

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101952014 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 27

(21) 申请号 200980106037. X	<i>B01J 23/40</i> (2006. 01)
(22) 申请日 2009. 02. 19	<i>B01J 23/42</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据	<i>B01J 23/50</i> (2006. 01)
PV2008-95 2008. 02. 21 CZ	<i>B01J 23/52</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日	<i>B01J 23/72</i> (2006. 01)
2010. 08. 23	<i>B01J 23/755</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据	<i>B01J 35/00</i> (2006. 01)
PCT/CZ2009/000020 2009. 02. 19	<i>B01J 35/10</i> (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据	<i>B01J 37/00</i> (2006. 01)
W02009/103250 EN 2009. 08. 27	<i>B01J 37/28</i> (2006. 01)
(73) 专利权人 高级材料-JTJ 公司	(56) 对比文件
地址 捷克共和国卡门内策罗维斯	CN 1169957 A, 1998. 01. 14, 实施例 1-4.
(72) 发明人 J·小普罗哈兹卡 J·老普罗哈兹卡	WO 2007/024917 A2, 2007. 03. 01, 说明书第
(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司	2 页第 2-5 段.
72002	审查员 贾钧琳
代理人 于辉	
(51) Int. Cl.	
<i>B01D 53/86</i> (2006. 01)	
<i>B01J 21/06</i> (2006. 01)	
<i>B01J 23/28</i> (2006. 01)	

权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

用于在不高于 1000℃ 的方法的二氧化钛催化剂结构及其制备

(57) 摘要

一种 TiO₂ 催化剂结构, 包括锐钛矿型结晶形的 TiO₂ 纳米粒子, 以 TiO₂ 为基准其掺杂有 0. 05-5 重量% 的磷, 并构成比表面积为 40 到 120m²/g 的环形平面聚集体, 该 TiO₂ 催化剂结构适用于在不高于 800℃ 温度的催化方法; 和一种具有聚集的致密粒子形态且比表面积为 20 到 40m²/g 的 TiO₂ 催化剂结构, 其适用于在不高于 1000℃ 温度的催化方法。可以将选自银、铜、金、铂类金属、镍、钼和除了碱金属氧化物之外的金属氧化物中的活性物质施加到这两种结构的表面上。

CN 101952014 B

1. 一种在不高于 800℃ 温度下用于催化方法的粉末形态的 TiO_2 催化剂结构, 其包括掺杂有磷的锐钛矿型结晶形的 TiO_2 纳米粒子, 其中磷的含量以 TiO_2 为基准为 0.05-5 重量%, 并且所述锐钛矿型结晶形的纳米粒子构成比表面积为 40 到 $120\text{m}^2/\text{g}$ 的环形平面聚集体, 其中所述包括 TiO_2 纳米粒子的催化剂结构是通过将中间产物干燥和在 350 到 900℃ 的温度范围煅烧 1 到 24 小时来制备的, 其中所述中间产物是通过将以 TiO_2 为基准相当于 0.05 到 5 重量% 磷的含磷化合物添加到由硫酸氧钛盐的水解制备的钛氢氧化物糊剂中来生产的。

2. 根据权利要求 1 的在不高于 800℃ 温度下用于催化方法的 TiO_2 催化剂结构, 其包括通过将所述中间产物干燥和在 450 到 800℃ 的温度范围煅烧 1 到 24 小时而制备的 TiO_2 纳米粒子。

3. 一种在不高于 1000℃ 温度下用于催化方法的粉末形态的 TiO_2 催化剂结构, 其包括掺杂有磷的锐钛矿型结晶形的 TiO_2 纳米粒子, 其中磷的含量以 TiO_2 为基准为 0.05-5 重量%, 所述锐钛矿型结晶形的纳米粒子具有比表面积为 20 到 $40\text{m}^2/\text{g}$ 的、聚集的致密粒子形态, 其中所述包括 TiO_2 纳米粒子的催化剂结构是通过将所述中间产物干燥和在 500 到 1000℃ 的温度范围煅烧 1 到 24 小时来制备的, 其中所述中间产物是通过将以 TiO_2 为基准相当于 0.05 到 5 重量% 磷的含磷化合物添加到由硫酸氧钛盐的水解制备的钛氢氧化物糊剂中来生产的。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的 TiO_2 催化剂结构, 其包括锐钛矿型结晶形的 TiO_2 纳米粒子, 以 TiO_2 为基准其掺杂有 0.55-5 重量% 的磷。

5. 根据权利要求 1 的用于催化方法的 TiO_2 催化剂结构, 其中所述含磷化合物选自磷酸和水溶性的磷酸盐。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的用于催化方法的 TiO_2 催化剂结构, 其中将活性物质施加到所述 TiO_2 催化剂结构的表面上。

