

# 苯加氢制环己烷催化剂及工艺进展

王育\*, 石莹, 戴伟, 彭晖, 王国清

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

**摘要:**综述了国内苯加氢制环己烷催化剂及其工艺的现状和发展趋势,介绍了工业上主要的三大催化化反应工艺体系即UOP固体镍系催化剂气相反应工艺、Bexane的负载型铂系催化剂气相反应工艺和IFP的均相络合催化剂液相反应工艺,重点介绍了各主要催化体系及具有潜在发展前景的Ru系催化剂的最新进展,指出了尽管国内中小规模环己烷厂家均采用镍系气相反应工艺,但从装置规模的大型化和对产品高纯度要求来看,铂系气相工艺和镍系均相络合工艺具有更好的前景。

**关键词:**苯加氢;环己烷;催化剂

中图分类号:TQ241

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0053-04

## Review of catalyst and process for benzene hydrogenation to cyclohexane

WANG Yu\*, SHI Ying, DAI Wei, PENG Hui, WANG Guo-qing

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Current industrial catalysts and the related process for hydrogenating of benzene to cyclohexane are reviewed. The heterogeneous Ni catalyst and the related gas-phase technology, supported Pt catalyst and the related gas-phase technology, homogeneous catalyst and the related liquid-phase technology are introduced. The recent progress of the promising supported Ru catalyst for liquid-phase is highlighted. Concerning the trend for potential larger scale of benzene hydrogenation plant and the requirement for higher purity of product, the dominant heterogeneous Ni catalyst and related process maybe gradually replaced by the other two relatively advanced one.

**Key words:** benzene hydrogenation; cyclohexane; catalyst

环己烷是一种重要的有机化工原料<sup>[1]</sup>,主要用于生产环己醇、环己酮及用来制造尼龙-66和尼龙-6的单体己内酰胺和己二胺等产品,也可作为一种优良的溶剂。工业上环己烷的生产方法主要有石油馏分分离法和苯催化加氢法。石油馏分法得到产品质量分数低于催化法,仅能达到95%以上,从产量和质量分数上均远远达不到聚酰胺工业的需求。目前至少85%的环己烷均从苯加氢工艺制得<sup>[2]</sup>,质量分数可达到99.9%以上。本文中对苯加氢制环己烷催化剂和工艺的情况进行总结分析。

## 1 催化反应工艺

苯加氢反应是一个强放热反应,如何从反应器中带走大量的反应热,并保证产品质量分数,是其反应工艺中的关键性问题。气相工艺往往反应激烈,热点温度比较高,容易“飞温”;均相络合液相工艺相对温和。目前国内大多数中小型装置固体镍系催化剂的厂家,仅有4家大中型装置分别采用铂系催化剂和均相络合催化剂。从装置大型化、环己烷高质量分数、抗毒性好、长周期运行和国外技术发展趋势等角度来看,后两者具有良好的发展前景。

### 1.1 固体镍催化气相工艺

UOP法在20世纪90年代曾是气相法中应用最多的工艺路线。采用3台固定床绝热式反应器串

联,床层温度在200~350℃;根据热力学观点,为保证环己烷的选择性,最后1台反应器出口温度控制在275℃以下。产品的质量分数与原料苯的质量分数密切相关。若原料中苯质量分数为99.8%,则产品中环己烷质量分数也可达99.8%以上。原料中H<sub>2</sub>S、CO和CO<sub>2</sub>等杂质会引起催化剂中毒,必须脱除。由于镍系催化剂耐热性差,容易S中毒,催化剂寿命一般为1a左右。Houdry法与UOP法类似,苯多段进入反应器,由内冷却器排除反应热,产品中苯质量分数小于10<sup>-5</sup>。

南化公司催化剂厂的NCG型和NCG-6型苯加氢催化剂在国内装置广泛应用<sup>[3]</sup>。在巴陵石化用量为6t,反应器采用列管式反应器。催化剂还原温度为190℃,整个还原时间为60h。燕山石化聚华公司也采用NCG-6催化剂,经调优后催化剂反应条件为:反应器入口温度140℃,反应温度150~200℃,反应压力为0.2~0.5MPa,液苯空速0.2~0.5h<sup>-1</sup>,氢苯摩尔比≥10。山东方明化工有限公司主反应器采用NCG-98H代替NCG催化剂<sup>[4]</sup>,副反应器采用NCG-99H催化剂,催化剂还原温度为180℃,整个还原时间为48h。

