

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98108735.3

[45] 授权公告日 2002 年 6 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1086373C

[22] 申请日 1998.4.1

[21] 申请号 98108735.3

[30] 优先权

[32]1997.4.2 [33]JP [31]84187/97

[73] 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 芦田启太 岩崎峰征

[56] 参考文献

US4678861 1987. 6. 7 C07C5/10

US4734536 1988. 3.29 C07C5/11

审查员 陈 伟

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 环烯与环烷的制备方法

[57] 摘要

一种制备环烯与环烷的方法,该方法包括:在存有催化剂组合物下,在酸性条件下,使单环芳香烃进行氢化反应的步骤,(i)上述催化剂组合物是催化剂料浆,其中含有钨催化剂,水与硫酸锌,并在将其使用于上述氢化反应前,预先将其在 100 - 200℃ 的高温与 1 - 100 大气压的高压的氢气气氛中保存 1 个小时或更长些,(ii)上述氢化反应在一定控制压力下进行,同时保持下面两个分离的相态:(a)一个含有作为主要成分的反应原料与反应产物的油相层;(b)一个含有作为主要成分的水的水相层,由此可控制反应生成的环烯与环烷的生成摩尔比率。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种制备环烯与环烷的方法，该方法包括：

5 在存有催化剂组合物下，在酸性条件下使单环芳香烃进行氢化反应的步骤，

(i) 其中所述的催化剂组合物是催化剂料浆，其中含有钌催化剂，水与硫酸锌，并在将其使用于上述氢化反应之前，预先将其在 100-200 °C 的高温与 1-100 大气压的高压的氢气气氛中保存 1 个小时或更长些的时间，以及

10 (ii) 其中所述的氢化反应在一定控制压力下进行，同时保持下面两个分离的相态：

(a) 一个含有作为主要成分的反应原料与反应产物的油相层，

(b) 一个含有作为主要成分的水的水相层，

由此，可控制反应生成的环烯与环烷的生成摩尔比率。

2.据权利要求 1 的方法，其中所述的氢化反应是在不改变上述单环芳香烃
15 的反应转化率的情况下进行的。

3.据权利要求 1 的方法，其中上述氢化反应的反应温度是 100-200 °C。

4.据权利要求 1 的方法，其中上述水相中含有其浓度为 0.01-10 摩尔/升的硫酸锌。

5.据权利要求 1 的方法，其中上述水相层的重量是上述单环芳香烃重量的
20 0.001-100 倍。

6.据权利要求 1 的方法，其中上述的钌催化剂是主要含有平均粒度为 200Å 或更小的金属钌的非载体承载型的催化剂，所述金属钌是通过还原钌化合物制得的。

7.据权利要求 6 的方法，其中上述金属钌还含有锌化合物，它是还原含有
25 锌化合物的钌化合物时制得的，上述金属钌中的锌含量是钌重量的 0.1-50% (重量)。

说明书

环烯与环烷的制备方法

5 本发明涉及同时制备环烯与环烷的方法。其中用钌催化剂使单环的芳香烃进行氢化作用。

环烯，特别是环己烯化合物是非常有价值的有机化学工业产品的中间体，特别是可用作制备聚酰胺和赖氨酸的重要的原料。

另一方面，环烷，特别是环己烷化合物是工业上十分有用的有机化工产品。特别是可用作制备己内酰胺、己二酸的原料，而且还可用作有机溶剂。

10 目前，有许多制备环烯的方法。其中最通用的方法是用钌催化剂使单环的芳香烃进行部分氢化反应。然而，在该方法中，反应形成了作为付产物的相当量的环烷，而它是完全氢化的反应产物，而且是十分重要的工业原料。因此，该方法实质上是同时形成环烯与环烷的制备方法。

15 为了改进环烯的反应选择性与反应产率，人们对反应系统中的作为添加剂的金属盐和载体的种类以及催化剂组分进行广泛研究。其中，发现当反应系统中有水与锌同时存在时，就会形成相当高的摩尔比例环烯，即出现相当高的环烯的选择性，因此，作为实例列出下面一些方法。

（1）在中性或酸性条件下，在有水与至少一种锌化合物存在的情况下，
20 用氢使单环的芳香烃进行部分还原反应的方法，其中反应系统所用的颗粒状氢化催化剂的主要含有平均晶粒为 200Å 或更小的金属钌（日本专利文献，JP-B-8-25919。其中的“JP-B”表示日本的审批后的专利文献出物以及美国专利文献 US4,734,536）。

（2）用钌催化剂，使单环的芳香烃进行部分氢化反应，以制备环烯的方法，
25 其中反应系统中，至少有一种完全处于溶解状态的且其含量没有超过饱和溶解度的氧化锌与氢氧化锌（JP-B-5-12331）。

