

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510126064.7

[51] Int. Cl.

B01J 29/068 (2006.01)

C07C 5/11 (2006.01)

C07C 13/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年6月10日

[11] 授权公告号 CN 100496728C

[22] 申请日 2005.11.30

[21] 申请号 200510126064.7

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

[72] 发明人 吴敏 陈志祥 孙作霖

[56] 参考文献

US2005/0121362A1 2005.6.9

CN1522178A 2004.8.18

CN1510111A 2004.7.7

CN1485131A 2004.3.31

US2003/0216245A1 2003.11.20

US2004/0116764A1 2004.6.17

液相法苯选择加氢制环己烯反应条件的探
讨. 吴敏等. 合成纤维工业, 第28卷第3期.
2005

审查员 尹俊峰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐舒 庞立志

权利要求书1页 说明书6页

[54] 发明名称

苯选择性加氢制环己烯催化剂及制备方法与
应用

[57] 摘要

一种苯选择性加氢制环己烯催化剂, 包括载体
和以载体为基准计算的含量如下的活性组分: Ru 1
~20 质量%, Fe 0.1~3.0 质量%, B 0.1~6.0 质
量%, 所述载体由5~25 质量%的沸石和75~95 质
量%的氧化锆组成。该催化剂用于苯选择性加氢制
环己烯的反应, 具有较高的环己烯选择性。

1、一种苯选择性加氢制环己烯催化剂，包括载体和以载体为基准计算的含量如下的活性组分：Ru 1~20 质量%，Fe 0.1~3.0 质量%，B 0.1~6.0 质量%，所述载体由 5~25 质量%的沸石和 75~95 质量%的氧化锆组成。

2、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所述催化剂中以载体为基准计算的 Ru 含量为 5~15 质量%，Fe 含量为 0.1~1.5 质量%，B 含量为 0.1~3.0 质量%。

3、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所述的沸石为丝光沸石、ZSM-5 或 β 沸石。

4、一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法，包括将氧化锆和沸石混合均匀制成混合固体粉末，再将钌和铁的水溶性化合物溶液制成混合液，将所述混合固体粉末和混合液混合后分散均匀，搅拌下加入硼氢化钠的碱性水溶液充分反应，分离出固体产物，用去离子水洗涤至溶液呈中性，再用无水乙醇洗涤，然后干燥。

5、按照权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述钌的水溶性化合物选自氯化钌、溴化钌或硝酸钌，铁的水溶性化合物选自氯化铁、硝酸铁、氯化亚铁或硝酸亚铁。

6、按照权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述的硼氢化钠的碱性水溶液为硼氢化钠与氢氧化钠的水溶液，其中氢氧化钠的浓度为 0.5~5.0 质量%，硼氢化钠的浓度为 5~15 质量%。

7、按照权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述的沸石选自丝光沸石、ZSM-5 或 β 沸石。

8、一种苯选择性加氢制环己烯的方法，包括在权利要求 1 所述催化剂、锌添加剂和水的存在下，使苯在 120~180℃、3.5~7.0MPa 条件下选择性加氢转化成环己烯。

9、按照权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述锌添加剂在水溶液中的浓度为 0.3~1.0 摩尔/升，水与苯的体积比为 0.5~4.0: 1。

10、按照权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述的锌添加剂为氯化锌或硫酸锌。

苯选择性加氢制环己烯催化剂及制备方法与应用

技术领域

本发明为一种苯选择性加氢制环己烯催化剂及制备方法与应用。具体地说，是一种用化学还原剂制备的含硼的苯选择性加氢制环己烯催化剂及制备方法，以及该催化剂用于苯选择性加氢制备环己烯的方法。

背景技术

环己烯由于具有活泼的双键而广泛用于有机化工原料。近几年来在己内酰胺和己二酸的生产工艺中可使用环己烯作为中间原料。由苯选择性加氢制备环己烯，再由环己烯水合制备环己醇，环己醇氧化就得到环己酮和己二酸。上述工艺缩短了己内酰胺和己二酸的生产流程，节约了生产成本，并且十分环保。因此，开发出高活性、高选择性的苯选择性加氢制环己烯催化剂已显得十分重要。

自日本旭化成工业公司第一个将苯选择性加氢制备环己烯用于工业化后，已有许多这方面的研究报道。USP4, 734, 536公开了一种环己烯的制备方法，所用的催化剂为粒径 $\leq 200\text{\AA}$ 的金属Ru，以Zn盐为助催化剂，并加入Zr、Hf、Ti、Nb、Ta、Cr、Fe、Co、Al、Ga或Si的氧化物、氢氧化物或水合物为添加剂。其制备金属Ru的方法采用氢气还原，所述催化剂体系用于苯加氢制环己烯的选择性不高。

