

Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O 盐修饰的纳米 Ru 催化剂催化苯选择加氢制环己烯

孙海杰^{1,2} 周小莉³ 赵爱娟² 王臻臻² 刘寿长¹ 刘仲毅^{*,1}

(¹ 郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001)

(² 郑州师范学院化学化工学院, 环境与催化工程研究所, 郑州 450044)

(³ 河南省固体废物管理中心, 郑州 210036)

摘要: 利用沉淀法制备了纳米 Ru 催化剂, 在 ZnSO₄ 存在下考察了 Na₂SiO₃·9H₂O 和二乙醇胺作反应修饰剂对 Ru 催化剂催化苯选择加氢制环己烯性能的影响, 并用 X-射线衍射(XRD)、X-射线荧光光谱(XRF)和透射电镜-能量散射谱(TEM-EDS)等物理化学手段对加氢前后 Ru 催化剂进行了表征。结果表明, 在水溶液中 Na₂SiO₃ 与 ZnSO₄ 可以反应生成 Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O 盐、H₂SO₄ 和 Na₂SO₄, 化学吸附在 Ru 催化剂表面上的 Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O 盐起着提高 Ru 催化剂环己烯选择性的关键作用。Na₂SiO₃·9H₂O 量的增加, 生成的 Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O 盐逐渐增加, Ru 催化剂的活性降低, 环己烯选择性逐渐升高。向反应体系中加入二乙醇胺, 它可以中和 Na₂SiO₃ 与 ZnSO₄ 反应生成的硫酸, 使化学平衡向生成更多的 Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O 盐的方向移动, 导致 Ru 催化剂环己烯选择性增加。当 Ru 催化剂与 ZnSO₄·7H₂O、Na₂SiO₃·9H₂O 和二乙醇胺、分散剂 ZrO₂ 的质量比为 1.0:24.6:0.4:0.2:5.0 时, 2 g Ru 催化剂上苯转化 73% 时环己烯选择性和收率分别为 75% 和 55%, 而且该催化剂体系具有良好的重复使用性和稳定性。

关键词: 苯; 选择加氢; 环己烯; 钌; 反应修饰剂

中图分类号: O614.24^{†1}; O614.82^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)07-1287-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.162

Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Nano-Sized Ru Catalyst Modified by Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O Salt

SUN Hai-Jie^{1,2} ZHOU Xiao-Li³ ZHAO Ai-Juan² WANG Zhen-Zhen² LIU Shou-Chang¹ LIU Zhong-Yi^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(² Institute of Environmental and Catalytic Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

(³ Solid Waste Management Center of Henan, Zhengzhou 210036, China)

Abstract: A nano-sized Ru catalyst was prepared using the precipitation method. The performance of the catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with Na₂SiO₃·9H₂O and diethanolamine as modifiers was investigated in the presence of ZnSO₄. The catalyst after and before hydrogenation was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and transmission electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (TEM-EDS). The results show that Na₂SiO₃ in the solution could react with ZnSO₄ to form a Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O salt, H₂SO₄ and Na₂SO₄, and the Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O salt chemisorbed on the surface of the Ru catalyst plays a key role in improving the selectivity to cyclohexene of the Ru catalyst. The increased dosage of Na₂SiO₃·9H₂O will result in the increased amount of the formed Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O salt, the decreased activity of the Ru catalyst and the increased selectivity to cyclohexene. The diethanolamine added into the slurry could neutralize the H₂SO₄ formed by reacting Na₂SiO₃ with ZnSO₄. This could shift the chemical equilibrium to the direction of the

收稿日期: 2015-02-07。收修改稿日期: 2015-04-17。

国家自然科学基金(No.21273205, U1304204); 河南省博士后科研项目(No.2013006)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liuzhongyi@zzu.edu.cn, Tel: (0371)67783384, Fax: (0371)67783384; 会员登记号: S06N7911M1205。

formation of the $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ salt, resulting in the increase of the selectivity to cyclohexene of the Ru catalyst. When the mass ratio of the Ru catalyst, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, diethanolamine and the dispersant ZrO_2 was at 1.0:24.6:0.4:0.2:5.0, 2 g of the Ru catalyst will give a selectivity to cyclohexene of 75% and a cyclohexene yield of 55% at a benzene conversion of 73%. Moreover, this catalytic system shows a good reusability and an excellent stability.

Key words: benzene; selective hydrogenation; cyclohexene; ruthenium; reaction modifier

苯选择加氢制环己烯具有重要的工业应用价值,因为它提供了一条环境友好的生产工程塑料尼龙-6 和尼龙-66 的路线^[1-5]。目前,工业主要采用催化空气氧化环己烷的方法来制备工程塑料,该路线成本高、能耗大、工业三废多、且危险性高^[6-7],而环己烯路线避免了空气氧化步骤,唯一的副产物环己烷也是重要的化工原料。因此,苯选择加氢制环己烯路线日益受到人们的青睐。

