



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112012011278-3 B1**



**(22) Data do Depósito: 07/10/2010**

**(45) Data de Concessão: 11/02/2020**

**(54) Título:** SOL AQUOSO DE TITÂNIA E MÉTODO PARA PRODUZIR UM SOL AQUOSO DE TITÂNIA ULTRAFINO

**(51) Int.Cl.:** C01G 23/047; C01G 23/00; B01J 21/06.

**(30) Prioridade Unionista:** 13/11/2009 US 12/618,484.

**(73) Titular(es):** TRONOX LLC.

**(72) Inventor(es):** DAVID MONROE CHAPMAN.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2010051810 de 07/10/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2011/059606 de 19/05/2011

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 11/05/2012

**(57) Resumo:** SOLUÇÕES ESTÁVEIS SUBMICRÔNICAS DE TITÂNIO. A presente invenção é dirigida as composições e aos processos para a produção de soluções submicrônicas de titânio, estáveis, alcalinas, elevadas em sólidos, de baixa viscosidade, de baixa tensão de superfície, de baixa inflamabilidade, que têm o mínimo de odor ofensivo e os métodos de seu uso. As composições da presente invenção incluem, por exemplo, as misturas de bases orgânicas fortes e fracas empregadas como dispersantes para estabilizar as soluções de titânio. As misturas estabilizantes foram constatadas resultar em suspensões de baixa viscosidade, de teor de sólidos de titânio relativamente elevado, de baixa tensão de superfície que são baixas na inflamabilidade. As soluções produzidas de acordo com a presente invenção podem ser empregadas, por exemplo, nas aplicações catalíticas, tais como, suportes catalíticos para o controle de emissão de diesel, ou nas aplicações fotocatalisadoras do poluente em que é desejável ter o titânio na forma de solução.

## “SOL AQUOSO DE TITÂNIA E MÉTODO PARA PRODUZIR UM SOL AQUOSO DE TITÂNIA ULTRAFINO”

### Antecedentes

[001]Esta invenção se refere as composições do sol alcalino de titânia anatase de elevada área de superfícies úteis como suportes catalíticos e aglutinantes, e os métodos de sua produção. A titânia anatase ( $\text{TiO}_2$ ), de elevada área de superfície, ou ultrafino, é geralmente empregada como um material de suporte catalítico para reagir com os poluentes atmosféricos, tais como, os óxidos de nitrogênio, particularmente do escapamento do motor a diesel, através da redução com amônia ou ureia, em um processo denominado redução catalítica seletiva (SCR). Neste processo catalítico, a titânia é tipicamente empregada como o material de suporte para o óxido ou metal catalítico ativo, que é tipicamente vanádio ou outros materiais ativos, tais como, ferro, cério, cobre, e/ ou óxidos de manganês. A titânia anatase é também ativa por si só na destruição da luz catalisada (fotocatálise, PC) de tais poluentes atmosféricos, tais como, os óxidos de nitrogênio, enxofre, ozônio, odores tóxicos e desagradáveis, tais como, VOCs, e materiais particulados, tais como, poeira e sujeira. A titânia pode ser empregada sozinho, ou pode ser misturado com outros materiais, e disposto como um revestimento sobre uma superfície. O revestimento de titânia, quando iluminado pela luz UV, absorve a luz UV, desse modo, conduzindo o processo fotocatalítico que degrada, reduz, ou oxida os poluentes. A titânia pode ser fornecida como uma dispersão coloidal aquosa (um sol), estável, que é uma mistura em que as partículas de titânia são pequenas o bastante para resistir à sedimentação ao longo do tempo. Os exemplos de soluções de titânia anatase ultrafino incluem S5-300A<sup>®</sup> e S5-300B<sup>®</sup>, que são peptizados com ácido e base, respectivamente, e estão disponíveis pela Millennium Chemical Co. Sol S5-300B<sup>®</sup>, por exemplo, compreende titânia em uma % em peso de  $17,5 \pm 2,5$ , em um pH de  $11,5 \pm 1$ , e tem uma área de superfície de  $> 250 \text{ m}^2/\text{g}$  do produto seco como avaliado por BET. Além de

servir como um material catalisador, pequenas partículas de titânia anatase fornecidas no sol estável podem ser empregadas como um material aglutinante a fim de melhorar a aderência de outras partículas de titânia sobre um monólito suporte. Além disso, a capacidade de fornecer materiais catalíticos de titânia e materiais de suporte na forma de pequenas partículas é particularmente vantajosa para a adição da atividade da SCR para um filtro de particulados de diesel (DPF) por meio do revestimento dos poros nas paredes de um filtro de particulados da parede de fluxo. Um tal filtro de particulados combinados/ catalisador de SCR é denominado SCR-F, e esta abordagem oferece vantagens significantes sobre os catalisadores separados de SCR/ DPF.

