Pd、Pt对Ru/ZrO₂催化剂苯部分加氢性能的修饰作用

周功兵^{1,2}, 刘建良², 田静², 裴燕², 范康年², 乔明华^{2*}, 孙斌³, 宗保宁^{3*}

1. 绿色合成与应用重点实验室; 重庆市无机功能材料重点实验室; 重庆师范大学化学学院, 重庆 401331

2. 上海市分子催化和功能材料重点实验室; 复旦大学化学系, 上海 200433

3. 催化材料与反应工程国家重点实验室; 中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: mhqiao@fudan.edu.cn; zongbn.ripp@sinopec.com

收稿日期: 2017-10-10; 接受日期: 2018-02-09; 网络版发表日期: 2018-04-20

国家重点研发专项(编号: 2016YFB0301600)、国家自然科学基金(编号: 21373055, 21703024)、上海市科委科技基金(编号: 08DZ2270500)、

重庆市科委基础与前沿研究计划(编号: cstc2016jcyjA0392)和重庆市国际科技合作基地建设项目(编号: cstc2014ghz20002)资助

摘要 采用浸渍-化学还原法制备了Ru/ZrO₂催化剂, 并采用Pd或Pt对其进行了修饰. 采用N₂物理吸附、H₂化学吸附、粉末X射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-DRS)、透射电子显微镜(TEM)、X射线吸收光谱(XAS)和差示扫描量热(DSC)等手段对催化剂进行了系统的表征. 研究表明, Pd、Pt均与Ru在催化剂表面形成了合金, 从而提高了Ru的配位数. 在苯部分加氢反应中, Pd、Pt的引入使催化剂上苯的转换频率(TOF)有所降低, 但能提高环己烯的初始选择性(S₀). 在最优的Ru-Pd/ZrO₂-0.2和Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂(Pd、Pt与Ru的摩尔比分别为0.2和0.15)上, S₀及环己烯得率接近, 分别可达近77%和44%. 结合催化剂的表征和加氢结果, 探讨了Pd、Pt影响Ru/ZrO₂催化剂苯部分加氢活性和选择性的原因.

关键词 Pd, Pt, Ru, 苯加氢, 环己烯

1 引言

具有活泼双键的环己烯很容易转化为高附加值的环己醇、己内酰胺和己二酸等^[1], 是一种重要的有机化学中间体. 制备环己烯的传统方法有环己醇脱水、卤代环己烷脱卤化氢和环己烷脱氢等^[2]. 相比而言, 苯部分加氢制备环己烯具有原料来源广泛、原子经济、反应路线简单等显著优点^[3]. 然而在热力学上, 苯加氢生成环己烷的标准吉布斯自由能变化(-98 kJ/mol)远

较生成环己烯(-23 kJ/mol)为负, 不利于生成后者^[4,5]. 因此, 为了提高环己烯的选择性, 可行的途径方法是设计合适的催化剂, 以期改变苯加氢至环己烯和环己烯加氢至环己烷这两步反应的相对速率, 使得第一步在动力学上更为有利.

在苯部分加氢反应中, 为了提高环己烯的选择性, 通常需要向催化剂中添加助剂. 例如, Liu等^[6]报道在Ru/MgAl-LDH催化剂中加入Cu助剂后, 环己烯得率由28%升高至44%. Sun等^[7-9]研究了Ru催化剂中加入

引用格式: Zhou G, Liu J, Tian J, Pei Y, Fan K, Qiao M, Sun B, Zong B. Modification effect of Pd and Pt on Ru/ZrO₂ catalyst for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 535-544, doi: [10.1360/N032017-00163](https://doi.org/10.1360/N032017-00163)

Zn、Fe、Co、Ni、Cu、Mn或La, 环己烯得率可由33%升高至36%~56%不等. Liu等^[10]研究了在Ru/SBA-15催化剂中加入Ce, 可使环己烯得率由25%升高至45%. Han等^[11]研究了Ru/膨润土催化剂中加入Cd, 环己烯得率由8%升高至23%. 但在苯部分加氢反应中, 对贵金属助剂的研究尚未见报道. 在一些反应中发现, Pd、Pt等贵金属可与Ru相互作用, 从而提高Ru的催化性能^[12-15]. 例如, Córdoba等^[12]研究了Ru-Pd/SiO₂双金属催化剂上的气相邻二甲苯加氢活性明显优于单金属催化剂, 归因于前者形成合金, Ru和Pd原子之间存在配位效应. 对于Ru-Pd/MCM催化剂上的萘加氢及开环反应, Pd的加入有利于大分子产物的形成, 归因于Pd对Ru还原的促进作用, 从而提高其在低温下的加氢能力^[13]. 在2-丁酮催化加氢制2-丁醇研究中, Breen等^[14]发现Ru-Pt/C催化剂的活性较高, 并且是单一Ru、Pt催化剂活性之和的两倍, 表明存在双金属协同效应. 扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)表明, Ru-Pt/C催化剂表面同时存在单金属Ru纳米粒子和双金属Ru-Pt纳米粒子, 后者由1.1 nm的Ru核和两层Ru含量为13 at%的富Pt壳层组成, 其上存在协同作用, 且Ru表面的Pt原子能提供H₂解离的活性位, 从而提高活性^[14]. González-Velasco等^[15]采用吸附法及浸渍法制备了Ru-Pt/ZrO₂催化剂, 发现Ru与Pt之间存在相互作用, 从而有利于Ru纳米粒子的稳定. 本文采用浸渍-化学还原法制备了Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂及Ru-Pt/ZrO₂催化剂, 系统考察了Pd、Pt对催化剂物化性质和苯部分加氢催化性能的修饰作用.

