

助剂 Fe 和反应修饰剂修饰的 Ru 催化剂上苯 选择加氢制环己烯

孙海杰^{1,2}, 李帅辉¹, 田翔宇³, 张元馨¹, 江厚兵¹, 刘寿长¹, 刘仲毅^{1,*}

(1. 郑州大学 化学与分子工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州师范学院 化学系 环境与催化工程研究所, 河南 郑州 450044;
3. 郑州大学 基础医学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 共沉淀法制备了 Ru-Fe(*x*) 催化剂, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线荧光光谱 (XRF)、N₂ 物理吸附和透射电镜等手段对催化剂进行了表征. 结果表明, Ru-Fe(*x*) 催化剂中助剂 Fe 以 Fe₃O₄ 形式存在. 单独 Fe₃O₄ 并不能提高 Ru 催化剂的环己烯选择性. 但在加氢过程中 Fe₃O₄ 可与反应修饰剂 ZnSO₄ 反应生成 (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)_{*x*} (*x*=1 or 3). 化学吸附的 (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)_{*x*} (*x*=1 or 3) 在提高 Ru 催化剂环己烯选择性中起着关键作用. 此外, Ru-Fe(*x*) 催化剂的性能还与浆液中的 Zn²⁺ 浓度和 pH 值有关. 在 0.61 mol/L ZnSO₄ 溶液中 Ru-Fe(0.47) 催化剂不但给出了 56.7% 的环己烯收率, 而且具有良好的稳定性和重复使用性能. 化学吸附在 Ru 表面的 Fe²⁺ 同样能提高 Ru 催化剂的环己烯选择性. 在 0.29 mol/L 和 0.61 mol/L FeSO₄ 溶液中 Ru-Fe(0.47) 催化剂上化学吸附 Fe²⁺ 量近似, 性能近似. 因为 Fe²⁺ 和 Zn²⁺ 性质的差异, 在 0.29 mol/L 和 0.61 mol/L FeSO₄ 溶液中 Ru-Fe(0.47) 催化剂的环己烯选择性分别低于在同浓度的 ZnSO₄ 溶液中的.

关键词: 苯; 选择加氢; 环己烯; Ru-Fe 催化剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

由苯出发经环己烯制备尼龙 6 和尼龙 66 具有安全、碳原子经济和环境友好等特点^[1-3]. 然而热力学上, 苯加氢更容易生成环己烷^[4]. 因此, 高选择性苯选择加氢制环己烯催化剂的研发是该技术的核心.

反应修饰剂 (也叫添加剂) 就是简单地向反应混合物中加入一种或两种有机或无机化合物. 反应修饰剂是提高 Ru 催化剂环己烯选择性的重要途径之一^[5-8]. 大部分无机盐被用作苯选择加氢制环己烯 Ru 催化剂的反应修饰剂. Struijk 等^[9] 研究了各种盐对 Ru 催化剂性能的影响, 发现 FeSO₄、CoSO₄ 和 ZnSO₄ 作反应修饰剂在 Ru 催化剂上环己烯收率较高. 他们认为只有在 Ru 催化剂上不能被还原且有足够吸附能力的离子作反应修饰剂才能提高 Ru 催化剂的环己烯选择性. ZnSO₄ 作反应修饰 Ru 基催化剂的环己烯选择性和收率最高^[5,7-8].

助剂修饰也是提高 Ru 催化剂环己烯选择性的重要途径之一. 第四周期过渡金属经常被用作苯选择加氢制环己烯 Ru 催化剂的助剂. 其中 Zn^[10-12]、Fe^[13] 和 Mn^[14] 作助剂被广泛地研究. 目前, 普遍认为助剂 Zn 和 Fe 以金属原子存在, 提高了 Ru 催化剂的环己烯选择性^[11-13]. 然而, 我们发现 Ru-Zn 催化剂和 Ru-Mn 催化剂中 Zn 和 Mn 分别以 ZnO 和 Mn₃O₄ 存在, 在加氢过程中 ZnO 和 Mn₃O₄ 可以和反应修饰剂 ZnSO₄ 反应生成 (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)₅ 和 (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)₃. 化学吸附的 (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O)_{*x*} (*x*=3 or 5) 盐在提高 Ru 催化剂环己烯选择性中起着关键作用^[10,14]. 我们制备了一系列不同 Fe 含量的 Ru-Fe(*x*) 催化剂, 考察了助剂 Fe 在提高 Ru 催化剂环己烯选择性中的作用. 首次发现了不同反应修饰剂 (ZnSO₄ 和 FeSO₄) 中 Ru-Fe(*x*) 催化剂性能不同, 并分析了差

收稿日期: 2013-05-07; 修回日期: 2013-07-28.

基金项目: 国家自然科学基金 (21273205); 国家科技型中小企业创新基金 (10C26214104505); 中国博士后科学基金 (2012M511125); 郑州大学优秀博士论文培育基金.

作者简介: 孙海杰 (1982-), 男, 博士. E-mail: sunhaijie406@163.com.

* 通讯联系人, 电话: (0371) 67783384; 传真: (0371) 67783384; 电子信箱: liuzhongyi@zzu.edu.cn.

