



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110479259 B

(45) 授权公告日 2020.12.29

(21) 申请号 201910780966.4

(22) 申请日 2019.08.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110479259 A

(43) 申请公布日 2019.11.22

(73) 专利权人 福州大学
地址 350108 福建省泉州市泉港区前黄镇
前烧村学园路1号福州大学石油化工
学院(泉港校区)

专利权人 唐山开滦化工科技有限公司

(72) 发明人 詹瑛瑛 金凡 董森 陈崇启
周创 郭学华 刘树俊 江莉龙
王亚涛

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 饶文君 蔡学俊

(51) Int.Cl.
B01J 23/652 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
C07C 5/11 (2006.01)
C07C 13/20 (2006.01)

审查员 马彩霞

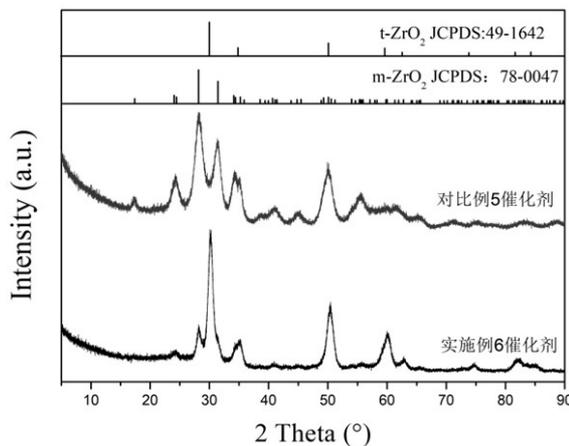
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种以氧化钼-氧化锌-氧化锆复合氧化物为载体的负载型Ru基催化剂

(57) 摘要

本发明涉及以MoO₃-ZnO-ZrO₂复合氧化物为载体的负载型Ru基催化剂的制备方法,所述催化剂由活性组分Ru、MoO₃-ZrO₂-ZnO复合氧化物载体组成,其制备方法为:采用浸渍沉积沉淀-化学还原法制备,在搅拌条件下将ZrO₂载体加入到Mo盐和Zn盐混合水溶液中,加入沉淀剂,经干燥、焙烧获得MoO₃-ZnO-ZrO₂载体,最后通过化学还原法实现活性组分Ru的活化获得MoO₃-ZnO-ZrO₂为载体的Ru基催化剂。本发明所制备的催化剂其制备过程简单,活性组分Ru用量较少,应用于苯选择加氢制环己烯过程具有较高活性、选择性和稳定性等优点。



1. 一种以 $\text{MoO}_3\text{-ZnO-ZrO}_2$ 复合氧化物为载体的负载型Ru基催化剂,其特征在于:所述催化剂由活性组分Ru和 $\text{MoO}_3\text{-ZnO-ZrO}_2$ 载体组成,Ru的质量分数为 $\text{MoO}_3\text{-ZnO-ZrO}_2$ 载体的5wt%,Mo的质量分数为 ZrO_2 载体的0.1-0.5wt%,Zn的质量分数为 ZrO_2 载体的0.5-5wt%;

所述的活性组分Ru的存在形式为金属态,过渡金属元素Mo、Zn的存在形式为氧化态。

2. 一种如权利要求1所述的 $\text{MoO}_3\text{-ZnO-ZrO}_2$ 复合氧化物载体负载Ru基催化剂的制备方法,其特征在于:由金属Ru负载在 $\text{MoO}_3\text{-ZnO-ZrO}_2$ 载体上,采用化学还原法制备,包括如下步骤:

(1) 在搅拌的条件下,将可溶性Mo盐、Zn盐溶于10-20 mL去离子水中,加入一定比例的 ZrO_2 ,搅拌反应0.5-1 h,加入沉淀剂调节pH至8-10,继续搅拌1-2 h,经干燥、焙烧得到 $\text{MoO}_3\text{-ZnO-ZrO}_2$ 载体;