2 实验部分

2.1 催化剂制备

Ru-M/ZrO₂ (M=Pd、Pt)催化剂采用浸渍-化学还原法制备. 室温下称取1.0 g二氧化锆(ZrO₂, 国药集团化学试剂有限公司(中国), 比表面积为2 m²/g), 滴加一定量的三水合三氯化钌(RuCl₃·3H₂O, 0.40 mol/L, 上海贵冠文化用品有限公司, 中国)、氯化钯(PdCl₂, 0.38 mol/L, 国药集团化学试剂有限公司)或六水合氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O, 0.21 mol/L, 国药集团化学试剂有限公司)的混合水溶液, 溶解PdCl₂时加入少量盐酸. Ru与Pd或Pt的总理论负载量为8 wt%. 室温及搅拌下逐滴加入KBH₄水溶液(1.58 mol/L) 然后用去离子水将黑色

固体充分洗涤至无氯离子存在(硝酸银水溶液检测). 得到的催化剂记为Ru-M/ZrO₂-x (x为M与Ru的理论摩尔比). 作为对比, 在制备过程中仅加入RuCl₃·3H₂O或PdCl₂溶液, 采用相同步骤制备了相同负载量的Ru/ZrO₂和Pd/ZrO₂催化剂.

2.2 催化剂表征

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, Thermo Elemental IRIS Intrepid, 美国)测定催化剂的组成.

采用N₂物理吸附在Micromeritics TriStar 3000型自动物理吸附仪(美国)上于-196℃下测定催化剂的Brunauer-Emmett-Teller比表面积(S_{BET}). 测试前, 样品在200℃下于流动N₂ (99.9%, 上海尤嘉利液氮有限公司, 中国)气氛中预处理4 h.

采用氢脉冲吸附在自建的装置上测定金属的分散度(dispersion). 将约100 mg样品装入样品管中, 在200℃于高纯Ar气氛下(99.999%, 上海比欧西气体有限公司, 中国)吹扫2 h. 然后降温至0℃并脉冲进样H₂, 至热导检测器(TCD)检测的峰面积恒定, 即达到饱和和吸附. 根据吸附面积计算Ru的分散度, 假定吸附的原子H与金属Ru的化学计量比为1, 且Ru的表面原子密度为1.63×10¹⁹ atom/m²^[16].

采用Bruker AXS D8 Advance型衍射仪(德国)测定催化剂的粉末X射线衍射(XRD)谱. Cu Kα线为激发源(波长为0.15418 nm), 石墨单色器, 管电流为40 mA, 管电压为40 kV, 扫描速率为4°/min, 扫描范围为10°~70°.

采用Varian Cary100型紫外-可见分光光度计测定紫外-可见漫反射光谱(UV-DRS, 美国). 以BaSO₄为参比, 扫描速度为40 nm/min, 波长范围为190~900 nm, 波长准确度为0.2 nm.

在Shimadzu DSC-60型热分析仪上进行差示扫描量热分析(DSC, 日本). 将一定量样品密封于铝盒中, 同时为了消除测试过程中铝盒的影响, 将完全相同的空铝盒置于参比池. 在N₂气氛下进行测试, 气体流速为40 mL/min, 升温速率为10℃/min.

采用JEOL JEM2011型透射电子显微镜(TEM, 日本)观察催化剂的形貌及金属纳米粒子的粒径, 工作电压为200 kV. 将催化剂分散于无水乙醇中, 超声10 min, 滴至表面覆有碳膜的铜网上. 在TEM照片上量取约200个粒子的粒径, 绘制粒径分布图, 并进行Gauss拟

合, 计算平均粒径和标准偏差.

