



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월11일
 (11) 등록번호 10-1767698
 (24) 등록일자 2017년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01G 23/047 (2006.01) B01J 2/08 (2006.01)
 B01J 21/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7012243
 (22) 출원일자(국제) 2010년10월07일
 심사청구일자 2015년09월30일
 (85) 번역문제출일자 2012년05월11일
 (65) 공개번호 10-2012-0101386
 (43) 공개일자 2012년09월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/051810
 (87) 국제공개번호 WO 2011/059606
 국제공개일자 2011년05월19일
 (30) 우선권주장
 12/618,484 2009년11월13일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US7431903 B2*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 23 항

(73) 특허권자
 크리스탈 유에스에이 인코퍼레이션
 미합중국, 메릴랜드주 21030, 헌트 밸리, 100 수트, 화이트 애비뉴 20
 (72) 발명자
 채프만, 데이비드, 먼로
 미국, 메릴랜드주 21042, 엘리콧 시티, 핀 리지 라이브 10327
 (74) 대리인
 청운특허법인

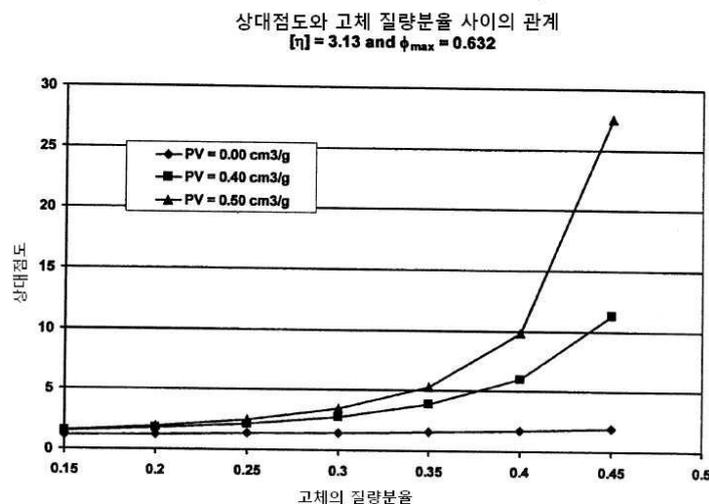
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **안정한 섭마이크론 티타니아 졸**

(57) 요약

본 발명은 안정성, 알칼리성, 많은 고체, 낮은 점성, 낮은 표면 장력, 낮은 인화성을 갖고, 악취가 적게 나는, 섭마이크론 티타니아 졸의 제조방법 및 조성물, 및 그 사용방법에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 티타니아 졸을 안정화시키기 위해서 분산제로서 사용된 예를 들면 강한 및 약한 유기염기의 혼합물을 포함한다. 분산제 혼합물은 비교적 많은 티타니아 고형분, 낮은 표면 장력, 낮은 점성을 갖고 인화점이 낮은 현탁액을 형성하는 것을 발견했다. 본 발명에 따라서 제조된 졸은, 예를 들면 디젤 배기 규제용 촉매 담체와 같은 촉매 적용 또는 오염물 광촉매 적용에서 사용될 수 있고, 이는 졸 형태의 티타니아를 갖는 것이 바람직하다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

US20090180976 A1*

KR1020060019948 A

KR1020020005227 A

US07431903 B2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

수성 티타니아 졸로서,

50 중량% 이상의 아나타제 TiO_2 입자 및 TiO_2 이외에 50 중량% 미만의 적어도 하나의 무기산화물을 갖는 고휘형 성분; 및 $pKa < 10.5$ 를 갖는 약염기 및 $pKa > 10.5$ 를 갖는 강염기의 수성 혼합물을 포함하며, 여기서 상기 수성 티타니아 졸은 $pH > 10$ 이고, 상기 아나타제 TiO_2 입자는 $1\mu m$ 미만의 크기를 갖고, 0.25를 초과한 질량 분율, 또는 0.25를 초과한 부피 분율, 또는 0.25를 초과한 질량 분율 및 부피 분율에서 수성 티타니아 졸로 존재하는 수성 티타니아 졸.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 TiO_2 이외에 무기산화물은 실리카, 텅스타, 알루미늄, 세리아, 구리, 철, 망간, 바나디아 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 수성 티타니아 졸.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 아나타제 티타니아 입자는 $50 m^2/g$ 를 초과한 표면적 및 $0.10 cm^3/g$ 을 초과한 기공 부피를 갖는 것을 특징으로 하는 수성 티타니아 졸.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 약염기는 알칸올아민인 것을 특징으로 하는 수성 티타니아 졸.

청구항 5

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 강염기는 4차 알킬암모늄 하이드록사이드인 것을 특징으로 하는 수성 티타니아 졸.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 수성 티타니아 졸은 $100 cp$ 미만의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 수성 티타니아 졸.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 수성 티타니아 졸은 $70 mN/m$ 미만의 표면장력을 갖는 것을 특징으로 하는 수성 티타니아 졸.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 수성 티타니아 졸은 $100^\circ C$ 를 초과한 인화점을 갖는 것을 특징으로 하는 수성 티타니아 졸.

청구항 9

초미세 수성 티타니아 졸의 제조방법으로서,

50 중량% 이상의 아나타제 TiO₂ 입자 및 TiO₂ 이외에 50 중량% 미만의 적어도 하나의 무기산화물을 포함하는 고형 성분 및 pKa<10.5의 약염기를 포함하는 하나 이상의 제 1 알칼리성 시약 및 pKa>10.5의 강염기를 포함하는 하나 이상의 제 2 알칼리성 시약의 혼합물을 포함하는 수성 성분을 포함하는 수성 티타니아 졸을 제조하는 단계, 여기서 상기 수성 티타니아 졸은 pH>10 이고, 상기 아나타제 TiO₂ 입자는 1 μ m 미만의 크기를 갖고, 0.25를 초과한 질량 분율, 또는 0.25를 초과한 부피 분율, 또는 0.25를 초과한 질량 분율 및 부피 분율에서 수성 티타니아 졸로 존재함; 및

상기 수성 티타니아 졸을 미디어 밀링에 의해서 처리한 후 TiO₂ 입자가 1 μ m 미만의 크기를 가져, 초미세 수성 티타니아 졸을 형성하는 단계를 포함하는 초미세 수성 티타니아 졸의 제조방법.

청구항 10

pH>10를 갖는 초미세 수성 티타니아 졸의 제조방법으로서,

50 중량% 이상의 아나타제 TiO₂ 입자 및 TiO₂ 이외에 50 중량% 미만의 적어도 하나의 무기산화물을 갖는 고형 성분 및 pKa<10.5를 약염기 및 pKa>10.5를 갖는 강염기의 혼합물을 포함하는 수성 성분을 제조하는 단계, 여기서 상기 아나타제 TiO₂ 입자는 0.25를 초과한 질량 분율, 또는 0.25를 초과한 부피 분율, 또는 0.25를 초과한 질량 분율 및 부피 분율에서 수성 티타니아 졸로 존재함; 및

상기 TiO₂ 입자가 1 μ m 미만의 크기를 가질 때까지 수성 티타니아 졸을 미디어 밀링으로 처리하는 단계를 포함하는 초미세 수성 티타니아 졸의 제조방법.

청구항 11

청구항 9 또는 10에 있어서,

상기 TiO₂ 이외에 무기산화물은 실리카, 텅스타, 알루미늄, 세리아, 구리, 철, 망간, 바나디아 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

청구항 9 또는 10에 있어서,

상기 아나타제 티타니아 입자는 50 m²/g를 초과한 표면적을 갖고, 0.10 cm³/g을 초과한 기공 부피를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

청구항 9에 있어서,

상기 제 1 알칼리성 시약이 알칸올아민인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 약염기는 알칸올아민인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

청구항 9 또는 13에 있어서,

상기 제 2 알칼리성 시약이 4차 알킬암모늄 하이드록사이드인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

청구항 10 또는 14에 있어서,

상기 강염기는 4차 알킬암모늄 하이드록사이드인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

청구항 9, 10, 13 또는 14 중 어느 한 항에 있어서,
상기 수성 티타니아 졸은 pH>10.2인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

청구항 9, 10, 13 또는 14 중 어느 한 항에 있어서,
상기 초미세 수성 티타니아 졸은 100 cp 미만의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

청구항 9, 10, 13 또는 14 중 어느 한 항에 있어서,
상기 초미세 수성 티타니아 졸은 70 mN/m 미만의 표면장력을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

청구항 9, 10, 13 또는 14 중 어느 한 항에 있어서,
상기 초미세 수성 티타니아 졸은 100℃를 초과한 인화점을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

청구항 9, 10, 13 또는 14 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 형성된 초미세 수성 티타니아 졸.