反应修饰剂是提高 Ru 基催化剂的环己烯选择性主要途径之一。无机盐^[8-9]、醇类^[10]和胺类^[11-12]都可以作苯选择加氢制环己烯 Ru 基催化剂的反应修饰剂。无机盐中 ZnSO_4 作反应修饰剂 Ru 基催化剂的环己烯选择性和收率最高^[9]。单独醇类和胺类作反应修饰剂对 Ru 基催化剂环己烯选择性提高非常有限。然而 ZnSO_4 和醇类或胺类作共反应修饰剂可以显著地提高 Ru 催化剂环己烯选择性和收率。Fan 等^[11]利用 ZnSO_4 和乙二胺作共反应修饰剂在 Ru-Co-B/ ZrO_2 催化剂上获得了 35% 的环己烯收率。Sun 等^[12]利用 ZnSO_4 和二乙醇胺作反应修饰剂在 Ru-Zn 催化剂上获得了 64% 的环己烯收率。继而他们又用 ZnSO_4 和 PEG-10000 作反应修饰剂在 Ru-Zn 催化剂上获得了 65% 的环己烯收率^[10]。反应修饰剂的亲水性修饰是 Ru 基催化剂表现出高环己烯选择性一个重要的原因^[7,13]。硅酸盐具有丰富的羟基,是进行亲水性修饰的理想材料。然而硅酸盐作 Ru 基催化剂的反应修饰剂尚未见文献报道。因此,本工作在 ZnSO_4 存在下考察了 Na_2SiO_3 和二乙醇胺作共修饰剂对 Ru 催化剂性能的影响,并探讨了它们分别在提高 Ru 催化剂环己烯选择性中所起的作用。进一步考察了纳米 ZrO_2 作分散剂对 Ru 催化剂苯选择加氢性能的影响和该催化体系的循环使用性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

水合三氯化钌(AR 级)购自昆明贵研铂业股份

有限公司;七水合硫酸锌(AR 级)购自天津市福晨化学试剂厂;氢氧化钠(GR 级)、苯(AR 级)均购自天津市科密欧化学试剂有限公司;九水合硅酸钠(AR 级)、二乙醇胺(AR 级)均购自国药集团化学试剂有限公司。二氧化锆自制,具体方法见文献^[14]。

1.2 Ru 催化剂制备

Ru 催化剂制备按照以下步骤进行。将 20.0 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 蒸馏水中,搅拌下快速加入 10wt% NaOH 溶液 200 mL,于 80 °C 下搅拌 30 min。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 5 h 后取出,用蒸馏水洗涤至中性,即得 Ru 催化剂。

1.3 催化剂表征

催化剂物相分析在荷兰 PAN Nalytical 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪上进行。Ni 滤光片, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 5°~90°,扫描步长 0.03°。催化剂中各元素含量分析在德国 Bruker 公司的 S4 Pioneer 型 X 射线荧光仪(XRF)上进行。催化剂形貌在日本电子公司的 JEOL JEM 2100 型透射电子显微镜(TEM)上观察。

1.4 催化剂评价

催化剂性能评价在山东威海化工机械有限公司生成的 GS-1 型哈氏合金釜中进行。将 1.8 g Ru 催化剂, 49.2 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 适量的二乙醇胺和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 280 mL 水加入反应釜中。在 H_2 压力为 5.0 MPa 和搅拌速率为 800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,升温至 150 °C 后加入 140 mL 苯,调节转速至 1 400 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ (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(苯、环己烷和环己烯)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。色谱柱为 AT-SE-30(30 m×0.32 mm×0.25 μm),柱箱温度为 70 °C,进样温度和检测器温度均为 210 °C,柱前压为 0.1 MPa。

2 结果与讨论

2.1 Na_2SiO_3 的影响

图 1 给出了在 ZnSO_4 存在下添加不同量 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加氢后纳米 Ru 催化剂的 XRD 图。可以看出, 仅在 ZnSO_4 存在下, 加氢后纳米 Ru 催化剂上只出现了金属 Ru 的特征峰(PDF:01-070-0274)。当 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 量为 0.8 g 时, 加氢后 Ru 催化剂上也出现了金属 Ru 的特征峰。但当 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 量为 1.6 g 时, 加氢后 Ru 催化剂上出现了 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐的特征峰 (PDF:00-005-0555), 说明 Na_2SiO_3 与 ZnSO_4 在水溶液中反应生成了 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐, 方程式见式(1)。当 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 量为

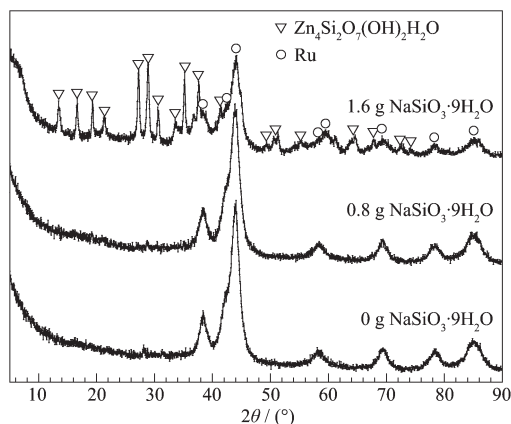


图 1 不同量 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作反应修饰剂加氢后纳米 Ru 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Ru catalyst after hydrogenation with the different dosages of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as reaction modifiers

0.8 g 时, 由于生成的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐量少而不能在 Ru 催化剂成相, 加氢后 Ru 催化剂上并未出现该盐的特征峰。由 Scherrer 公式计算出加氢后 Ru 的微晶尺寸, 结果见表 1。可见, 当 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 量为 0 和 0.8 g 时, 加氢后 Ru 的粒径都为 3.0 nm。当 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 量为 1.6 g 时, 加氢后 Ru 的粒径为 2.6 nm, 说明 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐对 Ru 活性组分有一定的分散作用。



表 1 给出了在 ZnSO_4 存在下不同量 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作反应修饰剂加氢后 Ru 催化剂的组成。可以看出, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 量从 0 增加到 1.6 g, Zn/Ru 和 Si/Ru 原子比逐渐增加, 与 XRD 结果 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐量逐渐增加一致。

