

(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
2017年8月3日 (03.08.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/128946 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/74 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C01B 15/023* (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/070717
- (22) 国际申请日: 2017年1月10日 (10.01.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610057332.2 2016年1月27日 (27.01.2016) CN
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 王树东 (WANG, Shudong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 李晓彤 (LI, Xiaotong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号,

Liaoning 116023 (CN)。 苏宏久 (SU, Hongjiu); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 陈海军 (CHEN, Haijun); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 杨晓野 (YANG, Xiaoye); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 李大卫 (LI, Dawei); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

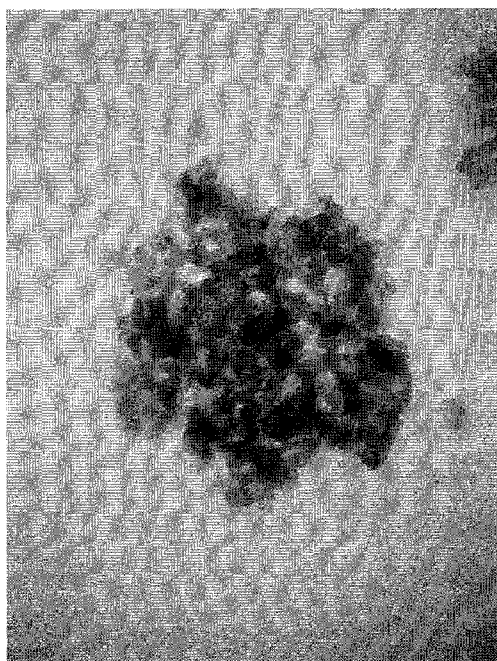
(74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号, Liaoning 110004 (CN)。

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[见续页]

(54) Title: HIGHLY-DISPERSED PARTICULATE CATALYST FOR USE IN HYDROGEN PEROXIDE SYNTHESIS, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于双氧水合成的高分散颗粒催化剂及其制备方法和应用



6-2.tif
3:02:27 P 11-20-14
TEM Mode: imaging
20mm
HV=120.0kV
Direct Mag: 400000x
AMT Camera System

图1

(57) Abstract: A highly-dispersed particulate catalyst for use in hydrogen peroxide synthesis, as well as a preparation method therefor and an application thereof. The catalyst comprises a main active component formed by one or a combination of both from among precious metals Pd and Pt, which is supported by an AIPO series, a SAPO series composite carrier or a composite carrier of silicate zincate molecular sieve, phosphate and oxide. The catalyst carrier has a composite micropore-mesopore multi-level porous structure. The composite carrier can be easily modified, or adjusted for pH value, which helps to further improve performance of the catalyst.

(57) 摘要: 一种用于双氧水合成的高分散颗粒催化剂及其制备方法和应用。该催化剂以贵金属 Pd、Pt 中的一种或者两种组合为主要活性组分, 担载于 AIPO 系列、SAPO 系列及硅锌酸盐分子筛, 磷酸盐和氧化物的复合载体上制成催化剂。催化剂载体具有微孔-介孔复合的多级孔结构, 复合载体易于改性, 调节酸碱性, 有助于进一步提高催化剂的性能。

WO 2017/128946 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)。

- (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, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种用于双氧水合成的高分散颗粒催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于石油化工领域，具体涉及一种蒽醌加氢整体催化剂及其制备方法。

背景技术

5 双氧水是一种优良的化工产品，由于它在使用后只产生水和氧气，不造成二次污染，因此被称为“绿色化工产品”。可作为氧化剂、漂白剂、消毒剂、脱氧剂等，广泛应用于造纸、化工、环保、电子、航天等行业。近年来，在新型的绿色化工领域中，如：己内酰胺，环己酮，对苯二酚，环氧丙烷等产品生产过程均以双氧水作为氧化剂，进一步开拓了双氧水新的应用领域。截至 2014 年底，国内双氧水生产企业共有 50
10 余家，装置 80 余套，总产能已近 1000 万吨(按 27.5%折算)。2015 年，国内双氧水产能将达到 1100 万~1200 万吨，其中 50%多用于配套下游。

生产双氧水的方法主要有：电解法、蒽醌法、空气阴极法、氢氧直接化合法以及真空富集法等，其中蒽醌法是应用最为广泛的方法。蒽醌法生产双氧水的过程如下：首先是工作液中的蒽醌在催化剂存在的情况下，和氢气进行加氢催化反应生成蒽氢醌。
15 其次是氧化步骤，主要是蒽氢醌和氧气、空气或者含有氧气的混合气体发生氧化反应生成双氧水和蒽醌，最后通过水萃取分离双氧水得到双氧水水溶液和工作液，其中的工作液可以返回到上述的加氢催化反应步骤，从而形成一个完整的循环过程。目前，生产过程中最常用的工作载体为 2-乙基蒽醌，但由于其在工作溶剂中溶解度低，限制了其作为工作载体时加氢过程氢效，不利于生产高浓度双氧水。2-戊基蒽醌因溶
20 解度高，能够显著提高双氧水产率，成为了 2-乙基蒽醌的良好替代品。但是由于 2-戊基蒽醌的成本较高，目前未在国内得到广泛应用。

目前蒽醌法制备双氧水工业生产装置主要采用滴流床和浆态床反应器。Santacesaria (Chem. Eng. Sci. 1999, 54, 2799-2809) 等人的研究指出蒽醌加氢反应为传质扩散控制的反应，控制步骤在于 H_2 从气相传递到液体工作液中的速率与
25 液相中的 H_2 传递到固体催化剂表面的传递速率。滴流床在平推流下操作，催化剂表面液层很薄，其总液层阻力较其它类型的三相反应器小，可获得较高转化率，且并流操作不存在液泛问题。此外滴流床中催化剂机械磨损小，催化剂消耗量少。因而使用颗粒催化剂的滴流床反应器适用于蒽醌加氢反应。目前国内大部的双氧水企业采用的是黎明化工研究院的技术，选用滴流床反应器进行生产。该工艺中使用的蒽醌加氢催
30 化剂主要为 Pd/Al_2O_3 催化剂，金属 Pd 负载量为 0.3%-0.6%之间，催化剂时空产率为 $3.0-3.6 g_{H_2O_2}/(g_{Cat} \cdot d)$ (100%)，生产能力偏低。此外，由于 Pd/Al_2O_3 催化剂的选择性较差，反应过程中会产生大量副产物，降低了蒽氢醌的产率，同时使得蒽醌原料的循环回收率下降，因而实际生产过程中一般控制氢效范围在 7.0-7.5g/L 之间，所得双氧水的质量分数大部分控制在 27.5%。但是，工业生产中所需要的双氧水浓度一
35 般为 50%，目前生产的双氧水需要经过蒸发、精馏等过程提浓后才能使用，增加了能耗和设备成本。

浆态床则是双氧水工业生产中发展迅速和应用广泛的一种反应器形式。专利 US 20030165422 中指出浆态床反应器适用于蒽醌加氢反应。该床型是以非常小的 (5-200 μm) 固体催化剂悬浮于液体介质中，通入气体并使其分散于液体中发生反应，
40 其结构简单，传热、传质性能优良。浆态床反应器中采用的催化剂颗粒小，气液固三相的相界面积大(可以高达 $3280-16400 m^2/m^3$)，因此比滴流床的催化剂颗粒的反应、传质快，提高了催化剂的利用率；其次，浆态床中催化剂在床内混合激烈，颗粒在全床内的温度和浓度分布均一，床层核内壁换热面积的传热系数比较高，全床的热容量比较大，稳定性高。因此，单位体积设备的浆态床生产强度要高于滴流床，双氧水产

