

文章编号: 1001-3555(2019)03-0237-08

制备条件对 Cu_2O 结构及甲醛乙炔化性能的影响

李海涛, 班丽君, 牛珠珠, 郝全爱, 王志鹏, 孟平凡, 张鸿喜, 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: 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为铜源, 在液相还原过程中, 调变沉淀剂 NaOH、还原剂 L-抗坏血酸钠的加入顺序制备了 Cu_2O , 借助 X 射线粉末衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、拉曼光谱 (Raman)、俄歇电子能谱 (XAES) 和 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 等手段研究了制备条件对 Cu_2O 结构及催化甲醛乙炔化性能的影响. 结果表明, 调变 NaOH 及 L-抗坏血酸钠的添加方式改变了 Cu_2O 的结晶度与粒径尺寸, 从而使 Cu_2O 表现出不同的炔化性能. 先加入 NaOH, 后加入抗坏血酸钠, Cu_2O 结晶度高, 粒径大, 难以转化为活性物种炔化亚铜; 先加入抗坏血酸钠, 后加入 NaOH, Cu_2O 被过度还原为非活性的金属 Cu, 两者均造成催化剂活性较低. 而 NaOH 和抗坏血酸钠混合后添加的方式制备出表面 Cu_2O 结晶完整而体相 Cu_2O 分散度高的样品, 这使得 Cu_2O 高效转化为炔化亚铜活性物种, 表现出最优的炔化性能, 在适宜的反应条件下, 1,4-丁炔二醇收率达到 71.7%, 经 6 次循环后, 仍保持在 56.5%.

关键词: 1,4-丁炔二醇; 氧化亚铜; 甲醛乙炔化; 制备条件

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

1,4-丁炔二醇 (BYD) 作为重要的基础化工原料被广泛应用于石油加工, 聚合新材料, 合成树脂, 和医药、农药等领域. 随着 BYD 下游聚酯新材料等产业的发展, 以及新的延伸产品的开发应用, 对 BYD 的需求快速增加, 呈现出蓬勃的发展势头^[1-5].

工业上, BYD 生产以甲醛、乙炔为原料 (Reppe 法) 并采用 Cu-Bi 催化剂^[6-7]. 按 Cu-Bi 存在形态的不同, 文献中报道了 Bi 掺杂的 CuO 粉体以及孔雀石类的无载体催化剂和以氧化物为载体的负载型 $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ 催化剂^[8-13]. 近年来, 我们从新型高效催化剂开发角度报道了以硅镁复合物气凝胶为载体的 $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在上述催化剂中引入 Fe_3O_4 制备的可磁分离催化剂, 及包覆 SiO_2 壳层的 $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ 催化剂, 这些催化剂催化性能均有显著提高^[11,14-15]. 上述催化剂中 Cu^{2+} 原位转变为炔化亚铜活性物种后方具有催化性能^[16-18]. 为了解决 Cu^{2+} 还原过程消耗反应原料甲醛及还原过程难以控制, 易生成金属铜导致乙炔聚合, 造成催化剂失活等问

题. 我们围绕 Cu_2O 基催化剂的制备, 通过 Cu_2O 制备过程中沉淀剂浓度的调变或借助载体效应调控了 Cu_2O 的结晶度及 Cu^+ 的化学环境, 使 Cu_2O 中 Cu^+ 不经进一步还原直接转变为炔化亚铜活性物种, 催化剂表现出较高的炔化性能^[19-20]. 除了载体性能、沉淀剂浓度以外, 其他制备条件, 如沉淀剂及还原剂的引入方式等同样对制备的 Cu_2O 结构产生影响^[21], 并可能进一步影响其甲醛乙炔化性能.

采用液相还原法, 通过改变沉淀剂 NaOH 及还原剂抗坏血酸钠的引入顺序, 制备了不同结构的 Cu_2O , 研究了 Cu_2O 结构对催化甲醛乙炔化反应性能的影响规律, 为高效炔化催化剂的开发提供参考.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取所需量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中, 配置成 Cu^{2+} 浓度为 0.125 mol/L 的水溶液,

收稿日期: 2019-01-07; 修回日期: 2019-03-23.

基金项目: 国家自然科学基金 (U1710221, 21503124); 山西省国际合作项目 (201603D421025, 201703D421034) (The National Natural Science Foundation of China (U1710221, 21503124), The International Cooperative Project of Shanxi Province (201603D421025, 201703D421034)).

作者简介: 李海涛 (1982-), 男, 博士, 副教授, 主要从事多相催化方面的研究 (Li Hai-tao (1982-), male, Ph.D, associate professor, Mainly engaged in the research of heterogeneous catalysis).

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

取 100 mL 上述溶液与 100 mL PEG-600 混合均匀. 在 30 °C 强搅拌条件下快速加入 150 mL NaOH 溶液 (1.67 mol/L), 以 1.25 mL/min 的速率滴加 0.25 mol/L 的 L-抗坏血酸钠溶液 300 mL. 待滴加完成后保持条件不变继续搅拌 30 min, 后静置老化 1 h. 产物经离心、洗涤后在 60 °C 的真空环境中干燥 4 h, 样品记为 Cu₂O(1). 在上述条件中, 改变 NaOH 的添加顺序, 先加入 L-抗坏血酸钠溶液, 磁力搅拌 5 min 后, 再加入 NaOH 溶液, 其他条件不变, 所得样品标记为 Cu₂O(3), 将 NaOH 溶液和 L-抗坏血酸钠溶液混合后加入, 其他条件不变, 所得样品标记为 Cu₂O(2).

