

## 自制六通道反应器用于评价蒽醌加氢 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂

魏建伟, 王剑辉, 唐 春, 张孟旭, 谢继阳, 戴云生\*

(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:** 自制了六通道固定床反应器, 以蒽醌加氢为测试反应研究了该反应器的实用性。测试结果表明, 该反应器各平行反应通道的相对误差小于 3%。利用该反应器进行了蒽醌加氢 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂研究, 考察了浸渍浓度、焙烧温度对催化剂加氢性能的影响, 得到 Pd 粒子最佳浸渍浓度为 1.2 g/L, 适宜焙烧温度为 450℃, 催化剂氢效 8.29 g/L, 选择性 97.2%。

**关键词:** 催化化学; 高通量; 高通量催化反应器; 钯催化剂; 过氧化氢

**中图分类号:** TQ426.96, O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0127-03

### Design of a Six-channel Fixed-bed Reactor and Its Application in Anthraquinone Hydrogenation Reaction

WEI Jianwei, WANG Jianhui, TANG Chun, ZHANG Mengxu, XIE Jiyang, DAI Yunsheng\*

(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:** A six-channel fixed-bed high-throughput reactor was designed and the hydrogenation of anthraquinone was used as the test reaction to verify the feasibility. The results showed that the relative error of each parallel channel was less than 3%. And Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for anthraquinone hydrogenation was studied in this reaction system. Different Pd concentrations and calcinations temperature were investigated, under optimal Pd concentration 1.2 g/L and temperature 450℃, the catalyst hydrogen efficiency and selectivity were 8.29 g/L and 97.2%, respectively.

**Key words:** catalytic chemistry; high-throughput; high-throughput catalysis reactor; palladium catalyst; hydrogen peroxide

近年来, 随着科技发展, “材料基因组技术”成为材料科学研究的热点, 其中高通量实验技术<sup>[1]</sup>是其最重要的三大要素之一。该技术可以在短时间内完成大量样品的制备和性能评价, 大大缩短新材料的研发周期。高通量筛选反应器是高通量实验技术的重要组成部分, 为了提高筛选效率, 近年来开发了多种催化剂库高通量筛选反应器技术。常用的有多通道平行固定床反应器、用于液相催化的多孔间歇反应器、微通道反应器、硅玻璃制成的芯片反应器和开放式反应器等<sup>[2-4]</sup>。用于催化剂活性及选择性

的反应器, 其设计必须考虑以下因素: 1) 反应物与催化剂充分接触; 2) 在催化剂内部和外部不存在传质和传热限制; 3) 在绝热条件下, 一定的时间分布内, 能很好描述反应器的特征<sup>[5]</sup>。

高通量催化剂反应器与传统催化反应器不同, 它有许多平行的反应通道, 能够同时快速评价出多种催化剂的催化性能, 在催化剂的研发中具有重要意义。作为催化剂筛选和配方研究的重要平台, 高通量实验装置已经成为国内外石油、化工、医药和材料领域著名公司的标准研发配置。2011年, 中国

收稿日期: 2019-07-11

基金项目: 重大科技专项—云南稀金属材料基因工程(一期)(2018ZE017)

第一作者: 魏建伟, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属催化剂开发与应用。E-mail: weijw@ipm.com.cn

\*通讯作者: 戴云生, 男, 研究员, 研究方向: 贵金属催化剂开发与应用。E-mail: daiysh@ipm.com.cn

石化石油化工科学研究院从荷兰引进 Florence 高通量加氢反应评价装置,一次可以评价 16 个加氢催化剂,为数国内首次引进高通量加氢反应实验装置,大大提升了催化剂技术研发效率。但目前市面上高通量加氢评价装置价格昂贵。

本文设计了一套实验室自用的六通道固定床反应器,将其用于低温低压条件下蒽醌催化加氢反应用 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的性能评价。

## 1 实验

### 1.1 催化剂制备

将 PdCl<sub>2</sub>(按 0.3% 的载钯量)和柠檬酸钠溶于一定量去离子水中,分别配制钯浓度为 0.3、0.6、0.9、1.2、1.5 和 2.7 g/L 的溶液,将齿球形氧化铝加入浸渍液中,常温吸附 1 h 后静置 12 h。得到的样品用过量去离子水洗涤 5 遍,120℃ 干燥 4 h,450℃ 焙烧 4 h 后,在 150℃ 条件下通氢还原 2 h 得到负载型 Pd 催化剂,对应催化剂编号分别为 A、B、C、D、E 和 F。