(2) 在搅拌的条件下,将步骤(1)制备得到的载体按质量体积比1:10-15 g/mL溶于去离子水中,在搅拌条件下,同时分别加入Ru盐水溶液和5 wt%氢氧化钠溶液调节pH至6-10,持续搅拌1-5 h,缓慢加入硼氢化钠水溶液,搅拌1h;所述去离子水、Ru盐水溶液和硼氢化钠水溶液的体积比为5:2:1;

(3) 将步骤(2)得到的沉淀物经离心洗涤3-5次,真空干燥,即得所述催化剂;

步骤(1)所述钼盐、锌盐与 ZrO_2 的摩尔质量比为1:1-25:300-1000。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述可溶性钼盐为钼盐为 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,可溶性锌盐为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 中的一种或几种。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述沉淀剂为尿素、碳酸氢铵、氨水中的任何一种,所述沉淀剂的浓度为10-15wt%。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中干燥的温度为100 °C,干燥时间2 h,焙烧温度300 °C,焙烧时间1 h。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述Ru盐与载体的质量比为1:1-10;所述硼氢化钠水溶液的浓度为0.5-1.5 mol/L。

一种以氧化钼-氧化锌-氧化锆复合氧化物为载体的负载型Ru基催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及MoO₃-ZnO-ZrO₂复合氧化物为载体的负载型Ru基催化剂及其制备方法，属催化剂制备技术领域。

背景技术

[0002] 早在上世纪之前，生产环己烯主要是通过环己醇脱水，卤代环己烷脱卤化氢和Brich还原等方法。由于传统方法有许多弊端（例如，工艺复杂、能耗大、产率低、成本高、污染大等问题），限制了环己烯的应用范围。随着合成工业的发展，人们对尼龙-6和尼龙-66的需求量日益增加，探索新工艺大规模生产环己烯变得迫在眉睫。目前国内外普遍采用的工艺是一种以廉价苯为原料催化选择加氢制环己烯的新方法。以苯为原料制备环己烯，再由环己烯水合制得环己醇生产尼龙-6和尼龙-66的工艺路线与传统的完全加氢工艺路线相比，新工艺能耗低、氢耗少；碳的有效利用率高达99%；且少消耗三分之一的氢。苯选择加氢制环己烯方法的开发与应用显著降低了生成环己烯的成本，能满足各种重要化工产品的工业化大规模生产。

[0003] 苯是一个典型的芳香族化合物，含有共轭的大π键，化学稳定性较高。相对来讲，环己烯的碳碳双键则极其活泼，非常容易发生进一步加氢反应。虽然环己烯是苯加氢的中间产物在理论上早就为学者们所知，然而直到1957年Anderson等率先用实验证实了苯加氢反应中痕量环己烯的存在。证明了人们所推测的苯加氢机理的合理性。即吸附态的苯与分散吸附在催化剂上的氢逐步生成的环己烷。1963年Hartog和他的同事，在苯液相加氢过程中以钨黑为催化剂，同时加入芳香醇，在常温常压下进行液相苯加氢，得到的环己烯的收率为2.2%。1972年美国杜邦公司的Drinkard等取得突破性进展，环己烯收率提高至32%。1988年，日本Asahi公司Nagahara等提出了采用以晶粒尺寸小于20 nm的金属钨为催化剂，在反应浆液中引入助剂ZnSO₄·7H₂O和分散剂ZrO₂或HfO₂，反应20 min环己烯收率约26%，反应65 min左右环己烯收率接50%。1990年，日本旭化成公司率先实现了苯部分加氢制环己烯工业化生产，至今旭化成在苯加氢制环己烯的催化剂领域依然处于垄断地位。

