



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95120162. X

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1101726C

[22] 申请日 1995.12.25 [21] 申请号 95120162. X

[30] 优先权

[32] 1994.12.26 [33] JP [31] 338111/1994

[71] 专利权人 武田药品工业株式会社

地址 日本大阪市

[72] 发明人 毛利元哉 小要广行 竹内辰郎

[56] 参考文献

JP-06154592 1994.06.03 B01J20/06

JP-1218635 1989.08.31 B01J21/06

审查员 刘天佐

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 李 瑛

权利要求书 4 页 说明书 30 页 附图 1 页

[54] 发明名称 催化剂组合物以及使用它们的除臭  
方法

[57] 摘要

用包含四价金属(钛或元素周期表 4 族元素)的磷酸盐、二价金属(铜、锌或过渡金属)的氢氧化物和光催化剂的催化组合物脱除恶臭组分。光催化剂包括硫化物半导体、氧化物半导体和其他光半导体,如二氧化钛。该组合物还含有二氧化硅和/或银组分。该催化剂组合物确保不管是否有光辐射都能长期有效地脱除不仅酸性组分和碱性组分,而且还有中性组分。

1. 一种包含四价金属的磷酸盐、二价金属的氢氧化物和光催化剂组合物。

2. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述的四价金属是元素周期表第4族元素。

3. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述的四价金属是元素周期表第4A族元素。

4. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述的四价金属是选自钛、锆、铪和锡中至少一种金属。

5. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述的四价金属是钛。

6. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述的二价金属是过度金属。

7. 根据权利要求6的催化剂组合物,其中所述的二价过度金属是选自铜、锌、铁、钴和镍中至少一种金属。

8. 根据权利要求6的催化剂组合物,其中所述的二价过度金属是铜、锌或这两种金属。

9. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述的光催化剂是光半导体。

10. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述的光催化剂是硫化物半导体或氧化物半导体。

11. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述的光催化剂是暴露到光辐照下有氧化能力的光氧化催化剂。

12. 根据权利要求1的催化剂组合物,其所述的光催化剂是二氧化钛。

13. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述二价金属的氢氧化物与所述的四价金属的磷酸盐的比例按金属原子比计是这样的,二价金属/四价金属等于0.1~10。

14. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中相对于所述的四价金属的磷酸盐和所述二价金属的氢氧化物的总量的100份(重),所述光催化剂的比例为1~1000份(重)。

15. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述二价金属与所述的四价金属的比按金属原子比计为0.2~7,而所述的光催化剂相对于100份(重)所述的四价金属的磷酸盐和所述的二价金属的氢氧化物的总量的比例为10~750份(重)

16. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述的四价金属的磷酸盐和所述的二价金属的氢氧化物是无定形的。

17. 根据权利要求1的催化剂组合物,其BET比表面积为10~1000米<sup>2</sup>/克。

18. 根据权利要求1的催化剂组合物,该组合物包含所述的四价金属的磷酸盐和所述的二价金属的氢氧化物共沉淀。

19. 根据权利要求1的催化剂组合物,该组合物包含元素周期表4A族元素的磷酸盐、二价金属的氢氧化物和二氧化钛,其中所述的二价金属的氢氧化物与所述的四价金属的磷酸盐的比例按金属原子比计为0.2~7,而相对于100份(重)所述的四价金属的

磷酸盐和所述的二价金属的氢氧化物的总重,二氧化钛的比例为10~750份(重)。

20. 根据权利要求1的催化剂组合物,该组合物还含有二氧化硅。

21. 根据权利要求20的催化剂组合物,其中所述的二氧化硅与所述的四价金属的磷酸盐和所述的二价金属的氢氧化物的总量的比按金属原子比计为0.2~10。

22. 根据权利要求20的催化剂组合物,该组合物还含有二氧化硅,它与所述的四价金属的磷酸盐和所述二价金属的氢氧化物的总量的比例按金属原子比计为0.5~8。

23. 根据权利要求20的催化剂组合物,该组合物含有所述的四价金属的磷酸盐、所述的二价金属的的氢氧化物和所述的二氧化硅共沉淀。

24. 根据权利要求1的催化剂组合物,该组合物还含有银组分。

25. 根据权利要求24的催化剂组合物,其中按组合物的总量计,所述的银组分的含量为10%(重)(按金属银计)。

26. 根据权利要求20的催化剂组合物,该组合物还含有银组分。

27. 一种含有权利要求1的催化剂组合物的除臭剂。

28. 一种有除臭能力的制品,它含有权利要求1的催化剂组合物。

29. 一种制备催化剂组合物的方法,该方法包括将四价金属的磷酸盐、二价金属的氢氧化物和光催化剂混合。

30. 根据权利要求 29 的制备催化剂组合物的方法,该方法包括将含有所述的四价金属的磷酸盐和所述的二价金属的氢氧化物的沉淀与光催化剂混合。

31. 一种除臭的方法,该方法包括使恶臭组分与含有四价金属的磷酸盐、二价金属的氢氧化物和光催化剂的组合物接触。

32. 根据权利要求 31 的除臭方法,其中使所述的恶臭组分在光辐照下与所述的催化剂组合物接触。

33. 根据权利要求 32 的除臭方法,其中在含氧的气体存在下进行光辐照。

## 催化剂组合物以及使用它们的除臭方法

本发明涉及一种用于分解和除去恶臭组分和其他有害组分的催化剂组合物,以及涉及一种使用该催化剂组合物的除臭方法。

令人不愉快的恶臭由各种来源产生,例如日常的环境、各种设施如工厂、粪便(人类废物)处理装置、废料处理装置、牲畜饲养场(动物房舍)等,并造成恶臭污染。

作为产生这样的恶臭的物质或来源,在这里可提到大量的化合物,例如含氮化合物如氨、胺类(如三甲胺、三乙胺等),含硫化合物如硫化氢、硫醇类(如甲基硫醇等),醛类(甲醛、乙醛等),低级脂肪酸(甲酸、乙酸、丙酸、戊酸等)等等。

为了除去这样的恶臭组分,通常使用活性炭。但是,对于氨和其他含氮化合物以及对于硫化氢和其他含硫化合物来说,事实上活性炭在吸附能力方面是欠缺的。由于这一原因,已提出一种含有负载有卤化物、金属离子、酸、碱或其他化合物的活性炭的吸附剂。但是,这样的吸附剂仍未表现出足够的除臭能力。

此外,沸石、硅胶、活性氧化铝等也用作除臭剂。但是,它们的吸附能力仍欠缺。另外,还使用无机吸附剂如氧化锌、氧化镁、氧化铁、氢氧化铁等,虽然它们能够且适合用于吸附和/或除去硫化氢,但这些吸附剂对氨气的吸附能力不足。与此相反,氧化镉、磷酸镉、氧

化钛等虽然在氨气吸附方面是很好的，但它们对硫化氢的吸附能力仍欠缺。

正如上述，传统的除臭剂和吸附剂对一种酸性组分或者一种碱性组分是有效的，但对另一组分的除臭效果就不够好[参见例如日本专利申请公开号 47445/1989 (JP-A-64-47445)、51421/1980 (JP-A-55-51421)、137089/1978 (JP-A-53-137089)、156539/1983 (JP-A-58-156539)、146578/1984 (JP-A-59-146578)、22074/1988 (JP-A-63-22074)、148340/1989 (JP-A-1-148340)、151938/1989 (JP-A-1-151938)、203040/1989 (JP-A-1-203040)等]。