品质量分数可以达到 40%；此外浆态床装置一次性投入的催化剂含量相对少，而采用陆续补加，消耗低，运行费用低。因而浆态床反应器适用于生产高浓度双氧水的蒽醌加氢反应。但适用于浆态床反应器生产高浓度双氧水的催化剂鲜有报道。

近年来，微孔沸石分子筛由于其具有可调变的酸性、高热稳定性和水热稳定性使其在炼油和石油化工过程以及环保和汽车尾气处理等领域有着广泛的应用，但因其孔径较小（一般小于 2nm）限制了其应用。与此同时具有高反应活性和传质特性的多级孔材料应用于催化剂领域的研究得到了广泛的关注。肖丰收等人（J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 15346-15349）提出在多级孔结构的载体中，微孔孔道有利于提高活性金属的分散度，同时有利于氢原子溢流，从而提高催化剂的加氢活性，减少贵金属的用量；介孔孔道为反应物分子和产物分子提供扩散通道，有利于其在载体孔内的传质，有效避免了副产物大量生成，进而提高催化剂的选择性。对于蒽醌加氢反应，分子筛的强酸性和微孔有利于氢原子溢流，加强了 H_2 解离，有助于提高蒽醌加氢反应的单程活性和产物中双氧水的浓度，同时还可降低贵金属使用量，降低投资；由于蒽醌分子尺寸较大，合适的介孔孔道可为其和产物提供传质通道，有效减少副产物的生成和积累，提高选择性，避免了为抑制副反应而刻意降低反应转化率的情况，有助于进一步提高产物中双氧水的浓度。但是，由于其孔径限制，在发挥分子择形效应时，蒽醌分子的扩散和传输会受到限制，从而影响催化效率。为了克服常规沸石分子筛小孔径带来的扩散限制方面的缺点，研究者通常采用以下方法：一是增大沸石孔径。如研究中发现的许多新类型的大孔径沸石如 UTD-1, CIT-5 和 ITQ-21 等和介孔分子筛 SBA-15, MCM-41 等，但是这些材料由于存在合成成本高，合成工艺复杂不易放大等问题，而且形成的大孔径为相对较小的介孔 (2-4nm)，无法满足加氢选择性的要求，因而目前绝大多数未实现工业应用。第二种方法是减小沸石晶粒尺寸制备纳米沸石。但是纳米沸石的合成存在沸石分子筛过滤分离困难的问题，而且精确控制沸石尺寸是难点。第三种方法是多级孔道组装与构建梯度孔结构，主要方法有脱铝脱硅改性、硬模板法和软模板法，但由于改性后骨架结构不稳定、硬模板法孔道连通性差、软模板法中模板剂价格高昂、制备方法通用性差、合成条件苛刻，目前绝大多数也未实现工业应用。

目前为止，由于可调孔径介孔分子筛的合成存在难以控制介孔尺度、以及成本高等缺点，因而难以满足工业的需求。鉴于此，本发明针对蒽醌加氢过程中蒽醌分子比较大的特点，提出了含有分子筛-氧化物涂层的复合载体具有多级孔结构的高分散负载型贵金属催化剂。其提出的催化剂结构中，孔道结构有利于强化组分的质量传递，改善组分在孔道内的扩散速率，同时能够加强氢溢流，提高反应活性。适合于传质控制过程的蒽醌加氢反应。

35 发明内容

针对现有技术存在的加氢效率低，选择性差的不足之处，本发明的目的在于提供一种用于蒽醌加氢生产双氧水的高分散负载型催化剂及其制备方法，提高单程氢效和有效蒽醌的选择性，并进一步降低贵金属的含量。本发明中制备的高分散负载型颗粒催化剂，其分子筛-氧化物载体具有多级孔结构，适用于蒽醌加氢反应。其中主要由分子筛提供的微孔孔道有利于提高活性金属的分散度，同时有利于氢原子溢流，从而提高催化剂的加氢活性，降低贵金属使用量；而介孔孔道为反应物和产物提供扩散通道，有利于其孔内的传质，有效避免了副产物大量生成，进而提高催化剂的选择性。

为了实现本发明的上述目的，本发明提供了如下技术方案：

本发明提供了一种用于双氧水合成的高分散颗粒催化剂、其制备方法及应用。

本发明提供了一种用于双氧水合成的高分散颗粒催化剂，其特征在于：该催化剂包括催化活性组分、催化剂助剂和催化剂复合载体，其中：

本发明提供的催化剂，所述催化活性组分选自铂族贵金属 Pd、Pt 中的一种或两种的组合；催化活性组分的含量以贵金属单质计，占催化剂总重量的 0.01-2.00 wt%，
5 在双金属组合中，Pd 的含量以单质计，占担载金属总重量的 50-100%，优选 70-100%；

本发明提供的催化剂，所述催化剂复合载体为 I 组成和 II 的复合物，占催化剂总重的 58-99.89 wt.%。

本发明提供的催化剂，所述分子筛一氧化物复合催化剂载体中 I 组成主要为为将 AlPO 系列、SAPO 系列及硅锌酸盐分子筛，磷酸盐中的一种或几种，占载体总重量的
10 5.0-99.0%，优选 15-75%。

本发明提供的催化剂，所述复合催化剂载体中 II 组成主要为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的一种或几种的混合物，占载体总重量的 1.0-95.0%，优选 25-85%。

以上催化剂活性组分和催化剂助剂担载在复合载体上制备形成颗粒催化剂。

本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中 AlPO 系列分子筛主要为 AlPO-5，AlPO-8，AlPO-11，AlPO-31，AlPO-34，AlPO-52 中的一种或几种。
15

本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中 SAPO 系列分子筛主要为 SAPO-5，SAPO-11，SAPO-31，SAPO-34，SAPO-56 中的一种或几种。

本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中磷酸铝盐类分子筛主要为 VPI-5，JDF-20 中的一种或几种。

20 本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中硅酸锌盐类分子筛主要为 VPI-7，VPI-8，CIT-6 中的一种或几种。

本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中磷酸盐主要为 $AlPO_4$ ， $LaPO_4$ ， YPO_4 ， $CePO_4$ ， $Ba_2P_2O_7$ ， CaP_2O_7 ， ZrP_2O_7 中的一种或几种。

25 本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中硅酸盐主要为 $CaSiO_3$ ， $BaSiO_3$ ， $Al_2(SiO_3)_2$ 中的一种或几种，

本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中氧化物来自于 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的一种或几种的混合物，或者来自于含 Al、Si、Ce、Ti 和 Zr 元素的水溶性盐类。

30 本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中 Al 的水溶性盐类主要为 $Al(NO_3)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $NaAlO_2$ 、 $Al(O-i-Pr)_3$ 中的一种或两种以上；

本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中 Si 的水溶性盐类主要为 Na_2SiO_3 ，水玻璃(模数为 1.5-3.2)， $(CH_3O)_4Si$ ， $(C_2H_5O)_4Si$ ， $(CH_3)_3SiCl$ 中的一种或两种以上。

