蒽醌法生产过氧化氢用加氢催化剂的研究进展

张孟旭，戴云生*，谢继阳，安霓虹，唐 春，沈亚峰，周 伟
(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，贵研工业催化剂(云南)有限公司，昆明 650106)

摘 要：从载体的改性，包括载体的预处理、制备过程中加入特定元素；以及催化剂的制备，包括活性金属负载方法、浸渍过程中添加助剂等方面，综述了蒽醌法生产过氧化氢所采用的固定床和流化床两种工艺使用的加氢催化剂的研究进展。分析认为，对于普遍使用的钯载体催化剂，助剂对载体的改性和催化剂的制备优化具有显著的效果。固定床工艺近期仍将是国内双氧水生产的主要方式，加强助剂添加和活性金属替代钯的研究具有重要的意义。引进流化床工艺取代固定床工艺，增加单套装置产能是未来国内双氧水生产发展趋势，需加强催化剂的研究开发。

关键词：催化化学；过氧化氢；蒽醌法；固定床；流化床；钯
中图分类号：O643.36，TQ123.6 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2018)01-0068-11

Review on Hydrogenation Catalyst for Anthraquinone Route in Hydrogen Peroxide Production

ZHANG Mengxu, DAI Yunsheng*, XIE Jiyang, AN Nihong, TANG Chun, SHEN Yafeng, ZHOU Wei
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Sino-Platinum Industrial Catalyst (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Review on hydrogenation catalyst for anthraquinone route in hydrogen peroxide production in both fixed bed and fluidized bed processes, including the pretreatment and modification of catalyst carriers, the additives during the preparation, the preparation processes, the active metal loading methods and the additives during impregnation, etc. The results show that the additives have a significant effect on the modification of supports and the optimization of palladium-supported catalyst preparations. Fixed bed process will continue to be the main method for hydrogen peroxide production in the near future. It is of great significance to strengthen the research on the additives and the substitution of active metal palladium. Replacing fixed bed with fluidized bed process is the future trend for hydrogen peroxide production in that it can increase the production capacity of a single unit. It is necessary to strengthen the research and development of catalysts.

Key words: catalytic chemistry; hydrogen peroxide; anthraquinone route; fixed bed; fluidized bed; Pd

过氧化氢(H_2O_2)是一种重要的无机过氧化物，具有氧化性、漂白性和使用过程绿色环保等特点，被广泛应用于纸张漂白、化工合成、污水处理、医疗、冶金、军工、食品加工等领域。随着环保法规的日益严格，过氧化氢直接氧化法(HPPO 法)生产环氧丙烷、绿色己内酰胺等产品产能增加，过氧化氢用量逐年增加。过氧化氢的生产方法有蒽醌法、电解法、异丙醇氧化法，无机反应法、氢氧直接合成法等。其中，蒽醌法是目前国内外生产过氧化氢的主流方法[1-2]。

蒽醌法是以蒽醌为原料，在催化剂条件下加氢生成氢蒽醌，再通氧气或空气氧化还原得到蒽醌并

收稿日期：2017-07-15
基金项目：国家自然科学基金(21763014)。
第一作者：张孟旭，男，硕士研究生，研究方向：负载型贵金属催化剂开发与应用。E-mail：961070032@qq.com
*通讯作者：戴云生，男，博士，副研究员，研究方向：贵金属催化剂开发与应用。E-mail：daiysh@126.com

生成过氧化氢，过氧化氢用水萃取获得。主要分为氢化、氧化和萃取 3 个步骤。工艺流程如图 1 所示。

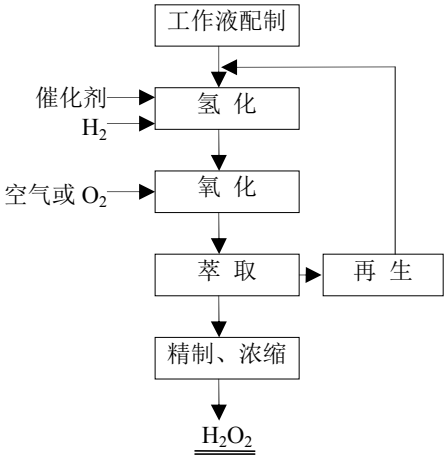


图 1 蒽醌法生产双氧水的工艺流程

Fig.1 Process of hydrogen peroxide production in anthraquinone route

其中，氢化是蒽醌法生产过氧化氢的关键步骤。蒽醌加氢催化剂的活性和选择性很大程度上决定了氢化过程的效率和单耗。高活性和高选择性的氢化催化剂可以提高双氧水的产率，减少蒽醌降解，降低生产成本，创造更好的经济效益。因此，蒽醌氢化催化剂的研究一直是双氧水研究的热点。

蒽醌加氢催化剂主要包括镍催化剂和钯催化剂两种[3]。镍催化剂具有优良的选择性和活性，降解物也极少，但存在催化剂遇空气易自燃、反应器结构复杂、催化剂失活后难再生等问题，已逐渐被淘汰。钯催化剂因其具有高活性和优良的选择性、抗中毒性能强、使用易再生和回收的优点而广泛应用于蒽醌法制备过氧化氢[4]。采用钯催化剂生产双氧水，根据反应器形式的不同分为固定床和流化床两种工艺。本文分别对两种工艺所用的钯催化剂进行综述分析。

1　固定床工艺用加氢催化剂

固定床生产双氧水的工艺普遍采用以氧化铝为载体的负载型钯催化剂[5]。蒽醌加氢催化剂钯为活性金属，氧化铝为主载体，对 Pd/Al_2O_3 催化剂的研究主要包括对载体性能的改善以及催化剂的制备方法两个方面，助剂的添加对二者均有影响。

1.1　载体成型方式

成型方式会在很大程度上决定固定床工艺用加氢催化剂载体的性质。调变载体的成型方式及条件，可以得到具有特定比表面、孔结构及形貌的载体。载体成型方式主要有模板剂法、油注成型法、模板聚合法及挤条成型法。

1.1.1　模板剂法

Bian等[6]报道了分别使用聚苯乙烯胶体晶体和嵌段共聚物作为有序大孔和介孔的模板，采用模板剂法制备γ-Al_2O_3载体的方法。将一定量的聚苯乙烯胶体晶体、Pluronic P123、乙醇、盐酸、柠檬酸和异丙醇铝均相混合，制备得到的氧化铝载体具有由500 nm的笼状大孔构成的反向蛋白石光子晶体结构，而这些大孔的壁又由3.6 nm的有序介孔组成。用该载体负载铂制备的催化剂对CO的氧化反应表现出优异的催化性能。Leandro等[7]以环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物的胶束和十氢萘的油滴为模板剂，以正戊醇为表面活性剂，制备的氧化铝载体大孔和介孔的分布范围分别为0.1~6 μm和8~10 nm，且大孔的平均孔径可调控，比表面积为225~339 m^2/g。这些研究结果对采用模板剂法制备大比表面积和优良孔结构的氧化铝载体具有很好的借鉴意义。

