

# Ce-Cu 协同作用对 Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化甲醛乙炔化性能的影响

孙伟, 崔丽凤\*

(山东华鲁恒升化工股份有限公司, 山东德州 253024)

**摘要:**采用共沉淀法制备了具有不同 Ce 质量分数掺杂改性的 CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,通过 XRD、BET、H<sub>2</sub>-TPR、SEM、XPS 等手段研究了 Ce 助剂对催化剂结构及其甲醛乙炔化反应性能的影响。结果表明,Ce 和 Cu 的双金属协同作用不仅提高了 CuO 在催化剂中载体表面的分散度,还促进了 CuO 的还原活化过程,使得催化剂中的 CuO 高效转变为乙炔亚铜活性物种,并在反应过程中保持较高的分散度与稳定性。Ce 掺杂改性的催化剂表现出更高的催化活性,在 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化甲醛乙炔化反应中,实现了 93.7% 的甲醛转化率以及 98.1% 的 1,4-丁二醇选择性,且催化剂经历 6 次循环后催化活性未见明显降低。

**关键词:**Ce 掺杂;Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂;协同作用;甲醛乙炔化

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0152-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.028

## Effect of synergistic action of Ce-Cu on performance of Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in ethynylation of formaldehyde

SUN Wei, CUI Li-feng\*

(Shandong Hualu-Hengsheng Chemical Co., Ltd., Dezhou 253024, China)

**Abstract:**A series of CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts doped with different Ce contents are prepared through the co-precipitation method, and the effects of Ce on the structure of catalysts and their performance in formaldehyde ethynylation are studied by using XRD, H<sub>2</sub>-TPR, SEM, and XPS techniques. Studies show that the synergistic effect between Ce and Cu improves the dispersion of CuO on the carrier surface of the catalysts, and also promotes the reduction and activation process of CuO, which making CuO in the catalysts efficiently convert into cuprous acetylide, the active cuprous species, while maintaining high dispersion and stability throughout the reaction process. Therefore, the catalysts modified with Ce exhibit higher catalytic activity. Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst achieves a 93.7% formaldehyde conversion rate and a 98.1% of 1,4-butylenediol selectivity in the formaldehyde ethynylation, which also remains stable after six cycles, not showing significant loss in catalytic activity.

**Key words:**Ce doping; Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; synergistic effect; formaldehyde ethynylation

1,4-丁二醇 (BYD) 是一种重要的基础化工原料,广泛用于合成 1,4-丁二醇 (BDO) 及其下游高附加值精细化学品<sup>[1-2]</sup>。随着我国经济持续增长和科技不断进步,尤其在“碳达峰、碳中和”的战略目标和“限塑令”等政策背景下,市场对可降解塑料以及新能源材料的需求日益增加,而 BYD 作为这些材料的基础原料应用前景广阔<sup>[3-4]</sup>。

目前,工业上广泛采用炔醛法即在铜铋催化剂条件下甲醛和乙炔为原料通过甲醛乙炔化反应生产 BYD<sup>[5]</sup>。铜铋催化剂的主体通常以二价铜的氧化物或铜盐形式存在,在催化反应过程中催化剂首先需经 Cu<sup>2+</sup> 还原活化为 Cu<sup>+</sup> 后,与乙炔形成炔化亚铜的结构才能够具备催化活性<sup>[6-7]</sup>。Gupte 等<sup>[8]</sup> 认为铜

铋催化剂中二价铜的还原活化过程在整个甲醛乙炔化反应中至关重要,而加速 Cu<sup>2+</sup> 向活性 Cu<sup>+</sup> 的转化过程、提高 Cu<sup>+</sup> 的分散性是开发高性能甲醛乙炔化反应催化剂的关键。因此,针对高性能甲醛乙炔化反应催化剂的开发,研究者们<sup>[9-10]</sup> 从提高铜物种分散度和促进铜物种的活化方面进行了广泛研究。通过在铜铋催化剂中掺杂适量的金属助剂形成多元催化体系,对提高催化剂中活性物种的分散度、活化效率及提升催化剂的反应性能具有显著作用<sup>[11-12]</sup>。李海涛等<sup>[13]</sup> 开发了一种具有新型 Au 掺杂的 Cu<sub>2</sub>O 核壳结构甲醛乙炔化反应催化剂,Au 的引入能够调控 Cu<sub>2</sub>O 晶粒尺寸,提高了 Cu<sup>+</sup> 的稳定性和利用率。Yang 等<sup>[14]</sup> 将 Mn 掺杂到铜基催化剂中,制备的

