



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102596813 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201080051031. X

B01J 21/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 07

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/618, 484 2009. 11. 13 US

US 7431903 B2, 2008. 10. 07, 第 5 栏第 33 行至第 6 栏第 42 行, 第 8 栏第 12-24 行, 第 9 栏第 21-24 行, 表 3.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 11

US 20090180976 A1, 2009. 07. 16, 第 4 页第 38 段以及实施例 1.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2010/051810 2010. 10. 07

US 4904411 A, 1990. 02. 27, 全文.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02011/059606 EN 2011. 05. 19

审查员 张聪

(73) 专利权人 水晶美国股份公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 D·M·查普曼

(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 11038

代理人 任永利

(51) Int. Cl.

C01G 23/047 (2006. 01)

C01G 23/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

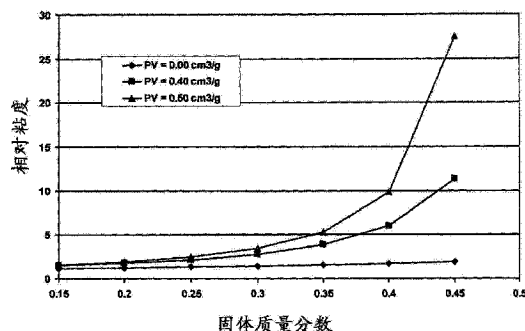
稳定的亚微米氧化钛溶胶

(57) 摘要

本发明涉及用于制造稳定、碱性、高固体、低粘度、低表面张力、低可燃性、亚微米氧化钛溶胶的组合物和方法、及其使用方法,所述溶胶具有最低的讨厌气味。本发明的组合物包括例如用作分散剂的强有机碱和弱有机碱的混合物以稳定氧化钛溶胶。已经发现,所述分散剂混合物可导致相对高的氧化钛固体含量、低表面张力、低粘度的悬浮液,所述悬浮液的可燃性低。根据本发明制造的溶胶能够用于例如催化应用如柴油机排放控制用催化剂载体中、或用于期望具有处于溶胶形式的氧化钛的污染物光催化剂应用中。

相对粘度与固体质量分数之间的关系

$[\eta] = 3.13$ 且 $\phi_{max} = 0.632$



1. 一种水性氧化钛溶胶,其包含:

固体成分,所述固体成分包含至少 50 重量%的锐钛矿 TiO_2 颗粒和小于 50 重量%的 TiO_2 之外的至少一种无机氧化物;和

$\text{pK}_a < 10.5$ 的弱碱和 $\text{pK}_a > 10.5$ 的强碱的水性混合物,所述弱碱为烷醇胺;且

其中所述水性氧化钛溶胶 $\text{pH} > 10$,且所述锐钛矿 TiO_2 颗粒 (i) 具有 $< 1 \mu\text{m}$ 的尺寸,并且 (ii) 以 > 0.25 的质量分数和 / 或体积分数存在于所述水性氧化钛溶胶中。

2. 权利要求 1 的水性氧化钛溶胶,其中所述 TiO_2 之外的至少一种无机氧化物选自氧化硅、氧化钨、氧化铝、氧化铈、氧化铜、氧化铁、氧化锰、氧化钒和它们的组合。

3. 权利要求 1 的水性氧化钛溶胶,其中所述锐钛矿氧化钛颗粒具有超过 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,并具有超过 $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

4. 权利要求 1 的水性氧化钛溶胶,其中所述强碱为氢氧化烷基季铵。

5. 权利要求 1 的水性氧化钛溶胶,具有 $< 100\text{cp}$ 的粘度。

6. 权利要求 1 的水性氧化钛溶胶,具有 $< 70\text{mN/m}$ 的表面张力。

7. 权利要求 1 的水性氧化钛溶胶,具有 $> 100^\circ\text{C}$ 的闪点。

8. 一种制造超细水性氧化钛溶胶的方法,所述方法包括:

提供一种水性氧化钛溶胶,所述水性氧化钛溶胶包含:

固体成分,所述固体成分包含至少 50 重量%的锐钛矿 TiO_2 颗粒和小于 50 重量%的 TiO_2 之外的至少一种无机氧化物;和

$\text{pK}_a < 10.5$ 的弱碱和 $\text{pK}_a > 10.5$ 的强碱的水性混合物,所述弱碱为烷醇胺;且

其中所述超细水性氧化钛溶胶 $\text{pH} > 10$,且所述锐钛矿 TiO_2 颗粒 (i) 具有 $< 1 \mu\text{m}$ 的尺寸,并且 (ii) 以 > 0.25 的质量分数和 / 或体积分数存在于所述水性溶胶中;和

在 TiO_2 颗粒具有 $< 1 \mu\text{m}$ 的尺寸之后通过介质研磨对所述超细水性氧化钛溶胶进行处理,由此形成所述超细水性氧化钛溶胶。

9. 权利要求 8 的方法,其中所述 TiO_2 之外的至少一种无机氧化物选自氧化硅、氧化钨、氧化铝、氧化铈、氧化铜、氧化铁、氧化锰、氧化钒和它们的组合。

10. 权利要求 8 的方法,其中所述锐钛矿氧化钛颗粒具有超过 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,并具有超过 $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

11. 权利要求 8 的方法,其中所述强碱为氢氧化烷基季铵。

12. 权利要求 8 的方法,其中所述超细水性氧化钛溶胶具有 $< 100\text{cp}$ 的粘度。

13. 权利要求 8 的方法,其中所述超细水性氧化钛溶胶具有 $< 70\text{mN/m}$ 的表面张力。

14. 权利要求 8 的方法,其中所述超细水性氧化钛溶胶具有 $> 100^\circ\text{C}$ 的闪点。

稳定的亚微米氧化钛溶胶

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及可用作催化剂载体和粘接剂的高表面积锐钛矿氧化钛碱性溶胶组合物及其制造方法。通常将高表面积或超细锐钛矿氧化钛 (TiO_2) 用作催化剂载体材料,以在称作选择性催化还原 (SCR) 的方法中通过利用氨或尿素进行的还原,能够与大气污染物如氮的氧化物、尤其是源自柴油机废气中物质反应。在这种催化方法中,典型地将氧化钛用作活性催化金属或氧化物的载体材料,所述氧化物典型地为氧化钒或其他活性材料如铁、铈、铜和 / 或氧化锰。在光催化 (光催化, PC) 破坏这种大气污染物如氮、硫的氧化物、臭氧、有毒和令人不适的气味如 VOC、以及粒子材料如粉尘和污垢中,锐钛矿氧化钛自身就有活性。所述氧化钛能够单独使用、或能够与其他材料混合,并布置为表面上的涂层。当通过 UV 光照射时,氧化钛涂层吸收 UV 光,由此驱动光催化过程,从而降解、还原或氧化污染物。所述氧化钛可以以稳定的含水胶体分散液 (溶胶) 即其中氧化钛颗粒足够小而足以在长时间内抵抗沉降的混合物的形式提供。超细锐钛矿氧化钛溶胶的实例包括 **S5-300A[®]** 和 **S5-300B[®]**, 其分别利用酸和碱胶溶化,并得自 Millennium Chemical Co.。溶胶 **S5-300B[®]** 例如在 11.5 ± 1 的 pH 下以 17.5 ± 2.5 的重量 % 包含氧化钛,并具有 $>250\text{m}^2/\text{g}$ 的干燥产物的表面积,所述表面积是通过 BET 法测得的。除了充当催化剂材料之外,以稳定溶胶形式提供的锐钛矿氧化钛小颗粒能够用作粘接剂材料,以提高其他氧化钛颗粒对独石载体的粘合。此外,以小颗粒形式提供氧化钛催化材料和载体材料的能力,对于通过包覆壁流微粒过滤器的壁中的孔而对柴油微粒过滤器 (DPF) 增加 SCR 活性特别有利。将这种组合的微粒过滤器 / SCR 催化剂称作 SCR-F,且该方法在分离的 SCR/DPF 催化剂上提供明显的优势。

