%$	$S_{\text{BDO}}/\%$	$S_{n\text{-BOL}}/\%$	$S_{\text{其他}}/\%$
1.0% Pd/ZrO <sub>2</sub>	39	58.5	91.5	5.7	1.7	1.1
1.0% Pd/1.0% Li/ZrO <sub>2</sub>	46	60.6	93.5	4.2	1.0	1.4
1.0% Pd/1.0% Na/ZrO <sub>2</sub>	53	63.7	93.8	3.7	1.7	0.8
1.0% Pd/1.0% K/ZrO <sub>2</sub>	52	59.0	93.6	4.7	0.6	1.1
1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO <sub>2</sub>	63	63.0	94.6	3.5	1.2	0.7
1.0% Pd/1.0% Cs/ZrO <sub>2</sub>	68	59.3	95.3	3.1	1.0	0.6

注:反应温度 50 ℃、反应压力 2.40 MPa、BYD 初始浓度 2.25 mol/L、催化剂用量 0.20 g、搅拌速率 1400 r/min、总体积 150 mL。

当 BYD 接近完全转化时( $\geq 99.0\%$ ),碱金属改性的 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub> 催化剂和其他负载型催化剂的催化加氢性能如表 5 所示。由表 5 可知,BED 的选择性比转化率为 60%左右时均有所下降,进一步加氢产物 BDO、n-BOL 以及其他副产物的选择性均有所增加。其中,1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 在 BYD 接近完全转化时,BED 的选择性达 94.1%。

表 5 1.0% Pd/1.0% M/ZrO<sub>2</sub><sup>①</sup> 和其他负载型催化剂的催化加氢性能

Table 5 Catalytic hydrogenation performance of 1.0% Pd/ 1.0% M/ZrO<sub>2</sub><sup>①</sup> and other supported catalysts

催化剂	反应速率/ [ $\text{mol}_{\text{BYD}}/(\text{g}_{\text{Pd}}\cdot\text{s})$ ]	t/min	$X_{\text{BYD}}/\%$	$S_{\text{BED}}/\%$	$S_{\text{BDO}}/\%$	$S_{n\text{-BOL}}/\%$	$S_{\text{其他}}/\%$	参考文献
1.0% Pd/1.0% Li/ZrO <sub>2</sub>	0.044	69	99.2	89.8	7.0	1.5	1.7	本文
1.0% Pd/1.0% Na/ZrO <sub>2</sub>	0.040	72	99.0	92.1	4.8	2.1	1.0	本文
1.0% Pd/1.0% K/ZrO <sub>2</sub>	0.037	79	99.4	92.7	5.0	0.9	1.4	本文
1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO <sub>2</sub>	0.033	88	99.0	94.1	3.5	1.5	0.8	本文
1.0% Pd/1.0% Cs/ZrO <sub>2</sub>	0.029	101	99.8	90.8	6.2	1.9	1.2	本文
1.0% Pd/CaCO <sub>3</sub> <sup>①</sup>	0.027	105	100.0	95.6	3.9	0.1	0.4	本文
1.0% Pd/CaCO <sub>3</sub> <sup>②</sup>	0.017	166	99.9	96.6	3.0	0	0.4	本文
Pd/CaCO <sub>3</sub> (Lindlar)	0.005	—	> 99.0	92.5	—	—	—	[14]
PdZn <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.005	—	91.0	86.0	—	—	—	[27]
Pd@MIL-101(Cr)	—	—	100.0	93.2	—	—	—	[28]
Pd/CNTs	—	—	100.0	93.0	—	—	—	[29]
商业 Pd/C	—	—	100.0	70.0	—	—	—	[29]

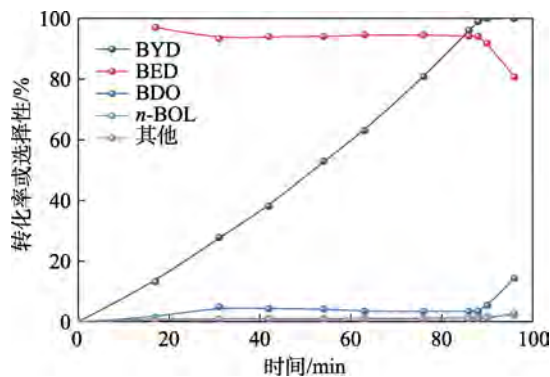
①反应温度 50 ℃、反应压力 2.40 MPa、BYD 初始浓度 2.25 mol/L、催化剂用量 0.20 g、搅拌速率 1400 r/min、总体积 150 mL;

②氨的浓度:  $27 \text{ mol/m}^3$ 。

1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 上 BYD 转化率和产物选择性随时间变化如图 8 所示。