### 1.2 铂催化气相工艺

Bexane法采用列管式反应器铂系催化剂。原料苯中水质量分数须小于10<sup>-4</sup>,氢气中氧质量分数

必须加以限制,以防止催化剂中毒。液态苯与反应物进行换热而气化,大量的反应热可以通过管壁产生低压蒸汽的方式除去。反应温度 220 ~ 370℃,压力为 2.5 ~ 3.5 MPa,产品质量分数为 99.9%。采用该工艺的工业装置一般生产能力为 4.5 万 t/a。

国内南京帝斯曼东方化工有限公司引进荷兰 DSM stamicon 公司技术建成的 5 万 t/a 己内酰胺生产装置,采用两段固定床反应器。一段数据:  $H_2$ /苯摩尔比 3.9 ~ 4.5,苯空速 1.4 ~ 1.9  $h^{-1}$ ,入口温度 180 ~ 185℃,最高热点温度不超过 350℃,出口苯质量分数小于  $5.057 \times 10^{-6}$  ~  $10.004 \times 10^{-6}$ 。二段数据:  $H_2$ /苯摩尔比 4.1 ~ 4.2,苯空速 1.8  $h^{-1}$ ,入口温度 178 ~ 181℃,出口苯质量分数小于  $10 \times 10^{-6}$ 。苯质量分数 99.7%,总硫质量分数小于  $0.5 \times 10^{-6}$ 。与负载型 Ni 系催化剂相比,铂系催化剂具有诸多优点,见表 1<sup>[5-6]</sup>,如高活性、高选择性,液苯体积空速大(1.0 ~ 2.0  $h^{-1}$ ),工业操作温度可高达 200 ~ 400℃,且催化剂耐硫性能好,耐热性能好,一般使用寿命长达 5 a 左右,缺点是催化剂价格高。

表 1 镍系催化剂与铂系催化剂产物对比情况

催化剂	苯转化率/%	环己烷质量数/%	甲基环戊烷质量数/%	其他物质质量数/%	总杂质质量数/ 10 <sup>-6</sup>
Ni 催化剂(NCG)	100	99.90	0.0320	0.0528	1000
	100	99.90	0.0304	0.0527	1000
Ni 催化剂(NCG-6)	100	99.94	0.0187	0.0209	600
	100	99.92	0.0187	0.0229	800
Pt 催化剂(NCH-1)	100	100	0.0048	<0.01	<200
	100	100	0.0045	<0.01	<200

### 1.3 均相络合催化工艺

1963 年,IFP 公司开发了首套液相工艺<sup>[2]</sup>,之后开发了 HC-102 齐格勒型均相催化剂。1998 年国际上采用 IFP 工艺达 27 套,环己烷总产能超过 200 万 t/a。IFP 法工艺路线使用 2 个串联的反应器,生产高纯度的环己烷,主反应采用液相加氢,副反应器采用气相加氢。主反应器为移动床液相加氢,反应体系中维持活性金属质量分数  $500 \times 10^{-6}$  即可得到高纯度的环己烷。反应温度为 180 ~ 200℃,苯的转化率控制在 95%,反应物料进行高速外循环,由外部换热器移去反应热,生成的环己烷、剩余的苯和过量氢气一起进入副反应器。副反应器为固定床气相加氢,使用 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,牌号为

LD143,控制反应温度为 190 ~ 200℃,将剩余的苯全部转化为环己烷,得到高纯度的环己烷产品。当主、副反应器的温差大于 10℃时,需向主反应器补充催化剂。

IFP 法的气液两段加氢法的优点在于:①主反应器采用液相加氢,物料外循环换热,容易排出大量的反应热,反应器温度易于控制,无热点和飞温现象;②副反应器采用气相加氢,由于无返混现象,且进入的苯含量低反应热也较低,从而可得到高纯度的环己烷产品。缺点在于:依靠液相的大量外循环来控制反应温度而导致较高的动力消耗,氢气的利用率仅 85%。由于要求后续固定床反应器将少量未转化的苯继续加氢为环己烷,液相反应器中苯质量分数必须控制在 5% 以下,要求主反应器床层温升不超过 30℃。