[0003] 尽管 **S5-300B[®]** 作为用于生产催化剂材料的氧化钛源显示了巨大的可用性,但是其具有几个缺点。如上所述, **S5-300B[®]** 具有约 17.5wt% 的氧化钛含量。出于几种原因而期望提高溶胶的固体含量。首先,在更高固体下提供的溶胶具有更低的运输和关税成本。其次,当用于生产工艺如洗涂独石时,更高的固体溶胶在一个洗涂步骤中能够沉积更多的氧化钛固体,这能导致改进的功能性、更低的加工成本或二者。此外, **S5-300B[®]** 通过有机分散剂二乙胺 (DEA) 可在约 11.5 的 pH 下稳定化,所述二乙胺既是强碱又可与水混溶,从而其为良好的碱性胶溶剂。

[0004] 然而,这种常规获得的 **S5-300B[®]** 溶胶由于二乙胺的高蒸气压和低沸点而具有相对高的可燃性 (闪点 35°C), 所述二乙胺占溶胶的约 2.6wt%。

[0005] 尽管 **S5-300B[®]** 具有由高蒸气压的分散剂而在相对高固体含量下提供的不期望的性质,但是其具有期望的低粘度和低表面张力性质。这些期望性质是有用的,因为其有助

于溶胶进入独石载体的通道和 / 或孔中,从而改善了洗涂工艺。

[0006] 由此期望开发一种改善的具有更低蒸汽压的溶胶,其在更高固体下提供,具有更低蒸汽压,其能够在相对温和的条件下制得,同时仍保持低粘度和低表面张力的有利性质。

[0007] 在美国专利 5,049,309 以及更近的 US2009/0062111A1 中公开了制备稳定的氧化钛溶胶的胶溶化路线。在这种方法中,能够使用源自硫酸盐工艺中的沉淀的含水氧化钛前体。在如下两个文献中对这种沉淀的含水氧化钛前体的物理结构进行了描述:Sathyamoorthy, S., et al, in Crystal Growth and Design, (2001) Vol. 1, No. 2, 123-129 和 Jalava, J. -P., in Industrial & Engineering Chemistry Research, (2000), Vol. 39, No. 2, 349-361。简单概括,这种沉淀材料由小的锐钛矿初级微晶构成,典型地尺寸为几 nm 数量级。这些微晶进一步结合在一起以形成直径典型地为 50 ~ 100nm 的通常称作初级聚集体的物质。这些初级聚集体还进一步结合在一起以形成直径大约为 1 或 2 微米 ($1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$) 的团聚体。最终的团聚颗粒由此具有内孔网络。据认为,在胶溶化过程中,使用时间、温度和 pH 的苛刻条件以产生化学力,所述化学力破坏将初级聚集体结合在一起以形成微米级团聚体的力。当克服这后一种力时,团聚体破碎成约 50 ~ 100nm 大小的初级聚集体。在更苛刻的胶溶化条件下,则初级聚集体破碎成初级微晶。本发明的一个目的是提供能够在不那么苛刻的 pH、时间和温度条件下能够实施的将团聚体破碎成更小颗粒,并同时能够得到具有更高固体含量的溶胶的替代方案。

[0008] 为了将氧化钛溶胶用作活性催化剂材料、催化剂载体或催化剂粘接剂,不利的是使用 IA 或 IIA 族元素的氢氧化物作为分散剂或胶溶剂,因为例如这种碱(例如 NaOH 和 KOH)会造成 SCR 反应强烈的催化剂中毒。因此,将本发明的碱性分散剂限制为有机碱(并因此在用于诸如 SCR 的应用的最终催化制品的生产工艺期间能够烧掉)。弱有机碱的实例如比 DEA 具有更低可燃性和成本的 NH_3 和烷醇胺,其碱性不如 DEA 强,因此不会有效将氧化钛胶溶以制备稳定的溶胶。具有比 DEA 更低的可燃性的非常强的碱的实例是氢氧化四甲基铵(TMAOH)。然而,该试剂由于其为水溶液中的盐的事实而制造了具有相对高表面张力的溶胶。此外,TMAOH 及其分解产物(胺)具有非常强且讨厌的气味。最后,与其他有机碱例如烷醇胺相比,TMAOH 是相对昂贵的试剂。

[0009] 将高固体含量和稳定性的最佳特征进行优化并降低可燃性、粘度和表面张力的特征的氧化钛溶胶是高度期望的。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及用于制造稳定、碱性、高固体、低粘度、低表面张力、低可燃性、亚微米氧化钛溶胶的组合物和方法、及其使用方法,所述溶胶具有最低的讨厌气味。本发明的组合物包括例如用作分散剂的强有机碱和弱有机碱的混合物以稳定氧化钛溶胶。已经发现,所述分散剂混合物可产生相对高的氧化钛固体含量、低表面张力、低粘度的悬浮液,所述悬浮液的可燃性低。

[0012] 附图简述

[0013] 图 1 是关于各种孔体积的颗粒,对作为颗粒质量分数函数的理想的锐钛矿颗粒悬浮液粘度进行比较的图。

[0014] 图 2 是溶胶 **S5-300B®** 的 TEM。

[0015] 图 3 显示了在按本文中所预期的介质研磨之后本发明的氧化钛溶胶（实施例 23）的颗粒的 TEM 图像。

[0016] 发明详述

[0017] 本发明涉及用于制造稳定、碱性、高固体、低粘度、低表面张力、低可燃性、亚微米氧化钛溶胶的组合物和方法、及其使用方法，所述溶胶具有最低的讨厌气味。本发明的组合物包括例如用作分散剂的强有机碱和弱有机碱的混合物以稳定氧化钛溶胶。已经发现，所述分散剂混合物可产生相对高的氧化钛固体含量、低表面张力、低粘度的悬浮液，所述悬浮液的可燃性低。所述方法涉及使用小、高密度研磨介质对氧化钛前体材料进行介质研磨，以在相对温和的时间、温度和 pH 条件下有效制造超细氧化钛颗粒。所述方法还具有非常高的灵活性之处在于，能够包括其他无机添加剂用以进一步改进并提高氧化钛表面以改进功能性。例如，当在氧化硅的形式如硅酸四（烷基）铵（例如硅酸四甲基铵）存在下对氧化钛进行研磨时，氧化钛颗粒的表面对于烧结稳定，从而即使在为使用产物作为催化剂而向氧化钛中添加的氧化钒的存在下，在苛刻的热和水热条件下仍能够有效保持氧化钛的锐钛矿相并防止晶体生长。这后一种改进对于将氧化钛溶胶用于 SCR-F 应用中特别相关，在所述 SCR-F 应用中温度由于在过滤器再生期间烟粒燃烧而变得非常高。

