

反应修饰剂 ZnSO_4 和预处理对苯选择加氢制 环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响

孙海杰^{*1} 秦会安¹ 黄振旭¹ 苏曼菲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, 郑州 450044)

(² 郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001)

摘要: 共沉淀法制备了 Ru-Zn 催化剂, 考察了反应修饰剂 ZnSO_4 和预处理对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响。结果表明, 反应修饰剂 ZnSO_4 可以与 Ru-Zn 催化剂中助剂 ZnO 反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐。随反应修饰剂 ZnSO_4 浓度增加, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐量逐渐增加, Ru-Zn 催化剂活性逐渐降低, 环己烯选择性逐渐升高。因为 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐中的 Zn^{2+} 可以使 Ru 变为有利环己烯生成的缺电子的 $\text{Ru}^{\delta+}$ 物种, 而且还可以占据不适宜环己烯生成的强 Ru 活性位。但当反应修饰剂 ZnSO_4 浓度高于 $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 继续增加 ZnSO_4 浓度, 由于 Zn^{2+} 水解浆液酸性太强, 可以溶解部分 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐, Ru-Zn 催化剂活性升高, 环己烯选择性降低。环己烯选择性略微降低, 是由于 ZnSO_4 溶液中大量的 Zn^{2+} 可以与生成的环己烯形成配合物, 稳定生成的环己烯, 抑制环己烯再吸附到催化剂表面并加氢生成环己烷。在 ZnSO_4 最佳浓度 $0.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下对 Ru-Zn 催化剂预处理 15 h, Ru-Zn 催化剂中助剂 ZnO 可以与 ZnSO_4 完全反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐, 在该催化剂上 25 min 苯转化 68.2% 时环己烯选择性和收率分别为 80.2% 和 54.7%。而且该催化剂具有良好的稳定性和重复使用性能。

关键词: 苯; 选择加氢; 环己烯; 钌; 锌; 反应修饰剂; 预处理

中图分类号: O614.24¹; O614.82¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)01-0073-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.283

Effect of Reaction Modifier ZnSO_4 and Pretreatment on Performance of Ru-Zn Catalyst for Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene

SUN Hai-Jie^{*1} QIN Hui-An¹ HUANG Zhen-Xu¹ SU Man-Fei

LI Yong-Yu^{*1} LIU Zhong-Yi² LIU Shou-Chang²

(¹ Institute of Environmental and Catalytic Engineering, Department of Chemistry,

Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

(² College of chemistry and molecular engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A Ru-Zn catalyst was prepared by a co-precipitation method, and the effects of the modifier ZnSO_4 and the pretreatment on the performance of the Ru-Zn catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene were investigated. The results showed that the modifier ZnSO_4 could react with the promoter ZnO of the Ru-Zn catalyst to form an indissoluble $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ salt. Moreover, the amount of this salt increased with the increase of the concentration of the modifier ZnSO_4 , which made the activity of this catalyst increase and the selectivity to cyclohexene decrease. This is because the Zn^{2+} of the salt not only could transform the active sites Ru into the electron-deficient species in favor of the formation of cyclohexene, but also could occupy the strong active sites Ru unfavorable for the formation of cyclohexene. However, when the concentration of the modifier

收稿日期: 2016-07-03。收修改稿日期: 2016-10-07。

国家自然科学基金(No.21273205, 21543011, U1304204); 河南省科技攻关项目(No.162102210333); 河南省高等学校重点科研项目(No.16A150025); 河南省高校科技创新团队支持计划(No.16IRTSTHN001)资助。

*通信联系人。E-mail: sunhaijie406@163.com, zzylyy@163.com; 会员登记号: S06N9580M1403。

ZnSO_4 was higher than $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the further increased concentration of ZnSO_4 could dissolve part of the $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ salt due to the strong acidity for the hydrolysis of Zn^{2+} of ZnSO_4 , thus the activity of Ru-Zn catalyst increased and the selectivity to cyclohexene decreased. But the selectivity was slightly decreased, which was because Zn^{2+} of ZnSO_4 in the solution could form a complex with cyclohexene stabilizing cyclohexene formed and preventing cyclohexene from being adsorbed on surface of the catalyst again and being hydrogenated into cyclohexane. When the Ru-Zn catalyst was pretreated for 15 h under the condition of the optimum ZnSO_4 concentration of $0.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the promoter ZnO of Ru-Zn catalyst could completely react with ZnSO_4 to form the $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ salt, and this catalyst gave a selectivity of 80.2% and a cyclohexene yield of 54.7% at the benzene conversion of 68.2% at 25 min. Moreover, this catalyst had a good stability and a excellent reusability.

