



苯选择加氢 制环己烯催化技术

刘仲毅 刘寿长 李中军 著 ■



科学出版社

苯选择加氢制环己烯催化技术

刘仲毅 刘寿长 李中军 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

苯选择加氢制环己烯及其下游产品环己酮、己二酸、己内酰胺、尼龙 6 和尼龙 66 等大宗化学品以及医药、农药、香精香料等高附加值精细化学品, 资源节约、环境友好, 在国民经济发展中具有重要作用。

本书介绍了苯选择加氢制环己烯及其下游产品催化技术, 综述了国内外苯选择加氢催化技术发展历史与现状, 总结了我国在该技术领域研究进展。本书主要内容为, 苯选择加氢热力学、多相催化动力学、催化机理和科学本质; 苯选择加氢制环己烯催化剂、催化剂活性选择性调变、催化剂失活与再生研究; 苯选择加氢制环己烯及其下游产品催化工艺、关键设备和成套装置。

本书给出了大量实验数据、分析表征图谱和重要参考文献, 可为高等院校和科研单位相关专业人员, 高年级本科生、硕士和博士研究生从事科学研究, 以及为相关企业工程技术和管理人员从事工业化生产提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

苯选择加氢制环己烯催化技术/刘仲毅, 刘寿长, 李中军著. —北京: 科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051517-9

I. ①苯… II. ①刘…②刘…③李… III. ①环己烯—催化—研究 IV. ①O624.12②O643.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 324072 号

责任编辑: 贾 超 杨新政 / 责任校对: 张小霞
责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 东方人华平面设计部

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2017 年 1 月第一次印刷 印张: 18 1/4

字数: 350 000

定价: 118.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

1990 年以来,我国开展了苯选择加氢催化剂及相关基础理论和应用研究,解决了我国苯选择加氢制环己烯催化技术面临的关键问题。2010 年以后,我国成为世界上第二个实现苯选择加氢制环己烯催化技术工业化并拥有完全自主知识产权的国家。

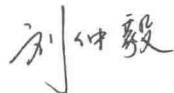
本书介绍了苯选择加氢制环己烯及其下游产品催化技术,国外苯选择加氢催化技术发展历史与现状,国内在该技术领域所开展的创新性工作。苯选择加氢制环己烯是一个复杂的多相催化体系,由实验室研究到工业化涉及催化剂、催化工艺、关键设备和成套装置。系统总结该领域的研究工作,探讨苯选择加氢的多相催化机理及环己烯高选择性和高收率的科学本质,不仅具有重要的学术价值,而且对该领域的技术进步及开拓新的研究领域具有借鉴意义。

本书以实验数据、分析表征为依据,以文献为参考,揭示了实验现象背后的客观规律、反应机理和科学本质,并用于指导工业化生产。不断改进催化剂,提高了环己烯选择性和收率,实现了资源节约和环境友好。本书对于同行专家和专业技术人员,具有一定的参考价值。

本书作者分工如下:刘仲毅编写第 1 章、第 2 章、第 7 章、第 10 章,并担任主编;刘寿长编写第 3~6 章,并担任副主编;李中军编写第 8~9 章;刘仲毅、刘寿长负责全书的统筹和主审工作。

本书研究得到了科学技术部、国家自然科学基金委员会的资助,研究生们付出了辛勤劳动,合作企业及工程技术人员做出了重要贡献,在此一并给予衷心感谢!

由于水平所限,书中错误之处在所难免,敬请同行专家学者和广大读者批评指正,不胜感谢!



2016 年 10 月于郑州大学

目 录

第 1 章 苯选择加氢制环己烯催化技术	1
1.1 苯选择加氢制环己烯及其下游产品	1
1.2 国外苯选择加氢催化技术发展历史与现状	5
1.3 国内苯选择加氢催化技术领域研究及进展	10
1.4 世界各国苯选择加氢催化剂主要技术指标	17
参考文献	20
第 2 章 苯选择加氢热力学、多相催化动力学、催化机理和科学本质	27
2.1 苯选择加氢热力学	27
2.1.1 热力学数据	27
2.1.2 温度的影响	28
2.1.3 压力的影响	28
2.1.4 惰性气体的影响	29
2.2 苯选择加氢多相催化动力学	29
2.2.1 宏观反应动力学	29
2.2.2 多相催化动力学方程	33
2.2.3 表观活化能 E_a	35
2.2.4 环己烯选择性和收率	36
2.2.5 微观反应动力学	38
2.3 苯选择加氢制环己烯多相催化机理和科学本质	41
2.3.1 多相催化机理	41
2.3.2 环己烯高选择性和收率的科学本质	43
参考文献	46
第 3 章 苯选择加氢制环己烯第一代催化剂 ——Ru-M-B/ZrO ₂ (M=Fe, La)非晶态合金体系	48
3.1 Ru-M-B/ZrO ₂ 非晶态合金催化剂制备与表征	48
3.2 Ru-M-B/ZrO ₂ 非晶态合金催化剂中各组分的作用	52
3.2.1 Ru-Fe-B/ZrO ₂ 非晶态合金中 B 的作用	52
3.2.2 Ru-M-B/ZrO ₂ 非晶态合金中 M 的作用	53
3.2.3 Ru-M-B/ZrO ₂ 非晶态合金中 ZrO ₂ 的作用	54