청구항 22

청구항 1 또는 2에 있어서,
상기 약염기는 약 유기 염기, 또는 상기 강염기는 강 유기 염기, 또는 상기 약염기 및 강염기는 유기 염기인 것을 특징으로 하는 수성 티타니아 졸.

청구항 23

청구항 9, 10, 13 또는 14 중 어느 한 항에 있어서,
상기 약 염기는 약 유기 염기, 또는 상기 강염기는 강 유기 염기, 또는 상기 약염기 및 강염기는 유기 염기인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매 담체 및 바인더로서 유용한 높은 표면적 아나타제 티타니아 알칼리성 졸 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 높은 표면적, 또는 초미세 아나타제 티타니아(TiO₂)는 암모니아 또는 우레아의 환원에 의해서 선택적 촉매 환원 (SCR) 이라는 방법에서 특히 디젤 엔진의 배기 가스로부터 질소 산화물과 같은 대기 오염물과 반응하기 위한 촉매 담체 물질로서 사용된다. 이러한 촉매 공정에서, 티타니아는 일반적으로 활성 촉매 금속 또는 산화물의 담체 물질로서 사용되고, 이는 일반적으로 바나디아 또는 다른 활물질, 예를 들면 철, 세륨, 구리 및/또는 망간 산화물이다. 아나타제 티타니아는 그 자체만으로 이러한 대기 오염물, 예를 들면 질소산화물, 황, 오존, 독소 및 불쾌한 냄새, 예를 들면 VOC, 및 입상 물질, 예를 들면 먼지 및 흙의 광촉매 (광촉매, PC) 분해에서 활발하다. 티타니아는 단독으로 사용하거나 다른 물질과 함께 혼합할 수 있으며, 표면에서 코팅으로서 배치한다. 티타니아 코팅에 UV광을 조사할 때, 그 UV광을 흡수하여 오염물을 분해, 환원 또는 산화하는 광촉매 공정을 형성한다. 티타니아는 안정한 수성 콜로이드 분산액(졸), 즉 시간 경과에 따라서 티타니아 입자가 침전하는 것을 막는 데에

충분한 작은 혼합물로서 제공할 수 있다. 초미세 아나타제 티타니아 졸로는 각각 산과 염기로 해교된 S5-300A[®] 및 S5-300B[®]를 들 수 있고, Millennium Chemical Co. Sol S5-300B가 이용가능하며, 이는 11.5±1의 pH에서 17.5±2.5의 중량%의 티타니아를 포함하고, BET로 측정된 건조물의 표면적이 250 m²/g 미만이다. 안정한 졸에서 제공된 아나타제 티타니아의 작은 입자는, 촉매 물질로서 작용하는 것 이외에, 바인더 물질로서 사용되어 모노리쓰 담체에 다른 티타니아 입자의 정착을 개선할 수 있다. 또한, 작은 입자 형태의 티타니아 촉매 물질 및 담체 물질을 제공하는 능력은 특히 월 플로우 입상 필터의 벽 내의 기공을 코팅함으로써 디젤 입상 필터(DPF)에 SCR 활성을 부가하는 데에 유리하다. 이러한 결합 입상 필터/SCR 촉매는 SCR-F라고 하고, 이러한 접근 방법은 별도의 SCR/DRF 촉매에 대해서 상당한 이점을 제공한다.

[0003] S5-300B[®] 티타니아 졸은 촉매 물질의 제조에서 사용한 티타니아 소스로서 매우 유용하지만, 여러 결점이 있다. 상기 기재된 바와 같이, S5-300B[®]는 약 17.5중량%의 티타니아 함량을 갖는다. 여러 이유에 의해서 졸의 고형분을 증가시키는 것이 바람직하다. 우선, 졸이 더 많은 고형분을 함유할수록 운송료 및 관세를 줄일 수 있을 것이다. 둘째로, 많은 고체 졸이 모노리쓰의 세정-코팅과 같은 제조공정에 사용되는 경우에, 하나의 세정-코팅 단계에서 대부분의 티타니아 고체를 적층시킬 수 있으며, 기능을 개선시키거나, 처리 비용을 낮출 수 있고, 또는 둘 다일 수 있다. 또한, S5-300B[®]은 유기 분산제 디에틸아민(DEA)에 의해서 pH 약11.5에서 안정화되고, 물에서 강알칼리성이고 혼합가능하며, 대체로 양호한 알칼리성 해교제이다. 그러나, 이러한 종래에 시판된 S5-300B[®] 졸은 디에틸아민의 높은 증기압 및 낮은 비점에 의해서 비교적 높은 인화성(인화점 35℃)을 갖고, 이는 졸을 약 2.6wt%를 포함한다.

[0004] S5-300B[®]는 높은 증기압 분산제를 이용한 비교적 적은 고형분에 의해서 바람직하지 않은 특성을 나타내지만, 낮은 점성 및 낮은 표면장력과 같은 바람직한 특성이 있다. 이들 바람직한 특성은 모노리쓰 담체의 채널 및/또는 기공 내에 졸의 유입을 용이하게 하여 세정-코팅 방법을 개선하는 데에 유용하다.

[0005] 낮은 점도 및 낮은 표면 장력의 바람직한 특성을 유지하면서, 낮은 증기압에 의해서 비교적 온화한 조건에서 제조될 수 있는 많은 고형분의 졸을 제공하고, 이러한 졸을 개발하는 것이 바람직하다.

[0006] 안정한 티타니아 졸을 제조하는 해교 경로는 U.S.5,049,309 및 최근에 US 2009/062111 A1에 개시되어 있다. 이러한 접근방법에서, 설페이트 방법에 의해서 석출된 수화 티타니아 전구체를 사용할 수 있다. 이러한 석출된 수화 티타니아 전구체의 물리적 구조는 2개의 참조문헌에 기재된다: Sathyamoorthy, S., et al, in Crystal Growth and Design, (2001) Vol. 1, No.2, 123-129, and Jalava, J. -P., in Industrial & Engineering Chemistry Research, (2000), Vol. 39, No.2, 349-361. 요약하면, 이러한 석출된 물질은 수 nm 크기의 작은 아나타제 제 1 결정체를 포함한다. 이들 결정은 함께 결합하여 일반적으로 50-100 nm 직경의 제 1 응집체를 형성한다. 이들 제 1 응집체는 함께 결합하여 대략 1 또는 2 마이크론(1μm-2μm)의 응집체를 형성한다. 최종 응집된 입자는 내부의 다공성 망을 갖는다. 해교 공정에서, 시간, 온도 및 pH와 같은 여러 조건을 이용하여 제 1 응집체를 결합한 힘을 파괴하는 화학적 힘을 생성하고, 마이크론 크기의 응집체를 형성한다. 이들 전자의 힘을 극복하면, 응집체는 대략 50-100 nm 크기의 제 1 응집체로 분해된다. 더 가혹한 해교 조건에서, 제 1 응집체를 제 1 결정으로 분해할 수 있다. 본 발명의 목적은 pH, 시간 및 온도와 같은 덜 가혹한 조건에서 실시될 수 있는, 응집체를 작은 입자로 분해하고 많은 고형분을 갖는 졸을 얻을 수 있는 대체 수단을 제공하는 것이다.

