

不同沉淀剂制备 CuO-ZnO 催化剂甲醛乙炔化反应性能

李海涛, 郝全爱, 王志鹏, 班丽君, 孟平凡, 牛珠珠, 高春光, 徐亚琳, 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: 分别以 NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了 Cu : Zn 摩尔比为 2 : 1 的 CuO-ZnO 催化剂, 利用氢气程序升温还原(H₂-TPR)、热重(TG)、X 射线衍射(XRD)及拉曼光谱(Raman)等技术对催化剂进行了表征, 结合甲醛乙炔化活性评价, 研究了沉淀剂对催化剂结构及催化性能的影响. 结果表明, 不同沉淀剂对催化剂中活性组分分散度有较大影响, 进而在甲醛乙炔化合成 1,4-丁炔二醇反应中表现出不同的催化活性. 以 Na₂CO₃ 为沉淀剂制备的催化剂中形成 CuO-ZnO 固溶体, 提高了 CuO 的分散度及 Cu⁺ 在还原性气氛下的稳定性, 经活化后可生成较多的活性物种炔化亚铜, 表现出最佳的炔化反应活性与 1,4-丁炔二醇选择性.

关键词: CuO-ZnO; 甲醛乙炔化; 1,4-丁炔二醇; 沉淀剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

1,4-丁炔二醇(1,4-butyne-2,3-diol, 简称 BYD)是一种重要的基本化工产品, 其下游产品有 1,4-丁二醇(BDO)、四氢呋喃(THF)、 γ -丁内酯(GBL)等一系列高附加值化学品, 被广泛应用于石油加工、聚合材料、合成树脂、杀虫剂等领域. 随下游聚酯材料等行业的发展, 对 1,4-丁炔二醇的需求量呈现逐年增长态势^[1-5].

BYD 的生产采用以甲醛与乙炔为原料的炔醛法工艺, 使用炔化亚铜作为催化剂. 工业上, 通常先制备氧化铜或碱式碳酸铜作为催化剂的活性组分前体, 该前体在反应过程中经 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺ 后与乙炔形成炔化亚铜方显示出催化活性^[6-7]. 针对高性能炔化催化剂的研究, 研究者们^[2,8-10] 从提高 Cu 物种分散度与调控 Cu 物种可还原性的角度报道了不同载体的 CuO 基催化剂与孔雀石催化剂, 并采用 Bi₂O₃ 作为助剂以抑制 Cu 物种过度还原为金属铜导致的乙炔聚合副反应. 近年来, 我们进一步研究发现, 除 Bi₂O₃ 以外, Fe₃O₄ 助剂的引入可以使催化剂呈现可磁性分离的特性, 并作为电子助剂抑制了金属铜的生成^[11]. 借助金红石相 Ti₂O 载体与 Cu₂O 形成的异质结构或 N-掺杂 Ti₂O 中 Ti³⁺ 及形成的氧空位增强了 Cu 物种与载体相互作用, 不仅分散了 Cu

物种, 同时稳定了 Cu⁺, 使其高效转化为炔化亚铜活性相^[5,10]. MgO 的加入形成了 MgO-SiO₂ 复合物, 提高了 Cu 与载体之间的相互作用, 使 Cu 物种高度分散并在反应中可控还原为亚铜, 呈现出优异的催化性能^[12]. 前期研究中 TiO₂ 相对较低的比表面积限制了 CuO 负载量的提高, 其对催化活性的提升有限, 而 SiO₂ 本身在水相体系中的不稳定, 容易导致催化剂结构破坏造成催化剂稳定性下降. 优选更为优异的载体或助剂材料, 仍是甲醛乙炔化催化剂研究的焦点问题. ZnO 作为铜基催化剂常用的助剂就被大量用来研究, 通过调变 Cu 物种的分散度、化学环境、表面酸碱性等性质, 使铜基催化剂在不同的催化反应中表现出优异的催化性能^[13-21].

在前期铜基炔化催化剂研究基础上, 进一步制备了 CuO-ZnO 二元催化体系, 通过改变沉淀剂种类, 调变铜物种与金属氧化物之间的相互作用, 研究催化剂结构与其催化性能间的构效关系规律, 以期获得高活性、高稳定性的甲醛乙炔化催化剂.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 Cu-Zn 摩尔比为 $n(\text{Cu}) :$

收稿日期: 2019-01-16; 修回日期: 2019-02-19.

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, 主要从事精细化学品催化合成方面的研究(Li Hai-tao (1982-), male, doctor, associate professor, Mainly engaged in research on catalytic synthesis of fine chemicals).

