



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102764651 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201110116201. 4

C07C 69/15(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 06

C07C 67/055(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72) 发明人 李丁健一 杨清河 曾双亲

贾燕子 聂红 李大东

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

B01J 23/66(2006. 01)

B01J 23/52(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种制备壳层催化剂的方法和壳层催化剂

(57) 摘要

一种制备壳层催化剂的方法和壳层催化剂, 该方法包括制备载体并在该载体上负载活性金属组分, 其中, 所述载体为成型的水和氧化铝, 所述成型的水和氧化铝由包括将水合氧化铝与水、助成型剂进行混合、成型和干燥步骤的方法制备, 其中, 所述干燥的温度为 80-180℃, 干燥时间为 0.5-24 小时。所述催化剂含有载体和负载在该载体上的 Pd/Au 金属组分, 以元素计并以催化剂的质量为基准, 所述 Pd 含量为 0.1-2%, Au 含量为 0.2-1%, 所述载体为成型的水合氧化铝。与现有技术相比, 本发明提供催化剂在保持应有性能的同时, 其制备方法简单、生产成本低。

1. 一种制备壳层催化剂的方法,包括制备载体并在该载体上负载活性金属组分,其中,所述载体为成型的水和氧化铝,所述成型的水和氧化铝由包括将水合氧化铝与水、助成型剂进行混合、成型和干燥步骤的方法制备,其中,所述干燥的温度为 80-180℃,干燥时间为 0.5-24 小时。

2. 根据 1 所述的方法,其特征在于,所述干燥的温度为 100-150℃,干燥时间为 1-5 小时。

3. 根据 1 所述的方法,其特征在于,所述助成型剂选自田菁粉、淀粉、聚乙烯醇、聚乙醇、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、高取代羟丙基甲基纤维素中的一种或几种,以所述成型物为基准,所述助成型剂的含量为 1-15 重量%。

4. 根据 3 所述的方法,其特征在于,所述助成型剂选自田菁粉、聚乙醇、聚乙烯醇、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、乙基纤维素中的一种或几种,以所述成型物为基准,所述助成型剂的含量为 2-10 重量%。

5. 根据 1 所述的方法,其特征在于,所述水合氧化铝选自三水合氧化铝、一水合氧化铝、拟薄水铝石和无定形氢氧化铝中的一种或几种。

6. 根据 5 所述的方法,其特征在于,所述水合氧化铝为拟薄水铝石。

7. 根据 1 所述的方法,其特征在于,在所述载体上负载活性金属组分的方法为浸渍法,浸渍之后包括干燥的步骤,所述干燥条件包括:干燥温度 80-180℃,干燥时间为 0.5-24 小时。

8. 根据 7 所述的方法,其特征在于,所述干燥条件包括:干燥温度 100-150℃,干燥时间为 1-5 小时。

9. 根据 1 所述的方法,其特征在于,包括在所述载体中引入一种或几种助剂组分的步骤。

10. 根据 9 所述的方法,其特征在于,所述助剂组分选自 K、La、Ce、Zr、Cr、V、B、Mn、Re、Pt、Ru、Ba、Ca 中的一种或几种,以氧化物计并以催化剂的质量为基准,所述助剂组分的含量不超过 5%。

11. 根据 10 所述的方法,其特征在于,所述助剂组分选自 K 和 / 或 Ba,以氧化物计并以催化剂的质量为基准,所述助剂组分的含量为 1-3%。

12. 一种壳层分布催化剂,含有载体和负载在该载体上的 Pd 和 Au 金属组分,以元素计并以催化剂的质量为基准,Pd 含量为 0.1-2%,Au 含量为 0.1-1%,所述的载体为成型的水合氧化铝。

