

摘 要

过氧化氢性质活泼且反应后产物只有水和 O_2 ，不污染环境，过氧化氢参与的许多反应过程已成为绿色工艺，在众多的过氧化氢的生产方法中，蒽醌法由于其能耗低和大规模生产而占绝对优势。蒽醌法生产过氧化氢的过程为：蒽醌经过加氢生成氢蒽醌，氢蒽醌经氧化生成过氧化氢和蒽醌，生成的蒽醌经过处理后循环使用。其中蒽醌的氢化是整个生产过程中的关键，而氢化催化剂又是氢化的核心。本文制备了蒽醌法生产过氧化氢所用的各种氢化催化剂：负载型 Pd 催化剂，Ni-B 非晶态合金，Raney Ni 催化剂，Ni/ γ - Al_2O_3 ，Ni/ SiO_2 ；在浆液反应器中评价了不同的催化剂的催化 2-乙基蒽醌加氢的活性，并且进一步在负载型催化剂中添加稀土金属 La，考察稀土元素对催化剂活性的影响；最后借助 X 射线衍射 (XRD)， H_2 的化学吸附，X 光电子能谱 (XPS)，BET，程序升温还原 (TPR) 与脱附 (TPD) 等技术手段对部分催化剂进行了表征。

研究表明，各种催化剂活性由高到低顺序为：负载型 Pd 催化剂，Ni-B 非晶态合金，Raney Ni 催化剂，Ni/ SiO_2 ，Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂。

对负载型 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂，采用两种方法来制备，评价结果表明采用水合肼还原的催化剂其催化活性要高于采用氢气还原的普通方法制备的催化剂。稀土金属元素 La 的添加，有利于提高催化剂的催化活性。

对于不同的催化剂，有最佳的镍负载量，即在此负载量下催化剂的活性最高。对 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂，Ni 最佳负载量为 16.67%；对 Ni/ SiO_2 催化剂而言 Ni 负载量在 37.5%-50% 之间时，活性基本上维持最高。

X 射线衍射表征结果表明所制备的负载型催化剂均为晶态的，X 光电子能谱表明，催化剂的粒子越大催化剂在空气中的稳定性越好。随着镍负载量的增加，催化剂的比表面积逐渐减小，这可以从 BET 实验结果得出。 H_2 的化学吸附也表明催化剂对氢气的吸附随镍负载量的增加有一个最大值，NiO/ SiO_2 催化剂的程序升温表明，催化剂只有一个还原峰，出现在 $380^\circ C$ 。

关键词： 蒽醌 过氧化氢 催化剂 Ni/ γ - Al_2O_3 水合肼 Ni/ SiO_2

Abstract

Hydrogen peroxide (H_2O_2) is very active and can react with lot of material via oxidation and deoxidization reaction. After reaction, it becomes H_2O and O_2 , which do not pollute environment. Many reaction processes which hydrogen peroxide takes part in are green technology. In the production of hydrogen peroxide, the dominating process is the 2-ethylanthraquinone (EAQ) autooxidation process for its lower energy consumption, lower cost and easy to scale up. 2-ethylhydroanthraquinone (HEAQ) formed by hydrogenation of EAQ is oxidized to produce hydrogen peroxide and EAQ, EAQ is used circularly after being treated. The hydrogenation is the key process, and the catalyst is the key factor of the hydrogenation. In the present work, a few series of catalysts for the hydrogenation of EAQ: supported Pd, Ni-B amorphous alloy, Raney Ni, Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Ni/ SiO_2 catalysts with or without La addition were prepared, characterized by X-ray diffraction (XRD), H_2 chemisorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), BET, TPR, TPD, etc. and studied in a slurry reactor for the hydrogenation of EAQ. Hydrazine was used for the reduction Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ series catalysts and compared with H_2 reduction.

Reaction results show that the activity order (from high to low) is, supported Pd catalyst, Ni-B amorphous ally, Raney Ni, Ni/ SiO_2 and Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The catalysts reduced by hydrazine was more active than those reduced by H_2 . The addition of La can increase the activity further.

For different catalysts, there is an optimal Ni loading, for Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ series it is 16.67%, while for Ni/ SiO_2 is 37.5%-50%.

XRD results show that nickel exists in crystalline state in Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Ni/ SiO_2 . XPS demonstrates that the larger the Ni particle size in the catalysts, the more stable the catalyst to the oxidation. The specific surface area decreases with the increase of Ni loadings. The extent of H_2 chemisorption has a maximum with the increase of Ni loadings. TPR spectra of NiO/ SiO_2 catalysts show that the catalysts reduced at around 380 °C with only one maximum.

Key words: anthraquinone, hydrogen peroxide, catalyst, Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hydrazine, Ni/ SiO_2

前言

科技的发展日新月异，加大了社会进步的步伐。与此同时，环境污染也日趋严重，工业生产、日常生活的三废排放，造成了环境污染、水源破坏等等一系列的严重后果。改善环境、提高生活质量是今后发展的主题。近年来兴起的绿色化工技术是对传统化学工业的一次重大变革，绿色化学即用化学的技术和方法去减少或消灭那些对人类健康、社区安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂、产物、副产物等的使用和产生，实现废物的“零排放”。

过氧化氢(H_2O_2)又称双氧水，是世界主要的基础化学产品之一。作为一种氧化剂、漂白剂、消毒剂、聚合物引发剂和交联剂，它广泛应用于造纸、纺织、化学品合成、军工、电子、食品加工、医药、化妆品、环境保护、冶金等诸多领域。由于过氧化氢分解后产生水和氧气，对环境无二次污染，被称做“最清洁”的化学品，随着人民生活水平的提高和人类环保意识的增强，将进一步推动过氧化氢对氯的替代，从而为过氧化氢的应用开辟了更为广泛的市场。

过氧化氢自 1818 年 Thenard 用过氧化钡和酸反应而发现以来，先后经历了电解硫酸法、蒽醌衍生物自动氧化法、异丙醇自动氧化法以及还未工业化的氢氧直接合成法、氧阴极还原法等。其中蒽醌自动氧化法与其它制备方法相比具有能耗少、成本低、工艺成熟、易于大规模生产等特点而成为目前过氧化氢生产中占绝对优势的方法。蒽醌法其工艺流程主要包括氢化、氧化和萃取三个阶段，其中氢化是整个过程的核心，而氢化催化剂又是制约该过程生产效率的一个重要因素。目前，蒽醌法氢化催化剂主要有钨催化剂和 Raney Ni 催化剂，后者由于制备过程中产生大量的废碱液，失活后难于再生，氢化器结构复杂等缺点逐渐被淘汰，而前者价格昂贵，使过氧化氢的生产成本增加，因此开发廉价的高活性加氢催化剂将对蒽醌法过氧化氢的生产产生重要影响，同时这种催化剂也对其他加氢反应具有现实意义。

本文目的是采用不同的方法制备蒽醌加氢用的各种催化剂，评价这些催化剂的加氢性能，研究载体、活性组分负载量对催化剂加氢活性的影响，同时借用 X-射线衍射 (XRD)、X-射线光电子能谱 (XPS)、 H_2 化学吸附、程序升温还原 (TPR) 与脱附 (TPD)、 N_2 物理吸附等表征手段对催化剂进行表征，研究不同的制备方法对催化剂活性影响的深层原因，以及不同类型催化剂对催化蒽醌加氢反应的性能。

第一章 文献综述

1.1 催化剂概述

催化作用的利用已成为人们改造自然的一种巨大力量，催化技术已在化学、石油、制药工业和环境保护方面大规模应用。在石油化学工业中 80% 以上的工艺过程是催化过程。“没有酶的催化作用，任何形式的生命现象就不会存在”，“没有工业催化，就不会有现在技术的世界”。这两句话就足以说明各种形式催化作用（酶催化、均相催化和多相催化）的重要性。

化学反应是反应物分子发生电子云的重新排布，实现化学键的断裂和形成，而转化为反应物。在旧键断裂和新键形成的过程中，一般需要一定的活化能。按 Arrhenius 经验方程式 $K_r = A e^{(-E_a/RT)}$ ，当活化能较大，反应温度又较低时，反应速度往往是很慢的。过渡状态理论指出，每个反应体系总是沿着一个最省力的反应途径进行反应，即沿着反应体系位能面上的一条峡谷进行反应，在这条峡谷中存在一个位能高坡，处在这个位能高坡峰上的反应体系称为该反应体系的过渡状态^[1]。”通过降低反应活化能来提高反应速率和控制反应方向的最有效办法是使用催化剂。催化剂是指在整个化学反应过程中参与化学反应，加快化学反应速度，但在反应前后其本身并不消耗的物质^[2]。

在整个催化过程中，催化剂并不改变化学平衡，对于热力学不允许的反应，不会因为催化剂的存在而发生。催化剂之所以能加速反应速度，一般来说是由于加入催化剂后反应途径发生了改变，反应会沿一条活化能低的途径进行。图 1-1 示出加入催化剂 K 后

$A+B \rightarrow AB$ 的反应过程情形^[3]。

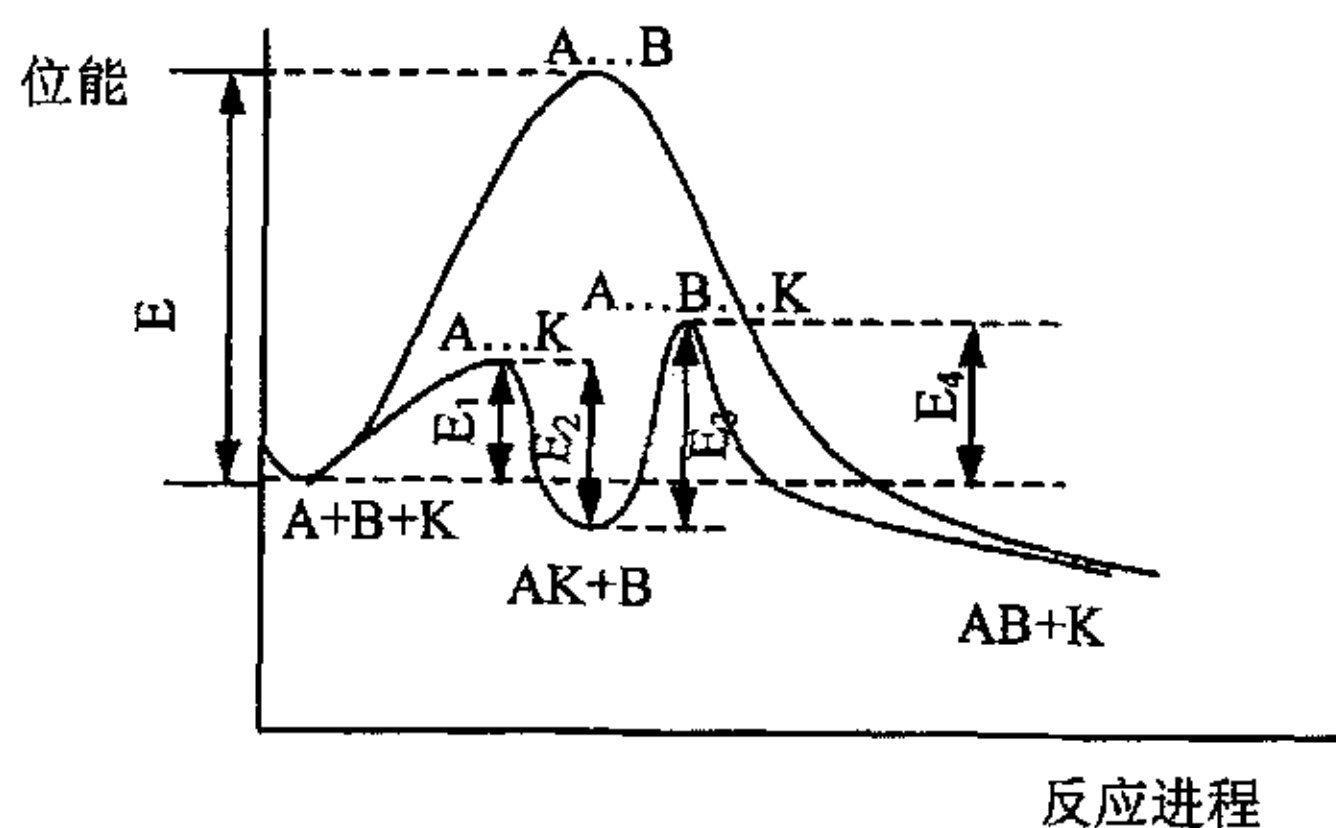


图 1-1 活化能与反应途径

Figure 1.1 Active energy and reaction path

1.2 催化加氢反应催化剂

由于催化加氢反应的特点是催化剂的活性中心能使不饱和化合物吸附，活化，尤其是使 H_2 分子中牢固的 σ 键松弛、断裂而形成吸附的 H 原子，然后彼此化合、解析^[3]。因此催化剂表面应该有形成 M-H 等吸附键的能力，但这些吸附键又不能过分牢固，而需要相当活泼，以保证彼此间的作用。所以加氢反应的催化剂常是过渡金属元素及他们的化合物。

催化剂的类型可分为金属催化剂、氧化物、硫化物催化剂以及均相络合催化剂。而一般来说，金属催化剂活性较大，在较温和条件（较低温度、不高压力）下的加氢反应为最常用^[3]。因此，研究制备性能更好的加氢催化剂，能在较温和条件下具有高活性及高选择性，以适应各种需要，始终是催化加氢的主要研究方向。

1.3 催化加氢反应机理

1.3.1 加氢反应中金属催化剂的活性中心^[4-6]

一种好的催化剂，不仅要看它活化不高和化合物和活性氢的数目、活性及它们的相对数目、相对活性、它们的相互适应性。它还要既能活化不饱和化合物又能活化氢气。

按照价键理论，过渡金属的 d 轨道可以分为两类，一类是参与金属键的 d，另一类是原子 d 轨道；同时 d 电子也分为两类，一类是参与金属键 d 电子，另一类是未参与金属键的 d 电子。表面 d 电子轨道的某些瓣延伸到表面外，在化学吸附和催化作用中与反应物相互作用，这些延伸到表面外的 d 电子轨道可以是电子对占有轨道、空轨道、未成对电子占有轨道。具有 d 电子对和 d 轨道的表面原子，在与吸附质作用时，可以授受电子对；具有未成对电子的 d 轨道与吸附质作用时，可以实现电子配对和共价键均裂的过程。这些表面暴露原子上的 d 电子对、d 空轨道、未成对的 d 电子在加氢反应中起活性中心作用，分别用符号 \ddot{M} 、 $\overset{0}{M}$ 、 \dot{M} 来表示。

表面上活性中心 \dot{M} 的多少，多数研究者认为与金属的磁化率有关，表 1-1 给出具有加氢活性的几种金属的磁化率。

表 1-1 几种金属的摩尔磁化率

Table 1 Magnetization rate of several metal per molar

金属	Pd	Pt	Rh	Ni	Co	Fe	Re	Ru	Ir	Os	Cu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

摩尔磁化率 $\chi_A/10^{-6}$ (18 580 200 113	铁磁性	68.7	44	25	7.6	-5.4
°C)						

在很多情况下，活化一个分子需要几个活性中心的协同作用，协同作用的几个活性中心就构成多位理论中的多位体。若金属的磁化率大，则表面上的 \dot{M} 活性中心多，有更多的机会成 $\dot{M} \dot{M}$ 的二位体，另外还有 $\overset{\circ}{M} \overset{\circ}{M}$ 二位体，用来活化具有极性的 π 键。若金属表面 \dot{M} 少，则 $\overset{\circ}{M} \overset{\circ}{M}$ 出现的几率大。

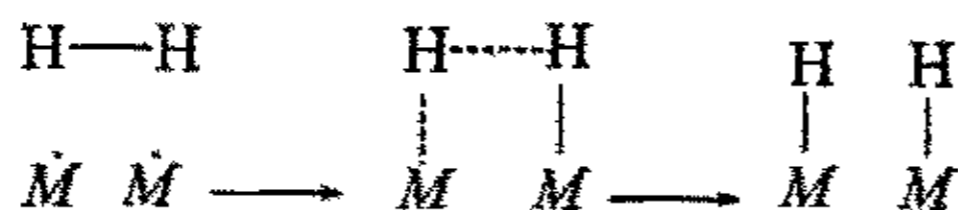
活性中心 \dot{M} 、 $\overset{\circ}{M}$ 、 $\overset{\circ}{M}$ 的成键能力与 d 轨道延展的远近有关，伸展的远，成键能力强，伸展的近，成键能力弱。在同一周期中，从左到右外层轨道伸展的距离缩短，靠左边的金属成键能力强，Cr、Mo、W 金属因为成键能力强而不易作加氢催化剂，VIII 族金属成键能力不如左边的金属，但适合做加氢催化剂。

由于上述因素，适合作加氢催化剂的金属有 VIII 族金属和 Re、Cu。

1.3.2 H₂ 在金属表面上的吸附与活化

根据已有的实验结果分析，认为 H₂ 可能有不同的活化方式。

若金属催化剂上 \dot{M} 活性中心多，则形成 $\dot{M} \dot{M}$ 机会多，如 Pd、Pt、Rh 金属，这时活化 H₂ 的方式可表示如下：

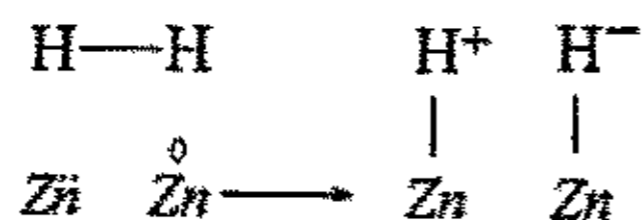


这种方式活化氢气要求两个活性中心间有合适距离，为 0.35~0.408nm

若金属催化剂上 \dot{M} 少，但成键能力较强，H₂ 分子可按下式表示方式活化：



当然还有其它活化 H₂ 的方式，例如金属 Zn 无未成对电子，但也能活化 H₂，据研究可能是通过电子对的授受方式活化：



H₂ 被化学吸附而解离成原子，并与金属成键，若这种化学键较弱，则配位在金属原子上的氢原子就是活性氢。

红外光谱证实被解离的氢在金属上有两种存在形式，即悬浮式氢 ($\overset{\text{H}}{\text{I}}$) 和嵌入式氢 ($\text{M}^{\text{H}}\text{M}$)。金属 Pd 和骨架 Ni 能溶解氢，这是氢原子可渗入金属晶格的例

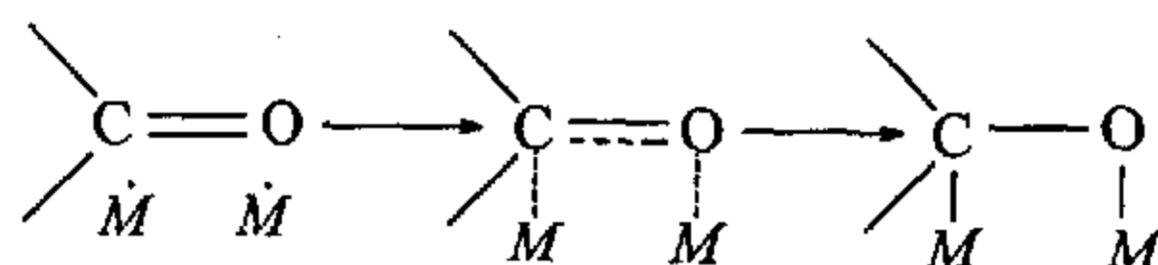
证。当然可能同一金属催化剂上两种形式的氢都存在，金属原子之间结合力不特强的金属，嵌入式吸附氢存在的可能性大，原子之间结合力大的金属，例如 Pt、Ru、Rh，形成嵌入吸附氢的可能性小，以悬浮式吸附氢为主。形成嵌入式吸附氢，由于氢原子与周围几个金属原子相作用，活性降低。

1.3.3 不饱和化合物的吸附与活化

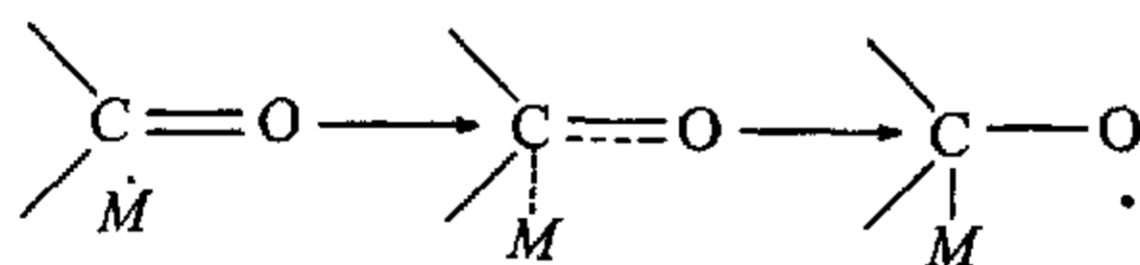
不饱和化合物的结构、性质和相对分子质量大小有很大的差别，因此，活化方式和难易程度有很大的区别。极性不饱和键和非极性不饱和键活化方式不同。共轭不饱和键与非共轭不饱和键活化的难易程度不同。相对分子质量的大小和分子结构影响加氢性能，故如何针对不饱和化合物的种类、性质来选择合适的金属催化剂是加氢催化剂研制的关键。

不饱和键的活化方式可以归纳为以下三种方式。

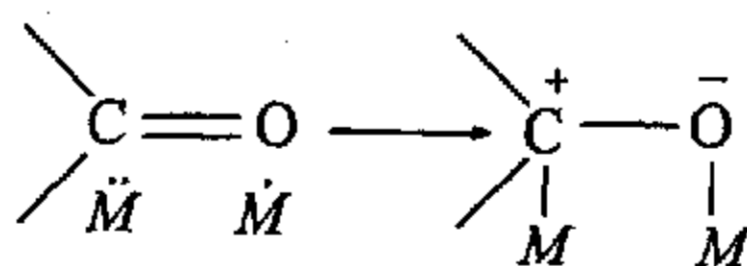
① 通过电子配对与 π 键均裂而活化：



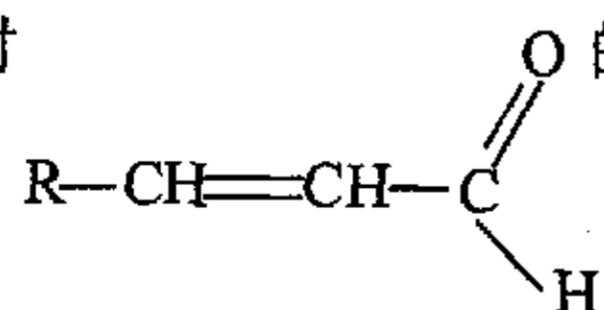
若金属的成键能力弱， \dot{M} 中心多，例如 Pd 和 Pt 上，这种活化方式是可能的。如 \dot{M} 的成键能力较强，同时 \dot{M} 较少，则单个活性中心也可以活化不饱和键。



② 通过电子对的授受与 π 键的异裂活化分子：

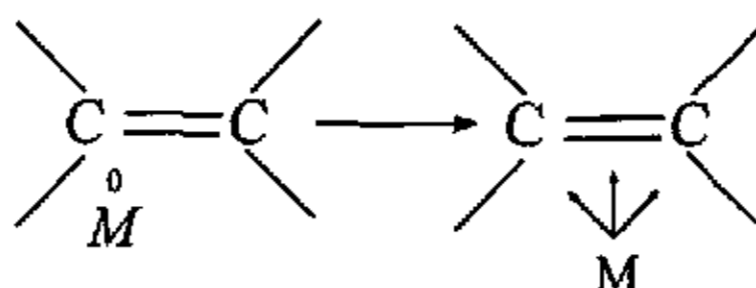


对于极性 π 键在 \dot{M} 很少的金属上，这种活化方式是比较重要的，例如金属 Zn 对



的羰基有选择性加氢的催化功能，Zn 对羰基的活化是通过这种方式进行的。

③ 通过形成 σ - π 配键活化不饱和键：



金属 Pt 和 Ir 与 π 键形成 σ - π 配键的能力强。

活化不饱和键时，活性中心的类型和不饱和键的结构要相适应，同时成键能力也要相适应，能活化的不饱和键要求成键能力强的金属。

1.3.4 活化不饱和化合物与活性氢间的作用

活性氢与活化不饱和键两端的原子相互作用，完成加氢反应，然后产物脱附。这个过程要顺利进行，活化不饱和化合物和活性氢之间要相互适应。具有这种适应性，金属催化剂的加氢活性就高，不具有这种适应性，加氢活性就低。所以这种适应性可以从各种金属催化剂对各类不饱和化合物的加氢活性顺序反映出来。

Pd 对最容易加氢的炔键加氢活性最高，但对难活化的不饱和化合物，加氢活性最低。

Pt 对几乎各类不饱和化合物都有较高的加氢活性，Ni 对各类不饱和化合物也有较高加氢活性，但次于 Pt。

活化不饱和化合物与活性氢之间相互适应性，包括活化不饱和化合物的数目与活性氢的数目相匹配。在催化加氢反应体系中，Pd 上面有大量活性氢，但属于嵌入性氢，活性较差。而且 Pd-C 键弱，活化难活化不饱和化合物能力差，所以对难活化不饱和化合物加氢，若用 Pd 做催化剂，虽有大量活性氢，但活化不饱和化合物数量少，二者不匹配，故加氢活性很低。但对易活化的不饱和化合物，例如炔烃和烯烃，不饱和化合物可以大量被活化，甚至不直接吸附在金属表面上也可加氢，可与活性氢在数量上相匹配，所以加氢活性高。

活化不饱和化合物与活性氢之间相互适应性还包括空间结构适应性。

若不饱和键上有数量较多、体积较大的取代基，则悬浮式活性氢进攻不饱和键时，受到取代基的阻碍，使加氢反应进行困难，这叫空间结构不适应，而嵌入式活性氢可以避开取代基的阻碍，从下面进攻活化不饱和键，使加氢反应能顺利进行，这叫空间结构适应性。例如在骨架 Ni 和 Pd 上加氢。

活化不饱和化合物与活性氢之间的相互适应性还有活性氢集团的作用。

如果不饱和键易加氢，加上一个氢原子后（半加氢）可以稳定地存在一段时间，给第二个氢原子进攻以更多的机会，在这种情况下，金属表面上只要有足够数量的氢，反应就能顺利进行，对活性氢的分布要求不严格，活性氢原子之间距离可以远一些。对稳定的不饱和键，半加氢后极易脱氢而恢复不饱和键，如苯和

羰基化合物，需要两个或多个活性相近的活性氢同时进攻，完成加氢反应，这就要求几个同时进攻的活性氢有一定的几何分布。能够同时进攻一个活化的不饱和键的几个活性氢称为一个供氢集团。不饱和键的氢解反应在过度分散的负载型加氢催化剂上不易进行，可用供氢集团来解释。氢解反应需要几个活性氢同时进攻，若金属晶粒过下、过度分散，则不能形成供氢集团。供氢集团不但要求活性氢之间有一定的几何分布，还要求它们的活性相近。为了满足活性氢活性相近的要求，有时用少量毒物消除那些较活泼的活性中心。根据加氢反应是否需要供氢集团，来调变供氢中心的性质，实现选择性加氢的目的。

1.3.5 加氢催化剂性能的条件

具有加氢活性的金属只有十几个，而经常使用的只有几个，但是加氢反应却很多，不同反应要求催化剂的催化性能总是有差别的，要从少数具有加氢活性的金属制成能适应各种加氢反应的催化剂，就需要调变金属的加氢性能。金属加氢催化剂性能的调变包括活性中心类型的调变、数目的调变、分布状态和成键能力的调变。方法有利用载体调变，液相加氢有添加酸碱和金属盐进行调变。

苯加氢用的 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂，Ni 负载在 γ - Al_2O_3 上，由于提高了分散度，有比较高的活性，而且活性随着晶粒变小而增大，当晶粒小到 4nm 时最佳，再小，活性反而下降，这就是颗粒效应。由于苯比较难加氢，需要供氢集团的作用才能完成加氢，晶粒过小，不能形成供氢集团，活性氢与要求的加氢反应不适应。

载体影响金属上吸附氢的类型，对于 Pd 影响最明显，在 Pd 膜上，由于活性氢为嵌入式，活性差，对苯和酮的加氢活性低，不如 Fe 和 Ni，但把 Pd 载在 SiO_2 或 BaSO_4 上，由于提高了分散度，对嵌入式氢形成不利，活性氢由嵌入式转变为悬浮式，加氢活性增加，活性反而比 Ni/ SiO_2 和 Fe/ SiO_2 高。

用 Pt/ SiO_2 、Pt/ Al_2O_3 、Pt/ SiO_2 - Al_2O_3 三种催化剂在相同条件下进行苯加氢，发现 Pt/ SiO_2 - Al_2O_3 活性低，可能的解释是由于 SiO_2 - Al_2O_3 有 L 酸中心存在，Pt 晶粒与 L 酸中心接触，使电子云密度下降，成键能力降低，不利于对苯的活化。

对载体各种效应的认识，主要是在加氢催化剂的研究实践中获得的，所以用载体调变金属催化剂的加氢性能是一种有效方法。

液相加氢反应体系中，添加酸或者碱可调变催化剂的活性。添加酸认为是降低催化剂的成键能力，添加碱是增加催化剂的成键能力，成键能力的改变对加氢反应是促进还是抑制，还要看制约加氢反应的原因是什么。

对于 Pd、Pt、Rh 催化剂，由于活性中心比较多，活性物种的数目也较多，制约加氢反应的因素是活性物种的活性。加入酸后，催化剂表面吸附 H^+ ，削弱了反应物吸附键的强度，对加氢反应有促进作用。反之，加入碱有抑制作用。

对于 Fe、Co、Ni 催化剂，活性中心较少，对于较稳定的不饱和化合物，活性物种少，常成为制约加氢的因素。加入碱，除增加活性中心成键能力外，还增加了活性中心的数目，增加了对反应物的活化吸附，因而促进了加氢反应。但对易加氢的不饱和化合物，加入碱，使吸附键过强，反而抑制了加氢。

液相加氢反应，往反应体系中添加另一金属化合物中也可调变催化剂的性能。

对于 Pt、Pd 催化剂加入少量 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等，能加速 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{R}-\text{NO}_2$ 的加氢速度，可能的解释是加入这些离子，吸附在催化剂表面上，提供空轨道，有利于形成 $\overset{\circ}{M}-M$ 的活性位，对活化 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{R}-\text{NO}_2$ 的极性不饱和键有利，故能增加加氢活性。由于这些阳离子的吸附，表面上 M 数目减少，对需要多个 M 协同作用才能活化不饱和化合物，例如 $\Phi-\text{NO}_2$ 、苯加氢有利。在 Ni 催化剂中加入这些金属阳离子也能使 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{R}-\text{NO}_2$ 加氢速度增加。在 Ni 催化剂中加入 Pt、Pd 化合物，使用时它们还原为金属，吸附在 Ni 催化剂上，增加催化剂的活性中心数目。一般是有利于加氢反应。

1.4 催化剂的制备方法

众所周知，对于同一种元素或合金形成的催化剂，往往因制备条件的不同，其获得选择性的范围变化也较大。传统的金属催化剂制备方法有浸渍法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、离子交换法等。下面对这些方法简单加以介绍。

1.4.1 浸渍法^[7]

即将高比表面的载体浸泡在含有活性组分的水溶液中，等溶液充分扩散入固体内孔后，除去多余的溶液。再加热使原料盐分解，并在一定气氛下还原、焙烧、活化，使活性组分转变为参加催化反应时的最终化学形态，并形成一定的活性结构。根据需要，浸渍过程也可以反复进行几次。对于多种活性组分的浸渍，可以采用多次浸渍的方法。浸渍法制备的催化剂与浸渍时间、催化剂溶液浓度以及浸渍前载体状态有关。

浸渍法能把催化剂附于其内外表面是由于两种作用引起：一是催化剂在载体上的吸附，二是当固体的孔隙与液体接触时，由于表面张力的作用产生毛细管压力，使液体渗透到毛细管内部。根据这种看法可计算浸渍所需的液体量。

1.4.2 沉淀法^[7-9]

沉淀法的基本原理是在含金属盐类的水溶液中，加入沉淀剂以便生成水合氧化物、碳酸盐的结晶或凝胶，再经过滤及水洗除去有害粒子，然后煅烧即得所需

催化剂。该法中，沉淀剂种类、沉淀温度、沉淀时溶液 PH 值、加料顺序及搅拌速率等对催化剂均有影响。

1.4.3 溶胶-凝胶法

绝大部分溶胶-凝胶技术是用低分子量的金属烷氧基化合物作为前驱体和水反应，由于硅氧烷和水不互溶，通常加入共溶剂，进行凝胶化反应，在凝胶化过程中，加入催化剂的活性组分，然后对所制备的凝胶进行干燥老化^[9]。

1.4.4 离子交换法^[3]

在很多天然硅铝酸盐和合成分子筛上，则具有大量的 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ 等离子，当用这些物质作为载体浸渍活性组分溶液时，在一定条件下，他们就可以和浸渍液中的金属离子交换，从而使金属离子结合在载体表面，再通过洗涤、干燥、焙烧及还原，就可得各种催化剂。

近年来绿色化学成为新世纪化学工业发展的一个重要方向，许多传统的化学与工业都向此方向过渡。绿色化学又称环境无害化学(Environmentally Benign Chemistry)、环境友好化学(Environmentally Friendly Chemistry)、清洁化学(Clean Chemistry)。绿色化学即是用化学的技术和方法去减少或消灭那些对人类健康、社区安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂、产物、副产物等的使用和产生。绿色化学的理想在于不再使用有毒、有害的物质，不再产生废物，不再处理废物。它是一门从源头上阻止污染的化学^[10]。其理想在于实现“原子经济”目标，即实现原料中的每一个原子均转化成产品，不产生任何废物和副产品，实现废物的“零排放”^[11]。

过氧化氢被称做“最清洁”的化学品，是一种合乎生态要求的强氧化剂^[12]，用它可进一步制取很多化合物^[13]，它广泛应用于绿色化学领域。其生产多数采用蒽醌法，蒽醌加氢后再经氧化，生成过氧化氢。其中加氢催化剂是此法生产过氧化氢的关键。