7. 根据权利要求 6 的用于催化方法的 TiO_2 催化剂结构, 其中所述活性物质选自银、铜、金、铂类金属、镍、钼和除碱金属氧化物之外的金属氧化物。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的用于催化方法的 TiO_2 催化剂结构的成型方法, 其中将获得的催化剂结构粉末或根据权利要求 6 的具有活性物质的催化剂结构粉末通过挤压、造粒、制粒、刨片、微粒化或通过其他的常规技术进一步加工成所需的形状。

9. 根据权利要求 1、2 和 6 中任一项的催化剂结构用于在温度不高于 800℃ 的长期应用中的用途。

10. 根据权利要求 3 或 6 的催化剂结构在不高于 1000℃ 温度下的仅用于短期应用中的用途。

11. 根据权利要求 1、2、3 和 6 中任一项的催化剂结构用于催化分解来自于柴油聚集体和废气的氮氧化物 NO_x 的用途。

12. 根据权利要求 1-7 中任一项的催化剂结构用于光催化应用的用途。

用于在不高于 1000°C 的方法的二氧化钛催化剂结构及其制备

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于在不高于 1000°C 温度的催化方法的平面 TiO_2 催化剂结构。

背景技术

[0002] 鉴于增长的能源成本,用于多相催化的更有效的新型催化剂结构和催化剂载体结构越来越具有意义。该活性物质的组成对催化剂结构的效率是必不可少的,但是它的表面积和表面的可接近性是同样重要的。但是对于获得这两个性质来说是不容易的。除了例如通过造粒产生的最终的大形态之外,粒子的内部结构、它的多孔性和粒子的几何构型对表面可接近性产生影响。

[0003] 适当的催化剂载体结构的选择往往具有决定性的作用,特别是在该载体与催化剂之间必需形成化学键的情况下。例如这种情形是 SiO_2 或 TiO_2 (载体结构) 与 MoO_3 (催化剂) 的体系的情况。

[0004] 该催化剂结构的合成问题和耐热性往往是限制其可用性的重要因素。催化剂的制备或施加往往要求比较高的温度,而在该温度下该结构可烧结、压实、损失比表面积,而且在该催化剂载体结构和该催化剂之间会出现不受欢迎的化学反应。

[0005] 水合或锐钛矿型形态的 TiO_2 纳米粒子对超过 300°C 的热循环尤其敏感。

[0006] 尽管该 TiO_2 锐钛矿型的催化剂结构是诱人的,但是使用硫酸盐法制备它们即 TiOSO_4 的水解产生具有组成大致为 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的钛氢氧化物(其被连续地煅烧)具有严重的缺陷,如在受热期间伴随着比表面积快速损失而产生的拙劣的耐热性和最终结晶相转换成金红石。由硫酸盐法制备的材料往往显示出高含量的残留氢氧化物和硫,甚至在超过 450°C 的温度下这些残留的氢氧化物和硫也不会消失。

发明内容

[0007] 用于在不高于 800°C 温度下催化方法的 TiO_2 催化剂结构消除了上述缺点。其包括锐钛矿型结晶形的 TiO_2 纳米粒子,其掺杂有以 TiO_2 为基准 0.05-5 重量%的磷。将该纳米粒子构成平面的环形聚集体,其比表面积从 40 至 120 m^2/g 变化。

[0008] 该 TiO_2 催化剂结构优选包括锐钛矿型结晶形的 TiO_2 纳米粒子,其掺杂有以 TiO_2 为基准 0.55-5 重量%的磷。

[0009] 用于在不高于 1000°C 温度下催化方法的 TiO_2 催化剂结构包括锐钛矿型结晶形的 TiO_2 纳米粒子,其掺杂有以 TiO_2 为基准 0.05-5 重量%的磷,该纳米粒子具有聚集的致密粒子的形态,其比表面积为 20 到 40 m^2/g 。

[0010] 用于在不高于 1000°C 温度下催化方法的 TiO_2 催化剂结构优选包括锐钛矿型结晶形的 TiO_2 纳米粒子,其掺杂有以 TiO_2 为基准 0.55-5 重量%的磷。

[0011] 该 TiO_2 催化剂结构的使用对许多催化过程来说是方便的,其中根据本发明,将活性物质沉积在该 TiO_2 结构的表面上,该活性物质选自银、铜、金、铂类金属、镍、钼和除碱金

属氧化物之外的金属氧化物。

[0012] 根据本发明,用于在温度不高于 800°C 的方法的催化剂结构的制造方法基于向钛氢氧化物糊剂中加入以 TiO_2 为基准磷含量为 0.05-5 重量% 的含磷化合物,该钛氢氧化物糊剂是通过硫酸氧钛 (titanum oxysulphate) 的水解而制备的。将该中间产物干燥并且从而在 350-900°C、优选在 450-800°C 的温度煅烧 1 到 24 小时的时间。获得的催化剂结构是粉末形态的。

