

复合氧化物载体、负载型催化剂和氢化丁腈橡胶及其制备方法和应用

技术领域

5 本发明涉及一种复合氧化物载体及其制备方法、负载型催化剂及其制备方法和氢化丁腈橡胶及其制备方法和应用。

背景技术

10 丁腈橡胶（NBR），是由丙烯腈与丁二烯单体聚合而成的共聚物，其耐油性极好，耐磨性较高，耐热性较好，粘接力强。其缺点是耐低温性差、耐臭性差，绝缘性能低，弹性较低。广泛用于制备各种耐油橡胶制品，在汽车、航空、石油等领域。

15 氢化丁腈橡胶（HNBR）是通过对丁腈橡胶（NBR）烃链上的不饱和烯烃链段进行催化选择加氢而制得的产物。氢化丁腈橡胶具有良好的耐油性能，耐热性能，耐化学腐蚀性能，耐臭性能，高撕裂性能和耐磨性能等优异的特点。

20 现阶段工业化生产的 HNBR 主要方法是溶液加氢法，而溶液加氢法主要包含均相加氢法和非均相加氢法。均相加氢法是指催化剂活性组分以分子形式分散在聚合物溶液中，在一定反应条件下对聚合物进行催化加氢反应。均相加氢反应的反应物与催化剂混合均匀，反应条件易于控制，产出产物性能稳定。但是，均相溶液加氢法存在的一个共同缺点是催化剂与产品分离困难，虽然目前已开发了多种技术，如采用离子交换树脂对贵金属进行离子交换，利用氯化亚锡与铈催化剂的络合作用进行水相萃取回收贵金属铈，采用温度控制的相转移催化剂等，但
25 这些方法均难以完全脱除聚合物中残存的贵金属催化剂或可能产生凝胶影响产品质量，而且大规模工业化的成本极高。贵金属在加氢产物中的残留，一方面会造成生产成本增加和贵金属资源的浪费；另一方面会导致 HNBR 老化速率加快，影响聚合物的机械加工性能。

30 与均相加氢催化体系相比，非均相催化反应体系采用负载型贵金属催化剂，能够很好地解决催化剂与加氢产品分离的难题，不仅使得贵金属催化剂的重复利用成为可能，而且有效地避免了贵金属在聚合物中的残留，而目前负载型催化剂的制备还是依赖传统的浸渍法，因而导致活性组分颗粒尺寸较大，明显降低了活

性中心数目，而且由于活性组分与载体间相互作用较弱，在强烈搅拌反应后容易造成贵金属从载体表面的脱离和流失，降低了催化剂的可利用度也影响了加氢产物的性能。瑞翁公司使用 SiO_2 为载体负载 Pd 金属进行丁腈橡胶的加氢制备，一次加氢度在 95% 以上，但是该催化剂的多次使用的效果差，例如第 2 次使用开始
5 活性下降，第 3-4 次使用活性下降明显，加氢程度明显下降。

使用均相催化加氢办法，加氢程度高，但是催化剂分离困难，成本日益增大，使用非均相催化剂加氢办法饱和高分子聚合物，加氢程度不够高，并且在反应釜搅拌过程中存在活性组分流失的现象或者催化剂的多次使用的效果差，加氢程度明显下降，因此需要开发一种催化剂和相关使用方法，既要保证高的加氢程度，
10 和催化剂的容易分离回收，也要保证非均相催化剂的多次使用。

以上催化剂目前均采用贵金属如铑、钯、钌、钼、铂、铱作为活性组分，现有技术尚未公开使用非贵金属作为活性组分的兼具高活性、高选择性和高稳定性的负载型非均相丁腈橡胶负载型催化剂。

15 发明内容

针对现有技术存在的上述问题，本发明提供一种新型的复合氧化物载体，该复合氧化物载体的表面特性为红外光谱在 $610\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ 处存在三个特征峰，在 $2840\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ 处存在三个特征峰，其可以显著地提高催化剂表面的活性组分的分散，控制活性组分原子簇不大于 5 nm，从而显著的提高催化剂的加氢活性。而且本发明的新型的多功能化负载型非贵金属负载型催化剂，以 SiO_2 微球为载体，非贵金属为主要活性组分，颗粒尺寸较小。采用与均相催化剂相协同配合的方法，保证了在较低的温度和压力下将高分子聚合物材料加氢饱和，制得的氢化高分子聚合物（例如氢化丁腈橡胶）产品具有较高的加氢程度。而且本发明的负载型催化剂能够多次重复使用，催化剂组合物容易分离回收。更有意义的是，使用了非
20 贵金属为活性组分制备负载型催化剂，回避了贵金属活性组分流失的问题，进一步提高了催化剂的可回收性，显著的降低了催化剂的成本，从而降低了氢化高分子聚合物（例如氢化丁腈橡胶）的生产成本。

本发明第一方面提供了一种复合氧化物载体，其特征在于，包括： SiO_2 和 IVB 族金属氧化物，其中所述 IVB 族金属氧化物为 TiO_2 和/或 ZrO_2 ，所述复合氧化物
30 载体的表面特性为红外光谱在 $610\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ 处存在三个特征峰，在 $2840\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$

处存在三个特征峰。在本发明中，红外光谱测量条件为：采用 nicolet iS50 红外光谱仪，样品制备及扫描采用衰减全反射模式，扫描范围：4000~400 cm^{-1} ，分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描次数 32 次。例如图 1 所示，本发明的复合氧化物载体的表面特性为红外光谱 610-720 cm^{-1} 处存在三个特征峰，2840-2970 cm^{-1} 处存在三个特征峰。

5 根据本发明所述的复合氧化物载体的一些实施方式，所述复合氧化物载体的表面特性为红外光谱在 620-710 cm^{-1} 处存在三个特征峰，在 2850-2960 cm^{-1} 处存在三个特征峰。

根据本发明所述的复合氧化物载体的一些实施方式，所述复合氧化物载体的表面特性为红外光谱在 620 $\pm$ 1 cm^{-1} 、649 $\pm$ 1 cm^{-1} 、708 $\pm$ 1 cm^{-1} 处存在特征峰；和/或，所述复合氧化物载体的表面特性为红外光谱在 2850 $\pm$ 1 cm^{-1} 、2919 $\pm$ 1 cm^{-1} 、2955 $\pm$ 1 cm^{-1} 处存在特征峰。

根据本发明所述的复合氧化物载体的一些实施方式，所述复合氧化物载体通过采用含有有机阳离子季铵盐的浸渍液对 SiO_2 和 IVB 族金属氧化物的复合氧化物载体前体进行表面处理得到。

15 根据本发明所述的复合氧化物载体的一些实施方式，所述有机阳离子季铵盐为 C_6 以上长链烷基季铵盐，更优选地为 C_6 以上长链烷基卤素季铵盐。更优选地，所述卤素为 Cl、Br 或 I，更优选地为 Cl。更优选地，所述 C_6 以上长链烷基为 C_6 - C_{24} 烷基，更优选为 C_8 - C_{22} 烷基，更优选为 C_{10} - C_{20} 烷基，更优选为 C_{12} - C_{18} 烷基。更优选地，所述有机阳离子季铵盐选自二甲基双十八烷基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵和 C_{12-14} -烷基二甲基乙基苄基氯化铵中的至少一种。

根据本发明所述的复合氧化物载体的一些实施方式，所述表面处理为浸渍和干燥。即，在使用有机阳离子季铵盐对复合氧化物载体前体进行表面处理的整个过程中，不包括焙烧、煅烧或烧结等任何高温（例如 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上）处理步骤。在根据本发明所述的复合氧化物载体的红外谱图中，在 610-720 cm^{-1} 处的三个特征峰，例如在 620-710 cm^{-1} 处的三个特征峰，或在 620 $\pm$ 1 cm^{-1} 、649 $\pm$ 1 cm^{-1} 、708 $\pm$ 1 cm^{-1} 处的特征峰，主要归属于 C-卤素（如 C-Cl）振动；在 2840-2970 cm^{-1} 处的三个特征峰，例如在 2850-2960 cm^{-1} 处的三个特征峰，或在 2850 $\pm$ 1 cm^{-1} 、2919 $\pm$ 1 cm^{-1} 、2955 $\pm$ 1 cm^{-1} 处的特征峰，主要归属于 C-H 振动。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，以复合氧化物载体的总重量计，IVB 族金属氧化物的含量为 5~25wt%， SiO_2 含量为 75~95wt%。

例如但不限于, IVB 族金属氧化物的含量为 5~20wt%、5~15wt%、5~10wt%、10~25wt%、10~20wt%、10~15wt%、12~25wt%、12~20wt%、12~15wt%、15~25wt%、15~20wt%、20~25wt%等,相应地, SiO₂ 含量为 80~95wt%、85~95wt%、90~95wt%、75~90wt%、80~90wt%、85~90wt%、75~88wt%、80~88wt%、85~88wt%、75~85wt%、80~85wt%、75~80wt%等。优选地, IVB 族金属氧化物的含量为 10~25wt%, SiO₂ 含量为 75~90wt%。优选地, IVB 族金属氧化物的含量为大于 10~25wt%, SiO₂ 含量为 75~小于 90wt%。优选地, IVB 族金属氧化物的含量为 11~25wt%, SiO₂ 含量为 75~89wt%。优选地, IVB 族金属氧化物的含量为 12~25wt%, SiO₂ 含量为 75~88wt%。优选地, IVB 族金属氧化物的含量为 15~25wt%, SiO₂ 含量为 75~85wt%。

