

文章编号:1007-6492(1999)04-0001-05

苯部分加氢制环己烯的钨系催化剂研究新进展

刘国际¹, 汪志宏¹, 锥廷亮¹, 李竹霞¹, 杨炎锋²

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 平顶山尼龙66盐厂, 河南 平顶山 467021)

摘 要: 评述了催化剂的制备条件、助催化剂的选择、添加剂的筛选等因素对催化剂活性的影响, 指出添加无机盐和水有利于提高环己烯的选择性. 讨论了反应温度、搅拌速度、氢气压力的影响, 相应的最适宜条件范围为: 温度 360~460 K, 压力 4.0~5.0 MPa, 搅拌转速 1500 r/min. 探讨了苯部分加氢制环己烯的反应机理及加氢初始动力学方程, 并对沉淀钨黑催化剂活性进行评价, 在温度 413 K, 压力 5.0 MPa 下, 苯的转化率为 96.47%, 环己烯的选择性达 50.01%, 其催化活性及选择性可满足工业化的要求.

关键词: 苯部分加氢; 环己烯; 钨催化剂; 反应动力学; 反应机理

中图分类号: TQ 203.2

文献标识码: A

环己烯是重要的有机化工原料, 水合可制环己醇, 并进一步氧化制环己酮和己二酸, 缩短了 ϵ -己内酰胺和己二酸的生产工艺路线, 有较高的经济效益. 环己烯的制备方法为苯部分加氢, 其技术先进, 工艺过程简单, 目前, 苯在钨催化剂作用下液相加氢制环己烯的生产工艺已建成工业化装置.

1 苯部分加氢反应机理及动力学^[1-3]

1.1 苯部分加氢反应机理

苯催化加氢制备环己烯的反应系统属多相催化反应系统. 与其他多相反应系统一样, 其反应过程见图 1.

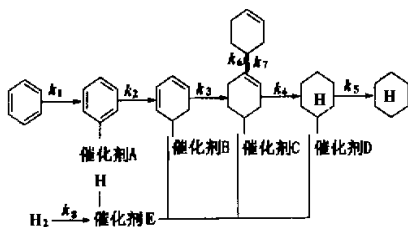


图1 苯加氢反应机理

图中, k_1 , k_7 和 k_8 分别为苯、环己烯和氢吸附到催化剂表面上的吸附速率常数; k_2 , k_3 和 k_4 表示在催化剂表面进行连续加氢过程的速率常

数; k_5 和 k_6 分别为环己烷和环己烯从催化剂表面解吸过程的常数. 在 $k_1 \sim k_8$ 各步骤中, 对环己烯收率产生直接影响的是 k_4 , k_6 和 k_7 . 根据反应机理可以设想: 在催化剂中加入加氢能力比钨弱, 但与环己烯间的吸附比钨强的物质, 利用它从钨上夺取环己烯, 或者减少钨上催化剂活性点附近潜在的氢的数量, 使环己烯深度加氢难以进行 (即阻止 k_4); 同样在反应体系中加入对钨的吸附能力比苯和环己烯弱, 但比环己烯强的物质, 利用这种物质促进环己烯从催化剂表面解吸 (即促进 k_6); 或者使催化剂表面被某种物质覆盖, 这种物质使苯容易通过, 而环己烯难以通过, 从而阻止环己烯的再次吸附 (即阻止 k_7), 这些措施均有助于提高环己烯的收率.

1.2 苯部分加氢反应动力学

文献[3]于 317 K 的温度条件下研究了活性组分含量为 0.25% (质量分数) 的 RuCl_3 催化剂上苯加氢速度与氢压的关系:

$$\sigma = kbC(b_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2})^p/[1 + bC + (b_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}^{1/2})]^m,$$

式中: σ 为苯初始加氢速度; k 为反应速度常数; b 为苯吸收常数; m , p 为吸附指数; P_{H_2} 为氢压; C 为苯的转化率为零时, 其在水相中的溶解度.

Langmuir-Hinshwood 公式定义, 当 m 和 p 取定值 ($m > 2p$) 时, 可以用该加氢速度与氢压的关系式确定出速度的最大值. 另外, 文献[4]中指出,

收稿日期: 1999-08-20; 修订日期: 1999-09-28

基金项目: 1998 年度河南省杰出青年基金资助项目

作者简介: 刘国际 (1964-), 男, 河南省南阳市人, 郑州工业大学教授, 博士, 主要从事化学反应工程方面的研究.