1.1.2　油注成型法

油注成型法[8]是制备球型 Al_2O_3 载体的重要方法。制备步骤为：首先合成具有一定铝含量的铝溶胶，然后在较低温度下与六次甲基四胺等促凝剂混合，在油注中成型后经老化、洗涤、干燥、焙烧得到所需的载体。李凯荣等[9]研究了采用不同制备工艺制备拟薄水铝石凝胶，以铝溶胶来制备球型氧化铝载体的物化性能。结果显示，采用并流法制备的拟薄水铝石凝胶制备的球型 γ-Al_2O_3 载体基本满足工业催化剂的要求。赵振兴等[10]和 Feng 等[11]在铝溶胶中加入自制的酸性硅溶液，以制备不同硅含量的 SiO_2-Al_2O_3 复合载体，刘鹏程等[12]研究了将酸性钛溶胶溶于铝溶胶后采用油注成型法制备的 TiO_2-Al_2O_3 复合载体及其理化性能，这些研究表明了可以利用油注法的特殊性，实现对氧化铝载体进行不同物质的掺杂改性。但 Gao 等[13]认为，采用油注成型法制备氧化铝载体，随着焙烧温度的升高，容易失去载体的比表面。

1.1.3　模板聚合法

模板聚合法是在模板剂法和油注法的基础上提出的。李扬等[14]采用模板聚合法，以丙烯酸铵为模板剂，用油注成型法制备了球形 Al_2O_3 载体。对载体的表征分析结果显示，使用模板剂制备的载体的比表面较不使用模板剂制备的载体有大幅度增加，

并且随着焙烧温度的升高，其大比表面特性还一直保持。但丙烯酸铵的添加量需适宜，添加量的增加会对油注法的成型过程带来不利的影响。

1.1.4 挤条成型法

Tang 等[15]以拟薄水铝石为载体的前驱体，采用挤条成型法制备了 Al_2O_3 载体。与传统的油注成型法制备的载体相比，具有比表面比较大、孔径较窄且孔结构分布更均匀的特点，采用该载体负载钯制备的催化剂，具有更高的分散度并且钯层较薄。表 1 为采用挤条成型法和油注成型法制备的载体物性对比。

表 1 采用挤条成型法和油注成型法制备的载体的物性[15]

Tab.1 Textural properties of carriers prepared by oil-drop and extrusion methods[15]

样品	成型方法	焙烧温度/℃	比表面积/(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)	孔径/nm
γ-Al_2O_3	油注成型	600	173	0.86	20
σ-Al_2O_3	油注成型	960	82	0.72	23
γ-Al_2O_3	挤条成型	600	309	0.98	9
σ-Al_2O_3	挤条成型	960	136	0.68	14

综上所述，相较传统油注成型法制备的载体，采用模板聚合法和挤条成型法制备的载体，随着焙烧温度的升高，依然能保持其大比表面的特性。对于上述的几种成型方式，可以依据不同的需要来合理选用。

1.2 载体的改性

对于载体性质的改善研究，主要表现为在载体的制备过程中加入特定元素或化合物，或是对载体进行预处理，其目的都是为了实现对载体进行不同物质的掺杂改性，提高催化性能。

1.2.1 载体制备过程中加入特定元素或化合物

Feng 等[16]采用油注法在载体的制备过程中加入酸性硅溶液以得到不同硅含量的 SiO_2-Al_2O_3 复合载体。表征结果显示，随着硅含量的增加，载体的热稳定性、表面酸性、比表面、孔容及孔径都随之增加。此外，用该载体负载钯制备的催化剂，利于增加钯层的厚度和钯分散度。表 2 为不同硅含量的 SiO_2-Al_2O_3 复合载体的部分物化性能参数。

Wang 等[17]和 You 等[18]加入 $Zr(NO_3)_4$ 制备得到 ZrO_2-γ-Al_2O_3 载体，研究了用该载体负载上钯的催化剂及其蒽醌加氢活性。Wang 等认为氧化锆的存在可以防止金属钯在煅烧过程中的烧结，以提高钯

表 2 不同硅含量的 SiO_2-Al_2O_3 复合载体的物性[16]

Tab.2 Textural properties of SiO_2-Al_2O_3 carriers with different SiO_2 concentrations[16]

样品	ω(Si)/%	比表面积/(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)	孔径/nm
a	0	93	0.97	42
b	2	152	0.99	26
c	5	165	1.15	28
d	8	187	1.50	32

的分散性，从而提高了催化剂的催化性能；You 等认为少量氧化锆的掺杂可以抑制钯流失，但催化活性会下降 20%。

刘鹏程等[12]将 $Ti(SO_4)_2$ 溶于稀盐酸合成酸性钛溶胶，再将其与铝溶胶和六次甲基四胺溶液混合后采用油柱成型法制备了球形 TiO_2-Al_2O_3 复合氧化物载体。表征结果显示，600℃焙烧得到的球形 TiO_2-Al_2O_3 中 TiO_2 以无定型形式存在；随 TiO_2 含量的增加，球形 TiO_2-Al_2O_3 的比表面积、孔容和平均孔径呈增加趋势；TiO_2 的引入没有对球形 TiO_2-Al_2O_3 的强酸和弱酸中心的强度产生影响，弱酸中心数量显著增加，强酸中心数量稍有增加；球形 TiO_2-Al_2O_3 的堆密度和压碎强度随 TiO_2 含量的增加而减小，颗粒直径基本保持不变。余建强[19]将氧化铝与钛酸四丁酯浸渍以制得 Al_2O_3-TiO_2 复合氧化物，再将此复合氧化物载体浸渍，得到含有 BaO 的颗粒状 Al_2O_3- TiO_2 球形复合载体，用该载体负载钯制备的催化剂活性高，稳定性高。

Gao 等[13]采用油注法制备了不同 CeO_2 含量的 CeO_2-Al_2O_3 复合氧化物。表征结果显示，CeO_2 的存在可以防止氧化铝烧结，使得 CeO_2-Al_2O_3 复合氧化物具有比纯氧化铝大得多的表面积(BET)，与纯氧化铝相比，添加 CeO_2 还导致强酸性位点的数量和酸性位点的总数增加。

李梦晨等[20]用 1000℃焙烧后的 Al_2O_3 粉末与未焙烧的活性 Al_2O_3 粉末按不同比例混合焙烧来制备 Pd/Al_2O_3 催化剂的载体。结果显示，载体中 γ-Al_2O_3 减少及 δ-Al_2O_3 增多，载体酸性降低，钯分散度大，从而提高了催化剂氢化效率。当焙烧的 Al_2O_3 质量分数为 40%时，分散度和活性表面积达到最大，晶粒度最小，氢化效率最高，催化活性最佳。

上述提到的都是在载体的制备过程中添加氧化物以改善载体的物化性能。傅骐等[21]为了提高催化剂的工业适用性，在载体上负载碱金属或碱土金属，

得到具有抗碱性能的可以在弱碱条件下使用的催化剂。陈西波等[22]通过将 SiO_2 包覆于纳米 Fe_3O_4 上，制备具有超顺磁性磁核的 γ-Al_2O_3 载体，用该载体负载上钯制备的催化剂具有磁性，可在反应后通过外部磁场分离回收，实现循环使用。蔡卫权等[23]在载体的制备过程中加入了 2-乙基蒽醌，所得钯催化剂表现出优良的选择性和活性。这些都为载体性质的改善提供了新的思路和方法。

