

## 蜂窝陶瓷整体反应器内苯选择加氢制环己烯

赵 多<sup>1,2</sup>, 陈光文<sup>1</sup>, 袁 权<sup>1</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 研究了 Ru/ZrO<sub>2</sub> 蜂窝陶瓷整体催化剂对苯液相选择加氢制环己烯反应的催化性能, 考察了催化剂载体、活性组分含量、预处理条件、反应温度、反应压力、水和硫酸锌水溶液等对该反应的影响。结果表明, 整体催化剂不经预还原就可以直接进行苯液相加氢反应; 反应物中不加水或其它无机添加剂时环己烯的选择性为 0, 水或硫酸锌水溶液的加入大大降低了反应活性, 但环己烯的选择性显著提高, 约达到 20%; 反应物中水和苯有最优配比, 以保证最佳的环己烯选择性和收率; 反应温度在 413~443 K, 反应压力为 3~4 MPa, 硫酸锌浓度为 0.1 mol/L 时, 反应结果较好。

**关键词:** 整体催化剂, 钌, 氧化锆, 苯, 加氢, 环己烯

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene in a Monolithic Reactor

ZHAO Duo<sup>1,2</sup>, CHEN Guangwen<sup>1\*</sup>, YUAN Quan<sup>1</sup>

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2 Graduate School of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** An attractive field of industrial use of a monolithic reactor lies in multiphase catalytic reactions, especially hydrogenation and oxidation of hydrocarbons, due to its superior interphase mass transfer performance. In this paper, liquid-phase selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over a Ru/ZrO<sub>2</sub> honeycomb monolithic catalyst was studied in detail. The effects of catalyst and reaction variables, such as the support type, ruthenium content, catalyst pretreatment, addition of water or salt in reactants, reaction temperature, hydrogen pressure and volume ratio of water to benzene, on the performance of the reaction were investigated. Good yields of cyclohexene could be obtained using ruthenium particles supported on hydrophilic oxides, like silica, alumina, titania and zirconia. It should be noted that the reaction can occur without catalyst prereluction in hydrogen flow in the monolithic reactor. No cyclohexene was detected in the absence of reaction additives such as water or ZnSO<sub>4</sub> solution, but the selectivity for cyclohexene dramatically increased to higher than 20% when these reaction modifiers were added. There existed an optimum volume ratio of water to benzene for high yield of cyclohexene. Better results were achieved in the presence of 0.1 mol/L ZnSO<sub>4</sub> under the reaction temperatures of 413~443 K and pressures of 3~4 MPa.

**Key words:** monolithic catalyst, ruthenium, zirconia, benzene, hydrogenation, cyclohexene

环己烯作为重要的有机化工原料, 广泛应用于各种化工产品的生产<sup>[1]</sup>。环己烯的传统制备工艺有环己醇脱水 and 卤代环己烷脱卤代烃等, 这些工艺都

存在着流程长且工艺复杂等缺点。苯液相选择加氢制环己烯的工艺由于流程短和可节省投资等优点而备受关注, 目前该工艺已有工业应用的报道<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2004-12-30。第一作者: 赵 多, 女, 1978 年生, 硕士研究生。

联系人: 陈光文。Tel: (0411) 84379031; E-mail: gwchen@dicp.ac.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(20176057, 20490200), 国际科技合作重点项目计划(2001CB711203) 和中国科学院大连化学物理研究所创新基金(K2003E2) 资助项目。

苯液相选择加氢是一个气-有机-水-固四相共存的复杂反应体系,通常采用粉末状催化剂,在浆式搅拌釜中进行,其环己烯收率和选择性明显高于气相反应,但该反应体系存在反应过程有爆炸的危险、连续操作困难、反应压力高、设备复杂以及产物和催化剂分离难的缺点<sup>[3]</sup>。目前,苯加氢制环己烯的研究主要集中在高活性和高选择性催化剂的开发上,而有关新反应器的报道则很少。整体式反应器具有毫米级的反应通道,特征尺寸小,可大大强化相间传质,这种反应器还具有低压降、低能耗、无需进行产物与催化剂分离和易于集成放大等优点<sup>[4,5]</sup>。整体催化剂广泛应用于气-固反应过程,如汽车尾气净化等。近年来,整体催化剂应用于多相反应过程以替代传统的固定床和浆态床反应器已引起广泛的关注,其既可提高气-液-固三相间的传质性能,又可避免浆态反应器的一些弊端<sup>[6]</sup>。本文开展了蜂窝陶瓷整体催化剂上苯液相选择加氢制环己烯的研究,主要探讨了不同操作参数对反应过程的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备及特征参数

