



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I433815 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：099138875

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : *C01G23/047 (2006.01)* *B01J21/04 (2006.01)*
B01J21/06 (2006.01) *B01J21/08 (2006.01)*
B01J23/10 (2006.01) *B01J23/22 (2006.01)*
B01J23/30 (2006.01) *B01J23/32 (2006.01)*
B01J23/72 (2006.01) *B01J23/745 (2006.01)*
B01J35/12 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/13 美國 12/618,484
 2010/10/07 世界智慧財產權組織 PCT/US2010/051810

(71)申請人：克里斯朵美國公司(美國) CRISTAL USA INC. (US)

美國

(72)發明人：查普曼 大衛 M CHAPMAN, DAVID M. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 7,431,903B2B2

US 2009/0180976A1A1

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 0 頁

(54)名稱

穩定之次微米二氧化鈦溶膠

STABLE SUB-MICRON TITANIA SOLS

(57)摘要

本發明係關於一種組合物及用於製造穩定、鹼性、高固體、低黏度、低表面張力、低可燃性、具有極微不快氣味之次微米二氧化鈦溶膠之方法及其等使用方法。本發明之組合物包括(例如)用作用以穩定二氧化鈦溶膠的分散劑之強及弱有機鹼之混合物。已發現分散劑混合物產生低可燃性之相對高二氧化鈦固體含量、低表面張力、低黏度懸浮液。根據本發明製造之溶膠可(例如)用於諸如柴油排放控制之催化劑載體的催化應用中，或用於其中需溶膠形式之二氧化鈦的污染物光催化劑應用中。

The present invention is directed to compositions and processes for the production of stable, alkaline, high solids, low viscosity, low surface tension, low flammability, sub-micron titania sols that have minimal offensive odor and methods of their use. Compositions of the present invention include, for example, mixtures of strong and weak organic bases used as dispersants to stabilize the titania sols. The dispersant mixtures have been found to result in relatively high titania solids content, low surface tension, low viscosity suspensions that are low in flammability. Sols produced according to the present invention can be used, for example, in catalytic applications such as catalyst supports for diesel emission control. or in pollutant photocatalyst applications in which it is desirable to have the titania in sol form.

(無元件符號說明)

相對黏度與固體質量分率間之關係
 $[\eta] = 3.13$ and $\phi_{\max} = 0.632$

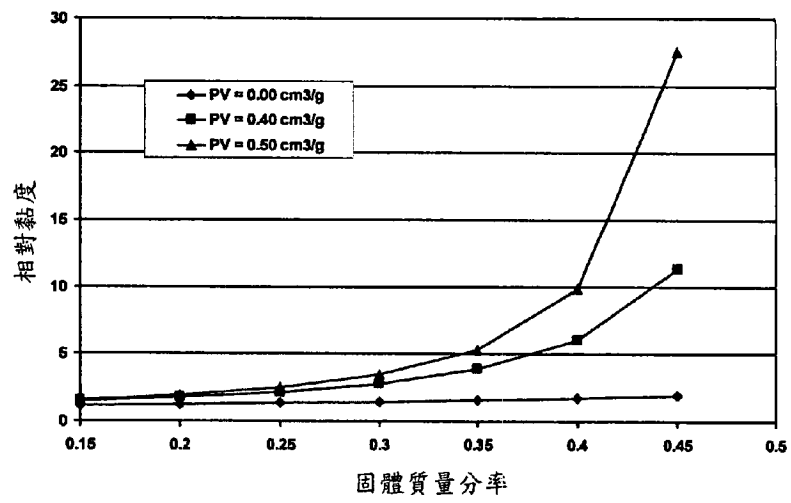


圖 1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用作催化劑載體及黏合劑之高表面積銳鈦礦型二氧化鈦鹼性溶膠組合物，及其等製造方法。高表面積或超細銳鈦礦型二氧化鈦(TiO_2)通常係用作在稱為選擇性催化還原(SCR)製程中，經由以氨或尿素之還原，與特定言之來自柴油發動機廢氣之諸如氮氧化物的大氣污染物反應的催化劑載體材料。在此催化製程中，二氧化鈦一般係用作一般為鈦氧化物之活性催化金屬或氧化物或諸如鐵、鈷、銅及/或錳氧化物之其他活性材料的載體材料。在光催化(光催化作用，PC)破壞諸如氮氧化物、硫、臭氧、諸如VOC之有毒及具厭惡氣味之物質、及諸如塵垢之顆粒物質的此等大氣污染物中，銳鈦礦型二氧化鈦自身亦具活性。可單獨或與其他物質混合使用二氧化鈦，並在表面上以塗層處理。當藉由UV光照射時，二氧化鈦塗層吸收UV光，由此推動分解、還原或氧化污染物之光催化製程。可以穩定、水性膠體分散液(溶膠)，即其中二氧化鈦顆粒係足夠小以抵抗經時沉降的混合物，提供二氧化鈦。超細銳鈦礦型二氧化鈦溶膠之實例包括S5-300A[®]及S5-300B[®]，其等分別以酸及鹼膠溶化，且購自Millennium Chemical Co。例如Sol S5-300B[®]包含以 17.5 ± 2.5 重量%， 11.5 ± 1 之pH的二氧化鈦，且具有由BET量測之 $>250 \text{ m}^2/\text{g}$ 乾製品的表面積。除用作催化劑材料以外，以穩定溶膠提供之小顆粒銳鈦礦型二氧化鈦可用作黏合劑物質以改良其他

二氧化鈦顆粒在單石載體上之黏合。此外，藉由在壁流式顆粒過濾器之壁中鍍孔而提供以小顆粒形式之二氧化鈦催化物質及載體物質的能力特別有利於增加柴油機顆粒過濾器(DPF)之SCR活性。此組合之顆粒過濾器/SCR催化劑稱為SCR-F，且此方法顯著優於分開的SCR/DPF催化劑。

【先前技術】

雖然Sol S5-300B[®]二氧化鈦溶膠已顯示作為用於製造催化劑材料的二氧化鈦源之極大有用性，但其具有若干缺點。如上所指出，S5-300B[®]具有約17.5重量%之二氧化鈦含量。因各種原因期望增加溶膠之固體含量。首先，以較高固體提供之溶膠具有較低運輸及責任成本。其次，當於諸如洗覆單石之製造製程中使用時，較高固體溶膠將在一洗覆步驟中使更多的二氧化鈦固體沉積，其可改良功能性，降低加工成本，或兩者。此外，藉由為強鹼性及易混於水中且本身為一種良好鹼性膠溶劑的有機分散劑二乙胺(DEA)使S5-300B[®]在約11.5之pH下穩定。然而，此習知可購之S5-300B[®]溶膠具有歸因於構成約2.6重量%溶膠的二乙胺之高蒸氣壓及低沸點的相對高可燃性(閃點35°C)。

雖然以相對低固體含量提供之含高蒸氣壓分散劑之S5-300B[®]具有非所需性質，但其確具有低黏度及低表面張力之所需性質。此等所需性質利於溶膠進入單石載體之通道及/或孔洞，以改良洗覆製程。

