催化学报

Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 6

文章编号: 0253-9837(2010)06-0619-04

国际版 DOI: 10.1016/S1872-2067(09)60075-9

研究快讯: 619~622

## 不同形貌的 CeO2 催化 1,4-丁二醇选择性脱水合成 3-丁烯-1-醇

贺永艺,李奇飚,王永钊,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 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为铈源,采用不同沉淀剂制备了 CeO<sub>2</sub> 催化剂.运用 N<sub>2</sub>吸附-脱附、X 射线衍射、高分辨透射电镜和 H<sub>2</sub> 程序升温还原等技术对催化剂进行了表征,并评价了其对 1,4-丁二醇选择性脱水合成 3-丁烯-1-醇反应的催化性能.结果表明, 以不同沉淀剂制得的 CeO<sub>2</sub> 样品形貌不同, 其中以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为沉淀剂制备的 CeO<sub>2</sub> 呈边缘清晰的长方体形貌, 晶粒尺寸较大, 结晶较完整, 优先暴露的 (111) 晶面较多, 在 1,4-丁二醇选择性脱水反应中表现出较高的催化活性和选择性, 3-丁烯-1-醇收率可达 59.7%.

关键词:氧化铈;形貌;1,4-丁二醇;脱水;3-丁烯-1-醇 中图分类号: O643 文献标识码: A

# Selective Catalytic Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol over CeO<sub>2</sub> with Different Morphology

### HE Yongyi, LI Qibiao, WANG Yongzhao, ZHAO Yongxiang\*

Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China

**Abstract:** CeO<sub>2</sub> catalyst samples were prepared by the precipitation method using Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O as a precursor. These samples were characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption, X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy, and H<sub>2</sub> temperature-programmed reduction. The catalytic performance of these samples for the selective dehydration of 1,4-butanediol to 3-buten-1-ol was investigated. The results show that the CeO<sub>2</sub> catalyst samples that were prepared using different precipitants exhibited different morphology. The CeO<sub>2</sub> sample precipitated by sodium carbonate showed regular rectangular morphology with clear edges, larger crystallite size, well-grown crystals and preferentially exposed (111) facets. It also had higher activity and higher selectivity in the selective dehydration of 1,4-butanediol to 3-buten-1-ol with yield as high as 59.7%.

Key words: ceria; morphology; 1,4-butanediol; dehydration; 3-buten-1-ol

3-丁烯-1-醇具有双键和羟基,性质非常活泼,广 泛应用于塑料透镜、食用香精和石油加工等精细化 工领域,尤其在医药领域用于合成杂环衍生物类新 药物 (如抗肿瘤药物、抗艾滋病药物和抗增殖药物 等),是一种附加值极高的精细化学品. Squire<sup>[1]</sup>采用 丙烯和甲醛为原料,在乙醇和硅砂的催化作用下合 成 3-丁烯-1-醇; McCombs<sup>[2]</sup>以 3,4-环氧-1-丁烯和甲 酸为原料,在溶于四氢呋喃 (THF) 的钯及其配体膦 化氢和三烷基胺的均相催化剂作用下制得 3-丁烯- 1-醇. 然而,上述方法均在高温高压下进行,且产物 分离比较困难. 近年来,Sato 课题组<sup>[3-12]</sup>研究了不 同金属氧化物上二元醇脱水反应,发现 1,4-丁二醇 (BDO) 在金属氧化物的催化作用下可选择性脱水生 成 3-丁烯-1-醇,并考察了 CeO<sub>2</sub> 对 BDO 选择性脱水 生成 3-丁烯-1-醇性能的影响.BDO 脱水反应在热 力学上可向两个方向进行<sup>[13]</sup>.通常情况下,BDO 在 脱水剂的作用下脱去一个羟基生成碳正离子,再在 分子内发生亲核取代反应,环化成 THF<sup>[14]</sup>.另一方

#### 收稿日期: 2010-02-15.

联系人: 赵永祥. Tel: (0351)7011587; Fax: (0351)7011688; E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn 基金来源: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2005AA001050); 山西省自然科学基金 (2008012003). 本文的英文电子版 (国际版) 由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067). 面,通过控制 BDO 分子的活化状态和脱水剂等反应 条件,BDO 也可选择性脱水合成 3-丁烯-1-醇.因 此,研究 BDO 选择性脱水合成 3-丁烯-1-醇具有较 高的学术价值和广阔的应用前景.