10 根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式, 如果IVB 族金属氧化物为 TiO₂ 和 ZrO₂, TiO₂ 与 ZrO₂ 的比例可以在宽范围内变化, 例如但不限于, TiO₂ 与 ZrO₂ 的重量比为 0.01~100:1, 0.05~20:1, 0.1~10:1, 0.3~3:1, 0.5~2:1, 1~100:1, 1~20:1, 1~10:1, 1~3:1, 1~2:1, 0.01~1:1, 0.05~1:1, 0.1~1:1, 0.3~1:1, 0.5~1:1。

15 根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式, 所述复合氧化物载体的粒径为 5~30μm。例如但不限于 5~25μm、5~20μm、5~15μm、5~10μm、10~30μm、10~25μm、10~20μm、10~15μm、15~30μm、15~25μm、15~20μm、20~30μm、20~25μm 等, 包括上述任何两个值之间的范围。在本发明中, 所述复合氧化物载体的粒径的测量根据 NB/SH/T 0951-2017 测试方法, 采用马尔文公司生产的 MS2000 型号的激光粒度分析仪进行测定。

20 根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式, 所述复合氧化物载体的平均孔径为 100~1200nm。例如但不限于 100~1000nm、100~800nm、100~600nm、100~500nm、100~400nm、100~300nm、100~200nm、200~1200nm、200~1000nm、200~800nm、200~600nm、200~500nm、200~400nm、200~300nm、300~1200nm、300~1000nm、300~800nm、300~600nm、300~500nm、300~400nm、400~1200nm、400~1000nm、400~800nm、400~600nm、400~500nm、500~1200nm、500~1000nm、500~800nm、500~600nm、600~1200nm、600~1000nm、600~800nm、600~700nm、700~1200nm、700~1000nm、700~800nm、800~1200nm、800~1000nm、900~1200nm、900~1000nm、1000~1200nm 等, 包括上述任何两个值之间的范围。

25 在本发明中, 所述复合氧化物载体的平均孔径的测量根据 GBT 21650.1-2008 压汞

30

法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度的第一部分的压汞法，采用美国麦克仪器公司的 AutoPoreIV 9500 型号的高性能全自动压汞仪进行测定。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述复合氧化物载体的比表面积为 30-200m²/g。例如但不限于 30~150m²/g、30~120m²/g、
 5 30~100m²/g、30~90m²/g、30~80m²/g、30~70m²/g、30~60m²/g、30~50m²/g、30~40m²/g、
 50~200m²/g、50~150m²/g、50~120m²/g、50~100m²/g、50~90m²/g、50~80m²/g、
 50~70m²/g、50~60m²/g、80~200m²/g、80~150m²/g、80~120m²/g、80~100m²/g、
 80~90m²/g、100~200m²/g、100~150m²/g、100~120m²/g、120~200m²/g、120~150m²/g
 等，包括上述任何两个值之间的范围。在本发明中，所述复合氧化物载体的比表
 10 面积的测量根据 GBT 21650.1-2008 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布
 和孔隙度的第一部分的压汞法，采用美国麦克仪器公司的 AutoPoreIV 9500 型号
 的高性能全自动压汞仪进行测定。

本发明第二方面提供了一种上述的复合氧化物载体的制备方法，包括以下步
 15 骤：

(1) 将 SiO₂ 微球载体与含 IVB 族金属化合物的溶液进行第一浸渍，然后第
 一干燥、第一焙烧，得到氧化物复合载体前体，其中，所述 IVB 族金属化合物为
 含钛化合物和/或含锆化合物；

(2) 采用含有有机阳离子季铵盐的浸渍液对所述复合氧化物载体前体进行
 20 表面处理，得到所述复合氧化物载体。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述含有有
 机阳离子季铵盐的浸渍液包括有机阳离子季铵盐、溶剂、酸。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述有机阳
 离子季铵盐为 C₆ 以上长链烷基季铵盐，更优选地为 C₆ 以上长链烷基卤素季铵盐。
 25 更优选地，所述卤素为 Cl、Br 或 I，更优选地为 Cl。更优选地，所述 C₆ 以上长
 链烷基为 C₆-C₂₄ 烷基，更优选为 C₈-C₂₂ 烷基，更优选为 C₁₀-C₂₀ 烷基，更优选为
 C₁₂-C₁₈ 烷基。更优选地，所述有机阳离子季铵盐选自二甲基双十八烷基氯化铵、
 十六烷基三甲基氯化铵和 C₁₂₋₁₄-烷基二甲基乙基苄基氯化铵中的至少一种。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述溶剂选
 30 自去离子水、甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃、邻二甲苯、对二甲苯和吡啶

中的至少一种。优选地，所述溶剂选自邻二甲苯、对二甲苯和吡啶中的至少一种。
更优选地，所述溶剂为邻二甲苯或吡啶。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述酸选自盐酸、硫酸、硝酸和柠檬酸中的至少一种。优选地，所述酸为盐酸。更优选地，
5 所述酸的浓度为 1~98.3wt%。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，在所述含有有机阳离子季铵盐的浸渍液中，季铵盐溶液的浓度为 0.1~10 wt%。更优选地，有机阳离子季铵盐、溶剂、酸的重量比为 1:10~19:1~3。例如，实施例中的 1mL 的 37wt%浓盐酸重量为 1.18g。

10 根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述表面处理为浸渍和干燥，优选地，所述浸渍的条件包括：温度为 20~60℃，时间为 0.5~8h；所述干燥的条件包括：温度为 50~120℃，时间为 2~10h。在使用有机阳离子季铵盐对复合氧化物载体前体进行表面处理的整个过程中，不包括焙烧、煅烧或烧结等任何高温（例如 300℃以上）处理步骤。由此，有机阳离子季铵盐和酸的基团
15 （如氨基、氢离子、卤离子、烷基等）可以保留在复合氧化物载体上，这些基团可以与活性组分相互作用，从而促进活性组分的分散。

在本发明中，可以将 SiO₂ 微球载体与含钛化合物和/或含锆化合物的溶液同时进行浸渍，然后干燥和焙烧，得到 SiO₂ 与 TiO₂ 和/或 ZrO₂ 的复合氧化物载体；也可以将 SiO₂ 微球载体先与含钛化合物溶液进行浸渍，然后干燥和焙烧，然后再与含锆化合物的溶液进行浸渍，然后干燥和焙烧，得到 SiO₂ 与 TiO₂ 和/或 ZrO₂ 的复合氧化物载体；还可以将 SiO₂ 微球载体先与含锆化合物溶液进行浸渍，然后干燥和焙烧，然后再与含钛化合物的溶液进行浸渍，然后干燥和焙烧，得到 SiO₂ 与 TiO₂ 和/或 ZrO₂ 的复合氧化物载体。

25 根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述 SiO₂ 微球载体的粒径为 5~30μm。例如但不限于 5~25μm、5~20μm、5~15μm、5~10μm、10~30μm、10~25μm、10~20μm、10~15μm、15~30μm、15~25μm、15~20μm、20~30μm、20~25μm 等，包括上述任何两个值之间的范围。在本发明中，SiO₂ 微球载体的粒径的测量根据 NB/SH/T 0951-2017 测试方法，采用马尔文公司生产的 MS2000 型号的激光粒度分析仪进行测定。

30 根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述 SiO₂

微球载体的平均孔径为 100~1200nm。例如但不限于 100~1000nm、100~800nm、100~600nm、100~500nm、100~400nm、100~300nm、100~200nm、200~1200nm、200~1000nm、200~800nm、200~600nm、200~500nm、200~400nm、200~300nm、300~1200nm、300~1000nm、300~800nm、300~600nm、300~500nm、300~400nm、400~1200nm、400~1000nm、400~800nm、400~600nm、400~500nm、500~1200nm、500~1000nm、500~800nm、500~600nm、600~1200nm、600~1000nm、600~800nm、600~700nm、700~1200nm、700~1000nm、700~800nm、800~1200nm、800~1000nm、900~1200nm、900~1000nm、1000~1200nm 等，包括上述任何两个值之间的范围。

在本发明中，SiO₂ 微球载体的平均孔径的测量根据 GBT 21650.1-2008 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度的第一部分的压汞法，采用美国麦克仪器公司的 AutoPoreIV 9500 型号的高性能全自动压汞仪进行测定。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述 SiO₂ 微球载体的比表面积为 30-200m²/g。例如但不限于 30~150m²/g、30~120m²/g、30~100m²/g、30~90m²/g、30~80m²/g、30~70m²/g、30~60m²/g、30~50m²/g、30~40m²/g、50~200m²/g、50~150m²/g、50~120m²/g、50~100m²/g、50~90m²/g、50~80m²/g、50~70m²/g、50~60m²/g、80~200m²/g、80~150m²/g、80~120m²/g、80~100m²/g、80~90m²/g、100~200m²/g、100~150m²/g、100~120m²/g、120~200m²/g、120~150m²/g 等，包括上述任何两个值之间的范围。在本发明中，SiO₂ 微球载体的比表面积的测量根据 GBT 21650.1-2008 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度的第一部分的压汞法，采用美国麦克仪器公司的 AutoPoreIV 9500 型号的高性能全自动压汞仪进行测定。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述季铵盐处理后的复合氧化物其表面特性为红外光谱在 610-720 cm⁻¹ 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm⁻¹ 处存在三个特征峰。红外光谱测量可以根据 nicolet iS50 红外光谱仪，样品制备及扫描采用衰减全反射模式，扫描范围：4000~400cm⁻¹ 分辨率为 4cm⁻¹，扫描次数 32 次。