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

$n(\text{Zn}) = 2 : 1$ 的 CuO-ZnO 催化剂. 称取 9.7 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 6.0 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 1000 mL 三口烧瓶中, 用 160 mL 蒸馏水溶解, 在 65 ℃ 水浴中用浓度为 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液在搅拌条件下调节溶液 pH 至 8.0, 老化 3 h, 并用蒸馏水离心洗涤 3~5 次. 将离心后的沉淀物置于 65 ℃ 的烘箱内干燥, 然后研磨成粉末在马弗炉中 450 ℃ 焙烧 4 h, 即可得到 CuO-ZnO 催化剂, 标识为 CZ(NaOH). 其他条件不变, 将 NaOH 分别替换为 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 , 制备得到的 CuO-ZnO 催化剂, 分别标识为 CZ(Na_2CO_3) 和 CZ(NaHCO_3).

1.2 催化剂表征

XRD 表征在德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 使用 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 辐射源, 40 kV, 40 mA 条件, 2θ 的范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$. 样品的热重(TG-DTG)测试在 NETZSCH STA449C 型热分析仪上完成. 样品装入样品支架后在 20 mL/min N_2 气氛下, 以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 800 ℃ 进行测定. 拉曼光谱(Raman spectra)在 Horiba Soientific LabRam HR Evolu-

tion 型紫外共焦拉曼光谱仪上进行测试, 激光波长为 532 nm, 测试功率为 0.1 mW. H_2 -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 ℃ 下 N_2 吹扫 0.5 h, 降温至 30 ℃, 通入 H_2/N_2 体积比为 5 : 95 的混合气 $20\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 待基线走平后, 以 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 500 ℃, 采用 TCD 检测耗氢量.

1.3 催化剂活性评价

将所需量的催化剂与甲醛溶液装入圆底烧瓶中, 通 N_2 吹扫 0.5 h, 油浴中加热至所需温度, 搅拌条件下通入 C_2H_2 气, 反应 15 h. 反应后的物料降温离心分离后, 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 ($0.32\ \text{mm} \times 50\ \text{m}$), 氢火焰离子化检测器(FID), 未反应的甲醛采用碘量法测定^[11-12].

2 结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 表征

图 1(a) 为焙烧前 CuO-ZnO 催化剂的 XRD 图, 可以看出, 以 NaOH 为沉淀剂制备的 CZ(NaOH) 样

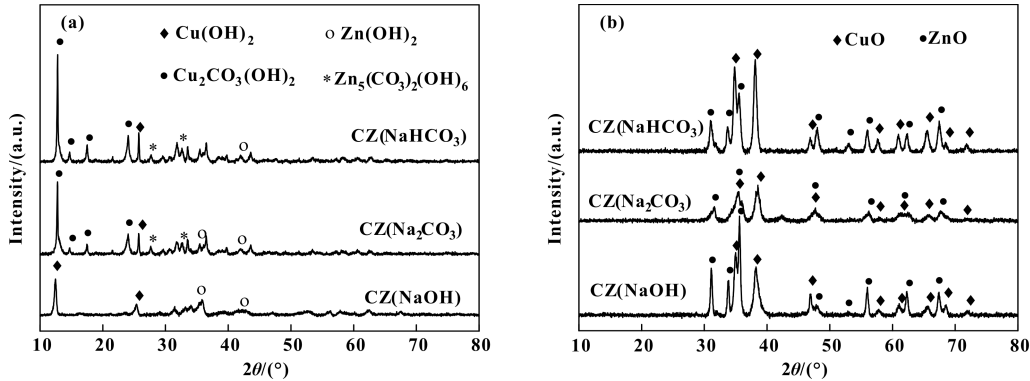


图 1 焙烧前后 CuO-ZnO 催化剂的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of CuO-ZnO catalysts before (a) and after (b) calcination

品中可明显观察到 Cu 与 Zn 的氢氧化物的存在, 分别呈现 $2\theta = 35.3^\circ$ 、 42.0° 处 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的衍射峰, 及 $2\theta = 12.7^\circ$ 、 25.5° 处 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰. 在 CZ(Na_2CO_3) 和 CZ(NaHCO_3) 中, 则主要观察到 $2\theta = 12.8^\circ$ 、 14.8° 、 17.6° 、 24.1° 处 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰, 以及 $2\theta = 27.8^\circ$ 、 32.6° 处 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 衍射峰^[22-23].

焙烧后 CuO-ZnO 催化剂的 XRD 图示于图 1 (b), 可以看出, 分别以 NaHCO_3 及 NaOH 为沉淀剂制备的 CZ(NaHCO_3) 及 CZ(NaOH) 样品中 $2\theta = 31.6^\circ$ 、 47.7° 、 56.3° 、 62.4° 处观察到尖锐的 ZnO 特

征衍射峰, $2\theta = 35.5^\circ$ 、 38.7° 、 46.6° 、 65.8° 、 71.9° 处显示尖锐的 CuO 特征衍射峰^[24], 表明 CZ(NaHCO_3) 及 CZ(NaOH) 的样品结晶度较高, 形成较为完整的 CuO 与 ZnO 颗粒. 对比 CZ(NaHCO_3) 与 CZ(NaOH) 两样品, CZ(NaHCO_3) 样品中 CuO 晶相衍射峰更为尖锐, 表明从体相的平均结果分析, CZ(NaHCO_3) 中 CuO 具有较 CZ(NaOH) 更大的晶粒尺寸. 而对于 CZ(Na_2CO_3) 样品中 CuO 与 ZnO 物种峰强度明显降低, 峰形弥散, 且发生位移与在 CuO 的 $2\theta = 35.5^\circ$ 处以及 ZnO 的 $2\theta = 31.6^\circ$ 处的衍射峰出现重叠, 说明 Zn 进入 CuO 晶格中, 形成 CuO-

ZnO 固溶体, 产生强相互作用, 这也有效的抑制了 CuO 颗粒的长大^[25].