日本专利申请公开号 54935/1988 (JP-A-63-54935)公开了一种用  $TiO_2$  生产的吸附剂，日本专利申请公开号 258644/1988 (JP-A-63-258644)公开了一种含有磷酸或其盐以及铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、锆 (Zr) 或这些金属的化合物的混合物，以及载体如活性炭的除臭剂，上述混合物负载在活性炭上。但是这些吸收剂的吸附能力仍不足。

WO91/08049 提出一种不溶于水的磷酸钛和氢氧化锌或其他组分的混合物的组合物。该组合物表明对恶臭组分有比较高的除臭能力，但是对中性恶臭组分如醛类的吸附能力仍不足。

另一方面，已经知道光催化剂如氧化钛可通过用紫外线或其他光线辐照使恶臭组分氧化和分解除臭。作为说明，日本专利申请公开号 218635/1989 (JP-A-1-218635)公开了一种含有如活性炭、氧化铝和二氧化硅的吸附剂和如二氧化钛、氧化锌和氧化锡的光催化剂的除臭剂。这样的除臭剂的用途是吸附和分解恶臭组分，

从而提高吸附效率并确保长期的除臭效果。

另外,还提出了使用含二氧化钛的氧化物混合物的除臭技术。例如,日本专利申请公开号 232966/1989(JP-A-1-232966)公开了一种使用光催化剂的除臭方法,在该方法中,在包括选自钛酸铁、氧化铁、氧化铋、氧化钼和氧化镍氧化物以及二氧化钛的金属氧化物混合物与含有能被氧化的化合物和氧气的气体共存的情况下用紫外线辐照。日本专利申请公开号 288321/1989(JP-A-1-288321)公开了一种除臭方法,该方法包括在包括氧化钽或氧化锡以及氧化钛的金属氧化物混合物和含有能被氧化的化合物和氧气的气体存在的情况下,用紫外线辐照金属氧化物混合物。日本专利申请公开号 288322/1989(JP-A-1-288322)公开了一种使用光催化剂的除臭方法,在该方法中,在包括二氧化钛和氧化镁的金属氧化物的混合物和含有能被氧化的化合物和氧气存在的情况下,用紫外线辐照金属氧化物的混合物。日本专利申请公开号 182205/1994(JP-A-6-182205)公开了一种光催化剂,它通过将至少一种金、过渡金属和稀土元素的颗粒负载在金属氧化物如二氧化钛上,然后用氨处理生成的产物,再焙烧经处理的产物的方法来制得。

使用这些光催化剂的优点是使很难被吸附的醛类分解。但是,它们作为吸附剂所要求的在效果或能力方面仍不足。所以,当使用这样的光催化剂进行除臭时,与氧化有关的副产化合物如乙醛氧化副产的乙酸等会从吸附剂中再次释放到空气中,因此它们会产生恶臭。此外,当在没有光辐照的情况下进行除臭时,不能预计有足够的除臭效果。由于这一原因,除含有酸性组分和碱性组外,还含有



中性组分的恶臭组分很难用光催化剂完全除臭或除去。

所以,本发明的一个目的是提供一种不仅对酸性组分和碱性组分,而且也对中性组分有高的脱除能力的催化剂组合物。

本发明的另一目的是提供一种长期有效脱除恶臭组分的催化剂组合物。

本发明的另一目的是提供一种不管有无光辐照都能有效脱除恶臭组分如硫化氢或其他含硫化合物和氨或其他含氮化合物的催化剂组合物。

本发明的另一目的是提供一种生产方法,用这一方法可以简易而高效的方式制得具有上述优良特性的催化组合物。

本发明的另一目的是提供一种除臭方法,用这一方法可长期有效地脱除各种组分,不管是酸性组分、碱性组分或是中性组分。

本发明的发明者为实现上述目的进行了广泛的研究,并已发现,包括四价金属的磷酸盐和二价金属的氢氧化物的组合物与光催化剂组合使用可长期有效地脱除恶臭组分,而不管是否有光辐照。本发明在上述发现的基础上已经完成。

因此,本发明的催化剂组合物含有四价金属的磷酸盐、二价金属的氢氧化物和光催化剂。四价金属的磷酸盐实际上可以是不溶于水的磷酸盐。四价金属可为元素周期表的第4族元素,例如包括钛等在内的元素周期表4A族元素。二价金属实际上可为过渡金属如铜、锌等。四价金属的磷酸盐和二价金属的氢氧化物常常是无定形的。光催化剂可包括光半导体如硫化物半导体和氧化物半导体。这样的光催化剂例如包括二氧化钛等。

该催化组合物还可包含二氧化硅。此外,该催化剂组合物可包

含银组分以及二氧化硅或作为二氧化硅的替代。

这样的催化剂组合物可通过例如四价金属的磷酸盐、二价金属的氢氧化物和光催化剂混合的方法来制得。

根据本发明的除臭方法,使用上述催化剂组合物来脱除恶臭组分。

本发明还涉及一种除臭剂以及包含该催化剂组合物的制品。

应当理解,正如在本说明书中所述,元素周期表的族数是根据国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)的无机化学命名委员会的命名原则(1970)。

图1是说明实施例2和对比例1气相色谱分析结果的图。

构成磷酸盐的四价金属所属的元素周期表的族不受特别地限制,只要金属是四价金属即可。四价金属包括例如元素周期表4族元素如4A族元素(如钛、锆、铪、钽等)和4B族元素(如锗、锡、铅等)。这些金属中,属元素周期表4A族元素的金属如钛、锆和铪以及4B族元素的金属如锡是优选使用的。特别是,钛、锆以及锡可优选使用。

作为构成磷酸盐的磷酸,在这里可提到多种磷酸,如正磷酸、偏磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸等。磷酸实际上可为正磷酸、偏磷酸或焦磷酸。磷酸盐也可包括磷酸氢盐如正磷酸氢盐。顺便说一下,在本说明书中使用的术语“磷酸”指正磷酸,除非特别说明。

这些四价金属的磷酸盐通常是不溶于水或微溶于水的。另外,磷酸盐可为结晶盐,但它们优选是无定形盐。这些磷酸盐可单独使用,也可组合使用。

构成氢氧化物的二价金属无论属于元素周期表的哪一族,只

要它是二价金属就行。作为二价金属的例子,在这里可提到铜和元素周期表 1B 族其他元素、镁、钙、锶、钡和元素周期表 2A 族其他元素、锌、镉和元素周期表 2B 族其他元素、铬、钼和元素周期表 6A 族其他元素、铊和元素周期表 7A 族其他元素、铁、钨、钴、镍、钨和元素周期表 8 族其他元素等。这些二价金属的氢氧化物可单独使用,也可组合使用。

二价元素优选的例子包括过渡金属如铜和元素周期表 1B 族其他元素、锌和元素周期表 2B 族其他元素、铊和元素周期表 7A 族其他元素,以及铁、钴、镍和元素周期表 8 族其他元素。特别优选的二价金属包括铜、锌以及铁、钴、镍等。

