



蒽醌加氢法生产过氧化氢工业催化剂中的科学问题

邓明杨, 张晓昕*, 宗保宁

中国石化石油化工科学研究院石油化工催化材料与反应工程国家重点实验室, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: zhangxx.ripp@sinopec.com

收稿日期: 2021-03-01; 接受日期: 2021-05-06; 网络版发表日期: 2021-05-18

国家自然科学基金(22072182)资助项目

摘要 烷基蒽醌加氢自氧化是过氧化氢生产技术中的重要反应过程, 其中加氢催化剂是整个循环反应的核心, 关系到过氧化氢(H_2O_2)生产工艺的生产能力和经济效益. 本文从催化剂工业化的角度入手, 重点阐述了钯基催化剂实用化过程需要解决的科学问题, 包括: 载体性质与Pd负载“牢固性”的关系、载体耐磨及耐热稳定性问题、Pd晶粒大小与催化剂活性和选择性关系、烷基蒽醌加氢过程中 β -PdH相的作用机制以及合金化提高催化剂活性、选择性和稳定性, 降低Pd用量等.

关键词 过氧化氢, 蒽醌法, 工业加氢催化剂, 钯

1 引言

随着全球性的经济发展, 资源和环境问题对人们的影响越来越大. 抛开贵金属本身的资源局限性不论, 从石油化工、煤化工到环境催化剂, 贵金属催化剂是整个催化行业的主力. 如何在不损失催化剂性能的前提下减少贵金属的使用量, 提高贵金属催化剂的使用寿命, 催化剂的再生以及贵金属的回收始终是贵金属催化剂的研究前沿. 而在谈到降低贵金属用量措施时, “单原子催化”是绕不过的话题. 不到十年间, 单原子催化已迅速成为催化领域的研究前沿. 随着先进表征技术的发展, 单原子催化剂使在原子和分子尺度上阐明催化剂的构效关系成为了现实, 同时也为連結多相催化与均相催化提供了机会. 但单原子催化剂

作为实用催化剂尚有多少距离是一个值得深入讨论的问题.

过氧化氢(H_2O_2)是国际公认的绿色环保产品, 应用十分广泛. 由于其作为氧化剂的最终产物是水, 不会对环境造成二次污染, 因此广泛应用于几乎所有工业部门. 近年来 H_2O_2 被大量用于一些大宗化学品如己内酰胺、环氧丙烷和环氧氯丙烷等的生产, 促使 H_2O_2 的产量呈稳步上升态势. 截止到2018年底, 我国 H_2O_2 生产企业共有70多家, 国内生产能力约370万吨/年(折合100%浓度)左右, 占全球总产能的50%以上^[1]. 而随着环保要求的日益提高, 必将推动 H_2O_2 对传统非绿色氧化剂的逐渐替代, 未来 H_2O_2 需求将逐年上涨.

在所有制备 H_2O_2 的方法中, 蒽醌法由于其能耗低、成本低、装置便于大型化等优点成为目前双氧水

引用格式: Deng M, Zhang X, Zong B. Scientific issues in industrial catalysts for anthraquinone hydrogenation to produce hydrogen peroxides. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 896–904, doi: 10.1360/SSC-2021-0051

生产的主流方法. 蒽醌氢化是其中的关键步骤, 其首先以蒽醌(AQ)为工作载体, 加氢生成蒽氢醌(AQH₂), 之后AQH₂被氧化又生成AQ, 并伴生H₂O₂^[2]. 高选择性、高活性的加氢催化剂不仅能提高H₂O₂的产率, 而且能减少降解产物的生成, 降低设备的能耗和生产成本, 提高蒽醌加氢工艺的经济效益. 因此性能良好的蒽醌加氢催化剂一直是研究的重点和热点课题之一. 本文以应用于H₂O₂合成钯金属催化剂工业化的视角, 从贵金属催化剂的工业实施因素探讨单原子贵金属催化剂在H₂O₂工业应用的可能性.

2 载体性质与Pd负载“牢固性”的关系

对于不强调“实用性”、纯理论的贵金属催化剂的研究而言, 人们较少考虑钯在使用过程中的损失. 但实际上, 由于贵金属价格高昂, 作为工业催化剂来说, 首要应该考虑使用过程中贵金属的流失. 历史上不乏由于催化剂运行成本过高而影响工业装置运行的范例, 如SNIA甲苯法制备己内酰胺工艺最终退出市场原因就是其苯甲酸加氢单元使用昂贵的Pd/C催化剂^[3]. 而对于H₂O₂装置, 流失的钯除影响工艺成本外, 更重要的是流失钯流入“下游”装置会引起双氧水分解而带来安全问题. 因此, 对于蒽醌加氢过程, 兼具高活性、高选择性且金属固载“结实”的催化剂至关重要.

蒽醌法制H₂O₂现有固定床和浆态床两种工艺. 我国以固定床工艺为主, 而国外80%以上生产企业采用浆态床工艺. 相比固定床, 浆态床工艺具有优异的传质、传热性能, 反应温度均匀、可有效控制降解物的

生成等优势. 国外浆态床工艺氢效最高可达18 g L⁻¹, 装置最大规模在250 kt a⁻¹左右. 国内外部分厂家使用的催化剂如表1所列^[4-7], 表中所列的商业化蒽醌加氢催化剂, 除德国的Degussa公司使用钯黑催化剂外^[8], 普遍采用氧化铝或改性氧化铝(γ -Al₂O₃、 η -Al₂O₃)为载体的负载型催化剂. 2019年, 我国成套浆态床H₂O₂生产技术取得突破, 中国石化示范建设了20 kt a⁻¹浆态床H₂O₂装置, 通过催化剂创新和工艺技术创新构筑自主产权技术基础, 氢化效率平均为11.5 g L⁻¹, 但较国外最先进的技术相比仍有差距; 同时, 随着国内环氧丙烷、己内酰胺等快速扩张, 对与之配套的超大型H₂O₂生产装置要求非常迫切^[1].