2.2 催化剂 TG/DTG 表征

由图2催化剂的TG图可以看出, CZ (NaOH)

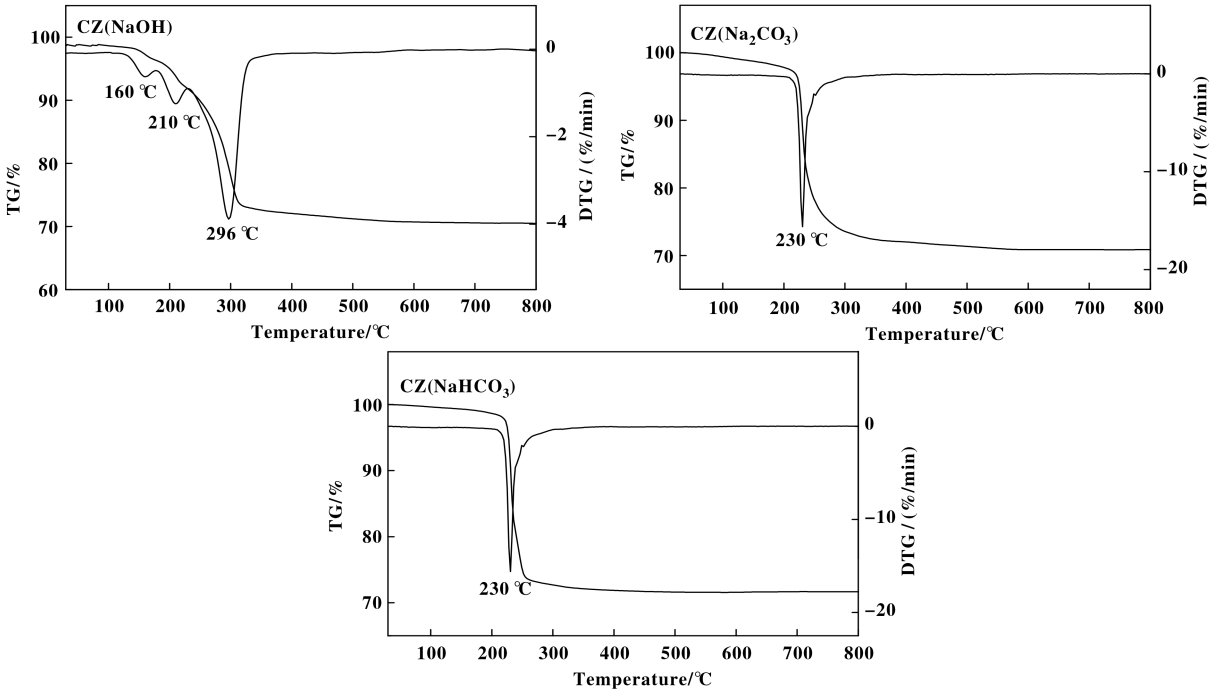


图 2 CuO-ZnO 催化剂的 TG/DTG 图

Fig.2 TG/DTG profiles of CuO-ZnO catalysts

出现了 3 个明显的失重台阶, 在 120~180 °C 范围内出现的失重台阶是由于物理吸附水和以氢键作用的水脱除引起的, 在 180~250 °C 之间出现的失重台阶是由于 Cu(OH)₂ 分解为 CuO 所致, 在 230~350 °C 之间出现的失重台阶归因于催化剂前驱体中 Zn(OH)₂ 分解为 ZnO 所致^[26-27]. Cu 与 Zn 的氢氧化物分解温度的差异, 致使优先生成 CuO, 后生成 ZnO, 这是 CuO 与 ZnO 均以大颗粒形式存在, 且相互作用较弱的主要原因. CZ (Na₂CO₃) 和 CZ (NaHCO₃) 样品均在 200~270 °C 范围内出现了一个明显的失重台阶, 归因于 Cu₂CO₃(OH)₂ 和 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 的分解所致^[28-29]. 对照焙烧前 CZ (NaHCO₃) 样品的 XRD 图

发现, Cu₂CO₃(OH)₂ 及 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 的衍射峰强度较高, 晶粒较为完整, 即使两物种在同一温度区间内分解转化为相应的氧化物, 两氧化物各自呈现大的晶粒尺寸, 并具有弱的相互作用. 而对于 CZ (Na₂CO₃) 样品, 焙烧前碱式盐物种分散度较高, 在焙烧过程中可产生高分散的 CuO 与 ZnO, 并促使了 Zn 进入 CuO 晶格中, 从而呈现出 CuO-ZnO 固溶体结构.