收稿日期:2023-11-29;修回日期:2024-05-28

作者简介:孙伟(1989-),男,博士,工程师,研究方向为工业催化剂设计及其应用,sunwei\_qust@163.com;崔丽凤(1979-),女,博士,高级工程师,研究方向为催化反应相关研究,通讯联系人,cuilifeng2000@163.com。

CuO/MnO<sub>x</sub> 催化剂中 CuO 具有更小的粒径、更好的分散性,表现出理想的乙炔化反应催化活性和稳定性。王俊俊等<sup>[15]</sup>在 CuO 催化剂的基础上通过引入 Fe 助剂,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 可调控 CuO 的电子状态,影响 Cu<sup>2+</sup> 向活性 Cu<sup>+</sup> 物种的转变过程,提高催化剂反应效率。Ban 等<sup>[16]</sup>通过在催化剂中引入 Zn 助剂构建了具有界面结构的 CuO-ZnO 复合催化剂,通过界面结构中的电子转移过程促进了 CuO 转化为活性乙炔亚铜的过程。

近年来,稀土元素 Ce 由于其稳定的结构、中等强度的 Lewis 酸、独特的电子层结构、可变的化学价态等特点,作为助剂在提高催化剂活性和稳定性方面显现出巨大优势,被越来越多地应用于催化领域<sup>[17-18]</sup>。然而,关于稀土金属在铜铋催化剂的制备和应用的相关研究未见报道。

因此,笔者采用共沉淀法制备了具有稀土金属 Ce 掺杂改性的 CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,通过催化剂中 Cu 和 Ce 协同作用构建高效多元催化体系,为新型高性能甲醛乙炔化反应催化剂的开发和应用提供理论依据。

## 1 材料与试剂

### 1.1 催化剂的制备

Ce 掺杂 CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备:采用共沉淀法制备具有不同质量分数 Ce 掺杂改性的 CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。分别称取 12.2 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、0.3 g Bi<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、43.0 g Al<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 和 CeO<sub>2</sub> 按催化剂总质量分数分别为 1%、3%、5% 和 8% 计算量的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入到 500 mL 三口烧瓶中(配制过程中加入适量浓 HNO<sub>3</sub> 防止 Bi<sup>3+</sup> 的水解),用 100 mL 蒸馏水溶解,在 60℃ 水浴中用浓度为 1.0 mol/L 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液在搅拌条件下调节溶液 pH 至 7~8,然后继续在 60℃ 温度条件下老化 12 h,并用蒸馏水离心洗涤 3~5 次。将离心后的沉淀物置于 110℃ 的烘箱内干燥 12 h,然后研磨成粉末在马弗炉中 450℃ 焙烧 4 h,即可得到具有 Ce 掺杂改性的 CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,按照 CeO<sub>2</sub> 的质量分数分别标识为 Ce<sub>x</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(*x* 分别为 1、3、5、8)。

未掺杂 CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备:在不加 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的条件下,按催化剂中 CuO 质量分数为 40%、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数为 1.5% 制备催化剂,标记为 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备:在不添加 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·

6H<sub>2</sub>O 和 Al<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 的条件下,按催化剂中 CuO 质量分数为 96%、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数为 4% 制备催化剂,标记为 CB。

通过以上方法制备催化剂的组成如表 1 所示。

表 1 催化剂的组成

催化剂	<i>w</i> (CuO)/ %	<i>w</i> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/ %	<i>w</i> (CeO <sub>2</sub> )/ %	<i>w</i> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/ %	CuO 尺寸/ nm
Ce <sub>1</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.7	1.5	1.1	56.7	25.4
Ce <sub>3</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.2	15	3.0	55.3	21.8
Ce <sub>5</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.7	1.4	5.1	53.9	20.6
Ce <sub>8</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.0	1.4	7.9	51.6	27.6
CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.6	1.4	—	58.0	26.1
CB	96.2	3.8	—	—	—

### 1.2 催化剂的表征

利用 S4 EXPLORER 型 X 射线荧光光谱仪(XRF,美国 Bruker 公司生产)对催化剂的组成进行表征;利用 Micromeritics ASAP 2460 型全自动物理吸附仪(BET,美国麦克仪器公司生产)对催化剂的比表面积和孔结构进行表征;利用 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司生产,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA)对催化剂的晶体结构进行表征;利用 Micromeritics AutoChem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪(H<sub>2</sub>-TPR,美国麦克仪器公司生产)对催化剂的还原性能进行表征;利用 ESCALAB 250 型电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Fisher 公司生产,Al 靶 Kα 射线,*hν* = 1486.7 eV)和 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司生产,加速电压为 3.0 kV)对催化剂的表面元素组成和状态进行表征;利用 Agilent 7890A 型气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司生产)对反应产物进行定量分析。