[002]Ao mesmo tempo em que o sol de titânia S5-300B<sup>®</sup> tem mostrado grande utilidade com uma fonte de titânia para uso na produção dos materiais catalíticos, tem diversas deficiências. S5-300B<sup>®</sup> tem, com observado acima, um teor de titânia de cerca de 17,5 % em peso. É desejável aumentar o teor dos sólidos do sol por diversas razões. Primeiro, um sol fornecido nos sólidos superiores deve ter custos mais baixos de frete e de imposto. Segundo, quando empregada em um processo de produção, tal como, lavagem do revestimento de um monólito, um sol de sólidos superiores deve permitir mais dos sólidos de titânia ser depositada em uma etapa de lavagem do revestimento, que pode conduzir ou a funcionalidade melhorada, menores custos de processamento, ou ambas.

[003]Além disso, S5-300B<sup>®</sup> é estabilizada em um pH de cerca de 11,5 pela dietilamina (DEA) do dispersante orgânico, que é tanto fortemente alcalina quanto miscível em água, e como tal é um bom agente alcalino de peptização. De qualquer modo, Este sol S5-300B<sup>®</sup> convencionalmente disponível tem uma inflamabilidade relativamente elevada (ponto de fulgor 35 °C) devido à elevada pressão de vapor e baixo ponto de ebulição de dietilamina que constitui cerca de 2,6 % em peso do sol.

[004]Ao mesmo tempo em que S5-300B<sup>®</sup> tem as propriedades indesejáveis

de ser fornecida em teor de sólidos relativamente baixo com um dispersante de alta pressão de vapor, têm as propriedades desejáveis de baixa viscosidade e de baixa tensão de superfície. Estas propriedades desejáveis são úteis pelo fato de que facilitam a penetração do sol nos canais e/ ou poros de um monólito suporte, a fim de que o processo de revestimento por lavagem seja melhorado.

[005]É, desse modo, desejável desenvolver um sol melhorado, que é fornecido nos sólidos superiores, com uma mais baixa pressão de vapor, que pode ser feita sob condições relativamente suaves, ao mesmo tempo em que ainda mantendo as propriedades favoráveis de baixa viscosidade e de baixa tensão de superfície.

[006]A rota de peptização para a preparação das soluções estáveis de titânia é descrita em U. S. 5.049.309, e mais recentemente em US 2009/0062111 A1. Nesta abordagem, um precursor precipitado de titânia hidratado do processo de processo do sulfato pode ser empregado. A estrutura física deste precursor precipitado de titânia hidratado é descrita em duas referências: Sathyamoorthy, S., e outros, em *Crystal Growth and Design*, (2001) Vol. 1, Nº. 2, 123-129, e Jalava, J.-P., em *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2000), Vol. 39, Nº. 2, 349-361. para resumir brevemente, um tal um tal material precipitado é compreendido de pequenos cristallitos primários anatase, tipicamente na ordem de apenas alguns nm no tamanho. Estes cristallitos são ainda ligados em conjunto para formar o que são frequentemente referidos como agregados primários que tipicamente variam no diâmetro de 50 a 100 nm. Estes agregados primários são igualmente mais ligados em conjunto para formar os aglomerados que são de aproximadamente um ou mais microns (1  $\mu\text{m}$  – 2  $\mu\text{m}$ ) em diâmetro. A partícula final aglomerada, portanto, tem uma rede interna porosa. É acreditado que no processo de peptização, severas condições de tempo, temperatura e pH são empregadas para criar as forças químicas que interrompem as forças que unem os agregados primários em conjunto para formar o aglomerado de micro-tamanho. Quando estas últimas forças são superadas, os aglomerados são

decompostos nos agregados primários de aproximadamente 50-100 nm de tamanho. Sob condições mais severas de peptização, os agregados primários podem então ser divididos nos cristalitos primários. Um objeto da presente invenção é proporcionar um meio alternativo de quebrar os aglomerados em partículas menores que podem ser feitas em condições menos severas de pH, tempo e temperatura, ao mesmo tempo que permitindo as soluções com maior teor dos sólidos serem obtidas.

[007]Para o uso das soluções de titânia como materiais catalisadores ativos, suportes catalíticos ou aglutinantes catalisadores, é desvantajoso empregar os hidróxidos dos elementos do Grupo IA ou IIA como dispersantes ou agentes de peptização porque tal álcali (tal como, NaOH e KOH) são fortes catalisadores venenosos para as reações de SCR, por exemplo. Portanto, os dispersantes alcalinos da presente invenção são restritos as bases orgânicas (e, portanto, podem ser queimados durante o processo de produção do artigo catalítico final para as aplicações, tal como, SCR). Os Exemplos de bases orgânicas fracas, tais como,  $\text{NH}_3$  e as alcanolaminas, que têm menor inflamabilidade e custo do que DEA, não são fortemente alcalinos, como, DEA, e conseqüentemente não efetivamente para peptizar a titânia para preparar um sol estável. Um exemplo de uma base mais forte que tem mais baixa inflamabilidade do que DEA é o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). Este reagente, em virtude do fato de que é um sal na solução aquosa, de qualquer modo, produz as soluções que têm tensão de superfície relativamente elevada. Além disso, TMAOH e seus produtos de decomposição (aminas) têm odores ofensivos e muito fortes. Finalmente, TMAOH é um reagente relativamente caro em comparação a outras bases orgânicas, tais como, as alcanolaminas.

