

添加剂对 Ru-Zn 催化剂的结构及加氢性能的影响

潘再富¹, 王红琴¹, 张 峰¹, 戴云生^{1,2}, 王剑辉¹, 叶 涛¹, 安霓虹^{1,2*}

(1. 昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 贵研工业催化剂(云南)有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 采用沉淀法制备 Ru-Zn 催化剂, 用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)等手段对其进行表征, 研究了分别以聚乙二醇和聚乙烯吡咯烷酮作为添加剂, 对 Ru-Zn 系催化剂催化苯加氢制环己烯性能的影响。结果表明, Ru-Zn 催化剂的催化性能与催化剂制备过程中使用的添加剂存在密切关系; 采用聚乙二醇制备的 Ru-Zn 催化剂, 苯转化率 42% 时环己烯选择性达 82.3%。该催化剂在循环使用 5 次后, 环己烯收率仍保持在 32% 以上。

关键词: 苯; 选择加氢; Ru-Zn 催化剂; 添加剂

中图分类号: O643.36⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)03-0026-05

Effect of additives on the structure and hydrogenation performances of Ru-Zn catalysts

PAN Zai-fu¹, WANG Hong-qin¹, ZHANG Feng¹, DAI Yun-sheng^{1,2}, WANG Jian-hui¹, YE Tao¹, AN Ni-hong^{1,2*}

(1. Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for

Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming, 650106, China;

2. Sino-Platinum Industrial Catalyst (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Ru-Zn catalysts were prepared by a precipitation method, and their structure and physico-chemical properties were characterized by SEM, XRD and TEM. The influence of additives (i.e., polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone) on hydrogenation performance was investigated. The results showed that the catalytic performance of Ru-Zn catalyst correlated to the additives used in the preparation process. It was found that the benzene conversion and cyclohexene selectivity were 42% and 82.3%, respectively for the Ru-Zn catalyst prepared with polyethylene glycol. After 5 cycles, the Ru-Zn catalyst still has above 32% of cyclohexene yield.

Key words: benzene; selective hydrogenation; Ru-Zn catalyst; additive

环己烯是一种重要的有机合成原料, 可广泛应用于医药、农药、聚酯和其他精细化学品的生产。环己烯合成工艺上, 苯加氢制环己烯路线具有成本低廉、绿色环保等优点, 1989 年由旭化成公司在日本水岛首次实现工业化应用^[1], 它采用 Ru-Zn 催化剂, ZrO₂ 为分散剂。苯转化率达到 40%, 环己烯选择性达到 80%。自从 1996 年河南神马集团引进了该工艺, 国内很多高等院校和科研单位开始跟踪研究该项技术, 并取得了一定进展^[2-5]。针对 Ru-Zn 催

化剂的制备方法, 已经报道的有沉淀法、浸渍法、化学还原法等^[6-7]。在各种制备方法中, 浸渍法和化学混合法制备的 Ru 催化剂具有很高的活性, 但往往选择性偏低。沉淀法制备的 Ru 催化剂在得到较高的苯转化率的同时, 可获得较高的选择性。

为了进一步提高催化剂性能, 本文采用沉淀法制备催化剂, 研究其性能与添加剂种类之间的关系, 为开发高性能 Ru-Zn 催化剂提供参考。

收稿日期: 2021-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(21763014)

第一作者: 潘再富, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属新材料的开发及应用。E-mail: panzf@ipm.com.cn

*通讯作者: 安霓虹, 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 贵金属催化剂的制备研究。E-mail: laolan@126.com

1 实验

1.1 实验材料及仪器

三氯化钌(RuCl_3)溶液由贵研铂业股份有限公司提供; 氢氧化钠(NaOH)、七水合硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氧化锆(ZrO_2)、苯(C_6H_6)、添加剂聚乙二醇 6000(PEG-6000)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)均为市售分析纯试剂。

高压反应釜(WDF-100)为威海自控反应釜有限公司生产。

1.2 催化剂制备

采用沉淀法, 将 50 mL RuCl_3 溶液(Ru 浓度为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$)和 20 mL ZnSO_4 (Zn 浓度为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$)溶液混合均匀。随后, 将 10 mL 浓度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 的添加剂水溶液加入金属溶液中, 搅拌 30 min。混合均匀后, 将 NaOH 溶液加入到混合溶液中, 得到黑色浆状液体, 继续搅拌 60 min, 之后静置 24 h。将陈化后的混合液转移至高压釜中, 在 4.0 MPa 氢压条件下于 140°C 还原处理 3 h 后, 冷却至室温, 过滤洗涤, 得到催化剂。无添加剂的催化剂记为 Ru-Zn, 添加聚乙二醇 6000(PEG-6000)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备的催化剂分别记为 Ru-Zn-1[#]和 Ru-Zn-2[#]。