[0007] 티타니아 졸을 활성 촉매 물질, 촉매 담체 또는 촉매 바인더로서 사용하기 위해서, 분산제 또는 해교제로서 IA 또는 IIA족 원소의 수산화물을 사용하는 것은 불리한데, 이는 이러한 알칼리(예를 들면 NaOH 및 KOH)가 예를 들면 SCR 반응에 대해서 강한 촉매독이 있기 때문이다. 따라서, 본 발명의 알칼리성 분산제는 유기 염기로 제한된다(따라서 SCR과 같은 적용에서 최종 촉매 제품의 제조 방법 중에 소성될 수 있다). 약한 유기염기, 예를 들면 NH₃ 및 알칸올아민은 DEA보다 낮은 인화성 및 적은 비용이 들며, DEA만큼 강한 알칼리성을 갖지 못하고, 효과적으로 티타니아를 해교하여 안정한 졸을 제조하지 못한다. DEA보다 낮은 인화성을 갖는 매우 강한 염기는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAOH)이다. 이러한 시약은 수성 용액에서 염이라는 사실에 의해서 비교적 높은 표면장력을 갖는 졸을 형성한다. 또한, TMAOH 및 그 분해 생성물(아민)은 심한 악취가 난다. 마침내, TMAOH는 그 외의 유기 염기, 예를 들면 알칸올아민에 비해서 비교적 고가의 시약이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 많은 고형분 및 높은 안정성의 최적 특성을 최적화하고, 인화성, 점성, 및 표면 장력을 최소화한 티타니아 졸이 매우 바람직하다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 안정성, 알칼리성, 많은 고체, 낮은 점성, 낮은 표면 장력, 낮은 인화성을 갖고, 악취가 적게 나는, 설파이크론 티타니아 졸의 제조방법 및 조성물, 및 그 사용방법에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 티타니아 졸을 안정화시키기 위해서 분산제로서 사용된 예를 들면 강한 및 약한 유기염기의 혼합물을 포함한다. 분산제 혼합물은 비교적 많은 티타니아 고형분, 낮은 표면 장력, 낮은 점성을 갖고 인화점이 낮은 현탁액을 형성하는 것을 발견했다.

발명의 효과

[0010] 본 발명은 안정성, 알칼리성, 많은 고체, 낮은 점성, 낮은 표면 장력, 낮은 인화성을 갖고, 악취가 적게 나는, 설파이크론 티타니아 졸의 제조방법 및 조성물, 및 그 사용방법에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 티타니아 졸을 안정화시키기 위해서 분산제로서 사용된 예를 들면 강한 및 약한 유기염기의 혼합물을 포함한다. 분산제 혼합물은 비교적 많은 티타니아 고형분, 낮은 표면 장력, 낮은 점성을 갖고 인화점이 낮은 현탁액을 형성하는 것을 발견했다. 본 발명에 따라서 제조된 졸은, 예를 들면 디젤 배기 규제용 촉매 담체와 같은 촉매 적용 또는 오염물 광촉매 적용에서 사용될 수 있고, 이는 졸 형태의 티타니아를 갖는 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 다양한 기공 부피의 입자에 대한 입자 질량 분율의 함수로서 가상 아나타제 입자 현탁액의 점성을 비교한 그래프이다.

도 2는 졸 sol S5-300B[®]의 TEM이다.

도 3은 본원에서 고려된 미디어 밀링 후에 본 발명의 티타니아 졸(실시예 23)의 입자의 TEM 이미지를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 안정성, 알칼리성, 많은 고체, 낮은 점성, 낮은 표면 장력, 낮은 인화성을 갖고, 악취가 적게 나는, 설파이크론 티타니아 졸의 제조방법 및 조성물, 및 그 사용방법에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 예를 들면 티타니아 졸을 안정화시키기 위해서 분산제로서 사용된 강한 및 약한 유기염기의 혼합물을 포함한다. 분산제 혼합물은 비교적 많은 티타니아 고형분, 낮은 표면 장력, 낮은 점성을 갖고 인화점이 낮은 현탁액을 형성하는 것을 발견했다. 상기 방법은 기능을 개선시키기 위해서, 티타니아 표면을 변경하고 향상시키는 작용을 하는 추가의 무기 첨가제를 포함할 수 있는 점에서 매우 유연하다. 예를 들면, 티타니아는 테트라(알킬)암모늄 실리케이트(예를 들면, 테트라메틸암모늄 실리케이트)와 같은 실리카 형태의 존재에서 분쇄하면, 티타니아 입자의 표면이 소결에 대해서 안정하고, 이는 상기 생성물을 촉매로서 사용하기 위해서 티타니아에 첨가된 바나디아의 존재 하에서도 티타니아의 아나타제상을 효과적으로 유지하는 기능이 있으며, 심각한 열 및 수열 조건에서 결정 성장을 방지한다. 후자의 개선은 필터의 재생중에 수트 연소에 의해서, 온도가 매우 높아질 수 있는 SCR-F 적용에서 티타니아의 적용에 관련된다.

[0013] 본 발명의 조성물은 종래에 시판된 S5-300[®]보다 티타니아 고체가 많아지고(예를 들면, S5-300B[®] 30wt% 대 17.5 ±2wt%), 인화점이 낮아지며, 낮은 점성 및 낮은 표면 장력으로 제공된다. 이점은 혼합물이 비교적 적은 악취를 풍긴다는 점이다. 상기 미디어-밀링 방법은 상기 조성물과 함께 매우 작은 입자 크기의 티타니아 졸을 발생시키는 매우 효과적인 수단이다. 열 또는 수열 에이징된 졸로부터 회수된 티타니아의 표면적은 상기 기재된 바와 같이 가용성 형태의 실리카로 처리하여 개선될 수 있다. 상기 아나타제 상 안정성도 개선될 수 있고, 이는 촉매 적용에 대해서 바람직하다. 티타니아 졸의 촉매 기능은 웨트 밀링 공정 중에 추가의 무기첨가제, 예를 들면 텅스텐 트리옥사이드의 혼합에 의해서 개선될 수 있다.

[0014] 이들 방법에서, 본 발명은 이들의 많은 wt% 고체, 낮은 점성, 낮은 표면장력, 작은 입자크기의 졸을 쉽게 제조할 수 있는 또 다른 분산제 조성물을 제공한다. 바람직한 분산제 혼합물은 약 유기 염기(예를 들면, 알칸올아민) 및 강 유기 염기(예를 들면, 4급 알킬암모늄 하이드록사이드)을 포함한다. 또한, 실리카 안정화된

졸은 실리카 안정화 없이 또는 또 다른 형태의 실리카 안정화에 의해서 졸보다 양호한 상 안정성을 증명하고, 높은 표면적을 유지한다. 또한, 첨가된 실리카 및 텅스타(tungsta) 를 갖는 졸은 바나디아계 SCR 촉매에 대해서 양호한 촉매 담체이다.

[0015] 본 발명에 따라서 제조된 졸은 예를 들면 디젤 배기 규제용 촉매 담체와 같은 촉매 적용 또는 오염물 광촉매 적용에서 사용될 수 있고, 이는 졸 형태의 티타니아를 갖는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명의 다양한 실시형태를 상세하게 기재하기 전에, 당업자는 본원의 설명을 이용하여 본 발명을 충분한 정도까지 실시할 수 있는 것을 주목한다. 다음의 실시형태 및 실시예는 본 발명의 다양한 조성물 및 방법을 제조하는 방법을 기재하고 단지 설명으로 구성되고, 어떠한 상황에서도 본 발명을 제한하지 않는다. 당업자는 절차에서 적합한 변경을 빠르게 인지할 것이다.

[0017] 본 발명의 목적은 많은 고형분(많은 wt% 티타니아), 안정성, 낮은 인화성, 낮은 점성, 낮은 표면 장력, 매우 작은 입자 크기, 아나타제 결정형의 높은 표면적 티타니아를 갖는 알칼리성 현탁액(졸)을 제조하는 것이다. "안정성"은 시간 경과에 따라서 침전 부재 또한 시간 경과에 따라서 낮은 점성의 유지를 의미한다. 즉, 불안정한 졸은 수 개월 동안 허용될 수 없는 침전량을 형성하는 경향이 있고, 또는 졸은 실질적으로 점성 증가하고, 최종적으로 "겔"을 형성할 수 있다. 침전은 작은 크기의 입자를 생성함으로써 피한다.

