

文章编号: 1001-3555(2016)02-0105-10

助剂前体 $ZnSO_4$ 浓度对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响

孙海杰^{1*}, 朱冰³, 黄振旭¹, 李永宇^{1*}, 刘寿长², 刘仲毅²

(1. 郑州师范学院 化学化工学院, 环境与催化工程研究所, 河南 郑州 450044;

2. 郑州大学 化学与分子工程学院, 河南 郑州 450001; 3. 河南化工职业学院, 河南 郑州 450042)

摘要: 共沉淀法制备了 Ru-Zn 催化剂, 在 ZrO_2 作分散剂下考察了助剂前体 $ZnSO_4$ 浓度对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响. 并用 X-射线衍射(XRD)、X-射线荧光光谱(XRF)、 N_2 -物理吸附、透射电镜(TEM)和 X-射线光电子能谱(XPS)等手段对催化剂进行了表征. 结果表明, 当 $ZnSO_4$ 前体浓度低于 0.10 mol/L 时, Ru-Zn 催化剂中 Zn 以 ZnO 形式存在, 在加氢过程中 ZnO 可以与反应修饰剂 $ZnSO_4$ 反应生成 $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_3$ 盐. 继续增加 $ZnSO_4$ 前体浓度, 催化剂中 Zn 以 ZnO 和 $NaZn_4(SO_4)(Cl)(OH)_6 \cdot 6H_2O$ 盐存在, 在加氢过程中 ZnO 和 $NaZn_4(SO_4)(Cl)(OH)_6 \cdot 6H_2O$ 盐可以与反应修饰剂 $ZnSO_4$ 反应生成 $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_5$. $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_x$ ($x=3$ 或 5) 盐的 Zn^{2+} 可以转移金属 Ru 的部分电子. 因此, 随 $ZnSO_4$ 前体浓度的增加, $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_x$ 的量逐渐增加, 金属 Ru 失电子越多, 催化剂活性越低, 环己烯选择性越高. 0.08 mol/L $ZnSO_4$ 前体制备 Ru-Zn 催化剂给出了 59.1% 的环己烯收率, 而且该催化剂具有良好的重复使用性能和稳定性.

关键词: 苯; 选择加氢; 环己烯; 钌; 锌; 助剂前体

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

环己烯是生产尼龙-6、尼龙-66、聚酰胺和聚酯等的重要化工原料. 苯选择加氢制环己烯具有原料来源广泛、原子经济、反应条件温和、三废排放近零等突出优点, 日益为人们所青睐^[1-2]. 然而, 热力学并不利于苯选择加氢制环己烯^[3]. 因此, 高活性高选择性催化剂的研发是该技术的核心.

助剂是提高苯选择加氢制环己烯 Ru 基催化剂环己烯选择性的重要途径之一. Mn ^[4]、 Fe ^[5]、 Zn ^[7]、 Cu ^[8]、 La ^[9] 和 Ce ^[10] 等作助剂可以显著提高 Ru 基催化剂环己烯选择性, 其中 Zn 效果最佳^[11]. Nagahara 等^[12] 利用 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 作活性组分前体、0.2 mol/L 的 $ZnCl_2$ 作助剂前体和 30% NaOH 作沉淀剂制备了 Ru-Zn 催化剂, 并利用该催化剂实现了苯选择制环己烯的工业化, 然而环己烯收率仅 30% 左右^[13]. Wang 等^[14] 利用 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 和 $ZrOCl_2$ 分别作活性组分前体和载体前体及氨水作沉淀剂, 然后将所得沉淀在 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 中还原制备了

Ru-Zn 催化剂, 获得了 43% 的环己烯收率. Sun 等^[7] 利用 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 和 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 分别作活性组分前体和助剂前体及 30% NaOH 作沉淀剂制备了 Ru-Zn 催化剂, 获得了 58.9% 的环己烯收率. Wang 等^[15] 利用 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 和 $ZnCl_2$ 分别作活性组分前体和助剂前体及 4% NaOH 作沉淀剂制备了 Ru-Zn 催化剂, 获得了 45% 的环己烯收率. Zhang 等^[16] 利用 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 和 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 分别作活性组分前体和助剂前体及羟基磷灰石作载体用离子交换法制备了 Ru-Zn/羟基磷灰石催化剂, 获得了 33% 的环己烯收率. 这些研究为高选择性苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂的研发提供有益借鉴.

在固定活性组分前体 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 和沉淀剂 NaOH 浓度的前提下, 并在沉淀母液中用 H_2 气还原沉淀的方法制备了 Ru-Zn 催化剂. 助剂前体 $ZnSO_4$ 浓度不但影响沉淀组成和 pH 值, 还影响还原

收稿日期: 2016-01-29; 修回日期: 2016-02-26.

基金项目: 国家自然科学基金(21273205, U1304204); 河南省科技攻关项目(162102210333); 河南省高校重点科研项目(16A150025) (Supported by the National Natural Science Foundation of China (21273205, U1304204), the Key Scientific and Technological Research Project of Henan Province (162102210333) and the Key Scientific research project of Henan Province (16A150025)).

作者简介: 孙海杰(1982-), 男, 博士. 电话: 037165502519, E-mail: sunhaijie406@163.com (Sun Hai-jie (1982-), male, Doctor. Tel: 037165502519, E-mail: sunhaijie406@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: sunhaijie406@163.com, zszlyy@163.com.

介质, 进而影响苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能. 因此我们重点考察了助剂前体 ZnSO_4 浓度对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将 20.0 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和一定量的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 蒸馏水中, 搅拌下快速加入 1.8 mol/L 200 mL NaOH 溶液, 于 80 °C 下搅拌 5 min 以沉淀完全. ZnSO_4 浓度为 0 mol/L、0.06 mol/L、0.07 mol/L、0.08 mol/L、0.10 mol/L 和 0.20 mol/L 沉淀后溶液 pH 值为 14、14、10、7、6 和 6. 随前体 ZnSO_4 浓度增加, 沉淀后溶液由 NaOH 碱性溶液变为了酸性 ZnSO_4 溶液. 将所得混合液转移至 GS-1 型哈氏合金反应釜中, 在 5.0 MPa H_2 和 800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌下升温至 150 °C, 还原 2 h 后取出, 用蒸馏水洗涤至中性, 即得 Ru-Zn 催化剂. 不同浓度 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备的 Ru-Zn 催化剂记作 Ru-Zn- x , x 为 ZnSO_4 的物质的量浓度.