### 1.2 催化剂评价

将催化剂装入到底部可以导入高纯氢气并带有物料循环侧管的夹套玻璃固定床反应器<sup>[6]</sup>,加入 50 mL 2-乙基蒽醌含量为 100 g/L 的工作液(工作液中溶解 2-乙基蒽醌的溶剂为磷酸三辛酯 TOP 与重芳烃 AR 体积比 1:3 的混合物),然后在 55℃ 条件下通氢气氢化 30 min。反应结束后,取 20 mL 去离子水和 2 mL 稀磷酸(2 mol/L)于分液漏斗中,然后加入 5 mL 氢化液,常温下通入氧气至氢化液颜色变为亮黄色为止,用去离子水萃取 3 次,再往水相中加入 20 mL 20% 的硫酸溶液,最后用高锰酸钾标准溶液滴定确定加氢效率,其数值按下列简化公式计算:

$$\beta(\text{H}_2) = 1/2 M_{\text{H}_2\text{O}_2} \times c_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \quad (1)$$

式中,加氢效率  $\beta(\text{H}_2)$  定义为单位氢化液中生成过氧化氢的质量(g/L),  $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$  为过氧化氢的摩尔质量(g/mol),  $c_{\text{KMnO}_4}$  为高锰酸钾标准溶液的浓度(mol/L),  $V_{\text{KMnO}_4}$  为滴定时消耗的高锰酸钾标准溶液的体积(mL)。

利用 Agilent 1200 液相色谱分析反应前后有效蒽醌(蒽醌(EAQ)+四氢蒽醌(H<sub>4</sub>EAQ))浓度的变化,计算催化剂加氢性能的选择性,计算公式为:

$$S = (n_{\text{EAQ}} + n_{\text{H}_4\text{EAQ}}) / n_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $S$  为催化剂选择性%,  $n_0$  和  $n$  分别为工作液加氢前后有效蒽醌的浓度(g/L)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应器的组成

图 1 为设计的高通量蒽醌加氢催化剂评价装置,由气体分流器<sup>[7]</sup>、恒温循环水浴和多通道反应器等部分组成。恒温循环水浴控制反应温度 55℃,氢气从钢瓶中释放出来,经过减压阀减压,通过质量流量控制器调节流量后进入气体分流器,气体被均匀分成 6 路后分别进入各反应通道中。

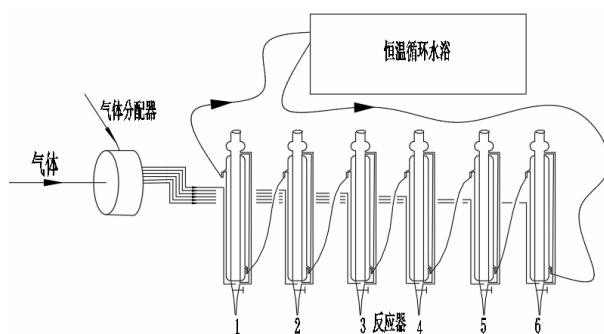


图 1 六通道反应器示意图

Fig.1 Schematic diagram of six-channel reactor

### 2.2 反应器的测试

表 1 为催化剂 D 在整套反应装置和单管反应器对比评价的结果。表 1 数据显示,各通道的催化剂氢化效率介于 8.15~8.50 g/L,相对误差小于 3%,都能获得 97% 以上的选择性。这一结果表明,这套六通道的蒽醌加氢评价装置各通道的平行性较好,可以用来筛选蒽醌加氢钯催化剂。

表 1 催化剂 D 在各通道中的氢化效率和选择性

Tab.1 The hydrogenation efficiency and selectivity of catalyst

D in different reaction channels		
反应通道	氢化效率/(g/L)	选择性/%
1	8.29	97.2
2	8.15	98.6
3	8.29	96.9
4	8.22	98.1
5	8.40	95.4
6	8.18	97.8
单管	8.29	97.5

## 2.3 反应器的应用

### 2.3.1 浸渍浓度对催化剂活性的影响

浸渍浓度会影响活性组分在蒽醌加氢钯催化剂载体表面的分布, 对催化剂催化性能有重要影响, 表 2 为不同浸渍浓度制备的催化剂在该装置上的评价结果。

表 2 不同浸渍浓度制备催化剂的氢化性能

Tab.2 The hydrogenation efficiency of catalysts prepared by different Pd impregnation concentrations