1.5 过氧化氢概述^[14]

过氧化氢(H_2O_2)又称双氧水， H_2O_2 是 1818 年 Thenard 利用过氧化钡与酸反应而发现，被称做“最清洁”的化学品。在纺织业和造纸业用作漂白剂，在绿色化工合成中用作氧化剂和环氧化剂，在食品和医药工业中用作消毒剂、杀菌剂，并在环保方面具有广泛应用的巨大潜力。

过氧化氢的产量逐年上升，世界过氧化氢生产能力由 1988 年的 109.5 万 t/a 增加到 1998 年的 284 万 t/a 左右^[15-16]。我国过氧化氢的产量由 1990 年的约 3.22

万 t, 增加到 1998 年的约 12.4 万 t, (以 100% H_2O_2 计)。我国双氧水的生产能力以年均 20% 增长, 到 1999 年我国共有 51 个过氧化氢生产企业, 约 66 套生产装置, 总生产能力 19.1 万 t/a^[17-18]。

1.5.1 过氧化氢的物理化学性质

过氧化氢分子式为 H_2O_2 , 分子量为 34.016, 它是一弱酸性的无色无嗅透明液体, 可以以任何比例与水互溶。它的 4 个原子共价结合成一非极性的 H—O—O—H 结构。 H_2O_2 在水溶液中呈弱酸性, 它在 20℃ 时的解离常数为 1.78×10^{-12} ($\text{pK}=11.75$)。其分子 HOOH 可在 O—H 键或 O—O 键处发生断裂, 产生 $\cdot\text{OOH}$ 或 $\cdot\text{OH}$ 自由基。 H_2O_2 可直接参与化学反应, 也可先离子化或解离而后参与反应。

过氧化氢既是氧化剂又是还原剂。可发生氧化还原反应, 它能氧化许多有机物和无机物, 且氧化后本身变成水。当过氧化氢遇到比本身更强的氧化剂时则起还原作用; 它可发生取代反应, 氢原子可被烷基, 酰基等有机基团取代, 生成一系列的有机过氧化物, 利用取代反应也可制备许多无机过氧化物; 发生分子加成反应, 生成过氧化物。例如过硼酸钠($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$), 过碳酸钠($2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) 等均借此反应制得的; 发生环氧化反应, H_2O_2 使植物油环氧化, 制成环氧酯。还可使烯烃环氧化, 制成环氧烯烃。发生分解反应, H_2O_2 可被催化分解, 分解上放热反应, 同时产生氧气。纯净 H_2O_2 溶液的稳定性随其浓度提高而提高, 并在 $\text{PH} = 3.5 \sim 4.5$ 时最好, 在碱性条件下 H_2O_2 迅速分解。对纯的或加有稳定剂的 H_2O_2 溶液而言, 温度每上升 10℃, 起分解的速率增长的系数约为 2.2。溶于 H_2O_2 溶液的金属离子特别是可变价的重金属离子 (如 Mn, Cu, Fe, Cr 等) 可均相地使 H_2O_2 催化分解。不溶于 H_2O_2 溶液中的上述金属氧化物或氢氧化物以及铂, 钨, 银, 镍等金属也能非均相的使 H_2O_2 催化分解。

1.5.2 过氧化氢的应用^[19]

世界范围内的 H_2O_2 生产技术急剧的发展, 其需求量不断增加, 生产装置的建设活动十分活跃, 主要是基于 H_2O_2 是强氧化剂, 除了能用作无机、有机氧化物的原料外, 在用于纸浆漂白、环境治理方面, 因其不会造成二次污染而优越于传统的无机氯产品^[20-21]。

1.5.2.1 造纸工业

在造纸工业中, H_2O_2 几乎可用于各种原料和各种方法的纸浆漂白, 近年来发现用氯在纸浆的漂白过程中会释放出一种可能致癌的有机氯化物二恶英 (dioxin)。由于各国政府对环境政策和健康方面的压力, 氯的使用量受到很大的

限制。造纸业以“氧”漂代替“氯”漂，所需增加 H_2O_2 ，每年以 20% 的幅度增长。而加拿大造纸业对 H_2O_2 需求量平均增长率超过 20%，促使加拿大的 H_2O_2 生产能力由 1983 年的零发展到 1992 年的 15.2 万 t (折 H_2O_2 100%)。美国咖化学公司于 1987 年推出一套用双氧水漂白机械纸浆的新体系，这种工艺变化增加了 H_2O_2 的需求。而我国 H_2O_2 在造纸工业的应用才刚刚起步，正处于发展阶段。近几年，广州纸业、吉林纸业、宜宾纸业、南纸股份、岳阳造纸厂等一大批新闻纸生产企业先后引进采用 H_2O_2 漂白的 CTMP、BCTMP、APMP 制浆生产线和废纸脱墨生产线，极大地促进了 H_2O_2 在造纸上的使用，用量逐年上升。1990 年国内造纸业消费 H_2O_2 约 5.2 万 t、1998 年增长到 9 万 t。因此，推进 H_2O_2 在造纸业上的应用，将是推动 H_2O_2 工业发展的强大动力。此外，在废纸再生循环利用中， H_2O_2 的氧化作用可使废纸脱去油墨后达到与原始纸浆同样的白度。用 H_2O_2 进行废纸脱墨，能减少废水的排放量，节省木材等造纸资源。目前世界废纸回收率平均值为 32%，而每年用于废纸脱墨的 H_2O_2 ，占造纸业总消耗量的 10% 左右，这是今后 H_2O_2 在造纸行业上最有前景的应用领域^[22]。

1.5.2.2 纺织工业

纺织业一直是国内 H_2O_2 的最大用户，用 H_2O_2 来取代氯进行各种纺织物和针织物的漂白，由于它对纤维强度的损失小，织物不易返黄，手感丰满，同时能消除由于“氯漂”所带来的废水排放中有机氯对环境的污染，故还能简化了棉纺厂的废水处理，因而其用量与日俱增。据国家有关部门统计，1996 年纺织行业消费 H_2O_2 数量占总生产量的 45%，达 13 万 t (以 27.5% H_2O_2 计)。随着人民生活水平的提高，预计今后 H_2O_2 在纺织行业的用量将稳步增长。

1.5.2.3 环境治理

过氧化氢在控制空气污染和治理废水、污水方面的应用研究及应用实例的报道颇多。在控制空气污染方面，通过 H_2O_2 溶液的处理可脱除废气中的 NO_x 、二氧化硫、硫醇、醛类等。在工业废水处理方面，采矿工业、电镀厂的含氰废水，在碱性条件下，催化剂铜存在时， H_2O_2 能有效地氧化氰化物，不产生有毒的中间体(如氯化氰)。还用来处理含硫或硫化物、含酚等废水的处理。近年来还用 H_2O_2 净化被外泄的燃料油或被其它有机物污染的土壤。用 H_2O_2 处理有毒污染物的优点是应用范围广、效果好、且不产生二次污染。

过氧化氢可用于多种气体的洗涤。用来洗涤氮和硫的氧化物或动物加工厂的硫醇和有机胺类。据报道，Imterox 生产的过氧化氢每年用于环境保护方面高达 5 万 t 之多，国外发达国家环保消费 H_2O_2 量在逐年增加，有的国家已占到 H_2O_2

总产量的 10%~15%。而我国在这方面的应用基本上是空白。随着环保呼声的日益高涨, H_2O_2 在环保行业将日益受到推崇, 因为 H_2O_2 的分解产物仅为水和氧, 对环境无污染。有关专家预测, 在 21 世纪, 环保业将是 H_2O_2 行业最具开发价值的潜在消费市场。

1.5.2.4 食品工业

美国 FMC 公司开发出既适合传统食品工业需要又根据新的无菌包装工艺提出要求开发的两个食品级 H_2O_2 产品。经 FDA 鉴定完全满足美国食品化学品 (Codex) 要求。该公司推出一种“氧化纯” (Oxy Pure) 的 H_2O_2 为精细级的 35% H_2O_2 , 经美国全国卫生基金会证明, 它可作为饮水强加剂, 取代氯用于水处理。据称, 此产品可与臭氧和紫外线联用, 它可破坏水的氯化溶剂(如三氯乙烯), 能使被污染的地下水变成饮用水。

1.5.2.5 电子工业

H_2O_2 是电子工业发展中不可缺少的精细化学品, 用其作硅芯片和集成电路组件等的清洗剂, 以制成优质的绝缘层。伴随着集成电路的高集成化, 要求使用更高纯度的双氧水。双氧水在电子工业上的应用分为一般电子级双氧水、精细电子级双氧水和超高纯级双氧水产品等。据报道, 国内的半导体芯片生产企业所需的 H_2O_2 大部分从国外进口, 至于金属杂质含量在 10^{-12} 级的 H_2O_2 产品, 国内还没有生产。美国 FMC 公司的高纯半导体级 H_2O_2 生产组, 用于千兆位器件(一个电路片上包含 10 亿位)的高纯 H_2O_2 。精细电子级(SEG) H_2O_2 , 其含小于 5ppb 任何单独的阳离子杂质和小于 70ppb 总阳离子杂质, 用来制造兆位器件。

1.5.2.6 有机过氧化物

双氧水中的 1 个或 2 个氢原子被有机基团取代衍生出大约 100 个不同品种的有机过氧化物产品。许多有机过氧化物的生产中, 均以过氧化氢作氧化剂。表 1-2 列出数种重要的有机过氧化物的简要情况。

表 1-2 几种通过过氧化氢生产出的有机过氧化物

Table 1-2 Several organic peroxide substance produced by H_2O_2

产品名称	反应物	应用
过氧乙酸	H_2O_2 与醋酸	消毒杀菌剂, 杀虫剂。用作纺织品等的漂白剂, 有机合成中作氧化剂和环氧化剂
过氧化二苯	H_2O_2 与苯甲酰氯和氢	游离基聚合反应的引发剂; 橡胶硫化剂; 聚

甲酰 过氧化苯甲 酸特丁酯	氧化钠 H_2O_2 与特丁酯, 氢氧 化钠和苯甲酰氯	酯固化催化剂油漆干燥促进剂等。 用作不饱和聚酯固化引发剂, 橡胶硫化剂; 油漆干燥促进剂等。
过氧化甲乙 酮	H_2O_2 与甲乙酮	不饱和聚酯树脂的常温或中温固化剂, 乙烯 类化合物的引发剂。
过氧化环己 酮	H_2O_2 与环己酮、邻苯 二甲酸二烷基酯	聚酯树脂常温固化剂; 聚合催化剂的引发剂 和促进剂。

1.5.2.7 无机过氧化物

过氧化氢在无机合成方面主要用于合成过硼酸钠、过碳酸钠、过氧化钙、过氧化镁和过氧化钡等金属过氧化物。为了满足洗涤剂工业的需要, 一些国家正在发展过硼酸钠和过碳酸钠的生产, 特别是一水过硼酸钠的生产。这是因为一水合物与四水合物相比, 其有效氧含量更高, 在较低温度下溶解更快, 使漂白过程进行得更快, 缩短洗涤周期, 同时在低含或不含磷酸盐的洗涤剂中的稳定度更好。

1.5.2.8 环氧类化合物

利用过氧化氢的强氧化性, 与脂肪酸、大豆油、蓖麻油等反应可制得用途广泛的环氧脂肪酸丁酯、环氧大豆油、环氧脂肪酸异辛酯和环氧化乙酰蓖麻油酸甲酯等。它们通常用作增塑剂兼稳定剂, 其优点为耐热性和耐寒性优良, 透明度高, 无毒和毒性较小, 适用于做无毒的食品包装材料。也可将天然橡胶(NR)分子主链上加入环氧基而制得环氧天然橡胶, 即天然橡胶与双氧水/乙酸进行反应制得环氧化程度不同的 ENR, (通常为 10%、25%、50%三种)。由于环氧天然橡胶有强极性, 粘着极性基材, 因此在粘合剂领域中的应用, 将是一个重要方面; ENR 气密性能优异, 可用白炭黑进行补强, 在轮胎领域(尤其是实心轮胎)中将得到应用。

此外, 用过氧化氢直接氧化苯生成酚; 用氨、过氧化氢等, 在水介质中反应, 直接制取环己酮。石油化工产品经过氧化氢氧化, 可制得用途较为广泛的环氧丙烷和 2, 3-环氧丙醇等环氧化物。

1.5.2.9 有机中间体合成

过氧化氢的氧化作用, 在有机中间体合成中的应用, 日益受到各国科学工作者的青睐。其特点为工艺简便、三废少、收率高, 可望取代传统的生产方法。如过氧化氢直接将苯酚氧化为对苯二酚, 目前日本、法国、意大利等国均采用此法生产对苯二酚。以硫脲和过氧化氢反应得二氧化硫脲。二氧化硫脲用作还原剂,

用于纤维漂白,一吨本品可代替五吨保险粉,在国际上是一种有发展潜力的产品。

用过氧化氢氧化工艺生产 AC 发泡剂——偶氮二甲酰胺,能提高产品纯度,增加收率,减少污染,而且设备简单,操作方便,产品质量稳定。山东青岛化工厂与日本合资的 2000 吨/年 AC 发泡剂生产线,就是采用此工艺。

以酮和过氧化氢反应,生成中间产物,再与 NH_3 和酮反应生成甲酮联氨,进而水解得水合肼,酮仍然循环回收利用。法国于吉纳——库尔曼化学公司(PcuK)在拉讷藏用本法建年产 5000 吨水合肼(合 3200 吨 N_2H_4)。

1.5.2.10 其它方面

①饮用水、医疗卫生方面的杀菌和消毒;②农业废料脱除木质素(作动物饲料和人类食品原料);③化妆品(头发漂白、染色)和牙膏配制;④电镀液净化除铁;⑤冷冻机、热交换器管道清洗除垢;⑥发泡剂;⑦火箭、鱼雷等军工用的化学推进剂;⑧种子消毒、玉米穗包叶剥离;⑨草、藤、竹、木制品漂白;⑩毛皮、食品、烟草漂白。

1.5.3 过氧化氢的生产方法

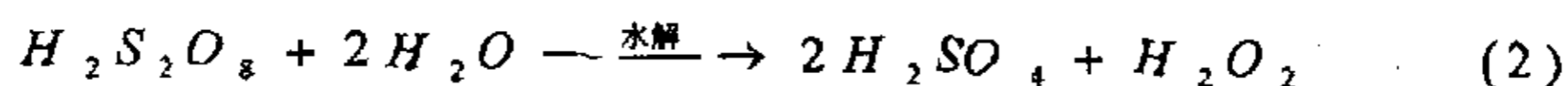
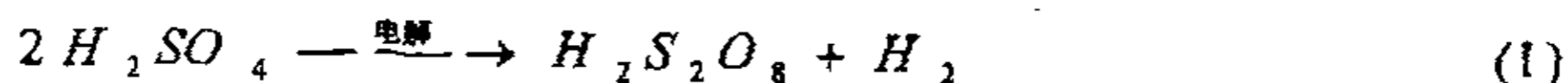
过氧化氢生产方法,通常有电解法、蒽醌法、空气阴极法、氢氧直接合成法、异丙醇法等五种。因各国情况差异,故重点发展的方法不尽相同,如前苏联,以电解法,蒽醌法和异丙醇法同时存在。现简介各种生产方法如下:

1.5.3.1 电解法^[23]

此法以酸性溶液,铂电极进行电解,得过硫酸盐,再将其水解、分离、蒸馏即得产品。主要有以下三种方法:

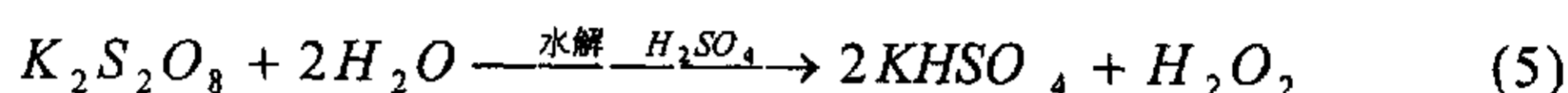
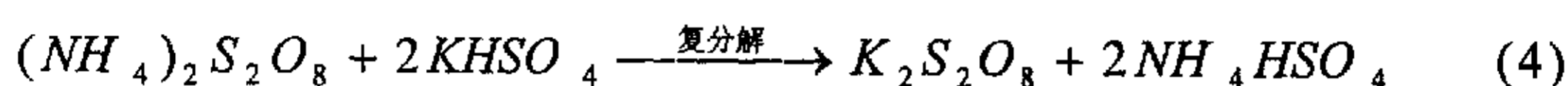
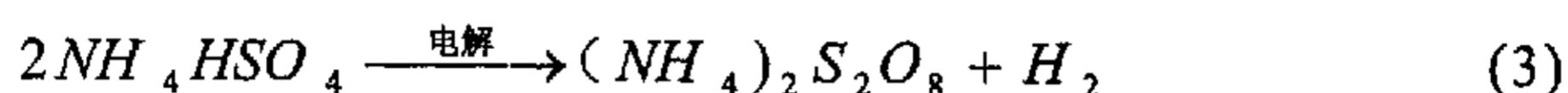
(1) 过硫酸法

先将硫酸电解成过硫酸,再将后者水解,生成 H_2O_2 ,反应如式(1)、(2)所示,生成的 H_2O_2 被蒸出浓缩,得到 30~35%的水溶液,水解后剩余的硫酸经净化处理后循环用于电解。此法的优点是装置及操作简单,缺点是电解的电流效率低,早期工业生产中曾采用此法。



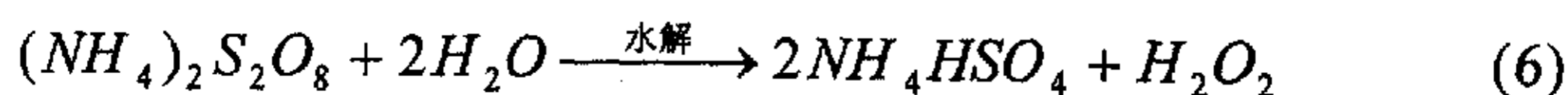
(2) 过硫酸钾法

先将硫酸氢铵电解成过硫酸铵，再加入硫酸氢钾，使其与过硫酸铵进行复分解，生成的固体过硫酸钾被分解后，剩余的硫酸氢铵溶液经净化后循环用于电解。再将分出的过硫酸钾在硫酸的存在下水解，即生成 H_2O_2 和硫酸氢钾，将前者蒸出浓缩后，可得 30~35% 的 H_2O_2 水溶液，后者再循环用于复分解，反应如式 (3) ~ (5) 所示。该法的优点是可得到较纯的产品，电流效率和水解效率也高，但缺点是操作复杂，需较多的劳动力，且因过程中需进行固体分离，致使局部生产工序只能间歇进行。该法也曾用于工业生产，且具有一定规模，但后来由于过硫酸铵法的不断改进，其产品纯度也随之提高，故过硫酸钾法逐渐被淘汰。



(3) 过硫酸铵法

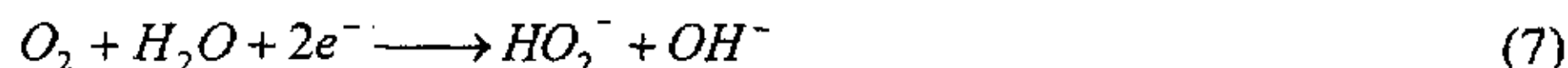
先将硫酸氢铵电解成过硫酸铵，再将后者水解，生成 H_2O_2 ，反应如式 (6) 所示。电解所用的电解槽以铂为阳极，以铅或石墨为阴极，阴阳极间用素烧陶瓷板、管或离子交换膜隔开。硫酸氢铵水溶液先流经阴极室，再作为阳极液从阳极室流出，即得过硫酸铵水溶液，然后将其在铅、石墨或锆管组成的水解器中减压水解和蒸发，蒸出的 H_2O_2 和水经精馏浓缩，得到浓度为 30~35% 的 H_2O_2 水溶液。水解后剩余的硫酸氢铵溶液经净化并调整浓度后循环用于电解。由于过硫酸铵法比前述两法经济优越，故在蒽醌法被广泛采用以前它成为生产 H_2O_2 的主要方法。在多年的研究开发和生产实践中，曾不断地从电解、水解以及电解液净化等方面对电解法进行改进，以提高电流、电能、水解等效率，提高单元设备生产能力，降低能耗。在这些方面虽已取得明显效果，但终因方法本身存在着能耗高(1 t 27.5% H_2O_2 耗电 4000 KWH 以上)、设备生产能力低和消耗昂贵的金属铂等固有的缺点，致使该法在后来的 H_2O_2 的发展过程中逐渐被蒽醌法所取代。有的电解法生产装置改产过硫酸盐。



1.5.3.2 氧阴极还原法

氧阴极还原法是 Traube 在 1882 年发现的。进入 20 世纪 70 年代后，经美国

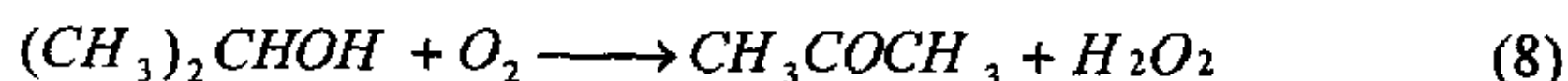
Dow 化学公司与加拿大的 Huron 化学公司合组的 H-DTech 公司的研究改进, 目前已取得较大进展。其工艺是直接使用低压空气中的氧, 在阴极用电子还原的电化学反应制取 H_2O_2 的方法。在稀氢氧化钠溶液中, 以碳为主体加蒽醌等活性物质, 以纤维素为骨架的空心电极, 通电使氧原子还原成负氧离子, 在阴极上同 H_2O 直接生成 HO_2^- 的过程。反应式为:



通常从电解液中回收 H_2O_2 主要是借助钙盐的沉淀作用, 生成过氧化钙, 后者经过滤、分离, 再以 CO_2 分解, 即得到了 H_2O_2 和碳酸钙; 分出的钙盐经煅烧处理, 还可产生 CO_2 和氧化钙, 加以循环利用。从电槽阴极流出的电解液中约含有 $0.5 \sim 1.0 \text{ mol/L } HO_2^-$ [相当于 $W_{H_2O_2} = 2\% \sim 3\%$], 同时含一定量的碱, 经回收处理后可得到质量分数为 $10\% \sim 30\%$ 的 H_2O_2 水溶液。本法只消耗空气、水和电力, 耗电少 ($27.5\% H_2O_2$ 每吨耗电 1700 KWH) 比电解法节电近 60% , 工艺和设备极为简单, 而且作业很安全, 无三废污染, 产品质量高, 不要有机溶剂及庞大的溶剂回收设备, 生产成本低。气体扩散电极目前的寿命已超过一年。缺点为产品呈碱性 H_2O_2 (即 $NaHO_2^-$), 因碱性不够稳定, 不能久存, 故需现场应用。

1.5.3.3 异丙醇自动氧化法^[24]

异丙醇氧化可在液相中进行, 也可在气相中进行, 但仅前者实现了工业化。该法的化学反应如式 (8) 所示。



采用此法时, 虽然在一定的生产规模下 H_2O_2 成本可能降低, 但问题是联产的丙酮要与 H_2O_2 在需求上相匹配, 且异丙醇与丙醇的价格对 H_2O_2 的成本也有直接影响。此外, 该法需经常消耗大量异丙醇, 其来源应有保证, 虽可将丙酮催化加氢, 使之重新变成异丙醇, 但经济上未必合算。Shell Chemical 公司自 1957 年到 1980 年研究并用此法生产, 其后因难于蒽醌法竞争而停产。自 Shell 停产后, 未见有此工艺建设新装置^[25]的报道。

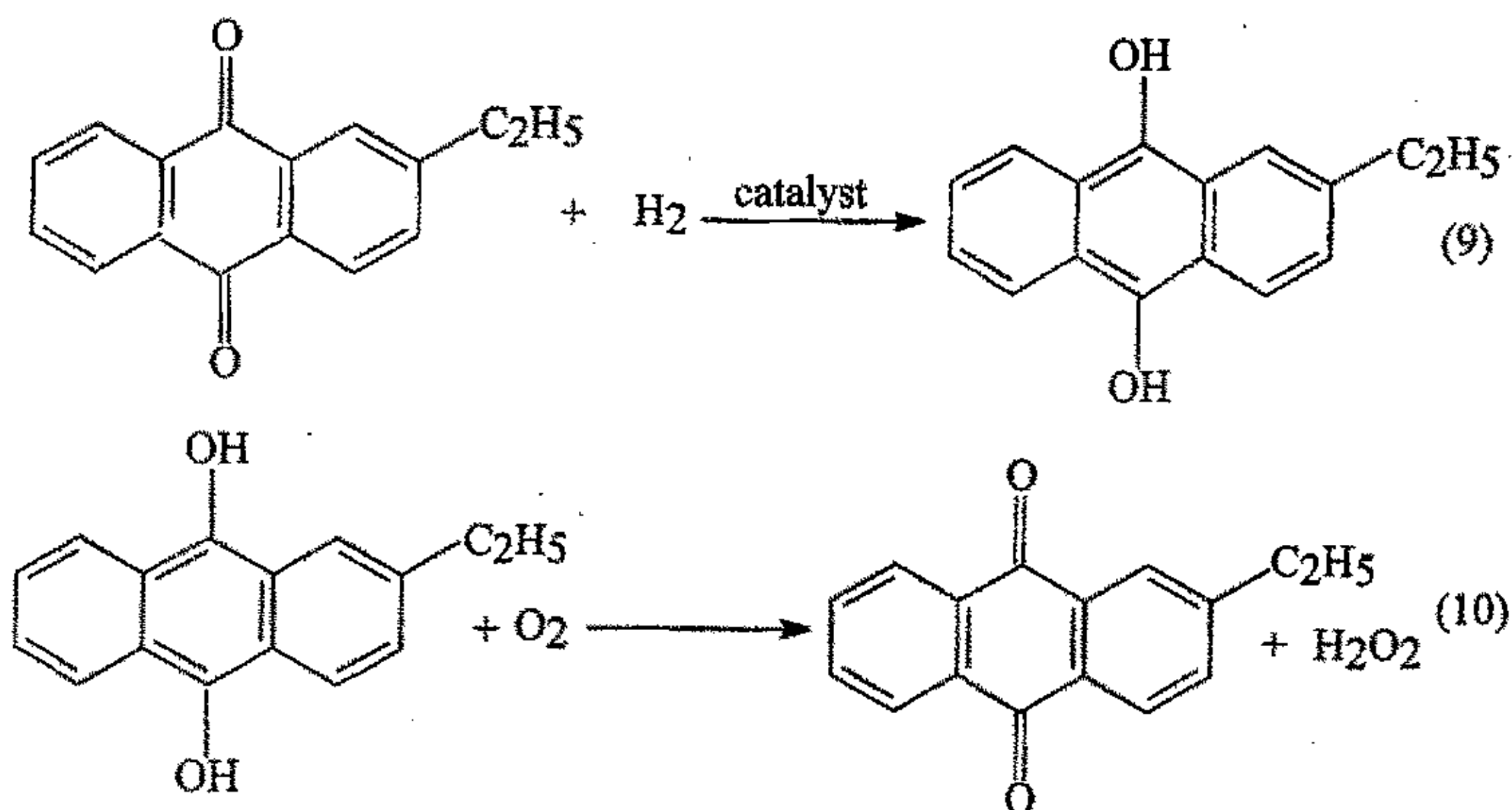
1.5.3.4 氢氧直接合成法

早在 1914 年的专利中即提出了在催化剂存在下由氢与氧直接化合制取过氧化氢。美国杜邦公司开发了用氢、氧元素直接合成的新工艺, 工艺的特点是: 用几乎不含有机溶剂的水做反应介质; 是在吸附剂炭载体上铂催化剂及水介质中

溴化物为助催化剂和独特的反应体系, 反应温度 0°C 至 25°C ; 反应压力 3 MPa 至 17 MPa , 反应物中 H_2O_2 浓度达 $13\% \sim 25\%$, H_2O_2 浓度随压力增大而升高; 反应可连续进行, 并控制了运转中导致爆炸的因素等。设备费用只有原配法的一半, 并进一步研究用空气代替氧气。本法与传统的蒽醌法相比因省去许多反应器和溶剂, 能减少投资。但是该法所得的过氧化氢浓度很低, 还处在研究阶段尚未实现工业化, Du Pont, MGC, Interlox^[26], Atochem^[27]等专利中均有此技术的报道。

1.5.3.5 蒽醌法

蒽醌法是 Ridl 和 Pniefro 研究成功的, 并取得了一系列专利权, 后经过各国公司的大量研究改进, 使该法成为当前世界生产 H_2O_2 占绝对优势的方法, 几乎完全取代了电解法。其工艺为将 α -烷基蒽醌溶于有机溶剂 (如三甲苯异构物或磷酸三辛酯) 配制成工作溶液 (此外, 美国 Pittsburg 大学的研究者利用超临界 CO_2 作为溶解蒽醌类物质的溶剂), 在压力为 0.30 MPa 、温度 $55 \sim 65^{\circ}\text{C}$ 、有催化剂存在的条件下, 通入 H_2 进行氢化, 使烷基蒽醌变成烷基氢蒽醌, 后者再在 $40 \sim 44^{\circ}\text{C}$ 下与空气 (或氧气) 进行逆流氧化, 在氢蒽醌转化为原来蒽醌的同时, 生成 H_2O_2 。经萃取、再生、精制与浓缩制得 $20\% \sim 30\%$ 的 H_2O_2 水溶液成品, 其主要化学反应式见 (9)、(10)



蒽醌法技术先进, 自动化控制程度高, 产品成本和能耗较低, 适合大规模生产, 蒽醌法流程示意图如图 1-2 所示。

此法氢化工艺中, 氢气来源为: 电解水制氢, 合成氨厂水煤气变换的氢气或变压吸附提 H_2 (即从合成氨尾气、高炉尾气或煤气中吸附氢, 氢化度可达 98% 以

上)。本法优点为生产规模大，自动化程度高，氢源易得，技术相当成熟，获得的 H_2O_2 浓度可达 100%，为国内外普遍采用。缺点为产品中残留有机物和溶剂，产品需经净化、蒸发和精馏等精制处理，催化剂费用大，蒽醌多次使用后会降解^[28]。此法生产过氧化氢占绝对优势，世界上各国用此法各有自己的特点，芬兰的 Kemira 公司，比利时 Interlox 公司^[29]，美国 Du Pont 公司^[30]，FMC 公司^[31]，日本三菱瓦斯 (MGC) 化学公司^[32]，德国的 Degussa 公司^[33]，BASF 公司^[34]等在蒽醌法生产过氧化氢的各个步骤中各有自有的专利生产技术^[35]。

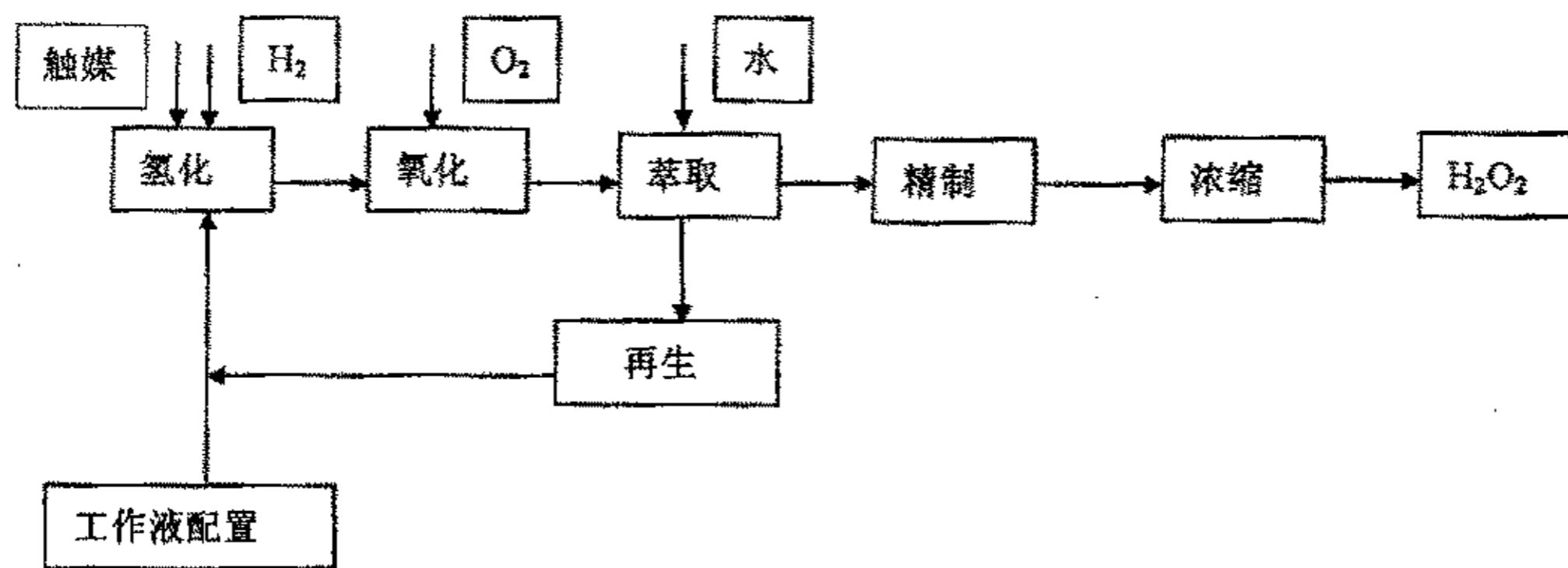


图 1-2 蒽醌法双氧水生产流程图

Figure 1-2 Production route of hydrogen peroxide through anthraquinone route

1.5.4 蒽醌法过氧化氢加氢催化剂

蒽醌氢化所用催化剂分为镍催化剂和钯催化剂两种类型，前者主要为雷尼镍 (Raney Ni)，又称骨架镍，Raney Ni 是由铝镍合金粉经碱液处理和用芳烃脱水后制得的。曾研究了合金粉中铝镍比和熔融条件对 Raney Ni 催化活性的影响，还催化剂的选择性进行研究，早先认为四氢蒽醌的生成是不利的，故曾从多方面改进 Raney Ni 的在饱和蒸汽压下进行高温 (130℃) 处理的方法更有现实意义。后来虽判明四氢蒽醌的生成是有利的，但该方法仍不失为控制工作液中四氢蒽醌与蒽醌配比的简单有效的方法。此外，还进行了反应动力学、数学模型、过程微机监控、反应物料中催化剂浓度自控等方面的研究^[36]。

