

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C30B 29/16

C30B 1/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97107288.4

[43]公开日 1998年10月7日

[11] 公开号 CN 1195037A

[22]申请日 97.12.19

[30]优先权

[32]96.12.20[33]DE[31]19653629.4

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 J·伍尔夫-多林 W·斯迪彻特

F·舒思

[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 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 具有大表面积的单斜晶二氧化锆

[57]摘要

含有至少 80% (重量) 单斜晶和 BET 表面积至少为 100 米²/克的 ZrO₂ 是通过水溶性锆盐水溶液与氨混合、干燥, 煅烧沉淀产物来制备的, 其中在干燥之前, 在水相中, 在 0~300℃ 下陈化沉淀产物, 并在 200~600℃ 下进行煅烧。

权 利 要 求 书

1.一种含至少 80 % (重量) 的单斜晶和 BET 表面积至少为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化锆。

2.权利要求 1 的二氧化锆的制备方法, 将锆盐水溶液与氨混合, 干燥并煅烧沉淀产物, 该方法包括在干燥之前, 在水溶液相中, 在 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 下陈化沉淀产物并在 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 下煅烧。

3.一种硫酸盐化的二氧化锆, 含有按硫酸盐化二氧化锆计, 按 SO_4 计 0.05-10% (重量) 的硫酸盐, 所述二氧化锆的 BET 表面积至少为 $100\text{m}^2/\text{g}$, 其中至少 80 % (重量) 的二氧化锆是单斜晶。

4.权利要求 3 的硫酸盐化二氧化锆的制备方法, 将锆盐水溶液与氨混合, 干燥, 煅烧所得的沉淀产物, 该方法包括在干燥之前, 在水溶液相中, 在 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 下陈化此沉淀产物并在 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 下煅烧, 在水溶液相中混有硫酸, 多硫酸或水溶性的硫酸盐。

5.按权利要求 2 或 4 的方法得到的二氧化锆。

6.包括权利要求 1, 3 或 5 任一项的二氧化锆的模压制品。

7.权利要求 6 的一种压模制品的生产方法, 包括模压二氧化锆。

8.权利要求 1, 3 或 5 任一项的二氧化锆或权利要求 6 中的模压制品作为催化剂或催化剂载体的用途。

9.一种催化剂, 包括权利要求 1, 3 或 5 任一项的二氧化锆作为载体, 所述载体, 用 0.1 ~ 20% (重量) 的一种或几种催化活性金属掺杂。

10.权利要求 8 或 9 的催化剂的在氢化和/或脱氢, 费-托合成, 脱硫, 异构化, 聚合或蒸汽重整中的用途。

说明书

具有大表面积的单斜晶二氧化锆

本发明涉及具有大表面积的单斜晶 ZrO_2 ，其制备方法，由其制备的模压制品和其作为催化剂或催化剂载体的用途。

P.D.L. Mercera 等人的《催化剂应用》(Applied Catalysis) 57(1990),第 127 — 148 页,描述了对二氧化锆沉淀产物的化学结构和组织结构的研究。凝胶沉淀法生产的二氧化锆具有充分发达的中孔组织结构,虽然这种中孔结构不稳定。这本身表现在最初高比表面积的快速损耗,特别是在煅烧时。在 $ZrOCl_2$ 溶液中逐渐滴加氨水直到 pH 值为 10.0。将沉淀产物置于母液中陈化 65 小时,然后过滤,洗涤,在 $110^{\circ}C$ 的空气中干燥 20 小时。在高达 $850^{\circ}C$ 下进行煅烧。所得到的产品是一种由单斜晶相和亚稳的四方晶相或立方晶相组成的混合物。煅烧温度低于 $650^{\circ}C$ 时单斜晶二氧化锆的体积分数低于 80%。煅烧主要产生四方晶相而不是单斜晶相。