由图 8 可知,在 BYD 转化率达到 100%前,1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 BED 选择性保持在 94.0%

左右, 与 1.0% Pd/CaCO<sub>3</sub> 相当, 但反应速率更高。而在加氢的条件下 1.0% Pd/CaCO<sub>3</sub> 的加氢反应速率仅 0.017 mol<sub>BYD</sub>/(g<sub>Pd</sub>·s), 约为 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 的 50%。与表 5 中的文献比较发现, 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 的加氢反应速率和选择性均显著优于 Pd/CaCO<sub>3</sub> (Lindlar)、PdZn<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd@MIL-101(Cr)、Pd/CNTs 和商业 Pd/C 等催化剂。



注: 反应温度 50 °C、反应压力 2.40 MPa、BYD 初始浓度 2.25 mol/L、催化剂 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 用量 0.20 g、搅拌速率 1400 r/min、总体积 150 mL

图 8 BYD 转化率和产物选择性随时间的变化

Fig. 8 Change of BYD conversion and product selectivity with time

进一步考察了 Rb 和 Cs 质量分数对催化剂加氢性能的影响, 结果如表 6 所示。

表 6 Rb 和 Cs 质量分数对催化剂催化 BYD 加氢性能的影响

Table 6 Effects of mass fraction of Rb and Cs on hydrogenation performance of BYD over catalysts

催化剂	t/min	X <sub>BYD</sub> /%	S <sub>BED</sub> /%	S <sub>BDO</sub> /%	S <sub>n-BOL</sub> /%	S <sub>其他</sub> /%
1.0% Pd/0.1% Rb/ZrO <sub>2</sub>	46	62.8	93.0	5.2	1.0	0.8
1.0% Pd/0.5% Rb/ZrO <sub>2</sub>	52	54.5	93.6	4.4	1.1	0.9
1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO <sub>2</sub>	63	63.0	94.6	3.5	1.2	0.7
1.0% Pd/2.0% Rb/ZrO <sub>2</sub>	80	72.9	93.7	4.6	0.8	0.9
1.0% Pd/0.5% Cs/ZrO <sub>2</sub>	72	64.5	95.1	3.2	1.1	0.7
1.0% Pd/1.0% Cs/ZrO <sub>2</sub>	68	59.3	95.3	3.1	1.0	0.6
1.0% Pd/2.0% Cs/ZrO <sub>2</sub>	81	71.6	95.7	3.0	0.6	0.6
1.0% Pd/5.0% Cs/ZrO <sub>2</sub>	75	65.9	95.2	2.8	1.4	0.7

注: 反应温度 50 °C、反应压力 2.40 MPa、BYD 初始浓度 2.25 mol/L、催化剂用量 0.20 g、搅拌速率 1400 r/min、总体积 150 mL。

由表 6 可知, 当 Rb 质量分数从 0.1% 增至 1.0%, BYD 的转化率变化不大, 约 60% 左右, 而 BED 的选择性从 93.0% 增至 94.6%; 当 Cs 质量分数从 0.5% 至 2.0% 时, BED 的选择性也略有增加; 但进一步提高碱金属的负载量时, BED 的选择性并未提高, 这可能与 Pd 粒子与 ZrO<sub>2</sub> 表面碱金属的作用几率有关。

从表 6 还可以发现, BYD 完全转化所需的时间随着 Rb 和 Cs 质量分数的增加而增加, 表明其催化活性随之降低。在高 BYD 转化率下, Rb 和 Cs 改性催化剂对 BYD 催化加氢的影响如表 7 所示。由表 7 可知, BED 的选择性在 BYD 高转化率下比在低转化率均有所降低, 可能是进一步加氢所致, 但不同 Rb 和 Cs 质量分数的催化剂, 其活性无明显差异。

表 7 高 BYD 转化率下不同质量分数的 Rb 和 Cs 改性 ZrO<sub>2</sub> 负载 Pd 对催化加氢的影响

Table 7 Effect of different mass fraction of Rb and Cs modified ZrO<sub>2</sub> supported Pd on catalytic hydrogenation at high conversion rate of BYD

催化剂	t/min	X <sub>BYD</sub> /%	S <sub>BED</sub> /%	S <sub>BDO</sub> /%	S <sub>n-BOL</sub> /%	S <sub>其他</sub> /%
1.0% Pd/0.1% Rb/ZrO <sub>2</sub>	66	99.8	92.9	4.6	1.5	1.0
1.0% Pd/0.5% Rb/ZrO <sub>2</sub>	82	98.6	92.5	5.2	1.3	1.0
1.0% Pd/2.0% Rb/ZrO <sub>2</sub>	99	98.0	91.6	5.8	1.4	1.2
1.0% Pd/0.5% Cs/ZrO <sub>2</sub>	105	99.8	92.2	5.1	1.7	1.0
1.0% Pd/2.0% Cs/ZrO <sub>2</sub>	108	100.0	91.6	5.8	1.1	1.5
1.0% Pd/5.0% Cs/ZrO <sub>2</sub>	114	99.8	91.5	5.6	1.8	1.1