1.2.2　对载体进行预处理

对载体进行预处理以改善载体性质的研究，主要表现在采用弱碱性碱金属盐溶液对载体进行预浸渍处理，以实现对载体进行不同物质的掺杂来改善载体的表面性质。

Drelinkiewicz 等[24-26]采用不同的弱碱性溶液对 Al_2O_3 或 SiO_2 进行预浸渍处理，来调节载体的表面性质，从而达到改善载体性能的目的。其中，采用 Na_2SiO_3 溶液对 Al_2O_3 进行预浸渍处理[24]的结果显示，该载体负载钯层厚度和硅元素的量对蒽醌反应的进行有很大的影响。在催化蒽醌加氢反应时，加氢效率并没有明显提高，但能提高其选择性。进一步采用 $NaHCO_3$、NaH_2PO_4、Na_2SiO_3 弱碱性溶液对 Al_2O_3 和 SiO_2 进行预浸渍处理[25]的结果显示，以 3 种溶液处理后的 SiO_2 负载钯制备的催化剂有利于氢蒽醌的生成，降解物较少；而处理后的 Al_2O_3 制备的钯载体催化剂，降解产物较多，加氢易失活。对比 3 种溶液处理后的 Al_2O_3 载体，又以用 Na_2SiO_3 弱碱性溶液浸渍处理的载体制备的催化剂，氢蒽醌生成较多而降解产物较少。此外，载体采用弱碱性溶液进行预浸渍处理，可以堵塞载体表面孔道，阻止过多钯扩散进入载体内部，同时可以改性载体表面的酸碱性，促进钯的沉积。Drelinkiewicz 等[26]还采用锂、钠、钾、铯的碳酸盐对 Al_2O_3 进行预浸渍处理。结果显示，锂、钠、钾、铯对钯具有供电子效应，4 种碱金属的掺杂降低了氧化铝的表面酸性位点，提高了钯对蒽醌分子的活化作用，加氢反应时利于氢蒽醌的生成，同时可以降低降解物的产生，对比分析 4 种碱金属对载体掺杂改性后的性能，铯表现出更好的掺杂活性。图 2 为铯掺杂前后的催化剂透射电镜图像和能谱分析结果，可以看出碱助剂被引入氧化铝基质中。

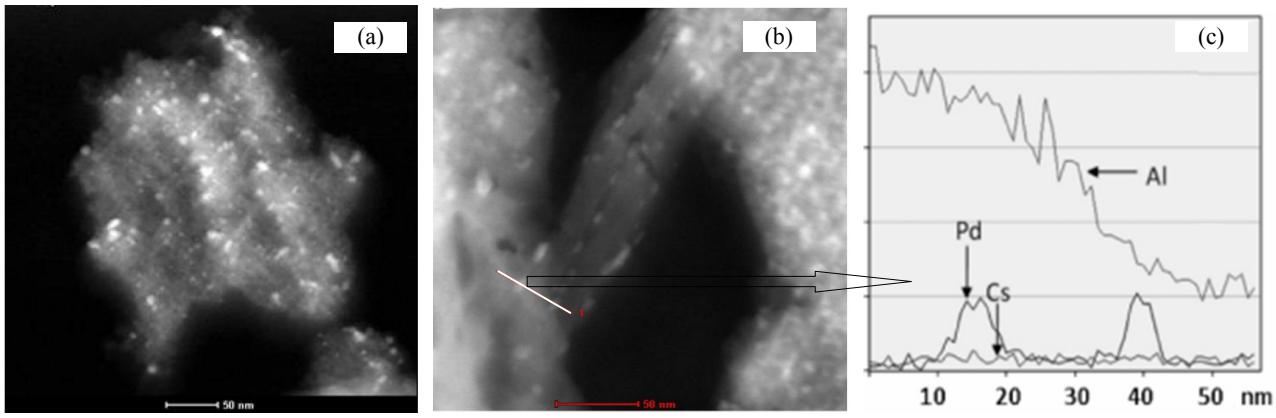


图 2　催化剂掺杂铯前(a)后(b)的透射电镜图像及能谱线扫描(c)结果[26]

Fig.2 STEM images of Cs un-doped catalyst (a) and Cs doped catalyst (b) and distribution of Pd and Cs along the marked line determined by EDS analysis (c)[26]

此外，王忠平等[27]采用碱金属盐对氧化铝载体进行预浸渍处理。研究认为处理后的载体会形成一种镁铝尖晶石结构，可以封闭载体表面孔道，利于钯金属在载体表面分布形成核壳结构，以降低内扩散阻力，提高蒽醌加氢效率。

1.3　催化剂的制备

催化剂制备方法的研究，主要包括活性金属的负载方式，以及在活性金属的负载过程中助剂的添加，也有对催化剂的还原方法及多组分贵金属催化剂的研究。其目的都是为了改善活性组分在载体表面的分布，提高活性金属粒子的分散度和均匀性，以提高催化剂的催化活性和选择性，同时改善催化剂的稳定性和工业适用性，尽可能降低成本，达到提高催化剂的经济效益的目的。

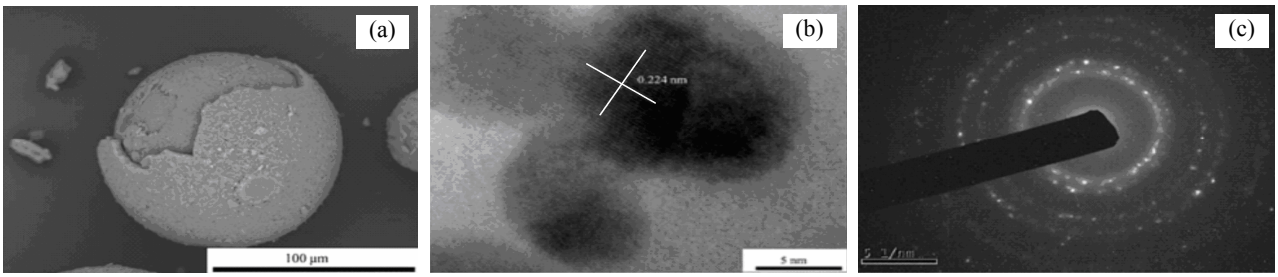
1.3.1　活性金属的负载方法

浸渍法是常用的活性金属的负载方法。其制备步骤为：先将活性金属化合物溶于特定的溶剂中，得到前驱体浸渍溶液；然后将载体加入到溶液中浸渍完全，使活性金属的化合物负载到载体上；浸渍好的载体再经过烘干、焙烧、还原等步骤得到所需

催化剂。由该法制备的钯催化剂因其活性和选择性好，操作方便，得到了广泛的应用。

史文涛等[28]以球形氧化铝为载体，将 $PdCl_2$ 溶于稀盐酸得到氯钯酸前驱体溶液，经浸渍、洗涤、干燥、焙烧、氢气还原得到钯催化剂，该催化剂活性高、选择性好、活性金属用量少、制备方法简单，催化剂的活性金属钯紧密附着在催化剂外表面，呈蛋壳型分布，浸渍层厚度为 50~80 μm，有利于贵金属钯的高效利用。制备的催化剂氢化效率>9 g/L，选择性>99.5%。

此外，Yao 等[29]以玻璃珠为载体，利用原位合成法制备了蛋壳型钯催化剂(如图 3 所示)。结果表明，所得催化剂的蛋壳结构有效削弱了内部扩散阻力，适用于快速反应，同时表现出良好的催化活性，最大时空收率达到 567.5 g $H_2O_2/(g_{Pd}\cdot h)$，远高于其他文献报道值。