### 1.3 催化剂的活性评价

甲醛乙炔化反应在 250 mL 的四口玻璃烧瓶中进行。将研磨后的催化剂和一定量的甲醛水溶液(质量分数 32%)置于烧瓶中,将烧瓶置于恒温电热套中,开启搅拌,通入氮气排尽系统内的空气,升温至 90℃,然后通入乙炔气体开始反应。反应产物 BYD 的定量分析在 Agilent 7890A 型气相色谱仪上采用内标法进行,选用 1,4-丁二醇(BDO)为内标,使用 DB-5 毛细管柱(0.32 mm×50 m)和氢火焰离子化检测器(FID),反应液中未反应的甲醛采用碘

量法滴定。

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂的活性评价

制备的不同催化剂的甲醛乙炔化反应评价结果如表 2 所示。由表 2 可知,当使用 Ce 掺杂改性的 Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂后,相比于未掺杂的 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,无论是甲醛的转化率还是 BYD 产率均有不同程度的提高。当 CeO<sub>2</sub> 的掺杂质量分数低于 5% 时,甲醛转化率和 BYD 的产率随着 CeO<sub>2</sub> 质量分数的提高而增加,继续提高催化剂中 CeO<sub>2</sub> 的掺杂质量分数,甲醛转化率反而会降低。说明适量 Ce 助剂的存在会提高催化剂的催化性能。当 CeO<sub>2</sub> 的掺杂质量分数为 5% 时,催化剂的催化效率最高,反应进行至 6 h 时,甲醛的转化率和 BYD 产率分别为 58.6% 和 48.1%,而使用未负载的 CB 催化剂,相同反应条件下 BYD 产率仅为 25.9%。此外,通过进一步延长反应时间,当反应进行至 14 h 时,采用 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,甲醛的转化率达到 93.7%,BYD 的产率和选择性分别为 91.9% 和 98.1%。综上所述,适量 Ce 掺杂改性能有效提高铜铈催化剂的甲醛乙炔化催化反应性能,且 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化性能最佳。

表 2 催化剂性能评价结果

催化剂	反应时间/h	甲醛转化率/%	BYD 产率/%	BYD 选择性/%
CB	6	35.5	28.5	80.2
CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	43.3	38.5	88.9
Ce <sub>1</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	50.7	49.3	97.2
Ce <sub>3</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	54.5	53.1	97.4
Ce <sub>5</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	58.9	57.5	97.7
Ce <sub>8</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	56.4	54.7	97.1
Ce <sub>5</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	83.5	81.4	97.5
Ce <sub>5</sub> -CB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	93.7	90.9	97.0

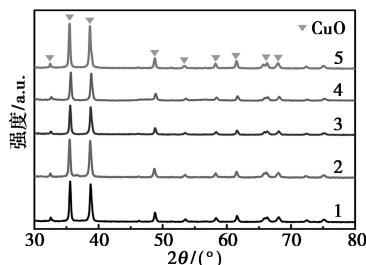
注:甲醛水溶液(质量分数为 32%)为 50 mL,催化剂质量为 2 g,反应温度为 90℃。

### 2.2 催化剂的表征和分析

#### 2.2.1 XRD 表征和分析

制备的不同催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,Ce 掺杂改性的 Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱图与未掺杂的 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基本相近,说明在催化剂中引入 CeO<sub>2</sub> 对催化剂中 CuO 晶相的影响较小。在制备的催化剂中均出现归属于 CuO 的特征

衍射峰,其中  $2\theta$  为 35.5° 和 38.7° 处的衍射峰强度较强<sup>[19]</sup>。在 Ce 掺杂的催化剂中均未出现归属于铈或铈的氧化物的特征衍射峰,说明铈或铈的氧化物在催化剂中未能形成结晶且呈高度分散状态<sup>[18]</sup>。



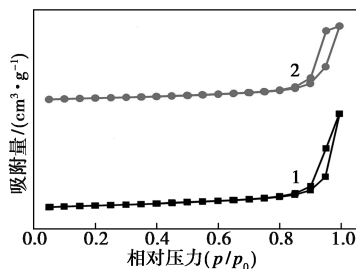
1—CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Ce<sub>1</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—Ce<sub>3</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
4—Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5—Ce<sub>8</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 1 催化剂的 XRD 图

