

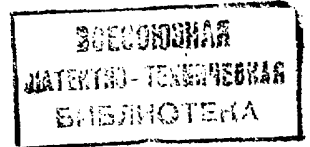


СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1646992 A1

(51)5 C 01 G 23/053, B 01 J 37/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГКНТ СССР



# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

- (21) 4471983/26  
(22) 04.08.88  
(46) 07.05.91. Бюл. № 17  
(71) Институт катализа СО АН СССР  
(72) Г.А.Зенковец, В.Ю.Гаврилов и Г.Г.Захарова  
(53) 661.882.2(088.8)  
(56) Авторское свидетельство СССР № 787082, кл. В 01 J 37/02, В 01 J 23/72, С 07 В 3/00, 1978.  
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА  
(57) Изобретение относится к способу получения диоксида титана и позволяет повысить качество конечного продукта за счет образования бимодальной пористой струк-

2

туры с высоким объемом пор. Солянокислый раствор четыреххлористого титана и раствор гидроксида щелочного металла (NaOH, KOH, LiOH) одновременно сливают в воду при поддержании постоянного pH 2,0-4,5 и температуры 20-85°C и интенсивном перемешивании. Полученный осадок промывают, сушат, термообработывают и анализируют. Получают диоксид титана с бимодальной структурой (порами с преимущественным

диаметром  $d < 80 \text{ \AA}$  и  $d > 800 \text{ \AA}$ ) и высоким объемом пор ( $V_p > 1 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Полученный продукт эффективно может использоваться в качестве носителя катализатора, собственно катализатора и ионообменника. 1 табл.

Изобретение относится к способам получения диоксида титана с бимодальной пористой структурой и высоким объемом пор, который может быть использован в качестве носителя в катализаторах, непосредственно как катализатор, а также в качестве ионообменника.

Цель изобретения состоит в повышении качества конечного продукта за счет образования бимодальной пористой структуры с высоким объемом пор.

**Пример 1.** Для приготовления 50 г диоксида титана 70 мл четыреххлористого титана марки О.С.Ч. растворяют в 150 мл смеси соляной кислоты и воды, взятых в соотношении 1:1. Из полученного раствора осаждают гидроокись титана 10%-ным водным раствором NaOH при постоянной температуре 70°C и постоянном pH, равном 3. Для этого в стакан наливают 200 мл дистиллированной воды, нагревают до 70°C и при

интенсивном перемешивании механической мешалкой и постоянной температуре, равной 70°C, одновременно прикапывают растворы четыреххлористого титана и 10%-ный водный раствор NaOH. Скорость прикапывания растворов четыреххлористого титана и NaOH выбирают такой, что pH образующейся суспензии составляет 3. В данном случае прикапывание раствора четыреххлористого титана проводят со скоростью 10 мл/мин, а NaOH - со скоростью 12,5 мл/мин, pH образующейся суспензии на протяжении всего опыта контролируют ионометром ЭВ-74, а температуру - термометром. Образовавшийся осадок отфильтровывают на нутч-фильтре и промывают дистиллированной водой в количестве 5 л, формируют в гранулы диаметром 4 мм через металлический шприц, сушат на воздухе до воздушно-сухого состояния, а затем в сушильном шкафу при 110°C.

(19) SU (11) 1646992 A1

Пример 2. Аналогично примеру 1 осаждение раствора четыреххлористого титана проводят при pH 2.

Пример 3. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при pH 1 и температуре 85°C.

Пример 4. Для приготовления 50 г диоксида титана 70 мл  $TiCl_4$  растворяют в 250 мл смеси HCl и  $H_2O$  в соотношении 1:1. Из полученного раствора осаждают гидроксид титана 30%-ным водным раствором NaOH при 50°C и постоянном pH, равном 3,5, аналогично примеру 1. Затем осадок отфильтровывают и промывают водой в количестве 5 л. Формуют гранулы диаметром 4 мм, сушат на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 110°C.

Пример 5. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при 85°C.

Пример 6. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при pH 4,5 и температуре 85°C, а осадок промывают 10 л воды.

Пример 7. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при pH 5 и температуре 85°C.