[0013] 根据本发明,在不高于 1000°C 温度下的方法的催化剂结构的制造方法基于向钛氢氧化物糊剂中加入以 TiO_2 为基准磷含量为 0.05-5 重量% 的含磷化合物,该钛氢氧化物糊剂是通过硫酸氧钛的水解而制备的。将该中间产物干燥并且从而在 500-1000°C、优选在 450-800°C 的温度煅烧 1 到 24 小时的时间。获得的催化剂结构是粉末形态的。

[0014] 该含磷化合物选自磷酸和水溶性的磷酸盐。

[0015] 将该活性物质施加到该 TiO_2 催化剂结构的粉末上是便利的。

[0016] 能够通过挤压、造粒、制粒 (pelletization)、刨片 (flaking)、微粒化或其它常规的技术将获得的该催化剂结构的粉末 (可能具有活性物质) 加工成催化需要的形状。

[0017] 包括比表面积为 40-120 m^2/g 的、锐钛矿型形态 TiO_2 纳米颗粒的环形平面聚集体的该催化剂结构可用于在不高于 800°C 温度的长期应用。

[0018] 包括比表面积为 20-40 m^2/g 的、锐钛矿型形态的致密 TiO_2 纳米颗粒的聚集体的该催化剂结构可用于在不高于 1000°C 温度的短期应用。

[0019] 该催化剂结构可方便地用于催化裂解来自柴油聚集体 (diesel aggregate) 和废气的氮氧化物 NO_x 。还可将它们用于光催化应用或用作选自以下活性物质的催化剂载体结构:银、铜、金、铂类金属、镍、钼和除碱金属氧化物之外的金属氧化物。

[0020] 该催化剂结构是锐钛矿型的结晶相。以大致环形平面的结构构成该锐钛矿型纳米颗粒。该环形平面的结构包括粒径一般从 5 至 25 纳米变化的各个纳米粒子。平面环形单元 (在其上构成纳米粒子) 的平均半径大小通常是 30-50 纳米,并且它的厚度从 5 到 25 纳米变化 (相当于单个锐钛矿型纳米粒子的粒径)。一些单元互连形成具有粒径为直到 100 纳米的较大单元。由于所述的平面纳米锐钛矿型结构的形态,所述的平面纳米锐钛矿型结构具有很高的比表面积、高的孔隙度、优良的表面可接近性和比无掺杂 TiO_2 显著更高的热稳定性。

[0021] 当在随后被煅烧的钛氢氧化物糊剂中添加少量的磷作为掺杂剂时,令人惊讶地发现,聚集成平面环形结构的纳米颗粒结构。有掺杂的材料煅烧之后构成环形平面单元,而无掺杂的材料在相同温度煅烧之后只是熔融成大的聚集体,从而形成具有低比表面积、宽粒度分布的纳米粒子混合物且没有结构成为平面环形结构的任何征兆。

[0022] 此外添加磷显著稳定了锐钛矿型的结晶相并且使其转变成金红石型的热转变转移到更高的温度。

[0023] 实验证明,在 350°C 以上的温度热处理掺杂磷的钛氢氧化物 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的期间形成这个结构。该钛氢氧化物由硫酸氧钛 TiOSO_4 前体制成。作为反应原料的钛氢氧化物糊剂的比表面积一般在 200 到 350 m^2/g 变化。

[0024] 确切的理由还不了解;然而,使用不同于例如通过氯氧化钛的水解与掺杂磷结合而制备的钛氢氧化物不会产生以平面环形构成的聚集体的形态。

[0025] 在图 1 中用示意图描绘了该聚集体环形平面形态的形成阶段、存在和转换。图 2A 显示了产生小平面的所述聚集体的 SEM 照片。图 2B 记录了该环形平面聚集体转换成具有平均单个颗粒粒径大致相当于该环形平面结构半径初始大小的锐钛矿型的致密纳米粒子。由图 2A 和 2B 可以看出,随着该纳米锐钛矿型产物的比表面积的减少,改变了表面形态。对于一定含量的磷而言,该平面环形结构转变成致密粒子形态的温度是特定的。磷浓度使该环形表面形态在高温下稳定,而在高温下无掺杂的材料完全地烧结、损失了比表面积或甚至改变了结晶相。

[0026] 为了产生该平面环形的纳米锐钛矿型结构,使用以 TiO_2 为基准从 0.05 到 5 重量% 范围的磷含量是方便的,最佳的磷含量是 0.1 到 1 重量%。

