

# BaO 对蒽醌氢化制过氧化氢 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能的影响

杜书伟, 王 榕, 林炳裕, 魏可镁

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建福州 350002)

**摘要:** 采用湿浸渍法制备了用于蒽醌氢化生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的含 BaO 的 Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列催化剂, 利用 X 射线衍射、扫描电镜、氮气物理吸附、氢-氧滴定和电子探针等技术手段考察了不同 BaO 含量对 Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能的影响。结果表明, 适量 BaO 的添加能抑制 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高温烧结, 增大载体的比表面积, 提高催化剂上金属 Pd 的分散度, 减小 Pd 层厚度以及提高催化剂表面的 Pd 浓度, 从而提高了催化剂的氢化活性。在钯负载量相同时, 添加 3% 的 BaO 可使催化剂的活性提高 25% 左右。

**关键词:** 氧化钡; 钯; 氧化铝; 蒽醌; 氢化; 过氧化氢

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Effect of BaO on the Performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production from Anthraquinone Hydrogenation

DU Shuwei, WANG Rong\*, LIN Bingyu, WEI Kemei

(National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian, China)

**Abstract:** A series of Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing BaO for anthraquinone hydrogenation to produce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were prepared by the impregnation method. The effect of barium oxide on the performance of Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption, H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> titration, and electron probe microanalysis techniques. The results showed that barium oxide was a good promoter of the Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the reaction. The addition of a proper amount of barium oxide could inhibit the growth of alumina crystals at high temperature, increase the catalyst surface area, improve the Pd dispersion, increase the Pd concentration on the catalyst surface, and decrease the Pd layer thickness. The addition of 3% BaO increased the catalyst activity by about 25%.

**Key words:** barium oxide; palladium; alumina; anthraquinone; hydrogenation; hydrogen peroxide

蒽醌法是世界上使用最广泛的生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的方法。在蒽醌法生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的过程中, 蒽醌的氢化反应是关键步骤, 而催化剂是氢化反应的核心<sup>[1, 2]</sup>。目前, 蒽醌法生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的氢化催化剂主要有两类: 镍催化剂和钯催化剂。与镍催化剂相比, 钯催化剂具有用量少、活性高、易再生以及使用安全等优点, 成为国内外许多 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生产厂家首选的氢化催化剂。

由于钯是贵金属, 资源有限, 价格昂贵, 为了提高钯催化剂的活性并延长其使用寿命, 人们对钯催

化剂进行了大量的研究<sup>[3-6]</sup>。Pukkinen 等<sup>[3]</sup>发现以共沉淀的方式在钯黑中加入一种或几种过渡金属, 可以提高钯催化剂的活性并延长其使用寿命, 其中添加铁和镍的效果最好。丁彤等<sup>[4]</sup>考察了第 4 周期过渡金属对钯催化剂性能的影响, 发现添加锌和铁系元素能促进 Pd 在载体上的分散, 使催化活性提高了 5%~16%, 并增强了催化剂的抗失活能力。王榕等<sup>[5, 6]</sup>用稀土金属氧化物对载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行改性, 发现适量稀土金属氧化物的加入能抑制高温处

理时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒的增长,以所得到的复合氧化物为载体的钯催化剂比表面积较大,金属 Pd 的分散度较高,从而提高了催化剂对蒽醌的加氢活性.除稀土金属氧化物外,牛国兴等<sup>[7]</sup>报道了碱土金属氧化物特别是 BaO 也可以改善  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的高温稳定性.