[008]Um sol de titânia que otimiza as características ideais do teor elevado em sólidos e estabilidade e minimiza as características de inflamabilidade, viscosidade e tensão de superfície seria altamente desejável.

### Sumário da Invenção

[009]A presente invenção é dirigida as composições e aos processos para a produção de soluções submicrônicas de titânia, estáveis, alcalinas, elevadas em sólidos, de baixa viscosidade, de baixa tensão de superfície, de baixa inflamabilidade que têm o mínimo de odor ofensivo e os métodos de seu uso. As composições da presente invenção incluem, por exemplo, as misturas de bases orgânicas fortes e fracas empregadas como dispersantes para estabilizar as soluções de titânia. As misturas estabilizantes foram constatadas resultar em suspensões de baixa viscosidade, de teor de sólidos de titânia relativamente elevado, de baixa tensão de superfície que são baixas na inflamabilidade.

### Breve Descrição dos Desenhos

[0010]A Figura 1 é um gráfico comparando as viscosidades das suspensões hipotéticas da partícula de anatase como uma função da fração de massa da partícula, para as partículas de vários volumes de poro.

[0011]A Figura 2 é uma TEM do sol S5-300B<sup>(R)</sup>.

[0012]A Figura 3 mostra uma imagem da TEM das partículas de um sol de titânia (Exemplo 23) da presente invenção após a moagem do meio como considerado aqui.

### Descrição Detalhada da Invenção

[0013]A presente invenção é dirigida as composições e aos processos para a produção de soluções submicrônicas de titânia, estáveis, alcalinas, elevadas em sólidos, de baixa viscosidade, de baixa tensão de superfície, de baixa inflamabilidade que têm o mínimo de odor ofensivo e os métodos de seu uso. As composições da presente invenção incluem, por exemplo, as misturas de bases orgânicas fortes e fracas empregadas como dispersantes para estabilizar as soluções de titânia. As misturas estabilizantes foram constatadas resultar em suspensões de baixa viscosidade, de teor de sólidos de titânia relativamente elevado, de baixa tensão de super-

fície que são baixas na inflamabilidade. O processo envolve a moagem do meio dos materiais precursores de titânia empregando meio de moagem de elevada densidade, pequeno, para eficazmente produzir as partículas ultrafinas de titânia sob condições relativamente suaves de tempo, temperatura e pH. O processo é também muito flexível pelo fato de que os aditivos inorgânicos adicionais podem ser incluídos que servem para também modificar e aumentar a superfície da titânia para a funcionalidade melhorada. Por exemplo, quando a titânia é moída na presença de uma forma de sílica, tal como, um silicato de tetra(alquil)amônio (por exemplo, silicato de tetrametilamônio), as superfícies das partículas de titânia são estabilizadas com a sinterização, que serve para manter eficazmente a fase de anatase da titânia e evita o crescimento do cristal sob severas condições térmicas e hidrotérmicas, até mesmo na presença de vanádio adicionado à titânia para uso do produto como um catalisador. Esta última melhoria é particularmente relevante para as aplicações das soluções de titânia nas aplicações SCR-F em que as temperaturas podem tornar-se muito elevadas como um resultado da combustão da fuligem durante a regeneração do filtro.

[0014]As composições da presente invenção são mais elevadas em sólidos de titânia (por exemplo, 30 % em peso versus os  $17,5 \pm 2$  % em peso de S5-300B®), são mais baixas na inflamabilidade do que S5-300B® convencionalmente disponível, e são fornecidas em baixa viscosidade e baixa tensão de superfície. Um benefício adicional é aquele das misturas que têm odor relativamente inofensivo. Em combinação com as composições, o processo de moagem do meio é uma forma muito eficiente de geração de muitas soluções de titânia de pequenos tamanhos de partícula. A área de superfície da titânia recuperada a partir das soluções termalmente ou hidrotermalmente amadurecidas pode ser melhorada, como observado acima, através do tratamento com uma forma solúvel de sílica, e a estabilidade da fase de anatase pode ser melhorada também, o que é desejável para as aplicações do catalisa-

dor. A funcionalidade catalítica das soluções de titânia pode ser ainda melhorada pela incorporação dos aditivos inorgânicos adicionais, tal como, trióxido de tungstênio durante o processo de moagem a úmido.