1.3 催化剂表征

采用日立 4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对催化剂进行扫描, 观察样品的微观形貌。

用日本日立 H-8100IV 型透射电子显微镜(TEM)观察样品纳米形貌。取少量样品分散于无水乙醇中, 超声分散后, 将样品负载在铜网上, 待乙醇挥发后观测。

用日本岛津 Lab 6000 型 X 射线衍射仪(XRD)测定催化剂粉末颜色结构。测定条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, Ni 滤波, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$, 角度分辨率为 0.05° , 2θ 范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$ 。

比表面积、孔结构采用美国 Micromeritics 公司的 TriStar 3000 型自动物理吸附仪进行分析。

1.4 催化剂评价

1) 催化反应和取样。在高压反应釜中加入 280 mL 水、47.5 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、9.8 g ZrO_2 和 1.96 g 催化剂。升温至 140°C , 氢压 4.0 MPa 下处理 1 h。加入 140 mL 苯, 调节氢压至 5.0 MPa, 搅拌速率 1000 r/min。每间隔 5 min 取样。

2) 色谱分析。以安捷伦公司 7890B 气相色谱

分析反应产物的组成, 用面积归一化法计算苯转化率、环己烯的选择性和收率。具体分析条件参照前期工作^[5]进行。

3) 催化剂循环使用测试。在反应完成后, 将上层的有机相分离出去, 下层水相中的催化剂洗涤过后, 再次加入新反应物中用于下一次反应。循环实验中, 催化剂不再进行 1 h 的预处理, 其余反应条件同上。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

采用 XRD、SEM、TEM 和自动 N_2 -物理吸附仪对 3 种 Ru-Zn 催化剂进行了微观结构表征, 结果如图 1~图 4 所示。

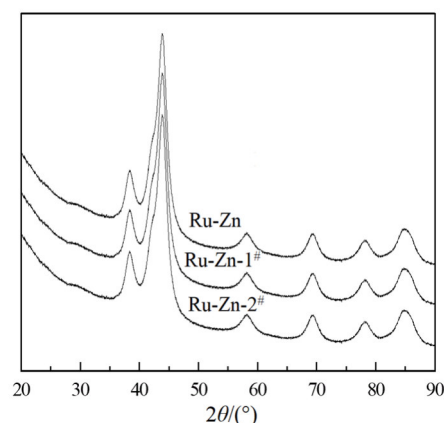


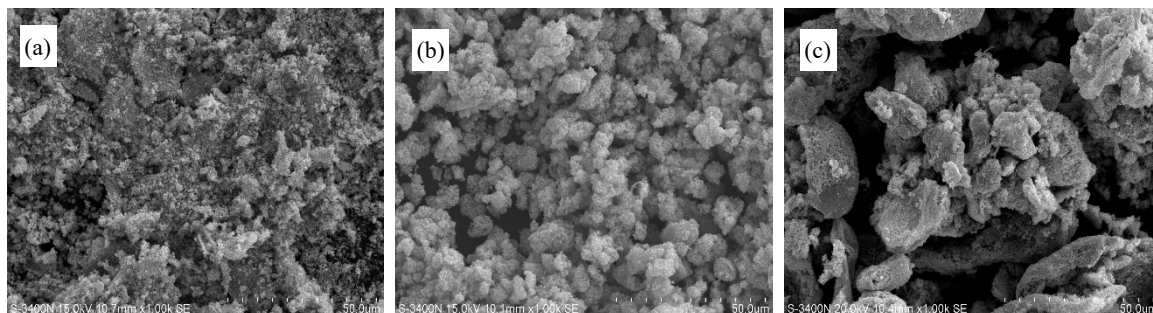
图 1 不同 Ru-Zn 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of the Ru-Zn catalysts

图 1 中, 2θ 角为 38.4° 、 44.0° 、 58.3° 、 69.4° 、 78.4° 和 84.7° 是单质 Ru 的衍射峰, 未见 Zn 或 ZnO 的峰(31.8° 、 34.4° 、 36.3° 、 47.5° 、 56.6° 、 62.9° 和 68.0°)。根据文献[8]报道, Zn 含量在 8% 左右时, 无论 Zn 以单质或氧化物存在, 都应出现对应的衍射峰。但在图 1 中未观察到 Zn 物种的衍射峰, 这可能是形成了 Ru-Zn 固溶体^[9], 因此在 XRD 谱图上只能看到单质 Ru 的衍射峰。