图 2(a) 和 (b) 给出了纳米 Ru 催化剂的 TEM 照片和粒径分布。可以看出, Ru 催化剂为椭圆形或圆形的颗粒, 粒径集中分布在 3.1 nm 左右。图 2(c)、(d) 和 (e) 给出了在 ZnSO_4 存在下 0.8 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作反应修饰剂加氢后 Ru 催化剂的 TEM 照片、粒径分布和点 1 的 EDS。可以看出, 加氢后 Ru 的粒径仍集中分布在 3.1 nm 左右, 与 XRD 计算结果接近。这说明 Ru 催化剂颗粒未在加氢过程聚结长大。TEM 照片还可观察到明显的晶格, 间距为 0.21 nm, 归属于 Ru 的 (101) 晶面。从点 1 的 EDS 可以看出, 加氢后 Ru 催化剂主要含有 Ru、Zn、Si 和 O 等元素 (C 来自污染碳, Cu 来自 Cu 网)。Zn/Ru 原子比为 1.71/12.00=0.14, Si/Ru 原子比为 0.76/12.00=0.06 与 XRF

表 1 在 ZnSO_4 存在下不同量 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和不同量二乙醇胺作反应修饰剂加氢后 Ru 催化剂的组成及粒径

Table 1 Composition and particle size of the Ru catalyst after hydrogenation with the different amount of diethanolamine and the different dosage of Na_2SiO_3 as reaction modifiers

Sample	$n_{\text{Zn}} / n_{\text{Ru}}$	$n_{\text{Si}} / n_{\text{Ru}}$	Particle size / nm
0 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.03	0	3.0
0.8 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.14	0.05	3.0
1.6 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.33	0.14	2.6
0.05 g Diethanolamine	0.16	0.06	3.0
0.1 g Diethanolamine	0.21	0.07	3.0
0.2 g Diethanolamine	0.22	0.08	3.0
0.3 g Diethanolamine	0.23	0.09	2.9
0.4 g Diethanolamine	0.25	0.11	2.9
0.5 g Diethanolamine	0.27	0.12	2.8
0.6 g Diethanolamine	0.38	0.13	2.8
0.6 g Diethanolamine+0.28 g H_2SO_4	0.15	0.05	—

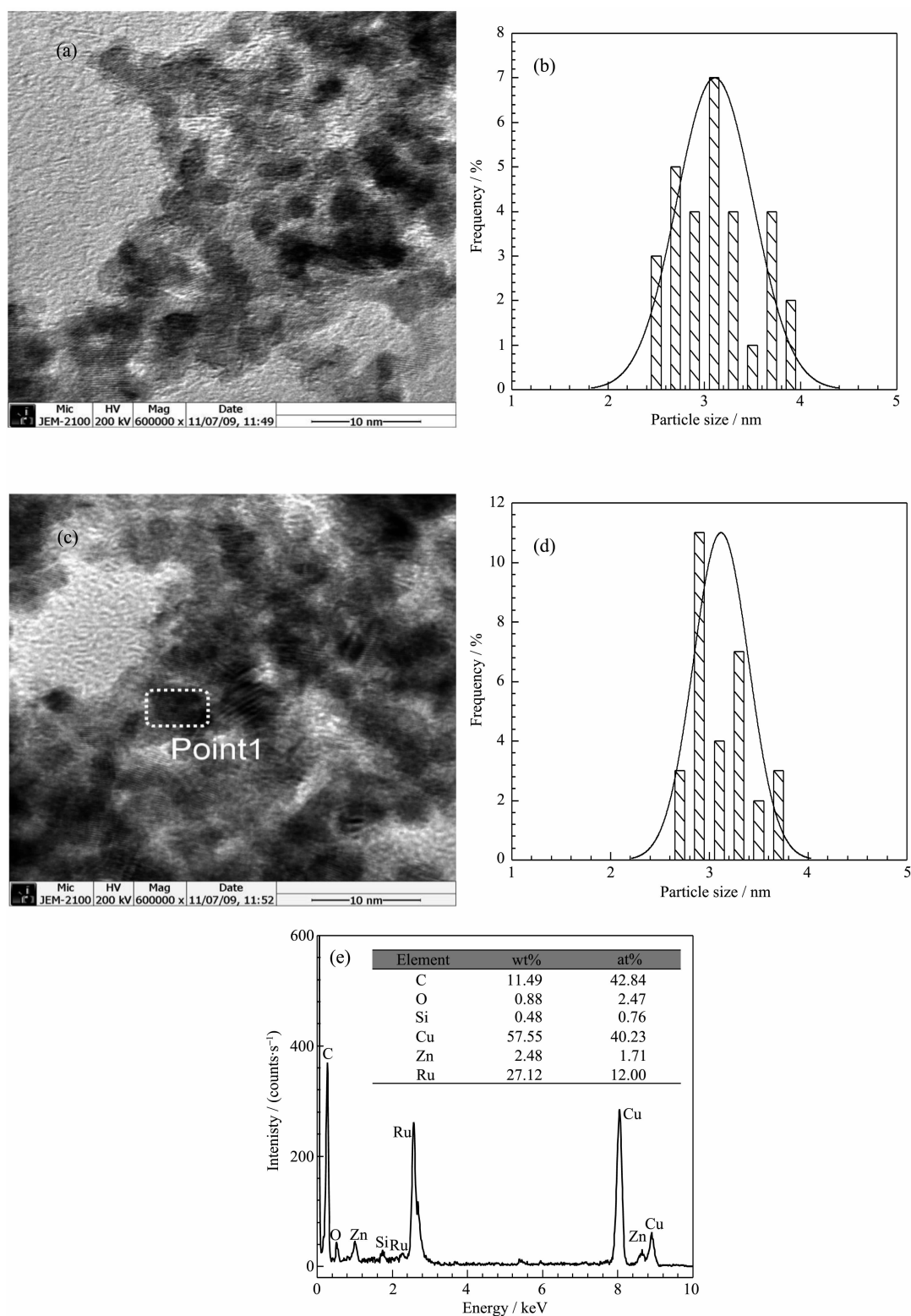
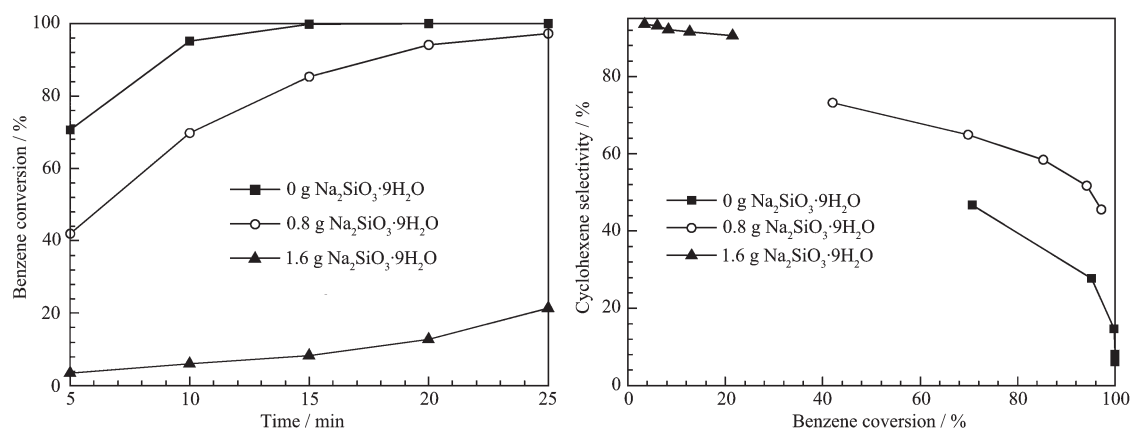