虽然人们对钯基催化剂进行了大量的研究, 但许多皆是基于固定床工艺得出的结论. 相对于固定床反应器内的平推流, 浆态床内的全混流有利于反应的均一性. 但从反应动力学来讲, 浆态床内的浓度分布是固定床反应器出口的浓度分布, 对催化剂的选择性具有更高的要求. DuPont公司相继开发出Pd/Al₂O₃和Pd/SiO₂浆态床微球催化剂^[9,10]. MGC公司也开发了以SiO₂为载体的Pd催化剂^[11]. 专利^[12]采用Al₂O₃-SiO₂-MgO为载体负载Pd. Solvay公司^[13]采用Al₂O₃-ZrO₂为载体负载Pd和Ag, 制备蒽醌加氢微球催化剂. Degussa公司的浆态床蒽醌加氢反应器则采用的是无载体的Pd黑催化剂^[8]. 不同类型催化剂的研发和应用是因为没有任何一种催化剂是尽善尽美. 以Al₂O₃为载体的催化剂, 强度和稳定性好, 分散度高, 但易促进降解物的生成, 选择性较差; 以SiO₂为载体的催化剂, 利于减少降解物^[14], 但是Pd的负载强度差, 难负载、易脱落. 相

表 1 H₂O₂生产公司的工艺技术汇总

Table 1 The summary of process technology of H₂O₂ production companies

公司	工艺特点	加氢催化剂及负载量	工作液	工作载体溶解度 (g L ⁻¹)	氢化效率 (g L ⁻¹)
中国厂家	固定床	0.3%Pd/Al ₂ O ₃	EAQ ^{a)} +H ₄ EAQ+Ar ^{b)} +TOP ^{c)} +TBU ^{d)}	125~140	6~8
FMC	固定床	0.3%Pd/Al ₂ O ₃	EAQ+H ₄ EAQ+Ar+TOP	160~180	10~12
MGC	浆态床	1~2%Pd/Al ₂ O ₃	烷基蒽醌 ^{e)} +Ar+DIBC(TBU) ^{f)}	250~300	15~18
Solvay	浆态床	1~2%Pd/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O	EAQ+H ₄ EAQ+Ar+MCA ^{g)}	160~180	12~15
Degussa	浆态床	100%钯黑	EAQ+H ₄ EAQ+Ar+TOP	160~180	11~15
Arkema	浆态床	1~2%Pd/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O	EAQ+H ₄ EAQ+Ar+MCA	160~180	11~14
Atofina	浆态床	1~2%Pd/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O	EAQ+H ₄ EAQ+Ar+MCA	160~180	15~18

a) EAQ: 乙基蒽醌; b) Ar: 高沸点混合芳烃; c) TOP: 磷酸三辛酯; d) TBU: 四丁基脒; e) 烷基蒽醌: 戊基蒽醌; f) DIBC: 二异丁基甲醇; g) MCA: 醋酸甲环己酯

比负载型催化剂, 无载体的Pd黑催化剂不存在吸附堵塞失活等问题, 耐磨性好, 但是由于粒径小, 对过滤要求非常高。

研究表明 Al_2O_3 载体的物理性质和表面酸性等对钯催化剂的性能有很大影响。用于固定床的 Al_2O_3 载体有球形和条形等, 其颗粒尺寸约为2~3 mm。粒径过大易在固定床近壁处出现沟流, 影响反应物与催化剂的充分接触; 粒径过小则会导致流体流动时压降过大, 不仅会导致蒽醌在催化剂上停留时间过长而引发蒽醌的降解, 而且还会严重制约装置生产能力的提高。载体比表面积和孔结构对催化剂活性和选择性也有较大影响。对于扩散控制的表面催化反应, 较大的孔径可以降低扩散阻力, 有利于反应物的传输, 从而提高催化剂活性; 另一方面, 反应生成的氢蒽醌更容易从较大的孔中扩散出来, 从而避免其在孔道中停留时间过长而发生深度加氢降解, 提高催化剂的选择性。但孔径、孔体积和比表面积的大小是相矛盾的, 对 Al_2O_3 载体而言, 大孔虽然孔体积大, 但比表面积小。综合考虑, 蒽醌加氢催化剂宜选用中孔载体。

对 Al_2O_3 载体进行适当改性可以提高Pd的吸附强度, 抑制Pd的流失。常见的改善 Al_2O_3 载体性能的物质有: 稀土金属氧化物、碱金属氧化物、硅酸盐或其他酸性氧化物等。据文献报道^[15,16], 向 Al_2O_3 载体中添加少量 ZrO_2 , 可提高Pd的负载强度, 抑制催化剂中活性组分Pd的流失, 但添加 ZrO_2 使 Al_2O_3 载体酸性增加, 催化选择性有所下降。稀土氧化物具有稳定 Al_2O_3 结构并进而抑制Pd脱落的作用, 稀土金属离子半径越大对 Al_2O_3 的稳定作用越好, 这主要是由于离子半径大和价态高会降低离子的移动性, 从而能够在高温下固定在 Al_2O_3 表面以阻止 Al_2O_3 烧结^[17]。Masakuni等人^[18]研究发现用La改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体时, La^{3+} 在较高的温度下可以直接插入具有阳离子缺陷的 Al_2O_3 尖晶石结构中, 占据紧密堆积氧离子形成的空隙, 进而降低了 Al_2O_3 晶格中的 Al^{3+} 活性, 从而提高了 Al_2O_3 的热稳定性。碱土金属的氧化物同样有稳定 Al_2O_3 结构的作用。通过对Ba、Sr、Ca的研究发现, BaO的稳定作用最强, CaO最差^[17]。