Raney Ni 用于液相悬浮氢化，由于其制备过程产生大量废碱液，且镍催化剂具有遇空气自燃、易被空气中的氧气氧化、氢化器结构复杂、失效后难于再生等缺点，这极大的限制了镍催化剂的使用，目前该催化剂仅用于较小规模的生产装置中，且逐渐被淘汰。

与 Raney Ni 催化剂相比，钯催化剂活性高，为了提高贵金属利用率，降低生产成本，通常将钯等贵金属负载在大比表面的载体上，制备出高分散度的催化剂。钯催化剂的关键之一是载体的选择，曾研究过多种载体如活性氧化铝、活性

氧化钛、硅胶、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、碱土金属碳酸盐、碱土金属磷酸盐、 MgAl_2O_4 、 Fe_3O_4 等。而工业生产中仍多用 Al_2O_3 。为了提高钯催化剂的催化活性，往往加入少量过渡金属^[53]，如锆、钼、铈、铅、钛等，最好是铁、铬、镍等^[54]，可提高催化剂活性，并延长使用寿命。但是，每种金属添加量不宜超过 3%，否则所制得的催化剂颗粒将会变细变脆，不利于催化剂的制备和使用(如过滤困难)。在 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中加入一定量的 Cu、Ag 或两者同时加可有效改善催化剂的选择性。比利时 Interox 公司的专利指出：于载钯前先用卤化铵(如 NH_4F)处理载体 Al_2O_3 粉，然后在惰气中焙烧(最好是氮气)，使 Al_2O_3 卤化可抑制不希望发生的氢化副反应和降解物蒽酮的生成。文献向催化剂体系中引入 Mg，可明显改善催化剂的选择性^[55]。

采用钯-载体催化剂时，粗颗粒用于固定床氢化，细颗粒用于悬浮氢化。

近年来有发展整体型催化剂的过程^[37-38]。根据文献报道^[52]，Eka Nobel 公司的固定床氢化器内装填整体型触媒(Monolithic catalyst)，但该触媒床制造复杂价格贵，而且催化剂失活后再生难。

蒽醌法氢化反应器多数为固定床，也有开发其它反应器的^[39]，对于工业广泛使用的固定床氢化反应器，一方面由于钯对蒽醌加氢反应有很高的活性，表面催化反应速度很快，总反主要受氢物质传输的控制，如何改善液体的流动状况，提高催化床层的整体效能是蒽醌氢化研究的重大课题；另一方面在催化剂孔道中不可避免地有一定的液体滞留量，而液体蒽醌在催化剂中心氢化后，若在孔道中停留时间过长，易导致生成的氢蒽醌进一步氢化产生降解产物^[40-41]，基于此，20世纪60年代人们就采用同时具有较低表面积和较小孔容的大孔、低表面积催化剂(如用碱土金属碳酸盐或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等作为载体)。这在很大程度上可减少氢化副反应和蒽醌的降解物的生成，但存在的主要问题是活性组分和载体结合程度不够。相比之下，以白云石为载体时，具有与钯之间可形成非常牢固的化学键，通常很难破坏，且比一般的碱土金属碳酸盐作载体时的选择性要好。

FMC 与 Engelhard 公司联合开发的以 $\delta, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的钯催化剂，用于固定床氢化时有极好的生产过氧化氢的能力和持久的使用寿命。Du Pont 公司新开发的以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的钯催化剂用于固定床氢化时很少吸附工作液中由过氧化氢产生的酸性物质，从而可持久地保持其良好的活性和选择性。该公司还先后开发出以 Al_2O_3 和 SiO_2 为载体的粉状钯催化剂，用于悬浮床氢化，为了钯固载于 SiO_2 上，添加少量的锆、钼、钛的化合物。Du Pont 公司最新开发的以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的钯催化剂用于浆态床氢化时除了具有很好的活性和选择性外，还具有良好的抗磨损能力。近来研制的另一种钯催化剂是用有机聚合物为载体，钯配位与其上，其特点是生产过氧化氢能力高、选择性好、氢化后催化剂易于分离。

加拿大的 Percoco 公司采用有机聚合物作载体, 将钯络合与其上, 该聚合物在不同温度下有不同的溶解性, 可通过温度的调节是之在水溶性和非水溶性之间转化, 当氢蒽醌氧化后该聚合物是水溶性的, 改变温度, 可变成非水溶性的, 便于催化剂的便于催化剂的分离和重复利用, 钯催化剂失活后进行再生, 再生方法有很多^[42]。另外该催化剂可保持良好的选择性和较高的过氧化氢生产能力。

采用钯-载体催化剂时, 氢化可在悬浮反应釜或在不带搅拌器的悬浮床中进行, 也可在固定床^[56-57]中进行, 这些氢化方式均已被大型工业生产所采用, 而采用固定床氢化的装置最多。采用悬浮床时工作液与氢或氢氮混合气由床底进入, 使床内催化剂悬浮于液相中, 反应后的氢化液由床顶流出, 夹带的少量催化剂经分离后回入床内。采用固定床时床型多为滴流床, 即工作液与氢气自床顶经分布器自上而下并流通过固定床内的催化剂, 氢化液由床底流出。近年来对固定床氢化的研究改进颇多, 例如氢与工作液先经静态混合器预热后再进固定床; 在固定床中分节交替填装催化剂和再生剂; 在大直径圆筒内放置三层小直径薄壁管束, 管内装催化剂; 采用液泡式固定床; 采用蜂窝催化剂或整体催化剂等等。这些研究改进的目的主要是改善反应物料在床内的均匀分布、提高床内催化剂的总体效能和减少降解产物。此外还研究了在钯催化剂存在下蒽醌和四氢蒽醌的氢化反应动力学, 这些动力学的研究为后人研究蒽醌加氢反应提供了方便。

然而钯资源有限, 所以催化剂价格昂贵。是制约蒽醌法过氧化氢生产成本的一个重要因素。

1.6 论文工作的提出

蒽醌法过氧化氢生产中, 蒽醌氢化是生产的关键, 催化剂的性能制约着蒽醌法过氧化氢生产的效率, 而目前普遍使用的 Pd 催化剂, 虽然加氢活性很高, 但是由于价格昂贵, 其使用受到限制; 而 Raney Ni 催化剂的虽然价格廉价, 但不适合于大规模工业化生产, 而且其制备过程中产生大量的废碱液, 催化剂失活后难于再生等缺点, 使该催化剂逐渐被淘汰。因此探索制备出能够取代钯催化剂和 Raney Ni 催化剂的廉价高活性加氢催化剂, 将对蒽醌法过氧化氢的生产具有重大的工业化意义。同时, 这种加氢催化剂也将对其他物质加氢反应也具有现实意义。

本论文的研究课题是制备负载型镍基蒽醌加氢催化剂, 探索各种方法制备的不同催化剂的活性,

同时借用 X-射线衍射 (XRD)、X-射线光电子能谱 (XPS)、H₂ 化学吸附、程序升温还原 (TPR) 与脱附 (TPD)、N₂ 物理吸附等表征手段对催化剂进行表征, 研究不同的制备方法对催化剂活性影响的深层原因, 以及不同类型催化剂对蒽醌加氢反应的影响。

第二章 催化剂的制备

在本章中,主要介绍了催化剂载体的选定以及等体积浸渍法制备金属催化剂前驱体,叙述了采用氢气还原和水合肼液相还原法制备金属催化剂的详细过程。同时把镍负载于不同的载体上,考察其催化性能。实验中采用水合肼做还原剂,一方面因为水合肼具有良好的还原能力,另一方面其还原产物只有水和氮气,不会造成环境污染。

2.1 实验所用试剂及仪器

表 2-1 实验试剂一览表

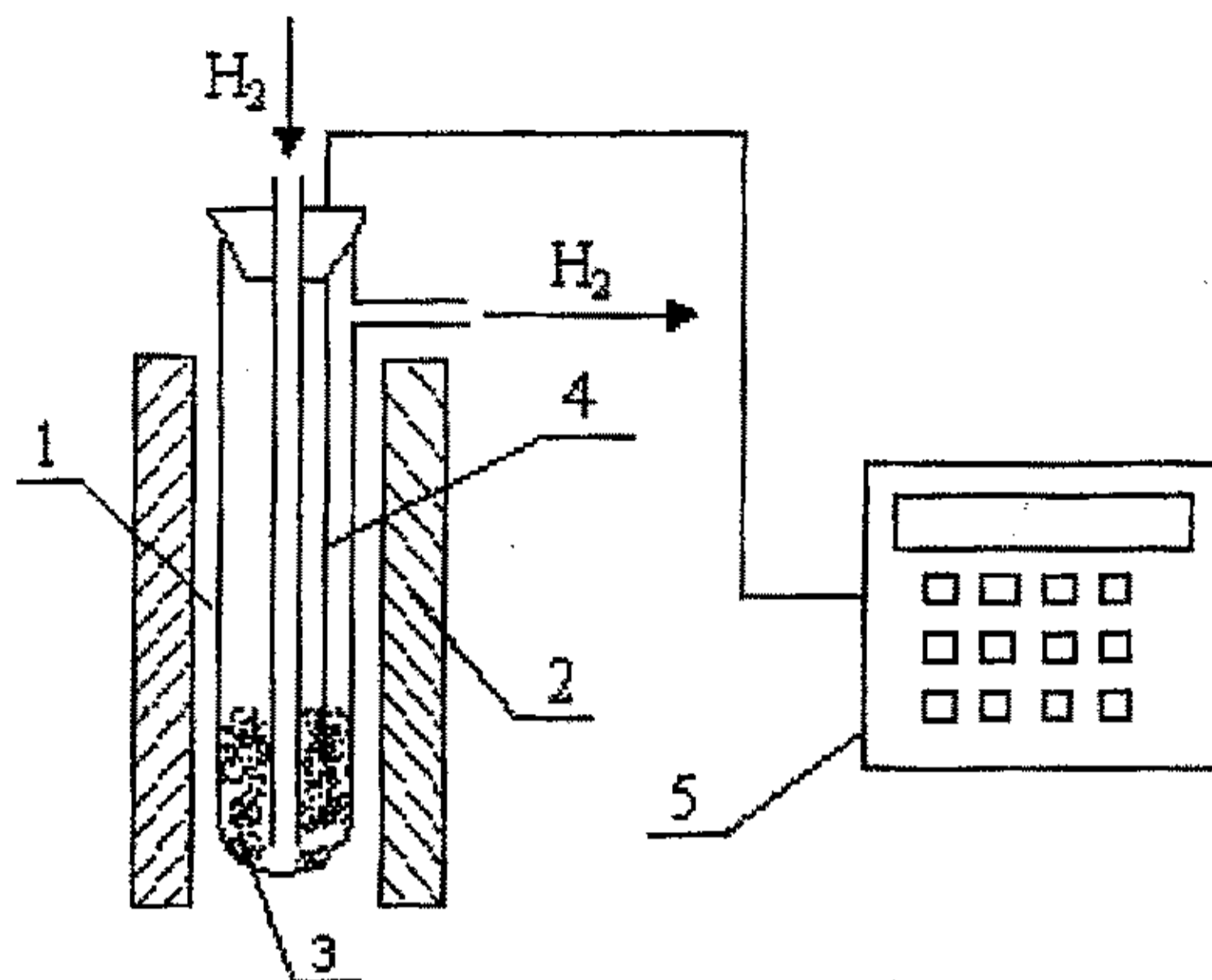
Table2-1 Reagents for experiments

试剂名称	纯度	生产厂家
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市元立化工有限公司
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市文达稀贵试剂化工厂
$50\%\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市天大化学试剂厂
NaOH	分析纯	天津市森昌试剂厂
硅胶	40~80目	青岛海洋化工厂
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ϕ 2.5-3.5 mm	天津市天和圣化工有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市化学试剂一厂
氢气	工业氢	电子工业部四十六所
$\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.5%	沧州大化化工厂

表 2-2 设备一览表

Table2-2 Equipment for experiments

设备名称	型号及规格	生产厂家
电子天平	AEG200	日本岛津公司
搅拌机	D-8410型 50W	天津市华兴科学仪器厂
电热鼓风箱	DL-102型	天津市实验仪器厂
全集成化高级智能程序式 控温仪	XCC-1000系 列	厦门经济特区达盟科技技术开发 公司出品
石英管反应器		实验室自行设计
空气压缩机	WM-2A	天津市医疗器械厂



1、石英反应管 2、加热炉 3、催化剂 4、热电偶 5、高级智能程序式控温仪

图 2-1 H₂ 还原装置

Figure 2-1 H₂ reduction apparatus

2.2 载体的确定

选择载体时，应注意所用载体的几何状态、机械性能、化学性质、热稳定性、经济成本等因素。对于不同载体的效应，有好几种解释：不同载体上金属外露的晶面不同，而不同晶面具有不同的活性；载体与微小晶体间发生电子转移，因此载体不同，电子转移情况也不同；活性中心是在晶粒和载体的接触界面上；载体对与其接触的金属晶格发生作用，从而改变晶格的结构^[7]。在本实验中，采用 γ -Al₂O₃、SiO₂ 作为载体，以研究不同载体上催化剂的催化加氢活性。

2.3 SiO₂ 负载镍催化剂的制备

2.3.1 等体积浸渍法制备 SiO₂ 负载催化剂前驱体

2.3.1.1 载体的预处理

取一定量的硅胶若干，放入干燥箱中在 120℃ 下进行干燥 2 小时。

2.3.1.2 SiO₂ 吸附水的饱和吸附量的测定

取 5g SiO₂ 盛于 50ml 小烧杯中，另取一支 25ml 的滴定管洗净，向其中加入一定量的蒸馏水，记下水的初始体积，然后向小烧杯中滴加蒸馏水，直至 SiO₂

吸附饱和为止。如此重复操作三次取平均值。由此得出 1g SiO₂ 吸附水量为 1.98g。

2.3.1.3 制备不同负载量的 Ni(NO₃)₂/SiO₂ 催化剂前驱体

以制备 4.76% 的 Ni/SiO₂ 催化剂为例，以下是制备的相应计算及制备过程。

1、制备含镍 4.76%(wt.) 的 Ni(NO₃)₂/SiO₂ 催化剂的有关计算

取含 SiO₂ 10g，欲制备含 Ni 4.76% 的 Ni(NO₃)₂/SiO₂ 催化剂，则所需的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 量为

$$\frac{10 \times 4.76\%}{58.7 \times (1 - 4.76\%)} \times 290.7 = 2.48 \text{ g}$$

所需的水量为

$$10 \times 1.98 - \frac{10 \times 4.76\%}{58.7 \times (1 - 4.76\%)} \times 18 = 19.65 \text{ g}$$

2、4.76% 的 Ni(NO₃)₂/SiO₂ 催化剂前驱体的制备过程

首先称取 Ni(NO₃)₂·6H₂O 2.48g，然后取水 19.65g 将其溶解。待 Ni(NO₃)₂ 完全溶解之后，将载体硅胶加入上述溶液中，充分搅拌均匀后将其转移到蒸发皿中，不时搅拌，搅拌均匀后，将其放入干燥箱中 120℃ 下干燥 2 小时。

2.3.2 制备镍含量不同的 Ni/SiO₂ 催化剂

2.3.2.1 4.76% 的 NiO/SiO₂ 催化剂前驱体的制备过程

将干燥后的 Ni(NO₃)₂/SiO₂，取一定量与自制的石英管反应器（见图 2-1）中进行焙烧，焙烧温度为 380℃，焙烧过程中用空气压缩机鼓入空气，采用程序控温仪进行程序升温，并在 380℃ 下维持 2h。程序控温仪的升温程序为 1min 升温 10℃，37min 升温至 380℃，380℃ 维持 2h。

2.3.2.2 4.76% 的 Ni/SiO₂ 催化剂的制备过程

将一定量 NiO/SiO₂ 置于石英管反应器（见图 2-1）中，通入氢气，氢气流量大约为 100ml/min，采取与焙烧一样的升温程序，还原 2h，还原结束后，将催化剂 Ni/SiO₂ 在氢气保护下降到室温，然后隔绝空气的条件下将所制备的催化剂转移到无水乙醇中保存，以备评价时用。

依照上述方法制备出镍重量含量分别为 4.76%、9.1%、16.67%、28.57%、37.5%、50%、60%、80%、100% 的氢气还原的 Ni/SiO₂ 催化剂。对于负载量高的负载型镍催化剂，采用多次浸渍法。对于负载量为 100% 的催化剂，实际上是 Ni(NO₃)₂ 直接焙烧还原制备得到的。记此种方法制备的催化剂表示为 NiH/SiO₂。

2.4 γ - Al_2O_3 负载催化剂的制备

2.4.1 γ - Al_2O_3 吸附水的饱和吸附量的测定

取 5g γ - Al_2O_3 盛于 50ml 小烧杯中, 另取一支 25ml 的滴定管洗净, 向其中加入一定量的蒸馏水, 记下水的初始体积, 然后向小烧杯中滴加蒸馏水, 直至 γ - Al_2O_3 吸附饱和为止。如此重复操作三次取平均值。由此得出 1g γ - Al_2O_3 吸附水量为 0.55 g。

2.4.2 H_2 还原制备 γ - Al_2O_3 负载镍催化剂

首先采用等体积浸渍法制备一系列镍负载量为 4.76%、9.1%、16.67%、28.57% 催化剂前驱体 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其制备方法和有关制备过程的具体计算方法与负载在硅胶上的催化剂的制备方法相似。

然后将所制备的催化剂的前驱体 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 置于氢气还原装置 (图 2-1) 中, 在 380°C 下焙烧 2h, 其升温程序与负载在硅胶上的催化剂的制备方法中的升温程序相同。还原后降温将催化剂保存到无水乙醇中。记此种方法制备的催化剂为 $\text{NiH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2.4.3 水合肼液相还原制备 γ - Al_2O_3 负载镍催化剂

2.4.3.1 催化剂前驱体 $\text{NiCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备

催化剂前驱体 $\text{NiCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备方法与制备 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的方法和过程相同, 将其在 120°C 干燥 2 h。

2.4.3.2 液相还原制备 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

以制备 4.76% 的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂为例, 以下是制备的相应计算及制备过程。

1、水合肼还原制备 4.76% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂过程中有关的计算

称量已干燥的 4.76% $\text{NiCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 g

$$\text{所含 Ni 的摩尔数为 } \frac{5 \times 4.76\%}{129.7 \times 4.76\% + (1 - 4.76\%) \times 58.7} = 3.834 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

所需 50% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量为 Ni 量的 10 倍: $10 \times 3.834 \times 10^{-3} \times 2 \times 50 = 3.834 \text{ g}$

2、水合肼还原制备 4.76% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂过程

称量一定量的 4.76% $\text{NiCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在研钵中研细, 然后置于水合肼还原装置 (图 2-2) 中, 通入氢气以排除其中的空气, 然后称量一定量的水合肼, 用 NaOH 将其 pH 值调到 14, 开动搅拌, 同时使水浴温度维持在 90°C , 将水合肼滴加到催化剂前驱体中, 滴加结束后, 当不再有气泡冒出时, 反应结束。向其中加入去

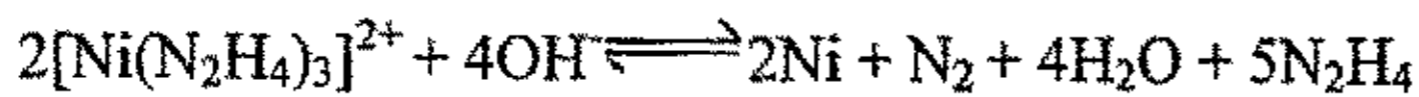
氧水，反复洗涤，直到溶液的 pH 值为 7，然后再用无水乙醇洗涤多次，以除去催化剂中所含有的水分，并将催化剂隔绝空气保持在无水乙醇中。记此方法制备的催化剂为 NiN/ γ -Al₂O₃。

3、还原过程中所发生的化学反应

水合肼(N₂H₄·H₂O)与 Ni²⁺发生还原反应，其实质是 N₂H₄ 与 Ni²⁺发生反应，反应过程中 N₂H₄ 与 Ni²⁺先发生络合，生成肼的络合物^[42-43]：



然后[Ni(N₂H₄)₃]²⁺在碱性的环境中与 OH⁻发生如下反应：



因此水合肼发生还原反应需要在一定的碱性条件下进行，所以实验过程中要加入一定量的 NaOH 调节溶液的 pH 值，反应过程中水合肼发生还原反应后，只生成氮气和水，它不会污染生成的催化剂和环境^[44-45]。这是水合肼作为还原剂的一个优点。

2.4.4 水合肼液相还原制备 γ -Al₂O₃ 负载添加 La 的镍催化剂

2.4.4.1 水合肼还原制备 4.76% Ni-La/ γ -Al₂O₃ 催化剂过程中有关的计算

在制备过程中，不同负载量的催化剂 La/Ni 保持 1/10 (mol 比)

称量已干燥的 4.76% NiCl₂/ γ -Al₂O₃ 5 g

$$\text{所含 Ni 的摩尔数为 } \frac{5 \times 4.76\%}{129.7 \times 4.76\% + (1 - 4.76\%) \times 58.7} = 3.834 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{添加稀土元素 LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O 的量为 } 0.1 \times 3.834 \times 10^{-3} \times 371.38 = 0.1424 \text{ g}$$

采用等体积浸渍法，将 LaCl₃·7H₂O 浸渍到 4.76% Ni-La/ γ -Al₂O₃ 上，120℃烘干 2 h。

$$\text{所需 } 50\% \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O 的量为 Ni 量为 10 倍: } 10 \times 3.834 \times 10^{-3} \times 2 \times 50 = 3.834 \text{ g}$$

2.4.4.2 水合肼还原制备 4.76% Ni-La/ γ -Al₂O₃ 催化剂过程

称量一定量的 4.76%NiCl₂-LaCl₃/ γ -Al₂O₃，在研钵中研细，然后置于水合肼

还原装置(图 2-2)中,通入氢气以排除其中的空气,然后称量一定量的水合肼,用 NaOH 将其 pH 值调到 14,开动搅拌,同时使水浴温度维持在 90℃,将水合肼滴加到催化剂前驱体中,滴加完毕后,当不再有气泡冒出时,反应结束。向其中加入去氧水,反复洗涤,直到溶液的 pH 值为 7,然后再用无水乙醇洗涤多次,以除去催化剂中所含有的水分,并将催化剂隔绝空气保持在无水乙醇中。记此种方法制备的催化剂为 NiLaN/ γ -Al₂O₃。

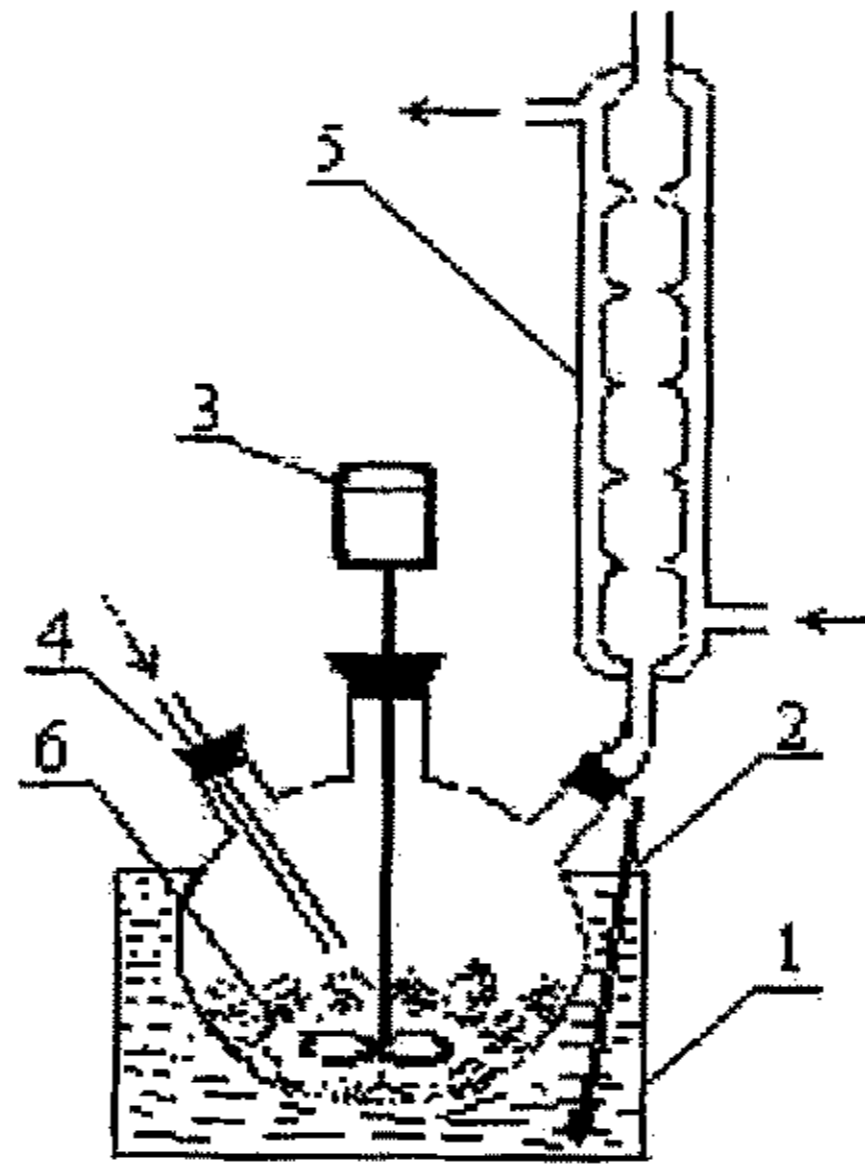
依照上述方法,分别制备了水合肼还原 γ -Al₂O₃负载的负载量分别为 4.76%、9.1%、16.67%、28.57%的镍催化剂,以及添加稀土元素 La 的镍催化剂。

2.5 Raney Ni 催化剂的制备

Raney Ni 催化剂的制备也在图 2-2 的反应装置中制备,首先称取一定量的 NiAl 合金,置于三口烧瓶中,用氢气赶走瓶内的空气,用浓度为 6mol/L 的 NaOH 溶液进行滴加,氢气保护,当不再有气泡冒出时,反应结束,用蒸馏水反复洗涤至溶液呈现中性,然后用无水乙醇洗涤,洗涤后保存在乙醇中。

2.6 γ -Al₂O₃ 负载 Pd 催化剂的活化

称取一定量的负载型 PdO/ γ -Al₂O₃ 催化剂前驱体,用研钵研碎,然后采用如图 2-1 的还原装置进行还原,还原温度为 380℃,还原时间为 2h,所用的升温程序与制备 NiH/ γ -Al₂O₃ 催化剂的升温程序相同,还原结束后,同样保存到无水乙醇中。



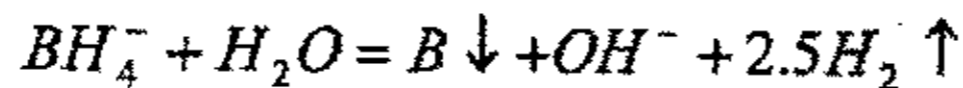
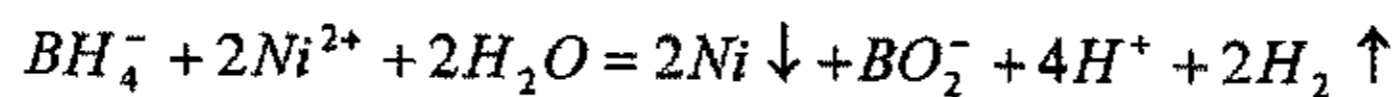
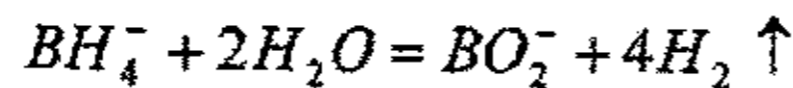
1、恒温水浴 2、温度计 3、搅拌装置电机 4、氢气 5、冷凝管 6、催化剂

图 2-2 水合肼还原装置

Figure 2-2 Hydrazine reduction apparatus

2.7 非晶态合金 Ni-B 催化剂的制备

NiB 非晶态合金采用液相常温还原，首先将一定量的 NiCl_2 溶于蒸馏水中，将 KBH_4 配成 0.1mol/L 的溶液， KBH_4 与 Ni 的 mol 比为 2.5，滴加入 NiCl_2 溶液中，氢气保护，常温下反应，并且不断搅拌，反应结束后，生成的催化剂用蒸馏水反复洗涤至中性，然后用无水乙醇反复清洗，除去催化剂中所含的水分，并保存到无水乙醇中，本实验采用的装置也如图 2-2 所示。一般认为，二价金属离子与 KBH_4 在水溶液中的反应由如下三个独立的反应组成^[46]：



不同方法所制备的不同催化剂见表 2-3，本文将对这些催化剂进行评价，并对其中部分催化剂进行表征。

表 2-3 不同方法制备的催化剂

Table 2-3 Catalysts prepared by different method

Active metal content added during preparation	Catalysts	Prepare method	Ni content (measured by ICP)
4.76			4.81
9.1	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Hydrazine	5.86
16.67			9.47
28.57			24.56
4.76			-
9.1	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	H ₂ reduction	-
16.67			-
28.57			-
4.76			-
9.1	Ni-La/ γ -Al ₂ O ₃	Hydrazine reduction	-
16.67			-
28.57			-
4.76			-
9.1	Ni/SiO ₂	H ₂ reduction	-
16.67			-
28.57			-
37.5			-
50			-
60			-
100	-		
KBH ₄ /Ni=2.5	NiB	KBH ₄ reduction	-
0.25	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	H ₂ activation	-
100	Raney Ni	NaOH diyestion	-

“-” Expresses sample haven't been measured by ICP

第三章 催化剂的表征

负载型催化剂的表征方法主要有：X-射线衍射（XRD）、X-射线光电子能谱（XPS）、 N_2 物理吸附、 H_2 化学吸附与脱附等。由于负载型 Pd 催化剂，Raney Ni 以及 Ni-B 非晶态合金催化剂的研究已经很广泛，对其进行各种表征的文献也有很多，在此，作者将不再对其进行表征，本章着重对 Ni/ γ - Al_2O_3 ，Ni/ SiO_2 催化剂进行初步的表征。

3.1 X-射线衍射（XRD）

3.1.1 X-射线衍射技术理论

X-射线衍射（XRD）是表征催化剂结构的一种有力工具，通过 XRD 技术可以用于催化剂物相的鉴定、物相的分析及结晶参数的测定以及测定催化剂晶体的晶型、晶粒大小。催化剂的制备条件的不同，例如，反应温度、还原条件以及所使用的还原剂等都会影响催化剂的晶型以及晶粒的大小等结构。

3.1.2 实验部分

本实验中采用日本理学株式会社（RIGAKU INTERNATIONAL CORP., JAPAN）生产的 D/max-2500 型 X-射线衍射分析仪，分析条件为：

金属靶：Cu 靶，Ni 滤网；

管压与管流：40 KV, 100 mA；

时间常数：TC = 2；

扫描范围： $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ 。

实验过程中，为防止催化剂被空气中的氧气氧化，同时也防止催化剂在空气中发生自燃现象，将含有乙醇的催化剂压入凹玻璃片中，进行 X-射线衍射实验。

3.1.3 实验结果分析与讨论

采用水合肼和氢气还原的 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂分别列于图 3-1，3-2，如图所示 XRD 谱图中，出现的均是尖的衍射峰而不是弥散的特征峰，在 $2\theta = 45^\circ$ ， 52° ， 76° 左右分别为 Ni 的 111，200 和 220 晶面特征峰，表明所制备样品为晶态结构，属于立方晶系。根据 Scherrer 公式， $r = k\lambda / (B \cos\theta)$ ， r 为晶面法向方向的晶粒尺寸， k 为常数， λ 是实验中 $CuK\alpha$ 的波长，本文实验中二者为一个固定的值，而所制备的粒子为立方晶系，对一个固定的晶面，则 θ 又是固定的值，计算其平均晶面尺寸，所以粒子大小只和对应于 θ 的衍射峰的半高宽 B 成反比例关系。所以半高宽越大，晶粒的尺寸越小。在 X 射线衍射图中，图 3-1，3-2 显示，采用水合

肼还原的催化剂 $2\theta = 45^\circ$ 处的衍射峰的半高宽比相应氢气还原的催化剂的半高宽要小, 说明用水合肼还原的催化剂中 Ni 粒子要大于氢气还原的催化剂粒子。而且对于同种方法制备的催化剂, 其催化剂的粒子随着镍的负载量的增加而不增大。

图 3-1, 3-2 显示在 $2\theta = 20^\circ, 38^\circ, 66^\circ$ 左右出现的特征峰分别为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 111, 311, 440 晶面特征峰。本实验所用的正是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 没有其它晶型的 Al_2O_3 , 说明实验结果与所用的载体的类型是吻合的。