注: 反应温度 50 °C、反应压力 2.40 MPa、BYD 初始浓度 2.25 mol/L、催化剂用量 0.20 g、搅拌速率 1400 r/min、总体积 150 mL。

### 2.2.3 循环实验分析

对 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 催化剂进行了循环使用性能考察, 每次反应后, 通过离心分离对催化剂进行回收, 并用无水乙醇和去离子水洗涤数次, 再经 120 °C 干燥后重复进行活性测试, 循环性能如图 9 所示。由图 9 可知, 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 经过 3 次活性测试, 在高 BYD 转化率下 (≥99.0%), BED 的选择性保持稳定, 仅从 94.1% 降至 92.4%, 表明该催化剂具有良好的循环稳定性。

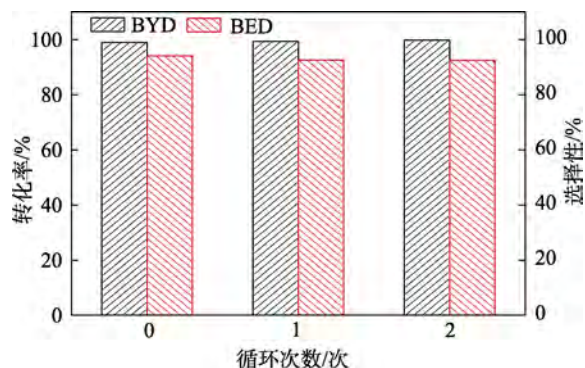


图 9 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 在 BYD 加氢中循环使用性能

Fig. 9 Recycling performance of 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> in BYD hydrogenation

## 3 结论

通过等体积浸渍法制备了 Pd/ZrO<sub>2</sub> 及碱金属改

性的 Pd/M/ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 考察了其对 BYD 选择性加氢制 BED 的性能。结果表明, 在 50 °C、2.40 MPa H<sub>2</sub> 下, 1.0% Pd/ZrO<sub>2</sub> 对 BYD 选择性加氢具有高催化活性和选择性, 在 BYD 接近完全转化时, 产物 BED 的选择性保持在 91.2%; 当反应体系中加入 27 mol/m<sup>3</sup> 氨时, 可有效抑制 BED 进一步转化, 使 BED 的选择性提高到 95.6%。碱金属对 ZrO<sub>2</sub> 载体进行改性研究表明, 引入碱金属, 能够改变 Pd 的电子性质, 提高 BED 的选择性, 可以在无氨条件下实现 BYD 高活性和高选择性加氢。在 BYD 接近完全转化时, 1.0% Pd/1.0% Rb/ZrO<sub>2</sub> 催化剂对 BED 的选择性可达 94.1%, 经过 3 次使用后, 其催化性能仍保持稳定, 相比传统的 Lindlar 催化剂, 该催化剂活性更高、稳定性更好、对环境友好, 在 BYD 选择性加氢绿色新工艺开发方面具有工业应用价值。

