

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193331.0

[45] 授权公告日 2002 年 2 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1079281C

[22] 申请日 1995.5.5 [24] 颁证日 2002.2.20

[21] 申请号 95193331.0

[30] 优先权

[32] 1994.6.2 [33] US [31] 08/252,806

[86] 国际申请 PCT/US95/05704 1995.5.5

[87] 国际公布 W095/33559 英 1995.12.14

[85] 进入国家阶段日期 1996.11.29

[73] 专利权人 圣戈本诺普罗股份有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 T·希曼斯基 S·A·罗兰多

D·M·高夫 G·S·贝内特

[56] 参考文献

DE3217751A 1988.3.24 C01G23/04

EP38741A 1984.3.28 B01D53/36

EP452619A 1995.4.5 B01J2/28

FR2301299A 1976.10.22 B01J21/06

US4321224A

1982.3.23

B01J2/00

审查员 李广峰

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

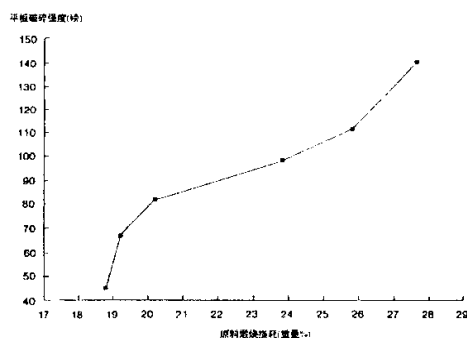
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 二氧化钛基催化剂载体

[57] 摘要

披露了使用表面积大于约 200m²/g、煅烧损耗约 15—40% (重量) 的二氧化钛水合物淤浆作为原料, 制得二氧化钛催化剂载体。这种载体可用于需要表面积和破碎强度这两种性能综合平衡的场合。



1.一种制造二氧化钛基催化剂载体的方法,包括:

- 5 a)形成一种经干燥的二氧化钛水合物淤浆混合物,这种水合物淤浆的表面积至少为 $150\text{m}^2/\text{g}$,煅烧损耗为 15—40%,按于二氧化钛重量计含有 1—8 重量%的酸;
b)将混合物制成要求的陶瓷型材;
c)将该陶瓷型材进行煅烧,生成表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的产品。

2.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于二氧化钛水合物淤浆与一种酸、一种临时性粘合剂和足够的水相混合,使混合物可挤压。

- 10 3.如权利要求 2 所述的方法,其特征在于是水合物淤浆与强酸混合足够的时间以使混合物变成浆料。

4.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于二氧化钛水合物淤浆的煅烧损耗为 24—35%。

- 15 5.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于二氧化钛水合物淤浆的表面积至少为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

6.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于将产品煅烧至 BET 表面积为 2— $175\text{m}^2/\text{g}$ 。

7.一种根据权利要求 1 所述方法制得的表面积为 2— $175\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化钛基催化剂载体。

二氧化钛基催化剂载体

5 发明的背景

本发明涉及基于二氧化钛的催化剂载体，具体涉及可用于制造在烃转化工艺中特别有用的催化剂颗粒的载体。

通常可使用氯化物方法或硫酸盐方法从原料（如钛铁矿石或“钛矿渣”（钛提取后的残余物））中获得二氧化钛。在氯化物方法中，原料与氯气反应生成四氯化钛，随后煅烧该四氯化钛得到二氧化钛。得到的产品是相当均匀、优质的金红石或相当满足要求的锐钛矿或上述两种相的混合物，其 BET 表面积为约 8 - 60m²/g。

另一种方法是在硫酸中浸提含二氧化钛的原料，从混合物中分离出硫酸钛溶液，随后水解，得到带有少量结合硫酸的钛酸，这种产物常被称为“水合物淤浆”。煅烧这种水合物淤浆可生成表面积为 1-16m²/g 的优质锐钛矿或金红石形态的二氧化钛。这种水合物淤浆的表面积一般大于约 200m²/g。

二氧化钛基载体广泛地用于支承在较高温度条件下使用的催化剂组合物。根据不同的用途，这种载体可具有“高的”、“低的”或“中等的”表面积。在这里“低的”是指表面积低于约 10m²/g（如小于约 8m²/g）；“中等的”是指表面积在约 10 - 100m²/g（如约 15 - 95m²/g）之间；“高的”是指表面积超过约 100m²/g。