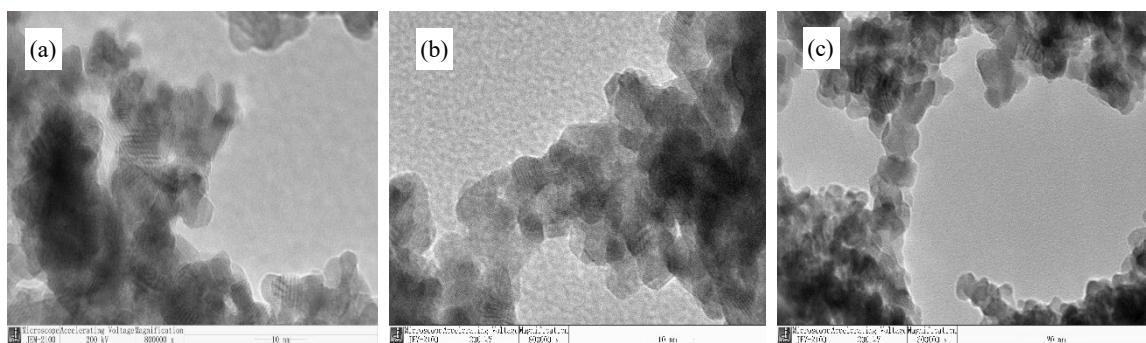
由图 2(a)可以看出, 无添加剂的 Ru-Zn 催化剂为蓬松的珊瑚状。由图 2(b)可以看出, 采用 PEG-6000 制备的 Ru-Zn-1[#]催化剂呈较规则的爆米花状。由图 2(c)可以看出, 采用 PVP 制备的 Ru-Zn-2[#]催化剂为杂乱的块状。这说明, 制备过程中加入不同的添加剂对 Ru-Zn 催化剂的微观形貌和结构有影响。

其中,采用 PEG-6000 时,金属颗粒之间碰撞减少,



(a). Ru-Zn; (b). Ru-Zn-1[#]; (c). Ru-Zn-2[#]

图 2 不同 Ru-Zn 催化剂的 SEM 图像 Fig.2 SEM images of different Ru-Zn catalysts



(a). Ru-Zn; (b). Ru-Zn-1[#]; (c). Ru-Zn-2[#]

图 3 不同 Ru-Zn 催化剂的 TEM 图像 Fig.3 TEM images of different Ru-Zn catalysts

团聚情况大大减弱,使得金属颗粒分散相对较好。

由图 3 可以看出, Ru-Zn 催化剂呈圆形或椭圆形。金属颗粒平均尺寸在 4.5 nm 左右。对比 3 种催化剂的 TEM 图像发现,催化剂制备过程中使用不同的添加剂,对催化剂的粒径影响不明显。

从图 4 可以看出, 3 种 Ru-Zn 催化剂的吸附-脱附等温线分离处的相对压力(p/p_0)在 0.85 左右,这说明催化剂均具有较大的孔结构。表 1 列出了测定得到的孔结构具体参数。

根据表 1 数据,无添加剂制备的 Ru-Zn 催化剂比表面积为 49.2 m²/g,孔容为 0.18 cm³/g,孔径为 12.4 nm。相比之下,加入添加剂 PEG-6000 后, Ru-Zn-1[#]催化剂的比表面积、孔容、孔径均有所增大,分别为 63.2 m²/g、0.25 cm³/g 和 15.1 nm。当添加剂使用 PVP 时, Ru-Zn-2[#]催化剂的比表面积、孔容略有减小,而孔径略有增大。根据文献[10]报道,大的孔道结构,有利于中间产物环己烯的内扩散,因而有利于提高环己烯的选择性。同时,大的比表面积有利于反应物在金属表面的吸附,有利于提高反应活性。本文中, Ru-Zn-1[#]催化剂的高催化性能与金属粒子的高比表面积、大的孔结构也存在一定的关系。

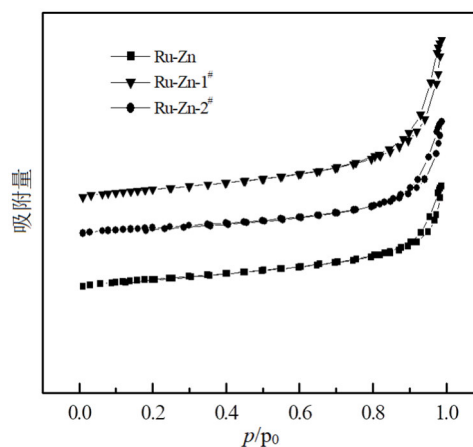


图 4 不同 Ru-Zn 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.4 N₂ adsorption-desorption curves of different Ru-Zn catalysts

表 1 不同 Ru-Zn 催化剂的比表面积(S_{BET})及孔结构性质

Tab.1 Specific surface areas (S_{BET}) and pore structure properties of different Ru-Zn catalysts.

