



(21) 申请号 202011459307.X

B01J 35/10 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.11

B01J 35/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114618486 A

(56) 对比文件

CN 103071487 A, 2013.05.01

CN 1562470 A, 2005.01.12

(43) 申请公布日 2022.06.14

CN 111437812 A, 2020.07.24

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

CN 109453773 A, 2019.03.12

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

CN 111686721 A, 2020.09.22

(72) 发明人 王树东 苏宏久 周俊宏 李大卫

杨晓野 严华

CN 107233881 A, 2017.10.10

CN 112023964 A, 2020.12.04

WO 2004026474 A1, 2004.04.01

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有

限公司 11540

审查员 杨帆

专利代理师 张琦

(51) Int. Cl.

B01J 23/50 (2006.01)

C01B 15/023 (2006.01)

权利要求书3页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

一种铂钨银复式催化剂及其制备方法、应用

(57) 摘要

本发明公开了一种以铂钨银三金属复式结构颗粒为活性组分,负载于微米氧化硅球上的催化剂,及其制备方法和应用。所述载体包括二氧化硅;所述活性组分包括活性元素;活性元素包括铂钨银,并形成复式结构,铂的含量为0.1~0.5wt%,钨的含量为0.02~0.3wt%,银的含量为0.05~0.5wt%。三金属复式催化剂活性良好,负载量低,大幅度的降低了贵金属使用率,催化效率高,选择性良好,催化剂应用后生产成本大幅度降低;催化剂中铂银元素为合金结构,铂银合金与钨形成异质结结构,分散纳米颗粒为1-10nm,与氧化硅载体相互作用强,贵金属不易脱落。应用于蒽醌加氢制备双氧水工艺,有良好的应用前景。

1. 一种铂钯银三金属复式催化剂,其特征在于,包括载体和负载在所述载体上的活性组分;

所述载体包括氧化硅;

所述活性组分包括活性元素;

所述活性元素包括铂、钯和银;

所述铂在所述催化剂中的质量百分含量为0.1~0.5wt%;

所述钯在所述催化剂中的质量百分含量为0.02~0.3wt%;

所述银在所述催化剂中的质量百分含量为0.05~0.5wt%;

其中,钯的质量以钯元素的质量计量,铂的质量以铂元素的质量计量,银的质量以银元素的质量计量;

所述载体为含有介孔的球形二氧化硅;

所述载体的孔径为2~50nm;

所述载体的比表面积为50~450m²/g;

所述载体的孔容为0.3~1.8cc/g;

所述载体的堆积密度为0.2~1.2g/mL;

所述活性组分为铂钯银复式结构;

所述铂钯银复式结构铂银元素为合金结构,钯与铂银合金形成纳米状异质结颗粒分散在所述载体上,所述活性组分的粒径为1~15nm。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述铂在所述催化剂中的质量百分含量为0.15~0.3wt%;

所述钯在所述催化剂中的质量百分含量为0.05~0.2wt%;

所述银在所述催化剂中的质量百分含量为0.1~0.4wt%;

其中,钯的质量以钯元素的质量计量,铂的质量以铂元素的质量计量,银的质量以银元素的质量计量。

3. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,

所述载体的孔径为15~40nm;

所述载体的比表面积为100~350m²/g;

所述载体的孔容为0.5~1.2cc/g;

所述载体的堆积密度为0.5~0.9g/mL。

4. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,

所述活性组分的粒径为1.5~5nm。

5. 权利要求1至4任一项所述的催化剂的制备方法,其特征在于,至少包括步骤:

a1) 获得含有铂前驱体、钯前驱体和银前驱体的混合前驱体溶液,将氧化硅载体浸渍在所述混合前驱体溶液中,得到催化剂前驱体;

或者;

a2) 分别获得含有铂前驱体的溶液和含有银前驱体的溶液,将载体浸渍在所述含有铂和银的前驱体的溶液中进行处理,干燥或焙烧洗涤之后将得到的固体浸渍在含有钯前驱体的溶液中,得到催化剂前驱体;

或者;

a3) 获得含有铂前驱体的溶液,将载体浸渍在所述含有铂前驱体的溶液中进行处理,干燥或焙烧洗涤之后将得到的固体浸渍在含有钯前驱体和含有银前驱体的溶液中,得到催化剂前驱体;

或者;

a4) 获得含有银前驱体的溶液,将载体浸渍在所述含有银前驱体的溶液中进行处理,干燥或焙烧洗涤之后将得到的固体浸渍在含有钯前驱体和含有铂前驱体的溶液中,得到催化剂前驱体;

b) 对a1) 或者a2) 或者a3) 或者a4) 中所得到的催化剂前驱体进行还原处理,得到所述铂钯银复式催化剂。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述钯前驱体选自二氯二氨合钯、二硝基二氨合钯、四氨合硝酸钯、四氨合氯化钯中的至少一种;

所述铂前驱体选自二氯二氨合铂、二硝基二氨合铂、四氯二氨合铂、二氯四氨合铂中的至少一种;

所述银前驱体为硝酸二氨合银络合物。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述钯前驱体由含有钯源的溶液与氨水混合得到;

所述钯源选自四氯合钯酸铵、硝酸钯、氯化钯、六氯合钯酸铵中的至少一种;

所述铂前驱体由含有铂源的盐类与氨水混合得到;

所述铂源选自四氯铂酸钾、六氯铂酸钾、二氯化铂中的至少一种;

所述银前驱体由含有银源的盐类与氨水混合得到;

所述银源选自硝酸银、氧化银、氯化银中的至少一种。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤a1) 和步骤a2)、步骤a3)、步骤a4) 中的所述载体采用以下方法制备得到:

1) 将含有二氧化硅粉末、硅溶胶、酸、分散剂、有机胺的原料进行混合,得到混合浆料;

2) 将步骤1) 中得到的混合浆料通过射流发生器在高温油柱中成型,之后老化、焙烧,得到微米球形二氧化硅,即所述载体;

步骤1) 中所述原料还包括添加剂;

所述添加剂选自硅灰石、高岭土、碳化硅纤维、玻璃纤维、滑石粉中的至少一种;

步骤1) 中,所述二氧化硅粉末在所述混合浆料中的质量百分比为10~30%;

所述硅溶胶在所述混合浆料中的质量百分比为60~80%;

所述分散剂加入量为所述混合浆料中的SiO₂质量的0.1~5%;

所述添加剂加入量为所述混合浆料中的SiO₂质量的0.1~5%;

所述混合浆料中的SiO₂与有机胺的摩尔比为1:0.05~0.2;

所述酸与有机胺的摩尔比1:1~3;

步骤1) 中,所述二氧化硅粉末的颗粒尺度为0.1~2μm;

所述硅溶胶中SiO₂的质量分数为20~40%,硅溶胶中SiO₂的颗粒尺度为2~50nm;

所述酸选自有机酸、无机酸中的至少一种;

所述有机酸选自水杨酸、乙酸、乙二酸、柠檬酸中的至少一种;

所述无机酸选自盐酸、硝酸、磷酸中的至少一种;

所述分散剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、醋酸胺、柠檬酸铵、聚乙二醇、聚马来酸的至少一种；

所述有机胺选自乙二胺、乙醇胺、三乙烯二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基四胺中的至少一种；

步骤2)中,所述油柱中的油选自真空泵油、变压器油、石蜡油、溶剂油、植物油、含有C₁₀~C₁₃混合直链烷烃的矿物油中的至少一种；

油柱温度为80~150℃；

所述射流发生器的喷嘴孔径为0.1~1.0mm；射流的速度为1~20m/s；

步骤2)中,所述老化时间为3~24h；

所述焙烧温度为500~700℃,焙烧时间为10~24h。

9.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述步骤a1)、步骤a2)、步骤a3)、步骤a4)中焙烧气氛选自氧气和惰性气体中的至少一种；

所述焙烧处理条件:焙烧温度为150~900℃,焙烧时间为1~12h；

洗涤剂选自水溶液或者醇溶液；

所述步骤b)中,还原气氛选自氢气或者氢气与非活性气体的混合气体；

所述非活性气体选自惰性气体中的至少一种；

所述还原处理条件:还原温度为50~800℃,还原时间为0.5~10.0h。

10.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,洗涤剂选自氨水、碳酸氢钠溶液、乙醇、甲醇中的至少一种。

11.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述还原处理条件:还原温度为50~400℃,还原时间为0.5~6h。

12.权利要求1至4任一项所述的催化剂或权利要求5至11任一项所述方法制备得到的催化剂在蒽醌加氢制备双氧水中的应用；

所述蒽醌选自2-乙基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-叔丁基蒽醌中的至少一种；

反应条件:反应温度30~60℃；反应压力为0.01~3.0MPa；氢气7-350 mL/min,液体空速20-200 h⁻¹。

13.根据权利要求12所述的应用,其特征在于,反应条件:反应温度30~50℃；反应压力为0.03~0.3MPa；氢气7-90 mL/min,液体空速40-100 h⁻¹。