3.3 Ru-M-B/ZrO ₂ 非晶态合金催化剂操作条件	54
3.3.1 温度的影响	54
3.3.2 氢压的影响	54
3.3.3 搅拌速率的影响	55
3.3.4 添加剂的影响	55
3.4 Ru-M-B/ZrO ₂ 非晶态合金催化剂中试研究	57
3.4.1 间歇中试	57
3.4.2 连续中试	57
参考文献	60

第4章 苯选择加氢制环己烯第二代催化剂

——Ru-Zn-Na₂SiO₃-PEG-10000

4.1 Na ₂ SiO ₃ 对 Ru-Zn 催化剂性能影响	63
4.1.1 修饰前 Ru-Zn 催化剂活性与选择性	64
4.1.2 用纯水对催化剂洗涤	65
4.1.3 在反应浆液中加入 NaOH 和 Na ₂ SiO ₃	68
4.2 PEG-10000 对 Ru-Zn 催化剂性能影响	70
4.2.1 醇类添加剂	70
4.2.2 胺类添加剂	77
4.3 苯选择加氢第二代 Ru-Zn-Na ₂ SiO ₃ -PEG-10000 催化体系	82
4.3.1 Na ₂ SiO ₃ -PEG-10000 对 Ru-Zn 催化剂修饰机理	82
4.3.2 Ru-Zn-Na ₂ SiO ₃ -PEG-10000 催化体系主要性能指标	83
参考文献	86

第5章 苯选择加氢制环己烯第三代催化剂

——Ru-M (Zn、Mn、Fe、La、Ce) 纳米双金属体系

5.1 过渡元素和稀土元素对 Ru 基催化剂性能影响	88
5.1.1 Ru-M (过渡元素) 催化剂制备与表征	88
5.1.2 Ru-M (过渡元素) 催化剂活性和选择性	95
5.1.3 Ru-M (稀土元素) 催化剂制备与表征	98
5.1.4 Ru-M (稀土元素) 催化剂活性和选择性	101
5.2 苯选择加氢第三代催化剂	
——Ru-M (Zn、Mn、Fe、La、Ce) 纳米双金属体系	104
5.2.1 纳米 Ru-Zn 催化剂	104
5.2.2 纳米 Ru-Mn 催化剂	113
5.2.3 纳米 Ru-Fe 催化剂	119

5.2.4 纳米 Ru-La 催化剂	123
5.2.5 纳米 Ru-Ce 催化剂	129
5.3 第三代催化剂主要技术指标	134
参考文献	140
第 6 章 苯选择加氢制环己烯第四代催化剂	
——Ru-Zn@BZSS 核壳式催化剂	143
6.1 Zn 前体对 Ru-Zn 催化剂性能影响	143
6.1.1 Zn 前体的影响	143
6.1.2 不同 Zn 前体制备的 Ru-Zn 催化剂表征	153
6.2 Zn 含量对 Ru-Zn 催化剂性能影响	159
6.2.1 Zn 含量的影响	159
6.2.2 Ru-Zn 催化剂表征	161
6.3 第四代 Ru-Zn@BZSS 催化剂开发研究	166
6.3.1 Ru-Zn@BZSS 催化剂制备	166
6.3.2 Ru-Zn 催化剂还原	167
6.3.3 催化剂活性选择性评价	168
6.3.4 催化剂表征	173
6.3.5 表面修饰和反应机理	176
6.4 第四代催化剂的工业应用	176
6.4.1 器壁杂质离子的影响	176
6.4.2 Zn 助剂前体	178
6.4.3 催化剂中 Zn 含量和表面上 BZSS 吸附量	181
6.4.4 工业制备参数优化	182
6.4.5 催化剂工业制备	187
6.4.6 工业催化剂表征	187
参考文献	191
第 7 章 苯选择加氢催化剂活性选择性调变	192
7.1 苯选择加氢催化剂活性选择性调变方法	192
7.1.1 调变方法	192
7.1.2 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的调变作用	196
7.1.3 NaOH 的调变作用	199
7.1.4 碱式盐的调变作用	200
7.1.5 催化剂预处理与碱式盐调变效果比较	202
7.1.6 工业催化剂调变实例	203
7.1.7 H_2SO_4 的调变作用	206