（3）在有水存在的情况下，用氢使单环的芳香烃进行部分还原反应，该反应过程，在中性或酸性条件下进行，在有至少一种固体碱性锌的情况下，使用了含有平均晶粒为 200Å 或更小的金属钌的颗粒状的氢化催化剂（JP-B-8-
30 19012）。

此外，人们还广泛研究了反应温度与反应压力对反应结果的影响。众所周知，当反应系统中的水相呈现碱性或当氯化钨直接在反应器中还原时，而且把反应原料放入反应器中进行反应时，随着反应温度与反应压力的增加，会导致所生成的环烯的产率的提高（J.chem.Tech.Biotechnol，（化工技术与生物工
5 艺），1980年，30期，第677-687页）。

另一方面，在酸性条件下，当有水与硫酸锌存在的情况下，其中的硫酸锌溶解于水，用钨催化剂使单环芳香烃进行氢化的方法中，反应压力几乎不能影响生成物的最初生成率，即反应原料的转化率在0%（摩尔）。附近的产物生成率（Applied Catalysis A:General（反应催化，A：通用），83期（1992年）
10 第263-295页），这是现有技术中通常可接受的常识，实际上没有与此相反的情况。根据这个论点，产物的生成率与吸附在催化剂表面上的氢量彼此相互连系，而且，当上述的氢吸附量不变时，反应产物的生成率也不会变化，即使反应器中的氢压力发生变化。该论点判定，当反应器中的氢压力提高时，由于反应原料的转化率加快，所以在催化剂表面上的吸附氢的消耗比例也加快了。其
15 结果是，在催化剂表面上的吸附氢的量几乎不变，因此，反应产物的最初生成率几乎不变。由此，可以容易假设：在至少有钨催化剂、硫酸锌与水共存的反应系统中，反应器中的氢气压力的变化，即实质上的反应压力的变化，并不能控制反应产物的生成率。

在用钨催化剂使单环芳香烃进行部分氢化反应生成环烯的方法中，如上所述，该反应除了生成作为部分氢化反应产物的环烯以外，还产生完全氢化反应
20 产物的环烷副产品。该环烷是可以与环烯相比美的，有用的工业产品。因此，在工业上实施上述方法时，根据对环烯与环烷的需要量的变化，需要控制或改变环烯与环烷的生成率。如果不能控制该生成率，则就不得不必须弃掉过剩的反应生成物或盖建储存该过剩生成物的仓库。或者，可以改变生产规模以便与
25 较少的需要量相匹配。这就需要降低生产装置的运转率。

因此，在用钨催化剂使单环芳香烃进行部分氢化反应生成环烯的方法中，如果不能控制欲制备的环烯与环烷的生成率，那么该制备方法在工业上就非常无用。

此外，催化剂和/或反应系统的稳定性也尚未达到在传统制备方法中的工
30 业上令人满意的程度。因此，当制备过程是连续进行时，甚至在几乎是相同的

反应温度与反应压力的情况下会发生环烯与环烷的生成率的增减，这需要进一步的调整。

因此，为了在工业上实施用钌催化剂制备环烯，需要有调整或改变反应产物的生成率的控制方法。然而，在现有常规方法中存在以下四个方面的问题。

5 (1) 在用钌催化剂制备环烯的方法中，在碱性条件下进行反应的方法会出现比在酸性条件下，即有硫酸锌与水存在的情况下的更低的环烯的生成率，因此，如果欲控制更高些的环烯的生成率时即使改变了反应温度与反应压力，然而所能达到的控制范围却不利地是狭窄的。

10 (2) 另一方面，在用硫酸锌、水与钌催化剂的酸性条件下制备环烯的方法中，即没有提出对反应产物的生成率的具体控制方法，也没有提出该概念。因此，在这些方法中，并没有提出有关控制反应产物生成率的有效建议，而在开始制备反应后，在反应过程中，当发生催化剂性能的改变时，或出现一些外部干扰并影响反应系统时，是需要进行调整与改变的。

15 (3) 可以改变反应温度以控制反应产物的生成率。然而，反应温度的改变必然伴随着用于移走或回收反应热量的设备装置的较大程度的变化。因此，仅用改变温度不是较佳的控制方法。

20 (4) 可以改变反应原料的转化率以控制反应产物的生成率，即通过用钌催化剂制备环烯与环烷的方法中的反应特征来控制也就是改变特征，该特征是反应原料的转化率愈高，则生成的环烯的生成率愈低，而形成的环烷的生成率却愈高。然而，在该方法中，从反应器中出来的反应产物中所含的未反应的反应原料的含量变化起伏较大，因此，在分离未反应原料的步骤中的负荷变化也较大。特别是在连续反应系统中，采用连续加料与连续出料的情况下，需要在反应装置与及随后的用于分离与回收未反应的反应原料的步骤之间，设置可以适应上述变化起伏的中间鼓，这势必会形成一个难题，而且也不是优选的。