1.2 催化表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行催化剂物相分析. Ni 滤光片, 滤除 $K\beta$ 线, Cu K_α 射线 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$, 扫描步长 0.03° . 采用德国 Bruker 公司的 S4 Pioneer 型 X 射线荧光仪 (XRF) 进行催化剂元素分析. 采用美国 Quantachrome 公司的 Nova 1000e 型物理吸附仪上测试催化剂织构性质, 样品在 150 °C 下真空预处理 2 h, 于 -196°C 下 N_2 静态吸附, 采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法计算样品的 S_{BET} . 采用 JEOL JEM 2100 透射电子显微镜和 X-射线能谱联用研究催化剂形貌和表面组成. 采用 ESCALAB 250 型电子能谱仪 (Thermo-VG Scientific) 进行催化剂 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析, 以 Al K_α 的 X 射线为激发光源, 测定催化剂表面物种中 Ru 3p、Zn 2p、C 1s 和 O 1s 电子结合能 (E_b) 及 Zn LMM 俄歇电子能谱, 以表面污染碳的 C 1s 电子结合能 (284.6 eV) 校正电子结合能数据.

1.3 催化剂评价

苯选择加氢反应在 GS-1 型哈氏合金釜中进行. 加入 2.0 g 催化剂, 45.7 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作反应修饰剂、280 mL H_2O 和 10 g ZrO_2 . 在 H_2 压力为 5.0 MPa 和搅拌速率为 800 r/min 的条件下, 升温至

150 °C 后加入 140 mL 苯, 调节转速至 1 400 r/min (以消除外扩散), 每隔 5 min 取样. 采用杭州科晓 GC-1690 型气相色谱仪分析产物组成, FID 检测器, 面积校正归一法计算产物浓度, 进而计算苯转化率和环己烯选择性. 反应完成后, 用分液漏斗分离除去有机相, 催化剂连同反应浆液再次加入高压反应釜, 不补加任何物质, 其它条件同上进行反应. 反应后固体样品洗涤后留作表征. 加氢后不同浓度 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备的 Ru-Zn 催化剂记作 Ru-Zn- x/ZrO_2 . 不加 ZrO_2 加氢后不同浓度 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备的 Ru-Zn 催化剂记作 Ru-Zn- x -H.

2 结果讨论

图 1(a) 给出了不同浓度 ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂加氢前的 XRD 谱. 可以看出, 所有的样品上都出现了金属 Ru 的特征衍射峰, 说明催化剂中 Ru 主要以金属态存在. ZnSO_4 前体浓度从 0 增加到 0.08 mol/L, 催化剂样品上 ZnO 的特征衍射峰从无到有, 由弱变强, 说明催化剂中 ZnO 的含量逐渐增加. 再增加 ZnSO_4 前体浓度, ZnO 的衍射峰又从有到无, 而又出现了 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复盐的特征衍射峰, 且逐渐变强. 这说明当 ZnSO_4 前体的浓度高于 0.08 mol/L 时 1.80 mol/L NaOH 沉淀剂不能完全沉淀 ZnSO_4 前体. 于是 ZnO 又与母液中的 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 等反应生成了 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复盐. ZnSO_4 浓度增加, ZnO 量减少, 生成 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复盐的量增加. 表 1 给出了由 Scherrer 公式计算出催化剂的粒径. 可以看出, 随 ZnSO_4 前体浓度的增加, 催化剂的粒径逐渐减小, 说明 Zn 物种 (ZnO 或 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复盐) 对 Ru 微晶起到了一定的分散作用. 图 1(b) 给出了不同浓度 ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂加氢后的 XRD 谱. 所有加氢后的样品上都只出现了金属 Ru 的特征峰, 说明加氢过程中 Ru 主要以金属态存在. ZnSO_4 前体浓度从 0 增加到 0.08 mol/L, 催化剂样品上 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ 的特征衍射峰从无到有, 由弱变强, 说明了催化剂中的 ZnO 在加氢过程中与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ 盐. 催化剂中 ZnO 量增加, 加氢过程中催化剂上生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ 盐量也增加. 再增加 ZnSO_4 前体浓度, 催化剂样品上出现了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)$

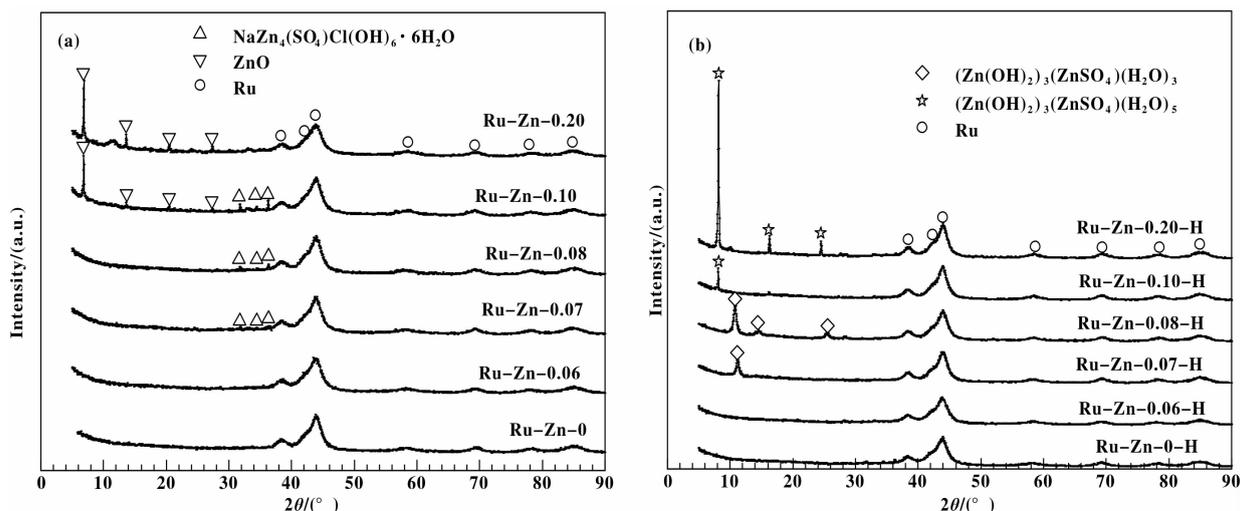
图1 不同浓度 ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂加氢前后的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of the Ru-Zn catalysts prepared with the different concentration of ZnSO_4 as precursor before (a) and after (b) hydrogenation

表1 不同浓度 ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂的织构性质、粒径和加氢前后的组成Table 1 Texture properties, particle size and composition before and after hydrogenation of the Ru-Zn catalyst prepared with the different concentration of ZnSO_4 as precursor