将  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉(山东铝厂,比表面积为  $157.6 \text{ m}^2/\text{g}$ )、 $\text{ZrO}_2$  粉(北京刘李店化工厂,氢氧化锆分解,比表面积  $78.8 \text{ m}^2/\text{g}$ )和  $\text{TiO}_2$  粉(上海南汇彭镇营房化工厂,硫酸钛水解,比表面积  $90.1 \text{ m}^2/\text{g}$ )分别加水稀释,硝酸为交联剂,经机械球磨制成相应的乳胶浆液。将陶瓷整体块分别在三种乳胶浆液中浸渍,自然风干,在  $373 \text{ K}$  烘  $3 \sim 4 \text{ h}$ ,然后在  $773 \text{ K}$  焙烧  $3 \text{ h}$ ,得到一定量的载体涂层。用  $\text{RuCl}_3$  溶液分别浸渍涂有乳胶的载体至饱和,自然风干,在  $373 \text{ K}$  烘  $15 \text{ h}$ ,即得到  $\text{Ru}/\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{陶瓷}$ 、 $\text{Ru}/\text{ZrO}_2/\text{陶瓷}$ 和  $\text{Ru}/\text{TiO}_2/\text{陶瓷}$ 负载型整体催化剂。整体催化剂的特征参数如下:孔道直径  $d = 11 \text{ mm}$ ,催化剂长度  $L = 22.5 \text{ mm}$ ,水力半径  $D_h = 1 \text{ mm}$ ,催化剂涂层厚度  $t_w = 0.026 \text{ mm}$ ,整体陶瓷单位面积含有的孔道数为  $62/\text{cm}^2$ 。

### 1.2 苯加氢反应

将整体催化剂置于反应管中间部位,用温度控制仪控制温度,当温度达到设定值时导入氢气至预定压力,通入苯、无机添加剂水或硫酸锌等反应物料,开始进行反应,连续取样分析。产物中的苯、环己烯和环己烷(忽略痕量的加氢裂解产物)采用上海科创仪器厂 GC8810 型气相色谱仪分析,氢火焰检

测器,色谱柱为填充柱( $60 \sim 80$ 目  $405$ 有机硅烷化担体为载体, $15\%$ 的  $\text{PEG}20000$ 为固定相),柱长  $3 \text{ m}$ ,内径  $3 \text{ mm}$ , $\text{N}_2$ 为载气,流速  $28 \text{ ml}/\text{min}$ ,柱温  $348 \text{ K}$ ,汽化室温度  $423 \text{ K}$ ,检测器温度  $473 \text{ K}$ 。采用色谱工作站(大连化学物理研究所)进行数据采集分析。评价指标苯转化率、环己烯选择性、环己烯收率和环己烷收率分别定义如下:

$$X(\text{C}_6\text{H}_6) = n(\text{C}_6\text{H}_6) / n_0(\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$S(\text{Cy-C}_6\text{H}_{10}) = \frac{n(\text{Cy-C}_6\text{H}_{10})}{n_0(\text{C}_6\text{H}_6) - n(\text{C}_6\text{H}_6)}$$

$$Y(\text{Cy-C}_6\text{H}_{10}) = n(\text{Cy-C}_6\text{H}_{10}) / n_0(\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$Y(\text{Cy-C}_6\text{H}_{12}) = n(\text{Cy-C}_6\text{H}_{12}) / n_0(\text{C}_6\text{H}_6)$$

其中  $n_0$  为原料中物质的摩尔数, $n$  为产物中物质的摩尔数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载体的影响