(a). SEM; (b). TEM; (c). 图(b)标注点的电子衍射图(Electron diffraction pattern of marked point in Fig.3(b))

图 3 玻璃珠蛋壳形催化剂的电镜表征[34] Fig.3 Electron microscope characterization of glass head egg-shell catalyst[34]

杨永辉等[30]在浸渍过程中引入了超声条件，认为超声浸渍产生了“超声空化”效应。与普通浸渍法相比，超声浸渍得到的 Pd/Al_2O_3 催化剂的钯分散度和钯层厚度都有明显的增高，同时表现出较高的蒽醌加氢活性。

乔文龙等[31]用化学还原法制备胶体 $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂。与传统浸渍法不同的是，该法先制得钯的胶体溶液，然后通过浸渍负载到载体上，以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂，乙醇/NaOH 为还原剂，制得的催化剂钯以胶体状存在，钯颗粒均匀，分散度较高。William 等[32]综述了几种常用贵金属胶体的合成方法，其中合成的钯胶体溶液中钯晶粒的平均粒径为 2.7 nm。

雷志刚等[33]以堇青石为第一载体，以 SiO_2 为第二载体，采用分步浸渍的方法，先在堇青石上浸渍负载 SiO_2，再浸渍负载上活性金属钯，制得蜂窝状堇青石基 Pd/SiO_2 整体式催化剂，并表现出良好的催化蒽醌加氢性能。

1.3.2 浸渍过程中助剂的添加应用

助剂的添加可以改善活性金属在载体表面的分布状态。丁彤等[34]采用分步等体积浸渍的方法，先将一定量的过渡金属硝酸盐溶液浸渍负载到载体上，再浸渍负载上 $PdCl_2$，制得含不同量助剂铁、镍和铜的钯催化剂，对这些催化剂及其蒽醌加氢活性进行研究。结果显示，助剂铁、镍和铜的添加，会形成类似尖晶石结构，而铁系元素和锌助剂有利于钯在载体上的分散，提高钯的催化活性，使氢化效率提高 5%~16%，抗失活能力增强。

国内近年来有较多助剂的添加的专利报道。杨克俭等[35]在催化剂的制备过程中加入了助剂(碱金属、碱土金属、稀土金属等)，制备的催化剂稳定性得到改善，催化性能得到提高，同时降低了生产成本。闫早学等[36]在催化剂的制备过程中引入了廉价助剂碳材料，制备的催化剂中贵金属含量只有普通催化剂的 3%~10%时，仍能够保持甚至提高催化剂的整体活性，从而降低成本，而在一定的催化剂制备条件下，钯含量(质量分数，下同)为 0.25%，氢效可达到 12.7 g/L。申卫卫等[37]在催化剂的制备过程中加入了助剂组分镧和锰或镧和钴，其中镧含量为 0.5%~1.5%，锰或钴为 0.2%~0.5%，负载钯含量为 0.2%~0.8%，制备的催化剂具有高活性、高选择性和高稳定性的特点，具体表现为生产的催化剂机械强度高、孔径分布均匀、杂质含量低。催化剂中钯的质量分数为 0.3%时，氢化效率为 7.43 g/L。蔡卫权等[38]采用等体积浸渍的方法，在催化剂的制备过程中加入了稀有金属锆和过渡金属锌为改性组分，制备的 $Pd\text{-}Zr\text{-}Zn/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂具有活性和选择性好、稳定性高等优点，其氢化效率为 9~11 g/L 左右。

张越等[39]和王寰等[40]用 KBH_4 还原 $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂，都认为用 KBH_4 还原的催化剂具有较高的

活性。尹振[41]制备了一种单分散钯基双金属纳米粒子，将乙二醇和表面活性剂按一定比例在惰性气氛下混合搅拌均匀后，加入一定量贵金属前驱体溶液，处理一段时间后加入正己烷萃取分层，将上层纳米颗粒溶液与载体浸渍后得到负载型双金属纳米催化剂。该催化剂即使在较高的负载量下仍然保持很好的贵金属纳米颗粒分散度，不但颗粒粒径、形貌均一，而且多组分产物的颗粒粒径、组分可控，为新型多组分贵金属催化剂研究提供了新思路和方法。

2　流化床工艺用氢化催化剂

流化床生产双氧水工艺的氢化过程采用粉末或精细微粒催化剂，并在悬浮状态下与工作液接触，催化剂、工作液以及氢气固液气三相混合，达到较高的三相接触面积。由于流化床用的催化剂颗粒比较细小，催化剂具有良好的分散性、活性和选择性，能有效的消除扩散阻力，充分发挥催化剂的效能，从而在氢化过程中表现出氢化效率高、蒽醌降解少的特点。

2.1　载体性质

流化床的催化剂多以钯为活性组分，以粉状的 Al_2O_3 和 SiO_2 为载体，也有无载体的钯黑催化剂。催化剂颗粒的形貌(如图 4 所示)[42]不易控制，粒度也不均匀。目前工业上用的流化床催化剂的粒径范围为 20~200 μm[43]。本文笔者[42]曾经研究过流化床催化剂用载体的载体性质与催化剂催化性能的关系，结果发现流化床催化剂的催化性能与载体颗粒的形貌、粒度、孔径等有很大的关系。此外，流化床的催化剂颗粒的粒径大小要适宜，粒径太小，氢化反应后催化剂难于过滤分离，粒径太大，催化剂与反应物的接触面积会减少，且容易破碎[44]。

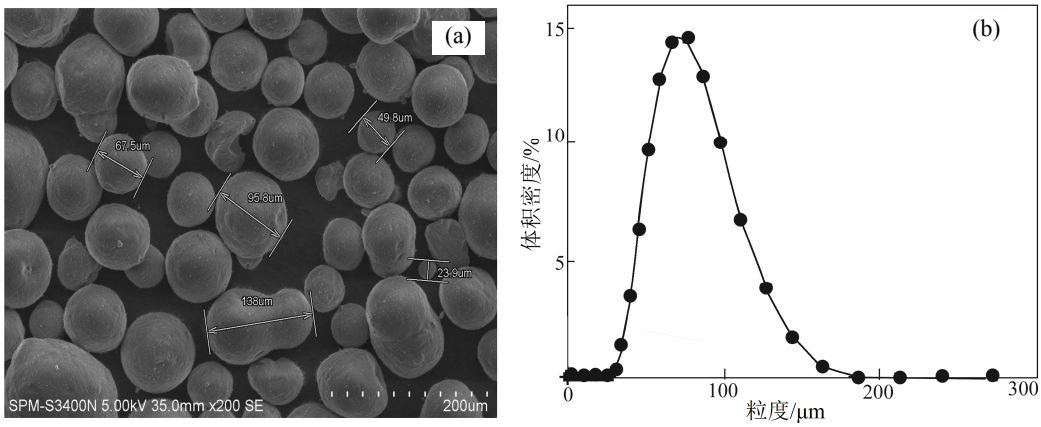


图 4　流化床载体颗粒的 SEM 图像(a)及粒度分布(b)[42]

Fig.4 SEM image (a) and distribution of particle size (b) of carrier[42]