[0015]Nestes métodos, a invenção fornece para as composições alternativas dispersantes que permitem que estes sólidos elevados na % em peso, de baixa viscosidade, de baixa tensão de superfície, soluções de pequeno tamanho de partícula serem facilmente preparadas. As misturas estabilizantes preferidas compreendem uma base orgânica fraca (por exemplo, uma alcanolamina) e uma base orgânica forte (por exemplo, um hidróxido de alquilamônio quaternário). Além disso, as soluções de sílica estabilizadas mantêm maior área de superfície e demonstram melhor estabilidade de fase do que as soluções sem a estabilização da sílica ou com formas alternativas de estabilização de sílica. Além disso, as soluções com tungstênio e sílica adicionada são bons suportes catalíticos para os catalisadores SCR com base em vanádio.

[0016]Os sólidos produzidos de acordo com a presente invenção podem ser empregadas, por exemplo, nas aplicações catalíticas tal como suportes catalíticos para o controle de emissão de diesel, ou nas aplicações fotocatalisadoras do poluente em que é desejável ter a titânia na forma de sol.

[0017]Antes de descrever as várias modalidades da invenção em detalhes, é digno de atenção que é acreditado que alguém versado na técnica pode, empregando a descrição aqui, praticar a presente invenção para a sua máxima extensão. As modalidades que seguem e os exemplos descrevem como fazer as várias composições e os processos desta invenção e são para serem entendidos como meramente ilustrativos, e não limitativos da descrição em qualquer forma que seja. Aquele versado na técnica deve prontamente reconhecer as variações apropriadas dos procedimentos.

[0018]Um objeto específico da presente invenção é produzir uma suspensão

alcalino (sol), elevada em sólidos (elevada na % em peso de titânia), estável, de baixa inflamabilidade, de baixa viscosidade, de baixa tensão de superfície de titânia de elevada área de superfície, de tamanho de partícula muito pequeno, na forma de cristal anatase. O termo “estável” se refere à ausência de sedimentação ao longo do tempo assim como para a manutenção da baixa viscosidade ao longo do tempo. Isto é, os sóis instáveis tendem a formar as quantidades inaceitáveis do sedimento sob ao longo dos meses, ou os sóis podem aumentar substancialmente na viscosidade, finalmente formando um “gel”. A sedimentação é evitada por partículas produtoras de pequeno tamanho.

[0019]Os usos destes sóis incluem, mas não limitadas a, os usos como fotocatalíticos, e aplicações catalisadores de controle de emissão de diesel, por exemplo. Os sóis são produzidos empregando um processo envolvendo a moagem do meio que podem ser realizadas na forma simples na escala industrial. Uma etapa adicional de modificação da superfície (quando presente) envolve o tratamento do sol de titânia com outro material inorgânico, tal como, tungstênio e/ou sílica na forma ativa. Uma outra modalidade envolve a modificação da superfície da titânia com uma fonte de tungstênio, céria, manganês, cobre, vanádio ou outro catalisador ativo, promotor do catalisador ou estabilizante do catalisador. O produto (s) desta invenção tem propriedades únicas como descrito aqui.

#### Materiais de Partida da Titânia:

[0020]Na presente invenção, um  $\text{TiO}_2$  hidratado, precipitado, do processo do sulfato é tipicamente empregado como um material de partida da fonte para o anatase de elevada área de superfície. Como um exemplo, um material de titânia com a estrutura de cristal de anatase foi obtido a partir da planta MIC em Thann, França, que continha um teor volátil (perda de peso na ignição) de cerca de 16 % em peso, continha um teor residual de sulfato (relatado como  $\text{SO}_3$ ) de menos do que cerca de 0,8 % em peso, tinha elevada área de superfície (maior do que cerca de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ),

um elevado volume de poro (maior do que cerca de 0,25 cm<sup>3</sup>/ g), e um tamanho de partícula (D50-avaliado por meio da difusão de luz) de cerca de 1,5 microns. De qualquer modo, outras fontes de titânia particulado poderiam ser empregadas, em particular aqueles tendo área de superfície ainda maior (até 400 m<sup>2</sup>/ g) e volume de poro (até 0,4 cm<sup>3</sup>/ g). O material acima foi neutralizado com amônia aquosa e lavado com água para fornecer um produto de sulfato relativamente baixo. Um titânia particulado pode ser capturado a partir das etapas do processo a montante que, por exemplo, têm teor mais elevado volátil e maior teor de sulfato. Em tal caso, o processo de produção do sol teria de incluir as etapas adicionais para reduzir o nível de sulfato, como os níveis mais elevados de são conhecidos para desestabilizar os sóis coloidais. De preferência sulfato de titânia muito baixo é empregado.