1.2 催化剂表征

样品的 XRD 表征采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪, 使用 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06$ nm) 辐射源, 40 kV, 40 mA 条件, 2θ 的范围为 10°~80°, 扫描速率为 0.1°·s⁻¹. 拉曼光谱(Raman spectra)在 Horiba Scientific LabRam HR Evolution 型紫外共焦拉曼光谱仪上进行测试, 使用波长为 532 nm 的激光光源, 功率 0.08 mW. FT-IR 表征利用 Thermo Fisher Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数 64 次, 溴化钾稀释样品压片. 俄歇电子能谱(XAES)在日本岛津 Kratos 公司生产的 AXIS ULTRA DLD 型多功能电子能谱仪上测定, Al K α 作为激发光源, 样品分析区域为 700 μm ×300 μm , X 射线工作功率为 150 W. H₂-TPR 表征采用美国 Micromeritics AutoChem II 2920 化学吸附仪, 30 mg 催化剂装入样品管中, 在 200 °C 下 N₂吹扫 0.5 h, 降温至 30 °C, 通入 H₂/N₂ 体积比为 5:95 的混合气 40 mL·min⁻¹, 待基线走平后, 以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 500 °C, 采用 TCD 检测耗氢量.

1.3 催化剂性能评价

催化剂性能评价采用自建的模拟淤浆床反应装置, 取催化剂 2.5 g 与 39% 的甲醛水溶液 50 mL, 置于 100 mL 三口圆底烧瓶中, 通入 N₂ 吹扫 20 min 升温至 90 °C 后, 改通 C₂H₂ 开始反应, 在反应过程中每隔 2 h 取 0.5 mL 样品进行分析. 催化剂稳定性实验反应时间为 8 h, 过滤出反应液后, 将催化剂加入圆底烧瓶中, 并补加 0.2 g 新鲜催化剂重新进行评价. 采用 Agilent 7890A 型气相色谱仪进行组份分析, 1, 4-丁二醇作内标物, 色谱柱选用 DB-5 (0.32 mm×50 m), 柱室温度采用程序升温, 先在

100 °C 保持 4 min, 后以 15 °C/min 升温至 180 °C, 保持 8 min, FID 检测器, 检测室温度 300 °C, 汽化室 250 °C. 反应完毕后溶液中残留甲醛含量采用碘量法测定^[5].

2 结果及讨论

2.1 催化剂结构分析

由图 1 Cu₂O 样品的 XRD 图可以看出, 所制备

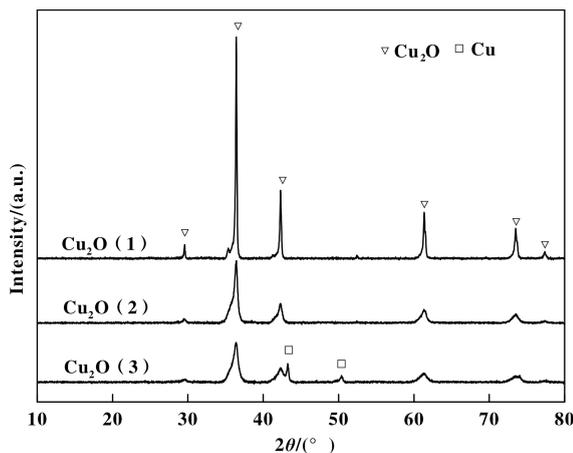


图 1 不同方法制备 Cu₂O 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Cu₂O catalysts prepared with different methods

的 3 种 Cu₂O 均在 $2\theta = 29.6^\circ$ 、 36.5° 、 42.4° 、 61.4° 、 73.6° 、 77.4° 处出现 Cu₂O 的特征衍射峰, 分别对应于 Cu₂O 的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面, 这与立方相 Cu₂O 标准图谱 (JCPDS 卡片, 编号 05-0667) 吻合. 对比各催化剂, Cu₂O 衍射峰强度存在明显差异, 先加入 NaOH, 后滴加 L-抗坏血酸钠制备的 Cu₂O(1) 样品, Cu₂O 衍射峰强度最大, 表明此方法制备的 Cu₂O 结晶较为完整, 晶粒尺寸较大. Cu₂O(2) 样品中 Cu₂O 衍射峰强度变弱, 表明 Cu₂O 结晶性变差, 分散度提高. 而 Cu₂O(3) 样品除表现为结晶度较差的 Cu₂O 以外, 在 $2\theta = 43.2^\circ$ 、 50.4° 处出现了金属 Cu 的特征衍射峰. 由文献[21]可知, 溶液体系中 Cu₂O 粒子的形成经历了先生成 Cu 的碱式盐, 被还原为 Cu⁺, 并进一步分解形成 Cu₂O 的过程: Cu²⁺→Cu(OH)₂→Cu₂O. 在 Cu(NO₃)₂ 体系中, 先加入 NaOH, 过量的 OH⁻ 促使生成大晶粒的 Cu(OH)₂, 后期 L-抗坏血酸钠在 240 min 内缓慢滴加, 使得开始生成的 Cu₂O 核数量少, 相对粒子的生长时间延长, 大晶粒的 Cu(OH)₂ 逐渐转变为大晶粒的 Cu₂O. 先滴加 L-抗

坏血酸钠, 后加入 NaOH , 过量的还原剂接触 Cu^{2+} 导致部分 Cu^{2+} 过度还原为金属铜. NaOH 和 L-抗坏血酸钠混合均匀后滴加, 体系中硝酸铜大量存在, OH^- 很快被 Cu^{2+} 消耗, 整个反应体系接近中性, 低的 OH^- 浓度不影响晶体各面的生长速度, 所得 Cu_2O 结晶度较低, 分散性较好.