这些二价金属的氢氧化物通常在弱酸性范围到弱碱性范围(如 PH 值 4~10)内,不溶于水或微溶于水。氢氧化物可为结晶盐,但它们优选为无定形盐。

二价金属的氢氧化物与四价金属的磷酸盐的比例可在这样一个范围内选择:以不损失对恶臭组分的催化活性、吸附能力和/或除臭能力,例如按金属原子比计,二价金属/四价金属的金属比为约 0.1 至 10,优选约 0.2 至 7,更优选约 0.2 至 5。当多种磷酸盐和/或氢氧化物组合使用时,如果按每一金属的总量计,金属原子比是在上述范围内,它是足够的。另外,含有四价金属的磷酸盐和二价金属的氢氧化物的组合物可以通过共沉淀或其他技术制成凝胶混合物形式,优选的是通过共沉淀形成的无定形共沉淀物。

一方面,本发明的特征在于包含四价金属的磷酸盐和二价金属的氢氧化物的组合物(下文简称为吸附剂)与光催化剂组合使用。包含这样的各组分的特定组合物可提供高的催化活性并确保长期

有效地脱除各种组分如恶臭组分。

光催化剂通过暴露于光辐照如紫外线下产生活性氧，因此使各种有害的组分和恶臭组分分解或降解的方法确实可起到光氧化催化剂的作用。所以，光催化剂实际上属于光氧化催化剂的范畴，因此本发明的催化剂组合物也可称为氧化催化剂组合物。而且，本发明的催化剂组合物除了对有害组分和恶臭组分有分解能力外，还具有杀藻活性和杀菌活性(杀细菌活性、杀真菌活性)。

各种光半导体都可用作光催化剂，不管它是有机物质或是无机物质，但实际上无机光半导体可用作这样的光催化剂。光催化剂例如包括硫化物半导体(如  $CdS$ 、 $ZnS$ 、 $In_2S_2$ 、 $PbS$ 、 $Cu_2S$ 、 $MoS_3$ 、 $WS_2$ 、 $Sb_3S_3$ 、 $Bi_3S_3$ 、 $ZnCdS_2$  等)、金属硫属化合物( $CdSe$ 、 $Iu_2Se_3$ 、 $WSe_3$ 、 $HgSe$ 、 $PdSe$ 、 $CdTe$ 、等)、氧化物半导体( $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $CdO$ 、 $In_2O_3$ 、 $Ag_2O$ 、 $MuO_2$ 、 $Cu_2O$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $SnO_2$  等)等。除硫化物半导体和氧化物半导体外，半导体如  $GaAs$ 、 $Si$ 、 $Se$ 、 $Cd_2P_3$  和  $Zn_2P_3$  也可包括在该光催化剂范围内。这样的光催化剂可单独使用，也可组合使用。

在这些光催化剂中，优选的光催化剂是  $CdS$ 、 $ZnS$  和其他硫化物半导体以及  $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $WO_3$  和其他氧化物半导体。特别是，可优选使用  $TiO_2$  和其他氧化物半导体。在本光催化剂中光半导体组分的晶体结构方面没有特殊的限制。以  $TiO_2$  为例，它可有无论哪种晶体结构，如锐钛矿型、板钛矿型、金红石型、无定形等。优选的  $TiO_2$  的例子包括锐钛矿型二氧化钛。

光催化剂可以溶胶或凝胶的形式，以及粉末或颗粒的形式使用。当选用粉末或颗粒光催化剂时，可由对光催化活性(暴露于光中

的活性)和除臭效果没有不良影响的范围来选择这样的光催化剂的平均粒度,例如平均粒度为约0.01至25微米,优选约0.05至10微米,更优选约0.05至5微米。

光催化剂的用量可在较宽范围内选择,只要不损失催化活性就行,例如相对于100份(重)四价金属的磷酸盐和二价金属的氢氧化物的总量,它为约1至1000份(重),优选约10至750份(重),更优选约20至500份(重)。

包含四价金属的磷酸盐、二价金属的氢氧化物和光催化剂的催化剂组合物可用上述类似的方法,通过共沉淀或其他技术制得凝胶混合物。

该催化剂组合物还可以含有二氧化硅。二氧化硅的加入用来提高催化剂组合物的比表面积,因此提高吸附能力。作为二氧化硅,在这里可提到例如由二氧化硅得到的无机聚合物,或者复合化合物如与二氧化硅和四价金属的磷酸盐形成的化合物。氧化硅也可是水合二氧化硅。这样的二氧化硅可为结晶的,但优选为无定形的。

二氧化硅的含量可以在不影响催化剂组合物的催化活性和/或吸附性的范围内自由选择,二氧化硅与四价金属的磷酸盐和二价金属的氢氧化物的总量的比例如在这样的范围,以致硅/(二价金属+四价金属)的金属原子比为约0.2至10,优选约0.5至8,更优选约1至7。

除含有二氧化硅外或在不含二氧化硅情况下,本发明的催化剂组合物还可含有抗微生物金属(如银、铜、锌等)组分,特别是银组分。在这些抗微生物金属组分中,含有银组分的组合物具有高的抗微生物活性和宽的抗微生物谱。

银组分可为金属银或银的无机化合物(如  $AgQ$ 、 $GgF$ 、 $AgF_2$  和其他银的卤化物、 $Ag_2O$ 、 $AgO$  和其他银的氧化物、 $Ag_2S$  和其他硫化物、 $Ag_2SO_4$ 、 $Ag_2CrO_4$ 、 $Ag_3PO_4$ 、 $Ag_2CO_3$ 、 $Ag_2SiO_3$  和其他含氧酸的盐)等。银组分也可能是与四价金属的磷酸盐和银形成的化合物,或者是与二价金属的氢氧化物和银形成的化合物。银组分可分为水溶性的,视催化剂组合物的预期用途而定,但优选的银组分是不溶于水的或微溶于水的。这些银组分可单独使用或组合使用。

银组分可用传统的方法如离子交换、共沉淀和其他技术很容易地加到催化剂组合物中。

按金属银和组合物的总量计,银组分的含量为约 0.1 至 10% (重),优选约 0.5 至 8% (重),更优选约 0.5 至 7% (重)。

在本发明的催化剂组合物中,四价金属的磷盐和二价金属的氢氧化物,如果需要的话还有二氧化硅优选可形成无定形组合物,特别是用共沉淀的方法形成的共沉淀物。本发明的催化剂组合物的 *BET* (*Brunauer-EmmeH-Tellar* 方程)比表面积通常为约 10 至 1000 米<sup>2</sup>/克,优选约 30 至 1000 米<sup>2</sup>/克,更优选约 50 至 1000 米<sup>2</sup>/克。所以,本发明的催化剂组合物起到作为有高吸附能力的吸附组合物的作用以及作为分解和除去包括恶臭化合物在内的各种化合物(有机化合物或无机化合物)的除臭组合物的作用。

本发明的组合物可根据各种传统的技术制得。作为说明该催化剂组合物可很容易通过四价金属的磷酸盐、二价金属的氢氧化物和光催化剂混合的方法制得,如果需要可与二氧化硅和/或银组分混合在一起。在这样的混合中,每一组分都可通过粉化或其他技术制得的粉末或颗粒形式使用。