Keywords: benzene; selective hydrogenation; cyclohexene; Ru; Zn; reaction modifier; pretreatment

己内酰胺和己二酸是尼龙-6 和尼龙-66 的单体,广泛应用纺织、汽车、电子等行业,是现代化学工业的基本原料^[1-2]。从苯选择加氢制环己烯出发制备己内酰胺和己二酸具有安全、节能、环保、碳原子利用率高等优点,引起人们的广泛关注^[3]。然而,热力学上苯加氢反应更倾向于生成环己烷^[4]。因此,只能从动力学解决这一挑战,即开发高活性高选择的苯选择加氢制环己烯催化剂。

反应修饰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主要途径之一。苯选择加氢制环己烯 Ru 催化剂的反应修饰剂主要包括无机盐(如 ZnSO_4 ^[5]、 FeSO_4 或 CdSO_4 ^[6])、无机碱(如 NaOH ^[4,7])、胺类(如乙二胺或二乙醇胺^[8])和醇类(如聚乙二醇^[8-9])等。其中, ZnSO_4 作反应修饰剂 Ru 催化剂上环己烯收率最高。Sun 等利用 ZnSO_4 作反应修饰剂分别在 Ru-Mn 催化剂^[10]、Ru-Co-B/ZrO₂ 催化剂^[11]和 Ru-Zn 催化剂^[12]上分别获得了 61.3%、62.8%和 59.6%的环己烯收率。然而关于反应修饰剂 ZnSO_4 的作用机理至今没有相关文献报道。

预处理也是提高苯选择加氢制环己烯 Ru 基催化剂环己烯选择性的途径之一。预处理是将催化剂在反应修饰剂 ZnSO_4 溶液中于反应条件下保持 1 h 或更长的时间,工业运行行为 22 h^[13]。Sun 等^[9]在反应修饰剂 ZnSO_4 溶液中对 Ru-Zn 催化剂预处理了 22 h 获得了 64.5%的环己烯收率。然而关于预处理在提高 Ru 基催化剂环己烯选择性所起的作用也没有文献报道。

本文正是在此基础上,用共沉淀法制备了 Ru-Zn 催化剂,考察了反应修饰剂 ZnSO_4 和预处理对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响,探讨了反应修饰 ZnSO_4 的作用机理和预处理的作用。

1 实验部分

1.1 实验试剂

水合三氯化钌(AR)购自昆明贵研铂业股份有限公司;七水合硫酸锌(AR)购自天津福晨化学试剂厂;氢氧化钠(GR)、苯(AR)均购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 催化剂制备

Ru-Zn 催化剂的制备采用共沉淀法制备,具体方法如下:取 20.0 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 4.5 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配成 200 mL 混合溶液,将该混合液加热至 80 °C 左右。然后在搅拌下快速向该溶液中加入 5% 的 NaOH 溶液 200 mL,在 80 °C 左右继续搅拌 30 min。将上述浆液倒入 1 L 的哈氏合金高压反应釜中,密封。用 N_2 气置换 3 次空气后,再用 H_2 气置换 3 次空气,将 H_2 压力调节至 5 MPa,温度控制在 150 °C,搅拌 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,还原 3 h。将所得黑色固体用蒸馏水洗涤至滤液至中性,真空干燥,即得 Ru-Zn 催化剂。

1.3 催化表征

催化剂物相分析在荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪上进行。Ni 滤光片,滤除 $K\beta$ 线, $\text{Cu } K\alpha$ 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° 。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。X 射线光电子能谱(XPS)在 ESCALAB 250 型电子能谱仪(Thermo-VG Scientific)上进行,以 $\text{Al } K\alpha$ 的 X 射线为激发光源,测定催化剂表面物种中 $\text{Ru } 3p$ 、 $\text{Zn } 2p$ 、 $\text{C } 1s$ 和 $\text{O } 1s$ 电子结合能(E_b)及 Zn LMM 俄歇电子能谱,以表面污染碳的 $\text{C } 1s$

电子结合能(284.6 eV)校正电子结合能数据。DFT 理论计算采用 Gaussian 09 程序包中的 M06-2X 方法, 6-31G(d,p)基组。

1.4 催化剂评价

催化剂评价在 1 L 哈氏合金高压反应釜中进行, 具体步骤如下: 取 2 g 上述制备的 Ru-Zn 催化剂, 46 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 280 mL 水, 密封于 1 L 的高压反应釜内。用 N_2 气置换 3 次空气后, 再用 H_2 气置换 3 次 N_2 气, 将 H_2 压力调节至 5 MPa, 搅拌 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。升温至 150°C 后, 将搅拌转速调节至 $1400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加入 140 mL 苯, 反应开始计时, 每隔 5 min 取样。在杭州科晓 GC-1690 型气相色谱仪上分析产物组成, 计算苯转化率, 环己烯选择性和收率。色谱柱为 AT·SE-30($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 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。催化剂预处理即升温至 150°C 后, 继续搅拌一定时间, 然后将搅拌转速调节至 $1400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加入 140 mL 苯, 加氢条件同上。

2 结果与讨论

图 1 给出了 Ru-Zn 催化剂的 XRD 图。可以看出, Ru-Zn 催化剂上出现了金属 Ru 和 ZnO 的特征衍射峰, 说明 Ru-Zn 催化剂中 Ru 和 Zn 分别主要以金属 Ru 和 ZnO 存在。Wang 等^[2]和 Sun 等^[14]也认为 Ru-Zn 催化剂中 Ru-Zn 分别以金属 Ru 和 ZnO 存在。根据 Scherrer 公式计算出催化剂粒径为 4.2 nm。