[0018] 이들 졸의 사용은 광촉매로서 사용 및 디젤 배기 규제 촉매 적용을 포함하지만, 이들로 한정되지 않는다. 졸은 산업적인 규모로 간단하게 실시할 수 있는 미디어-밀링을 포함한 방법을 사용해서 제조한다. 추가의 표면 개질 단계(존재하는 경우)는 티타니아 졸을 또 다른 무기 물질, 예를 들면 활성 형태의 텅스타 및/또는 실리카로 처리하는 단계를 포함한다. 또 다른 실시형태는 텅스타, 세리아, 망간, 구리, 바나디아 또는 다른 활성 촉매의 소스에 의해서 티타니아 표면의 개질을 포함한다. 본 발명의 제품은 본원에 기재된 바와 같이 특이적 성질이 있다.

[0019] 티타니아 개시 물질:

[0020] 본 발명에서, 설페이트 방법으로부터 석출된, 수화 TiO₂는 일반적으로 높은 표면적 아나타제에 대한 출발 소스 물질로서 사용된다. 실시예로서, 아나타제 결정 구조를 갖는 티타니아 물질은 MIC plant in Thann, France로부터 얻었고, 이는 약 16 wt%의 휘발성 함량(연소시에 중량 손실), 약 0.8 wt% 미만의 잔류 설페이트 함량(SO₃로 기재)을 함유하고, 높은 표면적(약 250 m²/g 초과), 높은 기공 부피(약 0.25 cm³/g 초과), 및 약 1.5 마이크론의 입자크기(D50-광산란에 의해서 측정)를 갖는다. 그러나, 입상 티타니아의 또 다른 소스는 특히 높은 표면적(400 m²/g 이하) 및 기공 부피(0.4 cm³/g 이하)를 갖는 것을 사용할 수 있다. 상기 물질은 수성 암모니아로 중화시키고 물로 세정하여 비교적 적은 설페이트 생성물을 제공했다. 입상 티타니아는 높은 휘발성 함량 및 높은 설페이트 함량을 갖는 상류 공정 단계로부터 수집되었다. 이러한 경우에, 졸 생성 방법에는 높은 설페이트 수준이 콜로이드 졸을 불안정하게 하는 것이 공지되어 있기 때문에 설페이트 수준을 낮추는 추가의 단계를 포함해야 할 것이다. 바람직하게 매우 적은 설페이트 티타니아가 사용된다.

[0021] 많은 고형분의 정의: 본 발명의 독특한 특성은 특히 높은 다공성을 갖는 티타니아 소스를 사용해서 많은 고체(보다 구체적으로, 많은 부피 분율), 낮은 점성 티타니아 졸을 쉽게 제조하는 능력이 있다. 예를 들면, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", by Hiemenz and Rajagopalan, p. 168에 기재된 바와 같이, Dougherty-Krieger model 은 입자가 (φ) 및 2개의 일정한 항목, 한정된 차지하는 부피(φ_{max}) 및 고유 점도 [η]를 나타낸 분획의 차지하는 부피의 점에서 구상 입자의 이상적인 현탁액의 상대 점도를 기재한다.

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

[0022] 상기 식에서, η는 입자의 현탁액의 점도이고, η₀는 순수한 용매의 점도이다.

[0024] 다공성 입자에 대해서, φ와 고체의 질량분율(x) 사이의 관계는 입자 골격 밀도(ρ_s는 아나타제에 대해서 3.8g/cc), 유체 밀도(ρ_f) 및 질소 포로시미터(porocimetry)에 의해서 측정된, 입자 기공 부피, PV에 의존한다.

$$\Phi = (1/\rho_s + PV) \cdot \rho_f \cdot x / (1 - x \cdot (1 - \rho_f/\rho_s))$$

[0025]

[0026]

도 1에는 각각 0.00 cm³/g, 0.40 cm³/g and 0.50 cm³/g의 기공 부피를 갖고 $\phi_{max}=0.632$ 및 $[n] = 3.13$ 으로 할당된 일반적인 값을 갖는 대표적인 아나타제 입자에 대해서 계산된 곡선이 도시된다

[0027]

도 1에서 도시된 바와 같이 슬러리 고체는 질량 분율 0.40을 초과해서 증가함에 따라서, 점성이 기공부피를 갖는 입자에 대해서 급격히 증가하는 반면, 점도가 비-다공성 입자에 대해서는 매우 낮게 유지된다. 또한, 입자의 기공부피가 클수록, 일정한 질량 분율에서 점도가 커진다. 상기 검토에 의한 중요한 결론은 예를 들면 안료 적용용 루틸상 티타니아를 포함한 종래의 티타니아의 많은 고체 현탁액이 거의 또는 전혀 기공부피를 갖지 않은 티타니아 입자에 의한 현탁액인 것이다. 따라서, 본 발명의 매우 다공성인 아나타제 티타니아 입자를 입자 기공에 유입된 유체에 의해서 낮은 점성을 유지하면서, 많은 고체 줄로 제형하는 것이 과제이다. 분산제:

[0028]

상기 기재된 바와 같이, 본 발명의 목적은 종래의 제품 S5-300B[®]보다 많은 고체 및 낮은 인화점을 갖지만 종래의 제품보다 양호한 특성을 갖거나 유지할 수성 알칼리성 졸을 제공하는 것이다. 티타니아 소스 물질에 알칼리성 분산제와 함께 물을 첨가함으로써 슬러리를 형성한다. 바람직하게, 잔기 Na 또는 K 이온이 강한 촉매독이 있는 적용(예를 들면 SCR)에 대해서, 분산제는 다음의 소성 단계 동안 연소후 잔기를 남기지 않은 유기 화합물이다. 이러한 잔기는 PC 적용에서 사용될 때 티타니아의 광촉매 활성을 억제하도록 작용한다. 상기 분산제는 물과 혼합하여 최종 졸이 수성 상 및 유기 상으로 분리하는 것을 방지하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 일부 가능한 분산제 목록은 표 1에 제공되고, 여기서 알칼리성인 다양한 유기 화합물이 있고, DEA 보다 낮은 증기압(높은 비점 및 인화점)을 갖고 물과 혼합할 수 있는 것을 알 수 있다. 예를 들면, 특히 적합한 물질의 하나의 일반적인 종류는 알칸올아민이고, (예를 들면, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 모노이소프로판올아민 및 아미노메틸프로판올을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다). 본 발명에서 사용될 수 있는 다른 알칸올아민으로는 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 트리에탄올아민을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 또한, 대체된 알칸올아민, 예를 들면 알킬 치환 알칸올아민이 사용될 수 있고, 그 예로는 N,N-디메틸에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-메틸에탄올아민 및 N,N-디에틸에탄올아민을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 배기 가스 흡수 적용에서 사용된 시판된 시약이며, 티타니아의 분산제로서 사용을 알 수 있다. 표 1에서 기재된 또 다른 물질은 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAOH)이다. 그러나, TMAOH는 졸 분산제로서 적당한 양으로 사용하는 것은 바람직하지 않은데, 이는 비교적 고가이고 심한 악취가 나며, 물과 비교적 높은 표면 장력의 혼합물을 제공할 수 있기 때문이다. 유사한 특성을 갖는 다른 4차 알킬암모늄 하이드록사이드는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0029]

표 1(대부분의 분산제 예에 대해서)에서 염기의 세기, pKa(산 해리 상수의 음의 대수)의 측정을 제공한다. pKa가 높아질수록, 강한 염기가 된다. 따라서, 예를 들면 디에틸아민은 모노에탄올아민보다 강염기이고, 이는 디에탄올아민보다 강염기이다(pKa 10.8>9.5>8.9). 상기 아민은 비교적 강염기이지만, 표 1에서 강염기가 TMAOH인데, 이러한 시약은 물(1:1 전해질)에서 거의 완전히 분해해서, 하이드록사이드 농도가 기본적으로 초기의 TMAOH 농도와 동일하기 때문이다.

