文章编号: 1001-3555(2016)06-0540-07

# NaOH 浓度对 Cu<sub>2</sub> O 结构及甲醛乙炔化性能的影响

杨国峰,李海涛\*,张鸿喜,王志鹏,刘琳丽,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CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O为铜源,NaOH为沉淀剂,L-抗坏血酸钠为还原剂,采用液相还原法制备了Cu<sub>2</sub>O,并将其应用于甲醛乙炔化反应制1,4-丁炔二醇.借助傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、拉曼光谱(Raman)、X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和H<sub>2</sub>程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)等手段研究了NaOH浓度对Cu<sub>2</sub>O结构、性质及催化性能的影响.结果表明,调变NaOH浓度改变了Cu<sub>2</sub>O的结晶度与粒径,从而使Cu<sub>2</sub>O表现出不同的炔化性能.低NaOH浓度时,Cu<sub>2</sub>O结晶度低,粒径小,易被还原为非活性的金属Cu;高浓度时,Cu<sub>2</sub>O结晶度过高,粒径大,难以转化为活性物种炔化亚铜,两者均造成催化剂活性较低.而中等浓度的NaOH使Cu<sub>2</sub>O具有了适宜的结晶度与粒径大小,Cu<sub>2</sub>O可高效转化为炔化亚铜活性物种,表现出最优的炔化性能.

关键词: NaOH浓度; Cu<sub>2</sub>O; 甲醛乙炔化; 1,4-丁炔二醇

中图分类号: 0643.3 文献标志码: A

1,4-丁炔二醇(1,4-butynediol,简称 BYD)是一 种重要的基本有机化工原料,向下游延伸可得到1, 4-丁二醇(BDO)、四氢呋喃(THF)、γ-丁内酯 (GBL)、3-丁烯-1-醇(BTO)、聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG)、聚氨酯(PU)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等一系列高附加 值化学品<sup>[1-5]</sup>.工业上,1,4-丁炔二醇的主要生产 方法是以甲醛和乙炔为基本原料经缩合反应的 Reppe 法,也称为炔醛法<sup>[6-7]</sup>.

炔醛法制备 1,4-丁炔二醇多选用铜铋催化剂, 即 Cu<sup>2+</sup>化合物(如 CuO、孔雀石等)作活性物种的前 驱体, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 通常作为助剂加入催化剂中抑制聚炔 的生成<sup>[8]</sup>.目前报道的铜铋催化剂一般可分为无载 体型和负载型两大类.无载体型铜铋催化剂主要以 沉淀法制备,包括含 Bi 人造孔雀石、CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉 体等<sup>[9-11]</sup>;负载型铜铋催化剂主要以浸渍法制备, 所用载体包括硅胶、活性炭、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-MgO 复合 物及 MCM-41 等<sup>[12-14]</sup>.近年来,针对传统炔化催化 剂使用过程中粉化严重所造成的催化剂分离困难、 使用稳定性差等问题,本课题组开展了新型炔化催 化剂的研究开发工作,取得了一些进展. 王俊俊 等<sup>[15]</sup>以Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为磁核,制备了可磁性分离的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,研究发现Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>不 仅使催化剂具备了磁分离性,同时作为助剂提高了 催化剂的催化性能. 马志强等<sup>[16]</sup>制备了核壳结构 CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>粉体催化剂,与工业催化剂和未 包覆的CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体相比,核壳结构铜铋炔化催 化剂在甲醛乙炔化反应中表现出更优的稳定性.

在甲醛乙炔化反应过程中,上述报道的催化剂 中 Cu<sup>2+</sup>前驱体需经甲醛还原为 Cu<sup>+</sup>,后与乙炔反应 生成活性物种炔化亚铜<sup>[17-19]</sup>.尽管在现有的 Cu<sup>2+</sup> 催化剂上,甲醛乙炔化反应已经取得了一些较好的 结果,但仍存在着还原过程消耗甲醛原料,还原过 程不易控制,易过度还原为金属 Cu 等问题.如果 可控的获得 Cu<sup>+</sup>前驱物,则可使炔化亚铜活性物种 的形成过程变得可控.

我们采用液相还原法,制备了 Cu<sub>2</sub>O 并应用于 甲醛乙炔化反应,通过改变 NaOH 浓度调变了 Cu<sub>2</sub>O 结构,研究了 Cu<sub>2</sub>O 结构对其催化甲醛乙炔化 反应性能的影响.

