

# 苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 非晶催化剂研究

刘寿长 姬永亮 杨新丽 罗 鸽

(郑州大学化学系 郑州 450052)

**摘 要** 用化学还原法制备了 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 非晶催化剂, 其中 Ru 为活性组分, Zn 和 B 为助剂, ZrO<sub>2</sub> 作为分散剂。XRD、SEM 和粒度分布给出了 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 的非晶特征。B 与 ZrO<sub>2</sub> 的存在增加了催化剂表面的亲水性。当 Zn/Ru 比为 2%、Ru/ZrO<sub>2</sub> 比为 13% 时, Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 用于苯选择加氢制环己烯, 苯转化 40% 时, 环己烯选择性超过 80%, 活性指数优于工业上用的 Ru-Zn 催化剂。

**关键词** 苯部分加氢 环己烯 非晶催化剂 Ru-M-B/ZrO<sub>2</sub>

## Study on the Amorphous Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene

Liu Shouchang, Ji Yongliang, Yang Xinli, Luo Ge

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract** The Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst was prepared by chemical reduction method, in which Ru is an active component, Zn and B are promoters and ZrO<sub>2</sub> is used as a dispersant. XRD, SEM and the particle size distribution showed the amorphous character of the catalyst. Zn and ZrO<sub>2</sub> in the catalyst enhance the hydrophilicity of the catalyst. When Zn/Ru ratio is 2% and Ru/ZrO<sub>2</sub> ratio is 13%, over this catalyst the hydrogenation of benzene to cyclohexene, the selectivity to cyclohexene is in excess of 80% at 40% benzene conversion, and the activation index is better than that of Ru-Zn catalyst conventionally used in the industry.

**Key words** Selective hydrogenation of benzene, Cyclohexene, Amorphous catalyst, Ru-M-B/ZrO<sub>2</sub>

环己烯作为有机化工原料, 广泛应用于医、农药中间体、饲料添加剂、聚脂及尼龙 12-12 原料和其它化工产品的生产。特别是由苯部分加氢制环己烯生产尼龙-6 和尼龙-66, 比完全加氢路线安全可靠、省资源、流程短、节能高效、无废弃物和环境污染, 具有更好的经济和社会效益, 是我国石化企业技术改造面临的一个重要课题。1934 年, Truffault<sup>[1]</sup>提出用苯选择加氢制环己烯。1957 年, Anderson<sup>[2]</sup>证实了苯加氢中间产物环己烯的存在。1963 年, Hartog 等<sup>[3]</sup>发现了 Ru、Rh 催化剂。1972 年杜邦公司 Drinkard<sup>[4]</sup>公布专利。1988 年日本在世界上率先实现了工业化。1995 年, 中国引进该项技术, 成为世界上第二个拥有苯部分加氢制环己烯技术的国家。该项技术的核心是催化剂, 因此近 20 年来, 一些发达国家一直在进行催化剂的开发研究, 并对每一步进展都申请了专利<sup>[5~10]</sup>。苯部分加氢制环己烯是一个热力学上不利、动力学上难于控制的反应。开展催化剂的研究, 提高环己烯收率, 不但具有应用价值, 而且具有学术意义。本文用化学还原法制备了 Ru-M-B/ZrO<sub>2</sub> 非晶催化剂, 讨论了各种因素对活性及选择性的影响。

刘寿长 男, 博士, 教授。从事多相催化的研究工作。

2002-02-20 收稿, 2002-06-16 修回

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用化学还原法制备 Ru-M-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂。RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 和过渡金属 M(M=Zn、Co、Fe 等)盐类分别作为活性组分和助剂前体, 纳米级 ZrO<sub>2</sub> 作分散剂, NaBH<sub>4</sub> 作还原剂, 在室温下制得非晶 Ru-M-B/ZrO<sub>2</sub> 粉末催化剂。

### 1.2 活性选择性评价

F<sub>4</sub>FYX0.3 型高压釜。将 100mL H<sub>2</sub>O, 19.96g ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 0.8g 催化剂加入高压釜, 升温至 140°C, 加入 58mL 苯, 调节氢压至 5.0 MPa, 搅拌速率 1000 r/min, 开始计时。反应过程中定时取样, 气相色谱分析产物组成。计算苯转化率和环己烯选择性。