Sample	A $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^a$	d $/\text{nm}^a$	V $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^a$	Particle Size/nm ^b	$n(\text{Zn})/$ $n(\text{Ru})^c$	$n(\text{S})/$ $n(\text{Ru})^c$	$n(\text{Cl})/$ $n(\text{Ru})^c$	$n(\text{Zn})/$ $n(\text{Ru})^d$	$n(\text{Zr})/$ $n(\text{Ru})^d$
ZrO_2	34	7.8	0.13	—	—	—	—	—	—
Ru-Zn-0	70	11.0	0.18	4.2	0	—	—	0.04	5.12
Ru-Zn-0.06	67	10.2	0.16	4.3	0.18	—	—	0.21	5.13
Ru-Zn-0.07	65	10.3	0.15	4.1	0.22	—	—	0.24	5.08
Ru-Zn-0.08	65	9.5	0.17	4.1	0.25	—	—	0.26	5.04
Ru-Zn-0.10	61	8.9	0.12	3.9	0.30	0.05	0.04	0.32	4.99
Ru-Zn-0.20	55	8.7	0.11	3.5	0.48	0.06	0.05	0.50	5.11

a. determined by N_2 physisorption; b. Ru particle size determined by XRD; c. composition before hydrogenation determined by XRF; d. composition after hydrogenation with ZrO_2 as dispersant determined by XRF.

$(\text{H}_2\text{O})_5$ 盐特征衍射峰, 说明催化剂中 ZnO 和 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 盐都与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ 盐. 催化剂中 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 盐量增加, 催化剂上生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ 盐量也增加. Wang 等^[15] 也认为 Ru-Zn 催化剂中 ZnO 可以与浆液中反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 3$ 或 5) 盐. 图2给出了 ZrO_2 作分散剂不同浓度 ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂加氢后的 XRD 谱. 可以看出, 加氢后样品上出现了单斜相 ZrO_2 和金属 Ru 的特征衍射峰. 加氢后样品上并未出现 Zn 物种的特征衍射峰, 说明 Zn 物种 ($(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ 盐和

$(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ 盐) 高分散在了金属 Ru 和分散剂 ZrO_2 的表面上.

表1给出了不同浓度 ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂及分散剂 ZrO_2 的织构性质. 可以看出, 随 ZnSO_4 前体浓度的增加, 催化剂比表面积、孔径和孔容都逐渐减小, 这说明增加的 Zn 物种 (ZnO 或 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复盐) 可能堵塞了催化剂部分孔道. 表1还给出了催化剂及 ZrO_2 作分散剂加氢后催化剂的组成. 可以看出, 随 ZnSO_4 前体浓度的增加, 催化剂的 Zn/Ru 物质的量逐渐增加, 说明 Zn 物种的含量的增加, 与 XRD 结果 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ 盐或 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ 盐量增加一致. 在 0.10 mol/L 和

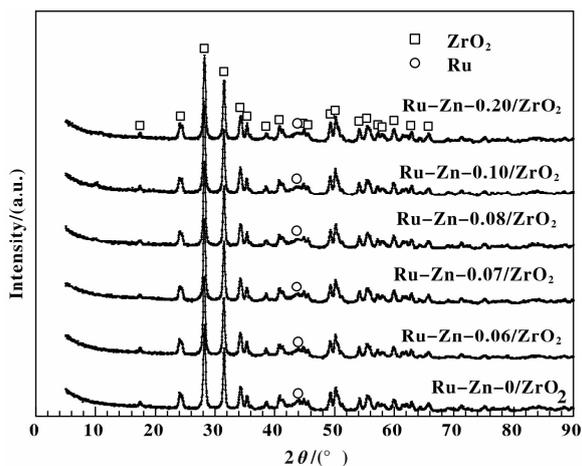


图2 ZrO_2 作分散剂不同 $ZnSO_4$ 前体制备 Ru-Zn 催化剂加氢后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Ru-Zn catalysts prepared with the different concentration of $ZnSO_4$ as precursor after hydrogenation with ZrO_2 as dispersant

0.20 mol/L $ZnSO_4$ 前体制备的 Ru-Zn 催化剂还检测到了 S 和 Cl 的存在, 与 XRD 结果这两催化剂中部分 Zn 以 $NaZn_4(SO_4)(Cl)(OH)_6 \cdot 6H_2O$ 复盐存在一致. 加氢后催化剂 Zn/Ru 物质的量比加氢前的高. XRD 结果表明这是由于在加氢过程中催化剂中 ZnO 或 $NaZn_4(SO_4)(Cl)(OH)_6 \cdot 6H_2O$ 复盐与反应修饰剂 $ZnSO_4$ 反应生成了 $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_3$ 盐或 $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_5$ 盐.

图 3 (a) 给出了 0.08 mol/L $ZnSO_4$ 前体制备 Ru-Zn 催化剂的 TEM 图. EDS 结果表明图中黑色小点为金属 Ru 微晶. 灰色柱状物质为 ZnO . 这说明催化剂中 Zn 可能主要以 ZnO 形式存在, 与 XRD 结果一致. 且催化剂中 ZnO 并不是高度分散在 Ru 催化剂的表面上, 说明加氢前 Ru-Zn 催化剂中 Ru 和 ZnO 以混合物存在. 图 3 (b) 给出了加氢后的 TEM 图. EDS 结果表明图中 4 nm 左右黑色的圆形微晶