在上海同步辐射中心(SSRF)BL14W1线站上采用荧光模式测定Ru K边及Pt L_{III}边X射线吸收光谱(XAS), 吸收边能量分别为22117和11564 eV, 电子束能量为3.5 GeV, 电流为300 mA. 将乙醇保护的催化剂涂在胶带上, 压进Al窗, 置于样品台上进行数据采集. 数据采用IFEFFIT软件包进行处理, 以获得X射线吸收近边结构(XANES)和EXAFS数据. 首先采用Athena软件对 $\chi(E)$ 数据按以下步骤进行归一化^[17]: 拟合吸收边前的吸收曲线, 将其外推至吸收边后, 作为本底部分扣除. 将归一化后的 $\chi(E)$ 从 E 空间转换至 k 空间, 并采用 k^2 对 $\chi(k)$ 进行加权变换以补偿高 k 部分的振荡衰减. 然后将 k^2 加权的 $\chi(k)$ 数据由 k 空间经傅里叶变换至 R 空间, k 的范围为3~13 Å⁻¹ (Ru箔和Pt粉末标样为3.2~14.0 Å⁻¹). 采用软件包中的Artemis软件对处理后的 $\chi(k)$ 数据在 R 空间进行拟合, Ru箔、Ru/ZrO₂催化剂的Ru K边及Pt粉末的Pt L_{III}边 R 的拟合范围为0.8~2.8 Å, Ru-Pt/ZrO₂催化剂的Ru K边及Pt L_{III}边 R 的拟合范围为1~4 Å. 分别以六方密堆积(hcp) Ru和Ru₂B₃为模型化合物, 采用FEFF6软件计算Ru-Ru和Ru-B的振幅函数和相移函数^[18]. 对于Ru-Pt/ZrO₂催化剂, 由于Pt的原子浓度较低, 因此计算Ru-Pt的振幅函数和相移函数时, 将hcp Ru中第 i 层的背散射原子用Pt代替即可^[19]. 通过数据处理, 可得到配位数(CN)、配位距离(R)、Debye-Waller因子($\Delta\sigma^2$)和内能校正(ΔE_0)等结构参数.

2.3 催化剂评价

在典型的苯部分加氢反应条件下考察催化剂的性能^[1~3]. 向容积为500 mL的机械搅拌式高压反应釜(CJF-05, 大连通达反应釜厂, 中国)中加入1.0 g催化剂, 100 mL去离子水, 2.0 g硫酸锌(ZnSO₄·7H₂O, 国药集团化学试剂有限公司, 中国)及50 mL苯(宝钢集团有限公司, 中国), 其中大量文献表明加入水和硫酸锌有利于提高环己烯的选择性, 避免深度加氢反应的发生^[4,7~11]. 密闭后, 用H₂置换4次以除去釜内空气, 充2.0 MPa H₂后加热. 升温至140℃后, 调节H₂压力至4.0 MPa, 开启搅拌至转速为1000 r/min, 以消除扩散效应^[20], 并开始计时. 反应过程中定时取样, 采用GC122型气相色谱仪(上海分析仪器厂, 中国)分析产物组成. 色谱分析条件如下: PEG-20M填充柱, TCD检测器, H₂载气, 色谱柱、检测器及进样器温度均为130℃, 桥电

流为100 mA.

苯转化率(C_{BEN}), 环己烯选择性(S_{CHE})及得率(Y_{CHE})由式(1)~(3)算得:

$$C_{\text{BEN}} = ([C_6H_6]_0 - [C_6H_6]_t) / [C_6H_6]_0 \times 100\%, \quad (1)$$

$$S_{\text{CHE}} = [C_6H_{10}]_t / ([C_6H_6]_0 - [C_6H_6]_t) \times 100\%, \quad (2)$$

$$Y_{\text{CHE}} = [C_6H_{10}]_t / [C_6H_6]_0 \times 100\%, \quad (3)$$

其中, 下标“0”和“ t ”分别表示苯的初始浓度及时间为 t 时苯或环己烯的浓度.

催化活性用初始反应速率(r_0)及苯的转换频率(TOF)表示. r_0 表示反应初始单位时间单位质量催化剂上转化的苯的量, 单位为mmol/(min g_{cat}), 通过外推苯的浓度-时间曲线至反应时间为零时得到. $\text{TOF} = r_0 \times M_{\text{Ru}} / (\text{dispersion} \times W)$, 其中 M_{Ru} 和 W 分别为Ru的摩尔质量及负载量. S_0 通过外推环己烯选择性-时间曲线至反应时间为零时得到.

3 结果与讨论

3.1 苯部分加氢制环己烯性能

表1显示了所制备的催化剂上的苯部分加氢结果. 由表1可知, Ru/ZrO₂催化剂的最高得率为39%, 对应的转化率及反应时间分别为68%和80 min. 向催化剂中添加Pd之后, 得率明显升高, 且达到相同转化率所需时间缩短, 说明Pd的引入同时提高了苯加氢活性和环己烯的选择性. 在Pd/Ru摩尔比0~0.3的范围内, 环己烯得率先升高, 后降低, 最佳摩尔比为0.2, 环己烯得率为44%. 作为比较, 我们也考察了Pd/ZrO₂催化剂以及Ru/ZrO₂和Pd/ZrO₂物理混合催化剂(Ru/ZrO₂+Pd/ZrO₂)的催化性能. 从表1中可见, Pd/ZrO₂催化剂几乎没有苯加氢活性, 与Bianchini等^[21]报道的结果一致. Ru/ZrO₂+Pd/ZrO₂物理混合催化剂的苯加氢活性和环己烯得率均低于Ru-Pd/ZrO₂催化剂, 说明Ru-Pd/ZrO₂催化剂中Ru与Pd之间存在协同作用. 从表1中亦可见, 对于Pt修饰的Ru/ZrO₂催化剂, 其苯加氢活性和环己烯得率也高于Ru/ZrO₂催化剂, 说明Pt的引入同样可以提高Ru/ZrO₂催化剂的苯部分加氢性能, 环己烯得率在Pt/Ru摩尔比为0.15时最高, 为44%.