[0018] 本发明的组合物与常规获得的 **S5-300B[®]** 相比具有更高的氧化钛固体（例如 30wt% 对 **S5-300B[®]** 的 $17.5 \pm 2\text{wt}\%$ ）、更低的可燃性，并可在低粘度和低表面张力下提供。

另一个优势是混合物具有相对不讨厌的气味。在与组合物的组合中，介质研磨方法是产生非常小粒径的氧化钛溶胶的非常有效的手段。如上所述，通过利用氧化硅的溶解形式进行处理能够提高从热或水热老化的溶胶中回收的氧化钛的表面积，并且还能够提高锐钛矿相的稳定性，这是催化剂应用所期望的。通过在湿法研磨过程期间并入其他无机添加剂如三氧化钨能够进一步提高氧化钛溶胶的催化功能性。

[0019] 在这些方法中，本发明提供替代性分散剂组合物，其能够容易地制备高固体 wt%、低粘度、低表面张力、小粒径的溶胶。优选的分散剂混合物包含弱有机碱（例如烷醇胺）和强有机碱（例如氢氧化烷基季铵盐）。另外，氧化硅稳定的溶胶，与未利用氧化硅稳定或用氧化硅的替代形式稳定的溶胶相比，保持了更高的表面积并展示了更好的相稳定性。此外，具有添加的氧化硅和氧化钨的溶胶是氧化钒基 SCR 催化剂的良好催化剂载体。

[0020] 例如在催化应用如用于柴油排放控制的催化剂载体或在其中期望以溶胶形式具有氧化钛的污染物光催化剂应用中，能够使用根据本发明制造的溶胶。

[0021] 在详细描述本发明的各种实施方案之前，应注意，认为本领域技术人员能够使用本文中的描述在其最大程度下实践本发明。如下实施方案和实例描述了如何完成本发明的各种组合物和方法并认为仅是示例性的，且无论如何不能用于限制本发明。本领域技术人员可迅速分辨源自所述方法的合适变化。

[0022] 本发明的特殊目的是制造处于锐钛矿晶体形式的非常小粒径、高表面积氧化钛的高固体（高锐钛矿 wt%）、稳定、低可燃性、低粘度、低表面张力、碱性悬浮液。术语“稳定”是指随时间而不会沉降且随时间仍保持低粘度。即，不稳定的溶胶易于在几个月的时间过后形成不可接受量的沉降物，或溶胶能够充分提高粘度，最终形成“凝胶”。通过制造小尺寸的颗粒可避免沉降。

[0023] 这些溶胶的用途包括但不限于,用作例如光催化和柴油机排放控制催化剂应用。使用涉及介质研磨的方法制造所述溶胶,所述方法能够在工业规模下以简单方式实施。其他表面改性步骤(如果存在)涉及利用另一种处于活性形式的无机材料如氧化钨和/或氧化硅对氧化钛溶胶进行处理。另外的实施方案涉及利用氧化钨、氧化铈、锰、铜、氧化钒或其他活性催化剂、助催化剂或催化剂稳定剂对氧化钛表面进行改性。本发明的产物具有本文中所述的独特性能。

[0024] 氧化钛起始材料:

[0025] 在本发明中,一般将源自硫酸盐法的沉淀的、含水 TiO_2 用作高表面积锐钛矿的起始源材料。作为实例,具有锐钛矿晶体结构的氧化钛材料得自 Thann, 法国的 MIC 工厂,其含有约 16wt% 的挥发性内容物(灼烧失重),含有小于约 0.8wt% 的残余硫酸盐内容物(以 SO_3 报道),具有高表面积(大于约 $250\text{m}^2/\text{g}$)、高孔体积(大于约 $0.25\text{cm}^3/\text{g}$)和约 1.5 微米的孔径(通过光散射法测得的 D50)。然而,可使用微粒氧化钛的其他源,尤其是具有高得多的表面积(高达 $400\text{m}^2/\text{g}$)和孔体积(高达 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$)的那些。利用氨水对上述材料进行中和并利用水进行洗涤以提供相对低硫酸盐产物。可从例如具有更高挥发性内容物和更高硫酸盐含量的上游工艺步骤中捕集微粒氧化钛。在此情况中,溶胶制造方法必须包括其他步骤以降低硫酸盐水平,因为已知高硫酸水平将使得胶体溶胶不稳定。优选使用非常低硫酸盐的氧化钛。

[0026] 高固体的定义:本发明的独特特征是特别地使用具有高孔隙率的氧化钛源易于制备高固体(更具体地,高体积分数)、低粘度的氧化钛溶胶的能力。例如,如在 Hiemenz 和 Rajagopalan 的“Principles of Colloid and Surface Chemistry”的 168 页中所述, Dougherty-Krieger 模型,根据颗粒展示的分数的占据体积(Φ)和两个恒量术语即限制占据体积($\Phi_{\max}$)和固有粘度 $[\eta]$,描述了球形颗粒的理想悬浮液的相对粘度。

[0027] $\eta / \eta_0 = [1 - (\Phi / \Phi_{\max})]^{-\eta \pm \Phi_{\max}}$

[0028] 在上述表达式中, η 是颗粒悬浮液的粘度, η_0 为纯溶剂的粘度。

[0029] 关于多孔颗粒,因此在 Φ 与固体质量分数(x)之间存在关系,所述关系取决于例如颗粒的骨架密度(ρ_s ,对于锐钛矿取为 3.8g/cc)、流体密度(ρ_f)和颗粒孔体积 PV,所述颗粒孔体积是通过氮孔隙率法测得的。

[0030] $\Phi = (1 / \rho_s + PV) * \rho_f * x / (1 - x * (1 - \rho_f / \rho_s))$

[0031] 图 1 显示了分别具有 $0.00\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.50\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积(PV)和具有指定为 $\Phi_{\max}=0.632$ 且 $[\eta]=3.13$ 的典型值的代表性锐钛矿颗粒的计算曲线。