异的原因.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将 9.75 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中, 搅拌下加入 10% NaOH 溶液, 待充分反应后抽滤. 所得黑色固体用清水洗涤 3 次, 然后分散于 5% NaOH 溶液中, 转移至高压釜中还原. 在 5.0 MPa H_2 、800 r/min 搅拌下升温至 150 $^{\circ}\text{C}$, 还原 3 h. 还原后取出, 用蒸馏水洗涤至中性, 真空干燥, 即得 Ru-Fe 催化剂. 平均分为 2 份, 分别用于催化剂评价和表征从而确保用于加氢的各催化剂的 Ru 含量相同. 调整 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量, 得不同 Fe 含量的 Ru-Fe 催化剂, 记作 $\text{Ru-Fe}(x)$, x 为 X 射线荧光光谱测得的催化剂中的 Fe/Ru 原子比. 单金属 Ru 催化剂记作 $\text{Ru}(0)$.

1.2 催化剂表征

催化剂物相分析在 PAN Nalytical 公司的 X' Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪上进行. $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 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 Bruker 公司的 S4 Pioneer 型 X 射线荧光仪(XRF)上进行. 样品织构性质在 Quantachrome 公司的 Nova 1000e 型物理吸附仪上测定. 催化剂形貌在 JEOL JEM 2100 型透射电子显微镜(TEM)上观察.

1.3 催化剂评价

苯选择加氢反应在 GS-1 型哈氏合金釜中进行. 加入 1 份 Ru-Fe 催化剂(含 1.8 g Ru), 49.2 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 280 ml H_2O . Zn^{2+} 浓度为 0.6 mol/

L. 在 H_2 压力为 5.0 MPa 和搅拌速率为 800 r/min 的条件下, 升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ 后加入 140 mL 苯, 调节转速至 1400 r/min(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. 加氢后 $\text{Ru-Fe}(x)$ 催化剂记作 $\text{Ru-Fe}(x) \text{ P AH}$, P 代表“in the presence of ZnSO_4 ”, AH 代表“After Hydrogenation”. 在无 ZnSO_4 存在下加氢后 $\text{Ru-Fe}(x)$ 催化剂记作 $\text{Ru-Fe}(x) \text{ A AH}$, A 代表“in the absence of ZnSO_4 ”. 反应完成后, 用分液漏斗分离除去有机相, 催化剂和反应浆液再次加入到高压反应釜中, 不补加任何物质, 其它条件同上考察催化剂的稳定性和重复使用性能.

2 结果与讨论

2.1 助剂 Fe 对 Ru 催化剂性能的影响

图 1 给出了加氢前后不同 Fe 含量 $\text{Ru-Fe}(x)$ 催化剂的 XRD 谱. 从图 1(a)可以看出, 当 Fe/Ru 原子比从 0 增加到 0.47, 催化剂的 XRD 谱上只有金属 Ru 的特征峰(JCPDS: 01-070-0274), 说明催化剂中 Ru 主要以金属 Ru 存在. 继续增加 Fe/Ru 原子比, 催化剂的 XRD 谱上出现了微弱 Fe_3O_4 的特征峰(JCPDS: 00-001-1111), 说明 Fe 主要以 Fe_3O_4 形式存在且 Fe_3O_4 的微晶尺寸很小. 许响生等^[15]和陈傲昂等^[16]用 XPS 证实用浸渍法制备的 Ru-Fe/C 催化剂和 $\text{Ru-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Fe 也以 Fe_3O_4 形式存在. 从图 1(b)可以看出, 当 Fe/Ru 原子比从 0 增加到 0.47, 加氢后的催化剂上也只发现了金

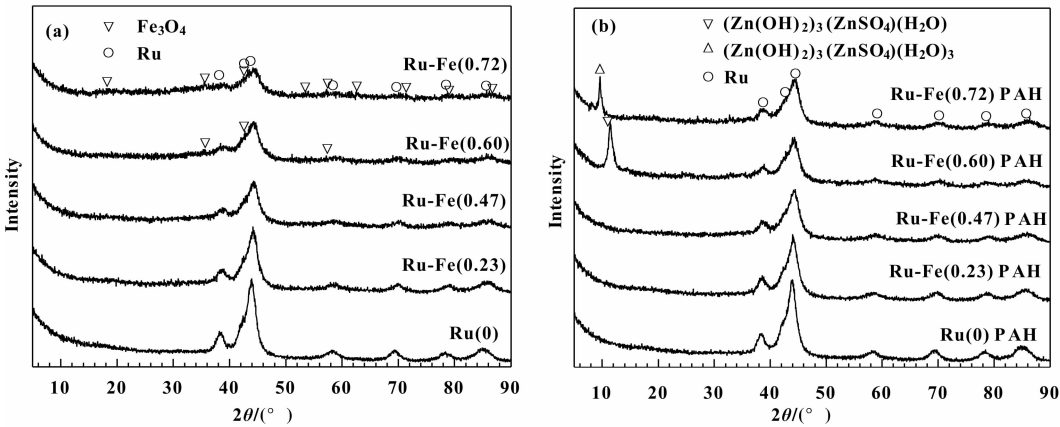


图 1 加氢前后不同 Fe 含量 Ru-Fe 催化剂的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of (a) the $\text{Ru-Fe}(x)$ catalysts and (b) $\text{Ru-Fe}(x) \text{ P AH}$