25 本发明的目的是提供一个能在工业上实施的制备环烯与环烷的方法，它即能解决上述存在的问题，而且同时又能容易地调节反应产物环烯与环烷的生成率。

本发明的其他目的与优点也将在下述说明中提及。

30 关于在酸性条件下，用钌催化剂，水与硫酸锌使单环芳香烃进行氢化反应以制备环烯与环烷的方法，本发明人进行了广泛的研究，以寻找一种可控制反

应生成率，即反应所形成的环烯与环烷的摩尔比例的方法。其结果是，本发明人发现，当反应中使用一种已在高温高压氢气气氛中保存一小时或以上的催化剂料浆时，环烯与环烷的生成率明显地取决于反应压力。根据这个特点，可以得到反应形成的环烯和反应形成的环烷的生成摩尔比率的控制。本发明就是基于上述发现。

本发明的目的如下所示：

(1) 一种制备环烯与环烷的方法，该方法包括：

在酸性条件下，在存在催化剂组合物下使单环芳香烃进行氢化反应的步骤，

(i) 其中的催化剂组合物是一种含有钨催化剂，水与硫酸锌的料浆，并在将其使用于上述氢化反应前，予先在 100-200 °C 的高温与 1-100 大气压的高压的氢气气氛中保存 1 个小时或以上，以及

(ii) 上述的氢化反应是在一定控制压力下进行的，同时保持下面两个分离的相态：

(a) 一个油相层，含有作为主要成分的反应原料与反应产物；

(b) 一个水相层，含有作为主要成分的水，

由此可控制所形成的环烯与环烷的生成摩尔比率。

(2) 据上述方法 (1) 的方法，其中上述氢化反应是在上述单环芳香烃的转化率没有变化的情况下进行的。

(3) 据上述方法 (1) 或 (2) 的方法，其中上述氢化反应的反应温度是 100-200 °C。

(4) 据上述方法 (1) 的方法，其中上述水相层中含有其浓度为 0.01-10 摩尔/升的硫酸锌。

(5) 据上述方法 (1) - (4) 中之一的方法，其中上述水相层的重量是上述单环芳香重量的 0.001-100 倍。

(6) 据上述方法 (1) - (5) 中之一的方法，其中的上述钨催化剂是主要含有平均晶粒直径为 200Å 或更小的金属钨的非载体型的催化剂，所述金属钨是经还原钨化合物制得的。

(7) 据上述方法 (6) 的方法，其中上述金属钨还含有锌化物，它是还原含有锌化物的钨化合物制得的，上述金属钨中的锌含量是 0.1-50% (重

量)，基于钨的重量。

本发明详述如下。

据本发明的可用作反应原料的单环芳香烃可以是苯、甲苯、二甲苯化合物及低碳的烷基苯化合物。

5 本发明中所用的钨催化剂是含有经还原各种钨化合物制得的金属钨的催化剂。上述钨化合物并没有专门限定，可以采用含有各种钨的氯化物、溴化物、碘化物、硝酸盐、硫酸盐与氢氧化物，以及其络合物。作为还原方法，可以采用氢或一氧化碳的接触还原方法，或者用甲醛、溴化氢或肼的化学还原方法。此外，还原反应过程可以在气相中或液相中进行。

10 此外，本发明所用的钨催化剂，可以是含有其他金属的金属钨催化剂，它是可以在对钨化合物进行还原处理过程之前和/或之后，通过加入其他金属（如锌、铬、钼、钨、锰、钴、镍、铁、铜、金、铂等）制成的。上述这些金属可以是以其盐形式如氯化物，硝酸盐或硫酸盐，或是其络合物形式如胺络合物，或以其金属化合物形式如氢氧化物或氧化物，加入的。如果使用如上所述的金属时，那么，上述其他金属原子相对于钨原子的原子比例是 0.001-20。其中，又以锌为最特别适用的。尤其是在催化剂进行还原处理以前加入锌，加入形式为盐形式如其氯化物，硝酸盐或硫酸盐，或络合物形式如其胺络合物，或钨化合物形式如氢氧化物或氧化物，锌的加入量为使还原处理后的金属钨含有 0.1-50%（重量）的锌，以钨重量为基。

20 钨催化剂也可以被载体承载。可用于本发明的载体没有专门的限定。它们可以是金属，如镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、钴、铁、镍、铜、锌、锆、铪与钨；或这些金属的氧化物、复合氧化物、氢氧化物，硫酸盐与水溶性金属盐；以及通过化学或物理方法，使两个或更多的上述可用作载体的物质相结合所组成的化合物或混合物。把钨负载在载体上的方法包括吸附方法，离子交换
25 法，浸渍方法，共沉淀方法与干混合方法。在载体上的钨的负载量也没有专门限定，但通常其含量，以载体的重量为基，约占 0.001-20%（重量）。本发明所用的钨最好是其本身，而不负载在载体上。

