**苯选择加氢制环己烯及其催化剂研究进展**

王梦菲

（内蒙古科技大学 化学化工学院 内蒙古 包头市 014010）

**摘要**：环己烯因其具有活泼C=C双键，作为重要的有机化工原材料广泛应用于医药、农药、农用化学品、饲料、添加剂，是生产环己醇、己二酸、聚酰胺和聚酯等化工产品的生产。苯选择部分加氢制环己烯工艺路线，是一条安全、经济、高效有利于环境保护的路线，备受到工业界的广泛关注。实现苯选择加氢制环己烯的关键技术是催化剂的活性和选择性。1989年日本旭化成公司在水岛建成了世界第一个苯选择加氢制环己烯生产环己醇生产线。1996年，该生产线被我国引进投产成功，中国成了世界上第二个由苯选择加氢生产环己烯的国家。本文着重论述了苯选择加氢制环己烯催化技术的开发背景和国内外相关领域的研究进展，催化剂的制备方法以及催化剂的制备条件。最后，提出了苯选择加氢催化剂科研开发前景。

**关键词**：苯选择加氢 环己烯 钌系催化剂

Research Progress in Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene and its Catalysts

Wang Meng Fei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Inner Mongo Baotou 014010)

**Absrtact**：Cyclohexene is widely used as an important organic chemical raw material in medicine, pesticide, agricultural chemicals, feed and additives because of its active C=C double bond. Cyclohexene is the production of chemical products such as cyclohexanol, adipic acid, polyamide and polyester. The selective hydrogenation of benzene to cyclohexene is a safe, economical and efficient route conducive to environmental protection, which has attracted widespread attention in industry. The key technology to realize selective hydrogenation of benzene to cyclohexene is the activity and selectivity of the catalyst. In 1989, Asahi Shimbun Company of Japan built the world's first production line for cyclohexanol production by selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in Shuidao. In 1996, the production line was successfully introduced and put into production by China . China became the second country in the world to produce cyclohexene by selective hydrogenation of benzene. This paper focuses on the development background of catalytic technology for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene and the research progress in related fields at home and abroad, as well as the preparation methods and conditions of catalysts. Finally, the prospect of scientific research and development of benzene selective hydrogenation catalyst is put forward.

**Keywords：**Selective hydrogenation of benzene,cyclohexene,ruthnium catalysts

**环己烯是重要的有机化工原料，水合可制环己醇，环己醇主要用于生产己二酸、己二胺、环己酮、己内酰胺等的原料。目前，国内生产环己烯的原料是苯和氢，苯与氢反应时有两条路线：一条路线是苯完全加氢生成环己烷；另一条路线是苯选择加氢生成环己烯。如何最大限度的提高苯选择加氢制得环己烯的产量，即提高环己烯的选择性是苯选择加氢的关键问题。随着人们对钌金属不断地深入研究发现，它具有较高的不完全加氢活性，通过控制适当的反应条件，可以使苯选择加氢制环己烯的选择性提高。**

**一、苯选择加氢制环己烯工艺**

**1988年10月日本旭化成公司率先在日本水岛建成了世界上第一套苯选择加氢制环己烯的工业化装置。该工艺是以苯为原料，120~180℃、3~10MPa、钌催化剂的条件下进行选择加氢反应制环己烯，苯的转化率为50%到60%，环己烯产率80%。在苯选择加氢工艺中，环己烷是唯一的副产品，可以作为化工产品来利用。该工艺具备安全、清洁、高效的独特优势，是国内外环己醇生产装置的优选技术。**