2.2 催化剂 Raman 表征

图2为不同方式制备 Cu_2O 样品的 Raman 图谱.

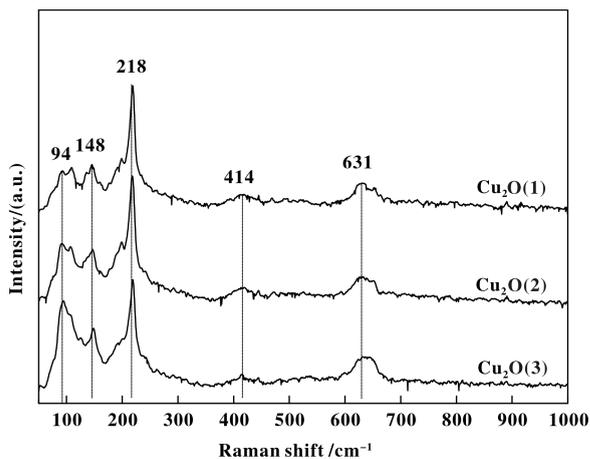


图2 Cu_2O 催化剂的 Raman 谱

Fig.2 Raman spectra of Cu_2O catalysts

Cu_2O 有 6 种振动模式, $\Gamma = F_{2g} + 2F_{1u} + F_{2u} + E_u + A_{2u}$. 理论上, 具有拉曼活性的完整 Cu_2O 晶体, 只表现出 F_{2g} 振动模式. 但催化剂的晶格缺陷, 将激发出一些非拉曼活性的振动模式, 据此可以鉴别 Cu_2O 物种^[22-23]. 图 2 中, 在 94、148、218、414 和 631 cm^{-1} 处的拉曼位移均来源于 Cu_2O ^[24]. 对比 3 种 Cu_2O 拉曼峰强度可以发现, 强度差别不大, 表明 3 种样品的表面性质相近, 均呈现结晶较为完整的 Cu_2O 结构. 结合 XRD 对 Cu_2O 样品体相结晶度表征的结果, 可以推测 3 种方式制备的 Cu_2O 结构不均一, Cu_2O (1) 样品表现为内外结晶度均较高的 Cu_2O 晶粒, Cu_2O (2) 与 Cu_2O (3) 则表现为表面结晶完整, 而晶粒内部结晶度差的结构特征.

2.3 催化剂 FT-IR 表征

图3为不同方式制备 Cu_2O 样品的 FT-IR 谱图, 由图可知, 3 种 Cu_2O 样品均在 631 cm^{-1} 处出现 Cu_2O 的特征峰, 归属于 $\text{Cu}-\text{O}$ 键伸缩振动^[25]. 在 3410 和 1630 cm^{-1} 附近出现的吸收区域分别归属于 $\text{O}-\text{H}$ 键伸缩振动与弯曲振动; 在 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 及 $700\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 两处出现了明显的吸收带, 分别

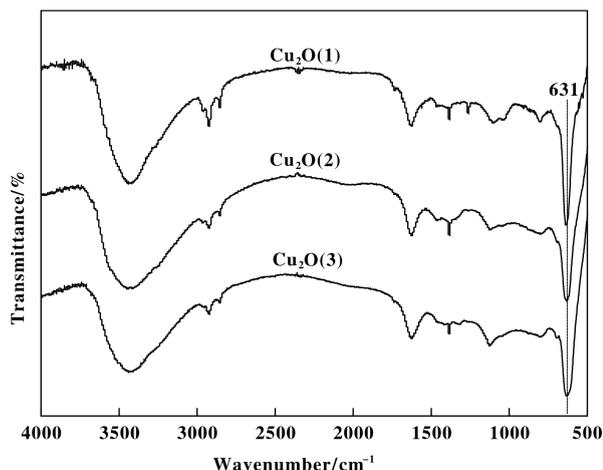


图3 Cu_2O 催化剂的 FT-IR 谱

Fig.3 FT-IR spectra of Cu_2O catalysts

归属于饱和 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动和 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动, 表明 3 种 Cu_2O 样品粒子表面都残存着少量的有机分子, 如未反应的 L-抗坏血酸钠、反应后的 L-抗坏血酸钠氧化产物及分散剂 PEG 等.