因此，期望開發一種改良溶膠，其以較高固體提供具有較低蒸氣壓，可在相對溫和條件下製造，同時仍保留低黏

度及低表面張力之有利性質。

製備穩定二氧化鈦溶膠之膠溶途徑係揭示於 U.S. 5,049,309 中，及更近期之 US 2009/0062111 A1 中。在此方法中，可使用自硫酸鹽法之沉澱的含水二氧化鈦前驅體。此沉澱的含水二氧化鈦前驅體之物理結構描述在兩參考文獻中：Sathyamoorthy, S. 等人，Crystal Growth and Design, (2001) 第 1 卷，第 2 期，123-129 及 Jalava, J.-P., Industrial & Engineering Chemistry Research, (2000)，第 39 卷，第 2 期，349-361。簡要概述，此沉澱物質係由大小一般約若干 nm 的小銳鈦礦初微晶組成。此等微晶進一步結合在一起形成通常稱為直徑一般在 50-100 nm 範圍內之初級聚集物之物質。此等初級聚集物亦進一步結合在一起形成直徑約一或兩微米 (1 μm -2 μm) 之聚結物。因此最終聚結顆粒具有內部多孔網路。咸信在膠溶方法中，使用時間、溫度及 pH 之苛刻條件以產生破壞將初級聚集物結合在一起形成微米尺寸聚結物之力的化學力。當克服此等後者力時，該等聚結物分解成尺寸約 50-100 nm 之初級聚集物。在更苛刻膠溶條件下，初級聚集物可接著分解成初級微晶。本發明之一目的係提供一種在 pH、時間及溫度之較不苛刻條件下將聚結物分解成較小顆粒，同時獲得具有較高固體含量之溶膠的替代方法。

就將二氧化鈦溶膠用作活性催化劑材料、催化劑載體或催化劑黏合劑而言，將 IA 族或 IIA 族元素之氫氧化物用作分散劑或膠溶劑為不利的，原因在於此等鹼 (諸如 NaOH 與

KOH)係(例如)SCR反應之強催化劑毒物。因此，本發明之鹼性分散劑係受限於有機鹼(並因此在用於諸如SCR之應用之最終催化物件的製造製程期間可燒掉)。具有較DEA更低可燃性及成本之諸如 NH_3 及烷醇胺的弱有機鹼之實例不如DEA鹼性強，且因此無法有效膠溶二氧化鈦以製備穩定溶膠。具較DEA更低可燃性之極強鹼之實例係氫氧化四甲基銨(TMAOH)。然而，由於其於水溶液中為鹽之事實，故此試劑產生具有相對高表面張力之溶膠。此外，TMAOH及其分解產物(胺)具有極強烈不快氣味。最後，TMAOH係較諸如烷醇胺之其他有機鹼相對昂貴的試劑。

非常需要優化高固體含量及穩定性之最佳特徵及最小化可燃性、黏性及表面張力之特徵的二氧化鈦溶膠。

【發明內容】

本發明係關於一種組合物及用於製造穩定、鹼性、高固體、低黏度、低表面張力、低可燃性、具有極微不快氣味之次微米二氧化鈦溶膠之方法及其等使用方法。本發明之組合物包括(例如)用作用以穩定二氧化鈦溶膠的分散劑之強及弱有機鹼之混合物。已發現分散劑混合物產生相對高之二氧化鈦固體含量、低表面張力、低可燃性之低黏度懸浮液。

【實施方式】

本發明係關於一種組合物及用於製造穩定、鹼性、高固體、低黏度、低表面張力、低可燃性、具有極微不快氣味之次微米二氧化鈦溶膠之方法及其等使用方法。本發明之

組合物包括(例如)用作用以穩定二氧化鈦溶膠的分散劑之強及弱有機鹼之混合物。已發現分散劑混合物產生相對高之二氧化鈦固體含量、低表面張力、低可燃性之低黏度懸浮液。該方法包括使用高密度小研磨介質而介質研磨二氧化鈦前驅體材料以在時間、溫度及pH之相對溫和條件下製造超細二氧化鈦顆粒。該方法靈活處亦在於可包括用於進一步改質及提高二氧化鈦表面進而改良功能性之額外無機添加劑。例如，當在諸如矽酸四(烷基)銨(例如矽酸四甲基銨)之矽石存在下研磨二氧化鈦時，穩定二氧化鈦顆粒表面以耐燒結，此用於在苛刻熱及水熱條件下，甚至在加入二氧化鈦中以催化劑之形式供產物使用的鈦氧化物存在下有效保留二氧化鈦之銳鈦礦相及防止晶體生長。此後者改良特別相關於二氧化鈦溶膠於SCR-F應用中之應用，其中在過濾器之再生期間由於煙塵燃燒，溫度可變得極高。

本發明之組合物較習知可購S5-300B[®]具更高之二氧化鈦固體(例如，30重量%對17.5±2重量% S5-300B[®])，更低可燃性及係以低黏度及低表面張力提供。其他好處在於該等混合物不具有相對不快之氣味。組合該等組合物，介質研磨法係一種產生極小粒徑之二氧化鈦溶膠之極其有效方法。如上所指出，經由以矽石之可溶形式的處理可改良自熱或熱水老化溶膠回收之二氧化鈦的表面積，及亦可改良催化劑應用所期望之銳鈦礦相穩定性。可藉由在濕研磨法期間，併入諸如三氧化鎢之額外無機添加劑進一步改良二氧化鈦溶膠之催化功能性。

在此等方法中，本發明提供可輕易製備此等高重量%之固體、低黏度、低表面張力、小粒徑溶膠的替代分散劑組合物。較佳分散劑混合物包括弱有機鹼(例如烷醇胺)及強有機鹼(例如氫氧化四級烷基銨)。此外，經矽石穩定之溶膠較未經矽石穩定或經矽石穩定之替代形式的溶膠保留更高的表面積且顯示更佳之相穩定性。此外，添加有矽石及氧化鎢的溶膠係以鈦氧化物為主的SCR催化劑之較佳催化劑載體。

根據本發明製造之溶膠例如可於催化應用中使用，諸如柴油排放控制之催化劑載體，或於需以溶膠形式之二氧化鈦之污染物光催化劑應用中使用。

在詳細描述本發明之各種實施例之前，值得注意的是：咸信熟習此項技術者可利用此處描述最大程度地實施本發明。以下實施例及實例描述如何達成本發明之各種組合物及方法且應視為僅係闡述性，且無論如何不以任何方式限制本發明。此等熟習此項技術者將自步驟立即認識到適宜變化。

本發明之特定目的係製造高固體(高重量%二氧化鈦)、穩定、低可燃性、低黏度、低表面張力之以銳鈦礦晶體形式之極小粒徑、高表面積二氧化鈦之鹼性懸浮液(溶膠)。術語「穩定」係指不存在經時沉澱及經時保留低黏度。亦即，不穩定溶膠在幾個月內易形成無法接受量之沉澱物，或溶膠黏度可實質上增加，最終形成「凝膠」。藉由製造小尺寸之顆粒可避免沉澱。