### 1.4 催化精馏工艺

CDTech 公司采用固定床催化剂<sup>[7]</sup>,  $H_2$  分压 0.517 ~ 1.03 MPa,  $H_2/C_6H_6$  摩尔比(3 ~ 10):1,精馏塔顶压力 0.517 ~ 1.38 MPa,系统总压力维持在 1.38 MPa,床层的反应温度为 174 ~ 195℃。该公司又于 1999 年公开了含苯的粗汽油在精馏塔进行选择加氢生成环己烷的方法<sup>[8]</sup>。该工艺仅需较低的反应温度和压力,反应器顶部压力为 0.068 ~ 0.827 MPa,底部温度为 100 ~ 232℃,氢气压力为 0.013 7 ~ 0.207 0 MPa。

天津大学开发了一种反应器和精馏塔外耦合工艺<sup>[9]</sup>,该工艺将固定床管式反应器放入再沸器中,保持了反应器和精馏塔之间的质量耦合和热量耦合。

### 1.5 相变反应工艺

华东理工大学开发了一种连续相变苯加氢反应工艺<sup>[10]</sup>,该工艺中催化剂床层同时具有液相反应区、混合相反应区和气相反应区,气液并流向上流动。该工艺利用液相蒸发吸收带走部分反应热,从而解决了该强放热反应的热量转移问题。

### 1.6 汽油脱除苯工艺

国内目前广泛采用的简单精馏的方法,已不能满足降低汽油中苯含量的要求。国际上降低重整汽油中苯含量的方法主要有:①加氢饱和降苯技术;②烷基化降苯技术。目前国际上主流的技术路线<sup>[11]</sup>:①UOP 的 Bensat 工艺,将加氢饱和和降苯与异构化工艺结合,重点开发加氢饱和和环己烷异构化双功能催化剂;②Exxon Mobil 公司以烷基化降苯技术为主开发一系列技术;③CDTech 公司则利用其特

色的催化精馏技术 CD Hydro 工艺,实现饱和加氢和烷基化的结合。

国内有多家研究单位进行重整汽油的降苯研究,如大庆石化研究院和中国石油塔里木公司,发现 MBR 工艺适用于重整汽油脱苯,并且提供了 FCC 干气、焦化燃料气中的烯烃利用途径。但是,对于催化裂化汽油,该技术并不适用。中国石化科院拟借助其成熟  $\beta$ -分子筛乙苯技术,大力开展烷基化降苯技术<sup>[12]</sup>;同时将汽油降苯与其他烯烃反应体系集成,有可能探索出一条符合我国特点的汽油降苯路线。

## 2 苯加氢催化剂

近些年来各种工业催化反应工艺体系均有不同程度的改进,如负载型 Ni 催化剂的改进主要包括镍负载量的降低、载体选择、溶胶-凝胶制备技术和非晶态合金等各方面;Pt 系催化剂的改进侧重于控制晶粒尺寸和形貌;液相反应在 20 世纪 60 年代使用雷尼镍催化剂,之后改用均相络合 Ni 催化剂,近些年来正向降低络合催化剂中的羧酸量、降低催化剂单耗和提高催化剂抗毒性等方面努力。值得注意的是,BASF 公司近些年开发了应用于液相工艺,价格相对低廉的负载 Ru 系催化剂。

### 2.1 固体镍催化剂

在国内大多数环己烷装置上,仍然使用高镍含量的固体催化剂(NiO 质量分数甚至高达 50%),尽管该 NCG-6 在 NCG 催化剂上增加了稀土,产品中杂质有所降低<sup>[13]</sup>,但其缺点是在长时间高温还原时和相对低温相对窄的活性温度区间下使用,如在 400~500℃ 下还原成单质镍,在 130~180℃ 下使用,造成操作费用升高和使用不便。此外该类催化剂耐热性差,抗硫中毒性差。因此降低镍含量提高其有效利用率,显得非常重要。

