



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101602016 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200810043501. 2

(22) 申请日 2008. 06. 12

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号  
专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

(72) 发明人 李应成 缪长喜 杨为民

(74) 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限  
责任公司 31113

代理人 张惠明

(51) Int. Cl.

B01J 32/00 (2006. 01)

B01J 27/18 (2006. 01)

B01J 27/228 (2006. 01)

B01J 23/10 (2006. 01)

B01J 21/04 (2006. 01)

B01J 21/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6177381 B1, 2001. 01. 23, 实施例 .

CN 1479649 A, 2004. 03. 03, 说明书第 3 页倒  
数第 1 段至第 4 页第 1 段, 第 13-14 页实施例 1.

CN 1958456 A, 2007. 05. 09, 说明书第 1 页倒  
数第 1 段至第 2 页倒数第 2 段 .

审查员 杜骁勇

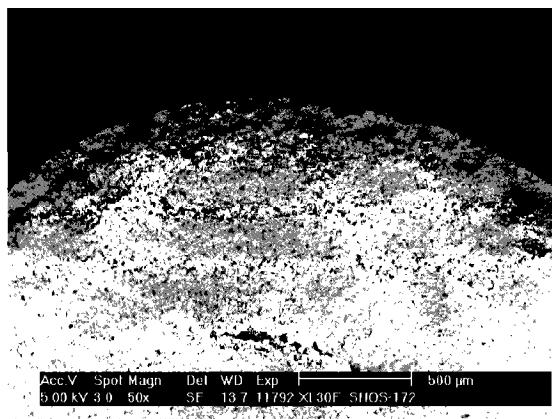
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

水热稳定性的层状复合载体

(57) 摘要

本发明涉及一种水热稳定性的层状复合载体, 主要解决现有技术中存在的层状复合载体稳定性差、涂层容易开裂、剥落及制成的薄壳形贵金属催化剂使用寿命短的技术问题。本发明通过采用一方面引入磷酸根离子, 使其与氧化铝表面的 OH 基团反应, 以防止氧化铝的烧结; 另一方面, 在载体中引入镧、铈、镨、钕、铈、钇、钽、铪、锂、镁、锌中的至少一种为助剂, 其在高温下与活性  $Al_2O_3$  发生反应, 生成水热稳定性更高的化学物质, 从而提高层状复合载体的水热稳定性的技术方案, 较好地解决了该问题, 可用于制备水热稳定性的层状复合载体的工业生产中。



1. 一种水热稳定性的层状复合载体,包括一个惰性载体的内核和结合在内核上的多孔涂层材料外层,该内核包含选自  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC、堇青石、氧化锆、氧化钛、氧化硅、石英、尖晶石、莫来石或富铝红柱石中的至少一种,多孔涂层材料外层包含选自  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的至少一种、含 P 的化合物和选自镧、钡或镁中的至少一种为助剂;其中,内核用量为层状复合载体重量的 80 ~ 95%,多孔涂层材料用量为层状复合载体重量的 5 ~ 20%;含 P 的化合物以  $\text{P}_2\text{O}_5$  质量百分含量计为 0.05 ~ 2%;助剂的用量为层状复合载体重量的 0.05 ~ 5%;所述层状复合载体的制备方法包括以下步骤:首先,制备涂层组分超细粒子,通过气流粉碎或球磨方法将超细粒子的粒径控制在 10 微米以下;其次,制备涂层组分浆液,将涂层组分及助剂、蒸馏水按照一定比例予以搅拌、混合,制得浆液,浆液中加入一种有机粘接剂以增加涂层材料在内核上的强度,浆液中还加入无机粘结剂及表面活性剂,其中有机粘接剂的添加量为浆液总质量的 0.3 ~ 5%,无机粘结剂的添加量为浆液总质量的 0.1 ~ 20%,表面活性剂的添加量为浆液总质量的 0.01 ~ 1.0%;再次,通过胶体研磨或球磨方法控制涂层浆液的粒径,将浆液粒径控制在 5 微米以下,其中球磨时间控制在 30 分钟 ~ 10 小时,胶体研磨控制在 30 分钟 ~ 5 小时;最后,通过喷涂、胶涂或浸涂方法将浆液覆盖在内核的表面形成涂层,涂层的厚度控制在 40 ~ 300 微米,当内核被涂层材料涂覆好以后,在 50 ~ 250°C 干燥 1 ~ 24 小时,而后在 700 ~ 1200°C 焙烧 0.5 ~ 10 小时。