\* 通讯联系人, E-mail:htli@sxu.edu.cn,13603536381; E-mail:yxzhao@sxu.edu.cn,0351-7011587.

收稿日期: 2016-10-25;修回日期: 2016-11-26.

基金项目: 国家自然科学基金(项目编号:21503124)、山西省煤基重点科技攻关项目(项目编号:MH2014-06)及山西省科技攻关项目(项目编号:20140321013-02) (This work was supported by the Natural Science Foundation of China (No. 21503124), the Key Coal Technologies R&D Program of Shanxi Province (No. MH2014-06) and the Science and Technology Program of Shanxi Province (No. 20140321013-02)).

作者简介:杨国峰(1992-),男,硕士研究生(Yang Guo-feng(1992-), male, Master Degree Candidate).

#### 541

## 1 实验部分

#### 1.1 催化剂制备

移取 100 mL CuCl<sub>2</sub> 溶液(0.125 mol/L)至1000 mL 烧瓶中,将烧瓶置于 30 ℃的恒温水浴中.磁力 搅拌下,将 100 mL PEG-600 加入到上述溶液中.量 取 150 mL NaOH 溶液(1.67 mol/L)并倾倒入烧瓶 内,磁力搅拌 5 min 后,将 300 mL L-抗坏血酸钠溶 液(0.25 mol/L)滴加入其中,滴加速度为 1.25 mL/ min.滴加完毕后继续搅拌 30 min,恒温静置 1 h. 产物经离心分离后用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,60 ℃下真空干燥 4 h,得到的样品标记为 Cu<sub>2</sub>O-1. 在上述制备过程中,改变加入 NaOH 溶液的浓度 为 3.33 mol/L 和 5 mol/L,其他条件不变,所得产物分别标记为 Cu<sub>2</sub>O-2 和 Cu<sub>2</sub>O-3.

## 1.2 催化剂表征

FT-IR 表征在 Thermo Fisher Nicolet iS50 型傅里 叶变换红外光谱仪上进行,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描 64 次, KBr 稀释样品压片.

Raman 表征在 Horiba LabRam HR Evolution 型 紫外共焦拉曼光谱仪上进行,激光波长为 532 nm, 测试功率为 0.08 mW.

XRD 表征在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射 仪上进行, Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.154 06 nm)辐射源, 工作 电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描速率 0.1°/S.

XPS 表征在 Thermo Fisher ESCALAB250 型 X 射 线光电子能谱仪上进行, Al Kα (hv=1 486.6 eV)激 发源, 以 C 1s (Eb = 284.8 eV)为标准进行校正.

SEM 表征选用Hitachi S4800型电子显微镜,

#### 加速电压 3.0 kV.

H<sub>2</sub>-TPR 测试在 Micromeritics AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪上进行,催化剂装填量 为 30 mg,样品预先在 200 ℃下用 Ar 吹扫 30 min, 待降至室温后,用 5% H<sub>2</sub>-95% Ar 的混合气吹扫, 气体流速为 40 mL/min,升温速率为 5 ℃/min, TCD 检测耗氢量.

#### 1.3 催化剂性能评价

催化剂评价在实验室模拟淤浆床甲醛乙炔化反应装置上进行,采用磁力搅拌,反应温度由恒温油浴控制.将2.5g研磨成粉状的催化剂与50mL甲醛(39%)水溶液置于100mL烧瓶内.通入 $N_2$ 排尽烧瓶内的空气,升温至90°C,将 $N_2$ 切换为 $C_2H_2$ 进行甲醛乙炔化反应,反应时间为8h.1,4-丁炔二醇定量分析采用 Agilent 7890A型气相色谱仪,1,4-丁二醇为内标,DB-5毛细管柱(0.32mm×50m),FID 检测器,反应液中未转化的甲醛采用碘量法测定.