表1是分别以  $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  为载体的催化剂催化苯选择加氢反应的结果。由表1可知, $\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂加氢活性最高,但环己烯选择性最低,只有  $10.59\%$ ;而以  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  作载体的催化剂加氢活性相对较低,但环己烯选择性增加。对于目标产物环己烯而言, $\text{ZrO}_2$  为载体的催化剂选择性最好。其原因可能是由于  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  比表面积大,内孔道多,能将  $\text{Ru}$  均匀分散,从而提高了催化剂的反应活性,但内孔道中所生成的环己烯不易脱附扩散,从而导致其深度加氢生成环己烷; $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  比表面积相对较小,活性组分  $\text{Ru}$  主要分布于外表面,以其为载体的催化剂活性虽然不如  $2\% \text{ Ru}/\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,但生成的环己烯易于脱附及扩散,从而提高了选择性。另外,根据刘寿长等<sup>[7]</sup>的报道,催化剂的活性和选择性不但与活性组分有关,而且与载体也有关,这三种催化剂活性与选择性的不同有可能是活性组分与载体间协同作用的结果。

表1 载体种类对整体催化剂催化苯选择加氢性能的影响

Table 1 Effect of support on the selective hydrogenation of benzene over monolithic catalysts

Catalyst	$X(\text{C}_6\text{H}_6)$	$S(\text{Cy-C}_6\text{H}_{10})$	$Y(\text{Cy-C}_6\text{H}_{10})$	$Y(\text{Cy-C}_6\text{H}_{12})$
	%	%	%	%
$2\% \text{ Ru}/\text{-Al}_2\text{O}_3$	61.39	10.59	6.50	54.89
$2\% \text{ Ru}/\text{TiO}_2$	53.68	15.13	8.12	45.56
$2\% \text{ Ru}/\text{ZrO}_2$	30.30	18.32	5.55	24.75

Reaction conditions:  $\text{LHSV} = 5.1 \text{ h}^{-1}$ ,  $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_6\text{H}_6) = 3$ ,  $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{C}_6\text{H}_6) = 1$ ,  $p = 3.0 \text{ MPa}$ ,  $T = 423 \text{ K}$ .

## 2.2 活性组分含量的影响

表 2 是 Ru 负载量对苯选择加氢反应的影响。Ru 负载量由 1% 增加到 3% 时, 苯的转化率由 24.48% 升高到 37.12%, 而环己烯选择性由 24.59% 下降到 17.40%。这说明 Ru 负载量的提高有利于苯转化而不利环己烯选择性的提高。其原因是在 Ru 含量不高时, Ru 原子处于高度分散状态, 随着活性组分含量的增加, 催化剂表面加氢活性位相应增多, 苯和环己烯的加氢速率加快, 因而苯转化率提高, 同时环己烯选择性降低。由此可见, 应选择适当的 Ru 含量以保证最佳的环己烯收率。

表 2 Ru 含量对整体催化剂催化苯选择加氢性能的影响

Table 2 Effect of ruthenium contents on the selective hydrogenation of benzene over monolithic catalysts

Catalyst	$X(C_6H_6)$	$S(C_6H_{10})$	$Y(C_6H_{10})$	$Y(C_6H_{12})$
	%	%	%	%
1% Ru/ZrO <sub>2</sub>	24.48	24.59	6.02	18.46
2% Ru/ZrO <sub>2</sub>	27.88	19.11	5.33	22.55
3% Ru/ZrO <sub>2</sub>	37.12	17.40	6.46	30.66

Reaction conditions: LHSV = 5.1 h<sup>-1</sup>,  $n(H_2)/n(C_6H_6) = 3$ ,  $V(H_2O)/V(C_6H_6) = 1$ ,  $p = 3.2$  MPa,  $T = 423$  K.