표 1

수성 졸에서 티타니아를 현탁시키기 위한 분산제의 예

시약	약어	Mol. Wt.	밀도	물에서 용해성	비점 °C	인화점 °C	산도 pKa
암모늄 하이드록사이드	NH4OH	18.0	0.90	혼합성	36		9.3
디에틸아민	DEA	73.1	0.71	혼합성	55	-28	10.8
테트라메틸암모늄 하이드록사이드	TMAOH	91.1	1.00	혼합성		100	
모노에탄올아민	MEA	61.1	1.01	완료	170	85	9.5
모노메틸에탄올아민	MMEA	75.1	0.90	>10	158	71	
디에탄올아민	DEA	105.1	1.09	혼합성	217	169	8.9
트리에탄올아민	TEA	149.2	1.13	혼합성	360	179	7.8
메틸디에탄올아민	MDEA	119.1	1.04	완료	242	140	
디메틸에탄올아민	DMEA	89.1			135	41	10.3
아미노메틸프로판올	AMP	89.1	0.94			77	9.8
모노이소프로판올아민	MIPA	75.1	0.96	완료	159	73	9.7
다이소프로판올아민	DIPA	133.2	0.99	완료	249	135	9.1
트라이소프로판올아민	TIPA	191.3	0.99		306	160	8.1

[0030]

[0031]

실시예: 다양한 졸의 특징 및 특성

[0032]

실시예 1: S5-300B

[0033]

시판 종래의 티타니아 분산 S5-300B의 시료는 MIC production facility in Thann, France로부터 얻었다. 이러한 졸(E1라고 함)은 강한 유기 염기 디에틸아민(DEA)을 사용하고 해교 방법에 의해서 제조되었다. 이러한 졸은 물리적 특성을 결정하기 위한 다양한 수단을 특징으로 한다. TiO₂ 슬러리의 표면 장력은 Du Nouy ring 방법을 사용하고 Kruss K-100 Tensiometer로 측정하고, 점도는 Brookfield viscometer를 사용해서 측정했다. 인화성은 Pensky-Martens 방법을 사용해서 측정했다. 시료는 투과형 전자 현미경(TEM)으로 분석했다. 시료는 이소프로판올 및 물의 50:50 혼합물을 사용하고 슬러리 1,000:1를 희석함으로써 TEM 분석용으로 제조했다. 희석 현탁액은 간단하게 손으로 흔들고 탄소 코팅 Cu TEM 그리드를 직접 현탁액에 침지시켰다. 상기 그리드를 공기건조한 후, TEM에서 50 내지 400,000X의 배율로 관찰했다. 분석은 200kV에서 조작된 JEOL 2000FX II TEM을 사용해서 실시했다. 활상 공정 중에 특징적인 상 크기 및 분포에 특히 주목한다. 이미지는 Gatan MultiScan CCD 카메라로 수집하고 jpeg 포맷이다.

[0034]

실시예 2: SB-X1

[0035]

종래의 티타니아 분산액 SB-X1의 시료는 MIC production facility in Thann, France로부터 얻었다. 이러한 졸은 강한 유기 염기 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAOH)를 사용하고 해교 방법에 의해서 제조했다. 졸은 상기 기재된 바와 같은 특징이 있다.

표 2

종래의 졸의 특성

졸	실시예	TiO ₂ , wt%	분산제	분산제 wt%	pH	점도 (cP)	표면장력 (mN/m)	인화점 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

[0036]

[0037]

표2에서 알 수 있듯이, 실시예 1 및 2의 졸 S5-300B 및 SB-X1은 해교 방법에 의해서 하나의 강한 유기 염기를 사용해서 제조하고 17.5 wt% 만의 비교적 낮은 티타니아 고형분을 갖는다. 이들 졸은 낮은 점성을 갖는다. 그러나, 이들은 인화점 및 표면장력이 다르다. S5-300B에 대한 낮은 인화점은 SB-X1가 높은 표면 장력을 갖기 때문에 바람직하지 않다. 도 2는 S5-300B 졸에서 티타니아 입자가 약 50-60 nm 크기의 제 1 응집체로 이루어지고, 이들 응집체는 대략 수 nm 크기의 제 1 아나타제 결정으로 이루어진다.

[0038]

SB-X1 졸의 TEM 분석은 이 경우에 티타니아 입자가 대략 50-60 nm 크기의 제 1 응집체로 이루어지고, 이들 응집체가 대략 수 nm 크기의 제 1 아나타제 결정으로 이루어지는 것을 나타냈다.

[0039]

실시예 3-9

[0040]

다음의 실시예에서, 다양한 졸은 다양한 분산제만 또는 서로 조합해서 제조했다. 이들 실험에 대해서, 수성 분산액은 30% TiO₂ 함량 및 20wt%의 TiO₂에 대한 전체 분산제 질량의 일정한 비율로 이루어지고 총고형분(티타니아+분산제)은 약 37.5wt%이며, 상기 분산제의 총량은 약 7.5wt%이다. 상기 출발 티타니아는 MIC production facility in Thann, France로부터 얻었고, 이러한 물질은 아나타제 결정형이고, 1000℃에서 연소시에 17% 중량 손실을 나타내며, 0.8wt% 미만의 SO₃를 함유한다. 평균 입자 크기(D50)는 1.2 마이크론이었다. 100g 의 각각의 슬러리를 제조하고, 75g의 밀링 미디어(0.3 mm YTZ 미디어)를 첨가했다. 티타니아 입자 크기의 감소는 1시간동안 Brinkman Retzsch Planetary 밀링장치를 사용한 미디어 밀링에 의해서 달성되었다. 상기 제품은 pH, 브룩필드 점도 및 입자 크기(물에서 Malvern Mastersizer 2000 정적 광산란)을 특징으로 한다. 결과는 표 3에 제공된다.

표 3

플레네터리 밀링에 의해서 제조된 다양한 졸의 특성

실시예	제품의 설명 및/또는 분산제	TiO ₂ solids (%)	% Disp Total (w/w TiO ₂)	pH	관찰	마이크론		Visc. (cP)
						D50*	D90*	
1	S5-300B (DEA)	17.5	15	11.8	유체	0.09	0.12	2.5
2	SB-X1 (TMAOH)	17.5	7	12.1	유체	0.11	1.20	2.4
3	테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAOH)	30	20	13.7	유체	0.10	0.18	4.6
4	모노에탄올아민 (MEAHOH)	30	20	10.7	농후한 유체	0.11	0.21	3,299
5	디에탄올아민(DEAHOH)	30	20	9.9	농후한 유체	0.12	0.23	190
6	메틸디에탄올아민 (MDEAHOH)	30	20	9.7	농후한 유체	0.11	0.24	4,199
7	NH ₄ OH	30	20		겔화	0.72	1.29	
8	DEAHOH + MEAHOH (15-5)	30	20	10.2	농후한 유체	0.12	0.23	1,200
9	DEAHOH + NH ₄ OH (18-2)	30	20	10.2	농후한 유체	0.11	0.23	1,824
10	DEAHOH + TMAOH (15-5)	30	20	12.4	유체	0.12	0.27	4.7
11	DEAHOH + TMAOH (18-2)	30	20	11.0	유체	0.12	0.27	3.5
12	DEAHOH + AMP (15-5)	30	20	10.4	유체	0.11	0.26	6.8
13	MEAHOH + TMAOH (18-2)	30	20	11.3	유체	0.11	0.26	5.1
14	DMEAHOH + TMAOH (18-2)	30	20	10.8	유체	0.11	0.24	6.9
15	DEAHOH + TMAOH (19-1)	30	20	10.4	유체	0.11	0.25	6.1
16	MEAHOH + AMP (15-5)	30	20	10.7	겔화	0.11	0.21	1,686
17	DEAHOH + AMP (18-2)	30	20	10.1	유체	0.11	0.25	13.3
18	DEAHOH + AMP + TMAOH (15-4-1)	30	20	10.6	기포가 있지만 유체	0.11	0.27	5.8
19	TEAHOH + TMAOH (18-2)	30	20	10.2	유체	0.11	0.25	7.0
20	TEAHOH + AMP (15-5)	30	20	9.9	기포	0.13	0.42	10.0
21	MEAHOH + MIPA (15-5)	30	20	10.7	농후한 유체	0.11	0.21	2,166
22	DEAHOH + MIPA (15-5)	30	20	10.1	약간 기포	0.11	0.25	80

[0041]

[0042]

표 3 내지 7에서 각각의 졸은 하나의 분산제만 함유한다. 실시예 3의 졸(테트라메틸암모늄 하이드록사이드)를 제외하고, 제조된 졸의 점도가 매우 높고, 하나의 경우에(E7, 암모늄 하이드록사이드), 졸은 완전히 흐름이 억제된 겔로 경화되었다. 실시예 3(TMAOH)에서, 점도는 매우 낮지만, pH는 매우 높고, 상기 측정된 바와 같이 TMAOH만으로 제조된 SB-X1 졸의 표면 장력은 매우 높다. 또한, TMAOH는 일반적인 사용시에 불리한 악취를 풍기고 고가의 원료이다.