2. 根据权利要求 1 所述水热稳定性的层状复合载体,其特征在于载体内核选自  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC、莫来石、尖晶石或堇青石中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述水热稳定性的层状复合载体,其特征在于多孔涂层材料选自  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述水热稳定性的层状复合载体,其特征在于层状复合载体涂层厚度为 50 ~ 200 微米,比表面积 50 ~ 200 米<sup>2</sup>/克。

## 水热稳定性的层状复合载体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水热稳定性的层状复合载体。

### 背景技术

[0002] 目前应用于化工和炼油过程催化剂有相当一部分是采用贵金属作为活性组分的负载型催化剂。由于贵金属价格昂贵,因此其在催化剂中的含量往往较低。研究发现活性组分在载体内不均匀分布可以降低贵金属的用量,提高贵金属的利用率;同时,在许多反应中不均匀分布的催化剂也表现出比均匀分布的催化剂更好的活性、选择性和寿命。这其中最重要的一种就是蛋壳型催化剂,即活性组分集中于载体表层的表面薄壳型,主要应用于提高串联反应中间产物的选择性或提高快速反应的选择性,即当内扩散速率 $\ll$ 本征反应速率时,如果反应速率很快,反应物分子刚扩散进入到孔道内一点距离就反应掉了,而扩散速率跟不上,这样使得催化剂中心部分的内表面没有得到利用,因而将催化剂活性组分制备成薄壳形分布。另外,因为活性组分集中于载体外表层,对于一些放热反应而言,更有利于反应热的转移,以保持催化剂的稳定性并延长催化剂的寿命,因而在工业上得到广泛的应用,并取得良好的效果。

[0003] 例如汽车尾气净化催化剂,CN1342520 发明了一种汽车尾气净化催化剂,以堇青石蜂窝状陶瓷基体为第一载体,以氧化铝涂层浆液为第二载体,其特征在于氧化铝涂层浆液包括氧化铝、稀土镧和铈氧化物、贵金属、过渡金属和碱土金属。CN1502407 报道了一种汽车尾气净化催化剂及其制备方法,以堇青石蜂窝陶瓷为第一载体、以氧化铝-富镧混合稀土(掺杂  $Zr^{4+}$ 、 $Ba^{2+}$  等)涂层为第二载体、以含有过渡金属、稀土元素、碱土金属和微量贵金属为活性组分涂层。CN1600418 公开了一种汽车尾气净化催化剂及其制备方法,即以堇青石陶瓷为载体,以铝胶和丝光沸石为涂层基体,以 La-Ce-Zr 固溶体或 La、Ce、Zr、Mn 等元素中的一种或几种氧化物或复合氧化物为助剂,以 Pt、Pd、Rh 为主要活性组分。

[0004] 再如在乙苯催化脱氢生产苯乙烯过程中,由于脱氢反应是吸热反应,因而催化剂的床层温度在反应过程中会明显降低,从而导致了原料转化率的降低。控制反应温度的一种方法是在反应中通入氧气或者含有氧气的气体选择性氧化氢气,即催化燃烧在脱氢过程中产生的氢气,从而提高反应温度,促使平衡移动,进而提高饱和碳氢化合物脱氢生产不饱和碳氢化合物的转化率。对于氢气的选择性氧化反应,专利 US6177381 和 CN1479649A 报道了分层催化剂组合物。该催化剂有一个内核例如  $\alpha$ -氧化铝和一个无机氧化物的涂层例如  $\gamma$ -氧化铝。外层上均匀地负载了铂系金属如铂和助催化剂如锡。又如专利 US6858769 和 CN1705510A 报道了一种以铝酸锂为载体的氢气选择性氧化反应催化剂。该催化剂以堇青石为内核,以铝酸锂为涂层,在涂层上负载铂系金属和修饰金属,例如,铂和锡。这种催化剂在脱氢反应中对氢气选择性氧化具有很好的效果,并且催化剂中 Pt 的用量明显降低。

[0005] 上述催化剂的一个共同特点是使用复合载体,即以惰性材料,如蜂窝陶瓷、堇青石、 $\alpha$ -氧化铝为载体的内核,由于这些惰性材料比表面积小,为了提高催化剂的活性,专利都采用在载体上涂覆一层大比表面积的涂层材料以扩大载体有效表面积的方法。但该涂层