7.2 苯选择加氢催化剂活性选择性调变机理	210
7.2.1 催化剂结构和织构性质	210
7.2.2 催化剂的 SEM-EDX、XPS 和 ICP-AES 分析	213
参考文献	217
第 8 章 苯选择加氢催化剂失活与再生	218
8.1 苯选择加氢催化剂失活研究	218
8.1.1 积碳引起的 Ru 催化剂失活	218
8.1.2 硫酸锌等盐类过量吸附	219
8.1.3 反应釜器壁上 Fe、Cr、Ni 的腐蚀	220
8.1.4 其他因素引起的催化剂失活	221
8.1.5 硫化物引起的催化剂失活	222
8.1.6 氮化物引起的催化剂失活	222
8.2 催化剂失活与再生中试研究	222
8.3 工业催化剂失活与再生研究	228
8.3.1 工业催化剂异常失活	228
8.3.2 硫中毒催化剂再生	230
8.3.3 DMAC 引起失活的催化剂再生	230
参考文献	232
第 9 章 苯选择加氢催化工艺和关键设备	233
9.1 苯选择加氢催化工艺和关键设备	233
9.1.1 液相法苯选择加氢关键设备和工艺流程	233
9.1.2 操作方案和运转效果	236
9.2 催化剂制备关键设备和工艺流程	237
9.2.1 关键设备和工艺流程	237
9.2.2 催化剂制备和主要技术指标	239
9.2.3 改进后的关键设备和工艺流程	243
9.2.4 改进后催化剂主要技术指标	244
9.3 苯选择加氢制环己烯催化剂制备技术	245
9.3.1 单层分散型苯选择加氢制环己烯催化剂及其制备方法	245
9.3.2 一种含纳米 Ru 催化剂和碱式硫酸锌盐的催化体系及其催化苯选择加氢制环己烯方法	249
9.3.3 苯选择加氢制环己烯催化剂, 其制备方法及调变方法和再生方法	251
9.3.4 苯选择加氢制环己烯催化剂及其制造方法	251
9.3.5 苯选择加氢制环己烯 Ru-Y@Ni 催化剂制备方法及其应用	251
9.3.6 一种苯选择加氢制环己烯的负载型催化剂及其制备方法	253

9.3.7 精脱除苯中硫化物的吸附剂及其制备方法和应用	254
9.3.8 一种苯选择加氢制环己烯用催化剂及其制备方法、使用方法	256
9.3.9 一种苯选择加氢制环己烯用 Ru-Zn 催化剂的活性选择性的调变方法	257
9.3.10 一种苯选择加氢制环己烯用催化剂的生产系统及制备方法	258
9.3.11 一种苯选择加氢制环己烯用 Ru-Zn 催化剂的原位再生方法	258
参考文献	258
第 10 章 苯选择加氢制环己烯及其下游产品成套装置	260
10.1 苯选择加氢制环己烯生产环己酮技术	260
10.2 苯选择加氢制环己烯及其下游产品成套装置	263
10.2.1 一种苯选择性加氢装置	263
10.2.2 一种苯选择性加氢制备环己烯反应装置及工艺	265
10.2.3 一种可回收催化剂的苯部分加氢工艺方法	267
10.2.4 一种气-液-液-固反应装置	268
10.2.5 一种以高纯苯为原料生产环己烯的方法	270
10.2.6 一种连续生产环己烯的方法	273
10.2.7 一种以高纯苯为原料生产己内酰胺的方法	275
10.2.8 一种高收率的环己酮生产方法	277
参考文献	279
索引	280

第 1 章 苯选择加氢制环己烯催化技术

以石化和煤化企业丰富的苯为原料，选择性加氢生产环己烯及其下游产品环己酮、己二酸、己内酰胺、尼龙 6 和尼龙 66 等大宗化学品以及医药、农药、香精香料等高附加值精细化学品，在国民经济发展中具有重要作用。与传统的苯完全加氢制环己烷技术路线相比，苯选择加氢制环己烯路线生产安全、资源节约、环境友好，具有巨大的经济效益和良好的社会效益。

在历史上很长一段时间，苯选择加氢制环己烯只是人们的梦想，特别是在工业上被认为是非常困难的。20 世纪 60~90 年代，美国、英国、德国、日本等进行了广泛研究。1989 年，日本率先实现了工业化，并于 1995 年和 2005 年两次技术转让给我国，但垄断了催化剂制备技术。

20 世纪 90 年代后，荷兰、德国、意大利、印度、瑞士、西班牙、巴西和中国等，相继开展了研究工作。2010 年，我国实现了整体技术工业化，打破了国外垄断，成为世界上第二个实现该项技术工业化并拥有完全自主知识产权的国家。

本章介绍了苯选择加氢制环己烯及其下游产品催化技术、国外苯选择加氢催化技术发展历史与现状、国内苯选择加氢催化技术领域研究及进展，以及世界各国苯选择加氢催化剂主要技术指标。

1.1 苯选择加氢制环己烯及其下游产品

苯选择加氢制环己烯及其下游产品催化技术，简称苯选择加氢技术，包括催化剂和苯选择加氢制环己烯及其下游产品催化工艺、关键设备和成套装置等。它以石化和煤化企业丰富的苯为原料，在催化剂作用下借助于催化工艺、关键设备和成套装置，选择性加氢生产环己烯及其下游产品。苯选择加氢，又称苯部分加氢或苯不完全加氢，是将苯环中两个双键加氢，保留一个双键生成环己烯。环己烯下游产品涉及一个庞大的产业链：环己烯具有活泼的双键，可以直接水合制环己醇；环己醇直接脱水制环己酮、直接氧化制己二酸；环己酮氨肟化、重排制己内酰胺；己内酰胺聚合制尼龙 6；己二酸和己二胺聚合制尼龙 66；己二酸和二元醇聚合制各种聚酯等；环己烯还被广泛用于生产医药、农药、香精香料等各种高附加值精细化学品。上述产品具有广阔的市场前景。