[0043]

실시예 8 및 9의 졸은 2개의 분산제의 혼합물(실시예 8에서 DEAHOH/MEAHOH 및 실시예 9에서 DEAHOH 및 NH₄OH)을 사용하여 제조했다. 이들 혼합물에 대해서, 분산제의 총량은 일정하게 유지되고, 티타니아 20중량%이며, 분산제의 비율이 표 3에서 괄호 내에 표시된 바와 같이 변동되었다. 따라서, 실시예 8의 졸은 TiO₂를 기초로 한, 15wt% 내지 5wt%의 디에탄올아민과 모노에탄올아민을 혼합함으로써 형성했다. 표 3에 알 수 있듯이, 이들 혼합된 분산제에서도 제조된 졸의 점도는 매우 높다.

[0044]

실시예 10-22

[0045]

본 발명의 바람직한 실시형태로서, 특히 분산제 혼합물을 사용해서 실시예 8 및 9에서 제공된 방법에 따라서 졸을 제조했다. 분산제 총량은 일정하게 유지되고 티타니아 20중량%이면, 상기 분산제 비율은 표 3에서 괄호내에

도시된 바와 같이 변동되었다. 놀랍게도, 표 3에서 알 수 있듯이, TMAOH와 알칸올아민 MEAOH, DEAOH, TEOAH 및 DMEAOH의 혼합물은 매우 낮은 점성을 나타낸다(실시에 10, 11, 13-15, 19). 이들 실시예에서, TMAOH는 1wt% 내지 5wt% (TiO₂에 기초)의 비교적 적은 양으로 존재한다. 알칸올아민과 혼합한 경우에 점도에 대한 소량의 TMAOH의 현저한 효과는 이들 실시예의 졸을 상기 졸(실시에 4 및 5의 졸)과 비교해서 나타내고, 분산제로서 알칸올아민이 존재했다. 알칸올아민과 TMAOH의 분산제 혼합물로부터 제조한 졸의 점성이 본 발명의 졸의 고형분이 훨씬 많음(약 30% TiO₂)에도 불구하고, S5-300B[®]의 점성과 유사한 것을 알 수 있다.

[0046] 추가의 2성분 및 3성분 혼합물이 상기 기재된 방법에 의해서 제조되고, 특히 매우 강한 염기 TMAOH 대신에 강염기 AMP 및 MIPA(pKa 9.8 및 9.7 각각)를 사용해서 알칸올아민 MEAOH, DEAOH 및 TEOAH와 혼합물을 형성했다. 2 내지 5wt%(TiO₂ 기본)의 양의 AMP를 DEAOH(실시에 12 및 17)과 혼합하면, 혼합물이 DEAOH와 제조한 졸(실시에 5)에 비해서 현저하게 낮은 점성을 갖는다. 마찬가지로, TEOAH(실시에 20)과 혼합하면, 졸의 점성이 비교적 낮다. 그러나, AMP를 MEAOH(실시에 16)과 혼합하면, 점도가 높고 혼합물은 겔을 형성한다. 따라서, AMP는 TMAOH만큼 강한 효과를 갖지 않는다. 유사한 관찰은 MIPA와, 알칸올아민 MEAOH(실시에 21) 및 DEAOH(실시에 22)의 혼합물에 대해서 기록될 수 있다. 실시예 21의 경우에 졸의 점도가 매우 높은 반면, 실시예 22의 경우에 졸의 점도는 중간이다.

[0047] 이러한 이론에 제한되지 않고, 일부 경향은 상기 자료로부터 유도될 수 있다. 이들 알칼리성의 많은 고형분 티타니아 졸을 제조할 때, 약염기(pKa<~9.5)가 비교적 낮은 수준(20wt% TiO₂ 기본)의 분산제로서 사용되는 경우, 상기 제조된 졸은 비교적 높은 점도를 갖는 경향이 있다. 둘째, 매우 강염기 TMAOH와 비교적 약한 알칸올아민 염기의 혼합물이 바람직한 낮은 점도의 졸을 형성할 수 있다.

[0048] 실시예: 분쇄 방법

[0049] 본 발명은 신규한 분산제 조합에서 매우 소량의 미디어를 사용한 밀링에 의해서 초기의 티타니아 응집체 및 응집 입자의 매우 효율적인 분해 및 분쇄를 포함한다. 이 제조 방법은 본 발명에 대해서 필요한데, 이는 일반적으로 이러한 졸을 제조하는 데에 사용된 화학적 해교 경로가 상기 기재된 분산제 혼합물에 효과적이지 않은 것을 발견했기 때문이다. 분쇄 방법에서, 반응물(티타니아 소스 및 분산제 혼합물을 포함)은 미디어-밀링장치(예를 들면 Netzsch Labstar or LMZ-10 밀링장치)를 통과시켰다. 밀링 챔버에서 짧은 체류후에, 티타니아 응집체 및 집합체는 실질적으로 분해 및 분쇄되어 30-60 nm 크기의 주요한 응집체 및 약 100 nm 크기의 더 큰 응집체의 혼합물과, 주로 약 5 nm의 크기의 입자를 포함한 안정한 초미세한 티타니아 졸을 생성한다. 밀링 방법에서 밀링 미디어에 부여된 기계에너지는 알칼리 해교 방법의 화학 에너지를 보충하고, 이것은 많은 고체 졸을 시간, 온도 및 pH의 비교적 온화한 조건하에서 제조될 수 있다. 이것의 또 다른 특징은 밀링방법이 실리카, 텅스타 및 알루미늄을 포함하지만 이들로 한정되지 않는 티타니아 표면 개질제의 첨가에 의해서 실시될 때 제형 융통성(formulation flexibility)을 부여한 것이다. 반면, 일반적으로 이러한 첨가제는 화학적 해교 방법을 간접하고, 첨가제가 티타니아 표면을 안정화시키는 정도까지 분쇄 단계 중에 첨가하는 것이 바람직하다. 특정한 분산제 화학 성질은 재응집에 대해서 작은 티타니아 입자를 안정화시키고, 온화한 분쇄조건에서 제조된 낮은 점성, 낮은 표면 장력의 졸을 제공할 필요가 있다.

[0050] 실시예 23: DEAOH/TMAOH 분산제를 혼합한 티타니아의 미디어-밀링에 의해서 많은 고체 졸의 제조

[0051] 이 실시예는 본 발명의 신규한, 많은 고체 졸 조성물이 미디어-밀링에 의해서 용이하게 제조될 수 있는 것을 증명했다. 슬러리 조성물은 6.66kg의 디에탄올아민(85% DEAOH) 및 2.52kg의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(25% TMAOH)을 44.51 kg의 물과 혼합하여 제조했다. 이 용액에 30.3kg의 아나타제 티타니아(연소시 17% 손실, <0.8wt% SO₃)를 잘 혼합하면서 첨가했다. 이 혼합물은 30 wt% TiO₂, 6.75wt% DEAOH 및 0.75wt% TMAOH를 함유했다. 이것은 0.2 내지 0.3 mm의 미디어를 갖는 Netzsch LMZ-10 밀링장치를 사용해서 분쇄했다. 이러한 슬러리는 밀링 챔버를 통해서 173분의 총경과시간 동안 재순환시켰다. 이러한 물질을 E23이라고 했다. 실시예 23의 졸의 일부 특성은 표 4에 표시된다. 상기 졸은 pH 10.8(S5-300B 및 S5-300B2의 값보다 작음)이고, 비교적 낮은 점도, 낮은 표면 장력(S5-300B2보다 훨씬 작음) 및 높은 인화점을 갖는다. 또한, 졸은 기본적으로 무취였다.

