

Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂的制备及其苯选择性加氢性能研究

沈亚峰, 安霓虹*, 张孟旭, 戴云生, 唐 春, 周 伟, 侯文明

(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)

摘 要: 采用沉淀还原法制备负载型 Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂, 研究了制备方式对苯选择性加氢制环己烯催化性能的影响, 用扫描电镜、物理吸附仪等设备对催化剂进行表征。结果表明, 催化剂制备过程中 ZnSO₄·7H₂O 的添加顺序对催化剂性能有明显影响; 同步添加 RuCl₃ 和 ZnSO₄ 共沉淀还原制备的催化剂性能较优, 苯转化率 40% 时环己烯选择性达 83.2%, 循环使用 5 次后, 环己烯的收率仍保持在 30% 以上。

关键词: 催化化学; 苯; 选择加氢; Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂

中图分类号: O643.36⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)01-0006-05

Preparation and Catalytic Performance of Ru-Zn/ZrO₂ Catalysts in Benzene Selective Hydrogenation

SHEN Yafeng, AN Nihong*, ZHANG Mengxu, DAI Yunsheng, TANG Chun, ZHOU Wei, HOU Wenming

(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., 650106, China)

Abstract: Ru-Zn/ZrO₂ catalysts for the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene were prepared by the precipitation-reduction method and characterized by a variety of techniques, including SEM and N₂-adsorption. The results indicate that the addition order of ZnSO₄·7H₂O has significant influence on properties of Ru-Zn/ZrO₂ catalysts. The catalysts prepared by the co-precipitation using RuCl₃·xH₂O and ZnSO₄·7H₂O as the precursors exhibited a high activity. The benzene conversion and cyclohexene selectivity were 40% and 83.2%, respectively. Even after the fifth hydrogenation run, the yield of cyclohexene still reached more than 30%.

Key words: catalytic chemistry; benzene; selective hydrogenation; Ru-Zn/ZrO₂ catalyst

环己烯被广泛用作中间体合成一些重要的化工产品, 例如通过加氢反应合成环己酮、己二酸和己内酰胺等。1990 年, 日本旭化成公司率先将苯选择加氢制环己烯技术应用于工业化生产, 引起了各国化工企业和高校科研机构的高度关注, 并开展了大量的研究^[1-9]。刘寿长等研究发现用沉淀法制备的 Ru/ZrO₂ 催化剂活性很高, 选择性很低: 当苯转化率达到 98% 时环己烯收率低于 10%^[10]。文献报道发现在 Ru/ZrO₂ 中加入少量 Zn 后, 可以明显改善催化

剂的活性及选择性^[11-13]。为了进一步提高催化剂性能, 本文考察了制备过程中 ZnSO₄ 添加顺序对催化剂的活性和选择性的影响, 为开发应用于工业生产的此类催化剂制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂和设备

水合三氯化钌 RuCl₃·xH₂O, 昆明贵金属研究

收稿日期: 2016-05-04

基金项目: 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SKL-SPM-201530)。

第一作者: 沈亚峰, 男, 硕士, 研究方向: 贵金属催化剂制备。E-mail: 553211110@qq.com

*通讯作者: 安霓虹, 女, 博士, 研究方向: 贵金属催化剂设计。E-mail: annh@ipm.com.cn

所; 氢氧化钠, 北京红星化工厂; 七水合硫酸锌 (ZnSO₄·7H₂O), 北京化工厂; 氧化锆, 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。使用的高压反应釜为威海自控反应釜有限公司 WDF-100 型。

1.2 催化剂制备

采用沉淀还原法, 将 50 mL RuCl₃·xH₂O 溶液 ($\rho_{\text{Ru}}=1.4\times 10^{-3}$ g/mL) 和 20 mL ZnSO₄·7H₂O ($\rho_{\text{Zn}}=1.2\times 10^{-4}$ g/mL) 溶液混合均匀。随后, 在搅拌下将其缓慢滴加到过量的 NaOH 和 ZrO₂ 的混合液中, 得到黑色悬浮液体。继续搅拌 60 min, 之后再陈化 1 天。将陈化后的混合液转移至高压釜中, 在氢气气氛中(4.0 MPa), 液相高温条件下(140℃)还原处理 3 h 后, 冷却至室温, 将沉淀洗涤至无氯, 得到的催化剂记为 Ru-1[#]。