35 本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中 Ce 的水溶性盐类主要为 $Ce(NO_3)_3$ ， $Ce(NO_3)_4$ ， $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ ， $CeCl_3$ 中的一种或两种以上。

本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中 Ti 的水溶性盐类主要为 $Ti(NO_3)_4$ ， $TiCl_4$ ， $Ti(SO_4)_2$ ， $TiOSO_4$ 中的一种或两种以上。

本发明提供的催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中 Zr 的水溶性盐类主要为 $ZrCl_4$ ， $Zr(NO_3)_4$ ， $ZrO(NO_3)_2$ 中的一种或两种以上。

40 本发明提供的催化剂，其所述催化剂活性组分金属的晶粒尺寸范围为 1-10nm；其中优选为 1-5nm。

本发明提供的催化剂制备方法，包括下述步骤：

1) 将所述催化剂中的分子筛和无机氧化物载体混合后成型，得到催化剂分子筛及复合载体颗粒 A；

2) 将所述的催化剂助剂担载在上述步骤 1) 得到的分子筛及复合载体上, 经过干燥和焙烧, 得到催化剂前体 B;

3) 将所述的铂族贵金属活性组分担载到上述步骤 2) 得到的催化剂前体 B 上, 经过干燥和焙烧, 制成氧化态催化剂 C;

5 4) 将 3) 的氧化态催化剂 C 进行还原, 最终得到催化剂 D。

本发明提供的催化剂制备方法, 所述步骤 1) 和步骤 2) 可分步进行, 也可合并进行。

其中所述步骤 1) 为将 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛, 磷酸铝盐类分子筛、硅酸锌盐类分子筛, 磷酸盐和硅酸盐中中的一种或几种与 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的一种或几种的粉末混合, 采用压片的方式制备出颗粒大小为 1-10mm 的异型复合载体。

10 或者为将 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛, 磷酸铝盐类分子筛、硅酸锌盐类分子筛, 磷酸盐和硅酸盐中中的一种或几种与 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的一种或几种混合, 缓缓喷入相应元素的稀水溶胶溶液, 经过转动成球形颗粒, 颗粒粒径为 1-10mm。

15 或者为将 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛, 磷酸铝盐类分子筛、硅酸锌盐类分子筛, 磷酸盐和硅酸盐中中的一种或几种与 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的一种或几种混合, 加入少量相应元素的水溶胶溶液和去离子水后搅拌均匀形成水溶液浆料或者采用湿法球磨的方式得到的浆料, 采用油柱法成型得到的颗粒粒径为 1-10mm 的圆球载体。

20 或者为将 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛, 磷酸铝盐类分子筛、硅酸锌盐类分子筛, 磷酸盐和硅酸盐中中的一种或几种与含 Al、Si、Ce、Ti 和 Zr 元素的水溶性盐类混合, 加入少量相应元素的水溶胶溶液和去离子水后搅拌均匀形成胶泥, 使用挤条法成型后干燥焙烧。所得异形颗粒粒径为 1-10mm。

以上所述方法制备的催化剂载体适用于滴流床反应器。

25 适用于浆态床反应器的催化剂载体的制备过程中, 所述步骤 1) 为将 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛, 磷酸铝盐类分子筛、硅酸锌盐类分子筛, 磷酸盐和硅酸盐中中的一种或几种与 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的一种或几种混合, 使用球磨法成型。球磨机转速为 200-600rpm, 球磨时间为 1-10h, 颗粒粒径为 1-200 μm , 优选 5-150 μm 。

30 或者为将 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛, 磷酸铝盐类分子筛、硅酸锌盐类分子筛, 磷酸盐和硅酸盐中中的一种或几种与 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的一种或几种混合, 加入少量相应元素的水溶胶溶液和去离子水后搅拌均匀形成水溶液浆料后喷雾干燥成型。所得颗粒粒径为 1-200 μm , 优选 5-150 μm 。

35 或者为将 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛, 磷酸铝盐类分子筛、硅酸锌盐类分子筛, 磷酸盐和硅酸盐中中的一种或几种与含 Al、Si、Ce、Ti 和 Zr 元素的水溶性盐类混合形成水溶液浆料, 将浆料经过球磨法成型后并焙烧。球磨机转速为 200-600rpm, 球磨时间为 1-10h, 所得颗粒粒径为 1-200 μm , 优选 5-150 μm 。焙烧温度为 250-750 $^{\circ}C$, 优选 300-600 $^{\circ}C$ 。

40 或者为将 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛, 磷酸铝盐类分子筛、硅酸锌盐类分子筛, 磷酸盐和硅酸盐中中的一种或几种与含 Al、Si、Ce、Ti 和 Zr 元素的水溶性盐类混合形成水溶液浆料, 将浆料喷雾成型并焙烧。所得颗粒粒径为 1-200 μm , 优选 5-150 μm 。焙烧温度为 250-750 $^{\circ}C$, 优选 300-600 $^{\circ}C$ 。

在制备过程中, 分子筛和氧化物的宏观颗粒大小对成型的机械强度有很大的影响, 如果分子筛和氧化物颗粒粒径大于 10 μm 的时候, 造成后期成型的颗粒载体的机

械强度低,难以满足工业化的应用要求。在本发明中,分子筛和氧化物的颗粒的适宜粒径均为 0.1-10 μm 之间,其中优选 0.2-5 μm ,尤其是对于浆态床颗粒催化剂的制备过程中,严格控制 I 组成和 II 组成的颗粒尺度,然而要得到尺度很小的载体材料,制备的成本和难度将会加大。因此,本发明提供的载体的颗粒尺度在 0.2-5 μm 之间,否则

5 将会大大降低颗粒催化剂的强度以及增加催化剂的成本。

本发明提供的催化剂制备方法,所述步骤 2) 为将复合载体颗粒 A 浸渍于催化剂助剂水溶液中,经过干燥和焙烧,得到催化剂前体 B,此步骤重复进行直到得到需要的催化剂助剂上载量。

或者将按所需要的催化剂助剂上载量的催化剂助剂在步骤 1) 中直接溶于载体的水溶液浆料中,浆料经过干燥和焙烧和成型后,得到催化剂前体 B。

本发明提供的催化剂制备方法,所述步骤 1) 中分子筛与氧化物混合前粒度应保持一致,有利于提高催化剂颗粒的强度。

本发明提供的催化剂,特征在于:催化剂助剂的水溶性盐类为 LaCl_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, NdCl_3 , $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, PrCl_3 , $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , KNO_3 和 $\text{K}_2(\text{CO}_3)_2$ 中的一种或两种以上。

本发明提供的催化剂制备方法,所述步骤 3) 为铂族贵金属催化活性组分时是通过贵金属组分的前驱体水溶液以浸渍的方式担载在催化剂前驱体 B 上,经过干燥和焙烧,制成氧化态催化剂 C;此步骤可以重复进行直到获得需要的担载量;其中氧化态催化剂 C 的焙烧温度为 250-500 $^\circ\text{C}$,优选 300-400 $^\circ\text{C}$ 。

20 本发明提供的催化剂制备方法,所述贵金属组分的前驱体水溶液主要为 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 H_2PdCl_4 、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 Na_2PdCl_4 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 PtCl_2 、 PtCl_4 、 H_2PtCl_6 中的一种或两种以上;