2.4 催化剂 TPR 表征

Cu_2O 样品的还原性能采用 H_2 -TPR 进行表征. 如图4所示, Cu_2O (2) 与 Cu_2O (3) 表现为相似峰形

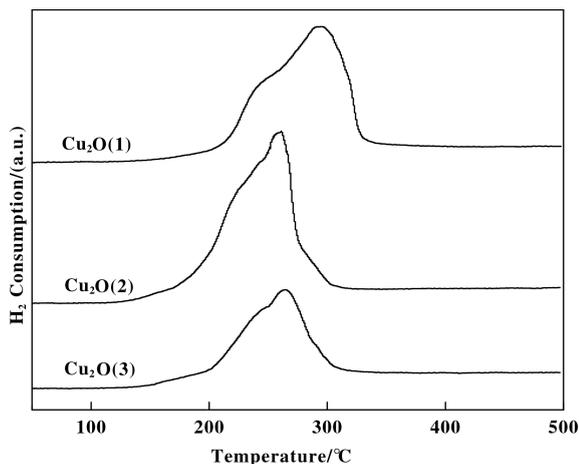


图4 Cu_2O 催化剂的 TPR 图

Fig.4 TPR profiles of Cu_2O catalysts

与峰位置, 均在 $140\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 表现为峰顶温度为 $265\text{ }^\circ\text{C}$ 的主耗氢峰及 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的还原肩峰. Cu_2O (1) 还原峰明显向高温区迁移, 在 160 至 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内出现峰顶温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的主耗氢峰, 以及 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 处的明显肩峰.

Cu_2O 物种的还原是 Cu^+ 转变为 Cu^0 的过程, 但

从动力学角度分析,包括表面诱导反应与体相迁移两个阶段.表面诱导阶段受催化剂表面 Cu^+ 电子组态、氧空穴及表面缺陷等的影响, Cu_2O 表现为不同的起始还原行为.体相迁移阶段受 Cu_2O 晶粒尺寸及晶格参数影响较大,通过影响活性 H 或 H_2 以及体相 O 的迁移,从而使 Cu_2O 表现为不同的还原温度^[26-29].

结合样品的 XRD、Raman 表征,可以推测 Cu_2O 的 TPR 行为差异由 Cu_2O 结晶程度、晶粒尺寸决定,3 种样品表面结晶度相近,存在相同的缺陷位,与 H_2 的接触面相同,导致还原峰的起始温度均为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右.随着活性 H 原子逐渐向体相迁移, Cu_2O (2) 及 Cu_2O (3) 内部结晶度较差,粒径小,表现为低的还原温度. Cu_2O (1) 样品体相 Cu_2O 晶型完整,粒径较大,阻碍了活性 H 向体相内的迁移,表现为高的还原温度.

从 3 个样品的还原峰面积来看, Cu_2O (3) 样品还原峰面积明显低于 Cu_2O (1) 与 Cu_2O (2), 归因于 Cu_2O (3) 样品中部分金属 Cu 的存在.金属 Cu 作为活化 H_2 的活性中心,理论上可以降低 Cu_2O (3) 的初始还原温度,但从图 4 的 H_2 -TPR 中,未观察到 Cu_2O (3) 出现较 Cu_2O (2) 更低的还原温度,推测金属 Cu 处于 Cu_2O 样品的体相结构,而非表面,未发挥其在表面还原阶段活化 H_2 的作用.这一推测可由



在色谱数据中未检测到副产物丙炔醇,仅观察到 BYD 存在.因此,在 Cu_2O 催化剂中,甲醛与乙炔的反应仅生成了目标产物 BYD.但从表 1 可以看出, BYD 的选择性均达不到 100%,也就是说 BYD 并非甲醛转化的唯一产物.基于对反应过程的深入分析,我们认为甲醛存在其他的转化方式,一是甲醛作为还原剂用于 Cu_2O 的还原,自身转变为甲酸;另一方面是甲醛自聚为多聚甲醛.甲醛与甲酸在气相色谱中具有极低的响应信号,而多聚甲醛通常以固体形式析出,沉积在催化剂表面,均难采用色谱分析确定其生成量.但从 BYD 的选择性体现了甲醛的这些消耗量.可以看出,3 种催化剂的 BYD 选择性由小到大的顺序为: Cu_2O (3) < Cu_2O (1) < Cu_2O (2), 表明 Cu_2O (3) 中有最多的甲醛用于 Cu_2O 的还原或转化为聚甲醛,而 Cu_2O (1) 中更多的甲醛转变为目标产物 BYD.

直接以 BYD 收率作为评判催化剂性能的参数,

Cu_2O (3) 具有与其他样品相似的 Raman 谱图进一步印证.

3 催化剂活性评价

催化性能评价结果见表 1.由表 1 可以看出,经 8 h 的甲醛乙炔化反应, Cu_2O (2) 催化剂上甲醛转

表 1 Cu_2O 催化剂的评价结果

Table 1 Catalytic performance of Cu_2O catalysts

Catalysts	$C_{\text{HCHO}}/\%$	$S_{\text{BYD}}/\%$	$Y_{\text{BYD}}/\%$
Cu_2O (1)	70.3	80.1	56.3
Cu_2O (2)	80.4	89.2	71.7
Cu_2O (3)	54.1	75.3	40.7

Reaction conditions: catalyst amount 2.5 g; HCHO amount 50 mL; C_2H_2 flow 30 mL/min; temperature $90\text{ }^\circ\text{C}$; reaction time 8 h

化率、1,4-丁炔二醇选择性与收率分别为 80.4%、89.2%与 71.7%,明显高于 Cu_2O (3) 样品的 54.1%、75.3%与 40.7%,以及 Cu_2O (1) 样品的 70.3%、80.1%与 56.3%.在 3 种 Cu_2O 样品中, Cu_2O (2) 样品具有最高的催化性能.