13. 根据 12 所述的催化剂,其特征在于,以元素计并以催化剂的质量为基准,Pd 含量为 0.2-1.6%,Au 含量为 0.2-0.8%。

14. 根据 12 所述的催化剂,其特征在于,所述水合氧化铝选自三水合氧化铝、一水合氧化铝、拟薄水铝石和无定形氢氧化铝中的一种或几种。

15. 根据 14 所述的催化剂,其特征在于,所述水合氧化铝为拟薄水铝石。

16. 根据 12 所述的催化剂,其特征在于,所述成型的水合氧化铝载体为水合氧化铝和助成型剂的混合物,所述助成型剂选自田菁粉、淀粉、聚乙烯醇、聚乙醇、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、高取代羟丙基甲基纤维素

中的一种或几种,以所述成型物为基准,所述助成型剂的含量为 1-15 重量%。

17. 根据 16 所述的催化剂,其特征在于,所述助成型剂选自田菁粉、聚乙醇、聚乙烯醇、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、乙基纤维素中的一种或几种,以所述成型物为基准,所述助成型剂的含量为 2-10 重量%。

18. 根据 12 所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂含有选自 K、La、Ce、Zr、Cr、V、B、Mn、Re、Pt、Ru、Ba、Ca 中的一种或几种金属助剂组分,以氧化物计并以催化剂的质量为基准,所述助剂组分的含量不超过 5%。

19. 根据 18 所述的催化剂,其特征在于,所述助剂组分选自 K 和 / 或 Ba,以氧化物计并以催化剂的质量为基准,所述助剂组分的含量为 1-3%。

一种制备壳层催化剂的方法和壳层催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备活性金属组分壳层分布催化剂的方法和壳层催化剂。

背景技术

[0002] 活性金属组分壳层分布的催化剂可以用于多种多相催化反应。例如，氢化反应，氧化反应，醋酸乙烯酯的合成反应，以及受扩散控制的化学反应（如 F-T 合成）等。

[0003] 现有技术中，壳层催化剂主要是采用金属盐通过浸渍、喷涂、蒸气淀积、浸涂或沉淀而涂覆在载体上的方法制备。

[0004] 例如，CN1306459A 公开了一种使用可蒸发 Pd/Au 前体以 CVD（化学蒸气淀积）法制备含 Pd/Au 载体化催化剂的工艺。该工艺将合适的贵金属前体以蒸气相沉积在多孔载体上，之后通过化学或热还原成金属而固定在载体上。该工艺生产的 Pd/Au 催化剂活性金属组分具有壳层分布的特征，可用于合成醋酸乙烯酯。

[0005] US4048096 公开了一种制备壳层催化剂的方法，该方法将催化剂载体用水溶性 Pd 和 Au 的化合物的水溶液浸渍，通过将浸渍过的催化剂载体与可与水溶性 Pd 和 Au 化合物反应形成不溶于水的 Pd 和 Au 化合物的化合物溶液接触（优选偏硅酸钠），将水不溶性的 Pd 和 Au 化合物沉淀到催化剂载体表面上。从而制备出 Pd/Au 壳层分布的催化剂。

[0006] CN101462079A 公开一种壳层分布催化剂制备方法，包括用含有效量活性金属组分的溶液浸渍载体，其特征在于所用溶液中的溶剂为水、醇、醚、醛、酮中的一种或几种与至少一种表面活性剂组成的混合物，以溶液的总量为基准，所述表面活性剂的含量为 0.01-10.00 重量%，所述的浸渍满足： $V_L : V_C = 0.01-0.99$ ，其中 V_L 为浸渍液体积， V_C 为载体的孔体积。该方法采用喷淋干燥，制备的催化剂活性金属组分在载体中的分布呈现明显的壳层分布。

[0007] CN101143325A 公开了一种制备催化剂的方法，首先制备一种含有被负载组分的可溶性化合物，之后将配制好的溶液喷涂到滚动的载体或预先负载了活性金属组分的载体上，喷涂过程的同时载体被加热，制成的产物干燥或焙烧。采用该方法制备的催化剂，可以得到明显壳层分布的催化剂。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是提供一种新的制备活性金属组分为壳层分布的催化剂的方法以及由该方法制备的催化剂。

