

催化剂设计与表征在 1,4-丁二醇制备中的关键技术研究

孙晓强

(内蒙古东景生物环保科技有限公司 内蒙古乌海 016040)

摘要: 本文深度剖析了 1,4-丁二醇的催化剂设计与特性,并探讨了技术创新的关键点。详细说明了构建催化剂的基本原则和技术途径,涵盖了挑选适宜的支撑材料,筛选及改良催化活性金属,以及调控催化剂的外观和精细构造布局的过程。研究催化剂特性,涵盖表面、微观结构、组成、化学状态、晶体结构及相的确定等方面。利用这些技术能够改善催化剂的设计和制造步骤,同时增强性能评估,以推动 1,4-丁二醇的高效生产。

关键词: 1,4-丁二醇; 催化剂设计; 载体选择; 活性金属优化

引言:

作为关键化工原料的 1,4-丁二醇(BDO),在其合成过程中,催化剂扮演着至关重要的角色。为了增强 1,4-丁二醇的生产力和掌控核心技术,催化材料的设计与开发是必不可少的。为了提升 1,4-丁二醇的品质,掌握其关键技术,必须对催化性能进行详尽的分析和评估。

一、催化剂设计的原则与方法

(一) 选择合适载体的重要性

合成 1,4-丁二醇的成功与否,很大程度上取决于能否开发出适宜的催化剂,以及是否能够挑选出合适的载体,这两个环节是整个过程中的核心步骤。载体对催化剂的活性组分提供支撑,从而对催化剂的分散性、热稳定性和化学稳定性产生影响。精心挑选适合的载体材质对于增进催化剂的活性、提升选择性、扩展催化剂的耐用性以及改善反应流程具有关键作用。材料的表面积、孔隙形态及其开口大小,直接影响催化剂的分散效率及其活性位点的有效数量。较大的比表面积和适宜的孔径大小有助于形成更多活性位点,从而促进吸附过程和分子反应物的传播,进一步提升催化效率。

BDO 的制造牵涉到高温和化学侵蚀的反应条件,选用能够适应特定环境且保持结构和性能稳定的载体材料,对于防止催化剂活性位点失活和载体结构破裂至关重要,从而确保了催化剂能够长期稳定地运行。如氧化铝在作为催化剂的载体时,以其优异的热稳定性和化学不活性,在高温加氢反应中显示出卓越的催化作用。在催化加氢反应中,催化剂的酸碱特性确定了反应机理,并对产物的选择性产生影响^[1]。

(二) 活性金属选择与优化

在 1,4-丁二醇的催化生成中,所选用的活性金属催化剂的性能,由一系列决定性因素所影响。活性金属不仅参与构成催化反应的活性中心,也作用于催化剂的活性、选择性和稳定性从而主宰了催化效率和产品的质量。作为催化剂的活泼金属,提供催化活性位点,重塑反应路径降低反应所需活化能,从而促进催化反应的完成。在 1,4-丁二醇的制备过程中,常用镍、铜、钯等金属作为催化剂,在

参与加氢反应时能显现出高效的催化作用,并拥有特定的工业用途性质。镍基催化剂因其优异的氢加成能力和低成本优势,已在 BDO 的制造中得到广泛应用。

镍基催化剂容易因硫等杂质而发生中毒现象,并且其选择性相对较低。改进镍基催化剂的生产过程,以增强其耐毒性并提升选择性,已逐渐成为研究的新方向。如通过采用钼或钨这类第二种金属材料来改进镍基催化剂的性能,从而显著增强其对硫的抗性,并且提高了 BDO 的生成选择性。在 BDO 的制备过程中,钯基种类以其高催化活性和卓越选择性而突出,不但能高效促进 C=C 和 C≡C 的氢化反应,而且在柔和的环境下能实现高选择性的转变,这使得高纯度的 BDO 得以制造,钯的高成本限制了其在工业生产广泛应用。针对该问题科研人员探讨了降低钯使用量、增加利用效果以及研制新型替代物的方法以改善钯基催化剂的性能。

(三) 催化剂形态控制与微观结构设计

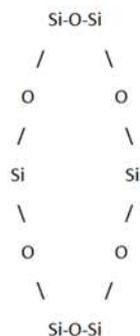
通过精确调控催化材料的形状和尺寸,采用精细的纳米级构造设计方法,实现了高效的催化性能。在合成 1,4-丁二醇的过程中,催化剂的物理形态和微观结构对其催化活性、选择性和稳定性产生直接影响。通过精心塑造催化剂的化学组成和调整其物理形态,可以有效增强其催化效率以及提升制成品的质量标准。

这种多孔催化剂,得益于其较大的比表面积和独有的孔隙结构,能够释放出众多活性位点,并具有良好的物质传递性能。例如,多孔氧化硅(SiO₂)载体上的镍基催化剂(Ni/SiO₂)通过孔隙结构设计,能够有效提高 1,4-丁二醇的加氢活性如公式 1。



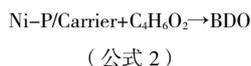
(公式 1)

多孔 SiO₂ 的结构设计如下:

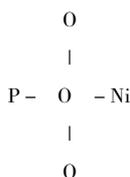


通过对合成过程的精确控制,如溶剂种类、模板剂的应用和反应时长等条件的调整,可以控制二氧化硅的孔径和分布,以此优化镍的负载分散情况,并增强加氢反应的效率。

通过活性位点的选择性定位来增强催化选择性,对催化剂的微观结构进行化学优化,引入表面官能团以控制活性位点的分布。例如,通过将磷酸基团($-\text{PO}_4\text{H}_2$)引入到镍基催化剂的表面,形成 Ni-P 复合催化剂,可以提高其对 BDO 合成的选择性如公式 2。