在甲醛乙炔化反应中,甲醛可转化为丙炔醇及 1,4-丁炔二醇(BYD),反应方程式为:

随反应时间延长, BYD 收率的变化曲线示于图 5.可以看出催化剂的 BYD 收率随时间延长,均有不同程度的提高.当反应时间为 8 h, Cu_2O (2) 样品的

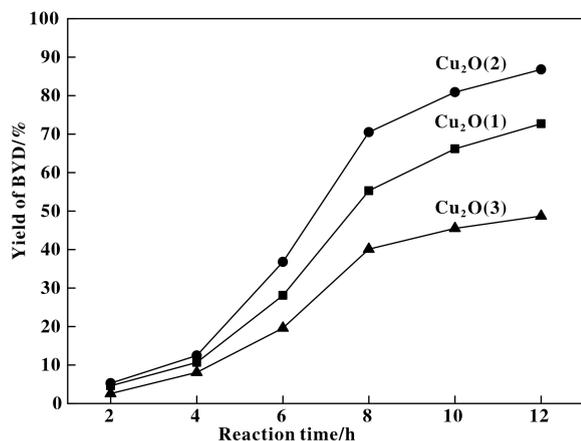


图 5 反应时间对催化性能的影响

Fig.5 Effect of reaction time on catalytic performance of catalysts
Reaction conditions: catalyst amount 2.5 g; HCHO amount 50 mL; C_2H_2 30 mL/min; reaction temperature $90\text{ }^\circ\text{C}$; reaction time 12 h

BYD 收率为 70.5%，高于 Cu₂O(1) 和 Cu₂O(3) 的 BYD 收率，分别为 55.3% 和 40.1%。当反应时间进一步增加到 12 h 时，3 个催化剂上 BYD 的收率均明显增大，Cu₂O(2) 样品达到 86.8%，Cu₂O(1) 和 Cu₂O(3) 样品分别达到 72.7% 和 48.7%。Cu₂O(2) 的催化性能明显优于 Cu₂O(1) 和 Cu₂O(3) 的催化反应性能。

进一步对催化剂的稳定性进行考察，循环结果示于图6，由图可知，随着评价次数的增加，所有

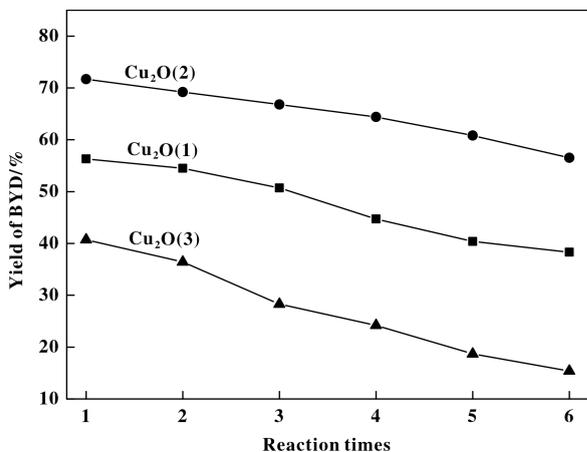


图6 催化剂的循环套用实验

Fig.6 Cyclic test of catalyst

Reaction conditions; catalyst amount 2.5 g; HCHO amount 50 mL; C₂H₂ 30 mL/min; reaction temperature 90 °C; reaction time 8 h

催化剂上 1,4-丁炔二醇的收率都发生下降。Cu₂O(1) 和 Cu₂O(3) 催化剂 1,4-丁炔二醇的收率下降尤为明显，分别由 56.3% 下降至 38.3% 以及由 40.7% 下降至 15.4%，而 Cu₂O(2) 催化剂 1,4-丁炔二醇收率由 71.7% 左右下降至 56.5% 左右，且在第 4 次循环实验才表现出明显的下降趋势。表明 Cu₂O(2) 催化剂较 Cu₂O(1) 和 Cu₂O(3) 催化剂使用稳定性得到了提高。

结合上述表征结果分析，3 种催化剂表现出不同炔化性能的原因在于 Cu₂O 是否有效转变成炔化亚铜活性物种。Cu₂O(2) 中 Cu₂O 结晶度及晶粒尺寸适中，表现为适宜的还原性，在甲醛乙炔化反应中易高效转变为炔化亚铜活性物种，并暴露出高的活性比表面，具有最优的催化性能。Cu₂O(1) 具有完整的 Cu₂O 晶型，并表现为大的晶粒尺寸，在原位反应中转化成的炔化亚铜暴露出较少的活性比表面，从而表现出低的炔化性能。而 Cu₂O(3) 样品中

存在少量金属铜，导致生成的炔化亚铜较少，且金属 Cu 易催化生成聚炔副产物，因而催化性能最低。

上述推测进一步被反应 6 次后样品的 XRD 图 (图7) 所证实。由图可知，3 种样品 Cu₂O 物种均消

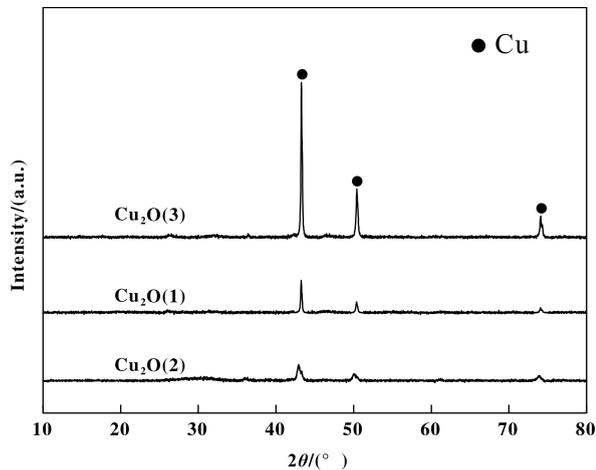


图7 6次循环后 Cu₂O 催化剂的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of Cu₂O catalysts after 6 cycles