## 2.3 还原预处理条件的影响

表 3 是不同条件还原预处理后 1% Ru/ZrO<sub>2</sub> 催

表 3 预处理条件对 1% Ru/ZrO<sub>2</sub> 催化苯选择加氢性能的影响

Table 3 Effect of pretreatment conditions on the selective hydrogenation of benzene over 1% Ru/ZrO<sub>2</sub>

Pretreatment	Reaction additive	$X(C_6H_6)$ / %	$S(C_6H_{10})$ / %	$Y(C_6H_{10})$ / %	$Y(C_6H_{12})$ / %
No pretreatment	—	90.52	0	0	90.52
	H <sub>2</sub> O	27.50	22.98	6.32	21.18
	0.10 mol/L ZnSO <sub>4</sub>	33.49	19.98	6.69	26.80
Reduction in hydrogen	—	91.57	0	0	91.57
	H <sub>2</sub> O	24.48	24.59	6.02	18.46
	0.10 mol/L ZnSO <sub>4</sub>	31.35	21.21	6.65	24.70
Reduction in hydrogen in the presence of 0.10 mol/L ZnSO <sub>4</sub>	—	91.52	0	0	91.52
	H <sub>2</sub> O	21.91	28.07	6.15	15.76
	0.10 mol/L ZnSO <sub>4</sub>	27.56	24.67	6.80	20.76

Reaction conditions: LHSV = 5.1 h<sup>-1</sup>,  $n(H_2)/n(C_6H_6) = 3$ ,  $V(\text{reaction additive})/V(C_6H_6) = 1$ ,  $p = 3.1$  MPa,  $T = 423$  K.

## 2.4 水和无机添加剂的影响

由表 3 可知, 反应过程中加入水或硫酸锌溶液大大降低了催化剂的反应活性, 同时环己烯选择性显著增加。反应中加入水不但减少了氢在催化剂表面的覆盖率, 降低了加氢反应速率, 使催化剂反应活性降低, 同时还抑制了环己烯进一步加氢反应。另外水与环己烯在催化剂活性位上的竞争吸附也有利于环己烯的解吸<sup>[9]</sup>。反应中锌化合物的存在至少有两个作用<sup>[10,11]</sup>: 一是锌离子与环己烯形成弱键加

合物, 稳定了加氢中间产物, 抑制了环己烷的生成; 二是锌离子化学吸附在活性中心, 占据活性位, 使催化剂加氢活性降低, 同时阻止了环己烯的再次吸附, 使其加氢反应受到抑制, 因而环己烯选择性提高。可以看出, 催化剂不经任何还原预处理过程, 就可以直接催化苯选择加氢反应, 但环己烯选择性相对较低。反应过程中, 在不加任何添加剂的情况下, 还原预处理条件对反应结果几乎没有影响, 苯的转化率大于 90%, 而环己烯选择性为 0, 此时发生了深度加氢反应并生成环己烷。催化剂在 H<sub>2</sub> 还原过程中同时通入硫酸锌水溶液 (0.10 mol/L), 所得反应结果中苯的转化率最低, 环己烯选择性最高。在预处理过程中, 加入硫酸锌水溶液提高了反应选择性, 这是由于锌离子化学吸附在催化剂表面, 一方面占据催化剂活性中心, 降低反应活性; 另一方面会提高表面亲水性, 促进环己烯解吸。此实验结果与 Wang 等<sup>[8]</sup>的报道相一致, 即在预处理过程中加入硫酸锌能提高反应的选择性和收率。

从目前文献报道来看, 苯的加氢反应一般采用粉末状催化剂, 催化剂在使用前都要经过还原预处理过程, 而利用蜂窝陶瓷整体催化剂催化此反应无需还原预处理过程。这可能是由于整体催化剂的特征尺寸小, 催化剂涂层薄, 扩散距离短, 从而使其传质行为得到强化, 催化剂活性组分在氢气流中迅速得到还原。

合物, 稳定了加氢中间产物, 抑制了环己烷的生成; 二是锌离子化学吸附在活性中心, 占据活性位, 使催化剂加氢活性降低, 同时阻止了环己烯的再次吸附, 使其加氢反应受到抑制, 因而环己烯选择性提高。

表 4 是以 2% Ru-0.21% Cu/ZrO<sub>2</sub> 为催化剂的反应体系中硫酸锌浓度对反应结果的影响。可以看出, 硫酸锌浓度在 0.10 mol/L 时环己烯的选择性和收率最高。因此, 实验中我们选用 0.10 mol/L 的硫酸锌水溶液作为反应添加剂。另外, 在不同水/苯配

比的研究中发现(表 5),当水/苯体积比大于 1.5 时,环己烯选择性和收率开始下降,因此本实验中水/苯体积比只做到 2. 由表 5 可以看出,反应中水和苯应有适宜配比,配比小于或等于 1 时效果较好.