图 2 加氢前(a, b)和加氢后(c, d) Ru 催化剂的 TEM 照片和粒径分布及加氢后 Ru 催化剂点 1 的 EDS

Fig.2 TEM images and particle size distribution of the Ru catalysts before hydrogenation (a, b) and after hydrogenation (c, d) as well as EDS of point 1 of the Ru catalyst after hydrogenation

测得Zn/Ru 和 Si/Ru 原子比一致。这说明了 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐高分散在 Ru 催化剂的表面上。

图 3 给出了在 ZnSO_4 存在下不同量 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作反应修饰剂纳米 Ru 催化剂的苯选择加氢

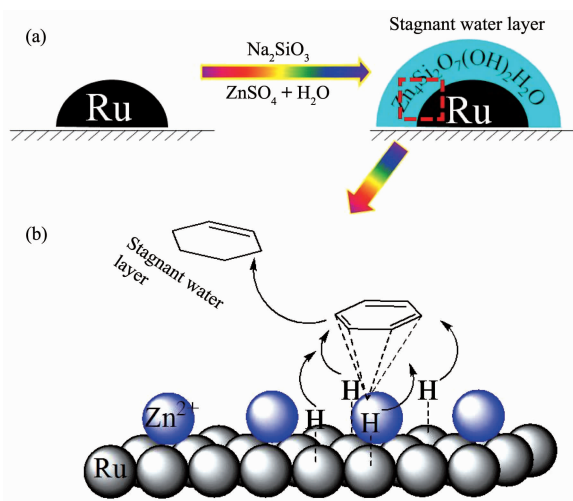
图 3 不同量 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作反应修饰剂 Ru 催化剂的苯选择加氢性能Fig.3 Performance of the Ru catalyst with the different dosages of Na_2SiO_3 as reaction modifiers for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene

性能。可以看出,仅在 ZnSO_4 存在下 Ru 催化剂上 5 min 苯就转化了 71%,而环己烯选择性仅 47%。随 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 量的增加,催化剂活性降低,环己烯选择性升高。而在无 ZnSO_4 仅 Na_2SiO_3 存在下 5 min 苯就完全转化为了环己烷(由于条件不同且只有一个数据点,图 3 中并未画出),说明 Na_2SiO_3 不能提高 Ru 催化剂的环己烯选择性。 Na_2SiO_3 和 ZnSO_4 协同作用提高 Ru 催化剂的环己烯选择性。XRD 和 TEM-EDS 结果表明 ZnSO_4 与 Na_2SiO_3 反应生成了 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐,该盐化学吸附并高分散在 Ru 催化剂表面,起着提高 Ru 催化剂环己烯选择性的关键作用,见图 4(a)。 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐在提高 Ru

催化剂环己烯选择性中所起的作用主要有以下两个方面。(1) 化学吸附在 Ru 催化剂表面的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐中的 Zn^{2+} 与 Ru 催化剂协同作用完成了苯选择加氢制环己烯。Liu 等^[19]认为 Zn^{2+} 等路易斯酸可以活化苯环。基于此,我们认为在 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐修饰的 Ru 表面上,苯优先在 Zn^{2+} 上活化,然后与相邻 Ru 上解离的 H 反应生成环己烯,见图 4(b)。同时,Liu 等^[16]通过密度泛函理论(DFT)计算发现 Zn^{2+} 还可以与环己烯形成稳定的配合物,稳定生成的环己烯,抑制环己烯进一步加氢生成环己烷。(2) 化学吸附在 Ru 催化剂表面的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐不但含有丰富的结晶水,而且 Si-O 中的 O 及羟基都可以通过氢键结合水分子。这使得 Ru 催化剂表面形成了一层稳定的滞水层。滞水层的存在加速生成的环己烯从催化剂表面脱附,抑制环己烯进一步加氢生成环己烷,见图 4(b),因为环己烯在水中的溶解度比苯小得多^[13]。与此同时,化学吸附在 Ru 催化剂表面的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐阻碍了苯和 H_2 在 Ru 催化剂表面的吸附。因此,随生成的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐量的增加,Ru 催化剂的环己烯选择性逐渐升高,活性降低。我们在前期的研究中发现 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_2(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=1, 3$ 和 5 等)盐同样可以提高 Ru 催化剂的环己烯选择性^[17-18]。

