

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2008 年 2 月 21 日 (21.02.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/019582 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/44 (2006.01) *C07C 51/487* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C07C 63/26* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2007/002322
- (22) 国际申请日: 2007 年 8 月 2 日 (02.08.2007)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200610029964.4
2006 年 8 月 11 日 (11.08.2006) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲 6 号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院(SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY, SINOPEC) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 钱斌(QIAN, Bin) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 杨延青(CHANG, Yan-qing) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 陈大伟(CHEN, Dawei) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 杨为民(YANG, Weimin) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 朱小丽(ZHU,

Xiaoli) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 唐泓(TANG, Hong) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 肖忠斌(XIAO, Zhongbin) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。

(74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所(CCPIT PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市阜成门外大街 2 号万通新世界广场 8 层, Beijing 100037 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

(54) Title: SUPPORTED PD/C CATALYST AND THE PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 负载型钯/碳催化剂及其制备方法

(57) Abstract: A supported Pd/C catalyst, wherein the Pd supported to the active carbon carrier is present in the microcrystalline state, and the microcrystallines whose diameters are less than 2.5nm take up more than 80wt% of the total amount of the Pd microcrystallines. The preparation method of the supported Pd/C catalyst, wherein the solution for impregnating or spraying the active carbon carrier contains Pd compound and compound with formula I, wherein n, m or l is independently selected from the integers of 0 and 1~5, and R₁, R₂ or R₃ is independently selected from the group consists of H, CH₃, NH₂, OH and COOH.

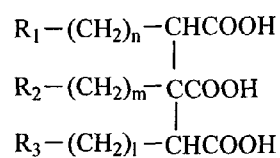
[见续页]

WO 2008/019582 A1



(57) 摘要:

本发明公开了一种负载型钯/碳催化剂，其中负载于载体活性炭的钯以微晶形态存在，并且其中小于 2.5 纳米的微晶占钯微晶总量的 80 重量%以上。本发明还公开了所述催化剂的制备方法，其中用于浸渍或喷洒活性炭载体的溶液含有 Pd 化合物和如下通式 I 的化合物：



I

式中 n、m 或 l 独立地选自 0 和 1~5 的整数；R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、CH₃、NH₂、OH 和 COOH。

负载型钯/碳催化剂及其制备方法

相关申请的交叉参考

本申请要求 2006 年 8 月 11 日提交的 CN200610029964.4 的优先权，通过引用并且为了所有的目的将所述文件整体结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种负载在活性炭上的金属钯催化剂（下文中称为负载型钯/碳催化剂）及其制备方法，特别是涉及一种用于通过选择性加氢反应来精制粗对苯二甲酸的负载型钯/碳催化剂及其制备方法。

背景技术

负载型钯/碳催化剂广泛用于不饱和有机物的选择性加氢。特别地，负载型钯/碳催化剂适用于粗对苯二甲酸的精制，其中粗对苯二甲酸中的某些杂质如对羧基苯甲醛(简称 4-CBA)等通过加氢转变为其它的化合物，随后对苯二甲酸产品可以用结晶的方法来分离提纯。由于钯/碳催化剂通常采用单一的活性组分，已有技术中对它的改进研究主要集中在载体的结构以及金属 Pd 在载体上的分布状况，而这些方面确实对催化剂的性能会产生很大的影响。

由于对苯二甲酸加氢精制反应过程是一个一级反应，反应速度快，反应过程中反应物难以穿透到催化剂颗粒的内部进行反应，这就使得颗粒内部的活性组分不能发挥作用。因此，为了充分利用贵金属，通常钯/碳催化剂做成蛋壳型，即让活性组分贵金属主要负载于载体的表面。

由于加氢反应是在金属 Pd 的表面进行的，因此通常对于金属

Pd 负载量相同的催化剂, 催化剂中金属 Pd 的分散度愈高和/或催化剂中负载的金属 Pd 的微晶含量愈高和/或催化剂的热稳定性越好, 则催化剂的活性就愈高, 使用寿命也愈长。

如果直接将含 Pd 化合物(如氯化钯或氯化钯)溶液负载到活性炭上, 活性炭表面会很快出现很薄的有光泽的金属 Pd 层, 这主要是由于活性炭表面含有如醛基的还原基团和自由电子, 它们极易使 Pd 离子还原成零价的金属 Pd。因此, 如此制得的催化剂具有很低的金属 Pd 分散度。克服该问题的一种方法是在浸渍工序之前将含有 Pd 化合物的浸渍液中的 Pd 离子转变成不溶性的化合物。例如, 在室温下将 Pd 的水溶性化合物水解转化成不溶性的 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 或 $\text{PdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 然后再负载在活性炭上, 随后用甲醛、甲酸钠、葡萄糖、甲酸或氢气等还原剂还原, 这样可防止 Pd 的迁移及晶粒长大。如美国专利 US3,138,560 教导了在浸渍液中加入双氧水来使 Pd 的水溶性化合物水解生成不溶性的化合物, 然后进行浸渍。美国专利 US 4,476,242 则提出用甲醇或吡啶等有机溶剂来配制含 Pd 化合物的浸渍液, 据称这对防止 Pd 的迁移及晶粒长大也非常有效。另外, 有专利报道通过调整 pH 值将氯化钯溶液转变成含钯胶体溶液, 据说可防止活性炭表面的还原基团直接将 Pd 离子还原成零价的金属 Pd。