표 4

미디어 밀링에 의해서 제조된 다양한 졸

실시예	무기산화물	% 무기 산화물	Dis/ 1	WT% Disp. 1	Disp. 2	WT% Disp. 2	pH	D50, 마이크론	점도 (cP)	표면장력 (mN/m)
23	TiO ₂	30	DEAOH	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	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

[0052]

[0053]

신규한 졸의 입자크기를 평가하고, S5-300B와 비교하기 위해서, TEM 및 x선 원심분리기를 사용했다. 후자의 방법에 대해서, 졸은 3-4wt% TiO₂로 희석하고 Brookhaven Instrument Corporation BI-XDC 기기에서 9000 RPM에서 45분 동안 조작했다. x선 원심분리기 분석(입자 수 기반 산출)의 결과는 하기 표5에 표시하고, TEM 분석의 예시의 결과는 도 3에 도시된다.

표 5

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

[0054]

[0055]

XDC 측정은 분쇄 방법에 의해서 제조된 본 발명의 조성물이 낮은 중간의 입자 크기(D50)를 갖지만, 입자크기 분포가 S5-300B보다 다소 넓다. TEM 사진(도 3)은 분쇄된 시료가 약 5 nm 크기의 결정을 포함하지만, 응집 정도가 S5-300B에 비해서 매우 감소하고(도 2), 분쇄된 시료에서 많은 작은 입자가 존재한다(도 3). E23(도3)에서 응집 또는 집합 수준은 자유로운(비-응집된) 결정으로 이루어진 상당량의 시료를 이용하여, 약 0 부터 표준 시료와 유사한 결정 응집/집합을 갖는 소량의 표준 응집까지의 범위이다.

[0056]

상기 결과는 본 발명의 미디어-밀링 분산제 졸이 화학 해교 경로를 통해서 제조된 종래의 티타니아 졸 제품(예를 들면, S5-300B[®])보다 상당히 작은 입자를 포함한다. 상기 기재된 신규한 약염기/강염기 분산제 혼합물과 조합하면(예를 들면, 실시예 10-22), 놀랍게도 본원에 기재된 분쇄 방법에 의해서 많은 티타니아 함량, 낮은 점도, 낮은 표면 장력 및 낮은 인화성을 갖는 티타니아 졸을 형성한다.

[0057]

실시예 25, 26, 28: 졸 제조중에 티타니아의 표면 개질

[0058] 티타니아의 촉매 적용에서, 입자크기를 최소화하고, 티타니아 담체의 표면적을 최대화하며, 주로 아나타제 결정형의 티타니아를 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 촉매 활성을 향상시키기 위해서 다양한 개질제 및 안정화제를 첨가하는 것이 바람직하다. 일례로서, SCR 적용용 시판 티타니아계 촉매는 첨가된, 바나디아(촉매적으로 활발한 산화물) 또한 텅스타 및 선택적으로 실리카를 포함한다. 텅스타는 바나디아의 활성을 완화시키는 개질제/촉진제이다(예를 들면, 바나디아가 SO₂를 산화시키는 경향을 억제한다). 실리카는 선택적으로 표면에 존재해서 촉매의 열 안정성을 개선시킨다.

[0059] 본 발명의 알칼리성의, 낮은 점성의 실리카 표면 처리된 졸은 표4에서 도시된 테트라메틸암모늄 실리케이트 및/또는 텅스타를 포함한, 가용성 형태의 실리카의 존재하에서 미디어-밀링에 의해서 제조되었다.

[0060] 실시예 26에 대해서, 90% TiO₂, 4% SiO₂ 및 6% WO₃의 조성을 갖는 졸(E26)은 다음의 방법으로 제조했다. 슬러리 조성물은 49g의 모노에탄올아민(85% MEAOH) 및 233g의 테트라메틸암모늄 실리케이트(9% SiO₂), 36g의 암모늄 파라팅스테이트(APT, 88% WO₃) 및 864g 물을 혼합해서 제조했다. 이 용액에 569g의 아나타제 티타니아(연소시 17% 손실, <0.8 wt% SO₃)을 잘 혼합하면서 첨가했다. 이 혼합물은 30wt% 총 무기산화물을 함유했다. 이는 0.2 내지 0.3 mm YTZ 미디어를 갖는 Netzsch Labstar 0.5-L 밀링장치를 사용해서 분쇄했다. 이 슬러리는 0.56L/min의 유속에서 밀링 챔버를 통해서 30분의 전체 경과 시간동안 재순환시켰다. 실시예 25 및 28(E25 및 E28, 각각)에서 졸은 유사한 형태로 제조하지만, 최종의 조성이 달랐다. 표 4의 자료에서 알 수 있듯이, 상기 조성물을 이용하고 미디어 밀링 방법을 통해서 제조한 졸은 작은 입자 크기, 낮은 점도, 및 낮은 표면 장력을 갖는다. 이러한 졸은 본원에서 고려된 방법, 예를 들면 SCR과 같은 촉매 적용에서 유용하다.

[0061] 실시예 29

[0062] 실시예 29는 졸의 제조중에 실리카 및 텅스타 개질제를 첨가함으로써 달성된 촉매 활성을 증명하는 것에 관한 것이다. 실시예 26(90% TiO₂, 4% SiO₂ 및 6% WO₃)과 동일한 조성을 갖는 대조 TiO₂-SiO₂-WO₃를 제조하고, WO₃ 및 SiO₂(Ludox 콜로이드 실리카의 형태)는 TiO₂ 졸을 제조한 후에 첨가했다. 따라서, 실시예 10의 졸 100g에 2.27g의 APT(88% WO₃) 및 4.4g Ludox AS-30(30% SiO₂)를 교반하면서 첨가했다. 이 물질은 E29라고 한다.

[0063] 졸 E1, E26 및 E29는 바나디아계 촉매용 촉매 담체로서 다음의 방법에 의해서 평가했다. 각각의 경우에, 0.31g의 바나디아를 적당량의 졸(예를 들면 50g의 30wt% 졸)에 첨가하여 2wt% V₂O₅의 일정한 로딩을 제공하고, 상기 혼합물을 로토-증발장치를 사용해서 75°C에서 진공하에서 건조했다. 이동 디젤 배기 엔진 적용용 SCR 촉매에 대해서 실제 사용에서 가속화된 에이징을 시뮬레이션하기 위해서, 바나디아-로딩 물질을 수열 환경(10% H₂O에서 750°C 16시간동안)에서 높은 온도에서 에이징시켰다. 에이징된 촉매는 각각의 바나디아-로딩 촉매 시료 0.1g을 사용해서 NO를 N₂(DeNO_x)로 변환하는 능력에 대해서 평가했다. 촉매를 펠렛으로 만들고 -20/+40 메시로 체질하고, 반응기에 로딩하여 NH₃의 존재에서 NO의 변환을 결정했다. 5% O₂, 500ppm NH₃, 500 ppm NO 및 5% H₂O을 함유한 흐름을 650 L/g cat-hr의 공간 속도로 촉매를 통과시키고, NO 변환 결과는 3개의 다른 반응 온도에 대해서 기재하고, 다음의 표 6에 제공한다.