[0009] 本发明涉及如下的发明：

[0010] 1. 一种制备壳层催化剂的方法，包括制备载体并在该载体上负载活性金属组分，其中，所述载体为成型的水和氧化铝，所述成型的水和氧化铝由包括将水合氧化铝与水、助成型剂进行混合、成型和干燥步骤的方法制备，其中，所述干燥的温度为 80-180℃，干燥时间为 0.5-24 小时。

[0011] 2. 根据 1 所述的方法，其特征在于，所述干燥的温度为 100-150℃，干燥时间为 1-5

小时。

[0012] 3. 根据 1 所述的方法,其特征在于,所述助成型剂选自田菁粉、淀粉、聚乙烯醇、聚乙醇、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、高取代羟丙基甲基纤维素中的一种或几种,以所述成型物为基准,所述助成型剂的含量为 1-15 重量%。

[0013] 4. 根据 3 所述的方法,其特征在于,所述助成型剂选自田菁粉、聚乙醇、聚乙烯醇、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、乙基纤维素中的一种或几种,以所述成型物为基准,所述助成型剂的含量为 2-10 重量%。

[0014] 5. 根据 1 所述的方法,其特征在于,所述水合氧化铝选自三水合氧化铝、一水合氧化铝、拟薄水铝石和无定形氢氧化铝中的一种或几种。

[0015] 6. 根据 5 所述的方法,其特征在于,所述水合氧化铝为拟薄水铝石。

[0016] 7. 根据 1 所述的方法,其特征在于,在所述载体上负载活性金属组分的方法为浸渍法,浸渍之后包括干燥的步骤,所述干燥条件包括:干燥温度 80-180℃,干燥时间为 0.5-24 小时。

[0017] 8. 根据 7 所述的方法,其特征在于,所述干燥条件包括:干燥温度 100-150℃,干燥时间为 1-5 小时。

[0018] 9. 根据 1 所述的方法,其特征在于,包括在所述载体中引入一种或几种助剂组分的步骤。

[0019] 10. 根据 9 所述的方法,其特征在于,所述助剂组分选自 K、La、Ce、Zr、Cr、V、B、Mn、Re、Pt、Ru、Ba、Ca 中的一种或几种,以氧化物计并以催化剂的质量为基准,所述助剂组分的含量不超过 5%。

[0020] 11. 根据 10 所述的方法,其特征在于,所述助剂组分选自 K 和 / 或 Ba,以氧化物计并以催化剂的质量为基准,所述助剂组分的含量为 1-3%。

[0021] 12. 一种壳层分布催化剂,含有载体和负载在该载体上的 Pd 和 Au 金属组分,以元素计并以催化剂的质量为基准,Pd 含量为 0.1-2%,Au 含量为 0.1-1%,所述的载体为成型的水合氧化铝。

[0022] 13. 根据 12 所述的催化剂,其特征在于,以元素计并以催化剂的质量为基准,Pd 含量为 0.2-1.6%,Au 含量为 0.2-0.8%。

[0023] 14. 根据 12 所述的催化剂,其特征在于,所述水合氧化铝选自三水合氧化铝、一水合氧化铝、拟薄水铝石和无定形氢氧化铝中的一种或几种。

[0024] 15. 根据 14 所述的催化剂,其特征在于,所述水合氧化铝为拟薄水铝石。

[0025] 16. 根据 12 所述的催化剂,其特征在于,所述成型的水合氧化铝载体为水合氧化铝和助成型剂的混合物,所述助成型剂选自田菁粉、淀粉、聚乙烯醇、聚乙醇、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、高取代羟丙基甲基纤维素中的一种或几种,以所述成型物为基准,所述助成型剂的含量为 1-15 重量%。