流化床用催化剂相关专利和报道较多。Lee[45]指出，固定床与流化床的主要区别在于催化剂粒径的不同。当载体颗粒的粒径为 0.07~0.8 mm 时，催化剂适于流化床使用，当粒径为 0.15~6.35 mm 时，则适于固定床。Jenkins 等[46]选用有一定孔径和粒径分布的氧化物为载体，制备了可用于流化床使用的催化剂，制备的催化剂耐磨性能良好。Cornely 等[47]以具有一定晶型、比表面和孔结构的球形氧化铝为载体制备流化床用的钯催化剂，其中氧化铝的主要晶体结构是 δ-氧化铝、θ-氧化铝或 δ-和 θ-氧化铝的混合物的形式，并且基本上不含 α-氧化铝、γ-氧化铝或 α-氧化铝的水合物；孔基本不大于 0.06 μm，比表面积(BET)不超过 20 m^2/gm，并且其中钯金属渗透进氧化铝载体孔内的深度不超过 40~50 μm。并且指出适于流化床用的催化剂颗粒尺寸在 20~200 目。Williams 等[48]在专利中将钯负载在 Al_2O_3、碳、菱镁矿或者其他实用载体上来制备流化床催化剂，如果以 Al_2O_3 为载体，可使 Pd^{2+}以任何需要的形式激活或失活，Al_2O_3 可以是 γ-Al_2O_3 或 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 或水合材料浸渍 $Al(OH)_3$，通过加 $Al(OH)_3$ 或 NaOH 来制备载体，用水清洗后，在 60~120℃干燥。王树东等[49]采用压片或挤条成型的方法将以镧系稀土元素镧、铈、钐中一种或多种的化合物和过渡金属钛、铬、锆、镍中一种或多种化合物制备成的复合氧化物研细成的粉末成型为载体来制备流化床可用的催化剂。孟祥堃等[50]报道了一种载体的改性方式，球型载体由 SiO_2 包覆含铁物质和 Al_2O_3 组成，具有顺磁性，用该载体制备的催化剂在磁场作用下

可以非常容易地从反应产物中分离回收。这些为流化床载体的制备和改性提供了新的思路和方法。

2.2 催化剂的制备

2.2.1 负载型钯催化剂

流化床催化剂有以 Al_2O_3 或 SiO_2 为载体的负载型钯催化剂，也有无载体的钯黑催化剂或非钯催化剂。在 Al_2O_3 或 SiO_2 载体上负载钯制备催化剂，钯前驱体的选择应用、助剂的添加应用以及金属的负载量等都是催化剂制备过程中需考虑到的因素。

杜邦公司采用钯为活性金属，以 Al_2O_3 和 SiO_2 为载体制的流化床催化剂。Makar[51]介绍了一种以活性 Al_2O_3 为载体制备流化床催化剂的方法，将钯盐与碱金属碳酸盐混合，所含水量足够润湿载体的孔道，但不润湿载体的外表面。钯扩散进入载体的孔内并在孔内完全沉积，但大多数聚集在近表层。制备过程中钯盐和碱金属碳盐的加入顺序对催化剂催化性能影响不大，但以先加碳酸盐为宜。Coates[52]介绍了一种用于流化床氢化 Pd/SiO_2 催化剂的制备方法，把含有 25%~28%的 SiO_2 颗粒的浆料加到钯的水溶液和水溶液酸性盐(包括 Zn^{2+}、Th^{4+}、Hf^{4+}、Ce^{3+}、Ti^{2-}、$A1^{3+}$，优选 Zr^{2+}盐)中搅拌，搅拌过程中需加入 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值。还原剂是醛、氢或碱金属的甲酸盐，优选质量分数 37%的醛作为还原剂。Copelin[53]介绍了以低比表面无定形的 SiO_2 作载体来制备流化床催化剂的方法，在催化剂的制备过程中需加入锆、钍、铪、铈、钛或铝的氧化物、氢氧化物或碳酸盐。金属的添加量有严格要求，并与载体性质及载体粒径分布有关。添加量大易导致钯和金属在形成的基质上共沉淀而与载体分离，量少则钯的吸附效果差。此外，载体的粒径分布和浸渍液的 pH 值都会影响催化剂的制备。日本三菱瓦斯化学公司(MGC)采用流化床催化剂，将钯负载在 SiO_2 上，催化剂在 600~700℃下进行热处理，可抑制钯从载体上剥离[54]。

此外，国内也有学者报道了对流化床钯催化剂的研究。李朝恒等[55]对流化床钯催化剂进行了研究。结果表明，钯金属的厚度和分布会影催化剂的活性，随着金属层的厚度增加，催化剂的活性逐渐降低，成蛋壳型分布的催化剂活性最高；催化剂的晶粒越大，分散度越低，催化活性就越差。胡长诚等[56]介绍了一种流化床用的催化剂。该催化剂优选 Al_2O_3、合成沸石或 SiO_2 等硅酸盐或铝酸盐类为载体，活性金属优选钯。催化剂的平均粒径为 0.0001~2 mm，活性金属的含量为 0.3%~5%。

2.2.2 无载体的钯黑催化剂

Pukkinen 等[57]介绍了一种无载体的钯黑催化剂，指出制备钯黑催化剂时，添加少量(相当于钯含量的 0.01%~3.0%)的过渡金属，如铁、铬、镍、钛、锆、铝、铈、镧、镁和钴(其中以铁、铬和镍为佳)，可提高催化剂的活性和稳定性。Degussa 公司[58]采用无载体的钯黑催化剂，该催化剂性能稳定，寿命长，损失少，但是在使用过程中，由于该催化剂粒径小，无载体，活性高，在氢化器进行氢化反应后，需用专用的氢化液过滤器进行分离，对含催化剂的氢化液过滤要求很严，否则损失大，易产生事故，氢效在 12 g/L。

2.2.3 非钯催化剂

除上述以钯为主活性金属的催化剂外，也有其它非钯主活性金属催化剂的报道。贝特谢尔等[59]介绍了流化床用的催化剂，催化剂为非载体型的金属，优选贵金属；周期表中过渡族Ⅷ金属；可使用铂、铑、钯、钴、镍或钌或者其 2 种或更多种的混合物，尤其优选钌；也可使用周期表中过渡族 I 和Ⅶ族的金属，优选铜或铼；进而还可使用金属盐或氧化物如 ReS_2、$ZnCrO_4$、NiO、MoO_3、Al_2O_3、ReO_3 以及 ZnO。此外载体型非钯催化剂还可优选 Al_2O_3 和 ZrO_2 作为载体材料，活性金属优选钌、铜或铼，含量优选 0.01%~5%。

3 固定床和流化床蒽醌氢化催化剂的应用

国内生产过氧化氢的厂家 80%以上采用固定床工艺。虽技术比较成熟，但由于催化剂与床层是固定不动的，在生产规模稍大时，易出现偏流、沟流、催化剂结板等现象，会导致降解物较多、工作液损失大等一系列问题。对于目前需要的 26 万吨单套生产装置，单纯放大已无法确保生产的安全稳定。

国外 80%以上生产企业采用流化床工艺。流化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。过氧化氢产量最大的几家公司(Solvay、MGC、Degussa 等)均采用流化床工艺。Solvay 公司 2011 年投资的某工厂，单套生产装置年产过氧化氢规模达到 33 万吨(以 100%浓度计)，中国吉林赢创(德资)的年生产能力达 25 万吨(以 100%浓度计)。国内外部分厂家使用的化工原料如表 3 所列。

