

沉淀剂对 Ru-Zn 催化剂催化苯选择加氢性能的影响

王红琴^{1,2}, 王剑辉², 李金^{1,2}, 周伟², 戴云生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, 云南 玉溪 650110)

摘要: 采用共沉淀法制备 Ru-Zn 催化剂, 考察了沉淀剂种类、沉淀 pH 值对其催化苯选择性加氢性能的影响, 并采用 N₂ 物理吸附、XRD、SEM、H₂-TPR 对催化剂进行了表征。结果表明, 以 NaOH 为沉淀剂, 沉淀 pH=7 时制备的 Ru-Zn-f 催化剂性能较好, 苯转化率为 40% 时, 环己烯选择性为 82.70%, 且该催化剂重复使用 5 次后, 环己烯选择性仍维持在 81% 以上, 稳定性好, 具有较好的工业应用前景。

关键词: Ru-Zn 催化剂; 沉淀剂; 苯选择加氢

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)03-0001-06

Influence of precipitants on catalytic performance of Ru-Zn catalysts in selective hydrogenation of benzene to cyclohexene

WANG Hongqin^{1,2}, WANG Jianhui^{1,2}, LI Jin^{1,2}, ZHOU Wei², DAI Yunsheng¹, AN Nihong^{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., Yuxi 650110, Yunnan, China)

Abstract: Ru-Zn catalysts were prepared by the co-precipitation method, and the effect of different precipitants and pH values on the performance of the catalysts for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene was investigated. The catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR). The results showed that pH could modify the specific surface area and Zn contents, and then affect the catalytic performance. The catalyst prepared using NaOH as the precipitant and at pH value of 7 displayed higher activity in the benzene selective hydrogenation than those obtained by other precipitants and at different pH values, and the selectivity for cyclohexene could reach up to 82.7% while the benzene conversion was 40%. Moreover, the catalyst had excellent reusability. The selectivity of cyclohexene remained above 81% after it was recycled for 5 times, a promising profile for its industrial application.

Key words: Ru-Zn catalysts; precipitants; benzene selective hydrogenation

环己烯具有活泼的双键和 α -氢原子, 广泛用于医药、食品及其他高附加值精细化学品的生产中^[1]。苯选择加氢制环己烯工艺因其原子经济性强、环境友好、安全可靠, 一直备受青睐。1972 年, Drinkard 等^[2]以氯化钌为催化剂催化苯加氢反应, 环己烯收

率高达 30% 以上, 表明了 Ru 基催化剂在苯选择加氢制环己烯反应中具有较高的活性。目前, 相继开发出了 Ru-Zn^[3-8]、Ru-Mn^[8-10]、Ru-Fe^[11]、Ru-La^[12] 等非负载型催化剂及 Ru/SBA15^[12]、Ru-La/ZrO₂-MCM41^[13]、Ru/TiO₂^[14]、Ru/TiO₂-SiO₂^[15]、Ru/Nb₂O₅^[16]、

收稿日期: 2022-08-29

基金项目: 云南省重大科技专项项目(202102AB080007)、中央引导地方科技发展资金(202207AC110019)