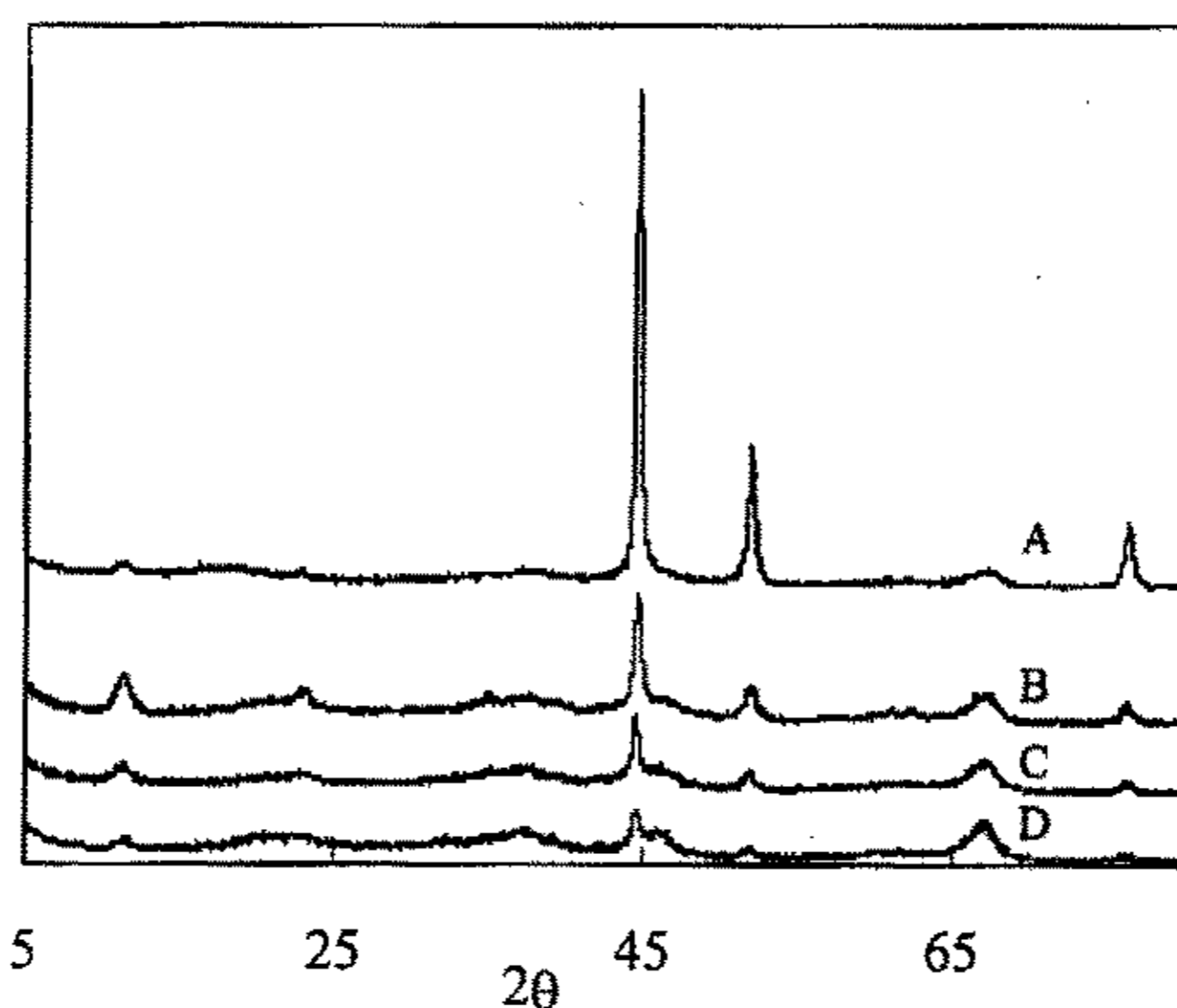


图 3-1 水合肼还原 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig 3-1 XRD patterns of $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst by hydrazine reduction

A: 24.56%(wt.) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, B: 9.47%(wt.) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, C: 5.86%(wt.) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, D: 4.81%(wt.) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 3-3 给出了 Ni/SiO_2 上的 XRD 谱图, 其中 A、B、C、D 分别为 SiO_2 负载采用 H_2 还原的催化剂镍负载量为 4.76%、16.67%、37.5%、50%。结果表明, 所用的硅胶为非晶态, 只出现一个弥散峰在 $2\theta = 20^\circ$ 左右。在 $2\theta = 45^\circ, 52^\circ, 76^\circ$ 的峰为 Ni 的 111, 200 和 220 晶面特征峰, 镍为晶态的, 随着镍负载量的增加, 镍晶粒大小断增加。

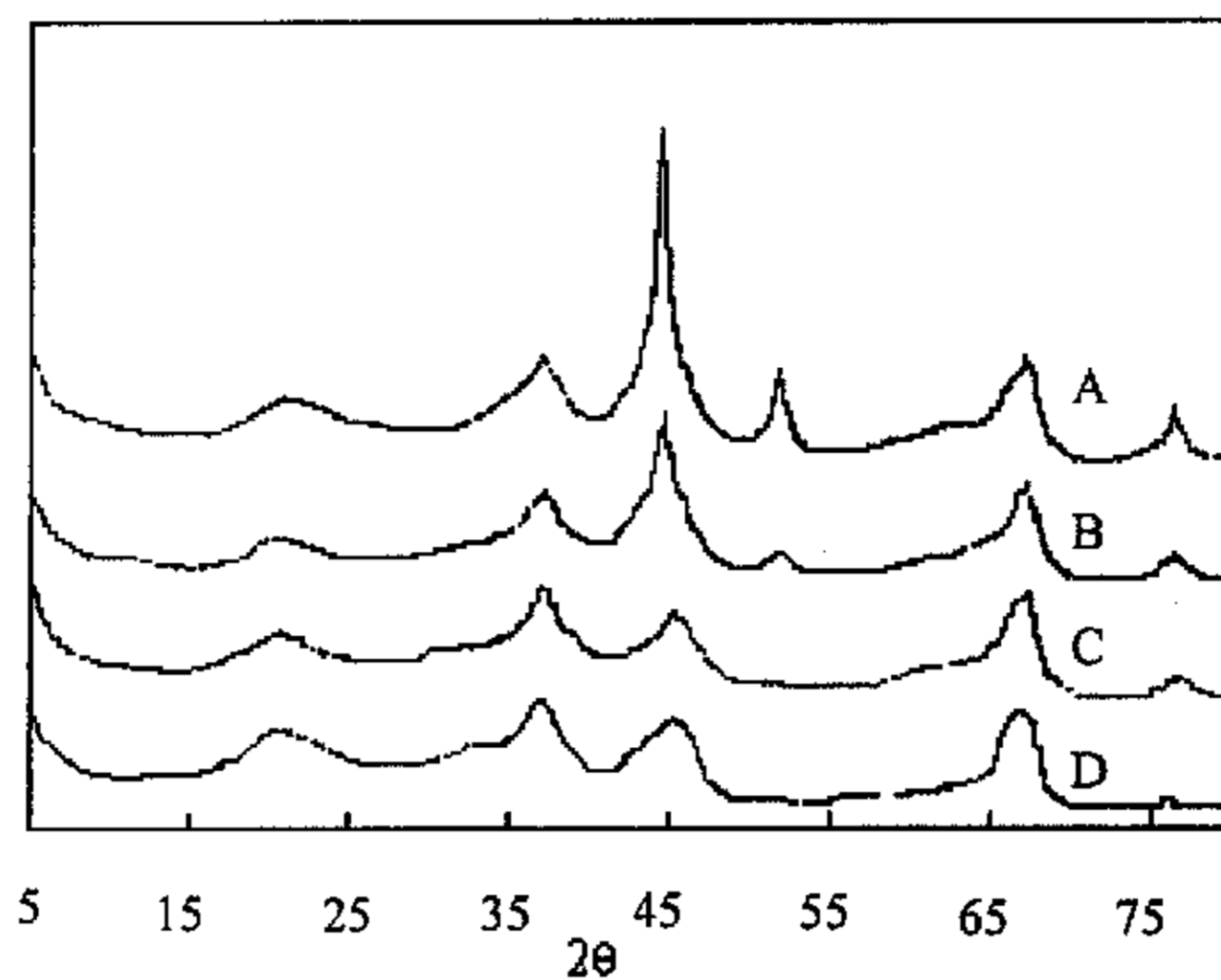


图 3-2 氢气还原的 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

Fig 3-2 XRD patterns of Ni/γ-Al₂O₃ catalyst by H₂ reduction

A: 28.57%(wt.) Ni/γ-Al₂O₃, B: 16.67%(wt.) Ni/γ-Al₂O₃, C: 9.09%(wt.) Ni/γ-Al₂O₃, D:
4.76%(wt.) Ni/γ-Al₂O₃

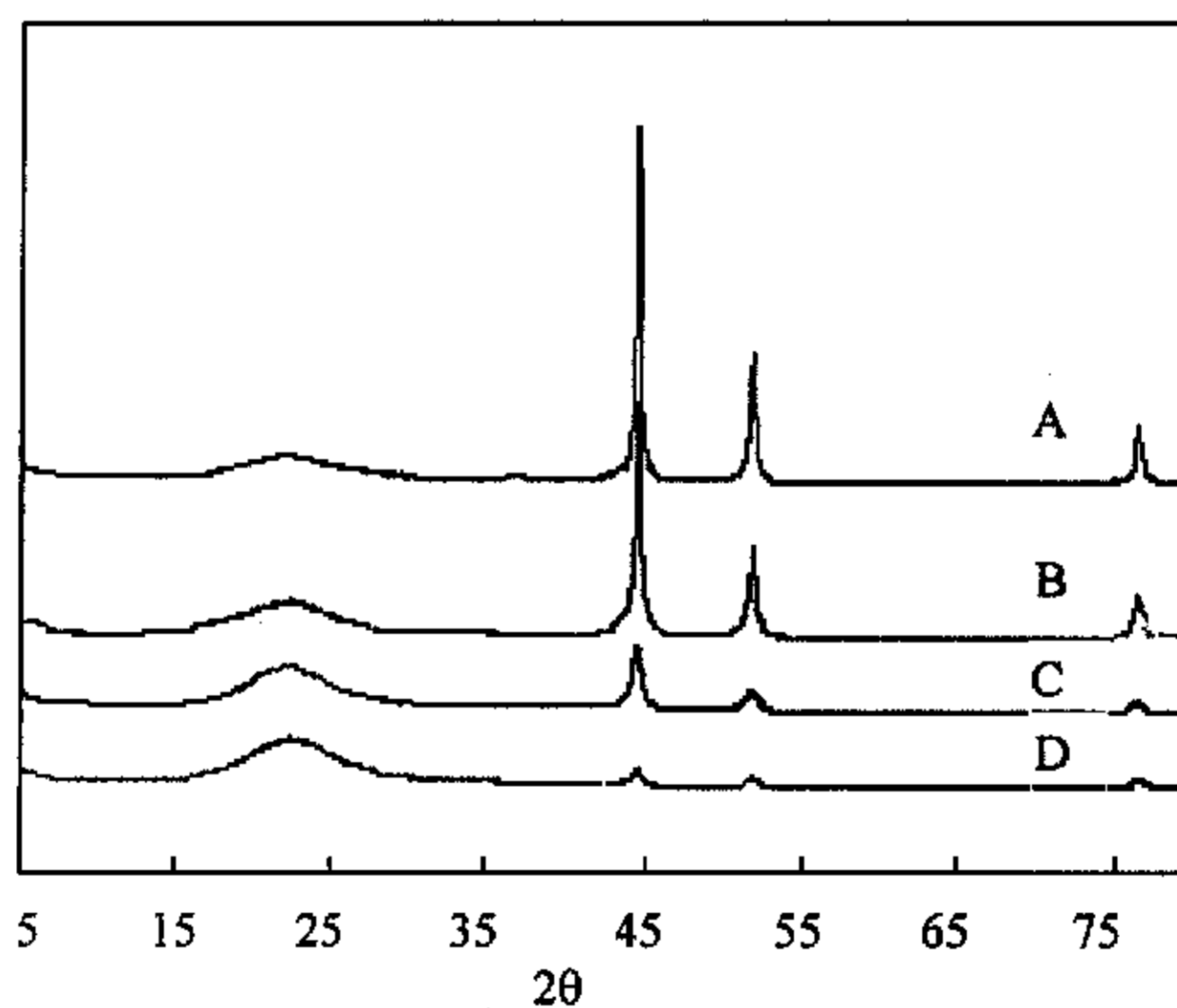


图 3-3 氢气还原 Ni/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图

Fig 3-3 XRD patterns of Ni/SiO₂ catalyst by H₂ reduction

A: 50%(wt.) Ni/SiO₂, B: 37.5%(wt.) Ni/SiO₂, C: 16.67%(wt.) Ni/SiO₂, D: 4.76%(wt.)
Ni/SiO₂

图 Fig3-4, 3-5 给出了两种载体上的镍催化剂的 XRD 衍射图, 结合 Scherrer 公式, 从图上可很容易得到, 对相同镍负载量的催化剂而言, SiO_2 负载的催化剂粒子, 在 $2\theta = 45^\circ$ 处的晶面尺寸是大于相同镍负载量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的催化剂。由此说明对于负载型 Ni 催化剂, $2\theta = 45^\circ$ 处晶面尺寸越大的粒子, 这将对催化剂的催化活性有一定影响, 在第四章催化剂的评价结果中给出 (图 4-5)。

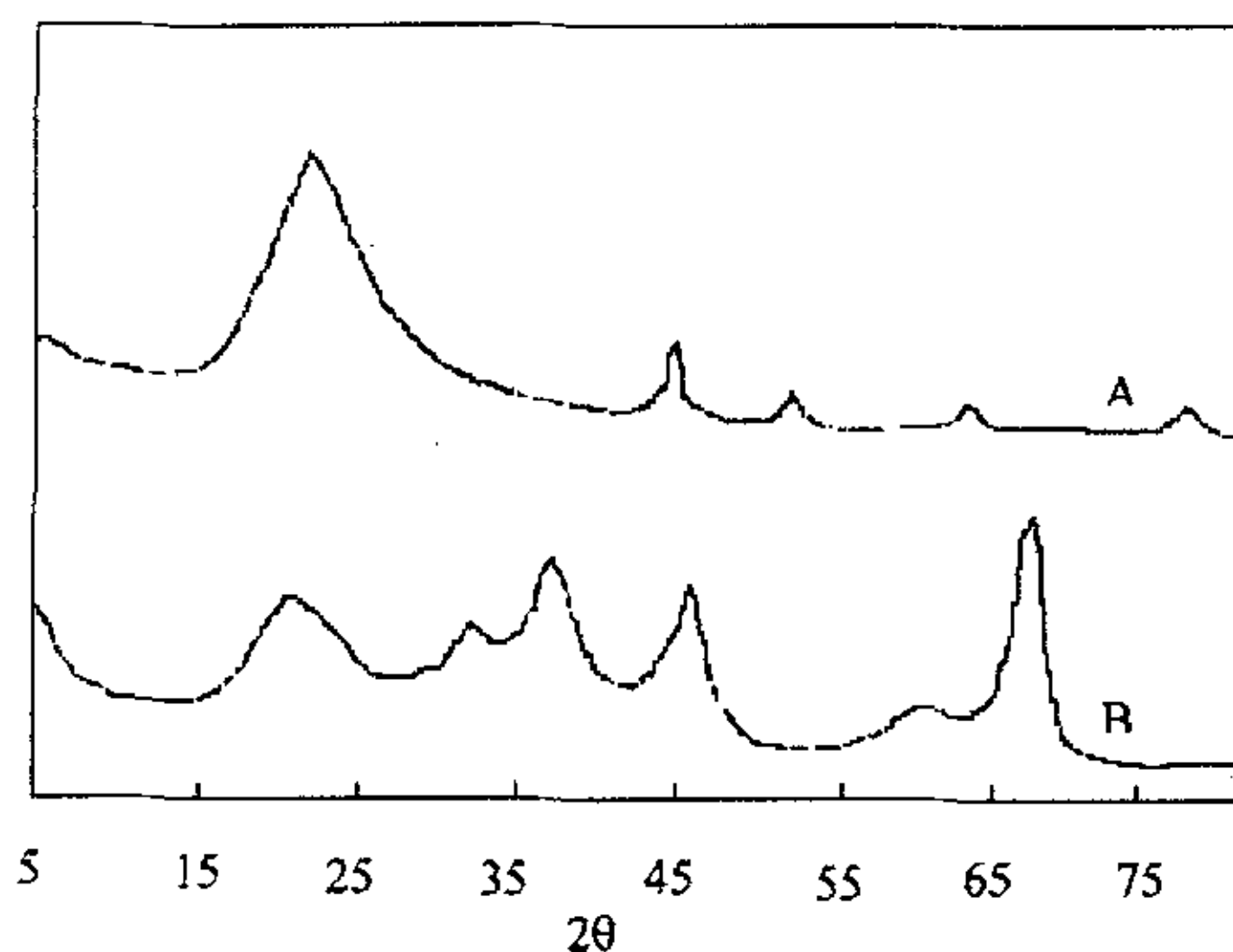


图 3-4 4.76% Ni/SiO₂ (A)和 Ni/ γ -Al₂O₃ (B)催化剂的 XRD 谱图

Fig3-4 XRD patterns of 4.76% Ni/SiO₂ (A) and Ni/ γ -Al₂O₃ (B) catalyst by H₂ reduction

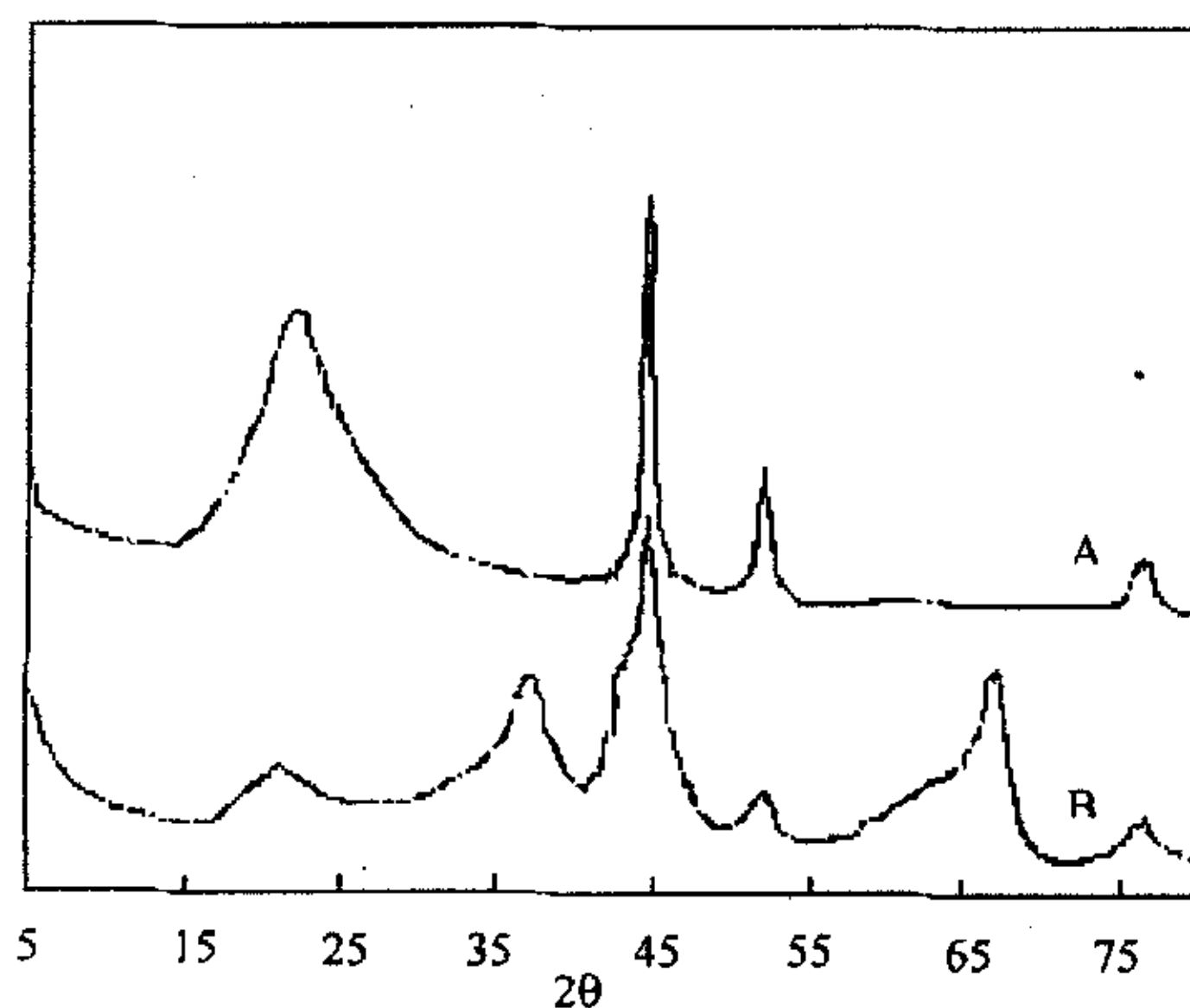


图 3-5 16.67% Ni/SiO₂(A)和 Ni/ γ -Al₂O₃(B)催化剂的 XRD 谱图

Fig3-5 XRD patterns of 16.67% Ni/SiO₂ (A) and Ni/ γ -Al₂O₃ (B) catalyst by H₂ reduction

3.2 X-射线光电子能谱 (XPS)

3.2.1 X-射线光电子能谱技术理论

X-射线光电子能谱 (XPS) 是以能量较高的 X 射线作激发源, 作用于样品, 将样品表面原子中不同能级的电子激发成自由电子, 这些电子带有样品的信息, 并具有特征能量, 收集这类电子并研究他们的能量分布, 可得出原子特征信息的最直接的方法^[48]。所以 X-射线光电子能谱 (XPS) 是表征催化剂的常用手段。

3.2.2 实验部分

实验所用元素价态能谱仪为美国帕金-埃尔默公司生产的 (PERKIN-ELMER CORP., USA) PHI-1600 ESCA 系统, Mg 靶, 分析面积 0.8 mm^2 , 样品室真空度不小于 $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, 以 C_{1s} 的结合能 284.6 eV 为标准校正荷电子效应。

3.2.3 实验结果与讨论

图 3-6, 7, 8, 9 给出了对镍窄程扫描的 XPS 谱图, 对催化剂的全谱扫描图见附录三。图 3-6, 7, 8 三个图中 A, B, C 分别代表 Ni 含量为 28.57%, 16.67%, 9.1% 的催化剂。由三个图可以看到, 只有负载量高的催化剂才能看到零价镍的峰, 而含量低的催化剂没有零价镍的峰, Ni^{3+} 的峰很强, 在 XPS 谱图中 Ni^{3+} 的峰很明显, 但是在制备催化剂的过程中不会引入 Ni^{3+} , 而且在 XRD 谱图中只有 Ni^0 的衍射特征峰, 并未出现 Ni^{3+} 的衍射特征峰, 说明 Ni^{3+} 的出现是在进行 XPS 实验过程中被氧化生成的。而不是在催化剂制备过程中产生的。同时我们可以看到水合肼还原的催化剂的出现 Ni^0 的峰面积要较氢气还原催化剂 Ni^0 的峰面积的大, 说明水合肼在空气的稳定性要高于其它催化剂。

由图 3-9 明显可以看到, 对于 37.5% 高负载量的 Ni/SiO_2 催化剂, Ni^0 峰很强, 说明大粒子的催化剂不容易被空气中的氧气所氧化, 比较稳定。Ni 的峰出现在 852.40 eV , Ni^{3+} 的峰出现在 855.15 eV 。

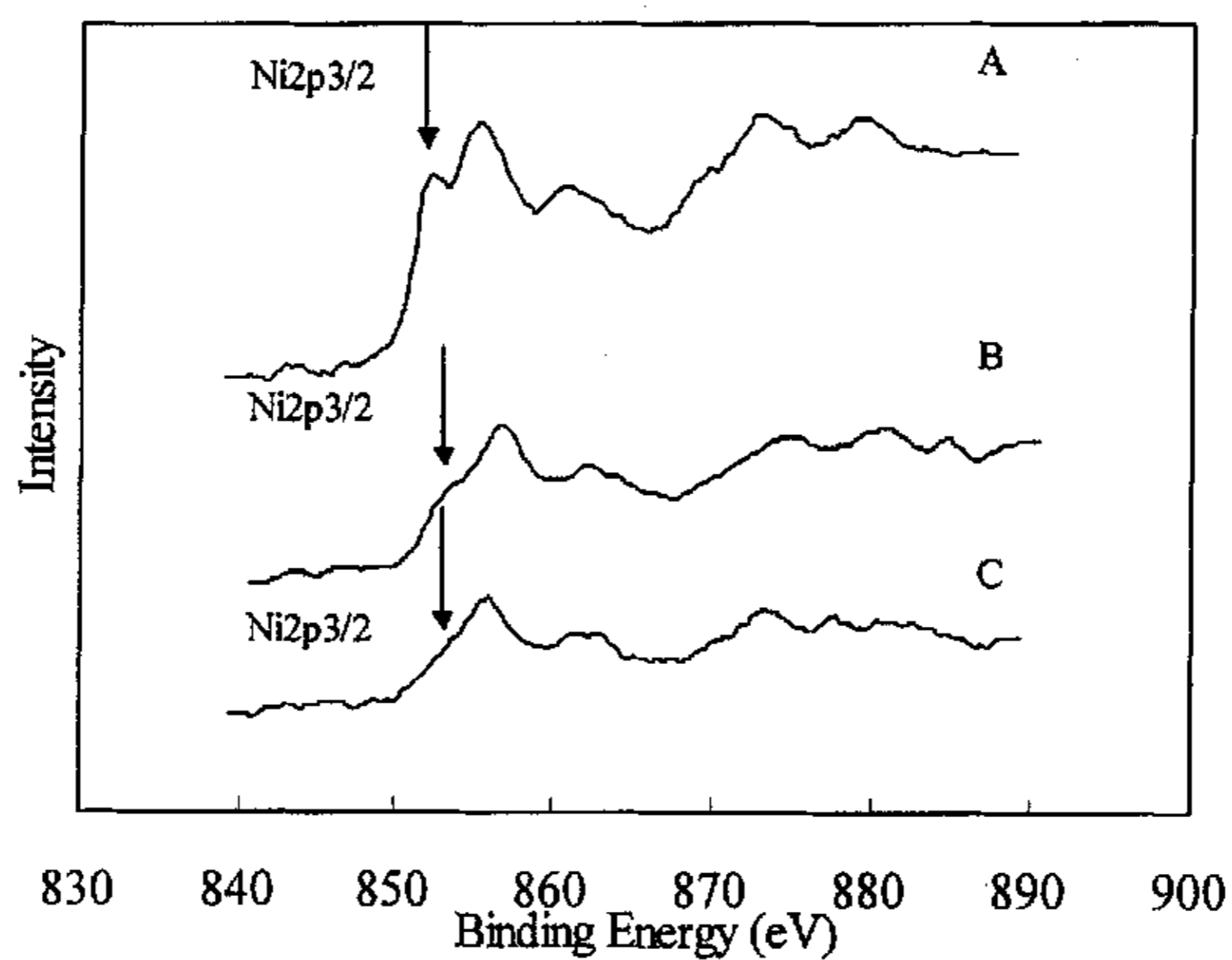


图 3-6 水合肼还原的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂 XPS 图

Fig3-6 XPS patterns of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst by hydrazine reduction

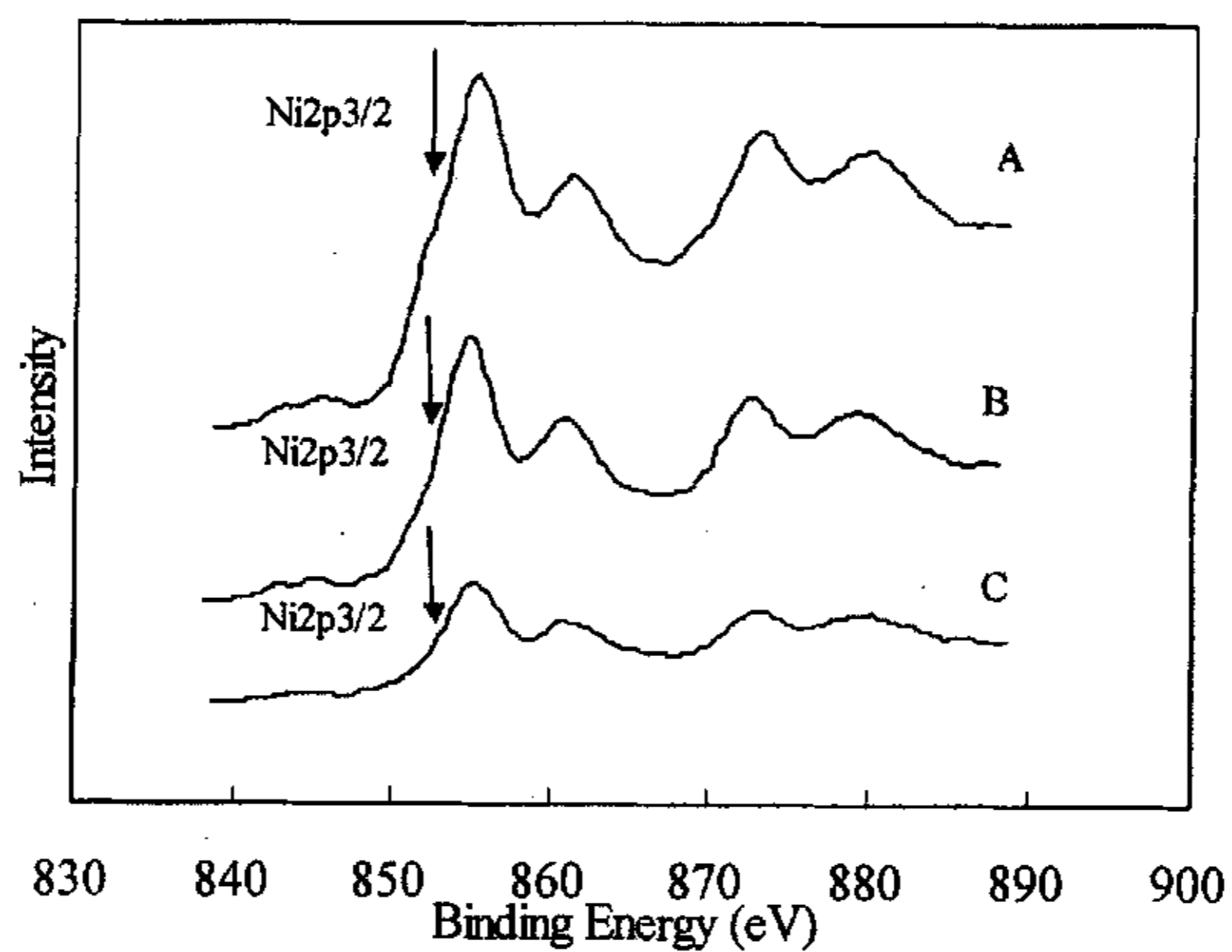
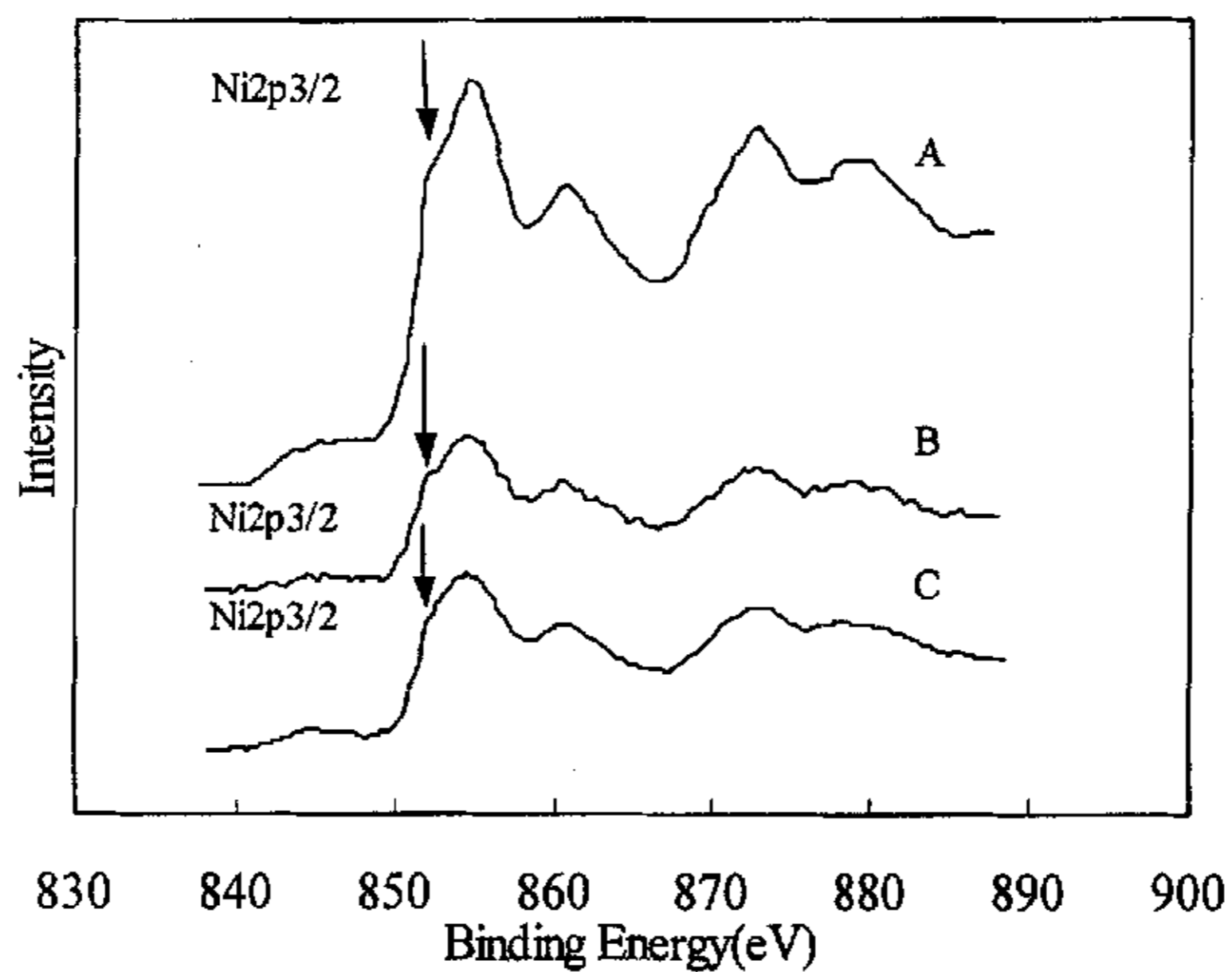
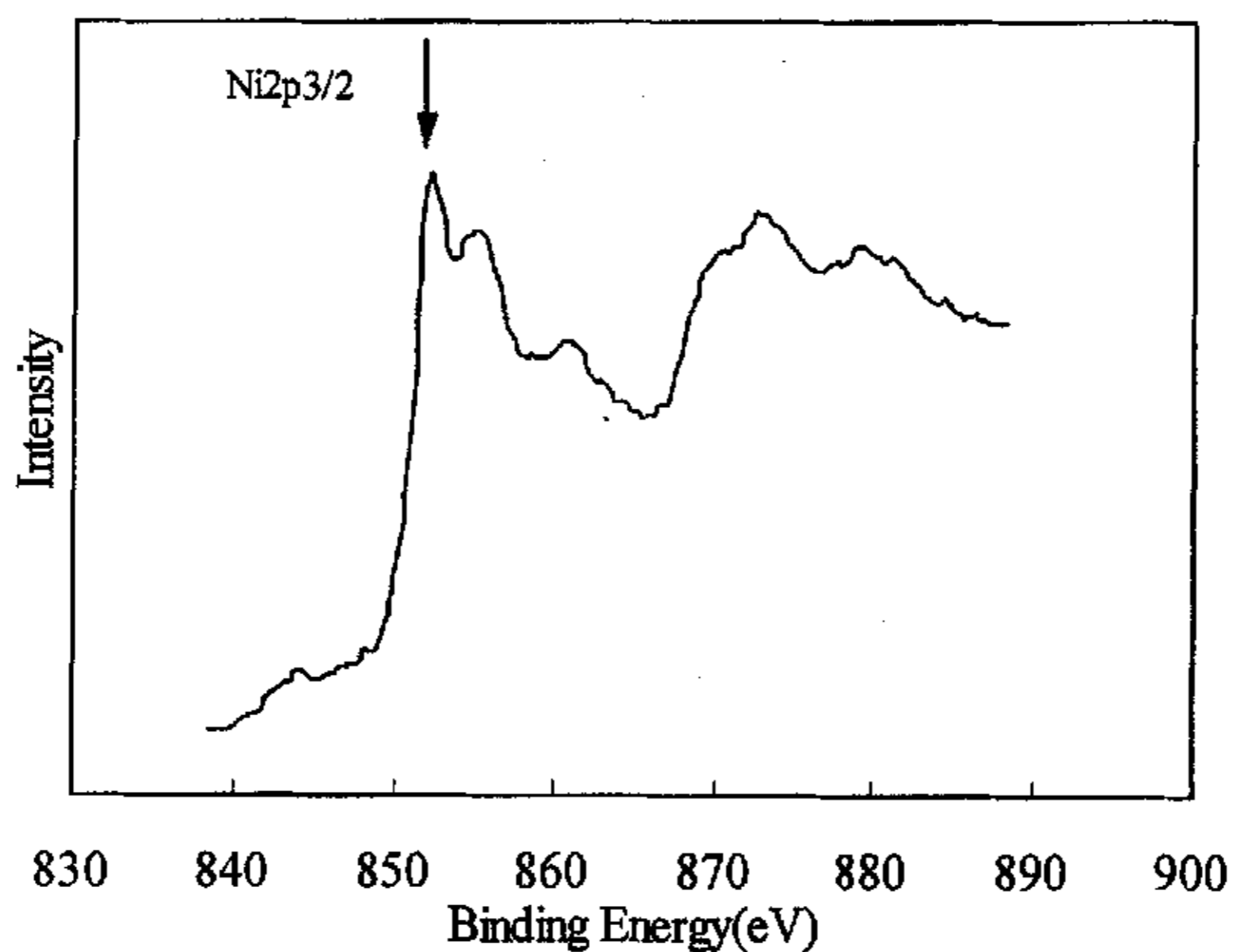