[0026] 17. 根据 16 所述的催化剂,其特征在于,所述助成型剂选自田菁粉、聚乙醇、聚乙烯醇、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、乙基纤维素中的一种或几种,以所述成型物为基准,所述助成型剂的含量为 2-10 重量%。

[0027] 18. 根据 12 所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂含有选自 K、La、Ce、Zr、Cr、V、

B、Mn、Re、Pt、Ru、Ba、Ca 中的一种或几种金属助剂组分，以氧化物计并以催化剂的质量为基准，所述助剂组分的含量不超过 5%。

[0028] 19. 根据 18 所述的催化剂，其特征在于，所述助剂组分选自 K 和 / 或 Ba，以氧化物计并以催化剂的质量为基准，所述助剂组分的含量为 1-3%。

[0029] 本发明提供的催化剂制备方法适合用于制备任何活性金属组分壳层分布的催化剂。这里，所述壳层催化剂是指：催化剂的壳层因子 σ 为 $0 \leq \sigma < 0.95$ 的一类催化剂。其中，壳层因子 σ 为金属组分在催化剂颗粒中心处的浓度与外表面处的浓度之比。外表面处浓度：SEM-EDX 表征结果中沿载体径向的外表面附近 20 个数值点记数率的平均值；中心处浓度：SEM-EDX 表征结果中沿载体径向的中心点左右 20 个数值点记数率的平均值。

[0030] SEM-EDX 表征结果中沿载体径向每一点的记数率与该点金属含量相互对应，记数率的大小反映该点金属含量高低，但不代表该点金属的真实含量。 σ 值代表催化剂上活性组分的分布形式以及定量说明不均匀分布时的不均匀程度。

[0031] 按照本发明提供的方法，其中，所述成型的水合氧化铝载体视需要可制成任意的便于操作的形状，如球形、压片和条形。所述成型可按常规方法进行，如压片、滚球、挤条等方法均可。例如，当所述成型的水合氧化铝载体为条形时，其制备方法包括：将所述水合氧化铝挤条成型并干燥。在挤出成型时，可以向所述的水合氧化铝中加入水、助挤剂，然后挤出成型；所述助挤剂的种类及用量为本领域技术人员所公知，例如常见的助挤剂可以选自田菁粉、甲基纤维素、淀粉、聚乙烯醇、聚乙醇、羟乙基纤维素、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、高取代羟丙基甲基纤维素中的一种或几种，优选其中的所述助成型剂选自羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、乙基纤维素中的一种或几种以及它们与单独或两种以上与田菁粉的混合物。所述干燥的温度优选为大于 80℃ 至小于等于 180℃，进一步优选为 100-150℃，干燥时间为 1-48h，进一步优选为 2-14h。

[0032] 所述在成型的水和氧化铝载体上负载活性金属组分的方法可以是任意的惯常方法。优选为浸渍的方法，所述的浸渍方法为常规方法。以制备含 Pd 和 Au 的催化剂为例，包括：配制含 Pd 和 Au 金属盐的浸渍溶液，之后通过浸泡或喷淋的方法用该浸渍液浸渍所述载体。以元素计并以催化剂的质量为基准，所述浸渍液的浓度和用量使所述催化剂中的 Pd 含量为 0.1-2%，Au 含量为 0.1-1%，优选 Pd 含量为 0.2-1.6%，Au 含量为 0.2-0.8%。所述含 Pd、含 Au 的金属盐分别选自它们可溶性盐，例如所述含 Pd 的金属盐可以是选自氯化钯、醋酸钯、硝酸钯或氯钯酸；所述含 Au 的金属盐可以是选择可溶性的氯化金或四氯金酸盐。