失，出现了金属 Cu 的特征衍射峰，且峰强度存在明显差异。Cu₂O(3) 表现为尖锐的、峰强度较大的金属 Cu 衍射峰，表明大量 Cu₂O 被甲醛还原为非活性的金属 Cu，相应的转化为无定形炔化亚铜活性物种的量减少；而 Cu₂O(1) 和 Cu₂O(2) 中仅有少量的非活性金属 Cu，表明仅有少量的 Cu₂O 被还原为非活性金属 Cu，其余 Cu₂O 转变为无定形炔化亚铜活性物种。

XAES 通常被用于区分 Cu⁰ 和 Cu⁺。图8 为使用 6 次后 Cu₂O 催化剂的 Cu LMM 俄歇能谱，由图可

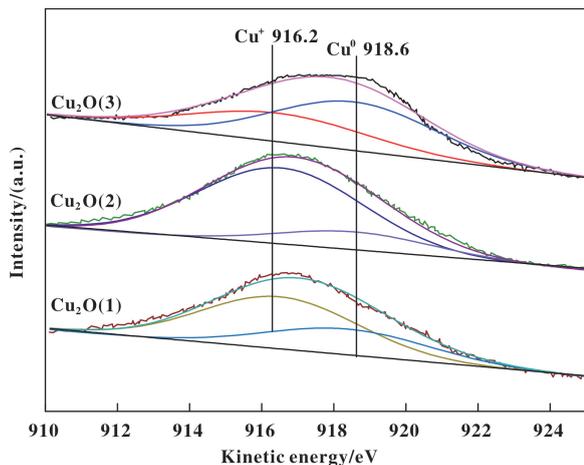


图8 6次循环后 Cu₂O 催化剂的 Cu LMM 俄歇能谱

Fig.8 Cu LMM XAES spectra of Cu₂O catalysts after 6 cycles

知,所有催化剂都在 910~925 eV 之间存在一个宽阔的动能峰,经过分峰拟合可分成两个位于 916.2 和 918.6 eV 的对称峰,分别对应于 Cu^+ 和 Cu^0 . 其中, $\text{Cu}_2\text{O}(3)$ 样品表面 Cu^0 含量最高, $\text{Cu}_2\text{O}(2)$ 样品表面 Cu^0 含量最低,这与反应 6 次以后催化剂的 XRD 图一致. 金属铜的生成是由于部分活性物种被甲醛过度还原所致,一方面可导致活性位点减少^[30-31];另一方面促进了聚炔等副产物的生成,聚炔沉积在催化剂表面,覆盖了活性 Cu^+ 位点,从而导致 1,4-丁炔二醇的收率下降.

4 结论

通过改变液相还原过程中沉淀剂 NaOH 及还原剂抗坏血酸钠的添加顺序,有效调变了 Cu_2O 的结晶度及晶粒尺寸. 先加抗坏血酸钠溶液,后加 NaOH 溶液, Cu_2O 结晶不完整,粒径较小,同时样品中存在金属 Cu,可催化产生大量聚炔副产物,聚炔等副产物的生成会覆盖活性中心,使得活性中心暴露数量减少,进而表现出低的催化性能;先加 NaOH 溶液,后加抗坏血酸钠溶液,造成 Cu_2O 的快速结晶,形成的颗粒尺寸较大,大颗粒的 Cu_2O 在转变为炔化亚铜活性物种时,暴露的活性位点较少,催化剂也表现出较差的催化性能;滴加 NaOH 溶液与抗坏血酸钠的混合溶液制备的 Cu_2O ,由于具有适宜的结晶度及粒径尺寸,转变为高分散、高活性比表面大的炔化亚铜活性物种,炔化性能最优.

参考文献:

[1] a. Li H T, Zhao Y X, Gao C G, *et al.* Study on deactivation of Ni/ Al_2O_3 catalyst for liquid phase hydrogenation of crude 1,4-butanediol aqueous solution [J]. *Chem Eng J*, 2012, **181/182**: 501–507.
b. Li Hai-tao (李海涛), Hao Quan-ai (郝全爱), Wang Zhi-peng (王志鹏), *et al.* Study on catalytic performance of CuO-ZnO catalyst prepared by different precipitants (不同沉淀剂制备 CuO-ZnO 催化剂甲醛乙炔化反应性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33** (2): 124–131.
c. Tian Ya-ni (田亚妮), Zhao Fang (赵芳), Wang Chang-zhen (王长真), *et al.* Effect of Cu additive on the hydrogenation of 1, 4-Butynediol over Ni-Cu/ SiO_2 bimetallic catalyst (Cu 对 Ni-Cu/ SiO_2 催化 1, 4-丁炔二醇加氢性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化),

2019, **33**(2): 132–139.