纳米催化中的形貌效应是近年来研究的热点之一,即通过合理调控金属氧化物形貌,使活性晶面优 先暴露,从而提高催化剂的活性和选择性.Xie等<sup>[15]</sup> 通过控制 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 形貌,使活性 (110) 晶面优先暴露, 在催化 CO 低温氧化反应中表现出优异的性能.目 前,有关 CeO<sub>2</sub> 形貌对 BDO 选择性脱水合成 3-丁 烯-1-醇催化性能的影响尚未见报道.本文采用沉淀 法制得了不同形貌的 CeO<sub>2</sub> 催化剂,并将其用于 BDO 选择性脱水合成 3-丁烯-1-醇反应.

以 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为 Ce 源,以 NaOH, NH<sub>3</sub>· H<sub>2</sub>O 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为沉淀剂,在 60 °C 进行并流沉淀反 应 (pH  $\approx$  9),将得到的沉淀静置,过滤,洗涤,烘干, 于 500 °C 焙烧 5 h,所得 CeO<sub>2</sub> 催化剂样品分别标记 为 CeO<sub>2</sub>-N, CeO<sub>2</sub>-AH 和 CeO<sub>2</sub>-SC. 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型 自动吸附仪上进行;X 射线衍射(XRD)实验在德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪上 进行;高分辨透射电镜(HRTEM)观测在日本电子 JEM-2100 型透射电镜上进行;H<sub>2</sub>程序升温还原实 验在美国 Micromeritics 公司 Autochem 2910 型化 学吸附仪上进行.

BDO 选择性脱水反应在自制的固定床反应器 中进行,催化剂 (20~40 目) 用量 2.0 g. 催化剂在 N<sub>2</sub> 中于 375 ℃ 预处理 1 h,再在该温度下进行反应. BDO 经液体微量计量泵以 2 ml/h 打入气化炉,气化 后经 30 ml/min 的 N<sub>2</sub> 带入反应器,产物经冷凝后, 每小时收集一次,在 Agilent-7890A 型气相色谱仪上 分析,AT.OV-1701 毛细管柱 (0.25 mm × 30 m), FID 检测器,内标法定量.第 1 h 样品弃去,分别取最初 9 h 的 BDO 转化率和各组分选择性的平均值来评价 催化剂性能.

图 1 为不同沉淀剂制备的 CeO<sub>2</sub> 样品的 XRD 谱. 由图可见,各样品均在 2*θ*=28.6°,33.2°,47.5°, 56.5°和 59.0°处出现了萤石型 CeO<sub>2</sub>的特征衍射峰, 分别归属于 CeO<sub>2</sub>(111),(200),(220),(311) 和 (222) 晶面,表明不同沉淀剂制备的 CeO<sub>2</sub> 均为萤石型结 构. 其中 CeO<sub>2</sub>-SC 的衍射峰最窄,表明结晶最完整.



图 1 不同 CeO<sub>2</sub>样品的 XRD 谱

**Fig. 1.** XRD patterns of CeO<sub>2</sub> samples prepared using different precipitants. (1) CeO<sub>2</sub>-N (NaOH); (2) CeO<sub>2</sub>-AH (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O); (3) CeO<sub>2</sub>-SC (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

根据 Scherrer 公式和 CeO<sub>2</sub> (111) 衍射峰的半峰宽, 计算得到 CeO<sub>2</sub>-N, CeO<sub>2</sub>-AH 和 CeO<sub>2</sub>-SC 样品的平 均粒径分别为 9,12 和 20 nm. 可见,以 NaOH 和 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 为沉淀剂时,得到的纳米 CeO<sub>2</sub> 晶粒尺寸较 小,而以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为沉淀剂得到的 CeO<sub>2</sub> 晶粒尺寸较 大.同时,实验测得 CeO<sub>2</sub>-N, CeO<sub>2</sub>-AH 和 CeO<sub>2</sub>-SC 样品的比表面积分别为 85,31 和 18 m<sup>2</sup>/g.