图 2 给出了 Ru-Zn 催化剂的 TEM 照片和粒径分布图。可以看出, Ru-Zn 催化剂为圆形或椭圆形

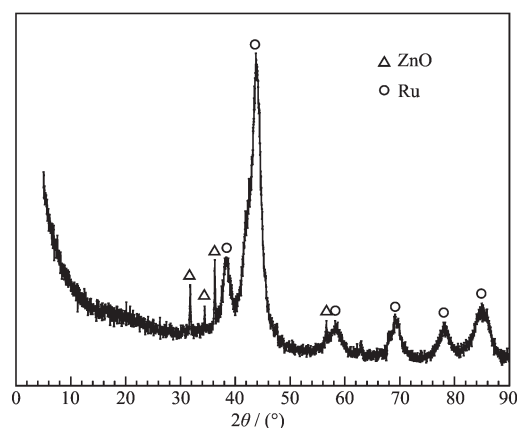


图 1 Ru-Zn 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the Ru-Zn catalyst

的, 粒径主要集中分布在 4.3 nm 左右, 与 XRD 计算结果一致。

图 3 给出了不同浓度反应修饰剂 ZnSO_4 中苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的 XRD 图。所有样品上都出现了金属 Ru 的特征衍射峰。根据 Scherrer 公式计算出催化剂粒径为 4.3 nm 左右(见表 1), 与催化剂粒径一致。随反应修饰剂 ZnSO_4 浓度增加, 催化剂上 ZnO 的特征衍射峰消失, 逐渐出现了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐的特征衍射峰, 且衍射峰的强度逐渐增加。这说明 Ru 催化剂中 ZnO 与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐, 且随 ZnSO_4 浓度增加生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐量增加。然而当 ZnSO_4 浓度高于 $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 继续增加 ZnSO_4 浓度, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐的衍射峰又消失了, 说明该盐量减少。

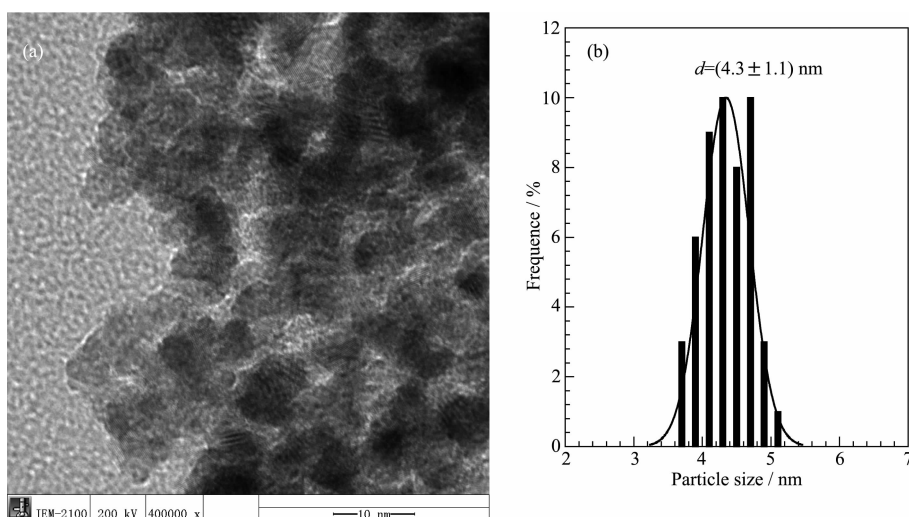


图 2 Ru-Zn 催化剂的 TEM 照片和粒径分布图

Fig.2 TEM image (a) and particle size distribution (b) of the Ru-Zn catalyst

表 1 不同浓度反应修饰剂 ZnSO_4 中苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的组成、粒径及浆液 pH 值
 Table 1 Composition and particle size of the Ru-Zn catalyst in the presence of the different concentration of the modifier ZnSO_4 as well as pH value of the slurry after hydrogenation

ZnSO_4 concentration / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH value ^a	Particle size / nm ^b	$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Ru}}$ of benzene ^c	$n_{\text{S}}/n_{\text{Ru}}$ ^c
Blank ^d	7.3	4.3	0.23	0.00
0.01	5.6	4.2	0.24	0.01
0.02	5.4	4.3	0.24	0.02
0.03	5.3	4.4	0.24	0.03
0.05	5.2	4.2	0.26	0.03
0.10	4.9	4.3	0.27	0.04
0.18	4.8	4.2	0.29	0.05
0.31	4.7	4.1	0.30	0.05
0.41	4.5	4.4	0.34	0.08
0.57	4.3	4.3	0.31	0.05
0.63	4.2	4.2	0.30	0.05

^a Measured by pH meter at room temperature; ^b Measured by XRD; ^c Measured by XRF; ^d Blank: in distilled water.