第一作者: 王红琴, 女, 硕士, 工程师; 研究方向: 贵金属催化剂的制备研究; E-mail: whq@ipm.com.cn

*通信作者: 安霓虹, 女, 博士, 研究员; 研究方向: 贵金属催化材料的制备和催化反应研究; E-mail: laolan@126.com

Ru/xCd/Al₂O₃^[17]、Ru/铝硅酸纳米管^[18]等负载型催化剂,其中Ru-Zn催化剂是研究的最多且实现工业应用的苯选择加氢制环己烯催化剂。Ru-Zn催化剂的制备方法会直接影响催化剂上Ru分布、催化剂亲水性等,进一步影响催化性能。常用的制备方法^[19]有沉淀法、浸渍法、化学还原法等,其中沉淀法具有制备工艺简单、催化剂活性高、稳定性好等优势,是目前苯选择加氢工业用Ru-Zn催化剂的制备方法。Ronchin等^[20]通过H₂-TPR研究证实,催化剂制备过程中沉淀剂碱的性质对催化剂H₂吸附量、环己烯选择性产生较大的影响。孙海杰等^[21]考察了不同浓度的NaOH作沉淀剂和还原介质时对Ru-Zn催化剂催化苯选择加氢反应的影响。结果表明,NaOH浓度可以调变Ru-Zn催化剂的Zn含量、粒径和孔径。当NaOH浓度为15%时,环己烯收率可达61.5%。张琪^[22]考察了沉淀剂NaOH用量对Ru-Zn催化剂的影响,结果发现NaOH用量对Ru-Zn催化剂中ZnO的含量、形貌有显著影响。随着NaOH用量的增加,Ru-Zn催化剂中Zn含量先增加后减小,ZnO晶体从少量较大的锥状晶体变成大量细长的针状晶体。

本文采用共沉淀法制备Ru-Zn催化剂,考察沉淀剂种类、沉淀pH值对Ru-Zn催化剂催化苯选择加氢性能的影响,并利用N₂物理吸附、SEM、XRD、H₂-TPR对催化剂进行表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂

水合三氯化钌RuCl₃·xH₂O,贵研铂业股份有限公司;氢氧化钠NaOH、氢氧化钾KOH、碳酸氢钠NaHCO₃、碳酸钠Na₂CO₃、七水合硫酸锌ZnSO₄·7H₂O,西陇科学股份有限公司;氧化锆ZrO₂,日本第一稀元素化学工业株式会社;苯,天津试剂三厂。以上试剂均为分析纯。氢气(钢瓶装氢气)>99.99%,氮气(钢瓶装氮气)>99.99%。

1.2 催化剂的制备

将5.4 g RuCl₃·xH₂O和2.2 g ZnSO₄·7H₂O溶于150 mL去离子水中,搅拌下快速滴加一定量的沉淀剂,于室温下加热搅拌60 min,陈化16 h后,将混合溶液转移至高压釜中,在5.0 MPa H₂和1000 r/min搅拌下升温至150 °C还原3 h,还原后,经冷却、过滤、洗涤,即得Ru-Zn催化剂。

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价及加氢产物分析参照本实验室前

期工作^[23-24],具体如下:将280 mL H₂O、47.5 g ZnSO₄·7H₂O、9.8 g ZrO₂和1.96 g Ru-Zn催化剂加入高压反应釜中,分别用N₂及H₂于0.3 MPa各置换3次后,将反应釜内H₂压力调至4.0 MPa,升温至140 °C处理1 h,加入140 mL苯,调节氢压至5.0 MPa,转速至1000 r/min,每间隔5 min取样。加氢产物采用安捷伦7890B气相色谱仪进行定量分析,分析条件为:载气高纯氢气,15% DOP填充柱,TCD检测器;进样器温度110 °C,柱温78 °C,检测器温度120 °C,载气流量30 mL/min,进样量为0.2 μL。面积归一化法计算各组分的含量,即得不同时刻的苯转化率、环己烯选择性和收率。

1.4 催化剂的表征

采用Micromeritics公司TriStar 3000型物理吸附仪分析催化剂的比表面积、孔结构。样品在150 °C下真空预处理3 h,于77 K下N₂静态吸附。采用日本岛津Lab 6000型X射线衍射仪(XRD)进行催化剂物相分析。测试条件为:Cu Kα射线源,Ni滤波,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围(2θ)10°~90°,扫描步长0.02°。采用日立S-3400N型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂微观形貌。采用Micromeritics公司AutoChemII化学吸附仪进行H₂-TPR测试。测试条件为:Ru-Zn催化剂用量5 mg,在N₂氛围中于200 °C下预处理1 h后降至室温,以5% H₂-95% N₂混合气进行程序升温还原至500 °C,升温速率为5 °C/min,气体流量20 mL/min。采用EDTA络合滴定测定催化剂的Zn含量^[25]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能与评价