这种载体的具体应用是非常广泛的，包括如美国专利 5,225,600 中报导的胺的催化形成；美国专利 5,208,203 中披露的柴油机尾气的纯化；使用美国专利 4,547,598 中的方法将有机过氧化物分解成醇；根据美国专利 5,185,480 中的方法从醇产物流中除去过氧化物杂质；以及用于如美国专利 5,169,821 提出的费-托法。在许多这类应用中最好使用高（通常是极高）表面积的催化剂载体。但是发现这种载体具有较差的机械强度或耐磨性。

美国专利 4,061,596 报导了由二氧化钛粉末、有时还可加入一种二氧化钛前体和酸，随后将该混合物成形、煅烧制得二氧化钛基载体材料。

本发明涉及二氧化钛载体，例如那种用于非常需要耐磨性场合的二氧化钛载体。在这些应用中，二氧化钛是切片状或挤压成形的颗粒状的，设计成具有大的几何表面积、中等的或甚至低的 BET 表面积，并且重要的是具有良好的耐磨性，使得催化剂能用于预期载体颗粒与邻近的颗粒进行摩擦接触、并在使用条件下遭受相当大压力的场合，即需要颗粒具有高破碎强度的应用场合。

因此，这种载体主要用于常称为“低”和“中等”表面积催化剂的场合，尽管它们也可用于高表面积催化剂的场合。

但是，问题是要获得一种二氧化钛基载体，这种载体具有足够的强度以经受住需要足够的破碎强度才能承受的环境条件。在一个装有支承着催化剂、挤压成

形的载体颗粒的塔中，位于塔底部的载体颗粒必须经得住足够的压力。

载体材料通常是这样制得的：将二氧化钛粉末和一种临时的粘合剂相混合，直至形成可挤压的浆料，随后将该浆料制成要求的形状，干燥后煅烧之，以烧去临时粘合剂并将二氧化钛转化成固态稳定的物质。二氧化钛载体可制成切片状（将浆料挤压成连续的棒料，随后将该棒料切割成要求尺寸的切片），或者可以是巨大的蜂窝状单块，或者可以是许多较小的、具有任何要求外形（如车轮状）的环形结构物，或具有恒定横截面的任何其它挤压件，如多瓣结构物和小蜂窝。

二氧化钛的煅烧温度越高，烧结的程度就越大，并且强度就越高，耐磨性就越强。但不幸的是同时伴随着表面积的降低。随着烧结温度的升高，二氧化钛的相态由无定形变成锐钛矿相。当高达 800°C 时它开始转变成金红石相。实际的转变温度会受到所含杂质的影响，但一般在约 950°C 完成转变。过度的烧结会降低表面积，直至将开始时是“高”表面积的载体变成属于“低”表面积类的载体。在太高的温度下进行太长时间的煅烧，会使载体丧失作为载体的实用价值。同时，有用的载体还必须具有足够的孔隙度以载带催化量的金属。

在许多应用中，载体最好具有相当高的表面积，而抗压强度是次要的。如果，例如载体是陶瓷蜂窝状单块，那么它承受的压力或摩擦较小。在这种应用中，由轻度煅烧的锐钛矿载体提供的相当高 BET 表面积是十分合适的。

还需要使载体，在保持较高耐磨性和强度的同时具有足够高的表面积，使它能适用于要求高的催化用途。

使用本发明新方法制造的载体，其性能不仅取决于原料最初的粒径，还取决于它所含挥发物的量。

发明的简述

本发明提供一种制造二氧化钛催化剂载体的方法，包括：

a) 形成一种部分干燥的二氧化钛水合物淤浆混合物，这种水合物淤浆的表面积至少为 $150\text{m}^2/\text{g}$ ，宜至少为 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，最好至少为 $250\text{m}^2/\text{g}$ ，煅烧损耗为 15—40%，并有约 1—8 重量% 的酸（按干二氧化钛重量计）；

b) 将混合物制成要求的陶瓷型材；

c) 将该陶瓷型材进行煅烧，生成表面积至少为约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的产品。

比表面积可使用在本领域中已有描述的 BET 方法（在将试样加热至 250°C 后）测得。生成产品的比表面积较好为 $2-175\text{m}^2/\text{g}$ 。测量原料和在 1000°C 温度下煅烧 30 分钟后的重量差算得煅烧损耗，以初始重量的百分比表示。使用 ASTM D4058-92 中描述的方法测定耐磨性。