为了考察 ZnSO₄ 添加顺序的影响, 调整 RuCl₃·xH₂O 和 ZnSO₄·7H₂O 的加入顺序: 依次将 ZnSO₄·7H₂O、RuCl₃·xH₂O 加入 NaOH 和 ZrO₂ 的混合液的催化剂记为 Ru-2[#]; 依次将 RuCl₃·xH₂O、ZnSO₄·7H₂O 加入 NaOH 和 ZrO₂ 的混合液的催化剂记为 Ru-3[#]。

1.3 催化剂评价

在高压反应釜中加入 280 mL H₂O、一定量的 ZnSO₄·7H₂O 和上述制备所得催化剂。升温至 140℃, 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。利用安捷伦公司 7890B 气相色谱分析反应产物的组成, 面积归一化法计算^[14]苯转化率(C_{BZ})和环己烯的选择性(S_{HE})和收率($Y_{\text{HE}}=C_{\text{BZ}}\cdot S_{\text{HE}}$)。色谱条件: 高纯氢气载气, 15% DOP 填充柱, TCD 检测器; 进样器温度 110℃, 柱温 78℃, 检测器温度 120℃, 载气流量 30 mL/min, 进样量为 0.2 μL 。

催化剂循环使用测试如下: 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经过多次洗涤, 然后再次加入 H₂O 和 ZnSO₄·7H₂O 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。

1.4 催化剂表征

催化剂的比表面积、孔容、孔径分布采用美国麦克默瑞提克公司 T 3000 型自动物理吸附仪测定。在液氮温度(-196℃)下得到对 N₂ 的吸附-脱附等温线。根据相对压力 p/p_0 在 0.05~0.35 范围内测得的吸附点来计算催化剂的比表面积(S_{BET})^[14]。

催化剂的基本形貌采用日立 4800 型场发射扫

描电子显微镜进行表征, 工作电压为 20.0 kV。催化剂预处理方式为: 首先把少量催化剂在乙醇中超声波处理 5 min 后分散于样品台上; 然后将其放置在样品架上, 喷金 5 min 来增加样品的导电性^[14]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能评价

图 1 给出了在不同 Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂上苯选择性加氢反应中苯转化率与环己烯选择性之间的关系。

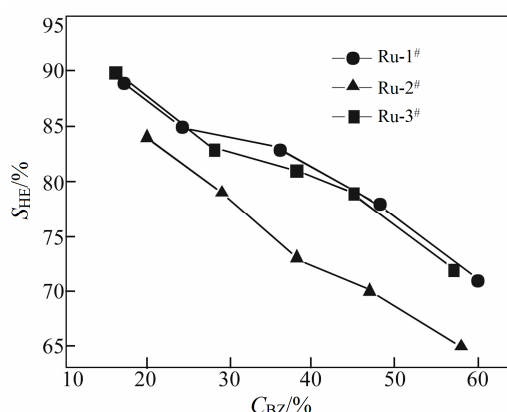


图 1 不同 Ru-Zn/ZrO₂ 样品的苯加氢催化性能

Fig.1 Catalytic performances of Ru-Zn/ZrO₂ catalysts in the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene.

由图 1 可以看出, 随着苯转化率升高, 环己烯的选择性下降。ZnSO₄ 的加入顺序对催化性能有影响: 与 RuCl₃ 同步加入的 Ru-1[#] 具有较好的性能, 先加入的 Ru-2[#] 催化性能稍有降低, 而后加入的 Ru-3[#] 催化性能明显低于另外 2 种加入方式。其中, Ru-1[#] 催化剂性能最优, 环己烯选择性的下降趋势最缓。苯转化率 40% 时, 选择性为 83.2%, 环己烯的收率为 33.3%。

ZnSO₄ 的添加顺序之所以具有影响催化剂活性和选择性的作用, 这可能是由于: 1) Ru 基催化剂引入 Zn 后, 可占据部分加氢活性位, 减弱活性中心吸附苯的能力, 从而使催化剂加氢活性下降^[6-7]。2) 过渡金属 Zn 元素的 d-轨道与环己烯的 π 键具有较强的相互作用, 使苯加氢中间产物环己烯在催化剂表面的吸附处于一定的钝化状态, 促进环己烯从催化剂表面脱附, 避免进一步加氢, 从而提高了环己烯的选择性^[10,15-16]; 3) 助剂 Zn 和 Ru 形成的固溶体使 Ru 微晶晶格畸变, 增加了 Ru 微晶的分散度和不规整性, 从而导致了 Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂具有较高的