[0033] 当所述催化剂中还含有选自含有选自 K、La、Ce、Zr、Cr、V、B、Mn、Re、Pt、Ru、Ba、Ca 中的一种或几种金属助剂组分时，所述选自含有选自 K、La、Ce、Zr、Cr、V、B、Mn、Re、Pt、Ru、Ba、Ca 中的一种或几种金属助剂组分的引入方法可以是任意的的方法，如可以是将含所述助剂的化合物直接与所述水合氧化铝混合、成型并干燥；可以是将含有所述助剂的化合物单独或同时与含 Pd、含 Au 的金属盐配制成混合溶液后浸渍所述的载体。

[0034] 与现有的技术方法相比，本发明提供的催化剂在保持应有性能的同时，制备方法简单、生产成本明显低于现有方法制备的催化剂。

具体实施方式

[0035] 下面的实例将对本发明做进一步说明,但不因此限制本发明内容。

[0036] 实例中所用试剂,除特别说明的以外,均为化学纯试剂。

[0037] 除特别说明外,催化剂的金属含量采用 XRF 方法测定。

[0038] 在实施例中:

[0039]

$$\text{转化率} = \frac{\text{生成醋酸乙烯酯的乙烯量}}{\text{反应消耗的乙烯量}} \times 100\%$$

[0040] 对比例 1

[0041] 取拟薄水铝石粉(山东齐茂催化剂有限公司生产)100g 添加田菁粉 5g 和羟丙基甲基纤维素 5g 及 120ml 水挤压成型。将成型物于 120℃ 下干燥 4 小时,600℃ 焙烧 3 小时得到载体,测其吸水率为 0.94。

[0042] 用含有 1.70gPd 的 Na_2PdCl_4 和含有 0.53gAu 的 HAuCl_4 配制成 47ml 浸渍溶液,用该溶液浸渍 50g 上述载体。浸渍 5min 后,将其置于 20ml 含有 1.5 克 NaOH 的溶液中,室温下静置 8h,用去离子水冲洗,直至洗液中不含有 Cl^- 为止,之后于 120℃ 干燥 2h,350℃ 氢气还原 3h。冷却至室温后,用等体积含 0.61g KOAc 的水溶液浸渍 30min,之后于 120℃ 下干燥 4h 得到催化剂 CD1,表征结果见表 1。

[0043] 对比例 2

[0044] 取拟薄水铝石粉(山东齐茂催化剂有限公司生产)100g 添加田菁粉 3g 和乙基纤维素 4g 及 120ml 水挤压成型,将型物于 120℃ 下干燥 4 小时,600℃ 焙烧 3 小时得到载体,测其吸水率为 0.90。

[0045] 用含有 2.58gPd 的 Na_2PdCl_4 和含有 0.8gAu 的 HAuCl_4 配制成 45ml 浸渍溶液,用该溶液浸渍 50g 上述载体。浸渍 5min 后,将其置于 30ml 含有 2.3 克 NaOH 的溶液中,室温下静置 8h,用去离子水冲洗,直至洗液中不含有 Cl^- 为止,之后于 120℃ 干燥 2h,350℃ 氢气还原 3h。冷却至室温后,用等体积含 0.61g KOAc 的水溶液浸渍 30min,之后于 120℃ 下干燥 4h 得到催化剂 CD2,表征结果见表 1。

[0046] 对比例 3

[0047] 取拟薄水铝石粉(山东齐茂催化剂有限公司生产)100g 添加甲基纤维素 4g 及 120ml 水挤压成型。将成型物于 120℃ 下干燥 4 小时,600℃ 焙烧 3 小时得到载体,测其吸水率为 0.8.6。

[0048] 用含有 1.12gPd 的 Na_2PdCl_4 和含有 0.35gAu 的 HAuCl_4 配制成 43ml 浸渍溶液,用该溶液浸渍 50g 上述载体。浸渍 5min 后,将其置于 12ml 含有 0.9 克 NaOH 的溶液中,室温下静置 8h,用去离子水冲洗,直至洗液中不含有 Cl^- 为止,之后于 120℃ 干燥 2h,350℃ 氢气还原 3h,得到催化剂 CD3,表征结果见表 1。