当钨催化剂是其本身，而不负载在载体上时，经还原所制得的金属钨的平均粒度最好是 200A 或更小些。如果该金属钨的平均粒度太大时，每单位重量
30 钨的其上存在反应活性点的钨表面积会降低，这样就将不利地使催化活性降低

了。这势必使本发明的方法需要大量的钨催化剂，这不是较佳方案。

在本发明的反应系统中存在有水，该水含量取决于反应系统。然而，上述水含量应该适量，使得含有作为主要成分的反应原料与反应产物的有机液相（即油相层）与含有作为主要成分的水的液相（即水相层）不会相互混杂成单一的相层。换句话说，用于本发明的上述水含量应该是适量的，以使油相与水相为相分离状态，也就是具有油相与水相的两个相态的液体。水含量过大是不利的，因为这需要庞大的反应容器。上述水含量是单环芳香烃反应原料的重量的 0.001-100 倍为宜，并以 0.5-20 倍为更佳。本文中所述的“主要成分”是指构成各液相的许多成分中的占据最大摩尔量的成分。

此外，在本发明中，至少必须使部分存在的硫酸锌处于溶解在水相中的状态，而共存于反应系统中的水相中的氢离子浓度，即 PH 值，应低于 7（也就是说，酸性）。

共存于反应系统的硫酸锌以大部分溶于水相中的状态存在，这是因为其在水中的较高的溶解性能。溶解于水相中的硫酸锌浓度优选 0.01-10 摩尔/升，并以 0.05-5 摩尔/升为宜。其中部分未溶解的锌化合物是以固态存在的，该固体锌化合物折合成锌的重量优选是钨催化剂重量的 100 倍或以下，并以 0.1 倍或以下为宜。

本发明的反应系统中，类似于常规已知方法，可以含有金属盐。这种金属盐可以是：元素周期表中的第 I 族金属，如锂、钠、钾等；第 II 族金属，如镁、钙等的盐类。[上述族号是根据 Iupac, Inorganic Chemistry Nomenclature（无机化学名称），修订版（1989）]；锌、锰、钴、铜、镉、铅、砷、铁、镓、锗、钋、铬、银、金、铂、镍、钨、钼、铝等的金属硝酸盐、氯化物、氧化物、氢氧化物、硫酸盐、醋酸酯与磷酸盐，以及上述两个或更多的盐类的化学和/或物理的混合物。其中，最好是加入锌盐，如氢氧化锌、氧化锌、等。特别是由氢氧化锌与硫酸锌所组成的复盐。上述金属盐的用量并没有专门限定，只要水相层能保持在酸性状态下即可，但是，通常所用的金属盐的重量是所用的钨的重量的 1×10^{-5} - 1×10^5 倍。上述金属盐在反应系统中任何之处，并可以任一形式存在。

除了水以外，反应系统中还可以包含一或多种具有一个或多个羟基的有机物。该有机物质的含量并没有专门限定。然而，考虑到那些在反应条件下能溶

解于水的物质，单环芳香烃，及其反应产物，即环烯与环烷，它们的含量应控制在适量，使得反应系统中的水相层与油相层不会相互混杂成单一的液相层。也就是说，上述有机物质的加入量限制在一定范围内，该量可以使反应溶液保持于两相状态，即水相与油相层。

- 5 在酸性条件下，用钨催化剂，水与硫酸锌，使单环芳香烃进行氢化反应以制备环烯与环烷的过程中，本发明的最重要的特点在于所用的催化剂料浆予先在特定的高温与高压氢气气氛中保存 1 个小时或更长些的时间，以及控制氢化反应压力，同时使得上述包含作为主要成分的反应原料与反应产物的油相层与包含作为主要成分的水的水相层之间保持分离状态，由此，可以控制所形成的
- 10 环烯与环烷的生成摩尔比例。

从前述文献的建议中可以明显得知[Applied Catalysis A:General. (应用催化, A: 通用), 83 期, (1992 年) 263-295 页], 难于通过改变反应压力控制反应生成比例, 即反应中所制得的反应产物的生成摩尔比例, 该反应是在酸性条件下, 并存有钨催化剂与硫酸锌的情况下进行的。