图 3-7 H₂ 还原的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂 XPS 图

Fig 3-7 XPS patterns of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst by H₂ reduction

图 3-8 氢气还原的 Ni/SiO₂ 催化剂 XPS 谱图Fig 3-8 XPS patterns of Ni/SiO₂ by H₂ reduction图 3-9 氢气还原的 37.5% Ni/SiO₂ 催化剂 XPS 谱图Fig 3-9 XPS pattern of 37.5% Ni/SiO₂ by H₂ reduction

3.3 N₂ 物理吸附

3.3.1 N₂ 物理吸附理论

固体表面和吸附质分子之间借分子间作用力相互吸引而产生吸附称为物理吸附。为解决单分子层吸附等温方法无法描述除 I 型等温线以外的其他等温线，

布朗诺尔 (Brunauer)、埃米特 (Emmett) 和泰勒 (Teller) 提出了多分子层吸附模型, 并建立了相应的吸附等温方程, 通常称为 BET 方程^[51]。利用物理吸附可以测定许多催化剂的表面结构, 如比表面积、孔容、孔径分布等。N₂ 的物理吸附是最常使用的, 根据 $a=0.162 \text{ nm}^2$ 和吸附等温线方程来计算比表面积, BET 方程使得吸附法测比表面积不仅仅限于单分子层吸附^[49]。

表 3-1 吸附混合气组成

Table 3-1 Gas composition of the N₂ adsorption

P/P ₀	He		N ₂	
	ml/min	V%	ml/min	V%
0.10	17.96	90.05	2.04	10.3
0.204	15.92	80.05	4.08	20.4
0.306	13.88	69.67	6.12	30.76
0.98	0.40	2.22	19.60	99.1

3.3.2 实验部分

采用美国 QUANTACHROM 公司 (QUANTACHROM CORP., USA) 的 CHEMBET-3000 吸附仪, 使用高纯氮作载气, 在液氮冷阱中做氮气吸附, 测定样品的比表面和孔体积。试验条件如下:

流量: N₂ + He = 20 cm³/min;

桥流: 150 mA;

1. 试验步骤见 (附录二)。

测定比表面时需要三个气体组成的点, 孔体积需要再测一个点, 用到的混合气的组成见表 3-1 吸附混合气组成。

2. 相关计算公式如下:

$$V_{\text{气}} = \frac{A_{\text{液}}}{A_{\text{气}}} \times \frac{V_{\text{液}}}{W} (\text{cm}^3/\text{g})$$

$$\text{孔体积} = V_{\text{液}} = \frac{V_{\text{气}} \times 34.7}{82.1 \times (273 + t)} (\text{cm}^3/\text{g})$$

W: 样品质量, g t: 室温, °C
 A_校: 校正峰面积 A_脱: 脱附峰面积
 V_校: 校正时吸取气体的体积, ml

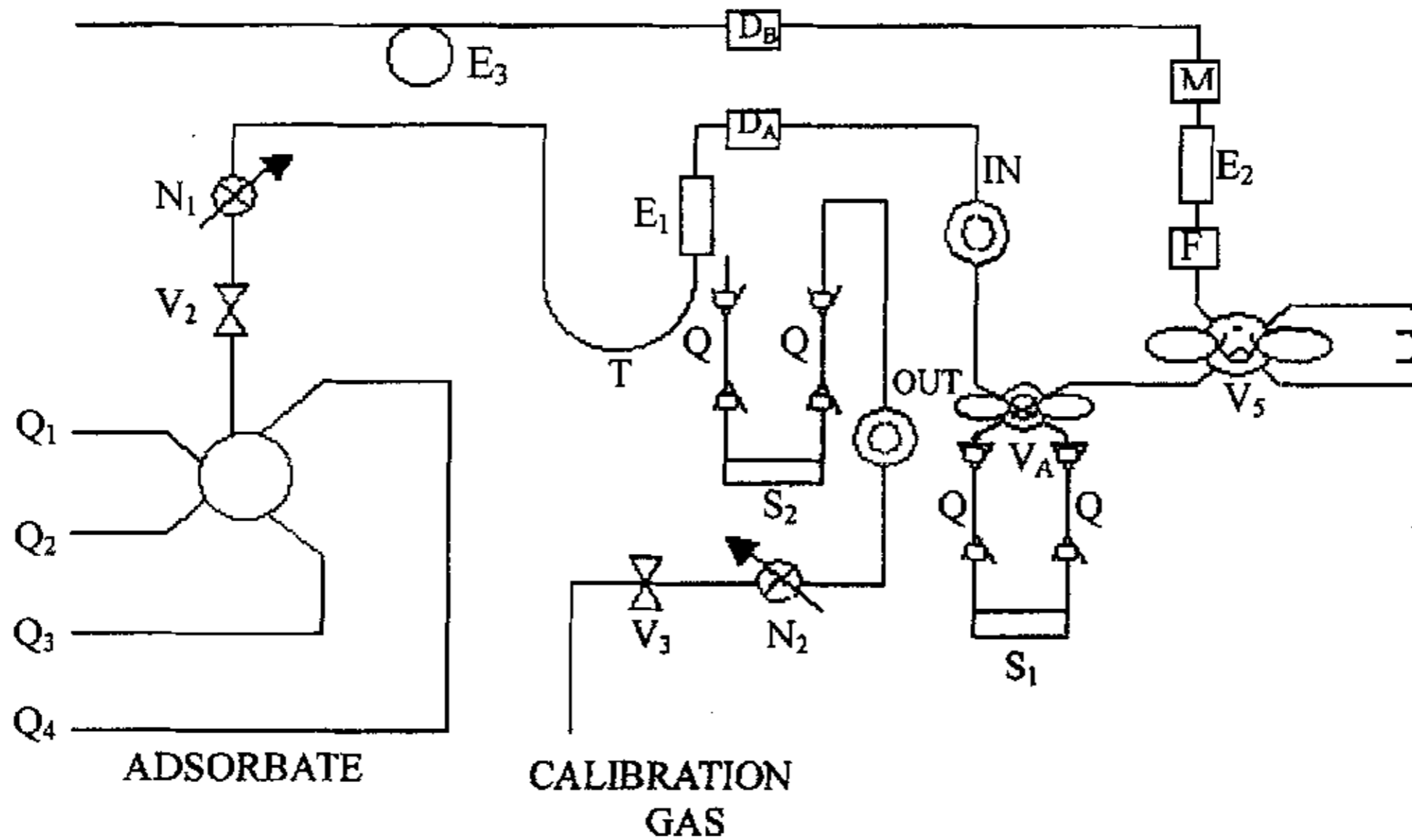


图 3-10 物理吸附装置图

Figure3-10 Flow chart of physics adsorption

- | | | |
|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| V ₁ -吸附选择阀 | V ₂ -吸附气体阀 | V ₃ -校正气体阀 |
| V ₄ 样品隔离阀 | V ₅ -长路径选择阀 | N ₁ -吸附气流量控制阀 |
| N ₂ -校正气流量控制阀 | M-吸附气流量计 | S ₁ -样品台 |
| S ₂ -样品旁路台 | F-过滤器 | T-冷阱 |
| D _A ,D _B -导热桥 | E-热平衡管 | |

比表面计算时只需将所测得各组数据输入计算机,运行事先编好的程序即可得到各个样品的比表面积。计算所需输入的资料有: He 和 N₂ 的流量、脱附峰的峰面积、校正气体的体积、校正峰面积。

3.3.3 实验结果与讨论

BET 实验结果列于表 3-2, 结果表明 SiO₂ 负载的催化剂的比表面要高于 γ-Al₂O₃ 负载的催化剂。其原因可能为 γ-Al₂O₃ 的比表面小于 SiO₂ 比表面, 所以镍负载后, SiO₂ 负载的催化剂比表面要比 Al₂O₃ 上的大, 分散性要好。对于 γ-Al₂O₃ 负载的催化剂, 添加稀土金属镧和不添加稀土金属采用水合肼还原的催化剂其比表面无明显差别。稀土元素的添加对催化剂比表面积的影响不大, 而对于氢气还

原的 γ - Al_2O_3 负载催化剂, 其比表面比水合肼还原的催化剂比表面要略高, 差别不是特别大。同时, 对于相同载体上的催化剂, 随着镍负载量的增加, 其比表面不断减少。这是由于催化剂负载量的增加, 使更多的镍负载于载体上, 占据表面, 从而使比表面积减小。

Table 3-2 BET surfaces of different catalysts

表 3-2 不同催化剂的 BET 比表面积

Ni loading (wt.%)	BET Surface (g/m^2)			
	NiH/SiO ₂	NiLaN/ γ -Al ₂ O ₃	NiN/ γ -Al ₂ O ₃	NiH/ γ -Al ₂ O ₃
0	381.1	210	210	210
4.76	290.5	177.6	178.8	180.6
9.10	263.3	153.6	157.3	168.1
16.67	239.7	127.5	123.5	153.1
28.57	201.7	110.7	109.5	99.9
50.0	142.1	-	-	-
60.0	102.5	-	-	-
80.0	50.6	-	-	-
100	15.2	-	-	-

3.4 H₂ 化学吸附

3.4.1 H₂ 化学吸附技术理论

化学吸附是表面原子与被吸附物质间形成了化学键, 它是一个包括电子转移、原子重排、键的断裂与形成等化学变化的过程^[1], 而不同的物质对不同的气体分子有不同的吸附强度和吸附形式。同时利用选择性化学吸附, 通过吸附量计算出金属分散度。

3.4.2 实验部分

H₂ 化学吸附用 Micromeritics 公司的 Auto Chem 2910 型化学吸附仪测定。其装置的流程图见下图。测定过程中, 催化剂在乙醇的保护下加入样品管, 以免催化剂暴露在空气中被氧气氧化, 装上样品管后在室温下, 用纯度为 99.99% 的氮气吹扫 10 min, 以便除去乙醇, 然后升温到 300 °C 吹扫 60 min, 再降到室温 (30 °C) 用 10% (v/v) H₂-Ar 进行吸附。

3.4.3 实验结果与讨论

表 3-3 给出了不同催化剂的 H_2 化学吸附结果。结果表明, 对于 $\gamma-Al_2O_3$ 负载的催化剂, 其 H_2 化学吸附量在镍负载量为 16.67% 最大, 而后随着负载量的增加, 化学吸附量反而下降。对于添加了稀土金属 La 的催化剂, 其化学吸附量要高于相应的不添加 La 的催化剂, 其最佳负载量也为 16.67%, 文献^[1]报道, La 加入 Ni 催化剂中, La 和 Ni 可以形成 $LaNi_5$ 、 La_2Ni_7 、 $LaNi_3$ 、 $LaNi_2$ 和 La_2Ni_3 五种金属间化合物, 这种结构形成了 Ni 载在 $LaNi_5$ 上的 Ni 催化剂, 载体 $LaNi_5$ 与 Ni 之间有更强的相互作用, 载体导热性好, 有吸藏氢的能力, 起贮存氢的作用。另外一些金属间化合物具有很大的吸藏氢的能力, 例如 $LaNi_5$ 在室温和氢压为 $1.01\sim 3.03\times 10^5 Pa$ 条件下, 1 个分子的 $LaNi_5$ 可吸藏 6 个 H 原子, 形成 $LaNi_5H_6$ 金属间化合物的氢化物。在金属间化合物氢化物中, 氢为原子态, 并且吸藏的氢是可逆的, 这说明金属间化合物具有活化氢的能力。这可能将使该催化剂的催化葱醌加氢的活性有所提高, 进一步验证将在葱醌加氢评价反应一章中论述。

对于 SiO_2 负载的催化剂, 其化学吸附量随着镍负载量的提高而不断增加, 催化剂载量为 50% 左右时, 化学吸附量最大。负载量高于 50% 后, 催化剂的化学吸附量减少。

Table 3-3 H_2 chemisorption of Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ and Ni/ SiO_2 catalysts by Hydrazine and H_2 reduction

表 3-3 氢气和水合肼还原的 Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ 和 Ni/ SiO_2 催化剂氢气的化学吸附

Ni loading (%)	H_2 chemisorption volume (ml/g _{cat} STP)			
	NiH/ SiO_2	NiN/ $\gamma-Al_2O_3$	NiH/ $\gamma-Al_2O_3$	NiLaN/ $\gamma-Al_2O_3$
4.76	0.029	0.016	0.020	0.017
9.10	0.057	0.023	0.090	0.036
16.67	0.068	0.065	0.312	0.088
28.57	0.103	0.012	0.031	0.060
37.5	0.133	-	-	-
50.0	0.176	-	-	-
60.0	0.156	-	-	-
80.0	0.085	-	-	-
100	0.037	-	-	-

3.5 程序升温还原 (TPR) 和程序升温脱附 (TPD) [50]

3.5.1 TPR 与 TPD 技术理论

程序升温还原, 用气相中的氢可使催化剂上吸附的氧或晶格氧还原, 使失去氧, 将高价态阳离子转变为低价态, 甚至还原为金属。

将已吸附的气体在程序升温下脱附出来的方法, 称为程序升温脱附法。实验时, 首先要将催化剂表面抽真空或在惰性气体中高温处理除去表面吸附的杂质, 使表面清洁后, 在一定的温度下将吸附质吸附于催化剂表面上, 而后降温用 He 等惰性气吹扫除去物理吸附部分, 再在程序温度下加热使脱除化学吸附的部分。

3.5.2 实验部分

TPR 实验装置中采用与 H_2 化学吸附的仪器装置相同。处于氧化态的催化剂采用 5% H_2 -Ar 进行还原, 并且记录还原信号, 程序升温到 800℃。

TPD 本实验所用仪器与 H_2 化学吸附的仪器装置相同, 实验过程中, 先将催化剂 300℃ 下用 He 气吹扫 1h, 然后降到室温下进行化学吸附 H_2 之后, 在惰性气体 Ar 下程序升温, 进行脱附实验。

3.5.3 实验结果与讨论

图 3-11 给出了 NiO/SiO₂ 上的程序升温曲线, A、B、C、D 分别为镍负载量为 4.76%、16.67%、28.57%、37.5%。由图可知, 催化剂程序升温还原的峰大小随其镍负载量的增加而增大。并且峰的顶点对应于 380℃ 左右, 而且在镍负载量为 16.67% 的催化剂峰略微向右移, 即峰顶点出现在 390℃ 处。实验中, TPR 图只出现一个还原峰, 无其它峰, 因此实验中所确定的催化剂的还原温度 380℃ 是可行的, 样品基本上能够全部还原。

图 3-12 给出了水合肼还原的 NiLa/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 H_2 的脱附图, 从图上可以看出, 对于添加稀土金属 La 的催化剂, 对于负载为 4.76%, 9.1%, 28.57% 催化剂, 其脱附峰的温度在 410℃ 左右, 而对 16.67% 的催化剂, 在 410℃ 左右有一个小的峰, 在 440℃ 左右有一个比较大的峰, 说明对于负载量为 16.67% 的催化剂, 氢气的吸附可能含有两种吸附形式, 一种吸附形式结合比较紧密, 一种吸附形式与其他负载量的催化剂的吸附形式相同, 结合不特别紧密。这两种吸附形式中或者有一种吸附形式对蒽醌加氢的反应有可能会产生一定的影响, 或者两种吸附形式的协同作用对蒽醌的加氢反应产生影响。

图 3-13 给出了镍负载量为 16.67%, 添加 La 和不添加 La 的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 H_2 的脱附图, 从图上明显可以看到, 添加稀土金属 La 之后, 催化剂 H_2 脱

附温度明显升高,使得催化剂与 H_2 的吸附强度增强,第二种吸附形式将对其催化蒽醌加氢的活性产生一定的影响,这将在蒽醌加氢评价反应一章中提到。

从催化剂的脱附图上可以看到,脱附峰的高度并不是随着镍负载量的增加而不断增高的,一方面是由于在催化剂测试过程中,脱附峰的高度和面积与催化剂的装填量有关,装填量越多,催化剂的吸附 H_2 越多,另一方面,催化剂吸附氢气后未必都能脱附出来,某些情况下吸附量与脱附量是不成正比的。

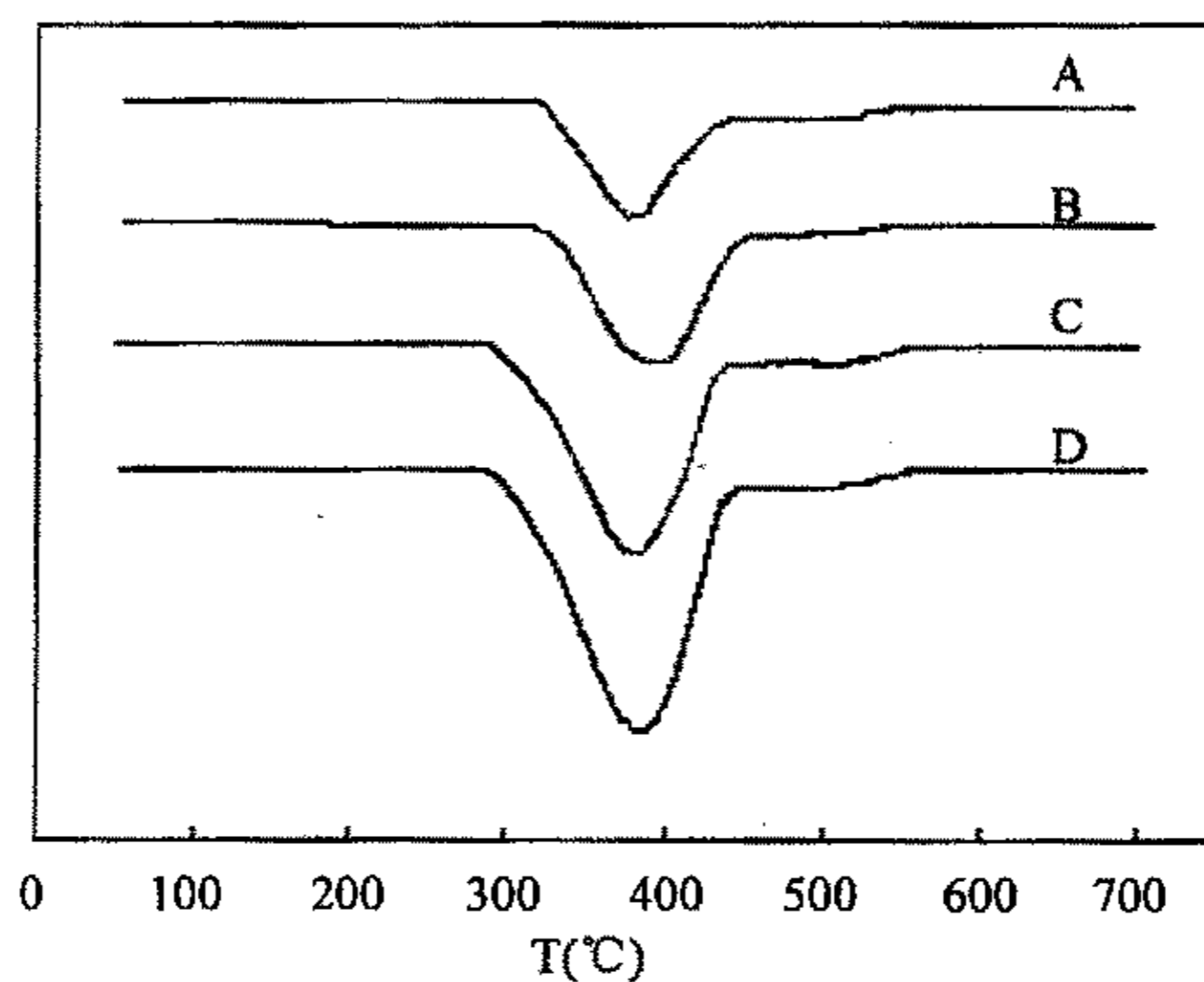


图 3-11 氢气还原 SiO_2 负载的镍催化剂 TPR 图

Fig 3-11 TPR patterns of nickel catalysts supported on SiO_2 by H_2 reduction

A 4.76% (wt.) Ni/ SiO_2 B 16.67% (wt.) Ni/ SiO_2

C 28.57% (wt.) Ni/ SiO_2 D 37.5% (wt.) Ni/ SiO_2

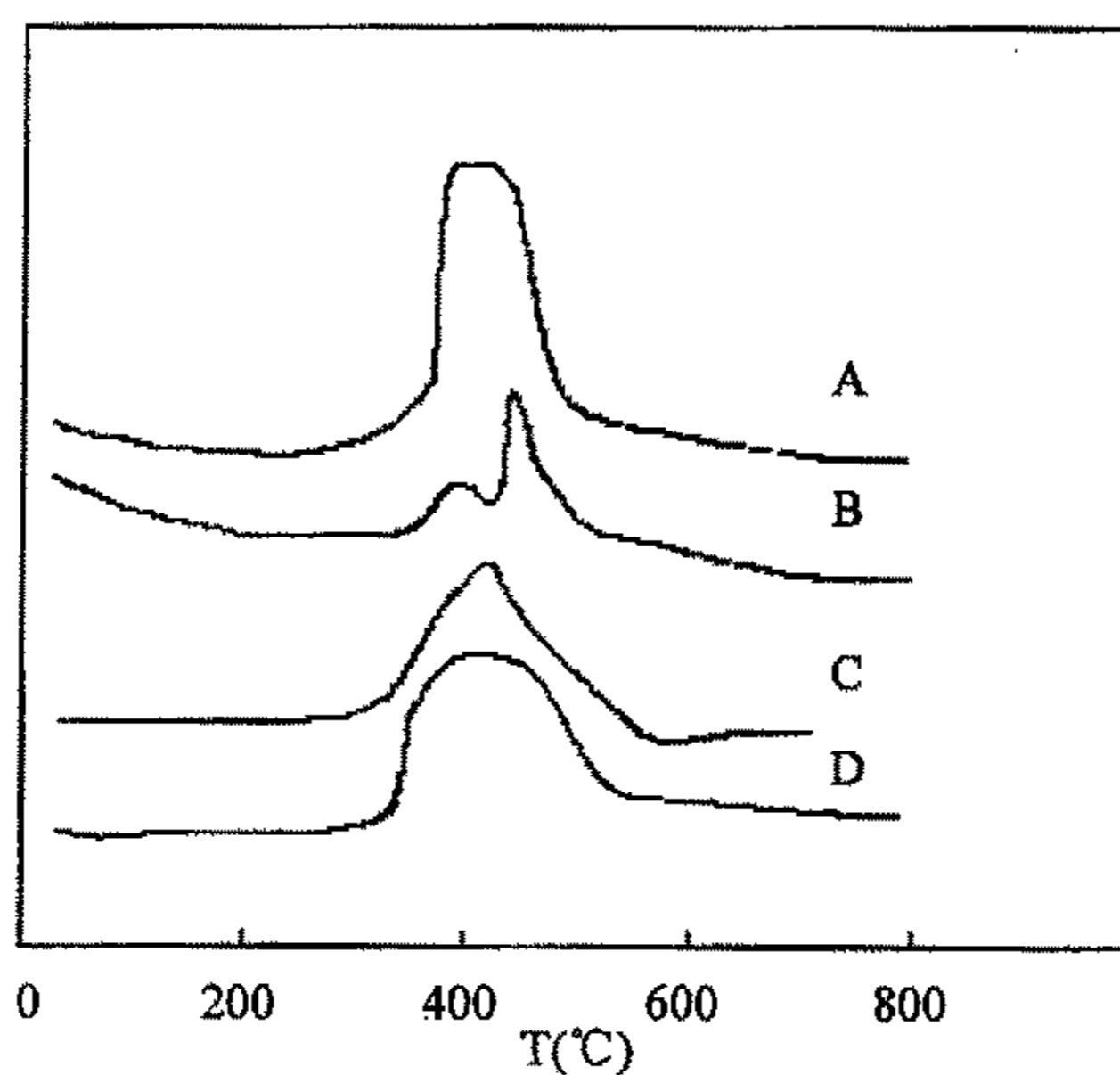


图 3-12 水合肼还原 γ - Al_2O_3 负载 Ni-La 催化剂的 TPD 图

Fig 3-12 TPD patterns of Ni-La catalysts supported on γ - Al_2O_3 by hydrazine reduction

A 28.57%(wt.)NiLaN/ γ - Al_2O_3 B 16.67%(wt.) NiLaN/ γ - Al_2O_3
C 9.1%(wt.)NiLaN/ γ - Al_2O_3 D 4.76(wt.)% NiLaN/ γ - Al_2O_3

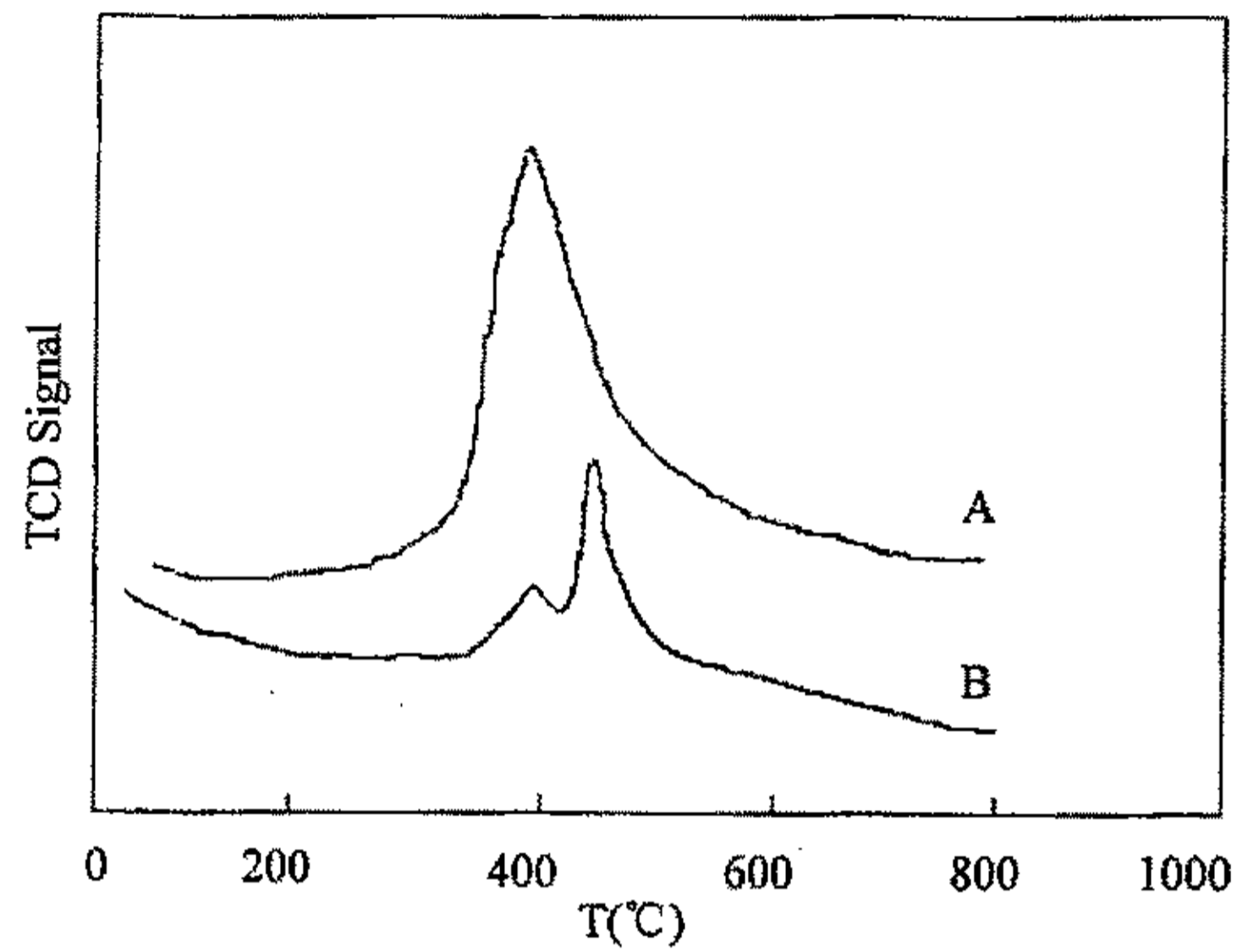
图 3-13 16.67%的添加 La 和不添加 La 的 γ - Al_2O_3 负载催化剂 TPD 图

Fig 3-13 TPD patterns of 16.67%(wt.) Non-La (A) and Ni-La (B) catalysts supported on γ - Al_2O_3 by hydrazine reduction

第四章 2-乙基蒽醌加氢反应研究

催化剂评价是指对用于某一反应的催化剂进行较全面的考察,其中催化剂的活性、选择性、寿命是评价过程中最关心的指标。本章中主要介绍对前面制备的各种金属催化剂在 2-乙基蒽醌加氢制过氧化氢反应中的评价过程,并对评价结果进行分析讨论。

4.1 实验用试剂以及仪器

表 4-1 实验试剂一览表

Table 4-1 Reagents for experiments

试剂	规格	生产厂家
氧气	工业氧	华北氧气厂
氢气	工业氢	电子工业部四十六所
硫酸	分析纯	天津市翔宇科技贸易公司
硫代硫酸钠	分析纯	天津市化学试剂批发部
碘化钾	分析纯	武汉医药集团化学试剂厂
钼酸铵	分析纯	天津市化学试剂四厂
可溶性淀粉	分析纯	上海化学试剂采购供应站
重铬酸钾	分析纯	天津市化学试剂三厂
2-乙基蒽醌工作液	含 120 g 2-乙基蒽醌/L	沧州大化有限公司