图 1.1 给出了苯选择加氢制环己烯及其下游产品在我国已经开发应用的领域。

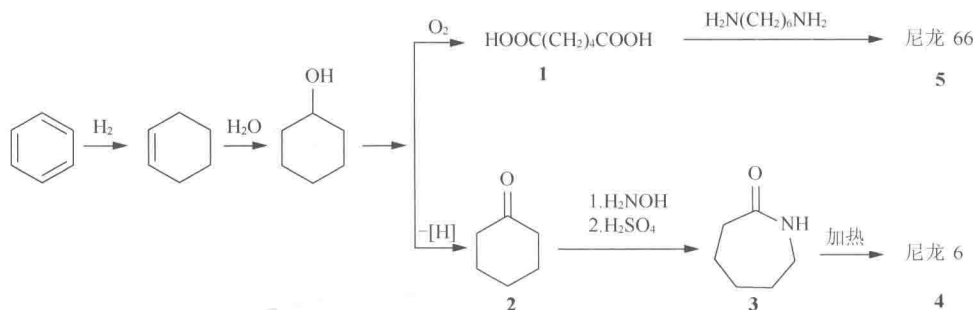


图 1.1 苯选择加氢制环己烯及其下游产品在我国已经开发应用的领域

由图 1.1 可以看出, 苯选择加氢制环己烯主要被用于生产己二酸 (1)、环己酮 (2)、己内酰胺 (3)、尼龙 6 (4) 和尼龙 66 (5) 等大宗化学品。

图 1.2 给出了国外已经开发应用的环己烯及其他下游产品^[1]。

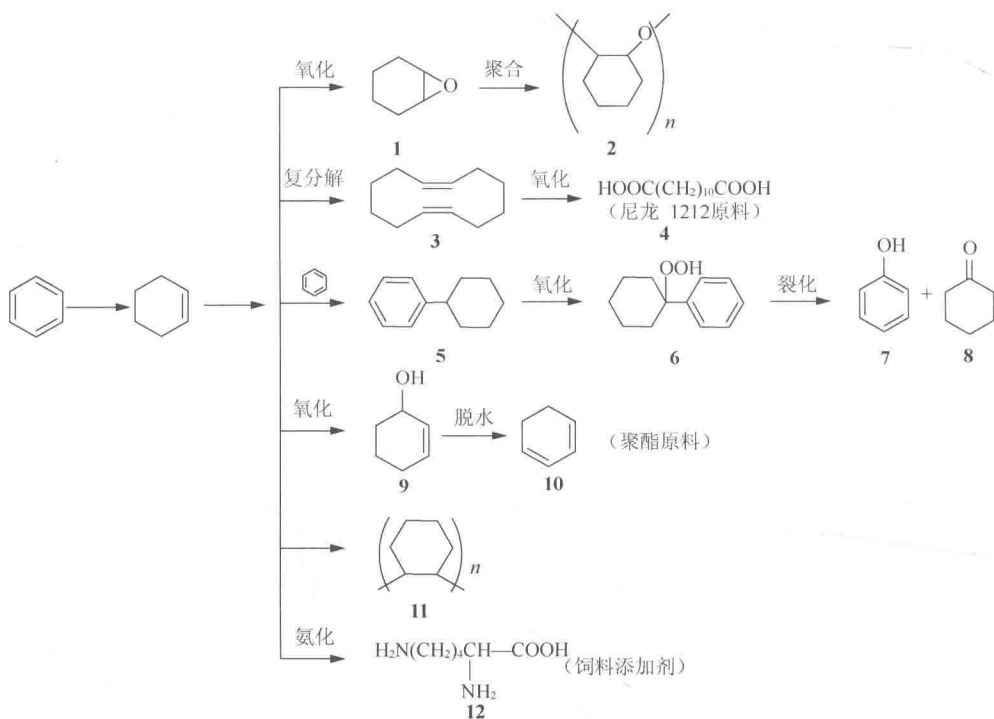


图 1.2 国外已经开发应用的环己烯及其他下游产品

由图 1.2 可以看出: 环己烯还可以氧化制环氧环己烷 (1), 一种医药、农药和高聚物 (2) 中间体; 环己烯可以经烯烃复分解反应生成环十二碳双烯 (3), 再经氧化生成十二碳二酸 (4), 一种合成工程塑料尼龙 1212 的单体; 环己烯和苯可以生成环己基苯 (5)、氧化生成环己基苯过氧化氢 (6)、分解同时得到苯酚 (7)

和环己酮(8)两种产品;环己烯还可以氧化生成环己烯醇(9)、脱水得到聚酯原料环己二烯(10);环己烯可以作为一种新型高聚物(11)的原料;环己烯还可以制备 L-赖氨酸(12),一种 α -氨基酸类饲料添加剂。另外,环己烯还可以用于生产香料灵猫酮、橡胶抗老剂二苯酚环己烷、水果防霉剂苯基苯酚等^[2]。目前,上述产品的开发在我国几乎还属空白,而其中任何一种开发成功投放市场,都会为我国中小企业发展提供技术和产品支撑,形成新的经济增长点。

早期环己烯生产采用环己醇脱水法、卤代环己烷脱卤代烃法和 Birch 还原法。而这些方法工艺复杂、能耗大、产率低、成本高,只能用于生产少量环己烯,环己烯也仅用于生产少量高附加值精细化学品。据报道,2010 年我国环己烯年需求量超过 70 万 t,而当时年产量还不足 3 万 t,市场供求矛盾十分突出^[3],因而限制了环己烯下游产品在我国的开发利用。苯选择加氢制环己烯催化技术开发成功,突破了制约我国环己烯下游产品开发的技术瓶颈,为下游产品开发应用奠定了基础。