一种铂钯银复式催化剂及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本申请涉及一种铂钯银复式催化剂及其制备方法、应用,属于化工催化材料领域。

背景技术

[0002] 双氧水是一种重要的化工产品,由于它分解后所产生的氧具有漂白、氧化、消毒、杀菌等多种功效,且具有无副产物,不需特殊处理等特点,广泛用于造纸、纺织、化工等工农业生产中。双氧水主要用于造纸、纺织、化工合成三大应用领域。在造纸行业,漂白技术由氯漂转向双氧水漂白,特别是随着新闻纸产品的供不应求,林纸一体化造浆和废纸再生脱墨项目纷纷上马,双氧水在造纸行业的消费量出现激增;在纺织行业,为符合国际市场对纺织品品质的要求,出口产品均采用双氧水漂白,极大程度地带动了双氧水在纺织行业消费量的增长;在化工行业,双氧水的应用领域不断拓宽,高纯双氧水、食品级双氧水和国际市场对双氧水下游产品需求缺口的继续加大,双氧水在这些领域的消费量增长了30%;由于双氧水具有几乎无污染的特性,故被称为“最清洁”的化工产品,是绿色化学最具代表性试剂,近年来,其应用市场领域不断扩展,除三大主要应用领域外,还不断开发出新的用途。蒽醌法是目前生产双氧水最成熟也是最主流的工艺。蒽醌法的工艺流程主要包括氢化、氧化、萃取和后处理四个过程,其中氢化工序是整个工艺的核心。商业氢化催化剂采用0.3%Pd/ Al_2O_3 ,存在催化剂加氢选择性差,氢化效率不高等缺点。针对高浓双氧水合成的低成本、高选择性氢化催化剂的研制是现阶段蒽醌法实现低成本、高效率生产双氧水的关键技术和技术发展趋势之一。

发明内容

[0003] 根据本申请的一个方面,提供了铂钯银复式催化剂,该催化剂采用铂银合金与钯形成异质结颗粒的复式结构,分散活性组分银原子和调节铂和钯电子结构,可以提高催化剂的选择性,从而更有利于提高生产效率,钯铂两元素协同提升催化剂活性,降低铂族贵金属使用量;催化剂中铂银合金与钯形成的异质结颗粒呈现高度分散纳米状态,与载体之间具有较强的相互作用可以保持较好的稳定性。

[0004] 根据本申请的一个方面,提供了一种铂钯银复式催化剂,其特征在于,包括载体和负载在所述载体上的活性组分;

[0005] 所述载体包括二氧化硅;

[0006] 所述活性组分包括活性元素;

[0007] 所述活性元素包括铂钯银三种元素。

[0008] 在本申请中,一方面通过对催化剂所用的载体进行改性,通过调节载体的孔道结构和比表面积等来改变催化剂的选择性,从而能够在更高转化率下运行。另一方面通过对活性组分进行调节,三种元素协同作用,可以铂族元素使用量,并大幅降低更为昂贵的贵金属Pd的使用量,且具有更好的催化活性和选择性。

[0009] 可选地,所述铂在所述催化剂中的质量百分含量为0.1~0.5wt%;

- [0010] 优选地,所述铂在所述催化剂中的质量百分含量为0.15~0.3wt%;
- [0011] 可选地,所述钯在所述催化剂中的质量百分含量为0.02~0.3wt%;
- [0012] 优选地,所述钯在所述催化剂中的质量百分含量为0.05~0.2wt%;
- [0013] 可选地,所述银在所述催化剂中的质量百分含量为0.05~0.5wt%;
- [0014] 优选地,所述银在所述催化剂中的质量百分含量为0.1~0.4wt%;
- [0015] 其中,银的质量以银元素的质量计量,钯的质量以钯元素的质量计量,铂的质量以铂元素的质量计量。
- [0016] 可选地,所述钯在所述催化剂中的质量百分含量的上限选自0.15wt%、0.20wt%、0.25wt%或0.3wt%;下限选自0.02wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.15wt%、或0.2wt%。
- [0017] 可选地,所述铂在所述催化剂中的质量百分含量的上限选自0.2wt%、0.25wt%、0.3wt%、0.4wt%或0.5wt%;下限选自0.1wt%、0.2wt%、0.25wt%、0.3wt%、或0.4wt%。
- [0018] 可选地,所述银在所述催化剂中的质量百分含量的上限选自0.2wt%、0.25wt%、0.3wt%、0.4wt%或0.5wt%;下限选自0.1wt%、0.15wt%、或0.2wt%。
- [0019] 可选地,所述载体为含有介孔的球形二氧化硅;
- [0020] 所述载体的孔径为2~50nm。
- [0021] 可选地,所述载体的孔径为15~40nm。
- [0022] 可选地,所述载体的比表面积为50~450m²/g。
- [0023] 可选地,所述载体的比表面积为200~450m²/g。
- [0024] 可选地,所述载体的比表面积为100~350m²/g。
- [0025] 可选地,所述载体的孔容为0.3~1.8cc/g。
- [0026] 可选地,所述载体的孔容为0.5~1.2cc/g。
- [0027] 可选地,所述载体的孔容为0.5~1.5ml/g。
- [0028] 可选地,所述载体的堆积密度为0.2~1.2g/ml。
- [0029] 可选地,所述载体的堆积密度为0.5~0.9g/ml。
- [0030] 可选地,所述载体的堆积密度为0.3~1.0g/ml。
- [0031] 可选地,所述载体的堆积密度为0.6~1.0g/ml。
- [0032] 可选地,所述活性组分为铂钯银复式结构;
- [0033] 所述铂钯银复式结构铂银元素为合金结构,钯与铂银合成形成纳米状异质结颗粒分散在所述载体上,所述活性组分的粒径为1~15nm。
- [0034] 可选地,所述活性组分的粒径为1.5~5nm。
- [0035] 可选地,所述活性组分为铂银合金与钯形成异质结颗粒;
- [0036] 所述铂银合金与钯形成异质结颗粒纳米状分散在所述载体上,所述活性组分的粒径为0.5~10.0nm。
- [0037] 可选地,所述铂银合金与钯形成异质结颗粒的粒径为1.5~3.5nm。
- [0038] 可选地,所述铂银合金与钯形成异质结颗粒的粒径为1.0~5.0nm。
- [0039] 可选地,所述铂银合金与钯形成异质结颗粒的粒径为0.50~3.21nm。
- [0040] 根据本申请的一个方面,提供了上述铂钯银复式催化剂的制备方法,其特征在于,至少包括步骤:
- [0041] a1) 获得含有铂前驱体、钯前驱体和银前驱体的混合前驱体溶液,将氧化硅载体浸

渍在所述混合前驱体溶液中,得到催化剂前驱体;或者

[0042] a2) 分别获得含有铂前驱体的溶液和含有银前驱体的溶液,将载体浸渍在所述含有铂和银前驱体的溶液中进行处理,干燥或焙烧洗涤之后将得到的固体浸渍在所述含有钯前驱体的溶液中,得到催化剂前驱体;或者

[0043] a3) 获得含有铂前驱体的溶液,将载体浸渍在所述含有铂前驱体的溶液中进行处理,干燥或焙烧洗涤之后将得到的固体浸渍在所述含有钯前驱体和含有银前驱体的溶液的溶液中,得到催化剂前驱体;或者

[0044] a4) 获得含有银前驱体的溶液,将载体浸渍在所述含有银前驱体的溶液中进行处理,干燥或焙烧洗涤之后将得到的固体浸渍在所述含有钯前驱体和含有铂前驱体的溶液的溶液中,得到催化剂前驱体;

[0045] b) 对a1) 或者a2) 或者a4) 或者a4) 中所得到的催化剂前驱体进行还原处理,得到所述铂钯银复式催化剂。

[0046] 具体来说,本申请中,催化剂前驱体的获得方式包括共同浸渍和分步浸渍两种方法。对于共同浸渍方法中,首先制备得到同时含有钯前驱体和铂前驱体和银前驱体的混合溶液,然后将载体浸渍在该混合溶液中。对于分步浸渍方法中,首先将载体浸渍在含有铂或银的前驱体的溶液中进行处理,得到半干固体,然后将该半干固体浸渍在含有钯或铂或银前驱体的溶液中。

[0047] 所述钯前驱体包括钯卤络合物和钯氨络合物;

[0048] 优选地,所述钯氯络合物包括无机氨络钯合物;

[0049] 优选地,所述钯前驱体络合物选自二氯二氨合钯、二硝基二氨合钯、四氨合硝酸钯、四氨合氯化钯中的至少一种;

[0050] 所述铂前驱体包括铂卤络合物和铂氨络合物;

[0051] 优选地,所述铂氯络合物包括无机氨铂络合物;

[0052] 优选地,所述铂前驱体络合物选自二氯二氨合铂、二硝基二氨合铂、四氯二氨合铂、二氯四氨合铂中的至少一种;