表 4 硫酸锌浓度对 2%Ru/0.21%Cu/ZrO<sub>2</sub> 催化苯选择加氢性能的影响

Table 4 Effect of zinc sulfate concentration on the selective hydrogenation of benzene over 2%Ru/0.21%Cu/ZrO<sub>2</sub>

$c(\text{ZnSO}_4)$ mol/L	$X(\text{C}_6\text{H}_6)$ %	$S(\text{C}_6\text{H}_{10})$ %	$Y(\text{C}_6\text{H}_{10})$ %	$Y(\text{C}_6\text{H}_{12})$ %
0.05	42.00	21.50	9.03	32.97
0.10	44.44	28.42	12.63	31.81
0.15	34.31	25.31	8.68	25.63
0.20	30.46	25.26	7.69	22.77

Reaction conditions: LHSV = 5.1 h<sup>-1</sup>,  $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_6\text{H}_6) = 3$ ,  $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{C}_6\text{H}_6) = 1$ ,  $p = 3.0 \text{ MPa}$ ,  $T = 423 \text{ K}$ .

表 5 水/苯体积比对 2%Ru/ZrO<sub>2</sub> 催化苯选择加氢性能的影响

Table 5 Effect of volume ratios of water to benzene on the selective hydrogenation of benzene over 2%Ru/ZrO<sub>2</sub>

$V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{C}_6\text{H}_6)$	$X(\text{C}_6\text{H}_6)$ %	$S(\text{C}_6\text{H}_{10})$ %	$Y(\text{C}_6\text{H}_{10})$ %	$Y(\text{C}_6\text{H}_{12})$ %
0.5	24.35	22.81	5.55	18.60
1.0	24.84	20.97	5.21	19.63
1.5	23.46	22.16	5.20	18.26
2.0	21.06	21.15	4.45	16.61

Reaction conditions: LHSV = 5.1 h<sup>-1</sup>,  $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_6\text{H}_6) = 3$ ,  $p = 3.0 \text{ MPa}$ ,  $T = 423 \text{ K}$ .

## 2.5 反应条件的影响

### 2.5.1 温度

由图 1 可以看出,随着反应温度的升高,苯的转化率从 10.27% 增加到 47.76%,但在温度高于 443 K 之后开始下降;环己烯选择性从 6.42% 增加到 26.28%. 苯液相加氢是一个气-有机-水-固四相反应体系,苯的加氢速率和环己烯收率在在一定程度上依赖于进入液相中的氢的扩散,升高温度可以增大氢在液相中的扩散速率,但随着温度的升高,氢在液相中的溶解度降低,从而导致氢在催化剂表面的吸附量减少,反应速率降低. 因此,反应温度有一最佳范围,即 413~443 K. 从动力学角度,升高温度有利于反应的进行;而从热力学角度,苯加氢生成环己烯和环己烷都是放热反应,升高温度不利于这两个反应的进行,但生成环己烯的焓变远小于生成环己烷的焓变,因而温度改变对环己烷平衡转化率的影响要比对环己烯的影响大得多. 因此,升高温度有利于环己烯选择性的提高,反应宜在适当高的温度下进行. 据 Stuijck 等报道<sup>[9]</sup>,高温有利于环己烯解

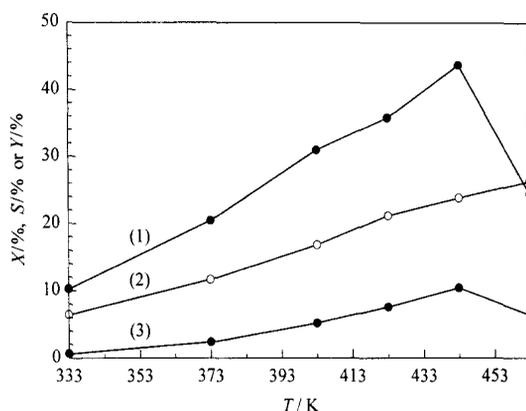


图 1 温度对 2%Ru/ZrO<sub>2</sub> 催化苯选择加氢性能的影响

Fig 1 Effect of temperature on the selective hydrogenation of benzene over 2%Ru/ZrO<sub>2</sub>