[0021]A definição de elevados em sólidos: Uma característica única da presente invenção é a capacidade de facilmente preparar os sóis de titânia elevadas em sólidos (mais especificamente, de fração elevada de volume), de baixa viscosidade, particularmente empregando as fontes de titânia que têm elevada porosidade. Por exemplo, como descrito em "Principles of Colloid and Surface Chemistry", por Hiemenz e Rajagopalan, p. 168, o modelo Dougherty-Krieger descreve a viscosidade relativa de uma suspensão ideal das partículas esféricas nos termos do volume fracional ocupado que as partículas apresentam ( $\Phi$ ) dois termos constantes, o volume limitante ocupado ( $\Phi_{\max}$ ) e a viscosidade intrínseca  $[\eta]$ .

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

[0022]Na expressão acima,  $\eta$  é a viscosidade da suspensão das partículas, e  $\eta_0$  é a viscosidade do solvente puro.

[0023]Para as partículas porosas, existe, por sua vez, uma relação entre  $\Phi$  e a fração de massa dos sólidos ( $x$ ) que depende da densidade da partícula esquelética, ( $\rho_s$ , empregado como 3,8 g/ cc para anatase), da densidade do fluído ( $\rho_f$ ) e do volume de poro da partícula, PV, por exemplo, como avaliado pela porosimetria do

nitrogênio,

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

mostradas na Figura 1 são as curvas calculadas para as partículas representativas de anatase com os volumes de poro (PV) de 0,00 cm<sup>3</sup>/ g, 0,40 cm<sup>3</sup>/ g e 0,50 cm<sup>3</sup>/ g, respectivamente, e com os vários típicos atribuídos para  $\Phi_{\max} = 0,632$  e  $[\eta] = 3,13$ .

[0024] Pode ser visto na Figura 1 que como os sólidos da suspensão aumentam acima de uma fração de massa de 0,40, a viscosidade aumenta abruptamente para as partículas com o volume de poro, ao mesmo tempo em que a viscosidade permanece muito baixa para as partículas não porosas. Além disso, quanto maior o volume de poro da partícula, maior a viscosidade na fração constante da massa. A conclusão importante desta discussão é que muitas técnicas anteriores das suspensões elevadas em sólidos de titânia, por exemplo, compreendendo titânia de fase de rutilo para as aplicações do pigmento, são das partículas de titânia com pouco ou nenhum volume de poro. Assim, é muito mais difícil de formular as partículas de titânia anatase altamente poroso da presente invenção nos sólidos elevados em sólidos ao mesmo tempo em que mantendo baixa viscosidade por causa do fluido arrastado nos poros da partícula.

#### Dispersantes:

[0025] Como notado acima, um objetivo da presente invenção é proporcionar um sol aquoso alcalino estável que tem de sólidos mais elevados, e inferior de inflamabilidade do que o produto convencional S5-300B®, mas que mantém ou tem melhores propriedades do que aquele produto. O material de fonte de titânia é formado dentro de uma pasta fluída por adição de água, com um agente dispersante presente alcalino. Preferivelmente, o agente dispersante é um composto orgânico que não deixe um resíduo, depois de queima durante a calcinação subsequente, para aplicações (como SCR) onde os Na ou K residuais são venenos do catalisador fortes. Es-

tes resíduos podem também atuar para suprimir a atividade fotocatalítica de titânia, quando utilizado em aplicações de computador. É também preferível que o dispersante ser miscível com a água, de modo a evitar a separação do sol final em uma fase aquosa e uma fase orgânica. Uma lista de alguns dispersantes possíveis que podem ser utilizados na presente invenção é dada na Tabela 1, em que pode ser visto que existe uma variedade de compostos orgânicos que são alcalinos, têm pressões de vapor inferiores (maior de ebulição e pontos de inflamação) do que DEA, e que são miscíveis com água. Por exemplo, uma classe geral de materiais que é particularmente adequado é as alcanolaminas, (incluindo, mas não se limitam a, monoetanolamina, dietanolamina, monoisopropanolamina, e aminometilpropanol). Outros exemplos de alcanolaminas que podem ser utilizadas na presente invenção incluem, mas não estão limitados a, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina e triisopropanolamina. Alcanolaminas substituídas, tais como alcanolaminas alquil substituídas podem ser utilizadas em alternativa, exemplos dos quais incluem, mas não estão limitados a, N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, N-metiletanolamina e N, N-dietiletanolamina. Estes são reagentes prontamente disponíveis que são usados, por exemplo, em aplicações de lavagem de gases de escape, e de utilidade também ter encontrado como dispersantes para titânia. Outro material observado na Tabela 1 é o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). TMAOH, no entanto, não é tão desejável utilizar em quantidades apreciáveis, como o dispersante único porque é relativamente caro, e é muito malcheiroso, e pode dar misturas de tensão superficial relativamente elevadas com água. Outros hidróxidos alquila-mônio quaternário que têm propriedades semelhantes incluem, mas não estão limitados a, hidróxido de tetraetilamônio, hidróxido de tetrapropilamônio, etc.