为了降低镍含量,江苏工业学院制备了超细镍基负载型催化剂<sup>[14-15]</sup>,以正硅酸乙酯、钛酸丁酯、硝酸镍为主要原料,采用溶胶凝胶法制备催化剂粉料,加胶黏剂挤条成型;南化研究院采用了浸渍法添加碳酸盐和稀土氧化物制备催化剂<sup>[16]</sup>,其中氧化镍质量分数仅为 5%~30%。丁传敏等<sup>[17]</sup>也报道了稀土 La 的加入促进 NiO 的分散并增强了与载体的相互作用,从而提高了催化性能。通过以上几种方式,与原有催化剂比镍含量大为降低,具有强度高、堆比小、操作温度窗口宽和耐热性好等优点。

Engelhard 公开了采用硫化处理 Ni 催化剂(Ni

质量分数 50%~60%)用于苯加氢反应<sup>[18]</sup>,该催化剂的显著特点是具有良好的抗硫性。

非晶态合金作为一种新型催化材料,性能比传统的镍催化剂要好,如复旦大学公开了一种具有高耐硫性的非晶态镍催化剂<sup>[19]</sup>,该催化剂由 Ni、B、金属添加剂 M 和多孔载体材料 N 组成,Ni 质量分数往往低于 10%。其不足之处是在苯加氢的反应中虽然选择性大多很高,但收率均较低,热稳定性也较差,近期内无工业化应用前景。

总体来说,该类催化工艺液苯空速低(0.1~0.2 h<sup>-1</sup>),催化剂容易烧结,反应温度超过 250℃ 易生成副产物。催化剂寿命 1 a 左右,环己烷质量分数难以进一步提高。

### 2.2 负载型铂催化剂

南化院公开了铂系催化剂<sup>[20]</sup>,所述催化剂组分质量分数为 Pt 0.05%~20%,优选助剂质量分数为 0.05%~20%,余为载体,采用酸性浸渍液-湿法还原的方法制备。优选的反应条件为 150~400℃,2.5~4.0 MPa,液苯空速为 0.5~5.0 h<sup>-1</sup>,氢苯摩尔比为 3.0~50.0。

美国 Berkely 大学的 Somorjai 课题组<sup>[21]</sup>合成了立方体和立方八面体的 Pt 纳米颗粒[分别为 (12.3±1.4) nm 和 (13.5±1.5) nm],前者只含有 Pt(100)晶面,后者含有 Pt(100)和 Pt(111)晶面;而苯加氢在 Pt(100)面上只形成环己烷,而在 Pt(111)上可同时形成环己烷和环己烯。在上述立方体上形成环己烷的活化能为 (10.9±0.4) kcal/mol,TOF 为 0.93±0.06;在立方八面体上形成环己烷的活化能为 (8.3±0.2) kcal/mol,TOF 为 0.90±0.12;在立方八面体上形成环己烯的活化能为 (12.2±0.4) kcal/mol,TOF 为 0.08±0.01。因此,如果形成更多的立方八面体,有利于降低催化反应温度,提高环己烷质量分数。

总的来说,该催化工艺液苯空速高(1~2 h<sup>-1</sup>),耐热性好,使用寿命可达 5 a,产品质量分数高。缺点是催化剂价格太贵,气相反应器体积较大。

### 2.3 均相络合液相催化剂

国内辽阳石油化纤 20 世纪 80 年代年引进了一套 4.5 万 t/a 的 IFP 工艺装置,并于 1987 年成功开发了 HC-402-2 型催化剂,之后于 2011 年又开发了第二代均相络合催化剂<sup>[21]</sup>。国内巴陵石化于 1993 年建成了 50 t/a 的均相催化生产装置,并对该催化剂进行了改进,开发了 HC-402-2-I 型催化剂。