[0027] 如果磷含量是零,粒子自然熔融在一起并且早在氢氧化物转化成氧化物时就形成了宽的粒度分布。没有磷就不会产生构成的平面环形表面形态。

[0028] 以 TiO_2 为基准,低磷含量在 0.05-0.1 重量%时,纳米锐钛矿型聚集体的平面环形结构在 500 到 600°C 的温度范围内是大致稳定的。

[0029] 将以 TiO_2 为基准的磷含量另外增加到 1 到 5 重量%,环形平面结构的转变温度变得更高,达到 650 到 800°C。

[0030] 如果我们将煅烧温度大致增加另外的 100 到 250°C 的更高温度,由于粒子集中熔融成大的、坚硬的熔融聚集体(类似于无掺杂产品),表面形态会发生另外的改变。我们将看到比表面积的破坏和宽粒度分布的产生。在图 3 中显示了这个熔融的典型产物。该锐钛矿型的坚硬烧结粒子大部分超过纳米范围。该熔融产物的比表面积一般在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下、大多数情况下往往是 5 到 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。尽管这类坚硬的-烧结制品具有缺点,但是其目前被用来用于工业上各种合成的催化剂结构。

[0031] 具有平面环形纳米锐钛矿型结构的上述产物的制造过程是通过硫酸氧钛盐 TiOSO_4 的水解制备钛氢氧化物 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、添加含磷化合物、干燥掺杂的糊剂和由此在 350°C 到 900°C 的温度范围内煅烧 1 到 24 小时的时间。

[0032] 在从已包含磷的矿石例如钛铁矿制备该硫酸氧钛盐的情况下,使磷的含量正好达到合适的含磷化合物所需的数值。

[0033] 进一步将煅烧温度增加 100°C 到 200°C 会产生包括锐钛矿型的致密纳米粒子的多孔结构,其是通过熔融该平面环形聚集体而形成的。这些结构具有突出的热稳定性并且仍然具有比较高的比表面积。可溶于水的磷酸或磷酸盐可以方便地被用来掺杂钛氢氧化物糊剂。制造的流程图如图 7 所示。

[0034] 即使具有显著更高的表面可接近性的平面环形聚集体的形态用作催化剂是最理想的,但是由该环形结构产生的锐钛矿型的致密纳米粒子的结构也是可用的。这尤其涉及催化剂遭受直到 850°C 长期高温并且需要具有抵抗短期高达 1000°C 的温度而不会显著损失比表面积的应用。

[0035] 具有环形平面聚集体形态的材料比表面积通常远远超过 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。一般范围从 50 到 $120\text{m}^2/\text{g}$ (由在 77K 下氮的吸附等温线来确定该比表面积,并且称为 BET)。这个形态的重要特征是高的比表面积以及优良的表面可接近性。

[0036] 由该环形聚集体产生的、具有致密粒子结构的材料通常具有高于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积、并且往往在 25 到 $35\text{m}^2/\text{g}$ 之间变化。这些材料显示出低的硫含量,这便于起催化剂结构

的作用。从其用作催化剂结构的观点来看,这个形态具有足够高的和可接近的表面(图6)。与该平面环形结构相反,在烧结粒子之间的接合处中一般损失 50% 的 TiO_2 表面,在该平面环形结构中 TiO_2 多孔(open)(可接近的)表面比其高数十百分数。

[0037] 对于熔融的第三相而言,很高的比表面积损失是典型的。其通常降低至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下。烧结粒子的程度即多孔 TiO_2 表面与粒子之间烧结接合处所用的表面之比也降低(图3)。高于这个极限的进一步热处理会导致 TiO_2 的结晶相从锐钛矿型转换成金红石型。

[0038] 这些产物多孔的形态便于活性物质如铂和铂类金属、镍、钴、银、铜、金和除了碱金属氧化物之外的金属氧化物沉积在该 TiO_2 表面上。例如,这些活性物质的离子水溶液可用于制备具有 TiO_2 催化剂结构的悬浮液,将该悬浮液进一步例如在喷雾干燥器中干燥并且最终煅烧。由于该表面多孔的表面形态和可接近性,环形平面催化剂结构的悬浮液便于通过各种方法如沉积、络合、气相蒸汽沉积、或热分解、以及类似的方法在该 TiO_2 结构的表面上沉积活性物质。

[0039] 由所述方法制造的产物显示出高的光催化活性。它们不仅可以方便被用作催化剂结构,而且还可以作为光催化剂。

[0040] 所述的中间产物可以直接地以松散粉末来使用或可以通过微粉化、挤压、造粒、磨碎或其他典型用于制造催化剂的方法将其进一步加工成所需的形态。

附图说明

[0041] 图 1 用示意图显示了自钛氢氧化物形成 TiO_2 纳米锐钛矿型环形平面聚集体的方法、它们存在的间隙以及在提高煅烧温度期间它们成为致密粒子的形态的变化。圆圈记号的直径是 30nm。