本发明提供的催化剂制备方法,所述步骤 4) 氧化态催化剂 C 的还原方式为氢气气氛,甲醛溶液,硼氢化钠溶液,水合肼溶液中的至少一种。

25 本发明提供的催化剂,应用于蒽醌催化加氢生产双氧水的过程。所述的蒽醌催化加氢生产中使用的蒽醌工作载体为 2-乙基蒽醌,2-戊基蒽醌和 2-异丁基蒽醌中的一种或者是上述几种工作载体的混合物组合而成。

本发明的催化剂和制备方法有如下特性:

30 针对双氧水生产的蒽醌加氢工艺过程,本发明提供一种高分散的负载型颗粒催化剂,其分子筛-氧化物载体具有多级孔结构,适用于蒽醌加氢反应。其中主要由分子筛提供的微孔孔道有利于提高活性贵金属的分散度,同时有利于氢原子溢流,从而提高催化剂的加氢活性,降低贵金属使用量;而介孔孔道为反应物和产物提供扩散通道,有利于其孔内的传质,有效避免了副产物大量生成,进而提高催化剂的选择性。本发明中的高分散负载型颗粒催化剂催化活性高,稳定性好。

35

附图说明

图 1 为催化剂 A 的透射电子显微镜照片。

图 2 为催化剂 I 的透射电子显微镜照片。

具体实施方式

40 以下实施实例将对本发明给予进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

催化剂的性能评价分别采用小型的滴流床管式反应器和全浆态床混釜反应器进行。实验评价中采用的三种工作液,工作液溶剂和工作载体如表 1 所示。2-乙基蒽醌的浓度为 120g/L,溶剂采用重芳烃和磷酸三辛脂体积为 3:1 的混合溶剂。系统温度为 40 $^\circ\text{C}$,系统控制压力为 0.3MPa (表压)。

表 1 蒽醌工作液成分表

编号	工作液溶剂	溶剂体积比	工作载体	浓度 (g/L)
1	重芳烃+磷酸三辛酯	3:1	2-乙基蒽醌	120
2	重芳烃+磷酸三辛酯	3:1	2-戊基蒽醌	175
3	重芳烃+二异丁基甲醇	3:2	2-戊基蒽醌	240

管式反应器的容积为 20ml, 取体积大约为 1ml 的催化剂置于反应器内部, 催化剂的底部用石英砂填充固定。小试实验中采用的催化剂为粉碎造粒法制备。催化剂评价时氢气流量为 3ml/min, 工作液流量为 0.3ml/min。

- 5 全混釜反应器体积为 200ml, 内置搅拌桨和气体分布器。取体积大约为 1ml 的催化剂置于反应器内部。评价采用连续进出料方式, 总液量为 150ml, 进料速度为 0.3ml/min, 氢气流量为 300ml/min。

实施例 1-8 所得催化剂采用滴流床管式反应器, 实施例 9-16 所得催化剂采用浆态床全混釜反应器。

- 10 实施例 1:

- a) 称取 0.2g AlPO-11, 0.8g Al₂O₃, 混合均匀后压片造粒, 压片压力为 5MPa, 颗粒粒度为 20-30 目。
- b) 取 3 mg La(NO₃)₃•6H₂O 溶于 5ml 水中形成 La(NO₃)₃ 溶液, 将步骤 1) 所得的颗粒浸渍于此溶液, 浸渍时间 2h, 然后 80℃ 烘干 12h 制得载体。
- 15 c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 0.6mg/ml 的 H₂PtCl₆ 溶液(以 Pt 计), 浸渍时间为 2h。
- d) 80℃ 干燥 12h 后于 400℃ 焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。
- e) 将氧化态催化剂置于 20ml 甲醛溶液(0.1M)中还原, 还原温度控制在 60℃, 还原时间为 1h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 A。

- 20 TEM 照片见图 1, 催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 2:

- a) 称取 0.4g SAPO-34, 0.6g SiO₂, 0.1g 硅溶胶(40wt%)和 20ml 去离子水, 混合均匀后 80℃ 干燥、造粒, 颗粒粒度为 10-20 目。
- b) 取 0.64g Mg(NO₃)₂•6H₂O 溶于 5ml 水中形成 Mg(NO₃)₂ 溶液, 将步骤 1) 所得的颗粒浸渍于此溶液, 浸渍时间 2h, 然后 80℃ 烘干 12h 制得载体。
- 25 c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 3mg/ml 的 H₂PdCl₄ 溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。
- d) 80℃ 干燥 12h 后于 300℃ 焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。
- e) 将氧化态催化剂置于 H₂ 气氛中还原, 还原温度为 60℃, 还原时间为 24h
- 30 后得到催化剂 B。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 3:

- a) 称取 0.6g VPI-5, 0.4g CeO₂, 0.1g 铈溶胶(10wt. %), 0.52g Nd(NO₃)₃•6H₂O 和 20ml 去离子水混合均匀后 120℃ 干燥 造粒制得载体 颗粒粒度为 10-20
- 35 目。
- b) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 3mg/ml 的 Pd(NO₃)₂ 溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。
- c) 60℃ 真空干燥 12h 后于 250℃ 焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。
- d) 将氧化态催化剂置于 NaBH₄ 溶液(10wt%)中还原, 还原时间为 1h, 还原温
- 40 度为 30 度, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 C。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 4:

- a) 称取 0.6g VPI-8, 1.48g $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, 0.68g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 20ml 去离子水混合均匀后 120℃干燥、造粒, 颗粒粒度为 40-60 目。
- b) 将所得颗粒于 500℃焙烧 4h, 制得载体颗粒。
- c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 1.2mg/ml 的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。
- d) 60℃真空干燥 12h 后于 350℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。
- e) 将氧化态催化剂置于水合肼溶液(20wt%)中还原, 常温下还原时间为 2h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 D。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 5:

- a) 称取 0.9g SAPO-5, 0.28g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 20ml 去离子水混合均匀后 120℃干燥、造粒, 颗粒粒度为 60-80 目。
- b) 将所得颗粒于 500℃焙烧 4h。
- c) 取 0.06g $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5ml 去离子水中制成溶液, 将焙烧后的颗粒浸渍于此溶液中, 浸渍时间 4h。
- d) 上述颗粒于 120℃干燥后, 400℃焙烧 2h 制得载体颗粒。
- e) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 0.6mg/ml 的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。
- f) 60℃真空干燥 12h 后, 再将颗粒浸渍于 1ml 浓度为 0.6mg/ml 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液(以 Pt 计), 浸渍时间为 2h。
- g) 再次于 60℃真空干燥 12h, 后于 350℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。
- h) 将氧化态催化剂置于 20ml 水合肼溶液(20wt%)中, 常温还原, 还原时间为 2h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 E。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 6:

- a) 称取 0.2g AlPO_4 , 0.8g Al_2O_3 , 与 20ml 去离子水混合均匀后 120℃干燥、造粒, 颗粒粒度为 60-80 目。
- b) 将所得颗粒于 500℃焙烧 4h。
- c) 取 0.06g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5ml 去离子水中制成溶液, 将焙烧后的颗粒浸渍于此溶液中, 浸渍时间 4h。
- d) 上述颗粒于 120℃干燥后, 400℃焙烧 2h 制得载体颗粒。
- e) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 0.6mg/ml 的 H_2PtCl_6 溶液(以 Pt 计), 浸渍时间为 2h。
- f) 80℃干燥 12h 后于 400℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。
- g) 将氧化态催化剂置于 20ml 甲醛溶液(0.1M)中还原, 在温度为 60℃下, 还原 1h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 F。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 7:

- a) 称取 0.6g JDF-20, 1.48g $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, 0.06g $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 20ml 去离子水混合均匀后 120℃干燥、造粒, 颗粒粒度为 40-60 目。
- b) 将所得颗粒于 400℃焙烧 4h, 制得载体颗粒。
- c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 1.2mg/ml 的 H_2PtCl_6 溶液(以 Pt 计), 浸渍

时间为 2h。

d) 常温干燥 12h 后于 400℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

e) 将氧化态催化剂置于 20ml 水合肼溶液(20wt%)中还原, 常温还原 2h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 G。

5 催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 8:

a) 称取 0.4g SAPO-52, 0.6g SiO₂, 0.1g 硅溶胶(40wt%)和 20ml 去离子水, 混合均匀后 80℃干燥、造粒, 颗粒粒度为 10-20 目。

10 b) 取 0.24g Ca(NO₃)₂·4H₂O 溶于 5ml 水中形成 Ca(NO₃)₂溶液, 将步骤 1)所得的颗粒浸渍于此溶液, 浸渍时间 2h, 然后 80℃烘干 12h 制得载体。

c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 3mg/ml 的 Pd(NH₃)₄(NO₃)₂溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。

d) 80℃干燥 12h 后于 300℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

15 e) 将氧化态催化剂置于 H₂气氛中还原, 还原温度为 60℃, 还原 24h 后得到催化剂 H。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 9:

a) 称取 0.2g CePO₄, 0.8g Al₂O₃, 5ml H₂O 混合均匀后使用球磨机球磨, 球磨机转速 300rpm, 球磨时间 6h。所得球磨浆料于 80℃干燥 12h。

20 b) 取 3 mg Mg(NO₃)₃·6H₂O 溶于 5ml 水中形成 Mg(NO₃)₃溶液, 将步骤 1)所得的颗粒浸渍于此溶液, 浸渍时间 2h, 然后 80℃烘干 12h 制得载体。

c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 0.6mg/ml 的 H₂PtCl₆溶液(以 Pt 计), 浸渍时间为 2h。

d) 80℃干燥 12h 后于 400℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

25 e) 将氧化态催化剂置于 20ml 甲醛溶液(0.1M)中还原, 还原温度为 60℃, 还原时间为 1h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 I。

TEM 照片见图 2, 催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 10:

a) 称取 0.4g SAPO-11, 0.6g SiO₂, 0.1g 硅溶胶(40wt%)和 20ml 去离子水, 混合均匀后使用喷雾干燥法造粒。

30 b) 取 0.24g La(NO₃)₃·4H₂O 溶于 5ml 水中形成 La(NO₃)₃溶液, 将步骤 1)所得的颗粒浸渍于此溶液, 浸渍时间 2h, 然后 80℃烘干 12h 制得载体。

c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 3mg/ml 的 H₂PdCl₄溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。

35 d) 80℃干燥 12h 后于 300℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

e) 将氧化态催化剂置于 H₂气氛中还原, 还原温度为 60℃, 还原 24h 后得到催化剂 J。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 11:

40 a) 称取 0.6g VPI-7, 1.48g Ti(NO₃)₄, 0.68g Ba(NO₃)₂和 10ml 去离子水混合均匀后使用球磨机球磨, 球磨机转速为 500rpm, 球磨时间为 2h。

b) 将所得球磨浆料先于 80℃干燥 12h, 后于 500℃焙烧 4h, 制得载体颗粒。

c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 1.2mg/ml 的 Pd(NH₃)₄Cl₂溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。

d) 60℃真空干燥 12h 后于 350℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

e) 将氧化态催化剂置于水合肼溶液(20wt%)中常温还原, 还原时间为 2h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 K。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

5 实施例 12:

a) 称取 0.6g SAPO-5, 0.4g CeO₂, 0.1g 铈溶胶(10wt%), 0.52g Nd(NO₃)₃·6H₂O 和 20ml 去离子水混合均匀后使用球磨机球磨, 球磨机转速为 300rpm, 球磨时间为 3h。所得球磨浆料于 80℃干燥 12h。

10 b) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 3mg/ml 的 Pd(NO₃)₂溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。

c) 60℃真空干燥 12h 后于 250℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

d) 将氧化态催化剂置于 NaBH₄溶液(10wt%)中还原, 常温下, 还原 1h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 L。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

15 实施例 13:

a) 称取 0.9g CIT-6, 0.28g Zr(NO₃)₄·5H₂O 与 10ml 去离子水混合均匀后使用喷雾干燥法造粒。

b) 将所得颗粒于 500℃焙烧 4h。

20 c) 取 0.06g Pr(NO₃)₃·6H₂O 溶于 5ml 去离子水中制成溶液, 将焙烧后的颗粒浸渍于此溶液中, 浸渍时间 4h。

d) 上述颗粒于 120℃干燥后, 400℃焙烧 2h 制得载体颗粒。

e) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 1.2mg/ml 的 Pd(NH₃)₄Cl₂溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。

25 f) 60℃真空干燥 12h 后, 再将颗粒浸渍于 1ml 浓度为 0.6mg/ml 的 Pt(NH₃)₄Cl₂溶液(以 Pt 计), 浸渍时间为 2h。

g) 再次于 60℃真空干燥 12h, 后于 350℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

h) 将氧化态催化剂置于 20ml 水合肼溶液(20wt%)中还原, 常温下, 还原 2h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 M。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

30 实施例 14:

a) 称取 0.2g AlPO-8, 0.8g Al₂O₃, 与 20ml 去离子水混合均匀后使用球磨机球磨, 球磨机转速为 300rpm, 球磨时间为 16h, 所得球磨浆料于 80℃干燥 12h, 然后于 500℃焙烧 4h。

35 b) 取 0.06g La(NO₃)₃·6H₂O 溶于 5ml 去离子水中制成溶液, 将焙烧后的颗粒浸渍于此溶液中, 浸渍时间 4h。

c) 上述颗粒于 120℃干燥后, 400℃焙烧 2h 制得载体颗粒。

d) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 0.6mg/ml 的 H₂PtCl₆溶液(以 Pt 计), 浸渍时间为 2h。

e) 80℃干燥 12h 后于 400℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

40 f) 将氧化态催化剂置于 20ml 甲醛溶液(0.1M)中还原, 在温度为 60℃的时候, 还原 1h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 N。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 15:

a) 称取 0.6g JDF-20, 1.48g Ti(NO₃)₄, 0.06g Pr(NO₃)₃·6H₂O 和 10ml 去离子

水混合均匀后使用喷雾干燥法造粒。

b) 将所得颗粒于 400℃焙烧 4h, 制得载体颗粒。

c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 1.2mg/ml 的 H_2PtCl_6 溶液(以 Pt 计), 浸渍时间为 2h。

5 d) 常温干燥 12h 后于 400℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

e) 将氧化态催化剂置于 20ml 水合肼溶液(20wt%)中还原, 常温下, 还原 2h, 后用去离子水冲洗后常温晾干得到催化剂 O。

催化剂加氢性能评价结果见表 2。

实施例 16:

10 a) 称取 0.4g $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.6g SiO_2 , 0.1g 硅溶胶(40wt%)和 10ml 去离子水, 混合均匀后使用球磨机球磨, 球磨机转速为 300rpm, 球磨时间为 8h, 所得球磨浆料于 80℃干燥 12h。

b) 取 0.64g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5ml 水中形成 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 将步骤 1) 所得的颗粒浸渍于此溶液, 浸渍时间 2h, 然后 80℃烘干 12h 制得载体。

15 c) 取 0.5g 载体浸渍于 1ml 浓度为 3mg/ml 的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶液(以 Pd 计), 浸渍时间为 2h。

d) 80℃干燥 12h 后于 300℃焙烧 2h, 即得氧化态催化剂。

e) 将氧化态催化剂置于 H_2 气氛中还原, 还原温度为 60℃, 还原 24h 后得到催化剂 P。

20 催化剂加氢性能评价结果见表 2。

表 2 催化剂加氢性能表

	工作液 编号	名称	A	B	C	D	E	F	G	H
滴流床 管式反 应器	1	氢化效率(g/l)	3.8	6.7	8.2	5.9	5.2	4.2	6.0	7.2
		时空产率 ($\text{kg}_{\text{H2O2}(100\%)}\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}\text{d}^{-1}$)	2.0	0.7	0.8	1.5	2.7	2.2	1.5	0.7
	2	氢化效率(g/l)	3.9	8.1	9.0	6.5	5.4	4.2	5.8	7.5
		时空产率 ($\text{kg}_{\text{H2O2}(100\%)}\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}\text{d}^{-1}$)	2.0	0.8	0.9	1.7	2.8	2.2	1.5	0.8
	3	氢化效率(g/l)	3.1	8.3	9.3	5.8	5.6	4.4	6.3	7.9
		时空产率 ($\text{kg}_{\text{H2O2}(100\%)}\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}\text{d}^{-1}$)	1.6	0.9	1.0	1.5	2.9	2.3	1.6	0.8
浆态床 全混釜 反应器	工作液 编号	名称	I	J	K	L	M	N	O	P
	1	氢化效率(g/l)	3.8	9.8	8.2	7.9	9.9	6.2	5.0	9.2
		时空产率 ($\text{kg}_{\text{H2O2}(100\%)}\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}\text{d}^{-1}$)	2.0	1.0	0.8	2.0	2.5	3.2	1.3	0.9
	2	氢化效率(g/l)	4.0	11.2	10.1	9.0	11.4	6.6	6.0	10.9
		时空产率 ($\text{kg}_{\text{H2O2}(100\%)}\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}\text{d}^{-1}$)	2.1	1.2	1.0	2.3	2.9	3.4	1.5	1.1
	3	氢化效率(g/l)	4.3	12.0	10.7	10.4	11.7	6.9	6.8	10.3
		时空产率 ($\text{kg}_{\text{H2O2}(100\%)}\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}\text{d}^{-1}$)	2.2	1.2	1.1	2.7	3.0	3.5	1.7	1.1

本发明催化剂以贵金属 Pd、Pt 中的一种或者两种组合为主要活性组分，担载于 AlPO 系列、SAPO 系列及硅锌酸盐分子筛，磷酸盐和氧化物的复合载体上制成催化剂。

- 5 本发明催化剂载体具有微孔-介孔复合的多级孔结构，其中微孔有利于提高活性金属的分散度和氢原子溢流，从而提高催化剂的加氢活性，减小贵金属用量；介孔为反应物和产物提供扩散通道，有利于其孔内的传质，有效避免了副产物的大量生成，进而提高催化剂的选择性。其次，AlPO 系列、SAPO 系列及硅锌酸盐分子筛，磷酸盐和氧化物的复合载体易于改性，调节酸碱性，有助于进一步提高催化剂的性能。此外，AlPO
- 10 系列、SAPO 系列及硅锌酸盐分子筛，磷酸盐的水热稳定性好，有利于提高催化剂的稳定性。本发明催化剂可用于滴流床或浆态床蒽醌催化加氢生产双氧水过程中，其中，在反应温度 40℃，压力为 0.4MPa，液体空速 18h^{-1} 条件下，2-乙基蒽醌工作液滴流床

反应器时空收率可以达到 $0.7-2.7 \text{ kg}_{\text{H2O2 (100\%)}} \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{d}^{-1}$ ，浆态床反应器时空收率可以达到 $0.8-3.2 \text{ kg}_{\text{H2O2 (100\%)}} \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{d}^{-1}$ ，2-戊基蒽醌工作液在滴流床反应器和浆态床反应器时空收率分别可以达到滴流床反应器时空收率可以达到 $0.8-2.9 \text{ kg}_{\text{H2O2 (100\%)}} \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{d}^{-1}$ 和 $1.1-3.5 \text{ kg}_{\text{H2O2 (100\%)}} \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{d}^{-1}$ ，两个数值高于目前工业中固定床颗粒催化剂的时空收率 $1.0-1.8 \text{ kg}_{\text{H2O2 (100\%)}} \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{d}^{-1}$ 。

5

权 利 要 求 书

1、一种用于双氧水合成的高分散颗粒催化剂，其特征在于：该催化剂包括催化活性组分、催化剂助剂和催化剂复合载体，其中：

1) 所述催化活性组分选自铂族贵金属 Pd、Pt 中的一种或两种的组合；催化活性组分的含量以贵金属单质计，占催化剂总重量的 0.01-2.00 wt%；

2) 所述催化剂助剂选自 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 中的一种或二种以上，占催化剂总重的 0.10-40.00 wt%；

3) 所述催化剂复合载体为由分子筛与氧化物组成的复合物，占催化剂总重的 58.0-99.89 wt%

2、按照权利要求 1 所述的颗粒催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体主要包括 I II 两部分，其中 I 组成为 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛，磷酸铝盐类分子筛，硅酸锌盐类分子筛，磷酸盐和硅酸盐中的一种或二种以上，占复合载体总重量的 15.0-99.0 wt%；

所述复合催化剂载体中 II 组成主要为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的一种或二种以上的混合物，占复合载体总重量的 1.0-85.0 wt%。

3、按照权利要求 2 所述的颗粒催化剂，其特征在于：所述复合催化剂载体中载体 I 组成主要为 AlPO 系列分子筛、SAPO 系列分子筛，磷酸铝盐类分子筛，硅酸锌盐类分子筛，磷酸盐和硅酸盐中的一种或二种以上，具体为 AlPO-5, AlPO-8, AlPO-11, AlPO-31, AlPO-34, AlPO-52, SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-56, VPI-5, JDF-20, VPI-7, VPI-8, CIT-6, AlPO_4 , LaPO_4 , YPO_4 , CePO_4 , $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaP_2O_7 , ZrP_2O_7 , CaSiO_3 , BaSiO_3 , $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2$ 中的一种或二种以上。

4、按照权利要求 1 所述的颗粒催化剂，其特征在于：所述催化活性组分选自 Pd、Pt 的双金属组合中，Pd 的含量以单质计，占担载金属总重量的 50%-小于 100%。