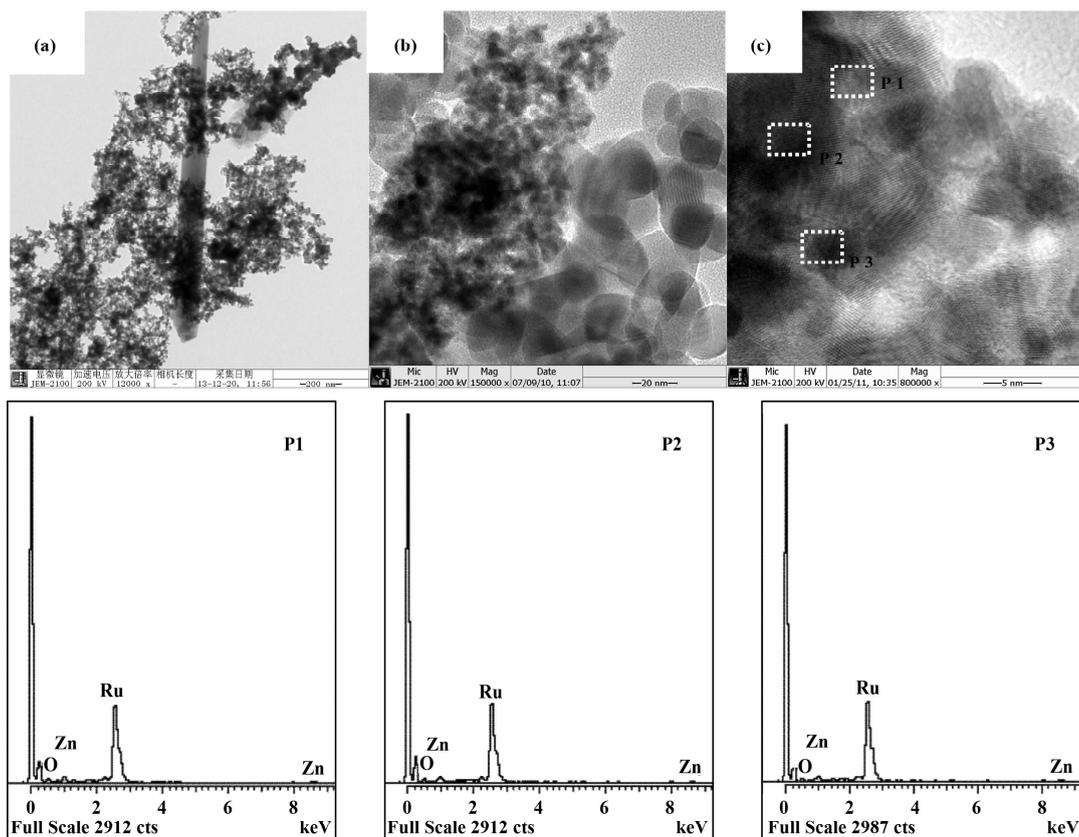


图3 0.08 mol/L $ZnSO_4$ 前体制备 Ru-Zn 催化剂加氢前后的 TEM 图及 P1、P2 和 P3 点的 EDS

Fig. 3 TEM images before (a) and after (b, c) hydrogenation of the Ru-Zn catalysts prepared with 0.8 mol/L of $ZnSO_4$ as precursor and EDS of P1, P2 and P3 point

为金属 Ru 颗粒. 20 nm 左右灰色的圆形或椭圆形的物质为 ZrO_2 . 金属 Ru 颗粒被 ZrO_2 颗粒包围, 说明 ZrO_2 可以分散 Ru 颗粒, 并抑制 Ru 颗粒之间碰

撞而长大. 图中没有发现柱状的 ZnO 颗粒. 图 3 (c) 给出了加氢后 Ru 微晶的 HTEM 图. Ru 催化剂为 4 nm 左右的微晶. 图 P1、P2 和 P3 给出图 3 (c)

中 P1、P2 和 P3 点的 EDS. P1、P2 和 P3 点的 Zn/Ru 物质的量比为 0.08、0.09 和 0.08, 说明加氢后 Zn 物种高分散在 Ru 微晶的表面上. 这说明反应过程中催化剂中 ZnO 与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ 盐, 并高分散在了催化剂和 ZrO_2 的表面上. EDS 测得的加氢后催化剂表面的 Zn/Ru 物质的量比比 XRF 测得加氢前催

化剂总的 Zn/Ru 物质的量比(包括表面和体相)低, 说明有一部分 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 3$ or 5) 盐可能填充在了催化剂孔道内.

图 4(a) 和 (b) 给出了 0.08 mol/L ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂加氢的 Ru $3p_{3/2}$ 和 Zn 2p 谱. 可以看出, 加氢前催化剂的 Ru $3p_{3/2}$ 的电子结合能为 461.6 eV, 与文献[17]报道金属 Ru $3p_{3/2}$ 的电子结

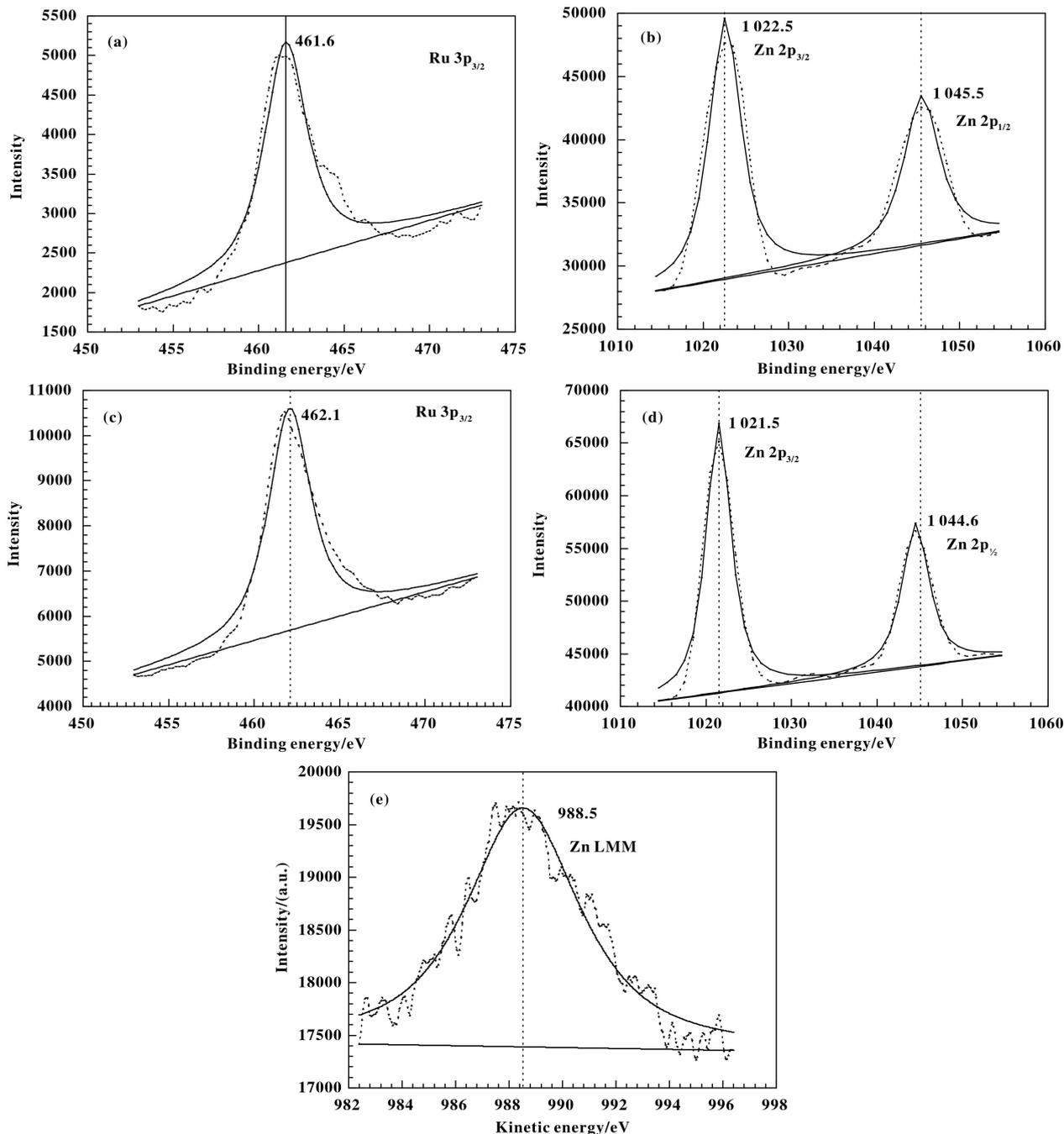


图 4 0.08 mol/L ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂加氢前后的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of the Ru-Zn catalysts prepared with 0.08 mol/L of ZnSO_4 as precursor before (a, b) and (c, d and e) after hydrogenation