HC-402-2 型苯加氢均相催化剂合成方法如

下<sup>[22]</sup>:以环己烷为溶剂,分别配制三乙基铝溶液和异辛酸镍环己烷溶液,将水加入异辛酸镍溶液中使其饱和,再将三乙基铝溶液以 Al/Ni(摩尔比)=4 的量加入 200 mL 三角瓶中,然后加入异辛酸镍溶液(其中含水量以 H<sub>2</sub>O/异辛酸镍摩尔比=2.75 来计算,乳化物质量分数 0.6%~5.0%),再以异辛醇/异辛酸镍(摩尔比)为 0.24 的量加入异辛醇。催化剂制备中,Al/Ni 摩尔比为 3.8(或 4.3),调节剂/Ni 摩尔比为 0.24,温度可选室温或 28~45℃,压力选 0.05~0.07 MPa 下进行。

HC-402-2-I 型催化剂是在 HC-402-2 催化剂基础上,去除均相催化剂中的水分,并把合成催化剂的中间产品异辛酸镍环己烷溶液中的乳化物质量分数从 0.6%~5.0% 降低至 ≤0.1%,催化剂抗毒性大幅提高,催化剂单耗也有所降低。

## 2.4 负载型 Ru 催化剂

固体 Ni 催化工艺体系产品质量分数最低,Pt 催化剂次之,而液相加氢产品质量分数最高,3 种工艺环己烷产品中的杂质质量分数分别为  $500 \times 10^{-6}$  ~  $1\,000 \times 10^{-6}$ 、 $<200 \times 10^{-6}$  和  $<100 \times 10^{-6}$ ,固体镍催化工艺副反应多,产品中的主要杂质除了甲基环戊烷,还有甲基环己烷和正己烷等,而其他 2 种催化工艺的选择性高,副反应少,副产物基本为甲基环戊烷。各催化体系对不同的微量杂质比较敏感,如固体 Ni 催化剂对微量硫、CO 和 CO<sub>2</sub> 敏感,Pt 系催化剂对氢气中的氧气和水汽敏感,而均相络合催化剂对一系列杂质都非常敏感,如 H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、S、Cl 和 O<sub>2</sub> 等。BASF 近些年来致力于开发价格相对低廉的 Ru 系负载型催化剂,可用于液相工艺。

BASF 公司在公开一种以 SiO<sub>2</sub> 为载体的蛋壳型 Ru 催化剂<sup>[23-24]</sup>,应用于芳香烃制相应脂肪烃和醛制相应醇的加氢反应。该催化剂 Ru 质量分数小于 1%,优选 0.25%~0.35%,至少 60% 优选 80% 的在载体表面 200 μm 以内。活性 Ru 在表面富集,与 Si 含量比可达到质量分数 2%~25%,优选 4%~6%。催化剂载体比表面积在 30~700 m<sup>2</sup>/g,优选 30~450 m<sup>2</sup>/g。该催化剂优选挤条成型,直径优选 1.5~3.0 mm。该公司在专利 US2011/0144398A1 公开了一种采用水蒸汽再生 Ru 系加氢催化剂的工艺<sup>[25]</sup>,苯转化率优选 >99.995%,出口苯质量分数 <10<sup>-4</sup>。苯加氢反应温度优选 80~160℃,反应压力优选 1.8~3.8 MPa,进料循环比优选 1:(10~30)。Liu 等<sup>[26]</sup>采用负载在分子筛的 Ru-Pt 催化剂应用于高压搅拌釜中液相苯加氢反应,可能是 Pt-Ru 的协同

效应导致催化剂较高的活性和选择性(>99%)。

Ru 催化剂具有液相和气相反应均具有的优点,然而由于需要较大的进料循环比,需要进一步提高其催化性能,以提高其经济性,目前尚未见工业报道。

## 3 结语

低镍、高活性、高选择性的负载型镍系催化剂,在国内中小装置上仍具有较强的生命力。从装置规模大型化和高质量分数环己烷的发展趋势来看,高活性、高选择性、价格相对低廉的蛋壳型 Ru 和可控晶型 Pt 催化剂和液相加氢催化工艺是苯加氢技术未来的发展趋势。