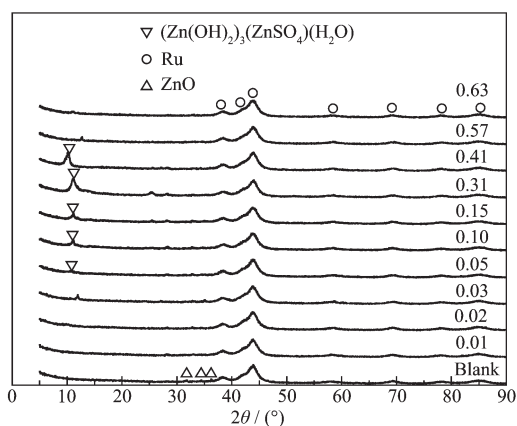


图 3 不同浓度反应修饰剂 ZnSO_4 中苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the Ru-Zn catalyst in the presence of the different concentration of the modifier ZnSO_4 after hydrogenation of benzene

表 1 给出了不同浓度反应修饰剂 ZnSO_4 中加氢后 Ru-Zn 催化剂的组成及 pH 值。可以看出,随 ZnSO_4 浓度增加,催化剂上 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Ru}}$ 和 $n_{\text{S}}/n_{\text{Ru}}$ 原子比逐渐增加,与 XRD 结果 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐量增加一致。然而当 ZnSO_4 浓度高于 $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,再增加 ZnSO_4 浓度,催化剂上 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Ru}}$ 和 $n_{\text{S}}/n_{\text{Ru}}$ 原子比却逐渐减小,与 XRD 结果 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐量减少一致。随 ZnSO_4 浓度增加,室温下 pH 值逐渐减小,说明 ZnSO_4 水解程度增加,酸性增加。一般情况下,升温有利于水解。这意味着 $0.57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和

$0.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 浆液在加氢温度 150°C 下有更强的酸性,可以溶解部分生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐,因此 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Ru}}$ 和 $n_{\text{S}}/n_{\text{Ru}}$ 原子比逐渐减小。

图 5(a)、(b)和(c)给出了蒸馏水中苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的 $\text{Ru}3p_{3/2}$ 、 $\text{Zn}2p$ XPS 谱和 Zn LMM AES 谱。可以看出,位于 461.6 eV 处的谱峰可以归属为金属 $\text{Ru}^0 3p_{3/2}$,说明催化剂表面 Ru 主要以金属态存在,与 XRD 结果一致。由 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 的电子结合能为 1022.9 eV 和 Zn LMM 电子动能为 986.5 eV ,催化剂中 Zn 以 Zn^{2+} 存在,与 XRD 结果 Zn 主要以 ZnO 存在一致。图 5(d)、(e)和(f)给出了 $0.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 中苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的 $\text{Ru}3p_{3/2}$ 、 $\text{Zn}2p$ XPS 谱和 Zn LMM AES 谱。可以看出,位于 462.2 eV 处的谱峰可以归属为金属 $\text{Ru}^0 3p_{3/2}$,比蒸馏水中加氢后 Ru-Zn 催化剂的 $\text{Ru}3p_{3/2}$ 高 0.6 eV 。由 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 的电子结合能为 1021.9 eV 和 Zn LMM 电子动能为 987.8 eV ,催化剂中 Zn 以 Zn^{2+} 存在,与 XRD 结果 Zn 主要以 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐存在一致。且 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 的电子结合能比蒸馏水中加氢后 Ru-Zn 催化剂的低 1.0 eV , Zn LMM 电子动能高 1.3 eV ,说明金属 Ru^0 将部分电子转移给了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐的 Zn^{2+} 。

图 6 给出了 15 min 不同浓度反应修饰剂 ZnSO_4 中 Ru-Zn 催化剂上苯转化率、环己烯选择性和收率。可以看出,随 ZnSO_4 浓度增加,催化剂活性逐渐降低,环己烯选择性逐渐升高。当 ZnSO_4 浓度高于 $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,再增加 ZnSO_4 浓度,催化剂活性升高,环己烯选择性略微降低。当 ZnSO_4 最佳浓度为