本文利用 BaO 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行改性,采用  $\text{N}_2$  物理吸附、X 射线衍射(XRD)、 $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$  滴定、电子探针分析和扫描电镜(SEM)等技术对催化剂进行了表征,并系统研究了 BaO 对 Pd/ $\delta$ , $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的蒽醌加氢活性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

每次量取 50 ml 直径为 3~5 mm 的圆柱形  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,分别以不同浓度的  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液浸渍,所得的样品于红外灯下烘干至恒重后,于 550 °C 焙烧 2 h,再于 980 °C 焙烧 4 h,使  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶相转化为  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合相.冷却后用 2.038 3 g/L 的  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  酸性溶液浸渍,使金属钯的最终负载量控制在 0.22% 左右,再用缓速流动(滴流)的去离子水将催化剂洗至无  $\text{Cl}^-$  后,于红外灯下烘干,然后在 500 °C 焙烧 4 h,即得到一系列不同 BaO 含量的催化剂样品.

### 1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在自制的磁搅拌微型固定床反应器中进行<sup>[8]</sup>.催化剂先在常压和 60~80 °C 的条件下,用流速为 1 L/min 的 25%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气(由氨热分解产生)活化 24 h,然后加入 240 ml 工作液.氢化反应在搅拌速度为 1400 r/min,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  气流速为 1 L/min,温度为 50 °C 的条件下进行.以 2-乙基蒽醌(EAQ)和四氢乙基蒽醌( $\text{H}_4\text{EAQ}$ )混合物(EAQ: $\text{H}_4\text{EAQ}$  = 3:1,质量比)为工作介质,以四丁基脒(TBU)和重芳烃(AR)的混合液(体积比为 1:3)为溶剂.每隔 0.5 h 移取 5 ml 反应液于 250 ml 的分液漏斗中,加入 12 ml 重芳烃和浓度为 0.63 mmol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液 2 滴,用流速为 1 L/min 的氧气氧化反应液,当反应液的颜色由深褐色变为亮黄色时(表明氧化完全),用 20 ml 蒸馏水萃取氧化液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,共萃取 5 次.将萃取液引入三角烧瓶中,加入 9 mol/L 的硫酸溶液 5 ml,然后用 0.02 mol/L 的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定萃取液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并按公式  $\eta = 85 MV_1/V_2$  计算催化剂的氢化效率,式中  $\eta$  为催化剂的氢化效率(mol/L),85 为与 1 mol 的

$\text{KMnO}_4$  溶液完全反应的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的质量(g), $M$  为  $\text{KMnO}_4$  溶液的物质的量浓度(mol/L), $V_1$  为  $\text{KMnO}_4$  溶液用量(ml), $V_2$  为滴定用反应液量(ml).在具体实验中, $t$  时刻催化剂的氢化效率  $\eta$  在数值上等于当时催化剂的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速率  $r$ <sup>[5,6]</sup>.因此,由反应 1.5 h 内的三次滴定结果可得  $t$  时刻反应速率的数据,作出  $r$ - $t$  图,按零级反应处理可得催化剂的氢化反应速度常数  $k$ ,其在数值上等于  $r$ - $t$  图所得直线的斜率.

### 1.3 催化剂表征

$\text{N}_2$  物理吸附实验在美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA 4200e 型气体吸附分析仪上进行,样品在 260 °C 抽真空处理 3 h 后,在液氮温度下进行  $\text{N}_2$  吸附测定,用 BET 方程计算样品的比表面积,用 BJH 法计算孔容和孔分布.

XRD 实验在荷兰 Philips PW1710 型粉末衍射仪上进行, $\text{Cu K}_\alpha$  射线( $\lambda = 0.15418$  nm),管电流 40 mA,管电压 40 kV,扫描速率 5°/min,扫描范围  $2\theta = 25^\circ \sim 75^\circ$ .

$\text{H}_2$ - $\text{O}_2$  滴定实验在美国 Micromeritics AutoChem 2910 型化学吸附仪上进行.将 0.2 g 催化剂在流速 30 ml/min 的氢气中以 15.0 °C/min 的升温速率升至 350 °C 并保持 2 h,然后用 30 ml/min 的 Ar 吹扫 1 h 后降温至 120 °C 并保持 0.5 h,脉冲通入  $\text{H}_2$  至吸附饱和,再脉冲通入  $\text{O}_2$  至吸附饱和,用 Ar 吹扫 20 min,再用  $\text{H}_2$  滴定至吸附饱和.由谱峰面积计算  $\text{H}_2$  吸附量,并按文献[9]计算 Pd 的分散度和粒子大小.