原料的表面积和煅烧损耗在决定最终产品的强度和耐磨性方面都是关键性的，这一发现相当令人惊讶，并且是现有技术中没有指出过。通常设若想要得到低至中等表面积的载体，预想可挑选金红石或金红石/锐钛矿混合物作为原料。但是发现这不是一种获得具有良好表面积和良好机械性能产品的有效方法。

更令人惊讶的是，发现载体强度直接与二氧化钛水合物淤浆原料的煅烧损耗有关。可以认为这与水合物淤浆容易胶溶有关。

材料的煅烧损耗主要是水，但也包括残渣和二氧化钛制造过程中带来的物质。当使用硫酸盐方法时，某些残余的硫酸盐会分解放出硫的氧化物。由于约 15 - 40 %，最好约 24 - 35 % 的煅烧损耗表征着原料的要求，所以用硫酸盐方法（通常是这种存在量的水分在煅烧中失去）制得的水合物淤浆是较好的原料。类似合适的淤浆可由四氯化钛制得。虽然理论上可使用这种水合物淤浆，实际上这种淤浆通常难以得到。

发现，就具有低至中等表面积、并具有优良物理性能的混合物而言，常规的混合技术是十分合适的。但是要制备的载体具有中等至高的表面积时，混合的方法常会影响最终结果。例如，如果在加入有机粘合剂（如淀粉）之前用酸对水合物淤浆进行胶溶可获得强度很大的产品。达到完全胶溶所需的时间取决于混合的条件，但通常在高剪切力的条件下，需要至少 5 分钟才能使水合物完全胶溶。当达到完全胶溶后，在混合器中的材料由湿粉状态变成浆状的糊料。

酸的强度也会所影响获得的产品。如上所述，如果要求制造低至中等表面积的载体，此时可使用常规方法对组分进行混合，在这种情况下强酸或弱酸都可使用。

由于在煅烧过程中强酸（如硝酸）会分解，产生对环境不利的气体，所以必须采取适当的安全措施。因此，如果使用弱酸（如甲酸）可取得相同的效果，则宜采用弱酸。但是，如果要求的是中等至高表面积的制品，并且使用上述混合方法，此时必须使用足够强的酸以完成二氧化钛的胶溶。发现使用甲酸（至少在可用量的范围内），并不能将二氧化钛胶溶成煅烧后具有与二氧化钛充分胶溶成的淤浆煅烧后同样经用的产品。在这种情况下，尽管需要采取环境保护措施，但仍选择较强的硝酸。也可使用其它强酸，但这种酸应在煅烧后在载体中不留下残余物，或者在载体中留下的残余物与其用途能够相容，或者所必须采取的环境保护措施是可以接受的。

本发明对现有的工艺方法进行了重要的改进，在现有工艺中，过度的混合看来会导致表面积的减小。这种情形有时会在混合时间仅短至 10 分钟时发生。

附图简述

图 1 是显示了平板破碎强度对市售锐钛矿制得的载体切片和市售二氧化钛水合物淤浆制得的载体切片的煅烧温度关系图。

图 2 是平板破碎强度对二氧化钛水合物淤浆制得的载体切片的煅烧损耗图。

本发明的详细描述

通过下列评价将对本发明作进一步说明，这些评价仅用于说明本发明，并不

意味着限定本发明的基本范围。

实施例 1

制备催化剂载体材料

5 将市售的锐钛矿（购自 Kemira Corp., 商品名为 Unitane 220, BET 表面积为 $14\text{m}^2/\text{g}$ ）与有机粘合剂和水一起放入混合器中。混合上述混合物，然后压成直径为 3.5mm 的棒料。随后将该棒料切成长度为约 1.5-15mm 的切片。这种切片代表现有技术的载体。

10 将市售二氧化钛水合物淤浆（购自 Kemira Corp., 商品名为 Uniti 908, BET 表面积大于 $200\text{m}^2/\text{g}$, 煅烧损耗为 26 %）与 2.9%（按二氧化钛水合物淤浆重量计）70 % 的甲酸, 1.5%（按水合物淤浆的重量计）淀粉和 28.4%（按水合物淤浆的重量计）水相混合。随后将混合物挤压成切片，煅烧之。这种切片代表按本发明方法制得的载体，具有中等至低的表面积。