CN1698952A 公开了在用于制备钯/碳催化剂的浸渍液中添加含氮多元羧酸络合剂。

发明概述

本发明的一个目的是提供了一种新的负载型钯/碳催化剂。该催化剂中的金属 Pd 具有较高的分散度、较高的微晶含量和较好的热稳定性。当用于粗对苯二甲酸的加氢精制时, 该催化剂可以提供高的对羧基苯甲醛(4-CBA)转化率。

本发明的另一个目的是提供一种制备所述负载型钯/碳催化剂的方法。

优选实施方案的详细描述

在第一方面，本发明提供了一种负载型钯/碳催化剂，其中负载于载体活性炭的钯以纳米尺寸的晶体形态存在，并且其中颗粒大小小于 2.5 纳米的微晶占钯微晶总量的 80 重量%以上，优选 85 重量%以上，更优选 88 重量%以上，最优选 90 重量%以上。

在本发明的负载型钯/碳催化剂中，金属 Pd 的重量含量优选在 0.05~5% 的范围内，更优选在 0.2~3.5% 的范围内，基于催化剂的总重量计。

在一个优选的实施方案中，负载的钯富集在载体活性炭的表面层内，以至于在钯/碳催化剂的钯含量为催化剂总重量的 0.50 ± 0.10 重量%的情况下，在载体活性炭表面下 5 纳米深度的层中的金属钯占该层内总原子重量的 30 重量%以上，优选 40 重量%以上，更优选 50 重量%以上；在载体活性炭表面下 300 纳米深度的层中的金属钯占该层内总原子重量的 5 重量%以上，优选 10 重量%以上，更优选 15 重量%以上，最优选 20 重量%以上。

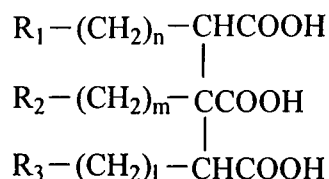
在本发明的负载型钯/碳催化剂中，负载的钯在载体活性炭表面呈高度分散状态，其分散度不小于 5%，优选不小于 10%，更优选不小于 15%，最优选不小于 20%。在 500℃ 下，在鼓泡通过 25℃ 的水的氮气流中焙烧催化剂 10 小时后，负载的钯的平均晶粒大小不大于 10nm，优选不大于 8.0nm，更优选不大于 7.0nm，最优选不大于 6.0 纳米。

在第二方面，本发明提供了一种制备负载型钯/碳催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

a) 首先将活性炭用无机酸水溶液洗涤，然后用水洗涤至中性，

并干燥该洗涤过的活性炭，得活性炭载体；

b) 用含有 Pd 化合物和添加剂的水溶液浸渍或喷洒所述活性炭载体，使 Pd 化合物负载于活性炭载体上得到催化剂前体，其中所述水溶液中添加剂与 Pd 化合物中 Pd 的摩尔比为 0.01 : 1 ~ 2.0 : 1，添加剂选自如下通式 I 表示的化合物：



I

式中 n、m 和 l 独立地选自 0 和 1~5 的整数，并且 R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、CH₃、NH₂、OH 和 COOH；钯溶液的 pH 值调整到 7±3；和

c) 将催化剂前体用还原剂进行还原处理，得负载型钯/碳催化剂。

按照一个优选的实施方案，上述方法还包括在对所述催化剂前体进行还原处理以前，将所述催化剂前体在 0 到 80°C 温度老化 1~50 小时。

对用于本发明的活性炭没有特别的限制。活性炭的一个实例是表面积大于 900m²/g，粒度为 4-8 目的椰壳炭。

用于本发明方法的无机酸水溶液的浓度可以在 0.01~5 摩尔/升的范围内，优选在 0.01~3.0 摩尔/升的范围内。所述无机酸的实例包括但不限于盐酸、硝酸和磷酸。酸洗时间不是关键的，但是优选在 0.5~8 小时的范围内，更优选在 0.5~4 小时的范围内。