2.1.1 沉淀剂种类对Ru-Zn催化剂性能的影响

选用不同沉淀剂NaOH、KOH、Na₂CO₃、NaHCO₃制备了一系列Ru-Zn催化剂,分别标记为Ru-Zn-a、Ru-Zn-b、Ru-Zn-c、Ru-Zn-d,并考察其对苯选择加氢制环己烯反应活性的影响,结果如图1所示。从图1可以看出,采用不同的沉淀剂可以调节Ru-Zn催化剂催化苯选择加氢反应的活性和环己烯选择性。采用Na₂CO₃和NaHCO₃作沉淀剂时,加氢活性较高,但环己烯选择性差,且催化剂制备过程中陈化16 h以上,上清液中仍有少量Ru³⁺不能沉淀完全。研究表明,沉淀剂种类对Zn^{δ+}的形貌和粒径有较大的影响,以NaOH为沉淀剂制备的Zn^{δ+}呈颗粒大小均一的长棒状^[26]。以碳酸盐为沉淀剂时,为使制备得到的Zn^{δ+}颗粒均匀且小,在沉淀过

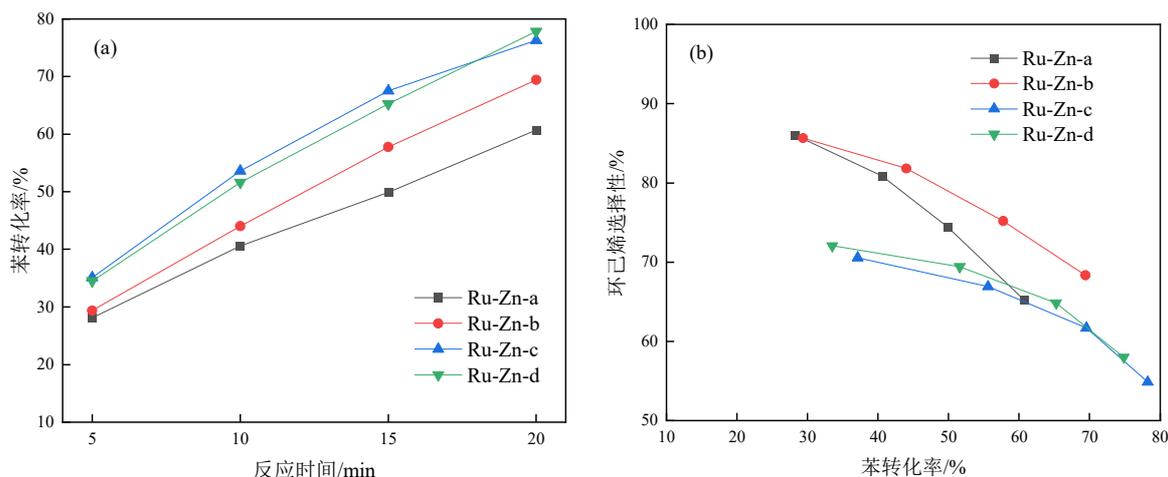


图 1 不同沉淀剂制备的 Ru-Zn 催化剂催化苯选择加氢反应性能

Fig.1 Catalytic performance of Ru-Zn catalysts prepared with different precipitants in selective hydrogenation of benzene

程中须先加氢氧化物控制液相中游离 Zn^{2+} 浓度最低, 使 $Zn^{\delta+}$ 成粒速度大于核成长速度^[27]。因此, 以 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 为沉淀剂制备得到的 Ru-Zn 催化剂环己烯选择性差, 可能是由于 Ru-Zn 催化剂中 $Zn^{\delta+}$ 颗粒大且不均匀造成的。以 NaOH 和 KOH 为沉淀剂对 Ru-Zn 催化剂加氢性能影响不大, 且性能明显优于以 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 为沉淀剂时制备的催化剂性能。考虑到 KOH 价格较 NaOH 贵, 综合