## 参考文献

- [1] 刘良红,傅送保,朱泽华,等.苯加氢制备环己烷工艺进展[J].化工进展,2004,23(6):673-676.
- [2] 唐占忠,张林.苯加氢生产环己烷技术展望[J].沈阳化工,1993,21(4):1-6.
- [3] 刘瑞武,王植,刘必武.新型 NCG-6 苯加氢催化剂的工业应用[J].江苏化工,2004,32(5):33-35.
- [4] 孙书田.NCG-98H 新型苯加氢催化剂的工业应用[J].化学工业与工程技术,2010,31(2):47-49.
- [5] 吴永忠,张英辉.铂系与镍系苯加氢催化剂催化性能对比[J].化工科技,2007,15(6):42-45.
- [6] 王玉清.苯加氢制备环己烷工艺及改进[J].化学工业与工程技术,2007,28(3):44-46.
- [7] Catalytic Distillation Technologies. Hydrogenation of benzene to cyclohexane; US, 6187980 [P]. 2001-02-13.
- [8] Catalytic Distillation Technologies. Selective hydrogenation of aromatics contained in hydrocarbon streams; US, 5856602 [P]. 1999-01-05.
- [9] 蔡旺峰,辛峰,姜峰,等.用反应器和精馏塔外耦合方法合成环己烷的研究[J].化学反应工程与工艺,2002,18(1):6-11.
- [10] 谭靖琳.相态耦合的两段式苯加氢反应器研究[D].上海:华东理工大学,2010.
- [11] 王桂芝.降低汽油中苯含量工艺技术的探讨[J].化工技术经济,2002,19(1):12-16.
- [12] 陈志祥,谷婉华.一种汽油选择性加氢脱除苯的方法:CN, 1978595 [P]. 2005-06-13.
- [13] 刘必武,王植,傅深学,等.一种苯加氢催化剂的制备方法:CN, 1546230 [P]. 2004-11-17.
- [14] 朱毅青,彭晓,和成刚.超细镍基负载型催化剂成型工艺条件研究[J].工业催化,2005,13(3):40-43.
- [15] 林西平,朱毅青,王占华,等.一种低镍含量苯加氢催化剂及其制备方法:CN, 1210759 [P]. 1999-03-17.
- [16] 姜勒,魏士新,王金利,等.一种低镍含量的苯加氢催化剂:CN, 101757917A [P]. 2010-06-30.
- [17] 丁传敏,孔祥鹏,张林香,等.载体和助剂对镍基苯加氢催化剂活性的影响[J].天然气化工,2013,38(1):11-19.

规律:碳数目越多的越容易被氧化,在同样碳数目情况下,炔烃 > 烯烃 > 芳烃,在所有有机废气的处理中,甲烷是最难被氧化的,面对不同种类的 VOCs,应注意选择不同的贵金属催化剂。杨玉霞等<sup>[3]</sup>以甲烷为处理对象,从粒径、载体、反应时间和预处理条件等多个条件下考察了负载型 Pd 催化剂的催化性能,结果表明,在富氧的条件下,Pd 催化剂表现出了相对较高的甲烷催化活性,在 500℃,负载质量分数为 0.5% Pd 的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化甲烷的速率是同等条件下 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 50 倍。

相对于单组分的贵金属催化剂,双组分催化剂有着不同催化活性。王筱喃等<sup>[4]</sup>针对不同的烃类污染物进行了大量催化燃烧实验,以苯、乙苯、苯乙烯、苯乙酮和乙醛作为处理对象,考察了 Pt/Pd 双组分催化剂对各污染组分的去除率。结果表明,该催化剂对各组分的去除率均在 97% 以上。对于苯、乙苯、苯乙烯、苯乙酮的模拟混合气体,去除率也达到 99% 以上。这表明无论是针对单组分还是多组分的苯系有机物,Pt/Pd 催化剂都有较好的去除效果。但另一方面,Pikaaho<sup>[5]</sup>研究了不同的贵金属对全氯乙烯和二氯甲烷的催化氧化,结果却是,对于催化全氯乙烯,贵金属的活跃排序为 Pd > Pd/Pt > Pt,对于二氯甲烷,Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性最佳。由此可见,并非双组分的贵金属催化剂对于任何 VOCs 均有优于单组分催化剂的催化性能,所以在具体的 VOCs 处理中要注意催化剂的搭配比例,从而降低催化剂的使用量。

## 2 非贵金属催化剂

以 Pt 和 Pd 为主的贵金属催化剂凭借其在低温状态下良好的催化性能,成为应用最广泛的催化剂,对于其负载工艺和催化机理都取得了较多的研究成果,但贵金属催化剂价格昂贵,实验室用量有限,且存在一定程度的磨损,使得金属成分流失。另外耐