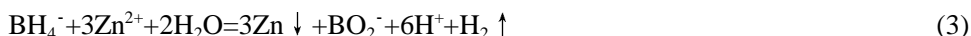
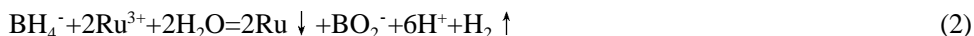
### 1.3 催化剂表征

日本理学 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪, CuK<sub>α</sub>, λ=0.15418 nm。Ru 微晶粒径根据 XRD 半高宽法用 Sherrer 公式计算得到。粒度测定: Mastersizer 2000 型激光粒度测定仪。SEM: 美国 ISI-69ASEM 扫描电镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 的非晶特征

化学还原法<sup>[11,12]</sup>又称化学沉淀法, 是利用溶液中各种化学反应, 以分子、离子或原子状态物质为起始原料, 制备出非晶态合金膜或微粒子。Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 是用化学还原法制备的, 用 NaBH<sub>4</sub> 作还原剂, 在水溶液中反应如下:



总反应是上述四个独立反应的线性组合, 非晶组成由反应(2)、(3)和(4)中 Ru、Zn 和 B 的系数所决定。一般认为, 在 Ru-B 非晶合金中 B 有两种存在状态。一种是氧化态的 B(主要是 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 另一种是与 Ru 形成合金的单质 B<sup>[11]</sup>。Liu 等<sup>[12]</sup>研究了元素 B 随催化剂制备温度的变化规律, 指出在 -7~30°C 范围内, B 含量随温度的增加而增加, 并且得出催化剂的活性选择性与 B 含量密切相关。笔者在室温(25°C 左右)下制备的 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂具有较好的活性与选择性。

图 1 是 Ru-Zn-B 的 XRD 图。晶体 Ru 属六方晶系, 其四个衍射强度最大的特征衍射峰的 2θ 角分别为 38.3°、41.9°、43.8°和 58.0°。但由图 1 可以看出, Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 的 XRD 图中只有在 2θ 角为 40°左右有一个宽化、弥散了的衍射峰, 这是非晶 Ru 的典型特征。这种非晶属于长程无序、短程有序, 是由于 Ru 的晶格当中嵌入了 Zn、B 及其化合物所致, 是一种热力学不稳定体系, 受热或由于 Zn、B 及其化合物的逸出或流失, Ru 会晶化。

图 2 是 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 的 SEM 图, 大的絮状颗粒是纳米级 ZrO<sub>2</sub>, Ru、Zn、B 及其化合物分散附着在 ZrO<sub>2</sub> 表面。由于 ZrO<sub>2</sub> 分散剂的存在, 避免了活性组分的聚集。由于多相催化反应发生在固体催化剂的表面上, 晶体内部的活性物质并没有贡献。分散剂的存在提高了活性组分的

利用率。

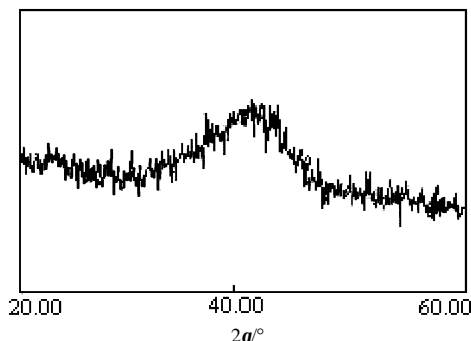


图 1 Ru-Zn-B 非晶催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Ru-Zn-B amorphous catalyst

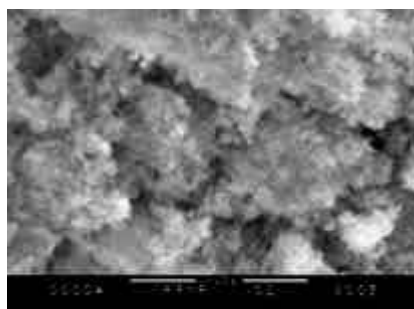


图 2 Ru-Zn-B 非晶催化剂 SEM 图

Fig.2 SEM of Ru-Zn-B amorphous catalyst

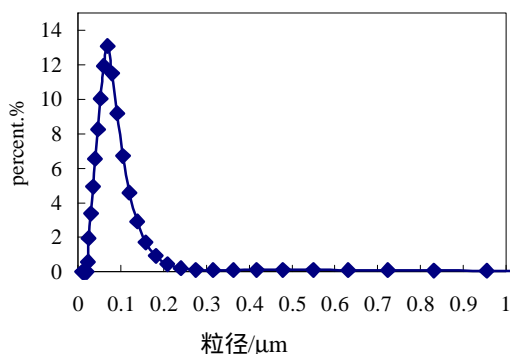


图 3 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的粒度分布

Fig.3 The particle size distribution of Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