合能(461.8 eV)接近,与XRD结果催化剂中Ru主要以金属Ru存在一致.加氢前催化剂的Zn $2p_{3/2}$ 的电子结合能为1022.5 eV,与文献[18]报道ZnO的Zn $3p_{3/2}$ 电子结合能相同.这说明加氢前催化剂中金属Ru和ZnO不存在相互作用,与TEM结果催化剂中Ru和ZnO以混合物存在一致.图4(c)、(d)和(e)给出了加氢后催化剂的Ru $3p_{3/2}$ 、Zn 2p和Zn LMM谱.可以看出,加氢后催化剂的Ru $3p_{3/2}$ 的电子结合能为462.1 eV,与文献[19]报道金属Ru $3p_{3/2}$ 的电子结合能(462.2 eV)接近,与XRD结果一致.然而加氢后催化剂的Ru $3p_{3/2}$ 的电子结合能比加氢前的高,说明加氢后金属Ru失去了部分电子.加氢后催化剂的Zn $2p_{3/2}$ 的电子结合能为1021.5 eV,Zn LMM俄歇电子动能为988.5 eV,与 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 的Zn $2p_{3/2}$ 的电子结合能

(1021.6 eV)和Zn LMM俄歇电子动能(988.0 eV)^[20],与XRD结果加氢后催化剂中Zn可能以 $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_x$ ($x = 3$ or 5)存在一致.加氢后催化剂的Zn $2p_{3/2}$ 的电子结合能比加氢前的低,说明 Zn^{2+} 得了部分电子.这说明了加氢后催化剂中 Zn^{2+} 与金属Ru之间存在强的电子相互作用,Ru将部分电子转移给了 Zn^{2+} .

图5中实线给出了 ZrO_2 作分散剂 $ZnSO_4$ 前体制备Ru-Zn催化剂的苯选择加氢制环己烯性能.可以看出,随 $ZnSO_4$ 前体浓度的增加,催化剂活性呈逐渐降低的趋势,环己烯选择性呈逐渐升高的趋势.当 $ZnSO_4$ 前体浓度为0.08 mol/L时,环己烯收率达到了59.1%,这是目前文献报道最高环己烯收率之一.当 $ZnSO_4$ 前体浓度增加到0.10 mol/L后,催化剂活性显著降低,而环己烯选择性仅略有升高,

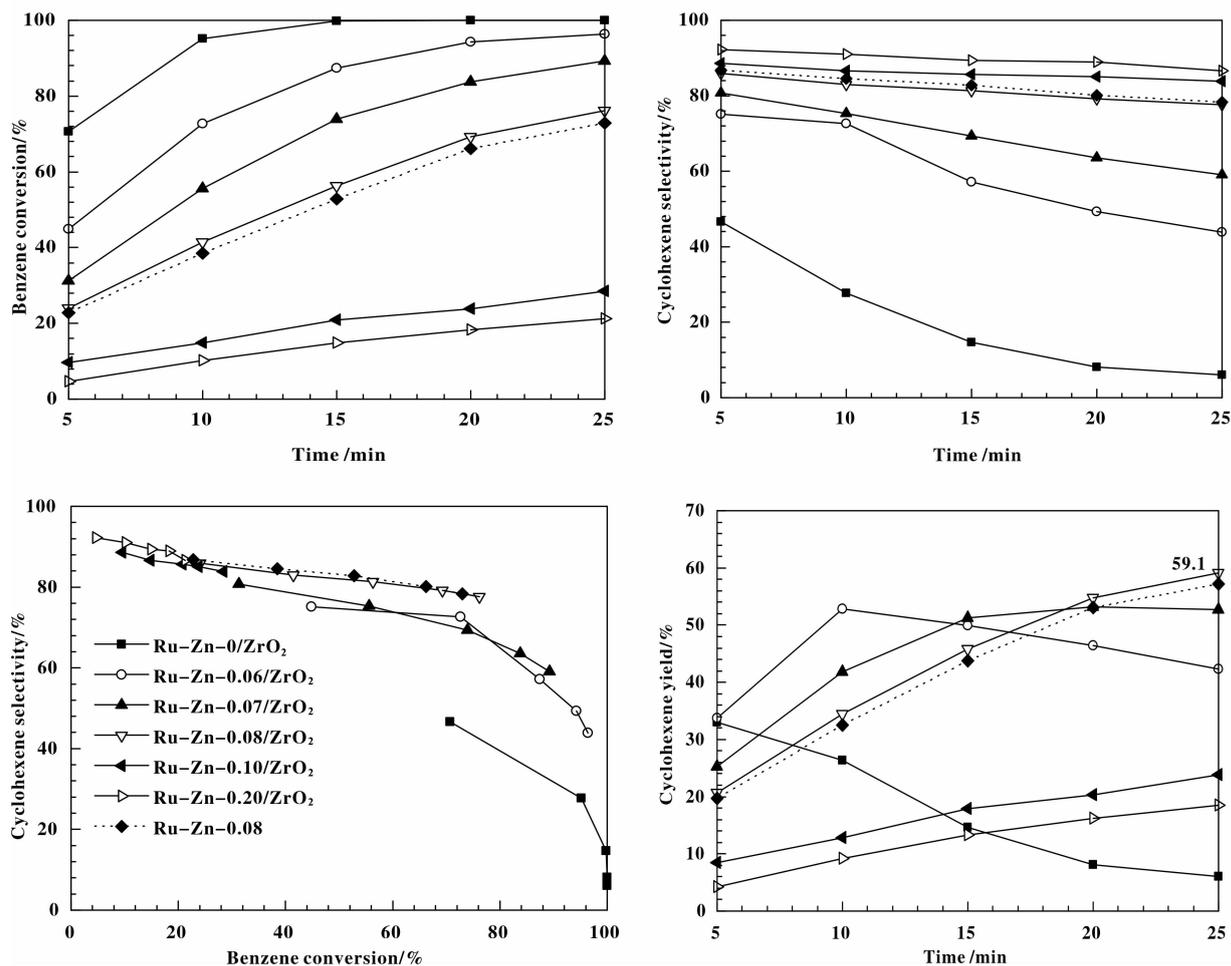


图5 不同浓度 $ZnSO_4$ 前体制备Ru-Zn催化剂的苯选择加氢制环己烯性能

Fig. 5 Performance of the Ru-Zn catalysts prepared with the different concentration of $ZnSO_4$ as precursor.