采用岛津 EPM-810 型电子探针分析仪对还原态催化剂作横断面径向由外至内的微区扫描,以能谱法(WDX)测定催化剂横断面沿径向的 Pd 含量变化,以确定含 Pd 层的厚度,同时扫描催化剂表面以确定表面 Pd 浓度.

催化剂样品的表面形态观察在日本电子 JSM-6700F 型扫描电镜上进行.

### 1.4 催化剂中 Pd 含量分析

将催化剂样品粉碎至 100 目以下,在 105~110 °C 干燥 2 h,冷却后称取 0.1 g 样品置于 100 ml 烧杯中,加入浓度为 9 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 7.5 ml 和浓度为 9 mol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液 2.5 ml,加热直到溶液澄清透亮,此时样品已溶解完全.溶液冷却至室温后,移入 100 ml 容量瓶中,加入乙二胺四乙酸(EDTA,3%)溶液 5 ml、抗坏血酸(1%)溶液 2 ml

和碘化钾(20%)溶液 10 ml,以纯水稀释至刻度,摇匀,显色 15 min 后,采用上海第三分析仪器厂的 721 分光光度计,以含铝空白为参比,用 2 cm 比色皿比色,于波长 490 nm 处测得光密度值,从标准曲线查出 Pd 含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的活性

不同 BaO 含量对 Pd/δ-θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化蒽醌氢化反应活性的影响见图 1。可以看出,催化剂的活性随着 BaO 含量的增加先升高后降低,当 BaO 含量达到 3% 时,催化剂的活性最高,此时催化剂的氢化活性比未添加 BaO 的提高了 25% 以上;进一步增加 BaO 的量,催化剂的活性则逐渐下降。

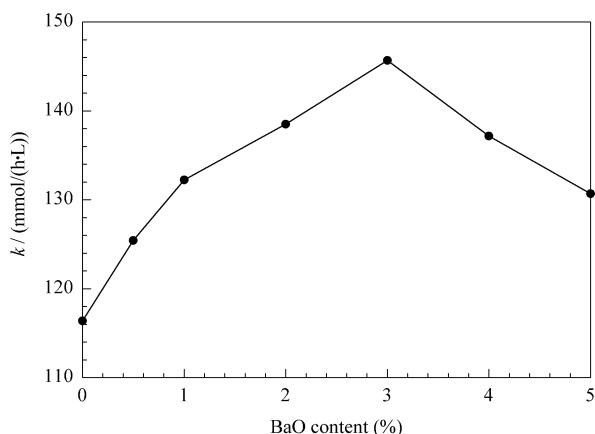


图 1 BaO 含量对 Pd/δ-θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性的影响

Fig 1 Effect of BaO content on performance of the Pd/δ-θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for anthraquinone hydrogenation to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 2.2 N<sub>2</sub> 物理吸附实验结果

不同 BaO 含量的催化剂样品的 N<sub>2</sub> 物理吸附实验结果见表 1。可以看出,在添加了经高温热处理的 BaO 后,以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的催化剂样品的比表面积

表 1 BaO 含量对 Pd/δ-θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面织构的影响

Table 1 Effect of BaO content on surface texture of the Pd/δ-θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

BaO content (%)	A <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> /(ml/g)	d/nm
0	56.23	0.471	13.48
0.5	64.81	0.456	13.16
1.0	71.85	0.438	12.83
2.0	75.29	0.429	12.55
3.0	82.49	0.413	12.32
4.0	79.16	0.422	12.41

A<sub>BET</sub>—BET specific surface area; V<sub>total</sub>—Total pore volume; d—Average pore diameter.