图1为Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2及Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂上苯加氢反应历程. 由图1可见, 产物中仅有环

表1 苯部分加氢结果^{a)}Table 1 Results of benzene partial hydrogenation^{a)}

Catalyst	C _{BEN} (%) ^{b)}	S _{CHE} (%) ^{b)}	Y _{CHE} (%) ^{b)}	Time (min) ^{b)}
Ru/ZrO ₂	68	57	39	80
Ru-Pd/ZrO ₂ -0.1	70	58	41	70
Ru-Pd/ZrO ₂ -0.2	74	59	44	60
Ru-Pd/ZrO ₂ -0.3	71	56	40	70
Pd/ZrO ₂	<5	0	0	120
Ru/ZrO ₂ +Pd/ZrO ₂ ^{c)}	70	54	38	150
Ru-Pt/ZrO ₂ -0.1	73	55	40	60
Ru-Pt/ZrO ₂ -0.15	79	56	44	45
Ru-Pt/ZrO ₂ -0.2	74	47	35	60

a) 反应条件为1.0 g催化剂, 100 mL水, 2.0 g ZnSO₄·7H₂O, 50 mL苯, 反应温度140℃, H₂压力为4.0 MPa, 搅拌速率为1000 r/min; b) 环己烯得率最高时的值; c) 0.50 g Ru/ZrO₂催化剂与0.50 g Pd/ZrO₂催化剂物理混合

己烯和环己烷. 由于反应温度较低, 没有甲基环戊烷等异构化副产物产生. 随着反应的进行, 苯逐渐减少, 环己烷逐渐增加, 而环己烯先增加, 达到最大值, 然后减少, 体现了苯加氢连续反应的特征. 对于这3个催化剂, 起初环己烯的量均高于环己烷, 然后随着反应的进行, 环己烷的量超过环己烯. Ru-Pd/ZrO₂-0.2及Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂上的环己烯最高得率均高于Ru/ZrO₂催化剂, 且Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂上反应进行得最快, 45 min时苯已转化了79%.

3.2 催化剂的表征

鉴于Pd/Ru和Pt/Ru最佳摩尔比分别为0.2和0.15, 我们以Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2及Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂为代表进行了表征. 3个催化剂的物化性质列于表2. 引入Pd或Pt之后, 催化剂的S_{BET}及平均孔容(V_{pore})均有所下降, 平均孔径(d_{pore})无变化. 由ICP-AES测得的Pd或Pt与Ru的摩尔比与理论值接近, 说明Pd、Pt及Ru均被较完全地还原沉积到ZrO₂上. H₂脉冲吸附表明, Pd或Pt的引入使催化剂上金属分散度由2.3%分别提高至4.4%和6.2%.

图2为Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2及Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的XRD谱. 3个催化剂的衍射峰与单斜晶型氧化锆(*m*-ZrO₂)的标准图谱(JCPDS 37-1484)吻合, 说明样品具有良好的晶型. 由Scherrer公式及(111)最强衍射

图1 Ru/ZrO₂ (a), Ru-Pd/ZrO₂-0.2 (b)和Ru-Pt/ZrO₂-0.15 (c) 催化剂的苯加氢反应历程. 反应条件为1.0 g催化剂, 100 mL水, 2.0 g ZnSO₄·7H₂O, 50 mL苯, 反应温度为140℃, H₂压力为4.0 MPa, 搅拌速率为1000 r/min (网络版彩图)

Figure 1 The time courses of benzene hydrogenation over the Ru/ZrO₂, Ru-Pd/ZrO₂-0.2, and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalysts. Reaction conditions: 1.0 g catalyst, 100 mL H₂O, 2.0 g ZnSO₄·7H₂O, 50 mL benzene, temperature of 140 °C, H₂ pressure of 4.0 MPa, and stirring rate of 1000 r/min (color online).

峰算得的3个催化剂载体的晶粒尺寸依次为36、35及35 nm, 表明Ru的负载及Pd、Pt的引入不影响载体ZrO₂的结构. 此外, 3个催化剂上均没有出现金属Ru、Pd或Pt的衍射峰.

Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2及Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的UV-DRS谱如图3所示, ZrO₂及Pd/ZrO₂催化剂为对

表 2 Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2和Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的物化性质**Table 2** Physicochemical properties of the Ru/ZrO₂, Ru-Pd/ZrO₂-0.2, and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalysts

Catalyst	M/Ru molar ratio ^{a)}	Dispersion (%) ^{b)}	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)	d_{pore} (nm)
Ru/ZrO ₂	—	2.3	8	0.03	100
Ru-Pd/ZrO ₂ -0.2	0.17	4.4	4	0.02	100
Ru-Pt/ZrO ₂ -0.15	0.12	6.2	4	0.02	100

a) 由ICP-AES测得; b) 金属分散度, 由H₂脉冲吸附测得

比样品. 所有样品均在230 nm处出现吸收峰, 归因于纳米ZrO₂表面低配位O²⁻向Zr⁴⁺的电荷转移^[22]. ZrO₂、Ru/ZrO₂及Pd/ZrO₂样品在500 nm以上均未出现吸收峰, 而Ru-Pd/ZrO₂-0.2和Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂在675 nm出现一个宽化的吸收峰, 可归属为在催化剂表面形成了Ru-Pd或Ru-Pt合金^[23].