苯选择加氢制环己烯可以追溯到 100 多年以前。早在 1901 年,人们就知道苯加氢可以制环己烯,但由于苯比较稳定,很容易加氢生成环己烷,所以由苯选择加氢制环己烯在当时只是人们的梦想^[4]。直到 1972 年,杜邦公司 Drinkard 利用三氯化钌作为催化剂前体和碱性水溶液以及添加剂,在 177℃、7.0 MPa 条件下,获得环己烯最高收率超过 30%,才取得了突破性进展。随后一些化学公司基于杜邦模式申报了大量发明专利。一些学者,特别是 Odenbrand 对苯选择加氢催化体系作了很好的描述。20 世纪 70 年代,日本一些化学工业公司(Mitsubishi, Toray, Sumitomo 和 Mitsui)利用各种载体广泛开展了负载型 Ru 催化剂研究,提高了环己烯选择性和收率。旭化成公司(Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)对苯选择加氢催化体系进行了几项技术创新,在 80 年代末实现了工业化。2010 年,我国依靠自主创新,成为继日本之后世界上第二个实现该项技术工业化并拥有完全自主知识产权的国家,逐步取代传统的苯完全加氢技术。

图 1.3 给出了苯完全加氢和苯选择加氢生产环己酮两条路线的对比。

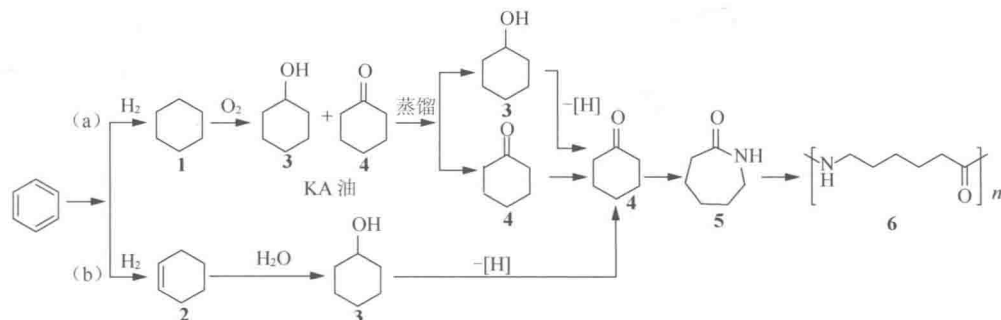


图 1.3 苯完全加氢和苯选择加氢生产环己酮两条路线对比

图 1.3 中，在传统的苯完全加氢路线（a）中，苯首先在雷尼镍催化剂上完全加氢生成环己烷（1），然后环己烷空气氧化生成环己醇（3）和环己酮（4）的混合物（KA 油）。KA 油在碱性条件下分解，经废碱分离、精馏得到环己醇（3）。环己醇脱氢、精制得到环己酮（4），或 KA 油硝酸氧化制己二酸。其中环己烷氧化属于自由基反应，即使在抑制剂存在下，仍存在严重安全隐患，国内外重大安全事故时有发生，因而环己烷单程转化率只能控制在 3%~5%。该路线整体工艺流程长、步骤多、能耗大、收率低，同时产生大量废水和废气，碳原子利用率在 85%左右，造成严重的资源浪费和环境污染。

在苯选择加氢路线（b）中，苯选择加氢生成环己烯（2），避免了环己烷氧化步骤，从根本上杜绝了安全隐患，且副产物环己烷又可充分利用。环己烯直接水合生成环己醇（3）、环己醇直接脱水生成环己酮（4），极大缩短了以苯为原料生产下游产品环己酮（4）、己内酰胺（5）、尼龙 6（6）以及尼龙 66 等的技术路线。碳原子利用率 100%，且少耗三分之一的氢，资源节约、环境友好，因而是对传统的苯完全加氢技术进行的重大技术创新。

表 1.1 给出了 6 万 t/a 环己酮两条路线原材料消耗及污染物排放比较。

表 1.1 6 万 t/a 环己酮两条路线原材料消耗及污染物排放比较

序号	条目（单位）		苯完全加氢法（传统工艺）			苯选择加氢法（新工艺）		
			单耗/t	时间/h	年耗/8000h	单耗/t	时间/h	年耗/8000h
1	原料	纯苯/t	1.02	7.65	61 200	0.962	7.215	57 720
2		氢气/Nm ³	1000	7500	6×10 ⁷	680	5100	4.08×10 ⁷
3	产品	环己酮/t	0.98	7.5	6×10 ⁴	1.005	7.5	6×10 ⁴
4		环己烷/t	—	—	—	0.215	1.6	1.28×10 ⁴
5	能耗	水/t	25.2	189	1.51×10 ⁶	14.9	112	8.96×10 ⁵
6		电/(kW·h)	562	4215	3.37×10 ⁷	280	2100	1.68×10 ⁷
7		蒸汽/t	4.2	31.5	2.52×10 ⁵	5.8	43.5	3.48×10 ⁵
8	三废	废水/t	2.96	22.2	1.78×10 ⁵	0.43	3.24	2.59×10 ⁴
9		废气/Nm ³	11 783	88 370	7.07×10 ⁸	1 680	12 600	1.01×10 ⁸
10		废渣/kg	0.44	3.31	26 480	0.2	1.5	12 000
11	水利用率/%		75.3%			96.2%		

