

蒽醌法双氧水钯催化剂的制备及工业应用

沈 冲, 杨盟飞, 冯 彬, 张 哲, 白立光*, 赵晓东

(黎明化工研究设计院有限责任公司, 河南 洛阳 471000)

摘要: 以铝溶胶、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物(AA/AM)、六亚甲基四胺为原料, 采用油柱成型法制备氧化铝球形颗粒, 并使用浸渍法得到 Pd/Al₂O₃ 催化剂。将 Pd/Al₂O₃ 用于 2-乙基蒽醌催化加氢反应。使用 N₂ 吸附-脱附、XRD、TEM、CO 脉冲滴定对催化剂结构进行了表征, 考察了 AA/AM 对催化剂结构的影响。结果表明, AA/AM 的加入没有改变催化剂的晶体结构, 但会增加催化剂比表面积和孔径, 同时使催化剂表面 Pd 粒子的尺寸减小, Pd 的分散度增大。与未改性的催化剂 APC-Q-1S 相比, 添加 AA/AM 的改性催化剂 LDHA-1 在实验室反应器中的活性由 12.5 g/L 增加至 14.5 g/L, 在过氧化氢产能(以 100% H₂O₂ 计, 下同)为 10 kg/d 的模型实验装置和 2000 t/a 的工业生产装置中的时空产率分别提升 77.0% 和 70.0%; 在过氧化氢产能为 55000 t/a 的工业生产装置中, 时空产率可达 8.55 kg H₂O₂/(kg cat·d), 显著高于现有工业用催化剂 [≤6.14 kg H₂O₂/(kg cat·d)]。

关键词: Pd/Al₂O₃ 催化剂; 比表面积; 孔径; 2-乙基蒽醌加氢; 过氧化氢; 工业应用; 催化技术

中图分类号: TQ123.6; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2022)04-0746-07

Preparation and application of palladium-based catalyst for producing hydrogen peroxide through anthraquinone route

SHEN Chong, YANG Mengfei, FENG Bin, ZHANG Zhe, BAI Liguang*, ZHAO Xiaodong

(Liming Research and Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Luoyang 471000, Henan, China)

Abstract: Alumina spherical granules were synthesized via oil-drop method using alumina sol, acrylic acid-acrylamide copolymer (AA/AM) and hexamethylenetetramine as raw materials. Then Pd/Al₂O₃ catalyst was prepared by wet impregnation for the catalytic hydrogenation of 2-ethylanthraquinone. The catalyst was characterized by N₂ adsorption-desorption, XRD, TEM and CO pulse titration. The effect of AA/AM on the structure of the catalyst was studied. The result showed that the addition of AA/AM did not change the crystal structure of the catalyst, but increased specific surface area and pore size. Meanwhile, the addition of AA/AM decreased the size of Pd particles on the catalyst surface and increased the dispersion of Pd. Compared with those of unmodified APC-Q-1S, the catalytic activity of LDHA-1 catalyst modified by AA/AM in a laboratory reactor increased from 12.5 to 14.5 g/L, and the space-time yields of LDHA-1 in a model plant with hydrogen peroxide capacity (on the basis of 100% H₂O₂, the same below) of 10 kg/d and in an industrial plant with hydrogen peroxide capacity of 2000 t/a increased by 77.0% and 70.0%, respectively. The space-time yield in the industrial plant with hydrogen peroxide capacity of 55000 t/a was up to 8.55 kg H₂O₂/(kg cat·d), significantly higher than those of commercial catalysts [≤6.14 kg H₂O₂/(kg cat·d)].

Key words: Pd/Al₂O₃ catalyst; specific surface area; pore size; hydrogenation of 2-ethylanthraquinone; hydrogen peroxide; industrial application; catalysis technology

过氧化氢, 俗称“双氧水”, 广泛用于化学品合成、造纸、污水处理、纺织等领域。工业上使用蒽醌法生产过氧化氢, 蒽醌加氢是其中的关键工序,

该过程多使用 Pd/Al₂O₃ 催化剂^[1-2]。随着以过氧化氢为原料合成己内酰胺和环氧丙烷绿色工艺的成熟, 过氧化氢生产装置产能急需大幅提升^[3], 而现有催

收稿日期: 2021-09-15; 定用日期: 2021-11-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210937

基金项目: 河南省重大科技专项(创新示范专项, 79819); 洛阳市科技重大专项(1901027A)

