

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 20/00

B01J 21/04

B01J 23/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03810960.3

[43] 公开日 2005 年 8 月 10 日

[11] 公开号 CN 1652869A

[22] 申请日 2003.3.19 [21] 申请号 03810960.3

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 12 [33] US [31] 10/121,482

[86] 国际申请 PCT/US2003/008615 2003.3.19

[87] 国际公布 WO2003/086622 英 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.15

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 T·陶 J·M·托恩斯

B·P·尤西安克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 θ - 氧化铝就地涂覆的整体式催化剂载体

[57] 摘要

本发明提供了一种整体式催化剂载体，它用于加氢反应和加氢处理，尤其是用于裂解汽油的选择性加氢过程。整体式催化剂包括(i)多孔整块体，优选具有蜂窝结构，最好具有堇青石构成的蜂窝结构，该蜂窝结构有进口端和出口端，和大量互相邻接的孔，沿所述孔坯体长度方向自进口端向出口端延伸，孔被多孔壁相互隔开，以及(ii)由在多孔整体式体上就地合成的 θ - 氧化铝形成的涂层。就地合成的 θ - 氧化铝与多孔整块体紧密地结合在一起，占修补基面涂层的至少 50 重量%，优选大于 90 重量%。

ISSN 1008-4274

1、一种整体式催化剂载体，它包括一多孔整块体以及就地合成的 θ -氧化铝的涂层，涂层紧密地与整块体结合在一起，其中， θ -氧化铝占涂层的 50 重量%以上。

5 2、如权利要求 1 所述的一种整体式催化剂载体，其特征在于， θ -氧化铝占涂层重量的 90%以上。

3、如权利要求 1 所述的一种整体式催化剂载体，其特征在于，多孔整块体是一蜂窝结构，它有进口端，出口端，和大量互相邻结的孔，所述孔沿着蜂窝结构长度方向自进口端向出口端延伸，孔被多孔壁相互隔开。

10 4、如权利要求 3 所述的一种整体式催化剂载体，其特征在于，蜂窝结构体由堇青石组成。

5、如权利要求 4 所述的一种整体式催化剂载体，其特征在于，堇青石蜂窝整块体还具有以下特征：

孔密度为 10-1200 孔/英寸²；

15 孔壁厚为 0.1-50 密耳；

孔壁孔隙率为 10-75 体积%；和

孔壁平均孔径为 1-50 微米。

6、如权利要求 5 所述的一种整体式催化剂载体，其特征在于，堇青石蜂窝整块体还具有以下特征：

20 孔密度为 100-600 孔/平方英寸；

孔壁厚为 2-35 密耳；

孔壁孔隙率为 25-65 体积%；和

孔壁平均孔径为 10-35 微米。

7、一种制造就地合成的氧化铝整体式催化剂载体的方法，该方法包括

25 a. 提供一多孔整块体；

b. 对多孔整块体施涂一层氧化铝前体的修补基面涂层；

c. 对涂覆过的多孔整块体进行干燥；和

d. 在 800-1200°C 温度下，煅烧干燥了涂覆过的多孔整块体至少半小时，以在该多孔整块体上就地合成 θ -氧化铝。

30 8、如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，煅烧步骤在 1000°C 温度下进行 3 小时。

9、如权利要求 7 所述的方法，其特征在于氧化铝前体选自氧化铝的水合物 ($\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)，氢氧化铝，硝酸铝，异丙醇铝，乳酸铝和三乙醇铝。

10、如权利要求 9 所述的方法，其特征在于氧化铝前体是氧化铝的水合物或勃姆石。

θ-氧化铝就地涂覆的整体式催化剂载体

5 发明背景

本发明涉及由氧化铝形成的整体式催化剂载体，具体地，涉及用于包括裂解汽油加氢反应和加氢处理的加氢催化反应的θ-氧化铝涂覆的整体式载体。

在烃加工过程中，诸如裂解汽油的加氢反应以去除汽油中的烯烃杂质，θ-氧化铝相是合乎需要的，因为它的表面酸度低，与烯烃杂质一起结焦的倾向性低。作为一些例子但并不限于所列举的例子，它对选择性加氢过程特别有效，如二烯属加氢，石脑油催化加氢以维持基其烷值，乙炔加氢成为乙烯，从芳香族化合物中去除烯烃等。

尽管θ-氧化铝有不少好处，但这些产品的资源有限，市面上难买到。包含高百分比的θ晶型氧化铝的整体式催化剂载体的情况更加如此。与具有修补基面涂敷(washcoated)的θ-氧化铝涂层的催化剂载体相比，具有就地产生的θ-氧化铝涂层的催化剂载体更加有效。“就地θ-氧化铝”指的是从氧化铝前体在就地形成或合成的θ-氧化铝。