属 Ru 的特征峰,说明加氢后催化剂中 Ru 仍主要金属 Ru 存在. Fe/Ru 原子比继续增加,在加氢后催化剂的 XRD 谱上出现了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ 特征峰(JCPDS: 00-039-0690)和 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ 特征峰(JCPDS: 01-078-0247), Fe_3O_4 的特征峰消失. 根据这些,我们推测出催化剂中 Fe_3O_4 与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$. 然而当 Fe/Ru 原子比低于 0.06 时,催化剂的 XRD 谱上却并未发现 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 的衍射峰. 这是由于 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 均匀分散在了 Ru 催化剂表面上^[10]. 表 2 给出了由 Scherrer 公式计算出加氢前后 Ru 的微晶尺寸. Ru-Fe(*x*) 催化剂的 Ru 微晶尺寸分布在 3.8~4.3 nm 范围内,说明助剂 Fe_3O_4 的加入对 Ru 的微晶尺寸影响很小. 加氢后 Ru-Fe(*x*) 催化剂的 Ru 微晶尺寸分布在 3.8~4.2 nm 范围内,说明加氢条件对 Ru 的微晶尺寸影响很小.

表 1 给出了加氢前后 Ru-Fe(*x*) 催化剂的组成

表 1 加氢后不同 Fe 含量 Ru-Fe(*x*) 催化剂组成和水溶液相 pH

Table 1 Composition of the Ru-Fe(*x*) catalysts with the different Fe contents and pH values of the aqueous phase after hydrogenation

Catalyst	Fe/Ru(mol/mol) ^a	Zn/Ru(mol/mol) ^a	S/Ru(mol/mol) ^a	pH values ^b
Ru(0) A AH	0	0	0	7.21
Ru(0) P AH	0	0.0313	0.0026	5.53
Ru-Fe(0.23) P AH	0.1662	0.0921	0.0056	5.89
Ru-Fe(0.47) P AH	0.3322	0.2314	0.0140	5.90
Ru-Fe(0.60) P AH	0.3677	0.3071	0.0356	5.97
Ru-Fe(0.72) P AH	0.4467	0.3832	0.0419	6.02
Ru-Fe(0.47) A AH	0.4690	0	0	7.12

a. measured by the XRF instrument;
b. pH values of the aqueous phase after hydrogenation at the room temperature.

表 2 给出了加氢后不同 Fe 含量催化剂的织构性质. 可以看出,随助剂 Fe_3O_4 量增加,催化剂的比表面积、孔容和孔径变化不大,说明 Fe_3O_4 对催化剂的织构性质影响很小. 然而,随助剂 Fe_3O_4 量增加,加氢后催化剂比表面积、孔容和孔径都逐渐减小. 这是由于 Fe_3O_4 量增加,生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 量增加,增加的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 不但可以覆盖一

和室温下水相的 pH 值. 可以看出,在 ZnSO_4 存在下加氢后催化剂的 Fe/Ru 原子比都比相应催化剂的小. 且随催化剂 Fe 含量增加,加氢后催化剂的 Zn/Ru 和 S/Ru 原子比逐渐增加. 这证实了催化剂中部分 Fe_3O_4 与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成了 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$, 与 XRD 结果一致. 这也说明催化剂 Zn 和 S 主要以 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 存在. 催化剂中 Fe_3O_4 含量越多,与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 越多,加氢后催化剂 Zn/Ru 和 S/Ru 原子比越大. 而在无 ZnSO_4 存在下,在 Ru 催化剂中仅检测到 Ru 元素. 在无 ZnSO_4 存在下加氢前后 Ru-Fe(0.60) 催化剂中的 Fe/Ru 原子比相近. 在 ZnSO_4 存在下加氢后室温下 pH 值在 5.53~6.02,说明由于 ZnSO_4 水解水溶液呈酸性. 随 Fe_3O_4 含量增加, pH 值逐渐升高. Fe_3O_4 含量越高,与其反应的 ZnSO_4 量越多,浆液中 Zn^{2+} 越低,水解程度降低, pH 值越高.

部分催化剂表面,而且可以堵塞一部分催化剂孔道. 图 2 给出了加氢前后 Ru-Fe(0.47) 催化剂的 TEM 照片. 可以看出,加氢前后催化剂的微晶尺寸都分布在 4 nm 左右,与 XRD 计算结果一致. 这说明在加氢过程中催化剂颗粒没有聚结长大. 图 3 给出了不同 Fe 含量的 Ru-Fe(*x*) 催化剂性能. 可以看出,在无 ZnSO_4 存在下, Ru 催化剂和 Ru-Fe(0.44) 催化剂上 5 min 内苯就完全转化为环

表 2 加氢前后不同 Fe 含量 Ru-Fe(x) 催化剂的织构性质和微晶尺寸

Table 2 Textural properties and crystallite sizes of the Ru-Fe(x) catalysts and Ru-Fe(x) AH

Sample	BET surface area/(cm ² · g ⁻¹)	Pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)	Pore diameter /nm	Ru crystallite size /nm
Ru(0)	59	0.18	10.63	4.3
Ru-Fe(0.23)	68	0.16	9.44	4.2
Ru-Fe (0.47)	64	0.13	10.37	3.9
Ru-Fe (0.60)	69	0.16	9.50	3.8
Ru-Fe (0.72)	70	0.17	13.94	4.1
Ru(0)P AH	56	0.16	15.50	4.2
Ru-Fe (0.23) P AH	58	0.14	11.67	4.2
Ru-Fe (0.47) P AH	53	0.12	10.44	3.8
Ru-Fe (0.60)P AH	47	0.11	9.55	3.7
Ru-Fe (0.72)P AH	43	0.09	7.51	3.9