表 4-2 设备一览表

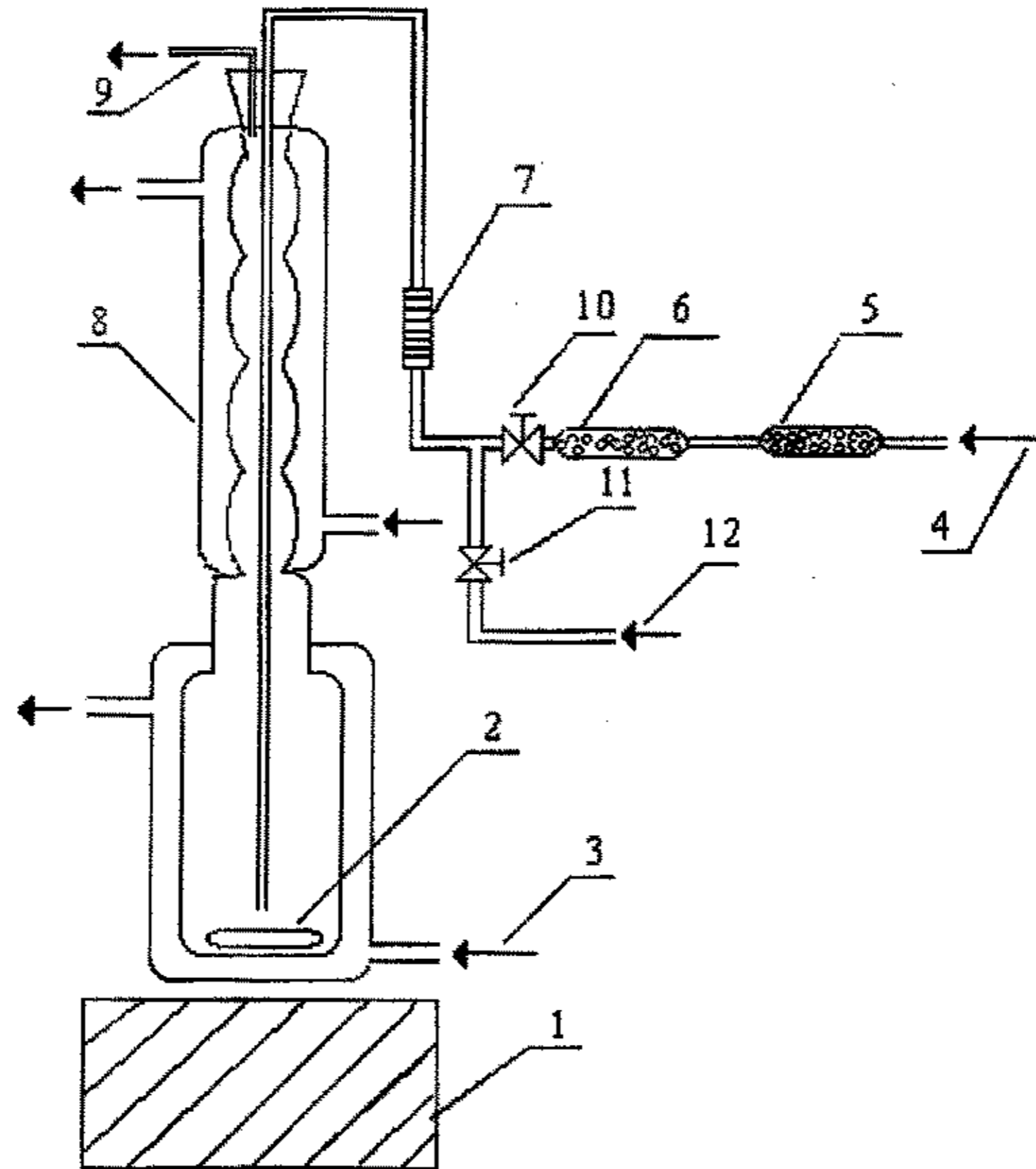
Table 4-2 Equipment for experiments

设备	型号及规格	生产厂家
高速离心机	LG10-2.4A	北京医用离心机厂
磁力加热搅拌器	78-1 型	杭州仪表电机厂
超级恒温器	CS501 型	上海实验仪器厂
高速离心机	LG10-2.4A	北京医用离心机厂

4.2 评价反应装置流程简介

2-乙基蒽醌工作液的加氢是在带有电磁搅拌装置的气液固三相浆液反应器

(图 3-1) 中进行。进行 2-乙基蒽醌加氢反应时, 将阀 11 关闭, 氢气由 4 进入, 通过阀 10 调节流量; 进行氧化反应时, 将阀 10 关闭, 氧气由 12 进入, 氧气流量由阀 11 控制, 所有尾气均由 9 排出。



1、电磁搅拌机 2、电磁搅拌磁子 3、恒温水浴 4、H₂入口 5、除氧剂 6、干燥剂 7、玻璃转子流量计 8、冷凝管 9、尾气 10,11、流量控制阀 12、O₂入口

图 3-1 催化剂活性评价装置

Fig 4-1 Equipment for catalysts activity testing

4.3 2-乙基蒽醌加氢评价反应

4.3.1 评价反应条件及反应步骤

4.3.1.1 催化剂反应评价条件

氢化反应压力: 1.0×10^5 Pa

氢化温度: 65℃

氧化温度: 45℃

氧化反应压力: 1.0×10^5 Pa

反应气体流速: H₂ 210ml/min
O₂ 50ml/min

4.3.1.2 催化剂评价反应步骤

1、2-乙基蒽醌氢化

将一定量的催化剂和 25 ml 工作液加于浆液反应器中, 开动电磁搅拌装置到一固定转数, 使催化剂与工作液能均匀混合, 充分接触, 然后氢气由 4 处进入, 经过除去氧气剂、干燥剂, 然后通过玻璃转子流量计, 进入反应器中, 在 65 °C 常压下进行加氢, 氢气流量为 210 ml/min, 反应 2 h 后, 反应结束将氢化液冷却置于离心管中进行离心分离, 离心机转数为 4000 转/min 左右, 以达到良好的分离效果。

2、氢化液的氧化

氢化液经过分离出催化剂后用移液管移取上层氢化液 20ml, 置于氧化反应器中进行氧化, 氧化装置如图 3-1, 氧气经过阀 11, 将阀 10 关闭, 在 45 °C 下氧化氢化液 0.5 h, 氧化前将一滴磷酸加入氢化液中, 增加生成的过氧化氢的稳定性, 防止其在氧化过程中分解。

3、萃取与滴定

氢化液经过氧化后, 进行冷却, 然后用 20ml 蒸馏水充分萃取三次, 采用碘量法来滴定生成的过氧化氢量, 碘量法见附录一。

4.4 催化剂催化性能的评价指标

一般评价催化剂的性能指标有: 催化剂的活性, 选择性, 催化剂的寿命, 催化剂的物理性质 (密度, 导热性, 机械性能等), 价格等。但主要考察的是催化剂的活性和选择性, 在本反应中催化剂的活性用单位质量催化剂单位时间产生的过氧化氢的质量来表示; 对于催化剂的选择性, 一方面由于氢化程度不高, 生成蒽醌的降解物很少, 另一方面由于实验条件的限制, 生成的 2-乙基蒽醌的降解物无法分析, 催化剂的选择性暂无法测定。

催化剂的评价公式如下:

$$\text{催化剂活性 } A_{H_2O_2} = \frac{34.016 \times C_{Na_2S_2O_3} \times V}{2 \times 1000} \times \frac{25}{20} \times \frac{1}{m_{cat}} \times \frac{1}{t}$$

其中 V---滴定用 Na₂S₂O₃ 体积 (mL) A_{H₂O₂} ---催化剂的活性 (g/g_{cat}min)

C_{Na₂S₂O₃} --- Na₂S₂O₃ 的浓度 (mol/l) m_{cat}---评价所用的催化剂 (g)

t---评价反应加氢时间 (min)

采用水合肼还原、氢气还原的催化剂分别用下式表示 NiN, NiH。

根据催化剂 H₂ 的化学吸附量及其活性, 可以计算出催化剂的转换频率 (TOF) 值, TOF 表示为每个表面原子单位时间内的活性。它的计算公式如下:

$$\text{转换频率(TOF)} = \frac{\text{单位质量催化剂单位时间转化蒽醌分子数}}{\text{氢气化学吸附计算出的单位质量催化剂的活性镍原子数}}$$

4.5 催化剂评价结果及讨论

4.5.1 γ -Al₂O₃ 负载镍催化剂的活性

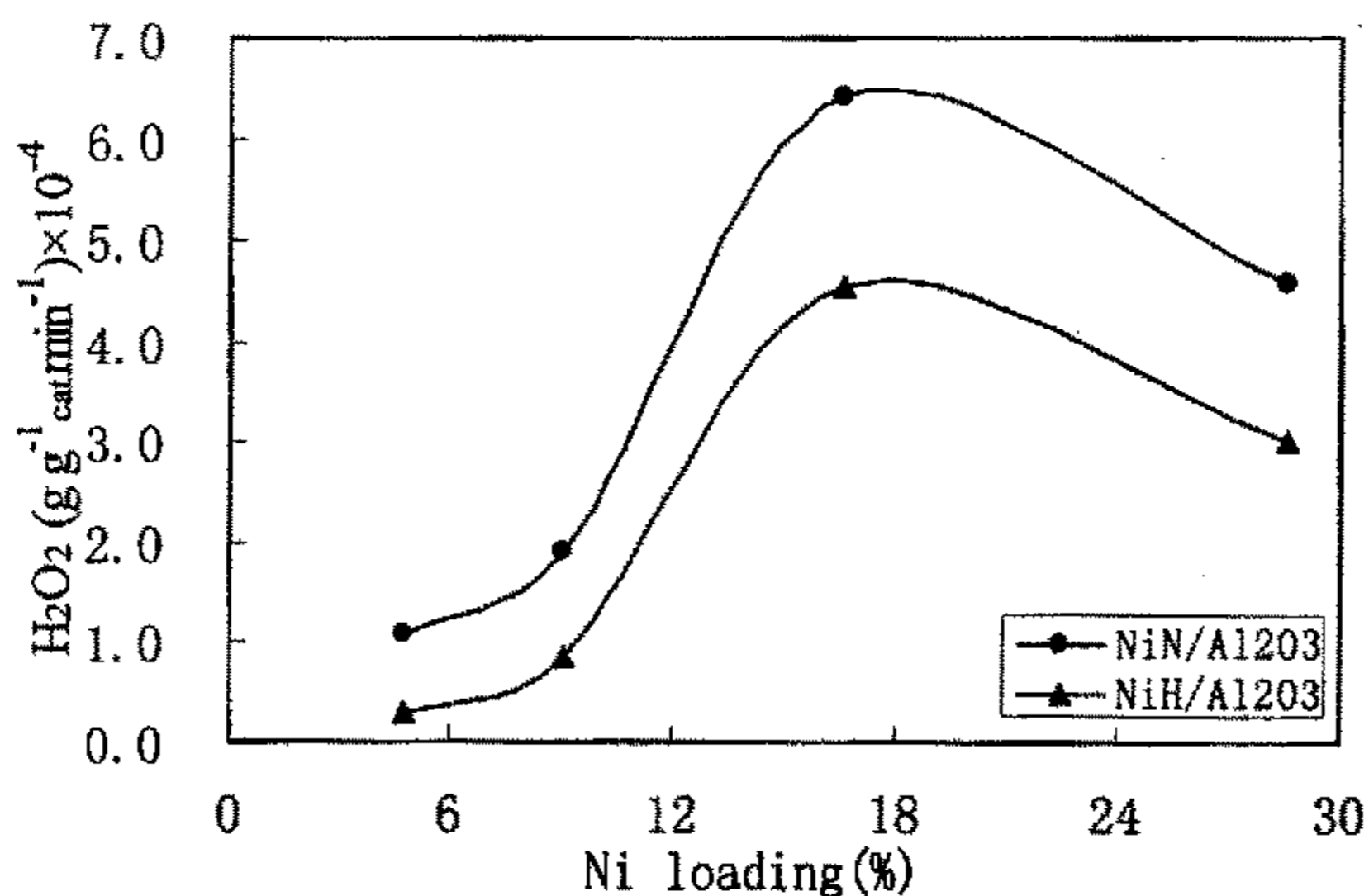


图 4-2 γ -Al₂O₃ 负载 H₂ 和水合肼还原的催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢 2h 反应的结果
Fig 4-2 Results of hydrogenation reaction of 2-ethylanthraquinone for 2h on catalysts by H₂ and hydrazine reduction supported on γ -Al₂O₃

实验表明, 如图 4-2 所示 γ -Al₂O₃ 负载采用水合肼还原的镍催化剂的活性要比常规方法氢气还原的活性要高。而且对于两种方法制备的催化剂, 都是随着镍含量的增大, 加氢活性不断提高, 当镍含量约 16.67% 左右时, 加氢活性最高, 此后, 随镍含量的增加, 加氢活性降低。对于同种方法制备的催化剂, 这与催化剂的化学吸附结果相吻合, 催化剂化学吸附的 H₂ 量也是随着镍负载量的增加而不断增加, 在镍含量约为 16.6% 时, 催化剂的化学吸附量最大。另外, 虽然采用水合肼还原的催化剂的化学吸附量略低于氢气还原的催化剂, 但其活性却高, 这可能跟加氢反应机理有关, X-射线衍射的结果表明, 水合肼还原的催化剂的粒子在 $2\theta = 45^\circ$ 处的晶面间距更大, 这说明催化剂在 $2\theta = 45^\circ$ 的晶面间距越大, 越有利于催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢反应, 可以推测此催化剂上的 2-乙基蒽醌加氢反应直接发生在金属晶体表面上, 反应活性随金属 $2\theta = 45^\circ$ 的晶面取向而变化。

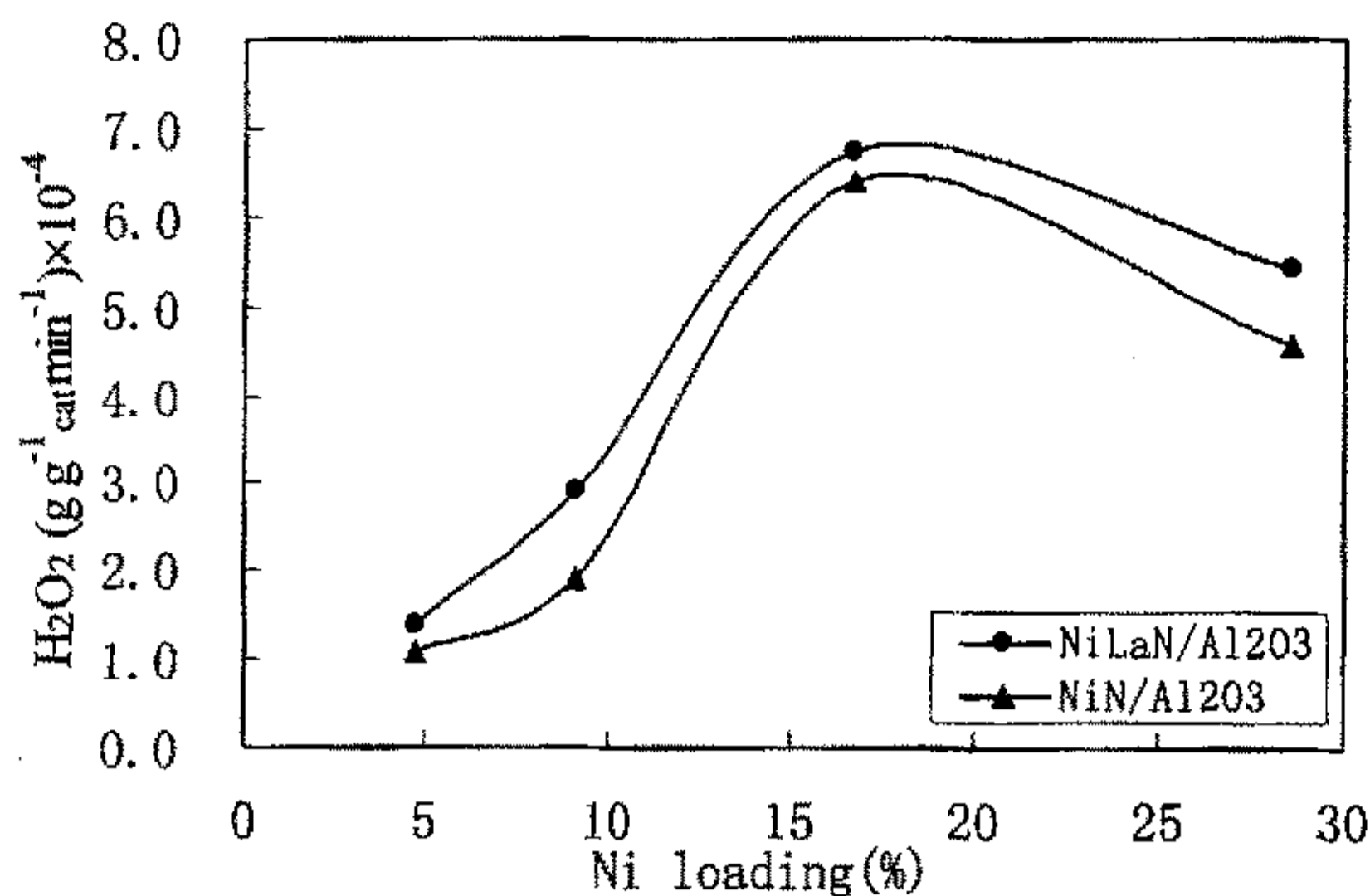


图 4-3 γ -Al₂O₃ 负载水合肼还原的含镧和不含镧催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢反应 2h 的结果

Fig 4-3 Results of hydrogenation reaction of 2-ethylanthraquinone for 2h on catalysts contained La and non-La by hydrazine reduction supported on γ -Al₂O₃

图 4-3 结果表明添加稀土金属镧可以提高水合肼还原的催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢的活性。H₂ 的化学吸附结果也表明, 添加 La 催化剂后, 催化剂的化学吸附量增大, La 的添加有利于提高催化剂的活性。

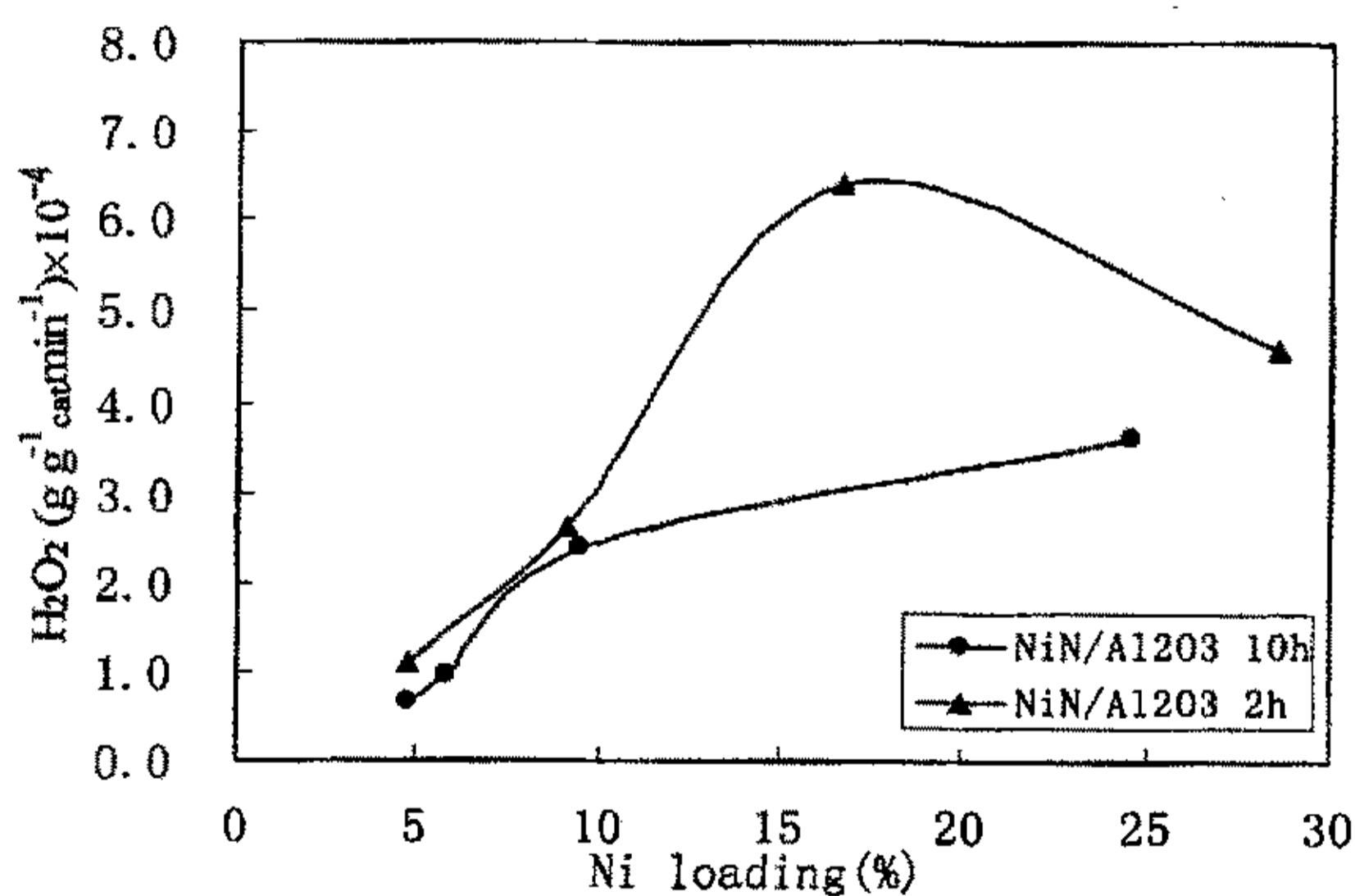


图 4-4 γ -Al₂O₃ 负载水合肼还原的催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢反应 2h 和 10h 的结果

Fig 4-4 Results of hydrogenation reaction of 2-ethylanthraquinone on catalysts by hydrazine reduction for 2 h and 10 h

图 4-4 是催化剂在对 2-乙基蒽醌 2 小时加氢和 10 小时加氢的反应结果, 结

果表明催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢的反应性能与加氢反应的时间是不同的,单位催化剂单位时间产生的过氧化氢的量 2h 加氢结果要大于 10h, 虽然文献^[47]报道蒽醌的氢化反应对工作液中有效蒽醌浓度为 0 级反应, 对氢气分压为 1 级反应, 但是有可能由于长时间加氢, 不可避免的产生一些 2-乙基蒽醌的深度氢化, 从而产生一些蒽醌的降解物, 导致催化剂的选择性下降, 反而使生成的过氧化氢的量减少。图 4-5 给出了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载两种方法制备的催化剂在对 2-乙基蒽醌 10 小时加氢的反应结果, 结果表明, 水合肼还原的催化剂其加氢活性是高于氢气还原的催化剂的。对于两系列的催化剂, 活性没有出现最大值, 可能的原因是由于制备过程中 16.67% 的镍含量实际测量结果只为 9.47%, 大大低于实际加入的镍量。

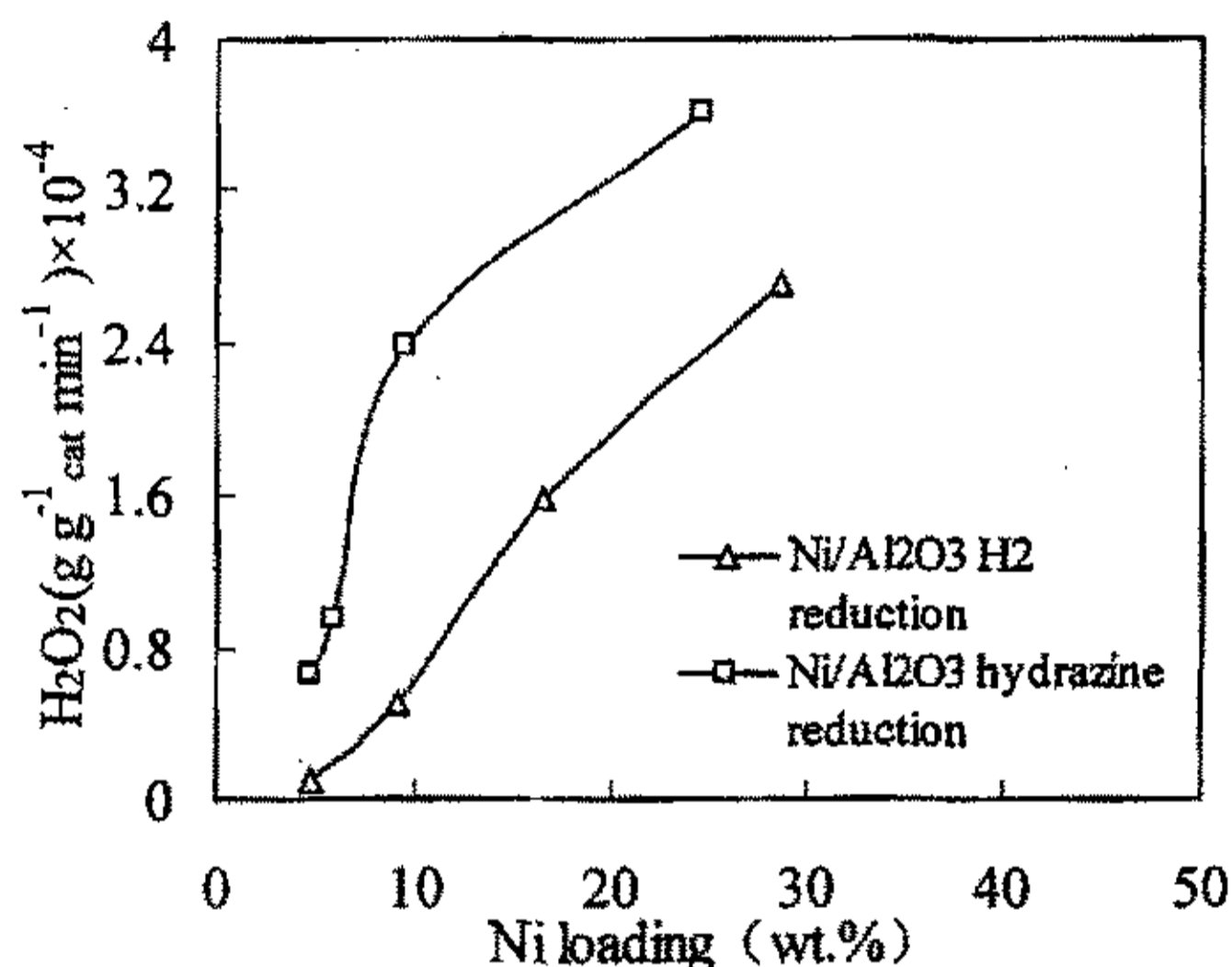


图 4-5 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 H_2 和水合肼还原的催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢 10h 反应的结果

Fig 4-5 Results of hydrogenation reaction of 2-ethylanthraquinone for 10h on catalysts by H_2 and hydrazine reduction supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

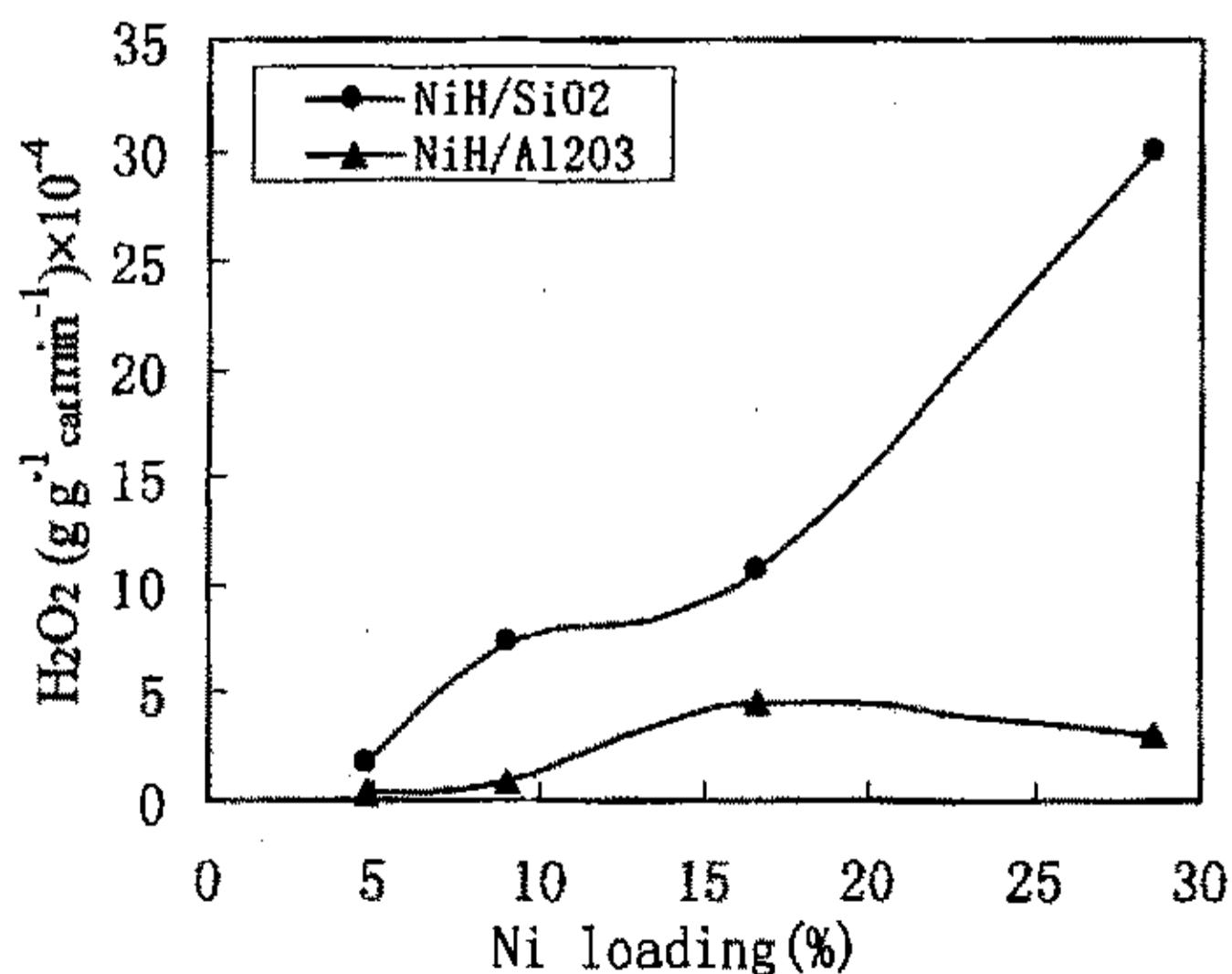


图 4-6 SiO_2 和 Al_2O_3 负载氢气还原的镍催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢反应 2h 结果
 Fig 4-6 Results of hydrogenation reaction of 2-ethylanthraquinone on nickel catalysts for 2 h supported by SiO_2 and Al_2O_3 by H_2 reduction

4.5.2 SiO_2 负载镍催化剂的活性

图 4-6 显示, 对于 SiO_2 负载的镍催化剂其活性要远远高于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的镍催化剂。而且, 对于 SiO_2 负载的催化剂, 其活性随镍含量的增加提高的很快, 其最高活性并不在镍含量为 16.67% 处, 图 4-7 结果表明 SiO_2 负载催化剂在镍负载量为 37.5%--50% 之间最高, 活性基本上维持稳定。镍负载量高于 50% 以后, 活性降低很快。

采用水合肼还原的 SiO_2 负载的催化剂, 其加氢活性一般低于采用氢气还原的 SiO_2 负载催化剂。其原因可能是由于在制备过程中, SiO_2 溶解于浓碱溶液中, 导致催化剂的负载量发生变化, 而且对催化剂的中镍粒子的分布也产生一定的影响。而对此种方法制备的催化剂, 其镍的最佳负载量一般 60% 左右。其结果见图 4-8 所示。

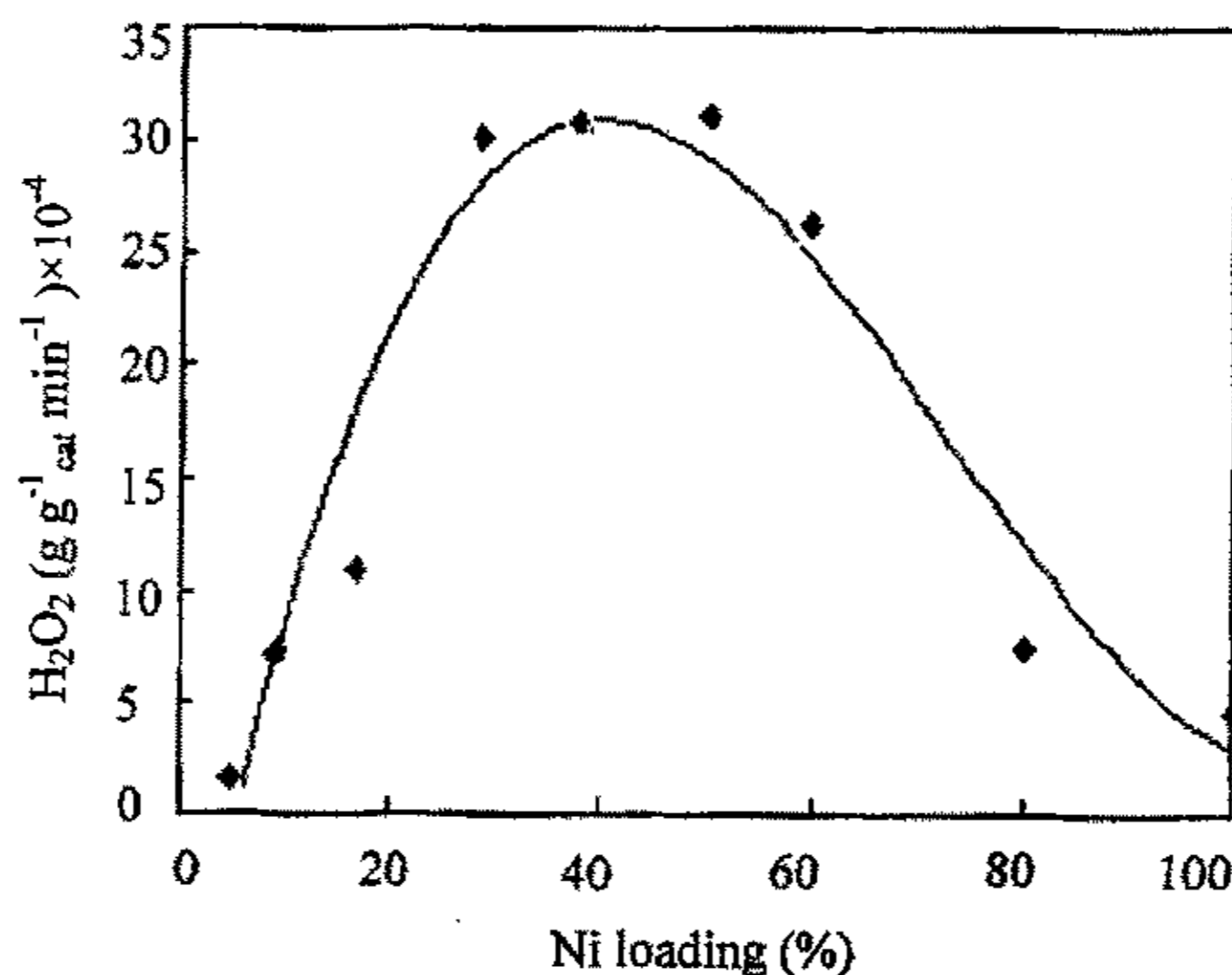


图 4-7 氢气还原 SiO_2 负载镍催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢反应 2h 结果
 Fig 4-7 Results of hydrogenation of 2-ethylanthraquinone on nickel catalysts for 2 h supported by SiO_2 by H_2 reduction