[0032] 在图 1 中能够看出,随着浆体固体超过 0.40 的质量分数,粘度随颗粒的孔体积而急剧增大,而对于无孔颗粒粘度仍保持为很低。此外,颗粒孔体积越高,则在恒定质量分数下的粘度越高。根据该讨论的重要结论是,氧化钛的许多先前技术的高固体悬浮液,例如包含颜料应用用的金红石相氧化钛的悬浮液,是得自具有很小或不具有孔体积的氧化钛颗粒。由此,在保持低粘度的同时将本发明的高孔锐钛矿氧化钛颗粒配制成高固体溶胶是极具挑战性的,因为在颗粒的孔中含有流体。

[0033] 分散剂:

[0034] 如上所述,本发明的目标是提供稳定的含水碱性溶胶,其比常规产品 **S5-300B[®]**。

具有更高的固体和更低的可燃性,但与所述产品相比仍保持或具有更好的性质。在碱性分散剂存在下通过添加水将氧化钛源材料形成浆体。优选地,所述分散剂为有机化合物,其在随后的焙烧期间在烧掉之后不会留下残余物,以应用于其中残余的 Na 或 K 离子是强催化剂毒物的应用(例如 SCR)中。当用于 PC 应用时,这种残余物还会抑制氧化钛的光催化活性。还优选地,分散剂与水混溶,从而防止最终的溶胶分离成水相和有机相。在表 1 中给出了能够用于本发明中的某些可能的分散剂的列表,其中能够看出,存在多种碱性、具有比 DEA 更低的蒸气压(更高的沸点和闪点)并与水混溶的多种有机化合物。例如,特别合适的一类普通材料是烷醇胺(包括但不限于单乙醇胺、二乙醇胺、单异丙醇胺和氨基甲基丙醇)。可用于本发明中的烷醇胺的其他实例包括但不限于,三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺。或者可使用取代的烷醇胺如烷基取代的烷醇胺,其实例包括但不限于, N, N- 二甲基乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺、N- 甲基乙醇胺和 N, N- 二乙基乙醇胺。这些物质是易于获得的试剂,其可用于例如废气洗涤应用,且还发现可用作氧化钛用分散剂的功效。在表 1 中注明的另一材料是氢氧化四甲基铵(TMAOH)。然而,不期望以明显量使用 TMAOH 作为单独的分散剂,因为其相对昂贵,且非常恶臭,并能够与水提供相对高表面张力的混合物。具有类似性质的其他氢氧化烷基季铵包括但不限于氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵等。

[0035] 表 1 中给出了(对于大部分分散剂实例)碱的强度(酸解离常数的负对数)的量度—pKa。pKa 越高,碱越强。由此例如二乙胺是比单乙醇胺更强的碱,其为比二乙醇胺更强的碱(pKa 10.8>9.5>8.9)。尽管上述胺是相对强的碱,但是表 1 中最强的碱是 TMAOH,因为这种试剂在水中几乎完全解离(其为 1 : 1 的电解质),从而氢氧根浓度几乎等于初始 TMAOH 的浓度。

[0036] 表 1 用于将氧化钛悬浮在水性溶胶中的分散剂的实例

[0037]

试剂	缩写	Mol. Wt.	密度	在水中的溶解度	沸点, °C	闪点, °C	酸度, pKa
氢氧化铵	NH ₄ OH	18.0	0.90	混溶	36		9.3
二乙胺	DEA	73.1	0.71	混溶	55	-28	10.8
氢氧化四甲基铵	TMAOH	91.1	1.00	混溶		100	
单乙醇胺	MEA _{OH}	61.1	1.01	完全	170	85	9.5
单甲基乙醇胺	MMEA _{OH}	75.1	0.90	>10	158	71	
二乙醇胺	DEA _{OH}	105.1	1.09	混溶	217	169	8.9
三乙醇胺	TEA _{OH}	149.2	1.13	混溶	360	179	7.8
甲基二乙醇胺	MDEA _{OH}	119.1	1.04	完全	242	140	
二甲基乙醇胺	DMEA _{OH}	89.1			135	41	10.3
氨基甲基丙醇	AMP	89.1	0.94			77	9.8
单异丙醇胺	MIPA	75.1	0.96	完全	159	73	9.7
二异丙醇胺	DIPA	133.2	0.99	完全	249	135	9.1
三异丙醇胺	TIPA	191.3	0.99		306	160	8.1

[0038] 实施例:各种溶胶的表征和性质

[0039] 实施例 1 :S5-300B

[0040] 从法国 Thann 的 MIC 生产设施得到商购获得的先前技术的氧化钛分散液 S5-300B 的试样。通过使用强有机碱二乙胺 (DEA) 的胶溶化方法制备了该溶胶 (本文中其他处称作 E1)。通过各种手段对溶胶进行表征以确定物理性质。利用使用 Du Nouy 环法的 Kruss K-100 张力计测量了 TiO_2 浆体的表面张力, 使用 Brookfield 粘度计测量了粘度。使用 Pensky-Martens 法测量了可燃性。此外, 通过透射电子显微镜 (TEM) 对试样进行了分析。使用异丙醇和水 50 : 50 的混合物对提供的浆体进行 1000 : 1 的稀释, 制备了试样以用于 TEM 分析。将稀释的悬浮液简单手动摇动并将碳涂覆的 Cu TEM 网格直接浸入悬浮液中。将网格进行空气干燥并然后在 50 ~ 400000X 的倍率下以 TEM 进行观察。使用在 200kV 下运行的 JEOL 2000FX II TEM 进行分析。在成像过程期间, 要特殊关注以对相尺寸和分布进行表征。利用 Gatan MultiScan CCD 相机采集图像并储存为 jpeg 格式。

[0041] 实施例 2 :SB-X1

[0042] 从法国的 Thann 的 MIC 生产设施得到先前技术的氧化钛分散液 SB-X1 的试样。通过使用强有机碱氢氧化四甲基铵 (TMAOH) 的胶溶化方法制备了该溶胶。按上述对溶胶进行了表征。

[0043] 表 2 先前技术的溶胶的性质

[0044]

溶胶	试样	TiO_2 , wt%	分散剂	分散剂 wt%	pH	粘度 (cP)	表面张力 (mN/m)	闪 点, °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

[0045] 在表 2 中能够看出, 实施例 1 和 2 的溶胶 S5-300B 和 SB-X1, 两者都是通过胶溶化方法是用单一强有机碱制成的, 具有仅 17.5wt% 的相对低的氧化钛固体含量。这些溶胶还具有低的粘度。然而, 其闪点和表面张力不同。对于 S5-300B, 其低闪点是不期望的, SB-X1 的高表面张力也是不期望的。图 2 显示, S5-300B 溶胶中的氧化钛颗粒由约 50 ~ 60nm 大小的初级聚集体构成, 这些聚集体由大约几个纳米大小的初级锐钛矿微晶构成。

[0046] SB-X1 溶胶的 TEM 分析显示, 在此情况中的氧化钛颗粒也由约 50 ~ 60nm 大小的初级聚集体构成, 这些聚集体由大约几个纳米大小的初级锐钛矿微晶构成。