# 2 结果与讨论

## 2.1 FT-IR 与 Raman 表征

Cu<sub>2</sub>O 具有简单立方晶格,属于 O<sup>4</sup><sub>h</sub> 空间群<sup>[20]</sup>. 根据空间群理论计算, Cu<sub>2</sub>O 有 6 个振动模式,  $\Gamma$  = F<sub>2g</sub>+ 2F<sub>1u</sub>+ F<sub>2u</sub>+ E<sub>u</sub>+ A<sub>2u</sub>. 理论上,对于完美的 Cu<sub>2</sub>O 晶体,只有 F<sub>2g</sub> 振动模式具有拉曼活性,两个 F<sub>1u</sub> 振 动模式具有红外活性. 然而,由于晶格缺陷的存 在,不仅本征峰的强度降低甚至被掩盖,非拉曼活 性的振动模式也会被激发出来,这些成为鉴别 Cu<sub>2</sub>O 物种的重要依据<sup>[21-22]</sup>. 分别采用 FT-IR 与 Raman 对 3 种 Cu<sub>2</sub>O 样品进行表征,结果示于图 1.



图 1 Cu<sub>2</sub>O 样品的 FT-IR 谱图(a)与 Raman 光谱图(b) Fig. 1 FT-IR (a) and Raman (b) spectra of Cu<sub>2</sub>O samples

从图 1 (a) 可以看出, 所有样品均在 631 cm<sup>-1</sup> 处 出现明显的红外吸收峰, 归属于 Cu<sub>2</sub>O 中 Cu—O 键 的伸缩振动<sup>[23]</sup>;图 1 (b) 谱图中, 在 94、148、218、 414 和 631 cm<sup>-1</sup> 处观察到 Cu<sub>2</sub>O 的特征 拉曼位 移<sup>[24]</sup>.表明通过抗坏血酸钠液相还原法成功合成 了 Cu<sub>2</sub>O.

### 2.2 XRD 表征

图 2 为不同 NaOH 浓度所得 3 种样品的 XRD 图谱. XRD 图谱表明, 所有样品在 2 θ 角为 29.6°、 36.5°、42.4°、61.4°、73.6°、77.4°处出现尖锐



图 2 Cu<sub>2</sub>O 样品的 XRD 图谱 Fig. 2 XRD patterns of Cu<sub>2</sub>O samples

的衍射峰,分别对应于 Cu<sub>2</sub>O 的(110)、(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面,这与标准立方 相氧化亚铜(JCPDS 卡片,编号 05-0667)吻合.除 此之外,在图谱中没有观察到金属 Cu 或 CuO 的特 征衍射峰,表明所有样品均为纯相 Cu<sub>2</sub>O,与 FT-IR、Raman 结果一致.从 XRD 图谱还可以看出,随 着 NaOH 浓度的增大, Cu<sub>2</sub>O 每个晶面的衍射峰强 度均增强,表明 Cu<sub>2</sub>O 结晶度增加,晶型趋于 完整<sup>[25]</sup>.

### 2.3 XPS 表征

Cu<sub>2</sub>O 样品表面铜物种的价态分布采用 XPS 进 行表征,如图 3 所示.3 种样品的 XPS 谱图在 932.47 和 952.37 eV 处均观察到了两个锐利的峰, 分别对应于 Cu<sub>2</sub>O 中 Cu 2p<sub>3/2</sub> 和 Cu 2p<sub>1/2</sub> 的结合能, 表明样品表面主要为 Cu<sup>+</sup>物种<sup>[26]</sup>.在更高结合能 934.47 与 954.57 eV 处出现了两个肩峰,归属于 CuO 中 Cu 2p<sub>3/2</sub> 和 Cu 2p<sub>1/2</sub> 的结合能,表明样品表 面有部分 Cu<sup>2+</sup>物种.此外,在 941~945 eV 处的卫 星峰也进一步说明了样品表面 Cu<sup>2+</sup>的存在,这可能 是因为样品在干燥过程中其表面被部分氧化<sup>[27-28]</sup>.



#### 2.4 SEM 表征

图 4 为 3 种 Cu<sub>2</sub>O 样品的 SEM 照片.可以看 出,低浓度 NaOH 制备的 Cu<sub>2</sub>O-1 样品(图 4a, 4b) 呈截八面体形貌,晶型生长不完整,表面出现大量 缺陷.提高 NaOH 浓度,Cu<sub>2</sub>O-2 样品(图 4c, 4d)生 长为完整的八面体形貌,但表面粗糙,出现无定型 物种;进一步增加 NaOH 浓度,Cu<sub>2</sub>O-3(图 4e, 4d) 生长为向外延展的八面体结构,结晶完整.这一结 果表明,提高沉淀剂 NaOH 的浓度可以促进 Cu<sub>2</sub>O 物种的晶化,使晶型趋于完整,这与 XRD 结果一 致.随 NaOH 浓度增大,与 Cu<sub>2</sub>O 晶型趋于完整相 对应的,Cu<sub>2</sub>O 的颗粒尺寸逐渐增大,Cu<sub>2</sub>O-1, Cu<sub>2</sub>O-2,Cu<sub>2</sub>O-3 样品的颗粒尺寸分别为0.7,1.1 及 2 μm 左右.