活性和选择性^[17-18]; 4) 适量 Zn 的引入可堵塞 Ru 两个相邻活性位中的一个, 使苯与其中一个 Ru 原子形成 π 键, 而另一个活性位上吸附的氢原子只能加在与 π 络合物形成共轭键的碳原子上, 使环己烯难以接近吸附氢, 从而避免了进一步加氢, 提高了环己烯选择性和收率^[19]。

2.2 催化剂稳定性考察

工业上苯选择加氢反应是连续进行的, 而且催化剂经分离后要循环使用。故对催化剂多次循环使用后的催化性能指标进行了测定: 保持反应条件不变的情况下, 在催化剂使用过后, 将上层的油相分离出来, 然后加入一定量的水和硫酸锌来重新考察 Ru-1[#]催化剂的稳定性。表 1 列出了苯选择加氢反应 10 min 时连续反应 5 次 Ru-1[#]催化剂所表现出的加氢性能。

由表 1 可以看出, 随着 Ru-1[#]催化剂使用次数的增加, 苯选择加氢反应活性缓慢降低, 但环己烯选择性则变化不明显。这可能是由于多次洗涤过程中活性组分 Ru 的部分流失造成的。实验结果表明,

表 1 Ru-1[#]催化剂的稳定性实验

Reaction times	C_{BZ}	S_{HE}	Y_{HE}
1	39.8	83.2	33.1
2	39.4	82.1	32.3
3	38.1	80.9	30.8
4	38.3	79.6	30.5
5	37.9	79.2	30.0

Ru-1[#]催化剂可反复使用, 表现出良好的稳定性, 具有广阔的工业应用前景。

2.3 催化剂表征

用于苯选择加氢制环己烯的 Ru-1[#]催化剂的活性降低往往是由催化剂微孔堵塞、比表面积减小、活性组分微晶长大、催化剂组成变化或中毒引起的。对新鲜的使用 5 次后的 Ru-1[#]催化剂进行表征, 图 2 为氮吸附-脱附曲线, 具体参数详见表 2; 图 3 为相应的扫描电子显微图像。

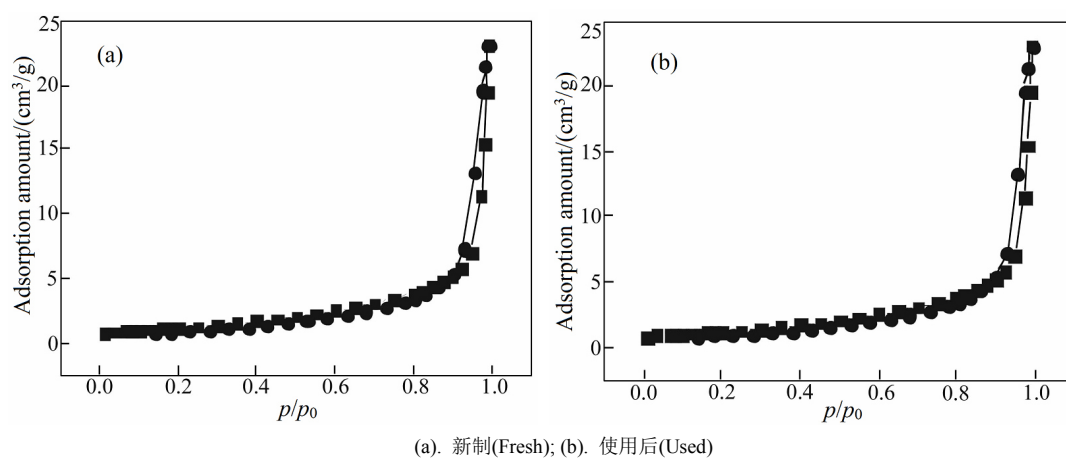


图 2 Ru-1[#]催化剂使用前后的吸附-脱附等温线 Fig.2 N₂ adsorption-desorption curves of the fresh and used Ru-1[#] catalysts