[0047] 实施例 3-9

[0048] 在如下实施例中, 单独或以相互组合的方式使用各种分散剂, 制备了各种溶胶。关于这些实验, 含水分散液被制成具有 30wt% 的 TiO_2 内容物且总分散剂质量相对于 TiO_2 为恒定比例 20wt%, 从而总的固体内容物 (氧化钛 + 分散剂) 为约 37.5wt%, 其中分散剂的总量为约 7.5wt%。从法国 Thann 的 MIC 生产设施得到起始氧化钛, 且该材料处于锐钛矿晶体形式, 展示了 17wt% 的在 1000°C 下的灼烧损失, 并含有 < 0.8wt% 的 SO_3 。平均粒径 (D50) 为 1.2 微米。制备了 100g 或各种浆体, 并添加 75g 研磨介质 (0.3mm 的 YTZ 介质)。然后, 通过使用 Brinkman Retzsch 行星磨进行介质研磨 1 小时, 完成氧化钛颗粒的粒径下降。然后, 通过测量 pH、Brookfield 粘度和粒径 (通过 Malvern Mastersizer 2000 在水中的静态光散射) 对产物进行表征。将结果示于表 3 中。

[0049] 表 3 通过行星磨制备的各种溶胶的性质

[0050]

实施例	产物和/或分散剂的描述	TiO ₂ 固体 (%)	% 分散 剂总量 (w/w TiO ₂)	pH	观察	微米		粘 度 (cP)
						D50*	D90*	
1	S5-300B (DEA)	17.5	15	11.8	流体	0.09	0.12	2.5
2	SB-X1 (TMAOH)	17.5	7	12.1	流体	0.11	1.20	2.4
3	氢氧化四甲基铵(TMAOH)	30	20	13.7	流体	0.10	0.18	4.6
4	单乙醇胺(MEAH)	30	20	10.7	稠流体	0.11	0.21	3,299
5	二乙醇胺(DEAH)	30	20	9.9	稠流体	0.12	0.23	190
6	甲基二乙醇胺(MDEAH)	30	20	9.7	稠流体	0.11	0.24	4,199
7	NH ₄ OH	30	20		凝胶化	0.72	1.29	
8	DEAH + MEAH (15-5)	30	20	10.2	稠流体	0.12	0.23	1,200
9	DEAH + NH ₄ OH (18-2)	30	20	10.2	稠流体	0.11	0.23	1,824
10	DEAH + TMAOH (15-5)	30	20	12.4	流体	0.12	0.27	4.7
11	DEAH + TMAOH (18-2)	30	20	11.0	流体	0.12	0.27	3.5
12	DEAH + AMP (15-5)	30	20	10.4	流体	0.11	0.26	6.8
13	MEAH + TMAOH (18-2)	30	20	11.3	流体	0.11	0.26	5.1
14	DMAH + TMAOH (18-2)	30	20	10.8	流体	0.11	0.24	6.9
15	DEAH + TMAOH (19-1)	30	20	10.4	流体	0.11	0.25	6.1
16	MEAH + AMP (15-5)	30	20	10.7	凝胶化	0.11	0.21	1,686
17	DEAH + AMP (18-2)	30	20	10.1	流体	0.11	0.25	13.3
18	DEAH + AMP + TMAOH (15-4-1)	30	20	10.6	起泡但 为流体	0.11	0.27	5.8
19	TEAH + TMAOH (18-2)	30	20	10.2	流体	0.11	0.25	7.0
20	TEAH + AMP (15-5)	30	20	9.9	泡沫	0.13	0.42	10.0
21	MEAH + MIPA (15-5)	30	20	10.7	稠流体	0.11	0.21	2,166
22	DEAH + MIPA (15-5)	30	20	10.1	轻微起 泡	0.11	0.25	80

[0051] 在实施例 3 ~ 7 中,各种溶胶仅含有单种分散剂。除了实施例 3 的溶胶(氢氧化四甲基铵)之外,能够观察到,制备的溶胶的粘度非常高,且在一种情况中(E7,氢氧化铵),溶胶硬化成凝胶而抗拒一起流动。在实施例 3(TMAOH)中,粘度相对低,但 pH 异常高,如上所述,仅利用 TMAOH 制备的 SB-X1 溶胶的表面张力非常高。此外,TMAOH 是非常昂贵且恶臭的原材料,对其普遍应用产生影响。

[0052] 使用两种分散剂（实施例 8 中为 DEAOH/MEAHOH, 实施例 9 中为 DEAOH 和 NH_4OH ）的混合物制备了实施例 8 和 9 的溶胶。关于这些混合物, 分散剂的总量保持恒定且等于氧化钛的 20wt%, 分散剂的比例随表 3 中的括号中所示而变化。由此, 通过以基于 TiO_2 为 15wt% : 基于 TiO_2 为 5wt% 的比例混合二乙醇胺和单乙醇胺并以, 形成了实施例 8 的溶胶。在表 3 中能够看出, 即使关于这些混合的分散剂, 制备的溶胶的粘度仍非常高。

[0053] 实施例 10 ~ 22

[0054] 作为本发明的优选实施方案, 使用特定的分散剂混合物以根据上述实施例 8 和 9 中给出的方法制备溶胶。尽管分散剂的总量保持恒定且等于氧化钛的 20wt%, 但是分散剂的比例随表 3 中的括号中所示而变化。惊奇地, 在表 3 中能够看出, TMAOH 与烷醇胺 MEAOH、DEAOH、TEAOH 和 DMEAHOH 的混合物展示了非常低的粘度（实施例 10、11、13 ~ 15、19）。在这些实施例中, （以 TiO_2 为基础）以 1wt% ~ 5wt% 的相对低量存在 TMAOH。通过将这些实施例的溶胶与存在烷醇胺作为仅有的分散剂的其他溶胶（实施例 4 和 5 的溶胶）相比, 易于观察到, 当与烷醇胺混合时, TMAOH 的这种小的添加量对粘度的明显效果。能够看出, 由烷醇胺与 TMAOH 的分散剂混合物制备的溶胶的粘度与 **S5-300B[®]**（实施例 1）的粘度相当, 而不受本发明溶胶的固体含量高得多（约 30% 的 TiO_2 ）的影响。

[0055] 也通过上述方法制备了另外的二元和三元混合物, 特别地, 以强碱 AMP 和 MIPA (pKa 分别为 9.8 和 9.7) 代替了非常强的碱 TMAOH 以形成与乙醇胺 MEAOH、DEAOH 和 TEAOH 的混合物。当以 2 ~ 5wt%（基于 TiO_2 ）的量将 AMP 与 DEAOH 混合时（实施例 12 和 17）, 相对于仅由 DEAOH 制成的溶胶（实施例 5）, 所述混合物具有明显更低的粘度。类似地, 当与 TEAOH（实施例 20）混合时, 溶胶的粘度相对低。然而, 当将 AMP 与 MEAOH 混合时（实施例 16）, 粘度高且混合物形成凝胶。由此, AMP 不具有如同 TMAOH 的强效果。关于 MIPA 与烷醇胺 MEAOH（实施例 21）和 DEAOH（实施例 22）的混合物, 能够记录类似的观察。在实施例 21 的情况中, 溶胶的粘度非常高, 而在实施例 22 的情况中, 溶胶的粘度中等。