作者简介: 沈 冲(1983—), 男, 高级工程师, E-mail: 412239108@qq.com。联系人: 白立光(1983—), 男, 高级工程师, E-mail: bailiguang@sciences.chemchina.com。

化剂活性较低,无法满足需求。因此,高活性 Pd/Al₂O₃ 葱醌加氢催化剂的研制受到了广泛关注^[4-8]。

研究表明,葱醌加氢反应主要受扩散控制影响^[9]。因此,提高载体的比表面积以增加活性组分分散程度、增大载体孔径以降低反应物在载体孔道内的扩散阻力是提高催化剂活性的两个关键措施。FENG 等^[10]采用添加硅溶胶的方式制备了 Al₂O₃-SiO₂ 复合载体,其比表面积和孔径均大幅提升,但 Si 的引入增强了载体的表面酸性,使催化剂选择性降低。李扬等^[11]在铝溶胶中添加模板剂丙烯酸铵,再经油柱成型制备球形 Al₂O₃ 载体,改性后载体比表面积显著增大,但孔容、孔径也下降明显,且加入丙烯酸铵对成型有不利影响,不具工业应用价值。李广慈等^[12]以拟薄水铝石为原料,经挤条成型制备氧化铝载体,考察了水溶性淀粉、聚乙烯醇、炭黑和聚丙烯酰胺的扩孔效果,结果表明,前3种物质可增大载体的比表面积,但却使载体孔径减小,而聚丙烯酰胺虽能增大孔径,但比表面积却小幅降低。本文使用丙烯酸-丙烯酰胺共聚物(AA/AM)来调节孔结构,以实现同时增大比表面积和孔径。

以铝溶胶为原料,加入共聚物 AA/AM 后经油柱成型制备毫米级 Al₂O₃,并以此为载体制备 Pd/Al₂O₃ 催化剂。使用氮气吸附、XRD、TEM 等手段对催化剂结构进行表征,并考察了催化剂在实验室反应器、模型实验装置和过氧化氢工业生产装置中对葱醌加氢反应的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PdCl₂, w(Pd)=59.5%, 江西省君鑫贵金属科技材料有限公司; NaCl、六亚甲基四胺,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司; AA/AM, 固含量 ≥ 30%, 洛阳黎明化工科工贸总公司; 1,2,4-三甲基苯,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 重芳烃(AR)、四丁基脒(TBU),工业级,岳阳市中顺化工有限责任公司; 磷酸三辛酯(TOP),工业级,杭州大自然科技股份有限公司; 2-乙基葱醌(EAQ),工业级,潍坊门捷化工有限公司; 铝溶胶,自制^[13],其中铝的质量分数为 11.0%; 去离子水,自制,电导率 < 1.0 × 10⁻⁶ S/m。

Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司; ASAP 2460 比表面积及孔径分析仪、Chemisorb 2920 化学吸附仪,美国 Micromeritics 公司; JEM-2100 高分辨透射电子显微镜,日本 JEOL 公司; DL II 型智能颗粒强度测定仪,大连化工研究设计院; 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),

美国 Aglient 公司。

1.2 制备

1.2.1 氧化铝载体的制备

向 100.0 g 铝溶胶中加入 2.1 g 共聚物 AA/AM, 随后加入质量分数 40% 的六亚甲基四胺水溶液 24.4 g, 并混合均匀。将混合溶胶经分散滴头滴入 85~95 °C 热油柱中成型,凝胶小球经 150 °C 老化 4 h, 洗涤, 120 °C 干燥 8 h, 900 °C 焙烧 4 h 后, 得到球形氧化铝载体。其中, AA/AM 在氧化铝载体中的含量约为 3% (以 Al₂O₃ 质量计), 改性载体记作 Al₂O₃-AA/AM。作为空白对比, 制备不加入 AA/AM 的氧化铝载体, 记作 Al₂O₃。

1.2.2 催化剂的制备

向 25.0 mL 去离子水中加入 50.4 mg PdCl₂ 和 33.0 mg NaCl, 溶解完全后得到浸渍液。其中, n(NaCl)=0.564 mmol, n(PdCl₂)=0.1128 mmol。倒入制备好的载体 10.0 g, 匀速转动烧杯使载体与浸渍液均匀接触。吸附 30 min 后倾去残液, 用去离子水洗涤至质量分数 1% 的 AgNO₃ 溶液检测不出氯离子 (取 100 mL 洗涤残液, 滴入 2 滴 AgNO₃ 溶液, 无沉淀生成)。放入烘箱中 120 °C 干燥 4 h, 随后在马弗炉中 450 °C 焙烧 4 h 得到催化剂。以空白对比载体 Al₂O₃ 和改性载体 Al₂O₃-AA/AM 制备的催化剂, 分别记作 APC-Q-1S 和 LDHA-1。