略高于未添加 BaO 的空白样品,但平均孔径则略微下降。随着 BaO 含量的增加,样品的比表面积先逐渐增大而后减小,当 BaO 含量为 3% 时,样品的比表面积达到最大,随着 BaO 含量的进一步增加,样品的比表面积反而下降。这可能是由于少量 BaO 可以提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高温稳定性,牛国兴等<sup>[7]</sup>发现经过 1 200 °C 热处理后,Ba 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结构稳定性作用效果甚至优于 La。但当 BaO 含量太高时,部分 BaO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生高温固相反应,生成比表面积较小的铝酸盐,从而导致样品总比表面积下降<sup>[10]</sup>。

### 2.3 催化剂的物相

不同催化剂样品的 XRD 谱见图 2。可以看出,各样品的主要衍射峰位置相近,皆为 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰。BaO 的添加明显削弱了两衍射峰的强度,BaO 的含量越高,这种变化越明显。同时在 XRD 谱中未出现 Ba 物种的衍射峰,说明 Ba 很可能以 BaO 的单层分散态存在于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表相中,从而可以抑制 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高温烧结。Machida 等<sup>[10]</sup>认为 BaO 在高温焙烧时与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生作用,生成了相应的铝酸盐(BaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),因而提高了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的热稳定性。在我们的实验中,当样品的 BaO 含量大于 4% 以后,其比表面积也有所下降,但是从 XRD 谱中并未发现该铝酸盐的特征峰,可能是由于其生成量太少,未达到仪器的检出限。

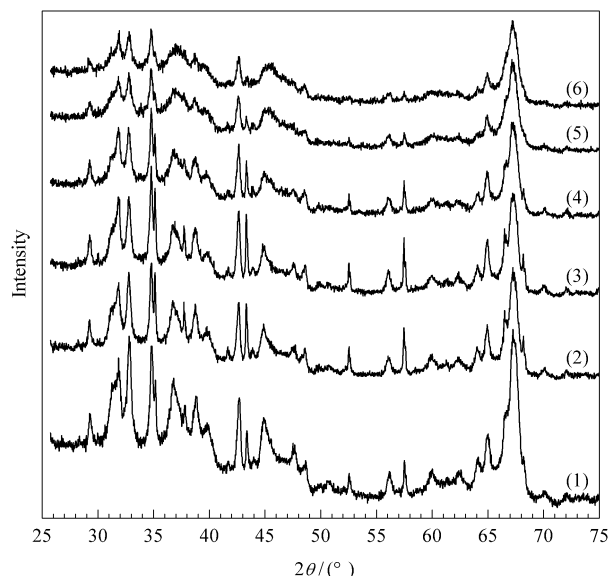


图 2 不同 BaO 含量的 Pd/δ-θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of Pd/δ-θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with different BaO contents  
BaO content : (1) 0, (2) 0.5%, (3) 1.0%, (4) 2.0%, (5) 3.0%, (6) 4.0%

## 2.4 催化剂的 $H_2-O_2$ 滴定测试结果

从表 2 给出的不同催化剂的  $H_2-O_2$  滴定实验结果可以看出,添加 BaO 的催化剂上 Pd 的分散度明显高于未添加助剂的样品. 其中 BaO 的添加量为 3% 时样品的活性金属 Pd 的分散度最高,粒径最小. 结合表 1 的  $N_2$  物理吸附数据及图 1 的催化剂活性数据可以看出,适量 BaO 的添加可以增大催化剂的比表面积,提高催化剂上活性金属 Pd 的分散度. 催化剂比表面积的增加可加大单位质量催化剂的氢化反应空间,而催化剂上活性金属 Pd 分散度的提高使催化剂的活性中心增多,因而使催化剂的活性得以提高.

