

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102658207 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201210120070. 1

(22) 申请日 2012. 04. 23

(71) 申请人 陕西开达化工有限责任公司
地址 721006 陕西省宝鸡市高新区创业路 1 号

(72) 发明人 余建强

(74) 专利代理机构 西安弘理专利事务所 61214
代理人 罗笛

(51) Int. Cl.

B01J 31/28(2006. 01)

B01J 35/10(2006. 01)

C01B 15/023(2006. 01)

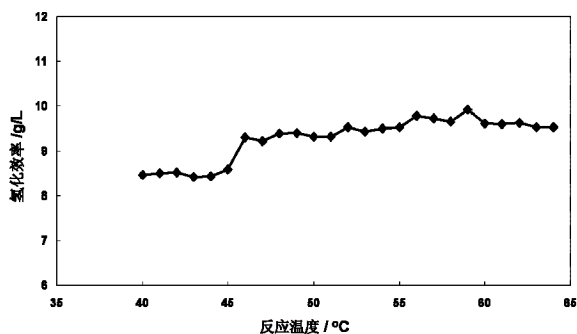
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂,载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 或活性炭,主活性组分为钨金属,钨负载量为 0. 1-0. 3wt%,钨的分散度 47% -65%,助催化剂的金属为离子型有机锡,离子型有机锡的接枝量为载体重量的 0. 1-10wt%。本发明还公开了该催化剂的制备,将离子型有机锡化合物溶于去离子水,放入载体,搅拌,微波加热,冷至室温后滤去残液,40℃真空干燥 24h,获得的接枝有机锡的载体;配置二价钨盐溶液;将接枝有机锡的载体与二价钨盐溶液混合浸渍后在 60℃ -80℃温度条件下晶化 6h-12h,洗涤至中性,然后烘干,焙烧,还原处理即得。钨分散度高,活性高,均衡性好。



1. 用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂,其特征在于,由载体、主活性组分、助催化剂组成,所述载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 或活性炭,所述主活性组分为钨金属,钨负载量为 0.1-0.3wt%,钨的分散度 47% -65%,催化剂中助催化剂的金属为离子型有机锡,离子型有机锡化合物与载体的质量比为 0.1% -10%。

2. 根据权利要求 1 所述的用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂,其特征在于,所述 Al_2O_3 为 δ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 中的一种或两种以上的混合晶型,形状是球形、条形、三叶草或四叶草形、蝴蝶形。

3. 根据权利要求 1 所述的用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂,其特征在于,所述离子型有机锡为二丁基锡甲磺酸酯,二丁基锡三氟甲磺酸酯,二丁基锡苯磺酸酯,二丁基锡对甲苯磺酸酯,二丁基锡对氨基苯磺酸酯,二丁基锡苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯,三丁基锡三氟甲磺酸酯,三丁基锡甲磺酸酯,三丁基锡苯磺酸酯,三丁基锡对甲苯磺酸酯,三丁基锡苯甲酸酯,三丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯或三丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯中的一种。

4. 用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂的制备方法,其特征在于,具体按照以下步骤实施:

步骤 1

按照 0.1-0.2g 离子型有机锡化合物溶于 100mL 去离子水或乙醇的比例,将离子型有机锡化合物溶于去离子水或乙醇中,放入载体,离子型有机锡化合物与载体的质量比为 0.1% -10%,搅拌均匀后立即置于微波仪上,微波加热,微波功率 400W-800W,反应温度 60°C - 150°C ,反应时间 10min-20min,冷至室温后滤去残液, 40°C 真空干燥 24h,获得接枝有机锡的载体;

同时按照 0.1-0.45g 二价钨盐溶于 100mL 去离子水的比例,将二价钨盐溶于去离子水中配置二价钨盐溶液;

步骤 2

将获得的接枝有机锡的载体与二价钨盐溶液充分混合,浸渍 1h-4h 后在 60°C - 80°C 温度条件下晶化 6h-12h,冷至室温后用去离子水洗涤至中性,并于 80°C - 120°C 下烘干 2h,在 500°C - 800°C 下焙烧 2h-6h。然后放置于还原装置中,用氢气或含氢气体还原处理,还原温度控制在 50°C - 70°C ,压强 1MPa-5MPa,还原时间 2-24h,即得。