**二、苯选择加氢制环己烯钌系催化剂的研究进展**

**苯选择加氢催化技术是苯选择加氢制环己烯催化剂和催化工艺的统称,在我国煤炭企业,石化企业有丰富的苯原料,在催化剂钌的作用下,苯选择加氢制环己烯可以生产尼龙66、尼龙6、己二酸、环己酮等化工中间产品。苯选择加氢制环己烯催化技术可以追溯到20世纪初期。早在1934年Truffault〔1〕提出环己烯是在Ni 催化剂上苯选择加氢的中间产物，选择适宜的反应条件和合适的催化剂作用下可以使苯不完全加氢生成环己烯，但这只是一个设想。1957年，Anderson 〔2〕用实验证实了苯加氢产物中存在环己烯，虽然生成量很少，环己烯选择性很低，但是这个实验由苯选择加氢生产环己烯由设想变成可能性。直到1972年，才由美国杜邦公司的Drinkard等[3]取得较大突破。专利采用三氯化钌作为前驱体和碱性氢氧化物共沉淀制备出钌基催化剂，在水相体系中加入水溶性的金属无机盐或金属羰基化合物等添加剂，在高速搅拌的条件下，采用四相高压反应釜在反应温度403~453K和氢气压7MPa下进行苯选择加氢反应，环己烯的收率达到30%以上。20世纪80年代以来，苯选择加氢制环己烯技术引起了国内外科研工作者的高度关注。郑州大学教授刘寿长在苯选择加氢制环己烯催化技术研究进展文献中提到**〔4〕，**在2001年6月郑州大学“苯选择加氢制环己烯催化剂”申报国家专利**〔5〕**。同年七月，“高选择性苯选择加氢制环己烯催化剂”通过了河南省科技厅组织的专家鉴定〔6〕。苯选择加氢制环己烯催化剂和催化工艺在2002年荣获科技部“国家科技型中小企业技术创新基金”资助。苯选择加氢反应钌金属具有较高的不完全加氢活性，通过控制反应条件，苯加氢制环己烯的选择性可以达到50%~80%**〔7~9〕。

2．1 催化剂制备方法和载体选择对催化性能的影响

文献[10]中详细论述了不同的催化剂的制备方法，以及选择某些金属氧化物和沸石等多种物质作载体时钌基催化剂的催化选择加氢性能。

采用浸渍法制备钌基催化剂时，若以氧化铝、二氧化硅、沸石等作载体，在170~180℃反应温度、4~7Mpa压力的条件下，苯选择加氢的转化率为30%~60%，环己烯的收率为20%~40%。在使用镧和锌的复合氧化物和硫酸钡为载体时，苯选择加氢的转化率和环己烯收率均有所提高，可分别达到70%和40%。

采用离子交换法制备以分子筛和Y-型沸石作载体的制备的钌催化剂，苯的转化率约为45%，而环己烯的收率低于20%。在磷酸盐类物质存在下，以某些金属离子催化为改性剂。如，NH4+丝光交换丝光沸石作载体的钌催化剂具有较好的加氢活性和环己烯选择性，在反应温度170℃, ,5MPa条件下反应37min，苯转化率为51.8%，环己烯选择性为47.4%。

采用沉淀法制备的钌黑催化剂，在180℃反应温度，4~6MPa压力的反应条件下，苯的转化率达到71%，环己烯收率达到40%以上，而采用共沉淀法制备的以氧化锌为载体的钌催化剂在相同反应条件下苯的转化率为21.1%和环己烯的产率为5.8%。张琪等[11]提出的由共沉淀法制备的Ru-Zn催化剂的苯选择加氢反应活性主要是由锌含量、氧化锌晶体与Ru颗粒之间的相互作用力、Ru颗粒的大小来决定,环己烯选择性主要由Zn含量多少来决定。锌含量提高,氧化锌和Ru之间相互作用力増强,Ru颗粒变大使傕化剂比表面积减小,反应活性降低,而环己烯选择性随之提高。当Zn/Ru质量比为0.23时,锌物种主要为碱式硫酸锌Zn(0H)3.ZnSO4.H2O的形式存在。该傕化剂在硫酸锌水溶液中苯加氢反应时的傕化性能与以氯化锌为锌原料制备的傕化剂比较相近,即反应40min,苯转化率为45.5%时其环己烯选择性达到80.7%。