本发明的催化剂组合物也可根据以下技术制备,该技术包括使用含有四价金属离子、二价金属离子和相应于光催化剂的成分的溶液或含有两种或多种这些金属离子的水溶液,制得相应的不溶于水的物质的沉淀混合物。用上述方法制得的沉淀混合物通常呈凝胶形式,将混合物干燥得到有无定形结构的混合物。在这一技术中,优选将光催化剂相应的成分以预先已转化的适宜的晶体结构形式加到水溶液中。

为了制备含有四价金属离子、二价金属离子和银离子的水溶液,可使用各种水溶性金属化合物。作为二价金属、四价金属和银的水溶性金属化合物,这里可提到例如各种金属盐、金属醇盐等等。除了正金属(中式盐)以外,金属盐还包括酸式盐、含氧盐和其他双盐或复盐形式的盐。金属盐也可以是不溶在中性PH值范围附近的水溶液中的化合物,其只有在酸性溶液中才溶解。作为金属盐的实际例子,这里可提到如下化合物。

(1)金属卤化物如氟化物、氯化物、溴化物和碘化物:

$\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{FeF}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeBr}_2$ 、 $\text{FeI}_2$ 、 $\text{Na}_2(\text{SnF}_6)$ 、 $\text{K}_2(\text{SnF}_6)$ 、 $\text{K}_2(\text{SnCl}_6)$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CrCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{ThCl}_4$ 、 $\text{ThI}_4$ 、 $\text{PbCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$  等。

(2)硫酸盐、硫酸铵和其他与硫酸的盐类(无机酸盐):

$\text{FeSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{CdSO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CrSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  等。

(3)硝酸盐(无机酸盐类):

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Fe}$

$(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Su}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  等。

(4) 氯酸盐、高氯酸盐、硫氯酸盐、硫酸二氯银、硝酸二氯银、铬酸盐以及其各种无机酸盐：

$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ag}(\text{ClO}_3)$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{AgClO}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ScN})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{Scn})_2$ 、 $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{AgCrO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  等。

(5) 酯酸盐、甲酸盐、草酸盐和其他有机酸盐：

$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\text{Zr}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Fe}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Cu}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mg}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Ag}$ 、 $(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Th}$  等。

(6) 金属的含氧盐(卤化物、无机酸盐和有机酸盐形式的金属的含氧盐)：

$\text{ZrOCl}_2$ 、 $\text{ZrOsO}_4$ 、 $\text{ThOCl}_2$ 、 $\text{TiOSO}_4$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZrOCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  等。

(7) 金属醇盐：

$\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  醇盐如  $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{TiOCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  等。

在这些金属化合物中，可特别使用无机酸盐，特别是强酸盐如硫酸盐和硝酸盐。更具体地说，常常可使用  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  等。在这些四价金属化合物中，作为钛化合物和锆化合物，实际上可使用金属的含氧盐如  $\text{ZrOCl}_2$ 、 $\text{ZrOsO}_4$ 、 $\text{TiOSO}_4$  等。

可根据传统的技术制备光催化剂，例如一种技术，包括使用含



相应于光催化剂的金属离子的水溶液制备它,一种技术,包括由金属醇盐制备它,或者一种气相方法,它包括将原料在高温下氧化。

在光催化剂制备中,可使用含有一种相应于催化剂的成分的化合物。以氧化钛作为例子,这样的组分包括钛的卤化物如  $TiCl_4$ 、 $TiF_4$ 、 $TiBr_4$  等;硫酸盐如  $Ti(SO_4)_2$  和  $TiOSO_4$ ;钛的  $C_1 \sim C_6$  醇盐如  $(CH_3O)_4Ti$ 、 $(C_2H_5O)_4Ti$ 、 $[CH_3(CH_2)_2O]_4Ti$ 、 $[(CH_3)_2CHO]_4Ti$ 、 $[CH_3(CH_2)_3O]_4Ti$ 、 $[(CH_3)_2CHCH_2O]_4Ti$  等。另外,预先制备的二氧化钛溶胶也可使用。

作为供给二氧化硅的硅酸离子源的水溶性硅酸盐化合物,在这里可提到硅酸的碱金属盐如硅酸钠、硅酸钾等;硅酸的碱土金属盐如硅酸钙、硅酸钡等;硅酸铵等等。二氧化硅可不一定溶于水,也可使用其他形式如二氧化硅气凝胶(硅胶)、水溶胶或水凝胶形式的原料。通常利用碱性硅酸盐作为这样的硅酸离子源,优选硅酸的碱金属盐、水溶胶或水凝胶。优选使用硅酸钠,尤其是因为它们价格低和处理性能好。

四价金属的磷酸盐和二价金属的氢氧化物可通过在四价金属的磷酸盐和二价金属离子共存的情况下生产二价金属氢氧化物的方法来制备。作为说明,它们可用以下技术制备:(i)一种包括在含有四价金属离子和二价金属离子的水溶液中生产四价金属的磷酸盐,然后生成二价金属的氢氧化物的技术,或者(ii)一种包括在不含二价金属离子的水溶液中预先制备四价金属的磷酸盐,然后将含有这种二价金属离子的水溶液加到上述溶液中,以便生成二价金属的氢氧化物的技术。

当用含有四价金属离子和二价金属离子共存的水溶液接上述

技术(i)制备组合物时,通过在搅拌下将磷酸或磷酸盐加到包括含四价金属的化合物和含二价金属的化合物的水溶液中生成四价金属的磷酸盐沉淀,同时防止或抑制二价金属的不溶性氢氧化物的生成。在这一技术中,含有四价金属化合物和二价金属化合物的水溶液的PH值是在酸性范围内,例如PH值约0至6(优选PH值约0至4)。需要时,在加入磷酸或磷酸盐以前,为了防止生成二价金属的氢氧化物生成,通过将酸加到水溶液中的方法将PH值调节到酸性范围(如PH值约4或4以下)。

为了调节水溶液的PH值,可使用适宜的碱和/或酸。碱例如包括无机碱如碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物(如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等)和氨,以及有机碱如三甲胺、三乙胺、三乙醇胺等。作为酸,在这里可使用如无机酸如盐酸、硝酸、硫酸等,以及有机酸如乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、甲酸、草酸等。

用来制备不溶性磷酸盐的磷酸或磷酸盐的例子包括正磷酸、偏磷酸、焦磷酸以及这些酸的碱金属盐(如钠盐、钾盐等),以及铵盐。更具体地说,磷酸盐例如包括伯磷酸钠、仲磷酸钠、叔磷酸钠(下文这些盐简称为磷酸钠(伯、仲和叔)、磷酸钾(伯、仲和叔)、磷酸铵(伯、仲和叔)、偏磷酸钠、偏磷酸钾、焦磷酸钠、焦磷酸钾等。

在上述技术(i)中,生成的四价金属的磷酸盐可通过老化(熟化)或其他技术实际上使沉淀达到足够的程度。对于这样的老化来说,传统的技术如包括使溶液在室温下保持长时间的技术,包括使溶液在不大于100℃下加热长时间的技术,以及包括将溶液加热面流的技术等。