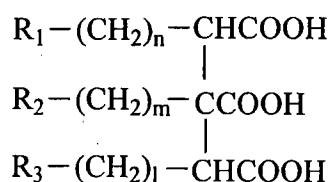
活性炭用所述无机酸水溶液洗涤后，用水洗涤至中性，然后被干燥。干燥通常可以通过在 80~150°C 的温度下干燥 0.5~10 小时，优选 0.5~6 小时来实现。

可用于本发明的 Pd 化合物的实例包括但不限于 Pd 的卤化物、

乙酸钯、硝酸钯、氯钯酸、氯钯酸的碱式盐、钯氨配合物及它们的组合。优选地，Pd 化合物是氯钯酸或乙钯酸。含 Pd 化合物和添加剂的溶液的 pH 值优选在 4~9 的范围内。溶液中以 Pd 计的 Pd 化合物浓度优选在 0.01~20 重量%的范围内，更优选在 0.1~10 重量%的范围内，最优选在 0.2~3.6 重量%的范围内。

Pd 溶液中添加剂的用量可以根据所用的 Pd 化合物以及所用的添加剂而改变，但通常溶液中添加剂与 Pd 化合物中 Pd 的摩尔比在 0.01: 1~2: 1 的范围内都是可行的，并且添加剂与 Pd 化合物中 Pd 的摩尔比优选在 0.05: 1~1.5: 1 的范围内，更优选在 0.1: 1~1.0: 1 的范围内。

可用于本发明的通式 I 化合物的一些实例如下：



I

添加剂 A	$R_1 = R_2 = R_3 = H$	$n=m=l=0$
添加剂 B	$R_1 = R_3 = H; R_2 = NH_2$	$n = 5; m = l = 1$
添加剂 C	$R_1 = CH_3; R_2 = R_3 = H$	$n=4; m=l=0$
添加剂 D	$R_1=R_2=H; R_3=OH$	$n=m=3; l=1$
添加剂 E	$R_1=R_3=H; R_2=COOH$	$n=m=l=0$
添加剂 F	$R_1=R_3=H; R_2=OH$	$n=m=l=0$

用于还原所述催化剂前体的还原剂的实例包括但不限于：甲酸、甲酸钠、甲醛、水合肼、葡萄糖、氢气和它们的组合。优选地，还原剂是甲酸钠或水合肼。还原剂的用量取决于活性组分 Pd 的量，一般为还原反应理论所需量的 1~10 倍，最好为 2~5 倍。所述催

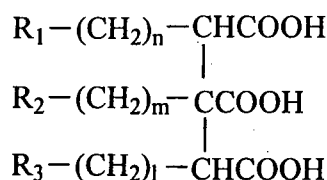
化剂前体的还原处理可以按照本领域技术人员公知的程序和条件进行。例如，还原处理可以在 0~200℃，优选 20~120℃ 的温度下进行 0.5~24 小时，优选 1~10 小时，更优选 1~4 小时。

按照一个优选的实施方案，本发明的制备负载型钯/碳催化剂的方法包括以下步骤：

1) 用酸的水溶液洗涤颗粒状或成型的活性炭载体 0.5~8 小时，所述酸水溶液的酸浓度为 0.01~3.0 摩尔/升，酸是选自盐酸、硝酸和磷酸中的一种；

2) 将酸洗过的活性炭载体用水洗涤至中性，然后在 80~150℃ 条件下干燥 0.5~10 小时，给出处理过的活性炭载体；

3) 用含有水溶性 Pd 化合物以及一种下式 I 的添加剂的水溶液浸渍或喷洒所述处理过的活性炭载体，使 Pd 化合物负载于所述处理过的活性炭载体上，得到催化剂前体，所述水溶液中 Pd 化合物的含量以 Pd 计为 0.1~10 重量%，所述添加剂与 Pd 的摩尔比在 0.05:1~1.5:1 的范围内，所述水溶液的 pH 值调整到 7±3，



I

其中 n、m 和 l 独立地为 0 或 1~5 中的任一整数；并且 R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 OH、H、CH₃、NH₂ 和 COOH；

4) 将得自步骤 3) 的催化剂前体在 0 到 80℃ 温度老化 1~50 小时；和

5) 将老化后的催化剂前体用还原剂进行还原处理，使 Pd 化合物中的 Pd 离子还原为金属 Pd，得到催化剂产品。

与现有技术相比，本发明的优点在于制得的催化剂具有较高的金属 Pd 分散度和较高的微晶含量，并且催化剂具有高的活性和长

的使用寿命。

具体实施方式

下面以实施例来说明本发明，但并非限制发明范围。

在实施例中，采用了如下测试方法：

(1) 金属钯的分散度：

金属钯的分散度使用化学吸附仪，采用氢氧滴定法测定。分散度按下面的公式计算：

$$\text{分散度} = ((2 \times V_{\text{吸}} \times M_{\text{Pd}}) / (3 \times 22400 \times W_{\text{样}} \times C_{\text{Pd}})) \times 100 \%$$