[0053] 所述银前驱体为硝酸二氨合银络合物;

[0054] 可选地,钯、铂和银在混合溶液中的质量百分浓度为0.1~0.8wt%;

[0055] 其中,钯在混合溶液中的含量以钯元素的含量计算;铂在混合溶液中的含量以铂元素的含量计算;银在混合溶液中的含量以银元素的含量计算。

[0056] 所述钯络合物由含有钯源的溶液与氨水混合得到;

[0057] 优选地,所述钯源为可溶性钯盐;

[0058] 优选地,所述可溶性钯盐选自钯的无机酸盐中的至少一种;

[0059] 优选地,所述可溶性钯盐选自四氯合钯酸铵、硝酸钯、氯化钯、六氯合钯酸铵中的至少一种;

[0060] 所述铂氨络合物由含有钯源的盐类与氨水混合得到;

[0061] 优选地,所述铂源为可溶性钯盐;

[0062] 优选地,所述可溶性铂盐选自钯的无机酸盐中的至少一种;

[0063] 优选地,所述可溶性钯盐选自四氯铂酸钾、六氯铂酸钾、二氯化铂中的至少一种;

[0064] 所述银氨络合物由含有银源的盐类与氨水混合得到;

- [0065] 优选地,所述银源选自银的无机酸盐中的至少一种;
- [0066] 优选地,所述银源选自硝酸银、氧化银、氯化银中的至少一种。
- [0067] 具体地,将含有钯源的溶液与氨水在加热条件下混合,获得含有钯氨络合物的溶液。
- [0068] 具体地,将含有铂源的溶液与氨水在加热条件下混合,获得含有铂氨络合物的溶液。
- [0069] 具体地,将含有银源的盐类与氨水在加热条件下混合,获得含有铂氨络合物的溶液。
- [0070] 可选地,所述氨水的质量浓度为25~28wt%。
- [0071] 可选地,所述氨水为浓氨水,质量浓度为25~28wt%。
- [0072] 可选地,所述用于混合钯氨络合物溶液、铂氨络合物溶液和银氨络合物溶液的氨水的pH为10~13。
- [0073] 可选地,所述氨水的pH为10、11、12、13。
- [0074] 可选地,所述a2)为:将得到的含有铂氨络合物和银氨络合物的溶液与氨水混合,将载体浸渍在其中,混合搅拌、过滤、洗涤,干燥,焙烧得到固体;
- [0075] 将得到的含有钯氨络合物的溶液与氨水混合,上述得到的固体加入其中,混合搅拌、过滤、洗涤,得到催化剂前驱体。
- [0076] 可选地,所述a3)为:将得到的含有铂氨络合物的溶液与氨水混合,将载体浸渍在其中,混合搅拌、过滤、洗涤,干燥,焙烧得到固体;
- [0077] 将得到的含有钯氨络合物和银氨络合物的溶液与氨水混合,上述得到的固体加入其中,混合搅拌、过滤、洗涤,得到催化剂前驱体。
- [0078] 可选地,所述a4)为:将得到的含有银氨络合物的溶液与氨水混合,将载体浸渍在其中,混合搅拌、过滤、洗涤,干燥,焙烧得到固体;
- [0079] 将得到的含有钯氨络合物和银氨络合物的溶液与氨水混合,上述得到的固体加入其中,混合搅拌、过滤、洗涤,得到催化剂前驱体。
- [0080] 可选地,所述干燥条件为100~140℃,不少于3h。
- [0081] 可选地,所述干燥条件为120℃,4h。
- [0082] 可选地,步骤a1)和步骤a2)、步骤a3)、步骤a4)中的所述载体采用以下方法制备得到:
- [0083] 1)将含有二氧化硅粉末、硅溶胶、酸、分散剂、有机胺的原料进行混合,得到混合浆料;
- [0084] 2)将步骤1)中得到的混合浆料通过射流发生器在高温油柱中成型,之后老化、焙烧,得到微米球形二氧化硅,即所述载体。
- [0085] 可选地,步骤1)中所述原料还包括添加剂。
- [0086] 可选地,所述添加剂选自硅灰石、高岭土、碳化硅纤维、玻璃纤维、滑石粉中的至少一种。
- [0087] 可选地,步骤1)中,所述二氧化硅粉末在所述混合浆料中的质量百分比为10~30%。
- [0088] 可选地,所述硅溶胶在所述混合浆料中的质量百分比为60~80%。

- [0089] 可选地,所述分散剂加入量为所述混合浆料中的 SiO_2 质量的0.1~5%。
- [0090] 可选地,所述添加剂加入量为所述混合浆料中的 SiO_2 质量的0.1~5%。
- [0091] 可选地,所述混合浆料中的 SiO_2 与有机胺的摩尔比为1:0.05~0.2。
- [0092] 可选地,所述酸与有机胺的摩尔比1:1~3。
- [0093] 可选地,步骤1)中,所述二氧化硅粉末的颗粒尺度为0.1~2 μm ;
- [0094] 可选地,所述硅溶胶中 SiO_2 的质量分数为20~40%,硅溶胶中 SiO_2 的颗粒尺度为2~50nm。
- [0095] 可选地,所述酸选自有机酸、无机酸中的至少一种。
- [0096] 可选地,所述有机酸包括水杨酸、乙酸、乙二酸、柠檬酸中的至少一种。
- [0097] 可选地,所述无机酸包括盐酸、硝酸、磷酸中的至少一种。
- [0098] 可选地,所述分散剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、醋酸胺、柠檬酸铵、聚乙二醇、聚马来酸的至少一种。
- [0099] 可选地,所述有机胺选自乙二胺、乙醇胺、三乙烯二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基四胺中的至少一种。
- [0100] 可选地,步骤2)中,所述油柱中的油选自真空泵油、变压器油、石蜡油、溶剂油、植物油、含有 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{13}$ 混合直链烷烃的矿物油中的至少一种。
- [0101] 可选地,油柱温度为80~150 $^{\circ}\text{C}$ 。
- [0102] 可选地,所述射流发生器的喷嘴孔径为0.1~1.0mm;射流的速度为1~20m/s。
- [0103] 可选地,,步骤2)中,所述老化时间为3~24h。
- [0104] 可选地,所述焙烧温度为500~700 $^{\circ}\text{C}$,焙烧时间为10~24h。
- [0105] 可选地,所述步骤a1)、步骤a2)、步骤a3)、步骤a4)中焙烧气氛选自氧气和惰性气体中的至少一种;
- [0106] 优选地,所述焙烧气氛惰性气体为氮气或氩气,氧气体积百分比含量为1~60%。
- [0107] 所述焙烧处理条件:焙烧温度为150~900 $^{\circ}\text{C}$,焙烧时间为1~12h;
- [0108] 所述洗涤剂选自水溶液或者醇溶液;
- [0109] 优选的,所述洗涤剂选自氨水,碳酸氢钠溶液,乙醇,丙醇,异丙醇中的至少一种;
- [0110] 可选地,所述步骤b)中,还原气氛选自氢气或者氢气与非活性气体的混合气体。
- [0111] 可选地,所述非活性气体选自惰性气体中的至少一种。
- [0112] 可选地,所述惰性气体选自氮气、氩气中的至少一种。
- [0113] 可选地,所述还原气氛为氢气与氮气的混合气氛,氢气在该混合气体中的体积百分含量为5~90%。
- [0114] 可选地,所述还原处理条件:还原温度为250~800 $^{\circ}\text{C}$,还原时间为0.5~12.0h。
- [0115] 可选地,所述还原处理条件:还原温度为50~600 $^{\circ}\text{C}$,还原时间为1~6h。
- [0116] 可选地,所述还原处理条件:还原温度为50~500 $^{\circ}\text{C}$,还原时间为0.5~10h。
- [0117] 可选地,所述还原处理条件:还原温度为300~500 $^{\circ}\text{C}$,还原时间为0.5~2h。
- [0118] 可选地,所述还原处理条件:还原温度为50~400 $^{\circ}\text{C}$,还原时间为0.5~6h。
- [0119] 可选地,所述还原处理条件:还原温度为100~350 $^{\circ}\text{C}$,还原时间为2~6h。
- [0120] 可选地,所述还原温度的上限选自100 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 、300 $^{\circ}\text{C}$ 、350 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 或800 $^{\circ}\text{C}$;下限选自50 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 、300 $^{\circ}\text{C}$ 、350 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 、

600℃或700℃。

[0121] 可选地,所述还原时间的上限为1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h;下限为0.5h、1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h或9h。

[0122] 根据本申请的又一个方面,提供了一种将上述任一项催化剂、上述任一方法制备得到的铂钯银复式催化剂在蒽醌加氢制备双氧水中的应用。

[0123] 可选地,所述蒽醌选自2-乙基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-叔丁基蒽醌中的至少一种。