因而，相对来说比较容易在陶瓷整体块涂覆一层氧化铝膜或修补基面涂层，它们在汽车催化剂行业中已使用多年。有许多专利涵盖了涂料组成与涂覆工艺。以下简要地总结先前的技术。

20 美国专利 US Pat., 3,554,929, 4,039,482, 4,208,454 和, 4,550,034 披露修补基面涂覆基材或载体技术，包括氧化铝材料的修补基面涂覆。但是这些参考专利并未揭示就地合成θ-氧化铝作为整块体状载体坯涂覆的主相，即θ-氧化铝的重量比例占涂覆组成的 50%以上。

25 美国专利 US Pat.No .4,529,718 披露了用于水相淤浆或溶液中的氧化铝或它的前体材料修补基面涂覆一整块结构，以形成催化剂载体。根据此专利内容，在整块基材上形成的修补基面涂层的氧化铝层主要由γ-相结晶粒组成，与其它一些少量的（小于 5-10 重量%）α-，θ-和δ-相组成。但是，该专利并未揭示由就地合成的θ-氧化铝涂层的形块载体用途催化剂载体。

30 因此，需要有效地生产就地合成的θ-氧化铝整体式催化剂载体，以满足加氢反应和加氢处理应用所需的性能与稳定性要求。本发明提供了这样结构的材料与制造方

法。

发明综述

本发明提供了一种整体式催化剂载体，它用于加氢反应和加氢处理，尤其是用于裂解汽油的选择性加氢。整体式催化剂包括 (i) 一多孔整块体，优选蜂窝结构，最好是堇青石构成的蜂窝结构，该蜂窝结构有进口端和出口端，大量邻接的孔，所述孔沿整块体长度方向自进口端向出口端延伸，孔被多孔壁相互隔开，以及 (ii) 由在多孔整块体上就地合成的 θ -氧化铝组成的一涂层。就地合成的 θ -氧化铝与多孔整块体紧密结合在一起，占薄涂层的至少 50 重量%，优选大于 90 重量%。

本发明的另一方面是制造 θ -氧化铝整体式催化剂载体的一种方法，它涉及 (i) 提供一多孔整体式催化剂载体，最好有蜂窝结构；(ii) 在该蜂窝结构上施涂能产生氧化铝的前体的修补基面涂层，如氧化铝的水合物 ($\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)，氢氧化铝，硝酸铝，有机铝盐包括异丙醇铝，乳酸铝，三乙醇铝等；(iii) 干燥，然后 (iv) 煅烧，形成就地合成的 θ -氧化铝，它占涂层成组的 50 重量%以上，优选地占 90 重量%以上。煅烧过程优选地在约 800-1200°C 的温度范围下进行至少半小时，更优选地在约 900-1050°C 的温度范围下进行至少 2-4 小时，最好是在 1000°C 下进行 3 小时。

本发明的整体式载体适合于各种催化剂，包括贵金属及化合物，过渡金属及化合物，碱金属氧化物及化合物，碱土金属氧化物及化合物，稀土金属氧化物及化合物，特别合适于铂(Pt)，钯(Pd)和镍(Ni)以及它们的组合。

详细说明

本发明的整体式催化剂载体包括一多孔基材体，最好是蜂窝结构。该蜂窝结构有进口端，出口端，大量互相邻接的孔，所述孔沿坯体长度方向自进口端向出口端延伸。孔被多孔壁相互隔开。蜂窝孔密度典型为 10 孔/平方英寸 (1.5 孔/ cm^2) 至 1200 孔/平方英寸 (188 孔/ cm^2)。壁厚典型为 0.025-1.5mm (1-60 密耳)，优选地为 0.1-0.75mm (4-30 密耳)。壁孔大小典型的为 0.1-100 微米，优选 1-40 微米，壁的孔隙率约为 15-70%，优选为 25-50%。

合适的蜂窝坯体基本上由堇青石氧化物相组成，接近于 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ，但是有限的用其他组分来取代是可以接受的，比如用 Fe(铁)，Co(钴)，Ni(镍)和 Mn(锰)取代 Mg(镁)，Ga(镓)取代 Al(铝)，Ge(锗)取代 Si(硅)。此外，堇青石氧化物相对每 54 个氧原子至多可含有 3 个原子的碱金属 (周期表 IA 族)，2 个原子的碱土金属 (周期表 IIA