催化剂	钯溶液浓度/(g/L)	反应通道	氢化效率/(g/L)	选择性/%
A	0.30	1	7.65	98.2
B	0.60	2	7.79	96.7
C	0.90	3	8.10	98.5
D	1.20	4	8.29	97.2
E	1.50	5	8.04	93.7
F*	2.70	6	7.93	89.2

\*注: 催化剂 F 为等体积浸渍制备。

由表 2 可知, 随着钯浸渍浓度由 0.30 g/L 提高至 1.20 g/L 时, 催化剂氢效从 7.65 g/L 提高至 8.29 g/L, 继续提高钯浸渍浓度, 催化剂活性和选择性呈下降趋势; 当采用等体积浸渍即钯浓度为 2.7 g/L 时, 催化剂氢效降低至 7.93 g/L, 选择性也降低至 89.2%。可能是当钯粒子浓度过低时, 溶液中的钯粒子不能被载体完全吸附, 催化剂活性组分负载量相对较低, 从而表现较低的氢化效率; 当钯粒子浓度过高时, 活性组分在载体孔内分布不均匀且发生团聚, 导致催化剂氢化效率和选择性都出现下降。因此, 钯最适宜浸渍浓度为 1.2 g/L。

### 2.3.2 焙烧温度对催化剂活性的影响

催化剂焙烧过程中, 活性金属组分会发生分散、旧相的消失或减少以及新相的产生或增加, 均对催化剂的催化性能有重要影响。实验选定催化剂 D 的焙烧温度分别为 350、400、450、500、550 和 600℃。表 3 为不同焙烧温度下, 催化剂 D 的评价结果。由表 3 可以看到, 随着焙烧温度由 350℃ 升高到 500℃, 催化剂氢效从 7.25 g/L 增加到 8.50 g/L, 继续提高焙烧温度, 催化剂氢效和选择性都呈下降趋势。

这可能是由于在高温焙烧过程中, 活性金属钯组分颗粒在载体表面发生了再分散, 从而提升了催化剂表面的钯分散度, 有利于蒽醌加氢反应的进行, 从而表现出氢效升高; 当焙烧温度高于 500℃ 后, 催化剂表面的钯粒子又发生团聚, 导致氢效和选择

表 3 不同焙烧温度制备的催化剂 D 的氢化性能

Tab.3 The hydrogenation efficiency of catalysts D with different calcinations temperature

焙烧温度/℃	反应通道	氢化效率/(g/L)	选择性/%
350	1	7.25	98.9
400	2	7.82	93.6
450	3	8.29	97.2
500	4	8.50	92.1
550	5	8.30	95.4
600	6	8.16	90.2

性都下降。综合考虑氢效选择性和能耗, 选择催化剂 D 焙烧温度为 450℃ 较为合适。

## 3 结论

自制了一套适用于蒽醌加氢催化剂评价的六通道评价装置, 各通道的平行性较好, 可以同时评价 6 个催化剂。利用该装置考察了钯溶液浓度、焙烧温度对催化剂加氢活性的影响, 当钯溶液浓度为 1.2 g/L, 焙烧温度为 450℃ 时, 催化剂氢化效率最高为 8.29 g/L, 选择性 97.2%。

## 参考文献:

- [1] 王海舟, 汪洪, 丁洪, 等. 材料的高通量制备与表征技术[J]. 科技导报, 2015, 33(10): 31-49.
- [2] PEREZ R J, BERGER R J, MUL G, et al. The six-flow reactor technology[J]. Catalysis today, 2000, 60(1/2): 93-109.
- [3] THOMSON S, HOFFMANN C, RUTHE S, et al. The development of a high throughput reactor for the catalytic screening of three phase reactions[J]. Appl Catal A: General, 2001, 220(1/2): 253-264.
- [4] PETER C, HONICKE D, ZECH T. Miniaturization of screening devices for the combinatorial development of heterogeneous catalysts[J]. Catalysis today, 2001, 67(4): 319-339.
- [5] 任军, 冯杰, 孙冬梅, 等. 组合化学在多相催化领域中的应用[J]. 工业催化, 2002, 10(6): 1-7.
- [6] 杨永辉, 林彦军, 冯俊婷, 等. 超声浸渍法制备 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂及其催化蒽醌加氢性能[J]. 催化学报, 2006, 27(4): 304-308.
- [7] YI J P, FAN Z G, ZHOU X P, et al. High-throughput parallel reactor system for propylene oxidation catalyst investigation[J]. J Comb Chem, 2007(9): 1053-1059.