图4为Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2及Ru-Pt/ZrO₂-0.15

图 2 Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2和Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的XRD谱(网络版彩图)**Figure 2** XRD patterns of the Ru/ZrO₂, Ru-Pd/ZrO₂-0.2, and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalysts (color online). **图 3** ZrO₂及Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2、Ru-Pt/ZrO₂-0.15和Pd/ZrO₂催化剂的UV-DRS谱(网络版彩图)**Figure 3** UV-DRS patterns of ZrO₂ and the Ru/ZrO₂, Ru-Pd/ZrO₂-0.2, and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalysts (color online).

催化剂的TEM照片及粒径分布图. 3个催化剂上纳米粒子(如图中箭头所示)的平均粒径分别为3.2、3.1及2.9 nm. Ru/ZrO₂催化剂上纳米粒子的聚集比较显著(图

图 4 Ru/ZrO₂ (a), Ru-Pd/ZrO₂-0.2 (b)和Ru-Pt/ZrO₂-0.15 (c)催化剂的TEM照片及由高斯拟合曲线的粒径分布图(网络版彩图)**Figure 4** TEM images and particle size distribution histograms with Gaussian analysis fittings of the Ru/ZrO₂ (a), Ru-Pd/ZrO₂-0.2 (b), and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 (c) catalysts (color online).

4(a)中圆圈所示). 引入Pd、Pt后, 纳米粒子的分散性明显提高. 另外, 与Ru/ZrO₂催化剂(图4(a))的粒径分布范围(1~5.5 nm)相比, Ru-Pd/ZrO₂-0.2及Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的粒径分布更窄, 说明Pd、Pt不仅能抑制Ru纳米粒子的聚集, 还能使粒径更加均一.

图5为Ru/ZrO₂、Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂及Ru箔、Pt粉末标样归一化后的Ru K边及Pt L_{III}边XANES谱. 图5(a)表明, Ru/ZrO₂和Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂与Ru箔标样Ru K边的能量相近, 证明Ru为金属态. 图5(b)表明, Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂与Pt粉末标样Pt L_{III}边的能量相近, 证明Pt亦为金属态.

我们采用EXAFS对Ru/ZrO₂和Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的微观结构进行了表征. 图6(a)为这两个催化剂的Ru K边 $k^2\chi(k)$ 数据的傅里叶变换径向分布函数(RDF, 相移未校正), 以Ru箔标样作为参考. 径向分布峰的位置表示吸收原子和近邻原子间的距离. 对于Ru箔, 除了在2.36 Å处出现最强的第一近邻配位峰, 还在3.48和4.29 Å处出现第二和第三近邻配位峰. Ru/ZrO₂和Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂在1.88 Å处出现配位峰, 归属为Ru-B配位峰^[24], 仅在2.36 Å处出现Ru-Ru的第一近邻配位峰, 说明金属纳米粒子具有非晶态结构. 此外, Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂还在3.08 Å处出现配位峰, 归属为Ru-Pt配位^[17], 与UV-DRS谱中形成Ru-Pt合金的结果一致. 另一方面, 催化剂的径向分布峰明显弱于Ru箔, 表明催化剂上的Ru配位不饱和. 两个催化剂的Ru-Ru第一近邻配位峰的强度几乎相同, 表明Ru的粒径相近^[25], 与TEM结论一致.

图5 Ru/ZrO₂、Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂及Ru箔、Pt粉末标样归一化后的Ru K边 (a)及Pt L_{III}边 (b) XANES谱(网络版彩图)

Figure 5 Normalized Ru K-edge (a) and Pt L_{III}-edge (b) XANES spectra of the Ru/ZrO₂ and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalysts. The spectra of the Ru foil and Pt powder are included for reference (color online).

如图7(a)所示, 我们同样得到了Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的Pt L_{III}边 $k^2\chi(k)$ 数据的RDF, 并以Pt粉末标样作为参考. Pt粉末标样及Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂均在2.59 Å处出现Pt-Pt第一近邻配位峰, 但Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂上该配位峰的强度明显低于Pt粉末, 表明催化剂上Pt的配位数很低, 与Pt较低的修饰量一致.

表3为由EXAFS数据拟合得到的Ru/ZrO₂和Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的结构参数, 以Ru箔和Pt粉末标样作为参考. 从图6(b)和7(b)可见, 拟合的 $k^2\chi(k)$ 曲线与实验数据点吻合较好. 由表3可知, Ru/ZrO₂催化剂的

图6 (a) Ru/ZrO₂、Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂及Ru箔标样Ru K边 $k^2\chi(k)$ 数据的傅里叶变换径向分布函数(相移未校正); (b) Ru/ZrO₂、Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂及Ru箔标样Ru K边 $k^2\chi(k)$ 实验数据(○)及拟合曲线(—) (网络版彩图)

Figure 6 (a) The RDFs (not corrected for phase shift) after Fourier transformation of the Ru K-edge $k^2\chi(k)$ data and (b) experimental $k^2\chi(k)$ data (○) and fitted curves (—) of the Ru/ZrO₂ and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalysts, and the Ru foil (color online).