1.3 结果表征与性能测试

XRD 测试条件: Cu 靶 (波长 1.5418 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 2θ 扫描速率 5(°)/min, 步长 0.02°, 扫描范围 10°~90°。N₂ 吸附-脱附等温线测试条件: 样品首先在 300 °C 真空脱气 6 h, 采用 BET 方法 (0.05 < p/p₀ < 0.35) 计算比表面积, 测试 p/p₀=0.99 时的孔容, 使用 BJH 法从脱附支链获得孔径分布。CO 脉冲滴定测试条件: 将约 100 mg 样品装填至 U 型石英管中, 管底部垫有一定量的石英棉; 通入 Ar 在 150 °C 下进行预处理, 随后降至室温, 待基线稳定后脉冲 CO 直至饱和, Pd 分散度 (D_{CO}, %) 可按式 (1) 计算:

$$D_{CO} / \% = \frac{2n_{CO}M_{Pd}}{m \times w(Pd)} \times 100 \quad (1)$$

式中: n_{CO} 为 CO 吸附量, μmol/g; M_{Pd} 为 Pd 的相对原子质量, 为 106.42; m 为催化剂质量, g; w(Pd) 为催化剂中 Pd 质量分数, %。

TEM: 将样品充分研磨后分散于无水乙醇中, 超声处理 10 min, 待样品充分分散后, 用胶头滴管将处理后的混合液滴加至超薄铜网表面, 待无水乙醇挥发后, 对样品进行观察, 获得所需形貌信息, 同时随机测量 200 个纳米颗粒的尺寸得到尺寸分布, 用式 (2) 根据平均粒径计算 Pd 的分散度

(D_{TEM} , %)。

$$D_{TEM} / \% = \frac{6M_{Pd}}{\rho\sigma Ld} \times 100 \quad (2)$$

式中： M_{Pd} 为 Pd 的相对原子质量，为 106.42； ρ 为 Pd 的密度， $12.02 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ ； σ 为 Pd 原子横截面积， $0.79 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ ； L 为阿伏伽德罗常数， $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ ； d 为颗粒平均粒径，nm。

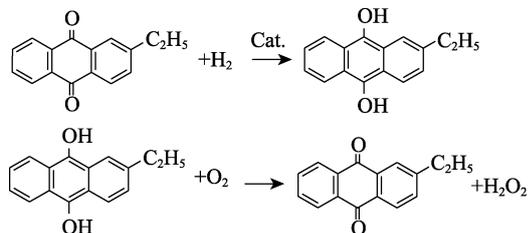
ICP:使用 ICP-OES 测试催化剂中 Pd 的质量分数。

堆密度测试:称取 40.00 g 待测样品转移至 100 mL 量筒中，以 30°倾斜角反复振动量筒至读数不变，读取此时体积。以样品质量除以体积得到堆密度。

抗压碎强度测试:随机选取 50 粒待测样品，使用强度测定仪逐一测试每个颗粒的强度，取平均值得到样品的抗压碎强度。

1.4 催化剂活性评价

首先，配制工作液，将 1,2,4-三甲基苯和四丁基脲按体积比 65 : 35 混合均匀得到混合溶剂，随后加入适量溶质 2-乙基蒽醌（质量浓度为 120 g/L），完全溶解后得到活性评价使用的工作液。催化剂活性评价在带夹套的玻璃反应器中进行^[14]，依次向反应器中加入一定量玻璃球，10.00 g 催化剂和 40.0 mL 工作液。控制反应温度为 50 °C，氢气流量 400 mL/min，氢化时间 30 min。反应结束后取 5.0 mL 加氢后的工作液，通入氧气使其中的 2-乙基蒽醌完全反应，同时生成过氧化氢。随后，使用去离子水萃取工作液中的过氧化氢，最后利用高锰酸钾滴定法测定 5.0 mL 工作液中生成的过氧化氢量，再折算成每升工作液中可生产过氧化氢的量，即为催化剂在实验室装置中的活性（氢化效率）。活性评价中涉及的化学反应如下所示：



催化剂的活性按式 (3) 计算。

$$\eta = \frac{5/2 \times c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \times M(\text{H}_2\text{O}_2)}{V(\text{工作液})} \quad (3)$$