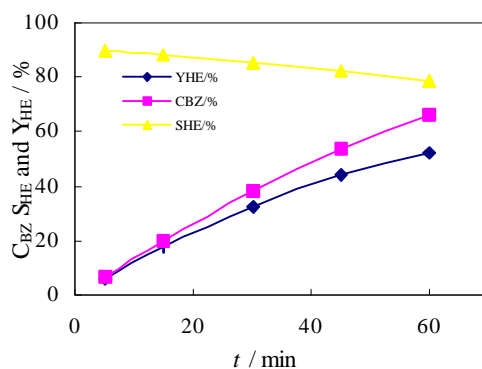


图 4 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂苯转化率、环己烯选择性和收率与时间关系

Fig.4 The dependence of benzene conversion, cyclohexene selectivity and yield on time over Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

图 3 是 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 的粒度分布图,可以看出 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 的粒度分布大部分在 0.1μm 左右。这种粒度分布反映的主要是分散剂 ZrO<sub>2</sub> 颗粒大小,活性组分粒径更小,晶化后用 XRD 半高宽法测得 Ru 微晶粒径大约在 5nm 左右。

## 2.2 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性与选择性

图 4 是在 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂上苯选择加氢制环己烯时,在 140℃、5MPa 氢压,搅拌速率 1000 r/min 条件下,苯转化率、环己烯选择性及收率随时间的变化关系。可以看出,随着反应时间的延长,苯转化率升高,环己烯选择性下降。从理论上,由于苯加氢制环己烯是一个连串反应,环己烯的收率有一个最大值,但由于在浆液中加入了反应改性剂 ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,抑制了环己烷的生成速率,直到 60 min 环己烯收率仍呈上升趋势。工业上为了减少副产物环己烷后处理工艺的压力,一般控制在苯转化率为 40%,对选择性的要求是在苯转化 40%时环己烯选择性在 80%以上,环己烯单程收率 32%左右。为了把时间因素考虑进去,一般用单位时间每 g 催化剂转化苯的 g 数表示催化剂的活性,定义为  $\gamma_{40}$ ,叫做活性指数,计算公式如下:

$$g_{40} = \frac{\text{苯的用量(mL)} \times \text{苯的密度(g/mL)} \times \text{苯的转化率(40\%)}}{\text{苯的转化率为40\%时的反应时间(h)} \times \text{催化剂用量(g)}}$$

由苯转化率与时间关系曲线确定苯转化 40% 的时间(h), 根据催化剂用量代入上式计算。再根据苯转化率与选择性关系曲线确定苯转化 40% 时环己烯的选择性  $S_{HE}$  (下标 HE 代表环己烯)。工业上对苯选择加氢制环己烯 Ru 催化剂的额定指标为  $\gamma_{40}$  至少大于 100,  $S_{HE}$  大于 80%。为了与工业催化剂对比, 根据上述方法求得 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性指数  $\gamma_{40} = 343.9$ , 苯转化 40% 时环己烯选择性  $S_{HE} = 83.5\%$ 。因此从活性选择性上 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂能够满足工业生产的要求。

对苯选择加氢制环己烯催化剂, 人们研究的重点是如何提高环己烯的选择性。用化学还原法制备的 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂之所以具有较好的选择性, 其中 B 的存在是一个至关重要的因素。反应体系中含有水, 苯选择加氢制环己烯催化剂最基本的要求是具有亲水性, 利用苯在水中的溶解度比环己烯大, 造成有利于苯的吸附和环己烯脱附的外部环境, 避免中间产物环己烯进一步加氢<sup>[13]</sup>。由于 B 是缺电子元素, 催化剂中氧化态的 B 与水分子通过氢键键合, 元素态的 B 与水中氧的孤对电子成键, 可以增强催化剂的亲水性, 提高环己烯收率。