T.Yamagachi 在 Catalysis Today,1994 年第 20 期,第 199 至 218 页中描述了二氧化锆作为催化剂或催化剂载体的用途。这种二氧化锆是通过沉淀得到的。在煅烧温度为 $400^{\circ}C$ 时四方晶相的份数在 15% 以上,在煅烧温度为 $600^{\circ}C$ 时约为 10%。与此同时,在此温度下的表面积下降到约为 $25 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。当煅烧温度升高时,表面积急剧下降。在煅烧以后,经过长时间陈化,结果首先形成单斜晶形。可是,所得到的这种二氧化锆的表面积非常低。

A.Clearfield 在 Catalysis Today 20 (1994),295 页至 312 页,描述了含水二氧化锆的晶体结构和它的制造方法。通过沉淀可溶性的锆盐制备二氧化锆。在 pH 值为 8 ~ 12 范围内沉淀,观察到约 30% 的四方晶二氧化锆,其余的为单斜晶。但该文献未提及表面积。

FR-A 2 590 887 描述了二氧化锆组合物及其制造方法。用氨水沉

淀硝酸氧锆,然后洗涤,在 150°C 下干燥 36 小时;在 550°C 下煅烧 1 小时,得到一种比表面积为 80 米²/克的单斜晶二氧化锆。

EP-A-0 716 883 描述了主要由单斜晶二氧化锆组成的催化剂或载体。这种单斜晶二氧化锆是用氨水沉淀锆盐溶液制备的,将 ZrO(NO₃)₂ 或 ZrOCl₂ 溶液加入到氨水溶液中,同时使 pH 值从 14 降到 6。然后将沉淀产物干燥,煅烧,压片。由此得到的二氧化锆模压制品具有高比例的单斜晶结构。通过在水蒸汽分压为 0.2 - 0.9 巴 (ar),温度为 120°C 下干燥约 16 小时能提高这种单斜晶二氧化锆的比例。它们所具有的 BET 表面积可达 91 米²/克以上。

对某些催化用途,尽可能大的表面积又有尽可能高的单斜晶相比比例的单斜晶二氧化锆应被优先采用。

但是,具有较大表面积的单斜晶二氧化锆的制备遇到的主要困难是由于沉淀通常产生富水 α 型氢氧化锆,由该 α 型氢氧化锆形成亚稳四方晶二氧化锆,后者仅在高于 650°C 下才转变成单斜晶二氧化锆,而在煅烧期间其表面积明显下降。

本发明的目的在于提供一种主要为单斜晶和具有大 BET 表面积的二氧化锆。

根据本发明,提供的二氧化锆的单斜晶含量至少为 80% (重量),BET 表面积至少为 100 米²/克。

根据本发明可获得 BET 表面积为 100 ~ 350 米²/克,最好是 100 ~ 200 米²/克,尤其是 100 ~ 160 米²/克,同时单斜晶含量至少为 85%(重量),优选至少为 90%(重量),更优选至少为 95%(重量)的二氧化锆,单斜晶二氧化锆的比例可由产品的 X - 射线衍射图来测定。

· 此附图表明:

图 1 表示四方晶相、单斜晶相和混合晶相的 X-射线衍射图。I 表示强度。

根据本发明可以发现,如果将用氨水沉淀锆盐溶液后得到的沉淀产品在水相中陈化,那么可得到大表面积的主要为单晶的单斜晶二氧化

锆。在这个过程中,开始产生的四方晶二氧化锆被转变成单斜晶二氧化锆。然后干燥并煅烧此沉淀产物。

本发明还涉及一种含至少 80 % (重量) 的单斜晶和 BET 表面积至少为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化锆的制备方法, 将锆盐水溶液与氨水混合, 干燥并煅烧沉淀产物, 包括干燥之前, 在 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 的水相中陈化此沉淀产物, 在 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行煅烧。

在 $20 \sim 250^\circ\text{C}$ 下陈化至少 2 小时更好, 最好是在 $70 \sim 250^\circ\text{C}$ 下陈化至少 24 小时。根据陈化期间的温度可以改变时间。为了将四方晶二氧化锆完全转变为单斜晶二氧化锆, 陈化温度越低需要的时间越长。