Пример 8. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при 20°C и pH 3,5.

Пример 9. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при pH 5 и температуре 20°C.

Пример 10. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при 20°C.

Пример 11. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при pH 2 и температуре 40°C.

Пример 12. Аналогично примеру 1 осаждение проводят 30%-ным раствором NaOH при pH 4,5 и температуре 85°C.

Пример 13. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при pH 2 и температуре 85°C, а осадок промывают 10 л воды.

Пример 14. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при pH 2 и температуре 50°C.

Пример 15. Аналогично примеру 1 осаждение проводят при pH 3 и температуре 10°C.

Пример 16. Для приготовления 50 г диоксида титана 70 мл  $TiCl_4$  растворяют в 150 мл смеси HCl и  $H_2O$  (1:1). Полученный раствор осаждают 10%-ным водным раствором KOH при 85°C и постоянном pH, равном 3, аналогично примеру 1. Осадок отфильтровывают и промывают дистиллированной водой в количестве 5 л. Формуют гранулы диаметром 4 мм, сушат на воздухе и в сушильном шкафу при 110°C.

Пример 17. Аналогично примеру 16 осаждение проводят при pH 4,5 и температуре 85°C.

Пример 18. Аналогично примеру 16 осаждение проводят при 20°C.

Пример 19. Аналогично примеру 16 осаждение проводят при 20°C и pH 4,5.

Пример 20. Для приготовления 50 г диоксида титана 70 мл четыреххлористого титана марки О.С.Ч. растворяют в 150 мл смеси HCl и  $H_2O$  (1:1). Полученный раствор осаждают 10%-ным раствором LiOH при 85°C и pH 3. Процесс осаждения проводят аналогично примеру 1. Осадок отфильтровывают и промывают водой в количестве 3 л, затем формуют через шприц, сушат на воздухе и в сушильном шкафу при 110°C.

Пример 21. Аналогично примеру 20 осаждение проводят при pH 4,5, а осадок промывают 10 л воды.

Пример 22. Аналогично примеру 20 осаждение проводят при pH 3 и температуре 20°C.

Пример 23. Аналогично примеру 1 образец после сушки подвергают термообработке при 300°C в течение 4 ч.

Пример 24. Аналогично примеру 1 образец после сушки подвергают термообработке при 350°C в течение 4 ч.

Пример 25. Аналогично примеру 20 образец после сушки подвергают термообработке при 300°C.

Характеристика получаемого диоксида титана в зависимости от условий его осаждения (примеры 1–19) и также от температуры прокаливания (примеры 20–22) приведена в таблице (для сравнения приведена характеристика продукта, полученного по известному способу).

В полученном по предлагаемому способу диоксида титана распределение пор по размерам измеряют в адсорбционной установке "DigiSorb-2600", общий объем пор  $V_{\Sigma}$  рассчитывают из значений насыпной ( $\Delta$ , г/см<sup>3</sup>) и истинной ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) плотностей по соотношению:

$$V_{\Sigma} = \frac{0,6}{\Delta} - \frac{1}{\rho}$$

Истинную плотность измеряют по гелию на приборе "AutoPycnometer-1320". Удельную поверхность образцов определяют экспрессным методом по тепловой десорбции аргона.

Выбор осадителя NaOH, KOH, LiOH обусловлен тем, что при использовании другого осадителя, например  $NH_4OH$ , при pH в интервале 1–10 не формируется диоксид титана с ярко выраженной биомодальной пористой структурой.

Выбор интервала pH осаждения 2–4,5 и температуры 20–85°C или pH = 3–4,5 и тем-

пературы 20–85°C ограничивает область значений pH и температуры, в которой формируется бимодальная пористая структура. При температуре 20–85°C в области pH > 4,5 осаждается диоксид титана с однородно-пористой структурой и средним диаметром пор

500 Å. При pH < 2 при 50–85°C и при PA < 3 и температуре < 20°C формируется диоксид титана, необладающий бимодальной структурой. Проведение процесса при температуре выше 85°C затруднительно из-за сильного испарения жидкости. Бимодальная пористая структура образцов сохраняется и после термообработки при 300°C. При увеличении температуры прокаливания бимодальная пористая структура разрушается.