## 2.2 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂最佳 Zn/Ru

图 5、6 给出了不同 Zn/Ru 比时苯转化率和环己烯收率与时间的关系。

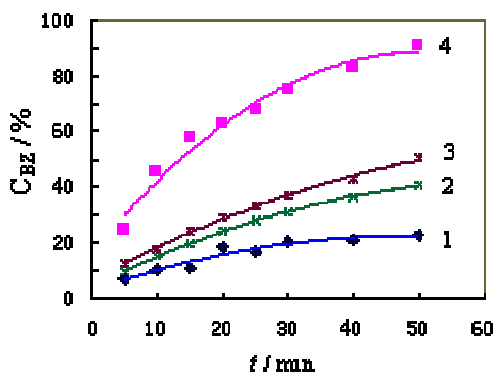


图 5 不同 Zn 含量苯转化率与时间关系曲线

Fig.5 Dependence of benzene conversion on time with different Zn content

1: Zn/Ru=0%; 2: Zn/Ru=6%;  
3: Zn/Ru=8%; 4: Zn/Ru=2%

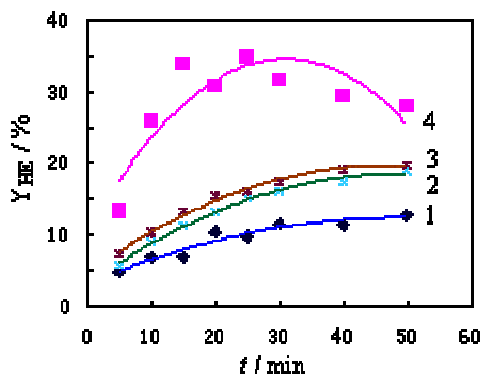


图 6 不同 Zn 含量环己烯收率与时间关系曲线

Fig.6 Dependence of cyclohexene yield on time with different Zn content

1: Zn/Ru=0%; 2: Zn/Ru=6%;  
3: Zn/Ru=8%; 4: Zn/Ru=2%

相比之下, Zn/Ru 的值小于 2%(0%)和大于 2%(6%, 8%), 苯的转化率及环己烯的收率都不高。笔者曾在更广泛的范围内研究了 Zn 的最佳含量, Zn/Ru 比小到 1%, 大到 10%。结果表明, 当 Zn/Ru 比为 2% 时, 苯转化率及环己烯的收率最高。这说明 Zn/Ru 比有一个最佳值。

关于助剂 Zn 的作用, 有人认为, Zn 元素作为过渡金属的 d 轨道与环己烯的  $\pi$  轨道相互作用, 促进中间产物环己烯的脱附, 避免进一步加氢<sup>[13]</sup>。也有人认为, Zn 的量加入适当, 可以只堵塞 Ru 两个相邻活性点中的一个, 使苯与一个 Ru 原子形成  $\pi$  键, 吸附在另一个活性点上的氢原子只能加在与  $\pi$ -络合物形成共轭键的碳原子上, 生成的环己烯不易接近被吸附的氢原子, 避免了

进一步加氢<sup>[14]</sup>。

关于 Zn 的存在形式, 实验发现  $\text{BH}_4^-$  只能还原少量的  $\text{Zn}^{2+}$ , XPS 在 1022.4eV 处有一个  $\text{Zn}_{2p3/2}$  的峰, 应该说 Zn 以金属态和离子两种形式存在于催化剂中。根据经验判断, 溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$  和催化剂中的  $\text{Zn}^{2+}$  很可能存在一个动态平衡, 共同作用下提高了催化剂的选择性。关于助剂的种类和用量, 不少浸渍法专利<sup>[5~10]</sup>指出, K、Fe、Zn、Co、Cu 及 Ag 中的一种或两种, 加入量一般为 Ru 的 0.001~10 倍(0.01~5 倍时效果最佳)。在化学还原法中 Zn 同样具有调变催化剂活性与选择性相互关系的作用。为了保持适当高的活性并尽可能提高选择性, 控制 Zn 的含量是关键。浸渍法<sup>[15]</sup>与化学还原法 Zn 的最佳含量大体相同, 约为 2% 为最好。

笔者认为, Zn 之所以具有降低活性提高选择性的作用, 很可能是 Zn 可以与 Ru 相互作用, 使部分强活性中心吸附苯的能力减弱, 或者 Zn 和 Ru 形成具有一定的空间结构或几何构型的原子簇, 有利于环己烯的脱附, 所以 Zn/Ru 比有一个最佳值。但这方面还有待更深入研究。

### 2.3 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂最佳 Ru/ZrO<sub>2</sub>

笔者研究了 Ru/ZrO<sub>2</sub> 比为 10%~20% 之间 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性与选择性。发现 Ru/ZrO<sub>2</sub> 比为 10% 和 20% 时催化剂活性及选择性明显降低。图 7、8 分别给出了 Ru/ZrO<sub>2</sub> 比分别为 13% 和 16% 时苯转化率及环己烯收率与时间的关系可以看出 Ru/ZrO<sub>2</sub> 比为 13% 时活性与选择性都较好。