在本发明中，二氧化硅微球载体可以通过商购（例如从山东邦凯材料有限公司、北京百灵威科技有限公司、上海阿拉丁生化科技股份有限公司等）或自制获得。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述含钛化

合物选自硫酸钛、偏钛酸、四氯化钛和钛酸四丁酯中的至少一种。例如，可以将硫酸钛或四氯化钛溶于水。再例如，可以将偏钛酸溶解于稀硫酸溶液。再例如，可以将钛酸四丁酯溶解于乙醇溶液。

5 根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述含锆化合物选自四氯化锆、硫酸锆、硝酸锆、二氯氧锆和草酸锆中的至少一种。例如，可以将上述锆化合物溶于水。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，含钛化合物和/或含锆化合物的溶液中，钛化合物和/或锆化合物的浓度为 0.1~1.0mol/L。例如但不限于 0.1~0.8mol/L、0.1~0.6mol/L、0.1~0.4mol/L、0.2~1.0mol/L、0.2~0.8mol/L、
10 0.2~0.6mol/L、0.2~0.4mol/L、0.3~1.0mol/L、0.3~0.8mol/L、0.3~0.6mol/L、0.3~0.4mol/L、0.4~1.0mol/L、0.4~0.8mol/L、0.4~0.6mol/L、0.5~1.0mol/L、0.5~0.8mol/L、0.5~0.6mol/L 等，包括上述任何两个值之间的范围。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，SiO₂ 微球载体与含IVB族金属化合物的用量摩尔比为 3~40:1，例如 4~26:1、5~30:1、6~39:1，
15 其中，SiO₂ 微球载体的摩尔以 Si 计，含钛化合物和/或含锆化合物的用量以钛和/或锆元素计。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述第一浸渍的条件包括：温度为 20~60℃，时间为 0.5~8h。

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述第一干燥的条件包括：温度为 105~130℃，时间为 2~8h。
20

根据本发明所述的复合氧化物载体的制备方法的一些实施方式，所述第一焙烧的条件包括：温度为 450~650℃，时间为 3~8h。

本发明第三方面提供了一种负载型催化剂，包括：上述的复合氧化物载体，
25 以及负载在所述载体上的活性组分 Cu 及其氧化物；活性组分铜的原子簇粒径不大于 5nm；以负载型催化剂的总重量计，以 CuO 计的 Cu 及其氧化物的含量为 5~25wt%，优选地为 8~25wt%，优选地为 10~25wt%，优选地为 12~25wt%。

根据本发明所述的负载型催化剂的一些实施方式，所述负载型催化剂的粒径为 5~30μm。例如但不限于 5~25μm、5~20μm、5~15μm、5~10μm、10~30μm、10~25μm、
30 10~20μm、10~15μm、15~30μm、15~25μm、15~20μm、20~30μm、20~25μm 等，

包括上述任何两个值之间的范围。在本发明中,催化剂的粒径的测量根据NB/SH/T 0951-2017 测试方法,采用马尔文公司生产的 MS2000 型号的激光粒度分析仪进行测定。

根据本发明所述的负载型催化剂的一些实施方式,所述负载型催化剂的平均
5 孔径为 100~1200nm。例如但不限于 100~1000nm、100~800nm、100~600nm、
100~500nm、100~400nm、100~300nm、100~200nm、200~1200nm、200~1000nm、
200~800nm、200~600nm、200~500nm、200~400nm、200~300nm、300~1200nm、
300~1000nm、300~800nm、300~600nm、300~500nm、300~400nm、400~1200nm、
400~1000nm、400~800nm、400~600nm、400~500nm、500~1200nm、500~1000nm、
10 500~800nm、500~600nm、600~1200nm、600~1000nm、600~800nm、600~700nm、
700~1200nm、700~1000nm、700~800nm、800~1200nm、800~1000nm、900~1200nm、
900~1000nm、1000~1200nm 等,包括上述任何两个值之间的范围。在本发明中,
催化剂的平均孔径的测量根据 GBT 21650.1-2008 压汞法和气体吸附法测定固体
材料孔径分布和孔隙度的第一部分的压汞法,采用美国麦克仪器公司的
15 AutoPoreIV 9500 型号的高性能全自动压汞仪进行测定。

根据本发明所述的负载型催化剂的一些实施方式,所述负载型催化剂的比表
面积为 30~200m²/g。例如但不限于 30~150m²/g、30~120m²/g、30~100m²/g、
30~90m²/g、30~80m²/g、30~70m²/g、30~60m²/g、30~50m²/g、30~40m²/g、50~200m²/g、
50~150m²/g、50~120m²/g、50~100m²/g、50~90m²/g、50~80m²/g、50~70m²/g、
20 50~60m²/g、80~200m²/g、80~150m²/g、80~120m²/g、80~100m²/g、80~90m²/g、
100~200m²/g、100~150m²/g、100~120m²/g、120~200m²/g、120~150m²/g 等,包括
上述任何两个值之间的范围。在本发明中,催化剂的比表面积测量根据 GBT
21650.1-2008 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度的第一部分的
压汞法,采用美国麦克仪器公司的 AutoPoreIV 9500 型号的高性能全自动压汞仪
25 进行测定。

根据本发明所述的负载型催化剂的一些实施方式,活性组分铜的原子簇粒径
为 2~5nm。测定方法为通过透射电子显微镜(TEM)表征,根据比例尺测得。

根据本发明所述的负载型催化剂的一些实施方式,所述负载型催化剂基本上
不含贵金属如铑、钯、钇、钼、铂、铱等。措辞“基本上不含”是指贵金属如铑、
30 钯、钇、钼、铂、铱等在所述负载型催化剂中的含量小于 1wt%,优选小于 0.5wt%,

优选小于 0.2wt%，优选小于 0.1wt%，优选为 0%。优选地，所述负载型催化剂完全不含贵金属如铑、钯、钌、钼、铂、铱等。

5 根据本发明所述的负载型催化剂的一些实施方式，所述负载型催化剂基本上不含除铜、钛和锆以外的非贵金属如钴、镍、钨、锌、铁等。措辞“基本上不含”是指除铜、钛和锆以外的非贵金属如钴、镍、钨、锌、铁等在所述负载型催化剂中的含量小于 1wt%，优选小于 0.5wt%，优选小于 0.2wt%，优选小于 0.1wt%，优选为 0%。优选地，所述负载型催化剂完全不含除铜、钛和锆以外的非贵金属如钴、镍、钨、锌、铁等。

10 根据本发明所述的负载型催化剂的一些实施方式，所述负载型催化剂基本上不含除铜、钛和锆以外的金属。措辞“基本上不含”是指除铜、钛和锆以外的金属在所述负载型催化剂中的含量小于 1wt%，优选小于 0.5wt%，优选小于 0.2wt%，优选小于 0.1wt%，优选为 0%。优选地，所述负载型催化剂完全不含除铜、钛和锆以外的金属。

15 本发明第四方面提供了一种上述负载型催化剂的制备方法，包括以下步骤：将上述的复合氧化物载体与 Cu 的可溶性盐的溶液进行第二浸渍，然后第二干燥、第二焙烧。

20 根据本发明所述的负载型催化剂的制备方法的一些实施方式，复合氧化物载体与 Cu 的可溶性盐的用量摩尔比为 1:0.03~0.6，例如 1:0.03~0.4、1:0.04~0.25、1:0.05~0.32、1:0.06~0.5。复合氧化物载体的摩尔以 Si 计，Cu 的可溶性盐以 Cu 元素计。

根据本发明所述的负载型催化剂的制备方法的一些实施方式，所述 Cu 的可溶性盐选自氯化铜、硫酸铜、硝酸铜、醋酸铜和乙二胺四乙酸铜二钠盐 (EDTA-Cu-15) 中的至少一种。