[0056] 不受理论限制, 根据上述数据能够得到某些趋势。首先, 当制备这些碱性、高固体氧化钛溶胶时, 当在相对低水平（基于 TiO_2 为 20wt%）下将弱碱 ($\text{pKa} < \sim 9.5$) 用作仅有的分散剂时, 制得的溶胶易于具有相对高的粘度。其次, 非常强的碱 TMAOH 和相对弱的烷醇胺碱的混合物能够制造期望的低粘度的溶胶。

[0057] 实施例 : 研磨方法

[0058] 本发明还涉及通过在新型分散剂组合存在下使用非常小的介质进行的研磨, 非常高效地对初始氧化钛团聚体和聚集体颗粒进行解团聚和解聚集。这种制备方法对于本发明是必需的, 因为已经发现, 利用上述分散剂混合物对通常用于制备这种溶胶的化学胶溶化路线不是很有效。在研磨方法中, 将反应物（涉及氧化钛源和分散剂混合物）通过介质磨（例如 Netzsch Labstar 或 LMZ-10 磨）。在研磨室中短暂的停留时间之后, 起始材料中的氧化钛聚集体和团聚体基本被解聚集和解团聚, 以产生超细氧化钛稳定溶胶, 其主要包含具有约 5nm 大小的颗粒, 具有痕量 30 ~ 60nm 大小的初级聚集体和超过 100nm 大小的更大的团聚体。在研磨方法中, 通过研磨介质提供的机械能对碱性胶溶化方法的化学能进行补充, 这使得能够在相对温和的间、温度和 pH 条件下制得高固体溶胶。这种研磨方法的另一个关键特征是当利用添加的氧化钛表面改性剂实施研磨方法时, 其能够具有配制灵活性, 所述改性剂包括但不限于氧化硅、氧化钨和氧化铝。通过比较, 这种添加剂一般干扰化学胶溶化

过程,且在添加剂进一步稳定氧化钛表面的程度内,在粉碎步骤期间将其并入是有利的。需要独特的分散剂化学品以稳定小的氧化钛颗粒以防止重新聚集,并提供在温和研磨条件下制备的低粘度、低表面张力的溶胶。

[0059] 实施例 23 :通过氧化钛与混合的 DEAOH/TMAOH 分散剂的介质研磨制备高固体溶胶

[0060] 该实施例显示,通过介质研磨来制备本发明的新型、高固体溶胶组合物的容易性。通过首先将 6.66kg 二乙醇胺 (85% 的 DEAOH) 和 2.52kg 氢氧化四甲基铵 (25% 的 TMAOH) 混合入 44.51kg 水中制备浆体组合物。在良好混合下,向该溶液中添加 30.3kg 的锐钛矿氧化钛 (17% 的灼烧失重, <0.8wt% 的 SO_3)。该混合物含有 30wt% 的 TiO_2 、6.75wt% 的 DEAOH 和 0.75wt% 的 TMAOH。使用利用 0.2 ~ 0.3mm 的介质的 NetzschLMZ-10 磨,对其进行研磨。使浆体再循环穿过研磨室并持续 173 分钟的总经过时间。本文中将该材料指定为 E23。将实施例 23 的溶胶的某些性质示于表 4 中。能够看出,该溶胶具有 10.8 的 pH (低于 S 5-300B 和 S5-300B2 的 pH)、相对低的粘度、低的表面张力 (远低于 S5-300B2 的表面张力) 和高的闪点。此外,溶胶基本无味。

[0061] 表 4 通过介质研磨制备的各种溶胶

[0062]

实施例	无机氧化物	无机氧化物 %	分散剂 /1	分散剂 1 Wt%	分散剂 /2	分散剂 2 Wt%	pH	D50, 微米	粘度 (cP)	表面张力 (mN/m)
23	TiO_2	30	DEAOH	6.75	TMAOH	0.75	10.8	0.10	5.1	55
24	TiO_2	35	MEA0H	6.30	TMAOH	0.80	11.2	0.12	8.5	43
25	TiO_2 、 WO_3	30	MEA0H	2.96	TMAOH	0.55	10.3	0.12	9.0	42
26	TiO_2 、 SiO_2 、 WO_3	30	MEA0H	2.40	TMAOH	0.90	10.2	0.12	4.5	46
27	TiO_2	30	DEAOH	4.60	TMAOH	0.58	10.2	0.11	53.0	45
28	TiO_2 、 SiO_2 、 WO_3	30	DEAOH	2.35	TMAOH	1.83	11.8	0.11	4.0	36

[0063] 为了对新型溶胶的粒径进行评价并与 S5-300B 的粒径进行比较,使用 TEM 和 x 射线盘式离心机两者。关于后一种方法,将溶胶各自稀释至 3 ~ 4wt% 的 TiO_2 ,并在 Brookhaven Instrument Corporation BI-XDC 仪器上在 9000RPM 下运行 45 分钟的时间。在下表 5 中能够看出 x 射线盘式离心机的分析结果 (以颗粒数为基础进行计算),并将 TEM 分析的示例性结果示于图 3 中。

[0064] 表 5

[0065]

	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

[0066] XDC 测量显示,通过研磨方法制备的本发明的组合物具有更低的中值粒径 (D50),但是粒径分布稍宽于 S5-300B 的粒径分布。TEM 图像 (图 3) 显示,研磨的试样也由具有约 5nm 大小的微晶构成,然而,与 S5-300B (图 2) 相比,团聚度明显下降,从而在研磨试样中存在许多更小的颗粒 (图 3)。在 E23 (图 3) 中团聚体和聚集体的水平为从接近零到小比例的“标准”团聚体的范围内,在接近零时,试样的主要量由游离 (未团聚的) 微晶构成,所述小比例的“标准”团聚体具有类似于标准试样的微晶聚集体 / 团聚体。

[0067] 结果显示,与通过化学胶溶化路线制造的先前技术的氧化钛溶胶产物 (例如 **S5-300B[®]**) 相比,本发明的介质研磨的混合分散剂溶胶包含

[0068] 明显更小的颗粒。与上述新型弱碱 / 强碱分散剂混合物组合 (例如实施例 10 ~ 22),使用本文中所述的研磨方法惊奇地导致氧化钛溶胶具有更高的氧化钛含量、低粘度、低表面张力和低可燃性。

[0069] 实施例 25、26、28 :溶胶制备期间氧化钛的表面改性

[0070] 在氧化钛的催化应用中,期望使粒径最小化,使氧化钛载体的表面积最大化,并将氧化钛主要保持为锐钛矿晶体形式。此外,期望并入各种改性剂和稳定剂以提高催化活性。作为实施例,商购获得的用于 SCR 应用的氧化钛基催化剂含有添加的氧化钒 (催化活性氧化物) 以及氧化钨和任选的氧化硅。氧化钨是改性剂 / 促进剂,因为其使得氧化钒的活性中等 (例如其抑制了氧化钒对 SO₂ 进行氧化的趋势)。氧化硅任选地存在于表面上以提高催化剂的热稳定性。