## 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 表征

Cu<sub>2</sub>O 样品的还原性能采用 H<sub>2</sub>-TPR 进行表征. 如图 5 所示, 3 种 Cu<sub>2</sub>O 样品的还原峰的温度区间 呈现明显的差异. Cu<sub>2</sub>O-1 表现为起、止温度分别为 216 与 297 ℃,峰顶温度为 260 ℃ 的单还原峰; Cu<sub>2</sub>O-2 还原峰的起、止温度均向高温区迁移至 243 与 359 ℃,表现为峰顶温度为 340 ℃ 的单还原峰; Cu<sub>2</sub>O-3 样品的还原峰进一步向高温区迁移,起、止 温度分别为 310 与 460 ℃,呈现出 432 ℃的主耗氢 峰及 445 ℃左右的还原肩峰. 由此可知, 3 种样品 还原性能由易到难排序为: Cu<sub>2</sub>O-1 < Cu<sub>2</sub>O-2 < Cu<sub>2</sub>O-3.



图 4 Cu<sub>2</sub>O 样品的 SEM 照片 Fig. 4 SEM images of Cu<sub>2</sub>O-1(a, b), Cu<sub>2</sub>O-2(c, d) and Cu<sub>2</sub>O-3(e, f)



铜氧化物的还原是一个复杂过程,通常认为包 含诱导与迁移两个过程.诱导过程是在一定温度下 易还原的表面氧化物被活化 H 原子缓慢还原为金 属中心的过程,该过程与氧化物的表面性质,如表 面缺陷、表面物种电子组态以及氧空穴有关;经还 原产生的金属中心可进一步吸附活化 H。分子形成 活化 H 原子,活化 H 原子进而向体相迁移,并促使 体相 0 原子向表层迁移,逐步完成还原过程,这一 过程与氧化物的晶粒尺寸、晶格参数有关<sup>[29-32]</sup>.基 于对铜氧化物还原过程的早期研究结果,结合对样 品的 XRD、XPS 与 SEM 表征,可以推测本工作中 Cu,O样品还原性能的差异与晶型完整程度及粒径 大小有关. 根据 XPS 表征结果, 所有样品的表面均 出现 CuO 物种. 由于 CuO 的还原活化能(14.5 kcal/mol) 低于 Cu<sub>2</sub>O 的还原活化能(27.4 kcal/ mol), CuO 可以被优先还原为金属铜<sup>[29]</sup>. Cu,O-1 样品结晶度低,表面存在大量缺陷,其表面的 CuO 与H<sub>2</sub>的接触面较大,因而在较低的还原温度下表 面 CuO 就被还原为金属 Cu, 金属 Cu 进一步吸附活 化 H, 分子, 促进了 Cu,O 的还原; 由于样品粒径较 小,低温下便可完成活化 H 原子向体相迁移以及体 相0原子向外迁移,最终该样品表现出低的还原温 度. 随着 Cu<sub>2</sub>O 晶型趋于完整, 其表面的 CuO 与 H<sub>2</sub> 的接触面减少,还原过程需要较高的初始温度与较 长的诱导过程;此外,诱导过程形成的金属 Cu 晶 型较完整,能够在样品表面形成致密的钝化层,抑 制了 H<sub>2</sub> 分子的吸附活化,同时由于样品粒径较大, 阻碍了活化 H 原子向体相迁移,导致 Cu<sub>2</sub>O 在较高 温度下才被还原.