[0042] 图 2 显示了相同比例的电子扫描显微镜(SEM)的显微照片:

[0043] A) 以环形平面聚集体构成的锐钛矿型 TiO_2 纳米粒子,粒径一般从 20 到 50nm

[0044] B) 通过在 800°C 以上加热该环形平面聚集体而产生的锐钛矿型 TiO_2 致密纳米粒子。所产生的致密粒子的典型粒径一般在 20-50nm 变化并且其在熔融之前与原始的平面聚集体的直径大致相关联。

[0045] 图 3 显示了在 900°C 以上的温度煅烧之后掺杂有磷的熔融锐钛矿型纳米的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0046] 图 4 显示了描绘根据实施例 1 制备的锐钛矿型纳米的环形平面结构的 SEM 照片。

[0047] 图 5 显示了描绘根据实施例 2 制备的锐钛矿型纳米的环形平面结构的 SEM 照片。

[0048] 图 6 显示了描绘根据实施例 3 制备的锐钛矿型纳米致密粒子的结构的 SEM 照片。

[0049] 图 7 显示了锐钛矿型纳米的环形平面构造的生产方法及其后加工成特定产物的流程图。

具体实施方式

[0050] 实施例

[0051] 以下实施例用来说明本发明,但不是对本发明的限制。

[0052] 实施例 1

[0053] 通过添加热水以及使热的水蒸气通过该溶液起泡来对硫酸氧钛盐 TiOSO_4 的浓缩

溶液水解。获得大致成分为 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的钛氢氧化物,并且通过沉降和过滤从该硫酸溶液中将其分离。将以 TiO_2 为基准相当于 1 重量%磷的 1%的磷酸添加到过滤后的钛氢氧化物糊剂中。适当地混合该悬浮液,然后在温度 150°C 干燥。将干燥的中间产物进一步在 600°C 的温度煅烧 10 小时。所得的产物是比表面积 (BET) 为 $77\text{m}^2/\text{g}$ 的软白色粉末。自 X 射线衍射 (XRD) 测量并使用舍雷尔 (Scherrer) 方程式计算,其平均粒度为 9 纳米。自图 4 中容易看出这个产品的粒径和环形平面形态。样品显示了高的光催化活性。如果将 1 重量%的 AgNO_3 溶液施加到该 TiO_2 表面上,银会迅速地在其上显现,表明这是将用于催化的活性物质施加至该 TiO_2 结构上的方法之一。在直到 750°C 的温度这个结构是稳定的。

[0054] 实施例 2

[0055] 将以 TiO_2 为基准相当于 0.5 重量%磷的 0.5%量的磷酸添加到由 TiOSO_4 的水解获得的钛氢氧化物糊剂中。适当地混合该悬浮液,然后在温度 150°C 干燥。将干燥的中间产物进一步在 650°C 的温度煅烧 10 小时。所得的产物是比表面积 (BET) 为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 和粒径为 22nm 的软白色粉末,其中粒径是自 X 射线衍射测量并使用舍雷尔 (Scherrer) 方程式计算的。该产物包括相对大的纳米粒子并且具有环形的形态,这在图 5 中是容易看出的。

[0056] 实施例 3

[0057] 将以 TiO_2 为基准相当于 0.1 重量%磷的 0.1%的磷酸添加到钛氢氧化物糊剂中。适当地混合该悬浮液,然后在温度 150°C 干燥。将干燥的中间产物进一步在 700°C 的温度煅烧 10 小时。所得的产物是比表面积 (BET) 为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 软白色粉末。自 X 射线衍射测量并使用舍雷尔 (Scherrer) 方程式计算,其平均粒度为 30nm。所产生的材料显示了致密粒子的形态,如在图 6 中所容易看出的。作为对比,同时煅烧掺杂有 1 到 5 重量%磷的材料。它们仍然显示聚集体的环形平面形态,并且与上面描述的材料相比具有两倍的比表面积。

[0058] 工业实用性

[0059] 在本发明中描述的催化剂结构具有明显比未掺杂 TiO_2 的结构更大和更多的可接近的表面、高的耐热性、锐钛矿型的相纯度,并且显示更容易的粉末处理。这个纳米结构是工业当今作为催化剂结构使用的材料的优良代替物。这里我们可以预期方法改善的有效性。该锐钛矿型纳米的催化剂结构适合于需要高耐热性的应用。这些结构的耐热性扩大了 TiO_2 在降解来自于柴油聚集体和废气的氮氧化物 NO_x 的方法中的应用。将由这个方法产生的结构用于光催化也是方便的。