以  $2\theta$  为 35.5° 处半峰宽数据,采用谢乐公式计算得到催化剂中 CuO 的晶粒尺寸(如表 1 所示),随着催化剂中 CeO<sub>2</sub> 掺杂质量分数的增加,CuO 晶相的衍射峰先变弱后变强。当 CeO<sub>2</sub> 掺杂质量分数为 5% 时,CuO 晶相的衍射峰最弱,说明此时 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品中 CuO 物种相对更为分散,而更高的 CuO 分散度有利于更多催化活性位点的暴露,同时有利于提高发生相转变后催化剂中炔化亚铜活性物种的分散性,使催化剂表现出更优的乙炔化反应性能。当 CeO<sub>2</sub> 的掺杂质量分数继续增加到 8% 时,CuO 晶相的特征衍射峰强度反而变强,说明过量 CeO<sub>2</sub> 掺杂会造成聚集或者大颗粒状 CuO 的生成,反而会降低催化剂表面 CuO 的分散度。

#### 2.2.2 BET 表征和分析

CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 BET 曲线如图 2 所示。由图 2 可知,在  $p/p_0$  为零时氮气吸附量开始集聚上升,说明催化剂结构中有大量微孔存在。 $p/p_0$  在 0.81~0.98 之间存在明显的滞后环,符合 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线的 IV 型等温线,表明在催化



1—CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 2 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线

剂的内部存在大量的介孔结构<sup>[19]</sup>。计算得到CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比表面积分别为116.3 m<sup>2</sup>/g和108.6 m<sup>2</sup>/g,结合催化剂的评价结果和XRD表征分析结果,具有相对低比表面积的Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂却表现出更高的CuO分散度和催化反应性能,说明催化剂CuO分散性的提高不仅受到催化剂本身的物理分散作用的影响,还与掺杂的Ce与CuO之间发生的相互作用有关<sup>[20]</sup>。

### 2.2.3 EDS-mapping 表征和分析

Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的EDS-mapping表征结果如图3所示。从图3中可以看出,Ce、Cu和Bi原子均匀地分散于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体表面。其中,Ce和Cu的元素分布范围基本重合,说明在催化剂结构中,掺杂的Ce和Cu相互之间彼此紧密关联形成稳定的协同结构,产生相互作用调控催化剂活性位点的电子结构,提高催化活性。

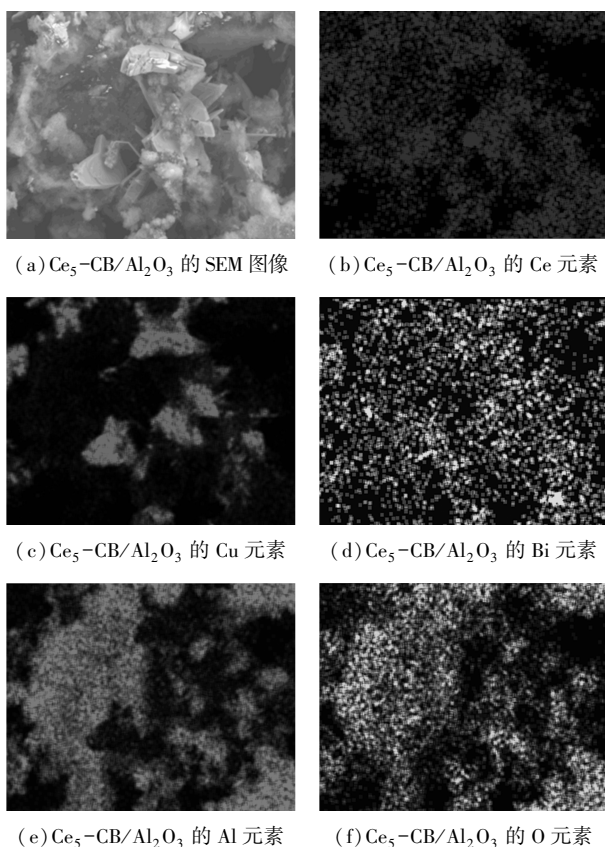


图3 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的EDS-mapping图

### 2.2.4 XPS 表征和分析

CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中Cu元素和Al元素的XPS谱图如图4所示。从图4(a)可知,Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中Cu<sup>2+</sup>的结合能相比未掺杂CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂略有增大(Cu 2p<sub>3/2</sub>: Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为934.1 eV;CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为933.8 eV),说明当