5. 根据权利要求 4 所述的用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂的制备方法,其特征在于,所述离子型有机锡为二丁基锡甲磺酸酯,二丁基锡三氟甲磺酸酯,二丁基锡苯磺酸酯,二丁基锡对甲苯磺酸酯,二丁基锡对氨基苯磺酸酯,二丁基锡苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯,三丁基锡三氟甲磺酸酯,三丁基锡甲磺酸酯,三丁基锡苯磺酸酯,三丁基锡对甲苯磺酸酯,三丁基锡苯甲酸酯,三丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯或三丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯中的一种。

6. 根据权利要求 4 所述的用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂的制备方法,其特征在于,所述载体为 Al_2O_3 , SiO_2 或活性炭,其中, Al_2O_3 为 δ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 中的一种或两种以上的混合晶型,形状是球形、条形、三叶草或四叶草形、蝴蝶形,载体直径 2-4mm。

7. 根据权利要求 4 所述的用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂的制备方法,其特征在

于,所述二价钡盐是硝酸钡、氯化钡、溴化钡或乙酸钡中的任何一种。

用于蒽醌加氢的高分散度钯催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机催化剂技术领域,涉及一种用于蒽醌加氢的高分散度钯催化剂,本发明还涉及该催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 过氧化氢是一种重要的无机化工原料,在无机及有机高分子等化学品的合成,印染、医药、电子、食品和冶金工业等方面有着广泛的应用。蒽醌法是目前工业生产过氧化氢(H_2O_2)的主要方法。尤其是固定床钯催化剂工艺,是当今国内过氧化氢生产工艺的主流。蒽醌法主要包括氢化、氧化、萃取和后处理等4个过程,其中蒽醌加氢是整个工艺的核心,而加氢催化剂的研制是氢化工艺的关键技术,加氢催化剂的活性和选择性决定了装置的生产能力。目前国内生产中常用的蒽醌加氢催化剂为各种形状的Pd/ Al_2O_3 催化剂。这种催化剂具有比较高的活性并且通过焙烧容易再生,但是也存在缺点,如(1)由于在工作液中存在水而使活性遭到严重破坏,使催化剂使用寿命缩短;(2)由于催化剂的活性限制(工业装置上时空产率为3.0-3.6kg H_2O_2 (100%)/kgcat. d),生产能力相对偏低;(3)由于催化剂的选择性较差,导致降解物生成量大,蒽醌单耗高。因此,研究和开发新型高活性、高选择性的催化剂,既可提高装置产量,又可减少蒽醌降解,降低生产成本。

[0003] 影响催化反应的诸多因素如反应物的浓度、反应温度、压力、搅拌、催化剂的比表面积、助催化现象与中毒现象等等,都和催化剂的表面性质密切相关。所以,长期以来人们在蒽醌加氢催化剂的浸渍工艺和载体的选择与改性方面做了大量工作。如,《生产过氧化氢用的异型钯催化剂及其制备方法》(公开号CN1562466,公开日2005年01月12日),公开了一种异型钯催化剂的制备方法,把金属钯负载于一种用碱金属、碱土金属和过渡金属盐改性处理后挤出成型为三叶草型、四叶草型的氧化铝载体上;《一种用蒽醌法生产过氧化氢负载型钯催化剂及其制备方法》(公开号CN1435277A,公开日2003年8月13日),公开了以稀土氧化物改性处理的氧化铝负载钯催化剂的制备方法。日本的专利记载了添加铜、银的钯/氧化铝催化剂制备方法,美国专利可添加铂,形成钯-铂/氧化铝复合催化剂,或在制备催化剂时加入过渡金属的硝酸盐、卤化物、氧卤化物等作为助催化剂,这些方法在一定程度上使蒽醌加氢催化剂在强度、活性和使用寿命等方面得以提高。