考虑选用价廉易得的 NaOH 作为沉淀剂。

2.1.2 共沉淀 pH 值对 Ru-Zn 催化剂性能的影响

以 NaOH 为沉淀剂, 通过改变 NaOH 用量来调节共沉淀 pH 值, 不同 pH 值制备的 Ru-Zn 催化剂分别标记为 Ru-Zn-e (pH=5)、Ru-Zn-f (pH=7)、Ru-Zn-g (pH=9)、Ru-Zn-h (pH=11)、Ru-Zn-i (pH=12), 考察 pH 值对 Ru-Zn 催化剂催化苯选择加氢制环己烯反应性能的影响, 结果如图 2 所示。

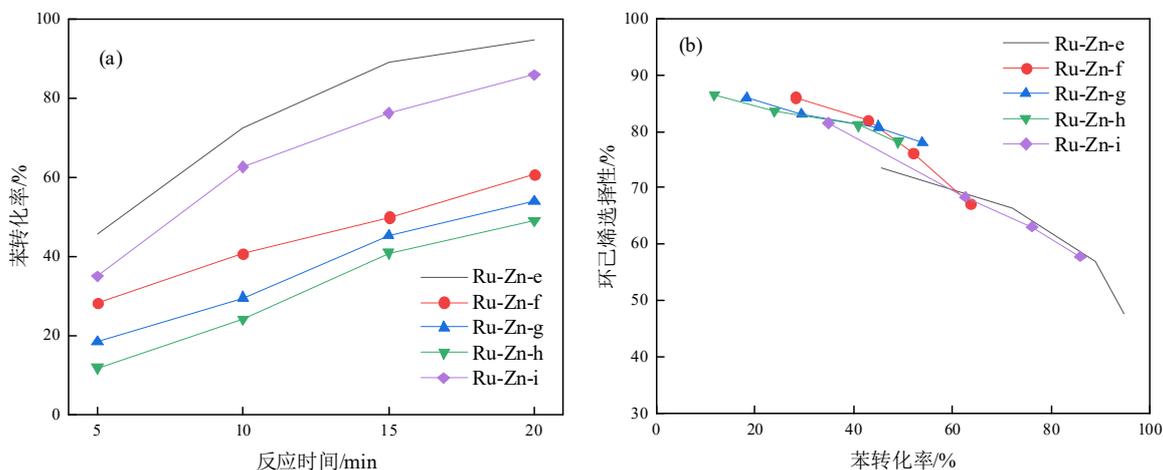


图 2 不同 pH 值制备的 Ru-Zn 催化剂催化苯选择加氢反应性能

Fig.2 Catalytic Performance of Ru-Zn catalysts prepared at different pH values in selective hydrogenation of benzene

从图 2 可看出, Ru-Zn 催化剂活性随共沉淀 pH 值的增加而先减小后增大, 催化剂 g 活性最低。苯转化率 40% 时, 催化剂 e 所需反应时间小于 5 min, 催化剂 f 所需反应时间为 9.0 min, 而催化剂 g 所需反应时间为 14.8 min, 其中催化剂 f、g、h 的环己烯选择性均在 80% 以上。催化剂 e~i 性能的变化可

能是由于不同 pH 值下催化剂上 Zn 含量不同造成。

2.2 催化剂稳定性考察

图 3 是 Ru-Zn-f 催化剂催化苯选择加氢制环己烯循环使用性能。每次反应结束后, 离心分离产物与催化剂, 取出上层清液用于气相色谱分析。将催化剂洗涤处理后用于下一次反应。