热性差、易中毒的缺点也同样明显。因此,非贵金属催化剂被视为 Pt、Pd 催化剂的廉价替代品<sup>[6]</sup>。非贵金属氧化物催化剂主要由 Cu、Mn、Ce、Zr、Cr 等非贵金属氧化物为主,主要分为过渡金属氧化物和钙钛矿复合氧化物、尖晶石型复合氧化物催化剂。

### 2.1 过渡金属氧化物催化剂

过渡金属由于数量丰富,制作工艺简单,从而有着广泛的应用。Yang<sup>[7]</sup>通过初湿浸渍法将一系列金属氧化物负载到 SBA-15 上,以 CuO 作为活性组分时表现出了最好的催化活性,在 360℃ 左右,苯的转化率几乎达到 100%。Ulukardesler 等<sup>[8]</sup>以二氧化硅和氧化铝为载体,制备了一系列锰氧化物催化剂。在实验过程中催化剂中 MnO 的含量越多,催化氧化活性越高。

大量实验表明,双组分甚至多组分的过渡金属复合氧化物催化剂的催化活性和使用寿命都优于单组分过渡金属催化剂,其中 Cu-Mn 催化剂整体的氧化反应研究得较为成熟。程高等<sup>[9]</sup>在不同温度、反应时间下制得了一系列的铜锰氧化物催化剂,其中 Cu<sub>0.451</sub>Mn<sub>0.549</sub>O<sub>2</sub> 催化剂具有较大的比表面积,在 208℃ 时完全催化甲苯。

在 Cu-Mn 体系中混入活性组分可以有效地提高催化活性。Morales 等<sup>[10]</sup>通过溶胶-凝胶法在不同温度下制得 MnCu/TiO<sub>2</sub> 和 MnCu/ZrO<sub>2</sub> 催化剂,以乙醇为催化对象研究这一系列催化剂的催化活性。通过结果对比,煅烧温度为 400℃ 下得到的 MnCu/TiO<sub>2</sub> 和 600℃ 下的 MnCu/ZrO<sub>2</sub> 表现出了最好的活性。Aguilera 等<sup>[11]</sup>用浸渍法制得一系列的 Cu-Mn 和 Co-Mn 催化剂,其中最突出的为 CoMn<sub>0.5</sub>,其特点是在 Co 和 Mn 的混合阶段较多的结构性缺陷有效地增加了氧的活动性,而且反应直接生成无害产物水和二氧化碳,有效避免了中间产物的生成。

稀土氧化物在催化剂中可以作为催化剂、稳定剂、分散剂,其主要作用有提高耐热性和其他金属活

(上接第 56 页)

[18] Engelhard. Process for the production of cyclohexane: US,5856603 [P]. 1995-01-05.

[19] 乔明华,王友臻,胡华荣,等. 具有高耐硫性的苯加氢非晶态镍基催化剂及其制备方法:CN,1579624[P]. 2005-02-16.

[20] 黄建明,吴永忠,刘明,等. 一种苯加氢制环己烷用铂系催化剂及其制备方法:CN,1322922C[P]. 2007-06-27.

[21] Bratile K M, Lee H, Komvopoulos K, et al. Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity[J]. Nano Lett, 2007,7(10):3097-3101.

[22] 张朝忠. HC-402-2 型苯加氢均相催化剂的改进[J]. 辽宁化工,2000,29(6):346-34.

[23] BASF. Method for hydrogenating organic compounds by means of Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts:US,7355084[P]. 2008-04-08.

[24] BASF. Catalyst and process for hydrogenation organic compounds comprising hydrogenatable groups:US,8207327[P]. 2012-05-26.

[25] BASF. Process for regenerating a Ruthenium-containing supported hydrogenation catalyst:US,2011/0144398A1[P]. 2011-05-16.

[26] Liu H L, Fang R Q, Li Z, et al. Solventless hydrogenation of benzene to cyclohexane over a heterogeneous Ru-Pt bimetallic catalyst [J]. Chem Eng Sci, 2015,122:350-359. ■