Full line: with ZrO_2 ; Dotted line: without ZrO_2

Reaction conditions: 2g Ru-Zn catalyst, 280 mL H_2O , 10 g ZrO_2 , 5 MPa H_2 , 150°C, stirring rate of 1400 r/min.

环己烯收率也显著降低。

由上述表征可知, 当 ZnSO_4 前体浓度低于 0.10 mol/L 时, 催化剂中 Zn 以 ZnO 形式存在, 在加氢过程中 ZnO 可以与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$. 继续增加 ZnSO_4 前体浓度, 催化剂中 Zn 以 ZnO 和 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 盐存在, 在加氢过程中 ZnO 和 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 盐可以与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=3$ or 5) 的量逐渐增加, 催化剂活性呈逐渐降低的趋势, 环己烯选择性呈逐渐升高的趋势. XPS 结果表明 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=3$ or 5) 盐中 Zn^{2+} 可以吸引 Ru 上的部分电子. 显然, 缺电子的 Ru 有利于苯选择加氢制环己烯, 与文献[21-23]观点一致. 这可以从 Hückel 分子轨道理论给予解释. 苯的 π 轨道由 6 个 Hückel 分子轨道组成, 其中 ψ_1 、 ψ_2 和 ψ_3 为成键轨道, ψ_4 、 ψ_5 和

ψ_6 为反键轨道, 如图 6(a). 电子填充在成键轨道, 体系能量降低; 电子填充在反键轨道, 体系能量升高. 苯有 6 个 π 电子, 其中自旋相反的 2 个电子配对, 分别填充到 ψ_1 、 ψ_2 和 ψ_3 轨道上, 3 个成键轨道都填满电子, 体系能量最低, 因此苯分子具有较高的稳定性. 金属 Ru 的电子组态为 $4d^75s^1$, d 轨道中含有较多的电子. Ru 的 d 轨道和苯的反键轨道对称性匹配, 如 Ru d_{yz} 轨道和 ψ_6 轨道(见图 6(b)、Ru d_{xy} 轨道和 ψ_4 (见图 6(c)等. Ru 的 d 轨道中的部分电子就很容易转移到 ψ_4 、 ψ_5 和 ψ_6 反键轨道上. ψ_4 、 ψ_5 和 ψ_6 反键轨道上填满电子, 体系能量最高, π 轨道消失, 苯完全加氢生成环己烷. 因此, 单金属 Ru 催化剂上苯很容易加氢生成环己烷. 而当金属 Ru 表面上存在 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=3$ or 5) 盐后, XPS 证实 Ru d 轨道可以转移部分电子给 Zn^{2+} 的 d 轨道(如 d_{xy} 和 d_{xy} , 见图 6(c)). 这导致了 Ru d 轨道中电子数量的减少, Ru d 轨道中电子只能填充在 ψ_4 和 ψ_5 两个简并轨

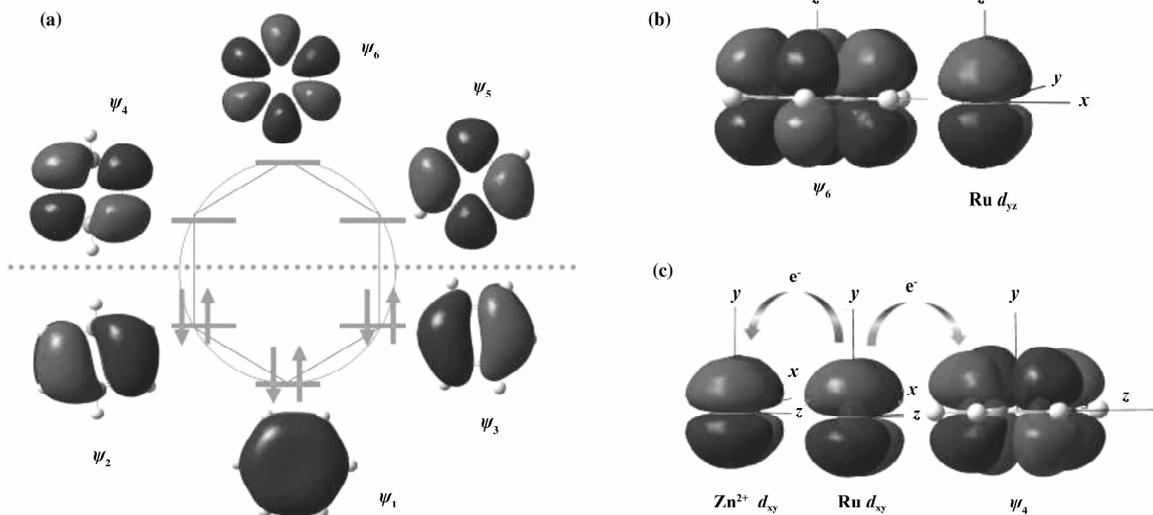


图 6 苯的休克尔分子轨道(a), 休克尔分子轨道 ψ_6 和 Ru d_{yz} 轨道之间的电子相互作用(b)

及 Zn^{2+} d_{xy} 轨道、Ru d_{xy} 轨道和休克尔分子轨道 ψ_4 之间的电子作用(c)

Fig. 6 Hückel molecular orbitals of benzene, the electronic interaction between the ψ_6 orbital and the Ru d_{yz} orbital as well as the electronic interaction among the Zn^{2+} d_{xy} orbital, the Ru d_{xy} and the ψ_4 orbital

道上, 而不能填充到更高能级的 ψ_6 轨道上, Ru 只能活化苯的两个双键并加氢生成环己烯. 因此, ZnSO_4 前体浓度前体浓度越高, 金属 Ru 表面上生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=3$ or 5) 盐量越多, Ru d 轨道中的电子越少, 转移到 ψ_4 和 ψ_5 的电子越少, 催化剂活性越低, 环己烯选择性越高. 同

时由于 ψ_4 和 ψ_5 是两个能级简并的轨道, 因此苯加氢很难停留在环己烯二烯, 苯加氢产物中一直未检测到环己烯二烯.