由表 1.1 对比可以看出：传统的苯完全加氢路线，苯利用率 76.5%，水利用率 75.3%；而苯选择加氢路线，苯利用率（包括环己烷）100%，水利用率 96.2%。苯选择加氢仅是苯完全加氢路线氢耗的 68%、水耗的 59%、电耗的 50%、废水排放量的 15%、废气排放量的 14%、废渣排放量的 45%，每吨产品综合成本可降低 1000~1500 元。

以目前我国普遍采用的 10 万 t/a 苯选择加氢制环己烯生产环己酮装置为例，与传统的苯完全加氢技术路线相比，每套装置每年可节约 0.83 万 t 苯，同时多产

出 2.14 万 t 环己烷, 节水 103 万 t, 节电 $2.82 \times 10^7 \text{ kW} \cdot \text{h}$, 少排放废水 25.3 万 t、废气 $1.01 \times 10^9 \text{ Nm}^3$ 、废渣 2.4 万 t, 综合成本可节约 1 亿~1.5 亿元。

因此苯选择加氢催化技术的推广应用, 不但具有较高的经济效益, 而且在实现安全生产、保护自然资源与生态环境、消除公害污染、改善劳动条件等方面具有良好社会效益。

1.2 国外苯选择加氢催化技术发展历史与现状

1934 年, Horiuti 和 Polanyi 提出了苯分步加氢机理, 即苯加氢经由环己二烯、环己烯转变为环己烷^[5]。

1957 年, Anderson 第一次利用 Ni 膜催化苯加氢检测到环己烯^[6]。由于环己二烯非常活泼, 一旦生成便转变为环己烯, 因此人们在苯加氢产物中从未检测到环己二烯, 只有在苯气相脱氢反应中才能检测到。之后一些学者陆续报道了使用钌催化剂在低苯转化率下环己烯作为中间产物的存在。Horiuti-Polanyi 机理逐渐为人们所普遍接受。虽然环己烯选择性和收率都不高, 但为苯选择加氢制备环己烯提供了可能性, 因而引起了企业界和学术界的广泛兴趣。

1963 年, Hartog 等利用钌黑催化剂, 常温常压下在 50% 的脂肪醇水溶液中液相加氢, 环己烯收率 2%。苯选择加氢制环己烯开始取得实质性进展^[7-9]。

1972 年, 杜邦公司 Drinkard 等, 在 450 K、7 MPa 氢压下, 利用不锈钢高压釜, 以三氯化钌作为催化剂前体, 反应体系中包含苯和碱性水溶液, 氯化锌、氯化钛和羰基钴添加剂, 以及从不锈钢器壁上腐蚀下来的铁、镍和铬离子等, 环己烯最高收率达到 30%, 取得了突破性进展^[10,11]。

1974~1975 年, 菲利普斯石油公司 Johnson 和 Nowack 利用负载型钌催化剂, 在弱酸性水溶液中研究了苯选择加氢制环己烯反应。他们认为, 从不锈钢反应釜器壁上腐蚀下来的铁、镍和铬离子是提高环己烯选择性的原因之一^[12-14]。

1975~1977 年, 日本石油和化学公司 (Mitsubishi Chem. Ind., Toray Ind., Sumitomo Chem. Co., Mitsui Petrochem. Ind.) 研究了多种载体, 从通常的三氧化二铝、二氧化硅到其他氧化物和氢氧化物、各种沸石、稀土氧化物和氢氧化物以及不溶性盐类等, 同时在反应体系中加入了盐类添加剂, 提高了环己烯选择性和收率^[15-23]。

1980~1983 年, Odenbrand 等采用带搅拌的不锈钢高压釜, 研究了在 Ru 催化剂上苯选择加氢制环己烯。他们对催化剂、反应体系和反应机制作了很好的描述: 通过原位还原钌的氢氧化物 (将氢氧化钠加入到三氯化钌溶液中) 得到直径为 3~30 μm 的 Ru 粒子。Ru 催化剂和氢气被分散在苯和水形成的乳浊液中。Ru 粒子被分散在水相, 苯被分散成 0.05~0.12 mm 的油滴, 氢被分散成 0.1~0.8 mm

的气泡。他们认为,氢的传质限制至少是环己烯高收率的原因之一。假定苯加氢经由两条独立的路线,苯分步加氢经由环己烯生成环己烷和苯一步直接加氢生成环己烷,那些能使钌部分中毒的金属可以特别地堵塞使苯一步直接加氢生成环己烷的活性中心,有利于提高环己烯选择性。他们同样认为从器壁上腐蚀下来的铁、铬和镍离子是环己烯高选择性的原因之一^[24-27]。

1984~1987年, Niwa 等采用“化学混合法”制备了一种不需要任何添加剂或助剂的 Ru 催化剂,声称其催化性能可与许多负载型 Ru 催化剂在含有添加剂的情况下相当。化学混合法又称溶胶-凝胶法,他们采用三氯化钌的乙醇络合物和四乙氧基硅烷或三仲丁氧基铝作前体,得到了 Ru 微晶非常小 ($d < 20 \text{ \AA}$) 的负载型 Ru/SiO₂ 或 Ru/Al₂O₃ 催化剂,比表面积高达 850 m²/g,并且具有微孔结构 ($d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$)。他们认为,催化剂中 Ru 和 Si 或 Al 组分以分子状态混合, Ru 的高分散度以及 Ru/载体之间的强相互作用,是环己烯高收率的主要原因^[28-30]。