2.3 催化剂 TEM 表征

不同沉淀剂制备的 CuO-ZnO 催化剂的 TEM 图如图 3 所示. CZ (Na₂CO₃) 催化剂具有分散均匀的氧化物颗粒, 呈现近球形结构 (图 3 b) , 而

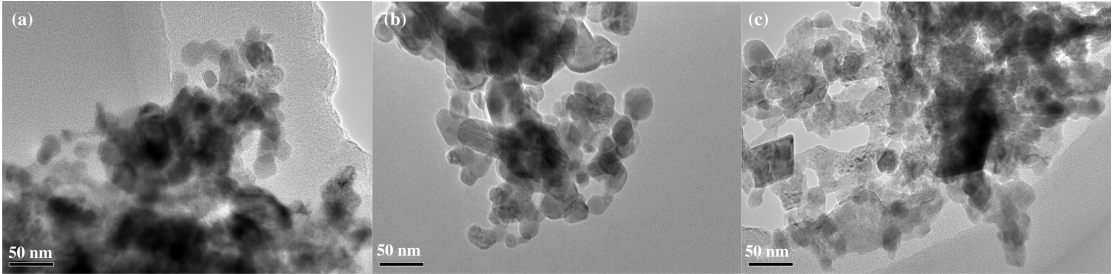


图 3 CuO-ZnO 催化剂的 TEM 图

Fig.3 TEM images of CuO-ZnO catalyst. CZ (NaOH) (a) , CZ (Na₂CO₃) (b) , CZ (NaHCO₃) (c)

CZ(NaOH) 和 CZ(NaHCO₃) 催化剂中氧化物分散不均匀，部分颗粒呈现规整的结晶态（图 3a 和 3c）。这与 XRD 分析结果中 CZ(Na₂CO₃) 样品经焙烧后形成 CuO-ZnO 固溶体，呈现出更高的分散度，而 CZ(NaOH) 和 CZ(NaHCO₃) 催化剂中 CuO 与 ZnO 结晶度较好的结论一致。

2.4 催化剂 Raman 表征

图 4 为 CuO-ZnO 催化剂在 100~1400 cm⁻¹ 范围

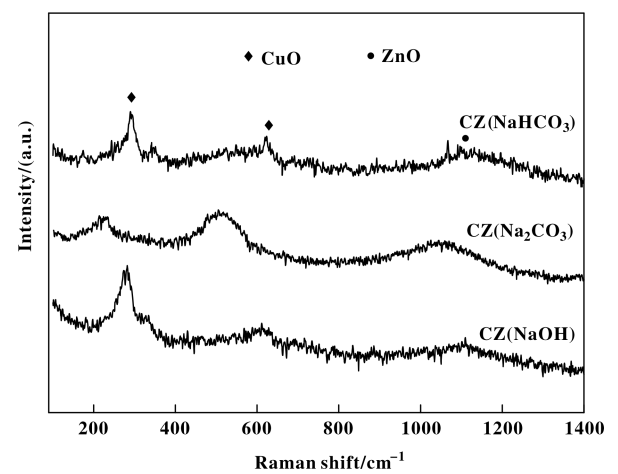


图 4 CuO-ZnO 催化剂的 Raman 图

Fig.4 Raman spectra of CuO-ZnO catalysts

内的 Raman 谱图。由图可以看到，CZ(NaHCO₃) 及 CZ(NaOH) 均在 280、620 以及 1090 cm⁻¹ 出现拉曼位移。其中 280 以及 620 cm⁻¹ 的拉曼位移归属于 CuO 的特征峰^[30-31]，而 1090 cm⁻¹ 左右的拉曼位移归属于 ZnO 的特征峰^[32]。对比 CZ(NaOH) 和 CZ(NaHCO₃) 两样品可以发现，CZ(NaHCO₃) 中 CuO 特征峰更尖锐，表明表层 CuO 的结晶度更完整，晶粒尺寸更大。结合 XRD 结果，两样品的晶体结构并不均匀，CZ(NaOH) 呈现表层 CuO 结晶完整，而体相结晶稍差的结构特征，CZ(NaHCO₃) 为表层 CuO 结晶差而体相结构结晶完整的状态。与 CZ(NaOH) 和 CZ(NaHCO₃) 催化剂相比，CZ(Na₂CO₃) 催化剂的拉曼峰更宽泛并向低频方向移动，表明 ZnO 的掺入导致 CuO 结构产生空位，CuO 与 ZnO 之间存在强相互作用^[33]。这进一步验证了 XRD 表征中所得出的沉淀剂为 Na₂CO₃ 的催化剂在焙烧后形成了 CuO-ZnO 固溶体的结论。