优选的初始步骤是用水溶性锆盐例如 ZrOCl_2 或水不溶性锆盐例如 ZrCO_3 和一种酸制备 0.01-5mmol%, 优选 0.5-5mol%, 更优选 0.25-5mol% 含氧锆基的溶液。然后通过加入氨水溶液使这种溶液在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 优选在 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 沉淀。氨水溶液的浓度最好为 0.01 ~ 30%(重量), 0.1 ~ 30% (重量) 更好。在 EP-A-0 716 883 公开了有关的操作步骤。

沉淀以后的 pH 值最好在 4 ~ 10 之间, pH 值为 4 ~ 6 更好。

为了陈化沉淀产物, 将其与水相一起静置, 在实施例中具体指出了常用温度。

这种情况下陈化时间最好是 1 ~ 1000 小时, 5 ~ 500 小时更好。如果温度在 $200 \sim 450^\circ\text{C}$ 、优选 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 范围内的话, 煅烧时间最好超过 0.5 ~ 10 小时, 最佳为 1 ~ 6 小时。

陈化步骤中通过将沉淀产生的混合物简单地静置, 可得到高比率大表面积的单斜晶二氧化锆。

沉淀产物在吸滤装置中洗涤, 并除去氨或铵盐。然后在规定温度下、任选 0.01 ~ 1 巴的压力下干燥和煅烧。有关沉淀、干燥和煅烧过程的详细情况参见 EP-A-0716883。

根据本发明的二氧化锆也包括少量的已经在沉淀溶液中存在的其它成分。在沉淀之后, 陈化和干燥之前也可引入有关添加剂。例如, 为了制备硫酸化的二氧化锆, 也可用前面描述的方法, 将水相与硫酸、

多硫酸或水溶性硫酸盐混合，任选地在沉淀前后进行混合。最好是在沉淀后将沉淀产物混合。为了达到这个目的，最好使用浓度为尤其优选是 0.1 ~ 50% (重量) 范围内的硫酸、多硫酸或可溶性硫酸盐例如碱金属硫酸盐，特别优选硫酸铵。如上所述在混合以后进行干燥和煅烧。

本发明还涉及含有按硫酸化的二氧化锆计硫酸盐成分的含量%为 0.05 ~ 10%，(重量) 0.05 ~ 8% (重量) 最好更优选 0.1 ~ 7% (以硫酸根计算) 的硫酸化二氧化锆，它所具有的 BET 表面积至少为 100 米²/克，其中至少 80% (重量) 的二氧化锆是单斜晶。单斜晶二氧化锆优选的的表面积和比例范围在上面已详细说明。

煅烧时间最好为 0.5 ~ 10 小时，尤以 1 ~ 6 小时为佳。

特别优选地，所说的陈化至多是在 210 °C 下进行的，煅烧温度至多为 400 °C，特别是陈化温度为 80 ~ 200 °C 和煅烧温度为 250 ~ 400 °C。

在硫酸化二氧化锆的情况下，与未硫酸化的二氧化锆相比煅烧可在更高的下进行，原因是硫酸化可使表面积稳定。

用本发明的二氧化锆可按已知的方法例如压模制备模压制品。这些模制品含有本发明的二氧化锆，也可含有常规成分，如粘结剂，压片助剂，脱模剂和其它赋形剂。最好不要使用太多的赋形剂。在 EP-A-0 716 883 中描述了可用于制造模压制品的方法。可将模压制品制成任何形状，如片状，丸状，挤压物，颗粒，环状和其它通常用丸做催化剂所遇到的形状。因此，该模压制品可用于流化床或固定床中。

本发明的二氧化锆可用作催化剂或催化剂载体。这种催化剂也可含有新型二氧化锆作为载体，而载体掺杂有 0.01 ~ 30% (重量)，优选 0.1 ~ 20% (重量) 的一种或几种有催化活性的金属。优选的催化活性金属是钨系元素。带载体的催化剂，优选单斜晶二氧化锆，优选均匀地被 0.1 ~ 10% (重量) 的钨，铈，镨，钕，钐，铀或它们的混合物 (尽可能以氧化物的形式) 掺杂。氧化钨 (III) 的用量特别优选 1 ~ 8% (重量) 钨 (III) 氧化物。一般用钨的水溶液或醇盐溶液浸渍二氧化锆来掺杂。