式中： η 为催化剂的氢化效率，g/L； $c(\text{KMnO}_4)$ 为滴定所用高锰酸钾的浓度，mol/L； $V(\text{KMnO}_4)$ 为消耗的高锰酸钾溶液体积，mL； $V(\text{工作液})$ 为工作液取样体积，mL； $M(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为过氧化氢相对分子质量，g/mol；5/2 为过氧化氢和高锰酸钾反应物质的量比。

随后再加入 40 mL 工作液，重复上述操作。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为两种催化剂的 XRD 谱图。结果表明，不同催化剂均在 2θ 为 32.76°、36.48°、45.62°和 66.95°附近出现了较强的特征衍射峰，说明催化剂载体氧化铝的晶型为 δ 型^[15]。对比两条衍射曲线可知，出峰位置基本一致，说明高分子聚合物 AA/AM 的加入对氧化铝晶体结构不产生影响。催化剂中 Pd 含量仅为 0.3%（以载体的质量为基准，下同），故未检测到 Pd 的衍射峰。

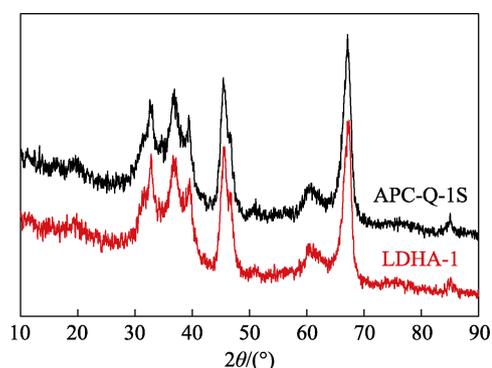


图 1 不同催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectra of different catalysts

2.1.2 物理性质及孔结构分析

两种催化剂的物理性质和孔径分布分别如表 1 和图 2 所示。

表 1 APC-Q-1S 和 LDHA-1 催化剂的物理性质和孔结构参数

	堆密度 (g/mL)	抗压碎 强度/N	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	平均孔 径/nm	Pd 含量 /%
APC-Q-1S	0.54	53.0	95.0	0.55	23.2	0.30
LDHA-1	0.45	48.3	110.6	0.82	29.7	0.30

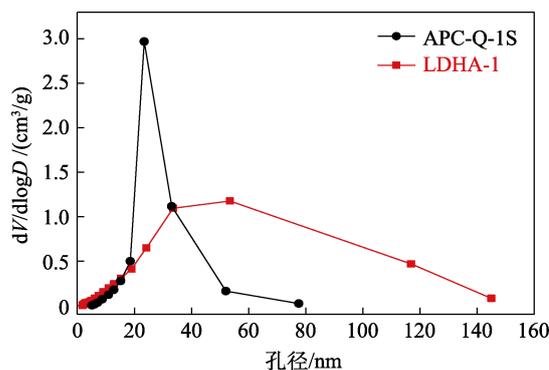


图 2 不同催化剂的孔径分布
Fig. 2 Pore size distribution of different catalysts

表1和图2表明,与未加入聚合物相比,加入聚合物AA/AM后,所制备催化剂的堆密度从0.54 g/mL降低至0.45 g/mL,降低了约17%,而抗压碎强度仍保持在48 N以上。催化剂的比表面积由95.0 m²/g增至110.6 m²/g,孔体积由0.55 cm³/g增加至0.82 cm³/g,孔径分布曲线也表明,LDHA-1催化剂中大孔占比明显增加。这是因为构成聚合物AA/AM的单体分别可以提高比表面积和孔径,此外,焙烧过程中AA/AM还会分解逸出,留下空腔起到物理扩孔的作用^[11-12]。