2.2 二乙醇胺的影响

图 5 给出了在 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 下添加 0.8 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和不同量二乙醇胺作反应修饰剂加氢后 Ru 催化剂的 XRD 图。可以看出,当二乙醇胺的量低于 0.5 g 时,加氢后 Ru 催化剂都只出现了金属 Ru 的特征峰。从二乙醇胺量增加到 0.5 g 开始,

图 4 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 修饰的 Ru 催化剂结构及其催化苯选择加氢制环己烯示意图Fig.4 Scheme for the structure (a) and catalytic selective hydrogenation of benzene to cyclohexene (b) of the Ru catalyst modified by $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$

加氢后 Ru 催化剂开始出现 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐的特征峰。随二乙醇胺量增加,该盐衍射峰的强度逐渐增加,说明生成该盐的量逐渐增加。这说明添加的二乙醇胺和反应式(1)生成的 H_2SO_4 发生了中和反应(见式(2)),使反应式(1)右向进行,即反应浆液中剩余的 Na_2SiO_3 继续与 ZnSO_4 反应生成了 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐。当二乙醇胺量逐渐增加,生成的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐逐渐增加,衍射峰的强度增加。当二乙醇胺的量低于 0.5 g 时,生成该盐的量少,该盐在 Ru 催化剂上高分散而很难成相,Ru 催化剂上并未发现它的衍射峰。表 1 给出了由 Scherrer 公式计算出不同量二乙醇胺作反应修饰剂加氢后 Ru 催化剂的粒径。可见,随二乙醇胺量的增加,Ru 催化剂的粒径有减小的趋势,再次说明生成的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐对 Ru 微晶有一定的分散作用。

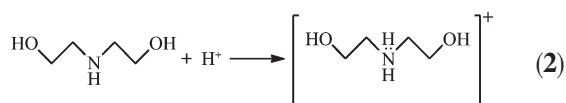


表 1 给出了在 ZnSO_4 存在下添加 0.8 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和不同量二乙醇胺作反应修饰剂加氢后 Ru 催化剂的组成。可以看出,随二乙醇胺量增加,加氢后 Ru 催化剂的 Zn/Ru 和 Si/Ru 原子比逐渐增加,与 XRD 结果 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐量增加一致。

图 6 给出了在 ZnSO_4 存在下不同量 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和不同量二乙醇胺作反应修饰剂 Ru 催化剂的苯选择加氢制环己烯性能。可以看出,当二乙醇胺量从 0 g 增加到 0.3 g,催化剂活性逐渐降低,环己烯选择性逐渐升高。XRD 和 XRF 结果表明随二乙醇胺量的增加,生成的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐逐渐

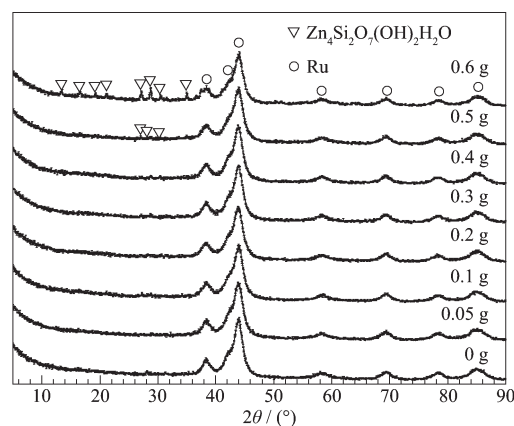


图 5 不同量二乙醇胺作反应修饰剂加氢后 Ru 催化剂的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of the Ru catalyst with the different amounts of diethanolamine as reaction modifiers after hydrogenation

增加,导致了催化剂活性降低,环己烯选择性升高。当二乙醇胺量为 0.4 g 时,Ru 催化剂的环己烯选择性急剧升高,在 25 min 苯转化 54%时环己烯选择性 81%。XRD 结果表明化学吸附的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐在 Ru 催化剂表面接近单层分散,由于阈值效应此时 Ru 催化剂性能最佳^[19-20]。继续增加二乙醇胺用量,化学吸附的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐在 Ru 催化剂聚结成相。虽然 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐中 Zn^{2+} 可以活化苯环,但化学吸附在 Ru 催化剂表面的大量的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐阻碍了苯和 H_2 在 Ru 活性位上的吸附与活化。因此,Ru 催化剂活性逐渐降低,而环己烯选择性不变或略有升高。文献^[21]报道式(2)生成的二乙醇胺盐中羟基可以和环己烯形成氢键,稳定环己烯,抑制环己烯加氢生成环己烷。为进一步