磷酸基团的引入结构如下:



通过这种设计不仅提高了催化剂的加氢活性,而且增加了对 BDO 的选择性,这是通过精确调控磷和镍的比例来实现的进而显著改善了其催化性能。

二、催化剂表征技术

(一) 表面与微观结构分析 (SEM, TEM)

在进行催化剂的研究与生产时,深入探讨其表面特征和微观结构至关重要,采用扫描电子显微镜 (SEM) 与透射电子显微镜 (TEM) 两种技术,获得高分辨率图像,以便科研人员深入观察催化剂材料的表面及其内部微观结构,从而理解其性能行为。通过实验研究,在 1,4-丁二醇催化合成过程中,借助 SEM 和 TEM 技术优化了催化剂的设计和制备,实现了催化反应效率和选择性的提高^[2]。

SEM 主要用于观察催化剂的表面形态和粒度分布,通过扫描电子束与样品表面的相互作用,生成样品表面的高清晰度图像。采用扫描电镜技术,探究催化剂表层的纳米级别特征,粒径与层叠情况,提供细致数据信息。研究生产 BDO 的镍基催化剂时,借助 SEM 观察镍粒在载体上的分布情况和粒径大小,这些因素对催化剂活性及稳定性起着决定性的作用。

与 SEM 主要关注样品表面特性不同,TEM 的优势在于披露催化剂的内部结构详细信息。透射电子显微镜技术能够利用电子束生产出高清图像,从而揭示催化剂的晶体结构、晶格缺陷,以及纳米颗粒的形状和尺寸等微观世界的特性。在丁二酸二异酯催化下合成过程中,利用透射电子显微镜可详细观察到镍纳米颗粒等活性成分在载体表面的准确位置与分布,以及催化剂晶格的特征结构。

(二) 表面组成与化学状态分析 (XPS, EDX)

在深入研究及开发催化剂的过程中,精确分析其表面组成和化学状态对于理解其催化机制、增强性能以及指导催化剂设计具有至关重要的作用。X 射线光电子能谱 (XPS) 和能量色散 X 射线分析 (EDX),作为关键研究工具,能够显现催化剂表层元素详情。XPS 技术能够探测样品表面在 X 射线照射下放出的光电子能量,用以确定元素种类,分析化学状态以及探究原子间的相互作用,在 1,4-丁二醇的生产过程中,镍基催化剂 (Ni/SiO_2) 的表层氧化情况可以通过 X 射线光电子能谱分析来确定。例如, Ni 在催化剂中可能以金属态 (Ni^0) 和氧化态 (Ni^{2+}) 存在:

金属态 Ni: Ni^0

氧化态 Ni: Ni^{2+}

测量结果的 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 结合能金属 Ni 的结合能 Ni^{2+} 的结合能,得益于这种能量差异,科研人员可以精确识别镍的化学形态,进而评估催化器的表面特性及其对催化活性的影响。能量色散 X 射线光谱技术激发样品产生的特异性 X 射线鉴定催化剂表层元素量化分析。配合扫描电子显微镜 (SEM) 或透射电子显微镜 (TEM) 使用时,能量色散 X 射线光谱 (EDX) 能够对催化剂表面的元素分布进行空间解析。利用 EDX 技术分析测量 Ni 和 Si 比例 Ni/SiO_2 催化剂中了解 Ni 分散性 SiO_2 载体上负载量。

(三) 晶体结构与相分析 (XRD)

晶体结构在催化剂的研制与优化中扮演关键角色,相分析对这一过程起到决定性作用。X 射线衍射分析技术广泛应用于解析和确认催化剂的晶格构造及其物相。通过分析样品对 X 射线的衍射图谱,XRD 技术能够测定晶格尺寸、鉴定结构特性、分析化学组成以及追踪结构变化等精细信息。借助 XRD 技术优化 1,4-丁二醇合成中催化剂的结构,能够提升其催化效率以及产物的纯度选择性^[3]。

利用 X 射线衍射技术对试样进行详尽分析,得到的 X 射线衍射图谱记录了角度及强度数据,旨在鉴定晶体架构。在分析衍射图案时,峰的位置有助于鉴定催化剂中的晶相;峰的宽度通常与晶粒的大小成比例,而峰的强度则直接与特定晶相的含量相关。例如,镍基催化剂 Ni/SiO_2 在制备和使用过程中,可通过 X 射线衍射技术鉴定其镍的晶体构造,如立方晶系的镍,并分析其在催化剂中的分布情况。催化剂的晶格排列对其催化活性产生直接作用。

结语:

催化剂设计与表征在 1,4-丁二醇制备中发挥了关键作用。通过选择适当的载体和活性金属、精心设计催化剂形态与微观结构,并借助表征技术进行催化剂性能评价,有效提高了合成效率和选择性。这些技术的应用为促进 1,4-丁二醇的生产提供了重要支持,同时也为催化剂设计与表征领域的进一步研究提供了新的思路和方法。

参考文献:

- [1]高洁,常晓昊,吕冰佳等.Ni/AC 催化剂的制备、表征与 1,4-丁二醇加氢性能[J].集成技术,2023,12(06):83-92.
- [2]樊星亮,张海涛,秦树春等.高效雷尼镍催化 1,4-丁二醇加氢制备 1,4-丁二醇[J].精细化工,2024,41(02):401-408+457.
- [3]和进伟,张萌萌.炔醛法 1,4-丁二醇生产过程甲基 1,4-丁二醇的生成机理与控制分析[J].广东化工,2022,49(17):27-28+83.