2.1.3 TEM和金属分散度分析

APC-Q-1S和LDHA-1两种催化剂的TEM谱图及催化剂表面贵金属粒子粒度分布如图3所示,Pd颗粒的平均粒径和分散度如表2所示。

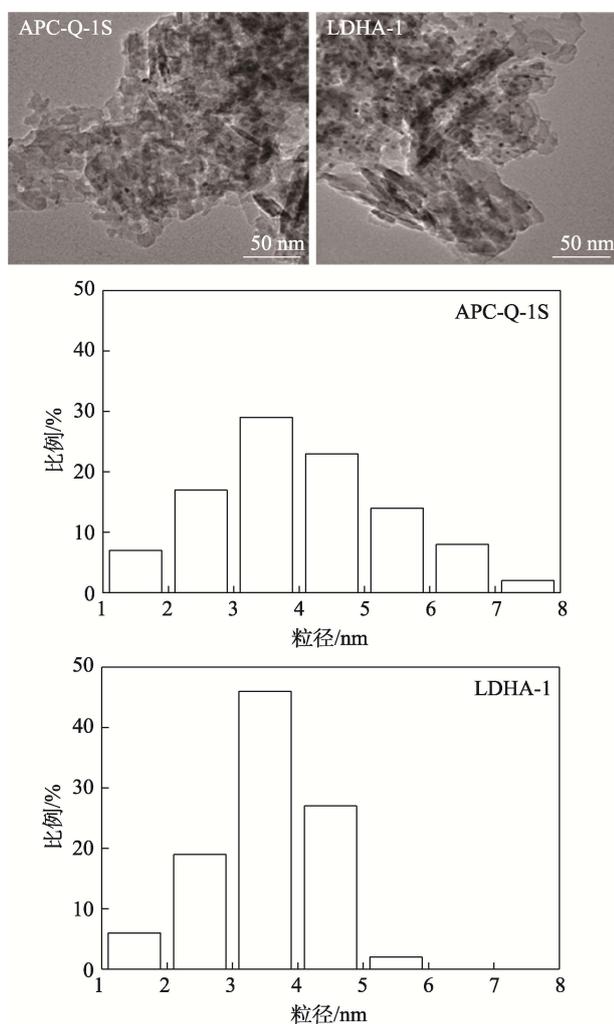


图3 APC-Q-1S和LDHA-1催化剂的TEM图和Pd粒子的粒度分布

Fig. 3 TEM images of APC-Q-1S and LDHA-1 catalysts and size distribution of Pd nanoparticles

结果表明,由于LDHA-1催化剂的比表面积更大,因此Pd颗粒在载体表面的粒径更小且分布更集中,平均粒径为3.6 nm,较APC-Q-1S降低约14%。

此外,使用CO脉冲滴定和TEM平均粒径两种方法测定了Pd在催化剂表面的分散度,结果均表明Pd在LDHA-1表面的分散度更大。

表2 不同催化剂表面Pd颗粒的平均粒径和分散度
Table 2 Average particle size and dispersity of Pd nanoparticles on different catalysts

	Pd平均粒径/nm	Pd分散度(Pd粒径计算)/%	Pd分散度(CO脉冲滴定)/%
APC-Q-1S	4.2	26.6	18.2
LDHA-1	3.6	31.0	27.3

2.1.4 小试活性评价

图4为不同催化剂的小试葱醌加氢活性。

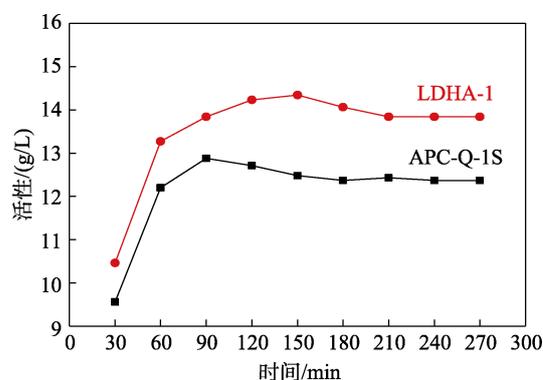


图4 APC-Q-1S和LDHA-1催化剂的小试活性

Fig. 4 Activities of APC-Q-1S and LDHA-1 catalysts in a laboratory reactor

结果表明,APC-Q-1S催化剂的活性先增加后降低,最后维持在12.5 g/L。而LDHA-1的小试活性最高可达14.5 g/L,稳定在14.0 g/L。LDHA-1催化剂活性明显提升,其原因主要有:首先是LDHA-1催化剂的孔径更大,降低了反应的内扩散阻力,葱醌分子在孔道内运动速度加快,提高了加氢效率^[16-17];其次,氧化铝载体比表面积的增大提高了活性组分Pd颗粒的分散度,Pd颗粒的粒径更小,实现了活性组分的最大化暴露,能够有效参与催化反应的Pd颗粒更多^[8,18]。