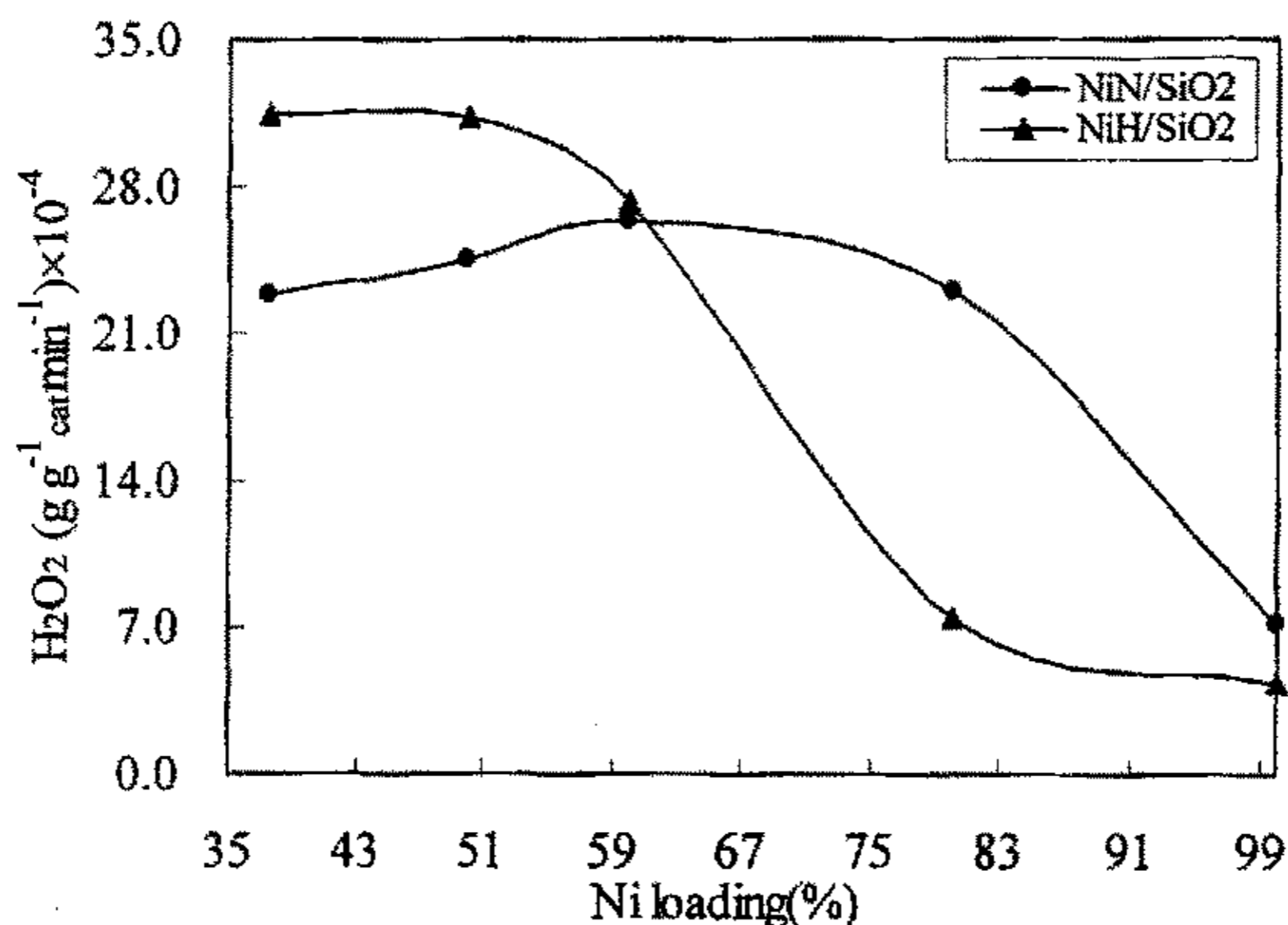


图 4-8 SiO₂ 负载 H₂ 和水合肼还原的镍催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢反应 2h 的结果
 Fig 4-8 Results of hydrogenation of 2-ethylanthraquinone on nickel catalysts for 2h
 by H₂ and hydrazine reduction supported on SiO₂

4.5.3 NiB, Raney Ni, Pd 催化剂的活性

表 4-3 给出各种不同催化剂的催化 2-乙基蒽醌反应生成过氧化氢的结果, 从活性比较的数据来看, 对于负载型催化剂以最佳的负载量时计其催化活性, 从表中可以看得到, 负载型催化剂, 按单位质量的催化剂产量来说, 其活性不如 Raney Ni 催化剂, 而 Raney Ni 催化剂活性不 NiB 催化剂活性高, 更不如 γ -Al₂O₃ 负载 Pd 催化剂的活性。本论文中所做的图原始数据列于附录四。

表 4-3 几种催化剂催化 2-乙基蒽醌的加氢活性

Table 4-3 Activity of hydrogenation reaction of 2-ethylanthraquinone on several kinds of catalysts

Catalyst	H ₂ O ₂ (g g ⁻¹ cat min ⁻¹) × 10 ⁻⁴
16.67%NiH/ γ -Al ₂ O ₃	4.54
16.67%NiN/ γ -Al ₂ O ₃	6.40
16.67%NiLaN/ γ -Al ₂ O ₃	6.73
60%NiN/SiO ₂	26.33
50% NiH/SiO ₂	31.90
Raney Nickel	33.42
Ni-B	37.7

0.25%Pd/ γ -Al₂O₃

165.4

综上所述,对于蒽醌法过氧化氢的生产来说,各种催化剂对2-乙基蒽醌加氢的有不同的催化剂效果,其中活性最高是负载型Pd催化剂,其次是NiB非晶态合金催化剂,Raney Ni催化剂活性不如NiB催化剂的活性高。再次是SiO₂负载的催化剂,Ni/ γ -Al₂O₃,其中,对于 γ -Al₂O₃负载上的催化剂,添加稀土金属La有效的提高了催化剂的活性。另一方面,对于负载型催化剂其催化活性并不是随着镍含量的增加而不断增加,而有一个最佳的镍的负载量。

根据氢气的化学吸附量和催化剂的催化活性计算出的TOF值列于表4-4,从表中可以看到,催化剂的转换频率的大小顺序大致为NiH/SiO₂, NiLaN/ γ -Al₂O₃, NiN/ γ -Al₂O₃, NiH/ γ -Al₂O₃。

Table 4-4 TOF of Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/SiO₂ catalysts by Hydrazine and H₂ reduction表 3-3 氢气和水合肼还原的 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni/SiO₂ 催化剂的 TOF 值

Ni loading (%)	TOF (s ⁻¹)			
	NiH/SiO ₂ ($\times 10^{-7}$)	NiN/ γ -Al ₂ O ₃ ($\times 10^{-7}$)	NiH/ γ -Al ₂ O ₃ ($\times 10^{-8}$)	NiLaN/ γ -Al ₂ O ₃ ($\times 10^{-7}$)
4.76	3.206	3.74	8.29	4.43
9.10	7.071	4.51	5.23	4.46
16.67	7.038	5.41	7.99	4.51
28.57	16.67	21.0	53.4	4.96
37.5	12.87	-	-	-
50	9.958	-	-	-
60	9.551	-	-	-
80	4.836	-	-	-
100	6.530	-	-	-

Hydrogenation reaction time: 2 h

第五章 结论

- (1) 研究表明, 蒽醌法过氧化氢生产中各种催化剂的加氢活性从大到小顺序为: 负载型 Pd 催化剂, Ni-B 非晶态合金, Raney Ni, Ni/SiO₂, Ni/ γ -Al₂O₃。
- (2) 对不同方法制备的催化剂来说, 采用水合肼液相还原法制备的催化剂加氢活性要高于采用氢气还原法制备的催化剂加氢活性。
- (3) 稀土金属 La 的添加有利于提高金属的催化加氢活性, 其原因可能是稀土金属 La 的添加形成了较强的吸附 H₂ 的形式, 提高了该催化剂吸附氢气和活化氢气的的能力, 有利于催化剂的催化加氢。
- (4) 不同的催化剂其催化加氢活性随镍的负载量的增加并不是一直增加, 有一个最佳的负载量, 对于 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂而言, 其最佳负载量为 16.67%, 对于 Ni/SiO₂ 催化剂, 其最佳负载量为 37.5%-50%之间。

1. 孙桂大, 闫富山, 石油化工催化作用导论, 第一版, 北京: 中国石化出版社, 2000. 127-135
2. 李荣生, 甄开吉, 王国甲编著, 催化作用基础, 第二版, 北京: 科学出版社, 1990.1-5
3. 金松寿, 有机催化, 第一版, 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 24-26
4. 安德森 JR 著, 厉社生等译, 金属催化剂的结构, 第一版, 北京: 化学工业出版社, 1985
5. 邓景发编著, 催化作用基础导论, 第一版, 吉林: 吉林人民出版社, 1984
6. 梁娟, 王善鑾主编, 催化剂新材料, 第一版, 北京: 化学工业出版社, 1981
7. 向德辉, 翁玉攀, 张钰, 李庆水, 庄志福, 固体催化剂, 第一版, 北京: 化学工业出版社, 1983. 451-456
8. R. H. 格利费斯, J. D. F. 马尔什著, 黄开辉, 肖章龄等译, 接触催化作用, 第一版, 北京: 科学出版社, 1975. 6-8
9. 张宇, 陈年友, 朱龙根, 凝胶-溶胶法固定生物活性物质的研究进展, 高校化学学报, 2000, 21(5): 675-680
10. 闵恩泽, 傅军, 绿色化学的进展, 化学通报, 1999(1): 10-15
11. 闵恩泽, 吴巍, 石油化工绿色化学与化工的进展, 中国化工学会 2001 年石油化工学术年会, 北京, 2001(10): 1-5
12. 汪多仁, 过氧化氢的生产发展与应用进展, 福建造纸, 2002, 21-27
13. 陈晓晖, 许锡恩, 陈宪, H_2O_2 在绿色化工生产中的应用进展, 化工进展, 1999(2): 30-33
14. Schumb, W. C., Satterfield, C. N., Wentworth, R. L., Hydrogen Peroxide, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1995
15. 胡长诚, 国外双氧水应用和发展综述, 黎明化工, 1997, (2): 1-5
16. 游贤德, 世界过氧化氢生产的现状与前景, 河南化工, 1996(9): 3-5
17. 游贤德, 国内双氧水生产与应用进展, 江苏化工, 2000, 28(10): 16-18
18. 陈群来, 我国过氧化氢的生产与应用, 现代化工, 2001, 21(1): 11-14
19. 胡南玲, 过氧化氢国外市场浅析, 化工技术经济, 1992(4): 59-60
20. Goor G., Kunkel W. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 13, VCH. Weinheim, 1989, 443-466
21. Werner R. T. A new route for synthesis of hydrogen peroxide, Angew. Chem. Ind. Ed., 1999, 38(21): 3157-3158
22. 赵克, 李书显, 双氧水的生产方法与应用, 氯碱工业, 2000(11): 22-25
23. Mantell C. L. Electro-Chemical Engineering, McGraw-Hill, New York, 1960

24. Powell R. Hydrogen Peroxide Manufacture, Noyes Development Corp., Park Ridge, New Jersey, 1968, 107-109
25. 胡长诚, 国外过氧化氢生产技术的发展综述(二), 黎明化工, 1996(5): 1-4
26. Colery J. C., Van Weynbergh. J., Direct synthesis of hydrogen peroxide by heterogeneous catalysis, catalyst for that synthesis and process for preparation of said catalyst, EP 537836, 1992 to Interlox Int Sa
27. Pralus C., Schirmann J. P., Production of hydrogen peroxide, US 4996039, 1989 to Atochem
28. Santacesaria E., Diserio M., Velotti R., Leone U., Hydrogenation of the aromatic ring of 2-ethylanthraquinone on palladium catalyst, J. Mol. Cat. 1994(94): 37-46
29. Signorini L., Glinos K., Deroisy P., Banneux F., Process for obtaining aqueous solutions of hydrogen peroxide, EP 529723, 1993 to Interlox Int Sa
30. Guenter T. E., Manufacture of H₂O₂, US 4374820, 1983 to E. I. Du Pont de Nemours and Company
31. Sethi D. S., Process for purifying a working solution, US 4668436, 1987 to FMC Corporation
32. Kato T., Ishiuchi Y., Takamiya H., Ogasawara K., Minato K., Process for producing hydrogen peroxide, US 5399333, 1995 to Mitsubishi Chemical Gas Co., Ltd.
33. Eickhoff H., Schirmacher R., Mangartz K. H., Huber H. M., Godecke R., Process for the separation of catalyst-free working solution from the hydrogenation circuit of the anthraquinone process for the production of hydrogen peroxide, US 5348657, 1994 to Degussa Aktiengesellschaft
34. Hiller H. D., Preparation of hydrogen peroxide with di-ethyl anthraquinone as reaction medium, DE 4339649A1, 1995 to BASF AG
35. 胡长诚, 国外过氧化氢生产技术的发展综述(一), 黎明化工, 1996(4) 1-10
36. Santacesaria E., Diserio M., Russo A., Leone U., Velotti R., Kinetic and catalytic aspects in the hydrogen peroxide production via anthraquinone. Chemical Engineering Science 1999 (54): 2799-2806
37. Edvinsson A. R., Nyström M., Siverström M., Sellin A., Dellve A. C., Andersson U., Herrmann W., Berglin T., Development of a monolith-based process for H₂O₂ production: from idea to large-scale implementation. Catalyst Today. 2001 (69): 274-252

38. Sald I., Scaling up of a monolithic catalyst reactor with two-phase flow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28(10): 1489-1493
39. Piironen M., Haario H., Turunen I., Modelling of Katapak reactor for hydrogenation of anthraquinones., *Chemical Engineering Science* 2001(56): 859-864
40. Prelinkiewicz A., Liquid phase catalytic hydrogenation of 2-ethyl-9, 10-anthraquinone I., Introductory experiments. *Bull. Pol. Ac. Chem.*, 1991, 39(2): 219-230
41. Prelinkiewicz A., Liquid phase catalytic hydrogenation of 2-ethyl-9, 10-anthraquinone II., The influence of mass transport processes on the rate and selection of reaction, *Bull. Pol. Ac. Chem.*, 1991, 39(2): 231-240
42. 肖建文, 蒽醌法过氧化氢用钨催化剂再生方法研究, *化工科技*, 1999, 7(2): 35-38
43. Sapiieszko R. S., Matijevic E., Hydrothermal formation of (hydrous) oxides on metal surfaces, *Corrosion*. 1980, 36(10): 522-524
44. Degen A., Maček J., Preparation of submicrometer nickel powders by the reduction from nonaqueous media, *NanoStructured Mater.*, 1999, 12: 225-228
45. Li Y. D., Li C. W., Wang H. R., Li L. Q., Qian Y. T., Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction, *Mater. Chem. Phys.*, 1999, 59: 88-90
46. 马爱增, 负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂的表征及催化性能, *催化学报*, 1999, 20(6): 603-607
47. 陈群来, 蒽醌法制过氧化氢氢化反应动力学研究述评, *无机盐工业*, 2001, 20-22
48. X. M. 米纳切夫, Г. B. 安托辛, E. C. 西比诺, 刘忠惠, 刘希尧, 黄志渊译, 光电子能谱及其在催化中的应用, 第一版, 北京: 烃加工出版社 15-28
49. 高正中, 实用催化, 第一版, 北京: 化学工业出版社, 1996, 210-220
50. 李玉敏, 工业催化原理, 第一版, 天津: 天津大学出版社, 1992, 242-251
51. 刘维桥, 孙桂大, 固体催化剂实用研究方法, 第一版, 北京: 中国石化出版社, 2000, 14-16
52. Berglin C. T., Herrmann W., Method in the production of hydrogen peroxide, US 4552748, 1985 to EKA AB
53. Copelin H. B., Pd/SiO₂ hydrogenation catalyst suitable for H₂O₂ manufacture, US 4240933, 1980 to E. I. Du Pont de Nemours and Company

54. Pukkinen A., Heikkinen L., Ruuska R., Hydrogenation catalyst for use in a hydrogen peroxide process and method for the preparation thereof, US 5435985, 1985 to Kemira Oy
55. 李朝恒, 悬浮床蒽醌加氢制过氧化氢用钨催化剂的制备及其催化剂的研究, 中科院兰州化学物理研究所硕士论文, 1998
56. Thomas B., Schön N. H., Kinetic and mass transfer aspects of the hydrogenation stage of the anthraquinone process for hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1981 (20): 615-620
57. Jenkins C. L., Fixed-bed hydrogen peroxide catalyst, US 4800075 to E. I. Du Pont de Nemours and Company

附录一

间接碘量法

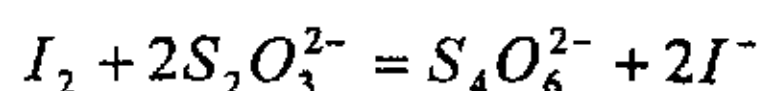
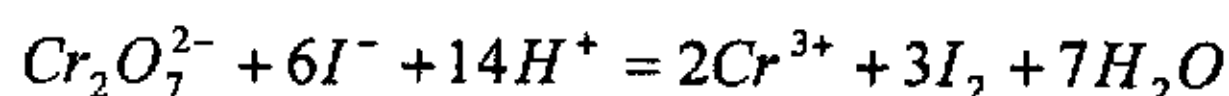
1. 溶液配制:

- (1) 2M H₂SO₄: 用量筒取 250 mL 蒸馏水放入一细口瓶中, 用烘干的量筒量取 25 mL 98%浓硫酸, 缓慢将浓硫酸加入水中, 冷却待用。
- (2) 钼酸铵溶液: 称取 3.186 克分析纯钼酸铵溶于 100 mL 水中待用。
- (3) Na₂S₂O₃ 溶液: 称取 25 克分析纯 Na₂S₂O₃ 放入一广口瓶中。将 1000 mL 蒸馏水煮沸, 冷却至室温后倒入广口瓶中, 加入少量分析纯 Na₂CO₃ (约 0.2 克) 调节 PH 值至 9~10 之间, 将制成的溶液在避光处放置一星期待用。
- (4) KI 溶液: 称取 40 克分析纯 KI 溶于 400 mL 蒸馏水中待用。
- (5) 淀粉溶液: 称取 5.84 克分析纯 NaCl, 用蒸馏水稀释至 1 升制成 0.1M 标准 NaCl 溶液。将 5 克可溶性淀粉溶于 50 mL 标准 NaCl 溶液制得悬浮液, 然后在搅拌下将此悬浮液加入到 500 mL 沸腾的标准 NaCl 溶液中, 冷却待用。

2. 溶液标定:

- (1) Na₂S₂O₃ 溶液: 准确称取约 0.1 克分析纯重铬酸钾放入 250 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 蒸馏水。待重铬酸钾完全溶解后, 加入 8 mL 2M H₂SO₄ 和 15 mL KI 溶液, 立刻用表面皿盖住瓶口, 在避光处放置 5 分钟 (防止碘挥发), 5 分钟后用蒸馏水稀释并用 Na₂S₂O₃ 溶液标定, 待锥形瓶中溶液变为浅黄色后, 加入 1~2 mL 淀粉溶液, 继续滴定至溶液由蓝色变成浅绿色。

反应方程式:



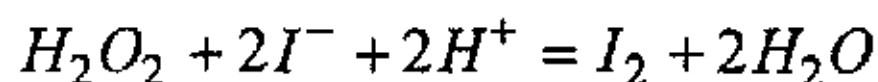
Na₂S₂O₃ 溶液浓度用下式计算:

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{W \times 6 \times 1000}{294.2 \times V} \times 100\%$$

式中 W 为重铬酸钾质量 (g), V 为滴定用 Na₂S₂O₃ 体积 (mL)。

- (2) H_2O_2 标定: 用称量瓶称取约 0.1 克 H_2O_2 被测样品用蒸馏水冲洗并倒入锥形瓶中, 加入 3 滴钼酸铵溶液和 10 mL 2M H_2SO_4 , 然后加入 7~8 mL KI 溶液, 用标定后的 $Na_2S_2O_3$ 滴定。待溶液成橙色, 加入 1~2 mL 淀粉溶液, 继续滴定至溶液成无色。

反应方程式为:



H_2O_2 浓度用下式计算:

$$C_{H_2O_2} = \frac{34.016 \times C_{Na_2S_2O_3} \times V}{2 \times W \times 1000} \times 100\%$$

式中 W 为 H_2O_2 质量 (g), V 为滴定用 $Na_2S_2O_3$ 体积 (mL)

3. 滴定确定样品含量:

- (1) 将样品放入离心机中, 在 4000 r/min 转速下离心 30 分钟后取出, 将上层清液倒入另一取样瓶中作分析用。
- (2) 将称量后的清液用蒸馏水冲洗进锥形瓶中, 加入三滴钼酸铵溶液和 10 mL 2M H_2SO_4 , 然后加入 7~8 mL KI 溶液, 用标定好的 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定, 待溶液变为橙色, 加入 1~2 mL 淀粉溶液, 继续滴定至无色, 记下消耗的 $Na_2S_2O_3$ 溶液体积 V。

$$M_{H_2O_2} = \frac{34.016 \times C_{Na_2S_2O_3} \times V}{2 \times 1000}$$

V 为滴定用 $Na_2S_2O_3$ 体积 (mL)。M 为生成 H_2O_2 的质量 (g)

附录二

气体吸附法测定比表面原理为 BET 吸附等温方程。

一、实验步骤

- 1、样品在氮气气氛下 200℃干燥处理。
- 2、样品称量，一般 20-30 毫克。
- 3、按比例定好氮气、氦气流量，待气流稳定后初始调零。
- 4、按下吸附键，将装有液氮的杜瓦瓶套于样品管外，使液氮没过样品管 3/4 处，开始吸附。
- 5、待吸附完毕信号为零后，记下积分面积，用以与脱附面积比较。
- 6、按下脱附键，移走杜瓦瓶，将装有温水的杜瓦瓶套在样品管上，开始脱附。
- 7、待脱附完毕信号为零后，记下积分面积，用以计算比表面。
- 8、注入校正气体样，记录校正气体量和积分面积。
- 9、改变氮气与氦气比例，保证总流量不变，测量下一个点。

二、实验数据处理

根据 BET 吸附等温方程 (BET 二参数方程)

$$\frac{P/P_0}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

上式可改写为

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

式中：P----平衡时氮气压力

P_0 ----实验温度下氮气饱和蒸汽压

V----在一定相对压力下 (P/P_0) 下氮气平衡吸附量

V_m ----氮气单层吸附量

C----反映氮气与催化剂表面吸附作用强弱的参数

经过实验测量出一系列不同 P/P_0 对应的氮气吸附量 V 后，以 $P/V(P_0-P)$ 对 P/P_0 作图，利用 BET 吸附等温方程可以得到直线的斜率 $K=C-1/V_m C$ 和直线在纵轴上的截距 $b=1/V_m C$ ，由此通过下式求出单层饱和吸附量 V_m ：

$$V_m = 1/(K+b)$$

设每一氮气分子的平均横截面积为 σ_m (nm^2)，此 σ_m 就是氮气分子在催化剂表面上的占有面积，当 V_m 取 ml 为单位时，则催化剂的比表面 S_g 由下式求得

$$S_g = \frac{V_m (\sigma_m \cdot N_A / 22.4 \times 10^3) \cdot 10^{-22}}{W}$$

式中：W----催化剂样品重量

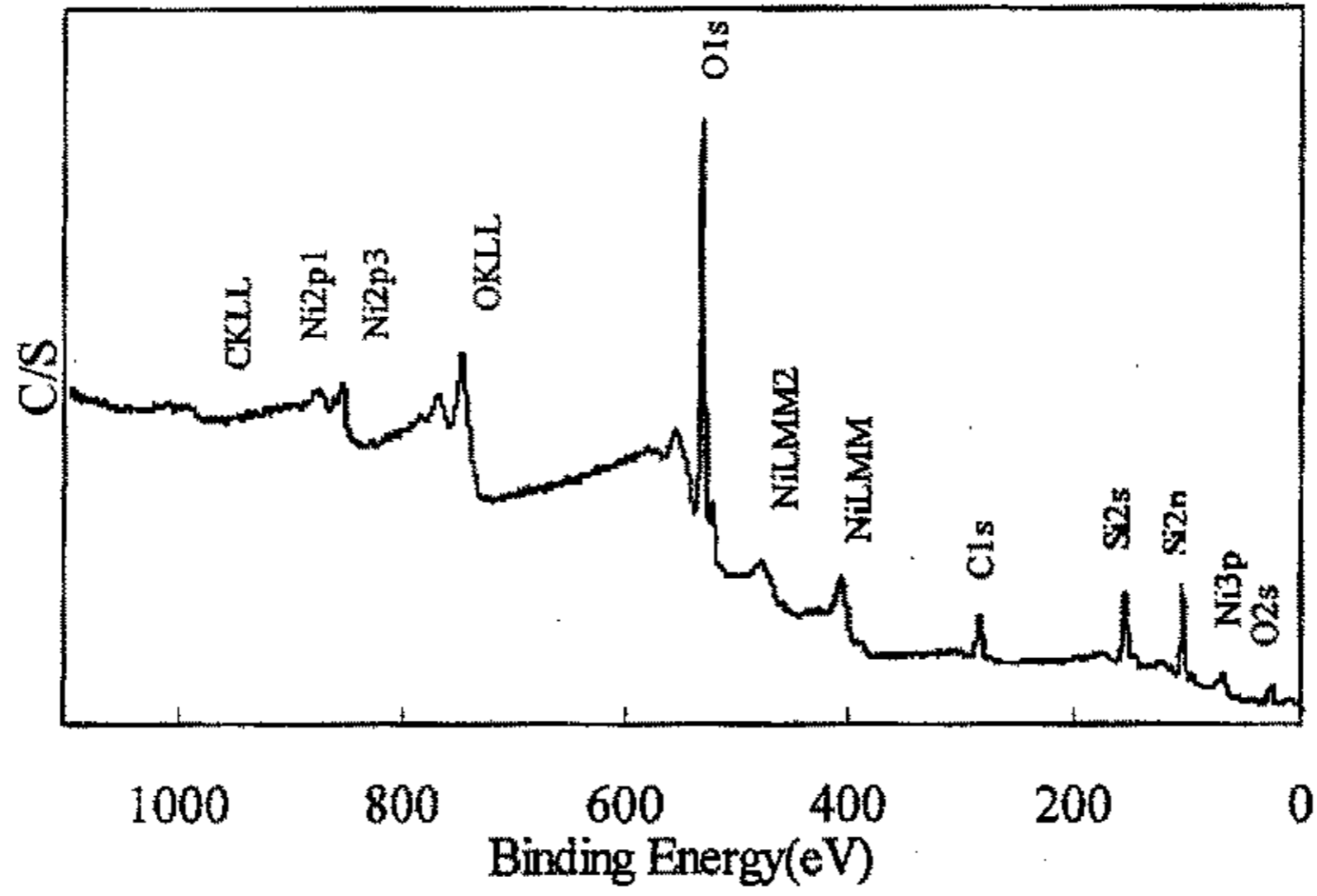
N_A ----阿佛加德罗常数 (6.023×10^{23}) σ_m ----氮气分子的平均截面积

N₂ 吸附仪操作步骤

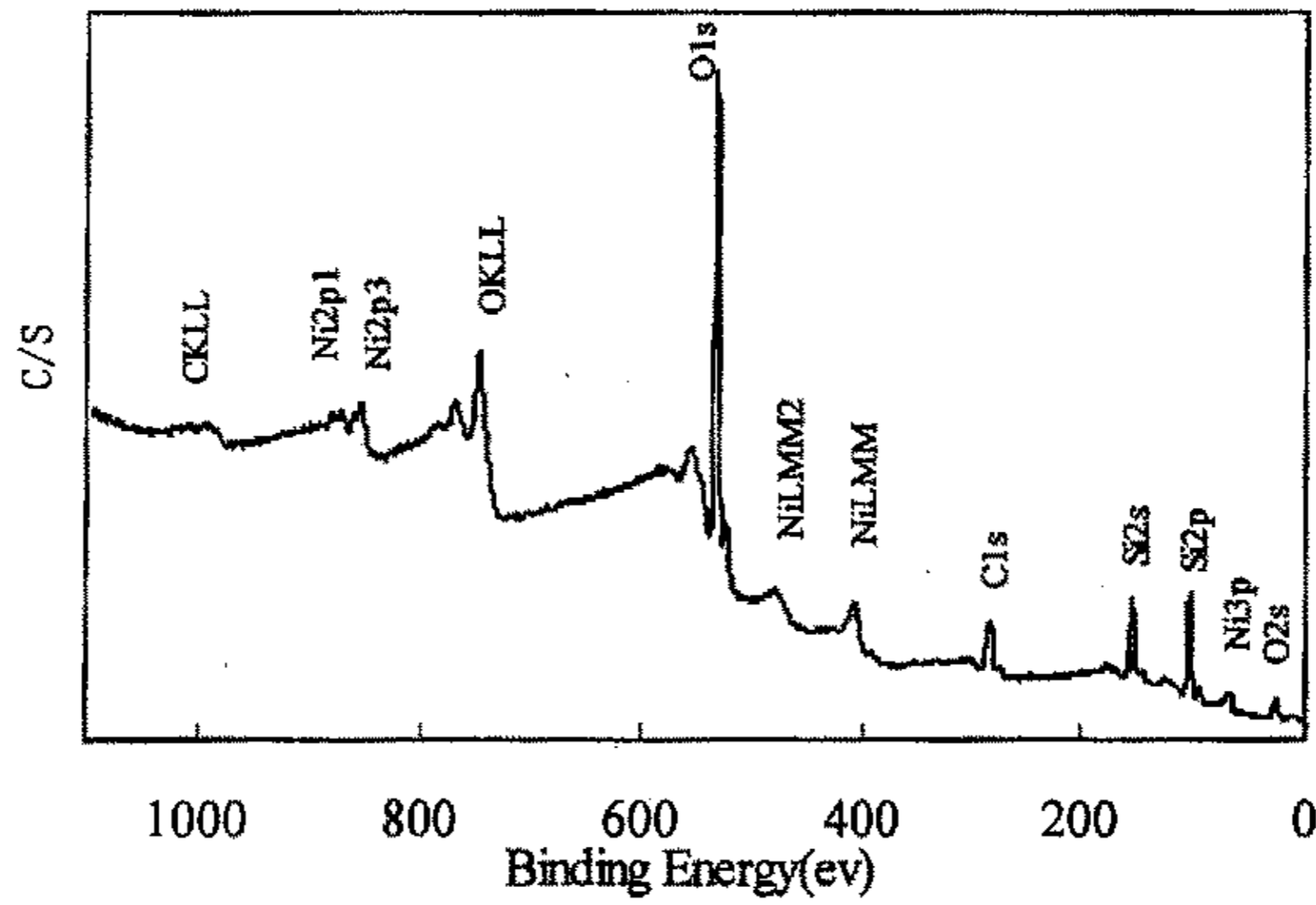
1. 称取干燥的待测样品将其平铺于烘干后的样品池中。
2. 将样品池装好后，逆时针旋转通气阀使之由 By-pass 位置转到通气位置。
3. 分别调节 N₂ 和 He 流量至设定值。
4. 待仪器读数稳定后，将样品池浸于液氮中，同时按吸附键开始吸附。按吸附键后立即按 reset 键将积分峰面积显示的读数归零，并调整峰高读数为零。在吸附过程中注意调整衰减的值使吸附峰高的最大值为 40~60，若过高应将衰减值调大；反之，若过高则应将衰减值减小。
5. 待吸附峰回落并基本稳定在零后，按脱附键，同时迅速将样品移入凉水浴中，并将积分峰面积和峰高读数迅速调零。注意观察并记录脱附峰峰高的最大值和出峰完毕后的积分峰面积。
6. 待脱附峰峰高回落并稳定后，用注射器从 out(吸出口)吸取适量的的气体注入旁边的 in (注入口)，同时立即将峰高和峰面积调零。出峰完毕后记录校正峰面积和校正时吸取的气体体积。注意要使校正峰面积的大小约为脱附峰峰面积的 10~15%。
7. 测定比表面时，完成了某一组成混合气的吸附、脱附和校正后，先分别调整 N₂ 和 He 的流量至设定值，待仪器读数稳定后重复操作 4-6。
8. 更换样品池前，先将通气阀由通气旋至 By-pass 位置，再换样。