[0124] 可选地,所述反应条件:反应温度30~60℃;反应压力为0.01~3.0Mpa;氢气7-350mL/min,液体空速20-200h⁻¹。

[0125] 可选地,所述反应条件:反应温度30~50℃;反应压力为0.03~0.3Mpa;氢气7-90mL/min,液体空速40-100h⁻¹。

[0126] 可选地,所述反应条件:反应温度40℃;反应压力为0.1Mpa;氢气70mL/min,液体空速50-80h⁻¹。

[0127] 可选地,所述蒽醌选自2-乙基蒽醌,在30~60℃条件下进行蒽醌加氢反应。

[0128] 蒽醌法生产双氧水的氢化过程,其发生的主要反应为苯环上羰基和碳碳双键的加氢反应,根据其反应特点,为提高催化剂的选择性,应限制其苯环上碳碳双键的加氢反应,从而降低深度加氢副反应发生的程度。钯铂元素同时存在时,对氢气的吸附能力大于单独一种元素存在时对氢的吸附力,对羰基的吸附力弱于铂元素单独存在时的吸附力,使得催化剂贵金属元素的质量分数大幅度下降,银元素的存在,可以促使电子由钯铂向银转移,加强了钯铂对氢气的吸附,从而提高催化剂活性中心的氢活化能力,加强反应活性。解离出来的氢原子在氢溢流作用下能够从钯铂活性中心溢流到银和载体上,保持钯铂活性中心氢原子浓度不会过高而加剧副反应,从而具有高反应选择性。催化剂成本明显降低,具有很好的推广应用价值。

[0129] 在本申请的蒽醌法生产双氧水的氢化过程中,由于蒽醌分子较大,在催化剂中扩散受限,在催化剂上停留过久会导致蒽醌发生过度加氢而产生不可逆的副反应,从而降低选择性。因此催化剂载体的孔道结构对催化剂性能影响很大。氧化硅由于其具有比表、孔容可调的性质,因此在催化及分离领域发挥了重要作用。制备特定孔径的氧化硅对于蒽醌加氢过程的选择性、分离提纯的分离效率具有十分重要的意义。具有弱酸性的氧化硅载体还有利于蒽醌分子的加氢后脱附,从而避免深度加氢,有利于提高选择性。还可依靠活性组分和氧化硅载体之间形成的相互作用来分散和固定活性组分颗粒。

[0130] 催化剂的活性组分构成、颗粒大小以及分散度对于催化剂活性、选择性和稳定性有重要影响。调节活性组分的组成和颗粒尺寸以提高催化剂活性和选择性的主要方法之一。主流的蒽醌加氢催化剂所使用的活性组分均为钯或以钯为主要成分的双金属活性组分,而仅仅靠调节钯的分散度不能同时满足高浓双氧水生产对于高活性和高选择性的要求,若仅依靠钯与第二种金属元素的协同作用则不能满足催化剂降低贵金属负载量的要求。以钯铂作为主要活性组分并添加一种第三组分,可以起到大幅度降低贵金属负载,并起到调节催化性能的作用,催化剂成本有显著地降低。

[0131] 本申请能产生的有益效果包括:

[0132] (1)采用铂钯作为主要活性组分,通过与铂钯的电子效应和几何效应,提高了活化氢的能力,从而更有利于降低催化剂贵金属负载量,尤其是降低了更为昂贵的钯元素质量;

[0133] (2) 银的添加可以更好地分散和固定钯铂元素,提高铂钯的利用效率,使催化剂性能提升;

[0134] (3) 催化剂中活性金属异质结呈现高度分散纳米状态,与载体之间具有较强的相互作用可以保持较好的稳定性。

附图说明

[0135] 图1为样品1#的加氢性能评价结果图;

[0136] 图2为样品2#的加氢性能评价结果图;

[0137] 图3为样品3#的加氢性能评价结果图;

[0138] 图4为样品4#的加氢性能评价结果图;

[0139] 图5为样品5#的加氢性能评价结果图;

[0140] 图6为样品6#的加氢性能评价结果图。

[0141] 图7为样品1#催化剂的TEM照片。

[0142] 图8为样品1#的载体孔径分布统计图。

具体实施方式

[0143] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0144] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买。

[0145] 根据本申请的一种实施方式,

[0146] 1.一种用于蒽醌加氢制备双氧水的铂钯银催化剂,以介孔二氧化硅为载体,催化剂的组成用 $Pt_xPd_yAg_{1-x-y}/SiO_2$ 表示,催化剂采用浸渍法制备,经洗涤、干燥、还原制成,在反应温度30-60℃的条件下进行2-乙基蒽醌加氢活性测试并负载活性组分金属铂、钯和银,催化剂中的铂的含量为0.1~0.5wt%,钯的含量为0.02~0.3wt%,银的含量为0.05~0.5wt%

[0147] 2.所述的载体为成型的介孔二氧化硅,载体形状为圆球形,催化剂颗粒孔径2~50nm。

[0148] 3.所述的载体比表面积为100~350m²/g,孔容为0.5~1.5ml/g,堆积密度为0.6~1.0g/ml。

[0149] 4.采用氢气还原方法。

[0150] 5.首先将酸性的铂钯银溶液或盐类配置成氨络合物前驱体,将三种金属的前驱体溶液共同或分步浸渍在氧化硅载体上,然后通过洗涤、干燥、还原等制得,所用的气氛是氮气,或氩气等惰性气体平衡的氢气。

[0151] 6.制备铂钯银催化剂所用的钯源为四氯合钯酸铵或、硝酸钯、氯化钯、六氯合钯酸铵,铂源为四氯合铂酸、硝酸铂、六氯合铂酸、六氯合铂酸钠,银源选自硝酸银或氧化银、氯化银,铂源、钯源和银源浓度一般是200~5000ppm。

[0152] 7.所制得的铂钯银催化剂呈纳米状高度分散在氧化硅载体上,金属颗粒纳米粒径为1.0~5.0nm。

[0153] 实施例1

[0154] (1-1)称取平均粒径为2 μ m的SiO₂粉体21g、浓盐酸15ml、SiO₂的质量分数为30%wt

碱性硅溶胶126g (其中 SiO_2 的平均颗粒尺度为25nm) 以及甲醇10ml充分混合, 再加入15g六亚甲基四胺, 充分溶解, 得到混合浆料;

[0155] (1-2) 选取孔径为0.25mm喷嘴安装至射流发生器, 将步骤(1-1)得到的混合浆料以5m/s的速度射入到95℃的25#变压器油中成型, 静置老化4小时后, 从油中分离出成型的小球, 于80℃真空干燥12小时。将得到的产品洗涤至中性, 然后140℃干燥10小时, 在550℃焙烧12小时, 得到微米球形氧化硅颗粒, 即载体;

[0156] (1-3) 称取3.3600g PdCl_2 (钯含量为59.5%) 溶解在20ml去离子水中将其配成溶液, 在加热至微沸条件下, 再向 PdCl_2 溶液里面滴加1ml的25%的氨水至沉淀产生再完全溶解, 得到二氯四氨合钯溶液, 定容至100.00ml, 即得到含有钯氨络合物的溶液;

[0157] (1-4) 称取5.00g K_2PtCl_4 (铂含量为47.0%)、2.5mL浓盐酸溶于75mL水的溶液。以150mL烧杯取前述溶液, 溶解4g氯化铵, 小心加约10mL3mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 直到呈中性, 再加6.75mL3mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 将溶液置入冰箱, 放置到绿黄色固体沉淀完全生成, 上清液从深红色变为淡黄色(24~48h), 抽滤沉淀, 以冰水洗数次(每次10mL)。将沉淀转移到250mL三角烧瓶, 加1mol/L HCl , 使体积至150mL, 将混合物加热到沸腾, 冷却后定容至200ml, 即得到含有铂氨络合物的溶液;

[0158] (1-5) 称取2.00g AgNO_3 (银含量为63.5%) 溶解在20ml去离子水中将其配成溶液, 在加热至微沸条件下, 再向 AgNO_3 溶液里面滴加2ml的25%的氨水至沉淀产生再完全溶解, 定容至100.00ml, 即得到含有银氨络合物的溶液;

[0159] (1-6) 移取512 μL 含有铂氨络合物和472 μL 含有银氨络合物的溶液至pH=12的149.0mL氨水溶液中, 加入6g步骤(1-2)中所制的球形氧化硅颗粒, 混合后, 在60℃充分搅拌3.0小时, 过滤混合液, 用去离子水洗涤, 120℃干燥2h后得到固体;

[0160] (1-7) 将(1-6)中固体置于管式炉中, 在 O_2 与 N_2 混合气体(O_2 在混合气体中的体积百分数为10%) 气氛下, 400℃焙烧4h, 冷却取出后用去离子水洗涤, 120℃干燥2h后得到固体;

[0161] (1-8) 移取300 μL 含有钯氨络合物的溶液至pH=12的149.7mL氨水溶液中, 加入步骤(1-7)中制备得到的焙烧固体, 混合后, 在60℃充分搅拌3.0小时, 过滤, 用去离子水洗涤, 在120℃下干燥2h, 得到催化剂前驱体;