3 载体耐磨及耐热稳定性的科学基础

浆态床催化剂在悬浮状态下与工作液接触反应, 在气态搅拌时呈流化态, 具有氢化度更高、副反应更

少、产量更高、消耗更低、产品质量更好的优点, 在大规模生产中显现出明显的优势。催化剂在浆态床内使用时, 催化剂颗粒与颗粒之间、颗粒与工作液之间以及颗粒和装置边壁之间会因摩擦而产生磨损, 使浆液中的催化剂粉末含量增加, 导致催化剂消耗增多和固液分离效果变差。在浆态床制备过氧化氢过程中, 如果催化剂粉末携带金属Pd随氢化液进入氧化塔内则会导致氧化塔内过氧化氢分解, 增加事故风险, 因此浆态床蒽醌加氢工艺对催化剂的耐磨性要求极高。

研究表明, 氧化铝及负载催化剂的耐磨性能与机械强度和水热稳定性密切相关。在含水或有水生成的催化过程中使用 Al_2O_3 系载体的催化剂时, Al_2O_3 会出现再水合现象, 从而造成催化剂比表面积和强度下降。水热试验结果发现, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在有水存在下, 60°C 时就会发生水合反应, 水合反应会在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒表面生成少量的棱柱状勃姆石。载体中勃姆石含量越高, 其稳定性越差。要获得高耐磨性能的浆态床催化剂, 必须从提高机械磨损强度和水热稳定性两方面进行。在浆态床蒽醌加氢反应中, 虽然没有水生成, 但工作液经萃取工序后, 不可避免会从中带入部分水, 之后虽经干燥塔干燥, 工作液中仍会含有微量的水分, 在催化剂长周期的使用过程中, 这些微量的水分可能会对催化剂强度产生影响。

对于催化剂载体的物理性质, 一方面在实际生产中, 为了减少磨损, 应选用球形度高、表面光滑规整的载体, 另一方面, 从反应自身出发, 载体需要有大的比表面积, 便于活性金属的分散, 及大小适宜且有序的孔径, 在反应过程中, 增强反应物分子和产物分子的扩散, 并起到择形选择蒽醌分子的作用, 提高催化剂的活性和选择性。 Al_2O_3 中引入 SiO_2 可以提高球形 Al_2O_3 载体的热稳定性、表面酸度, 且Pd具有更小的粒径和更高的分散度。加入少量 SiO_2 改性氧化铝载体, 主要是基于“采用弱碱性溶液预浸渍氧化铝载体, 能实现对催化剂表面性质的调节, 从而达到改善催化剂性能的目的”的科学认知。

Drelinkiewicz等人^[19]采用氧化铝为载体, 采用 Na_2SiO_3 、 NaHCO_3 和 NaH_2PO_4 预浸渍氧化铝, 制备了一系列不同Pd负载量的催化剂, 实验结果表明, 采用预浸渍载体的催化剂活性, 明显优于未经预浸渍催化剂的活性, Na_2SiO_3 预浸渍氧化铝作为载体的催化剂活性最佳。对催化剂的表征证实, 预浸渍的 Na_2SiO_3 、

NaHCO_3 和 NaH_2PO_4 堵塞了部分靠近 Al_2O_3 颗粒外表面的孔道,阻止了 Pd^{2+} 向颗粒内部扩散,同时有利于 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 沉淀. Drelinkiewicz等人^[14]进一步研究了预浸渍法对 Na_2SiO_3 预浸渍改性氧化铝载体Pd 催化剂性能的影响,结果表明,预浸渍对EAQ加氢生成EAQH₂的催化活性影响不大,但却明显影响H₄EAQ 加氢生成H₄EAQH₂和降解物生成反应的活性,即有利于提高反应过程的选择性.这可能是由于蒽醌分子和 Al_2O_3 中配位不饱和的 Al^{3+} 因电荷转移形成了配位化合物,导致载体对蒽醌的强吸附作用,而 SiO_2 与蒽醌分子间仅存在较弱的物理吸附,用 Na_2SiO_3 预浸渍处理可能导致 Al_2O_3 与蒽醌间的吸附能力变弱,从而使反应后的氢蒽醌能较容易脱附,避免了深度加氢.

4 Pd晶粒大小与催化剂活性和选择性关系

常用的贵金属催化剂的金属结晶fcc模型(见图1)是中心的一个原子被周围12个原子所包围,这个模型被认为是最小的粒子(簇)尺寸,如果小于这个尺寸,原子便会呈不稳定状态,与其说表现为金属原子的性质不如说表现为离子的性质.这种最小模型的Pd粒子直径是0.7~0.9 nm. 粒径发生变化则活性、选择性也发生变化.

金属粒径与活性的关系,根据不同反应分为四种情况:粒径越小越好、粒径越大越好、存在最优粒径和粒径对活性无影响.然而,实际上由于催化剂制备方法和载体中的微量杂质都会影响催化剂的活性,所以不能一概而论.开发催化剂时,如果不将实际反应与金属粒径的关系搞清楚的话,很难开发出最佳催化剂.