催化剂中掺杂适量Ce以后,表面的CuO和CeO<sub>2</sub>之间存在相互作用发生电子转移,导致CuO本身电子云密度降低<sup>[21]</sup>。此外,通过比较CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Al谱,从图4(b)中可以看出,Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中Al元素的结合能相较于CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>呈现一定程度的负迁移(Al 2p: Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为73.6 eV;CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为73.3 eV),说明在Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中存在由CuO到Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体的电子转移过程<sup>[22]</sup>。通过以上分析说明,通过在催化剂中掺杂适量的Ce元素,催化剂中的Ce能够调节CuO和载体间的电子结构,强化CuO与载体间的相互关系,从而更有利于催化剂的活化以及催化反应过程中的电子转移过程,从而能够提高催化剂的催化效率。

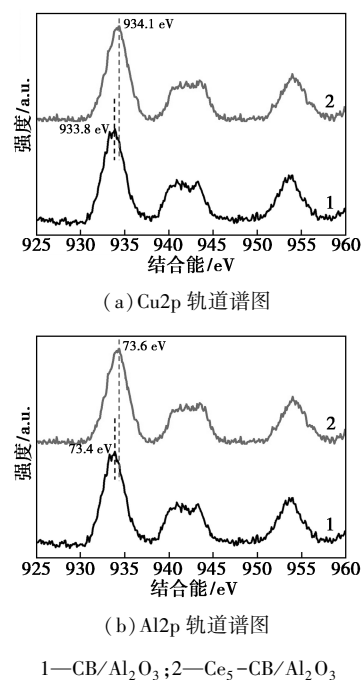
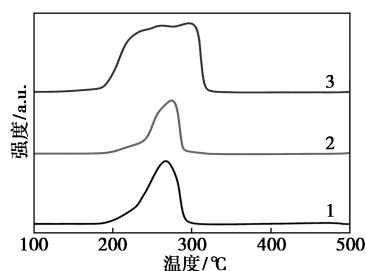


图4 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的XPS谱图

### 2.2.5 H<sub>2</sub>-TPR 表征和分析

通过氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)分析催化剂表面的CuO与载体之间的相互作用,结果如图5所示。从图5中可以看出,所有催化剂的还原耗氢均归属于CuO的还原过程,未负载的CB催化剂为单还原峰,峰顶温度为263℃。而负载的CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的起始还原温度与未负载的CB催化剂相近,还原峰顶温度略有提高,为278℃,说明载体的存在使CuO更难被还原。在Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的还原过程中出现2个还原峰,说明此时催化剂中存在2种形态的CuO,其低温还原峰峰顶温度为243℃,

低于未负载的 CB 催化剂;高温还原峰峰顶温度为 285℃,高于 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。其中,低温还原峰对应于高分散状态下的 CuO<sup>[23]</sup>,说明通过 Ce 掺杂的 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中出现具有更小晶粒尺寸 CuO,表现为更容易被还原,具有更高的分散度和催化活性。高温还原峰对应于团聚态或与载体之间存在强相互作用的 CuO<sup>[24]</sup>,说明此时 CuO 与载体之间的相互作用更强,更有利于界面间的电荷转移,促进 CuO 的相变过程。



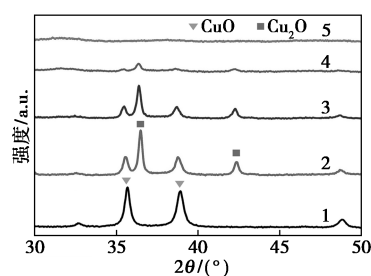
1—CB;2—CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;3—Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 5 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

### 2.2.6 反应过程中催化剂的表征和分析

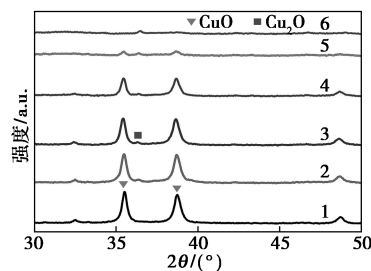
在甲醛乙炔化反应过程中,催化剂中的 Cu<sup>2+</sup> 需要首先转化为 Cu<sup>+</sup> 形成活性的乙炔亚铜中间体才能具备催化活性,因此催化剂的还原活化效率对于提高催化剂性能十分重要。Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活化反应过程中结构随反应时间的变化过程的实时分析结果如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出,新鲜的 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 2θ 为 35.6°、38.9° 和 48.9° 处分别出现 CuO 特征衍射峰。反应进行至 15 min 时,与新鲜催化剂相比,CuO 的特征衍射峰逐渐减弱,同时在 2θ 为 36.5° 和 42.5° 处分别出现 Cu<sub>2</sub>O 的特征衍射峰<sup>[25]</sup>。随着反应继续进行,归属于 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 的特征衍射峰强度均逐渐减弱。反应至 45 min 时,归属于 CuO 的特征衍射峰基本消失,仅出现归属于 Cu<sub>2</sub>O 微弱衍射峰。反应至 60 min 时,催化剂中 CuO 或 Cu<sub>2</sub>O 衍射峰基本消失,没有明显的新衍射峰出现,表明此时催化剂中的 CuO 以全部转变为活性炔化亚铜物种,并以无定形态存在。从图 6(b) 中可以看出,当用 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在相同甲醛/乙炔条件下反应至 45 min 时,归属于 CuO 的特征峰还未完全消失,仅相对于新鲜的 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有所减弱。当反应进行至 75 min 时,归属于 CuO 的特征峰基本消失,仅出现 Cu<sub>2</sub>O 的微弱特征峰,此时催化剂中的 CuO 基本全部转变为活性炔化亚铜物种。