- 15 然而, 本发明人发现, 向反应容器中加入可用于反应的含有钨催化剂, 水与硫酸锌的催化剂料浆, 然后, 将温度由常温升高, 并通入氢气使压力由常压也提升, 在这种状态下保持一段时间, 接着把作为反应原料的单环芳香烃加入该反应容器中进行反应, 这时就会令人惊奇地发现反应压力的变化明显地影响了产物生成比例。此外当用的催化剂料浆对反应压力与反应产物的生成比例的
- 20 相互关系进行测定时, 该催化剂料浆是在同时进行单环芳香烃的氢化反应的反应条件下保持 1 小时或更长时间, 反应压力变化对反应产物生成比例的影响明显类似于上述的情况, 即在料浆于高温高压氢气气氛中不进行单环芳香烃的氢化反应的条件下保持后进行氢化反应的情况。也就是说, 这种反应压力影响反应生成物即环烯与环烷的生成比例的现象是可以在如下情况下出现的, 即所用在
- 25 高温高压的氢气气氛中保持 1 个小时或更长时间的催化剂的情况, 而不管在该保持期间是否有作为反应原料的单环芳香烃的存在。前述文献的叙述与本发明人的试验结果(即反应产物的生成比例与反应压力之间存在依从关系)不一致的原因这可以假定为: 两者将催化剂料浆暴露于高温高压氢气气氛中所用的时间不一样。假定上述现象是基于以下事实, 即当把催化剂料浆暴露于高温高压
- 30 的氢气气氛中一段时间时, 导致催化剂料浆会发生一些变化, 以及在酸性条件

下在有硫酸锌存在的情况下，吸附在钌上面的氢的状态会随时间推移发生变化。因为这种现象是在酸性条件下有硫酸锌存在的特有情况下出现的，因此，也假定通过高温高压氢气气氛中保存，使硫酸锌对钌的作用导致于一些变化，特别是抑制环烷生成比例的作用。

5 本发明中所述的“高温高压氢气气氛”表示其温度是 100-200 °C，并以 110-160 °C 为宜的，其压力是 1-100 大气压，并以 20-90 大气压为宜的氢气气氛。

当上述温度低于 100 °C 时，由于需耗费很长时间才能达到高温高压条件下保存所得的效果，因此不适用于工业生产。另一方面，当温度超过 200 °C 时，就会使钌催化剂的粒度迅速增大，从而使催化剂的活性大大下降，这是不利的。此外，当上述氢气压力低于 1 大气压时，就难于实现在高温高压下保存所达到的效果，然而，当该压力超过 100 大气压时，就会不利地加速钌催化剂活性的损害。

钌催化剂在高温高压氢气气氛中的保存时间是 1 个小时或更长些，最好是 22 个小时或更长些。

15 考虑到欲形成的环烯与环烷的指定的生成比例以及催化剂活性的损害比例，可以适度控制氢化反应压力。

此外，如上所述，可以改变反应压力以及改变反应温度来调节反应产物的生成比例。因此，通过结合改变反应温度与反应压力，可以在较广范围内控制反应产物的生成比例。反应温度宜控制在 100-200 °C。

20 本发明的方法可以应用于批量间断的反应体系，或连续进行的反应体系。在批量间断的反应体系中，可以相对容易地通过不同的预先制备好的钌催化剂，该催化剂各自能导致不同的反应产物的生成比例，而且可以在每个间断的反应系统中更换使用不同的催化剂，从而导致反应产物的生成比例发生变化。与此比较，本发明倾向于有效地应用于连续进行的反应系统中。因为，在连续进行的反应系统中很少有机会更换催化剂。因此，当本发明方法用于连续进行的反应系统时，可以根据需要控制反应产物的生成比例，而不必中止反应装置。

25 当本发明方法用于批量间断反应系统或连续进行的反应系统中时，可以通过改变反应压力，不必积极地改变反应原料的转化率，就可以改变环烯与环烷的生成比例。此外，如果反应产物的生成比例，由于催化剂性能的变化或一些

其他外部干扰，导致与预期的生成比例有偏差时，这时，就可以改变反应压力，以保持预期的生成比例。例如，在其反应原料的转化率是 50%（摩尔）的其反应产物中含有 60%（摩尔）环烯选择率的反应系统中，可以不改变反应原料转化率，仅仅通过提高反应压力就可以使上述环烯选择率提高至 60%（摩尔）以上。相反地，可以不改变反应原料的转化率，仅仅通过降低反应压力，就可以使上述环烯选择率降低至 60%（摩尔）以下。

在批量间断反应系统中，必须注意观测原料转化率的转变，以保持恒定的转化率，方法是从反应容器中取出适量的油相试样进行组分分析。然而，即使进行上述的分析与观测，但是，也难于使反应原料的转化率完全达到恒定。由于上述的用于观测的采样，使得反应原料的转化率比起反应中止时估计的转化率值变化起伏约 $\pm 3\%$ （摩尔），这作为控制宽度。另一方面，在连续进行的反应系统中，反应原料的转化率理论上只要反应条件不改变就不会变化。然而，在实际的连续进行的反应系统中，即使人们不打算改变反应条件，但由于外部干扰或其他的原因，就会使反应原料的转化率稍许有变化起伏。因此，上述的“不改变反应原料的转化率”这句话，表示了反应原料的转化率比起反应中止时估计的转化率上下变化起伏约 $\pm 3\%$ （摩尔）。例如，假定上述估计的反应原料的转化率是 60%（摩尔），只要反应原料的转化率值保持在 57-63%（摩尔）的范围，那么就视该反应原料的转化率为恒定的。