[0004] 但还存在一些问题,如(1)催化剂载体强度偏低,容易脱粉和破碎;(2)催化剂表面钯的分散度和浸渍深度差;(3)钯氧化铝催化剂活性和选择性的均衡性。为避免生产过程中活性蒽醌降解,实际生产中通常控制活性蒽醌转化率在60%以下,这严重制约了 H_2O_2 产能的提高。因此,研究和开发新型高活性、高选择性的催化剂,既可提高装置生产能力,又可减少蒽醌降解,降低生产成本。加之贵金属资源有限,国际市场上贵金属的价格,尤其是钯的市场价格不断攀升,钯催化剂价格昂贵,因此,提高钯催化剂的活性和使用寿命,降低钯的负载量意义尤为重要。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供了一种用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂,钨分散度高,提高了活性,具有较好的催化加氢反应活性和选择性的均衡性,具有良好的使用寿命和再生周期,同时达到减少钨消耗量的目的。

[0006] 本发明的另一目的是提供上述催化剂的制备方法。

[0007] 本发明所采用的技术方案是,由载体、主活性组分、助催化剂组成,所述载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 或活性炭,所述主活性组分为钨金属,钨负载量为0.1-0.3wt%,钨的分散度47%-65%,催化剂中助催化剂的金属为离子型有机锡,离子型有机锡化合物与载体的质量比为0.1%-10%。

[0008] 本发明的特征还在于,

[0009] Al_2O_3 为 δ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 中的一种或两种以上的混合晶型,形状是球形、条形、三叶草或四叶草形、蝴蝶形。

[0010] 离子型有机锡为二丁基锡甲磺酸酯,二丁基锡三氟甲磺酸酯,二丁基锡苯磺酸酯,二丁基锡对甲苯磺酸酯,二丁基锡对氨基苯磺酸酯,二丁基锡苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯,三丁基锡三氟甲磺酸酯,三丁基锡甲磺酸酯,三丁基锡苯磺酸酯,三丁基锡对甲苯磺酸酯,三丁基锡苯甲酸酯,三丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯或三丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯中的一种。

[0011] 本发明所采用的另一技术方案是,用于蒽醌加氢的高分散度钨催化剂的制备方法,具体按照以下步骤实施:

[0012] 步骤1

[0013] 按照0.1-0.2g离子型有机锡化合物溶于100mL去离子水或乙醇的比例,将离子型有机锡化合物溶于去离子水或乙醇中,放入载体,离子型有机锡化合物与载体的质量比为0.1%-10%,搅拌均匀后立即置于微波仪上,微波加热,微波功率400W-800W,反应温度60℃-150℃,反应时间10min-20min,冷至室温后滤去残液,40℃真空干燥24h,获得接枝有机锡的载体;

[0014] 同时按照0.1-0.45g二价钨盐溶于100mL去离子水的比例,将二价钨盐溶于去离子水中配置二价钨盐溶液;

[0015] 步骤2

[0016] 将获得的接枝有机锡的载体与二价钨盐溶液充分混合,浸渍1h-4h后在60℃-80℃温度条件下晶化6h-12h,冷至室温后用去离子水洗涤至中性,并于80℃-120℃下烘干2h,在500℃-800℃下焙烧2h-6h。然后放置于还原装置中,用氢气或含氢气体还原处理,还原温度控制在50℃-70℃,压强1MPa-5MPa,还原时间2-24h,即得。

[0017] 本发明的特征还在于,

[0018] 离子型有机锡为二丁基锡甲磺酸酯,二丁基锡三氟甲磺酸酯,二丁基锡苯磺酸酯,二丁基锡对甲苯磺酸酯,二丁基锡对氨基苯磺酸酯,二丁基锡苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯,三丁基锡三氟甲磺酸酯,三丁基锡甲磺酸酯,三丁基锡苯磺酸酯,三丁基锡对甲苯磺酸酯,三丁基锡苯甲酸酯,三丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯或三丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯中的一种。

[0019] 载体为 Al_2O_3 , SiO_2 或活性炭,其中, Al_2O_3 为 δ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 中的一种或两种以上混合晶型,形状是球形、条形、三叶草或四叶草形、蝴蝶形,载体直径