表 3 固定床与流化床使用的化工原料[53, 60]

Tab.3 Chemical raw materials in fixed bed and fluidized bed[53, 60]

项目	工作载体	工作溶剂*	氢化催化剂及氢化方式
原固定床技术	2-乙基蒽醌	TOP+AR	0.3%Pd/Al_2O_3(固定床)
阿科玛技术	2-乙基蒽醌	2-MCHA+AR	1.0%Pd/浮石(粉状)
MGC	戊基蒽醌	DIBC+偏三甲苯	2.0%Pd/Al_2O_3(粉状)
新型固定床技术(上海宸鹏)	2-乙基蒽醌	TOP+2-MCHA+AR	0.3%Pd/Al_2O_3(固定床)
新型固定床技术(TBU 溶剂)	2-乙基蒽醌	TOP+TBU+AR	0.3%Pd/Al_2O_3(固定床)
Solvay	戊基蒽醌	TBU+AR	1.0%Pd/Al_2O_3(粉状)
赢创	戊基蒽醌	DIBC+AR	1.0%Pd/Al_2O_3(粉状)
韩松	戊基蒽醌	DIBC+AR	2.0%Pd/Al_2O_3(粉状)
FMC	2-乙基蒽醌	TOP+TBU+AR	0.3%Pd/Al_2O_3(固定床)
Degussa	2-乙基蒽醌	TOP+AR	Pd 黑(粉状)

注：TOP：磷酸三辛脂；AR：重芳烃；2-MCHA：2-甲基环己基醋酸酯；DIBC：二异丁基甲醇；TBU：四丁基脲。

国外主流流化床工艺加氢效率最高可达到 18 g/L 以上，而国内主要采用的固定床工艺却只有 6~7 g/L，差距比较大。我国过氧化氢生产厂家的规模都不是很大，随着国内需求的增加，采用流化床氢化工艺取代固定床工艺来增加单套装置产能将是未来双氧水发展的方向之一。

4　结语

蒽醌加氢法是目前国内外生产过氧化氢的主要方法，使用的加氢催化剂主要是钯载体催化剂。国内企业主要采用固定床工艺，相关研究集中在载体的改进和催化剂制备方法的优化，而助剂的添加应用在两者都有体现。

国外企业主要采用流化床工艺，该工艺具有具有氢化度更高、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。相关研究主要集中在负载型钯催化剂载体的选择与改性，活性金属在载体上的浸渍深度、分散分布情况，助剂的添加应用等方面。也有学者对非负载型的钯黑催化剂和非钯催化剂进行了研究。

我国过氧化氢生产厂家的规模都不是很大，随着过氧化氢的需求量增大，采用流化床工艺取代固定床工艺来增加产能是未来发展的方向之一。通过加大研究力度，开发新型的、性能好的、具有自主知识产权的流化床催化剂具有巨大的前景。

但是在未来一段时间内要将固定床工艺设备升级为流化床还比较困难。因此，仍应加强固定床催化剂的研究，如助剂的添加应用、寻求活性金属来替换金属钯等。

参考文献：

[1] 管永川. 蒽醌法加氢反应钯基催化剂的研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
GUAN Y C. Study on Pd-based catalyst over anthraquinone hydrogenation reaction[D]. Tianjing: Tianjin University, 2013.

[2] 游贤德. 蒽醌法生产过氧化氢技术[J]. 化肥工业, 1996, 23(2): 54-55.
YOU X D. Production of hydrogen peroxide by anthraquinone process[J]. Chemical fertilizer industry, 1996, 23(2): 54-55.

[3] 王胜年, 王树东. 蒽醌法双氧水生产氢化催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2000, 3(2): 11-14.
WANG S N, WANG S D. Research on catalyst for preparation of hydrogen peroxide through alkylanthroquinone route[J]. Industrial catalysis, 2000, 3(2): 11-14.

[4] 郑淑君. 过氧化氢生产技术的最新研究进展[C]//中国无机盐工业协会过氧化物分会 2014 年行业年会. 西安: 中国无机盐工业协会, 2014: 56-68.
ZHENG S J. The latest research progress of hydrogen peroxide production technology[C]// Peroxide branch of China inorganic salt association 2014 annual symposium. Xi'an: China inorganic salt association, 2014: 56-68.

[5] 陈冠群, 周涛, 曾平, 等. 蒽醌法生产双氧水的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(6): 550-555.
CHEN G Q, ZHOU T, ZENG P, et al. Progress in production of hydrogen peroxide through anthroquinone[J]. Chemical industry and engineering, 2006, 23(6): 550-555.

[6] BIAN S W, ZHANG Y L, LI H L, et al. γ-Alumina with hierarchically ordered mesopore/macropore from dual

templates[J]. Microporous and mesoporous materials, 2010, 131(1): 289-293.

[7] LEANDRO M, MARINALVA A, ALVES R, et al. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual softtemplate method[J]. Microporous and mesoporous materials, 2010, 132(1/2): 268-275.

[8] MITSCHE R T. Manufacture of spheroidal alumina particles: US3943070 [P]. 1976-03-09.

[9] 李凯荣, 谭克勤, 石劳, 等. 一种低表观密度大孔球形氧化铝的制备[J]. 无机盐工业, 2003, 35(1): 16-18.
LI K R, TAN K Q, SHI L, et al. Preparation of spherical aluminum oxide with low apparent density and large pore[J]. Inorganic chemicals industry, 2003, 35(1): 16-18.

[10] 赵振兴, 夏春谷, 薛群基, 等. 球型 SiO_2-Al_2O_3 的制备、结构、性能[J]. 物理化学学报, 2007, 23(4): 549-553.
ZHAO Z X, XIA C G, XUE Q J, et al. Preparation, structure and properties of spherical SiO_2-Al_2O_3 composites[J]. Acta physico-chimica sinica, 2007, 23(4): 549-553.

[11] FENG J T, WANG H Y, EVANS D G, et al. Catalytic hydrogenation of ethylanthraquinone over highly dispersed eggshell Pd/SiO_2-Al_2O_3 spherical catalysts[J]. Applied catalysis A: General, 2010, 382(2): 240-245.

[12] 刘鹏程, 林彦军, 徐向宇, 等. 球形 TiO_2-Al_2O_3 的制备、结构和理化性能研究[J]. 无机化学学报, 2007, 23(10): 1689-1694.
LIU P C, LIN Y J, XU X Y, et al. Preparation, structure and physical-chemical properties of spherical TiO_2-Al_2O_3 composites[J].Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(10): 1689-1694.

[13] GAO C, LIN Y L, LI Y, et al. Preparation and characterization of spherical mesoporous CeO_2-Al_2O_3 composites with high thermal stability[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(14): 6544-6549.

[14] 李扬, 冯俊婷, 冯拥军, 等. 模板-聚合法 Pd/Al_2O_3 催化剂制备及其蒽醌加氢性能研究[J]. 无机化学学报, 2013, 29(1): 57-62.
LI Y, FENG J T, FENG Y J, et al. Preparation and ethylanthraquinone hydrogenation performance of Pd/Al_2O_3 catalyst via template-polymerization method[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2013, 29(1): 57-62.