其中：V_吸 表示样品的氢吸附量，

M_{Pd} 表示钯的原子量，

W_样 表示样品的重量，和

C_{Pd} 表示样品中钯的含量。

(2) 微晶含量：

在本发明中使用的术语“微晶含量”是指粒径小于 2.5 纳米的晶体的含量。

通过 X-荧光光谱仪测定催化剂中钯的含量，用 X-射线衍射仪 (XRD) 测得金属钯晶粒的粒径，然后通过下式计算微晶含量：

$$\begin{aligned} &\text{微晶含量} = \\ &(\text{粒径小于 2.5 纳米的金属钯晶粒重量} / \text{金属钯总重量}) \times 100 \% \end{aligned}$$

(3) 热稳定性：

通过 X-射线衍射仪 (XRD) 测定钯/碳催化剂的钯晶粒的平均粒径。然后将该催化剂在 500°C，在鼓泡通过 25°C 水的氮气流中焙

烧 10 小时后,再通过 X-射线衍射仪(XRD)测定钯晶粒的平均粒径。焙烧后钯晶粒的平均粒径和焙烧前后钯晶粒的平均粒径的变化指示了催化剂的热稳定性。焙烧后钯晶粒的平均粒径越小,说明催化剂的热稳定性越好。同时,焙烧前后钯晶粒的平均粒径的变化越小,说明催化剂的热稳定性越好。

(4) 催化剂表面下不同深度的层中钯的含量:

对催化剂表面进行氩刻蚀。刻蚀一定深度后,用光电子能谱 XPS 和俄歇光谱 AES 测定刻蚀后暴露出的表面层中钯的含量,即可得催化剂表面下不同深度的层中钯的含量。

【实施例 1】

将 100 克通过 4 目筛但保留在 8 目筛上的、比表面 1100 米²/克的椰壳活性炭用 200ml 0.4 摩尔/升的硝酸水溶液洗涤 2 小时。除去酸溶液后,将所述活性炭用去离子水洗至中性,然后于 120℃下干燥 6 小时。

取含钯 16 重量%的氯钯酸水溶液 3.2 克,加去离子水至 40 毫升,再在其中加入 2.16 克 10 重量%的添加剂 A 水溶液,并加入去离子水至溶液体积为 60 毫升。加入 3% NaOH 水溶液,以将含钯溶液的 pH 值调整到约 7。所述含 Pd 溶液稳定 180 分钟后,将上述经处理的活性炭用该含 Pd 溶液浸渍 3 小时,得到催化剂前体。将催化剂前体在室温老化 24 小时,然后在由 20 克 5 重量%的水合肼水溶液和 200 克纯水配制成的还原液中在 20℃下浸渍 3 小时。过滤除去液体后,用纯水将固体物洗涤至中性,并干燥,得到催化剂产品。

【实施例 2~24】

选用不同的 Pd 化合物以及不同的添加剂来配制含 Pd 溶液,其余同实施例 1。具体的 Pd 化合物、含 Pd 溶液中 Pd 化合物的含量(以 Pd 计)、具体的添加剂以及添加剂与 Pd 的摩尔比见表 1 所列。

【实施例 25~30】

按照实施例 1 的程序，但是选用不同的添加剂来配制含 Pd 溶液（具体使用的添加剂见表 1），并且将含 Pd 溶液喷洒在活性炭上以得到催化剂前体，另外采用如表 2 中所示的无机酸、无机酸浓度、酸洗时间、干燥时间、温度、含添加剂和 Pd 化合物的溶液的 pH 值、还原剂、还原处理温度和还原处理时间。

【比较例】

配制含 Pd 溶液时不加添加剂，其余同实施例 1。

对各实施例和比较例制得的催化剂进行分散度、微晶含量、热稳定性和催化剂表面下不同深度的层中钯含量的测定，并在如下评价条件下评价所述催化剂，结果见表 3 和表 4。

催化剂的评价条件：

催化剂的用量： 2.0 克

粗对苯二甲酸量： 30.0 克

4-CBA 量： 1.0 克

反应压力： 70 Kg

氢气分压： 5.0 Kg

反应时间： 1.0 小时

反应温度： 270℃

$$\text{4-CBA 转化率} = \frac{\text{加入4-CBA量} - \text{剩余4-CBA量}}{\text{加入4-CBA量}} \times 100\%$$