[0004] 目前工业运行指标为苯转化40%时，环己烯的选择性达到80%以上。然而，旭化成生产的非负载RuZn催化剂贵金属Ru用量较大，制造成本较高，在反应中因颗粒碰撞容易导致Ru微晶的长大，造成不可逆失活，此外纳米级催化剂与产物的分离也较为困难。为此，国内专利大部分采用ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂、SBA-15、复合氧化物等各种载体去负载金属Ru（CN 103785477A、CN 100496728C、CN 1978053B、CN 101219391A、CN 1015492925B），旨在解决催化剂与产物难以分离的问题。但上述催化剂负载贵金属Ru的用量较大，不利于降低生产成本。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决非负载型催化剂中的贵金属Ru用量大，易于团聚失活

的缺陷而提供一种苯加氢制环己烯的负载型Ru基催化剂及其制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:一种对ZrO₂载体改性的负载型Ru基催化剂,由金属Ru负载于MoO₃-ZnO-ZrO₂载体上,其中Ru的负载量为5 wt%(以MoO₃-ZnO-ZrO₂载体为基准),Mo为载体的0.1-0.5wt%,Zn为载体的0.5-5wt%,其制备方法为:采用浸渍沉积沉淀-化学还原法制备,先将MoO₃和ZnO沉积在ZrO₂载体表面形成复合氧化物载体,再将活性组分Ru锚定于MoO₃-ZnO-ZrO₂表面形成负载型Ru基催化剂;具体的制备步骤如下:

[0007] (1)在搅拌的条件下,将可溶性Mo盐、Zn盐溶于去离子水中,加入一定比例的ZrO₂,搅拌反应0.5-1 h,加入沉淀剂调节pH至8-10,继续搅拌1-2h,经干燥、焙烧得到MoO₃-ZnO-ZrO₂载体,产物为MoO₃-ZnO-ZrO₂白色固体; ;

[0008] (2)在搅拌的条件下,将步骤(1)制备得到的载体按质量体积比1:10-15 g/mL溶于去离子水中,在搅拌条件下,同时分别加入Ru盐水溶液和5 wt%氢氧化钠溶液调节pH至6-10,优选的pH为9.5,持续搅拌1-5 h,缓慢加入硼氢化钠水溶液,搅拌1h;所述去离子水、Ru盐水溶液和硼氢化钠水溶液的体积比为5:2:1;

[0009] (3)将步骤(2)得到的沉淀物经离心洗涤3-5次,真空干燥,即得Ru-B/ MoO₃-ZnO-ZrO₂催化剂。

[0010] 步骤(1)所述可溶性钼盐为钼盐为(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O,可溶性锌盐为Zn(NO₃)₂·6H₂O、ZnSO₄·H₂O或Zn(CH₃COO)₂中的一种或几种,沉淀终止pH值为8-10,使所有的锌盐转化成氢氧化物沉淀,钼盐以浸渍吸附形式负载。。

[0011] 步骤(1)所述钼盐、锌盐与ZrO₂的摩尔质量比为1:1-25:300-1000。

[0012] 步骤(1)所述沉淀剂为尿素、碳酸氢铵、氨水中的任意一种,所述沉淀剂的浓度为10-15 wt%。

[0013] 步骤(1)中干燥的温度为100 °C,干燥时间2 h,焙烧温度300 °C,焙烧时间1 h。

[0014] 步骤(2)所述Ru盐与载体的质量比为1:1-10;所述硼氢化钠水溶液的浓度为0.5-1.5mol/L。

[0015] 上述制备方法步骤(2)中保持pH为6-10,使负载在ZrO₂上的ZnO不会因为钨盐的酸性而溶解,同时使加入硼氢化钠的反应更加温和。

[0016] 本发明的有益效果在于:

[0017] 本发明制备的负载型Ru基催化剂,利用浸渍沉积沉淀法对ZrO₂的改性,以焙烧获得的复合氧化物MoO₃-ZnO-ZrO₂为载体,极大地提高了催化剂的亲水性,使催化剂的选择性有了显著的提高,并提高催化剂的抗硫性能;同时通过并流方式实现Ru前驱体的均匀负载与活化,有效地抑制活性组分Ru的聚集,使得催化剂的活性、选择性和稳定性有了显著的提高。当Ru含量为5wt%时,Ru的分散度达16.7%,远高于非负载型Ru基催化剂(Ru的分散度仅为2.9%)提高活性组分贵金属Ru的利用率,使其在减少贵金属Ru的用量(以MoO₃-ZnO-ZrO₂载体为基准Ru的量为5wt%)的前提下,活性与工业上用的非负载型RuZn催化剂(以ZrO₂分散剂为基准,Ru的量为18 wt%左右)相当,极大地降低了催化剂的生产成本,使催化剂具有较高的应用前景。

附图说明

[0018] 图1为Ru-B/MoO₃-ZnO-ZrO₂催化剂的XRD图谱。

[0019] 图2为Ru-B/ MoO₃-ZnO-ZrO₂催化剂的孔径分布图。

具体实施方式

[0020] 为进一步阐明本发明,下面以实施例作详细说明,并给出附图描述本发明制备的催化剂特性表征。

[0021] 实施例1

[0022] (1) 氧化锆的制备

[0023] 向125 g 750 mL的ZrOCl₂·8H₂O水溶液中逐渐加入12.5 wt%氨水,直至溶液pH达到10,于100 °C搅拌回流48 h,得到白色沉淀,用去离子水洗涤3次,无水乙醇洗涤2次,将沉淀物于60 °C干燥24 h,再于800 °C焙烧5 h,即得氧化锆粉末。ZrO₂表征显示:ZrO₂比表面积为83.7 m²/g,孔体积为0.38 cm³/g⁻¹,平均孔径18.3 nm。

[0024] (2) 催化剂的制备

[0025] 称取4.5 g上述 ZrO₂分散于由0.029 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和0.174 g的Zn(NO₃)₂·6H₂O配置成的10 mL水溶液中,搅拌0.5 h,加入10 wt%碳酸氢铵溶液调节pH为8,再继续搅拌1 h,之后在100 °C的干燥箱中干燥2 h,300 °C的马弗炉焙烧1 h。称取4 g上述载体溶解于50 mL的去离子水中,在搅拌的条件下,将0.602 g 20 mL的RuCl₃·3H₂O水溶液和5 wt% NaOH溶液一起加入并调节pH为9.5,搅拌3.5 h,缓慢加入0.315 g 10 mL的NaBH₄水溶液,搅拌1 h。将所得沉淀物用去离子水离心洗涤至中性;沉淀物于80 °C真空干燥24 h。

[0026] 实施例2

[0027] (1) 氧化锆同例1

[0028] (1) 催化剂的制备

[0029] 称取4.5 g ZrO₂溶解于由0.029 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和0.348 g Zn(NO₃)₂·6H₂O配置成的10 mL水溶液中,搅拌0.5 h,加入10wt%碳酸氢铵溶液调节pH为8,再继续搅拌1 h,之后在100 °C的干燥箱中干燥2 h,300 °C的马弗炉焙烧1 h。称取4 g上述载体溶解于50 mL的去离子水中,在搅拌的条件下,将0.602 g 20 mL的RuCl₃·3H₂O水溶液和5 wt% NaOH溶液一起加入并调节pH为9.5,搅拌3.5 h,缓慢加入0.315 g 10 mL的NaBH₄水溶液,搅拌1 h。将所得沉淀物用去离子水离心洗涤至中性;沉淀物于80 °C真空干燥24 h。

[0030] 实施例3

[0031] (1) 氧化锆同例1

[0032] (2) 催化剂的制备

[0033] 称取4.5 g ZrO₂溶解于0.015 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和0.523 g Zn(NO₃)₂·6H₂O配置成的10 mL水溶液中,搅拌0.5 h,加入10wt%碳酸氢铵溶液调节pH为8,再继续搅拌1 h,之后在100 °C的干燥箱中干燥2 h,300 °C的马弗炉焙烧1 h。称取4 g上述载体溶解于50 mL的去离子水中,在搅拌的条件下,将0.602 g 20 mL的RuCl₃·3H₂O水溶液和5 wt% NaOH溶液一起加入并调节pH为9.5,搅拌3.5 h,缓慢加入0.315 g 10 mL的NaBH₄水溶液,搅拌1 h。将所得沉淀物用去离子水离心洗涤至中性;沉淀物于80 °C真空干燥24 h。