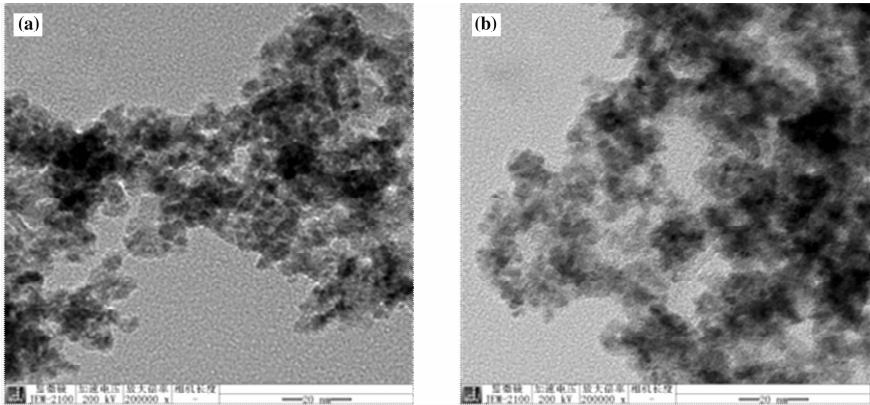


图 2 加氢前后 Ru-Fe(0.47) 催化剂的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of (a) the Ru-Fe(0.47) catalyst and (b) Ru-Fe(0.44) AH

己烷，说明单独助剂 Fe_3O_4 不能提高 Ru 催化剂的环己烯选择性。然而，在 ZnSO_4 存在下，随催化剂助剂 Fe_3O_4 量的增加，生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 逐渐增加，催化剂中 Zn/Ru 和 S/Ru 原子比逐渐增加，催化剂活性逐渐降低，环己烯选择性逐渐升高。Ru-Fe(0.47) 催化剂上环己烯最高收率达到了 56.7%，环己烯选择性为 63.1%，是目前报道的最好结果之一^[2,10]。这说明 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 在提高 Ru 催化剂环己烯选择性中起着关键作用：（1）化学吸附的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 中的 Zn^{2+} 在提高 Ru 催化剂环己烯选择性中起着重要作用。我们已经证实在 ZnSO_4 溶液中化学吸附在 Ru 表面上的 Zn^{2+} 不能被还原为金属 Zn^[2,5,10]。第 2 种

金属离子 Zn^{2+} 的集团效应和配位体效应提高了 Ru 催化剂的环己烯选择性。所谓的集团效应指的是化学吸附的 Zn^{2+} 导致了活性组分 Ru 的几何重排，减少了或稀释了环己烯加氢的 Ru 活性位，提高了环己烯选择性^[17]。所谓的配位体效应指的是化学吸附的 Zn^{2+} 增加了 Ru 催化剂亲水性，导致了 H_2 、苯或环己烯化学吸附焓的降低，环己烯选择性升高^[9,17]。（2）化学吸附的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x(x=1 \text{ or } 3)$ 含有丰富的结晶水，可以在催化剂表面形成一层滞水层，加速生成的环己烯从 Ru 表面上脱附，并抑制环己烯再吸附到催化剂表面上继续加氢生成环己烷^[5,10,18]。因此，化学吸附的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ 盐的增加使得 Ru-Fe(x) 催化剂的活性降低，环己烯选择性升高。