表 1

实施例	Pd 化合物	添加剂	Pd 的投料量/活性炭 (重量%)	添加剂/Pd(摩尔比)
实施例 1	氯钯酸	添加剂 A	0.51	0.20
实施例 2	氯钯酸	添加剂 A	0.51	0.30
实施例 3	氯钯酸	添加剂 A	0.22	0.60
实施例 4	乙酸钯	添加剂 A	0.08	1.50
实施例 5	氯钯酸	添加剂 B	0.51	0.20
实施例 6	氯钯酸	添加剂 B	0.62	0.40
实施例 7	氯钯酸	添加剂 B	0.51	0.60
实施例 8	乙酸钯	添加剂 B	3.55	0.80
实施例 9	氯钯酸	添加剂 C	0.51	0.20
实施例 10	氯钯酸	添加剂 C	0.51	0.40
实施例 11	氯钯酸	添加剂 C	0.51	0.60
实施例 12	乙酸钯	添加剂 C	0.15	1.00
实施例 13	氯钯酸	添加剂 D	0.51	0.20
实施例 14	氯钯酸	添加剂 D	0.41	0.40
实施例 15	氯钯酸	添加剂 D	0.51	0.60
实施例 16	乙酸钯	添加剂 D	0.51	0.80
实施例 17	氯钯酸	添加剂 E	0.51	0.20
实施例 18	氯钯酸	添加剂 E	1.00	0.40
实施例 19	氯钯酸	添加剂 E	0.51	0.60
实施例 20	乙酸钯	添加剂 E	0.51	0.80
实施例 21	氯钯酸	添加剂 F	4.50	0.05
实施例 22	氯钯酸	添加剂 F	0.51	0.40
实施例 23	氯钯酸	添加剂 F	0.51	0.60
实施例 24	乙酸钯	添加剂 F	0.51	0.80
实施例 25	氯钯酸	添加剂 A	0.51	0.20
实施例 26	氯钯酸	添加剂 B	0.51	0.40
实施例 27	氯钯酸	添加剂 C	0.51	0.60
实施例 28	氯钯酸	添加剂 D	0.51	0.80
实施例 29	氯钯酸	添加剂 E	0.51	0.50
实施例 30	氯钯酸	添加剂 F	0.51	0.50
比较例	氯钯酸	/	0.51	/

表 2

实施例编号	25	26	27	28	29	30
条件						
无机酸种类	盐酸	硝酸	磷酸	硝酸	硝酸	硝酸
无机酸浓度(摩尔/升)	0.4	0.1	3	0.4	0.01	0.4
酸洗时间(小时)	4	8	0.5	4	4	4
干燥温度(°C)	150	120	120	80	120	120
干燥时间(小时)	1	6	6	10	6	6
含添加剂和 Pd 化合物的溶液的 pH 值	9	7	6	7	4	10
还原剂种类	甲醛	甲醛	甲酸钠	氢气	葡萄糖	水合肼
还原处理温度(°C)	50	80	120	200	120	80
还原处理时间(小时)	3	3	2	1	24	3

表 3

实施例	催化剂中 Pd 含量(重量%)	分散 度 (%)	微晶含量 (%)	平均晶粒 大小(nm)	500℃焙烧 后 平均晶粒大 小(nm)	焙烧前后粒 径变化 %	4-CBA 转化率 (%)
实施例 1	0.50	20	90	3.5	5.9	69	99.5
实施例 2	0.50	23	91	3.6	6.0	67	99.7
实施例 3	0.20	29	90	3.4	5.3	56	89.2
实施例 4	0.08	21	92	2.7	5.3	96	--
实施例 5	0.50	20	90	3.5	5.9	69	99.4
实施例 6	0.60	26	90	3.6	6.0	67	99.8
实施例 7	0.50	28	93	3.8	5.8	53	99.5
实施例 8	3.50	20	92	3.3	5.9	79	99.6
实施例 9	0.50	20	91	2.9	5.7	97	99.6
实施例 10	0.50	22	92	3.8	5.6	47	99.8
实施例 11	0.49	25	90	3.6	5.8	61	99.7
实施例 12	0.15	28	91	3.0	5.7	90	--
实施例 13	0.50	20	90	3.6	5.9	64	99.5
实施例 14	0.40	21	92	3.3	5.6	70	99.5
实施例 15	0.50	26	91	3.4	5.8	71	99.8
实施例 16	0.49	25	90	3.2	5.9	84	99.9
实施例 17	0.50	30	94	3.6	6.0	67	99.7
实施例 18	0.98	27	90	3.7	5.9	59	100
实施例 19	0.50	27	91	3.4	5.8	71	99.7
实施例 20	0.50	28	91	3.5	5.7	63	99.8
实施例 21	4.48	27	90	3.7	6.0	62	100
实施例 22	0.50	28	92	3.6	5.9	64	99.7
实施例 23	0.50	30	90	3.8	5.9	55	99.9
实施例 24	0.50	28	91	3.3	5.9	79	99.7
实施例 25	0.50	20	91	3.3	6.0	82	99.6
实施例 26	0.50	20	90	3.5	5.9	69	99.7
实施例 27	0.50	22	90	3.4	6.0	76	99.8
实施例 28	0.49	26	91	3.7	5.9	59	99.9
实施例 29	0.50	27	90	3.8	6.0	58	99.8
实施例 30	0.50	28	92	3.0	5.7	90	99.6
比较例	0.50	4	52	4.6	11.1	141	66.2