25 根据本发明所述的负载型催化剂的制备方法的一些实施方式，所述第二浸渍的条件包括：温度为 20~60℃，时间为 0.5~8h。

根据本发明所述的负载型催化剂的制备方法的一些实施方式，所述第二干燥的条件包括：温度为 105~180℃，时间为 2~8h。

30 根据本发明所述的负载型催化剂的制备方法的一些实施方式，所述第二焙烧的条件包括：温度为 450~650℃，时间为 3~8h。

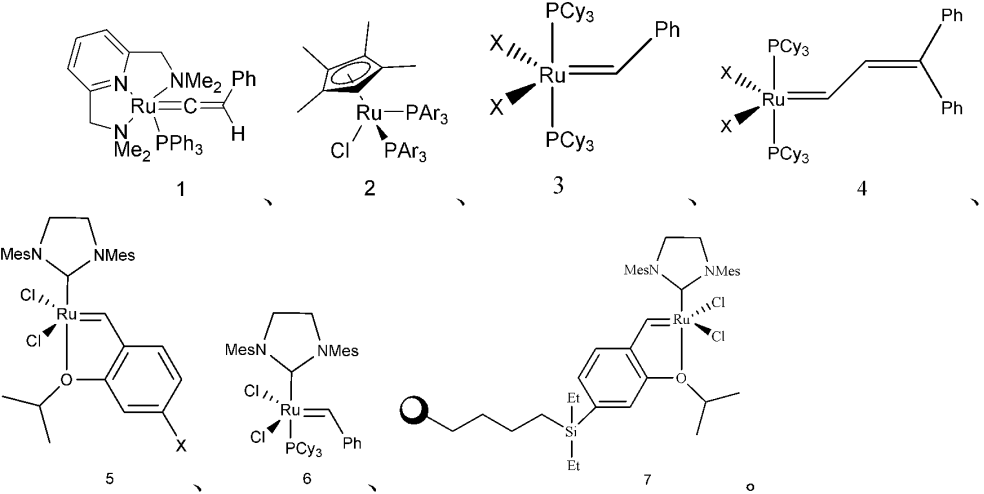
根据本发明所述的负载型催化剂的制备方法的一些实施方式，SiO₂ 微球载体与含钛化合物的溶液的用量满足以制得的 SiO₂ 与 TiO₂ 和/或 ZrO₂ 的复合氧化物载体的总重量计，TiO₂ 和/或 ZrO₂ 的含量为 5~25wt%，SiO₂ 含量为 75~95wt%。

根据本发明所述的负载型催化剂的制备方法的一些实施方式，SiO₂ 与 TiO₂ 和/或 ZrO₂ 的复合氧化物载体第二浸渍 Cu 的可溶性盐的用量满足以负载型催化剂的总重量计，以 CuO 计的 CuO 的含量为 5~25wt%。例如但不限于 5~20wt%、5~15wt%、5~10wt%、10~25wt%、10~20wt%、10~15wt%、12~25wt%、12~20wt%、12~15wt%、15~25wt%、15~20wt%、20~25wt%等。

10 本发明第五方面提供了一种催化剂组合物，包括均相催化剂以及上述的负载型催化剂。

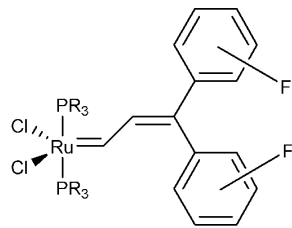
根据本发明所述的催化剂组合物的一些实施方式，在本领域中常用的均相催化剂均可以使用，例如过渡金属钌卡宾络合物、Grubbs 催化剂(例如烯烃复分解的催化剂)、三苯基膦和铂族金属的三苯基膦氯化物。优选地，所述均相催化剂包括三苯基膦和铂族金属的三苯基膦氯化物。

具体地，过渡金属钌卡宾络合物催化剂包括并不限于以下式（1）至式（7）的结构：



20

Grubbs 催化剂的结构包括但不限于式（8）所示：



8

根据本发明所述的氢化丁腈橡胶的加氢方法的一些实施方式，所述铂族金属的三苯基膦氯化物为三苯基膦氯化铑和/或三苯基膦氯化钌。

根据本发明所述的氢化丁腈橡胶的加氢方法的一些实施方式，三苯基膦与铂族金属的三苯基膦氯化物的重量比为 2~5: 1。例如但不限于 2~5: 1、2~4: 1、2~3: 1 等。

根据本发明所述的氢化丁腈橡胶的加氢方法的一些实施方式，负载型催化剂与均相催化剂的重量比为 1:0.01~0.3。例如但不限于 1:0.05-0.3、1:0.1-0.3、1:0.15-0.3、1:0.16-0.3 等。

10

本发明第六方面提供了一种高分子聚合物的加氢方法，包括：采用有机溶剂溶解高分子聚合物，然后加入上述催化剂组合物，使高分子聚合物与氢气在上述催化剂组合物的存在下进行反应。加氢方法通常在反应釜中进行，首先将有机溶剂溶解的高分子聚合物加入反应釜中，之后加入催化剂组合物，随后关闭反应釜，引入氢气置换空气，使高分子聚合物与氢气在催化剂组合物的存在下进行反应。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，所述负载型催化剂用量占高分子聚合物的 5~20wt%。例如 5~20wt%、5~15wt%、5~10wt%、10~20wt%、10~15wt%、15~20wt%等。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，所述反应的条件包括：温度为 30~90℃，氢气压力为 5~10MPa，时间为 5~10h。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，采用有机溶剂溶解高分子聚合物的用量满足高分子聚合物在有机溶剂中的含量为 0.1~10wt%。例如 0.1~10wt%、0.1~8wt%、0.1~6wt%、0.1~4wt%、0.1~2wt%、0.1~1wt%、0.5~10wt%、0.5~8wt%、0.5~6wt%、0.5~4wt%、0.5~2wt%、0.5~1wt%、1~10wt%、1~8wt%、1~6wt%、1~4wt%、1~2wt%、3~10wt%、3~8wt%、3~6wt%、3~4wt%、

25

5~10wt%、5~8wt%、5~6wt%、7~10wt%、7~8wt%、8~10wt%、9~10wt%等，以高分子聚合物和溶剂的总重量计。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，所述高分子聚合物为共轭二烯与可共聚单体的不饱和共聚物。所述共轭二烯选自丁二烯、异戊二烯、戊间二烯和 2,3-二甲基丁二烯中的至少一种，优选地为丁二烯和/或异戊二烯，更优选地为丁二烯。所述可共聚单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯中的至少一种，优选地为丙烯腈和/或甲基丙烯腈，更优选地为丙烯腈。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，所述高分子聚合物为丁腈橡胶。在本领域中，丁腈橡胶是指由丙烯腈与丁二烯单体聚合而成的共聚物。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，对丁腈橡胶没有特别的限制，即本发明的加氢方法几乎可以用于所有丁腈橡胶的加氢。例如，丁腈橡胶可以通过商购（例如从瑞翁公司（如牌号 DN 系列、1000x132、1001CG、10001LG、1031、1041、1041L、1042、1002、1032J、1022x59、1052J、1032-45、1092-80、1043、N917、1094-80、1014、1034-60）或齐鲁石化）或自制获得。

例如，丁腈橡胶的丙烯腈含量可以为 15-55wt%，例如，19-51wt%、20-55wt%、25-55wt%、30-55wt%、35-55wt%、40-55wt%、45-55wt%、20-50wt%、25-50wt%、30-50wt%、35-50wt%、40-50wt%、45-50wt%、20-45wt%、25-45wt%、30-45wt%、35-45wt%、40-45wt%、20-40wt%、25-40wt%、30-40wt%、35-40wt%、20-35wt%、25-35wt%、30-35wt%、20-25wt%、20-30wt%、25-30wt%等，包括上述任何两个值之间的范围。

例如，丁腈橡胶的门尼粘度（ML，100℃，1+4）可以为 20-100，例如 20-40、20-60、20-80、25-35、25-55、25-75、25-95、30-50、30-70、30-90、35-45、35-65、35-85、40-60、40-80、40-100、45-55、45-75、45-95、50-70、50-90、55-65、55-85、60-80、60-100、65-75、65-95、70-90、75-85、80-100、85-95、90-100 等，包括上述任何两个值之间的范围。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，所述有机溶剂选自氯苯、丙酮、丁酮、四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、环己酮、乙酸乙酯和二甲基甲酰胺中的至少一种。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，上述的高分子聚合物的加氢方法还可以包括：反应结束后，通过过滤或离心分离回收负载型催化剂，通过离子交换树脂离子交换回收均相催化剂。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，加氢度为至少 90%，例如但不限于，至少 91%，至少 92%，至少 93%，至少 94%，至少 95%，至少 96%，至少 97%，至少 98%，至少 99%。加氢度的测试方法为 SH/T 1762-2008/ ISO 14558:2000。

根据本发明所述的高分子聚合物的加氢方法的一些实施方式，选择性为至少 98%，例如但不限于，至少 99%，至少 99.1%，至少 99.2%，至少 99.3%，至少 99.4%，至少 99.5%，至少 99.6%，至少 99.7%，至少 99.8%，至少 99.9%，100%。选择性的测试方法为使用红外谱图检测，采用的仪器是美国尼高力公司生产型号为 Nicolet 560 傅里叶变换红外光谱仪。

本发明第七方面提供了由上述的加氢方法得到的氢化高分子聚合物，优选为氢化丁腈橡胶。

根据本发明所述的氢化高分子聚合物，优选氢化丁腈橡胶的一些实施方式，氢化高分子聚合物，优选氢化丁腈橡胶的加氢度为至少 90%，例如但不限于至少 91%，至少 92%，至少 93%，至少 94%，至少 95%，至少 96%，至少 97%，至少 98%，至少 99%。加氢度的测试方法为 SH/T 1762-2008/ ISO 14558:2000。