在老化完成后,可通过加碱将溶液的PH值调节到中性范围如

PH 值 4~12 的方法来制得二价金属的氢氧化物。也可通过将碱和已同时进行老化的含有四价金属的磷酸盐和二价金属离子的混合物加到一种处于中性范围(如 PH 值为 4~12)的液体中来制得二价金属的氢氧化物在上述 PH 值范围内,包含二价金属的氢氧化物的沉淀,以及如此产生的氢氧化物沉淀和四价金属的不溶性磷酸盐被沉淀,形成沉淀混合物或共沉淀混合物。当在二价金属的氢氧化物的制备中的反应在室温下进行得如此缓慢时,可加热反应体系。如果需要的话,反应也可在压力下和在 100℃或更高温度下进行。另外,也可通过鼓空气的方法搅拌反应混合物。

在技术(ii)中,可按类似于技术(i)的方法制备四价金属的磷酸盐和二价金属的氢氧化物的沉淀。也就是说,预先通过将磷酸或磷酸盐加到含四价金属离子但不含二价金属离子的水溶液中的方法制备磷酸盐。也可通过将生成的磷酸盐老化后(如果需要的话),将 PH 值调节到酸性范围如 PH4 或 4 以下;将含有二价金属离子的水溶液(如含有金属盐的水溶液)加到反应混合物中,然后将 PH 值调节到中性范围如 PH 值 4 或 4 以上方法制得沉淀混合物。根据这一技术,四价金属的磷酸盐的老化可在比较短的时间内完成。

可将光催化剂例如以粉末或颗粒的形式加到生成四价金属磷酸盐和二价金属氢氧化物的反应体系中,或者加到反应混合物中或生成磷酸盐和/或氢氧化物完成后生成的沉淀中。

此外,光催化剂也可与四价金属磷酸盐和/或二价金属氢氧化物同时生成。上述的技术(i)和(ii)都可用于生成这样的光催化剂。以二氧化钛作为例子,这样的二氧化钛可通过将卤化钛(如氯化钛)、无机酸盐(如硫酸盐如硫酸钛)和/或醇盐,按需要,加到反应体

系中,并将反应体系的 *PH* 值调节到中性或碱性范围如 *PH* 值 6~12 的方法来制备。

对于制备含有二氧化硅的组合物来说,可至少在一部沉淀生成反应中加入二氧化硅和/或硅酸离子物种,或者可将二氧化硅加到生成的沉淀中。在二氧化硅与沉淀同时生成的情况下,碱性硅酸盐(如硅酸钠、硅酸钾等)的溶液可用来代替碱。当利用硅酸离子物种时,可通过将 *PH* 值调节中性范围例如 *PH* 值约 4 至 12,伴随二价金属的氢氧化物的生成,在反应体系中生成水合的二氧化硅。

关于银组分,含有银组分的催化剂组合物可按类似二氧化硅的方法,通过将银组分如含银的不溶性化合物和/或银离子物种在沉淀生成的至少一步中加到反应体系中的方法来制得。银组分如银离子可很容易根据传统的技术如离子交换法、浸渍法等负载在磷酸盐、氢氧化物和二氧化硅中至少一种成分上。

必要时,沉淀可用传统的方法纯化。作为说明,可用以下方法制得纯化的催化剂组合物:过滤和分离含有沉淀如沉淀混合物的反应混合物;用洗涤溶剂或洗涤剂如温水或水洗涤残留物(滤饼),以除去例如包括金属盐的阳离子物种在内的杂质;干燥生成物。

可用滤纸、滤布或其他过滤设备在室温和常压下,在减压或加压下进行过滤。对于这样的过滤来说,也可使用离心分离、真空过滤或其他技术。此外,对于洗涤来说,也可使用倾析法或其他洗涤方法。

可用传统的技术进行干燥,如空气干燥或在低于催化剂组合物分解温度,例如不高于约 400℃,优选不高于约 200℃下加热干燥。

本发明的催化剂组合物甚至在没有光辐照的情况是也可有效地使酸性恶臭组分如硫化氢或其他含硫化合物和脂肪酸，以及碱性恶臭组分包括含氮的化合物如氨和胺类除臭。另外，在光辐照下，该组合物可通过催化剂组合物的高吸附能力和光催化性的协同作用确保对酸性恶臭组分和碱性恶臭组分提高的或改善的除臭活性，以及还对中性恶臭组分如福尔马林、醛类等提供高的除臭作用。此外，通过光催化剂的作用生成的氧化产物（如在乙醛的情况下，生成乙酸）可吸附在催化剂组合物上，以致可抑制或防止恶臭组分的释放，因此该组合物可确保高的除臭效率。而且，该催化剂组合物由于光催化剂的分解活性可提供长期保持的除臭作用。

所以，该催化剂组合物确保包含各种恶臭组分的烟草的臭味或难闻的气味如氨或其他碱性组分、乙酸或其他酸性组分以及醛或其他中性组分迅速且长期地分解和除臭。该组合物对于醛类如由家具，新型合成寻常筑材料或其他来源产生的甲醛和乙醛的脱除和除臭也是有效的。

含有抗微生物金属成分的组合物可利用它的抗微生物活性用于传统的抗菌应用场合。特别是，包含不溶于水的含银化合物的组合物具有除臭活性和抗微生物活性，因此它确保抑制微生物的生长（繁殖）并减少恶臭的产生，此外对恶臭组分具有吸附和脱除作用。

因此，根据本发明的方法，通过使用包含四价金属的磷酸盐、二价金属的氢氧化物和光催化剂的催化剂组合物可脱除恶臭组分。即，通过使恶臭组分与催化剂组合物接触，酸性恶臭组分、碱性恶臭组分和中性恶臭组分可借助于组合物的吸附和/或分解（降解）

活性被有效地脱除,或者转变成其他化合物,特别是转变成氧化的化合物。而且,由于催化剂组合物的吸附活性,可防止分解生成的化合物的释放或脱附。特别是,在光辐照下含有恶臭组分的流体(特别是气体)的处理不仅可提高除臭效率,而且可长期保留其高除臭活性。

在光辐照中,可使用具有相应于光催化剂适宜波长的射线。射线的波长可为任何波长,只要它辐照或含有紫外线的辐照。当二氧化钛用作光催化剂时,由是光或荧光灯产生的光线对于有效地显示催化活性可能是足够的。顺便说一下,光的辐照通常可在含氧的气体如氧气或空气存在下进行。

可使用该催化剂组合物作为吸附剂、除臭剂,或者可使用借助于粉化或其他技术得到的粉末或颗粒形式。生成的粉末或颗粒可造粒和模压成适宜的形式,例如球形、颗粒形或小丸形。催化剂组合物也可模压成蜂窝结构、板状(薄板)、薄膜、片状、纤维或其他形状,如果需要可用粘合剂。也可使用含有本催化剂组合物的蜂窝状制品,例如安装在空气净化设备中,空调器中或除臭设备中。

此外,催化剂组合物(如果需要与粘合剂一起)可用涂覆、浸渍或其他技术负载在蜂窝状、板状、薄膜、片状或其他模压制品、纸张、纺织物、无纺布或其他基材上。作为例子,可将粉状或粒状催化剂组合物掺加到或丝网般密布在纸中、涂覆在纸上或类似板的材料上,或负载在例如由纺织或无纺布制成的袋或波纹模压制员上。该催化剂组合物也可通过加到传统的涂料中并将生成的混合物施于各种基材上用于涂覆场合。