5、一种权利要求 1-4 任一所述的催化剂的制备方法，其特征在于：该方法包括下述步骤：

1) a、将所述催化剂复合载体中的 I 组成与 II 组成混合后成型，得到催化剂复合载体颗粒 A；

b、将所述的催化剂助剂担载在上述步骤 1) 得到的复合载体上，经过干燥和焙烧，得到催化剂前体 B；

c、将所述的铂族贵金属活性组分担载到上述步骤 2) 得到的催化剂前体 B 上，经过干燥和焙烧，制成氧化态催化剂 C；

或者 2) 是采用催化剂混合载体和活性组分的前驱体制备成浆料或者膏状物，然后直接成型形成催化剂；然后经过干燥、焙烧制备成氧化态催化剂 C；

3) 将 1) 或 2) 的氧化态催化剂 C 进行还原，最终得到催化剂 D。

6、按照权利要求 5 所述的催化剂的制备方法，催化剂复合载体的 I 组成中的 AlPO 系列、SAPO 系列及硅锌酸盐分子筛，磷酸盐和硅酸盐中的一种或二种以上的颗粒大小为 0.1-10 μm ，优选 0.2-5 μm ；II 组成中的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的一种或二种以上，颗粒大小为 0.1-10 μm ，优选 0.2-5 μm ；

催化剂助剂的水溶性盐类为 LaCl_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NdCl_3 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 PrCl_3 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgCl_2 、 KNO_3 和 K_2CO_3 中的一种或两种以上；

所述贵金属组分的前驱体水溶液主要为 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 H_2PdCl_4 、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 Na_2PdCl_4 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 PtCl_2 、 PtCl_4 、 H_2PtCl_6 中的一种或两种以上。

7、按照权利要求 5 所述的催化剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤 1)a 的载体成型方法主要包括压片法，油柱法，滚球法，挤条法，喷雾干燥法等一种或二种以上；

所述步骤 1)b 为将复合载体颗粒 A 浸渍于催化剂助剂水溶液中，经过干燥和焙烧之后得到催化剂前体 B，此步骤不重复或重复进行直到得到需要的催化剂助剂上载量；

或所述步骤 1)b 为将按所需要的催化剂助剂上载量的催化剂助剂在步骤 1)中直接溶于载体的水溶液浆料中，浆料经过干燥和焙烧和成型后，得到催化剂前体 B；

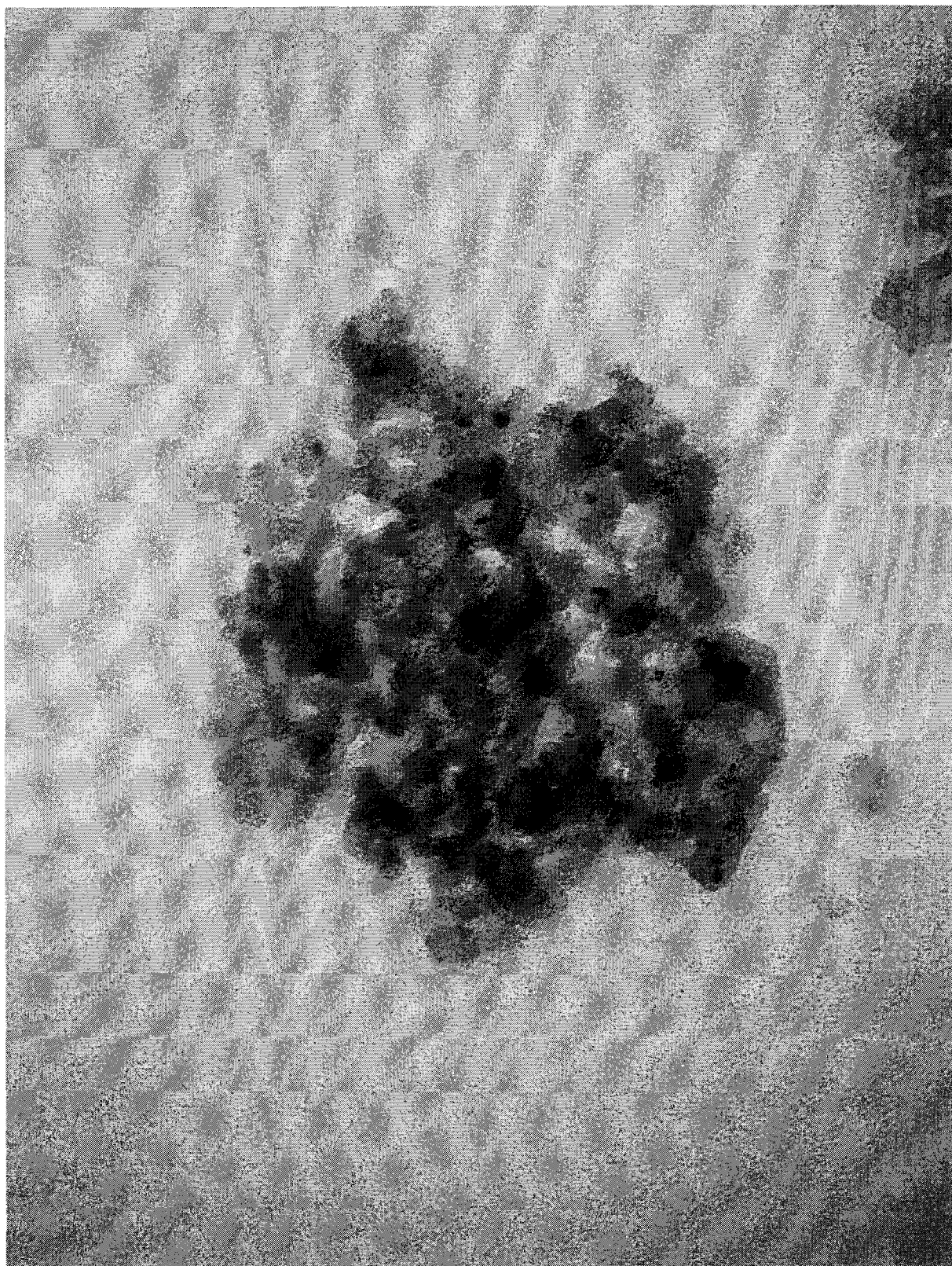
所述步骤 1)c 为将含铂族贵金属催化活性组分的前驱体水溶液以浸渍的方式担载在催化剂前驱体 B 上，经过干燥和焙烧，制成氧化态催化剂 C；此步骤不重复或可以重复进行直到获得需要的担载量；

或者，将含铂族贵金属催化活性组分的前驱体水溶液直接与载体浆料混合，通过喷雾干燥直接成型后干燥和焙烧，制成氧化态催化剂 C。

8、按照权利要求 5 或 7 所述的催化剂的制备方法，其特征在于：所述催化剂焙烧温度为 200-600℃，优选 300-550℃；焙烧时间为 1h-10h，优选 1h-6h。所述步骤 4) 氧化态催化剂 C 的还原方式为氢气气氛，甲醛溶液，硼氢化钠溶液，水合肼溶液中的至少一种。