根据本发明所述的氢化丁腈橡胶的一些实施方式，所述氢化丁腈橡胶具有良好的耐油性能，耐热性能，耐化学腐蚀性能，耐臭性能，高撕裂性能和耐磨性能等优异的特点。

本发明第八方面提供了上述的复合氧化物载体、由上述的复合氧化物载体的制备方法得到的复合氧化物载体、上述的负载型催化剂、由上述的负载型催化剂的制备方法得到的负载型催化剂、上述的催化剂组合物、由上述的高分子聚合物的加氢方法得到的氢化高分子聚合物或上述的氢化高分子聚合物在橡胶制品或其制造，尤其在氢化丁腈橡胶制品或其制造领域中的应用。

本发明的有益效果：

- (1) 使用含有有机阳离子季铵盐的浸渍液改性 SiO_2 和IVB 族金属氧化物的复合载体，可以显著地提高催化剂表面的活性组分的分散，控制活性组分 Cu 原子簇不大于 5 nm，从而显著的提高催化剂的加氢活性。
- (2) 基于有机阳离子季铵盐处理的 SiO_2 和IVB 族金属氧化物的复合载体制备的负载型催化剂，孔结构适宜丁腈橡胶一类大分子加氢，载体表面的 TiO_2 和/或 ZrO_2 可以提高催化剂的加氢活性，催化剂具有良好的加氢活性和稳定性。
- (3) 将本发明的负载型催化剂与均相催化剂相协同配合，实现了在较低的温度和压力下将高分子聚合物材料加氢饱和，制得的氢化高分子聚合物（例如氢化丁腈橡胶）产品具有较高的加氢程度。
- (4) 反应结束后，通过过滤或离心分离回收负载型催化剂，通过离子交换树脂离子交换回收均相催化剂，能够保证负载型催化剂的多次重复使用，催化剂容易分离回收。
- (5) 采用本发明的负载型催化剂以及氢化高分子聚合物（例如氢化丁腈橡胶）的加氢方法，首次使用了非贵金属为活性组分制备负载型催化剂进行丁腈橡胶加氢，回避了贵金属活性组分流失的问题，进一步提高了催化剂的可回收性，显著地降低了催化剂的成本，从而降低了氢化高分子聚合物（氢化丁腈橡胶）的生产成本。

附图说明

- 图 1 为本发明实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图。
- 图 2 为本发明实施例 13 的负载型催化剂 A 的 TEM 图。
- 图 3 为测试对比例 1 的未经表面处理的 TiO_2 - SiO_2 复合载体的红外光谱图。
- 图 4 为测试对比例 5 的经表面处理的 SiO_2 载体的红外光谱图。
- 图 5 为实施例 1、测试对比例 1、测试对比例 5 的载体的红外光谱图对照图。

具体实施方式

- 为使本发明更加容易理解，下面将结合实施例来详细说明本发明，这些实施例仅起说明性作用，并不局限于本发明的应用范围。
- 在以下实施例和对比例中，
- (1) SiO_2 微球载体购自山东邦凯材料有限公司。

(2) 二甲基双十八烷基氯化铵, 购自北京百灵威科技有限公司, CAS 号为 61789-80-8。

(3) 十六烷基三甲基氯化铵, 购自北京百灵威科技有限公司, CAS 号为 112-02-7。

5 (4) C₁₂₋₁₄-烷基二甲基乙基苄基氯化铵, 购自北京百灵威科技有限公司, CAS 号为 85409-23-0。

(5) 以 CuO 计的 Cu 及其氧化物含量通过美国铂金埃尔默 (PE) 公司型号为 Optima 8300 的 ICP 原子发射光谱仪根据标准 JY/T 0567-2020 分析得到。

10 (6) TiO₂ 含量使用分光光度计测定。利用的原理为: 在硫酸溶液中, Ti⁴⁺ 与过氧化氢生成黄色络合物。二氧化钛在热的硫酸中生成硫酸钛酰, 硫酸钛酰与过氧化氢生成稳定的呈桔黄色的 [TiO(H₂O₂)]²⁺, 在 430nm 处用尤尼柯公司的 UV-2100 分光光度计测定。

(7) 类似地, ZrO₂ 含量使用分光光度计测定。

15 (8) 红外光谱测量采用 Nicolet iS50 红外光谱仪, 样品制备及扫描采用衰减全反射模式, 扫描范围: 4000~400cm⁻¹, 分辨率为 4cm⁻¹, 扫描次数 32 次。

(9) TEM 表征条件: 使用型号为 Jem-3010 的高分辨透射电子显微镜来观察催化剂, 加速电压为 200 KV, 进行 HR-TEM 表征。样品测试前先进行充分的研磨变成粉末, 取少量样品加入到无水乙醇中, 放入到超声波清洗机 (型号 PS-10, 深圳洁康超声波清洗机有限公司) 进行超声分离 15~20 min。最后, 用滴管吸取
20 悬浮液连续滴加在微栅上, 自然干燥。

(10) 活性组分铜的原子簇粒径的通过透射电子显微镜 (TEM) 表征, 根据比例尺测得。

【实施例 1】

25 取 SiO₂ 微球载体 (粒径为 20μm, 平均孔径为 110nm, 比表面积为 78m²/g) 85g, 浸渍浓度为 0.45mol/L 的硫酸钛的水溶液 420mL, 25℃ 下浸渍时间 6h, 将沉淀物 110℃ 下干燥 6h, 550℃ 下焙烧 5h。制得 TiO₂ 含量为 15wt% 的 TiO₂-SiO₂ 复合载体 (SiO₂ 含量为 85wt%)。

30 取 5g 的二甲基双十八烷基氯化铵, 加入 95g 邻二甲苯, 与 10mL 盐酸 (质量分数 37wt%) 均匀混合, 配制浸渍液, 使用上述浸渍液, 在 20℃ 下浸渍处理

TiO₂-SiO₂ 复合载体，浸渍 2 h 后在 60℃干燥 12 h，得到 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体。

取制备的复合氧化物载体进行红外光谱表征，红外光谱图如图 1 所示，即表面处理后的 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物红外光谱图。通过红外光谱图可以看出，实施
5 例 1 的复合氧化物载体的表面特性为红外光谱在 610-720 cm⁻¹ 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm⁻¹ 处存在三个特征峰。具体地，红外光谱在 620 cm⁻¹、649 cm⁻¹、708 cm⁻¹ 处存在特征峰；和在 2850 cm⁻¹、2919 cm⁻¹、2955 cm⁻¹ 处存在特征峰。

【实施例 2】

10 TiO₂-SiO₂ 复合载体的制备方法同实施例 1，不同的是，将浓度为 0.45mol/L 的硫酸钛的水溶液 420mL 替换为浓度为 0.86mol/L 的偏钛酸的稀硫酸溶液 420mL，制得 TiO₂ 含量为 25wt% 的 TiO₂-SiO₂ 复合载体（SiO₂ 含量为 75wt%）。

取 4g 的二甲基双十八烷基氯化铵，加入 96g 邻二甲苯，与 8mL 盐酸（质量
15 分数 37wt%）均匀混合，配制浸渍液，使用上述浸渍液，在 20℃下浸渍处理 TiO₂-SiO₂ 复合载体，浸渍 2 h 后在 60℃干燥 12 h，得到 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体。

得到的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm⁻¹ 处存在三个特征峰，
20 在 2840-2970 cm⁻¹ 处存在三个特征峰。

【实施例 3】

TiO₂-SiO₂ 复合载体的制备方法同实施例 1，不同的是，将浓度为 0.45mol/L 的硫酸钛的水溶液 420mL 替换为浓度为 0.38mol/L 的四氯化钛的水溶液 398mL，
制得 TiO₂ 含量为 12wt% 的 TiO₂-SiO₂ 复合载体（SiO₂ 含量为 88wt%）。

25 取 3g 的二甲基双十八烷基氯化铵，加入 97g 邻二甲苯，与 7mL 盐酸（质量分数 37wt%）均匀混合，配制浸渍液，使用上述浸渍液，在 20℃下浸渍处理 TiO₂-SiO₂ 复合载体，浸渍 2 h 后在 60℃干燥 12 h，得到 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体。

得到的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm⁻¹ 处存在三个特征峰，
30 在 2840-2970 cm⁻¹ 处存在三个特征峰。

【实施例 4】

5 TiO₂-SiO₂ 复合载体的制备方法同实施例 1，不同的是，将浓度为 0.45mol/L 的硫酸钛的水溶液 420mL 替换为浓度为 0.63mol/L 的钛酸四丁酯的乙醇溶液 360mL，制得 TiO₂ 含量为 18wt% 的 TiO₂-SiO₂ 复合载体（SiO₂ 含量为 82wt%）。

取 2g 的二甲基双十八烷基氯化铵，加入 98g 邻二甲苯，与 5mL 盐酸（质量分数 37wt%）均匀混合，配制浸渍液，使用上述浸渍液，在 20℃ 下浸渍处理 TiO₂-SiO₂ 复合载体，浸渍 2 h 后在 60℃ 干燥 12 h，得到 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体。

10 得到的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm⁻¹ 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm⁻¹ 处存在三个特征峰。

【实施例 5】

15 TiO₂-SiO₂ 复合载体的制备方法同实施例 1，不同的是，将浓度为 0.45mol/L 的硫酸钛的水溶液 420mL 替换为浓度为 0.51mol/L 的钛酸四丁酯的乙醇溶液 123mL，制得 TiO₂ 含量为 5wt% 的 TiO₂-SiO₂ 复合载体（SiO₂ 含量为 95wt%）。