编号	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm
Ru-Zn	49.2	0.18	12.4
Ru-Zn-1 [#]	63.2	0.25	15.1
Ru-Zn-2 [#]	43.0	0.14	15.1

2.2 催化剂性能评价

图 5 是不同 Ru-Zn 催化剂上苯选择加氢制环己烯反应性能结果，苯转化率与环己烯选择性的关系曲线。

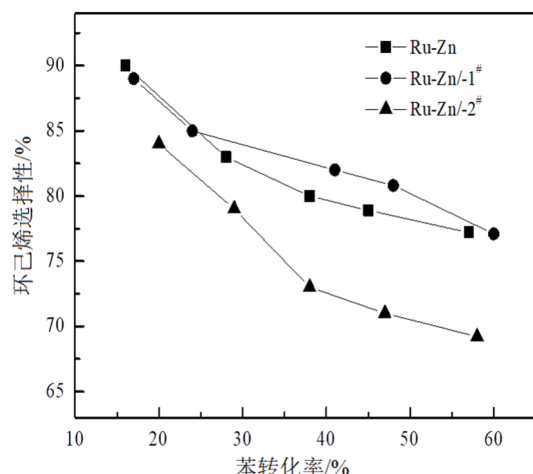


图 5 不同 Ru-Zn 催化剂的苯加氢性能

Fig.5 Catalytic performances of the Ru-Zn catalysts with different additive

由图 5 可见，随着苯转化率升高，3 个催化剂对生成环己烯的选择性均呈现下降趋势，但各个催化剂上环己烯选择性的下降程度不同。这说明在相同的苯转化率下，使用不同的添加剂改变了催化剂上环己烯的选择性。其中，以 PEG-6000 为添加剂的 Ru-Zn-1#催化性能最高且生成环己烯选择性最好，苯转化率 42%时选择性为 82.3% (环己烯的收率为 34.6%)，因此后续采用该催化剂进行重复使用性能测试。

2.3 催化剂重复使用性能

苯加氢制环己烯反应为气-液-固多相反应，工业上反应连续进行，而且催化剂经分离后要循环使用。因此，催化剂性能的稳定性对其工业应用至关重要。表 2 列出了以 Ru-Zn-1#作为催化剂，反应 10 min 时所表现出的加氢性能。

表 2 Ru-Zn-1#催化剂的重复使用性能

次数	苯转化率	环己烯选择性	收率
1	40.8	83.3	34.0
2	40.4	82.8	33.5
3	39.8	82.9	33.0
4	38.3	83.5	32.0
5	38.5	83.9	32.3

由表 2 数据可以看出，催化剂在循环使用多次后，催化剂的活性略有降低，而选择性略有升高。这可能与反应过程中催化剂上吸附了大量的硫酸锌有关^[1]。实验结果表明，Ru-Zn-1#催化剂可重复使用，稳定性好，具有良好的工业应用前景。

3 结论

1) Ru-Zn 催化剂制备过程中使用不同的添加剂(聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮)影响了催化剂的加氢性能。其中，添加聚乙二醇制备的 Ru-Zn-1#催化剂表现出相对高的环己烯收率。

2) Ru-Zn-1#催化剂的高催化性能与金属粒子的高比表面积、大的孔结构有一定的关系。

3) Ru-Zn-1#催化剂在循环使用 5 次后环己烯收率仍保持在 32%以上，具有良好的工业应用前景。

参考文献：

- [1] NAGAHARA H, ONO M, KONISHI M, et al. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene [J]. Applied Surface Science, 1997, 121/122: 448-451.
- [2] 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]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 341(1): 35-41.
- [3] ZHOU G B, TAN X H, PEI Y, et al. Structural and catalytic properties of alkaline post-treated Ru-ZrO₂ catalysts for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene [J]. Chem Cat Chem, 2013, 5(8): 2425-2435.
- [4] 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]. Applied Catalysis A: General, 2013, 450: 160-168.
- [5] 沈亚峰, 安霓虹, 张孟旭, 等. Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂的制备及其苯选择性加氢性能研究[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 6-10.
SHEN Y F, AN N H, ZHANG M X, et al. Preparation and catalytic performance of Ru-Zn/ZrO₂ catalysts in benzene selective hydrogenation [J]. Precious Metals, 2017, 38(1): 6-10.
- [6] 刘寿长, 罗鸽, 谢云龙. 沉淀法制备苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂的研究[J]. 分子催化, 2002, 16(5): 349-354.