2.5 催化剂 H₂-TPR 表征

图 5 为 CuO-ZnO 催化剂的 H₂-TPR 图。通常情况下，TPR 还原峰的峰位置与 Cu 物种的晶粒尺寸

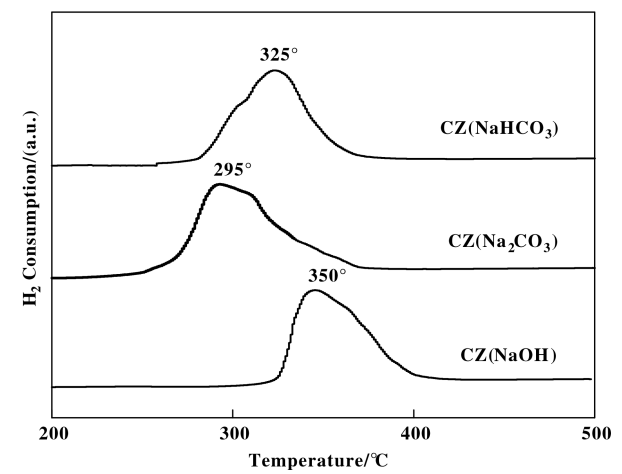


图 5 CuO-ZnO 催化剂的 H₂-TPR 图

Fig.5 H₂-TPR profiles of CuO-ZnO catalysts

直接相关^[34-35]，具有小晶粒尺寸的 Cu 物种分散性好，表面具有易于吸附活化 H₂ 的氧缺陷位点，可以在低的温度下使 CuO 还原^[36]。而大晶粒 CuO 物种由于表面缺陷位较少，起始还原温度升高，同时，完整 CuO 晶粒抑制了 H₂ 向体相内的扩散，进一步增加了还原的难度。图 5 中 CZ(Na₂CO₃) 还原峰起止温度分别为 250 与 380 °C，在 295 °C 表现为宽化的主耗氢峰，与其他两样品相比，呈现最低的还原温度，归因于 CuO 物种高的分散度，同时 ZnO 强的吸附活化 H₂ 能力也促进了 CuO 物种的还原。CZ(NaHCO₃) 还原峰表现为起止温度分别为 275 与 380 °C，峰顶温度为 325 °C 左右的单一耗氢峰，与 CZ(Na₂CO₃) 相比，还原温度明显向高温区迁移，归因于 CZ(NaHCO₃) 大的 CuO 晶粒及弱的 CuO-ZnO 间相互作用。对于 CZ(NaOH)，还原峰进一步向高温区迁移，表现为 320~400 °C 之间，峰顶温度为 350 °C 左右的耗氢峰。结合 XRD 及 Raman 表征，这归因于其晶型更为完整的表面结构，抑制了 CuO 物种的初始还原及 H 向体相的扩散。

3 催化剂活性评价

表 1 是 3 种不同沉淀剂制备的 CuO-ZnO 催化剂的评价结果，在该反应中，甲醛乙炔化的主产物为 BYD。由表可知，CZ(NaOH) 催化剂的甲醛转化率、1,4-丁炔二醇选择性与产率分别为 89.9%、89.7%与 80.7%；CZ(NaHCO₃) 催化剂的甲醛转化率、1,4-丁炔二醇选择性与产率分别为 82.8%、87.0%与 72.1%；CZ(Na₂CO₃) 催化剂的甲醛转化

表 1 CuO-ZnO 催化剂的评价结果

Catalysts	$C_{\text{HCHO}}/\%$	$S_{\text{BYD}}/\%$	$Y_{\text{BYD}}/\%$
CZ(NaOH)	89.9	89.7	80.7
CZ(Na ₂ CO ₃)	97.6	93.5	91.3
CZ(NaHCO ₃)	82.8	87.0	72.1

Reaction condition: The amount of catalyst was 2.5 g, the concentration of formaldehyde solution was 35%, the consumption was 50 mL, the reaction temperature was 90 ℃ and the reaction time was 15 h.

率、1,4-丁炔二醇选择性和产率分别为 97.6%、93.5%和 91.3%，表现出最佳的催化性能。

选用反应活性最佳的 CZ(Na₂CO₃) 催化剂做稳定实验，每次反应结束后，用离心机对反应后催化剂进行离心分离，取分离后的物料进行分析，催化剂重新置于烧瓶中，补加 0.2 g 新鲜催化剂(补充分离过程引起的催化剂损失)并加入新的甲醛原料进行下一次实验，重复反应 5 次实验，得到实验结果如图6所示。从图中可以看出，CZ(Na₂CO₃) 催化剂