15 催化剂切片的评价

在 900 °C 煅烧上述方法制得的各种切片，在 50-OP 型 Compton 拉伸试验机上测量平板破碎强度,并用氮或氩作为吸附质测定 BET 表面积。

将另两组试样分别加热至 1050 °C 和 1200 °C。并对各个温度煅烧的样品测量破碎强度和 BET 表面积。结果列于图 1 中。

20 从图可见，尽管由市售水合物淤浆制得的切片经 900 °C 煅烧后具有相似于锐钛矿制得的切片的 BET 表面积，但其破碎强度大得多。在 1050 °C 煅烧温度，由水合物淤浆制得的切片仍然具有大于锐钛矿制得的产品破碎强度，并保留比后者大得多的表面积。可以看到，虽然现有技术的锐钛矿基产品已经显著地增强了破碎强度，水合物淤浆制得的产品也保留了这个优点。因此，从平衡破碎强度和
25 表面积的观点看，水合物淤浆产品可在较低的温度下获得比锐钛矿产品更好的破碎强度和表面积的平衡。

测量不同煅烧损耗值原料制得的水合物淤浆基切片经相同温度煅烧后的破碎强度。结果画于图 2 中。从该图可见，开始时破碎强度很小，但在煅烧损耗达到约 20 % 之前增大很快。在煅烧损耗为 20 - 25 % 这一段，可观察到较为平缓
30 的增大速度，随后破碎强度再次快速增大。但是，我们从图 1 中得知，高破碎强度会伴随着表面积的损失，因而载体的实用性减小。因此，由本发明方法得到的较好的载体是采用煅烧损耗为 24 - 35 % 的水合物淤浆制得的。

实施例 2

35 本实施例显示在本发明方法中所述混合方式的重要性。使用了两种混合方式。用这两种方式时，酸和淀粉添加剂的量都占水合物淤浆重量的 4 %。水占水

合物淤浆重量的 40-48 %。所用的酸是硝酸和甲酸。所有试样都经过相同的煅烧温度（350℃）煅烧。

方式 A 是将淀粉与实施例 1 中所用的水合物淤浆干混 1 分钟，随后加入所有的酸和水，在高剪切条件下再混合 2 分钟。这是通常用于制造具有良好强度、低至中等表面积载体的混合方式。

方式 B 显示了当要求获得高表面积产品时混合次序的重要性。将水合物淤浆干混 15 分钟，随后加入占欲加入总水量 80 % 的水，在高剪切下湿混约 2 分钟。接着加入酸以及剩余的水，将该混合物再高剪切混合 25 分钟。如果使用的是硝酸，这种混合形成的是浆状糊料（其粘稠度象牙膏）。然后加入淀粉粘合剂。再混合约 8 分钟。这种混合方法得到的载体在保持中等至高表面积的同时，具有良好的物理性能。使用方式 B，用甲酸胶溶制得的产品物理性能较差是甲酸胶溶程度相对不足的反映。

在各种情况下，都是将混合物挤压后切割成直径约 1.6mm 的切片，随后在相同的温度（350℃）下煅烧之。如上制得的试样的破碎强度列于下表 1 中。

表 1

混合方式	硝酸 表面积(m ² /g)	硝酸 破碎强度(N)	甲酸 表面积(m ² /g)	甲酸 破碎强度(N)
A	177	8.0	177	<4.5
B	178	16.0	171	<4.5

由上述数据可见，混合方式深刻地影响着最终产品的性能。当需要高表面积时，使用硝酸可获得更好的破碎强度。如果能解决对环境影响的问题，硝酸是优选的酸化介质。

如果将 4 种上述的切片（使用硝酸或甲酸，使用混合方式 A 或 B）在 950℃ 温度下煅烧，制得低表面积的载体，其性能列于下表 2 中。

表 2

混合方式	硝酸 表面积(m ² /g)	硝酸 破碎强度(N)	甲酸 表面积(m ² /g)	甲酸 破碎强度(N)
A	3.1	132.8	3.4	117.4
B	2.5	191.7	2.3	112.1