刘寿长等在文献[12]中提出了两种新型的催化体系和催化剂的制备技术，分别是非负载型Ru-M(M代表Zn、Mn、Fe、Ce、La等)和负载型Ru-M-B/ZrO2(M代表Zn、Fe、Ce、La等过渡金属)。非负载型Ru-M纳米微晶催化体系和催化剂制备技术是利用溶胶-凝胶法制备Ru氢氧化物胶体，在氢气氛围下还原为纳米级微晶Ru，将M的氧化物分散在金属Ru表面是利用了原硅酸的网络结构，再通过预处理在含有M的硫酸盐水溶液中，生成富含结晶水的碱式硫酸盐并覆盖在金属R u表面上，因而形成了具有稳定核壳层结构的催化Ru-M体系。由于钌基催化剂具有良好的亲水性和稳定性，对环己烯表现出了很高的选择性和收率，苯的转化率达到60%，环己烯选择性达到80%以上，环己烯收率达到50%以上。喻雪莲等在文献[13]中提出从提高钌基催化剂的亲水性角度出发，采用溶胶-凝胶法通过氢气还原Ru3+法制备纯Ru颗粒，在其表面包覆一层亲水材料TiO2,制得的催化剂Ru＠TiO2,苯的转化率为85.3%,选择性为61.7%，环己烯收率为52.6%。负载型Ru-M-B/ZrO 2纳米非晶合金催化剂制备技术是以微米级ZrO 2 作为分散剂，将Ru和M(M代表Zn、Fe、Ce、La等过渡金属)的可溶性盐分散吸附在ZrO 2 内外表面上，以硼氢化钠在室温下为还原剂，采用化学还原法将Ru3+还原为金属态Ru，B和M等以不同价态与Ru形成长程无序短程有序的Ru-M-B/ZrO 2 纳米非晶态合金，环己烯有很高的选择性。该催化剂制备技术具有贵金属钌含量低、易于操作、生产成本低、工艺制备简单等优点；钌锌催化剂的活性、选择性均达到或超过进口催化剂的水平。

2．2 催化剂制备条件

2.2.1催化活性组分前驱体

对于液相苯部分加氢反应体系，贵金属钌被认为是最适宜的催化活性组分。钌催化剂的催化性能与制备时选用的前躯体有密切的关系。虽然存在有较多的前驱体，像RuCl3.XH2O、Ru(NO3)3以及Ru(Ac)3等，但是人们普遍会采用最好的RuCl3.XH2O作为前驱体〔14〕。因为有Cl存在，RuCl3.XH2O能够表现出优于其他的前驱体。微量的Cl会覆盖在Ru上强活性位，Cl在Ru上吸附会影响到Ru周围的电子的分布状态〔15〕，改善了催化剂的亲水性，从而抑制了中间产物环己烯的继续加氢，增加了环己烯的反应收率。文献[16]中结果表明当活性组分含量由0.1%（质量分数）增大到1.0%（质量分数）时环己烯的收率从6.7%（摩尔分数）增加到19.1%（摩尔分数）。

2.2.2载体和分散剂

在催化剂制备过程中,常加入的惰性物质中,多者称为载体,少者则称为分散剂。载体和分散剂的作用是增大催化剂的有效表面积，防止催化剂表面积碳，提高催化剂表面亲水性。苯选择加氢反应中加入载体可以有效地减少催化剂的烧结、延长催化剂的使用寿命和改善传质过程。常用的钌基催化剂的载体和分散剂有Al2O3,SiO2,分子筛，硫酸钡，碳酸盐及复合载体SiO2-Al2O3等。载体和分散剂也是决定反应选择性的一个重要因素。催化剂的性能因载体和催化剂的不同而存在着很大的差异。