- [2] a. Wang Z P, Niu Z Z, Hao Q A, *et al.* Enhancing the ethynylation performance of $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ nanocatalysts by tuning Cu-Bi interactions and phase structures [J]. *Catalysts*, 2019, **9**(35): 1–18.
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/ SiO_2 in hydrogenation of 1, 4-butynediol (Ni-M/ SiO_2 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.
c. Liao Xin (廖欣), Zhang Yin (张因), Li Hai-tao (李海涛), *et al.* CeO_2 prepared in N_2 atmosphere and supported Ni-based catalyst for hydrogenation of maleic anhydride (氮气气氛下焙烧的 CeO_2 载体负载 Ni 基催化剂的顺酐加氢性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 53–60.
- [3] 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 Ni/ SiO_2 - Al_2O_3 catalyst performance for 1,4-butynediol hydrogenation (表面酸性对 Ni/ SiO_2 - Al_2O_3 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.
- [4] Liu Lin-li (刘琳丽), Li Hai-tao (李海涛), Wang Chang-zhen (王长真), *et al.* Effect of Supports on the hydrogenation of 1,4-butynediol over supported Ni catalyst (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.
- [5] Wang Zhi-peng (王志鹏), Niu Zhu-zhu (牛珠珠), Ban Li-jun (班丽君), *et al.* Formaldehyde ethynylation reaction over Cu_2O supported on TiO_2 with different phases (不同晶相 TiO_2 负载 Cu_2O 催化甲醛乙炔化反应) [J]. *Chem J Chin Univer* (高等学校化学学报), 2019, **40**(2): 334–341.
- [6] Duncanson I T, Sutherland I W, Cullen B, *et al.* The hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol over a carbon-supported palladium catalyst [J]. *Catal Lett*, 2005, **103**(3): 195–199.
- [7] Telkar M M, Rode C V, Jaganathan R, *et al.* Platinum catalyzed hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, **187**(1): 81–93.
- [8] Wang Zhi-peng (王志鹏), Niu Zhu-zhu (牛珠珠), Ban Li-jun (班丽君), *et al.* The influence of N doping on TiO_2 supported Cu based catalyst for formaldehyde ethynylation (N 掺杂对 TiO_2 负载 Cu 基催化剂甲醛乙炔化性能的影响) [J]. *J Shanxi Nor Univer (Nat Sci Edit)* (陕西师范大学学报), 2019, **47**(1): 99–106.

- [9] Gao Yu-ming (高玉明), Tian Heng-shui (田恒水), Zhu Yun-feng (朱云峰). Catalytic synthesis on 1,4-butyne diol by $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ particles ($\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ 粉体催化合成 1,4-丁炔二醇的研究) [J]. *Guangdong Chem Indus* (广东化工), 2008, **35**(9): 53-55.
- [10] Jiang Jian (蒋健), Lin Shen (林深), Liu Chun-lian (刘春莲). Preparation and catalytic activity of $\text{Cu/Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles (纳米 $\text{CuO/Bi}_2\text{O}_3$ 粉体的制备及催化性能) [J]. *Chin J Syn Chem* (合成化学), 2005, **13**(1): 45-48.
- [11] Zheng Yan (郑艳), Sun Zi-jin (孙自瑾), Wang Yong-zhao (王永钊), et al. Preparation of $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-MgO}$ catalyst and its ethynylation performance ($\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 催化剂的制备及炔化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(3): 233-238.
- [12] Yang G H, Xu Y B, Su X T, et al. MCM-41 supported $\text{CuO/Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles as potential catalyst for 1,4-butyne diol synthesis [J]. *Ceram Int*, 2014, **40**(3): 3969-3973.
- [13] Luo Ping (罗平), Zhao Xin-ming (赵新明), Li Hai-xia (李海侠), et al. Research of EQ-201 acetylene catalyst in repp synthesis 1,4-butyne diol (Repp 法合成 1,4-丁炔二醇 EQ-201 型炔化催化剂的研究) [J]. *Chem Engineer Des Commun* (化工设计通讯), 2012, **38**(5): 87-93.
- [14] Wang Jun-jun (王俊俊), Li Hai-tao (李海涛), Ma Zhi-qiang (马志强), et al. Preparation of magnetic $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ catalyst and its catalytic performance for formaldehyde ethynylation (磁性 $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 催化剂的制备及甲醛乙炔化性能) [J]. *J Chem Indus Engineer* (化工学报), 2015, **66**(6): 2098-2104.
- [15] Ma Zhi-qiang (马志强), Zhang Hong-xi (张鸿喜), Li Hai-tao (李海涛), et al. Preparation of core-shell $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3@$ meso- SiO_2 catalyst and its catalytic performance for formaldehyde ethynylation (核壳结构 $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3@$ meso- SiO_2 催化剂的制备及甲醛乙炔化性能) [J]. *Indus Catal* (工业催化), 2015, **23**(5): 344-348.
- [16] Luo Min (罗敏), Li Hai-tao (李海涛), Ma Zhi-qiang (马志强), et al. Researches on activation process of $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-MgO}$ catalyst in formaldehyde ethynylation reaction (甲醛乙炔化反应中 $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 催化剂活化过程研究) [J]. *Indus Catal* (工业催化), 2014, **22**(5): 363-368.
- [17] Hort E V, Piscataway N J. Ethynylation catalyst and method of production alkynols by low pressure reactions, US 3920759 [P]. 1975-11-18.
- [18] Wang Jun-jun (王俊俊), Zhang Hong-xi (张鸿喜), Li Hai-tao (李海涛), et al. Effect of iron promoter on structure and catalytic performance of $\text{CuO/SiO}_2\text{-MgO}$ catalyst for formaldehyde ethynylation (Fe 助剂对 $\text{CuO/SiO}_2\text{-MgO}$ 催化剂结构和甲醛乙炔化性能的影响) [J]. *Indus Catal* (工业催化), 2015, **23**(6): 455-458.
- [19] Yang Guo-feng (杨国峰), Li Hai-tao (李海涛), Zhang Hong-xi (张鸿喜), et al. Effect of NaOH concentration on structure and catalytic performance of Cu_2O for formaldehyde ethynylation (NaOH 浓度对 Cu_2O 结构及甲醛乙炔化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(6): 540-546.
- [20] Li Hai-tao (李海涛), Niu Zhu-zhu (牛珠珠), Yang Guo-feng (杨国峰), et al. Support effect of $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ employed in formaldehyde ethynylation ($\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ 催化甲醛乙炔化反应的载体效应) [J]. *J Chem Indus Engineer* (化工学报), 2018, **69**(6): 2512-2518.
- [21] Zhao Hua-tao (赵华涛), Wang Dong (王栋), Zhang Lan-yue (张兰月), et al. A simple method for the preparation of Cu_2O with different morphologies in high reaction concentration (高反应浓度下制备不同形貌氧化亚铜的简易方法) [J]. *Chem Inorg J Chin* (无机化学学报), 2009, **29**(1): 142-146.
- [22] Dawson P, Hargreave M M, Wilkinson G R. The dielectric and lattice vibrational spectrum of cuprous oxide [J]. *J Phys Chem Sol*, 1973, **34**(12): 2201-2208.
- [23] Singhal A, Pai M R, Rao R, et al. Copper(I) oxide nanocrystals one step synthesis, characterization, formation mechanism and photocatalytic properties [J]. *Euro J Inorg Chem*, 2013, **2013**(14): 2640-2651.
- [24] Ren D, Deng Y L, Handoko A D, et al. Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene and ethanol on copper(I) oxide catalysts [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(5): 2814-2821.
- [25] Kaviyaran K, Anandan S, Mangalaraja, et al. Sono chemical synthesis of Cu_2O nanocubes for enhanced chemiluminescence applications [J]. *Ultrason Sono Chem*, 2016, **29**: 388-393.
- [26] Kim J Y, Rodriguez J A, Hanson J C, et al. Reduction of CuO and Cu_2O with H_2 : H embedding and kinetic in the formation of suboxides [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(35): 10684-10692.
- [27] Rodriguez J A, Hanson J C, Frenkel A I, et al. Experimental and theoretical studies on the reaction of H_2 with NiO : Role of O vacancies and mechanism for oxide re-