[0162] (1-9) 将催化剂前驱体置于管式炉中, 在 H_2 与 N_2 混合气体(H_2 在混合气体中的体积百分数为10%) 气氛下, 400℃还原3h, 即得到钯铂银复式催化剂, 记作样品1#;

[0163] 在样品1#中, 钯在该样品中的质量百分含量为0.1wt%, 铂在该样品中的质量百分含量为0.1wt%, 银在该样品中的质量百分含量为0.1wt%。

[0164] 实施例2

[0165] (2-1) 称取平均粒径为2 μm 的 SiO_2 粉体21g、浓硝酸5ml、 SiO_2 的质量分数为30%wt碱性硅溶胶126g (其中 SiO_2 的平均颗粒尺度为25nm) 以及乙醇10ml充分混合, 再加入2g (300目)的硅灰石和15g六亚甲基四胺, 充分溶解, 得到混合浆料;

[0166] (2-2) 选取孔径为0.25mm喷嘴安装至射流发生器, 将(2-1)得到的混合浆料以5m/s的速度射入到90℃的25#变压器油中成型, 静置老化4小时后, 从油中分离出成型的小球, 于60℃真空干燥24小时。将得到的产品洗涤至中性, 然后140℃干燥10小时, 在550℃焙烧12小时, 得到微米球形氧化硅颗粒, 即载体;

[0167] (2-3) 称取2.1657g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (钯含量为46.2%) 溶解在10ml去离子水中将其配成

溶液,在加热至微沸条件下,再向 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液里面滴加1ml的28%的氨水至沉淀产生再完全溶解,得到浅绿色透明硝酸四氨合钯溶液,定容至50.00ml,即得到含有钯氨络合物的溶液;

[0168] (2-4)称取2g K_2PtCl_6 (铂含量为46.2%)加入100ml水中,加入20g的亚硝酸钠反应,将该混合物搅拌加热,溶液变为透明并转为淡绿黄色,不产生气体后冷却,加入12mL 20%氨水溶液并缓慢煮沸,冷却后定容至200ml,即得到含有铂氨络合物的溶液;

[0169] (2-5)称取4.00g AgNO_3 (银含量为63.5%)溶解在20ml去离子水中将其配成溶液,在加热至微沸条件下,再向 AgNO_3 溶液里面滴加5ml的10%的氨水至沉淀产生再完全溶解,定容至200.00ml,即得到含有银氨络合物的溶液;

[0170] (2-6)移取2600 μL 含有铂氨络合物和236 μL 含有银氨络合物的溶液至pH=12的147.1mL氨水溶液中,加入6g步骤(2-2)中所制的球形氧化硅颗粒,混合后,在60 $^\circ\text{C}$ 充分搅拌3.0小时,过滤混合液,用去离子水洗涤,120 $^\circ\text{C}$ 干燥2h后得到固体;

[0171] (2-7)将(2-6)中固体置于管式炉中,在 O_2 与 N_2 混合气体(O_2 在混合气体中的体积百分数为50%)气氛下,500 $^\circ\text{C}$ 焙烧4h,冷却取出后用乙醇洗涤,120 $^\circ\text{C}$ 干燥2h后得到固体;

[0172] (2-8)移取300 μL 含有钯氨络合物的溶液至pH=12的149.7mL氨水溶液中,加入步骤(2-7)中制备得到的干燥固体,混合后,在30 $^\circ\text{C}$ 充分搅拌2.0小时,过滤,用去离子水洗涤,在120 $^\circ\text{C}$ 下烘箱干燥2h,然后在400 $^\circ\text{C}$ 焙烧2h,得到催化剂前驱体;

[0173] (2-9)将催化剂前驱体置于管式炉中,在 H_2 与 N_2 混合气体(H_2 在混合气体中的体积百分数为5%)气氛下,300 $^\circ\text{C}$ 还原6h,即得到铂钯银复式催化剂,记作样品2#;

[0174] 在样品2#中,钯在该样品中的质量百分含量为0.1wt%,铂在该样品中的质量百分含量为0.2wt%,银在该样品中的质量百分含量为0.05wt%。

[0175] 实施例3

[0176] (3-1)称取平均粒径为2 μm 的 SiO_2 粉体31g、浓磷酸10ml、 SiO_2 的质量分数为30%wt碱性硅溶胶126g(其中 SiO_2 的平均颗粒尺度为25nm)以及聚乙二醇8ml充分混合,再加入2.5g(500目)碳化硅纤维和14g六亚甲基四胺,充分溶解,得到混合浆料;

[0177] (3-2)选取孔径为0.35mm喷嘴安装至射流发生器,将(3-1)得到的混合浆料以5m/s的速度射入到90 $^\circ\text{C}$ 的25#变压器油中成型,静置老化5小时后,从油中分离出成型的小球,于80 $^\circ\text{C}$ 真空干燥16小时。将得到的产品洗涤至中性,然后140 $^\circ\text{C}$ 干燥10小时,在550 $^\circ\text{C}$ 焙烧12小时,得到微米球形氧化硅颗粒,即载体。

[0178] (3-3)称取1.6800g PdCl_2 (钯含量为59.5%)溶解在10ml去离子水中将其配成溶液,在加热至微沸条件下,再向 PdCl_2 溶液里面滴加1ml的26%的氨水至沉淀产生再完全溶解,得到浅绿色透明二氯四氨合钯溶液,定容至50.00ml,即得到含有钯氨络合物的溶液;

[0179] (3-4)称取(1-4)中溶液50ml,在水浴上加热至75 $^\circ\text{C}$,保持此温度,以搅拌器搅拌,慢慢通入氯气,在此期间补加热水,保持50mL,3h后停止通氯气,过量的氯煮沸除去,冷却后定容至200ml,即得到含有铂氨络合物的溶液;

[0180] (3-5)称取3.38g AgCl (银含量为75.2%)加入到20ml去离子水中,同时加入1g NH_4NO_3 ,加热至微沸条件下,再向里面滴加5ml的10%的氨水至沉淀产生再完全溶解,定容至200.00ml,即得到含有银氨络合物的溶液;

[0181] (3-6)移取750 μL 含有钯氨络合物的溶液、512 μL 含有银氨络合物的溶液和1310 μL

含有铂氨络合物的溶液至pH=10的147.5mL氨水溶液中,得到含有铂钯银的混合溶液;

[0182] (3-7)称取步骤(3-2)所制的球形氧化硅颗粒6.0g,加入步骤(3-6)中的含有铂钯银的混合溶液中,混合后,在30℃充分搅拌2.0小时,过滤,用去离子水洗涤,在120℃下干燥2h,得到催化剂前驱体;

[0183] (3-8)将催化剂前驱体置于管式炉中,在H₂与N₂混合气体(H₂在混合气体中的体积百分数为10%)气氛下,350℃还原2h,冷却后使用1%氨水洗涤,在120℃下干燥2h,得到铂钯银复式催化剂,记作样品3#;

[0184] 在样品3#中,钯在该样品中的质量百分含量为0.25wt%,铂在该样品中的质量百分含量为0.1wt%,银在该样品中的质量百分含量为0.1wt%。

[0185] 实施例4

[0186] (4-1)称平均粒径为2μm的SiO₂粉体21g、浓盐酸5ml、SiO₂的质量分数为30%wt碱性硅溶胶126g(其中SiO₂的平均颗粒尺度为12nm)以及异丙醇10ml充分混合,再加入15g的六亚甲基四胺,充分溶解,得到混合浆料。

[0187] (4-2)选取孔径为0.2mm喷嘴安装至射流发生器,将(4-1)得到的混合浆料以1m/s的速度射入到85℃的25#变压器油中成型,静置老化7小时后,从油中分离出成型的小球,于60℃真空干燥12小时。将得到的产品洗涤至中性,然后140℃干燥10小时,在550℃焙烧12小时,得到微米球形氧化硅颗粒,即载体。

[0188] (4-3)称取2.1657g Pd(NO₃)₂(钯含量为46.2%)溶解在10ml去离子水中将其配成溶液,在加热至微沸条件下,再向Pd(NO₃)₂溶液里面滴加1ml的10%的氨水至沉淀产生再完全溶解,得到硝酸四氨合钯溶液,定容至50.00ml,即得到含有钯氨络合物的溶液;

[0189] (4-4)称取1.00g PtCl₂(铂含量为73.6%)溶解在10ml去离子水中将其配成溶液,在加热至微沸条件下,再向PtCl₂溶液里面滴加1ml的25%的氨水至沉淀产生再完全溶解,得到浅绿色透明二氯四氨合铂溶液,定容至50.00ml,即得到含有铂氨络合物的溶液;

[0190] (4-5)称取3.38g AgCl(银含量为75.2%)加入到20ml去离子水中,同时加入2gNH₄NO₃,加热至微沸条件下,再向里面滴加5ml的25%的氨水至沉淀产生再完全溶解,定容至200.00ml,即得到含有银氨络合物的溶液;