Li等人^[21]通过多元醇法制备了一系列高度分散的Pd/ Al_2O_3 催化剂,在滴流床反应器中研究了Pd粒径对2-戊基蒽醌(AAQ)加氢转化频率(TOF)和时空产率(STY)的影响,发现Pd粒径在1~7 nm范围内增加时,TOF从286.8 h^{-1} 增加到929.9 h^{-1} ,并在Pd晶粒为4 nm 时时空产率(STY)达到峰值,表明Pd催化烷基蒽醌加氢属于结构敏感型反应,需要更多能量的Pd纳米团簇结构活化蒽醌化合物的 π 键.通常,羰基 $\text{C}=\text{O}$ 基团的加氢是通过 $\text{C}=\text{O}$ 中的孤对电子激活的,在 π 键活化的反应中,此类结构敏感性很常见.因为激活 π 键需要更多的能量,即具有一定数量原子和特定的堆积结构(包括台

阶边缘位置和缺陷)的金属团簇是这些反应所必需的.烷基蒽醌加氢主要涉及 $\text{C}=\text{O}$ 中分子 π 键的活化,这也要求反应中心具有多个金属原子的独特构型和台阶边缘位置.多个小颗粒堆积可以提供足够的原子形成反应中心.

图2显示的是2 nm的Pd纳米团簇结构模型,该Pd 纳米团簇由165个Pd原子形成.从分子模型可以看出,虽然粒子越小表面露出的原子数越多,但会受到很强的内部电子的影响和载体的影响,大小超过10 nm以

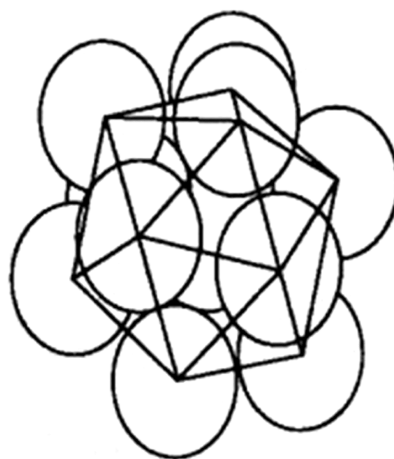


图 1 最小金属粒子模型(fcc)^[20]

Figure 1 The smallest metal particle model (fcc) [20].

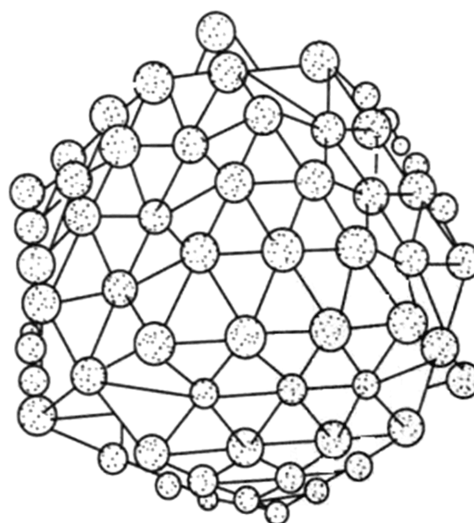


图 2 由165个Pd原子形成的粒子(2 nm模型)^[20]

Figure 2 Particles composed of 165 Pd atoms (2 nm model) [20].

上则又会受到底物立体位阻的影响。此外, 最外层d电子的结合也会发生变化。而要构建4 nm左右的纳米团簇, 需要的Pd原子至少为300个以上。

除了颗粒大小外, 针对贵金属催化剂纳米晶体的表面结构进行调控, 可以从根本上改变纳米催化剂表面原子的催化活性。贵金属纳米晶体的不同晶面, 其表面原子的配位数不同, 早期的理论和实验研究已表明低配位数原子在催化反应中能表现出更高的原子活性^[22]。以fcc结构的金属为例, 其(111)、(100)和(110)三组晶面的表面原子配位数分别为9、8和7, 对应的表面能顺序为: (111)<(100)<(110)^[23]。因此在很多催化反应中, (110)晶面的催化活性会优于(100)和(111)晶面的催化活性^[24,25]。

Ye等人^[26]对比不同纳米尺寸的Pd基催化剂上氢氧直接合成H₂O₂活性, 发现较为适中的颗粒粒径可以得到最好的H₂O₂选择性, 粒径过大或过小都不利于H₂O₂的生成和稳定。Pd颗粒的尺寸和粒径会影响其在载体上暴露的晶面位点种类和数量, 从而影响催化性能。鉴于蒽醌分子的复杂性, 贵金属晶面结构对催化剂性能的影响, 相比氢氧直接合成H₂O₂过程影响因素更多, 但由于过程涉及H₂O₂分解机理, 研究结果对蒽醌加氢过程有借鉴意义。Plauck等人^[27]认为负载型Pd纳米颗粒上紧密堆积的(111)面和较开放的(100)面都是H₂O₂分解的活性位点, 由此说明H₂O₂的合成和分解反应活性位点相同。Tian等人^[28]认为Pd位点的催化性能是由配位性质和几何性质共同决定的, 配位不饱和和位点具有更高的活性和更低的选择性, 台阶位点的活性和选择性均高于边位点。在亚纳米范围内减小Pd纳米粒子的尺寸可以提高H₂O₂活性, 但会导致选择性的降低。对于粒径相似的颗粒, (111)台阶位点比(100)台阶位点具有更高的H₂O₂合成活性和较低的选择性。

此外, 高指数晶面还存在高密度的台阶位和扭结位原子等配位数更低的原子, 在催化反应中能表现出更高的活性。近年来, 和高指数晶面相关的研究工作受到了大量的关注并取得了一系列突出的成果, 为贵金属纳米材料在工业催化上的应用奠定了基础。如何发挥模板剂的分散和导向作用, 开发小粒径、优势晶面暴露的金属纳米粒子制备方法及在不同晶型和晶面特殊取向的氧化物载体上负载技术, 制备Pd微晶高度分散、优势晶面充分暴露蒽醌加氢催化剂, 需要借鉴单原子催化剂制备技术。