2-4mm。

[0020] 二价钯盐是硝酸钯、氯化钯、溴化钯或乙酸钯中的任何一种。

[0021] 本发明用于蒽醌加氢的高分散度钯催化剂有益效果是,改善催化剂的表面性质,使Pd在载体表面分布更均匀,提高钯的分散度,降低钯的负载量,使其制备的催化剂在工业应用上表现出较好的活性和选择性的均衡性,以及良好的使用寿命和再生周期。

附图说明

[0022] 图1是催化剂催化蒽醌加氢的氢化效率随温度变化趋势图;

[0023] 图2是反应体系总有效蒽醌含量随时间变化趋势图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0025] 本发明用于蒽醌加氢的高分散度钯催化剂,由载体、主活性组分、助催化剂组成,载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 或活性炭,优选 Al_2O_3 。其中,氧化铝载体为 $\delta-Al_2O_3$ 、 $\theta-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ 中的一种或两种以上的混合晶型,形状是球形、条形、三叶草或四叶草形、蝴蝶形。 SiO_2 和活性炭的孔结构是中孔或粗孔。主活性组分为钯金属,钯负载量为0.1-0.3wt%,钯的分散度达到47%-65%。催化剂中助催化剂的金属为离子型有机锡,离子型有机锡化合物与载体的质量比为0.1%-10%。

[0026] 其中,离子型有机锡化合物的制备可参考文献(赵立芳等,应用化学,2006,23(11),1273-1277)。离子型有机锡可为二丁基锡甲磺酸酯、二丁基锡三氟甲磺酸酯、二丁基锡苯磺酸酯、二丁基锡对甲苯磺酸酯、二丁基锡对氨基苯磺酸酯、二丁基锡苯甲酸酯、二丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯、二丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯、三丁基锡三氟甲磺酸酯、三丁基锡甲磺酸酯、三丁基锡苯磺酸酯、三丁基锡对甲苯磺酸酯、三丁基锡苯甲酸酯、三丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯、三丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯中的一种。

[0027] 本发明用于蒽醌加氢的高分散度钯催化剂,具体按照以下步骤实施:

[0028] 步骤1

[0029] 按照0.1-0.2g离子型有机锡化合物溶于100mL去离子水或乙醇的比例,将离子型有机锡化合物溶于去离子水或乙醇中,放入载体,离子型有机锡化合物与载体的质量比为0.1%-10%,搅拌均匀后立即置于微波仪上,微波加热,微波功率400W-800W,反应温度 $60^{\circ}C$ - $150^{\circ}C$,反应时间10min-20min,冷至室温后滤去残液, $40^{\circ}C$ 真空干燥24h,获得接枝有机锡的载体;

[0030] 同时按照0.1-0.45g二价钯盐溶于100mL去离子水的比例,将二价钯盐溶于去离子水中配置二价钯盐溶液;

[0031] 步骤2

[0032] 将获得的接枝有机锡的载体与二价钯盐溶液充分混合,浸渍1h-4h后在 $60^{\circ}C$ - $80^{\circ}C$ 温度条件下晶化6h-12h,冷至室温后用去离子水洗涤至中性,并于 $80^{\circ}C$ - $120^{\circ}C$ 下烘干2h,在 $500^{\circ}C$ - $800^{\circ}C$ 下焙烧2h-6h。然后放置于还原装置中(任何固定床型、流化床型和装配了搅拌器的反应器均可),用氢气或含氢气体还原处理,还原温度控制在 $50^{\circ}C$ - $70^{\circ}C$,压强1MPa-5MPa,还原时间2-24h,得到本发明的用于蒽醌加氢的高分散度负载