在水热条件下长周期运行时,其物理化学特性发生明显变化,特别是其比表面积降低、织构破坏甚至发生结构变化等,如涂层磨耗率增加,涂层开裂、剥落等,从而影响催化剂性能,限制了催化剂的长周期使用。

[0006] CN1958456 本发明提供了一种具有高水热稳定性的球形氧化铝及其制备方法。该发明根据氧化铝的烧结和相变的原因,引入磷酸根离子,使其与孔壁的 OH 基团反应,减少 OH 基团的数量,从而改变氧化铝表面酸碱性,以防止氧化铝孔道的烧结和相变,达到提高球形氧化铝载体的水热稳定性的目的。但该载体的水热稳定性仍有待于进一步提高,特别是使用温度超过 600℃ 时水热稳定性不佳。

[0007] 发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的层状复合载体水热稳定性差及制成的薄壳形催化剂贵金属使用寿命短的问题,提供一种水热稳定性的层状复合载体。该层状复合载体具有耐水、耐热,物理、化学性质稳定及制成的薄壳形贵金属催化剂使用寿命长的优点。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种水热稳定性的层状复合载体,包括一个惰性载体的内核和结合在内核上的多孔涂层材料外层,该内核包含选自  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、金属、SiC、堇青石、氧化锆、氧化钛、氧化硅、石英、尖晶石、莫来石或富铝红柱石中的至少一种,多孔涂层材料外层包含选自  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的至少一种、含 P 的化合物和选自镧、铈、镨、钕、钪、钇、钡、锆、镁或锌中的至少一种为助剂。

[0010] 上述技术方案中,层状复合载体的内核对催化剂前驱体吸附能力较弱,优选方案选自  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC、莫来石、尖晶石或堇青石中的至少一种,用量为层状复合载体重量的 80 ~ 95%;层状复合载体涂层为耐热的多孔氧化物材料,最好是多孔的吸附性材料,对催化剂前驱体吸附能力较强,并具有高的比表面积,优选方案选自  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的至少一种,用量为层状复合载体重量的 5 ~ 20%,涂层厚度优选方案为 50 ~ 200 微米,比表面积 50 ~ 200 米<sup>2</sup>/克;助剂优选方案选自镧、铈、钪、钇、钡、镁或锌中的至少一种,用量优选范围为层状复合载体重量的 0.05 ~ 5%。层状复合载体的内核可以根据需要做成不同的形状,如圆柱状、球状、片状、筒状、蜂窝状或拉西环等,但球形内核是比较好的选择,其直径最好为 1 ~ 5 毫米,以便于工业应用。

[0011] 尽管球形载体的颗粒形态和组成的控制对于载体制备来讲是比较重要的因素,但由于载体的惰性内核对化学物质吸附力较弱,因此对于球形载体内核的制备并无特别的要求,可以采用载体制备常用的方法进行,如滚动成球、油柱成形、挤出成形等。但通常在制备时加入适量致孔剂,如石墨、田菁粉、椰壳、活性炭等,以使制备的载体内核具有大的孔径和小的比表面积,并且在焙烧时通常高于 1200℃。

[0012] 首先,涂层组分超细粒子的制备。超细粒子一方面有利于涂层涂布更均匀,同时可以增大涂层的比表面积,降低涂层的磨耗率,增强涂层的强度,延缓氧化铝的聚集和烧结。涂层组分超细粒子可以通过气流粉碎、球磨等方法将其粒径控制在 10 微米以下。

[0013] 其次,涂层组分浆液的制备。将涂层组分如氧化铝及助剂中的一种或几种、蒸馏水按照一定比例予以搅拌、混合,制得浆液。氧化铝可以用  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。浆液中还需要加入一种有机粘接剂以增加涂层材料在内核上的强度。例如聚乙烯醇、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、甲基或乙基或羧乙基纤维素、环胡精等,但并不局限于这些。有机粘接

剂的添加量控制在浆液总质量的 0.3 ~ 5%。浆液中还含无机粘结剂,如无机粘土、铝溶胶、硅溶胶、水玻璃、硅酸钙、钾长石等,添加量控制在浆液总质量的 0.1 ~ 20%。另外,浆液中还需加入表面活性剂,对表面活性剂的种类并无特殊限制,可以是阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂以及非离子表面活性剂,如吐温、司盘、十六烷基三甲基溴化铵、四乙基溴化铵等,以降低浆液的表面张力,添加量控制在浆液总质量的 0.01 ~ 1.0%。