[0034] 实施例4

[0035] (1) 氧化锆同例1

[0036] (2) 催化剂的制备

[0037] 称取4.5 g ZrO_2 溶解于0.015 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 和0.697 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 配置成的10 mL水溶液中,搅拌0.5 h,加入10wt%碳酸氢铵溶液调节pH为8,再继续搅拌1 h,之后在100 °C的干燥箱中干燥2 h,300 °C的马弗炉焙烧1 h。称取4 g上述载体溶解于50 mL的去离子水中,在搅拌的条件下,将0.602 g 20 mL的 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液和5 wt% NaOH溶液一起加入并调节pH为9.5,搅拌3.5 h,缓慢加入0.315 g 10 mL的 $NaBH_4$ 水溶液,搅拌1 h。将所得沉淀物用去离子水离心洗涤至中性;沉淀物于80 °C真空干燥24 h。

[0038] 实施例5

[0039] (1) 氧化锆同例1

[0040] (2) 催化剂的制备

[0041] 称取4.5 g ZrO_2 溶解于0.029g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 和0.215 g $Zn(CH_3COO)_2$ 配置成的10 mL水溶液中,搅拌0.5 h,加入10wt%碳酸氢铵溶液调节pH为8,再继续搅拌1 h,之后在100 °C的干燥箱中干燥2 h,300 °C的马弗炉焙烧1 h。称取4 g上述载体溶解于50 mL的去离子水中,在搅拌的条件下,将0.602 g 20 mL的 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液和5 wt% NaOH溶液一起加入并调节pH为9.5,搅拌3.5 h,缓慢加入0.315 g 10 mL的 $NaBH_4$ 水溶液,搅拌1 h。将所得沉淀物用去离子水离心洗涤至中性;沉淀物于80 °C真空干燥24 h。

[0042] 实施例6

[0043] (1) 氧化锆同例1

[0044] (2) 催化剂的制备

[0045] 称取4.5 g ZrO_2 溶解于0.029g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 和0.337 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 配置成的10 mL水溶液中,搅拌0.5 h,加入10wt%碳酸氢铵溶液调节pH为8,继续搅拌1 h,之后在100 °C的干燥箱中干燥2 h,300 °C的马弗炉焙烧1 h。称取4 g上述载体溶解于50 mL的去离子水中,在搅拌的条件下,将0.602 g 20 mL的 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液和5 wt% NaOH溶液一起加入并调节pH为9.5,搅拌3.5 h,缓慢加入0.315 g 10 mL的 $NaBH_4$ 水溶液,搅拌1 h。将所得沉淀物用去离子水离心洗涤至中性;沉淀物于80 °C真空干燥24 h。

[0046] 图1为实施例6和对比例5相应的Ru-B/ MoO_3 -ZnO- ZrO_2 催化剂的XRD图谱,从图中未观察到活性组分Ru,助剂Mo和Zn的衍射峰,说明Ru是高度分散于载体表面, MoO_3 和ZnO在载体中均匀分散;此外我们合成了四方型和单斜型 ZrO_2 ,相较于单斜相,四方相具有更高的催化性能。

[0047] 图2为实施例6和对比例5相应的Ru-B/ MoO_3 -ZnO- ZrO_2 催化剂的孔径分布图,从中可以看出,浸渍沉积沉淀-化学还原法合成的Ru-B/ MoO_3 -ZnO- ZrO_2 (四方相)催化剂最几可孔径主要集中在20.8 nm左右,而水热法合成的Ru-B/ MoO_3 -ZnO- ZrO_2 (单斜相)催化剂为多级孔,最几可孔径主要集中在3.4 nm和41.9 nm左右,较大的孔径分布有利于苯部分加氢反应过程中气-固-水-油四相反应传质的进行。