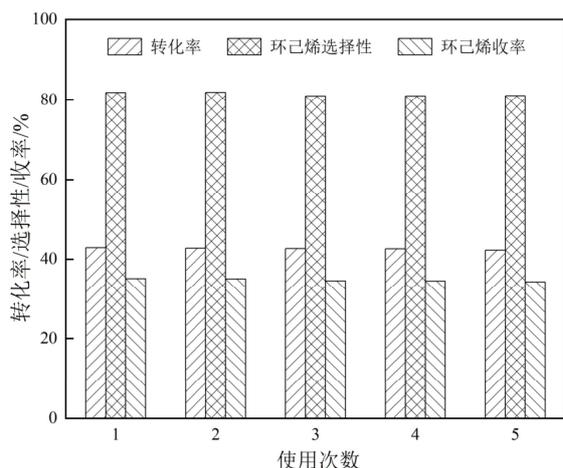


图 3 Ru-Zn-f 催化剂的重复使用性能

Fig.3 Reusability of Ru-Zn catalysts

从图 3 可以看出, Ru-Zn-f 催化剂循环使用 5 次, 反应 10 min 苯转化率维持在 40%左右, 环己烯选择性维持在 81%以上, 这表明 Ru-Zn-f 催化剂可多次重复使用、稳定性高, 工业应用前景较好。

2.3 催化剂的结构性性质分析

表 1 为不同 pH 值下制备的 Ru-Zn 催化剂的比表面积、孔容和孔径以及 Zn 含量。图 4 是不同 pH 值条件下制备的 Ru-Zn 催化剂的 XRD 谱图。图 5 是 Ru-Zn-f 催化剂的 SEM 图。图 6 是 Ru-Zn 催化剂的 H_2 -TPR 图。

表 1 不同 pH 值制备的 Ru-Zn 催化剂 Zn 含量、结构性性质
Tab.1 Zn contents and textural properties of Ru-Zn catalysts prepared at different pH values

编号	沉淀 pH 值	比表面积/(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)	孔径/nm	Zn 含量/%
Ru-Zn-e	5	63.2	0.28	16.5	9.5
Ru-Zn-f	7	60.5	0.25	16.1	13.7
Ru-Zn-g	9	58.4	0.23	15.8	15.1
Ru-Zn-h	11	56.7	0.22	15.6	18.4
Ru-Zn-i	12	67.3	0.30	16.3	17.6

由表 1 可以看出, 随着共沉淀 pH 值的增加, 共沉淀时 NaOH 用量增加, Ru-Zn 催化剂中 Zn 含量先增加后降低, 当共沉淀 pH=11 时, 催化剂中 Zn 含量最高, 为 18.4%。Zn(OH)₂ 沉淀所需 pH 值约 5.2^[22], 当共沉淀 pH=5 时, 溶液中 Zn²⁺不能完全沉淀, 故 Ru-Zn-e 催化剂中 Zn 含量较低。随着共沉淀 pH 值增加, 生成的 Zn(OH)₂ 沉淀增加, 催化剂 Zn 含量增加, 但当溶液过碱时, Zn(OH)₂ 沉淀会溶解, 导致催化剂上 Zn 含量降低。有文献报道, 适

量 Zn 的引入, 可以堵塞部分 Ru 活性位点, 具有降低活性、提高选择性的作用^[6]。这也进一步证实了, Ru-Zn 催化剂活性随共沉淀 pH 值的增加而先减小后增大的结论。

从表 1 还可以看出, Ru-Zn 催化剂比表面积随共沉淀 pH 值的增加而先减小后增大。当溶液过碱时, Zn(OH)₂ 沉淀溶解使 Ru-Zn-i 催化剂空隙增多、孔隙率增大, 因而 Ru-Zn-i 催化剂比表面积增大, 进而提高催化剂活性。