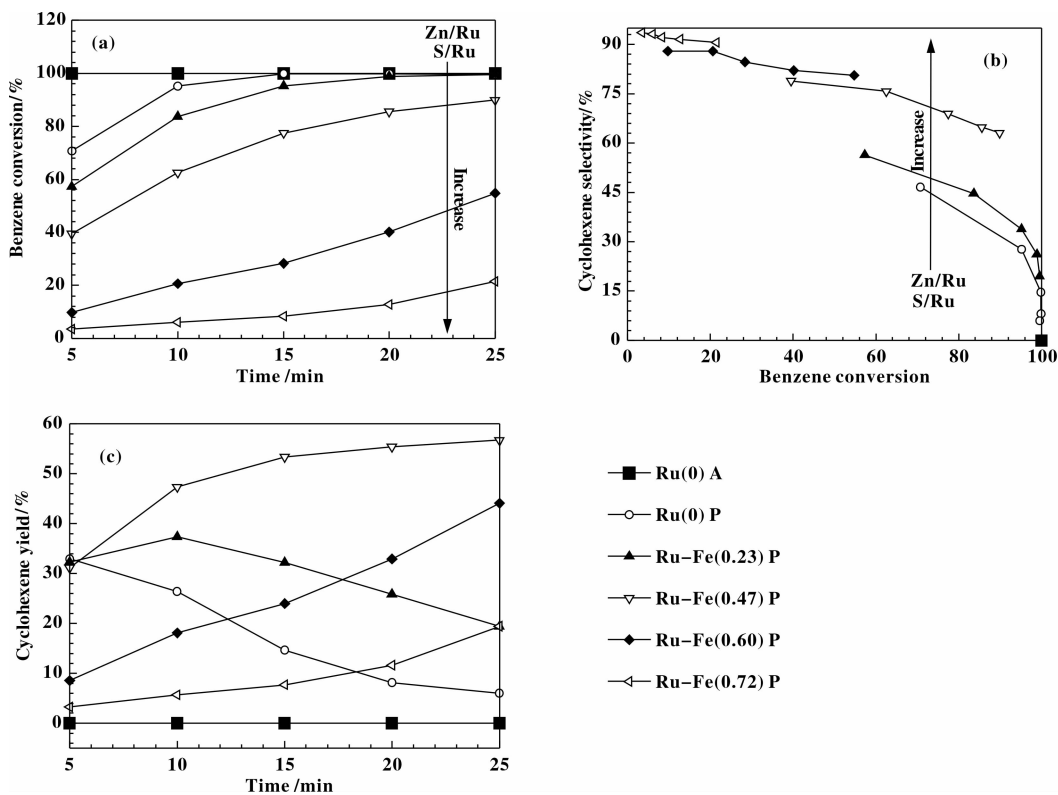


图 3 不同 Fe 含量 Ru-Fe(x) 催化剂上苯转化率、环己烯选择性和收率

Fig. 3 (a) Benzene conversion, (b) cyclohexene selectivity and (c) cyclohexene yields over the Ru-Fe(x) catalysts with the different Fe contents

Reaction conditions: A share of catalyst with the Ru content of about 1.8 g, 45.7 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 280 mL H_2O , 5 MPa H_2 , 150 $^\circ\text{C}$, stirring rate of 1400 r/min.

2.2 反应修饰剂对 Ru-Fe(0.47) 催化剂性能影响

图 4 给出了不同反应修饰剂中加氢后 Ru-Fe(0.47) 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 在 0.29 mol/

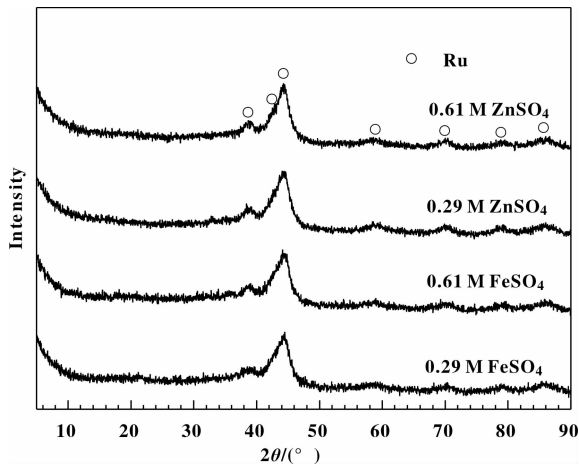


图 4 在不同反应修饰剂中加氢后 Ru-Fe(0.47) 催化剂的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of the Ru-Fe(0.47) catalysts in the presence of the different reaction modifiers after hydrogenation

L 和 0.61 mol/L FeSO_4 溶液中加氢后 Ru-Fe(0.47) 催化剂的 XRD 谱仅有金属 Ru 的特征峰, 说明 Fe 物种微晶尺寸很小或高度分散在 Ru 催化剂上. 在 0.29 mol/L 和 0.61 mol/L ZnSO_4 溶液中加氢后 Ru-Fe(0.47) 催化剂的 XRD 谱上也仅发现了 Ru 的特征峰, 说明 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=1$ or 3) 均匀分散在了 Ru 催化剂上^[10].

表 3 给出了在不同反应修饰剂中加氢后 Ru-Fe(0.47) 催化剂组成和水溶液 pH 值. 可以看出, 在 0.29 mol/L 和 0.61 mol/L FeSO_4 溶液中加氢后 Ru-Fe(0.47) 催化剂的 Fe/Ru 原子比比 Ru-Fe(0.47) 催化剂的略高, 说明有部分 FeSO_4 化学吸附在了催化剂表面上. 0.61 mol/L FeSO_4 溶液中加氢后 Ru-Fe(0.47) 催化剂中 Fe/Ru 和 S/Ru 原子比与在 0.29 mol/L FeSO_4 中加氢后的接近, 说明随 FeSO_4 浓度增加在催化剂表面化学吸附的 FeSO_4 量变化不大. 随 ZnSO_4 浓度增加, 加氢后 Fe/Ru 原子比逐渐减小, Zn/Ru 和 S/Ru 原子比逐渐增大, 说

明 ZnSO_4 浓度越高, 越多的助剂 Fe_3O_4 与 ZnSO_4 反应生成越多的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x (x=1 \text{ or } 2)$ 。随 FeSO_4 和 ZnSO_4 浓度增加, pH 值都逐渐减小, 说明水解的程度增加。

表 3 在不同反应修饰剂中加氢后 Ru-Fe(0.47) 催化剂的组成和水溶液 pH 值
Table 3 Compositions of the Ru-Fe(0.47) catalysts in the presence of the different reaction modifiers and pH values of the aqueous phase

Additives	Fe/Ru (mol/mol) ^a	Zn/Ru (mol/mol) ^a	S/Ru (mol/mol) ^a	pH values ^b
0.29 M FeSO_4	0.4876	—	0.0194	4.06
0.61 M FeSO_4	0.4863	—	0.0185	3.65
0.29 M ZnSO_4	0.3005	0.2317	0.0258	6.23
0.61 M ZnSO_4	0.2677	0.3072	0.0343	5.13

a. measured by the XRF instrument;
b. pH values of the aqueous phase after hydrogenation at the room temperature.