苯的反应级数在低氢压时,为零级反应;高氢压(大于3 MPa)时,为一级反应。

2 苯部分加氢催化剂

苯部分加氢反应催化剂的活性组分包括第Ⅷ族及周边的金属及金属氧化物,其反应过程属逐步加氢反应^[2~6]。人们发现钌金属具有较高的部分加氢活性,可以较有效地抑制环己烯的深度加氢,通过适当地控制反应条件,可以使苯加氢过程中环己烯的选择性达到50%~80%^[7~9]。

2.1 制备方法和载体选择对催化剂性能的影响

文献[10]中详细论述了不同的制备方法,以及选择某些金属氧化物和沸石等多种物质作载体时的钌催化剂的催化加氢性能,而且实验证明了疏水物质不宜作为载体,而亲水物质则是很好的载体。因此作为催化剂的载体的主要作用应是提高催化剂的表面亲水性,同时也要增大催化剂的有效表面积和防止催化剂表面结炭。

采用浸渍法制备的钌催化剂,若以二氧化硅、氧化铝、沸石、丝光沸石等作载体,在反应温度为170~180℃、压力为4~6 MPa的条件下,苯加氢的转化率为30%~60%,环己烯的收率为20%~40%;使用铈和镧的复合氧化物和硫酸钡作载体时,苯的转化率和环己烯的收率均可提高,分别可达70%和40%。而且在同时以铈和铈复合载体时,如果 $m(\text{La})/m(\text{Zn}) \leq 5$ 时,环己烯的收率较高,而大于5时,则下降。

采用离子交换法制备以沸石分子筛和Y-型沸石作载体的钌催化剂,苯的转化率约为45%,环己烯的收率则低于20%。在磷酸盐类物质存在下,以某些金属离子作改性剂,如 NH_4^+ -丝光沸石作载体的钌催化剂则具有较好的加氢活性和环己烯的选择性,如在170℃、5 MPa的条件下反应37 min,苯转化率为51%~80%,环己烯选择性为47.4%。

沉淀法制备的钌黑催化剂,在180℃及4~6 MPa的反应条件下,可使苯转化率达到71%,环己烯产率达到40%以上,而用共沉淀法制备的以氧化铈为载体的钌催化剂,在上述反应条件下得到的苯转化率和环己烯产率分别为21.1%和5.8%。

为提高环己烯收率,添加的有些无机添加剂容易腐蚀设备,且使催化剂寿命变短。目前,日本科学家已经开发出一种不含腐蚀性添加剂仍能保持较高环己烯收率的钌催化剂的制备方法,即化

学混合法^[11~16]。

2.2 助催化剂对催化剂性能的影响

在钌/载体催化剂中,加入K、Fe、Co、Cu、Ag等金属元素作为助催化剂,可以显著提高催化剂的活性和选择性^[10~14]。某些元素的助催化作用随催化剂的制备方法的不同而有所差异,如在以浸渍法制备的钌/二氧化硅催化剂中加入Fe时,加氢结果表明:Fe没有助催化作用,然而在Ru/BaSO₄催化剂中铁的加入可使苯转化率从69.7%提高到83.5%,环己烯的收率从1.1%提高到23.8%^[15]。

实验表明,在催化剂中同时添加两种金属元素比单独使用一种效果更明显。例如,在相同反应条件下,Co、Cu的加入可使环己烯的收率从30.8%提高到40.5%。

2.3 添加剂对催化剂性能的影响

水作为添加剂来使用时,它既不是反应物,也不是催化剂。但它的存在使钌容易吸附水,当钌催化剂表面被水覆盖时,亲水性强,且对钌具有较强吸附力的物质就能与钌表面覆盖的水竞争,而由自身吸附。但是对亲水性低而且吸附力弱的物质来讲,却不能接近钌催化剂。水起到了促进环己烯从催化剂表面解吸和防止环己烯再吸附作用,从而抑制了环己烯的进一步加氢生成环己烷,水对环己烯和环己烷生成速率影响如图2所示。对于无机或有机添加剂则是很大程度上抑制了环己烯加氢过程,而对苯加氢几乎没有影响,从而提高了环己烯的收率。