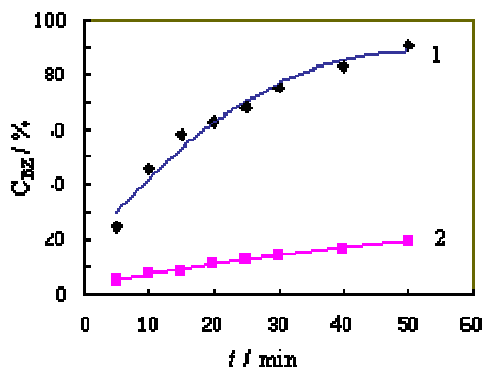


图 7 不同 Ru/ZrO<sub>2</sub> 比 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂苯转化率与时间关系

Fig.7 Dependence of benzene conversion on the ratio of Ru/ZrO<sub>2</sub> over Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

1: Ru/ZrO<sub>2</sub>=13%; 2: Ru/ZrO<sub>2</sub>=16%

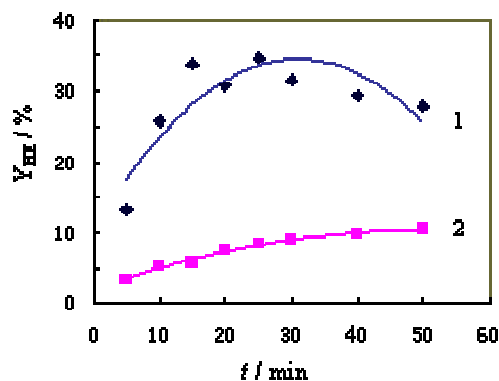


图 8 不同 Ru/ZrO<sub>2</sub> 比 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub>

催化剂环己烯收率与时间关系

Fig.8 Dependence of cyclohexene yield on the ratio of Ru/ZrO<sub>2</sub> over Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst

1: Ru/ZrO<sub>2</sub>=13%; 2: Ru/ZrO<sub>2</sub>=16%

工业上苯选择加氢制环己烯用 Ru-Zn 催化剂 Ru 约占 85%, 其余是 Zn, 活性指数  $\gamma_{40}$  一般大于 100 而小于 200。本文制备的 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性指数高达 340 左右, 其中 Ru 仅占 13%。由于 Ru 是贵金属, 与目前工业上用的 Ru-Zn 催化剂相比, 化学还原法制备的 Ru-Zn-B/ZrO<sub>2</sub> 催化剂具有更高的经济性。

Ru/ZrO<sub>2</sub> 比制约着催化剂的活性及选择性, 说明分散剂 ZrO<sub>2</sub> 实际上具有双重功能, 不仅仅起着分散活性组分的作用, 还同时具有提高选择性的作用。ZrO<sub>2</sub> 属于离子晶体, 本身具有亲水性, 合适的 Ru/ZrO<sub>2</sub> 比有利于提高环己烯高选择性。

### 参考文献

- [1] Truffault R. Bull Soc.Chem., 1934, (1):391.
- [2] Anderson J R, Australian. J. Chem., 1957, (10):409.
- [3] Hartog F, Zwietering P. J.Catal., 1963, (2):79.
- [4] Drinkard W C. NL:7 205 832,1972.
- [5] Hiroshi I, Hiroshi Y. EP:2145301987.
- [6] Hiroshi F, Fujinao M. JP:021045361990.
- [7] Tohru S, Takahiko T, Takao M. EP:4662181992.
- [8] Richard M A, De Deken, Jacques C. Wee, David K. WO:93 169711993.
- [9] Takahiko T, Naoko F, Tooru S et al. JP:081253711998.
- [10] Toshiyuki S, Koshi H. JP:101396921998.
- [11] Xie S, Qiao M, Li H et al. Appl. Catal. A, 1999, 176(1): 129.
- [12] Liu Zh, Dai W L, Liu B et al. J.Catal. 1999, 187(2): 253.
- [13] Peter Kluson, L. C. Appl. Catal. A. 1995, (128): 13.
- [14] Ingemar Odenbrand, C. U. Sten, T. L. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1981,31(11): 660.
- [15] 刘寿长, 罗 鸽, 韩民乐 等. 催化学报, 2001,22(6):559.