图 7 (a) Ru-Pt/ZrO₂-0.15 催化剂及 Pt 粉末标样 Pt L_{III} 边 $k^2\chi(k)$ 数据的傅里叶变换径向分布函数(相移未校正); (b) Ru-Pt/ZrO₂-0.15 催化剂及 Pt 粉末标样 Pt L_{III} 边 $k^2\chi(k)$ 实验数据(○)及拟合曲线(—) (网络版彩图)

Figure 7 (a) The RDFs (not corrected for phase shift) after Fourier transformation of the Pt L_{III}-edge $k^2\chi(k)$ data and (b) experimental $k^2\chi(k)$ data (○) and fitted curves (—) of the Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalyst and the Pt powder (color online).

表 3 Ru K 边及 Pt L_{III} 边 EXAFS 数据拟合得到的 Ru/ZrO₂、Ru-Pt/ZrO₂-0.15 催化剂及 Ru 箔、Pt 粉末标样的结构参数

Table 3 The structural parameters fitted from the Ru K-edge and the Pt L_{III}-edge EXAFS data of the Ru/ZrO₂ and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalysts, and the Ru foil and Pt powder standards

Sample	Edge	Pair	CN	R (Å)	$\Delta\sigma^2$ (10^{-3} Å ²)	ΔE_0 (eV)
Ru foil	Ru K	Ru-Ru	11.4±1.0	2.68±0.02	5.00	-3.8
Pt powder	Pt L _{III}	Pt-Pt	11.2±1.2	2.75±0.02	3.59	1.6
Ru-Pt/ZrO ₂ -0.15	Ru K	Ru-Ru	4.8±0.5	2.69±0.02	5.71	-3.2
		Ru-B	0.8±0.1	2.44±0.02	3.18	-0.9
		Ru-Pt	1.4±0.1	2.71±0.02	4.48	5.6
	Pt L _{III}	Pt-Pt	2.1±0.2	2.75±0.02	7.67	-8.4
		Pt-Ru	1.7±0.2	2.69±0.02	5.12	2.5
		Ru-B	0.9±0.1	2.42±0.02	1.95	9.2

Ru-Ru、Ru-B 配位层的配位数(CN)和配位距离(R)分别为 4.8 和 2.69 Å 及 0.8 和 2.44 Å。Ru/ZrO₂ 催化剂中 Ru 的配位数明显低于 Ru 箔, Ru-B 配位则由化学还原法制备的 Ru 纳米粒子中存在的少量 B 所致^[24]。向 Ru/ZrO₂ 催化剂引入 Pt 后, Ru-Ru 和 Ru-B 配位数和配位距离均没有明显改变, 但出现了 CN 和 R 分别为 1.4 和 2.71 Å 的 Ru-Pt 配位。对 Ru-Pt/ZrO₂-0.15 催化剂的 Pt L_{III} 边 EXAFS 数据进行拟合, 显示除了存在 CN 和 R 分别为 2.1 和 2.75 Å 的 Pt-Pt 配位(配位数显著低于 Pt 粉末), 还存在 CN 和 R 分别为 1.7 和 2.69 Å 的 Pt-Ru 配位。Ru-Pt/ZrO₂-0.15 催化剂的 Ru K 边及 Pt L_{III} 边 EXAFS 拟合数据中均出现 Ru-Pt 配位, 进一步证实了 Ru-Pt 合金的形成。

图 8 为 Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2 及 Ru-Pt/ZrO₂-0.15 催化剂的 DSC 谱。3 个催化剂分别在 192、244 及 209 °C 处出现放热峰。由于催化剂上的金属纳米粒子为非晶态, 因此上述放热峰可归因于金属纳米粒子的晶化。由该表征可知, Pd、Pt 的引入使催化剂的晶化温度分别提高了 52 和 17 °C, 说明 Pd、Pt 与 Ru 的合金化能提高催化剂的热稳定性, 且 Pd 对催化剂热稳定性的提高作用更为明显。

3.3 催化剂结构与苯部分加氢性能的关联

表 4 列出了 Ru/ZrO₂、Ru-Pd/ZrO₂-0.2 及 Ru-Pt/ZrO₂-0.15 催化剂在苯部分加氢反应中的初始活性、本征活性及初始选择性。Ru/ZrO₂ 催化剂的 r_0 最低, 为

图8 Ru/ZrO₂, Ru-Pd/ZrO₂-0.2和Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的DSC谱(网络版彩图)

Figure 8 DSC curves of the Ru/ZrO₂, Ru-Pd/ZrO₂-0.2, and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalysts (color online).