表 2 BaO 含量对 Pd/ $\delta$ ,  $\beta$ - $Al_2O_3$  上 Pd 分散度、粒子尺寸和 Pd 层厚度的影响

Table 2 Effect of BaO content on Pd dispersion, Pd particle size, and Pd layer thickness of the Pd/ $\delta$ ,  $\beta$ - $Al_2O_3$  catalyst

BaO content (%)	w/%	D/%	d/nm	c/%	$\delta/\mu m$
0	0.217	13.59	8.24	2.2	141
0.5	0.214	18.62	6.02	4.1	82
1.0	0.212	28.63	4.24	7.2	63
2.0	0.215	34.53	3.53	10.4	44
3.0	0.214	41.76	2.75	13.6	28
4.0	0.216	36.28	3.12	12.5	35

w — Pd content; D — Pd dispersion; d — Pd particle size;  
c — Pd concentration;  $\delta$  — Pd layer thickness.

## 2.5 BaO 对催化剂表面 Pd 浓度和含 Pd 层厚度的影响

表 2 还列出了不同催化剂样品表面的 Pd 浓度和含 Pd 层厚度. 可以看出,催化剂的含 Pd 层厚度随着 BaO 含量的增加而减小,而表面 Pd 浓度却随着 BaO 含量的增加而增大;当 BaO 含量达到 3% 时,催化剂的含 Pd 层厚度最小,表面 Pd 浓度最大. 这可能是制备催化剂过程中,载体的性质影响了活性金属 Pd 的吸附. 郭耘等<sup>[11]</sup>发现在  $Al_2O_3$  中引入一定量的 BaO 可以显著增大  $Al_2O_3$  的等电点. 文献[12, 13]认为,在 pH 恒定的酸性溶液中,当  $Al_2O_3$  的等电点升高时,其表面的  $[Al_2OH_2]^+$  基团增多,而  $OH^-$  离子和 Pd 配位的能力大于  $Cl^-$  离子,因此随着载体等电点的增高,在吸附过程中,一些和 Pd 配位的  $Cl^-$  可能被  $OH^-$  取代,即  $PdCl_4^{2-}$  中的配位体  $Cl^-$  和  $Al_2O_3$  表面的  $[Al_2OH_2]^+$  基团中的羟基发生了配位交换反应. 而且,这种配位体交换反应只涉及载体  $Al_2O_3$  表面  $[Al_2OH_2]^+$  基团,使活性金属 Pd 主要集中在催化剂的外壳层,因而使添加 BaO 的催化剂样品的含 Pd 层厚度减小,表面 Pd 浓度明显增大.

催化剂表面 Pd 的浓度增加使其表面催化活性中心数目增多,更有利于受扩散控制的蒽醌加氢反应的进行,因而催化剂的活性也明显提高.

## 2.6 催化剂的 SEM 分析结果

不含 BaO 的空白样品与含 3% BaO 的催化剂样品的 SEM 照片见图 3,其中白色粒状物为金属 Pd. 可以看出,在活性组分负载量相同的条件下,添加 3% BaO 的催化剂样品表面上金属 Pd 的量明显多于不含 BaO 的样品,且分布较为均匀. 前面表 2 的实验数据已说明未添加 BaO 的催化剂样品表面 Pd 浓度仅为 2.2%,而含 Pd 层厚度高达 141  $\mu m$ ,因此可以认为大部分金属 Pd 进入到了载体  $Al_2O_3$  的内部,因此通过 SEM 观察到的催化剂表面上 Pd 的量很少. 而添加 3% BaO 的催化剂样品的表面 Pd 浓度为 13.6%,而含 Pd 层厚度为 28  $\mu m$ ,说明金属 Pd 主要集中在催化剂的外壳层,因而能通过 SEM 在催化剂表面观察到较多的 Pd.