[0014] 再次,涂层浆液粒径的控制。为了增强涂层的牢固度,需要降低浆液中颗粒尺寸,得到粒子尺寸小、分布狭窄的浆液。这可以通过胶体研磨、球磨等方法进行,但不限于该方法。球磨时间控制在 30 分钟 ~ 10 小时,最好控制在 1.5 ~ 5 小时,胶体研磨控制在 30 分钟 ~ 5 小时,最好控制在 1 ~ 3 小时,从而将浆液粒径控制在 5 微米以下。

[0015] 最后,浆液通过喷涂、胶涂、浸涂等方法覆盖在内核的表面形成涂层,优选喷涂法。涂层的厚度可以根据需要改变,但是应该控制在 40 ~ 300 微米之间,最好控制在 50 ~ 200 微米之间。当层状复合载体的内核被涂层材料涂覆好以后,在 50 ~ 250°C 干燥 1 ~ 24 小时,而后在 700 ~ 1200°C 焙烧 0.5 ~ 10 小时以使涂层和载体内核有效结合,从而得到层状复合载体。

[0016] 上面描述的水热稳定性的层状复合载体通常用于制备水热稳定性的薄壳形贵金属催化剂。

[0017] 本发明一方面引入磷酸根离子,使其与氧化铝表面的 OH 基团反应,以防止氧化铝的烧结;另一方面,在载体中引入镧、铈、镨、钕、钇、铋、钡、锆、锂、镁、锌中的至少一种为助剂,其在高温下与活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生反应,生成水热稳定性更高的化学物质,如  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CeAlO}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  等,从而提高层状复合载体的水热稳定性,延长了载体和制成的催化剂的使用寿命。本发明制备的水热稳定性的氢气选择性催化燃烧反应的催化剂,具有以下优点:1、层状复合载体水热稳定性好。经过 48 小时 800°C 水热试验,涂层无明显开裂、剥落现象;2、层状复合载体承载的贵金属催化剂使用寿命长。经过 48 小时 800°C 水热试验,催化剂金属颗粒无明显烧结现象,取得了较好的技术效果。

## 附图说明

[0018] 图 1 为本发明方法制备的层状复合载体 D 的 SEM 照片。

[0019] 图 2 为层状复合载体 D 经 800°C 水蒸汽处理 24 小时后的 SEM 照片。

[0020] 图 3 为参比载体 I 的 SEM 照片。

[0021] 图 4 为参比载体 I 经 800°C 水蒸汽处理 24 小时后的 SEM 照片。

[0022] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

## 具体实施方式

[0023] 【实施例 1】

[0024] 将拟薄水铝石溶解在水中,制成浓度为 15% 氧化铝溶胶。将 40 克上述氧化铝溶胶、4.0 克  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、0.2 克  $\text{MgO}$ 、0.13 克浓磷酸、60 克 2% 的甘油溶液、0.5 克司盘 80 制成浆液。然后在这个混合液中加入 0.5 克钾长石、40 克粒径在 10 微米以下的  $\gamma$ -氧化铝粉(比表面积 230 米<sup>2</sup>/克)。搅拌约十分钟,而后将浆液在室温下球磨 4 小时使得粒子尺寸控制在 20

微米以下。浆液喷涂到粒径 4 毫米的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球上,涂层负载量通过控制喷涂时间予以控制。喷涂结束后,80℃干燥 2 小时,而后升温至 100℃再次干燥 2 小时,最后于 900℃焙烧 6 小时,得到层状复合载体 A,物化性质见表 1。

**[0025] 【实施例 2】**

**[0026]** 将  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (比表面积 180 米<sup>2</sup>/克)粉末经气流粉碎并筛分将粒径控制在 5 微米以下制得超细  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉。将 40 克浓度为 15%的氧化铝溶胶、1.7 克磷酸氢铵、5.0 克  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、3.3 克硝酸锌、60 克 3%的聚丙烯酰胺溶液、0.4 克甜菜碱制成浆液。然后在这个混合液中加入 0.3 克硅酸钙、30 克超细  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉。搅拌约十分钟,而后将浆液在室温下球磨 2 小时使得粒子尺寸控制在 10 微米以下。浆液喷涂到粒径 4 毫米的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  小球上,于 80℃干燥 2 小时,而后升温至 150℃再次干燥 2 小时,最后于 800℃焙烧 10 小时,得到层状复合载体 B,物化性质见表 1。