### 2.6 催化剂反应性能

Cu<sub>2</sub>O 样品催化性能评价结果见表 1. 由表 1 可 以看出, Cu<sub>2</sub>O-2 样品的甲醛转化率、1, 4-丁炔二醇 选择性与收率分别达到 69.5%、60.1% 与 41.7%, 明显高于 Cu<sub>2</sub>O-1 样品的 43.9%、45.7% 与 20.1%, 以及 Cu<sub>2</sub>O-3 的 26.4%、25.4% 与 6.7%.在 3 种 Cu<sub>2</sub>O 样品中, Cu<sub>2</sub>O-2 样品具有最高的催化性能.

#### 表1 Cu,O 样品甲醛乙炔化评价结果

Table 1 Evaluation results of  $\mathrm{Cu}_2\mathrm{O}$  samples for

formaldehyde ethynylation

Samples	Conversion of HCHO/%	Selectivity of BYD/%	Yield of BYD/%
Cu <sub>2</sub> O-1	43.9	45.7	20.1
Cu <sub>2</sub> O-2	69.5	60.1	41.7
Cu <sub>2</sub> O-3	26.4	25.4	6.7

Reaction conditions: catalyst 2.5 g, HCHO 50 mL,

 $C_2\mathrm{H}_2$  30 mL/min, temperature 90 °C , time 8 h

在甲醛乙炔化反应中, Cu<sub>2</sub>O 中的亚铜离子可 直接与乙炔反应, 原位生成相应的炔化亚铜活性物 种.同时,也存在亚铜离子被甲醛还原为金属铜的 竞争反应.竞争反应一方面降低了炔化亚铜的含 量,造成铜物种的损失;另一方面促进了聚炔等副 产物的生成, 使催化剂选择性下降<sup>[17,33-34]</sup>.综合以 上表征结果可以推测, Cu<sub>2</sub>O 样品甲醛乙炔化性能 的差别源于其转化成的炔化亚铜物种含量的差异. Cu<sub>2</sub>O-2 样品因其适宜的结晶度及粒径大小而具有 适宜的还原性能,在反应中能够有效转变为炔化亚 铜,催化活性与选择性最高.而 Cu<sub>2</sub>O-1 样品极易被 甲醛还原为金属 Cu,导致生成的炔化亚铜较少, 催 化性能较差.Cu<sub>2</sub>O-3 样品晶型完整,粒径较大,与 乙炔反应转变为炔化亚铜的性能也较差,其催化性 能最低.

上述推测进一步被反应后样品的 XRD 谱图 (图6)所证实. 由图6可以看出, Cu<sub>2</sub>O-2 样品中仅 有少量的金属 Cu, Cu<sub>2</sub>O-1 样品中金属 Cu 物种明显





增加. 而在Cu<sub>2</sub>O-3样品的XRD图谱中出现了尖锐 的金属Cu 的特征峰与Cu<sub>2</sub>O 的特征峰,表明大部分 Cu<sub>2</sub>O 未转变成活性物种. 推测该样品表面被甲醛 还原为晶型完整的金属Cu,形成了致密的钝化层, 抑制了内部的亚铜离子转变成炔化亚铜.

# 3 结论

通过改变液相还原过程中 NaOH 浓度,有效调 变了 Cu<sub>2</sub>O 的晶型完整程度及粒径大小.低 NaOH 浓度时,Cu<sub>2</sub>O 结晶不完整,表面暴露大量缺陷位, 粒径较小,Cu<sub>2</sub>O 极易被还原为金属 Cu,转变为炔 化亚铜活性物种的含量较低,催化剂表现出低的甲 醛乙炔化性能;过高的 NaOH 浓度造成 Cu<sub>2</sub>O 的高 度结晶化,粒径较大,Cu<sub>2</sub>O 稳定存在,难以与乙炔 反应形成炔化亚铜活性物种,样品的甲醛乙炔化性 能也较差.而中等浓度的 NaOH 溶液制备的 Cu<sub>2</sub>O 具有适宜的结晶度及粒径大小,可有效转变为炔化 亚铜活性物种,表现出最优的炔化性能.

#### 参考文献:

a. Tanielyan S, Schmidt S, Marin N, et al. Selective hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol to 1, 4-butanediol over particulate raney nickel catalysts [J]. Top Catal, 2010, 53(15): 1145-1149.

b. Kang Li-na(亢丽娜), Guo Jiang-yuan(郭江渊), Zhang Hong-xi(张鸿喜), *et al.* Activity and stability of Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the aqueous phase hydrogenation system(Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在水相加氢体系中 的活性及稳定性研究) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分 子催化), 2014, **28**(2): 119-125.