2.2.3助剂

在共沉淀法制备的钌系催化剂中,Zn的引入作为助剂可以改变单一Ru催化剂活性高选择性的不足，助剂Zn起到了提高催化剂选择性的作用。锌自身没有催化加氢能力，但它的原子具有d轨道，可以产生较强的与环己烯间的作用力，这样Zn就会和Ru争夺环己烯，使环己烯从活性组分表面及时地脱附，从而提高了钌锌催化剂对环己烯的选择性[17]。利用共沉淀法在浸出处理时，部分Zn的溶出使得Ru-Zn催化剂形成了一定的孔结构，从而增大了催化剂的表面积。较大的比表面积可以使催化剂活性位与苯结合机会增多，因而转化率提高；一定的孔结构存在可以使苯选择加氢生成的环己烯及时地从催化剂的内外表面扩散出来，因而选择性好[18]。李建修等人[19]在采用共沉淀法引入了廉价的Fe作为第二助剂制备了Ru-Fe-Zn催化剂，相对于Ru-Zn催化剂表现出具有很好的活性和稳定性，苯转化率为54.9%时环己烯的选择性达到81.1%。载体钌基催化体系中，加入了K，Fe,Cu,Co,Ag等元素作为助催化剂，催化剂的活性和选择性可以显著提高 [18-22]某些元素的助催化作用随制备方法和载体的不同而存在差异。例如，在以浸渍法制备的Ru/SiO2催化剂中加入铁助剂时，加氢结果表明铁没有助催化作用，然而在Ru/BaSO4催化剂中加入与钌等量的铁时在180℃,4.0MPa条件下反应，与单独加入的Ru/BaSO4催化剂相比，苯的转化率从69.7%提高到了83.5%，环己烯产率从1.1%提高到了23.8%〔25〕。实验表明，在催化剂制备过程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，在相同条件下，加入Co、Cu、Fe等过渡金属元素作助剂，可使环己烯的收率从30.8%提高到40.5%。

2．3 金属钌的颗粒半径对催化性能的影响

金属催化剂粒径越小，比表面积越大，催化活性相应增高。随着粒径变小，表面配位也已发生变化，催化性能同样也会变化，因此，催化活性相应增高。

三、 工业开发与前景展望

复旦大学,中国科学院大连化学物理研究所,郑州大学,四川大学和华东理工大学等单位相继研究发表了多篇文章并申请了相关的专利〔26-30〕。开发具有更高活性，高选择性，高环己烯收率的钌系催化剂，实现较高的环己烯产率，是这一技术实现工业化的关键。目前，如何开发钌系催化剂，使其具有更高的催化活性，进一步提高环己烯的收率，延长催化剂使用寿命，我们必须还要加快这方面的科研步伐，提高其工业化应用的效率，将对我国尼龙产业的发展进步，具有十分重要的意义。

参考文献

〔1〕Truffault R . Catalytic hydrogenation of aromatic hydrocarbons in liquid media in the presence of nickelblack and phosphoric anhydride 〔J〕.Bull.Soc.Chen,1934,1:391

〔2〕Anderson JR.Australian J Chen 1957,10:409

〔3〕张乐，刘振宇，刘寿长.钌催化苯选择加氢制环己烯的研究进展[J].煤炭转化，2001，（2）：40-45.

〔4〕刘寿长. 苯选择加氢制环己烯催化技术研究进展〔J〕.Fine and specialty chenicals.2004,12(24):4~6

〔5〕刘寿长，李利民，王向宇等.苯选择加氢制环己烯及其制造方法〔P〕.ZL01122208.5

〔6〕刘寿长，李利民，王向宇等.高选择苯选择加氢制环己烯工业催化剂的研究.科学技术成果鉴定证书.豫科鉴委字〔2001〕第105号

〔7〕SHUICHIN.Partial hydrogenation of benzene to cyclohex-en with rutbenium catalysts prepared by a chemical mixing procedure optimun reaction contitions 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〕叶代君.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〕刘国际，汪志宏，雒廷亮，李竹霞，杨炎锋等.苯选择加氢环己烯的钌系催化剂研究新进展. 〔J〕郑州工业大学学报，1999（4）:4