[0191] (4-6)移取408μL含有铂氨络合物的溶液至pH=12的149.6mL氨水溶液中,加入6g步骤(1-2)中所制的球形氧化硅颗粒,混合后,在60℃充分搅拌3.0小时,过滤混合液,用去离子水洗涤,120℃干燥2h后得到固体;

[0192] (4-7)将(4-6)中固体置于管式炉中,在O₂与N₂混合气体(O₂在混合气体中的体积百分数为80%)气氛下,250℃焙烧4h,冷却取出后用1%碳酸氢钠溶液洗涤,120℃干燥2h后得到固体;

[0193] (4-8)移取600μL含有钯氨络合物和236μL含有银氨络合物的溶液至pH=12的149.1mL氨水溶液中,加入步骤(4-7)中制备得到的干燥固体,混合后,在50℃充分搅拌2.0小时,过滤,用1%碳酸氢钠溶液洗涤,在120℃下烘箱干燥2h,然后在400℃焙烧2h,得到催化剂前驱体;

[0194] (4-9)将催化剂前驱体置于管式炉中,在H₂与N₂混合气体(H₂在混合气体中的体积百分数为10%)气氛下,200℃还原6h,即得到铂钯银复式催化剂,记作样品4#;

[0195] 在样品4#中,钯在该样品中的质量百分含量为0.2wt%,铂在该样品中的质量百分

含量为0.1wt%，银在该样品中的质量百分含量为0.05wt%。

[0196] 实施例5

[0197] (5-1) 称平均粒径为2 μ m的SiO₂粉体47.1g、浓盐酸15ml、SiO₂的质量分数为30%wt碱性硅溶胶126g (其中SiO₂的平均颗粒尺度为12nm) 以及乙醇5ml充分混合,再加入14g六亚甲基四胺,充分溶解,得到混合浆料。

[0198] (5-2) 选取孔径为1mm喷嘴安装至射流发生器,将(5-1)得到的混合浆料以2m/s的速度射入到95℃的25#变压器油中成型,静置老化10小时后,从油中分离出成型的小球,于80℃真空干燥12小时。将得到的产品洗涤至中性,然后110℃干燥20小时,在550℃焙烧12小时,得到微米球形氧化硅颗粒,即载体。

[0199] (5-3) 称取1.6800g PdCl₂ (钯含量为59.5%) 溶解在10ml去离子水中将其配成溶液,在加热至微沸条件下,再向PdCl₂溶液里面滴加1ml的27%的氨水至沉淀产生再完全溶解,得到浅绿色透明二氯四氨合钯溶液,定容至50.00ml,即得到含有钯氨络合物的溶液;

[0200] (5-4) 称取5.00g K₂PtCl₄ (铂含量为47.0%)、5mL浓盐酸溶于50mL水的溶液。以150mL烧杯取前述溶液,溶解5g氯化铵,小心加约10mL3mol/L NH₃·H₂O,直到呈中性,再加6.75mL3mol/L NH₃·H₂O,将溶液置入冰箱,放置到绿黄色固体沉淀完全生成,上清液从深红色变为淡黄色(24~48h),抽滤沉淀,以冰水洗数次(每次20mL)。将沉淀转移到250mL三角烧瓶,加1mol/L HCl,使体积至150mL,将混合物加热到沸腾,冷却后定容至200ml,即得到含有铂氨络合物的溶液;

[0201] (5-5) 称取2.73g Ag₂O (银含量为93.1%) 加入到20ml去离子水中,同时加入2gNH₄NO₃,加热至微沸条件下,再向里面滴加5ml的25%的氨水至沉淀产生再完全溶解,定容至200.00ml,即得到含有银氨络合物的溶液;

[0202] (5-6) 移取1530 μ L含有铂氨络合物的溶液至pH=12的148.5mL氨水溶液中,加入6g步骤(5-2)中所制的球形氧化硅颗粒,混合后,在60℃充分搅拌3.0小时,过滤混合液,用甲醇洗涤,120℃干燥2h后得到固体;

[0203] (5-7) 将(5-6)中固体置于管式炉中,在O₂与N₂混合气体(O₂在混合气体中的体积百分数为80%)气氛下,250℃焙烧4h,冷却取出后用1%碳酸氢钠溶液洗涤,120℃干燥2h后得到固体;

[0204] (5-8) 移取1200 μ L含有钯氨络合物和236 μ L含有银氨络合物的溶液至pH=12的148.5mL氨水溶液中,加入步骤(5-7)中制备得到的干燥固体,混合后,在50℃充分搅拌2.0小时,过滤,用1%碳酸氢钠溶液洗涤,在120℃下烘箱干燥2h,得到催化剂前驱体;

[0205] (5-9) 将催化剂前驱体置于管式炉中,在H₂与N₂混合气体(H₂在混合气体中的体积百分数为20%)气氛下,400℃还原2h,即得到铂钯银催化剂,记作样品5#;

[0206] 在样品5#中,钯在该样品中的质量百分含量为0.1wt%,铂在该样品中的质量百分含量为0.3wt%,银在该样品中的质量百分含量为0.05wt%。

[0207] 实施例6

[0208] (6-1) 称平均粒径为2 μ m的SiO₂粉体18.1g、浓盐酸15ml、SiO₂的质量分数为30%wt碱性硅溶胶126g (其中SiO₂的平均颗粒尺度为12nm) 以及乙醇10ml充分混合,再加入14g的六亚甲基四胺,充分溶解,得到混合浆料。

[0209] (6-2) 选取孔径为0.3mm喷嘴安装至射流发生器,将(6-1)得到的混合浆料以20m/s

的速度射入到95℃的25#变压器油中成型,静置老化12小时后,从油中分离出成型的小球,于80℃真空干燥12小时。将得到的产品洗涤至中性,然后110℃干燥20小时,在550℃焙烧12小时,得到微米球形氧化硅颗粒,即载体。

[0210] (6-3)称取2.1657g Pd(NO₃)₂(钯含量为46.2%)溶解在10ml去离子水中将其配成溶液,在加热至微沸条件下,再向Pd(NO₃)₂溶液里面滴加1ml的25%的氨水至沉淀产生再完全溶解,得到浅绿色透明硝酸四氨合钯溶液,定容至50.00ml,即得到含有钯氨络合物的溶液;

[0211] (6-4)称取1.00g PtCl₂(铂含量为73.6%)溶解在30ml去离子水中将其配成溶液,在加热至微沸条件下,再向PtCl₂溶液里面滴加10ml的5%的氨水至沉淀产生再完全溶解,得到二氯四氨合铂溶液,定容至100ml,即得到含有铂氨络合物的溶液;

[0212] (6-5)称取2.73g Ag₂O(银含量为93.1%)加入到30ml去离子水中,同时加入0.5gNH₄NO₃,加热至微沸条件下,再向里面滴加20ml的5%的氨水至沉淀产生再完全溶解,定容至200.00ml,即得到含有银氨络合物的溶液;

[0213] (6-6)移取1888μL含有银氨络合物的溶液至pH=13的148.2mL氨水溶液中,加入6g步骤(5-2)中所制的球形氧化硅颗粒,混合后,在60℃充分搅拌3.0小时,过滤混合液,用甲醇洗涤,120℃干燥2h后得到固体;

[0214] (6-7)将(6-6)中固体置于管式炉中,在O₂与N₂混合气体(O₂在混合气体中的体积百分数为80%)气氛下,250℃焙烧4h,得到固体;

[0215] (6-8)移取300μL含有钯氨络合物和1630μL含有铂氨络合物的溶液至pH=13的148.0mL氨水溶液中,加入步骤(6-7)中制备得到的干燥固体,混合后,在50℃充分搅拌2.0小时,过滤,用1%碳酸氢钠溶液洗涤,在120℃下烘箱干燥2h,得到催化剂前驱体;

[0216] (6-9)将催化剂前驱体置于管式炉中,在H₂与N₂混合气体(H₂在混合气体中的体积百分数为20%)气氛下,350℃还原3h,即得到铂钯银复式催化剂,记作样品6#;

[0217] 在样品6#中,钯在该样品中的质量百分含量为0.1wt%,铂在该样品中的质量百分含量为0.2wt%,银在该样品中的质量百分含量为0.4wt%。

[0218] 实施例7

[0219] 催化剂的评价在高压反应釜中进行,具体包括以下步骤:首先由重芳烃、二异丁基甲醇(体积比3:2)和2-戊基蒽醌配制工作液(2-戊基蒽醌在工作液中的质量含量为170g/L),于200mL高压釜中,分别加入样品1#~6#催化剂0.7g和工作液120mL,工作液进料速度为1.0ml/min,氢气流量为15ml/min。水浴控温为45℃,压力控制在0.1MPa左右。

[0220] 用氧气氧化氢化液,在蒸馏水萃取后,用KMnO₄滴定法测定产生的过氧化氢,计算氢化效率(氢效)。氢化液,是指加氢反应完成后,从反应釜中取出的工作液。

$$[0221] \quad B = \frac{5 CV_0 M}{2 V}$$

[0222] 其中:

[0223] B—氢化效率(g/L);

[0224] C—KMnO₄溶液的浓度(mol/L);

[0225] V₀—KMnO₄溶液的体积(mL);

[0226] M—H₂O₂的摩尔质量(g/mol);

[0227] V—氢化液的体积(mol/L)。

[0228] 过氧化氢的时空产率STY为单位质量钯单位时间的过氧化氢的产率,有如下的公式计算:

$$[0229] \quad STY = \frac{B \times Q_L}{m \times \theta_{Pd}}$$

[0230] 其中:

[0231] STY—每克铂和钯每天生产过氧化氢质量($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{g}^{-1}_{\text{PtPd}} \text{d}^{-1}$);

[0232] B—依据前述公式计算得到的催化剂氢化效率($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$);

[0233] Q_L —蒽醌工作液的流速($\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$);

[0234] m—催化剂的装填质量(g);

[0235] θ_{Pd} —催化剂铂与钯的含量(wt%)。

[0236] 图1-6分别是1-6#样品的催化剂加氢性能评价结果,从图中可以看出催化剂具有高氢效、高时空产率以及稳定性较好的特点。

[0237] 图7为样品1#催化剂的TEM照片;催化剂贵金属呈纳米状高度分散在氧化硅载体上。

[0238] 图8为样品1#的载体孔径分布统计图,孔径集中在10-15nm,有利于蒽醌分子内扩散。

[0239] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

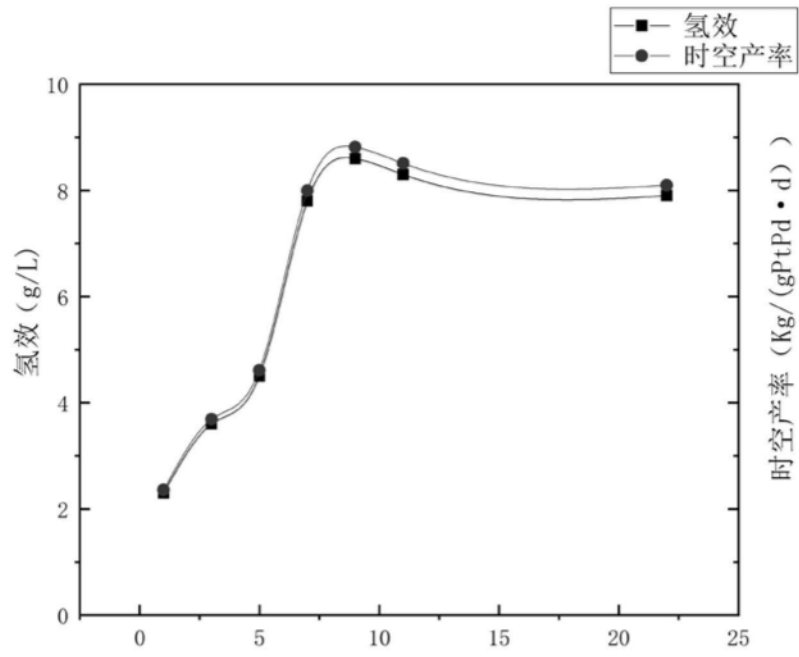


图1

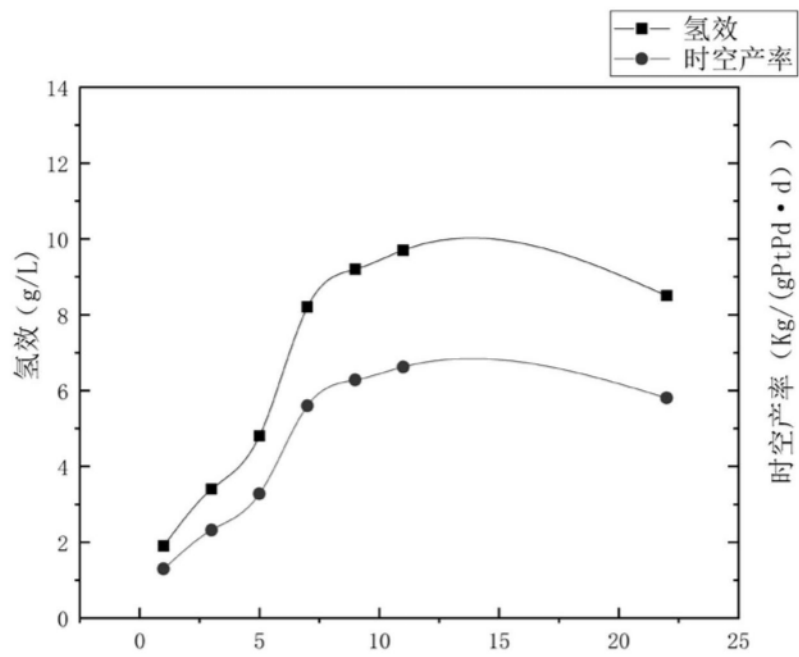


图2

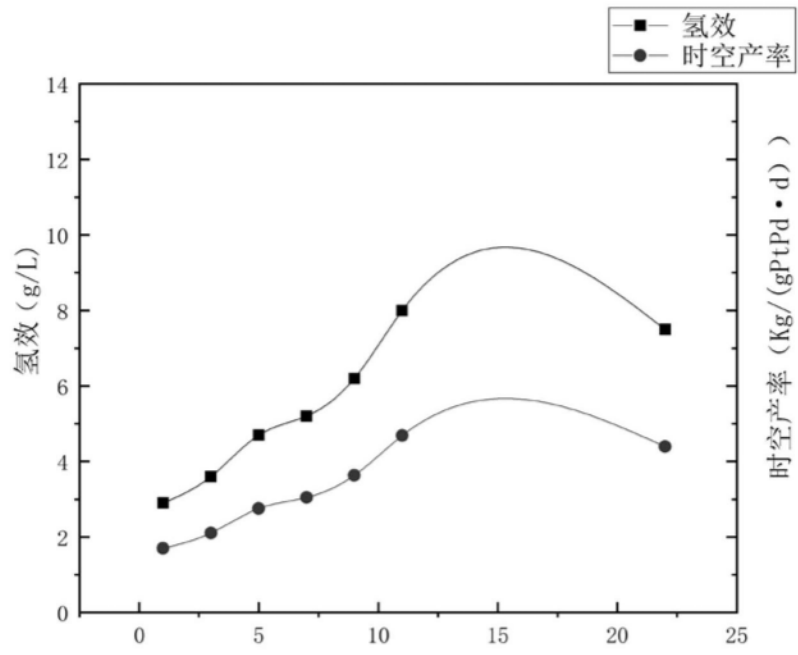


图3

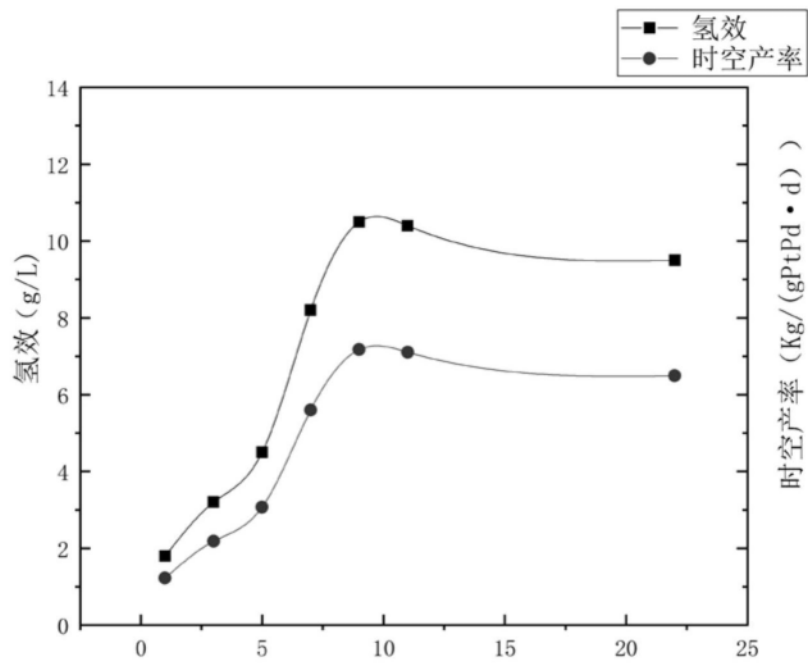


图4

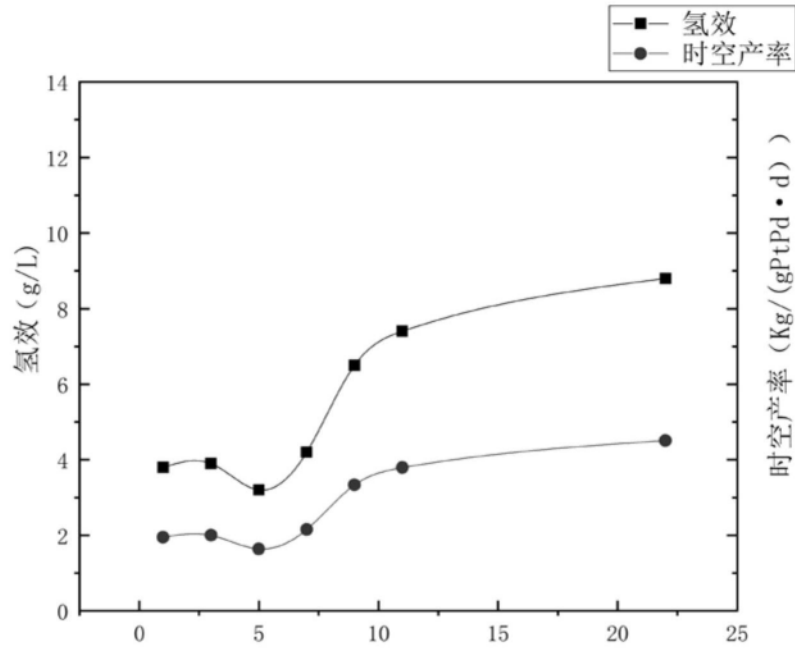


图5

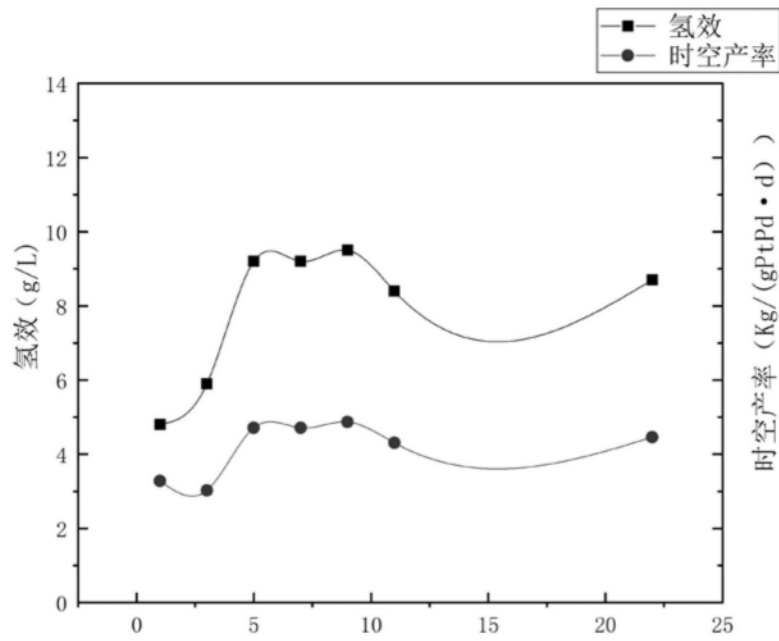


图6

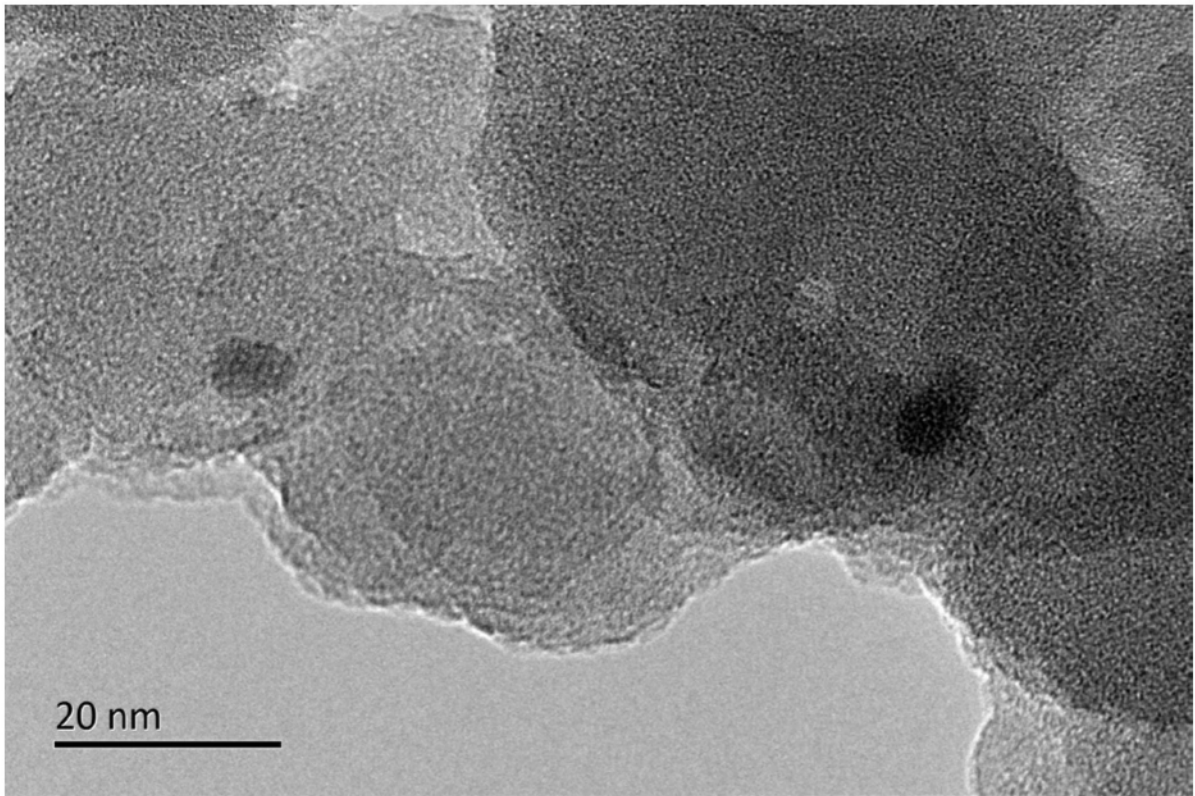


图7

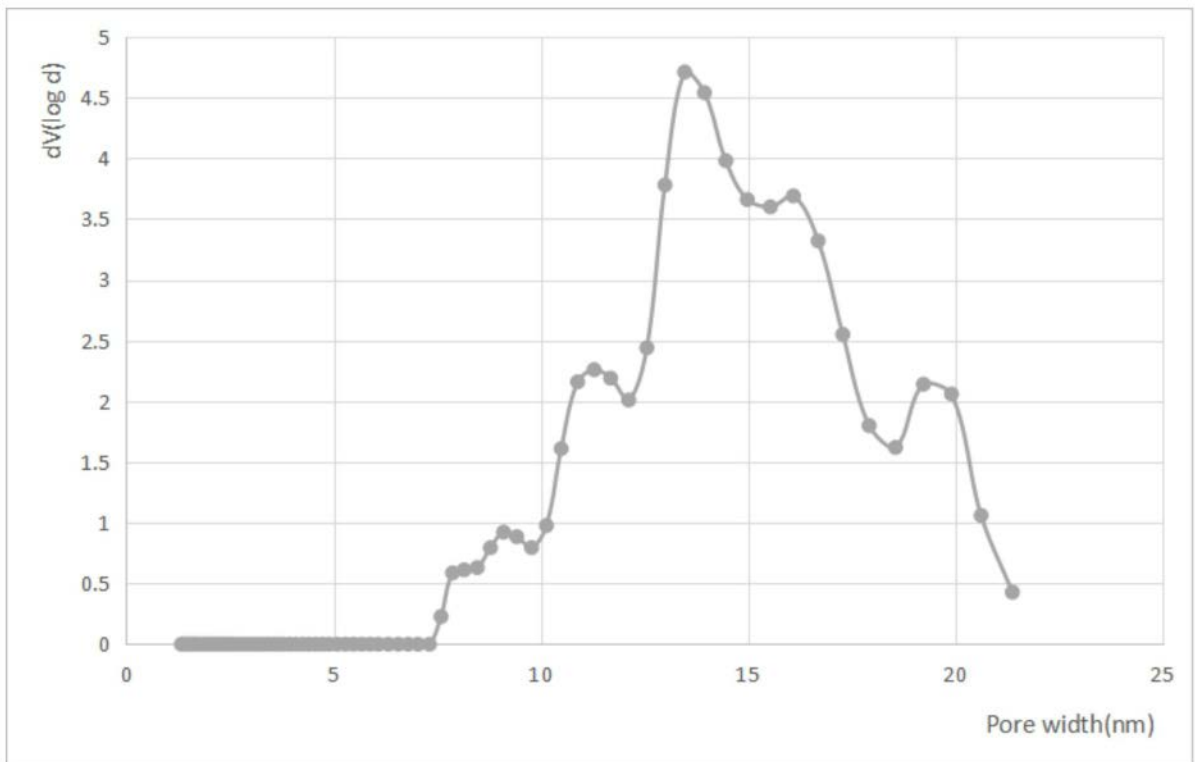


图8