通过适当地调节反应温度，油相/水相比例，反应原料的添入量，反应时间等，可以使反应中的反应原料的转化率达到恒定。

据本发明的方法，即使其他的条件未变，只要通过改变反应压力，或通过同时改变反应压力与反应温度，就会改变反应原料单环芳香烃的转化率。然而，也可以容易地通过适当的方法改变催化剂的活性，以毫无问题地调节上述转化率。

本发明的反应压力是指反应容器中最上面部分的汽相的压力，该相层与主要含有催化剂料浆，单环芳香烃及反应产物（即环烯和环烷）的液相层相接触。上述反应压力是在反应温度下的这些液相中的各组分的饱和汽压与进入到反应容器中的氢气分压的总和。

本发明所用的钨催化剂的平均粒度是根据常规方法（即 X-射线衍射）得到的展开的衍射线宽度按 Scherrer 方程计算的。具体地说，该估算值是用展开

的衍射角 (2θ) 计算的, 其中用 $\text{CuK}\alpha$ 线作为 X 射线源, 该衍射角的最大值大约是 44° .

实例

5 用下列实例与比较例进一步详述本发明. 但它们并不构成本发明保护范围的限制.

下列的实例与比较例中的环烯与环烷的生成比率代表了从下列方程式计算出的选择度, 基于试验中的含量分析值.

$$10 \quad \text{环烯的选择度 (\%)} = \frac{\text{反应生成的环烯的摩尔数}}{\text{P (摩尔数)}} \times 100$$

$$15 \quad \text{环烷的选择度 (\%)} = \frac{\text{反应生成的环烷的摩尔数}}{\text{P (摩尔数)}} \times 100$$

$\text{P (摩尔数)} = \text{反应生成的环烯的摩尔数} + \text{反应生成的环烷的摩尔数}$

此外, 用作反应原料的苯的反应转化率代表了从下列方程式计算出的转化率, 基于试验中的含量分析值.

$$20 \quad \text{苯的转化率 (\%)} = \frac{\text{反应中消耗的苯的摩尔数}}{\text{向反应容器中送入的苯的摩尔数}} \times 100$$

实例 1

25 把 0.5 克的含 6% (重量) 锌的氢化钨催化剂 (平均粒度为 50\AA) (通过已知方法使预先含有氢氧化锌的氢氧化钨进行还原反应制得的), 2.5 克的作为分散剂的氧化锆 (平均粒度为 200\AA), 280 毫升的常温水, 与 49 克的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [一级精度, 由 Wako Pure Chemical Industries Ltd (纯化学工业公司) 制备] 放入到其容积为 1 升的高压釜中, 该釜内衬有聚四氟乙烯, 而且釜内气体完全被氢气置换排尽, 把该反应釜封紧, 在快速的感应搅拌下, 使釜内的
30 温度提高至 150°C , 然后通过加入高压氢气使釜内压力提升至 30 个大气压. 在上述条件下, 使该催化剂料浆在高速搅拌下在 30 大气压与 150°C 的反应容器中保存 22 个小时. 然后, 把 80 毫升的 150°C 的液态苯一次压送入反应釜中, 并在高速搅拌下, 与 30 大气压反应压力及 150°C 温度下进行反应, 其间同时

补充加压氢气。在整个反应过程中，以一定间隔取出部分的反应溶液，并用气体色谱仪分析油中的组分。在本试验中，反应在至少分有油相与水相两个相层的条件下进行。基于试验中反应原料苯与反应所制得的环烯、环烷的含量分析数据，可以计算出苯的转化率，以及环烯与环烷的选择度。在苯的反应转化率是 40%（摩尔）的情况下，环烯生成比率与环烷生成比率之间的关系如下表所示，它是通过将上述确定的选择度插值计算获得的。此外，如上述的相同方法进行的试验结果也如下表所示，但改变了保存压力与反应压力。