表4 催化剂的苯加氢活性和环己烯初始选择性

Table 4 The activity of benzene hydrogenation and the initial selectivity to cyclohexene over the catalysts

Catalyst	$r_0^a)$	TOF (s^{-1})	S_0 (%) ^{b)}
Ru/ZrO ₂	5.5	5.0	70
Ru-Pd/ZrO ₂ -0.2	9.2	4.4	76
Ru-Pt/ZrO ₂ -0.15	12.7	4.3	77

a) 初始反应速率, 单位为mmol/(min g_{cat}); b) 环己烯初始选择性

5.5 mmol/(min g_{cat}). 引入Pd或Pt后, r_0 均明显升高, 且Pt对 r_0 的提高更加显著, 与这3个催化剂分散度依次升高的顺序一致(表2). 根据 r_0 和分散度算得的催化剂上苯的TOF值亦列于表4, 可见TOF值的顺序为Ru/ZrO₂>Ru-Pd/ZrO₂-0.2≈Ru-Pt/ZrO₂-0.15. 从表3可知, Ru/ZrO₂催化剂经Pt修饰后, Ru的总配位数由5.6增加到6.9. 在多相催化中, 通常低配位数的活性位具有更高的活化反应物分子的能力^[26-28], 所以Ru/ZrO₂催化剂的本征活性

也更高.

另一方面, 从表4可知, Ru/ZrO₂催化剂的 S_0 最低, 为70%. 引入Pd或Pt后, 催化剂的 S_0 均有所提高, 分别提高至76%和77%. Ru-Pd/ZrO₂-0.2及Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂的 S_0 高于Schwab等^[29,30]报道的Ru/Al₂O₃和Ru/La₂O₃催化剂的 S_0 (分别约为60%和70%). Liu等^[6]发现在Ru/MgAl-LDH催化剂上引进的Cu会优先覆盖低配位Ru, 减少低配位Ru原子的暴露, 从而促进环己烯从Ru表面脱附, 使环己烯选择性提高. Yuan等^[31]通过密度泛函理论(DFT)计算了Ru(0001)表面和Ru-Zn/Ru(0001)表面上的环己烯加氢机理, 发现Zn不仅可以直接减少环己烯在Ru上的化学吸附位, 还可抑制环己烯在相邻Ru活性位上吸附. 另外, 仅当环己烯分子吸附在与Zn原子相邻的特定位置时, 才能发生加氢, 因此, Ru-Zn合金催化剂的环己烯选择性高于未修饰的Ru催化剂, 与Xia等^[32]之后的研究结果一致. 在上面的表征中, UV-DRS及EXAFS结果均表明, 在Ru-Pd/ZrO₂-0.2及Ru-Pt/ZrO₂-0.15催化剂表面形成了Ru-Pd及Ru-Pt合金. 该合金化作用减少了催化剂表面低配位的Ru原子, 从而不利于环己烯的吸附及加氢, 故提高了环己烯的选择性.

4 结论

在苯部分加氢反应中, Ru/ZrO₂催化剂上Pd、Pt的引入使本征活性有所降低, 但能够提高环己烯的选择性和得率. 多种表征结果表明, Pd、Pt与Ru在催化剂表面形成了合金, 而合金化提高了Ru的配位数, 减少了低配位的Ru原子, 这可能会对催化剂过高的吸附、加氢能力具有抑制作用, 从而提高环己烯的选择性.

参考文献

- Bo J, Wang JQ, Qiao MH, Yan SR, Li HX, Fan KN. *Acta Chim Sin*, 2007, 14: 1338–1342 (in Chinese) [卜娟, 王建强, 乔明华, 闫世润, 李和兴, 范康年. 化学学报, 2007, 14: 1338–1342]
- Wang JQ, Guo PJ, Qiao MH, Yan SR, Fan KN. *Acta Chim Sin*, 2004, 62: 1765–1770 (in Chinese) [王建强, 郭平均, 乔明华, 闫世润, 范康年. 化学学报, 2004, 62: 1765–1770]
- Zhang P, Wu T, Jiang T, Wang W, Liu H, Fan H, Zhang Z, Han B. *Green Chem*, 2013, 15: 152–159
- Pei Y, Zhou G, Luan N, Zong B, Qiao M, Tao FF. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 8140–8162
- Zhou GB, Tan XH, Dou RF, Pei Y, Fan KN, Qiao MH, Sun B, Zong BN. *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 121–130 (in Chinese) [周功兵, 谭晓荷, 窦晓飞, 裴燕, 范康年, 乔明华, 孙斌, 宗保宁. 中国科学: 化学, 2014, 44: 121–130]
- Liu J, Xu S, Bing W, Wang F, Li C, Wei M, Evans DG, Duan X. *ChemCatChem*, 2015, 7: 846–855