[0071] 通过在可溶解形式的氧化硅的存在下进行介质研磨,制备了本发明的碱性、低粘度氧化硅表面处理的溶胶,所述溶胶按表 4 中所示包含硅酸四甲基铵和 / 或氧化钨。

[0072] 对于实施例 26,以如下方式制备了具有 90%TiO₂、4%SiO₂ 和 6%WO₃ 的组成 (以无机氧化物为基础) 的溶胶 (E26)。通过首先将 49g 单乙醇胺 (85% 的 MEAOH) 和 233g 硅酸四甲基铵 (9% 的 SiO₂)、36g 仲钨酸铵 (APT, 88% 的 WO₃) 和 864g 水进行混合,制备浆体组合物。在良好混合下,向该溶液中添加 569g 锐钛矿氧化钛 (17% 的灼烧失重, <0.8wt% 的 SO₃)。该混合物含有 30wt% 的总无机氧化物。使用利用 0.2 ~ 0.3mm 的 YTZ 介质的 Netzsch Labstar 0.5-L 磨,对其进行研磨。使浆体在 0.56L/ 分钟的流量下重新循环穿过研磨室并持续 30 分钟的总经过时间。以类似方式,制备了实施例 25 和 28 中的溶胶 (分别为 E25 和 E28),但具

有不同的最终组成。根据表 4 中的数据能够看出,利用上述组合物并通过介质研磨方法制造的溶胶具有小的粒径、低的粘度和低的表面张力。这种溶胶可以以本文中所预期的方式使用,例如用于催化应用如 SCR 中。

[0073] 实施例 29

[0074] 实施例 29 涉及展示通过在制造溶胶期间并入氧化硅和氧化钨改性剂而实现的催化优势。制备了具有与实施例 26 相同组成 (90% TiO_2 、4% SiO_2 和 6% WO_3) 的对比 TiO_2 - SiO_2 - WO_3 材料,仅在此情况中,在制备 TiO_2 溶胶之后添加 WO_3 和 SiO_2 (以 Ludox 胶体二氧化硅的形式)。由此,在搅拌下向 100g 实施例 10 的溶胶中添加 2.27g APT (88% 的 WO_3) 和 4.4g Ludox AS-30 (30% SiO_2)。将该材料指定为 E29。

[0075] 以如下方式对作为氧化钒基催化剂用的催化剂载体的溶胶 E1、E26 和 E29 进行了评价。在各种情况中,向合适量的溶胶 (例如 50g 30wt% 的溶胶) 中添加 0.31g 氧化钒以提供 2wt% V_2O_5 的恒定负载,然后使用旋转蒸发仪在 75℃ 下在真空下对混合物进行干燥。然后,在水热环境中在高温下对氧化钒负载的材料进行老化 (在 10% 的 H_2O 中在 750℃ 下持续 16 小时),从而模拟实际使用中的加速老化以例如作为汽车柴油机排放发动机应用所使用的 SCR 催化剂。然后,通过使用 0.1g 各种氧化钒负载的催化剂试样,对老化的催化剂进行评价以确定其将 NO 转化成 N_2 (脱 NO_x) 的能力。将催化剂造粒并筛分至 -20/+40 目,将其装入反应器中以确定在 NH_3 存在下 NO 的转化。在 650l/g. 催化剂 - 小时的空速下将含有 5% O_2 、500ppm NH_3 、500ppm NO 和 5% H_2O 的流股通过催化剂,将在三个不同反应温度下报道的 NO 转化率结果示于下表 6 中。

[0076] 表 6 各种催化剂的脱 NO_x 试验结果

实施例	NO 转化率		
	T = 250℃	T = 350℃	T = 450℃
E26	12.9	42.9	43.7
E29	3.6	12.6	10.9
E1	3.8	14.7	13.0

[0078] 结果显示, E26 催化剂材料的活性比通过后添加 WO_3 和 SiO_2 氧化物制得的相当的组合物 E29 和得自 E1 的溶胶的组合物的高得多。

[0079] 因此,在本发明的优选实施方案中,以合适比例混合超过一种的分散剂,以实现本发明的新型更低可燃性的碱性溶胶。由此,在一个实施方案中,能够以与更大量烷醇胺例如二乙醇胺的混合物的方式使用少量昂贵并恶臭的 TMAOH,以实现稳定的高 pH 溶胶。

[0080] 出乎意料地,现在已经发现,本文中公开的某些分散剂的特殊混合物,即使当用于制备本发明的高固体氧化钛溶胶时,仍具有非常低的粘度和表面张力。

[0081] 在一个实施方案中,通过胺的 pK_a 和溶胶的 pH 能够指导用于混合物中的分散剂的选择,据所述 pK_a 能够确立胺的碱度。例如,能够将作为相对弱的碱 ($\text{pK}_a < 10.5$) 的胺用作主要分散剂成分,而能够将作为相对强的碱 ($\text{pK}_a > 10.5$) 的胺用作次要分散剂成分。

[0082] 尽管已经详细地对本发明及其优势进行了描述,但是应理解,在

[0083] 不背离附属权利要求书所限定的本发明的主旨和范围内此处能够完成各种变化、取代和替换。而且,本发明的范围不应限定为本说明书中所述的方法、物质的组成、手段、方

法和步骤的特殊实施方案。本领域技术人员根据本发明的内容易于理解,根据本发明可利用目前存在的或后来开发的方法、物质组成、手段、方法或步骤,以基本发挥与本文中所述相应实施方案相同的功能或基本实现相同的结果。因此,附属权利要求书倾向于包括在其范围内的这种方法、物质组成、手段、方法或步骤。