- duction [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(2): 346–354.
- [28] Delmon B, Thomas J M, Bell R G, *et al.* Handbook of heterogeneous catalysis [M]. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997. 264–365.
- [29] Kung H H. Studies in surface science and catalysis [M]. Netherlands: Elsevier, 1989. **45**.
- [30] Gupte S P, Jadhkar P B, Chaudhari R V. Kinetics of ethynylation of formaldehyde to butynediol [J]. *React Kinet Catal Lett*, 1984, **24**(1/2): 173–177.
- [31] Tamhankar S S, Gupte S P, Chaudhari R V. Kinetics of a non-catalytic slurry reaction: reaction of acetylene with cuprous oxide suspended in water [J]. *Chem Eng J*, 1981, **22**: 15–24.

Effect of Preparation Condition on Structure and Catalytic Performance of Cu_2O for Formaldehyde Ethynylation

LI Hai-tao, BAN Li-jun, NIU Zhu-zhu, HAO Quan-ai, WANG Zhi-peng, MENG Ping-fan,
ZHANG Hong-xi, 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: Cuprous oxide (Cu_2O) samples were prepared by liquid reduction method using copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) as copper source, sodium hydroxide (NaOH) as precipitant and sodium ascorbate as reducing agent, by adjusting the addition method of precipitant and reducing agent. The effect of addition method on structure and catalytic performance of Cu_2O for formaldehyde ethynylation was investigated, combined with X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy (Raman), Auger electron spectroscopy (XAES) and H_2 temperature-programmed reduction (H_2 -TPR). The results showed that the adding sequence of NaOH and sodium ascorbate played an important role in the properties and catalytic performance of Cu_2O . $\text{Cu}_2\text{O}(1)$, prepared by adding NaOH firstly, exhibited highly crystallinity and large crystal size, which made it difficult to convert into active cuprous acetylene species. $\text{Cu}_2\text{O}(3)$ prepared by adding sodium ascorbate firstly was excessively reduced to inactive metallic Cu^0 . Neither $\text{Cu}_2\text{O}(1)$ and $\text{Cu}_2\text{O}(3)$ exhibited low catalytic performance for the formaldehyde ethynylation. The $\text{Cu}_2\text{O}(2)$, which was prepared by co-adding of NaOH and sodium ascorbate, showed high surface crystallinity and high dispersion of bulk Cu_2O , which made the Cu_2O efficiently converted into active species cuprous acetylde. The $\text{Cu}_2\text{O}(2)$ sample showed the optimal catalytic performance for formaldehyde ethynylation. Under the suitable reaction conditions, 1,4-butynediol yield reached 71.7%, after 6 cycles, remained about 56.5%.

Key words: 1,4-butynediol; Cu_2O ; formaldehyde ethynylation; preparation condition