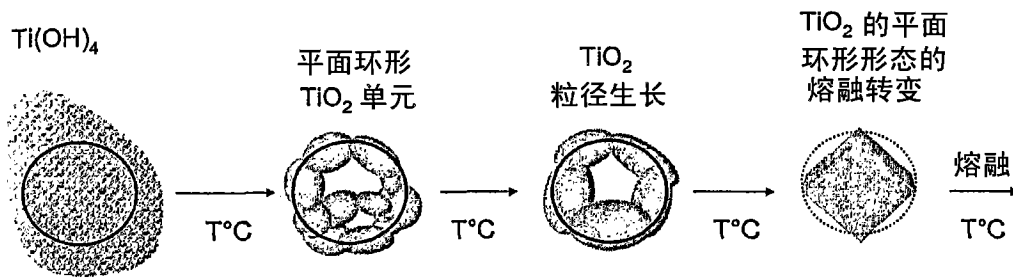


图 1

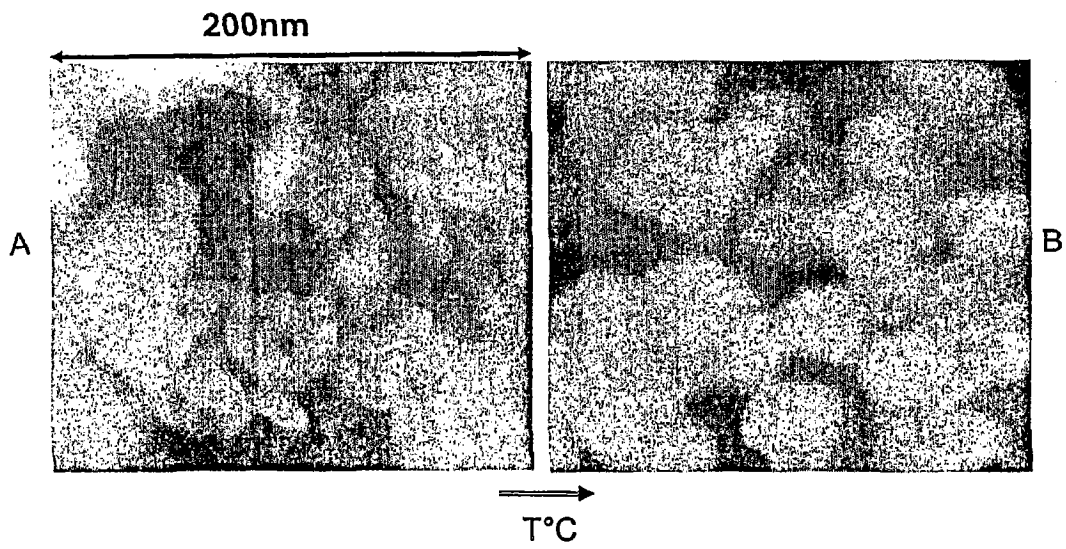


图 2A

图 2B