(1)  $X(\text{C}_6\text{H}_6)$ , (2)  $S(\text{C}_6\text{H}_{10})$ , (3)  $Y(\text{C}_6\text{H}_{10})$

(Reaction conditions: LHSV = 5.1 h<sup>-1</sup>,  $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_6\text{H}_6) = 3$ ,  $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{C}_6\text{H}_6) = 1$ ,  $p = 3.2 \text{ MPa}$ )

吸,并导出环己烯选择性公式为:

$$S_{\text{CHE}} = \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{H}} \frac{2}{\text{H}}} \cdot e^{-\frac{H}{RT}}, \quad H = 25 \sim 45 \text{ kJ/mol}$$

其中  $S_{\text{CHE}}$  为环己烯选择性,  $k_{\text{des}}$  为环己烯解吸速率常数,  $k_{\text{H}}$  为环己烯加氢速率常数,  $\theta_{\text{H}}$  为氢在催化剂表面的覆盖率,  $H$  为环己烯解吸活化焓. 综上所述可知,随着反应温度升高,环己烯选择性增加.

### 2.5.2 压力

由图 2 可以看出,反应压力增加,苯转化率先从 4.17% 增加到 44.78%,当压力高于 3.5 MPa 后,转化率开始下降;从 1 MPa 到 5 MPa,环己烯选择性由 31.41% 降到 17.06%. 苯选择加氢体系中 H<sub>2</sub> 在

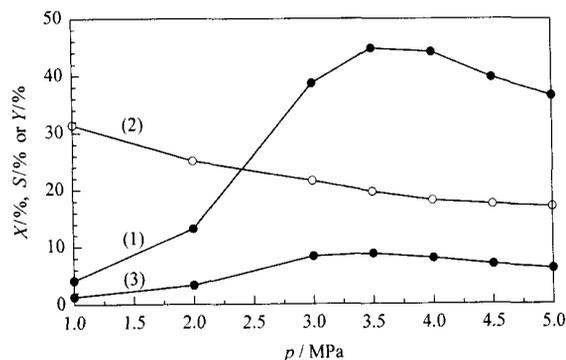


图 2 压力对 2%Ru/ZrO<sub>2</sub> 催化苯选择加氢性能的影响

Fig 2 Effect of pressure on the selective hydrogenation of benzene over 2%Ru/ZrO<sub>2</sub>

(1)  $X(\text{C}_6\text{H}_6)$ , (2)  $S(\text{C}_6\text{H}_{10})$ , (3)  $Y(\text{C}_6\text{H}_{10})$

(Reaction conditions: LHSV = 5.1 h<sup>-1</sup>,  $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_6\text{H}_6) = 3$ ,  $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{C}_6\text{H}_6) = 1$ ,  $T = 423 \text{ K}$ )

催化剂上的吸附速率大于苯<sup>[12]</sup>,所以,压力较低时,随着压力升高, $H_2$ 在催化剂表面的吸附量增加,苯的转化率提高,但压力升到一定程度时, $H_2$ 吸附量远大于苯,从而使反应速率下降,苯的转化率降低.催化剂表面氢吸附量的增加,加快了环己烯的加氢速率,导致环己烯选择性降低(环己烯选择性<sup>[9]</sup> $S_{CHE} = (r_{des} - r_{ads}) / r_H$ ,其中 $r_H$ , $r_{des}$ 和 $r_{ads}$ 分别为环己烯加氢速率、环己烯解吸速率和环己烯吸附速率, $mol / (L^3 \cdot s)$ ).因此反应体系的压力最好控制在3~4 MPa.