图 5 给出了不同浓度 FeSO_4 和 ZnSO_4 中 Ru-Fe(0.47) 催化剂性能. 可以看出, 在 0.29 mol/L 和 0.61 mol/L FeSO_4 溶液中 Ru-Fe(0.47) 催化剂上苯转化率和环己烯选择性接近, 说明 FeSO_4 浓度对 Ru-Fe(0.47) 催化剂性能影响很小. 如前所述, 助剂 Fe_3O_4 不能提高 Ru 催化剂的环己烯选择性. 然

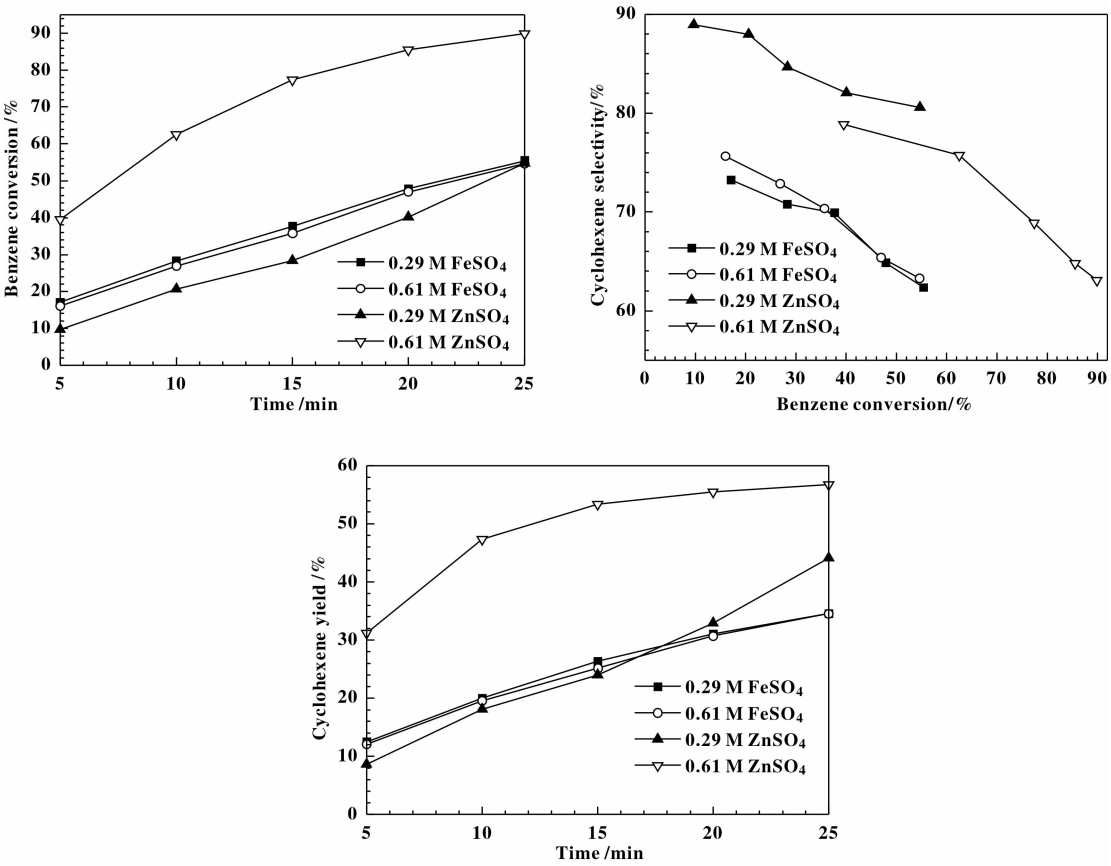


图 5 不同修饰剂中 Ru-Fe(0.47) 催化剂性能
Fig. 5 Performance of the Ru-Fe(0.47) catalyst in the presence of the different reaction modifiers
Reaction conditions: A share of catalyst with the Ru content of about 1.8 g, 280 mL H_2O , 5 MPa H_2 , 150 $^\circ\text{C}$, stirring rate of 1 400 r/min.

而, FeSO_4 可以化学吸附在催化剂的表面上. 且 Fe^{2+} 在酸性溶液中标准电极电势为 -0.44 V , 说明 Fe^{2+} 在酸性溶液中很难还原为 Fe . Struijk 等^[9]认为在反应条件下不能被还原且在 Ru 上有足够高吸附能力的离子都可提高 Ru 催化剂的环己烯选择性. 因此, 我们推测化学吸附 Fe^{2+} 的作用与 Zn^{2+} 的类似, 可提高催化剂的环己烯选择性. 由于在不同浓度 FeSO_4 中化学吸附的 Fe^{2+} 量近似, $\text{Ru-Fe}(0.47)$ 催化剂性能相差不大. 由于 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 性质的差异, 在 0.29 mol/L 和 0.61 mol/L FeSO_4 溶液中 $\text{Ru-Fe}(0.47)$ 催化剂的环己烯选择性低于在同浓度 ZnSO_4 溶液中的. 这说明 $\text{Ru-Fe}(0.47)$ 催化剂性能与反应修饰剂阳离子的种类密切相关. 随 ZnSO_4 浓度增加, $\text{Ru-Fe}(0.47)$ 催化剂活性升高, 环己烯选择性降低. 然而, XRF 结果证实随 ZnSO_4 浓度增加生成的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x (x=1 \text{ or } 3)$ 量增加. 这说明催化剂性能不但与化学吸附的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x (x=1 \text{ or } 3)$ 量有关, 而且还与浆液中 Zn^{2+} 浓度和 pH 值有关. Liu 等^[19]也发现 Ru-Fe-B/ZrO_2 催化剂性能与 Zn^{2+} 浓度和 pH 密切相关.