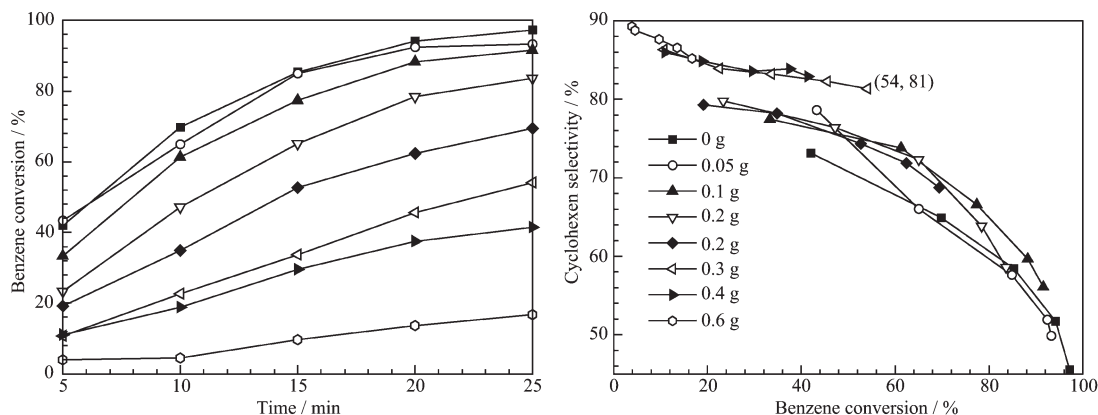
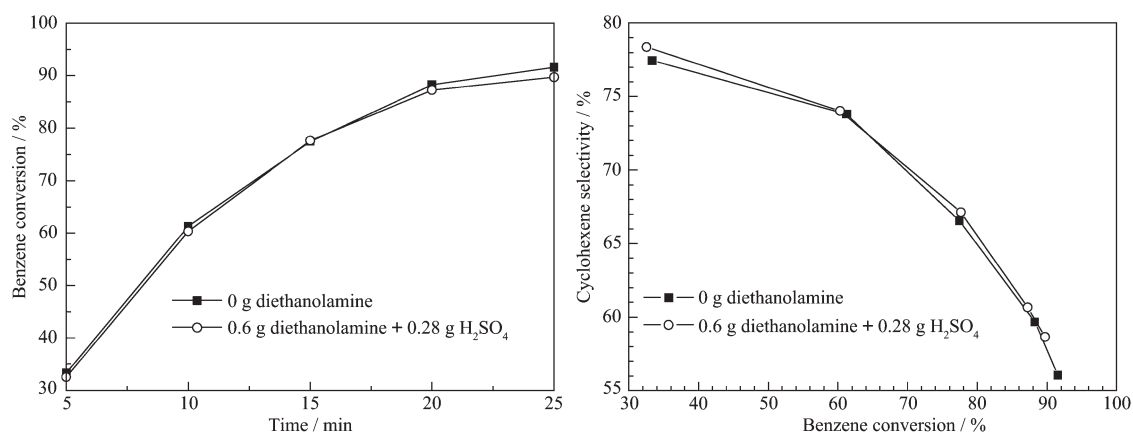


图 6 不同量二乙醇胺作反应修饰剂 Ru 催化剂的苯选择加氢制环己烯性能

Fig.6 Performance of the Ru catalysts with the different amounts of diethanolamine as reaction modifiers for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene

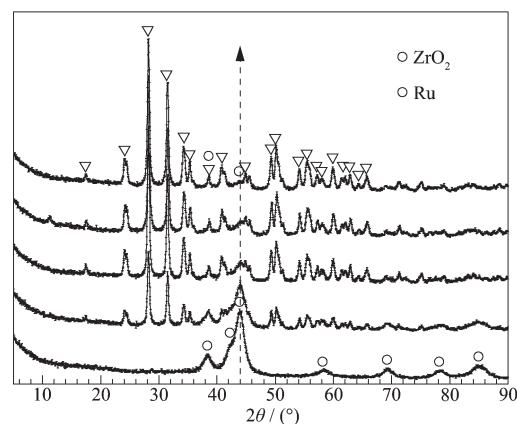
图 7 同时向反应体系加入二乙醇胺和 H_2SO_4 对 Ru 催化剂苯选加氢制环己烯性能的影响Fig.7 Effect of the simultaneous addition of diethanolamine and H_2SO_4 on the performance of Ru catalysts on selective hydrogenation of benzene to cyclohexene

考察氢键对 Ru 催化剂性能的影响, 我们同时向反应体系中加入 0.6 g 二乙醇胺及可以完全中和其碱性的 0.28 g H_2SO_4 , 其它同催化剂评价, 加氢结果见图 7, 加氢后 Ru 催化剂的组成见表 1。从表 1 可以看出, 同时加二乙醇胺和 H_2SO_4 加氢后 Ru 催化剂的组成与不加二乙醇胺的几乎相同, 说明二乙醇胺与加入的 H_2SO_4 完全发生了中和反应生成了二乙醇胺盐(如反应式(2)), 不生成 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐。从图 7 可以看出, 同时加二乙醇胺和 H_2SO_4 , Ru 催化剂的苯转化率和环己烯选择性与不加二乙醇胺的接近, 说明二乙醇胺盐与环己烯形成的氢键对环己烯的稳定效应很弱。这再次说明化学吸附的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐在提高 Ru 催化剂环己烯选择性中起着关键作用。