5 烷基蒽醌加氢过程中 β -PdH相的作用机制

Pd和Pt、Ir、Rh虽然同为贵金属, 但与Pt、Ir和Rh不同, 在钯催化剂上, 普遍存在一种明显的结构不敏感或低敏感反应。即采用其他贵金属作催化剂时表现为结构敏感性的反应, 对钯催化剂则会表现出结构不敏感性, 如许多烯烃或炔烃加氢反应, 其原因主要与PdH_x有关。

PdH_x相是Pd催化剂中一种重要的活性物种。在较高H₂压和较低温度时, 会发生Pd和PdH_x之间的转化。在氢气气氛中, H首先被吸附在Pd表面, 随着氢压升高或温度降低, 它会进入Pd的次表面, 生成H的固溶相 α -PdH_x, 此时, Pd的晶格未发生改变; 而伴随氢压的继续升高或温度继续降低, H会进入Pd的晶格, 生成化合物 β -PdH_x, 此时, H进入Pd的面心立方八面体中的空位上, 使晶格发生膨胀、晶面间距增大。在20℃时, 当 $x < 0.01$ 时, H在Pd体相中以 α -PdH_x形式存在; 当 $x > 0.62$ 时, 以 β -PdH_x形式存在; 当 $0.01 < x < 0.62$ 时, α -PdH_x和 β -PdH_x共存。 α -PdH_x不稳定, 极易分解放出氢; β -PdH_x较稳定, 在常压于80℃左右分解放出氢, 但Pd的晶格膨胀需经450℃以上的热处理才会消失^[29-33]。

因此, 对一些Pd催化的反应显示明显结构不敏感性的原因就是Pd和PdH_x之间的转化。很多文献都报道了此类转化过程。除非Pd颗粒很小(小于2.6 nm), 否则都会发生Pd和PdH_x之间的转化。因此, 对于高度分散的钯催化剂, 在低温下, 对结构的不敏感行为可能归因于催化剂组成的变化。对于不同加氢过程, PdH_x作用机制不同, 对有的加氢反应有利, 例如研究表明PdH_x是胺化法合成2,6-二甲基苯胺反应中主要的活性相, 该活性相在高温条件下会分解, 使催化剂失活^[34]。而对Pd/C催化剂催化的苯甲酸加氢反应, β -PdH_x则对反应明显不利^[35]。而蒽醌衍生物加氢反应通常在50~70℃下进行, PdH_x相会影响催化活性, 处理不当, 可能会导致低分散度的Pd纳米簇生成。

对Pd催化剂进行H₂-TPR表征可获得 β -PdH_x的信息, 其在50~70℃左右会出现明显的负峰, 这是因为在H₂-TPR过程中发生析氢现象: PdO在40℃时即可发生还原反应, 生成的金属Pd离解H₂并与H原子发生相互作用形成了 β -PdH_x, 这种不稳定的PdH_x在温度升高后发生分解, 释放出氢气, 从而在H₂-TPR谱图上形成负峰^[36]。

通常,以纳米尺度负载在氧化铝上的Pd,由于具有较高的比表面积和不均匀性,更易于吸收H生成PdH_x。但是,当Pd的粒径小于2.6 nm时,由于粒度太小,没有足够的空间去生成具有一定空间结构和晶型的PdH_x;而当Pd的粒径太大时,因其晶化程度较高,结构较完整,氢需克服较大的活化能才能进入作为其扩散通道的Pd的四面体空位。因此,就PdH_x的生成条件而言,Pd颗粒既不能太大也不能太小,而是存在一个适宜的粒度。关于如何可控制地制备高PdH_x含量的Pd/Al₂O₃催化剂的公开报道甚少。但澄清PdH_x相的作用机理对制备高性能Pd催化剂至关重要。

为得到PdH_x物相的存在对于戊基蒽醌加氢反应的利弊,Li等人^[21]考察不同晶粒Pd/Al₂O₃上戊基蒽醌(AAQ)的加氢速率:将不同Pd晶粒催化剂下获得的单位钯原子上过氧化氢收率(TOF)与钯晶粒大小关联,获得钯晶粒粒径与转化频率的关系,结果如图3所示。除了前述晶粒的影响外,作者将4~5.5 nm钯颗粒获得的较高TOF归因于β-氢化物的形成,该氢化物起到储氢作用,β-氢化物作为储氢剂的形成导致了钯在该反应中的催化行为。H₂的吸收和Pd的粒径对AAQ加氢本征速率有很大的影响。

Melada等人^[37]详细研究了氢氧直接合成过氧化氢过程中Pd物种状态的变化对H₂O₂活性的影响,认为PdO被还原为Pd⁰过程中发生结构重排生成β-PdH物种,导致表面缺陷位点增多,从而使H₂解离速率上升、H₂O₂选择性下降,催化剂表面氧化后可以提高H₂O₂选择性。反应体系的H₂/O₂气体比例会影响Pd的氧化状态,从而影响催化活性。H₂在催化剂表面上吸附解离

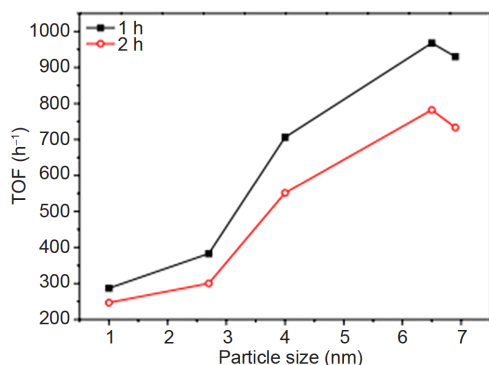


图3 Pd/Al₂O₃催化剂中Pd晶粒粒径与AAQ转换频率的关系^[21] (网络版彩图)

Figure 3 Relationship between the AAQ conversion rate and the Pd particle size in Pd/Al₂O₃ catalyst ^[21] (color online).