2.2 模型实验

为进一步考察LDHA-1的催化性能,将其应用于过氧化氢产能为10 kg/d的过氧化氢连续化模型实验装置,并与APC-Q-1S催化剂进行对比。模型实验使用AR、TOP和TBU组成的3溶剂工作液体系。其中,总有效葱醌含量170~180 g/L,溶剂体积比 $V(\text{AR}) : V(\text{TOP}) : V(\text{TBU}) = 6 : 1 : 1$ 。LDHA-1型催化剂装填量1.0 kg,模型实验运行时长937 h,工作液循环流量50~60 L/h,氢化反应温度55~72 °C,氢化反应压力0.25~0.30 MPa; APC-Q-1S型催化剂装填量2.0 kg,模型实验运行时长749 h,工作液循环流量60 L/h,氢化反应温度55~59 °C,氢化反应压力

0.29~0.34 MPa。为便于对比,选择 LDHA-1 模型实验中与 APC-Q-1S 最为接近的阶段进行对比,此时工作液循环流量 50 L/h,氢化反应温度 55~60 °C,氢化反应压力 0.25~0.30 MPa,结果如表 3 所示。由表 3

可知,在含 TBU 三溶剂工作液体系中,与 APC-Q-1S 催化剂相比,LDHA-1 催化剂的生产能力(即时空产率)提高了 77%。此外,蒽醌消耗显著降低,说明催化剂具备良好的选择性。

表 3 APC-Q-1S 和 LDHA-1 催化剂在模型实验装置中的运行情况

Table 3 Operation of APC-Q-1S and LDHA-1 in a model plant

催化剂	氢化温度/°C	氢化压力/MPa	工作液流量/(L/h)	平均氢化效率/(g/L)	时空产率/[kg H ₂ O ₂ /(kg cat·d)]	蒽醌消耗/(kg/t)
LDHA-1	55~60	0.25~0.30	50	10.34	12.4	0.24
APC-Q-1S	55~59	0.29~0.34	60	9.71	6.99	3.15 ^[19]

注:时空产率=氢化效率×工作液流量÷催化剂质量;蒽醌消耗=2-乙基蒽醌减少量÷过氧化氢产量。

2.3 催化剂的工业应用

2.3.1 宁波四明工业应用情况

宁波四明化工有限公司(以下简称“宁波四明”)过氧化氢生产装置年产能 2000 t(按 100% H₂O₂ 计算)。其中,氢化、氧化和萃取分别为 A、B 两套系统并联运行,每个氢化塔均分为上、下两节。其中,氢化 A 塔下节装填 1.0 t APC-Q-1S 型催化剂,氢化 B 塔上节装填 0.6 t LDHA-1 型催化剂。采用

AR+TOP+EAQ 两溶剂工作液体系,总有效蒽醌含量 130~140 g/L,溶剂体积比 V(AR):V(TOP)=3:1,循环工作液流量 37 m³/h,氢化塔 A 和 B 的塔顶压力均为 0.27~0.28 MPa,氢化塔塔底温度均为 60.0~65.0 °C。两种催化剂的实验结果如表 4 所示。由表 4 可知,在相同条件下,LDHA-1 催化剂平均生产能力为 11.46 kg H₂O₂/(kg cat·d),较 APC-Q-1S 提高约 70.0%。

表 4 APC-Q-1S 和 LDHA-1 催化剂在宁波四明过氧化氢装置的工业应用数据

Table 4 Industrial application data of APC-Q-1S and LDHA-1 in hydrogen peroxide plant of Ningbo Ocean Chemical New Materials Co., Ltd.

催化剂	氢化反应温度/°C	氢化反应压力/MPa	工作液循环流量/(m ³ /h)	平均氢化效率/(g/L)	时空产率/[kg H ₂ O ₂ /(kg cat·d)]
LDHA-1	60.0~65.0	0.27~0.28	37	10.34	11.46
APC-Q-1S	60.0~65.0	0.27~0.28	37	7.59	6.74

2.3.2 江西世龙工业应用情况

江西世龙实业股份有限公司(以下简称“江西世龙”)过氧化氢生产装置年产能 55000 t(按 100% H₂O₂ 计算),其氢化塔(直径 3.6 m)设计为上、中、下 3 节。其中,任意两节可串联运行,所用工作液体系为 AR+TOP+TBU+EAQ,总有效蒽醌含量约 160 g/L,溶剂体积比为 V(AR):V(TOP):V(TBU)=15:4:1,循环工作液流量 950 m³/h,氢化效率 8.0~9.5 g/L。氢化塔中节装填 15 t LDHA-1 催化剂,氢化塔上节装填 10 t APC-Q-1S 催化剂,氢化塔上、中节串联运行。