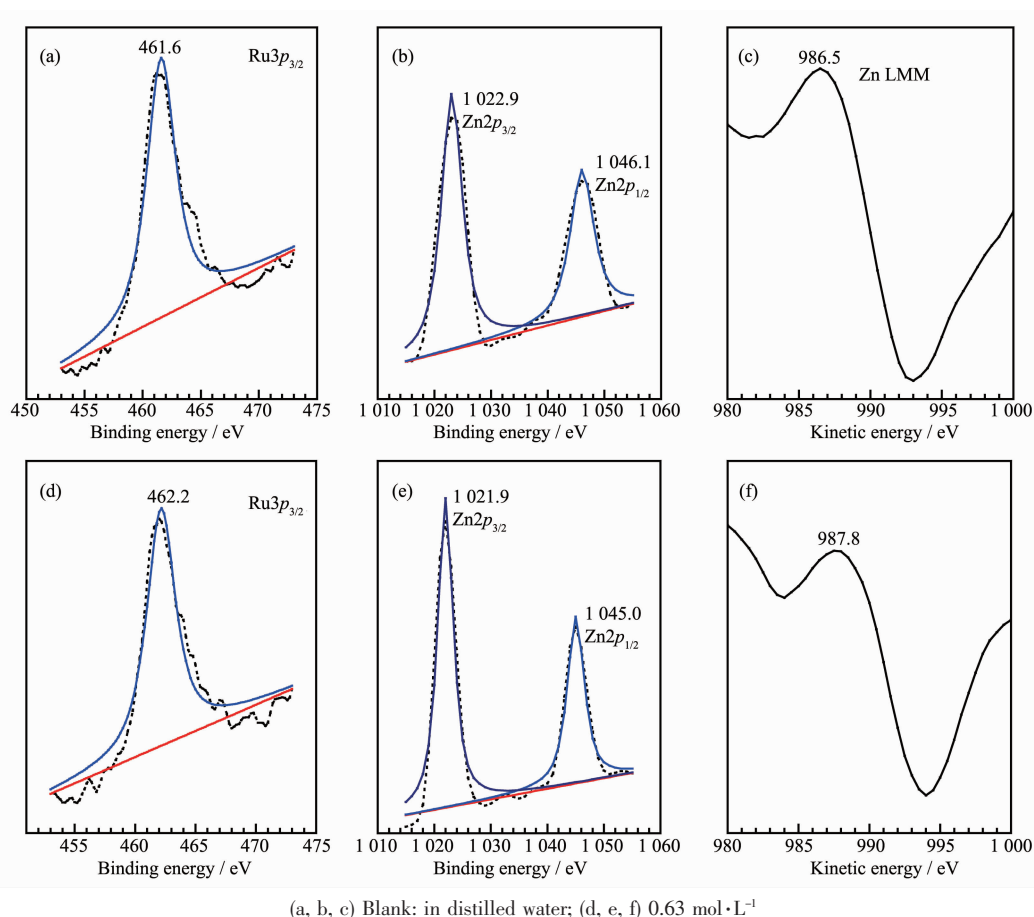


图 5 蒸馏水和 $0.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 中苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的 $\text{Ru}3p_{3/2}$ 、 $\text{Zn}2p$ XPS 谱和 Zn LMM AES 谱
Fig.5 XPS profiles of $\text{Ru}3p_{3/2}$ and $\text{Zn}2p$ as well as AES profiles of Zn LMM of the Ru-Zn catalyst in distilled water and $0.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 after hydrogenation of benzene

$0.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 15 min 苯转化率为 58.6%, 环己烯选择性和收率分别为 77.4% 和 45.3%。该浓度是工

业 Ru-Zn 催化剂正常运行浓度。再增加 ZnSO_4 浓度, 浆液酸性会更强, 对装置的腐蚀性就增加。

结合以上表征, ZnSO_4 浓度影响催化剂上生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐量、浆液中的 Zn^{2+} 浓度和 pH 值, 进而影响 Ru-Zn 催化剂的苯选择加氢制环己烯性能。当 ZnSO_4 浓度低于 $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随 ZnSO_4 浓度增加, 生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐量逐渐增加, 增加的 Zn^{2+} 可以转移更多 Ru 电子, 生成更多的 $\text{Ru}^{\delta+}$ 物种。Mazzieri 等^[15]发现缺电子的 $\text{Ru}^{\delta+}$ 物种越多, 环己烯在催化剂上的吸附能力越弱, 越易从催化剂表面逸出, 避免它进一步加氢生成环己烷, 环己烯选择性逐渐升高。同时增加的 Zn^{2+} 会优先吸附在较强的 Ru 活性位上, 苯和环己烯只能吸附在剩下吸附能力弱的 Ru 活性位。这也抑制了环己烯进一步加氢生成环己烷, 但降低了催化剂活性。因此, 当 ZnSO_4 浓度低于 $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随 ZnSO_4 浓度增加, 催化剂活性逐渐降低, 环己烯选择性逐渐升高。