此外,从图 6(c) 中可以看出,当用 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应至 15 min 时,反应体系中既有少量的 BYD 产物生产,随着反应时间的增加,产物 BYD 的含量不断提高。而当使用 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行甲醛乙炔化反应时,从图 6(d) 中可以看出,相同条件下,反应至 30 min 时反应体系中才有少量的



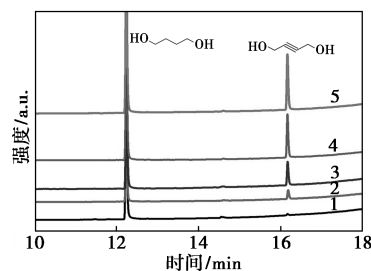
1—0 min;2—15 min;3—30 min;4—45 min;5—60 min

(a) Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图



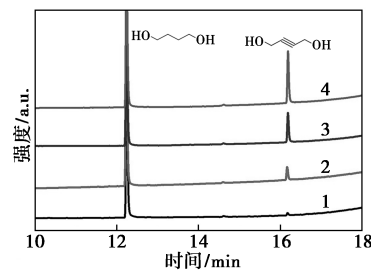
1—0 min;2—15 min;3—30 min;4—45 min;5—60 min;6—75 min

(b) CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图



1—15 min;2—30 min;3—60 min;4—90 min;5—120 min

(c) Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的产物变化谱图



1—30 min;2—60 min;3—90 min;4—120 min

(d) CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的产物变化谱图

图 6 Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在反应不同时间 XRD 变化和产物 BYD 气相分析变化谱图

BYD生成。综合以上分析,Ce掺杂改性的Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂能够有效促进催化剂的活化过程,提高催化剂在甲醛乙炔化反应中的催化效率和反应选择性。

综合以上分析,具有适量Ce掺杂改性的Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂表现出更高的甲醛乙炔化反应性能,主要来源于Cu与Ce之间的协同作用:一方面,这种协同作用强化了CuO与载体间的相互作用,提高了CuO的分散性,使更多的催化活性位点暴露出来,提高反应的转化率;另一方面,这种协同作用通过调控CuO的电子结构,促使CuO高效转变为炔化亚铜活性物种,形成稳定的Cu<sup>+</sup>活性位点,提高反应产率和选择性。

### 2.3 催化剂的循环稳定性

非均相催化过程中具备多次循环使用的优势,使用制备的Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,将每次反应后的催化剂进行简单的过滤、水洗、乙醇洗和低温真空干燥处理后,作为下一次反应的催化剂,其他反应条件相同,考察催化剂的稳定性和循环套用的次数对催化反应的影响,结果如表3所示。从表3中可以看出,催化剂循环使用6次后,甲醛的转化率和BYD产率均未出现明显下降,Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂表现出良好的稳定性和循环使用性能,具有一定的工业化应用潜力。

表3 催化剂的循环使用性能

循环使用次数	甲醛转化率/%	BYD产率/%
1	93.8	92.0
2	92.3	91.2
3	93.7	91.2
4	93.1	90.9
5	93.1	91.1
6	92.5	90.8

## 3 结论

(1) Ce掺杂的CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂通过Cu与Ce之间的协同作用,有效强化了CuO与载体间的相互作用,提高了CuO的分散性;同时通过调控CuO的电子结构,促使CuO高效转变为炔化亚铜活性物种,从而使Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂具有更快的催化效率和更高的催化反应性能。

(2) 当催化剂中CeO的掺杂质量分数在5%时,Ce<sub>5</sub>-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在甲醛乙炔化反应中表现出