显然，在制造低表面积载体时，混合方式和酸的强度是次要的，此时宜使用在环境上更可接受的甲酸。

实施例 3

- 5 本实施例显示酸的存在与否对最终载体产品耐磨性的影响。使用实施例 2 中描述的混合方式 A，用相同的配方（但一种配方使用甲酸，另一种不用酸）制得两种载体。由这两种配方挤压成形物制得的切片，在 920 °C 下煅烧成具有大致相同表面积的载体。其性能列于下表 3。

10

表 3

性能	加酸	未加酸
表面积(m ² /g)	3.2	2.3
破碎强度(N)	605	421.4
磨损%	0.5	0.7

从上表可见，如果其它因素基本上相同，在配方中掺入酸，同时增加了破碎强度和耐磨性。

说明书附图

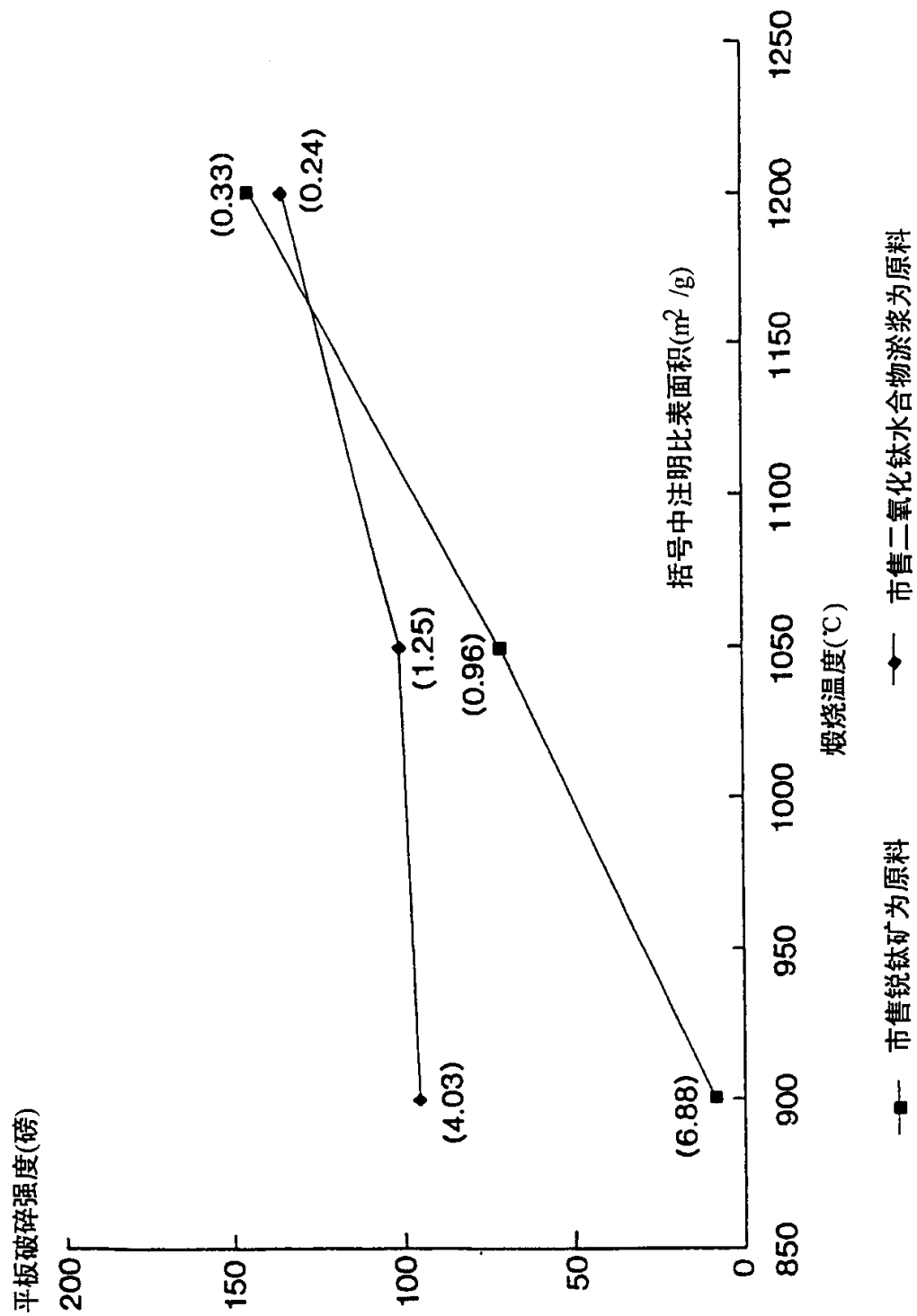


图 1

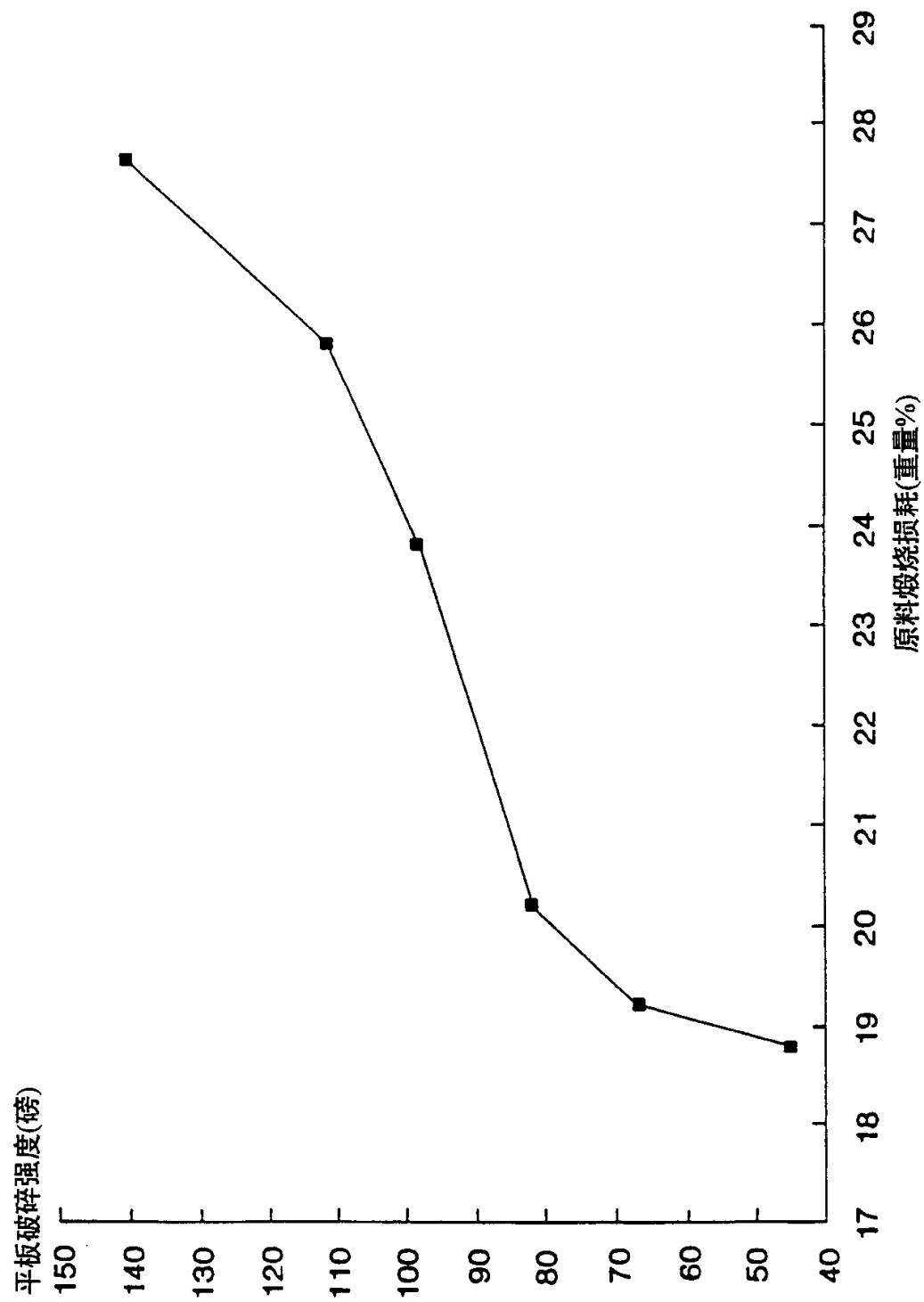


图 2