[0049] 实施例 1

[0050] 取拟薄水铝石粉(山东齐茂催化剂有限公司生产)100g 添加田菁粉 5g 和羟丙基甲基纤维素 5g 及 120ml 水挤压成型,将载体于 120℃ 下干燥 4 小时得到载体,测其吸水率为 0.65(干基 70%,样品于 600℃ 焙烧 5h 后的量与焙烧前样品量的比值乘以 100 得到。下同)。

[0051] 用含有 1.7gPd 的 Na_2PdCl_4 和含有 0.53gAu 的 HAuCl_4 配制成 46ml 浸渍溶液,用该

溶液浸渍 74.42g 上述载体。浸渍 5min 后,将其置于 20ml 含有 1.5 克 NaOH 的溶液中,室温下静置 8h,用去离子水冲洗,直至洗液中不含有 Cl^- 为止,之后于 120℃干燥 2h,350℃氢气还原 3h。冷却至室温后,用等体积含 0.61g KOAc 的水溶液浸渍 30min,之后于 120℃下干燥 4h 得到催化剂 C1,表征结果见表 1。

[0052] 实施例 2

[0053] 取拟薄水铝石粉(山东齐茂催化剂有限公司生产)100g 添加田菁粉 2g 和乙基纤维素 4g 及 120ml 水挤压成型,将载体于 120℃下干燥 4 小时得到载体,测其吸水率为 0.68(干基为 72%)。

[0054] 用含有 2.58gPd 的 Na_2PdCl_4 和含有 0.8gAu 的 HAuCl_4 配制成 47ml 浸渍溶液,用该溶液浸渍 69.44g 上述载体。浸渍 5min 后,将其置于 30ml 含有 2.3 克 NaOH 的溶液中,室温下静置 8h,用去离子水冲洗,直至洗液中不含有 Cl^- 为止,之后于 120℃干燥 2h,350℃氢气还原 3h。冷却至室温后,用等体积含 0.61g KOAc 的水溶液浸渍 30min,之后于 120℃下干燥 4h 得到催化剂 C2,表征结果见表 1。

[0055] 实施例 3

[0056] 取拟薄水铝石粉(山东齐茂催化剂有限公司生产)100g 添加甲基纤维素 6g 及 120ml 水挤压成型,将载体于 120℃下干燥 4 小时得到载体,测其吸水率为 0.65(干基为 70%)。

[0057] 用含有 1.12gPd 的 Na_2PdCl_4 和含有 0.35gAu 的 HAuCl_4 配制成 47ml 浸渍溶液,用该溶液浸渍 69.44g 上述载体。浸渍 5min 后,将其置于 12ml 含有 0.9 克 NaOH 的溶液中,室温下静置 8h,用去离子水冲洗,直至洗液中不含有 Cl^- 为止,之后于 120℃干燥 2h,350℃氢气还原 3h,得到催化剂 C3,表征结果见表 1。

[0058] 催化剂性能评价

[0059] 在固定床反应器中评价对比例 1、2、3 和实施例 1、2、3 提供催化剂,催化剂用量为 30ml。原料为乙烯/醋酸/氧气=82/12/6(摩尔比)。

[0060] 反应条件包括:温度为 140℃,反应器入口压力 1MPa。

[0061] 结果列于表 1。

[0062] 表 1

[0063]

实施例	对比例 1	对比例 2	对比例 3	1	2	3
催化剂	CD1	CD2	CD3	C1	C2	C3
Pd(wt%)	1.2	1.8	0.8	1.2	1.8	0.8
Au(wt%)	0.6	0.9	0.4	0.6	0.9	0.4
KOAc(wt%)	0.6	0.9	0	0.6	0.9	0
σ_{Pd}	0.99	1.01	0.98	0.02	0.05	0.01

σ_{Au}	1.00	1.00	0.99	0.01	0.02	0.01
转化率	88.4	92.6	76.1	91.7	95.3	79.4