#### 参考文献:

- [1] RODE C V. Catalytic hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol: Activity, selectivity and kinetics studies[J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2008, 51(3): 119-133.
- [2] CHAUDHARI R V, PARANDE M G, RAMACHANDRAN P A, *et al.* Hydrogenation of butynediol to *cis*-butenediol catalyzed by Pd-Zn-CaCO<sub>3</sub>: Reaction kinetics and modeling of a batch slurry reactor[J]. Aiche Journal, 1985, 31(11): 1891-1903.
- [3] 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]. Applied Catalysis A-General, 2001, 216(1/2): 13-22.
- [4] TANIELAN S K, MORE S R, AUGUSTINE R L, *et al.* Continuous liquid-phase hydrogenation of 1,4-butyndiol 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.
- [5] NATIVIDAD R, KULKARNI R, NUTHITIKUL K, *et al.* Analysis of the performance of single capillary and multiple capillary (monolith) reactors for the multiphase Pd-catalyzed hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(22/23): 5431-5438.
- [6] MOLNAR A, SARKANY A, VARGA M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: Chemo-, regio- and stereo-selectivity[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2001, 173(1/2): 185-221.
- [7] TELKAR M M, RODE C V, JAGANATHAN R, *et al.* Platinum catalyzed hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2002, 187(1): 81-93.
- [8] MUSOLINO M G, CUTRUPI C M S, DONATO A, *et al.* Liquid phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and 2-butene-1,4-diol isomers over Pd catalysts: Roles of solvent, support and proton on activity and products distribution[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2003, 195(1): 147-157.
- [9] TAO T Y (陶庭雨), FU W Q (傅雯倩). Preparation of a Ni<sub>2</sub>P/HZSM-5 catalyst and its catalytic performance for phenylacetylene selective hydrogenation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(5): 929-934.
- [10] LI C, ZHANG M M, DI X, *et al.* One-step synthesis of Pt@ZIF-8 catalyst for the selective hydrogenation of 1,4-butyndiol to 1,4-butanediol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(9): 1555-1561.
- [11] WANG Z, LUO Q, MAO S J, *et al.* Fundamental aspects of alkyne semi-hydrogenation over heterogeneous catalysts[J]. Nano Research, 2022, 15(12): 10044-10062.
- [12] CHEN X, SHI C, LIANG C H. Highly selective catalysts for the hydrogenation of alkynols: A review[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(12): 2105-2121.
- [13] VILE G, ALBANI D, NACHTEGAAL M, *et al.* A stable single-site palladium catalyst for hydrogenations[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2015, 54(38): 11265-11269.
- [14] BERGUERAND C, YURANOV I, CARDENAS-LIZANA F, *et al.* Size-controlled Pd nanoparticles in 2-butyne-1,4-diol hydrogenation: Support effect and kinetics study[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(23): 12250-12259.
- [15] WANG Y H, GAO W G, WANG H, *et al.* Structure-activity relationships of Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol: Interaction effects and reaction mechanism[J]. RSC Advances, 2017, 7(14): 8709-8717.
- [16] YUAN C K (袁成科), FENG Y Q (冯永强), LIU W W (刘婉婉), *et al.* Preparation and properties of nano-zirconium oxide modified polyimide films[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(1): 44-49, 145.
- [17] VELU S, KAPOOR M P, INAGAKI S, *et al.* Vapor phase hydrogenation of phenol over palladium supported on mesoporous CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>[J]. Applied Catalysis A-General, 2003, 245(2): 317-331.
- [18] TELKAR M M, RODE C V, RANE V H, *et al.* Influence of alkali metal doping on selectivity behaviour of platinum catalysts for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol[J]. Catalysis Communications, 2005, 6(11): 725-730.
- [19] LI H M, WANG X K, CHEN X, *et al.* A Schiff base modified Pd catalyst for selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol[J]. Catalysis Letters, 2020, 150(8): 2150-2157.
- [20] SHU M, SHI C, YU J, *et al.* Efficient selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol by silicon carbide supported platinum catalyst[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(2): 327-331.
- [21] JIANG J, CAO S W, HU C L, *et al.* A comparison study of alkali metal-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(12): 1981-1989.
- [22] CHEN R F (陈荣富), GU Q W (顾其威). A study on the intrinsic kinetics of catalytic hydrogenation of 1,4-butyndiol to 1,4-butanediol by nickel catalyst[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology (化学反应工程与工艺), 1988, 4(2): 1-9.
- [23] PATIL K N, PRASAD D, BHANUSHALI J T, *et al.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over a tailored oxygen-vacancy-rich Pd@ZrO<sub>2</sub> catalyst[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(12): 5659-5681.
- [24] WEI L (魏玲), HUO X N (霍霄妮), WANG Y X (汪艳霞), *et al.* Conversion of ethanol to *n*-butanol over modified ZrO<sub>2</sub>-based catalysts[J]. Industry Catalysis (工业催化), 2022, 30(4): 48-55.
- [25] PU C, LI R D, CHANG G G, *et al.* Hierarchical ZrO<sub>2</sub>@N-doped carbon nano-networks anchored ultrafine Pd nanoparticles for highly efficient catalytic hydrogenation[J]. Science China (Chemistry), 2022, 65(8): 1661-1669.
- [26] JIA X R (贾献荣). Study on construction of composite metal active phases in Pd/ZrO<sub>2</sub> catalysts for propane combustion[D]. Xiamen: Xiamen University (厦门大学), 2017.
- [27] SHI C (石闯), MENG L W (蒙龙伟), CHEN X (陈霄), *et al.* PdZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by strong electrostatic adsorption for selective hydrogenation of 1,4-butyndiol[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(10): 2072-2080.
- [28] YIN D D, LI C, REN H X, *et al.* Efficient Pd@MIL-101(Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1,4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity[J]. RSC Advances, 2017, 7(3): 1626-1633.
- [29] NADGERI J M, GARADE A C, TAMBE R A, *et al.* Pd-functionalized carbon nanotubes for selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol[J]. Advanced Science Letters, 2010, 3(3): 313-318.