最优催化效果,实现了温和反应条件下93.7%的甲醛转化率以及91.9%和98.1%的BYD的产率和选择性。催化剂在经历6次催化循环后催化活性未见明显降低。

## 参考文献

- [1] 裴壮壮,洪玉倩,史立文,等.1,4-丁二醇的生产工艺及市场分析[J].化工时刊,2022,36(11):23-27.
- [2] Jayesh T B, Divya P, Komal N.P, *et al.* The selectively regulated vapour phase dehydrogenation of 1,4-butanediol to  $\gamma$ -butyrolactone employing a copper-based ceria catalyst Check for updates[J]. New Journal Chemistry, 2019, 43: 11968-11983.
- [3] 姚珏.1,4-丁二醇生产技术现状及发展前景分析[J].当代化工研究, 2023, (13): 11-13.
- [4] Mao L R, Li H X, Zhang Y C, *et al.* Preparing coal water slurry from BDO tar to achieve resource utilization: Combustion process of BDO tar-coal water slurry[J]. Energy & Fuels, 2019, 33: 10297-10306.
- [5] 高峰,杨林雪,王吉德,等.甲醛乙炔化反应铜基催化剂研究进展[J].天然气化工-C1化学与化工, 2022, 47(5): 17-25.
- [6] Trotsuş I T, Zimmermann T, Schüth F. Catalytic reactions of acetylene: A Feedstock for the chemical industry revisited [J]. Chemical Review, 2014, 114: 1761-1782.
- [7] Gao F F, Wang H, Qing M, *et al.* Controlling the phase transformations and performance of iron-based catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34: 1312-1325.
- [8] Gupte S P, Jadkar P B, Chaudhari R V. Kinetics of ethynylation of formaldehyde to butynediol [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1984, 24(1/2): 173-177.
- [9] 陈可祥,林柯静,郑体彦,等.硅藻土铜铋基催化剂炔醛化反应合成1,4-丁炔二醇的研究[J].现代化工, 2021, 41(3): 130-133, 139.
- [10] Wang Z P, Ban L J, Meng P F, *et al.* Ethynylation of formaldehyde over binary Cu-based catalysts: Study on synergistic effect between Cu<sup>+</sup> species and acid/base sites [J]. Nanomaterials, 2019, 9(7): 1038-1038.
- [11] Liu S F, Peng W C, Zhang J S, *et al.* Mesoporous CuO/MgO synthesized by a homogeneous-hydrothermal method and its catalytic performance for the ethynylation reaction of formaldehyde [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2018, 40: 2327-2333.
- [12] 李海涛,孟平凡,牛珠珠,等. Cu<sub>2</sub>O催化甲醛乙炔化反应助剂效应[J].工业催化, 2019, 27(8): 98-103.
- [13] 李海涛,席琳,张因,等.合成丙炔醇的炔化催化剂及制备方法和应用:CN202111095009.1[P].2021-12-07.
- [14] Yang G H, Gao F, Yang L X, *et al.* MnOx effect on the performance of Cu-based catalysts in ethynylation of formaldehyde for 1,4-butyne diol synthesis [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2022, 135: 2611-2627.
- [15] 王俊俊,李海涛,马志强,等.磁性CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO催化剂的制备及甲醛乙炔化性能[J].化工学报, 2015, 66(6): 2098-2104.

(下转第162页)

对可见光辐射的全吸收。

(2) 通过闷晒对比实验可知,油基 Cu-SiO<sub>2</sub> 复合纳米流体的光热转换效应明显优于单一纳米流体和纯导热油,且存在最佳总质量分数 0.6%。光照 45 min 后 0.6% 总质量分数的复合纳米流体温升幅度最大,可达到 200℃ 以上。

(3) 在保持总质量分数不变的条件下,改变复合纳米流体中铜和二氧化硅的质量比,通过闷晒实验发现, $m(\text{Cu}) : m(\text{SiO}_2) = 4 : 2$  的复合纳米流体光热转换效率最佳,即仅需添加少量二氧化硅纳米颗粒即可产生良好的温升效果。