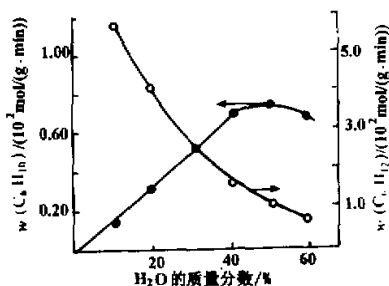


图2 水质量分数对环己烯和环己烷生成速率影响

2.4 金属钌颗粒半径对催化剂性能的影响

金属催化剂粒径越小,比表面积越大,催化活性相应增大。随着粒径变小,表面配位也已发生变化,反应性能同样也会发生变化,因此,催化活性相应增大。由此可见,制备催化剂时,将金属钌粒径控制在某狭窄范围内是至关重要的。醇盐法,是将催化剂组分与醇盐混合成胶,再加入到二氧化

硅或氧化铝载体的胶体中,进行焙烧、还原等处理而制成.同时控制金属组分的含量可控制金属粒径的大小,由此而制得钌/二氧化硅催化剂可使环己烯的收率达到30%,若再加入多元醇,收率可超过30%.

2.5 催化剂活性组分含量的影响

催化剂活性组分钌的含量对苯加氢速度和环己烯收率的影响如图3所示(温度:448 K; H_2 压力:3.74 MPa; 添加剂:3.6 mol/Na).活性组分含量由0.1%(质量分数)增到1.0%(质量分数)时,环己烯的收率由6.7%(摩尔分数)增到19.1%(摩尔分数).图3还表明,当活性组分含量增加时,在单位重量催化剂上的反应速率下降.

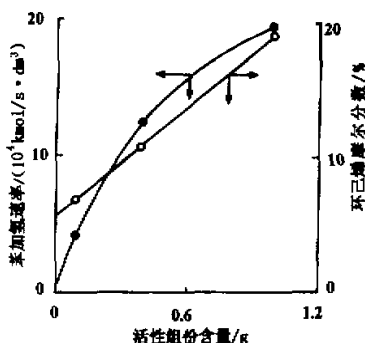


图3 催化剂活性含量与苯加氢速度和环己烯收率的关系

3 反应过程的影响因素

3.1 温度的影响^[17]

苯加氢速度和环己烯收率在在一定程度上受温度的影响,如图4和图5所示(无载体催化剂 $RuCl_3$:1.0 g; 压力:3.43 MPa; 添加剂:3.6 g).环己烯收率从390 K时的3%(摩尔分数)随温度升高而上升到480 K时的16%(摩尔分数);在360~460 K之间苯加氢速度随温度的上升而增加;在460 K时处于最大值.温度再进一步升高,则加氢速度就下降.这是因为,苯部分加氢是一个气-液-固三相反应体系.苯加氢速度和环己烯收率在在一定程度上依赖于进入液相中的氢的扩散.在360~465 K之间,氢在液相中扩散的表现活化能较低(12.5~16.7 kJ/mol),尤其围绕催化剂活性组分的液膜中氢扩散较慢,因此这时提高温度可以增加氢在液相中的扩散速率,从而提高苯加氢速度.

3.2 氢压的影响

氢压对苯催化加氢速度和环己烯收率的影响见图6(无载体 $RuCl_3$ 活性组份含量:0.25 g; 温度:317 K).压力在1 MPa至4~5 MPa时,苯催化加氢速度和环己烯收率随压力的增加而增加,在4~5 MPa时达到最大值,进一步提高压力,苯催化加氢速度和环己烯的收率均下降.