[0086] 本文中引用的各种文献、专利或出版物通过参考明确地并入本文中。

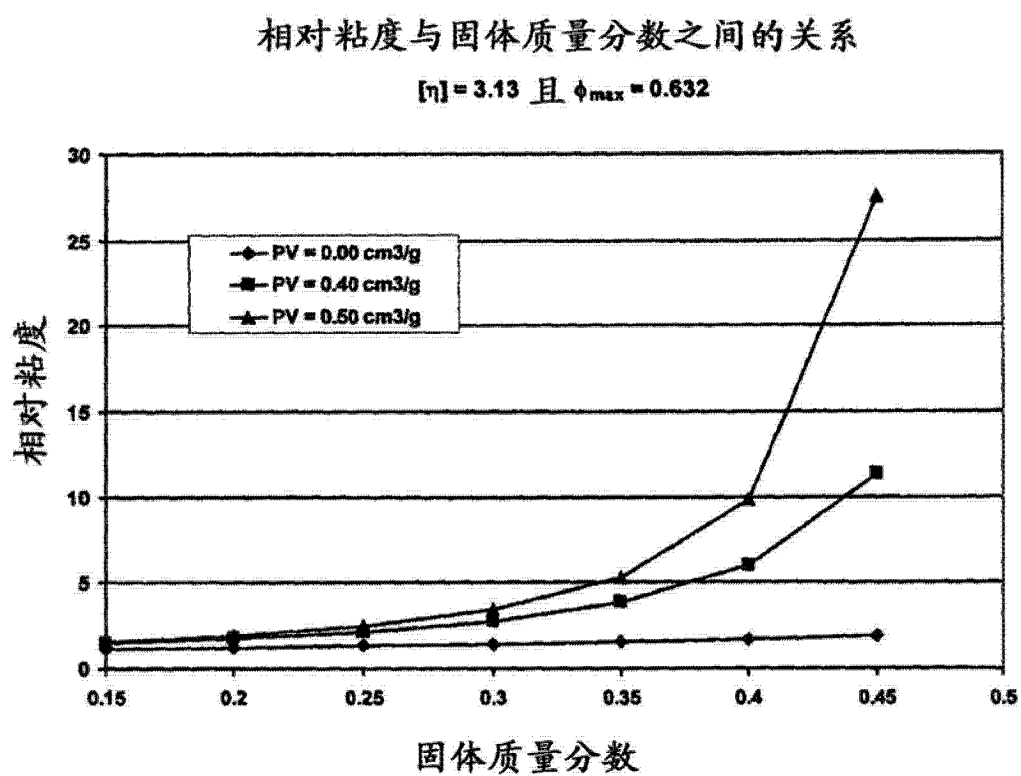


图 1

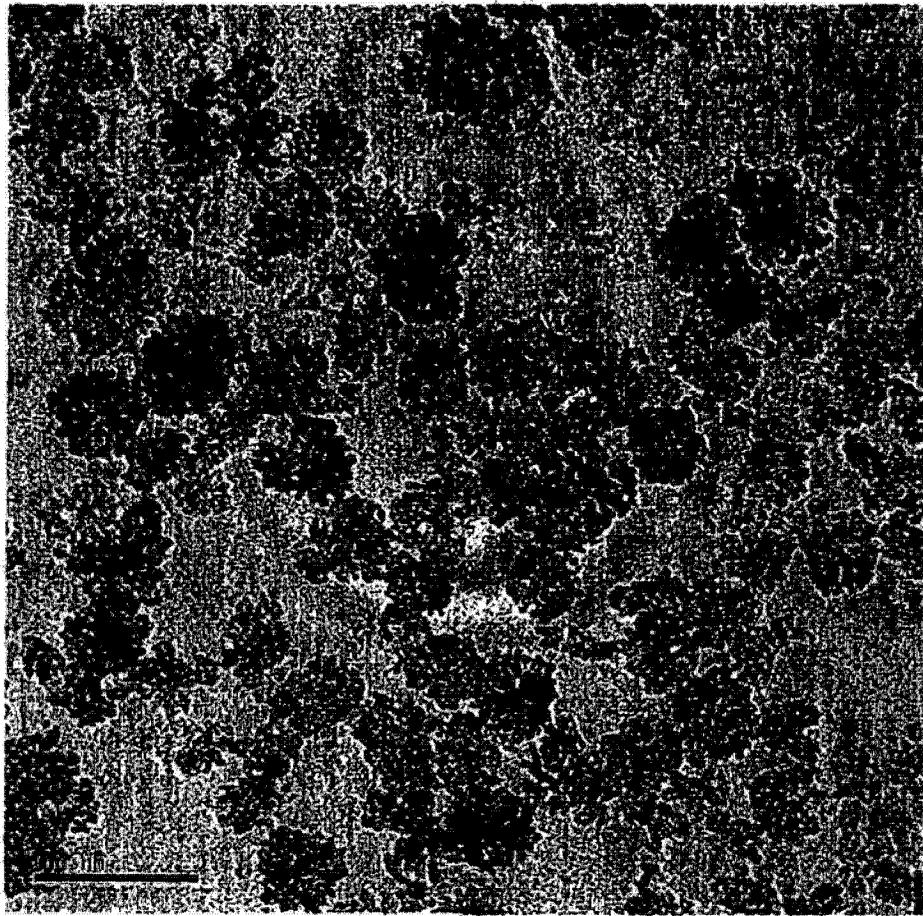


图 2

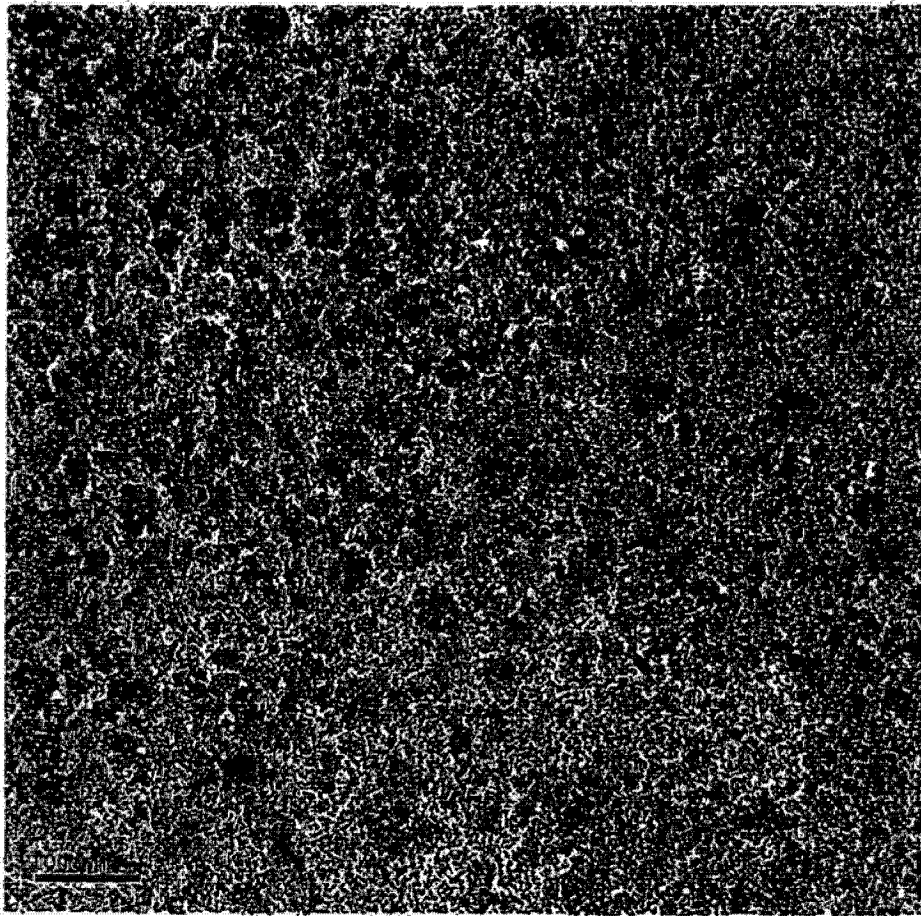


图 3