- [2] Nadgeri J M, Telkar M M, Rode C V. Hydrogenation activity and selectivity behavior of supported palladium nanoparticles [J]. Catal Commun, 2008, 9(3): 441-446.
- [3] Li H T, Zhao Y X, Gao C G, et al. Study on deactivation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for liquid phase hydrogenation of crude 1, 4-butanediol aqueous solution [J]. Chem Eng J, 2012, 181/182: 501-507.
- [4] Zhang Q, Zhang Y, Li H T, et al. Heterogeneous CaO-ZrO<sub>2</sub> acid-base bifunctional catalysts for vapor-phase selective dehydration of 1, 4-butanediol to 3-buten-1-ol
  [J]. Appl Catal A: Gen, 2013, 466: 233-239.
- [5] Kim M N, Kim K H, Jin H J, et al. Biodegradability of ethyl and n-octyl branched poly (ethylene adipate) and poly (butylene succinate) [J]. Eur Polym J, 2001, 37 (9): 1843-1847.
- [6] Haas T, Jaeger B, Weber R, et al. New diol processes:
  1,3-propanediol and 1,4-butanediol [J]. Appl Catal A:
  Gen, 2005, 280(1): 83-88.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Wang Juan-yun (王娟芸), Jiang yi (蒋毅), Xie Jianchuan (谢建川), et al. The research on preparation of butynediol using self-made malachite (孔雀石催化合成 1,4-丁炔二醇的研究) [J], Hecheng Huaxue (China) (合成化学), 2010, 18(B09): 26-29.
- [10] Gao Yu-ming (高玉明), Tian Heng-shui (田恒水), Zhu Yun-feng (朱云峰). Catalytic synthesis on 1,4-butynediol by CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体催化 合成1,4-丁炔二醇的研究) [J]. Guangdong Chem Indus(China) (广东化工), 2008, **35**(9): 53-55.
- [11] Jiang Jian (蒋健), Lin Shen (林深), Liu Chun-lian (刘春莲). Preparation and catalytic activity of Cu/ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particles (纳米 CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的制备及 催化性能) [J]. *Hecheng Huaxue* (*China*) (合成化 学), 2005, 13(1): 45-48.
- [12] ZhengYan (郑艳), Sun Zi-jin (孙自瑾), Wang Yongzhao (王永钊), et al. Preparation of CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-MgO catalyst and its ethynylation performance (CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-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.
- [13] Yang G H, Xu Y B, Su X T, et al. MCM-41 supported

CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as potential catalyst for 1, 4-butynediol synthesis [J]. Ceram Int, 2014, 40(3): 3969–3973.

- [14] Luo Ping (罗平), Zhao Xin-ming (赵新明), Li Haixia (李海侠), et al. Research of EQ-201 acetylene catalyst in reppe synthesizing 1,4-butynediol (Reppe 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(China)* (化工设计通讯), 2012, **38**(5): 87-93.
- [15] Wang Jun-jun (王俊俊), Li Hai-tao (李海涛), Ma Zhi-qiang (马志强), et al. Preparation of magnetic CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO catalyst and its catalytic performance for formaldehyde ethynylation (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]. J Chem Indus Engineer(China)(化工学 报), 2015, 66(6): 2098-2104.
- [16] Ma Zhi-qiang (马志强), Zhang Hong-xi (张鸿喜), Li Hai-tao (李海涛), et al. Preparation of core-shell CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ meso-SiO<sub>2</sub> catalyst and its catalytic performance for formaldehyde ethynylation (核壳结构 CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ meso-SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及甲醛乙炔化性能) [J]. Indus Cata(China) (工业催化), 2015, 23(5): 344-348.
- [17] Luo Min (罗敏), Li Hai-tao (李海涛), Ma Zhi-qiang (马志强), et al. Researches on activation process of CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-MgO catalyst in formaldehyde ethynylation reaction (甲醛乙炔化反应中 CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-MgO 催化剂活化过程研究) [J]. Indus Catal(China) (工业催化), 2014, 22(5): 363-368.
- [18] Hort E V, Piscataway N J. Ethynylation catalyst and method of production alkynols by low pressure reactions, US [P], 3920759, 1975-11-18.
- [19] 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 CuO/SiO<sub>2</sub>-MgO catalyst for formaldehyde ethynylation (Fe 助剂对 CuO/SiO<sub>2</sub>-MgO 催化剂结构和甲醛乙炔化性能的影响)
  [J]. Indus Catal(China) (工业催化), 2015, 23(6): 455-458.
- [20] Huang K. The long wave modes of the Cu<sub>2</sub>O lattice [J]. Zeitschrift für Physik, 1963, 171(1): 213-225.
- [21] Dawson P, Hargreave M M, Wilkinson G R. The dielectric and lattice vibrational spectrum of cuprous oxide
   [J]. J Phys Chem Solids, 1973, 34(12): 2201-2208.
- [22] Singhal A, Pai M R, Rao R, et al. Copper(I) oxide nanocrystals — one step synthesis, characterization, formation mechanism and photocatalytic properties [J]. Eu-