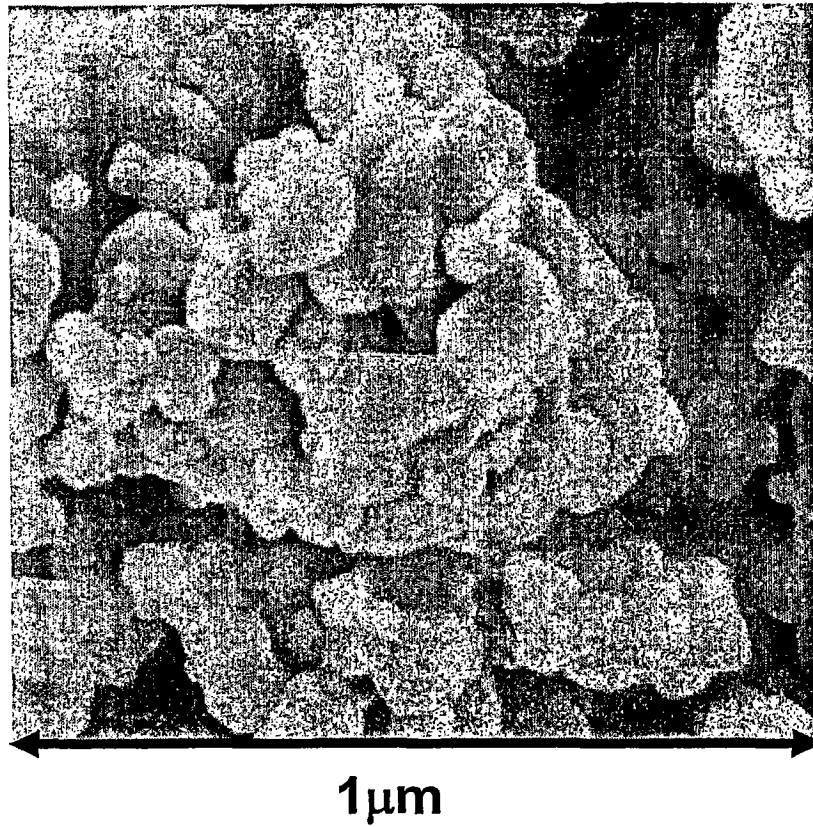


图 3

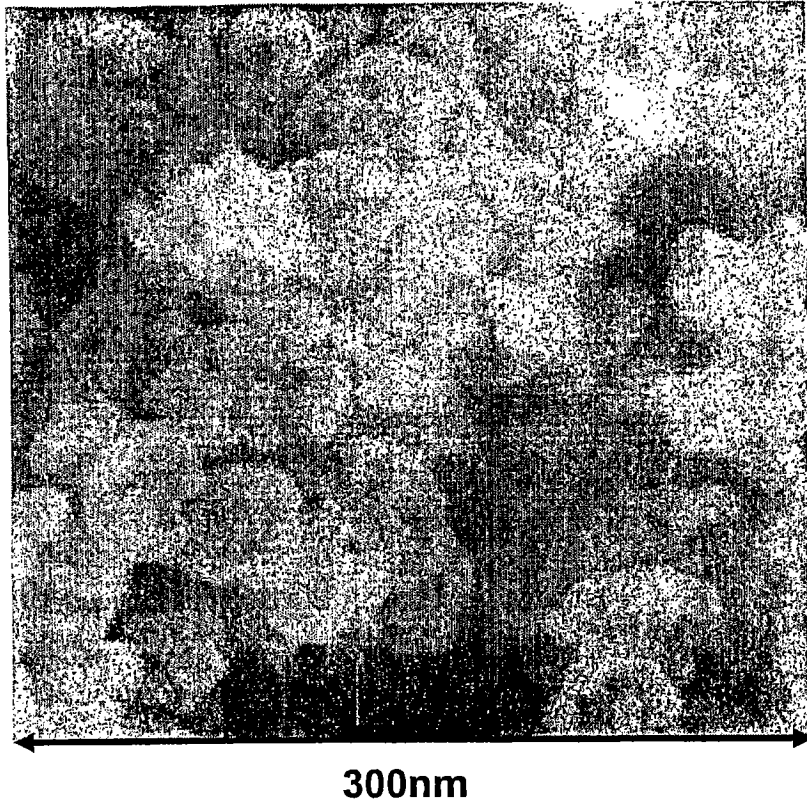


图 4

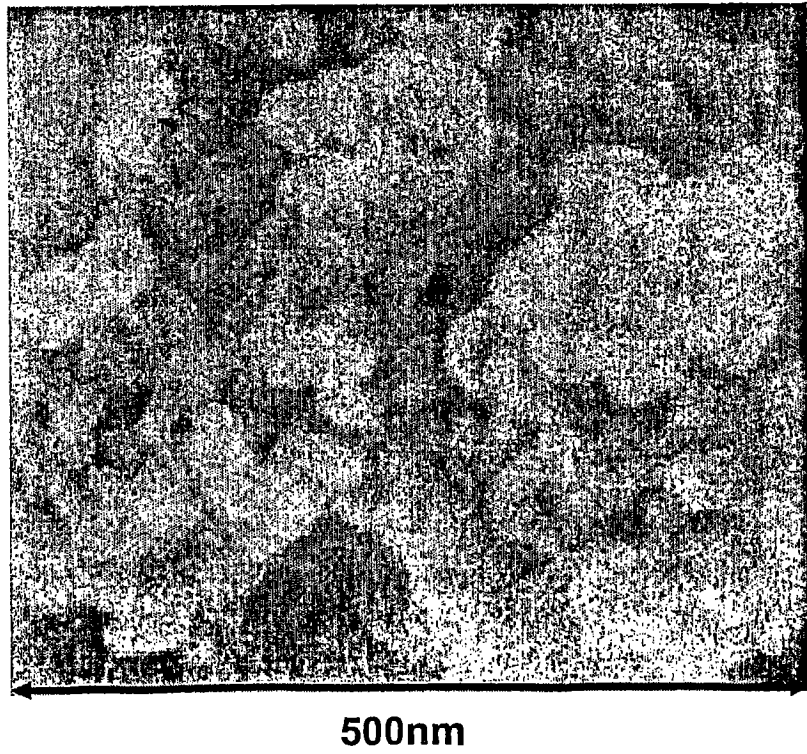