[0026] Dada na Tabela 1 (para a maioria dos exemplos dispersante) é uma medida da força da base, o pKa (o logaritmo negativo da constante de dissociação de ácido). Quanto maior for o pKa, mais forte é a base. Assim, por exemplo, dietila-

mina é uma base mais forte do que monoetanolamina, que é uma base mais forte do que dietanolamina ( $pK_a$  10,8 > 9,5 > 8,9). Enquanto as aminas acima são bases relativamente fortes, a base mais forte na Tabela 1 é TMAOH, uma vez que esta se dissocia reagentes quase completamente em água (que é um eletrólito 1:1), de modo que a concentração de hidróxido é essencialmente igual à concentração TMAOH inicial.

Tabela 1. Exemplos de dispersantes para a suspensão de titânia em sol aquoso.

Reagente	Abreviação	Mol em peso	Densidade	Solubilidade em água	Ponto de Ebulição, C	Ponto de fulgor, C	Acidez, $pK_a$
Hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	18,0	0,90	miscível	36		9,3
Dietilamina	DEA	73,1	0,71	miscível	55	-28	10,8
Hidróxido de Tetrametilamina	TMAOH	91,1	1,00			100	
Monoetanolamina	MEAHOH	61,1	1,01	completa	170	85	9,5
Monometiletanolamina	MMEAHOH	75,1	0,90	>10	158	71	
Dietanolamina	DEAHOH	105,1	1,09	miscível	217	169	8,9
Trietanolamina	TEAHOH	149,2	1,13	miscível	360	179	7,8
Metildietanolamina	MDEAHOH	119,1	1,04	completa	242	140	
Dimetiletanolamina	DMEAHOH	89,1			135	41	10,3
Aminometilpropan	AMP	89,1	0,94			77	9,8

ol							
Monoisopropanolamina	MIPA	75,1	0,96	completa	159	73	9,7
Diisopropanolamina	DIPA	133,2	0,99	completa	249	135	9,1
Triisopropanolamina	TIPA	191,3	0,99		306	160	8,1

Exemplos: caracterização e as propriedades das Várias Soluções

Exemplo 1: S5-300B

[0027] Uma amostra de dispersão comercialmente disponível antes arte titânica S5-300B foi obtido a partir da instalação de produção de MIC em Thann, França. Este sol (referida aqui como noutros locais E1) foi preparado através do método de peptização usando o orgânico forte base de dietilamina (DEA). O sol foi caracterizado por uma variedade de meios para determinar as propriedades físicas. Tensão superficial do TiO<sub>2</sub> suspensões foi medido com um K-100 Krüss Tensiômetro usando o método do anel Du Nouy, viscosidades foram medidas usando um viscosímetro Brookfield. Inflamabilidade foi medida usando o método Pensky-Martens. A amostra foi também analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A amostra foi preparada para análise MET diluindo as 1.000:1 de polpa foi fornecida com uma mistura 50:50 de isopropanol e água. A suspensão diluída foi brevemente à mão agitada e um carbono revestido Cu grade MET mergulhado diretamente na suspensão. As grelhas foram deixadas secar ao ar e em seguida visualizados no MET em ampliações variando de 50 a 400.000 X. A análise foi feita usando um JEOL 2000fx II TEM operado a 200KV. Durante o processo de imagem foi dada especial atenção para caracterizar o tamanho de fase e de distribuição. As imagens foram coletadas com uma câmera CCD Gatan MultiScan e estão em formato jpeg.

Exemplo 2: SB-X1

[0028] Uma amostra da dispersão prévia arte titânia SB-X1 foi obtido a partir da instalação de produção de MIC em Thann, França. Este sol foi preparado através do método de peptização utilizando o hidróxido de tetrametilamônio orgânico forte de base (TMAOH). O sol foi caracterizado como acima.

Tabela 2. Propriedades dos Sóis da técnica anterior

Sol	Exempl o	TiO <sub>2</sub> , % em pes o	Dispersan te	Dispersan te % em peso	pH	Viscosida de (cP)	Tensão Superfíci al (mN/m)	Ponto de Fulgo r, C
S5- 300 B	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

[0029] Pode ser visto na Tabela 2 que os sóis S5-300B e SB-X1 dos Exemplos 1 e 2, ambos as quais são feitos usando uma única base forte orgânica pelo método peptização, têm relativamente baixo teor de sólidos de titânia apenas 17,5% em peso. Estes sóis também têm viscosidades baixas. Eles são diferentes, no entanto, em ponto de inflamação e tensão superficial. O ponto de inflamação de baixo para S5-300B é indesejável, como é a tensão superficial elevada de SB-X1. A Figura 2 revela que as partículas de titânia no sol S5-300B consistem de agregados de primários que são cerca de 50-60 nm de tamanho, e estes agregados consistem dos cristalitos anatase primários que são cerca de alguns nanômetros de tamanho.