### 2.5.3 液相空速

由图3可以看出,液相空速从 $2.56 h^{-1}$ 增加到 $15.37 h^{-1}$ ,苯的转化率显著降低,从51.92%降到10.54%;环己烯选择性增加,从12.86%增加到23.61%;环己烯收率随着空速的增加逐渐下降.空速增大,反应物在整体反应器内停留的时间缩短,减少了苯加氢和环己烯进一步加氢的机会,因此苯转化率降低,环己烯选择性增加.

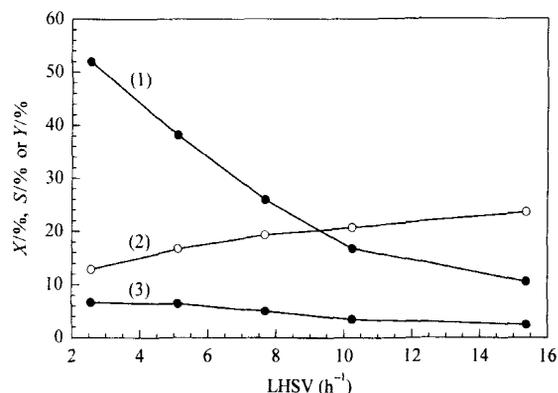


图3 液相空速对2%Ru/ZrO<sub>2</sub>催化苯选择加氢性能的影响

Fig 3 Effect of LHSV on the selective hydrogenation of benzene over 2% Ru/ZrO<sub>2</sub>

(1)  $X(C_6H_6)$ , (2)  $S(C_6H_{10})$ , (3)  $Y(C_6H_{10})$

(Reaction conditions:  $n(H_2)/n(C_6H_6) = 3$ ,

$V(H_2O)/V(C_6H_6) = 1$ ,  $p = 3.2$  MPa,  $T = 423$  K)

## 3 结论

利用整体催化反应器可以连续进行苯液相选择

加氢反应,操作安全稳定,不必进行产物和催化剂分离.反应温度在413~443 K,反应压力在3~4 MPa,硫酸锌浓度为0.1 mol/L时反应效果较好.此反应结果与目前文献报道的在浆式搅拌釜中的反应结果(转化率70%~80%,选择性70%~80%)有很大差距.将整体反应器应用于多相反应,尤其像苯加氢这样复杂的四相反应体系,还需要进一步研究.整体结构催化反应器的巨大优势在于其从根本上改变了气-液-固相间的接触方式.因此,改变流动条件,强化传质过程,减短停留时间,由此提高反应选择性和收率是今后研究的方向.

## 参 考 文 献

- Hu S Ch, Chen Y W. *Ind Eng Chem, Res*, 1997, **36** (12): 5153
- 梁红玉,张连红,宫红. 抚顺石油学院学报(Liang H Y, Zhang L H, Gong H. *J Fushun Petrol Inst*), 2002, **20** (2): 30
- Don J A, Scholten J J F. US 4 392 001. 1983
- Liu W. *AIChE J*, 2002, **48**(7): 1519
- Nijhuis T A, Kreutzer M T, Romijn A C J, Kapteijn F, Moulijn J A. *Catal Today*, 2001, **66**(2-4): 157
- Roy S, Bauer T, Al-Dahhan M, Lehner P, Turek T. *AIChE J*, 2004, **50**(11): 2918
- 刘寿长,罗鸽,韩民乐,李中军. 催化学报(Liu Sh Ch, Luo G, Han M L, Li Zh J. *Chin J Catal*), 2001, **22**(6): 559
- Wang J Q, Wang Y Zh, Xie S H, Qiao M H, Li H X, Fan K N. *Appl Catal A*, 2004, **272**(1-2): 29
- Struijk J, D'Angremond M, Lucas-De Regt W J M, Scholten J J F. *Appl Catal A*, 1992, **83**(2): 263
- Ronchin L, Toniolo L. *Appl Catal A*, 2001, **208**(1-2): 77
- Ronchin L, Toniolo L. *Catal Today*, 2001, **66**(2-4): 363
- Hu S Ch, Chen Y W. *Ind Eng Chem, Res*, 2001, **40** (14): 3127

(Ed ChRH)