**[0027] 【实施例 3】**

**[0028]** 将 35 克氧化铝溶胶(含 25%质量比的氧化铝)、1.2 克氧化钡、2 克 40%硅溶胶、60 克 4%的环糊精溶液、3.4 克磷酸铵、1.0 克十六烷基三甲基溴化铵制成浆液。然后在这个混合液中加入 0.4 克硅酸钙、0.3 克碳酸钾及 34 克经过球磨粉碎的粒径在 1 微米以下的  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉(比表面积 160 米<sup>2</sup>/克)。搅拌约二十分钟,而后将浆液在室温下球磨 3 小时使得粒子尺寸控制在 1 微米以下。浆液喷涂到粒径 4 毫米的莫来石球体上,于 80℃干燥 2 小时,而后升温至 150℃再次干燥 2 小时,最后于 900℃焙烧 6 小时,得到层状复合载体 C,物化性质见表 1。

**[0029] 【实施例 4】**

**[0030]** 将 42 克浓度为 20%的氧化铝溶胶、0.65 克浓磷酸、2.5 克碳酸锂、60 克 4%的环糊精溶液、1.0 克十六烷基聚氧乙烯醚制成浆液。然后在这个混合液中加入 0.2 克硅酸钙、38 克粒径在 2 微米以下的  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末(比表面积 130 米<sup>2</sup>/克)。得到的浆液在室温下进行胶体研磨 2 小时使得粒子尺寸控制在 5 微米以下。浆液喷涂到粒径 4 毫米的堇青石球体上,于 80℃干燥 2 小时,而后升温至 150℃再次干燥 2 小时,最后于 1000℃焙烧 4 小时,得到层状复合载体 D,物化性质见表 1。

**[0031] 【实施例 5】**

**[0032]** 将 35 克浓度为 20%的氧化铝溶胶、9.9 克磷酸铵、10.0 克氧化镧混合,搅拌 1.0 小时制得涂层浆料,然后在这个混合液中加入 0.2 克硅酸钙、40 克粒径在 2 微米以下的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末(比表面积 130 米<sup>2</sup>/克),得到的浆液在室温下进行胶体研磨 3 小时使得粒子尺寸控制在 5 微米以下。将直径 4 毫米的碳化硅小球浸渍到所配制的混合涂层浆料中,放置过夜,于 80℃干燥 2 小时,而后升温至 150℃再次干燥 2 小时,最后于 1100℃焙烧 3 小时,得到层状复合载体 E,物化性质见表 1。

**[0033] 【比较例 1】**

**[0034]** 将拟薄水铝石溶解在水中,制成浓度为 15%氧化铝溶胶。将 40 克上述氧化铝溶胶、0.13 克浓磷酸、60 克 2%的甘油溶液、0.5 克司盘 80 制成浆液。然后在这个混合液中加入 0.5 克钾长石、40 克粒径在 10 微米以下的  $\gamma$ -氧化铝粉(比表面积 230 米<sup>2</sup>/克)。搅拌约十分钟,而后将浆液在室温下球磨 4 小时使得粒子尺寸控制在 20 微米以下。浆液喷涂到粒径 4 毫米的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球上,涂层负载量通过控制喷涂时间予以控制。喷涂结束后,80℃

干燥 2 小时,而后升温至 100℃再次干燥 2 小时,最后于 900℃焙烧 6 小时,得到层状复合载体 F,物化性质见表 1。

**[0035] 【比较例 2】**

**[0036]** 将拟薄水铝石溶解在水中,制成浓度为 15%氧化铝溶胶。将 40 克上述氧化铝溶胶、4.0 克  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、0.2 克  $\text{MgO}$ 、60 克 2%的甘油溶液、0.5 克司盘 80 制成浆液。然后在这个混合液中加入 0.5 克钾长石、40 克粒径在 10 微米以下的  $\gamma$ -氧化铝粉(比表面积 230 米<sup>2</sup>/克)。搅拌约十分钟,而后将浆液在室温下球磨 4 小时使得粒子尺寸控制在 20 微米以下。浆液喷涂到粒径 4 毫米的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球上,涂层负载量通过控制喷涂时间予以控制。喷涂结束后,80℃干燥 2 小时,而后升温至 100℃再次干燥 2 小时,最后于 900℃焙烧 6 小时,得到层状复合载体 G,物化性质见表 1。