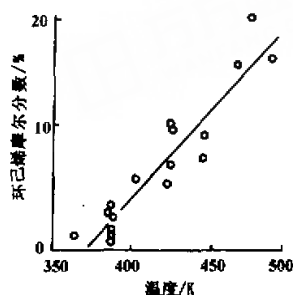


图4 温度与环己烯收率的关系

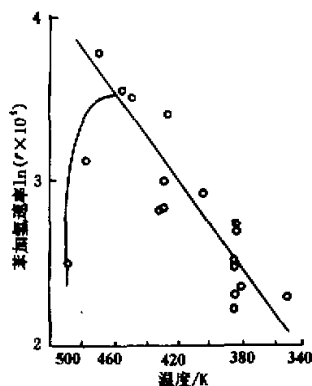


图5 温度与苯加氢速度的关系

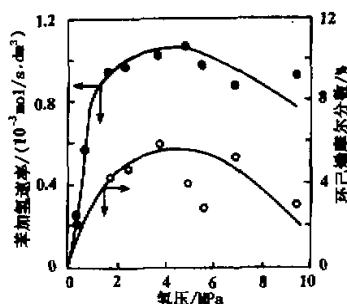


图6 苯加氢速度和环己烯收率与氢压的关系

3.3 搅拌速率对催化剂性能的影响^[18]

苯液相催化加氢对于传质限制是敏感的,在反应初期时搅拌速率的影响见图7.在搅拌速率低于1000 r/min时,初始加氢速率随着搅拌速度

的增加而快速增长;但超过 1000 r/min 时,加氢速率缓慢增长;当搅拌速率达到 2000 r/min 以上时,催化剂由于磨损和粘附到反应器壁上使反应受到严重影响.因此,搅拌速率控制在 1500 r/min 是最佳状态.显而易见,在高于 1000 r/min 时,反应过程中气/液界面的氢气传递过程阻力和液/液界面的苯的传递过程阻力最低.

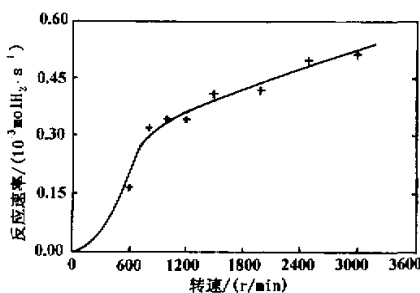


图7 搅拌速率与加氢反应速率的关系

4 工业开发进展

平顶山 66 盐厂从日本旭化成公司引进了苯部分加氢制环己烯的工业装置.该生产工艺中苯部分加氢采用钌为主催化剂,氧化锆作加氢分散剂,硫酸锌作助催化剂,使苯的转化率达到 40% ~ 42%,环己烯的选择性达到了 80% ~ 81%.

该工艺的优点是:反应条件温和,产品质量好,操作安全平稳,节省能源材料,无公害等.但也存在弱点:一方面,使用的催化剂昂贵,每公斤催化剂 20 万日元(折合人民币 1.4 万元);另一方面,催化剂对包括 S, Cl, NO₃⁻, NH₄⁺, Fe, As, Cu, Pb 等元素非常敏感,极微量的元素就可导致催化剂失活,特别是硫化物(除硫酸盐外),严重影响反应的选择性.

表 1 是一组工业装置中钌催化剂活性的评价数据,反应条件为:反应温度:413 K;质量分数:4.2%;反应压力:5.0 MPa;ZnSO₄·7H₂O 量:49.23 g;转速:1600 r/min;钌量:1.96 g;BZ 投入量:140 ml;ZrO₂ 量:9.80 g;预处理:22 h;浆液量:280 ml.

表 1 钌催化剂活性评价 %

项目	反应时间/min				
	5	15	30	45	60
环己烷	1.98	8.72	20.96	32.93	44.07
环己烯	14.20	40.70	58.23	58.59	52.60
苯	83.81	50.58	20.80	8.47	3.32
苯转化率	15.47	48.06	78.25	91.06	96.47
选择性	88.02	82.70	74.00	64.58	50.01

从以上数据可以看出,该催化剂的活性较高,但随着反应时间的增长,环己烯的选择性下降.

参考文献:

- [1] 王东升.苯部分加氢制环己烯[J].石油化工,1991,20(11):785-791.
- [2] DTNI P. A study of platinum - polyamide catalysts catalytic behavior in the benzene hydrogenation reaction[J]. J Catal, 1973, 30: 1-12.
- [3] VAN D, STEEN P J. Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers[J]. Appl Catal, 1990, 58: 281-289.
- [4] ZHANABAEV B Z. Selective hydrogenation of benzene on a ruthenium catalyst[J]. Kinet Katal, 1991, 32: 214-218.
- [5] 叶代启.用催化剂表面修饰进行苯选择加氢制环己烯的研究[J].化学反应工程与工艺,1992,8(2):210.
- [6] RICHARD M A. Process and catalyst for partially hydrogenating aromatics to produce cycloolefines[J]. US Appl, 1992, 11: 841-850.
- [7] SHUICHI N. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene with ruthenium catalysts prepared by a chemical mixing procedure optimum reaction conditions and role of water [P]. JP Patent: 299305, 1989-03-01.
- [8] 贾继飞.苯选择加氢制环己烯的研究进展[J].精细石油化工,1997(3):46.
- [9] 叶代启.聚酰胺生产技术——苯不完全加氢制环己烯的开发研究[J].高分子通报,1993(3):170.
- [10] NAGAHARA H. Process for the catalytic preparation of cycloolefine from mono - cyclic aromatic hydrocarbon[P]. JP Patent: 6388139, 1988-05-11.
- [11] YAMASHITA K. Method for partial hydrogenating a monocyclic aromatic hydrocarbon, ruthenium catalyzed partial hydrogenation of benzene to cyclohexene[P]. EP Patent: 552809, 1993-04-10.
- [12] FICHER R. Process for preparing cyclohexene by partial hydrogenation of benzene[P]. EP Patent: 55476, 1992-11-12.
- [13] FUKUHARA H. Preparation of cyclohexenes with ruthenium - containing hydrogenation catalyst [P]. JP Patent: 02104536, 1990-02-13.
- [14] SOEDE M, VAN D S. The partial hydrogenation of benzene and of toluene over ruthenium catalysts - the effect of salts addition on the selectivity to (methyl -) cyclobenzenes[J]. Stud Surf Sci Catal, 1993, 78: 345-352.
- [15] 唐占忠.苯加氢制环己烯的钌系催化剂开发进展[J].精细石油化工,1996(1):1-4.
- [16] 庞先荣.液相法苯部分加氢制环己烯[J].石油化工,1994,23(9):566-571.

- [17] ZHANABAEV B. Kinetics and mechanism of liquid hydrogenation of benzene with formation both cyclohexene and cyclohexane[J]. Kinet Katal, 1990, 31: 983 - 987.
- [18] STRUIJK J. Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution[J]. Appl Catal, 1992, 83: 263 - 295.

New Advances in Study on Ruthenium Catalysts for Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene

LIU Guo - ji¹, WANG Zhi - hong¹, LUO Ting - liang¹, LI Zhu - xia¹, YANG Yan - feng²

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Pingdingshan Nylon 66 Salt Plant, Pingdingshan 467021, China)

Abstract: This paper revised the influences of prepared conditions and agency of the catalyst to the catalytic activity. The effects of the temperature, the stirrer speed and the hydrogen pressure on the reaction rate have been discussed, the optimum conditions are: the temperature 360 ~ 460 K, the pressure 4.0 ~ 5.0 MPa, the stirred speed 1500 r/min. The mechanism of partial hydrogenation of benzene were studied and given the kinetics equation, and the catalyst activity experiment have been taken under the pressure of 5.0 MPa and temperature 413 K condition, the conversion of benzene reached 96.74%, and the selectivity of cyclohexene 50.01%, which can satisfy the demands of commercial to the catalyst.

Key words: partial hydrogenation of benzene; cyclohexene; ruthenium catalysts; reaction dynamics; reaction mechanism

以我校为依托的河南省电磁检测工程技术研究中心获准组建

9月1日,河南省科学技术委员会下发《关于对“河南省电磁检测工程技术研究中心”组建项目可行性论证报告的批复》豫计科字[1999]29号文件,同意以郑州工业大学为依托单位,组建省电磁检测工程技术研究中心,并列入1999年度省工程技术研究中心组建项目计划。

为了审批组建河南省电磁检测工程技术研究中心,7月28日省科委主持在我校召开了专家论证会,我校副校长申长雨和有关部门负责同志出席了会议,电磁检测中心方案实施负责人、我校电信学院副院长雷银照教授介绍了组建电磁检测中心的必要性、可行性及发展前景。与会专家讨论后一致同意组建河南省电磁检测工程技术研究中心。

电磁检测中心的主要任务是电磁无损检测的理论研究、检测设备的开发、电磁干扰的防护以及人才培养、技术培训等。