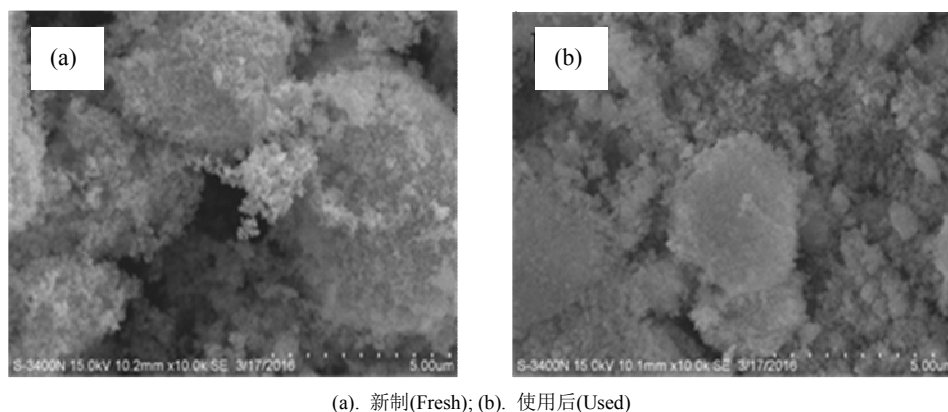


图 3 Ru-1[#]催化剂加氢前后的 SEM 图像 Fig.3 SEM images of the fresh and used Ru-1[#] catalysts

表 2 使用前后 Ru-1[#]催化剂的比表面积及孔结构性质Tab.2 BET specific surface areas and pore structure properties of the fresh and used Ru-1[#] catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
Fresh	27.1	0.18	19.2
Used	24.8	0.14	17.1

由表 2 可知, 新鲜催化剂 Ru-1[#]的比表面积为 27.1 m²/g, 孔容为 0.18 cm³/g, 孔径为 19.2 nm, 而使用 5 次后 Ru-1[#]催化剂的比表面积为 24.8 m²/g, 孔容为 0.14 cm³/g, 孔径为 17.1 nm。由此可以看出, Ru-1[#]催化剂使用前后其孔道结构没有明显变化, 比表面积相差不大。这说明 Ru-1[#]催化剂具有很好的结构稳定性。

由图 3(a)明显看出, Ru-1[#]催化剂在苯选择加氢前呈现出蓬松的棉絮状, 这种状态是由纳米级 ZrO₂ 团聚所形成, Ru-Zn 合金分散在 ZrO₂ 的表面上。由图 3(b)可以看出, Ru-1[#]催化剂在经过 5 次苯选择加氢反应后大的颗粒破碎, SEM 图上看不到 Ru 的微晶。这说明活性组分 Ru-Zn 在 ZrO₂ 载体表面上高度分散。这有利于提高活性组分的利用率, 使 Ru-1[#]催化剂在苯选择加氢反应中表现出高的催化性能。

3 结论

本文采用沉淀还原法制备了系列 Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂, 研究了苯选择加氢制环己烯过程中助剂 Zn 的添加顺序对 Ru-Zn/ZrO₂ 系催化剂加氢性能的影响, 并考察了催化剂的稳定性, 得出以下结论:

1) Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂中 Zn 的添加顺序影响了催化剂的活性及选择性。共沉淀制备的 Ru-1[#]可以有效提高环己烯的产率。

2) 在固定的工艺条件下, Ru-1[#]催化剂在循环使用 5 次环己烯收率仍保持 30%左右, 具有良好的工业应用前景。

3) Ru-1[#]催化剂的性能稳定性与金属粒子的高分散性、催化剂结构稳定性有一定的关系。

参考文献:

[1] ODENBRAND C U I, ANDERSON S L T. Hydrogenation of benzene to cyclohexene on an unsupported ruthenium catalyst: Physical and chemical characterisation of iron-poisoned catalysts in relation to their catalytic performance[J]. Journal of chemical technology

and biotechnology, 1982, 32(7/12): 691-708.