这样的粉状或粒状催化剂组合物可通过与聚合物捏合负载在

目的产品上,模压成各种模压制品。作为说明,包含聚合物和催化剂组合物的组合物可模压成聚合物薄膜、片材、合成纤维或其他材料以形成复合物。聚合物和催化剂组合物的捏合以及捏合组合物的成型(模压)可按传统的技术进行。合成聚合物和催化剂组合物的捏合温度可根据合成聚合物的种类来选择,例如为约100至400℃,优选约150至350℃。例如可用挤塑法,吹塑法或流化挤塑法制得这样的薄膜,以及可用干纺或湿纺法制得合成纤维。可用注塑法、挤塑法或压塑法制得模制品。因为本发明的催化剂组合物具有高的耐热性和稳定性,它可确保减少催化活性的损失,甚至当进行模压加工时,并且甚至在高温下仍保持高的催化活性和除臭能力。

就聚合物而言,没有特别的限制,在这里作为例子聚合物可为热塑性树脂,包括聚乙烯、聚丙烯和其他聚烯烃、聚醋酸乙烯基酯、聚氯乙烯和其他乙烯基聚合物类、丙烯酸类树脂、苯乙烯类树脂、聚酯类、聚酰胺类、聚氨酯类等等;热固性树脂如环氧树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂等;工程塑料、纤维素树脂等等。

如上所述,因为本发明的催化剂组合物可模制成各种形状,所以它可以施用于需要进行恶臭除臭或脱除的各种产品。作为本发明应用的产品,这里可提到,例如纤维制品如纤维、纺织物、无纺织物、地毯、窗帘、包椅子等的布、床上用品、布匹、毛毯、合成材料、毛巾、袜裤和其他内衣、手巾或餐巾、短袜或长统袜、手套和其他纤维制品、鞋的内底、空气净化设备的或空调器过滤器、挡板、保护器和其他运动设备、卫生设备、墙纸、薄膜和纸张、合成树脂制成树脂制成的澡盆和厨具以及其他制品。特别是,含有本发明的催化剂组合物的窗帘椅子用布或墙纸的使用确保在室内烟味和其他恶臭除臭。

此外,在这些催化剂组合物中,有抗微生物活性的催化剂组合物可用于各种应用场合,如用于防微生物、防昆虫、防蝉以及除了除臭和脱除应用场合以外的其他应用。例如,上述催化剂组合物对于防止或减少循环用水的腐败也是有效的,如冷却塔的冷却水、水溶性切削油等。一般来说,模压成蜂窝结构的本发明组合物为循环水或其他处理水通过蜂窝结构的蜂窝状筛孔提供了通道,以致它对要处理的水提供了有效的抗微生物活性(作用)和除臭作用。

本发明的催化剂组合物可用于各种应用场合,例如脱除(除臭)卫生间(厕所)、冰箱、垃圾和其他来源产生的生活环境恶臭;在医院、旅店等中除臭和杀细菌或杀真菌;处理汽车排放的 $NO_x$ ;分解动物住处包括牲畜住处、污水处理装置或供水站中的有害组分和/或恶臭组分;鱼池、湖水和水库水的杀藻剂、杀真菌剂、杀细菌剂和/或吸附;贮水池、罐和槽中的杀细菌剂或杀真菌剂;在码头或飞机中漏失原油的分解;卤化烃类如从半导体工厂或其他机构排出的三氯乙烷的分解;含在高尔夫场草地排出的废水(排水)中的杀出剂的分解;脱除化工厂等排出的工业恶臭。

本发明的催化剂组合物,其中包含四价金属的磷酸盐和二价金属的氢氧化物的特定成分与光催化剂一起使用,该组合物确保不仅对酸性组分和碱性组分,而且对中性组分有高的脱除活性。此外,它对恶臭组分提供了长期有效的除臭。而且,该组合物确保不论有无光辐照的情况下都能有效地脱除硫化氢或其他酸性组分以及氨或其他碱性组分。

根据本发明的生产方法,具有上述这样优良性能的催化剂组合物可以很容易用简易的混合方法高效地制得。根据本发明的方



法,在使用上述催化剂组合物的场合下,不管物种如何,即不管是酸性组分、碱性组分或中性组分,都可以长期高效地脱除各种组分。

以下的实施例用来更详细地说明本发明,但决不是对本发明范围的限制。

#### 实施例 1

##### [Cu(II)—Ti(IV)—SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> 组合物]

将 43.9 克硫酸铜结晶 (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 由 Wako Pure 化学工业公司制造的保证试剂 (特定级)) 加到 1 升蒸馏水中。将 60 克日本 Wako Pure 化学工业公司生产的试剂硫酸钛水溶液 (浓度约 30% (重)) 加到生成的溶液中, 得到含 0.175 摩尔 Cu(II) 离子和 0.075 摩尔 Ti(IV) 离子的混合物。混合物的 PH 值大约为 1。在室温搅拌下, 用约 110 克含有 15% (重) 磷酸的溶液滴加到混合物中, 得到白色沉淀。再将生成的含有沉淀的混合物搅拌 1 天。

将上述含有沉淀的混合物 (混合物 A) 和 71 克含有硅酸钠的水溶液 (混合物 B) 分别在不同烧杯中搅拌下, 同时滴加到盛于容器的 500 毫升蒸馏水中, 生成含有 Cu(II)—Ti(IV)—SiO<sub>2</sub> 的浅色沉淀混合物。调节滴加的混合物 A 和 B 的数量, 以便使生成混合物的 PH 值维持在约 7.0。混合物 B 通过用蒸馏水稀释硅酸钠水溶液 (由日本 Wako Pure 化学工业公司制造的试剂) 到含 30% (重) 硅酸钠 (按 SiO<sub>2</sub> 计 0.86 摩尔) 并将 30 毫升含有 15% (重) 氢氧化钠的水溶液加到稀释的溶液中来制备。

将生成的含有混合物 A 和混合物 B 的混合物在室温下再搅拌 2 小时, 并在减压下用过滤的方法分离出浅色沉淀, 用温的去离子水充分洗涤, 然后在 40℃ 下干燥。在研钵中将干燥物粉化成直径不

大于 120 微米含  $\text{Cu(II)-Ti(IV)-SiO}_2$  的浅色粉末。

将 20 份(重)粉状二氧化钛 (*Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd, Japan, MC-90*) 加到 80 份(重)上述浅色粉末中, 制得催化剂组合物。

### 实施例 2

按实施例 1 相同的方法制备催化剂组合物, 不同的是, 将 50 份(重)实施例 1 使用的二氧化钛粉末与 50 份(重)实施例 1 得到的浅色粉末混合。

### 实施例 3

[ $\text{Cu(II)-Ti(IV)-SiO}_2\text{-TiO}_2$  组合物]

将 43.9 克硫酸铜结晶 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 日本 *Wako Pure* 化学工业公司制造的的保证试剂(特定级))加到 1 升蒸馏水中, 然后将 60.0 克硫酸钛溶液(硫酸钛含量约 30%(重), 日本 *Wako Pure* 化学工业公司制造的试剂)加到生成的溶液中。得到的混合物含 0.175 摩尔  $\text{Cu(II)}$  离子和 0.075 摩尔  $\text{Ti(IV)}$  离子, PH 值约为 1。