表 4

实施例	催化剂中 Pd 含量(重量%)	催化剂表面下 5nm 深 度的层中的钯含量 (重量%)	催化剂表面下 300nm 深 度的层中的钯含量 (重量%)
实施例 1	0.50	50.2	22.3
实施例 2	0.50	51.2	23.7
实施例 3	0.20	43.1	11.8
实施例 4	0.08	30.1	5.9
实施例 5	0.50	52.6	20.4
实施例 6	0.60	57.8	28.0
实施例 7	0.50	60.1	23.5
实施例 8	3.50	63.4	29.3
实施例 9	0.50	54.3	24.2
实施例 10	0.50	51.4	23.6
实施例 11	0.49	50.3	23.2
实施例 12	0.15	40.6	11.3
实施例 13	0.50	52.3	23.7
实施例 14	0.40	50.4	20.5
实施例 15	0.50	52.9	24.9
实施例 16	0.49	50.4	23.1
实施例 17	0.50	56.3	23.0
实施例 18	0.98	70.1	30.3
实施例 19	0.50	57.8	23.6
实施例 20	0.50	53.5	23.8
实施例 21	4.48	83.2	40.2
实施例 22	0.50	56.1	21.2
实施例 23	0.50	50.6	24.7
实施例 24	0.50	53.4	25.3
实施例 25	0.50	54.5	23.0
实施例 26	0.50	55.6	27.4
实施例 27	0.50	56.4	23.7
实施例 28	0.49	53.3	23.9
实施例 29	0.50	50.1	20.1
实施例 30	0.50	56.5	24.7
比较例	0.50	30.6	12.5

本申请说明书中提到的专利、专利申请、非专利文献和测试方法通过引用结合在本文。

虽然参考示例性实施方案描述了本发明,但本领域技术人员将理解,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以做出各种改变和修改。因此,本发明不限于作为实施本发明的最佳方式公开的特定实施方案,而是包括落入所附权利要求书范围内的所有实施方案。

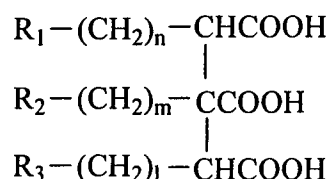
权 利 要 求

1. 一种负载型钯/碳催化剂，其中负载于载体活性炭的钯以微晶形态存在，并且其中小于 2.5 纳米的微晶占钯微晶总量的 80 重量%以上。
2. 权利要求 1 所述的负载型钯/碳催化剂，其中负载的钯富集在载体活性炭的表面层内，以至于在钯/碳催化剂的钯含量为催化剂总重量的 0.50 ± 0.10 重量%的情况下，在载体活性炭表面下 5 纳米深度的层中的金属钯占该层内总原子重量的 30 重量%以上；在载体活性炭表面下 300 纳米深度的层中的金属钯占该层内总原子重量的 5 重量%以上。
3. 权利要求 2 所述的负载型钯/碳催化剂，其中在钯/碳催化剂的钯含量为催化剂总重量的 0.50 ± 0.10 重量%的情况下，在载体活性炭表面下 5 纳米深度的层中的金属钯占该层内总原子重量的 40 重量%以上；在载体活性炭表面下 300 纳米深度的层中的金属钯占该层内总原子重量的 10 重量%以上。
4. 权利要求 1-3 中任一项所述的负载型钯/碳催化剂，其中负载的钯在载体活性炭表面呈高度分散状态，其分散度不小于 5%。
5. 权利要求 4 所述的负载型钯/碳催化剂，其中负载的钯的分散度不小于 10%。
6. 权利要求 1-5 中任一项所述的负载型钯/碳催化剂，其中将所述催化剂在 500℃、在鼓泡通过 25℃ 水的氮气流中焙烧 10 小时后，负载的钯的平均晶粒大小不大于 6.0 纳米。
7. 权利要求 1-6 中任一项所述的负载型钯/碳催化剂，其中所述催化剂含有 0.05~5 重量%的金属 Pd，基于催化剂的总重量计。
8. 权利要求 7 所述的负载型钯/碳催化剂，其中所述催化剂含有 0.2~3.5 重量%的金属 Pd，基于催化剂的总重量计。