- [2] ODENBRAND C U I, ANDERSON S L T. Hydrogenation of benzene to cyclohexene on an unsupported ruthenium catalyst: an esca study of titanium poisoned catalysts[J]. Journal of chemical technology and biotechnology, 1983, 33(3): 150-156.
- [3] NIWA S, MIZUKAMI F, ISOYAMA S, et al. Partial hydrogenation of benzene with ruthenium catalysts prepared by a chemical mixing procedure: Preparation and properties of the catalysts[J]. Journal of chemical technology and biotechnology, 1986, 36(5): 236-246.
- [4] NIWA S, MIZUKAMI F, KUNO M, et al. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with new ruthenium catalysts prepared by a chemical mixing procedure[J]. Journal of molecular catalysis, 1986, 34(2): 247-249.
- [5] STRUIJK J, SCHOLTEN J J F. Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers: III. FT-IR study of the interaction between the reaction modifiers and cyclohexene[J]. Applied catalysis, 1990, 62(1): 151-159.
- [6] STRUIJK J, SCHOLTEN J J F. Selectivity to cyclohexenes in the liquid phase hydrogenation of benzene and toluene over ruthenium catalysts, as influenced by reaction modifiers [J]. Applied catalysis A: general, 1992, 82(2): 277-287.
- [7] STRUIJK J, D'ANGREMOND M, LUCAS-DE REGT W J M, et al. Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution: I. Preparation, characterization of the catalyst and study of a number of process variables [J]. Applied catalysis A: general, 1992, 83(2): 263-295.
- [8] 刘寿长, 罗鸽, 韩乐民, 等. 浸渍法制备的苯部分加氢制环己烯催化剂的表征[J]. 催化学报, 2001, 22(6): 559-562.
- LIU S C, LUO G, HAN L M, et al. Characterization of the catalyst prepared by impregnation for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. Chinese journal of catalysis, 2001, 22(6): 559-562.
- [9] 刘寿长, 罗鸽, 王海荣, 等. 液相法 Ru-M-B/ZrO₂ 催化苯选择加氢制环己烯反应条件的研究[J]. 催化学报, 2002, 23(4): 317-320.

- LIU S C, LUO G, WANG H R, et al. Study on operation conditions for liquid phase selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru-M-B/ZrO₂ catalyst [J]. Chinese journal of catalysis, 2002, 23(4): 317-320.
- [10] 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.
- [11] LIU S C, HUANG Z X, WU Y M. Influence of Zn on property of Ru catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. Journal of Zhengzhou University, 2006, 38(2): 72-75.
- [12] 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.
- [13] 黄振旭, 刘寿长. 苯加氢制环己烯 Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂的制备和表征[J]. 河南化工, 2009, 26(6): 23-26.
- HUANG Z X, LIU S C. Preparation and characterization of Ru-Zn/ZrO₂ catalyst for hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. Henan chemical industry, 2009, 26(6): 23-26.
- [14] 熊建平. 新型苯加氢制环己烯 Ru-B/Zn_xZr_yO_z 催化剂的制备及表征[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- XIONG J P. Preparation and characterization of a novel catalyst Ru-B/Zn_xZr_yO_z for hydrogenation of benzene to cyclohexene[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [15] KLUSON P, CERVENY L. Selective hydrogenation over ruthenium catalysts[J]. Applied catalysis A: general, 1995, 128(1): 13-31.
- [16] 何惠民, 袁佩青, 马悦铭, 等. 苯在 Ru-Zn/ZrO₂ 表面部分加氢反应的理论和实验研究[J]. 催化学报, 2009, 30(4): 312-318.
- HE H M, YUAN P Q, MA Y M, et al. Theoretical and experimental study on the partial hydrogenation of benzene over Ru-Zn/ZrO₂ catalyst[J]. Chinese journal of catalysis, 2009, 30(4): 312-318.
- [17] 黄振旭, 刘寿长. 苯加氢制环己烯 Ru-Zn/ZrO₂ 催化剂的制备和表征[J]. 河南化工, 2009, 26(6): 23-26.
- HUANG Z X, LIU S C. Preparation and characterization of Ru-Zn/ZrO₂ catalyst for hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. Henan chemical industry, 2009, 26(6): 23-26.
- [18] 师瑞娟, 刘寿长, 王辉, 等. 沉淀法制备苯选择加氢制环己烯双助剂 Ru 系催化剂研究[J]. 分子催化, 2005, 19(2): 141-145.
- SHI R J, LIU S C, WANG H, et al. Study on Ru-M1-M2 catalyst prepared by precipitation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. Journal of molecular catalysis (China), 2005, 19(2): 141-145.
- [19] ODENBRAND C U, LUNDIN S T. Hydrogenation of benzene to cyclohexene on an unsupported ruthenium catalyst: effect of poisons[J]. Journal of chemical technology and biotechnology, 1981, 31(1): 660-669.

本刊声明

凡本刊登载的文章, 将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库和超星期刊域出版平台等全文收录, 并供本刊授权和合作媒体使用, 本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿, 即视为同意将文章编入以上数据库。

投稿文稿需通过所在单位保密审查, 相关手续由作者自行办理。本刊不承担技术秘密被公开的责任。

《贵金属》编辑部

2017 年 2 月