USP5, 589, 600采用沉淀法并用氢气还原的方法制备Ru与Ni的合金作为苯选择性加氢催化剂，具有很好的环己烯选择性。USP5, 973, 218亦公开了一种环己烯的制备方法，其中所用的催化剂是非负载型的Ru催化剂，反应过程中调节溶于水相的硫酸盐浓度来提高苯加氢反应中环己烯的选择性。

USP6, 060, 423公开了一种氧化镓-氧化锌双氧化物为载体，负载VIII族金属，优选钨的催化剂。其制备过程中采用化学还原法还原载体上负载的活性组分前体，优选的化学还原剂为硼氢化钠。该催化剂用于苯加氢制环己烯，有较高的选择性和产率，但苯转化活性不高。

CN1337386A公开了一种苯选择加氢制环己烯催化剂及其制造方法，该催化剂由活性组分、助剂、添加剂和分散剂四种组分组成。所述活性组分为Ru、Th、Pa中的一种，助剂为W、Fe、Co、Ni、Zn、Mo或Cd中的一种，添加剂为B、Na、K、Li中的一种，分散剂为氧化锆。所述催化剂的制备方法是先将活性组分和助剂前体吸附在分散剂上，再用化学还原剂还原，其使用的还原剂为 NaBH_4 ，然后将所得固体洗涤、干燥制得催化剂。

CN1446625A公开了一种苯选择加氢非晶态钨硼催化剂，该催化剂为负载非晶态Ru-B或RuB-M合金的催化剂，所述M为Fe、Co、Ni、Zn或Cr

中的一种或几种，载体为氧化锆、氧化硅或氧化铝。该催化剂可提高苯选择性加氢的活性。

发明内容

本发明的目的是提供一种苯选择性加氢制环己烯的催化剂及制备方法。该催化剂采用化学还原剂制备，具有较高的活性和选择性。

本发明提供的苯选择性加氢制环己烯催化剂，包括载体和以载体为基准计算的含量如下的活性组分：Ru 1~20 质量%，Fe 0.1~3.0 质量%，B 0.1~6.0 质量%，所述载体由 5~25 质量%的沸石和 75~95 质量%的氧化锆组成。

本发明催化剂以含沸石的氧化锆为载体，并采用化学还原剂制备催化剂，使得催化剂的环己烯选择性有所提高。

具体实施方式

本发明催化剂采用含沸石的氧化锆为载体，将载体与含活性组分的化合物的水溶液混合，再用硼氢化钠还原，经洗涤、干燥后制得。

所述催化剂中 Ru 含量优选 5~15 质量%，Fe 含量优选 0.1~1.5 质量%，B 含量优选 0.1~3.0 质量%。载体中所述沸石的含量优选 5~20 质量%，所述的沸石优选丝光沸石、ZSM-5 或 β 沸石。

本发明所述催化剂的制备方法，包括将氧化锆和沸石混合均匀制成混合固体粉末，再将钌和铁的水溶性化合物溶液制成混合液，将所述固体粉末和混合液混合后分散均匀，搅拌下加入硼氢化钠的碱性水溶液充分反应，分离出固体产物，用去离子水洗涤至溶液呈中性，再用无水乙醇洗涤，然后干燥。所述沸石优选丝光沸石、ZSM-5 或 β 沸石。

所述钌的水溶性化合物选自氯化钌、溴化钌或硝酸钌，优选氯化钌；铁的水溶性化合物选自氯化铁、硝酸铁、氯化亚铁或硝酸亚铁，优选氯化铁或氯化亚铁。

本发明所述催化剂采用化学还原剂制备，还原剂优选 NaBH_4 。制备时先将混匀的氧化锆和沸石与钌和铁的水溶性化合物溶液混合，搅拌 1~5 小时，将固体均匀分散，再向其中逐滴加入 NaBH_4 配成碱性水溶液充分反应，将活性组元还原成金属态，停止搅拌。20~30℃ 静止 4~20 小时，采用离心分离方法分离生成物中的固体和液体，将固体用去离子水洗涤至溶液 pH 值为 6~8，再用无水乙醇洗涤，然后在减压下干燥，干燥温度优选 20~50℃，适宜的干燥时间为 10~20 小时。