图 2 为不同 CeO<sub>2</sub> 催化剂样品的 HRTEM 照片. 由图可见,所制备的催化剂粒度分布均匀.整体来 看,CeO<sub>2</sub>-N 纳米粒子主要呈球形,晶粒尺寸为 7~10 nm; CeO<sub>2</sub>-AH 以六方片状的纳米颗粒居多,晶粒尺 寸为 10~13 nm; CeO<sub>2</sub>-SC 呈边缘清晰的长方体的粒 子,晶粒尺寸为 18~24 nm. 这与 XRD 结果一致.由 更高分辨率照片 (图 2(d), (e) 和 (f))可见,优先暴露 的晶面间距分别为 0.31~0.32 和 0.27~0.28 nm,分别 对应于 CeO<sub>2</sub> 的 (111) 和 (200) 晶 面 (JCPDS 34-0394).其中 CeO<sub>2</sub>-SC 优先暴露的为 (111) 面.可 见,不同沉淀剂制备的 CeO<sub>2</sub>纳米粒子形貌和暴露晶 面差别明显,其中大粒径的 CeO<sub>2</sub>-SC 有清晰的边缘, 晶型生长较完整.研究表明,大粒径的 CeO<sub>2</sub>粒子暴 露的晶面主要是 (111) 面,而小粒径的 CeO<sub>2</sub>粒子除 此之外,还暴露其他晶面<sup>[16]</sup>.

图 3 为不同 CeO<sub>2</sub> 样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱. 由图可 见, 各样品在 500~600 °C 间只有一个还原峰, 800 °C 以上有形成另一还原峰的趋势. 其中低温还原峰 归属于表面 CeO<sub>2</sub> 物种的还原 (Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup>); 高温还



图 2 不同 CeO<sub>2</sub>样品的 HRTEM 照片 Fig. 2. HRTEM images of CeO<sub>2</sub>-N (a,d), CeO<sub>2</sub>-AH (b,e), and CeO<sub>2</sub>-SC (c,f) samples.



图 3 不同 CeO<sub>2</sub>样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱

**Fig. 3.** H<sub>2</sub>-TPR profiles of different CeO<sub>2</sub> samples. (1) CeO<sub>2</sub>-N; (2) CeO<sub>2</sub>-AH; (3) CeO<sub>2</sub>-SC.

原峰归属于体相 CeO<sub>2</sub> 的还原<sup>[17]</sup>. 三个 CeO<sub>2</sub> 样品低 温还原峰温度高低顺序为 CeO<sub>2</sub>-SC < CeO<sub>2</sub>-AH < CeO<sub>2</sub>-N. 还原温度越低,表面氧物种迁移的速率越 快,氧空位越容易生成,可还原性越强<sup>[18]</sup>. 由此可 见,制备方法对 CeO<sub>2</sub> 还原性能的影响很大,其中以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为沉淀剂时得到的 CeO<sub>2</sub> 样品最易被还原.

表1为不同 CeO2 样品对 BDO 选择性脱水合

成 3-丁烯-1-醇反应的催化性能. 由表可见, 各 CeO<sub>2</sub> 催化剂样品的催化性能差别较大, 其中以 CeO<sub>2</sub>-SC 样品的性能最佳, 3-丁烯-1-醇选择性为 63.2%, 收率 达 59.7%.

通常情况下,催化剂的比表面积越大,活性越高.在 BDO选择性脱水合成 3-丁醇-1-醇反应中, CeO<sub>2</sub>-SC 比表面积最小,但活性却最高.结合 XRD 和 TEM 结果可知,长方体形貌特征的 CeO<sub>2</sub>-SC 催 化剂晶粒尺寸较大,优先暴露的 CeO<sub>2</sub>(111)晶面较 多.因此各 CeO<sub>2</sub>样品活性的差异可归结为它们的 形貌不同导致暴露晶面的不同所致. Igarashi 等<sup>[6]</sup>认 为,CeO<sub>2</sub>(111)是 BDO选择性脱水的活性面.在 CeO<sub>2</sub>参与的多相催化反应中,结构敏感性有时表现 为 CeO<sub>2</sub>粒子大小的改变而引起的 CeO<sub>2</sub>暴露晶面 发生变化<sup>[19]</sup>.这说明 CeO<sub>2</sub>-SC 活性与其独特的形貌 和粒径尺寸有关.由 H<sub>2</sub>-TPR 结果可知,相对而言, 呈长方体形貌的 CeO<sub>2</sub>-SC 样品表面 CeO<sub>2</sub>物种较易 被还原,生成氧空位,进而有利于 BDO 脱水反应.