[15] TANG P G, CHAI Y Y, FENG J T, et al. Highly dispersed Pd catalyst for anthraquinone hydrogenation supported on alumina derived from a pseudoboehmite precursor[J]. Applied catalysis A: General, 2014, 469(3): 312-319.

[16] FENG J T, WANG H Y, EVANS D G, et al. Catalytic hydrogenation of ethylanthraquinone over highly dispersed eggshell Pd/SiO_2-Al_2O_3 spherical catalysts[J]. Applied catalysis A: General, 2010, 382(2): 240-245.

[17] WANG F, XU X, SUN K. Hydrogenation of 2-ethylan thraquinone over Pd/ZrO_2-γ-Al_2O_3 catalyst[J]. Reaction kinetics and catalysis letters, 2008, 93(1): 135-140.

[18] YOU M. A novel palladium hydrogenation catalyst for hydrogen peroxide manufacture[J]. Preprints-American chemical society, division of petroleum chemistry, 1994, 39(3): 476-478.

[19] 余建强. 蒽醌法加氢的掺杂型钯/氧化铝钛催化剂及其制备方法: CN102658134A[P]. 2012-09-12.
YU J Q. Doping-type Pd/aluminum oxide titanium catalyst hydrogenated through anthraquinone process and preparation method there of: CN102658134A[P]. 2012-09-12.

[20] 李梦晨, 姚志龙, 李季伟, 等. 蒽醌加氢钯催化剂载体改性研究[J]. 工业催化, 2014, 22(8): 614-617.
LI M C, YAO Z L, LI J W, et al. Researches on support modification of palladium catalyst for anthraquinone hydrogenation[J]. Industrial catalysis, 2014, 22(8): 614-617.

[21] 傅骐, 张瑜平. 具有抗碱性能的生产过氧化氢用钯催化剂的制备方法及产品: CN101406837A[P]. 2009-04-15.
FU Q, ZHANG Y P. Method for preparing palladium catalyst with alkali resistance for production of hydrogen peroxide and product: CN101406837A[P]. 2009-04-15.

[22] 陈西波, 孟祥堃, 慕旭宏, 等. 磁稳定床反应器用于 2-乙基蒽醌加氢生产过氧化氢研究[J]. 化工进展, 2005, 24(2): 208-211.
CHEN X B, MENG X K, MU X H, et al. Application of magnetically stabilized bed reactor on the production of H_2O_2 using hydrogenation of alkylanthraquinone[J]. Chemical industry and engineering progress, 2005, 24(2): 208-211.

[23] 蔡卫权, 卓俊琳, 方继敏. 一种高选择性钯催化剂的制备方法: CN105536780A[P]. 2016-05-04.
CAI W Q, ZHUO J L, FANG J M. Preparation method of high-selectivity palladium catalyst: CN105536780A[P]. 2016-05-04.

[24] DRELINKIEWICZ A, KANGAS R, LAITINEN R, et al. Hydrogenation of 2-ethylanthraquinone on alumina-supported palladium catalysts[J]. Applied catalysis A: General, 2004, 263(1): 71-82.

[25] DRELINKIEWICZ A, PUKKINEN A, KANGAS R, et al. Hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over Pd/SiO_2 and Pd/Al_2O_3 in the fixed-bed reactor: The effect of the type of support[J]. Catalysis letters, 2004, 94 (3/4): 157-170.

[26] KOSYDAR R, DRELINKIEWICZ A, LALIK E, et al. The role of alkali modifiers (Li, Na, K, Cs) in activity of 2%Pd/Al_2O_3 catalysts for 2-ethyl-9,10-anthraquione hydrogenation[J]. Applied catalysis A: General, 2011, 402(1/2): 121-131.

[27] 王忠平, 傅骐. 蒽醌法生产过氧化氢工作液体系和催化剂的改进[J]. 工业催化, 2004, 12(8): 24-29.
WANG Z P, FU Q. Improvement of the catalyst and the working solution for manufacture of H_2O_2 by anthraquinones route[J]. Industrial catalysis, 2004,12(8): 24-29.

[28] 史文涛, 马国栋, 耿玉侠, 等.一种蛋壳型蒽醌加氢固定床催化剂的制备方法: 103706356A[P]. 2014-04-09.
SHI W T, MA G D, GENG Y X, et al. Preparation method of eggshell type anthraquinone hydrogenation fixed bed catalyst: 103706356A[P]. 2014-04-09.

[29] YAO H, SHEN C, WANG Y, et al. Catalytic hydrogenation of 2-ethylanthraquinone using an in situ synthesized Pd catalyst[J]. RSC advances, 2016, 6(28): 23942-23948.

[30] 杨永辉, 林彦君, 冯俊婷, 等. 超声浸渍法制备 Pd/Al_2O_3 催化剂及其催化蒽醌加氢性能[J]. 催化学报, 2006, 27(4): 304-308.
YANG Y H, LIN Y J, FENG J T, et al. Preparation of supported Pd/Al_2O_3 catalysts by ultrasonic impregnation and their catalytic performance for anthraquinone hydrogenation[J]. Chinese journal of catalysis, 2006, 27(4): 304-308.

[31] 乔文龙, 冯子洋, 李亚丰, 等. 化学还原法制备胶体 Pd/γ-Al_2O_3 催化剂及其催化性能[J]. 石油化工, 2009, 38(3): 244-248.
QIAO W L, FENG Z Y, LI Y F, et al. Preparation of colloidal Pd/γ-Al_2O_3 catalyst by chemical reduction and its catalytic properties for furfural decarbonylation[J]. Petrochemical technology, 2009, 38(3): 244-248.

[32] WILLIAM W, YU, LIU H F. Singular modification effects of metal cations and metal complex ions onthe catalytic properties of metal colloidal nanocatalysts[J]. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2006, 37(47): 120-141.

[33] 雷志刚, 郭燕燕, 代成娜, 等. 一种蒽醌法制备双氧水氢化过程的整体式催化剂及其制备方法: CN 105536778A[P]. 2015-12-11.
LEI Z G, GUO Y Y, DAI C N, et al. Monolithic catalyst for hydrogenation process of anthraquinone-process preparation of hydrogen peroxide and preparation method there of: CN105536778A[P]. 2015-12-11.

[34] 丁彤, 秦永宁, 马智. 过渡金属对 Pd/γ-Al_2O_3 催化剂活性的影响[J]. 催化学报, 2002, 23(3): 227-230.
DING T, QIN Y N, MA Z. Effect of transition metal on the activity of γ-Al_2O_3-supported Pd catalyst[J]. Chinese journal of catalysis, 2002, 23(3): 227-230.

[35] 杨克俭, 马国栋, 史文涛, 等. 一种蒽醌法固定床加氢催化剂及其制备方法: CN103071487[P]. 2013-05-01.
YANG K J, MA G D, SHI W T, et al. Hydrogenation catalyst for anthraquinone process fixed bed and preparation method of hydrogenation catalyst: CN 103071487[P]. 2013-05-01.

[36] 闫早学, 谢吉, 李体海, 等. 一种碳化物促进的贵金属蒽醌加氢催化剂制备方法: CN103623820A[P]. 2014-03-12.
RUI Z X, XIE J, LI T H, et al. Preparation method of precious metal anthraquinone hydrogenation catalyst promoted by carbide: CN103623820A[P]. 2014-03-12.