### 参考文献

- [1] Otanicar T P, Phelan P E, Prasher R S, *et al.* Nanofluid-based direct absorption solar collector[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2010, 2(3): 143-155.
- [2] Graves J E, Latvytė E, Greenwood A, *et al.* Ultrasonic preparation, stability and thermal conductivity of a capped copper-methanol nanofluid[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 55: 25-31.
- [3] 周璐,马红和,马素霞,等.用于太阳能集热介质的纳米铜制备技术与铜纳米流体性能综述[J]. *材料导报*, 2018, 32(15): 2576-2583.
- [4] Mukherjee S, Mishra P C, Chaudhuri P. Stability of heat transfer nanofluids—A review [J]. *ChemBioEng Reviews*, 2018, 5(5): 312-333.
- [5] Daziheh, 陈薇,肖一啸,等.水-乙二醇基  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米流体的制备及其性能研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(3): 183-186, 191.
- [6] Shenoy U S, Shetty A N. Simple glucose reduction route for one-step synthesis of copper nanofluids [J]. *Applied Nanoscience*, 2014, 4: 47-54.
- [7] 倡慧娜,张飞龙,王青宁,等. Cu-水纳米流体的合成及研究[J]. *现代化工*, 2013, 33(11): 62-65.
- [8] 陆鑫,杨峻. SiO<sub>2</sub>-DW 纳米流体重力热管传热性能试验研究[J]. *现代化工*, 2015, 35(11): 145-147.
- [9] Madhesh D, Kalaiselvam S. Experimental study on heat transfer and rheological characteristics of hybrid nanofluids for cooling applications [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2015, 10(15): 1194-1213.
- [10] Jin X, Lin G, Zeiny A, *et al.* Solar photothermal conversion characteristics of hybrid nanofluids: An experimental and numerical study [J]. *Renewable Energy*, 2019, 141: 937-949.
- [11] 黄钧声, 聂玉营, 陈颖. 液相还原-步法制备超细铜纳米流体的研究[J]. *功能材料*, 2010, (8): 1458-1459.
- [12] 屈健, 田敏, 王谦, 等. 碳纳米管-水纳米流体的光热转化特性[J]. *化工学报*, 2016, 67(S2): 113-119.
- [13] Xuan Y, Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids [J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2000, 21(1): 58-64.
- [14] Khashan S, Dagher S, Al Omari S, *et al.* Photo-thermal characteristics of water-based Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanofluid for solar-thermal applications [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(5): 055701.
- [15] 徐国英, 李凌志, 张小松, 等. 太阳能集热用导热油纳米流体的稳定性及中温集热特性[J]. *流体机械*, 2015, 43(4): 57-60, 32.
- [16] Perala S R K, Kumar S. On the mechanism of phase transfer catalysis in brust-schiffrin synthesis of metal nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2013, 29(48): 14756-14762.
- [17] Li D, Fang W. Preparation and properties of copper-oil-based nanofluids [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6: 1-7.
- [18] Zeiny A, Bai L, Jin, *et al.* A comparative study of direct absorption nanofluids for solar thermal applications [J]. *Solar Energy*, 2018, 161: 74-82.
- [19] 宋景东; 孙娟; 孙斌. 太阳集热管纳米流体的光热性能实验 [J]. *化工进展*, 2016, 35(5): 1314-1320. ■
- [20] Ban L J, Li H T, Zhang Y, *et al.* Importance of zinc oxide in Cu-based catalysts for the ethynylation of formaldehyde to 1,4-butyne-diol [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(30): 16536-16549.
- [17] 杨帆, 张玉黎, 肖睿. Mn、Ce 助剂对 Ni 基催化剂甲烷化性能的影响 [J]. *现代化工*, 2021, 41(2): 161-165.
- [18] 李鹏, 李智芳, 耿翠, 等. Mo 掺杂 Ce/石墨烯 (GE) 催化剂的制备及脱硝性能 [J]. *无机化学学报*, 2018, 34(12): 2205-2210.
- [19] Kargar A, Jing Y, Kim S Jo, *et al.* ZnO/CuO heterojunction branched nanowires for photoelectrochemical hydrogen generation [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11112-11120.
- [20] Zhu Y F, Zhu Y L, Ding G Q, *et al.* Highly selective synthesis of ethylene glycol and ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu catalysts: Influence of support [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 468: 296-304.
- [21] Xi Z, Li J R, Su D, *et al.* Stabilizing CuPd nanoparticles via CuPd coupling to WO<sub>2</sub>.72 nanorods in electrochemical oxidation of formic acid [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2017, 139: 15191-15196.
- [22] Shen M Q, Liu H, Yu C, *et al.* Room-temperature chemoselective reduction of 3-nitrostyrene to 3-vinylaniline by ammonia borane over Cu nanoparticles [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2018, 140: 16460-16463.
- [23] 王志鹏, 牛珠珠, 班丽君, 等. 不同晶相 TiO<sub>2</sub> 负载 Cu<sub>2</sub>O 催化甲醚乙炔化反应 [J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(2): 334-341.
- [24] Zhu H Y, Dong L, Chen Y. Effect of titania structure on the properties of its supported copper oxide catalysts [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 357(2): 497-503.
- [25] Wan L L, Zhou Q X, Wang X, *et al.* Cu<sub>2</sub>O nanocubes with mixed oxidation-state facets for (photo) catalytic hydrogenation of carbon dioxide [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 889-898. ■

(上接第 157 页)