综上所述,采用不同沉淀剂制备的 CeO<sub>2</sub>具有不同的形貌特征,因而在 BDO 选择性脱水合成 3-丁烯-1-醇反应中表现出不同的催化性能.以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为沉淀剂制备的 CeO<sub>2</sub>样品呈边缘清晰的长方体形

621

表1 不	同 CeO2样品对 BDO 选择性脱水合成 3-丁烯-1-醇反应的催化性能
------	---------------------------------------

Table 1 Catalytic performance of CeO<sub>2</sub> samples for selective dehydration of 1,4-butanediol to 3-buten-1-ol

Catalyst	BDO conversion	Product selectivity (%)				3 Buten 1 of yield (%)
	(%)	3-Buten-1-ol	Tetrahydrofuran	1,4-Lactone	Others <sup>a</sup>	
CeO <sub>2</sub> -N	78.5	55.0	3.3	2.4	39.2	43.2
CeO <sub>2</sub> -AH	91.7	51.4	4.2	3.1	41.3	47.1
CeO <sub>2</sub> -SC	94.5	63.2	3.0	0.9	32.9	59.7

Reaction conditions: LHSV = 1 ml/(g·h), CeO<sub>2</sub> 2.0 g, 375 °C. BDO—1,4-butanediol.

<sup>a</sup>Including 2-buten-1-ol, 1,3-butadiene, and 1-butanol.

貌,其对 BDO 选择性脱水合成 3-丁烯-1-醇反应的

催化活性最高, BDO 转化率达到 94.5%, 3-丁烯-1-醇收率为 59.7%.

### 参考文献

- 1 Squire E N. US 4 288 374. 1981
- 2 McCombs C A. US 6 103 943. 2000
- 3 Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, Honda N, Shimizu H. *Catal Commun*, 2003, **4**: 77
- 4 Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, Honda N. *J Mol Catal A*, 2004, **221**: 177
- 5 Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, Yamamoto N. Catal Commun, 2004, 5: 397
- 6 Igarashi A, Ichikawa N, Sato S, Takahashi R, Sodesawa T. *Appl Catal A*, 2006, **300**: 50
- 7 Kobune M, Sato S, Takahashi R. J Mol Catal A, 2008, 279:
  10
- 8 Yamamoto N, Sato S, Takahashi R, Inui K. *Catal Commun*, 2005, **6**: 480
- 9 Yamamoto N, Sato S, Takahashi R, Inui K. J Mol Catal A,

2006, **243**: 52

- 10 Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, Igarashi A, Inoue H. Appl Catal A, 2007, 328: 109
- Igarashi A, Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, Kobune M. Catal Commun, 2007, 8: 807
- 12 Sato S, Takahashi R, Kobune M, Inoue H, Izawa Y, Ohno H, Takahashi K. *Appl Catal A*, 2009, **356**: 64
- 邢其毅. 基础有机化学. 北京: 高等教育出版社 (Xing Q Y. Basic Organic Chemistry. Beijing: Higher Education Press), 1994. 206
- 14 邢其毅. 基础有机化学. 北京: 高等教育出版社 (Xing Q Y. Basic Organic Chemistry. Beijing: Higher Education Press), 1994. 414
- 15 Xie X W, Li Y, Liu Z Q, Haruta M, Shen W J. Nature, 2009, 458: 746
- 16 Wang Z L, Feng X D. J Phys Chem B, 2003, 107: 13563
- 17 Yao H C, Yu Yao Y F. J Catal, 1984, 86: 254
- 18 Xiao L H, Sun K P, Xu X L. Acta Phys-Chim Sin, 2008, 24: 2018
- 19 李娟, 塔娜, 李勇, 申文杰. 催化学报 (Li J, Ta N, Li Y, Shen W J. Chin J Catal), 2008, **29**: 823