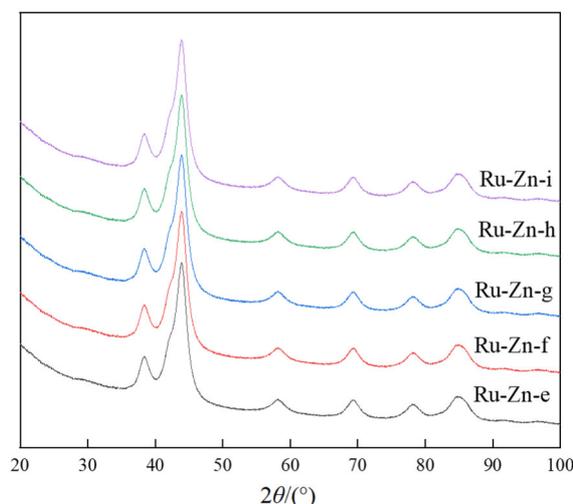


图 4 不同 pH 值制备的 Ru-Zn 催化剂的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of Ru-Zn catalysts prepared at different pH values

从图 4 可以看出, 所有样品在 $2\theta=38.4^\circ$ 、 44.0° 、 58.3° 、 69.4° 、 78.4° 、 84.7° 处都出现了六方相金属 Ru 的特征衍射峰, 未见 Zn 或 ZnO 的特征衍射峰, 表明 Zn 与 Ru 可能形成了固溶体或者 ZnO 高度分散在 Ru 的表面, 这与刘寿长等^[6-7]报道的结果一致。

由图 5(a)可以看出, Ru-Zn-f 催化剂呈蓬松的颗粒状。图 5(b)对 Ru-Zn-f 催化剂颗粒进一步放大, 可以看出, Ru-Zn-f 催化剂颗粒有许多空隙。这些空隙增加了催化剂的比表面积, 进一步提高了 Ru-Zn-f 催化剂的活性。

由图 6 可以看出, Ru-Zn-f 催化剂的还原峰在 90 °C左右, Ru-Zn-h 催化剂的还原峰在 98 °C左右, 对应的是 Ru^{δ+}的还原, 这表明在 150 °C下还原 Ru-Zn 催化剂可以确保 Ru⁰活性物种的形成。对比催化剂 Ru-Zn-f 与 Ru-Zn-h 的 H_2 -TPR 图可看出, 随 Zn 含量的增加, Ru 还原峰向高温方向移动, 说明 Ru、Zn 之间有较强的相互作用, Zn 的引入有效地抑制了 Ru^{δ+}的还原。

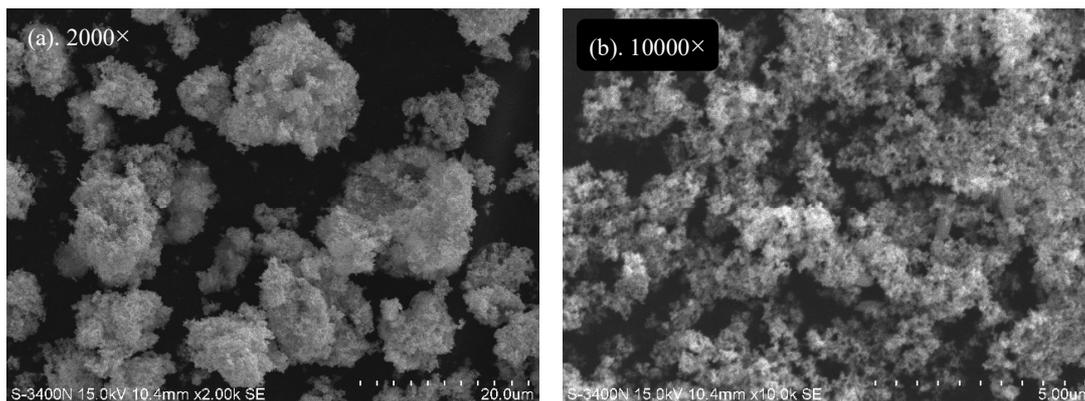
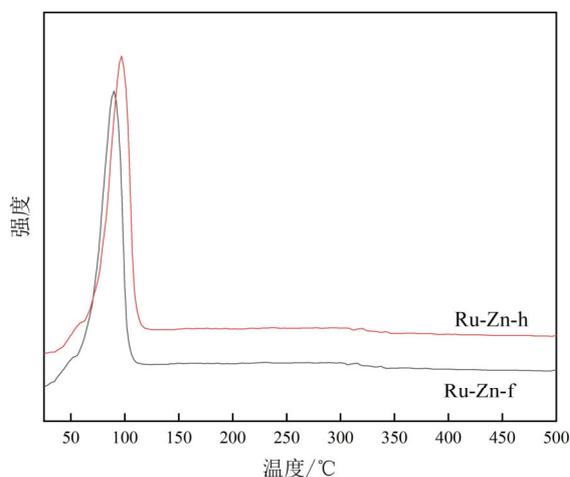