2.3 催化剂重复使用性能

图 6 给出了重复使用 5 次中 $\text{Ru-Fe}(0.47)$ 催化剂上 10 min 时苯的转化率、环己烯选择性和收率. 可以看出, 在 5 次重复使用中, 苯转化率稳定在

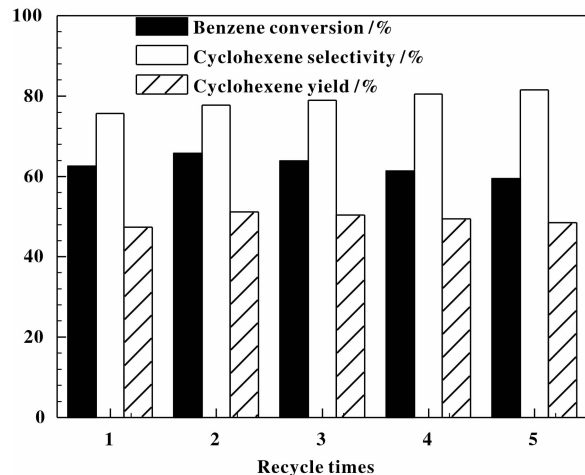


图 6 苯选择加氢制环己烯 $\text{Ru-Fe}(0.47)$ 催化剂的重复使用性能

Fig. 6 Reusability of the $\text{Ru-Fe}(0.47)$ catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene.

Reaction condition: A share of catalyst with the Ru content of about 1.8 g , $45.7 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $280 \text{ mL H}_2\text{O}$, 5 MPa H_2 , $150 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring rate of 1400 r/min .

59.5% 以上, 环己烯选择性逐渐升高, 环己烯收率稳定在 50.0% 左右. 可见, $\text{Ru-Fe}(0.47)$ 催化剂稳定性好, 具有良好的工业应用前景.

3 结 论

$\text{Ru-Fe}(x)$ 催化剂中助剂 Fe 以 Fe_3O_4 形式存在. 单独 Fe_3O_4 并不能提高 Ru 催化剂的环己烯选择性. 然而在加氢过程中 Fe_3O_4 可以与反应修饰剂 ZnSO_4 反应生成 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x (x=1 \text{ or } 3)$. 化学吸附的 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x (x=1 \text{ or } 3)$ 在提高 Ru 催化剂环己烯选择性中起着关键作用. 浆液中的 Zn^{2+} 浓度和 pH 值也影响 $\text{Ru-Fe}(x)$ 催化剂的性能. 化学吸附在 Ru 表面的 Fe^{2+} 也能提高 Ru 催化剂的环己烯选择性. 但由于金属离子性质的差异, 在 0.29 mol/L 和 0.61 mol/L FeSO_4 溶液中 $\text{Ru-Fe}(0.47)$ 催化剂的环己烯选择性都低于在相同浓度的 ZnSO_4 溶液中的.

参考文献:

- [1] Lou Shu-jie (娄舒洁), Xiao Chao-xian (肖超贤), Sun Geng (孙耿), *et al.* A new method for preparation of cyclohexanol from benzene (由苯制备环己醇新途径) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2013, **34**(1): 251–256.
- [2] 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]. *J Mol Catal A*, 2013, **368-369**: 119–124.
- [3] Xue Wei (薛伟), Qin Yan-fei (秦燕飞), Li Fang (李芳), *et al.* Preparation of $\text{Ru}[\text{bmim}]\text{BF}_4$ catalyst as reducing agent and its performance in selective hydrogenation of benzene (NaBH_4 还原制备 $\text{Ru}[\text{bmim}]\text{BF}_4$ 及催化苯选加氢反应性能) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2012, **33**(12): 1913–1918.
- [4] Sun Hai-jie (孙海杰), Guo Wei (郭伟), Zhou Xiao-li (周小莉), *et al.* Process in Ru -based amorphous alloy catalysts for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene (非晶态合金 Ru 基催化剂在苯选择加氢中的应用进展) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**(1): 1–16.
- [5] Sun H J, Jian H B, Li S H, *et al.* Effect of alcohols as additives on the performance of a nano-sized $\text{Ru-Zn}(2.8\%)$ catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene [J]. *Chem Eng J*, 2013, **218**: 415–424.
- [6] Suppino R S, Landers R, Cobo A J G. Partial hydroge-