例如，此等溶膠之用途包括(但不限於)用作光催化劑，及柴油排放控制催化劑應用。在工業規模上利用包括以簡單方式進行介質研磨之方法製造溶膠。額外表面改質步驟(若存在)包括以諸如氧化鎢及/或矽石的活性形式之另一無機材料處理二氧化鈦溶膠。其他實施例包括利用氧化鎢、氧化鈾、錒、銅、釩氧化物或其他活性催化劑、催化劑促進劑或催化劑穩定劑之源改質二氧化鈦表面。本發明之產物具有如本文所述之獨特性質。

二氧化鈦起始材料：

在本發明中，一般將自硫酸鹽法之沉澱含水 TiO_2 用作高表面積銳鈦礦之起始源材料。舉例而言，自法國，Thann的MIC工廠獲得具有銳鈦礦晶體結構之二氧化鈦材料，其含有約16重量%之揮發物含量(燃燒失重)，含小於約0.8重量%之剩餘硫酸鹽含量(以 SO_3 報導)，具有高表面積(大於約 $250 \text{ m}^2/\text{g}$)，高孔隙體積(大於約 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$)及約1.5微米之粒徑(D50-由光散射量測)。然而，可使用顆粒二氧化鈦之其他源，特定言之具有甚至更高之表面積(高達 $400 \text{ m}^2/\text{g}$)及孔隙體積(高達 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$)之彼等者。以上物質已經氨水中和並以水洗滌以提供相對低硫酸鹽產物。可自上游製程步驟收集例如具有更高揮發物含量及更高硫酸鹽含量之顆粒二氧化鈦。在此情況下，溶膠製造製程須包括額外步驟以降低硫酸鹽含量，此因已知高硫酸鹽含量會使溶膠不穩定之故。較佳使用極低硫酸鹽含量之二氧化鈦。

高固體之定義：本發明之特有性質係特別使用具有高孔

隙度之二氧化鈦源，輕易製備高固體(更具體言之，高體積分率)、低黏度二氧化鈦溶膠之能力。例如，如Hiemenz及Rajagopalan之「Principles of Colloid and Surface Chemistry」第168頁所述，Dougherty-Krieger模型就顆粒表現之部份佔有體積(ϕ)及兩個常項，限制佔有體積($\phi_{\max}$)及固有黏度 $[\eta]$ 而言描述球形顆粒之理想懸浮液之相對黏度。

$$\eta/\eta_0 = [1 - (\phi/\phi_{\max})]^{-[\eta]\phi_{\max}}$$

在以上表述中， η 係顆粒懸浮液之黏度及 η_0 係純溶劑之黏度。

就多孔顆粒而言，反而， ϕ 與固體之質量分率(x)間具關係性，其取決於顆粒骨架密度(ρ_s ，銳鈦礦取3.8 g/cc)、流體密度(ρ_f)及顆粒孔隙體積，PV，例如由氮孔隙度量測法量測

$$\phi = (1/\rho_s + PV) * \rho_f * x / (1 - x * (1 - \rho_f/\rho_s))$$

圖1顯示對分別具有0.00 cm³/g、0.40 cm³/g及0.50 cm³/g之孔隙體積(PV)的代表性銳鈦礦顆粒計算之曲線及 $\phi_{\max}=0.632$ 及 $[\eta]=3.13$ 。

圖1可看出當漿液固體增加高於0.40之質量分率時，具孔隙體積之顆粒黏度急劇增加，而無孔顆粒之黏度維持極低。此外，顆粒孔隙體積越高，在固定質量分率下黏度越高。自此討論得出的重要結論係許多先前技術之二氧化鈦之高固體懸浮液，例如包含應用於顏料之金紅石相二氧化鈦，係來自幾乎不具有孔隙體積之二氧化鈦顆粒。因此，

將本發明之高度多孔性銳鈦礦型二氧化鈦顆粒調配成高固體溶膠同時因夾雜於顆粒孔中之流體而保留低黏度係極具挑戰性的。

分散劑：

如上所指出，本發明之目標係提供一種具有較習知產品 S5-300B[®]具更高固體及更低可燃性之穩定含水鹼性溶膠，但其保留或具較彼產品更佳之性質。在鹼性分散劑存在下，藉由添加水可使二氧化鈦源材料形成漿液。較佳地，就其中殘留 Na 或 K 離子係強催化劑毒物之應用(如 SCR)而言，分散劑係在隨後煅燒期間燃盡後不留下剩餘物之有機化合物。此等剩餘物亦可用於抑制於 PC 應用中使用的二氧化鈦之光催化活性。亦較佳地，分散劑可與水混溶，以防止最終溶膠分離成水相及有機相。表 1 給出本發明中可使用的一些可行分散劑列表，其中可看出存在為鹼性，具有較 DEA 更低蒸氣壓(較高沸點及閃點)且可與水混溶之各種有機化合物。例如，特適合之一普通類材料為烷醇胺，包括(但不限於)單乙醇胺、二乙醇胺、單異丙醇胺及胺甲基丙醇。可用於本發明中之烷醇胺之其他實例包括(但不限於)三乙醇胺、異丙醇胺、二異丙醇胺及三異丙醇胺。可替換地使用諸如經烷基取代之烷醇胺的經取代之烷醇胺，其實例包括(但不限於)N,N-二甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-甲基乙醇胺及 N,N-二乙基乙醇胺。此等係(例如)用於排氣洗滌應用且亦可用作二氧化鈦分散劑之易獲得試劑。表 1 中所指出之另一材料係氫氧化四甲基銨

(TMAOH)。然而，由於TMAOH相對昂貴，且極其惡臭並可與水獲得相對高表面張力混合物，故不期望以可感知量用作唯一分散劑。具有相似性質之其他氫氧化四級烷基銨包括(但不限於)氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨等。

表1(針對大多數分散劑實例)給出鹼強度、pKa(酸解離常數之負對數)之測量值。pKa越高，鹼性越強。因此，例如，二乙基胺係較單乙醇胺更強之鹼，單乙醇胺係較二乙醇胺更強之鹼(pKa 10.8>9.5>8.9)。雖然上述胺係相對強鹼，但表1中之最強鹼係TMAOH，原因在於此試劑在水(其係1:1電解液)中幾乎完全解離，以使氫氧化物濃度實質上等於起始TMAOH濃度之故。