也可以向这些催化剂中加入 0.01 ~ 10% (重量) 的铬, 铁, 钒, 钨或锰作为掺杂剂。用铜掺杂的催化剂最好不含这种掺杂剂。例如在 DE-A-195 09 552, DE-A-44 43 704, DE-A-44 28 994, EP-A-0 716 070, DE-A-44 19 514 中公开了这类合适的催化剂。

同样可用诸如镍, 铜, 钴, 钼, 铂或锰, 铬和其它金属, 它们的混合物掺杂。

所说的掺杂能用诸如硝酸, 乙酸或甲酸的金属盐或金属通过浸渍, 涂层或喷雾来实现。最好用过渡金属掺杂。

本发明的催化剂能用于复杂的反应。实例包括氢化和/或脱氢, 费-托合成, 脱硫, 异构化, 聚合或蒸汽重整。尤其是, 在异构化或聚合中使用硫酸化二氧化锆催化剂作为过量的酸。

其它的用途对于本领域内的熟练技术人员来说是已知的。

结合下面的实施例对本发明作更详细的说明。

实施例 1

将二氯化锆(95%)溶解于水中 5 分多钟, 得到锆浓度为 0.34 mol。在几秒钟内加入氨水溶液 (Roth, 浓度约 25%) 直到最终 pH 值为 5, 产生二氧化锆沉淀。在混合物沉淀后, 搅拌 7.5 分钟, 在下文规定的时间内, 在 90°C 下陈化, 然后过滤、用蒸馏水洗涤、在 90°C 下干燥 24 小时。以 1°C/分钟的速度加热到 550°C 并在该温度下保持 5 小时。

如果没有陈化, 得到的是四方晶。陈化 24 小时得到的是主要含有四方晶相和少量单斜晶相的混合相。陈化 144 小时得到的是主要含有单斜晶相和少量四方晶相的混合晶相。陈化 432 小时得到的是单一的单斜晶相。

用 Cu-K α 射线来记录得到的煅烧试样的 X-射线衍射图。

图 1, 从上到下分别表示未陈化和陈化 24 小时、144 小时、432 小时的试样的光谱, 用强度 I 和衍射角 (2θ) 绘制。

通过定量评估衍射图测定单斜晶相的含量。在 $2\theta = 29.5 - 30.5$

范围内四方晶相有一个信号。在 $2\theta = 27.5 \sim 28.5$ 和 $31 \sim 32$ 范围内单斜晶相有二个信号。测量的准确度约 $5 \sim 10\%$ 。

这个实验表明通过陈化可使二氧化锆的晶相转化成单斜晶相。

实施例 2

制备方法同实施例 1，只是改变煅烧条件。以 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度加热至煅烧温度，在该温度下保持 4 小时（煅烧类型 A）。另一种情况，将试样放入预加热到煅烧温度的炉中（煅烧类型 B）。所得结果列于下表。

表 1

陈化时间(小时)	陈化温度 ($^\circ\text{C}$)	煅烧温度 ($^\circ\text{C}$)	煅烧时间 (小时)	煅烧类型	BET 表面积 (m^2/g)	晶相
432	90	300	4	A	160	单斜晶
432	90	300	3	B	160	单斜晶
432	90	250	4.5	B	160	单斜晶
432	90	400	4	B	130	单斜晶
432	90	400	6	B	115	单斜晶

得到的二氧化锆全是单斜晶。具有大 BET 表面积的单斜晶二氧化锆是可以制备的。

实施例 3

制备方法也同实施例 1，只有在不同的时间内不同的温度下陈化沉淀物，随后过滤沉淀产品，用蒸馏水洗涤并在 90°C 下干燥 24 小时。然后以 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度加热到 300°C 并保持 4 小时。所得结果列于下表 2 中。

表 2

陈化时间 (小时)	陈化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	BET 表面积 (m^2/g)	晶 相
432	90	160	单斜晶
24	135	160	单斜晶