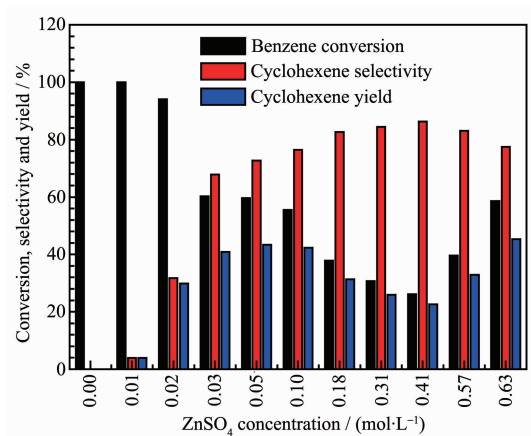
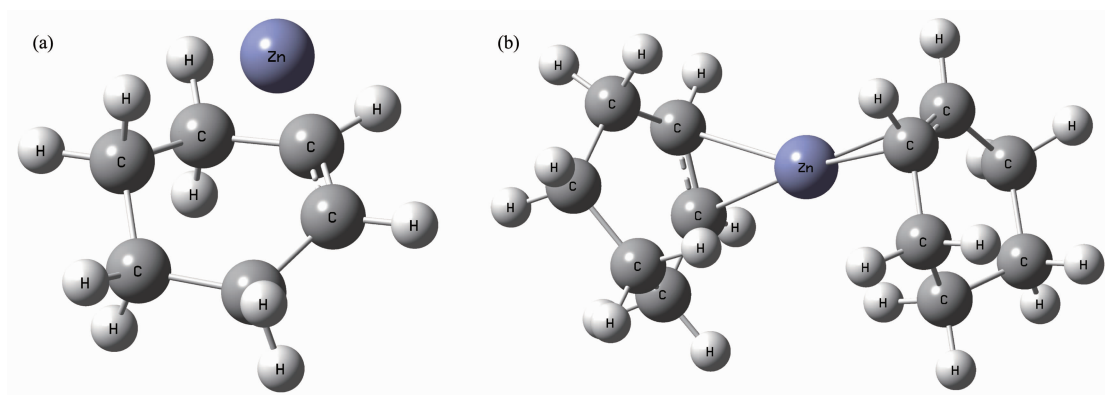


图 6 不同浓度反应修饰剂 ZnSO_4 中 Ru-Zn 催化剂的苯选择加氢制环己烯性能

Fig.6 Performance of the Ru-Zn catalyst in the presence of the concentration of the modifier ZnSO_4



(a) Complex formed by Zn^{2+} and one cyclohexene molecule; (b) Complex formed by Zn^{2+} and two cyclohexene molecules

图 7 Zn^{2+} 与环己烯形成的配合物的优化构型

Fig.7 Optimized geometries of the complexes formed by Zn^{2+} and cyclohexene

当 ZnSO_4 浓度高于 $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,随 ZnSO_4 浓度增加,浆液酸性太强,会溶解部分生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐量逐渐减小,催化剂活性又逐渐升高,环己烯选择性降低。但环己烯选择性却略有降低,这是由于随 ZnSO_4 浓度增加浆液中 Zn^{2+} 可以与环己烯形成配合物,图 7 给出了 Zn^{2+} 与环己烯形成配合物的优势构型。利用 DFT 方法计算出 Zn^{2+} 分别与 1 个环己烯分子和 2 个环己烯分子形成配合物的能量为 -618.7 和 $-1\,075.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这说明环己烯可以与 Zn^{2+} 形成配合物,稳定液相中的环己烯,避免了环己烯再吸附到催化剂表面并加氢生成环己烷。

图 8 给出了不同预处理时间苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的 XRD 图。可以看出,不同预处理时间苯加氢后 Ru-Zn 催化剂上都出现了金属 Ru 的特征衍射峰。根据 Scherrer 公式计算出催化剂粒径为 4.3 nm 左右(表 2),说明预处理不影响催化剂粒径。随预处理时间增加,催化剂上逐渐出现了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐。这可能是由于催化剂中 ZnO 逐渐与浆液中 ZnSO_4 反应生成了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐。

表 2 给出了不同预处理时间苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的组成。可以看出,随预处理时间增加,催化

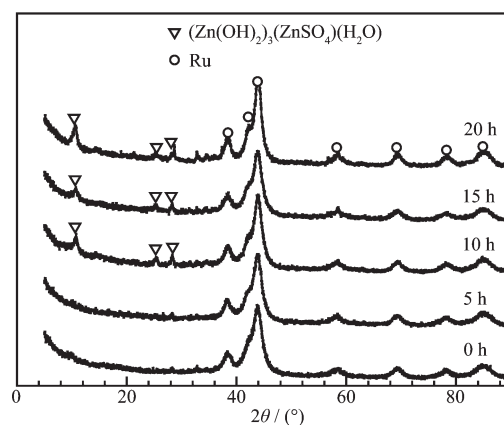


图 8 不同预处理时间苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of the Ru-Zn catalyst under the different pretreatment time after hydrogenation of benzene

剂中 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Ru}}$ 和 $n_{\text{S}}/n_{\text{Ru}}$ 逐渐增加,与 XRD 图上逐渐出现 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐的特征峰一致。这说明催化剂中 ZnO 逐渐与浆液中 ZnSO_4 反应生成了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐。然而预处理 15 h 后,再增加预处理时间, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Ru}}$ 和 $n_{\text{S}}/n_{\text{Ru}}$ 原子比不变,说明催化剂中 ZnO 已经完全与浆液中 ZnSO_4 反应生成了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐。

表 2 不同预处理时间苯加氢后 Ru-Zn 催化剂的组成

Table 2 Composition of the Ru-Zn catalyst under the different pretreatment time after hydrogenation