将约 110 克含有 15% (重)磷酸的溶液滴加到上述混合物中, 同时在室温下搅拌混合物, 得到白色沉淀。将含有沉淀的混合物再搅拌 1 天。

将含有沉淀的混合物(混合物 A)和 471 克含有硅酸钠的水溶液(混合物 B)分别在不同的烧杯中搅拌下, 同时加到置于容器的 500 毫升蒸馏水中, 得到含有  $\text{Cu(II)-Ti(IV)-SiO}_2$  的浅色沉淀混合物(混合物 C)。调节加入的混合物 A 和混合物 B 的数量, 以便使生成的混合物的 PH 值维持在 7.0 不变。其间, 混合物 B 通过用蒸馏水将硅酸钠水溶液(日本 *Wako Pure* 化学工业公司制造的试

剂)稀释到30%(重)溶液(按 $\text{SiO}_2$ 计0.86摩尔)并将30毫升含有15%(重)氢氧化钠的水溶液加到稀释的溶液中来制备。

在搅拌下,将氢氧化钠水溶液滴加到80克二氧化钛溶胶(Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd, Japan, CS-N, 30%(重) $\text{TiO}_2$ )和500毫升纯水的混合物中,其用量使混合物的PH值为7.0(混合物D)。

混合物C与混合物D混合,搅拌30分钟,在减压下用过滤的方法分离生成沉淀,并用温的去离子水充分洗涤分离出的沉淀,然后在40℃下干燥。将干燥的产物在研钵中粉化成直径不大于120微米的颗粒,得到含有 $\text{Cu(II)-Ti(IV)-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 的催化剂组合物浅色粉末。

#### 实施例4

重复实施例3的步骤,不同的是二氧化钛溶胶的数量为320克,得到粉状催化剂组合物。

#### 实施例5

##### [ $\text{Zu(II)-Ti(IV)-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 组合物]

将60.0克硫酸钛溶液(浓度约30%(重),由日本Wako Pure化学工业公司制造的试剂)加到1升蒸馏水中,得到含有0.075摩尔 $\text{Ti(IV)}$ 离子的混合物。在搅拌、室温下,将含有15%(重)磷酸(约98克)的溶液加到上述混合物中,得到白色沉淀。将生成的含有白色沉淀的混合物搅拌2小时。

将50.3克硫酸锌结晶( $\text{ZuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,由日本Wako Pure化学工业公司制造的保证试剂(特定级))加到含有沉淀的混合物中,得到含有0.175摩尔 $\text{Zn(II)}$ 离子的溶液。

在搅拌、室温下,将 471 克硅酸钠水溶液(由日本 *Wako Pure* 化学工业公司制造的硅酸钠试剂用蒸馏水稀释到浓度 30%(重)制得)加到得到的溶液中。将 15%氢氧化钠溶液加到生成的混合物中,得到 *PH* 值为 7.0 的混合物。当生成的混合物的 *PH* 值下降(甚至加入氢氧化钠时)时,将氢氧化钠溶液再加入到混合物中,使生成的混合物的 *PH* 值维持在约 7.0。当搅拌到未观测到 *PH* 值下降的程度时,生成含有  $Zn(II)-Ti(IV)-SiO_2$  的白色沉淀混合物(混合物 A)。

将 56 克四氯化钛(由日本 *Wako Pure* 化学工业公司制造的保证试剂(特定级))滴加到混合物 A 中,同时将含有 15%(重)氢氧化钠的水溶液滴加到混合物中,其量使混合物的 *PH* 值为 7.0。以便得到二氧化钛沉淀。

在减压下用过滤的方法分离生成的沉淀,用温的去离子水充分洗涤,然后在 40°C 下干燥。将干燥的产物在研钵中粉化,得到含有  $Zn(II)-Ti(IV)-SiO_2-TiO_2$  的催化剂组合物白色粉末,粒度不大于 120 微米。

#### 实施例 6

[ $Zn(II)-Ti(IV)-TiO_2$  组合物]

将 43.7 克硫酸钛溶液(浓度约 30%(重),由日本 *Wako Pure* 化学工业公司制造的试剂)加到 25.8 克水中,得到含有 0.055 摩尔 *Ti(IV)* 离子的水溶液。在搅拌、室温下,将约 50.6 克含有 15%(重)磷酸的水溶液滴加到生成的水溶液中,生成白色沉淀。将含有生成的沉淀的混合物再搅拌 2 小时。

将 6.75 克硫酸锌结晶 ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , 由日本 *Wako Pure* 化

学工业公司制造的保证试剂(特定级)加到并溶于上述含沉淀的溶液中。生成的混合物含 0.023 摩尔  $Zn(II)$  离子。

将 15% 氢氧化钠溶液加到得到的混合物中,其量使混合物的 PH 值为 7.0。在加氢氧化钠的情况下若生成的混合物的 PH 值下降,则再将氢氧化钠溶液加入混合物,使混合物的 PH 值维持在约 7.0。当搅拌到未观测到 PH 值下降的程度时,生成含有  $Zn(II)$ - $Ti(IV)$  的白色沉淀。

在减压下过滤和分离这一白色沉淀,用湿的去离子水充分洗涤,然后在 40°C 下干燥,并在研钵中粉化得到含有  $Zn(II)$ - $Ti(IV)$  的白色粉末,直径不大于 120 微米。

将 30 份(重)粉状二氧化钛(Ishihara Sangyo Kaisha, Lfd. Japan, MC-90)加到 70 到份(重)含有  $Zn(II)$ - $Ti(IV)$  的白色粉末中。将生成的混合物在射流磨粉化机中粉化,得到含有  $Zn(II)$ - $Ti(IV)$ - $TiO_2$  的催化剂组合物细碎的粉末,平均粒度为 5 微米。

#### 实施例 7

[ $Cu(II)$ - $Ti(IV)$ - $TiO_2$  组合物]

按实施例 6 相同的方法,制备含有  $Cu(II)$ - $Ti(IV)$ - $TiO_2$  的催化剂组合物细粉,不同的是,用 5.74 克硫酸铜( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 按  $Cu(II)$  计 0.023 摩尔)代替硫酸锌  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 。

#### 实施例 8

[ $Ag(I)$ - $Zn(II)$ - $Ti(IV)$ - $TiO_2$  组合物]

将 34.5 克硫酸锌结晶( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , 日本 Wako Pure 化学工业公司的保证试剂)和 6.8 克硝酸银结晶( $AgNO_3$ , 日本 Wako

*Pure* 化学工业公司的保证试剂(特定级)加到升蒸馏水中,得到溶液。将 192.0 克硫酸钛溶液(浓度约 30%(重),日本 *Wako Pure* 化学工业公司的保证试剂(特定级)加到上述溶液中,制得含有 0.04 摩尔  $\text{Ag(I)}$  离子、0.12 摩尔  $\text{Zn(II)}$  离子和 0.24 摩尔  $\text{Ti(IV)}$  离子的混合物,其  $\text{PH}$  值约为 1.0。