苯选择加氢制环己烯在工业上一直被认为非常困难。1985~1990年,日本旭化成公司发展了一种高选择性苯选择加氢催化技术,进行了几项技术创新,包括采用非原位方法制备由特殊 Ru 粒子组成的催化剂,平均微晶尺寸 20 nm 或更小;在反应体系中加入至少一种 Zn 的强酸盐如 ZnSO₄·7H₂O,水溶液 pH 在 4~6.5 之间;加入一种分散剂阻止催化剂粒子的聚结和在器壁上黏附,分散剂可以是一种或几种 0.005~10 μm 的 Zr、Hf、Ti、Nb、Cr、Fe、Co、Al、Ga 和 Si 的氧化物、氢氧化物或水合氧化物粉末等。反应浆液包含气(氢)、油、水、固(催化剂)四相,是一个非常复杂的多相催化体系。反应在水相进行,反应物和产物通过溶解、扩散、萃取在不同相间迁移,扩散控制在提高环己烯选择性中起着至关重要的作用。Zn 化合物可以稳定中间产物环己烯,抑制其吸附和继续加氢生成环己烷。1988年,旭化成在水岛建立了 6 万 t/a 苯选择加氢制环己烯生产环己酮装置,1989 年投入运营,在世界上率先实现了苯选择加氢制环己烯及其下游产品工业化^[31-34]。

20 世纪 90 年代以前,苯选择加氢制环己烯催化技术绝大部分以专利形式存在于文献中。特别是工业化的成功,催化剂制备关键技术处于保密和封锁状态。90 年代以后,世界上不少国家开展了相关研究工作,其中具有代表性的有荷兰、德国、意大利、印度、瑞士、西班牙、巴西和中国等。

1992~1993 年,荷兰 Struijk 等在 423 K、5 MPa 氢压下,采用带搅拌的间歇式不锈钢高压釜、Ru 催化剂和含有硫酸锌水溶液的催化体系研究了苯选择加氢制环己烯,包括催化剂制备、表征以及过程参数如温度、氢压、搅拌速率、催化剂用量、Ru 微晶尺寸、盐类添加剂、浆液 pH,以及水/苯体积比等因素对环己烯选择性和收率的影响,得到了一些重要结论:

催化剂的亲水性极其重要,扩散控制是环己烯高选择性和收率的主要原因。由于亲水性催化剂被一层滞水膜包围,通过滞水层控制的氢的扩散有两个重要作用:一是显著降低了苯分步加氢各基元步骤反应速率,而由环己烯到环己烷加氢

速率的降低直接导致了环己烯选择性的增加；二是环己烯的孔内扩散和进一步加氢生成环己烷的反应被抑制。通过滞水层控制的苯和环己烯的扩散同样有两个重要作用：一是由于苯和环己烯在水中溶解度的差异（苯 125 mol/m^3 ，环己烯 21 mol/m^3 ）以及苯和环己烯在水中的浓度正比于它们在油相中浓度（分配定律），在亲水性表面造成苯和环己烯浓度的差异；二是在催化剂表面上的环己烯一旦生成，易于脱附而难于再吸附，而且一旦脱附并溶于油相，势能降低，只有经过与催化剂相当长时间的碰撞和接触才能加氢生成环己烷。因此伴随着滞水膜的形成和传质阻力的增加，可以观察到环己烯选择性有相当大的提高。通过理论计算韦列尔-韦斯模数 $\eta\phi^2$ （Wheeler-Weisz group，表征内扩散物理量）和卡伯尔准数 Ca （Carberry number，表征外扩散的物理量），支持了上述结论。催化剂粒子亲水性越好，其周围的滞水层越厚，环己烯的选择性越高^[35]。

无机或有机添加剂的主要作用是：使原本憎水的催化剂粒子表面转变具有亲水性，因而有利于在催化剂周围形成一层滞水膜；选择性地覆盖 Ru 催化剂表面上最强的活性中心，使苯和环己烯的吸附焓降低，有利于提高环己烯脱附速率和选择性。作为添加剂的盐类，在 Ru 催化剂表面上既要有足够强的吸附能力，平衡覆盖度又不能太高，以致于留下的 Ru 活性中心太少而使催化剂活性大幅度降低，并且在加氢反应条件下，其阳离子不易被还原为金属，以致不可逆地占据 Ru 活性中心而成为毒物。理论上，盐的覆盖度应该调整到使物质迁移的物理过程恰是速率决定步骤的程度^[36]。