结果表明提高陈化温度能明显地缩短陈化时间，而且仍能得到具有大表面积的单斜晶二氧化锆。

实施例 4

制备方法同实施例 1，只是在沉淀后，将所得到的含沉淀物的液相与硫酸铵溶液（Fluka,99%）混合，以便最后浓度为 0.5M。将悬浮液搅拌 2 小时，然后再按实施例 1 描述的处理。不同陈化时间所得到的结果列入下表。

表 3

陈化时间 (小时)	煅烧温度 ($^{\circ}\text{C}$)	BET 表面积 (m^2/g)	晶相
0	550	14	四方晶
432	550	113	单斜晶

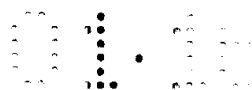
对于硫酸化二氧化锆而言，高煅烧温度获得大的 BET 表面积。

比较例 A (Appl.Catal.57 (1990),128-129 页)

用溶解在浓硝酸中的碳酸锆(含 43 重量的 ZrO_2)制备含 15%(重量) ZrO_2 的硝酸氧锆。

在搅拌的同时泵抽加入水中的作为起始物料的氨水(含 12.5 重量%的氨)和硝酸氧锆溶液，在沉淀过程中使 pH 值保持在 9.3。在后反应搅拌 10 分钟之后，pH 值达到 7.5，难闻气味已被硝酸除去。

洗涤、干燥并在 400°C 下煅烧沉淀产物。得到由 60%四方晶和 40%的单斜晶二氧化锆组成的细晶体粉末。



比较例 B (按照 FR-A-25 90 887, 实施例 1)

从浓度为 60 % 的硝酸和用去离子水稀释的二氧化锆 (含约 44 重量 % 的 ZrO_2) 制备一种含 3.75% (重量) (0.3 摩尔) ZrO_2 的溶液。

将溶液 (pH=7.5) 装入搅拌容器中。然后在 6 分钟内泵入氨水溶液 (含 25 重量 % 的氨), pH 值达到 10.4。

在压滤器中洗涤沉淀产物直到流出物的导电率数达到 $20\mu m/cm$, 然后在 $120^\circ C$ 下干燥, 在 $400^\circ C$ 下煅烧 2 小时。所得到的 BET 表面积为 $149m^2/g$ 的二氧化锆是细晶粒, 含有约 80 % 的四方晶和约 20 % 的单斜晶。

比较例 C (按照 Catalysis Today 20 (1994), 第 296 页)

用溶解在浓硝酸中的碳酸锆 (含约 43 % 的二氧化锆) 制备含 15% (重量) ZrO_2 的硝酸氧锆溶液, 在搅拌的情况下回流加热; pH 值低于 1。约 10 分钟后出现浑浊, 沸腾后浑浊加剧, 最后产生沉淀。溶液被回流加热 50 小时之后, 过滤、洗涤、干燥并在 $400^\circ C$ 下煅烧沉淀产物。产物的 BET 表面积为 $155m^2/g$, 含有 80 % 锆四方晶和 20% 单斜晶二氧化锆。

比较例 D (按照 EP-A-0 716 833, 实施例 1)

用浓硝酸溶解碳酸锆 (含约 43 重量 % 的二氧化锆), 得到一种含 19 % (重量) 二氧化锆、密度为 $1.57g/ml$ 的硝酸氧锆溶液。

将氨水溶液 (含 12.5% 的 NH_3) 装入搅拌容器中, 在搅拌的情况下, 在 60 分钟内泵抽碳酸氧锆溶液直到 pH 值为 7.5。在这个过程中温度升高到 $54^\circ C$ 。经过后反应搅拌 10 分钟后, 在压滤器中洗涤直到流出物的导电率为 $20\mu m/cm$ 为止, 然后在 $120^\circ C$ 下干燥, 在 $400^\circ C$ 下煅烧。

产物为细晶体, 具有的 BET 表面积为 $81m^2/g$ 。含有 95 % 单斜晶和 5 % 四方晶的二氧化锆。

说明书附图