系统通氢气开车后装置稳定运行,开车后 200~261 d 的部分工艺运行数据列于表 5。

从表 5 可以看出,氢化塔中节反应温度在 57.5~66.1 °C,氢化塔中节顶压在 0.27~0.31 MPa,循环工作液流量在 935~963 m³/h 条件下,总氢化效率为 8.03~8.23 g/L。

其中,装填 LDHA-1 催化剂的氢化塔中节氢化效率为 5.65 g/L,装填 APC-Q-1S 催化剂的氢化塔上节氢化效率为 2.58 g/L。按平均循环工作液流量(949 m³/h)计算出氢化塔中节 15 t LDHA-1 催化剂

生产能力为 8.55 kg H₂O₂/(kg cat·d),显著高于国内同类型催化剂(如表 6 所示)。

表 5 LDHA-1 催化剂在江西世龙过氧化氢装置的工业应用数据

Table 5 Industrial application data of the LDHA-1 catalyst in hydrogen peroxide plant of Jiangxi Selon Industrial Co., Ltd.

运行时间/d	工作液流量/(m ³ /h)	预热器温度/°C	氢化塔中节				氢化效率/(g/L)	日产量/t
			顶温/°C	底温/°C	顶压/MPa	底压/MPa		
200	963	53.1	59.5	66.1	0.29	0.24	8.23	633
204	961	52.5	58.6	65.3	0.30	0.24	8.10	630
209	949	51.2	57.5	63.7	0.27	0.21	8.19	637
215	960	52.5	58.0	64.6	0.29	0.24	8.09	614
226	963	52.7	58.5	64.7	0.29	0.24	8.08	624
229	950	52.2	58.6	65.1	0.29	0.24	8.21	622
240	956	52.9	59.2	65.7	0.30	0.25	8.03	631
244	960	53.1	59.4	66.0	0.31	0.25	8.18	613
249	958	53.0	59.3	65.9	0.30	0.25	8.18	613
253	935	53.0	59.3	65.9	0.30	0.25	8.04	606
261	938	51.3	58.1	64.6	0.30	0.24	8.08	608

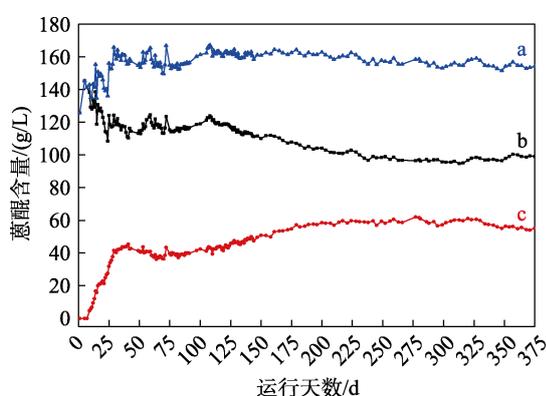
图 5 为 LDHA-1 催化剂在江西世龙过氧化氢生产装置投用后 375 d 内工作液中蒽醌组分含量变化

趋势图。由图5可知,投产28 d后,工作液中2-乙基四氢蒽醌的含量涨幅明显趋缓,投产200 d后,其含量基本稳定,总有效蒽醌含量(2-乙基蒽醌和2-乙基四氢蒽醌含量之和)稳中有升,说明LDHA-1催化剂选择性良好。

表6 工业装置中不同催化剂的生产能力

Table 6 Production capacity of different catalysts in industrial plants

	时空产率/[kg H ₂ O ₂ /(kg cat·d)]
黎明院 LDHA-1	8.55
中石化 EK-III ^[20]	5.88~6.14
陕西开达 ^[21]	4.00



a—总有效蒽醌; b—2-乙基蒽醌; c—2-乙基四氢蒽醌

图5 江西世龙过氧化氢生产装置中工作液蒽醌含量的变化

Fig. 5 Content variation of the anthraquinone in the working solution of the hydrogen peroxide plant in Jiangxi Selon Industrial Co., Ltd.

3 结论

通过添加共聚物 AA/AM 对油柱成型法制备的 Al₂O₃ 进行改性,并以此为载体制备蒽醌加氢用 Pd/Al₂O₃ 催化剂(LDHA-1)。表征结果表明,与未加入 AA/AM 的催化剂相比,AA/AM 的加入使 LDHA-1 催化剂的比表面积由 95.0 m²/g 增至 110.6 m²/g,平均孔径由 23.2 nm 增大至 29.7 nm, Pd 颗粒在催化剂表面的平均粒径由 4.2 nm 降至 3.6 nm, CO 脉冲滴定法测得分散度由 18.2% 上升至 27.3%。