[0048] 对比例1

[0049] 本对比例与实施例1的区别仅在于:步骤(2)中不添加 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 。

[0050] 对比例2

[0051] 本对比例与实施例6的区别仅在于:性能测试时,不添加 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 。

[0052] 对比例3

[0053] 搅拌下,将0.3073 g $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 、0.153 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶解于35 mL去离子水

中,加入2.0 g ZrO_2 ,搅拌1 h,再加入5 mL NaOH(质量分数为30%),于80℃下搅拌回流3 h,降至室温,分离上层液体,得到黑色沉淀,用去离子水洗至中性。将前驱体置于高压反应釜中,加入150 mL NaOH溶液(质量分数为5%),于氢气压力为5MPa,搅拌速率为500 $r \cdot \min^{-1}$,温度为150℃下还原处理5 h,降至室温,洗涤黑色沉淀至中性。沉淀物于80℃真空干燥24 h。

[0054] 对比例4

[0055] 工业化的非负载型Ru-Zn催化剂。

[0056] 催化剂评价方法

[0057] 对比例5

[0058] 本对比例与实施例6的区别仅在于:采用水热法制备的单斜相 ZrO_2 为载体。

[0059] 液相苯部分性加氢反应在Buchiglasuster公司limbo微型高压反应釜中进行,1.000 g Ru基催化剂(约含Ru 0.048 g),58 mL H_2O ,8.786 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$;140℃,搅拌速率900 $r \cdot \min^{-1}$ 和氢气压力5 MPa条件下预还原;加入升至140℃29 mL苯,调节转速到1200 $r \cdot \min^{-1}$ 开始反应计时。采用GC-2010气相色谱仪FID检测器分析产物组成,获得苯转化率和环己烯选择性。

[0060] 评价实施例1-6和对比例1-5所对应的Ru基催化剂的苯转化率、环己烯的选择性和收率,具体见表1。实施例1与对比例1的苯选择性加氢稳定性对比,见表2。

[0061] 表1

	反应时间 /min	苯转化率 /%	环己烯选择性 /%	收率 /%
实施例 1	20	44.5	81.7	36.4
实施例 2	30	45.7	82.4	37.7
实施例 3	40	43.4	83.5	36.2
实施例 4	55	43.9	83.6	36.7
[0062] 实施例 5	30	45.6	83.9	38.3
实施例 6	30	48	83.9	40.3
对比例 1	15	41.7	74.5	31.1
对比例 2	10	93	10.3	9.6
对比例 3	10	47.8	79.2	37.9
对比例 4	40	9.9	87.1	8.6
对比例 5	40	42.5	82.2	34.9

[0063] 表2

循环次数	实施例 1		对比例 1	
	苯转化率	环己烯选择性	苯转化	环己烯选择性
	/%	/%	率/%	/%
1	44.5	81.7	43.0	72.5
2	43.7	81.5	41.2	72.1
3	43.5	81.6	39.9	71.4
4	43.6	81.5	37.4	70.3
5	43.2	81.3	35.1	69.1
6	43.4	81.4	33.2	66.7