附录三

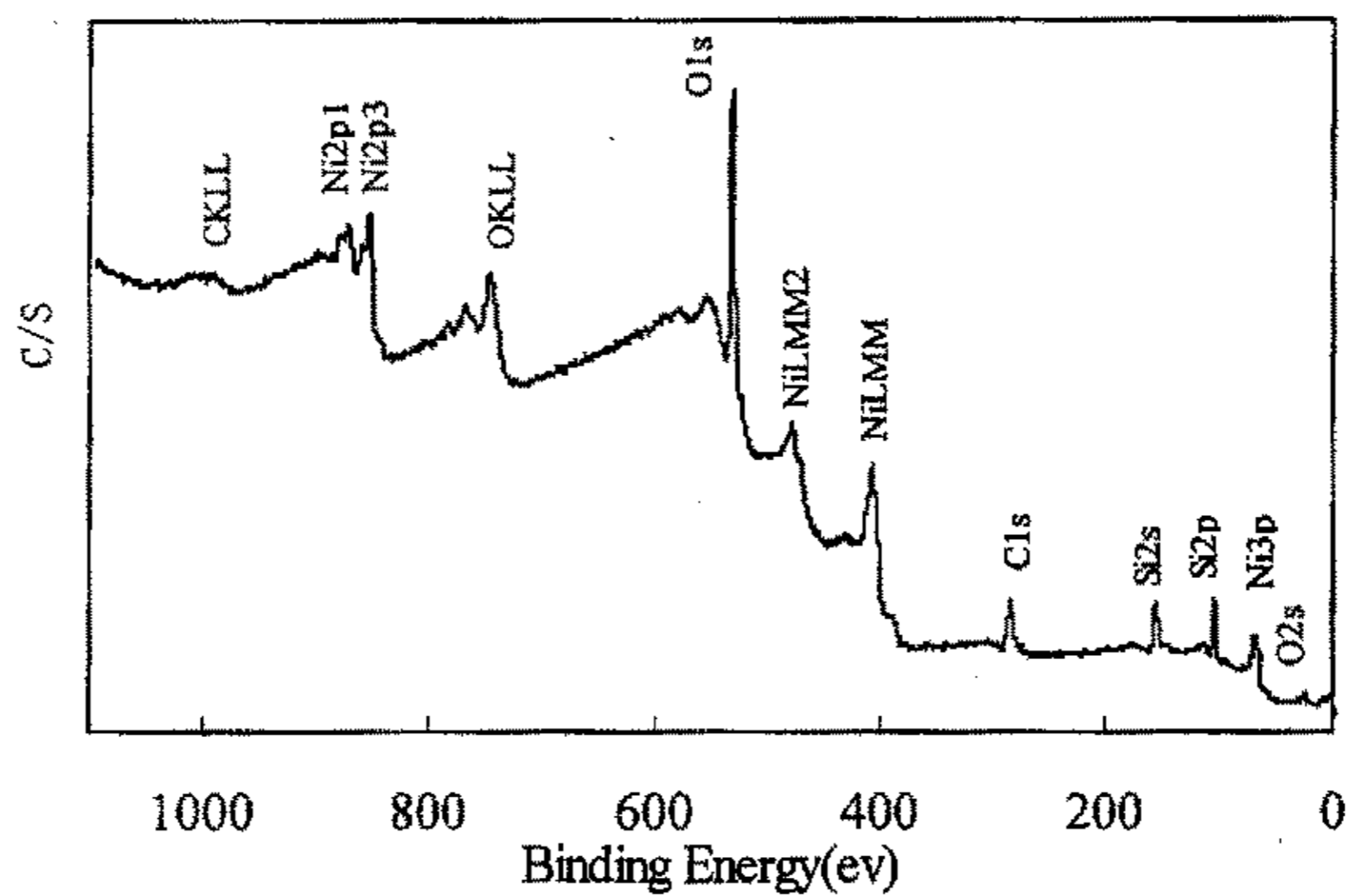
催化剂的 XPS 全谱扫描图



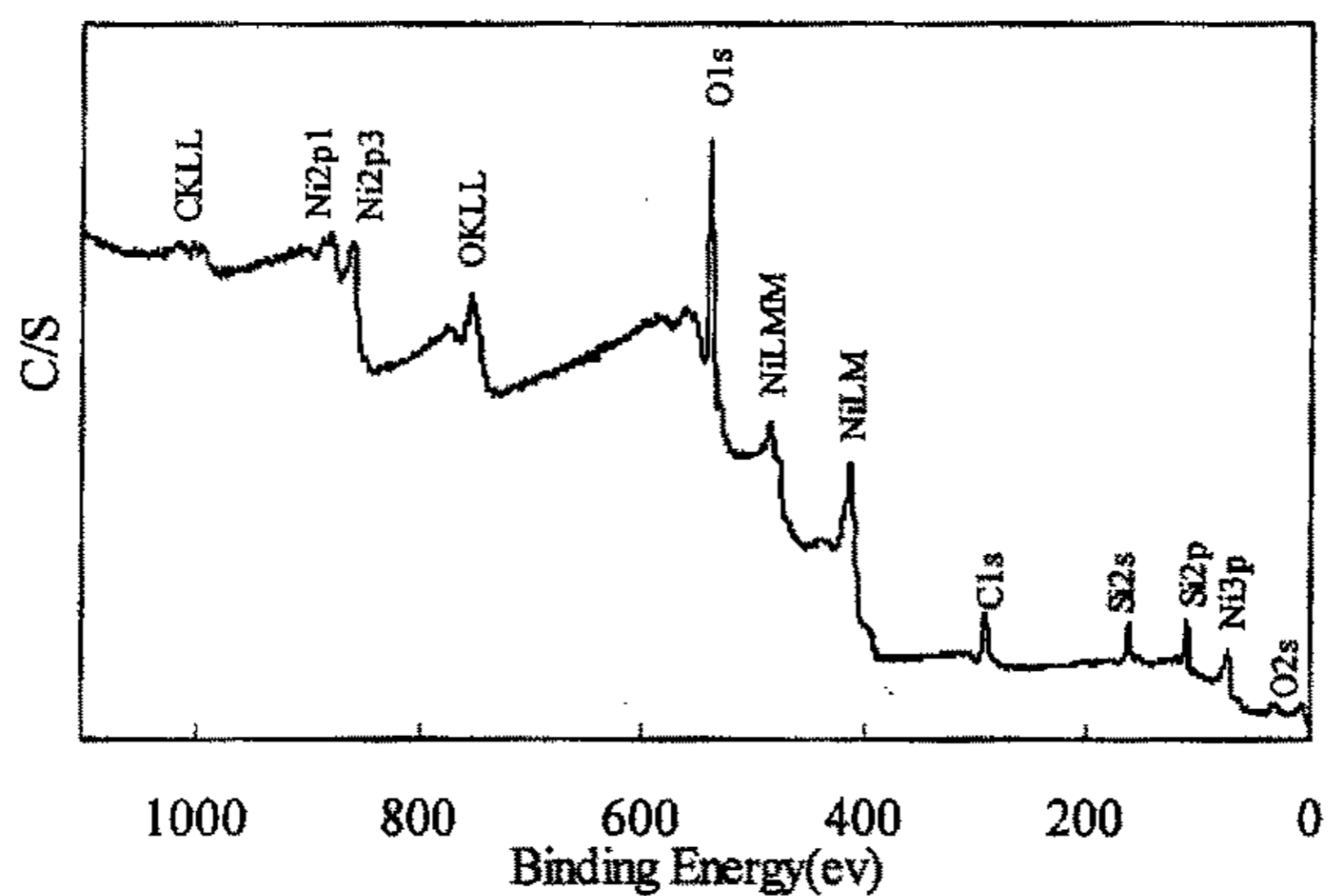
XPS pattern of 9.1%NiH/SiO₂ catalyst
9.1%NiH/SiO₂ 催化剂的 XPS 全谱扫描图



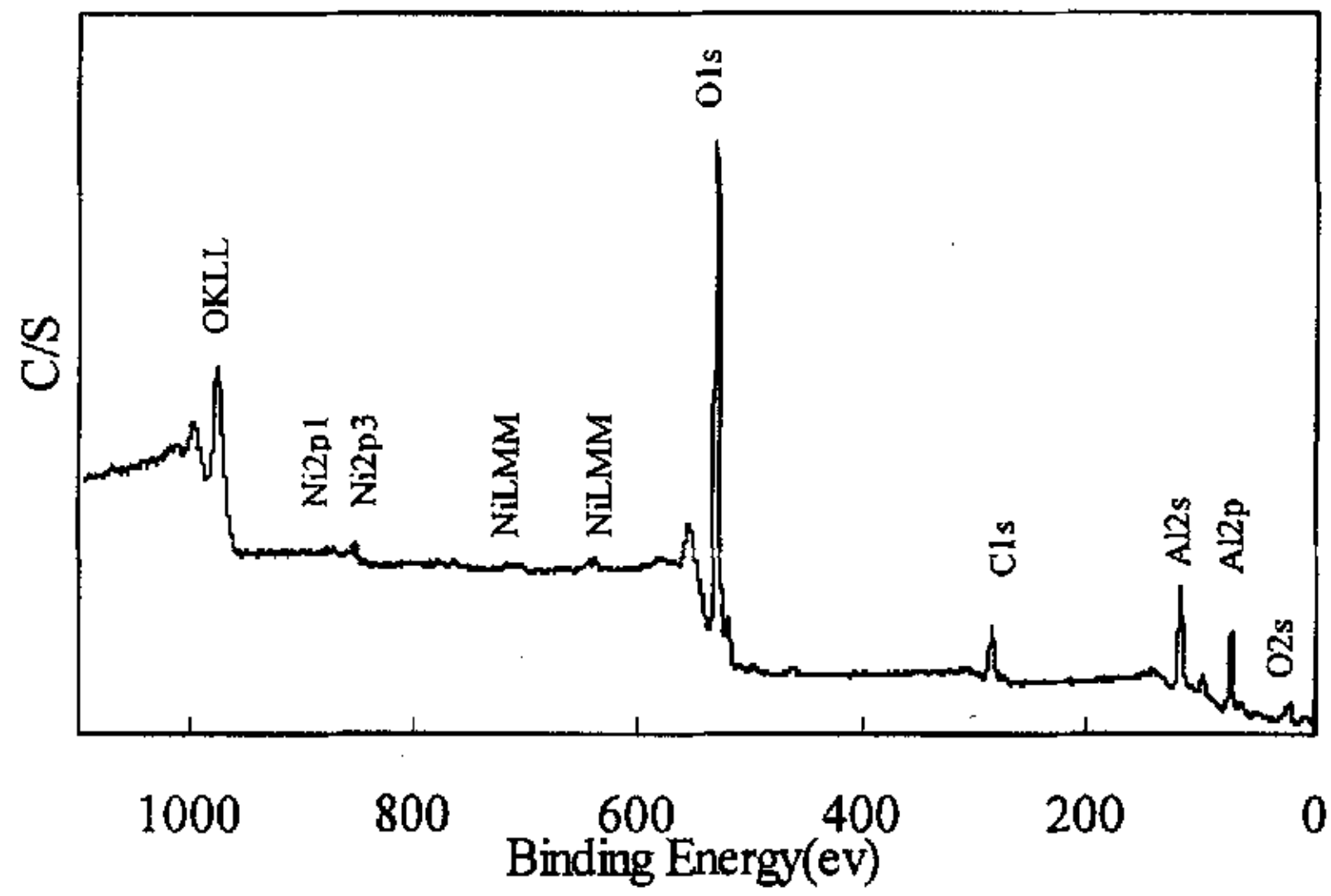
XPS pattern of 16.67%NiH/SiO₂ catalyst
16.67%NiH/SiO₂ 催化剂的 XPS 全谱扫描图



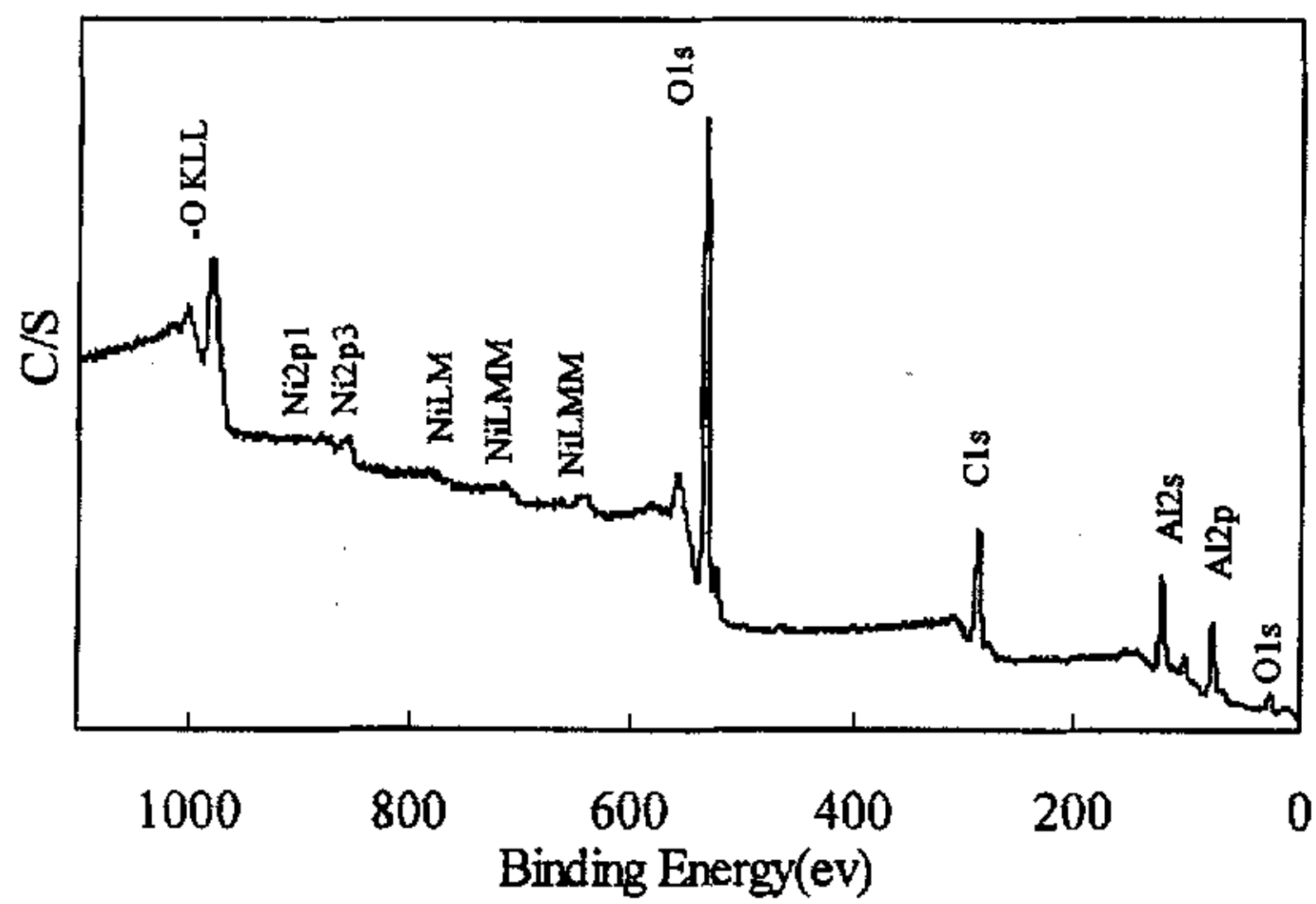
XPS pattern of 28.57%NiH/SiO₂ catalyst
28.57%NiH/SiO₂ 催化剂的 XPS 全谱扫描图



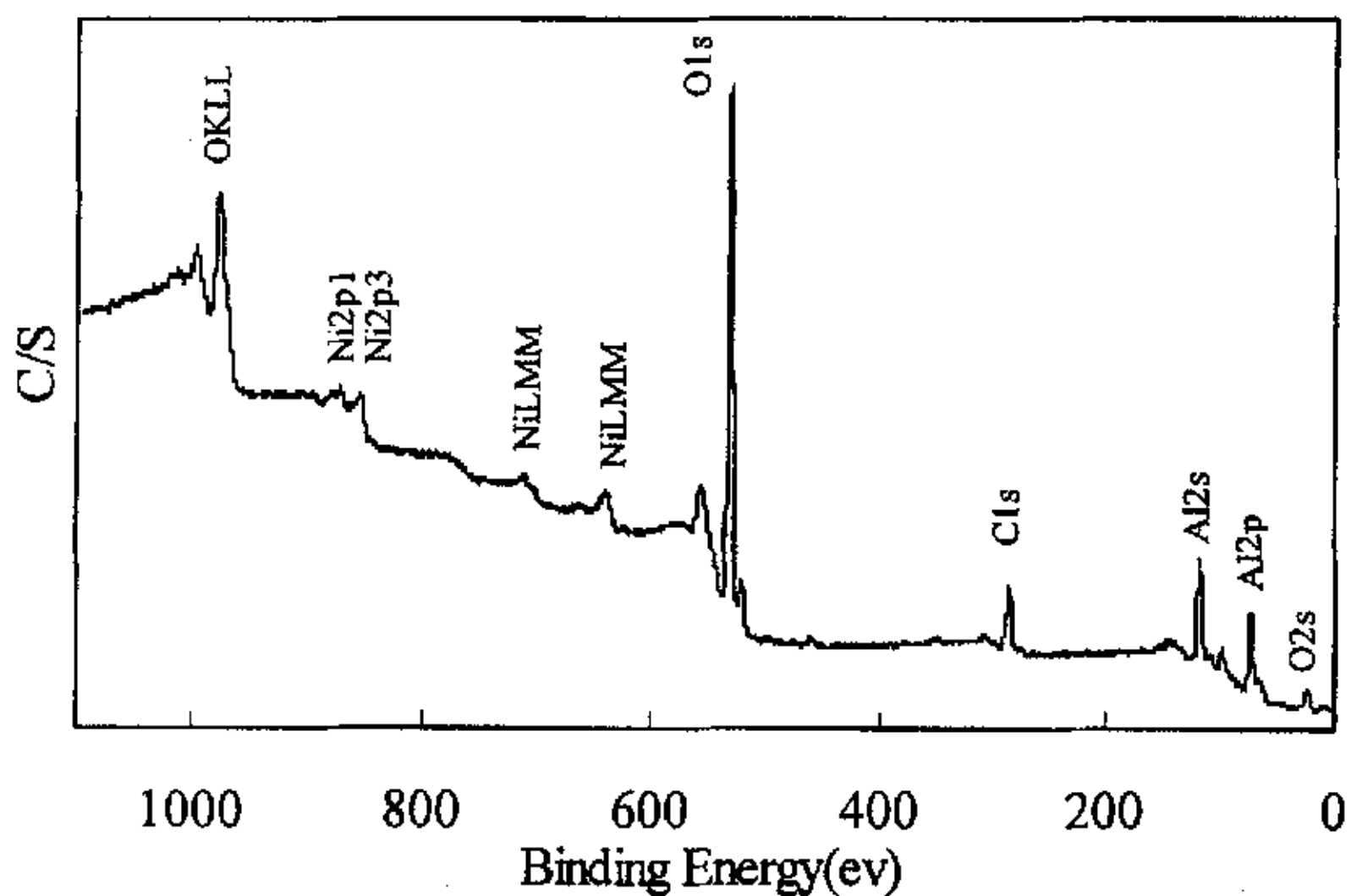
XPS pattern of 37.5%NiH/SiO₂ catalyst
37.5%NiH/SiO₂ 催化剂的 XPS 全谱扫描图



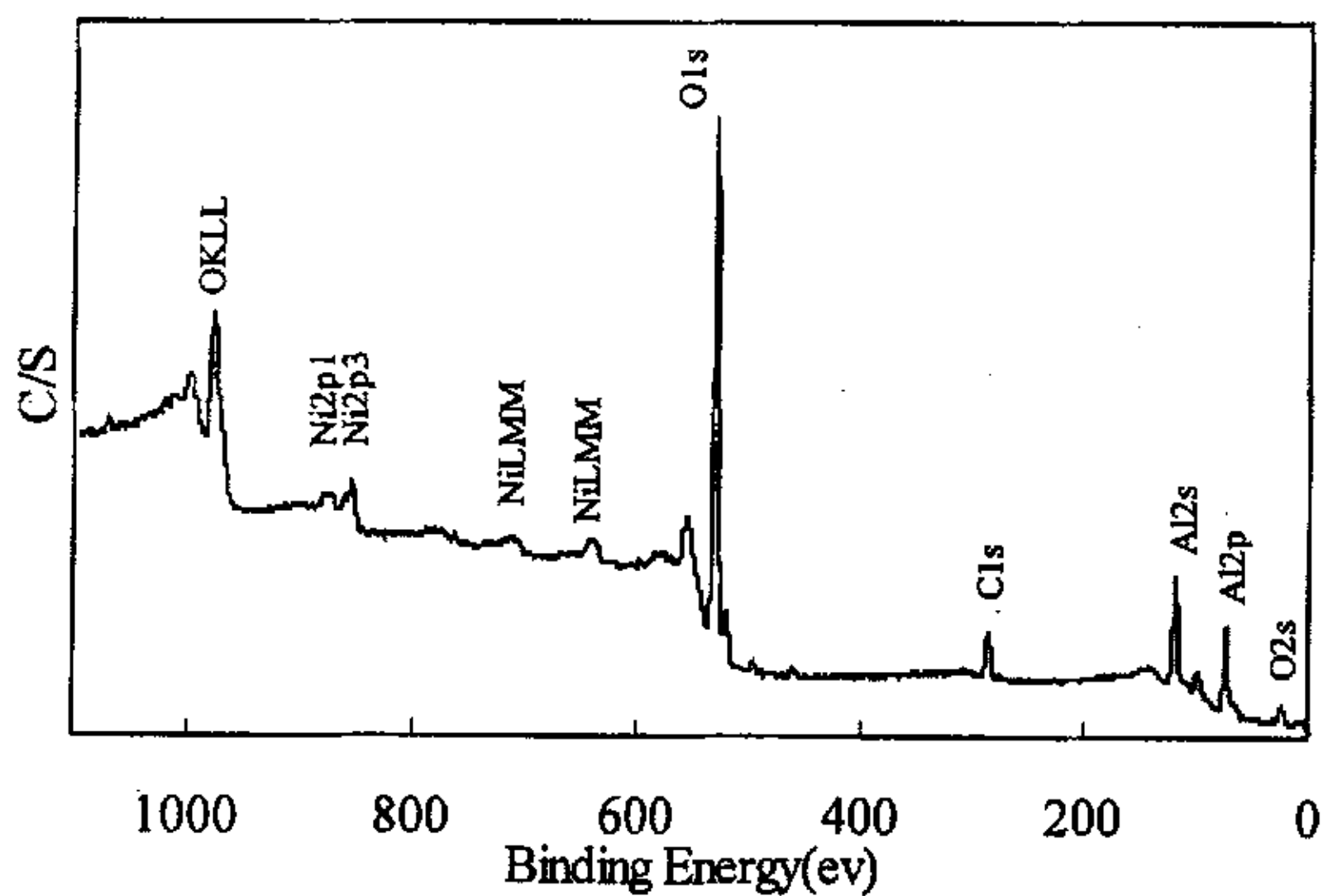
XPS pattern of 9.1%NiN/ γ -Al₂O₃ catalyst
9.1% NiN/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XPS 全谱扫描图



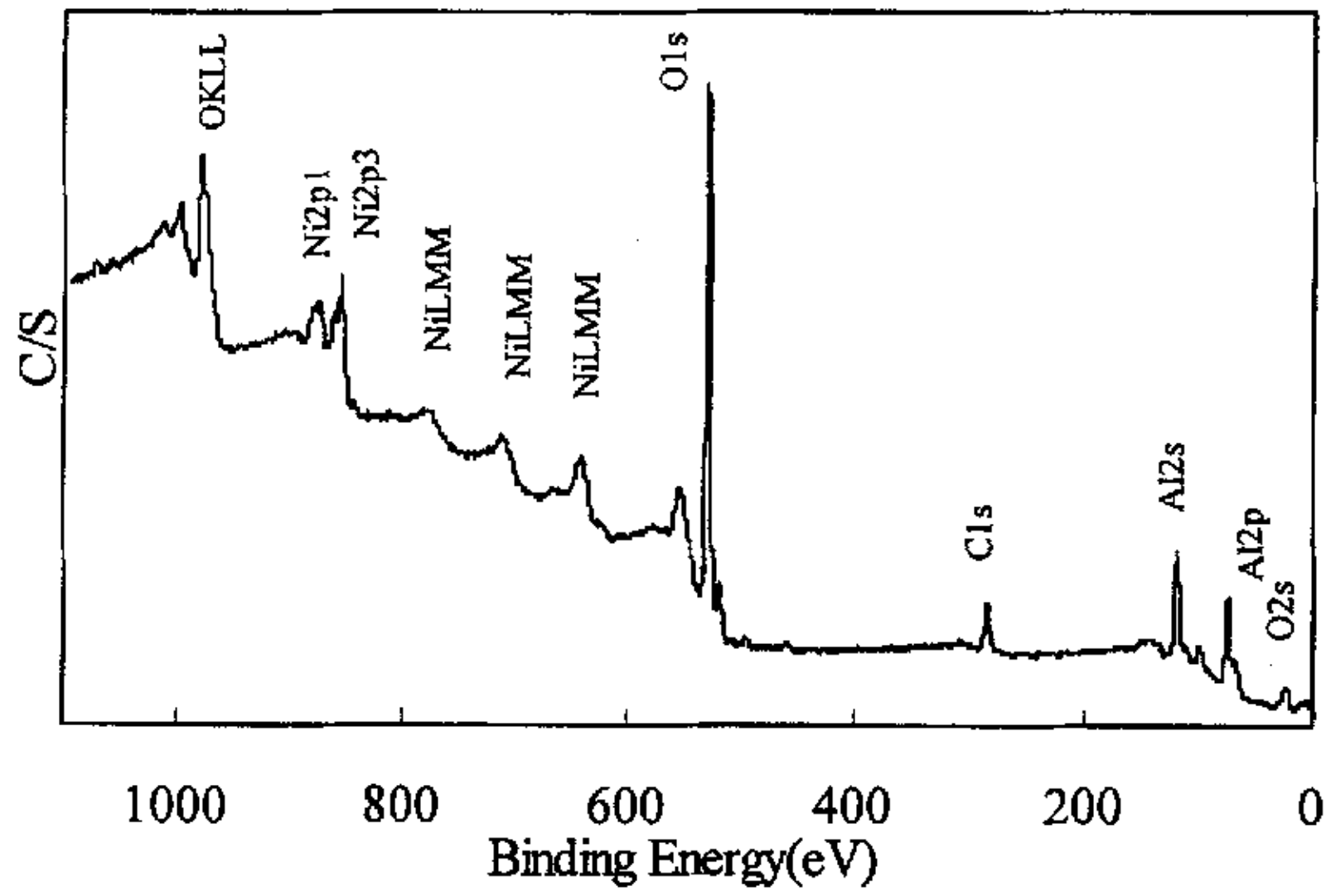
XPS pattern of 16.67% NiN/ γ -Al₂O₃ catalyst
16.67% NiN/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XPS 全谱扫描图



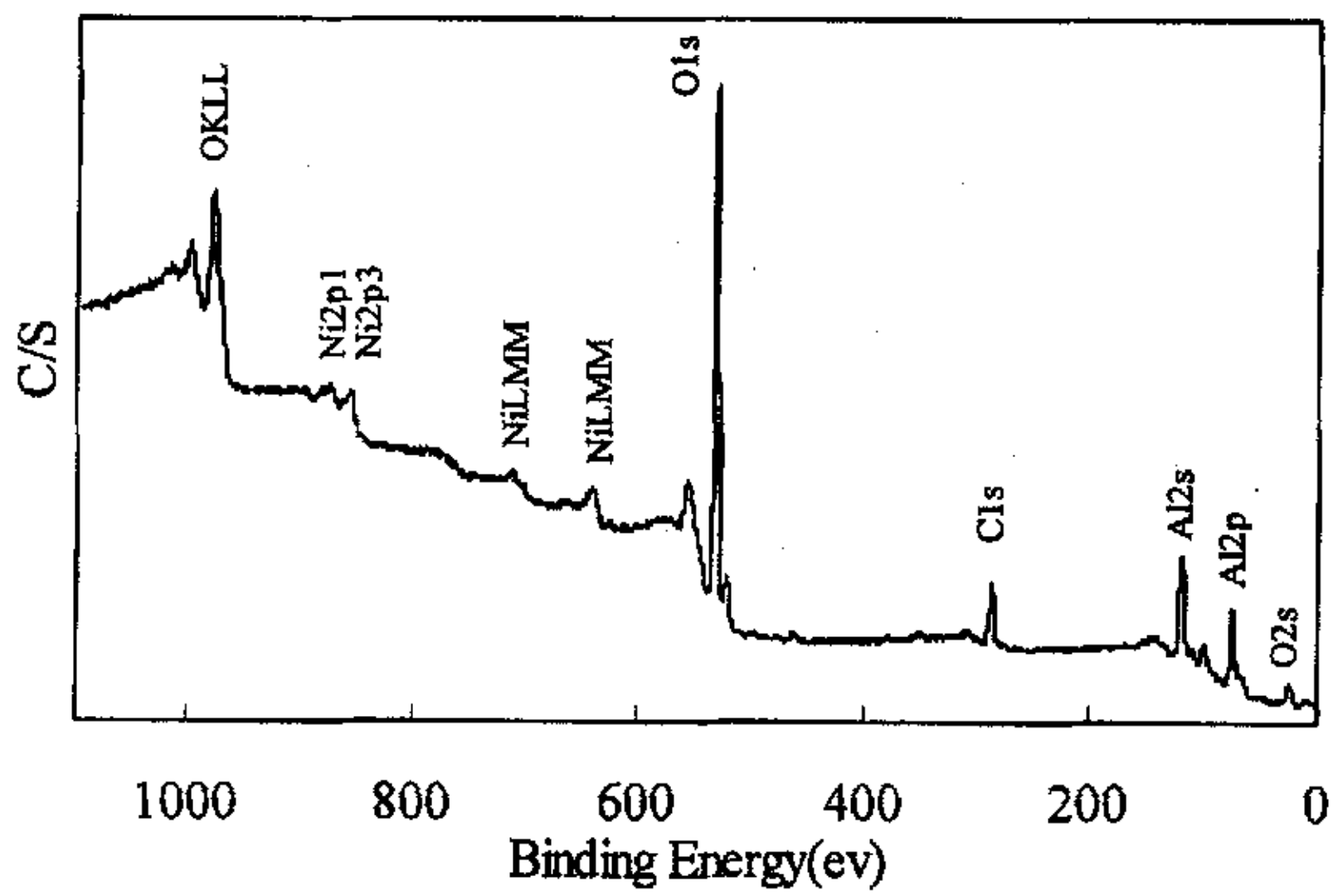
XPS pattern of 28.57% NiN/ γ -Al₂O₃ catalyst
 28.57% NiN/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XPS 全谱扫描图



XPS pattern of 9.1%NiH/ γ -Al₂O₃ catalyst
 9.1% NiH/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XPS 全谱扫描图



XPS pattern of 16.67%NiH/ γ -Al₂O₃ catalyst
 16.67% NiH/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XPS 全谱扫描图



XPS pattern of 28.57%NiH/ γ -Al₂O₃ catalyst
 28.57% NiH/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XPS 全谱扫描图

附录四

论文中 2-乙基蒽醌加氢评价反应的结果

SiO₂ 负载采用氢气还原的催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢反应 2h 结果

Results of hydrogenation of 2-ethylanthraquinone on the catalysts supported by SiO₂ by H₂ reduction for 2 h

Ni loading (%)	H ₂ O ₂ g g ⁻¹ cat min ⁻¹
4.76	0.0001693
9.1	0.0007337
16.67	0.0008712
28.57	0.003125
37.5	0.0031163
50	0.0031903
60	0.0027124
80	0.0007483
100	0.0004398

γ-Al₂O₃ 负载镍催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢反应的结果

Results of hydrogenation of 2-ethylanthraquinone on the catalysts supported by γ-Al₂O₃

Ni loading	Catalyst activity (H ₂ O ₂ g g ⁻¹ cat min ⁻¹)		
	NiN/γ-Al ₂ O ₃	NiLaN/γ-Al ₂ O ₃	NiH/γ-Al ₂ O ₃
4.76	0.000109	0.000137	0.000030168
9.1	0.000262	0.000292	0.00008565
16.67	0.00064	0.000723	0.00045367
28.57	0.000458	0.000542	0.000301578

Hydrogenation reaction time: 2 h

几种催化剂催化 2-乙基蒽醌的加氢活性

Activity of hydrogenation of 2-ethylanthraquinone on several kinds of catalysts

Catalyst	H_2O_2 ($\text{g g}^{-1}_{\text{cat}} \text{min}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
16.67%NiH/ γ - Al_2O_3	4.54
16.67%NiN/ γ - Al_2O_3	6.40
16.67%NiLaN/ γ - Al_2O_3	6.73
50% NiH/ SiO_2	31.90
Raney Nickel	33.42
Ni-B	37.7
2.5%Pd/ γ - Al_2O_3	165.4

Hydrogenation reaction time: 2 h

致 谢

本论文是在导师王亚权教授的悉心指导下完成的。导师渊博的知识，严谨的治学态度，敏锐的洞察力，朴实的品质，都使学生受益非浅。在此向导师表示衷心的感谢和最诚挚的敬意，感谢导师两年来孜孜不倦的教诲！

感谢天津大学米镇涛教授，王莅老师对论文工作的指导，一碳化工国家重点实验室李振花老师、何菲老师、韩森老师对本论文工作的完成给予的热心帮助和真切关心！

感谢参与了部分实验工作的 2000 级硕士生李静和九八级本科生崔能伟的辛勤工作！

博士生侯永江，章永洁，硕士生吴成田，刘腾飞，潘明，邸立辉在工作期间和研究生生活曾给我热心帮助，再此表示真诚的感谢！

发表论文和参加科研情况说明

《蒽醌法过氧化氢生产中新型氢化催化剂的制备》，米万良，王亚权等，催化学报（已录用）

《化学还原制备镍催化剂及其催化蒽醌加氢反应的研究》，米万良，王亚权等，第十一届杭州全国催化学术会议