表1.用於懸浮以水性溶膠之二氧化鈦的分散劑之實例

試劑	縮寫	Mol. 重量	密度	水中之 溶解性	沸點， ℃	閃點， ℃	酸度， pKa
氫氧化銨	NH ₄ OH	18.0	0.90	混溶	36		9.3
二乙基胺	DEA	73.1	0.71	混溶	55	-28	10.8
氫氧化四甲基銨	TMAOH	91.1	1.00	混溶		100	
單乙醇胺	MEA	61.1	1.01	完全	170	85	9.5
單甲基乙醇胺	MMEA	75.1	0.90	>10	158	71	
二乙醇胺	DEA	105.1	1.09	混溶	217	169	8.9
三乙醇胺	TEA	149.2	1.13	混溶	360	179	7.8
甲基二乙醇胺	MDEA	119.1	1.04	完全	242	140	
二甲基乙醇胺	DMEA	89.1			135	41	10.3
胺甲基丙醇	AMP	89.1	0.94			77	9.8
單異丙醇胺	MIPA	75.1	0.96	完全	159	73	9.7
二異丙醇胺	DIPA	133.2	0.99	完全	249	135	9.1
三異丙醇胺	TIPA	191.3	0.99		306	160	8.1

實例：各種溶膠之特徵及性質

實例 1：S5-300B

自法國，Thann之MIC製造設施獲得市售可購之先前技術之二氧化鈦分散劑S5-300B樣品。經由使用強有機鹼二乙胺(DEA)之膠溶方法製備此溶膠(本文其他處稱為E1)。藉由各種方法特徵化該溶膠以確定物理性質。利用Du Nouy環法由Kruss K-100張力計量測TiO₂漿液之表面張力，利用布魯克菲爾德(brookfield)黏度計量測黏度。利用Pensky-Martens法量測可燃性。亦利用透射電子顯微術(TEM)分析樣品。藉由利用異丙醇與水之50:50混合物以1,000:1稀釋所提供之漿液製備用於TEM分析之樣品。簡單用手振盪稀釋懸浮液並將經碳塗覆之Cu TEM柵格直接浸漬於該懸浮液中。空氣乾燥該等柵格並接著以50至400,000X的放大倍數進行TEM觀察。使用在200 kV下運行之JEOL 2000FX II TEM進行分析。在成像過程期間，特別注意特徵相尺寸及分佈。利用Gatan MultiScan CCD相機收集圖像並以jpeg格式。

實例 2：SB-X1

自法國，Thann之MIC製造設施獲得先前技術之二氧化鈦分散劑SB-X1之樣品。利用強有機鹼氫氧化四甲基銨(TMAOH)經由膠溶法製備此溶膠。溶膠之特徵如上。

表2. 先前技術之溶膠之性質

溶膠	實例	TiO ₂ , 重量%	分散劑	分散劑重量%	pH	黏度 (cP)	表面張力 (mN/m)	閃點, °C
S5-300B	1	17.5	DEA	2.60	11.5	2.5	47	38
SB-X1	2	17.5	TMAOH	1.20	12.1	2.4	71	>100

表2可看出均藉由膠溶法利用單一強有機鹼製造之實例1及2之溶膠S5-300B及SB-X1具有僅17.5重量%之相對低二氧化鈦固體含量。此等溶膠亦具有低黏度。然而，其等閃點及表面張力不同。S5-300B之低閃點係不期望的，SB-X1之高表面張力亦係不期望的。圖2揭示S5-300B溶膠中之二氧化鈦顆粒係由尺寸約50-60 nm之初級聚集物組成，且此等聚集物係由尺寸約幾個奈米之初級銳鈦礦微晶組成。

SB-X1溶膠之TEM分析顯示在此情況下之二氧化鈦顆粒亦係由尺寸約50-60 nm之初級聚集物組成，且此等聚集物係由尺寸約幾個奈米之初級銳鈦礦微晶組成。

實例3-9

在以下實例中，單獨或彼此組合使用各種分散劑製備各種溶膠。就此等實驗而言，水性分散劑係由30% TiO₂含量組成，且總分散劑質量相對TiO₂的固定比例為20重量%以使總固體含量(二氧化鈦+分散劑)係約37.5重量%，其中分散劑之總量係約7.5重量%。自法國，Thann的MIC製造設施獲得起始二氧化鈦，且此材料係呈銳鈦礦晶形，1000°C下展現17%之燃燒失重，且含有<0.8重量%SO₃。平均粒徑

(D50)係1.2微米。製備100 g每一漿液，並添加75 g研磨介質(0.3 mm YTZ介質)。然後使用Brinkman Retzsch行星式研磨機介質研磨1小時減小二氧化鈦顆粒之粒徑。然後以pH、布魯克菲爾德(brookfield)黏度及粒徑(經由Malvern Mastersizer 2000於水中之靜態光散射)之測量值特徵化產物。表3給出結果。

表3.經由行星式研磨機製備之各種溶膠之性質

實例	產品及/或分散劑之描述	TiO ₂ 固體(%)	總分散劑%(w/w TiO ₂)	pH	觀察結果	微米		黏度(cP)
						D50*	090*	
1	S5-300B (DEA)	17.5	15	11.8	流體	0.09	0.12	2.5
2	SB-X1 (TMAOH)	17.5	7	12.1	流體	0.11	1.20	2.4
3	氫氧化四甲基銨(TMAOH)	30	20	13.7	流體	0.10	0.18	4.6
4	單乙醇胺(MEA OH)	30	20	10.7	稠流體	0.11	0.21	3,299
5	二乙醇胺(DEA OH)	30	20	9.9	稠流體	0.12	0.23	190
6	甲基二乙醇胺(MDEA OH)	30	20	9.7	稠流體	0.11	0.24	4,199
7	NH ₄ OH	30	20		凝膠	0.72	1.29	
8	DEA OH+MEA OH (15-5)	30	20	10.2	稠流體	0.12	0.23	1,200
9	DEA OH+NH ₄ OH (18-2)	30	20	10.2	稠流體	0.11	0.23	1,824
10	DEA OH+TMA OH (15-5)	30	20	12.4	流體	0.12	0.27	4.7
11	DEA OH+TMA OH (18-2)	30	20	11.0	流體	0.12	0.27	3.5
12	DEA OH+AMP (15-5)	30	20	10.4	流體	0.11	0.26	6.8
13	MEA OH+TMA OH (18-2)	30	20	11.3	流體	0.11	0.26	5.1
14	DMEA OH+TMA OH (18-2)	30	20	10.8	流體	0.11	0.24	6.9
15	DEA OH+TMA OH(19-1)	30	20	10.4	流體	0.11	0.25	6.1
16	MEA OH+AMP(15-5)	30	20	10.7	凝膠	0.11	0.21	1,686
17	DEA OH+AMP(18-2)	30	20	10.1	流體	0.11	0.25	13.3
18	DEA OH+AMP+TMA OH (15-4-1)	30	20	10.6	泡沫狀，但為流體	0.11	0.27	5.8
19	TEA OH+TMA OH (18-2)	30	20	10.2	流體	0.11	0.25	7.0
20	TEA OH+AMP(15-5)	30	20	9.9	發泡體	0.13	0.42	10.0
21	MEA OH+MIPA(15-5)	30	20	10.7	稠流體	0.11	0.21	2,166
22	DEA OH+MIPA (15-5)	30	20	10.1	微泡沫狀	0.11	0.25	80