图 5 Ru-Zn-f 催化剂的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of Ru-Zn-f catalyst

图 6 Ru-Zn 催化剂的 H₂-TPR 图Fig.6 H₂-TPR of Ru-Zn-f catalyst

3 结论

1) 与沉淀剂 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 相比, 以 NaOH 、 KOH 为沉淀剂制备的 Ru-Zn 催化剂性能较好。当以 NaOH 为沉淀剂, 共沉淀 $\text{pH}=7$ 时, Ru-Zn-f 催化剂性能较优, 苯转化率为 40% 时, 所需反应时间为 9.0 min, 环己烯选择性为 82.70%, 且该催化剂可多次重复使用、稳定性好, 具有较好的工业应用前景。

2) 共沉淀 pH 值对 Ru-Zn 催化剂比表面积、Zn 含量有一定的影响。随着 pH 值增加, 催化剂中 Zn 含量先增加后减少, 催化剂活性先降低后增加。

3) XRD 结果表明, Ru-Zn 催化剂中 Ru、Zn 形成了固溶体或 ZnO 高度分散在 Ru 表面。H₂-TPR 结果表明, 在 150 °C 下还原可以保证催化剂中 Ru⁰ 活性物种的形成。

参考文献:

- [1] 路芳, 刘菁, 徐杰. 负载型钌基催化剂催化苯选择加氢合成环己烯[J]. 化学进展, 2003, 15(4): 338-342.
LU F, LIU J, XU J. Ruthenium supported catalysts in selective hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. Progress in Chemistry, 2003, 15(4): 338-342.
- [2] DRINKARD C, WILLIAM J. Selektive hydrierung von aromatischen kohlenwasserstoffen zu cycloolefinen: Germany 2221137[P]. 1972-11-09.
- [3] SUN H J, FAN Y R, SUN X R, et al. Effect of ZnSO_4 , MnSO_4 and FeSO_4 on the partial hydrogenation of benzene over nano Ru-based catalysts[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(14): 7756.
- [4] SUN H J, WANG H X, JIANG H B, et al. Effect of $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ on the performance of Ru-Zn catalyst for benzene selective hydrogenation to cyclohexene[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 450: 160-168.
- [5] YUAN P Q, WANG B Q, MA Y M, et al. Partial hydrogenation of benzene over the metallic Zn modified Ru-based catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 309(1-2): 124-130.
- [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, 2002, 16(5): 349-354.
- [7] 刘寿长, 刘仲毅, 罗鸽, 等. 沉淀法制备苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂的表征[J]. 石油化工, 2002, 31(9): 18-24.
LIU S C, LIU Z Y, LUO G, et al. Characterization of