在室温下搅拌的同时,将约 330 克 15%(重)磷酸溶液滴加到上述混合物中,生成白色沉淀。将生成的含有白色沉淀的混合物在室温下进一步搅拌,如 1 天,并在室温搅拌的同时,滴加含有 15%(重)氢氧化钠的溶液,其量使混合物的  $\text{PH}$  值为 7.0。因此,又生成白色沉淀。在室温下将混合物进一步搅拌,同时当  $\text{PH}$  值下降时通过加入氢氧化钠溶液(15%(重))使生成的混合物的  $\text{PH}$  值维持在 7.0。继续搅拌到未观测到  $\text{PH}$  值下降时,得到含有由  $\text{Ag(I)}$ — $\text{Zn(II)}$ — $\text{Ti(IV)}$  的白色沉淀混合物组成的混合物(混合物 A)

将 320 光二氧化钛溶液胶 (*Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd, Japan, CS-N*, 按  $\text{TiO}_2$  计 30%(重)滴加到混合物 A 中,同时滴加含有氢氧化钠的溶液(15%(重)),使生成的混合物的  $\text{PH}$  值维持在 7,得到  $\text{Ag(I)}$ — $\text{Zn(II)}$ — $\text{Ti(IV)}$ — $\text{TiO}_2$  的沉淀混合物。

在减压下用过滤方法分离生成的白色沉淀混合物,用温的去离子水充分洗涤,然后在 40℃ 下干燥。将干燥的产物在研钵中粉化,得到含  $\text{Ag(I)}$ — $\text{Zn(II)}$ — $\text{Ti(IV)}$ — $\text{TiO}_2$  的催化剂组合物白色粉末,粒度不大于 120 微米。

#### 实施例 9

#### 纸张的制造

将 100 克纸浆和 35 克由实施例 3 中得到的催化剂组合物加到

并均匀分散在 10 升水中。将 0.7 克阳离子化淀粉和 0.03 克聚丙烯酰胺加到生成的混合物中,得到粥样纸浆液。用标准的造纸机将这一纸浆液进行手工卷纸,并将得到的卷筒纸干燥,得到纸张(催化剂组合物含量为 25%(重),纸重 140 克/米<sup>2</sup>)。该纸张为浅兰色。

### 实施例 10

#### 布匹的制造

将在实施例 3 中得到的 20 克粉状催化剂组合物加到并均匀分散在 200 升水中。将分散液转移到培养皿中,并将 2.7 克棉布(10 厘米×10 厘米)在分散液中浸泡 10 分钟。经浸泡的棉布从分散液中取出,并在 100℃下干燥 4 小时,得到负载有粉状催化剂组合物的棉布(催化剂组合物含量为 0.14 克)

#### 对比例 1

使用二氧化钛粉末 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd, Japan, MC-90)。

#### 对比例 2

将 80 克二氧化硅粉末 (二氧化硅,日本 Wako Pure 化学工业公司的保证试剂(特定级))和 20 克二氧化钛粉末 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd, Japan, MC-90)在研钵中混合,得到粉状二氧化硅二氧化钛混合物。

#### 对比例 3

将 80 克氧化铝(氧化铝,日本 Wako Pure 化学工业公司的保证试剂)和 20 克二氧化钛粉末 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd, Japan, MC-90)在研钵中混合,得到氧化铝二氧化钛粉状混合物。

在实施例和对比例中得到的每种末对恶臭组分的脱除能力分别用以下方法对硫化氢、氨和乙醛进行评价。

即，将 100 毫克催化剂组合物干粉放在玻璃培养皿中，并将培养皿放在 1 升 Tedlar 袋中并密封。用注射器，将空气和恶臭组分（硫化氢、氨或乙醛）注入 Tedlar 袋中，初始浓度为 100ppm，气体体积为 1 升。

在黑暗条件实验中，将 Tedlar 袋在黑暗的房间中放置，而在光辐照的实验中，使它放在距 27 瓦白荧灯 15 厘米处。

在从气体注入开始预定的时间后从 Tedlar 袋中取气样用气相色谱仪（日本 Shimadzu 公司，GC-14A 型）测定气态恶臭组分的浓度，得到恶臭组分脱除率。硫化氢、氨和乙醛的结果分别列入表 1。顺便说一下，脱除率根据以下公式计算。

$$\text{脱除率}(\%) = [(C_0 - C) / C_0] \times 100$$

式中  $C_0$  表示恶臭组分的初始浓度， $C$  表示从实验开始经过一预定时间后恶臭组分的浓度。



表 1

组分		恶臭组分的脱除率 (%)												
		硫化氢					乙醛							
时间		黑暗		日照		黑暗		日照		黑暗		日照		
		30分	60分	30分	60分	1小时	5小时	1小时	5小时	1小时	5小时	1小时	5小时	
实施例 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	15	18	40	98
实施例 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	15	18	45	100
对比例 1	2	5	13	15	100	100	100	100	100	100	10	12	40	97
对比例 2	1	8	9	30	100	100	100	100	100	100	5	10	9	33
对比例 3	1	6	8	28	100	100	100	100	100	100	3	8	10	40

从表 1 可见,根据实施例催化剂组合物的使用确保甚至在黑暗条件下(遮光条件下)脱除碱性恶臭组分和酸性恶臭组分,以及用光辐照下有效地脱除中性恶臭组分。

同时,在对比例中,按如下进行了除臭的器官感觉评价。即,对于 60 分钟辐照后含有硫化氢的气体,嗅觉上闻这一气体。结果,在对比例 1~3 中仍有甜味和酸味。至于辐照 5 小时后的含乙醛气体,在对比例 1~3 中闻到与乙醛不同气味。

作为参考,实施例 2 和对比例 1 的气相色谱测定结果示于图 1。如图 1 所示,根据对比例 1,看来是乙醛分解产物的组分峰以及认为是由乙酸得到的峰分别在保留时间约 3 分钟和约 11 分钟处观测到。在对比例 2 和 3 中观测到类似的峰。

#### 实施例 11

##### 纸张的制造

将 2 克在实施例 6 中得到的粉状催化剂组合物加到 15 克丙烯酸酯乳液中(*Takeda Chemical Industries, Ltd, Japan; Ulfrasol TMN-28*; 固体物(不挥发物)45%(重)),将生成的混合物搅拌和混合 10 分钟。

用刷子将该混合物涂覆在滤纸上(*Toyo Roshi, Co, Ltd. Japan*; 商品名 *ADVANTEC-101*),并将涂覆的滤纸干燥,得到含有 15%(重)催化剂组合物的纸张。

#### 实施例 12

##### 蜂窝状物的制造

将 300 克 *Kibushi* 白土、50 克模压助剂(日本 *Takeda* 化学工业

公司; *Biopoly TM*) 和 600 克水加到 700 克在实施例 1 中制得的粉状催化剂组合物中。用捏合机将生成的混合物捏合 2 小时, 得到用于挤压的捏合的混合物。

用压出机 (日本 *Honda Tekko* 公司; *DE-35* 型) 将捏合的混合物挤压成 30 毫米×30 毫米的蜂窝状制品 (300 个孔/英寸<sup>2</sup>)。将模压制品切成 40 毫米长, 并放在培养皿中。加盖。在 120℃ 下将其干燥一夜, 得到蜂窝状产品。

图 1