在實例3至7中，每一種溶膠僅含有單一分散劑。除實例3之溶膠(氫氧化四甲基銨)以外，可觀察到所製備之溶膠之黏度極高，且在一種情況下(E7，氫氧化銨)，溶膠硬化成完全抗流動之凝膠。在實例3(TMAOH)中，黏度相對低，但pH異常高，且如上所提及，僅由TMAOH製備之SB-X1溶膠的表面張力極高。TMAOH亦係一種極其昂貴且惡臭原材料妨礙其一般用途。

利用兩分散劑之混合物製備實例8與9之溶膠(實例8中為DEAOH/MEAHOH，及實例9中為DEAOH及NH₄OH)。就此等混合物而言，保持分散劑之總量為恒定且等於20重量%之二氧化鈦，分散劑之比例如表3之括號中所示變化。因此，藉由將以15重量%至5重量%之二乙醇胺與單乙醇胺與TiO₂基質混合形成實例8之溶膠。表3可看出即使針對此等混合之分散劑，所製備之溶膠的黏度極高。

實例10-22

作為本發明之較佳實施例，根據實例8及9以上給出之方法利用分散劑之特定混合物製造溶膠。雖然分散劑之總量保持恒定且等於20重量%之二氧化鈦，但分散劑之比例可如表3括號所示變化。令人奇怪的是，表3可輕易看出TMAOH與烷醇胺MEAHOH、DEAOH、TEAOH及DMEAHOH的混合物展現極低黏度(實例10、11、13-15、19)。在此等實例中，TMAOH係以1重量%至5重量%(基於TiO₂)之相對低量存在。藉由比較此等實例之溶膠對彼等者(實例4及5之溶膠)，可輕易看出當與烷醇胺混合時，加入之此小量

TMAOH對黏度之顯著作用，其中烷醇胺係以唯一分散劑存在。可看出儘管本發明溶膠具有更高固體含量(約30%之 TiO_2)，但由烷醇胺與TMAOH的分散劑混合物製造的溶膠之黏度係與S5-300B®之黏度(實例1)相當。

亦可由以上所述方法製備額外的二元及三元混合物，且特定言之，可由強鹼AMP及MIPA(pK_a 分別為9.8及9.7)替代極強鹼TMAOH以形成與烷醇胺MEAHOH、DEAHOH及TEAHOH之混合物。當AMP以2至5重量%(基於 TiO_2)之量與DEAHOH(實例12與17)混合時，混合物具有相對僅由DEAHOH(實例5)製造之溶膠顯著更低黏度。同樣地，當與TEAHOH(實例20)混合時，溶膠黏度相對低。然而，當AMP與MEAHOH混合時(實例16)，黏度高且混合物形成凝膠。因此，AMP不如TMAOH效果強。針對MIPA與烷醇胺MEAHOH(實例21)及DEAHOH(實例22)之混合物，可記錄相似觀察結果。在實例21之情況下，溶膠之黏度極高，而在實例22之情況下，溶膠之黏度中等。

在不欲受理論局限下，可自以上資料得到一些趨勢。首先，當製備此等鹼性高固體二氧化鈦溶膠，當以相對低含量(基於 TiO_2 之20重量%)之弱鹼($\text{pK}_a < \sim 9.5$)用作唯一分散劑時，所得溶膠趨於具有相對高黏度。其次，極強鹼TMAOH與相對弱烷醇胺鹼之混合物可產生具所需低黏度之溶膠。

實例：研磨方法

本發明亦係關於在新穎分散劑組合存在下，使用極小介

質經由研磨極其有效地解聚結及解聚集起始二氧化鈦聚結及聚集顆粒。由於已發現通常用於製備此等溶膠之化學膠溶途徑對以上所述之分散劑混合物並不有效，故此製備方法為本發明必需。在研磨製程中，使反應物(包括二氧化鈦源及分散劑混合物)通過介質研磨機(諸如 Netzsch Labstar 或 LMZ-10 研磨機)。在研磨室中短時間滯留後，起始材料中之二氧化鈦聚集物及聚結物實質上解聚集及解聚結以形成超細二氧化鈦穩定溶膠，其主要包含粒徑約 5 nm 之顆粒，其中痕量尺寸為 30-60 nm 之初級聚集物且尺寸大於 100 nm 之較大聚結物。在研磨製程中，由研磨介質賦予之機械能補充鹼性膠溶法之化學能，且在時間、溫度及 pH 之相對溫和條件下可製造高固體溶膠。此研磨製程之另一關鍵特徵係當以包括(但不限於)矽石、氧化鎢及礬土之添加之二氧化鈦表面改質劑進行時，其可使調配物具撓性。反之，此等添加劑一般干擾化學膠溶製程，並至該等添加劑進一步穩定二氧化鈦表面之程度，故最佳在粉碎步驟期間併入其等。需獨特分散劑化學品以穩定小二氧化鈦顆粒有助於再聚集、及以在溫和研磨條件下提供低黏度、低表面張力之溶膠。

實例 23：經由介質研磨二氧化鈦與混合之 DEAOH/TMAOH 分散劑製備高固體溶膠

此實例說明經由介質研磨可輕易製備本發明之新穎高固體溶膠組合物。藉由首先將 6.66 kg 二乙醇胺(85% DEAOH)與 2.52 kg 氫氧化四甲基銨(25% TMAOH)混合於 44.51 kg 水

中製備漿液組合物。將30.3 kg銳鈦礦型二氧化鈦(燃燒失重17%，<0.8重量%SO₃)加入此溶液中並較佳混合。此混合物含有30重量% TiO₂，6.75重量% DEAHOH及0.75重量% TMAOH。使用Netzsch LMZ-10研磨機與0.2至0.3 mm介質進行研磨。該漿液再循環通過研磨室總共173 min。本文指定此材料為E23。表4顯示實例23溶膠之一些性質。可看出該溶膠具有10.8之pH(小於S5-300B及S5-300B2)、相對低黏度、低表面張力(遠小於S5-300B2)及高閃點。同樣地，該溶膠實質上氣味較弱。

表4.經由介質研磨製備之各種溶膠

實例	無機氧化物	無機 氧化物 %	分散劑1	分散 劑1 重量 %	分散劑2	分散 劑2 重量 %	pH	D50， 微米	黏度 (cP)	表面 張力 (mN/m)
23	TiO ₂	30	DEAHOH	6.75	TMAOH	0.75	10.8	0.10	5.1	55
24	TiO ₂	35	MEAHOH	6.30	TMAOH	0.80	11.2	0.12	8.5	43
25	TiO ₂ ，WO ₃	30	MEAHOH	2.96	TMAOH	0.55	10.3	0.12	9.0	42
26	TiO ₂ ，SiO ₂ ， WO ₃	30	MEAHOH	2.40	TMAOH	0.90	10.2	0.12	4.5	46
27	TiO ₂	30	DEAHOH	4.60	TMAOH	0.58	10.2	0.11	53.0	45
28	TiO ₂ ，SiO ₂ ， WO ₃	30	DEAHOH	2.35	TMAOH	1.83	11.8	0.11	4.0	36