[0064] [0065] 注：测试条件同活性评价方法，每轮反应时间均为20 min，循环测试前分离有机相，无预还原，重新加入苯进行测试评价。

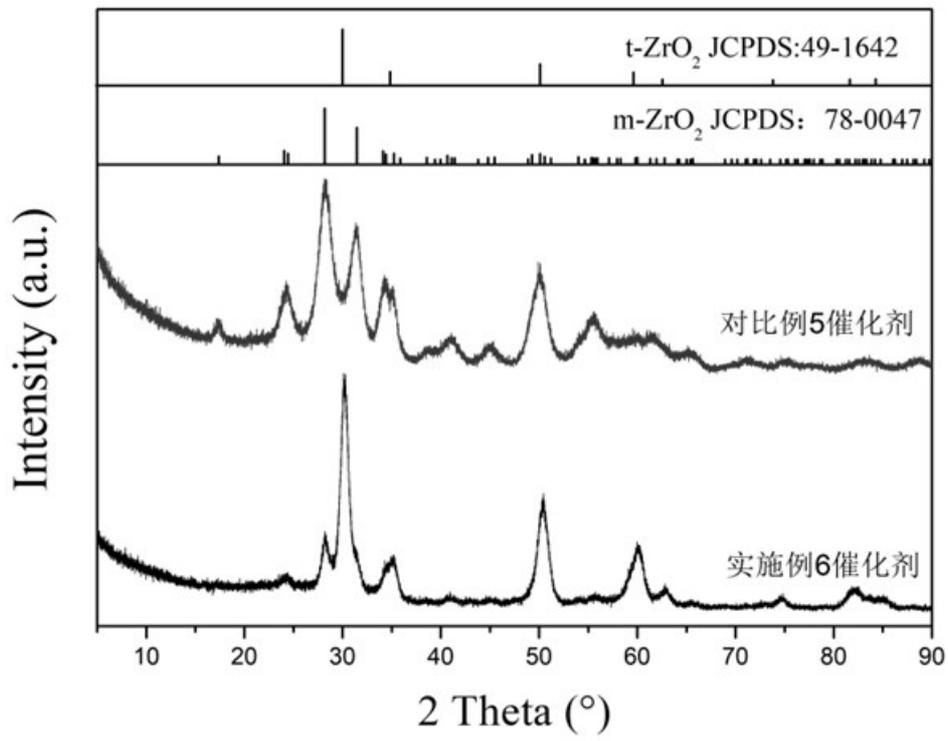


图1

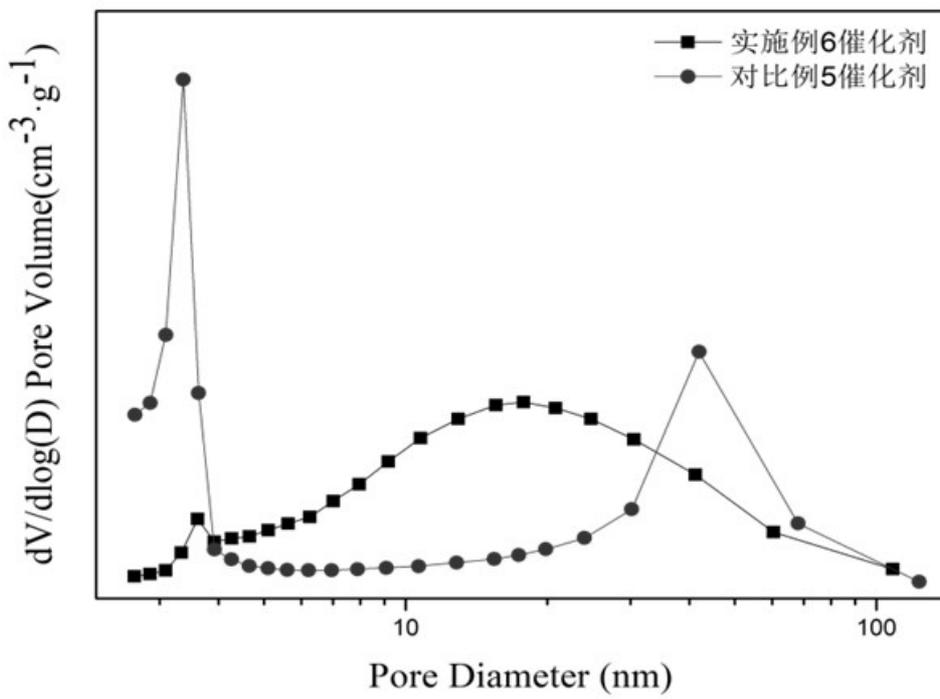


图2