**[0037] 【比较例 3】**

**[0038]** 按照专利 CN1479649A 实施例 2 制备层状复合载体,只是过程中不引入  $\text{SnCl}_4$ ,并且不负载催化剂,载体内核直径为 4 毫米,其他条件不变,载体标记为 H,物化性质见表 1。

**[0039] 【比较例 4】**

**[0040]** 按照美国专利 US6858769 里的实施例 3 制备层状复合载体,只是过程中不引入  $\text{SnCl}_4$ ,载体内核直径为 4 毫米,其他条件不变,标记为 I,物化性质见表 1。

**[0041]**

表 1 层状复合载体物理化学性质

序号	重量百分组成(%)	涂层厚度 μm	涂层比表面积 m <sup>2</sup> /g		比表面积 下降比例%
			新鲜制备	800℃水蒸汽 处理 24 小时后	
A	1.0%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.05%MgO+0.02%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +13.93%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /85%α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	145	181	172	4.97
B	1.2%Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.3%ZnO+0.5%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +8%θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /90%MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	92	152	146	3.95
C	0.3%BaO+0.4%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +11.3%δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /88%莫来石	110	83	80	3.61
D	0.8%Li <sub>2</sub> O+0.2%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +1.0%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +18%(γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/80%堇青石	210	95	92	3.16
E	5%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +8%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /85%SiC	53	191	186	2.62
F	0.02%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +13.95%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /86.03%α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	178	165	7.30
G	1.0%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.05%MgO+13.95%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /85%α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	128	162	151	6.81
H	12%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /88%α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	53	48	9.43
I	15%(δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/85wt%堇青石	150	46	42	8.70

[0042] 【实施例 6】

[0043] 将实施例 1 ~ 5 制备的载体及比较例 1 ~ 4 制备的参比载体于 800℃进行 48 小时

水蒸汽老化处理,载体性质见表 1。

[0044] 由表可知,本方法制备的层状复合载体及参比载体于 800℃进行 48 小时水蒸汽老化处理,比表面积均出现不同程度的下降,但本方法制备的载体比表面积下降幅度更小,基本在 5%以下,而未经本方法制备的参比载体比表面积下降幅度约 7~9%。同时,载体 A 与参比载体 F、G 组成相同,只是参比载体 F 中不含金属助剂 La、Mg,参比载体 G 中不含非金属助剂 P。从表中可以看出,经 800℃水蒸汽老化处理 48 小时后,A 较 F、G 具有更低的比表面积损失,表明非金属 P 及金属助剂发生协同作用,共同提高载体水热稳定性。

[0045] 从图 1、图 2、图 3、图 4 的 SEM 照片结果显示本方法制备的层状复合载体经过水热处理涂层未见开裂现象,而参比载体涂层出现轻微裂缝,表明本方面方法制备的层状复合载体具有水热稳定性更好的优点。

#### [0046] 【实施例 7】

[0047] 将本发明制备的层状复合载体 A、D 分别表面浸渍 Pt、Sn,元素分析表明,就整个催化剂而言按照质量份数计含有 Pt 0.14%,Sn 0.16%。比较例 1~2 制备的层状复合载体分别表面浸渍 Pt、Sn、Li。元素分析表明,就整个催化剂而言按照质量份数计含有 Pt 0.14%,Sn 0.16%,Li 0.72%。将前面制备的催化剂用于乙苯脱氢制苯乙烯中氢气选择性氧化生成水的反应。反应器内径为 25 毫米的不锈钢反应管,内装 30 毫升催化剂。反应压力为常压,液体空速 3 小时<sup>-1</sup>,反应温度 580℃,反应物组成见表 2。

[0048] 表 2 乙苯脱氢过程中氢气选择性氧化反应的原料组成

[0049]

原料	含量(摩尔百分比)
苯乙烯	2.4
乙苯	5.4
苯和甲苯	0.08
H <sub>2</sub>	2.4
O <sub>2</sub>	1.1
N <sub>2</sub>	0.11
水	88.51