표 6

다양한 촉매에 대한 DeNO_x 시험 결과

실시예	NO Conversion		
	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

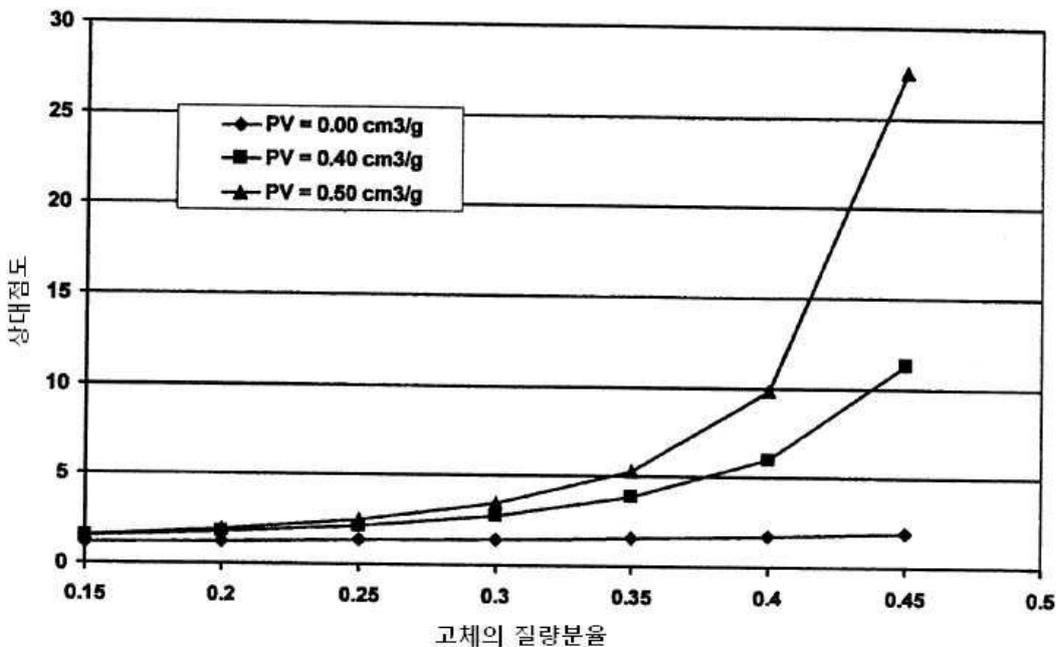
[0064]

- [0065] 상기 결과는 E26 촉매 물질이 WO_3 또는 SiO_2 산화물의 포스트-첨가에 의해서 제조된 유사한 조성물, E29, 또는 E1의 졸로부터 유도된 조성물보다 훨씬 활성적인 물질이다.
- [0066] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 하나를 초과한 분산제는 적당한 비율로 혼합해서 본 발명의 신규한, 낮은 인화성 알카리성 졸을 형성했다. 따라서, 일 실시형태에서, 소량의, 고가이며 악취가 나는 TMAOH는 다량의 알칸올아민, 예를 들면 디에탄올아민과 혼합해서 사용하여 안정한, 높은 pH의 졸을 형성할 수 있다.
- [0067] 예기치 못하게, 본원에 기재된 일부 분산제의 특정한 혼합물은 이를 사용해서 본 발명의 높은 고체 티타니아 졸을 제조한 경우에도 매우 낮은 점도 및 표면장력을 갖는다는 것을 발견했다.
- [0068] 일 실시형태에서, 혼합물에서 사용되는 분산제의 선택은 아민의 염기성을 형성할 수 있는 아민 pKa 및 졸 pH에 의해서 안내될 수 있다. 예를 들면, 비교적 약염기(pKa<10.5)인 아민을 제 1 분산제 성분으로서 사용할 수 있고, 비교적 강염기(pKa>10.5)인 아민을 제 2 분산제 성분으로서 사용할 수 있다.
- [0069] 본 발명 및 그 이점은 상세하게 기재하지만, 다양한 변경, 치환 및 대체는 수반된 청구 범위에 의해서 한정된 바와 같이 본 발명의 정신 및 범위로부터 벗어나는 일없이 실시될 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 본 출원의 범위는 명세서에 기재된 방법, 물질의 조성물, 수단, 방법 및 단계의 특정한 실시형태로 한정되는 것을 의미하지 않는다. 당업자에게 본 발명의 기재로부터 명백한 바와 같이, 본원에 기재된 상응한 실시형태와 실질적으로 동일한 기능을 실시하거나 실질적으로 동일한 결과를 달성한, 기존에 존재한 또는 나중에 개발될 방법, 물질의 조성, 수단, 방법 또는 단계는 본 발명에 따라서 사용될 수 있다.
- [0070] 따라서, 수반된 청구범위는 그 범위 내에서 이러한 방법, 물질의 조성, 수단, 방법 또는 단계를 포함한 것으로서 의도된다.
- [0071] 본원에 인용된 각각의 참조 문헌, 특허 또는 공보는 전체에 참조로 포함된다.

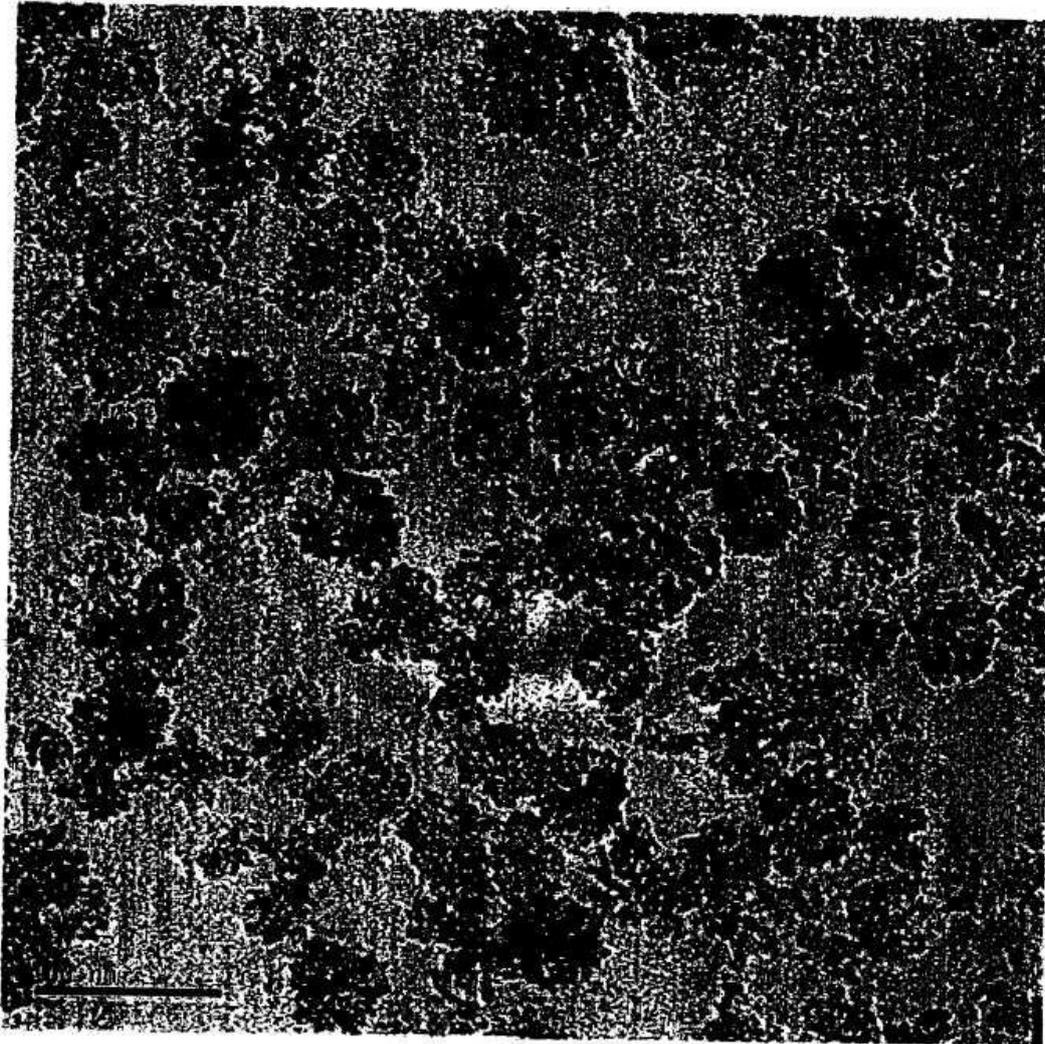
도면

도면1

상대점도와 고체 질량분율 사이의 관계
 $[\eta] = 3.13$ and $\phi_{max} = 0.632$



도면2



도면3