图 5

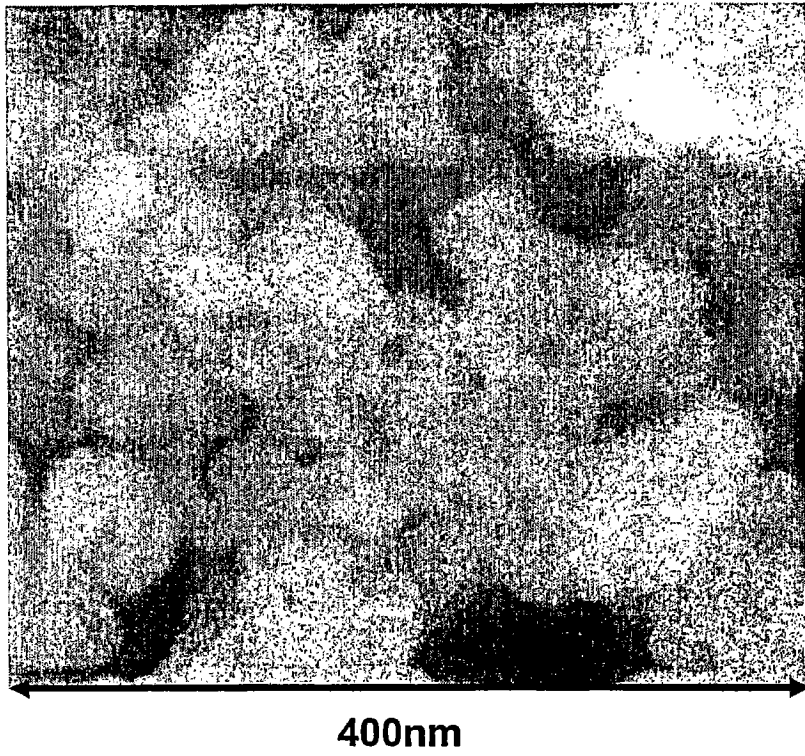


图 6

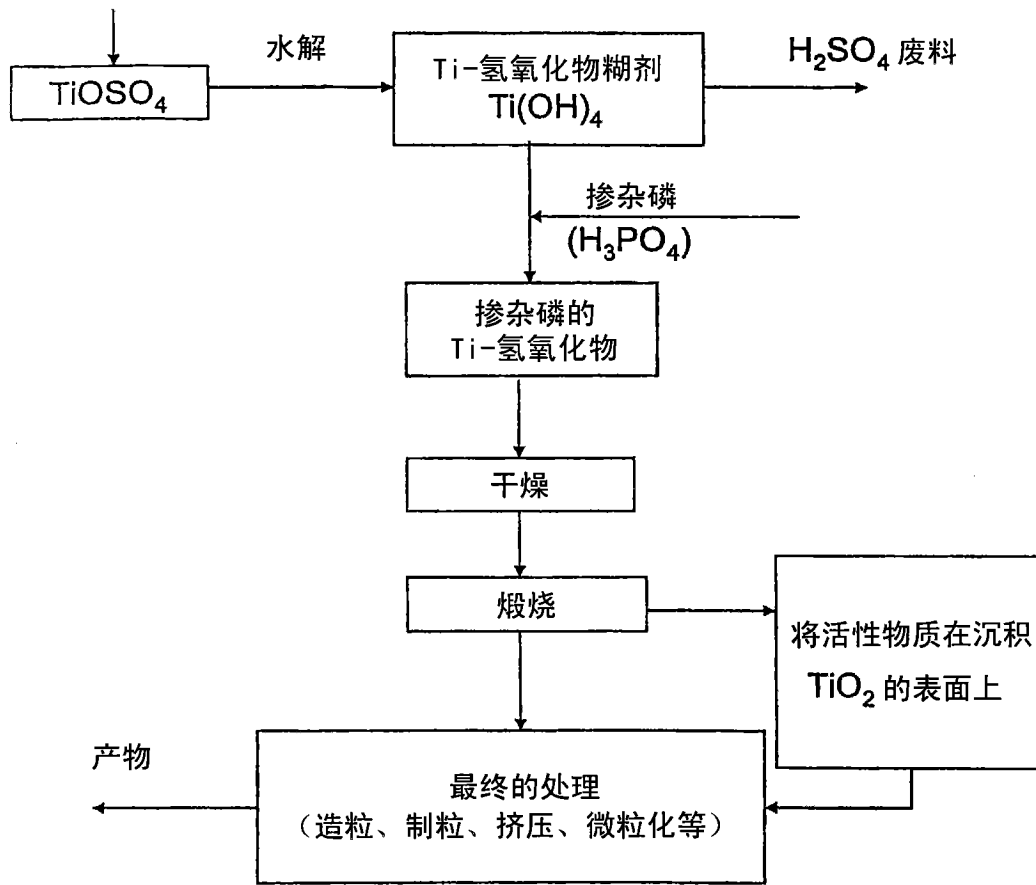


图 7