〔11〕张琪等.苯选择加氢环己烯的钌系Ru-Zn催化剂的制备与催化性能的研究〔D〕.浙江大学博士学位论文，2017

〔12〕刘寿长，高磊，刘仲毅等.苯选择加氢制环己烯催化剂和催化工艺. 〔J〕河南科技，2012，69~70

〔13〕喻雪莲等. Ru＠XO2(X=Ti,Zr和Si)催化剂应用于苯选择加氢制环己烯〔D〕.华东理工大学硕士学位论文，2018

〔14〕Vander S P J,Scholten J J F Selectivity to cyclohexene in the gas phase of benzene over ruthenium ,as influenced by reaction modifiers ⅡCatalytic hydrogenation of benzene to cyclohexene and cyclohexane〔J〕.Applied Catalysis,1980,58(2) 291:304

〔15〕Mazzieri V A,Argentiere P C,Coloma P F,Figoli N S Effect of Chlorin on the Properties of Ru/AlO3〔J〕.Ind Edg Res,2003,42 2269-2272

〔16〕刘国际，汪志宏，雒廷亮，李竹霞，杨炎锋等.苯选择加氢环己烯的钌系催化剂研究新进展〔J〕.郑州工业大学学报，1999（4）:4

〔17〕刘寿长，罗鸽，谢云龙.沉淀法制备苯选择加氢制环己烯Ru-Zn催化剂的研究.分子催化，2002,16（5）:349-354

〔18〕刘寿长，罗鸽，谢云龙.沉淀法制备苯选择加氢制环己烯Ru-Zn催化剂的表征.石油化工，2002,31（9）:720-724

〔19〕李建修，吴济民，常守新.助剂对苯选择加氢制环己烯Ru系催化剂催化性能的影响.合成纤维工业，2012,35（4）:42-44

〔20〕NAGHARA H.Process for the catalytic preparation of cycloolefine frommono-cyclic aromatic hydrocartion〔P〕.JP Patent;6388139,1988-05-11.

〔21〕YAMASHITA K.Method for partial hydrogenting a monocyclic aromatic hydrocarbon,ruthenium catalyzed partial hydrogenation of benzene to cyclohexene〔P〕.EP Patent:552809,1993-04-10.

〔22〕FICHER R.Process for preparing cyclohexene by partial hydrogenation of benzene〔P〕.EP Patent:55476,1992-11-12.

〔23〕FUKUHARA H.Preparation catalyst〔P〕.JP Patent:02104536 1990-02-13.

〔24〕SOEDEM,VAN D S.The partial hydrogenation of benzene and oftoluene over rutheniumcatalysts-the effect of salts addition on the selectivity to （methl-）cyclobenzenes〔J〕.StudSurfSciCatal,1993,78:345-352.

〔25〕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.

〔26〕Sun H J,Pan Y J,Li S H,Zhang Y X,Dong Y Y,Liu Z Y.Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ce-promoted Ru catalysts 〔J〕.能源化学（英文版），2013,22（5）:710-716

〔27〕Sun H J,Jiang H B,Li S H,Wang H X,Pan Y J,Dong Y Y,Liu S C. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over nanocomposite Ru-Mn/ZrO2 catalysts〔J〕.Chinese Journal of Catalysis, 2013,34(4):684-694.

〔28〕Yuan P Q,Ma Y M,Li X K,Wang B Q,Cheng Z M,Yuan W K.Hydrophlic property of Ru(0001)with and without H adatoms〔J〕.Journal of Molecular Sstucture Theochem,2010,942(1):77-82.

〔29〕Zhao Y J,Zhou J,Zhang J G,Wang S D.Liquid-phase selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/Al2O3-ZrO2/cordierite monolithic catalysts〔J〕.Journal of Molecular catalysisA,2009,309(1-2):35-39

〔30〕Liu J L,Zhu L J,Pei Y,Zhuang J H,Li H,Li H X,Fan KN.Ce-promoted Ru/SBA15 catalysts prepared by a “two solvents”impregnation method for selective hydrogenating of benzene to cyclohexene〔J〕.Applied Catalysis A General,2009,353(2):282-287.

(作者简介：王梦菲（1999.06），女，2017年考入内蒙古科技大学，现就读于内蒙古科技大学化学化工学院化工(3)班，联系电话：18937596381，通讯地址：内蒙古自治区包头市昆都仑区阿尔丁大街内蒙古科技大学，014010，wmf18937596381@163.com)