- 7 Sun HJ, Pan YJ, Jiang HB, Li SH, Zhang YX, Liu SC, Liu ZY. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 464-465: 1–9
- 8 Sun H, Jiang H, Li S, Wang H, Pan Y, Dong Y, Liu S, Liu Z. *Chin J Catal*, 2013, 34: 684–694
- 9 Sun HJ, Dong YY, Li SH, Jiang HB, Zhang Y, Liu ZY, Liu SC. *J Mol Catal A-Chem*, 2013, 368-369: 119–124
- 10 Liu JL, Zhu LJ, Pei Y, Zhuang JH, Li H, Li HX, Qiao MH, Fan KN. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 353: 282–287
- 11 Wang W, Liu H, Ding G, Zhang P, Wu T, Jiang T, Han B. *ChemCatChem*, 2012, 4: 1836–1843
- 12 Córdoba G, Fierro JLG, López-Gaona A, Martín N, Viniegra M. *J Mol Catal A-Chem*, 1995, 96: 155–161
- 13 Eliche-Quesada D, Mérida-Robles JM, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 65: 118–126
- 14 Breen J, Burch R, Griffin K, Hardacre C, Hayes M, Huang X, O'Brien S. *J Catal*, 2005, 236: 270–281
- 15 González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz MA, Marc JL, Botas JA, González-Marcos MP, Blanchard G. *Appl Catal B-Environ*, 2000, 25: 19–29
- 16 Zhou G, Dou R, Bi H, Xie S, Pei Y, Fan K, Qiao M, Sun B, Zong B. *J Catal*, 2015, 332: 119–126
- 17 Hwang BJ, Sarma LS, Chen JM, Chen CH, Shih SC, Wang GR, Liu DG, Lee JF, Tang MT. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 11140–11145
- 18 Zabinsky SI, Rehr JJ, Ankudinov A, Albers RC, Eller MJ. *Phys Rev B*, 1995, 52: 2995–3009
- 19 Nashner MS, Frenkel AI, Adler DL, Shapley JR, Nuzzo RG. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 7760–7771
- 20 Wang J, Wang Y, Xie S, Qiao M, Li H, Fan K. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 272: 29–36
- 21 Bianchini C, Dal Santo V, Meli A, Moneti S, Moreno M, Oberhauser W, Psaro R, Sordelli L, Vizza F. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 2636–2639
- 22 Liu SH, Jaenicke S, Chuah GK. *J Catal*, 2002, 206: 321–330
- 23 Wu Z, Zhang M, Zhao Z, Li W, Tao K. *J Catal*, 2008, 256: 323–330
- 24 Zhou G, Pei Y, Jiang Z, Fan K, Qiao M, Sun B, Zong B. *J Catal*, 2014, 311: 393–403
- 25 Karim AM, Prasad V, Mpourmpakis G, Lonergan WW, Frenkel AI, Chen JG, Vlachos DG. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12230–12239
- 26 Nørskov JK, Bligaard T, Hvolbaek B, Abild-Pedersen F, Chorkendorff I, Christensen CH. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2163–2171
- 27 Corma A, Boronat M, González S, Illas F. *Chem Commun*, 2007, 376: 3371–3373
- 28 Herzing AA, Kiely CJ, Carley AF, Landon P, Hutchings GJ. *Science*, 2008, 321: 1331–1335
- 29 Schwab F, Lucas M, Claus P. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10453–10456
- 30 Schwab F, Lucas M, Claus P. *Green Chem*, 2013, 15: 646–649
- 31 Yuan PQ, Wang BQ, Ma YM, He HM, Cheng ZM, Yuan WK. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 301: 140–145
- 32 Xia Y, Fan C, Zhou ZL, Zhu YA, Zhou XG. *J Mol Catal A-Chem*, 2013, 370: 44–49

Modification effect of Pd and Pt on Ru/ZrO₂ catalyst for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene

Gongbing Zhou^{1,2}, Jianliang Liu², Jing Tian², Yan Pei², Kangnian Fan², Minghua Qiao^{2*}, Bin Sun³, Baoning Zong^{3*}

1 Key Laboratory of Green Synthesis and Applications, Chongqing Key Laboratory of Inorganic Functional Materials, College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

2 Department of Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China

3 State Key Laboratory of Catalytic Materials and Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China

**Corresponding authors (email: mhqiao@fudan.edu.cn; zongbn.ripp@sinopec.com)*

Abstract: We report the modification effects of Pd and Pt on the partial hydrogenation of benzene to cyclohexene over the Ru/ZrO₂ catalyst. The Ru/ZrO₂, Ru-Pd/ZrO₂ and Ru-Pt/ZrO₂ catalysts were prepared by the wetness impregnation-chemical reduction method at room temperature. The catalysts were characterized by N₂ physisorption, H₂ chemisorption, powder X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray absorption spectroscopy (XAS), and differential scanning calorimetry (DSC). It was identified that the Ru-Pd and Ru-Pt alloys were formed on the Ru-Pd/ZrO₂ and Ru-Pt/ZrO₂ catalysts, which improved the coordination number of Ru. In the partial hydrogenation of benzene to cyclohexene, while the modification of the Ru/ZrO₂ catalyst with Pd or Pt decreased the turnover frequency (TOF) of benzene, the initial selectivity (*S*₀) to cyclohexene was improved. The Ru-Pd/ZrO₂-0.2 and Ru-Pt/ZrO₂-0.15 catalysts with the optimal Pd/Ru and Pt/Ru molar ratios of 0.2 and 0.15 exhibited similar *S*₀ and the yield of cyclohexene of about 77% and 44%, respectively. On the basis of the characterization results, the modification effects of Pd and Pt on the activity and selectivity of the Ru/ZrO₂ catalyst were discussed.

Keywords: Pd, Pt, Ru, benzene hydrogenation, cyclohexene

doi: [10.1360/N032017-00163](https://doi.org/10.1360/N032017-00163)