后,可将表面部分Pd²⁺还原为Pd⁰,生成的H₂O₂或者O₂传质到催化剂表面形成弱吸附,都可将表面及亚表面的Pd⁰再次氧化,因此催化剂表面在反应过程中会发生缓慢的氧化还原循环,导致Pd颗粒结构重排和电子结构的变化^[38]。

6 合金化提高催化剂活性、选择性和稳定性

在有机化合物的加氢反应中,与单独使用贵金属催化剂相比,合金催化剂显示出了更高的活性。在保持优良蒽醌加氢性能的前提下,为了尽可能地降低催化剂生产成本,人们尝试向催化剂中添加助活性组分。助活性组分的作用主要是调节Pd的d带空穴数,使其与催化反应的电子转移数接近,进而提高催化剂催化活性。为了提高蒽醌加氢效率,学者们从掺杂第二金属的角度对传统Pd/Al₂O₃进行改性研究。

王榕等人^[39]以稀土金属为助剂,考察了不同稀土金属改性Pd/Al₂O₃催化剂对蒽醌加氢反应的影响。结果表明,掺杂稀土可以有效提高催化剂的加氢活性,其中以La为助剂催化剂的活性可提高15.3%,以Nd为助剂催化剂的活性可提高9.9%。Pukkinen等人^[40]向Pd黑中添加少量过渡金属如Fe、Cr和Ni发现可以显著提高催化剂的活性和稳定性。

因为烷基蒽醌加氢反应的电子转移数是1,而Pd的d带空穴数是0.6,Co和Fe的d带空穴数分别为1.7和2.2,将其加入Pd催化剂中,可以与Pd结合形成复合金属簇,调节金属Pd的d带空穴数使其接近1,这样就能改善Pd催化剂加氢性能。但不能过量添加,否则会使d带空穴数大于1,也会导致氢化效率下降,这也说明d带空穴数不是越大越好。Cu的d带空穴数为0,形成复合金属簇的d带空穴数比纯Pd还小,引起加氢活性下降。丁彤等人^[41]的研究证实了上述理论,他们还发现Ni的加入可以增强催化剂的抗失活能力,提高催化剂的稳定性;Fe、Zn有利于Pd均匀分散在载体表面,增强Pd的抗烧结能力。

近年来,贵金属的价格飞涨,金属Pd涨幅最大。在当前的价格体系下,昂贵的Pd可以通过加入其他“较便宜”的Pt、Au合金化大幅度提高活性。

通常,在贵金属催化剂中钯组分的主要贡献表现在提高催化剂的选择性方面,而铂组分的作用主要表

现在催化剂活性的提高。而众所周知, 单独的Au催化剂几乎对加氢反应或氧化反应没有活性, 但是当Au作为助剂与Pd元素形成双金属时, 可以大大的提高Pd基催化剂的活性。这主要是因为Au的掺杂可以抑制催化剂活性金属的烧结, 改善活性金属和载体的电子效应和几何效应。蒽醌加氢降解产物的产生往往是因为蒽醌分子的过度加氢, 当减少氢气分子的解离速度时可能会抑制这一过程, 此外, 考虑到蒽醌分子中C=O和C=C的加氢竞争性, 人们希望通过Au的掺杂能对催化剂的加氢活性进行改善, 抑制降解产物的产生。

管永川等人^[42]针对Pd/Al₂O₃催化剂Au掺杂改性研究结果表明: Au的掺杂, 可以改进Pd催化剂的几何结构和电子性质; Au的掺杂有利于Pd分散到催化剂表面, 并且能够从Pd中夺取电子, 从而有利于具有高催化活性的低氧化价态的Pd的存在; Au的掺杂提高了Pd对蒽醌分子中羰基键的活化能力, 从而促进了蒽醌加氢反应的进行; Au的掺杂大大提高了Pd基催化剂在蒽醌加氢反应中的加氢效率。

Hutchings等人^[43,44]采用共浸渍法制备了具有Pd壳、Au核负载到TiO₂上的Pd-Au双金属催化剂, 应用于氢氧直接合成双氧水的反应, 结果表明Au的掺杂可以提高生成双氧水的选择性, 这主要是因为Pd-Au合金的产生可以抑制Pd金属的团聚, 提高了Pd金属的分散度^[45,46]。

Ishihara等人^[47]考察了Au-Pd催化剂中Au的添加量对H₂O₂合成性能的影响, 发现负载型Au-Pd催化剂上H₂O₂的合成速率随Au浓度的增加而增大, Au-Pd胶体催化剂上H₂O₂的分解速率随Au含量的增加而降低。因此, H₂O₂在催化剂表面的分解和脱附之间的竞争作用决定了反应的选择性。Pd-Au合金界面位置Au的存在可以削弱Pd-O键强度, 对O-O的选择性增强, 提高H₂O₂产率^[48,49]。Han等人^[50]通过对Pd、Au和Pd-Au合金催化剂的对比研究发现, 在Pd-Au合金催化剂中, Au是Pd的几何和电子助剂, 从而提高H₂O₂的选择性。Pd-Au团簇降低•OOH和H₂O₂的生成能垒, 同时提高O-O键断裂和H₂O生成能垒, 促进H₂O₂的生成。

Staykov等人^[51]通过DFT第一定律研究了氢氧直接法制备双氧水催化剂表面的Pd和Pd-Au的特性, 发现, 在Pd-Au表面上解离氢气分子需要的活化能为15 kcal mol⁻¹, 而Pd表面解离氢气分子需要的活化能为8.7 kcal mol⁻¹。这说明, Au的掺杂对于Pd表面解离氢