型 Sn-Pd 复合催化剂。

[0033] 其中,离子型有机锡可为二丁基锡甲磺酸酯,二丁基锡三氟甲磺酸酯,二丁基锡苯磺酸酯,二丁基锡对甲苯磺酸酯,二丁基锡对氨基苯磺酸酯,二丁基锡苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯,二丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯,三丁基锡三氟甲磺酸酯,三丁基锡甲磺酸酯,三丁基锡苯磺酸酯,三丁基锡对甲苯磺酸酯,三丁基锡苯甲酸酯,三丁基锡邻(对、间)-羟基苯甲酸酯,三丁基锡邻(对、间)-氨基苯甲酸酯。

[0034] 催化剂中的载体可为 Al_2O_3 , SiO_2 或活性炭,优选 Al_2O_3 。所用的氧化铝载体可为 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的一种或两种以上混合晶型,形状可以是球形、条形、三叶草或四叶草形、蝴蝶形。 SiO_2 和活性炭载体的孔结构是中孔或粗孔,载体直径 2-4mm。

[0035] 二价钯盐是硝酸钯、氯化钯、溴化钯或乙酸钯中的任何一种,优选乙酸钯。

[0036] 实施例 1:

[0037] 称取 0.1g 二丁基锡甲磺酸酯,溶于 100mL 去离子水中,加入 100g Φ 2-3mm 的球形 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$,搅拌均匀后立即放入微波仪上,微波加热 10min,功率 400W,温度 60°C ;冷至室温后,滤去残液,样品于 40°C 真空干燥 24h。将 0.45g 氯化钯溶于 100mL 去离子水中,放入上述有机锡接枝后的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,浸渍 1h 后于 70°C 下晶化 6h,倾去残液,用去离子水洗涤至中性,在 100°C 下干燥 2h,在 600°C 下焙烧 4h,然后在 1MPa、 50°C 用氢气还原 3h,得钯含量为 0.27wt% 的催化剂。

[0038] 采用脉冲色谱氢氧滴定法测定其催化剂中钯的分散度为 53%。

[0039] 催化剂性能采用微型固定床反应器进行评价。使用的工作液成份为:2-乙基蒽醌(EAQ)含量 120g/L,溶剂用磷酸三辛酯(TOP)和重芳烃的混合物,比例为 25/75,工作液用量为 240mL,流量控制在 7L/h,反应压强为 0.3MPa,反应温度为 50°C 。

[0040] 评价结果该催化剂的蒽醌加氢的氢化效率为 9.20g H_2O_2 /L,活性为 5.15kg H_2O_2 (100%)/kg. cat. d,降解产物 < 0.35g/kg H_2O_2 (27.5%)。

[0041] 实施例 2:

[0042] 称取 0.1g 二丁基锡苯磺酸酯,溶于 100mL 乙醇中,加入 100g Φ 2-3mm 的球形 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$,搅拌均匀后立即放入微波仪上,微波功率 800W,反应温度 150°C ,微波加热 10min。冷至室温后,滤去残液,样品于 40°C 真空干燥 24h。将 0.15g 氯化钯溶于 100mL 去离子水中,放入上述有机锡接枝后的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,浸渍 2h 后,于 60°C 下晶化 8h,倾去残液,用去离子水洗涤至中性,在 120°C 下干燥 2h,在 800°C 下焙烧 2h,然后在压强 5MPa、 60°C 用氢气还原 3h 得钯含量为 0.15% 的催化剂样品。测定其钯的分散度为 65%。

[0043] 同实施例 1 的检测条件,测得该催化剂的蒽醌加氢的氢化效率为 9.5g H_2O_2 /L,活性为 5.30kg H_2O_2 (100%)/kg. cat. d,降解产物 < 0.30g/kg H_2O_2 (27.5%)。

[0044] 实施例 3:

[0045] 称取 0.15g 二丁基锡对甲苯磺酸酯,溶于 100mL 去离子水中,加入 100g Φ 2-3mm 的球形 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$,搅拌均匀后立即放入微波仪上,微波功率 600W,反应温度 120°C ,微波加热 15min。冷至室温后,滤去残液,样品于 40°C 真空干燥 24h。将 0.15g 氯化钯溶于 100mL 去离子水中,放入上述有机锡接枝后的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,浸渍 3h 后,于 60°C 下晶化 10h,倾去残液,用去离子水洗涤至中性,在 120°C 下干燥 2h,在 600°C 下焙烧 4h,然后在压强 3MPa、 60°C