9、一种权利要求 1-4 任一所述的催化剂在蒽醌催化加氢生产双氧水中的应用。

10、按照权利要求 9 所述的蒽醌催化加氢生产中的应用，蒽醌工作载体为 2-戊基蒽醌，2-乙基蒽醌和 2-异丁基蒽醌中的一种或二种以上混合。



6-2.tif

3 : 02 : 27 P 11-20-14

TEM Mode : Imaging

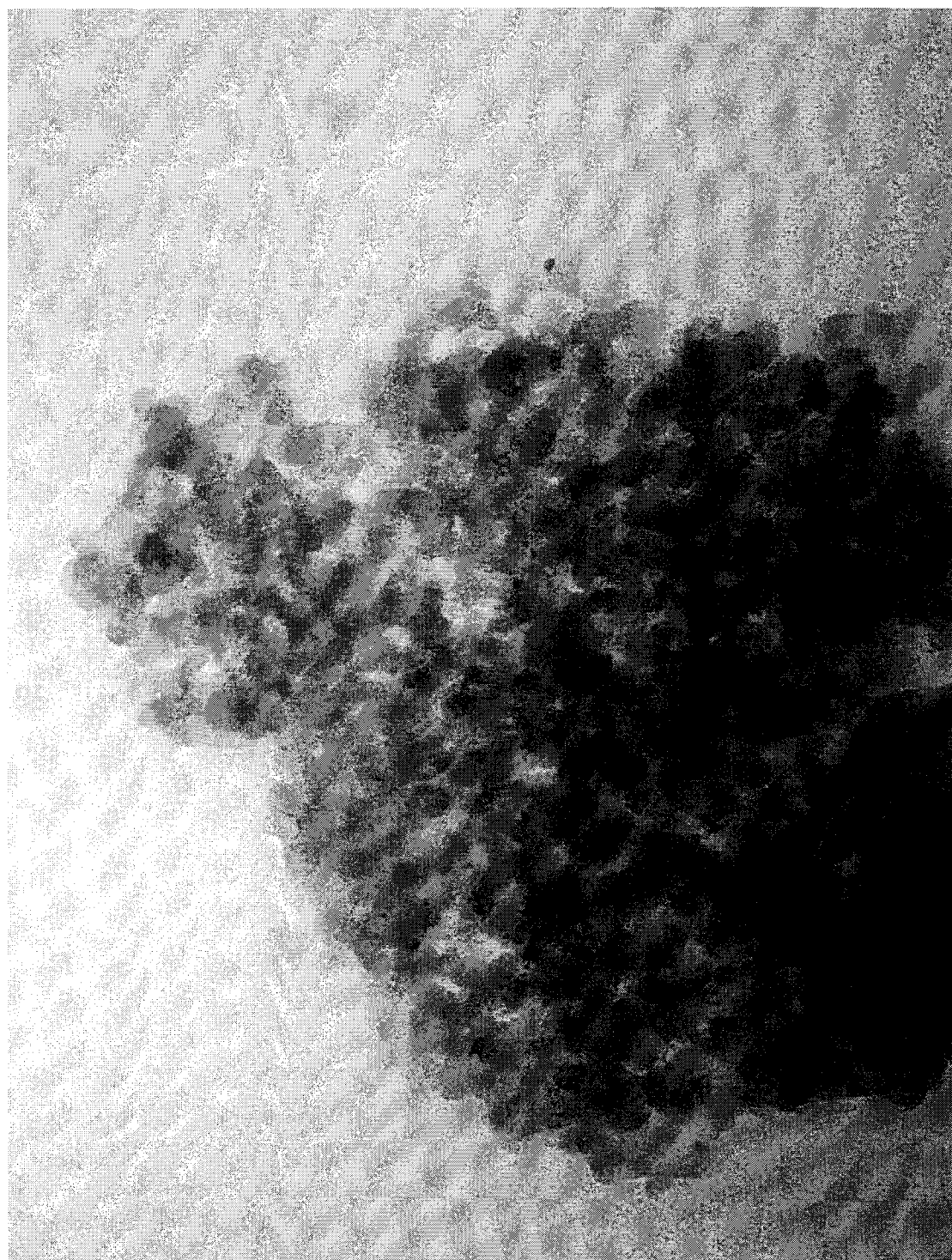
20nm

HV-120.0kV

Direct Mag: 400000x

AMT Camera System

图1



6-3.tif

3 : 11 : 40 P 11-20-14

TEM Mode : Imaging

20nm

HV-120.0kV

Direct Mag: 400000x

AMT Camera System

图2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/070717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/74 (2006.01) i; B01J 37/02 (2006.01) i; B01J 37/04 (2006.01) i; B01J 37/16 (2006.01) i; C01B 15/023 (2006.01) i
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)

B01J 29/-; B01J 37/-; C01B 15/-

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)

CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: anthraquinone, hydrogenation, H₂O₂, Pd, Pt, La₂O₃, Nd₂O₃, Pr₂O₃, BaO, CaO, MgO, K₂O, anthraquinone hydrogenation, catalyst, hydrogen peroxide, molecular sieve, zeolite, platinum, palladium, lanthanum, neodymium, praseodymium, barium, calcium, magnesium, potassium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104368374 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 25 February 2015 (25.02.2015), description, paragraphs 8-46	1-10
A	CN 1990100 A (SINOPEC CORP. et al.), 04 July 2007 (04.07.2007), the whole document	1-10
A	CN 101497040 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 05 August 2009 (05.08.2009), the whole document	1-10
A	US 5972305 A (KOREA RES INST CHEM TECH), 26 October 1999 (26.10.1999), the whole document	1-10

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 21 February 2017 (21.02.2017)	Date of mailing of the international search report 06 April 2017 (06.04.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer YANG, Xiujuan Telephone No.: (86-10) 62085013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/070717

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104368374 A	25 February 2015	CN 104368374 B	17 August 2016
CN 1990100 A	04 July 2007	CN 1990100 B	12 May 2010
CN 101497040 A	05 August 2009	CN 101497040 B	11 May 2011
US 5972305 A	26 October 1999	JP 3382860 B2	04 March 2003
		IT 1302347 B1	05 September 2000
		JP H11157810 A	15 June 1999
		IT RM980616 A1	29 March 2000
		KR 100341886 B1	12 June 2002

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/070717

A. 主题的分类		
B01J 29/74(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01J 37/16(2006.01)i; C01B 15/023(2006.01)i		
按照国际专利分类(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)		
B01J29/-;B01J37/-;C01B15/-		
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))		
CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: 萘醌, 氢化, 催化剂, 双氧水, H2O2, 分子筛, 沸石, Pd, Pt, 钯, 铂, La2O3, Nd2O3, Pr2O3, BaO, CaO, MgO, K2O, anthraquinone hydrogenation, catalyst, hydrogen peroxide, molecular sieve, zeolite, platinum, palladium, lanthanum, neodymium, praseodymium, barium, calcium, magnesium, potassium		
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
X	CN 104368374 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第8-46段	1-10
A	CN 1990100 A (中国石油化工股份有限公司等) 2007年 7月 4日 (2007 - 07 - 04) 全文	1-10
A	CN 101497040 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2009年 8月 5日 (2009 - 08 - 05) 全文	1-10
A	US 5972305 A (KOREA RES INST CHEM TECH) 1999年 10月 26日 (1999 - 10 - 26) 全文	1-10
☐ 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(如具体说明的) “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		国际检索报告邮寄日期
2017年 2月 21日		2017年 4月 6日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
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		杨秀娟
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62085013

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/070717

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104368374	A	2015年 2月 25日	CN	104368374	B	2016年 8月 17日
CN	1990100	A	2007年 7月 4日	CN	1990100	B	2010年 5月 12日
CN	101497040	A	2009年 8月 5日	CN	101497040	B	2011年 5月 11日
US	5972305	A	1999年 10月 26日	JP	3382860	B2	2003年 3月 4日
				IT	1302347	B1	2000年 9月 5日
				JP	H11157810	A	1999年 6月 15日
				IT	RM980616	A1	2000年 3月 29日
				KR	100341886	B1	2002年 6月 12日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)