[0030] Análise TEM do sol SB-X1 mostrou que as partículas de titânia também neste caso consistem de agregados de primários que são cerca de 50-60 nm de tamanho, e estes agregados consistem dos cristalitos anatase primários que são

cerca de alguns nanômetros em tamanho.

### Exemplos 3-9

[0031] Nos exemplos seguintes, vários sóis foram preparados utilizando uma variedade de agentes dispersantes, sozinho ou em combinação uns com os outros. Para estas experiências, dispersões aquosas foram feitas com 30% de TiO<sub>2</sub>, conteúdo e com uma proporção constante de massa dispersante total relativo ao TiO<sub>2</sub> de 20% em peso de modo que o conteúdo total de sólidos (titânia dispersante +) é de cerca de 37,5% em peso, em que o quantidade total de agente dispersante é de cerca de 7,5% em peso. A titânia de partida foi obtida a partir da instalação de produção de MIC em Thann, França, e este material foi na forma de cristais anatase, exibiu uma perda de peso de 17% por ignição a 1000 ° C, e continha <0,8% em peso de SO<sub>3</sub>. O tamanho de partícula médio (D50) foi de 1,2 micra. 100 g ou cada lama foi preparado, e 75 g de meios de moagem (0,3 mm YTZ media) foram adicionados. A redução de tamanho de partícula das partículas de titânia foi então realizada por meios de moagem usando um Brinkman Retzsch moinho planetário durante 1 hora. Os produtos foram então caracterizados por medição do pH, viscosidade de Brookfield, e tamanho de partícula (por meio de Malvern Mastersizer de dispersão de luz 2000 estático em água). Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades dos vários sóis preparados através de moagem planetária.

Exemplo	Descrição do Produto e/ou Dispersante	Sólidos de TiO <sub>2</sub> (%)	% Disp. Total (p/p TiO <sub>2</sub> )	pH	Observações	Microns		Visc. (cP)
						D50*	D90*	
1	S5-300B (DEA)	17,5	15	11,8	Fluído	0,09	0,12	2,5
2	SB-X1	17,5	7	12,1	Fluído	0,11	1,20	2,4

	(TMAOH)							
3	Hidróxido de Tetrametilamônio (TMAOH)	30	20	13,7	Fluído	0,10	0,18	4,6
4	Monoetanolamina (MEOH)	30	20	10,7	Fluído espesso	0,11	0,21	3,299
5	Dietanolamina (DEAOH)	30	20	9,9	Fluído espesso	0,12	0,23	190
6	Metildietanolamina (MDEAOH)	30	20	9,7	Fluído espesso	0,11	0,24	4,199
7	NH <sub>4</sub> OH	30	20		Gelatinosa	0,72	1,29	
8	DEAOH + MEOH (15-5)	30	20	10,2	Fluído espesso	0,12	0,23	1,200
9	DEAOH + NH <sub>4</sub> OH (18-2)	30	20	10,2	Fluído espesso	0,11	0,23	1,824
10	DEAOH + TMAOH (15-5)	30	20	12,4	Fluído	0,12	0,27	4,7
11	DEAOH + TMAOH (18-2)	30	20	11,0	Fluído	0,12	0,27	3,5
12	DEAOH + AMP (15-5)	30	20	10,4	Fluído	0,11	0,26	6,8
13	MEOH + TMAOH (18-2)	30	20	11,3	Fluído	0,11	0,26	5,1
14	DMEAOH + TMAOH (18-2)	30	20	10,8	Fluído	0,11	0,24	6,9

15	DEAOH + TMAOH (19-1)	30	20	10,4	Fluído	0,11	0,25	6,1
16	MEAOH + AMP (15-5)	30	20	10,7	Gelatinosa	0,11	0,21	1,686
17	DEAOH + AMP (18-2)	30	20	10,1	Fluído	0,11	0,25	13,3
18	DEAOH + AMP + TMAOH (15-4- 1)	30	20	10,6	Espumoso, mas fluído	0,11	0,27	5,8
19	TEAOH + TMAOH (18-2)	30	20	10,2	Fluído	0,11	0,25	7,0
20	TEAOH + AMP (15-5)	30	20	9,9	Espuma	0,13	0,42	10,0
21	MEAOH + MIPA (15-5)	30	20	10,7	Fluído espesso	0,11	0,21	2,166
22	DEAOH + MIPA (15-5)	30	20	10,1	Levemente espumoso	0,11	0,25	80

[0032] Nos exemplos 3 a 7 cada sol contém apenas um único dispersante. Com a exceção do sol do Exemplo 3 (hidróxido de tetrametilamônio), pode-se observar que as viscosidades dos sóis coloidais preparados são muito elevadas, e num caso (E7 hidróxido de amônio,) o sol tem endurecido em um gel que resiste fluxo completamente. No Exemplo 3 (TMAOH), a viscosidade é relativamente baixa, mas o pH é excepcionalmente elevada, e tal como mencionado acima, a tensão superficial do sol SB-X1 preparado com TMAOH só é muito elevado. Além disso, TMAOH é um material muito caro e a matéria prima malcheirosa milita contra a sua utilização generalizada.