為評估及比較新穎溶膠與S5-300B之粒徑，使用TEM及x射線圓盤式離心。就後種方法而言，將溶膠各稀釋至3-4重量% TiO₂，及在Brookhaven Instrument Corporation BI-XDC儀器上以9000 RPM運行45 min。下表5可看出x-射線圓盤式離心分析結果(基於顆粒數計算)，且圖3顯示TEM分析之例示性結果。

表 5

	S5-300B	E23
D10 , nm	32	18
D16 , nm	34	20
D50 , nm	40	28
D84 , nm	49	40
D90 , nm	53	46
跨度(D90-D10)/D50	0.51	0.97

XDC量測結果顯示藉由研磨製程製備之本發明組合物具有較低中值粒徑(D50)，雖然粒徑分佈較S5-300B略微寬廣。TEM影像(圖3)指出研磨樣品亦可由尺寸約5 nm之微晶組成，然而，聚結度較S5-300B大幅降低(圖2)，以使研磨樣品中存在許多較小顆粒(圖3)。E23之聚結或聚集水平(圖3)自近似零，其中顯著量之樣品係由游離(非聚結)微晶組成，變化至小部份「標準」聚結，其中微晶聚集/聚結類似於標準樣品。

結果顯示本發明之經介質研磨之混合分散劑溶膠包括較經由化學膠溶途徑製造之先前技術之二氧化鈦溶膠產物(例如S5-300B[®])顯著更小的顆粒。與以上所述之新穎弱鹼/強鹼分散劑混合物組合(例如，實例10-22)，利用本文所述之研磨製程令人驚奇地產生具有較高二氧化鈦含量、低黏度、低表面張力及低可燃性之二氧化鈦溶膠。

實例 25、26、28：在溶膠製備期間二氧化鈦之表面改質：

在二氧化鈦之催化應用中，期望最小化粒徑，最大化二

氧化鈦載體之表面積，及保持二氧化鈦主要上以銳鈦礦晶形。此外，期望併入各種改質劑及穩定劑以增強催化活性。舉例而言，用於SCR應用之市售可購二氧化鈦基催化劑含有添加的鈮氧化物(催化活性氧化物)以及氧化鎢及視需要之矽石。氧化鎢係一種改質劑/促進劑在於其緩和鈮氧化物之活性(例如，其抑制鈮氧化物氧化 SO_2 之趨勢)。矽石視需要存在於表面上以改良催化劑之熱穩定性。

在可溶形式之矽石，包括四甲基矽酸銨及/或表4所示的氧化鎢存在下藉由介質研磨製備本發明之鹼性低黏度矽石表面經處理之溶膠。

就實例26而言，以下列方式製備具有90% TiO_2 、4% SiO_2 及6% WO_3 組成(基於無機氧化物)的溶膠(E26)。藉由首先令49 g單乙醇胺(85% MEAOH)及233 g四甲基矽酸銨(9% SiO_2)，36 g仲鎢酸銨(APT，88% WO_3)及864 g水混合製備漿液組合物。將569 g銳鈦礦型二氧化鈦(燃燒失重17%，<0.8重量% SO_3)加入此溶液中並良好混合。此混合物含有30重量%總無機氧化物。利用Netzsch Labstar 0.5-L研磨機與0.2至0.3 mm YTZ介質進行研磨。將該漿液以0.56 L/min之流速再循環通過研磨室總共30 min之時間。以相似方式製備實例25與28之溶膠(分別為E25及E28)，但具有不同最終組成。表4中之數據可看出由以上組成及經由介質研磨製程製造之溶膠具有小粒徑、低黏度及低表面張力。以本文涵蓋之方式，此等溶膠有效用於諸如催化應用(諸如SCR)。

實例 29

實例 29 針對論證藉由在溶膠製造期間併入矽石及氧化鎢改質劑獲得之催化好處。僅在製備 TiO_2 溶膠後加入 WO_3 及 SiO_2 (以 Ludox 膠態矽石之形式) 之情況下，製備與實例 26 具有相同組成 (90% TiO_2 ，4% SiO_2 及 6% WO_3) 之比較 TiO_2 - SiO_2 - WO_3 材料。因此，將 2.27 g APT (88% WO_3) 及 4.4 g Ludox AS-30 (30% SiO_2) 攪拌加入 100 g 實例 10 之溶膠中。此材料指定為 E29。

以下列方式將溶膠 E1、E26 及 E29 評估為鈳氧化物基催化劑之催化劑載體。在每一種情況下，將 0.31 g 鈳氧化物加入適量溶膠 (例如 50 g 30 重量 % 溶膠) 中，得到 2 重量 % V_2O_5 之恒定載量，然後使用旋轉蒸發儀在 75°C 下真空乾燥該混合物。然後在高溫下於水熱環境中 (750°C 下於 10% H_2O 中 16 小時) 老化經鈳氧化物負載之材料，以模擬實際應用中之加速老化，例如作為移動型柴油排放發動機應用之 SCR 催化劑。然後藉由使用每一種經鈳氧化物負載的催化劑樣品之 0.1 g 樣品評估老化催化劑之將 NO 轉化為 N_2 (DeNO_x) 之能力。將催化劑製粒及經 -20/+40 篩孔篩分，並裝載於反應器中以確定在 NH_3 存在下之 NO 轉化。以 650 l/g 催化劑-小時之空間速度使含有 5% O_2 ，500 ppm NH_3 ，500 ppm NO 及 5% H_2O 之流通過催化劑，下表 6 給出在三種不同反應溫度下記錄之 NO 轉化率的結果。

表 6. 各種催化劑之 DeNO_x 測試結果

實例	NO 轉化率		
	T=250°C	T=350°C	T=450°C
E26	12.9	42.9	43.7
E29	3.6	12.6	10.9
E1	3.8	14.7	13.0

結果顯示 E26 催化劑材料較後加入 WO₃ 及 SiO₂ 氧化物製造之比較組合物 E29 或較衍生自 E1 溶膠之組合物具更大活性。

因此，在本發明之一較佳實施例中，可以適宜比例混合多於一種類型之分散劑以獲得本發明之新穎可燃性較低之鹼性溶膠。因此，在一實施例中，少量昂貴且惡臭 TMAOH 可與大量諸如二乙醇胺之烷醇胺用於混合物中以獲得穩定高 pH 之溶膠。

吾等意外地發現本文所揭示之一些分散劑之特定混合物具有極低黏度及表面張力，即使用於製備本發明之高固體二氧化鈦溶膠時。

在一實施例中，藉由胺 pK_a (自其可確定胺之鹼性) 及溶膠 pH 可引導用於混合物中分散劑之選擇。例如，可將相對弱鹼性 (pK_a < 10.5) 之胺用作主要分散劑組份，而將相對強鹼 (pK_a > 10.5) 之胺用作第二分散劑組份。