上述方法中，所述的硼氢化钠的碱性水溶液为硼氢化钠与氢氧化钠的水溶液，其中氢氧化钠的浓度为 0.5~5.0 质量%，硼氢化钠的浓度为 5~15 质量%。

本发明提供的苯选择性加氢制环己烯的方法，包括在本发明所述催化剂、

锌添加剂和水的存在下,使苯在 120~180°C、3.5~7.0MPa 条件下选择性加氢转化成环己烯。

所述锌添加剂为含锌的化合物,优选氯化锌、硫酸锌、磷酸锌或氢氧化锌,更优选氯化锌或硫酸锌。

所述反应中,锌添加剂在水溶液中的浓度为 0.3~1.0 摩尔/升,水与苯的体积比为 0.5~4.0: 1。

下面通过实例进一步说明本发明,但本发明并不限于此。

实例 1

制备本发明催化剂。

取 3 克 β 沸石粉和 12 克氧化锆粉混合均匀,将 5.27 克 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.99%, 钌含量为 $37 \pm 0.4\%$)、0.49 克 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 和 35 毫升去离子水配成混合溶液,加入上述混合均匀的粉体中,搅拌 1 小时,将固体均匀分散。搅拌下逐滴加入由 2.93 克 NaBH_4 、0.6 克 NaOH 和 30 毫升去离子水配成的溶液,滴加完毕,继续搅拌 1 小时。将还原产物静置 12 小时,离心分离,然后除去固体上层的清液。所得固体用去离子水洗涤至溶液 pH 值为 6~8,再用无水乙醇洗涤 3 次,35°C 减压干燥 12 小时,得催化剂 A,其组成见表 1,表 1 中各组分含量均以载体为基准计算。

实例 2

按实例 1 的方法制备催化剂 B,不同的是将 0.75 克 β 沸石粉和 14.25 克氧化锆粉混合均匀用于制备催化剂,催化剂 B 的组成见表 1。

实例 3

按实例 1 的方法制备催化剂 C,不同的是将 2.25 克 β 沸石粉和 12.75 克氧化锆粉混合均匀用于制备催化剂,催化剂 C 的组成见表 1。

实例 4

按实例 1 的方法制备催化剂 D，不同的是制备过程中，将 3 克 ZSM-5 沸石粉和 12 克氧化锆粉混合均匀，所用 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的量为 5.27 克， $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的量为 0.49 克，催化剂 D 的组成见表 1。

实例 5

按实例 1 的方法制备催化剂 E，不同的是制备过程中，将 3 克丝光沸石粉和 12 克氧化锆粉混合均匀，还原时所用 NaBH_4 的量为 2.94 克，催化剂 E 的组成见表 1。

对比例 1

取 15 克氧化锆粉，按实例 1 的方法制备对比催化剂 M，其组成见表 1。

对比例 2

按实例 1 的方法制备催化剂 N，不同的是制备过程中，将 4.5 克 β 沸石粉和 10.5 克氧化锆粉混合均匀，催化剂 N 的组成见表 1。

实例 6

本实例考察本发明催化剂用于苯选择加氢制环己烯反应的性能。

在间歇式反应釜中加入 10 克催化剂、40 克锌添加剂 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、280 毫升去离子水，通入氢气至氢气压力为 5.0MPa、升温至 140℃，调整搅拌速率为 900 转/分钟，加入 140 毫升苯进行苯选择性加氢反应。反应结果见表 2、表 3。

由表 2 可知，本发明催化剂较之对比催化剂，具有相当的苯转化率，说明本发明催化剂具有相当的苯加氢活性。表 3 数据则表明，本发明催化剂较之对比催化剂，具有较高的环己烯选择性。

表 1

实例号	催化 剂 编号	载体组成, 质量%			活性组分含量, 质量%		
		沸石 种类	沸石 含量	氧化锆	Ru	Fe	B
1	A	β	20	80	13	0.9	1.4
2	B	β	5	95	13	0.9	1.4
3	C	β	15	85	13	0.9	1.4
4	D	ZSM-5	20	80	13	0.9	1.4
5	E	丝光 沸石	20	80	13	0.9	1.4
对比 例 1	M	-	-	100	13	0.9	1.4
对比 例 2	N	β	30	70	13	0.9	1.4

表 2

苯转化率, 编号 质量% 反应 时间, 分钟	A	B	C	D	E	M	N
5	18.62	24.58	20.16	23.58	21.19	26.04	22.94
10	37.17	47.40	40.80	47.13	41.28	49.25	39.21
20	66.66	69.12	67.24	79.81	67.84	82.43	69.78
30	82.03	84.04	83.67	93.55	81.90	94.43	86.44
40	92.03	93.13	92.80	98.19	90.21	98.54	94.93
50	96.16	98.20	97.50	99.28	96.02	99.50	97.61
60	97.63	99.04	99.00	99.75	98.63	99.79	98.95

表 3

环己烯选 择性, 质量 % 反应 时间, 分钟	催化剂 编号	A	B	C	D	E	M	N
5		79.77	74.22	76.43	73.70	78.11	69.95	68.66
10		74.87	70.54	72.09	67.35	73.11	63.72	66.51
20		66.68	62.06	64.60	54.33	63.47	51.04	54.08
30		56.62	53.67	54.00	42.53	53.57	40.50	42.06
40		47.55	44.01	46.76	31.35	45.15	29.87	30.46
50		39.15	37.00	38.03	23.15	37.08	23.21	22.28
60		33.89	30.70	31.08	17.33	30.19	16.34	15.46