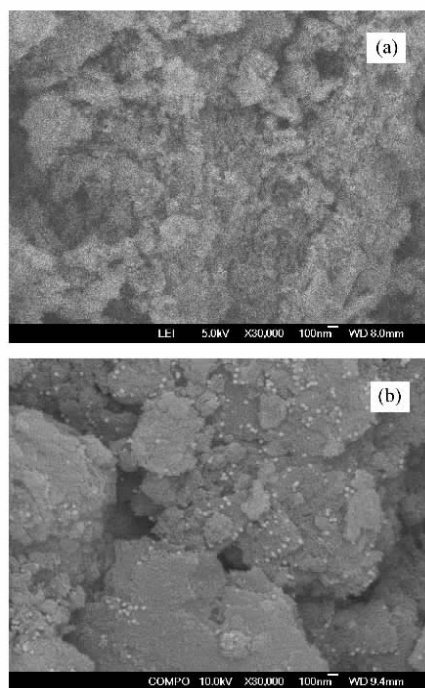


图 3 不同催化剂样品的 SEM 照片

Fig 3 SEM images of Pd/ $\delta$ ,  $\beta$ - $Al_2O_3$  (a) and 3% BaO-Pd/ $\delta$ ,  $\beta$ - $Al_2O_3$  (b) catalyst samples

## 3 结论

在制备用于蒽醌法生产  $H_2O_2$  的 Pd/ $Al_2O_3$  催化剂时,向载体  $Al_2O_3$  中加入适量的 BaO 能够有效抑制  $Al_2O_3$  的高温烧结,提高载体的比表面积和金属 Pd 的分散度;同时, BaO 的添加能够提高载体

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的等电点,而适量的 BaO 可提供合适的等电点,使活性金属 Pd 主要富集在一定厚度的催化剂的外壳层,增大了催化剂表面的 Pd 浓度,使催化剂表面的活性中心数目增多,从而提高了催化剂的活性. 在 Pd 负载量相同的条件下,与未添加 BaO 的催化剂相比,添加 3% BaO 的 Pd/δ,θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性提高了 25% 左右.

### 参 考 文 献

- 1 Santacesaria E, Di Serio M, Velotti R, Leone U. *J Mol Catal*, 1994, **94**(1): 37
- 2 Piironen M, Haario H, Turunen I. *Chem Eng Sci*, 2001, **56**(3): 859
- 3 Pukkinen A, Heikkinen L, Ruuska R. US 5 435 985. 1995
- 4 丁彤,秦永宁,马智. 催化学报(Ding T, Qin Y N, Ma Zh. *Chin J Catal*), 2002, **23**(3): 227
- 5 王榕,林建新,陈天文,林建新,毛树禄. 催化学报(Wang R, Lin Ch Ch, Chen T W, Lin J X, Mao Sh L. *Chin J Catal*), 2004, **25**(9): 711
- 6 王榕,林建新,林建新. 福州大学学报(自然科学版)(Wang R, Lin J X, Lin Ch Ch. *J Fuzhou Univ (Nat Sci)*), 2000, **28**(4): 70
- 7 牛国兴,何坚铭,陈晓银,刘勇,卞麦英,何阿弟. 催化学报(Niu G X, He J M, Chen X Y, Liu Y, Bian M Y, He A D. *Chin J Catal*), 1999, **20**(5): 535
- 8 王榕,林建新,毛树禄,陈天文,林建新. 催化学报(Wang R, Lin Ch Ch, Mao Sh L, Chen T W, Lin J X. *Chin J Catal*), 2005, **26**(4): 296
- 9 钟承德. 石油化工(Zhong Ch D. *Petrochem Technol*), 1980, **9**(9): 511
- 10 Machida M, Eguchi K, Arai H. *J Catal*, 1987, **103**: 385
- 11 郭耘,李树本,张兵,牛建中,安立敦,高玲. 分子催化(Guo Y, Li Sh B, Zhang B, Niu J Zh, An L D, Gao L. *J Mol Catal (China)*), 2000, **14**(1): 41
- 12 赵永祥,安立敦. 分子催化(Zhao Y X, An L D. *J Mol Catal (China)*), 1994, **8**(1): 29
- 13 Summers J C, Ausen S A. *J Catal*, 1978, **52**: 445