族)或1个原子的稀土金属(钪, 钇, 镧系元素)。希望这些取代物会占据堇青石相晶体结构中通常空着的“通道位置”, 尽管它们也可能有限地取代Mg。把这些元素掺入到堇青石的晶体结构中会伴随着其它化学取代, 如改变Al/Si比以维持电荷平衡。

用堇青石外其他材料构成的多孔体也可用于本发明。这些材料包括陶瓷, 玻璃, 5 金属, 粘土, 以及它们的组合。组合意指物理的或化学的组合, 如混合物, 化合物和复合物。

本发明的实施是通过将含有前体材料的淤浆修补基面涂覆到基材体上, 然后在该基材上就地产生一层 θ -氧化铝薄膜或涂层。合适的前体是能产生氧化铝的无机盐或有
10 机盐化合物或材料以及它们的衍生物, 包括氧化铝的水合物($\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 氢氧化铝, 硝酸铝, 有机铝盐, 包括异丙醇铝, 乳酸铝, 三乙醇铝等。修补基面涂覆技术涉及用各种粘合剂形成这些前体材料的淤浆, 然后令该淤浆接触基材。

优选的前体材料是一种氧化铝水合物, $\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 通常称为勃姆石或一水软
15 铝石(alumium monohydrat)。合适的粘合剂包括用有机酸改性的胶体氧化铝(指的是那些焙烧时形成氧化铝的那些物质)以改善淤浆的加工性能, 如可涂覆性, 粘合性以及淤浆的流变性能。有机酸包括但不限于醋酸, 草酸和马来酸。

修补基面涂覆的淤浆粘度为2-50厘泊, 优选为10-15厘泊。前体材料平均粒径为
0.1-50微米, 优选2-5微米。淤浆中前体材料: 粘合剂: 水的重量比约为36%: 8%:
56%, 优选47%: 3%: 50%, 可进行多次接触, 以达到目标的涂覆量。基以基材与涂
20 层的总重量为基准计, 基材上的修补基面涂层量约为2-55重量%, 更典型的约为20-40%, 最好约30%左右。

用程序升温法在40-120°C温度范围内对得到的修补基面涂覆的基材体进行干燥, 使样品不断地运动让流动的空气均匀地流经每个通道。例如, 一种干燥方法是在85°C
下至少干燥半小时, 最好一小时, 升温至120°C, 停留至少半小时, 最好两小时, 不停
25 地转动样品, 将热空气直接均匀地导入通道中。

为了从勃姆石氧化铝前体得到 θ 相, 先前技术的指出焙烧的峰值温度为1100°C。
下边的方程式描述了勃姆石前体在加热处理的作用下典型的相变过程, 式中符号 γ 表
30 示 γ 相, 符号 θ 表示 θ 相, 符号 δ 表示 δ 相, 符号 α 表示 α 相。

但本发明已发现 θ 相结晶在较低的峰值焙烧温度下通过其表面相互作用从勃姆石
氧化铝前体中以堇青石结晶结构诱导出。具体地, 向 θ 相的转变始于800°C, 1000°C
30 时90%以上转变成 θ -氧化铝。据信结晶的堇青石晶体在整块式基材中起到了 θ -氧化铝
相生长和定位的成核种籽的作用。这个意外的结果会影响生产成本, 使成本相应降低。

因此, 本发明的修补基面涂覆的基材的煅烧条件是在约 800-1200°C 的温度范围下进行至少半小时, 优选地在约 900-1050°C 的温度范围下进行至少 2-4 小时, 最好是在 1000°C 下进行 3 小时。

5 本发明的整块式催化剂载体包含就地合成的 θ -氧化铝涂层, 与先前的修补基面涂覆对应物相比有几个优点。这些类型的催化剂载体的关键区别在于催化剂载体的活性。就地合成的 θ -氧化铝使薄涂的载体表现出更好的性能主要是由于其结晶板取向与堇青石结构匹配。又, 由于就地合成的 θ -氧化铝与基材体的紧密接触, 它们的粘合强度要更高。

本发明可参考下述的例子来进一步理解, 旨在说明而非限制。

10

比较例 1

由 Alcoa®G-250 勃姆石 (购自 Alcoa, Prrtislurgh, PA) 制取粒状催化剂载体, 首先磨成平均粒度为 2-5 微米的粉末, 然后在 400-1200°C 温度下在静止空气中热处理。所得的相结构随温度变化, 用标准的 X 射线衍射法 (XRD) 来加以鉴定。如预期的, 勃姆石粉末在 500-600°C 之间转化成 γ -氧化铝相。随着温度升高至 900°C, γ -氧化铝部分地转化成 θ -氧化铝, 该转化过程持续至 1100°C 时完成, 温度进一步升高产生 α -氧化铝。