在实验室反应器和模型实验装置中对 LDHA-1 催化剂催化蒽醌加氢反应的性能进行评价。与未加入 AA/AM 的催化剂相比,在实验室反应器中,催化剂蒽醌加氢活性由 12.5 g/L 增至 14.5 g/L。在过氧化氢产能为 10 kg/d 的模型实验装置中,与 APC-Q-1S 型催化剂相比,时空产率提高了 77%,且蒽醌消耗显著降低。

在宁波四明 2000 t/a 和江西世龙 55000 t/a 过氧化氢生产装置(均按 100% H₂O₂ 计算)上对比了

APC-Q-1S 和 LDHA-1 催化剂的性能。在宁波四明装置中,LDHA-1 催化剂的时空产率较 APC-Q-1S 提升了 70.0%;在江西世龙装置中,LDHA-1 催化剂的时空产率达到 8.55 kg H₂O₂/(kg cat·d),显著高于同类型催化剂。这说明优化催化剂孔结构对提高蒽醌加氢催化剂活性非常重要,为持续改进蒽醌加氢催化剂提供了有益思路。

参考文献:

- [1] HU C C (胡长诚). New research & development progress of anthraquinone process for preparation of hydrogen peroxide at home and abroad[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials (化学推进剂与高分子材料), 2017, 15(2): 1-14.
- [2] SHI Y Q (史延强), XIA Y T (夏玥瞳), WEN L Y (温朗友). Hydrogen peroxide and its green synthesis of basic organic chemicals[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2021, 40(4): 2048-2059.
- [3] PAN Z Y (潘智勇), XING D F (邢定峰). Market status and technology development trend of hydrogen peroxide[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2021, 41(4): 11-16.
- [4] HOWEIZI J, TAGHVAEI-GANJALI S, MALEKZADEH M, *et al.* Effect of the distribution and dispersion of palladium nanoparticles on the reducibility and performance of Pd/Al₂O₃ catalyst in liquid-phase hydrogenation of olefins[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2020, 130: 777-795.
- [5] YUAN E X, WU C, HOU X, *et al.* Synergistic effects of second metals on performance of (Co, Ag, Cu)-doped Pd/Al₂O₃ catalysts for 2-ethylanthraquinone hydrogenation[J]. Journal of Catalysis, 2017, 347: 79-88.
- [6] ZHANG J L, GAO K G, WANG S L, *et al.* Performance of bimetallic PdRu catalysts supported on gamma alumina for 2-ethylanthraquinone hydrogenation[J]. RSC Advances, 2017, 7: 6447-6456.
- [7] HONG R R, HE Y F, FENG J T, *et al.* Fabrication of supported Pd-Ir/Al₂O₃ bimetallic catalysts for 2-ethylanthraquinone hydrogenation[J]. AIChE Journal, 2017, 63(9): 3955-3965.
- [8] BAI H X, FANG X C, PENG C. Synthesis of tailored egg-shell Pd/Al₂O₃ catalyst for catalytic hydrogenation of 2-alkylanthraquinone[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7/8: 7700-7707.
- [9] SANTACESARIA E, DI SERIO M, VELOTTI R, *et al.* Kinetics, mass transfer and palladium catalyst deactivation in the hydrogenation step of the hydrogen peroxide synthesis via anthraquinone[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33: 277-284.
- [10] FENG J T, WANG H Y, EVANS D G, *et al.* Catalytic hydrogenation of ethylanthraquinone over highly dispersed eggshell Pd/SiO₂-Al₂O₃ spherical catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 382: 240-245.
- [11] LI Y (李扬), FENG J T (冯俊婷), FENG Y J (冯拥军), *et al.* Preparation and ethylanthraquinone hydrogenation performance of Pd/Al₂O₃ catalyst via template-polymerization method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2013, 29(1): 57-62.
- [12] LI G C (李广慈), ZHAO H J (赵会吉), ZHAO R L (赵瑞龙), *et al.* Effects of various pore-enlarging methods on the pore structure of alumina catalyst support[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工), 2010, 41(1): 49-54.
- [13] ZHANG Z (张哲), BAI L G (白立光), YAO Y M (姚艳敏), *et al.* Preparation of spherical alumina granules via oil-drop method: CN111792659 A[P]. 2020-06-24.
- [14] TANG P G, CHAI Y Y, FENG J T, *et al.* Highly dispersed Pd catalyst for anthraquinone hydrogenation supported on alumina derived from a pseudo-boehmite precursor[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 469: 312-319.