20 取 1g 的十六烷基三甲基氯化铵，加入 99g 邻二甲苯，与 3mL 盐酸（质量分数 37wt%）均匀混合，配制浸渍液，使用上述浸渍液，在 20℃ 下浸渍处理 TiO₂-SiO₂ 复合载体，浸渍 4 h 后在 80℃ 干燥 12 h，得到 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体。

得到的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm⁻¹ 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm⁻¹ 处存在三个特征峰。

25 【实施例 6】

TiO₂-SiO₂ 复合载体的制备方法同实施例 1，不同的是，550℃ 下焙烧 5h 替换为 650℃ 焙烧 7 小时。制得 TiO₂ 含量为 15wt% 的 TiO₂-SiO₂ 复合载体（SiO₂ 含量为 85wt%）。

30 取 5g 的 C₁₂₋₁₄-烷基二甲基乙基苄基氯化铵，加入 95g 邻二甲苯，与 10mL 盐酸（质量分数 37wt%）均匀混合，配制浸渍液，使用上述浸渍液，在 40℃ 下浸渍

处理 TiO₂-SiO₂ 复合载体，浸渍 2 h 后在 100℃干燥 12 h，得到 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体。

得到的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm⁻¹ 处存在三个特征峰，
5 在 2840-2970 cm⁻¹ 处存在三个特征峰。

【实施例 7】

按照实施例 1 的方法，不同的是，将硫酸钛的水溶液替换为浓度为 0.29mol/L 的四氯化锆的水溶液 420mL，最终得到 ZrO₂-SiO₂ 复合载体。制得 ZrO₂ 含量为 15wt%
10 的 ZrO₂-SiO₂ 复合载体（SiO₂ 含量为 85wt%）。

取 5g 的二甲基双十八烷基氯化铵，加入 95g 邻二甲苯，与 10mL 盐酸（质量分数 37wt%）均匀混合，配制浸渍液，使用上述浸渍液，在 20℃下浸渍处理 ZrO₂-SiO₂ 复合载体，浸渍 2 h 后在 60℃干燥 12 h，得到 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物载体。

得到的 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm⁻¹ 处存在三个特征峰，
15 在 2840-2970 cm⁻¹ 处存在三个特征峰。

【实施例 8】

取 SiO₂ 微球载体 85g，浸渍浓度为 0.45mol/L 的硫酸钛的水溶液 280mL，25℃下浸渍时间 6h，将沉淀物 110℃下干燥 6h，550℃下焙烧 5h。再浸渍浓度为 0.14mol/L 的硝酸锆的水溶液 300mL，25℃下浸渍时间 4h，将沉淀物 110℃下干燥 8h，550℃下焙烧 6h。

制得 TiO₂ 含量为 10wt%、ZrO₂ 含量为 5wt%的 TiO₂-ZrO₂-SiO₂ 复合载体（SiO₂
25 含量为 85wt%）。

取 5g 的二甲基双十八烷基氯化铵，加入 95g 邻二甲苯，与 10mL 盐酸（质量分数 37wt%）均匀混合，配制浸渍液，使用上述浸渍液，在 20℃下浸渍处理 TiO₂-ZrO₂-SiO₂ 复合载体，浸渍 2 h 后在 60℃干燥 12 h，得到 TiO₂-ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物载体。

得到的 TiO₂-ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化

物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm^{-1} 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm^{-1} 处存在三个特征峰。

【实施例 9】

5 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的制备方法同实施例 1，不同的是，SiO₂ 微球载体替换为粒径为 10 μm ，平均孔径为 200nm，比表面积为 60 m^2/g 的 SiO₂ 微球载体。

得到的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm^{-1} 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm^{-1} 处存在三个特征峰。

10

【实施例 10】

TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的制备方法同实施例 1，不同的是，SiO₂ 微球载体替换为粒径为 5 μm ，平均孔径为 120nm，比表面积为 75 m^2/g 的 SiO₂ 微球载体。

得到的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm^{-1} 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm^{-1} 处存在三个特征峰。

15

【实施例 11】

20 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的制备方法同实施例 1，不同的是，SiO₂ 微球载体替换为粒径为 30 μm ，平均孔径为 1000nm，比表面积为 37 m^2/g 的 SiO₂ 微球载体。

得到的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm^{-1} 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm^{-1} 处存在三个特征峰。

25

【实施例 12】

TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的制备方法同实施例 1，不同的是，浸渍液中的溶剂由邻二甲苯替换为吡啶。

得到的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体的红外光谱图与实施例 1 的复合氧化物载体的红外光谱图类似，表面特性为红外光谱在 610-720 cm^{-1} 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm^{-1} 处存在三个特征峰。

30

【实施例 13】

分别将实施例 1-12 制备的复合氧化物载体 100g 投入 500mL 的 Cu 含量（以 CuO 计）为 5.26~33.33g 的硝酸铜的水溶液中，25℃下浸渍 180 分钟，于 110℃下干燥 6 小时，然后于 500℃下焙烧 4 小时，制得以 CuO 计的 Cu 及其氧化物含量为 5~25wt%的 Cu/TiO₂-SiO₂ 催化剂（负载型催化剂 A-I、L、M、N、O）。具体如表 1。

取制备的负载型催化剂A进行TEM表征，结果见图2，由图2可得，活性组分分散均匀，活性组分的原子簇粒径在2~5nm，平均粒径为3.3nm。

【实施例 13】

分别将实施例 1 制备的复合氧化物载体 100g 投入 500mL 的 Cu 含量为 32g 的硝酸铜的水溶液中，20℃下浸渍 180 分钟，于 110℃下干燥 6 小时，然后于 600℃下焙烧 6 小时，制得以 CuO 计的 Cu 及其氧化物含量为 24wt%的 Cu/TiO₂-SiO₂ 催化剂（负载型催化剂 J）。具体如表 1。

【实施例 14】

分别将实施例 1 制备的复合氧化物载体 100g 投入 500mL 的 Cu 含量为 32g 的硝酸铜的水溶液中，30℃下浸渍 180 分钟，于 110℃下干燥 6 小时，然后于 650℃下焙烧 7 小时，制得以 CuO 计的 Cu 及其氧化物含量为 24wt%的 Cu/TiO₂-SiO₂ 催化剂（负载型催化剂 K）。具体如表 1。

表 1

负载型 催化剂 编号	载体	以 CuO 计的 Cu 及 其氧化物含量 (wt%)	活性组分铜的原 子簇粒径， nm
A	实施例 1 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 15wt%)	24	2~5
B	实施例 2 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 25wt%)	18	2~5
C	实施例 3 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂	14	2~5

	含量 12wt%)		
D	实施例 4 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 18wt%)	20	2~5
E	实施例 1 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 15wt%)	5	2~5
F	实施例 5 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 5wt%)	24	2~5
G	实施例 6 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 15wt%)	24	2~5
H	实施例 7 的 ZrO ₂ -SiO ₂ (ZrO ₂ 含量 15wt%)	24	2~5
I	实施例 8 的 TiO ₂ -ZrO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 10wt%, ZrO ₂ 含量 5wt%)	24	2~5
J	实施例 1 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 15wt%)	24	2~5
K	实施例 1 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 15wt%)	24	2~5
L	实施例 9 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 15wt%)	24	2~5
M	实施例 10 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 15wt%)	24	2~5
N	实施例 11 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 15wt%)	24	2~5
O	实施例 12 的 TiO ₂ -SiO ₂ (TiO ₂ 含量 15wt%)	24	2~5

测试负载型催化剂 A-N 的粒径、平均孔径、比表面积，结果见表 2。其中，平均粒径根据 NB/SH/T 0951-2017 测试方法，采用马尔文公司生产的 MS2000 型号的激光粒度分析仪进行测定。

平均孔径与比表面积根据 GBT 21650.1-2008 压汞法和气体吸附法测定固体

材料孔径分布和孔隙度的第一部分的压汞法，采用美国麦克仪器公司的AutoPoreIV 9500 型号的高性能全自动压汞仪进行测定。

表 2

负载型催化剂编号	粒径，μm	平均孔径，nm	比表面积，m ² /g
A	20	102	47
B	10	100	51
C	5	104	55
D	20	103	54
E	20	102	65
F	22	106	52
G	20	102	55
H	20	103	54
I	20	100	51
J	20	104	51
K	20	104	52
L	10	186	41
M	5	107	46
N	30	983	36

5 【测试例 1】

取 2L 的 4wt%的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型催化剂 A，0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.0g 三苯基膦，在高压反应釜中进行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 6MPa，反应时间 8h；得到氢化丁腈橡胶。

10 取得到的氢化丁腈橡胶测试其加氢度，测试方法为SH/T 1762-2008/ ISO 14558:2000（测量不饱和度），结果显示加氢度为95.2%。

取得到的氢化丁腈橡胶测试其选择性，测试方法为使用红外谱图检测，采用的仪器是美国尼高力公司生产型号为Nicolet 560傅里叶变换红外光谱仪，检测出谱图中的-CN的吸收峰强度在加氢后始终未减弱，而且并未出现代表-NH₂的吸收峰，说明反应前后-CN没有发生变化，即-CN没有被加氢，选择性为100%。结果