- nation of benzene on Ru catalysts: Effects of additives in the reaction medium[J]. *Appl Catal A*, 2013, **452**: 9–16.
- [7] Sun Hai-jie (孙海杰), Pan Ya-jie (潘雅洁), Wang Hong-xia (王红霞), *et al.* Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over a Ru-Zn catalyst with diethanolamine as an additive (二乙醇胺作添加剂 Ru-Zn 催化剂上苯选择加氢制环己烯)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2012, **33**(4): 610–620.
- [8] Sun H J, Chen Z H, Guo W, *et al.* Effect of organic additives on the performance of nano-sized Ru-Zn catalyst [J]. *Chin J Chem*, 2011, **29**(2): 369–373.
- [9] Struijk J, Moene R, Kamp T V D, *et al.* Partial liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution. II. Influence of various salts on the performance of the catalyst[J]. *Appl Catal A*, 1992, **89**(1): 77–102.
- [10] 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]. *Appl Catal A*, 2013, **450**: 160–168.
- [11] Xia Y, Fan C, Zhou Z L, *et al.* Effect of Zn on the selectivity of Ru in benzene partial hydrogenation from density functional theory investigations[J]. *J Mol Catal A*, 2013, **370**: 44–49.
- [12] Wang J Q, Wang Y Z, Xie S H, *et al.* Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene on a Ru-Zn/*m*-ZrO₂ nanocomposite catalyst [J]. *Appl Catal A*, 2004, **272**(1/2): 29–36.
- [13] Odenbrand I C U, Andersson S L T. Hydrogenation of benzene to cyclohexene on an unsupported ruthenium catalyst: Physical and chemical characterization of iron-poisoned catalysts in relation to their catalytic performance[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 1982, **32**(7/12): 691–708.
- [14] Sun Hai-jie (孙海杰), Jiang Hou-bing (江厚兵), Li Shuai-hui (李帅辉), *et al.* Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over nanocomposite Ru-Mn/ZrO₂ catalysts (纳米 Ru-Mn/ZrO₂ 催化剂上苯选择加氢制环己烯)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2013, **34**(4): 684–694.
- [15] Xu Xiang-sheng (许响生), Chen Ao-ang (陈傲昂), Zhou Li (周莉), *et al.* Catalytic stability of ortho-chloronitrobenzene hydrogenation on Ru-Fe/C catalyst (Ru-Fe/C 催化剂上邻氯硝基苯原位液相加氢性能)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2013, **34**(2): 391–396.
- [16] Chen Ao-ang (陈傲昂), Xu Xiang-sheng (许响生), Hua Yan-xiang (华焱祥), *et al.* Fe₃O₄ modified alumina supported ruthenium catalyst for novel in-situ liquid phase catalytic hydrogenation (Fe₃O₄ 改性的 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化剂的原位液相加氢性能)[J]. *Acta Phys Chim Sin* (物理化学学报), 2013, **29**(4): 799–805.
- [17] Schwab P, Lucas M, Claus P. Ruthenium-catalyzed selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in the presence of an ionic liquid [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**(44): 1–5.
- [18] Sun Hai-jie (孙海杰), Zhang Xu-dong (张旭东), Chen Zhi-hao (陈志浩), *et al.* Monolayer dispersed Ru-Zn catalyst and its performance in selective hydrogenation of benzene to cyclohexene 单层分散型 Ru-Zn 催化剂及其催化苯选择加氢制环己烯的性能[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**(2): 224–230.
- [19] Liu S C, Liu Z, Zhao S H, *et al.* Study on the nanosized amorphous Ru-Fe-B/ZrO₂ alloy catalyst for benzene selective hydrogenation to cyclohexene [J]. *J Natur Gas Chem*, 2006, **15**(4): 319–326.

Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over the Ru Catalyst Modified by the Promoter Fe and the Reaction Modifiers

SUN Hai-jie^{1,2}, LI Shuai-hui¹, TIAN Xiang-yu³, ZHANG Yuan-xin¹, JIANG Hou-bing¹,
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, Department of Chemistry, Zhengzhou Normal
University, Zhengzhou 450044, China;

3. Basic medical college of Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The Ru-Fe(x) catalysts were prepared by a co-precipitation method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-fluorescence (XRF), N₂ physisorption and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the promoter Fe existed as Fe₃O₄ in the catalysts. The Fe₃O₄ alone could not improve the selectivity to cyclohexene of Ru catalyst. However, the Fe₃O₄ on the surface could react with the reaction modifier ZnSO₄ to form the (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O) _{x} ($x = 1$ or 3) salt. The chemisorbed (Zn(OH)₂)₃(ZnSO₄)(H₂O) _{x} ($x = 1$ or 3) salt played a key role in improving the selectivity to cyclohexene. Besides, the performance of the Ru-Fe(0.47) catalyst was closely related to the concentration of Zn²⁺ and the pH values of the slurry. The Ru-Fe(0.47) catalyst not only gave a cyclohexene yield of 56.7% in the presence of 0.61 mol/L ZnSO₄, but has a good stability and an excellent reusability. The reaction modifier FeSO₄ also could enhance the selectivity to cyclohexene of the Ru-Fe(0.47) catalyst since the chemisorbed Fe²⁺ could not be reduce to the metallic Fe on Ru surface. The Ru-Fe(0.47) catalyst exhibited the similar performance in 0.29 mol/L and 0.61 mol/L of FeSO₄ solutions due to the similar amounts of the chemisorbed Fe²⁺. The Ru-Fe(0.47) catalyst showed the lower selectivity to cyclohexene in 0.29 mol/L and 0.61 mol/L of MnSO₄ solutions than that in the same concentrations of ZnSO₄ for the different natures of Fe²⁺ and Zn²⁺.

Key words: benzene; selective hydrogenation; cyclohexene; Ru-Fe catalyst