[0050] 催化剂的活性和选择性结果列于表 3 中。从表中可以看出,采用本方法制备的层状复合载体来制备薄壳形贵金属催化剂,其性能与参比催化剂相比具有更高的氧气选择性和更低的芳烃损失率,因而具有更好的应用前景。

[0051] 表 3 催化剂的氢气选择性氧化反应性能

[0052]

载体	反应结果			
	H <sub>2</sub> 转化率 %	O <sub>2</sub> 转化率 %	O <sub>2</sub> 选择性 %	芳烃损失率 %
A	82.26	99.90	94.21	0.09
D	82.64	99.92	93.86	0.10
H	81.39	99.92	92.48	0.11
I	82.11	99.82	92.92	0.11

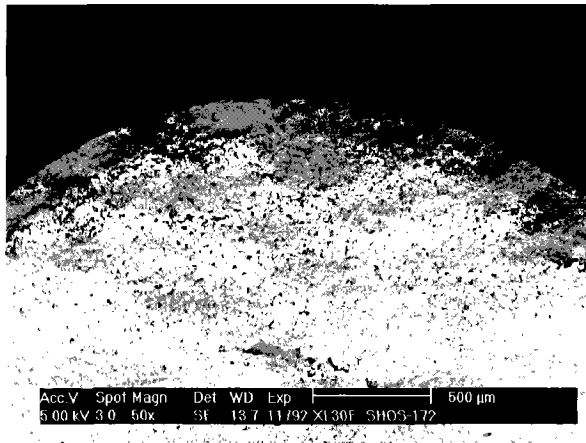


图 1

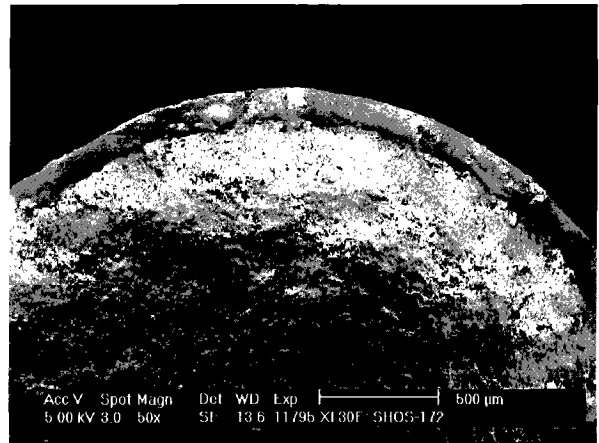


图 2

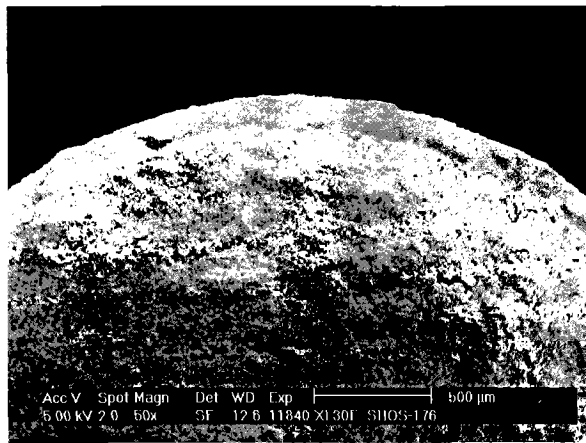


图 3

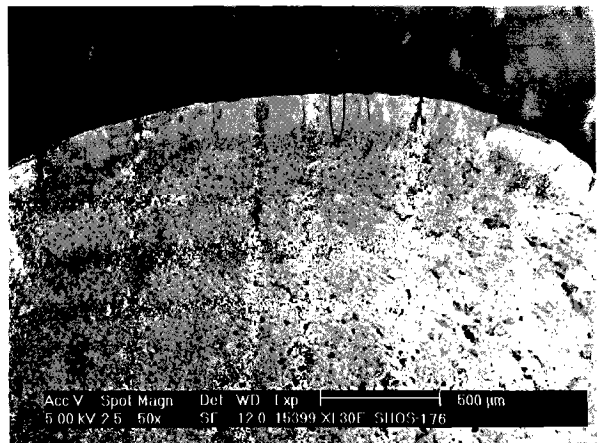


图 4