雖然已詳細描述本發明及其優點，但應瞭解在不脫離如由隨附專利申請範圍所界定之本發明的精神及範圍下，本文可作出各種改變、替代及更換。此外，本發明之範圍無

意限於技術說明書中所述之製程、物質組成、方式、方法及步驟的特定實施例。熟習此項技術者將自本發明之揭示內容可輕易瞭解，根據本發明可使用實質上執行相同功能或實質上獲得與本文所述相應實施例相同之結果的目前既有或後來開發之製程、物質組成、方式、方法或步驟。因此，隨附專利申請範圍係意包括於此等範圍內之此等製程、物質組成、方式、方法或步驟。

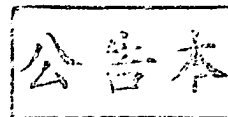
本文引述之每一種參考文獻、專利或公開案之全文係以引用之方式明確併入。

【圖式簡單說明】

圖1係比較具各種孔隙體積之顆粒之以顆粒質量分率為函數的假定銳鈦礦顆粒懸浮液之黏度之圖。

圖2係溶膠 S5-300B^(R)之 TEM。

圖3顯示如本文所預期之介質研磨後之本發明之二氧化鈦溶膠(實例23)顆粒的 TEM圖。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99138875

※ 申請日： 99.11.11

※IPC 分類：C01G ^{23/47} (2006.01)
B01J ^{21/64} (2006.01)
^{21/66} (2006.01)
^{21/68} (2006.01)
^{23/10} (2006.01)
^{23/32} (2006.01)
^{23/30} (2006.01)
^{23/32} (2006.01)
^{23/32} (2006.01)
^{23/45} (2006.01)
^{35/12} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

穩定之次微米二氧化鈦溶膠

STABLE SUB-MICRON TITANIA SOLS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種組合物及用於製造穩定、鹼性、高固體、低黏度、低表面張力、低可燃性、具有極微不快氣味之次微米二氧化鈦溶膠之方法及其等使用方法。本發明之組合物包括(例如)用作用以穩定二氧化鈦溶膠的分散劑之強及弱有機鹼之混合物。已發現分散劑混合物產生低可燃性之相對高二氧化鈦固體含量、低表面張力、低黏度懸浮液。根據本發明製造之溶膠可(例如)用於諸如柴油排放控制之催化劑載體的催化應用中，或用於其中需溶膠形式之二氧化鈦的污染物光催化劑應用中。

三、英文發明摘要：

The present invention is directed to compositions and processes for the production of stable, alkaline, high solids, low viscosity, low surface tension, low flammability, sub-micron titania sols that have minimal offensive odor and methods of their use. Compositions of the present invention include, for example, mixtures of strong and weak organic bases used as dispersants to stabilize the titania sols. The dispersant mixtures have been found to result in relatively high titania solids content, low surface tension, low viscosity suspensions that are low in flammability. Sols produced according to the present invention can be used, for example, in catalytic applications such as catalyst supports for diesel emission control, or in pollutant photocatalyst applications in which it is desirable to have the titania in sol form.