Pretreatment time / h	Particle size / nm	$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Ru}}$	$n_{\text{S}}/n_{\text{Ru}}$
0	4.2	0.30	0.05
5	4.3	0.32	0.06
10	4.2	0.32	0.06
15	4.3	0.33	0.07
20	4.3	0.33	0.07

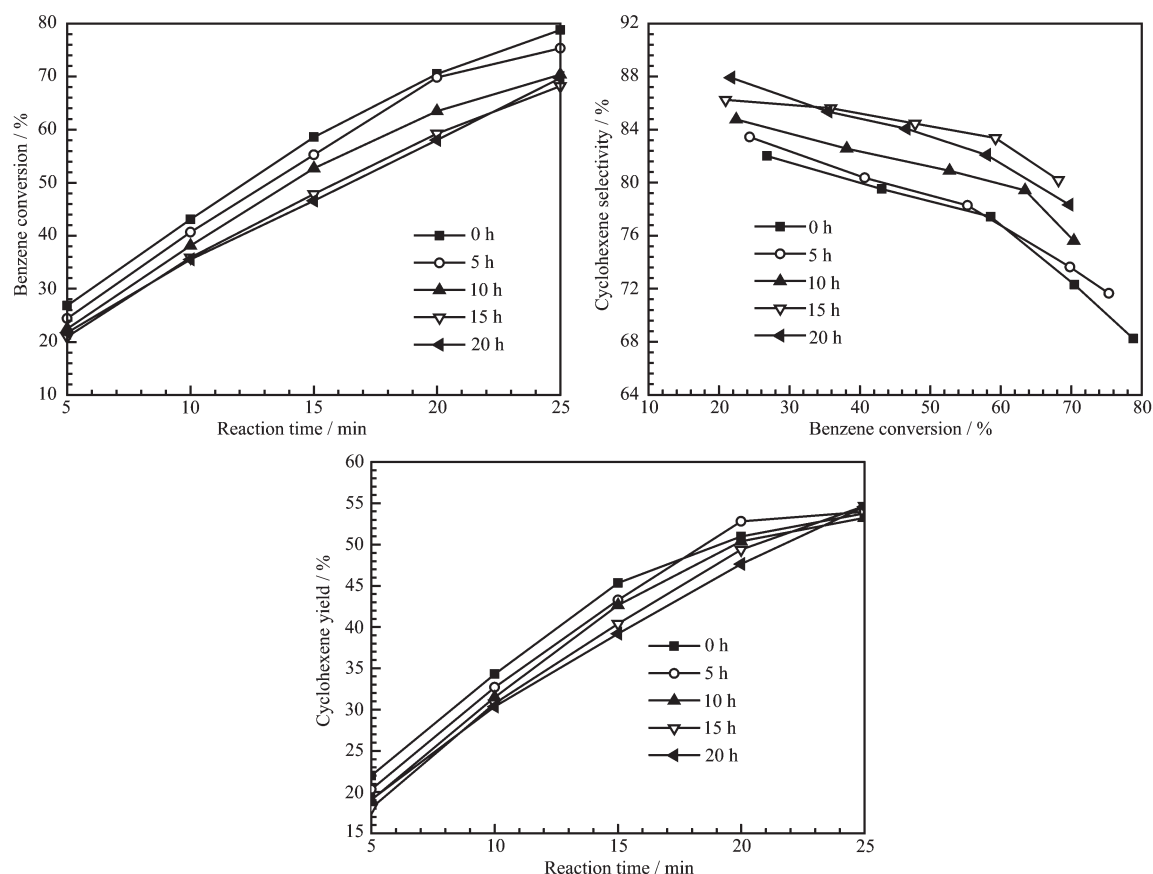


图 10 不同预处理时间 Ru-Zn 催化剂的苯选择加氢制环己烯性能

Fig.10 Performance of Ru-Zn catalyst under the different pretreatment time

图 10 给出了不同预处理时间 Ru-Zn 催化剂的苯选择加氢制环己烯性能。可以看出,随预处理时间增加,催化剂活性逐渐降低,环己烯选择性逐渐升高。然而预处理 15 h 后,再增加预处理时间,催化剂活性和环己烯选择性几乎不变,说明预处理的最佳时间为 15 h。预处理 15 h, 25 min 苯转化率为 68.2%, 环己烯选择性和收率分别为 80.2% 和 54.7%。因为苯、环己烯和环己烷的沸点接近,工业用溶剂萃取的方法分离它们。环己烯选择性越高,分离就越容易,成本也越低,因此工业要求环己烯的选择性不低于 80%。显然,预处理 15 h, Ru-Zn 催化剂满足了这一要求,而且获得了 54.7% 的环己烯收率。这超过目前工业 Ru-Zn 催化剂运行水平: 苯转化 40% 时环己烯选择性和收率分别为 80% 和 32%。

结合表征, 预处理的主要作用是使催化剂中 ZnO 与反应修饰剂 ZnSO_4 充分反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐。预处理时间增加, 生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐量增加, $\text{Ru}^{\delta+}$ 物种增加, 催化剂活性降低, 环己烯选择性升高。我们课题组还在相同条件下