保存压力与反应压力 (大气压)	环烯的选择度 (%)	环烷的选择度 (%)
30	78	22
50	84	16
70	86	14

实例 2

把 0.2 克的，通过已知方法使氢氧化钨进行还原反应所制得的氢化钨催化剂（平均粒度为 50A），1.0 克的作为分散剂的氧化锆（平均粒度为 200A），320 毫升的常温水，与 14 克的 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ [一级精度，由 Wako Pure Chemical Industries Ltd 公司制造] 放入到其容积为 1 升的高压釜中。该釜内衬有聚四氟乙烯，而且釜内气体完全被氢气置换排尽，把该反应釜封紧，在快速的感应搅拌下，使釜内容物温度提高至 150 °C，然后通过加入高压氢气使釜内压力提升至 30 大气压。在上述条件下，使该催化剂料浆在高速搅拌下在 30 大气压与 150 °C 温度的反应容器中保存 22 个小时。然后，把 80 毫升的 150 °C 的液态苯一次压送入反应釜中，并在高速搅拌下，与 30 大气压反应压力及 150 °C 温度的条件下进行反应，其间同时补充加压氢气。在整个反应过程中，以一定间隔取出部分的反应溶液，并用气体色谱分析仪分析油中的组分。在本试验中，反应在至少分有油相与水相两个相层的条件下进行。其于试验中反应原料苯与反应制得的环烯及环烷的含量分析数据，可以计算确定苯的转化率，以及环烯与环烷的选择度。在苯的转化率为 40%（摩尔）的情况下，环烯生成比率与环烷生成比率之间的关系如下表所示，它是通过将上述确定的选择度插值计算获得的。此外，如上述相同方法进行的试验结果也如下表所示，但改变了保存压力与反应压力。

保存压力与反应压力 (大气压)	环烯的选择度 (%)	环烷的选择度 (%)
30	63	27
50	71	29
90	73	27

从上述实例 1 与实例 2 可以看出, 通过改变反应压力可以使反应产物的生成率发生变化。

实例 3

用连续进行反应的装置, 在 30 大气压与 150 °C 的反应条件下, 进行 700 个小时的连续反应, 其中连续地向反应容器中加入苯与氢气; 连续地从反应容器中取出催化剂料浆与反应生成的含未反应的苯的油, 并分离出上述催化剂料浆与所生成的含未反应的苯的油; 并连续地把上述分离出的催化剂料浆送回反应容器中。在上述连续反应结束后回收催化剂料浆, 然后, 从中分出相当于加入实例 1 的反应釜中的催化剂料浆的量的催化剂料浆。接着, 把上述分出的催化剂料浆装入一个其容积为 1 升的高压反应釜中, 该釜内衬有聚四氟乙烯, 而且釜内气体完全被氢气所置换排尽, 把该反应釜封紧, 在快速的感应搅拌下, 使釜内容物温度提高至 150 °C, 然后通过加入高压氢气使釜内压力提升至 30 个大气压。当压力升至 30 个大气压时, 就立即把 80 毫升的, 150 °C 的液态苯一次压送入反应釜中, 并在高速搅拌下, 在 30 大气压与 150 °C 温度的条件下进行反应, 其间同时补充加压氢气。在整个反应过程中, 以一定间隔取出部分的反应溶液, 并用气体色谱分析仪分析油中的组分。在本试验中, 反应在至少分有油相与水相两个相层的条件下进行。

在上述 700 个小时的连续反应中所用的催化剂料浆含有 10 克的含 6% (重量) 锌的氢化钨催化剂 (平均粒度约为 50A) (通过已知方法使预先含有氢氧化锌的氢氧化钨进行还原反应制得的), 50 克的作为分散剂的氧化锆 (平均粒度约为 200A), 1400 毫升的水, 与 245 克的 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (一级精度, 由 Wako Dure Chemical Industries Ltd. 制造)。在连续反应中, 通过冷却反应所形成的油, 使油中所含的水份分离出来, 并送回到反应容器中, 这样就防止减少催化剂料浆中的水量。此外, 该连续进行反应的装置包括一个其容积为 3 升的高压反应釜, 该釜内衬有聚四氟乙烯, 在连续反应中的苯的加入量是 200 毫

升/小时, 从反应容器中连续取出的催化剂料浆与含有未反应苯的反应生成的油的量是 100 毫升/小时。基于试验中反应原料苯与反应所制得的环烯、环烷的含量分析数据, 可以计算确定苯的转化率, 以及环烯与环烷的选择度。在苯的转化率是 40% (摩尔) 的情况下, 环烯生成比率与环烷生成比率之间的关系如下表所示, 它是通过将上述确定的选择度插值计算获得的。此外, 如上述的相同方法进行的试验结果也如下表所示, 但改变了保存压力与反应压力。

保存压力与反应压力 (大气压)	环烯的选择度 (%)	环烷的选择度 (%)
30	76	24
50	82	18
70	87	13

从上述实例 3 可知, 当进行反应的同时, 如果使催化剂料浆于高压与高温的氢气气氛中保存, 也可以使反应产物的生成比率与反应压力具有依从关系, 也就是说, 改变反应压力就会使反应产物的生成比率发生变化。