- Ru-Zn catalysts prepared by precipitation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. *Petrochemical Technology*, 2002, 31(9): 18-24.
- [8] ZHOU X L, SUN H J, WEI G, et al. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru-based catalysts promoted with Mn and Zn[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20(1): 53-59.
- [9] LIU X G, CHEN Z H, SUN H J, et al. Investigation on Mn₃O₄ coated Ru nanoparticles for partial hydrogenation of benzene towards cyclohexene production using ZnSO₄, MnSO₄ and FeSO₄ as reaction additives[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(4): 809.
- [10] SUN H J, PAN Y J, JIANG H B, et al. Effect of transition metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) on the hydrogenation properties of benzene over Ru-based catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 464: 1-9.
- [11] 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]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 368-369: 119-124.
- [12] LIU J L, ZHU L J, PEI Y, et al. Ce-promoted Ru/SBA15 catalysts prepared by a "two solvents" impregnation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 353(2): 282-287.
- [13] 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]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 207-216.
- [14] ZHAN Y Y, ZHOU C, JIN F, et al. Ru/TiO₂ catalyst for selective hydrogenation of benzene: Effect of surface hydroxyl groups and spillover hydrogen[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 525: 146627.
- [15] HAO F, ZHENG J S, OUYANG D H, et al. Selective hydrogenation of benzene over Ru supported on surface modified TiO₂[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(4): 736-746.
- [16] COSTA G P, GONCALVES A H A, VIANA L A V, et al. Role of ZnNb₂O₆ in ZnO-promoted amorphous-Nb₂O₅ supported Ru catalyst for the partial hydrogenation of benzene[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 19: 100397.
- [17] AZEVEDO P V C, DIAS M V, GONCALVES A H A, et al. Influence of cadmium on Ru/xCd/Al₂O₃ catalyst for benzene partial hydrogenation[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 499: 111288.
- [18] CHUDAKOV Y A, STYTSENKO V D, ZASYPALOV G O, et al. The influence of ruthenium nanoparticle size on the activity of benzene hydrogenation catalysts[J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2020, 56(2): 136-143.
- [19] 芦田启太, 岩崎峰征. 生产环己烯的方法: ZL9812413 9.5 [P]. 1998-09-30.
- [20] RONCHIN L, TONIOLO L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a suspended Ru catalyst in a mechanically agitated tetraphase reactor[J]. *Catalysis Today*, 1999, 48(1/4): 255-264.
- [21] 孙海杰, 陈秀丽, 黄振旭, 等. NaOH 浓度对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响[J]. *化工学报*, 2016, 67(4): 1324-1332.
- SUN H J, CHEN X L, HUANG Z X, et al. Effect of NaOH concentration on performance of Ru-Zn catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(4): 1324-1332.
- [22] 张琪. 苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂制备与催化性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- ZHANG Q. The preparation of Ru-Zn catalysts and their catalytic performance for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [23] 潘再富, 王红琴, 张峰, 等. 添加剂对 Ru-Zn 催化剂的结构及加氢性能的影响[J]. *贵金属*, 2021, 42(3): 26-30.
- PAN Z F, WANG H Q, ZHANG F, et al. Effect of additives on the structure and hydrogenation performances of Ru-Zn catalysts[J]. *Precious Metals*, 2021, 42(3): 26-30.
- [24] 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.
- [25] 郭平, 袁甫荣, 张娜, 等. 苯加氢催化剂中锌含量的检测方法: ZL201510633537.6[P]. 2015-09-29.
- [26] 王艳香, 孙健, 范学运, 等. 直接沉淀法制备纳米 ZnO 粉体[J]. *中国陶瓷*, 2007, 43(11): 31-33.
- WANG Y X, SUN J, FAN X Y, et al. Preparation of nanometer-sized ZnO powder by direct precipitation method[J]. *China Ceramics*, 2007, 43(11): 31-33.
- [27] 晋传贵, 朱伟长, 方道来, 等. 氧化锌纳米粒子的制备[J]. *精细化工*, 1999, 16(2): 26-28.
- JIN C G, ZHU W C, FANG D L, et al. Preparation of nanocrystalline ZnO particles[J]. *Fine Chemicals*, 1999, 16(2): 26-28.