用氢气还原 3h 得钨含量为 0.15% 的催化剂样品。测定其钨的分散度为 61%。

[0046] 同实施例 1 的检测条件,测得该催化剂的蒽醌加氢的氢化效率为 9.41g H₂O₂/L,活性为 5.27kg H₂O₂(100%)/kg. cat. d,降解产物 < 0.30g/kg H₂O₂(27.5%)。

[0047] 实施例 4:

[0048] 称取 0.15g 三丁基锡苯甲酸酯,溶于 100mL 去离子水-乙醇溶液中,加入 100g Φ 2-3mm 的球形 α -Al₂O₃,搅拌均匀后立即放入微波仪上,微波加热 20min,功率 500W,温度 100℃。冷至室温后,滤去残液,样品于 40℃真空干燥 24h。将 0.1g 乙酸钨溶于 100mL 去离子水中,放入上述有机锡接枝后的 α -Al₂O₃ 载体,浸渍 4h 后,于 80℃下晶化 10h,倾去残液,用去离子水洗涤至中性,在 80℃下干燥 2h,在 500℃下焙烧 6h,然后在 2MPa、50℃用氢气还原 3h 得钨含量为 0.1% 的催化剂样品。测定其钨的分散度为 64%。

[0049] 同实施例 1 的条件,测得该催化剂的蒽醌加氢的氢化效率为 9.55gH₂O₂/L,活性为 5.35kg H₂O₂(100%)/kg. cat. d,降解产物 < 0.30g/kg H₂O₂(27.5%)。

[0050] 实施例 5:

[0051] 称取 0.2g 三丁基锡苯磺酸酯,溶于 100mL 去离子水中,加入 2g Φ 2-3mm 的球型 θ -Al₂O₃,搅拌均匀后立即放入微波仪上,微波加热 12min,功率 700W,温度 70℃。冷至室温后,滤去残液,样品于 40℃真空干燥 24h。将 0.1g 溴化钨溶于 100mL 去离子水中,放入上述有机锡接枝后的 θ -Al₂O₃ 载体,浸渍 4h 后,于 80℃下晶化 12h,倾去残液,用去离子水洗涤至中性,在 120℃下干燥 2h,在 600℃下焙烧 4h,然后在压强 4MPa、70℃用氢气还原 4h 得钨含量为 0.1% 的催化剂样品。测定其钨的分散度为 57%。

[0052] 同实施例 1 的条件,测得该催化剂的蒽醌加氢的氢化效率为 9.46g H₂O₂/L,活性为 5.30kg H₂O₂(100%)/kg. cat. d,降解产物 < 0.30g/kg H₂O₂(27.5%)。

[0053] 实施例 6:

[0054] 称取 0.2g 三丁基锡对甲苯磺酸酯,溶于 100mL 去离子水中,加入 8g Φ 2-3mm 的球形 γ -Al₂O₃,搅拌均匀后立即放入微波仪上,微波加热 12min,微波功率 600W,反应温度 80℃。冷至室温后,滤去残液,样品于 40℃真空干燥 24h。将 0.1g 硝酸钨溶于 100mL 去离子水中,放入上述有机锡接枝后的 γ -Al₂O₃ 载体,浸渍 4h 后,于 80℃下晶化 12h,倾去残液,用去离子水洗涤至中性,在 120℃下干燥 2h,在 600℃下焙烧 4h,然后在压强 3MPa、70℃用氢气还原 4h 得钨含量为 0.1% 的催化剂样品。测定其钨的分散度为 55%。

[0055] 同实施例 1 的条件,测得该催化剂的蒽醌加氢的氢化效率为 9.50g H₂O₂/L,活性为 5.32kg H₂O₂(100%)/kg. cat. d,降解产物 < 0.30g/kg H₂O₂(27.5%)。

[0056] 实施例 7:

[0057] 称取 0.2g 二丁基锡苯磺酸酯,溶于 100mL 去离子水中,加入 20g 直径为 Φ 2-4mm 的中孔球形 SiO₂,搅拌均匀后立即放入微波仪上,微波加热 12min,微波功率 400W,反应温度 150℃。冷至室温后,滤去残液,样品于 40℃真空干燥 24h。将 0.1g 氯化钨溶于 100mL 去离子水中,放入上述有机锡接枝后的 SiO₂ 载体,浸渍 2h 后,于 80℃下晶化 12h,倾去残液,用去离子水洗涤至中性,在 120℃下干燥 2h,在 600℃下焙烧 4h,然后在 5MPa、50℃用氢气还原 3h 得钨含量为 0.1% 的催化剂样品。测定其钨的分散度为 51%。

[0058] 同实施例 1 的条件,测得该催化剂的蒽醌加氢的氢化效率为 9.48g H₂O₂/L,活性为 5.31kg H₂O₂(100%)/kg. cat. d,降解产物 < 0.30g/kg H₂O₂(27.5%)。

[0059] 实施例 8 :

[0060] 称取 0.2g 三丁基锡苯甲酸酯,溶于 100mL 去离子水 - 乙醇溶液中,加入 80g 直径为 Φ 2-4mm 的活性炭,搅拌均匀后立即放入微波仪上,微波加热 20min,微波功率 800W,反应温度 60℃。冷至室温后,滤去残液,样品于 40℃ 真空干燥 24h。将 0.1g 乙酸钯溶于 100mL 去离子水中,放入上述有机锡接枝后的活性炭载体,浸渍 4h 后,于 80℃ 下晶化 12h,倾去残液,用去离子水洗涤至中性,在 120℃ 下干燥 2h,在 600℃ 下焙烧 4h,然后在压强 1MPa、60℃ 用氢气还原 3h 得钯含量为 0.1% 的催化剂样品。测定其钯的分散度为 59%。

[0061] 同实施例 1 的条件,测得该催化剂的蒽醌加氢的氢化效率为 9.61g H₂O₂/L,活性为 5.38kg H₂O₂(100%)/kg. cat. d,降解产物 < 0.30g/kg H₂O₂(27.5%)。

[0062] 比较例 :

[0063] 市售球形 Pd/Al₂O₃ 催化剂 300g,颗粒直径约 3mm,金属钯含量为 0.35% wt,在与实施例 1 相同的条件下进行活性评价,该催化剂的蒽醌加氢的氢效为 6.98g H₂O₂/L,活性为 3.91kg H₂O₂(100%)/kg. cat. d,降解产物 < 0.50g/kg H₂O₂(27.5%)。

[0064] 因此可以看出,本发明制得的钯催化剂中,金属钯含量低于现有催化剂,且蒽醌加氢的氢效高,活性强,选择性好,降解产物少。

[0065] 图 1 是催化剂催化蒽醌加氢反应的氢化效率随温度变化的趋势图。图中数据表明,该催化剂加氢活性高,且活性稳定,载体表面接枝的有机锡化合物,不仅提高了钯的分散度,而且还可以有效地抑制催化剂中 Pd 的流失,使得催化剂的使用寿命延长。图 2 是反应体系总有效蒽醌含量随时间变化的趋势图,实验数据说明,蒽醌加氢反应的选择性好,降解物生成量小,系统有效蒽醌组成稳定。