9. 制备权利要求 1 所述的负载型钯/碳催化剂的方法, 包括以下步骤:

a) 首先将活性炭用无机酸水溶液洗涤, 然后用水洗涤至中性, 并干燥该洗涤过的活性炭, 得活性炭载体;

b) 用含有 Pd 化合物和添加剂的水溶液浸渍或喷洒所述活性炭载体, 使 Pd 化合物负载于活性炭载体上得到催化剂前体, 其中所述水溶液中添加剂与 Pd 化合物中 Pd 的摩尔比为 0.01 : 1 ~ 2.0 : 1, 添加剂选自如下通式 I 表示的化合物:



I

式中 n、m 和 l 独立地选自 0 和 1 ~ 5 的整数, 并且 R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、CH₃、NH₂、OH 和 COOH; 钯溶液的 pH 值调整到 7±3; 和

c) 将催化剂前体用还原剂进行还原处理, 得负载型钯/碳催化剂。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述无机酸是选自盐酸、硝酸和磷酸中的至少一种; 酸洗时间为 0.5 ~ 8 小时; 无机酸溶液的酸浓度为 0.01 ~ 5.0 摩尔/升; 干燥在 80 ~ 150℃ 的温度下进行 0.5 ~ 10 小时。

11. 权利要求 9 或 10 的方法, 其中 Pd 化合物选自 Pd 的卤化物、乙酸钯、硝酸钯、氯钯酸、氯钯酸的碱式盐、钯氨配合物及它们的组合; 所述含 Pd 溶液中 Pd 的重量百分比浓度为 0.01 ~ 20%; 溶液中添加剂与 Pd 化合物中 Pd 的摩尔比为 0.01 : 1 ~ 2.0 : 1。

12. 权利要求 11 的方法, 其中 Pd 化合物是氯钯酸或乙酸钯; 含 Pd 化合物和添加剂的溶液的 pH 值为 4 ~ 9; 溶液中 Pd 的重量百分比浓度为 0.1 ~ 10%; 和溶液中添加剂与 Pd 化合物中 Pd 的摩尔

比为 0.05 : 1 ~ 1.5 : 1。

13. 权利要求 9 - 12 中任一项的方法, 其还包括将催化剂前体在还原处理前先在 0 到 80°C 温度老化 1 ~ 50 小时。

14. 权利要求 9 - 13 中任一项的方法, 其中还原剂选自甲酸、甲酸钠、甲醛、水合肼、葡萄糖、氢气和它们的组合; 并且还原处理在 0 ~ 200°C 的温度下进行 0.5 ~ 24 小时。

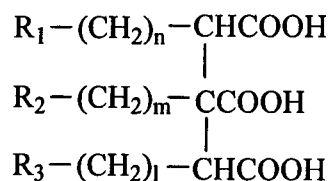
15. 权利要求 14 的方法, 其中催化剂前体在还原处理前先在 0 到 80°C 温度老化 1 ~ 24 小时; 还原剂是甲酸钠或水合肼; 并且还原处理在 20 ~ 120°C 的温度下进行 1 ~ 10 小时。

16. 一种制备权利要求 1 所述的负载型钯/碳催化剂的方法, 包括以下步骤:

1) 用酸的水溶液洗涤颗粒状或成型的活性炭载体 0.5 ~ 8 小时, 所述酸水溶液的酸浓度为 0.01 ~ 3.0 摩尔/升, 酸是选自盐酸、硝酸和磷酸中的一种;

2) 将酸洗过的活性炭载体用水洗涤至中性, 然后在 80 ~ 150°C 条件下干燥 0.5 ~ 10 小时, 给出处理过的活性炭载体;

3) 用含有水溶性 Pd 化合物以及一种下式 I 的添加剂的水溶液浸渍或喷洒所述处理过的活性炭载体, 使 Pd 化合物负载于所述处理过的活性炭载体上, 得到催化剂前体, 所述水溶液中 Pd 化合物的含量以 Pd 计为 0.1 ~ 10 重量%, 所述添加剂与 Pd 的摩尔比在 0.05 : 1 ~ 1.5 : 1 的范围内, 所述水溶液的 pH 值调整到 7±3,



I

其中 n、m 和 l 独立地为 0 或 1 ~ 5 中的任一整数; 并且 R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 OH、H、CH₃、NH₂ 和 COOH;

4) 将得自步骤 3) 的催化剂前体在 0 到 80°C 温度老化 1 ~ 50 小时；和

5) 将老化后的催化剂前体用还原剂进行还原处理，使 Pd 化合物中的 Pd 离子还原为金属 Pd，得到催化剂产品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See Extra Sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC B01J23 B01J21 B01J37 C07C63