15

显示选择性为100%。

【测试例 2】

5 取 2L 的 4wt%的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型
催化剂 A，0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.0g 三苯基膦，在高压反应釜中进行
催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 8MPa，反应时
间 6h；得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显
示加氢度为 96.1%，选择性 100%。

10

【测试例 3】

取 2L 的 4wt%的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型
催化剂 B，0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.0g 三苯基膦，在高压反应釜中进行
催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 8MPa，反应时
15 间 6h；得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显
示加氢度为 93.8%。选择性 100%。

【测试例 4】

20 取 2L 的 3wt%的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型
催化剂 C，0.5g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.2g 三苯基膦，在高压反应釜中进
行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 8MPa，反应时
间 6h；得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显
25 示加氢度为 97.1%。选择性 100%。

【测试例 5】

取 2L 的 3wt%的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型
催化剂 A，0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.0g 三苯基膦，在高压反应釜中进
30 行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 8MPa，反应时

间 6h；得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 97.6%。选择性 100%。

5 **【测试例 6】**

将测试例 5 反应结束后的负载型催化剂 A 离心分离回收，于有机溶剂氯苯中搅拌洗涤 4h，离心分离。采用测试例 5 相同的反应条件，重新将其加入到反应体系中，考察其 NBR 加氢催化性能，连续实验 4 次，加氢度（按照测试例 1 的方法测试）和选择性(核磁测定:对比原料与加氢产品中的 CN 基的含量比对得出)结果列于表 3 中。

表 3

	回用 1 次	回用 2 次	回用 3 次	回用 4 次
加氢度	94.5%	93.6%	93.3%	92.8%
选择性	100%	100%	100%	100%

【测试例 7】

取 2L 的 4wt%的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型催化剂 D，0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.0g 三苯基膦，在高压反应釜中进行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 8MPa，反应时间 6h；得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 97.6%。选择性 100%。

【测试例 8】

按照测试例 1 的方法，不同的是，将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 E，最终得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 91.2%，选择性 100%。

【测试例 9】

按照测试例 1 的方法,不同的是,将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 F,
最终得到氢化丁腈橡胶。
取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度,结果显示加氢度
为 94.1%, 选择性 100%。

5

【测试例 10】

按照测试例 1 的方法,不同的是,将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 G,
最终得到氢化丁腈橡胶。
取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性,结果显
示加氢度为 95.1%, 选择性 100%。

10

【测试例 11】

按照测试例 1 的方法,不同的是,将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 H,
最终得到氢化丁腈橡胶。
取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性,结果显
示加氢度为 95.8%, 选择性 100%。

15

【测试例 12】

按照测试例 1 的方法,不同的是,将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 I,
最终得到氢化丁腈橡胶。
取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性,结果显
示加氢度为 95.4%, 选择性 100%。

20

【测试例 13】

按照测试例 1 的方法,不同的是,将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 J,
最终得到氢化丁腈橡胶。
取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性,结果显
示加氢度为 95.7%, 选择性 100%。

25

30

【测试例 14】

按照测试例 1 的方法,不同的是,将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 K,最终得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性,结果显示加氢度为 94.8%,选择性 100%。

5

【测试例 15】

按照测试例 1 的方法,不同的是,将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 L,最终得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性,结果显示加氢度为 95.3%,选择性 100%。

10

【测试例 16】

按照测试例 1 的方法,不同的是,将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 M,最终得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性,结果显示加氢度为 95.0%,选择性 100%。

15

【测试例 17】

按照测试例 1 的方法,不同的是,将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 N,最终得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性,结果显示加氢度为 96.1%,选择性 100%。

20

【测试例 18】

按照测试例 1 的方法,不同的是,反应条件为:温度 80℃,氢气压力 6MPa,反应时间 8h。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性,结果显示加氢度为 93.9%,选择性 100%。

25

【测试例 19】

30

按照测试例 1 的方法，不同的是，反应条件为：温度 70℃，氢气压力 6MPa，反应时间 8h。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 91.7%，选择性 100%。

5

【测试例 20】

按照测试例 1 的方法，不同的是，反应条件为：温度 60℃，氢气压力 6MPa，反应时间 8h。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 90.2%，选择性 100%。

10

【测试例 21】

按照测试例 1 的方法，不同的是，反应条件为：温度 50℃，氢气压力 6MPa，反应时间 8h。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 88.2%，选择性 100%。

15

【测试例 22】

取 2L 的 4wt%的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型催化剂 A，0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.2g 三苯基膦，在高压反应釜中进行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 6MPa，反应时间 8h；得到氢化丁腈橡胶。

20

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 95.3%，选择性 100%。

25

【测试例 23】

取 2L 的 4wt%的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型催化剂 A，0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.6g 三苯基膦，在高压反应釜中进行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 6MPa，反应时间 8h；得到氢化丁腈橡胶。

30

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 95.4%，选择性 100%。

【测试例 24】

5 取 2L 的 4wt% 的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型催化剂 A，0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，2g 三苯基膦，在高压反应釜中进行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 6MPa，反应时间 8h；得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 95.3%，选择性 100%。

【测试例 25】

取 2L 的 4wt% 的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 12g 负载型催化剂 A，0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.6g 三苯基膦，在高压反应釜中进行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 6MPa，反应时间 8h；得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 98.9%，选择性 100%。

【测试例 26】

20 取 2L 的 4wt% 的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型催化剂 A，0.08g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，0.32g 三苯基膦，在高压反应釜中进行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 95℃，氢气压力 8MPa，反应时间 8h；得到氢化丁腈橡胶。

25 取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 91.3%，选择性 100%。

【测试例 27】

30 取 2L 的 4wt% 的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 8g 负载型催化剂 A，0.7g 均相催化剂三苯基膦氯化钌，1.5g 三苯基膦，在高压反应釜中进

行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 6MPa，反应时间 8h；得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 95.2%，选择性 100%。

5

【测试例 28】

按照测试例 1 的方法，不同的是，将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 O，最终得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 95.7%，选择性 100%。

10

【测试对比例 1】

采用实施例 1 的未经表面处理的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体，红外光谱图如图 3 所示，即未经表面处理的 TiO₂-SiO₂ 复合载体的红外光谱图。

15

然后按照实施例 12 的方法负载活性组分，最终制得 Cu 含量为 24wt% 的 Cu/TiO₂-SiO₂ 催化剂。Cu 原子簇的粒径为 20~50nm。

按照测试例 1 的方法，最终得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 88.2%。选择性 99%。

20

【测试对比例 2】

采用实施例 1 的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体，并按照实施例 5 的方法，不同的是，将硝酸铜溶液替换为硝酸镍溶液，最终制得 Ni 含量为 24wt% 的 Ni/ZrO₂-SiO₂ 催化剂（负载型催化剂 DB1）。Ni 原子簇的粒径为 10~30nm。

25

按照测试例 1 的方法，不同的是，将负载型催化剂 A 替换为负载型催化剂 DB1，最终得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 78%。选择性 82.5%。

30

【测试对比例 3】

按照测试例 1 的方法，不同的是，仅使用负载型催化剂 A，具体如下：

取 2L 的 3wt% 的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），加入 9.4g 负载型催化剂 A，在高压反应釜中进行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 8MPa，反应时间 6h；得到氢化丁腈橡胶。

5 取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 57.6%，选择性 100%。

【测试对比例 4】

按照测试例 5 的方法，不同的是，仅使用均相催化剂，具体如下：

10 取 2L 的 3wt% 的 NBR 氯苯溶液（采用氯苯溶解丁腈橡胶），0.4g 均相催化剂三苯基膦氯化铑，1.0g 三苯基膦，在高压反应釜中进行催化剂加氢反应得到胶液，反应条件为：温度 90℃，氢气压力 8MPa，反应时间 6h；得到氢化丁腈橡胶。

取得到的氢化丁腈橡胶按照测试例 1 的方法测试其加氢度和选择性，结果显示加氢度为 67.2%。选择性 100%。

15

【测试对比例 5】

取 SiO₂ 微球载体（粒径为 20μm，平均孔径为 110nm）85g。

取 5g 的二甲基双十八烷基氯化铵，加入 95g 邻二甲苯，与 10mL 盐酸（质量分数 37wt%）均匀混合，配制浸渍液，使用上述浸渍液，在 20℃ 下浸渍处理 SiO₂ 微球载体，浸渍 2h 后在 60℃ 干燥 12 h。

20

表面处理后的 SiO₂ 载体红外光谱图如图 4 所示。

通过图 1、图 3 至图 5 能够看出，采用含有机阳离子季铵盐的浸渍液对复合氧化物载体进行表面处理，得到的表面处理的复合氧化物载体的表面特性为红外光谱在 610-720 cm⁻¹ 处存在三个特征峰，在 2840-2970 cm⁻¹ 处存在三个特征峰。而未经表面处理的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物载体红外光谱图，经表面处理的 SiO₂ 载体红外光谱图在 610-720 cm⁻¹ 处不存在三个特征峰，在 2840-2970 cm⁻¹ 处也不存在三个特征峰。本发明的复合氧化物载体可以显著地提高催化剂表面的活性组分的分散，控制活性组分原子簇不大于 5 nm，从而显著地提高催化剂的加氢活性。