[37] 申卫卫, 宋金文, 夏志, 等. 一种担载型金属钯催化剂及其制备方法: CN103691437A[P]. 2014-04-02.
SHEN W W, SONG J W, XIA Z, et al. Supported palladium catalyst and preparation method there of: CN103691437A[P]. 2014-04-02.

[38] 蔡卫权, 孟熙. 一种用于制备 H_2O_2 的氢化催化剂的制备方法: CN105688901A[P]. 2016-06-22.
CAI W Q, MENG X. Preparation method of hydrogenation catalyst for preparing H_2O_2: CN105688901A[P]. 2016-06-22.

[39] 张越, 马智, 丁彤, 等. 不同还原剂对 Pd/γ-Al_2O_3 催化剂活性的影响[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(5): 325-327.
ZHANG Y, MA Z, DING T, et al. Effect of different reductive on Pd/γ-Al_2O_3 catalyst[J]. Chemical industry and engineering, 2004, 21(5): 325-327.

[40] 王寰, 李伟, 张明慧, 等. KBH_4 还原法制备超细 Pd/γ-Al_2O_3 催化剂及其在蒽醌加氢反应中的应用[J]. 催化学报, 2005, 26(10): 855-858.
WANG H, LI W, ZHANG M H, et al. Preparation of ultrafine Pd/γ-Al_2O_3 catalyst by KBH_4 reduction and its application to anthraquinone hydrogenation[J]. Chinese journal of catalysis, 2005, 26(10): 855-858.

[41] 尹振. Pd 基双金属纳米催化剂及其甲醇氧化催化性能研究[C]//第 29 届学术年会摘要集-第 28 分会. 北京: 中

国化学会, 2014.
YIN Z. Supported bimetallic Pd-based nanocatalysts for the methanol oxidation[C]. The 29th annual conference of the - 28th session, Beijing: Chinese chemical society, 2014.

[42] 张孟旭, 戴云生, 安霓虹, 等. 双氧水蒽醌加氢流化床 Pd/Al_2O_3 催化剂载体性质与催化性能关系的研究[J]. 工业催化, 2016, 24(10): 5-9.
ZHANG M X, DAI Y S, AN N H, et al. Effects of carrier properties on the catalytic performance of Pd/Al_2O_3 catalyst for anthraquinone hydrogenation to hydrogen peroxide in the fluid-bed[J]. Industrial catalysis, 2016, 24(10): 5-9.

[43] QI Y, CHEN M, LIANG S, et al. Micro-patterns of $Au@SiO_2$ core-shell nanoparticles formed by electrostatic interactions[J]. Applied surface science, 2008, 254(6): 1684-1690.

[44] 王伟健, 潘智勇, 李文林, 等. 蒽醌法流化床与固定床的发展趋势[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1766-1773.
WANG W J, PAN Z Y, LI W L, et al. Recent advances in development of the fluidized bed and fixed bed in the anthraquinone route[J]. Chemical industry and engineering progress, 2016, 35(6): 1766-1773.

[45] LEE N D. Production of hydrogen peroxide by anthraquinone process: US3615207 A[P]. 1971-10-26.

[46] JENKINS C L, KIRBY F B, KOCH T A. Anthraquinone process: US5772977[P]. 1998-06-30.

[47] CORNELY K W, KEITH C D, LEE N D. Novel anthraquinone hydrogenation catalyst: US3635841[P]. 1972-01-18

[48] WILLIAMS J A, LEFEUVER C W. Improvements in or relating to hydrogenation: GB718307[P]. 1952-11-10.

[49] 王树东, 张建国, 李德伏, 等. 一种用于双氧水生产的催化剂及其制备方法: CN101433843[P]. 2009-05-20.
WANG S D, ZHANG J G, LI D F, et al. Catalyst for producing hydrogen peroxide and preparation method thereof: CN101433843[P]. 2009-05-20.

[50] 孟祥堃, 陈西波, 慕旭宏, 等.一种烷基蒽醌加氢的方法: CN1261347C[P]. 2006-06-28.
MENG X K, CHEN X B, MU X H, et al. Method for hydrogenizing alkyl anthraquinone: CN1261347C[P]. 2006-06-28.

[51] MAKAR K M. Catalyst for hydrogenating anthraquinones: US4061598[P]. 1977-12-06.

[52] COATES J S. Catalyst for anthraquinone hydrogen peroxide process: US4521531[P]. 1985-06-04.

[53] COPELIN H B. Pd/SiO_2 hydrogenation catalyst, the process of preparing the catalyst and its use for producing hydrogen peroxide: EP0878235[P]. 2006-11-02.

[54] 郑淑君. 蒽醌法移动流化床生产过氧化氢的催化剂[C]//中国无机盐工业协会过氧化物分会 2013 年行业年会. 江西 九江: 中国无机盐工业协会, 2013: 39-45.
ZHENG S J. Catalyst for production of hydrogen peroxide by anthraquinone process in fluidized bed[C]//Peroxide branch of China inorganic salt association 2013 annual symposium. Jiujiang Jiangxi: China inorganic salt association, 2013: 39-45.

[55] 李朝恒, 徐贤伦. 悬浮床蒽醌法加氢生产双氧水用钯催化剂的研究[C]//第九届全国催化学术会议论文集. 北京: 中国化学会, 1998.
LI Z H, XU X L. Preparation of palladium catalyst for production of hydrogen peroxide in suspended bed and its catalytic performance[C]//The 9th national conference on catalysis. Beijing: Chinese chemical society, 1998.

[56] 胡长诚, 苏广文, 陈群来, 等. 一种蒽醌法生产过氧化氢流化床氢化工艺: CN1817838[P]. 2006-08-16.
HU C C, SU G W, CHEN Q L, et al. Hydrogenation process of hydrogen peroxide fluidized bed by anthraquinone: CN1817838 [P]. 2006-08-16.

[57] PUKKINEN A, HEIKKINEN L. Hydrogenation catalyst for use in a hydrogen peroxide process and method for the preparation thereof: US5435985[P]. 1995-07-25.

[58] 胡长诚. 国外过氧化氢生产装置和生产工艺现状[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(3): 1-4.
HU C C. Overseas status of hydrogen peroxide production equipment and process[J]. Chemical propellants & polymeric materials, 2004, 2(3): 1-4.

[59] 贝特谢尔 A, 亨克尔曼 J, 布雷克尔 F J, 等. 蒽醌化合物在特殊反应器中悬浮氢化制备过氧化氢的方法: CN1298369[P]. 2001-06-06.
BOETTCHER A, HENKELMANN J, BROECKER F J, et al. Method for suspension hydrogenation of an anthraquinone compound in a special reactor in order to produce hydrogen peroxide: CN1298369[P]. 2001-06-06.

[60] 傅骐, 李志辉. 工业级过氧化氢生产工艺与品质关系探讨[C]//中国无机盐协会过氧化物分会 2016 年会论文集. 长沙: 中国无机盐工业协会, 2016.
FU Q, LI Z H. Discussion on the relationship between quality and production process of industrial hydrogen peroxide[C]. Peroxide branch of China inorganic salt association 2016 annual symposium. Changsha: China inorganic salt association, 2016.