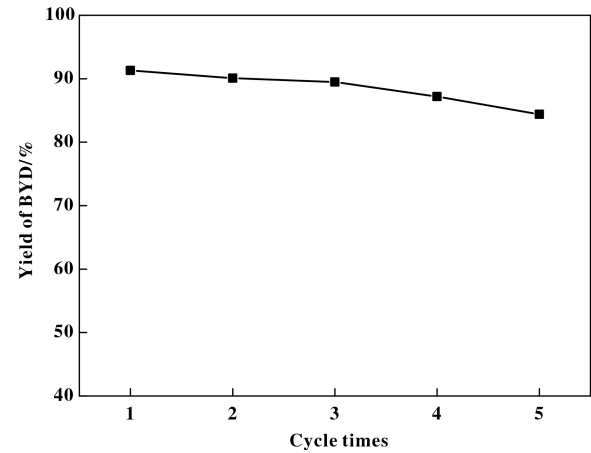


图 6 CZ(Na₂CO₃) 催化剂的循环套用实验

Fig.6 CZ(Na₂CO₃) cyclic test of catalyst

Reaction condition: The amount of catalyst was 2.5 g, the concentration of formaldehyde solution was 35%, the consumption was 50 mL, the reaction temperature was 90 ℃ and the reaction time was 15 h.

经过 3 次循环套用实验，催化剂活性基本保持不变，但在第 4、5 次循环套用实验时，催化活性有所下降，归因于反应过程中少量活性铜物种的流失。

前期研究结果表明，在甲醛乙炔化反应中，氧

化态铜物种需经过复杂的化学过程转化为活性物种炔化亚铜才能表现出反应活性，在甲醛乙炔化反应条件下 Cu⁺的数量与分散是影响催化活性的主要因素^[8-9,37]。综合表征结果推测，CZ(Na₂CO₃) 催化剂具有最优催化反应性能的主要原因在于，形成了 CuO-ZnO 固溶体具有强的相互作用，一方面降低了 Cu²⁺的还原温度，使 Cu²⁺物种在甲醛乙炔化的反应中原位转化为 Cu⁺活性物种，同时有效抑制转化过程中活性组分的迁移聚集。大量炔化亚铜物种高度分散，表现为最优的催化性能。与 CZ(Na₂CO₃) 相比，CZ(NaOH)和 CZ(NaHCO₃) 催化剂中 CuO 晶粒尺寸大，不利于活性组分 Cu⁺的充分暴露，所以表现出催化性能偏低。对应反应后催化剂的 XRD 表征进一步证实了这一点，如图 7 所示，CZ(NaOH)与

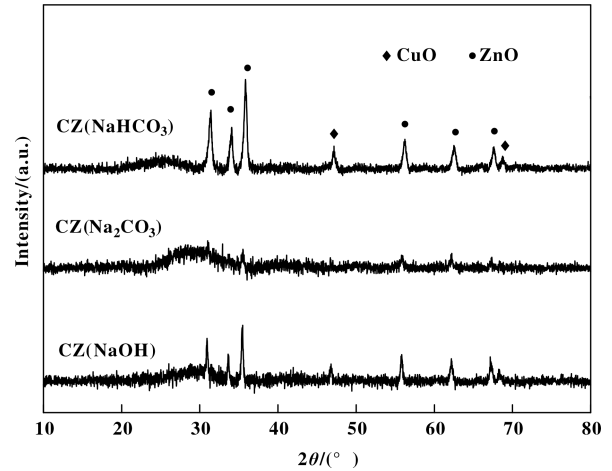


图 7 反应后 CuO-ZnO 催化剂的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of CuO-ZnO catalysts after reaction

CZ(NaHCO₃) 中出现了尖锐的 ZnO 衍射峰以及微弱的 CuO 衍射峰，表明 CuO 大部分有效转化为炔化亚铜活性物种。CZ(Na₂CO₃) 催化剂中 CuO 和 ZnO 的衍射峰几乎全部消失，转化为无定形的炔化亚铜活性物种。因此，CZ(Na₂CO₃) 催化剂表现出最佳的催化活性。

4 结论

研究了以 NaOH、Na₂CO₃和 NaHCO₃为沉淀剂制备的催化剂对甲醛乙炔化性能的影响。以 NaOH 与 NaHCO₃为沉淀剂制备的催化剂，表现为大晶粒的 CuO 与 ZnO，且两者间相互作用弱，不利于甲醛乙炔化反应中 CuO 物种的还原，生成的炔化亚铜活性物种较少，催化活性差。而 CZ(Na₂CO₃) 催化剂

中形成了 CuO-ZnO 固溶体, CuO 与 ZnO 之间产生强相互作用, 同时有效抑制了 CuO 颗粒的长大, 使甲醛乙炔化反应中 Cu^{2+} 高效转变为炔化亚铜活性物种, 催化活性最高。

参考文献:

- [1] Li H T, Zhao Y X, Gao C G, *et al.* Study on deactivation of Ni/Al₂O₃ catalyst for liquid phase hydrogenation of crude 1,4-butanediol aqueous solution [J]. *Chem Eng J*, 2012, **181/182**: 501–507.
- [2] Wang Z P, Niu Z Z, Hao Q A, *et al.* Enhancing the ethynylation performance of CuO-Bi₂O₃ nanocatalysts by tuning Cu-Bi interactions and phase structures [J]. *Catal*, 2019, **9**(35): 1–18.
- [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/SiO₂-Al₂O₃ catalyst performance for 1,4-butanediol hydrogenation (表面酸性对 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂催化 1,4-丁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] a. 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-butanediol over supported Ni catalyst (负载 Ni 催化剂上 1,4-丁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.
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/SiO₂ in hydrogenation of 1,4-butanediol (Ni-M/SiO₂ 催化 1,4-丁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.
- [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 Cu₂O supported on TiO₂ with different phases (不同晶相 TiO₂ 负载 Cu₂O 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] Haas T, Jaeger B, Weber R. New diol processes: 1,3-propanediol and 1,4-butanediol [J]. *Appl Catal A*, 2005, **280**(1): 83–88.
- [7] Duncanson I T, Sutherland I W, Cullen B. The hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol over a carbon-supported palladium catalyst [J]. *Catal Lett*, 2005, **103**(3/4): 195–199.
- [8] 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-Bi₂O₃@meso-SiO₂ catalyst and its catalytic performance for formaldehyde ethynylation (核壳结构 CuO-Bi₂O₃@meso-SiO₂ 催化剂的制备及甲醛乙炔化性能) [J]. *Indus Catal (China)* (工业催化), 2015, **23**(5): 344–348.
- [9] Li Hai-tao (李海涛), Niu Zhu-zhu (牛珠珠), Yang Guo-feng (杨国峰), *et al.* Support effect of Cu₂O/TiO₂ employed in Formaldehyde Ethynylation (Cu₂O/TiO₂ 催化甲醛乙炔化反应的载体效应) [J]. *J Chem Indus Engineer (China)* (化工学报), 2018, **69**(6): 2512–2518.
- [10] 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 TiO₂ supported Cu based catalyst for formaldehyde ethynylation (N 掺杂对 TiO₂ 负载 Cu 基催化剂甲醛乙炔化性能的影响) [J]. *J Shanxi Norm Univer (Nat Sci Edit)* (陕西师范大学学报), 2019, **47**(1): 99–106.
- [11] Wang Jun-jun (王俊俊), Li Hai-tao (李海涛), Ma Zhi-qiang (马志强), *et al.* Preparation of magnetic CuO-Bi₂O₃/Fe₃O₄-SiO₂-MgO catalyst and its catalytic performance for formaldehyde ethynylation (磁性 CuO-Bi₂O₃/Fe₃O₄-SiO₂-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.
- [12] Zheng Yan (郑艳), Sun Zi-zhen (孙自瑾), Wang Yong-zhao (王永钊), *et al.* Preparation and acetylation performance of CuO-Bi₂O₃/SiO₂-MgO catalysts (CuO-Bi₂O₃/SiO₂-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] Vasiliadou E S, Fanti V L Y, Lemonidou A A. One-pot tandem processing of glycerol to 1,2-propanediol with methanol reflowing as hydrogen donor reaction [J]. *Appl Catal B*, 2015, **163**: 258–266.
- [14] Feng Y H, Yin H B, Wang A L, *et al.* Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x = TiO₂ and ZrO₂) catalysts [J]. *Chem Engineer J*, 2011, **168**(1): 403–412.
- [15] Choi Y, Futagami K, Fujitani T, *et al.* The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts-morphology effect or active site model [J]. *Appl Catal A*, 2001, **208**(1/2): 163–167.
- [16] Kidd S, Thorhauge M, Falsig H, *et al.* Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis [J]. *Sci*, 2016, **352**(6288): 969–974.
- [17] Behrens M, Studt F, Kasatkin, *et al.* The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts [J]. *Sci*, 2012, **336**(6083): 893–897.