温度、氢压、搅拌速率、催化剂用量、Ru 微晶尺寸、盐类添加剂、浆液 pH，以及水/苯体积比等因素影响环己烯选择性和收率。由于环己烯脱附是一个需要活化而环己烯加氢则是一个几乎不需要活化的过程，因而适当高的温度（ $150\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ ）有利于提高环己烯选择性。苯选择加氢需要在适宜高的氢压（ $4\sim 5\text{ MPa}$ ）下进行。适当高的搅拌速率可以消除苯和氢在油-水界面、气-水界面外扩散制约，加速相间传质，提高反应速率。催化剂和分散剂的质量比 $1:5$ ，固体物总量在浆液中占 $3\%\sim 5\%$ ，过少则催化剂活性差，过多则液体流动性变差，环己烯易进一步加氢变成环己烷。Ru 微晶尺寸在 5 nm 左右，适宜的 pH 为 $5.5\sim 6.5$ ，水/苯体积比以 $2\sim 3$ 为宜^[35,36]。

1996 年，德国 Döbert 等在含 ZnCl_2 的碱性水溶液中及 Ru/La₂O₃ 催化剂上研究了苯加氢制环己烯气相反应动力学。他们认为环己烷仅在苯加氢连续反应中生成，苯和环己烯转化速率相互独立于苯和环己烯的分压。这意味着苯和环己烯在不同的活性中心上吸附和进行加氢反应^[37]。

1996~2001 年，意大利 Milone、Hronec 和 Ronchin 等对苯选择加氢制环己烯催化反应研究的主要结论如下。

Milone 等采用较低温度（ 333 K ）和聚四氟乙烯内衬高压釜，降低扩散制约和减少来自于器壁金属离子污染，在 Ru/Al₂O₃ 催化剂上和水存在下研究了反应条

件、 RuCl_3 前体、氯离子、催化剂预处理等因素对环己烯选择性和收率的影响。通过提高搅拌速率，排除了氢气/液之间的扩散制约。 $\eta\phi^2$ 和 Ca 计算结果表明，环己烯选择性似乎很少依赖于氢的扩散控制。在所有苯转化率范围内，环己烯选择性对于氢的扩散制约可以忽略 ($Ca(\text{H}_2) = 0.08$) 和不能忽略 ($Ca(\text{H}_2) = 0.30$) 的催化剂相同，因而得出了与荷兰学者并不完全相同的结论。苯选择加氢在动力学控制和强的传质限制下进行，虽然传质控制对于在高苯转化率下获得高环己烯选择性起着重要作用，但在水存在下环己烯的生成不能简单地归因于物质传递的物理作用。催化剂在氢气氛下的预处理可以使 Ru 彻底还原，并可以在其表面覆盖一层氢，因而可以提高环己烯的选择性，没有观察到在氮气氛下预处理的影响。 RuCl_3 做前体比不含氯离子的 Ru 活性组分前体制备的催化剂选择性要好，原因之一一是残余的氯离子能够修饰 Ru 活性中心的电子态，形成 $\text{Ru}(\delta^+)$ 物种；之二是氯离子的存在，可以优先占据 Ru 最强活性中心，有利于避免苯一步直接加氢生成环己烷；之三是锚定在催化剂表面的氯离子可以通过氢键与水键合，增加水与催化剂表面间的相互作用强度，提高催化剂的亲水性。水的作用，一是在亲水性催化剂表面，水比苯吸附更强，因而水很容易通过竞争吸附把生成的环己烯驱离表面；二是水可以通过氢键与中间产物环己烯形成键合，减弱环己烯的吸附强度，在水分子优先吸附的 Ru 强活性中心上更有利于生成环己烯^[38]。

Hronec 等利用非极性活性炭和极性离子交联树脂作载体，制备了负载型 Ru/C 和 Ru/ACLCP (anionic cross-linked polymers, 离子交联树脂) 催化剂。在 $100\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1.5 MPa 氢压下，采用玻璃内衬反应釜研究了载体极性、水和锌盐添加剂对环己烯选择性影响。主要结论为：极性载体有利于提高环己烯选择性，在苯转化率 $42\%\sim 47\%$ 下， Ru/ACLCP 比 Ru/C 环己烯选择性高。水一方面可以在 Ru 粒子周围形成适宜的化学环境；另一方面可以提高分散在亲水性高分子内金属粒子的可接近性^[39]。

Ronchin 等采用 1 L 聚四氟乙烯内衬高压釜、非负载型 Ru 催化剂，在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5 MPa 氢压、 0.6 mol/L ZnSO_4 水溶液条件下，研究了传质现象、载体、碱性助剂等因素对非负载型和负载型 Ru 催化剂上环己烯选择性和收率的影响。主要结论为：对于非负载型 Ru 催化剂，搅拌速率在 1000 r/min 以上，气/液之间的传质阻力不是控制步骤，由苯到环己烯对氢的反应级数大于 1。在 $130\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应的表观活化能为 19 kJ/mol ，如此低的活化能意味着反应受外扩散（液/固）或内扩散（孔内）制约，但没有发现苯和氢的 $\eta\phi^2$ 和 Ca 值与催化剂选择性之间的关联。因此，苯选择加氢部分地为反应物苯和氢的外扩散和内扩散所控制，而催化剂活性和选择性则强烈地依赖于其制备程序，特别是依赖于在催化剂前体制备过程中所使用的碱金属或碱土金属氢氧化物的性质。苯转化数（TOF）随着同一族中氢氧化物分子量的增大而增大。他们采用双等温线法研究了暴露在催化剂表面上的 Ru 原子，以及由弱键合在催化剂表面上的氢分子形成的可逆化学吸附。在催化剂表