ro J Inorg Chem, 2013, 2013(14): 2640-2651.

- [23] Kaviyarasan K, Anandan S, Mangalaraja, et al. Sonochemical synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocubes for enhanced chemiluminescence applications [J]. Ultrason Sonochem, 2016, 29: 388–393.
- [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: 2814-2821.
- [25] 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<sub>2</sub>O with different morphologies in high reaction concentrations (高反应浓度下制备不同形貌氧化 亚铜的简易方法) [J]. J Inorg Chem (China) (无机 化学学报), 2009, 25(1): 142–146.
- [26] Pan L, Zou J J, Zhang T R, et al. Cu<sub>2</sub>O film via hydrothermal redox approach: morphology and photocatalytic performance [J]. J Phys Chem C, 2014, 118 (30): 16335-16343.
- [27] Zhu C Q, Osherov A, Panzer M J. Surface chemistry of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O films by XPS [J]. *Electrochim* Acta, 2013, 111: 771-778.
- [28] Jin J Y, Mei H, Wu H M, et al. Selective detection of

dopamine based on  $Cu_2O$  @ Pt core-shell nanoparticles modified electrode in the presence of ascorbic acid and uric acid [J]. *J Alloy Compd*, 2016, **689**: 174–181.

- [29] Kim J Y, Rodriguez J A, Hanson J C, et al. Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O with H<sub>2</sub>: H embedding and kinetic in the formation of suboxides [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 10684-10692.
- [30] Rodriguez J A, Hanson J C, Frenkel A I, et al. Experimental and theoretical studies on the reaction of H<sub>2</sub> with NiO: Role of O vacancies and mechanism for oxide reduction [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 346-354.
- [31] Delmon B, Thomas J M, Bell R G, et al. Handbook of Heterogeneous Catalysis [M]. Germany: Wiley-VCH Verlag Gmbh, 1997, 264-365.
- [32] Kung H H. Studies in Surface Science and Catalysis[M]. Netherlands: Elsevier, 1989.
- [33] Gupte S P, Jadkar P B, Chaudhari R V. Kinetics of ethynylation of formaldehyde to butynediol [J]. *React Kinet Catal L*, 1984, 24(1/2): 173-177.
- [34] 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 NaOH Concentration on Structure and Catalytic Performance of Cu<sub>2</sub> O for Formaldehyde Ethynylation

YANG Guo-feng, LI Hai-tao\*, ZHANG Hong-xi, WANG Zhi-peng, LIU Lin-li, 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 chloride as copper source, sodium hydroxide as precipitant and L-ascrobate as reducer, and the as-prepared  $Cu_2O$  was used for 1,4-butynediol synthesis by formaldehyde ethynylation reaction. The effect of NaOH concentration on structure and catalytic performance of  $Cu_2O$  was investigated, combined with Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectra (XPS), scanning electron microscope (SEM) and H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR). The results showed that modulating NaOH concentration of NaOH,  $Cu_2O$  was easy to be converted to inactive metallic Cu; At higher NaOH concentration,  $Cu_2O$  was difficult to be converted to active species cuprous acetylide, the above two samples showed poor catalytic activity. Medium concentration of NaOH made the  $Cu_2O$  have appropriate crystallinity and particle size and show the superior catalytic performance for formaldehyde ethynylation.

Key words: NaOH concentration; Cu<sub>2</sub>O; formaldehyde ethynylation; 1,4-butynediol