气分子的速度起了一定的抑制作用, 在某些特定的反应可以抑制反应的过度的加氢, 从而对反应的加氢选择有一定的修饰作用。

7 总结与展望

过氧化氢浆态床工艺具有传质传热好、温度和气液固三相分布均匀等优势, 是过氧化氢生产技术的发展趋势。浆态床反应器对催化剂的选择性具有更高的要求。因此, 浆态床加氢技术的研发核心是开发兼有耐磨性和高选择性的微球催化剂。本文从催化剂工业化的角度为切入点, 重点阐述了钯催化剂实用化过程需要解决的科学问题。尽管负载型钯催化剂已经取得了许多重要的研究进展, 但该体系仍然存在许多问题亟待解决, 建议未来在以下几个方面继续深入研究。

(1) 虽然浆态床过氧化氢技术已被国外一些公司的技术所“证明”, 但这两年, 随着贵金属Pd的价格持续上涨(从2017年至今上涨近150%), 对于该技术的运行带来巨大的压力, 在目前价格下, 是否仍有效益, 其支撑的浆态床技术是否仍有先进性尚有疑问。除了需要解决浆态床运行过程中的科学和技术问题外, 也需要从技术的经济效率考量, 并以其为研发背景。在保证催化剂性能的前提下, 进一步降低Pd的负载量, 节约成本, 增强技术竞争力。

(2) 当前研究工作已经能够制备得到高分散甚至单原子Pd催化剂, 而且从理论上也认识到钯的诸多特异性, 但多年以来, 对其作用的解释和理论预测还远远不能令人满意, 工业钯催化剂开发仍大多依靠“技术人员”的灵感。毫无疑问, 在较低温度及氢气气氛下, 钯氢化物的形成对反应过程和Pd表面的重建有重要的影响; 同时目前先进的物理技术手段已能验证高分散钯催化剂中高度缺电子钯的存在。这些认识结合催化反应的机理理解对于研发高效催化剂极具意义。

(3) 双金属纳米催化剂材料通过引入其他金属对贵金属的部分替代, 使其具有高催化活性、低消耗的特性, 受到科学家和技术人员的日益关注。然而制备双组分负载型贵金属催化剂要求贵金属活性组份高度均匀地分散于载体表面, 特别是高贵金属含量的负载型催化剂的制备, 在工艺上还有相当的难度。希望继续发展双金属纳米催化剂制备技术, 满足日益发展的催化工业的需求。

参考文献

- 1 Gao G, Tian Y, Gong X, Pan Z, Yang K, Zong B. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1039–1047
- 2 Li H, Zheng B, Pan Z, Zong B, Qiao M. *Front Chem Sci Eng*, 2018, 12: 124–131
- 3 Zong BN, Pan ZY. The chemical and engineering basis of green production technology of caprolactam. Beijing: Science Press, 2020 (in Chinese) [宗保宁, 潘智勇. 己内酰胺绿色生产技术的化学和工程基础. 北京: 科学出版社, 2020]
- 4 Wang WJ, Pan ZY, Li WL, Zheng B, Zong BN. *Chem Ind Eng Prog*, 2016, 35: 1766–1773 (in Chinese) [王伟建, 潘智勇, 李文林, 郑博, 宗保宁. 化工进展, 2016, 35: 1766–1773]
- 5 Prieto G, Schüth F. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3222–3239
- 6 Zheng SJ. Proceeding of peroxide branch of china inorganic salts industry association in 2013, 2013: 39–45 (in Chinese) [郑淑君. 中国无机盐协会过氧化物分会2013年会论文集, 2013: 39–45]
- 7 Kunkel W, Kemnade J, Schneider D. US Patent, US4428923, 1984-01-31
- 8 Hu CC. *Chem Prop Polym Mat*, 2004, 2: 1–4 (in Chinese) [胡长诚. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2: 1–4]
- 9 Maker KM. US Patent, US4061598, 1977-12-6
- 10 Copelin HB. US Patent, US4240933, 1980-12-23
- 11 Ogasawara K, Okuda N, Konishi T, Kato T. US Patent, US612691, 2000-10-3
- 12 Yamaguchi T, Ohashi T. JP Patent, JP2001170485A, 2001-6-26
- 13 Mathieu, Veronique, Pennetret, Pascal, Vanlaudem. US Patent, US 6306359, 2001-10-23
- 14 Drelinkiewicz A, Pukkinen A, Kangas R, Laitinen R. *Catal Lett*, 2004, 94: 157–170
- 15 Cui JH, Han JY, Liu GZ. *Chem Prop Polym Mat*, 2008, 6: 5–10 (in Chinese) [崔建华, 韩金玉, 刘国柱. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6: 5–10]
- 16 Wang F, Xu X, Sun K. *React Kinet Catal Lett*, 2008, 93: 135–140
- 17 Church JS, Cant NW, Trimm DL. *Appl Catal A-General*, 1993, 101: 105–116
- 18 Ozawa M, Kimura M, Isogai A. *J Less Common Met*, 1990, 162: 297–308
- 19 Drelinkiewicz A, Kangas R, Laitinen R, Pukkinen A, Pursiainen J. *Appl Catal A-General*, 2004, 263: 71–82
- 20 Muroi T. Industrial Noble Metal Catalyst. Beijing: Chemical Industry Press, 2012 (in Chinese) [室井高城. 工业贵金属催化剂. 北京: 化学工业出版社, 2012]
- 21 Li XT, Su HJ, Ren GY, Wang SD. *J Braz Chem Soc*, 2016, 27: 1060–1066
- 22 Somorjai GA, Blakely DW. *Nature*, 1975, 258: 580–583
- 23 Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 48: 60–103
- 24 Sun SG. *Electrochim*, 1998, 4: 88–93 (in Chinese) [孙世刚. 电化学, 1998, 4: 88–93]
- 25 Sun SG, Lin Y. *Electrochim Acta*, 1996, 41: 693–700
- 26 Ye Y, Chun J, Park S, Kim TJ, Chung YM, Oh SH, Song IK, Lee J. *Korean J Chem Eng*, 2012, 29: 1115–1118
- 27 Deguchi T, Iwamoto M. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 18540–18548
- 28 Tian P, Ding D, Sun Y, Xuan F, Xu X, Xu J, Han YF. *J Catal*, 2019, 369: 95–104
- 29 Rather S, Zacharia R, Hwang SW, Naik M, Nahm KS. *Chem Phys Lett*, 2007, 438: 78–84
- 30 Tew MW, Miller JT, van Bokhoven JA. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 15140–15147
- 31 Adrover A, Giona M, Capobianco L, Violante V. *J Alloys Compd*, 2004, 368: 287–297
- 32 Narehood D, Kishore S, Goto H, Adair J, Nelson J, Gutierrez H, Eklund P. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34: 952–960
- 33 Safarik DJ, Schwarz RB, Paglieri SN, Quintana RL, Tuggle DG, Byler DD. *Ultrasonics*, 2010, 50: 155–160
- 34 Huan CY, Ma L, Ji LJ, Zheng YF, Li XN. *J Chem Eng Chin Univ*, 2013, 27: 811–817 (in Chinese) [郇昌永, 马磊, 季来军, 郑遗凡, 李小年. 高校化学工程学报, 2013, 27: 811–817]
- 35 Kou JC, Zhang XX, Zong BN. *Chem Ind Eng Prog*, 2002, 21: 741–744 (in Chinese) [寇建朝, 张晓昕, 宗保宁. 化工进展, 2002, 21: 741–744]
- 36 Chen LF, Wang JA, Valenzuela MA, Bokhimi X, Acosta DR, Novaro O. *J Alloys Compd*, 2006, 417: 220–223
- 37 Melada S, Rioda R, Menegazzo F, Pinna F, Strukul G. *J Catal*, 2006, 239: 422–430