实例 4

用实例 3 的连续进行反应的装置, 在搅拌下, 在 50 大气压与 150 °C 的反应条件下, 进行 600 个小时或更长些的连续反应。放入反应容器中的催化剂料浆是由 2.5 克的钨催化剂, 13 克的氧化锆, 1400 毫升的水与 245 克的 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 所组成的。该钨催化剂如同实例 1 的方法制备的, 其晶粒度是 50Å, 它是一个含有 6% (重量) 锌的氧化钨催化剂。反应过程中, 连续地从反应容器中取出催化剂料浆与反应生成的含有未反应苯的油, 并分离出上述催化剂料浆与反应生成的含有未反应掉苯的油, 而且把上述分离的催化剂料浆连续地送回反应容器中。把上述分离出并冷却的油连续地排出反应系统外边, 用气体色谱分析仪分析油中的组分, 然后计算确定苯的反应转化率与环烯的选择度及环烷的选择度。在试验中, 适当地调节原料苯的加入量, 以使苯的反应转化率达到 $40 \pm 3\%$ (摩尔)。其中, 连续地补充所需的氢气。从反应开始后的第 600 个小时, 就取样分析油中的组分, 然后将反应压力降至 30 个大气压, 这时又取样分析油中的组分。此后, 将反应压力提高至 70 个大气压, 又再次取样分析油中的组分。试验结果如下表所示:

反应压力 (大气压)	环烯的选择度 (%)	环烷的选择度 (%)
30	76	24
50	81	19
70	86	14

在上述连续反应中, 该反应是在酸性条件下以及至少存在水相和油相的条件下进行的。

在实例 4 中, 只需改变反应压力、使用在高温与高压的氢气中保存若干小时的催化剂 (同时进行反应)、并保持反应原料苯的转化率保持恒定, 就可以控制与改变环烯与环烷的反应生成摩尔比率, 即其选择度。此外, 还可以在连续进行反应时控制上述反应生成摩尔比率, 而不必中止反应。

比较例 1

用与实例 1 相同的方法进行苯的氢化反应。不同之处是将前述制备的含有 0.5 克的如同实例 1 方法制得的钨催化剂, 0.2 克的 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (一级精度, 由 Wako Pure Chemical Industries Ltd. 公司制备), 0.4 克的水, 与 4.0 克的氧化锆 (平均粒度大约为 200A) 的混合物, 5 毫升的水, 与 250 毫升的 1-丁醇装入到其容积为 1 升的高压反应釜中, 该釜内衬有聚四氟乙烯, 而且装入釜中的液态苯的的量变为 100 毫升。基于反应得到的环烯、环烷与苯的含量分析数据, 就可以计算确定苯的反应转化率, 环烯与环烷的选择度。当苯的反应转化率是 40% (摩尔) 时, 环烯与环烷的生成比例的关系如下表所示, 它是通过将上述选择度插值计算获得的。此外, 如上述相同方法进行的试验结果也如下表所示, 但改变了保存压力与反应压力。

保存压力与反应压力 (大气压)	环烯的选择度 (%)	环烷的选择度 (%)
30	23	77
50	24	76
70	23	77

在本反应系统中, 液相没有分成水相与油相两个相, 反应系统中的水, 1-丁醇, 反应原料与反应产物共同形成液相。与实例 1 不同, 反应形成的环烯与

环烷的生成比率与反应压力并不具有依从关系。还用含 1-6 个碳的伯醇进行类似的试验，试验结果与用 1-丁醇的试验情况类同，即反应形成的环烯与环烷的生成比率与反应压力并不具有依从关系。由此可知，为了使反应产物的生成比率与反应压力有依从关系，必须使反应系统中的液相具有水相与油相两个相层。本试验中的环烯的生成比率比具有水相与油相两个相层的反应系统中的环烯生成比例更低些，其原因很可能是传质作用的结果，即由于通常人们考虑环烯与环烷在这些液相中间的溶解度差异。用下述方法观察证实了在这些反应系统中只存在一个单相层的液相，而不是具有油相与水相两个相层，方法是把如同比较例 1 所用的催化剂，其他添加剂（包括如醇、苯、环烯与环烷）以如同比较例 1 的加入量相互混合，将上述混合物装入在玻璃制的高压反应釜中，在 150 °C 下通入高压 N₂ 气。并快速搅拌，然后将其静置，这时可观察到该液相只具有单个相层。

作为比较，对于使用由两相组成的液相（这是通过使加入的醇量比较例 1 中的醇加入量更少而实现的），例如，在使用如同比较例 1 的催化剂，并向其容积为 1 升的高压反应釜中加入 245 毫升的水，10 毫升的己醇，与 100 毫升的苯的情况下，该釜内衬有聚四氟乙烯，并实施如同实例 1 的试验过程，则反应产物的生成比率与反应压力具有依从关系。

在实例 1-3 与比较例 1 中的催化剂料浆的氢离子浓度，即 PH 值是低于 7，是酸性。

据本发明的方法，可以容易地在工业制备中控制单环芳香烃的部分氢化反应产物，即环烯的生成比率，以及单环芳香烃的完全氢化反应产物，即环烷的生成比率。

尽管参照具体的实例详细描述了本发明，显而易见，对于本领域的技术人员，还可以在本发明的构思与保护范围内，进行许多的改变与改进。