此外, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=3$ or 5) 盐可以提高 Ru 催化剂表面的亲水性, 使 Ru 催化剂表面形成一层滞水层. 环己烯在水中的溶解度

比苯的小得多. 在存在有滞水层的 Ru 表面生成的环己烯就很容易逸出, 避免进一步加氢生成环己烷. 因此, ZnSO_4 前体浓度越高, 金属 Ru 表面上生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 3$ or 5) 盐量越多, Ru 催化剂表面亲水性越强, 环己烯越易从催化剂表面逸出, 环己烯选择性越高.

图 5 中虚线给出了无 ZrO_2 分散剂时 0.08 mol/L ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂的苯选择加氢制环己烯性能. 可以看出, 无 ZrO_2 时催化剂活性比有 ZrO_2 时略低, 而环己烯选择性两者却接近. 这说明分散剂 ZrO_2 影响催化剂的活性, 而不影响环己烯选择性. TEM 结果表明 ZrO_2 可以分散 Ru 颗粒, 因此有 ZrO_2 时催化剂活性比无 ZrO_2 时的略高.

图 7 给出了 ZrO_2 作分散剂时 0.08 mol/L ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂的重复使用性能. 可以看出, 5 次循环使用中, 苯转化率稳定在 74% 以上, 环己烯选择性稳定在 76% 以上, 环己烯收率稳定在 59% 以上, 说明该催化剂具有良好的重复使用性和稳定性.

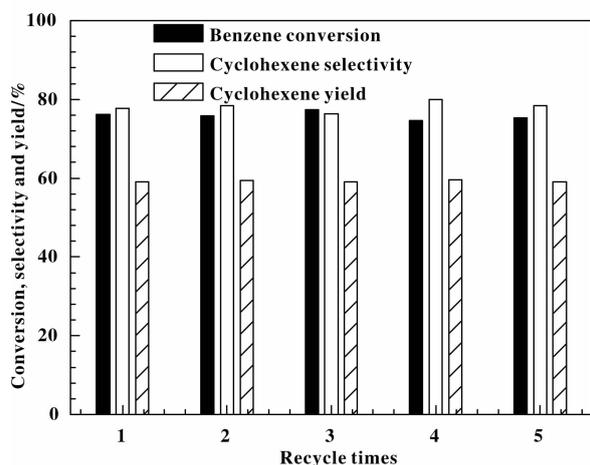


图 7 ZrO_2 作分散剂 0.08 mol/L ZnSO_4 前体制备 Ru-Zn 催化剂的重复使用性能

Fig. 7 Reusability of the Ru-Zn catalyst prepared with the concentration of 0.08 mol/L ZnSO_4 as precursor and ZrO_2 as a dispersant

Reaction conditions: 2 g Ru-Zn catalyst, 280 mL H_2O , 10 g ZrO_2 , 5 MPa H_2 , $150 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring rate of 1400 r/min .

3 结论

当 ZnSO_4 前体浓度低于 0.10 mol/L 时, Ru-Zn 催化剂中 Zn 以 ZnO 形式存在, 在加氢过程中 ZnO

可以与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ 盐. 继续增加 ZnSO_4 前体浓度, 催化剂中 Zn 以 ZnO 和 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 盐存在, 在加氢过程中 ZnO 和 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{Cl})(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 盐可以与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ 盐. $\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 3$ or 5) 盐的 Zn^{2+} 可以调变金属 Ru 的电子结构, 使金属 Ru 缺电子. 缺电子的金属 Ru 有利于苯选择加氢制环己烯. 因此, 随 ZnSO_4 前体浓度的增加, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ 的量逐渐增加, 金属 Ru 缺电子越多, 催化剂活性越低, 环己烯选择性越高. 0.08 mol/L ZnSO_4 前体制备的 Ru-Zn 催化剂给出了 59.1% 的环己烯收率, 而且该催化剂具有良好的重复使用性能和稳定性.

参考文献:

- [1] Wang W T, Liu H Z, Ding G D, *et al.* Ru-Cd/Bentonite for the partial hydrogenation of benzene: A catalyst without additives [J]. *Chem Cat Chem*, 2012, **4** (11): 1836–1843.
- [2] Liao H G, Ouyang D H, Zhang J, *et al.* Benzene hydrogenation over oxide-modified MCM-41 supported ruthenium-lanthanum catalyst: The influence of zirconia crystal form and surface hydrophilicity [J]. *Chem Eng J*, 2014, **243**: 207–216.
- [3] a. Fan G Y, Li R X, Li X J, *et al.* Effect of organic additives on partial hydrogenation of benzene [J]. *Catal Commn*, 2008, **9**(6): 1394–1397.
b. Shao Zheng-feng (邵正锋), Li Chuang (李闯), Liang Chang-hai (梁长海). Preparation of Pd-Fe catalysts via galvanic replacement reaction and their catalytic hydrogenation performance (置换反应制备 Pd-Fe 双金属催化剂及其催化加氢性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 47–53.
c. Yuan Pei (袁佩), Huang Yi-bin (黄依斌), Yuan Xia (袁霞), *et al.* Ti incorporated periodic mesoporous organosilicas bridged with benzene or ethane groups as catalyst in cyclohexene oxidation reaction (Ti 掺杂苯基与乙基桥连的有序介孔有机硅的制备及其催化环己烯氧化反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(2): 135–142.
d. Chen Lun-gang (陈伦刚), Liu Yong (刘勇), Long Jin-xing (龙金星), *et al.* The effect of Ru loading on the cleavage of C—C bond for propanoic acid aqueous-phase