Таким образом, изобретение позволяет повысить качество конечного продукта за счет образования бимодальной пористой структуры с высоким объемом пор, что позволяет при его использовании в каталитических процессах, протекающих в области

внутренней диффузии, увеличить активность катализатора в 3–7 раз, а также внести большие количества активного компонента при его использовании в качестве носителя.

#### Формула изобретения

Способ получения диоксида титана, включающий одновременное сливание в воду солянокислого раствора четыреххлористого титана и раствора осадителя при постоянных pH и температуре и интенсивном перемешивании, осаждение, промывку, сушку и термообработку образовавшегося осадка, отличающийся тем, что, с целью повышения качества конечного продукта путем образования бимодальной пористой структуры с высоким объемом пор, в качестве осадителя используют гидроксиды щелочных металлов и осаждение ведут при pH 2,0–4,5 и температуре 50–85°C или при pH 3,0–4,5 и температуре 20–85°C.

Пример	Условия приготовления			Собщ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г
	pH	T, °C	Осадитель		
Известный	7	75	NH <sub>4</sub> OH	396	0,94
1	3	70	NaOH	350	1,68
2	2	70	—	280	1,03
3	1	85	—	291	0,63
4	3,5	50	—	340	1,64
5	3	85	—	345	1,56
6	4,5	85	—	330	1,49
7	5	85	—	320	1,25
8	4,5	20	—	330	1,59
9	5	20	—	345	1,61
10	3	20	—	310	1,82
11	2	40	—	210	0,44
12	4,5	85	—	256	1,51
13	2	85	—	207	1,12
14	2	50	—	350	1,65
15	3	10	—	200	0,39
16	3	85	KOH	227	1,42
17	4,5	85	—	219	1,30
18	3	20	—	232	1,75
19	4,5	20	—	200	1,58
20	3	85	LiOH	214	1,58
21	4,5	85	—	200	1,42
22	3	20	—	220	1,63

Продолжение таблицы

Пример	V <sub>пор &lt; 80 Å</sub> , см <sup>3</sup> /г	S <sub>пор &lt; 80,0 Å</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор &gt; 800 Å</sub> , см <sup>3</sup> /г	Бимодальность
Известный	0,12	170	—	—
1	0,22	301	1,21	+
2	0,23	215	0,45	+
3	0,15	185	—	—
4	0,22	290	1,23	+
5	0,21	305	1,22	+

Продолжение таблицы

Пример	$V_{\text{пор}} < 80 \text{ \AA}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{пор}} < 80,0 \text{ \AA}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}} > 800 \text{ \AA}, \text{ см}^3/\text{г}$	Бимодальность
6	0,12	280	1,21	+
7	0,09	108	0,23	-
8	0,22	290	1,37	+
9	0,14	290	1,26	+
10	0,15	267	1,47	+
11	0,22	128	-	-
12	0,12	175	-	-
13	0,05	95	0,26	-
14	0,22	310	1,24	+
15	0,35	160	-	-
16	0,16	210	1,18	+
17	0,15	195	1,10	+
18	0,19	210	1,45	+
19	0,15	176	1,40	+
20	0,15	183	1,28	+
21	0,25	190	1,27	+
22	0,16	192	1,38	+

Примечание.  $S_{\text{общ}}$  – удельная поверхность;  $V_{\Sigma}$  – общий объем пор;  $V_{\text{пор}} < 80 \text{ \AA}$  – объем порового пространства с диаметром пор  $< 80 \text{ \AA}$ ;  
 $S_{\text{пор}} < 80,0 \text{ \AA}$  – удельная поверхность пор с диаметром  $< 80 \text{ \AA}$ ;  
 $V_{\text{пор}} > 800 \text{ \AA}$  – объем порового пространства с диаметром пор  $> 800 \text{ \AA}$ .

Редактор И.Дербак      Составитель В.Нечипоренко      Техред М.Моргентал      Корректор М.Шароши

Заказ 1377      Тираж 302      Подписное  
 ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101