2.3 ZrO_2 的影响

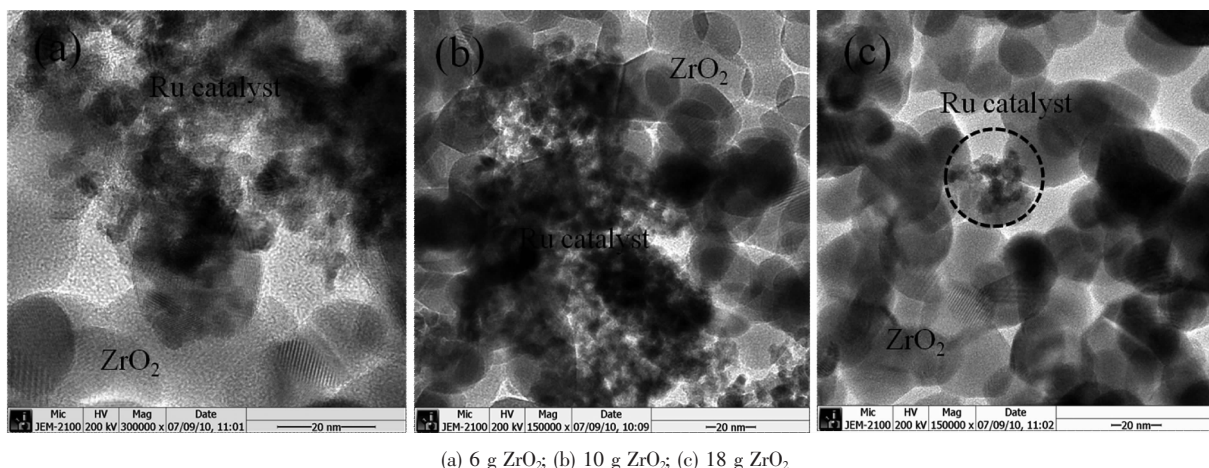
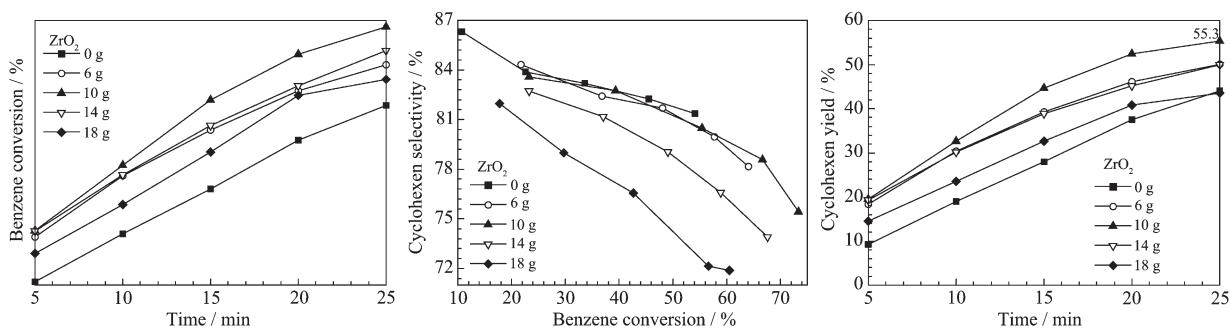
图 8 给出了在 ZnSO_4 存在下 0.8 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.4 g 二乙醇胺作反应修饰剂不同量 ZrO_2 作分散剂加氢后 Ru 催化剂的 XRD 图。可以看出, 加入 ZrO_2 后 Ru 催化剂在 $2\theta=38.4^\circ$ 和 43.8° 处出现了金属 Ru 的特征峰, 其余都归属于单斜相 ZrO_2 的特征峰(PDF:00-024-1165)。随加入 ZrO_2 量的增加, $2\theta=43.8^\circ$ 的 Ru 的衍射峰强度逐渐减弱, 说明 ZrO_2 量越多, Ru 催化剂颗粒越分散, 成相越弱。

图 9 给出了在 ZnSO_4 存在下 0.8 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.4 g 二乙醇胺作反应修饰剂不同量 ZrO_2 作分散剂加氢后 Ru 催化剂的 TEM 照片。图 9(a) ZrO_2 量为 6 g, EDS 结果表明图中粒径大约 20 nm 浅灰色圆形或椭圆形的物质为 ZrO_2 , 粒径大约 3 nm 深黑色的粉末为 Ru 催化剂。6 g ZrO_2 不能有效分散

图 8 不同量 ZrO_2 作分散剂加氢后纳米 Ru 催化剂的 XRD 图Fig.8 XRD patterns of nano-Ru catalyst after hydrogenation with different dosages of ZrO_2 as the dispersant

Ru 催化剂, Ru 催化剂聚集仍然很厉害。图 9(b) ZrO_2 量为 10 g, 深黑色的 Ru 催化剂很薄地分散在 ZrO_2 分散剂上, 说明 10 g ZrO_2 可以有效将 Ru 催化剂分散开了。图 9(c) ZrO_2 量为 18 g, EDS 结果表明虚线圆内浅黑色的物质为 Ru 催化剂, 圆外都是 ZrO_2 , 说明 Ru 催化剂不但被 ZrO_2 有效分散, 而且被大量的 ZrO_2 所包围。

图 10 给出了在 ZnSO_4 存在下 0.8 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.4 g 二乙醇胺作反应修饰剂不同量 ZrO_2 作分散剂对 Ru 催化剂的苯选择加氢制环己烯性能的影响。可以看出, ZrO_2 量从 0 增加到 10 g, 催化剂活性逐渐增加, 环己烯选择性几乎不变, 环己烯收率逐渐增加。XRD 和 TEM 结果表明 ZrO_2 量从 0 增加到 10 g, Ru 催化剂的分散度逐渐增加, 活性位逐

图 9 不同量 ZrO_2 作分散剂加氢后 Ru 催化剂的 TEM 照片Fig.9 TEM images of Ru catalysts after hydrogenation with different dosages of ZrO_2 as the dispersant图 10 不同量 ZrO_2 作分散剂 Ru 催化剂的苯选择加氢性能Fig.10 Performance of the Ru catalyst with different amount of ZrO_2 as the dispersant for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene

渐增加,活性逐渐增加。 ZrO_2 量为10 g时,Ru催化剂上25 min 苯转化率为73%,环己烯选择性和收率为75%和55%,超过了目前工业催化剂的水平:苯转化40%时环己烯选择性80%^[22]。继续增加 ZrO_2 用量,催化剂活性逐渐降低,环己烯选择性也逐渐降低。TEM结果表明 ZrO_2 量为18 g时被分散的Ru催化剂被大量的 ZrO_2 所包围。这不但阻碍了反应物苯在Ru催化剂上的吸附,而且也阻碍了Ru催化剂表面生成环己烯的逸出,环己烯很容易继续加氢生成环己烷,导致Ru催化剂活性和环己烯选择性的降低。

2.4 催化剂循环使用性能

图11给出了在 ZnSO_4 存在下0.8 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和0.4 g 二乙醇胺作反应修饰剂及10 g ZrO_2 作分散剂时Ru催化剂的循环使用性能。可以看出,在循环使用中不补加任何物质的情况下,6次循环使用过程中Ru催化剂的苯转化率稳定在71%以上,环己烯选择性和收率分别稳定在74%和55%以

上,说明在催化体系中Ru催化剂具有良好重复使用性和稳定性,具有良好的工业应用前景。这主要归结于以下两方面的原因:(1) ZrO_2 的分散作用。 ZrO_2 将Ru催化剂均匀分散开,有效抑制了Ru催化剂聚结长大而失活。(2) 化学吸附在Ru催化剂表面的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐也可以抑制Ru催化剂聚

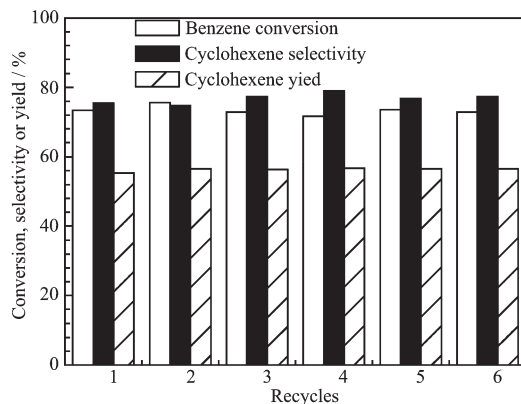


图 11 Ru 催化剂的循环使用性能

Fig.11 Reusability of the Ru catalyst

结长大。

3 结 论

在水溶液中 Na_2SiO_3 与 ZnSO_4 可以反应生成 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐, 化学吸附在 Ru 催化剂表面上的 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ 盐可以提高 Ru 催化剂环己烯选择性。适量的 ZrO_2 可以将团聚的 Ru 催化剂分散, 提高 Ru 催化剂的活性。在 ZnSO_4 溶液中, 利用 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和二乙醇胺作反应修饰剂及 ZrO_2 作分散剂, Ru 催化剂不仅表现出了高活性和高环己烯选择性, 而且表现出了良好重复使用性和稳定性。

参考文献:

- [1] Liao H G, Ouyang D H, Zhang J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **243**:207-216
- [2] Sun H J, Dong Y Y, Li S H, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, **368-369**:119-124
- [3] Ning J B, Xu J, Liu J, et al. *Catal. Lett.*, **2006**, **109**:175-180
- [4] ZHANG Ye(张晔), FU Hai-Yan(付海燕), LI Rui-Xiang(李瑞祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**:577-582
- [5] WEI Jun-Fang(魏珺芳), WANG Yan-Ji(王延吉), LI Juan(励娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**:850-854
- [6] LU Fang(路芳), LIU Jing(刘菁), XU Jie(徐杰). *Prog. Chem.*(化学进展), **2003**, **15**:338-343
- [7] SUN Hai-Jie(孙海杰), GUO Wei(郭伟), ZHOU Xiao-Li(周小莉), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2011**, **32**:1-16
- [8] Struijk J, Moene R, Kamp T V D, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1992**, **89**:77-102
- [9] SUN Hai-Jie(孙海杰), LI Shuai-Hui(李帅辉), TIAN Xiang-Yu(田翔宇), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2013**, **27**:362-370
- [10] Sun H J, Jiang H B, Li S H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, **218**:415-424
- [11] Fan G Y, Li R X, Li X J, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**:1394-1397
- [12] SUN Hai-Jie(孙海杰), PAN Ya-Jie(潘雅洁), WANG Hong-Xia(王红霞), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2012**, **33**:610-620
- [13] Struijk J, d'Angremond M, Regt W J M L, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1992**, **83**:263-295
- [14] LIU Zhong-Yi(刘仲毅), SUN Hai-Jie(孙海杰), WANG Dong-Bin(王栋斌), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2010**, **31**:150-152
- [15] Liu H Z, Jiang T, Han B X, et al. *Science*, **2009**, **326**:1250-1252
- [16] Liu J L, Zhu Y, Liu J, et al. *J. Catal.*, **2009**, **268**:100-105
- [17] Sun H J, Pan Y J, Jiang H B, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, **464**:465-1-9
- [18] Sun H J, Wang H X, Jiang H B, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, **450**:160-168
- [19] WANG Chun-Ming(王春明), ZHAO Bi-Ying(赵璧英), XIE You-Chang(谢有畅). *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2003**, **24**:475-482
- [20] WANG Song-Rui(王松蕊), ZHU Yue-Xiang(朱月香), XIE You-Chang(谢有畅), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2007**, **28**:676-680
- [21] Struijk J, Scholten J J F. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1992**, **82**:277-287
- [22] WU Ji-Min(吴济民), YANG Yan-Feng(杨炎锋), CHEN Ju-Liang(陈聚良). *Chem. Ind. Eng. Prog.*(化工进展), **2003**, **22**:295-297