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI,CNPAT,WPI,PAJ,EPODOC(palladium, Pd, carbon, catalyst, hydrogenerat+, crystal, crystalloid)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN1927456A(CHINA PETRO-CHEM COR, et al)14 Mar. 2007 (14.03.2007) claims 1-8, table 2	1-16
X	CN1698952A(SINOPEC SHANGHAI PETROCHEMICAL CO LTD) 23 Nov. 2005 (23.11.2005) claims 1-6, tables 1,2	1-16
X	CN1457922A(SINOPEC SHANGHAI PETROCHEMICAL CO LTD) 26 Nov. 2003 (26.11.2003) claims 1-4, table 1	1-8
X	CN1709571A(CHINA PETRO-CHEM COR) 21 Dec. 2005 (21.12.2005) claims 1-10, tables 2,3	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 Sep. 2007(10.09.2007)

Date of mailing of the international search report
11 Oct. 2007 (11.10.2007)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
MA, Yu
Telephone No. (86-10)62084797

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002322

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01J23/44(2006.01)i

B01J37/02 (2006.01)i

C07C51/487(2006.01)n

C07C63/26(2006.01)n

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1698953A(SINOPEC SHANGHAI PETROCHEMICAL CO LTD) 23 Nov. 2005 (23.11.2005) the whole document	1-16
A	CN1663679A(RES INST NANJING CHEM IND GROUP) 7 Sep. 2005 (07.09.2005) the whole document	1-16
A	US4933492A(Amoco Corporation) 12 Jun. 1990 (12.06.1990) the whole document	1-16
A	US4476242A(Standard Oil Company) 9 Oct. 1984 (09.10.1984) the whole document	1-16
A	JP2001269577A(NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 2 Oct. 2001 (02.10.2001) the whole document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002322

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1927456A	14.03.2007	none	
CN1698952A	23.11.2005	none	
CN1457922A	26.11.2003	CN1213803C	10.08.2005
CN1709571A	21.12.2005	none	
CN1698953A	23.11.2005	none	
CN1663679A	07.09.2005	US2006154810A	13.07.2006
US4933492A	12.06.1990	EP0445446A	11.09.1991
		EP0445446B1	19.01.1994
		EP19900302349	06.03.1990
		AU5075990A	12.09.1991
		AU618882B	09.01.1992
		ES2048427T	16.03.1994
		CA2011269A	01.09.1991
		JP3284644A	16.12.1991
		DE69006208E	03.03.1994
		JP2879925B2	05.04.1999
		KR0149502B	15.10.1998
US4476242A	09.10.1984	US4791226A	13.12.1998
JP2001269577A	02.10.2001	none	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2007/002322

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC B01J23 B01J21 B01J37 C07C63

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI,CNPAT,WPI,PAJ,EPODOC(钯, 碳, 催化剂, 加氢, 晶体, 微晶, 晶粒,
palladium, Pd, carbon, catalyst, hydrogenat+, crystal, crystalloid)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN1927456A(中国石油化工股份有限公司等)14.3 月 2007 (14.03.2007) 权利要求 1-8, 表 2	1-16
X	CN1698952A(中国石化上海石油化工股份有限公司)23.11 月 2005 (23.11.2005) 权利要求 1-6, 表 1,2	1-16
X	CN1457922A(中国石化上海石油化工股份有限公司)26.11 月 2003 (26.11.2003) 权利要求 1-4, 表 1	1-8
X	CN1709571A(中国石油化工股份有限公司)21.12 月 2005 (21.12.2005) 权利要求 1-10, 表 2,3	1-16
A	CN1698953A(中国石化上海石油化工股份有限公司)23.11 月 2005 (23.11.2005) 全文	1-16

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇
引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引
用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了
理解发明之理论或原理的在后文件“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的
发明不是新颖的或不具有创造性“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件
结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,
要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

10.9 月 2007 (10.09.2007)

国际检索报告邮寄日期

11.10 月 2007 (11.10.2007)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

马玉

电话号码: (86-10) 62084797

主题的分类:

B01J23/44(2006.01)i

B01J37/02 (2006.01)i

C07C51/487(2006.01)n

C07C63/26(2006.01)n

[illegible]

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002322

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1927456A	14.03.2007	无	
CN1698952A	23.11.2005	无	
CN1457922A	26.11.2003	CN1213803C	10.08.2005
CN1709571A	21.12.2005	无	
CN1698953A	23.11.2005	无	
CN1663679A	07.09.2005	US2006154810A	13.07.2006
US4933492A	12.06.1990	EP0445446A	11.09.1991
		EP0445446B1	19.01.1994
		EP19900302349	06.03.1990
		AU5075990A	12.09.1991
		AU618882B	09.01.1992
		ES2048427T	16.03.1994
		CA2011269A	01.09.1991
		JP3284644A	16.12.1991
		DE69006208E	03.03.1994
		JP2879925B2	05.04.1999
		KR0149502B	15.10.1998
US4476242A	09.10.1984	US4791226A	13.12.1998
JP2001269577A	02.10.2001	无	