比较例 2

20 由 LaRoche®GH-22 γ -氧化铝(购自 UOP, Baton Rouge, LA)制取粒状催化剂载体, 首先磨成平均粒度为 2-5 微米的粉末, 然后在 400-1200°C 温度下在静止的空气中按上面所述方法测定随温度变化的相结构。在热处理过程中, 未形成 θ -氧化铝相。相反, γ -氧化铝从约 1000°C 开始转化成 δ -氧化铝和 α -氧化铝, 在 1200°C 完全转化成 α -氧化铝。

25

比较例 3

由 Conde Vista Puralox® SCCa 30/90 θ -氧化铝 (购自 Condea Chemie GmbH Westlake, LA) 制取颗粒状催化剂载体, 首先磨成平均粒度为 2-5 微米的粉末, 然后在 400-1200°C 温度下在静止的空气中热处理。所得的相结构随温度变化, 用上述方法加以鉴定。在 1000°C, θ -氧化铝转化成 α -氧化铝。

30

从上述三个比较例表明, 起始氧化铝前体在发明的方法中是重要的一步, 因为最后形成的相十分依赖于前体, 它的来源/杂质以及它们与堇青石体晶体结构的相互作用

用。

比较例 4

将 Alcoa®G-250 勃姆石粉与适量的水和粘合剂混合形成淤浆。该淤浆的具体组分为：46.68 重量%的 Alcoa®G-250 勃姆石氧化铝，2.46 重量%市售的 Nyacol Al-20 胶体溶液，0.49 重量%的 Fisher 冰醋酸和 50.37 重量%的水。用硝酸把淤浆的 pH 调至 3.50-3.75。淤浆在 120°C 下干燥 2 小时，接着以 300°C/小时的升温速率在空气中从 600°C 升至 1200°C 进行焙烧，在每个温度下停留 3 小时。

在 1000°C 和 1100°C 如上述用 XRD 分析相的集合。与比较例 3 一样，在 1000°C 检测到 α -氧化铝而不是 θ -氧化铝。接着在 700-1100°C 的温度范围内焙烧时未观察到 θ -氧化铝。

发明例 1

如下制备整块式催化剂载体。将 Alcoa®G-250 勃姆石粉末与适量水和粘合剂混合形成淤浆。该淤浆的具体组成为：46.68 重量%的 Alcoa®G-250 勃姆石氧化铝，2.46 重量%的市售 Nyacol Al-20 胶体溶液，0.49 重量%的 Fisher 冰醋酸以及 50.37 重量%的水。用硝酸把淤浆的 pH 调至 3.50-3.75。将一堇青石蜂窝样品浸到该淤浆中，样品直径 2cm，高 15.2cm，孔密度为 62 孔/cm² (400 孔/英寸²)，壁厚 0.177mm (7 密耳)。反复浸渍至涂覆上约 30 重量% (以基材与涂层的总重量为基准计)。一边绕着它的轴转动一边在 85°C 下干燥最终修补基面涂覆后的蜂窝体 1 小时，在 120°C 下干燥 2 小时，随后从 600°C 至 1200°C 在空气中以 300°C/小时的升温速度焙烧，在每个温度停留 3 小时。在热处理过程中，勃姆石就地合成形成 θ -氧化铝。

在 1000°C 和 1100°C 用上述 XRD 分析相集合。在 1000°C 时完全转化成 θ -氧化铝而无需象比较例 1 中颗粒状载体那样加热到 1100°C。据信，该意外结果的是由于在随后的热处理过程中在堇青石基材的表面与淤浆之间的界面上的相互作用的结果，虽然并无意被此理论所束缚。假定堇青石晶体结构作为晶体成核作用的种籽诱导了在热处理过程中形成 θ -相。因此， θ -氧化铝在与堇青石蜂窝状整体坯表面接触的界面上被就地合成或形成。

可以想象，任何与堇青石晶体结构相似的晶体结构，如正交相结构，可以用作成核种籽使 θ -相在整体式基材的体表面或其内部形成。此外，当得到堇青石或类似结构时，具有正交结构或与堇青石相似晶体结构的成核或形成结构的种籽可以直接加到形

成氧化铝前体的修补基面涂覆的淤浆中去或直接加到整体结构的表面或坯体上。之所以优选堇青石是由于它的成本低和加工上的优点。

尽管已就某些说明的和具体的实施方案详细描述了本发明，但这不应被视为只限于此，在不违背本发明的实质以及以下权利要求的范围下，本发明可以别的方式加以

5 运用。