八、圖式：

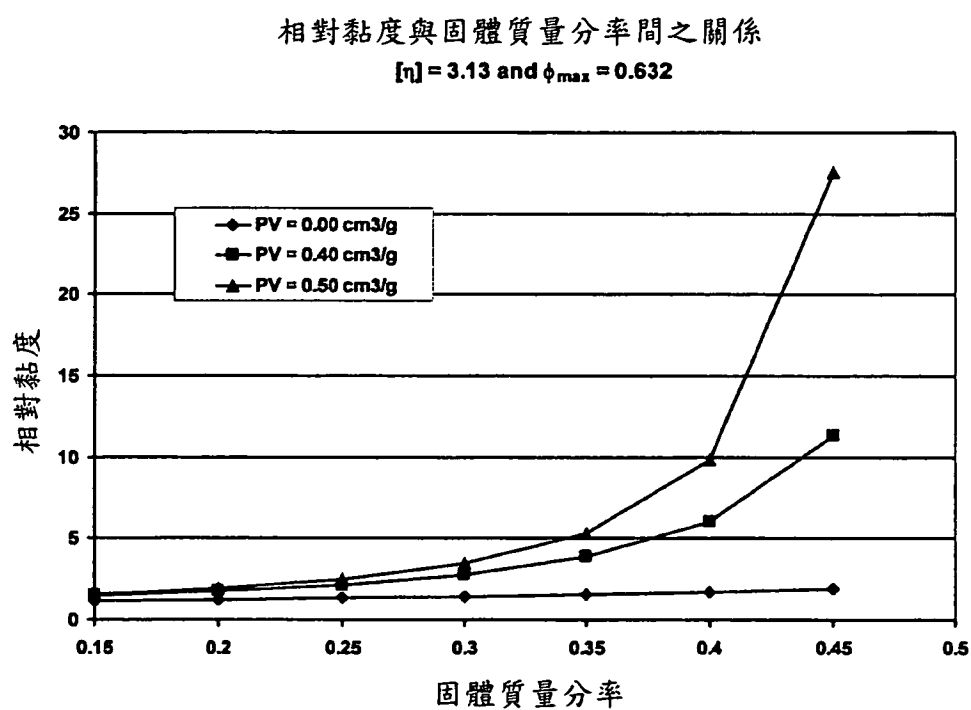


圖 1

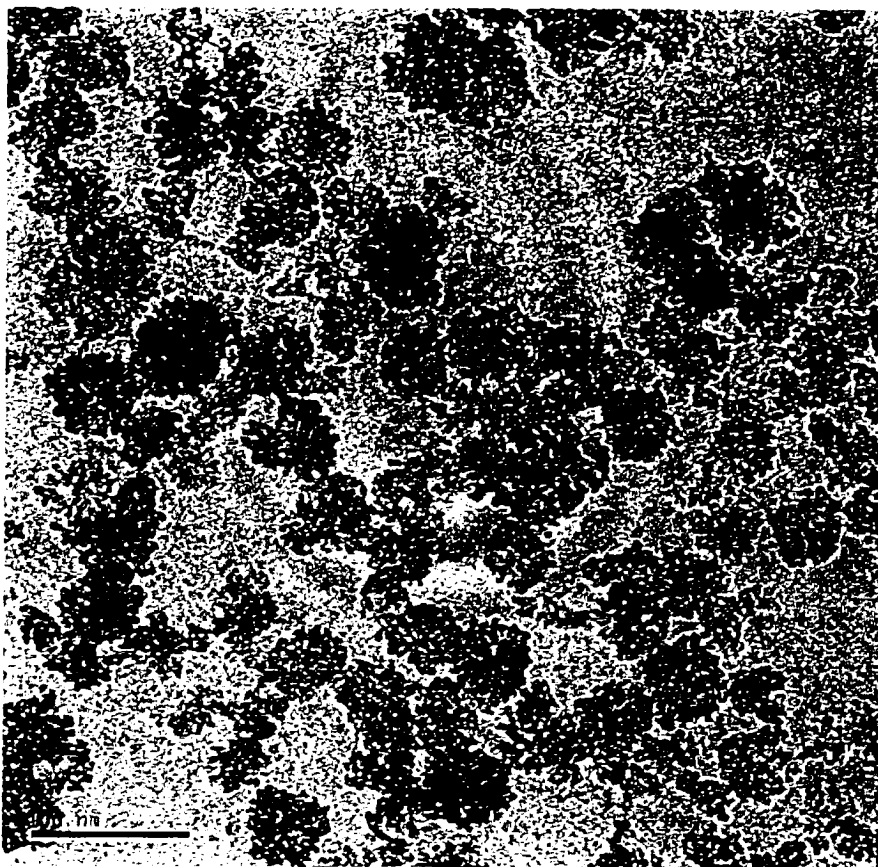


圖 2

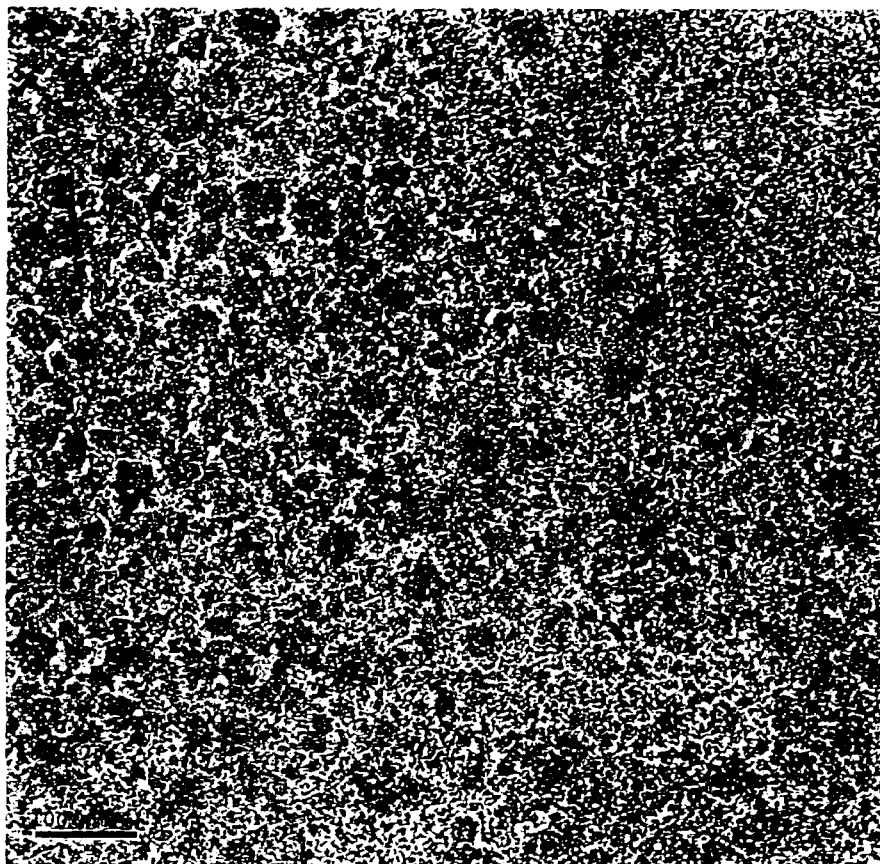


圖 3

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種水性二氧化鈦溶膠，其包含：

一種固體組份，其具有至少 50 重量 % 之銳鈦礦型 TiO_2 顆粒及少於 50 重量 % 之除 TiO_2 外之至少一種無機氧化物；及

一種水性混合物，其包含含 $\text{pK}_a < 10.5$ 之弱鹼及含 $\text{pK}_a > 10.5$ 之強鹼；及

其中該水性二氧化鈦溶膠 $\text{pH} > 10$ ，及銳鈦礦型 TiO_2 顆粒 (i) 包含 $< 1 \mu\text{m}$ 之尺寸且 (ii) 以 > 0.25 之質量分率及/或體積分率存在於該水性二氧化鈦溶膠中。

2. 如請求項 1 之水性二氧化鈦溶膠，其中除 TiO_2 外之該至少一種無機氧化物係選自由下列所組成之群之氧化物：矽石、氧化鎢、礬土、氧化鈷、銅、鐵、錳、釩氧化物及其組合。

3. 如請求項 1 之水性二氧化鈦溶膠，其中該銳鈦礦型二氧化鈦顆粒具有超過 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積及超過 $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔隙體積。

4. 如請求項 1 之水性二氧化鈦溶膠，其中該弱鹼係烷醇胺。

5. 如請求項 1 之水性二氧化鈦溶膠，其中該強鹼係氫氧化四級烷基銨。

6. 如請求項 1 之水性二氧化鈦溶膠，其具有 $< 100 \text{ cp}$ 之黏度。

7. 如請求項 1 之水性二氧化鈦溶膠，其具有 $< 70 \text{ mN/m}$ 之表

面張力。

8. 如請求項1之水性二氧化鈦溶膠，其具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 之閃點。

9. 一種製造超細水性二氧化鈦溶膠之方法，其包含：

提供一種水性二氧化鈦溶膠，其包含：

一種固體組份，其具有至少50重量%銳鈦礦型 TiO_2 顆粒及小於50重量%之除 TiO_2 外之至少一種無機氧化物；及

一種水性混合物，其包含含 $\text{pK}_a < 10.5$ 之弱鹼，及含 $\text{pK}_a > 10.5$ 之強鹼；及

其中該水性二氧化鈦溶膠 $\text{pH} > 10$ ，及銳鈦礦型 TiO_2 顆粒(i)包含 $< 1\ \mu\text{m}$ 之尺寸且(ii)以 > 0.25 之質量分率及/或體積分率存在於該水性溶膠中；及

TiO_2 顆粒具有 $< 1\ \mu\text{m}$ 之尺寸後，經由介質研磨處理該水性二氧化鈦溶膠，由此形成超細水性二氧化鈦溶膠。

10. 如請求項9之方法，其中除 TiO_2 外之該至少一種無機氧化物係選自由下列所組成之群之氧化物：矽石、氧化鎢、礬土、氧化鈿、銅、鐵、錳、鈮氧化物及其組合。

11. 如請求項9之方法，其中該銳鈦礦型二氧化鈦顆粒具有超過 $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 之表面積及超過 $0.10\ \text{cm}^3/\text{g}$ 之孔隙體積。

12. 如請求項9之方法，其中該弱鹼係烷醇胺。

13. 如請求項9之方法，其中該強鹼係氫氧化四級烷基銨。

14. 如請求項9之方法，其中該超細水性二氧化鈦溶膠具有

<100 cp之黏度。

15. 如請求項9之方法，其中該超細水性二氧化鈦溶膠具有
<70 mN/m之表面張力。

16. 如請求項9之方法，其中該超細水性二氧化鈦溶膠具有
>100°C之閃點。