- 38 Lunsford JH. *J Catal*, 2003, 216: 455–460
- 39 Wang R, Lin XC, Chen TW, Lin JX, Mao SL. *J Fuzhou Univ (Nat Sci Ed)*, 2005, 33: 391–394 (in Chinese) [王榕, 林璟昌, 陈天文, 林建新, 毛树祿. 福州大学学报 (自然科学版), 2005, 33: 391–394]
- 40 Pukkinen A, Heikkinen L. US Patent, US5435985, 1995-07-25
- 41 Ding T, Qin YN, Ma Z. *Chin J Catal*, 2002, 23: 227–230 (in Chinese) [丁彤, 秦永宁, 马智. 催化学报, 2002, 23: 227–230]
- 42 Han Y, He Z, Guan Y, Li W, Zhang J. *Acta Physico-Chim Sin*, 2015, 31: 729–737 (in Chinese) [韩优, 何志远, 管永川, 李韡, 张金利. 物理化学学报, 2015, 31: 729–737]
- 43 Hutchings GJ. *Catal Today*, 2008, 138: 9–14
- 44 Enache DI, Edwards JK, Landon P, Solsona-Espriu B, Carley AF, Herzing AA, Watanabe M, Kiely CJ, Knight DW, Hutchings GJ. *Science*, 2006, 311: 362–365
- 45 Edwards J, Ntainjua N E, Carley A, Herzing A, Kiely C, Hutchings G. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8512–8515
- 46 Edwards JK, Solsona B, Ntainjua N E, Carley AF, Herzing AA, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Science*, 2009, 323: 1037–1041
- 47 Nomura Y, Ishihara T, Hata Y, Kitawaki K, Kaneko K, Matsumoto H. *ChemSusChem*, 2008, 1: 619–621
- 48 Li J, Ishihara T, Yoshizawa K. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 25359–25367
- 49 Li J, Yoshizawa K. *Catal Today*, 2015, 248: 142–148
- 50 Han YF, Zhong Z, Ramesh K, Chen F, Chen L. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 3163–3170
- 51 Staykov A, Kamachi T, Ishihara T, Yoshizawa K. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 19501–19505

Scientific issues in industrial catalysts for anthraquinone hydrogenation to produce hydrogen peroxides

Mingyang Deng, Xiaoxin Zhang^{*}, Baoning Zong

SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, State Key Laboratory of Catalytic Materials and Reaction Engineering for Petrochemical Industry, Beijing 100083

^{*}Corresponding author (email: zhangxx.ripp@sinopec.com)

Abstract: Alkylanthraquinone hydrogenation and autooxidation are important processes in hydrogen peroxide production technology. The hydrogenation catalyst is the core of the entire cycle reaction, which is related to the production capacity and economic benefits of the hydrogen peroxide production process. From the perspective of catalyst practicality and industrialization, this paper focuses on the scientific problems that need to be solved in the practical use of palladium-based catalysts, including the relationship between the properties of carriers and the “firmness” of Pd loading, wear resistance and thermal stability of supports, the relationship between Pd crystal size and catalyst activity and selectivity, the mechanism of β -PdH phase in the process of alkylanthraquinone hydrogenation, and the scientific issue of alloying to improve catalyst activity, selectivity and stability, and to reduce the amount of Pd.

Keywords: hydrogen peroxide, anthraquinone process, industrial hydrogenation catalyst, palladium

doi: [10.1360/SSC-2021-0051](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0051)