对 Ru-La-B/ZrO₂ 催化剂进行了预处理, 认为预处理还可以使催化剂的结构稳定化, 延长催化剂的使用寿命^[10]。

图 11 给出了预处理后 Ru-Zn 催化剂的重复使用性能。可以看出, 预处理 15 h 后, Ru-Zn 催化剂重复使用 6 次中, 苯转化率稳定 66.4% 以上, 环己烯选择性和收率稳定 79.3% 和 53.8% 以上。这说明 Ru-Zn

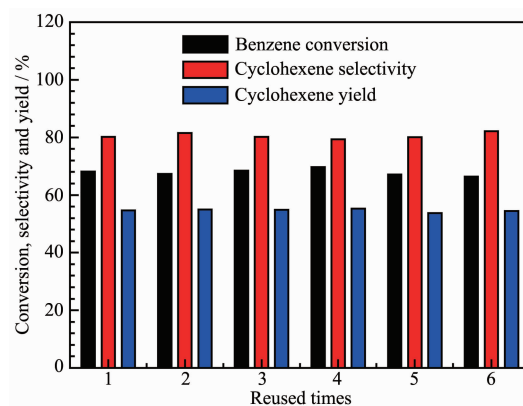


图 11 Ru-Zn 催化剂的重复使用性能

Fig.11 Reusability of the Ru-Zn catalyst

催化剂具有良好的重复使用性和稳定性, 具有良好的应用前景。

3 结 论

反应修饰剂 ZnSO_4 可以与 Ru-Zn 催化剂中助剂 ZnO 反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐。该盐中的 Zn^{2+} 可以使 Ru 变为有利环己烯生成的缺电子的 $\text{Ru}^{\delta+}$ 物种, 而且还可以占据不适宜环己烯生成的强 Ru 活性位。因此, 反应修饰剂 ZnSO_4 浓度增加, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐量的逐渐增加, $\text{Ru}^{\delta+}$ 物种量增加, 催化剂活性逐渐降低, 环己烯选择性逐渐升高。但当反应修饰剂 ZnSO_4 浓度高于 $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 继续增加 ZnSO_4 浓度, 由于 Zn^{2+} 水解浆液酸性太强, 可以溶解部分 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐, Ru-Zn 催化剂活性升高, 环己烯选择性降低。环己烯选择性略有降低, 是由于 ZnSO_4 溶液中大量的 Zn^{2+} 可以与生成的环己烯形成配合物, 稳定生成的环己烯, 抑制环己烯再吸附到催化剂表面并加氢生成环己烷。在 ZnSO_4 最佳浓度 $0.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下对 Ru-Zn 催化剂预处理 15 h, Ru-Zn 催化剂中助剂 ZnO 可以与 ZnSO_4 完全反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 盐, 在该催化剂上 25 min 苯转化 68.2% 时环己烯选择性和收率分别为 80.2% 和 54.7%。而且该催化剂具有良好的稳定性和重复使用性能。

参考文献:

- [1] Liao H G, Ouyang D H, Zhang J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **243**:207-216
- [2] WANG Zheng-Bao(王正宝), ZHANG Qi(张琪), LU Xiao-Fei(路晓飞), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2015**, **36**(3):400-407
- [3] Yan X H, Zhang Q, Zhu M Q, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2016**, **413**:85-93
- [4] Zhang P, Wu T B, Jiang T, et al. *Green Chem.*, **2013**, **15**:152-159
- [5] Nagahara H, Ono M, Konishi M. et al. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, **121/122**:448-451
- [6] Struijk J, Moene R, van der Kamp T, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1992**, **89**:77-102
- [7] Liu H Z, Liang S G, Wang W T, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, **341**:35-41
- [8] Fan G Y, Li R X, Li X J, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**:1394-1397
- [9] Sun H J, Jiang H B, Li S H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, **218**:415-424
- [10] SUN Hai-Jie(孙海杰), JIANG Hou-bin(江厚兵), LI Shuai-Hui(李帅辉), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2013**, **34**(4): 684-694
- [11] SUN Hai-Jie(孙海杰), LI Shuai-Hui(李帅辉), ZHANG Yuan-Xin(张元馨), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2013**, **34**(8):1482-1488
- [12] SUN Hai-Jie(孙海杰), CHEN Jian-Jun(陈建军), HUANG Zhen-Xu(黄振旭), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(2):202-210
- [13] SUN Hai-Jie(孙海杰), GUO Wei(郭伟), ZHOU Xiao-Li(周小莉), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2011**, **32**(1):1-16
- [14] Sun H J, Wang H X, Jiang H B, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, **450**:160-168
- [15] Mazzieri V A, L'Argentire P C, Coloma-Pascual F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, **42**(11):2269-2272
- [16] WANG Hui(王辉), LIU Zhong-Yi(刘仲毅), SHI Rui-Juan(师瑞娟), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2005**, **26**(5):407-411