- [18] Kuld S, Conradsen C, Moses P G, *et al.* Quantification of zinc atoms in a surface alloy on copper in an industrial-type methanol synthesis catalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(23): 5941–5945.
- [19] Senanayake S D, Ramirez P J, Waluyo I, *et al.* Hydrogenation of CO₂ to methanol on CeO_x/Cu(111) and ZnO/Cu(111) catalysts: Role of the metal-oxide interface and importance of Ce³⁺ Sites [J]. *J Phys Chem C*, 2016, **120**(3): 1778–1784.
- [20] Bae J W, Kang S H, Lee W, *et al.* Effect of precipitants during the preparation of Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-ferrierite catalyst on the DME synthesis from syngas [J]. *J Chem Indus Engineer*, 2009, **15**(4): 566–572.
- [21] Li Yuan (李源), Zhang Xiang-ping (张香平), Wang Lei (王蕾), *et al.* Cu/MgO/ZnO catalyst for low temperature liquid phase methanol synthesis (用于低温液相甲醇合成的 Cu/MgO/ZnO 催化剂) [J]. *Chin J Process Engineer* (过程工程学报), 2010, **10**(4): 781–787.
- [22] Chen Peng-ze (陈鹏泽), Gao Wen-gui (高文贵), Na Wei (纳薇), *et al.* Effect of different precipitants on the performance of Cu-ZnO-ZrO₂ catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol (不同沉淀剂对 CO₂ 加氢合成甲醇 Cu-ZnO-ZrO₂ 催化剂性能的影响) [J]. *Chem Indus Engineer Pro* (化工进展), 2017, **36**(8): 2955–2961.
- [23] Chen Xiong (陈雄), Zheng Hua-yan (郑华艳), Yang Hao (杨浩), *et al.* Effect of CO₂ on aging and catalytic performance of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst precursors (CO₂ 对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂前体老化及催化性能的影响) [J]. *Chem Indus Engineer Pro* (化工进展), 2013, **32**(11): 2644–2649.
- [24] Fang De-ren (房德仁), Liu Zhong-min (刘中民), Xu Xiu-feng (徐秀峰), *et al.* Effect of aging time on the performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst (老化时间对 Cu/ZnO/Al₂O₃ 合成甲醇催化剂性能的影响) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2006, **34**(1): 96–99.
- [25] Ryu S K, Lee W K, Park S J. Thermal decomposition of hydrated copper nitrate [Cu(NO₃)₂ · 3H₂O] on activated carbon fibers [J]. *Carbon Sci*, 2004, **5**(4): 180–185.
- [26] Malecka B, Gajerski R, Malecki A, *et al.* Mass spectral studies on the mechanism of thermal decomposition of Zn(NO₃)₂ · nH₂O [J]. *Thermochim Acta*, 2003, **404**(1): 125–132.
- [27] Li J, Inui T. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures [J]. *Appl Catal A*, 1996, **137**(1): 105–117.
- [28] Graeme J M, Ivan H H, Philippa J R U, *et al.* Characterization of precursors to methanol synthesis catalysts Cu/ZnO system [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**(4): 593–600.
- [29] Aguila G, Gracia F, Araya P. CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂ and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature [J]. *Appl Catal A*, 2008, **343**(1/2): 16–24.
- [30] Lin Y G, Hsu Y K, Chen S Y, *et al.* Microwave-activated CuO nanotip/ZnO nanorod nanoarchitectures for efficient hydrogen production [J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(2): 324–326.
- [31] Yu T, Zhao X, Shen Z X, *et al.* Investigation of individual CuO nanorods by polarized micro-Raman scattering [J]. *J Cryst Growth*, 2004, **268**(3/4): 590–595.
- [32] Iqbal J, Safdar N, Jan T, *et al.* Facile synthesis as well as structural, raman, dielectric and antibacterial characteristics of Cu doped ZnO nanoparticles [J]. *J Mater Sci Technol*, 2015, **31**(3): 300–304.
- [33] Li Zhong (李忠), Zheng Hua-yan (郑华艳), Xie Ke-chang (谢克昌). Surface properties of methanol CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts synthesized by slurry bed (浆态床合成甲醇 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的表面性质) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2008, **29**(5): 431–435.
- [34] He Z, Lin H, He P, *et al.* Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *J Catal*, 2011, **277**(1): 54–63.
- [35] Agrell J, Birgersson H, Boutonnet M, *et al.* Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃ [J]. *J Catal*, 2003, **219**(2): 389–403.
- [36] Zhong Lu-xiang, Zhang Chong-chun, Chen Xiao-yun. Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *Appl Catal A*, 2012, **415/416**: 118–123.
- [37] 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 Cu₂O structure and formaldehyde acetylation performance (NaOH 浓度对 Cu₂O 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.

Study on Catalytic Performance of CuO-ZnO Catalyst Prepared by Different Precipitants

LI Hai-tao, HAO Quan-ai, WANG Zhi-peng, BAN Li-jun, MENG Ping-fan, NIU Zhu-zhu,
GAO Chun-guang, XU Ya-lin, 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: CuO-ZnO catalyst with Cu : Zn molar ratio of 2 : 1 was prepared by coprecipitation method using NaOH, Na₂CO₃ and NaHCO₃ as precipitants. The catalysts were characterized by thermogravimetry (TG), hydrogen-programmed reduction (H₂-TPR), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy (Raman). Combined with the evaluation of formaldehyde acetylation activity, the effect of precipitation agent on the structure and catalytic performance of the catalyst were studied. The results show that different precipitants have a great influence on the dispersion of active components in the catalyst, and then show different catalytic activities in the reaction of formaldehyde acetylation to 1,4-butanediol. In the CZ(Na₂CO₃) catalyst, the active species CuO and ZnO form a CuO-ZnO solid solution, which improves the dispersion of CuO and the stability of Cu⁺ under reducing atmosphere. After activation, more active central species acetylene cuprous can be formed. The optimum alkyneization activity is selective with 1,4-butanediol.

Key words: CuO-ZnO; formaldehyde acetylation; 1,4-butanediol; precipitants