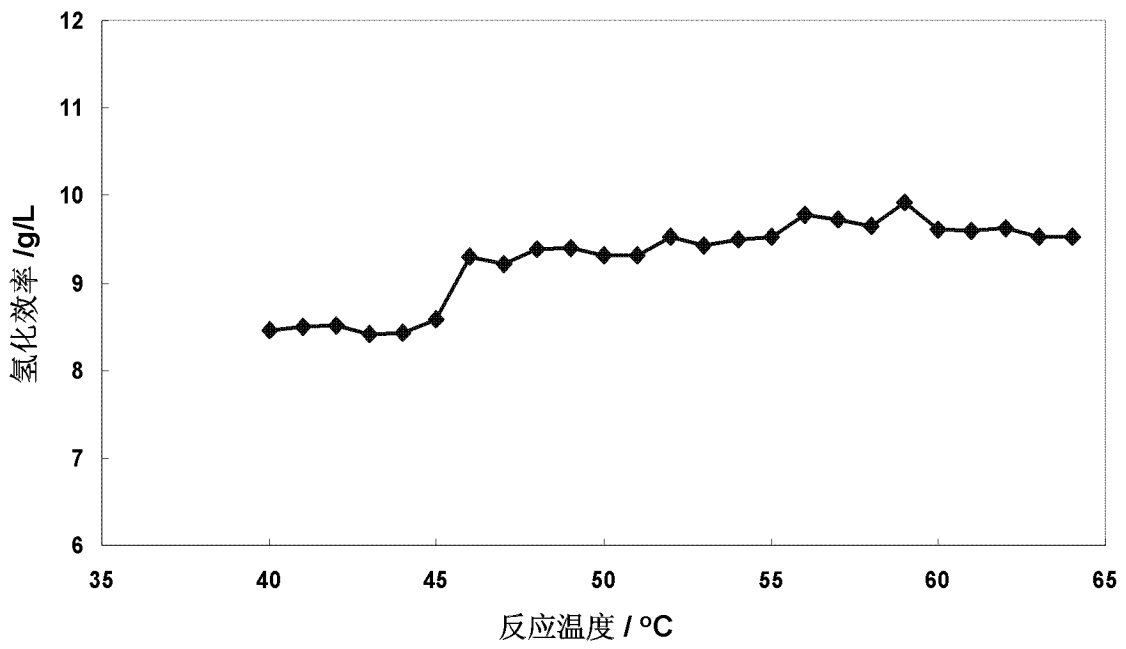


图 1

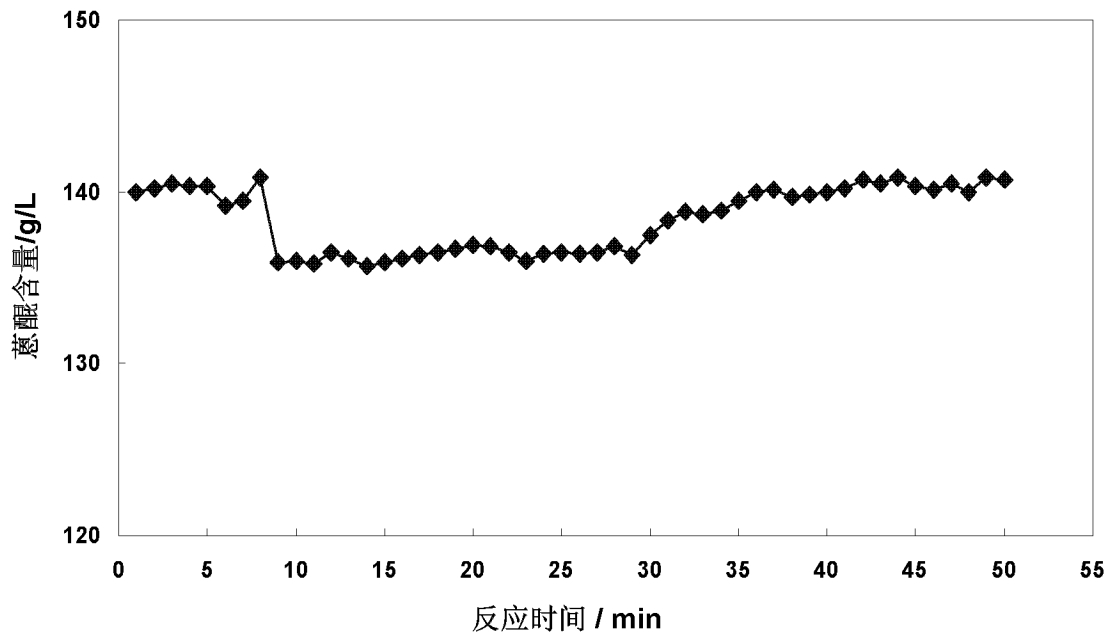


图 2