- hydrogenation(丙酸水相加氢反应中 Ru 负载量对 C—C 键断裂的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 29–38.
- [4] Sun Hai-jie (孙海杰), Jiang Hou-bing (江厚兵), Li Shuai-hui (李帅辉), *et al.* Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over nanocomposite Ru-Mn/ZrO₂ catalysts (纳米 Ru-Mn/ZrO₂ 催化剂上苯选择加氢制环己烯) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2013, **34**(4): 684–694.
- [5] a. Sun Hai-jie (孙海杰), Li Shuai-hui (李帅辉), Tian Xiang-yu (田翔宇), *et al.* Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over the Ru catalyst modified by the promoter Fe and the reaction modifiers(助剂 Fe 和反应修饰剂修饰的 Ru 催化剂上苯选择加氢制环己烯) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 362–370.
b. Luo Ce-qi (罗策琪), Zhang Xuan-yu (章轩语), Hong Xiao (洪笑), *et al.* Effect of Fe promotion on the performance of Ir/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde(助剂 Fe 对 Ir/SiO₂ 催化剂的巴豆醛选择性加氢性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 218–226.
- [6] Sun H J, Wang H X, Jiang H B, *et al.* Effect of (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)₅ on the performance of Ru-Zn catalyst for benzene selective hydrogenation to cyclohexene [J]. *Appl Catal A*, 2013, **450**: 160–168.
- [7] Liu H Z, Liang S G, Wang W T, *et al.* The partial hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru-Cu catalyst supported on ZnO [J]. *J Mol Catal A*, 2011, **341**(1/2): 35–41.
- [8] a. Sun H J, Dong Y Y, Li S H, *et al.* The role of La in improving the selectivity to cyclohexene of Ru catalyst for hydrogenation of benzene [J]. *J Mol Catal A*, 2013, **368/369**: 119–124.
b. Zhang Ya-jing (张雅静), Li De-bao (李德豹), Jiang Dan (姜丹), *et al.* Effect of Mn promoter on structure and properties of Mn modified CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation(助剂 Mn 对 CO₂ 加氢制二甲醚 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 催化剂的结构和性能影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 344–350.
c. Fang Chuan-yan (方传艳), Wei Jian (位健), Wang Rui (王锐), *et al.* Catalytic conversion of syngas to light olefins over Cu-Fe based catalyst(Cu-Fe 基催化剂上合成气直接制取低碳烯烃的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 27–34.
- [9] Sun H J, Chen L X, Li S H, *et al.* Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over monometallic ruthenium catalysts in the presence of CeO₂ and ZnSO₄ as co-modifiers [J]. *J Rare Earths*, 2013, **31**(10): 1023–1028.
- [10] Sun H J, Jian H B, Li S H, *et al.* Effect of alcohols as additives on the performance of a nano-sized Ru-Zn(2.8%) catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene [J]. *Chem Eng J*, 2013, **218**: 415–424.
- [11] Nagahara H, Ono M, Konishi M, *et al.* Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene [J]. *Appl Surf Sci*, 1997, **121/122**: 448–451.
- [12] WU Ji-min (吴济民), YANG Yan-feng (杨炎锋), CHEN Ju-liang (陈聚良). Study on the causes of catalyst inactivation of benzene semi-hydrogenation(苯部分加氢催化剂失活原因的研究) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2003, **22**(3): 295–297.
- [13] Wang J Q, Wang Y Z, Xie S H, *et al.* Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene on a Ru-Zn/m-ZrO₂ nanocomposite catalyst [J]. *Appl Catal A*, 2004, **272**(1/2): 29–36.
- [14] Wang Zheng-bao (王正宝), Zhang Qi (张淇), Lu Xiao-fei (路晓飞), *et al.* Ru-Zn catalysts for selective hydrogenation of benzene using coprecipitation in low alkalinity(低碱度共沉淀法制备苯选择加氢 Ru-Zn 催化剂) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2015, **36**(3): 400–407.
- [15] Zhang P, Wu T B, Jiang T, *et al.* Ru-Zn supported on hydroxyapatite as an effective catalyst for partial hydrogenation of benzene [J]. *Green Chem*, 2013, **15**(1): 152–159.
- [16] Liu M H, Zhang J, Liu J Q, *et al.* Synthesis of PVP-stabilized Pt/Ru colloidal nanoparticles by ethanol reduction and their catalytic properties for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene [J]. *J Catal*, 2011, **278**(1): 1–7.
- [17] Schon G. Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxide, gallium and gallium oxide [J]. *J Elect Spec Rel Phen*, 1973, **2**(1): 75–86.
- [18] Borje F. ESCA Studies on the charge distribution in some dinitrogen complexes of rhenium, iridium, ruthenium, and osmium [J]. *Acta Chem Sca*, 1973, **27**: 287–302.
- [19] Moretti G, Fierro G, Jacono M L, *et al.* Characterization of CuO-ZnO catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy: Precursors, calcined and reduced samples [J]. *Surf Inter Anal*, 1989, **14**(6/7): 325–336.
- [20] Sun Hai-jie (孙海杰), Chen Ling-xia (陈凌霞), Huang

Zhen-xu(黄振旭), *et al.* Particle size effect of Ru-Zn catalysts on selective hydrogenation of benzene to cyclohexene (Ru-Zn 催化剂在苯选择加氢制环己烯反应中的粒径效应) [J]. *Chem J Chin Univer* (高等学校化学学报), 2015, **36**(10): 1969–1976.

[21] Fan G Y, Jiang W D, Wang J B, *et al.* Selective hydro-

genation of benzene to cyclohexene over RuCoB/ γ -Al₂O₃ without additive [J]. *Catal Commun*, 2008, **10**(1): 98–102.

[22] Mazzieri V A, L'argentiere P C, Coloma-Pascual F, *et al.* Effect of chlorine on the properties of Ru/Al₂O₃ [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**(11): 2269–2272.

Effect of the Concentration of the Promoter Precursor ZnSO₄ on the Performance of the Ru-Zn Catalyst for Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene

SUN Hai-jie^{1*}, ZHU Bing¹, HUANG Zhen-xu¹, LI Yong-yu^{1*}, LIU Shou-chang², LIU Zhong-yi²

(1. *Institute of Environmental and Catalytic Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China;*

2. *College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;*

3. *Henan Vocational College of Chemical Technology, Zhengzhou 450042, China*)

Abstract: The Ru-Zn catalysts were prepared by a co-precipitation method. The effect of the concentration of the promoter precursor ZnSO₄ on the performance of Ru-Zn catalysts for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene was investigated with ZrO₂ as a dispersant. And the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-fluorescence (XRF), N₂ physisorption, transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that when the concentration of the promoter precursor ZnSO₄ was lower than 0.10 mol/L the Zn in the Ru-Zn catalyst were mostly in the form of ZnO, which could react with the reaction modifier ZnSO₄ to form a (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)₃ salt during the hydrogenation. When the concentration of the promoter precursor ZnSO₄ was further increased, the Zn in the catalyst existed as ZnO and a NaZn₄(SO₄)(Cl)(OH)₆ · 6H₂O salt. This salt and ZnO could be converted into a (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)₅ salt by reacting with the reaction modifier ZnSO₄ during the hydrogenation. The Zn²⁺ of the (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)_x (x=3 or 5) salt could transform some electrons from metallic Ru. Therefore, the higher the concentration of the promoter precursor ZnSO₄, the more the (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)_x salt formed, and the more electrons metallic Ru lost. And the activity of the Ru-Zn catalysts decreased and the selectivity to cyclohexene increased. The Ru-Zn catalyst prepared with the promoter precursor ZnSO₄ of 0.08 mol/L gave a high cyclohexene yield of 59.1%. Moreover, this catalyst exhibited an excellent reusability and a perfect stability.

Key words: benzene; selective hydrogenation; cyclohexene; Ru; Zn; promoter precursor