- LIU S C, LUO G, XIE Y L. Study on Ru-Zn catalyst prepared by precipitation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2002, 16(5): 349-354.
- [7] 王正宝, 张琪, 路晓飞, 等. 低碱度共沉淀法制备苯选择加氢 Ru-Zn 催化剂[J]. 催化学报, 2015, 36(3): 400-407.
- WANG Z B, ZHANG Q, LU X F, et al. Ru-Zn catalysts for selective hydrogenation of benzene using co-precipitation in low alkalinity [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(3): 400-407.
- [8] 黄振旭, 刘寿长. 苯加氢制备环己烯无负载 Ru-Zn 催化剂的表征[J]. 河北化工, 2009, 32(4): 16-18.
- HUANG Z X, LIU S C. The characterization of unsupported Ru-Zn catalyst for hydrogenation of benzene to cyclohexene [J]. Hebei Chemical Industry, 2009, 32(4): 16-18.
- [9] 黄振旭, 刘仲毅, 吴咏梅, 等. 一种新型 Ru-Zn 体系催化苯选择加氢制环己烯的研究[J]. 分子催化, 2006, 20(3): 226-229.
- HUANG Z X, LIU Z Y, WU Y M, et al. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene by a novel Ru-Zn catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2006, 20(3): 226-229.
- [10] 李建修, 吴济民, 常守欣. 助剂对苯加氢 Ru 系催化剂催化性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2012, 35(4): 42-44.
- LI J X, WU J M, CHANG S X. Effect of additive on catalytic performance of Ru catalyst for benzene hydrogenation [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2012, 35(4): 42-44.
- [11] 孙海杰, 郭伟, 周小莉, 等. 非晶态合金 Ru 基催化剂在苯选择加氢中的应用进展[J]. 催化学报, 2011, 32(1): 1-16.
- SUN H J, GUO W, ZHOU X L, et al. Progress in Ru-based amorphous alloy catalysts for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(1): 1-16.

上接第【25】页

- [5] WANG X, LIU Y, WANG Q, et al. Nitrogen, silicon co-doped carbon dots as the fluorescence nanoprobe for trace p-nitrophenol detection based on inner filter effect [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 244: 118876.
- [6] ARSHAD M, WANG Z J, NASIR J A, et al. Single source precursor synthesized CuS nanoparticles for NIR phototherapy of cancer and photodegradation of organic carcinogen [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2020: 112084.
- [7] 郝海英, 户赫龙, 于文军, 等. 贵金属功能材料发展现状及趋势[J]. 贵金属, 2019, 40(S1): 52-57.
- HAO H Y, HU H L, YU W J, et al. Current status and development tendency of precious metal functional materials [J]. Precious Metals, 2019, 40(S1): 52-57.
- [8] BADANO J, LEDERHOS C, QUIROGA M, et al. Low metal loading catalysts used for the selective hydrogenation of styrene [J]. Química Nova, 2010, 33(1): 48-51.
- [9] LI L Z, XU S L, SHEN S C, et al. A sulfur-fixing strategy toward carbon-supported Ru-based bimetallic nanocluster catalysts [J]. ChemNanoMat, 2020, 6(6): 969-975.
- [10] 闫江梅, 张鹏, 王昭文等. 负载型双贵金属催化剂在催化加氢反应中的研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(S1): 79-83.
- YAN J M, ZHANG P, WANG Z W, et al. Research progress on application of supported binary precious metals catalysts in catalytic hydrogenation [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(S1): 79-83.
- [11] SHU R, LI R, LIU Y, et al. Enhanced adsorption properties of bimetallic RuCo catalyst for the hydrodeoxygenation of phenolic compounds and raw lignin-oil [J]. Chemical Engineering Science, 2020, 227: 115920.
- [12] STUCCHI M, ALIJANI S, MANZOLI M, et al. A Pt-Mo hybrid catalyst for furfural transformation [J]. Catalysis Today, 2019, 357: 122-131.
- [13] 王欢, 贺小塘, 赵雨, 等. 钌的供给与应用研究进展[J]. 贵金属, 2018, 39(S1): 167-171.
- WANG H, HE X T, ZHAO Y, et al. Reviews on supply and application of ruthenium [J]. Precious Metals, 2018, 39(S1): 167-171.