25

通过测试例 1-27、测试对比例 1-4 能够看出，本发明采用与均相催化剂相协

30

同配合的方法，在较低的温度和压力下将高分子聚合物材料加氢饱和，制得的氢化丁腈橡胶产品具有较高的加氢程度，而且还能够保证负载型催化剂的多次使用，催化剂的容易分离回收。

- 5 以上所述的仅是本发明的优选实例。应当指出对于本领域的普通技术人员来说，在本发明所提供的技术启示下，作为本领域的公知常识，还可以做出其它等同变型和改进，也应视为本发明的保护范围。

权 利 要 求

1、一种复合氧化物载体，其特征在于，包括： SiO_2 和IVB 族金属氧化物，其中所述IVB 族金属氧化物为 TiO_2 和/或 ZrO_2 ，所述复合氧化物载体的表面特性为红外光谱在 $610\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ 处存在三个特征峰，在 $2840\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$ 处存在三个特征峰。

2、根据权利要求 1 所述的复合氧化物载体，其特征在于，所述复合氧化物载体的表面特性为红外光谱在 $620\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 、 $649\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 、 $708\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 处存在特征峰；和/或，所述复合氧化物载体的表面特性为红外光谱在 $2850\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 、 $2919\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 、 $2955\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 处存在特征峰。

3、根据权利要求 1 所述的复合氧化物载体，其特征在于，所述复合氧化物载体通过采用含有有机阳离子季铵盐的浸渍液对 SiO_2 和IVB 族金属氧化物的复合氧化物载体前体进行表面处理得到，优选地，所述表面处理为浸渍和干燥；优选地，所述有机阳离子季铵盐为 C_6 以上长链烷基季铵盐，更优选地为 C_6 以上长链烷基卤素季铵盐，更优选地选自二甲基双十八烷基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵和 $\text{C}_{12\text{--}14}$ -烷基二甲基乙基苄基氯化铵中的至少一种。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的复合氧化物载体，其特征在于，以复合氧化物载体的总重量计，IVB 族金属氧化物的含量为 $5\text{--}25\text{wt}\%$ ， SiO_2 含量为 $75\text{--}95\text{wt}\%$ ，优选地，IVB 族金属氧化物的含量为 $10\text{--}25\text{wt}\%$ ， SiO_2 含量为 $75\text{--}90\text{wt}\%$ ；和/或，所述复合氧化物载体的粒径为 $5\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ ；和/或，平均孔径为 $100\text{--}1200\text{ nm}$ ；和/或，比表面积为 $30\text{--}200\text{ m}^2/\text{g}$ 。

5、一种权利要求 1-4 中任一项所述的复合氧化物载体的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将 SiO_2 微球载体与含IVB 族金属化合物的溶液进行第一浸渍，然后第一干燥、第一焙烧，得到复合氧化物载体前体，其中，所述IVB 族金属化合物为含钛化合物和/或含锆化合物；

(2) 采用含有有机阳离子季铵盐的浸渍液对所述复合氧化物载体前体进行表面处理，得到所述复合氧化物载体。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述含有有机阳离子季铵盐的浸渍液包括有机阳离子季铵盐、溶剂、酸；

优选地，在所述含有有机阳离子季铵盐的浸渍液中，季铵盐溶液的浓度为 0.1~10 wt%。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，

所述有机阳离子季铵盐为 C₆ 以上长链烷基季铵盐，更优选地为 C₆ 以上长链烷基卤素季铵盐，更优选地选自二甲基双十八烷基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵和 C₁₂₋₁₄-烷基二甲基乙基苄基氯化铵中的至少一种；和/或

所述溶剂选自去离子水、甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃、邻二甲苯、对二甲苯和吡啶中的至少一种，优选地选自邻二甲苯、对二甲苯和吡啶中的至少一种，更优选地为邻二甲苯或吡啶；和/或

所述酸选自盐酸、硫酸、硝酸和柠檬酸中的至少一种，优选地为盐酸。

8、根据权利要求 5-7 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述表面处理为浸渍和干燥，优选地，所述浸渍的条件包括：温度为 20~60℃，时间为 0.5~8h；所述干燥的条件包括：温度为 50~120℃，时间为 2~10h。

9、根据权利要求 5-8 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述 SiO₂ 微球载体的粒径为 5~30 μm；和/或，平均孔径为 100~1200 nm；和/或，比表面积为 30~200 m²/g。

10、根据权利要求 5-9 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述含钛化合物选自硫酸钛、偏钛酸、四氯化钛和钛酸四丁酯中的至少一种；

和/或，所述含锆化合物选自四氯化锆、硫酸锆、硝酸锆、二氯氧锆和草酸锆中的至少一种；

和/或，在含钛化合物和/或含锆化合物的溶液中，钛化合物和/或锆化合物的浓度为 0.1~1.0mol/L。

11、根据权利要求 5-10 中任一项所述的制备方法，其特征在于，SiO₂ 微球载体与含 IVB 族金属化合物的用量摩尔比为 3~40:1；和/或，所述第一浸渍的条件包括：温度为 20~60℃，时间为 0.5~8h；和/或，所述第一干燥的条件包括：温度为 105~130℃，时间为 2~8h；和/或，所述第一焙烧的条件包括：温度为 450~650℃，时间为 3~8h。

12、一种负载型催化剂，包括：权利要求 1-4 中任一项所述的复合氧化物载体，以及负载在所述载体上的活性组分 Cu 及其氧化物；活性组分铜的原子簇粒径不大于 5nm；以负载型催化剂的总重量计，以 CuO 计的 Cu 及其氧化物的含量

为 5~25wt%。

13、根据权利要求 12 所述的负载型催化剂，其特征在于，所述负载型催化剂的粒径为 5~30 μm ；和/或，平均孔径为 100~1200 nm；和/或，比表面积为 30~200 m^2/g ；和/或，活性组分铜的原子簇粒径为 2~5nm。

14、一种权利要求 12 或 13 所述的负载型催化剂的制备方法，包括以下步骤：将权利要求 1-4 中任一项所述的复合氧化物载体或由权利要求 5-9 中任一项所述的制备方法得到的复合氧化物载体与 Cu 的可溶性盐的溶液进行第二浸渍，然后第二干燥、第二焙烧。

15、根据权利要求 14 所述的制备方法，其特征在于，复合氧化物载体与 Cu 的可溶性盐的用量摩尔比为 1:0.03~0.6；和/或，所述第二浸渍的条件包括：温度为 20~60 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 0.5~8h；和/或，所述第二干燥的条件包括：温度为 105~180 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 2~8h；和/或，所述第二焙烧的条件包括：温度为 450~650 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 3~8h。

16、根据权利要求 14 或 15 所述的制备方法，其特征在于，所述 Cu 的可溶性盐选自氯化铜、硫酸铜、硝酸铜、醋酸铜和乙二胺四乙酸铜二钠盐中的至少一种。

17、一种催化剂组合物，包括均相催化剂以及权利要求 12 或 13 所述的负载型催化剂。

18、根据权利要求 17 所述的催化剂组合物，其特征在于，所述均相催化剂包括三苯基膦和铂族金属的三苯基膦氯化物；

优选地，所述铂族金属的三苯基膦氯化物为三苯基膦氯化铑和/或三苯基膦氯化钯；

优选地，三苯基膦与铂族金属的三苯基膦氯化物的重量比为 2~5: 1。

19、根据权利要求 17 或 18 所述的催化剂组合物，其特征在于，负载型催化剂与均相催化剂的重量比为 1:0.01~0.3。

20、一种高分子聚合物的加氢方法，包括：采用有机溶剂溶解高分子聚合物，然后加入权利要求 17-19 中任一项所述的催化剂组合物，使所述高分子聚合物与氢气在所述催化剂组合物的存在下进行反应。

21、根据权利要求 20 所述的加氢方法，其特征在于，所述负载型催化剂用量占聚合物的 5~20wt%。

22、根据权利要求 20 所述的加氢方法，其特征在于，所述反应的条件包括：

温度为 30~90℃，氢气压力为 5~10MPa，时间为 5~10h。

23、根据权利要求 20-22 中任一项所述的加氢方法，其特征在于，所述高分子聚合物为丁腈橡胶。

24、根据权利要求 20-23 中任一项所述的加氢方法，其特征在于，所述有机溶剂选自氯苯、丙酮、丁酮、四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、环己酮、乙酸乙酯和二甲基甲酰胺中的至少一种。

25、由权利要求 20-24 中任一项所述的加氢方法得到的氢化高分子聚合物，优选地，所述氢化高分子聚合物为氢化丁腈橡胶。

26、权利要求 1-4 中任一项所述的复合氧化物载体，由权利要求 5-11 中任一项所述的制备方法得到的复合氧化物载体、权利要求 12 或 13 所述的负载型催化剂、由权利要求 14-16 中任一项所述的制备方法得到的负载型催化剂、权利要求 17-19 中任一项所述的催化剂组合物、由权利要求 20-24 中任一项所述的高分子聚合物的加氢方法得到的氢化高分子聚合物或权利要求 25 所述的氢化高分子聚合物在橡胶制品或其制造，尤其在氢化丁腈橡胶制品或其制造领域中的应用。