[0033]Os sóis dos Exemplos 8 e 9 foram preparados utilizando misturas de dois dispersantes (DEAOH / MEAOH no Exemplo 8, e DEAOH e NH<sub>4</sub>OH no Exemplo 9). Por estas misturas, a quantidade total de agente dispersante foi mantida constante e igual a 20 % em peso da titânia, a razão entre os dispersantes foi variada, como mostrado nos parênteses na Tabela 3. Assim, o sol Exemplo 8 foi formada por mistura de dietanolamina monoetanolamina nas proporções de 15 % em peso a 5 % em peso e uma base de TiO<sub>2</sub>. Pode ser visto na Tabela 3 que, mesmo para estes dispersantes mistos, as viscosidades das soluções coloidais preparadas são muito elevadas.

#### Exemplos 10-22

[0034]Como formas de realização preferidas da presente invenção, as misturas particulares de dispersantes foram usadas para fazer sóis de acordo com o método dado acima para os Exemplos 8 e 9. Embora a quantidade total de agente dispersante fosse mantida constante e igual a 20 % em peso da titânia, a razão entre os dispersantes foi variada, como mostrado nos parênteses na Tabela 3. Surpreendentemente, ele pode ser facilmente visto na Tabela 3 que as misturas de TMAOH com o MEAOH alcanolaminas, DEAOH, TEAOH e DMEAOH exibem viscosidades muito baixas (Exemplos 10, 11, 13-15, 19). Nestes exemplos, o TMAOH está presente em quantidades relativamente baixas de 1% em peso a 5 % em peso (com base em TiO<sub>2</sub>). O efeito dramático que esta pequena quantidade adicionada de TMAOH tem sobre a viscosidade quando misturadas com as alcanolaminas é facilmente visto por comparação dos sóis de estes exemplos para aqueles (os sóis dos Exemplos 4 e 5), onde os alcanolaminas estavam presentes como o dispersante apenas. Pode ser visto que as viscosidades dos sóis coloidais feitos a partir de misturas de dispersante de alcanolaminas com TMAOH são comparáveis à viscosidade de S5-300B ® (Exemplo 1), apesar de o teor de sólidos muito mais elevado (cerca de 30% de TiO<sub>2</sub>) dos sóis da presente invenção.

[0035]As misturas binárias e ternárias adicionais também foram preparadas pelo método descrito acima, e, em particular, o forte bases AMP e MIPA (pKa 9,8 e 9,7, respectivamente) foram substituídos para o TMAOH base muito forte para formar misturas com o MEAOH alcanolaminas, DEAOH E TEAOH. Quando AMP é misturado em quantidades que variam de 2 a 5 % em peso (base de TiO<sub>2</sub>) com DEAOH (Exemplos 12 e 17), as misturas têm viscosidade mais baixa dramaticamente em relação ao sol feito com DEAOH apenas (Exemplo 5). Do mesmo modo, quando misturado com TEAOH (Exemplo 20), a viscosidade do sol é relativamente baixa. No entanto, quando AMP é misturado com MEAOH (Exemplo 16), a viscosidade é elevada e a mistura em forma de um gel. Assim, AMP não tem como forte de efeito como faz TMAOH. Observações similares podem ser gravadas para as misturas de MIPA com o MEAOH alcanolaminas (Exemplo 21) e DEAOH (Exemplo 22). No caso do Exemplo 21, a viscosidade do sol é muito elevada, enquanto que no caso do Exemplo 22, a viscosidade do sol é intermediária.

[0036]Sem estarem limitadas pela teoria, algumas tendências podem ser tiradas a partir dos dados acima. Primeiro, quando a preparação destes alcalinos, alto teor de sólidos de sóis de titânia, quando bases fracas (pKa <~ 9,5) são utilizados como o agente dispersante apenas em níveis relativamente baixos (20% em peso de TiO<sub>2</sub> base), os sóis produzidos tendem a ter uma viscosidade relativamente elevada. Em segundo lugar, as misturas da TMAOH base muito forte e as bases relativamente fracas alcanolamina pode produzir os sóis da viscosidade desejada baixa.

#### Exemplos: processos de moagem

[0037]A presente invenção também envolve a desaglomeração muito eficiente e desagregação do aglomerado de titânia inicial e partículas de agregado através de moagem utilizando meios muito pequenos, na presença de novas combinações dispersantes. Este método de preparação é essencial para a presente invenção, porque se verificou que a rota de peptização química que é normalmente utilizada

para preparar tais sóis não é eficaz com as misturas dispersante descritas acima. No processo de moagem, os reagentes (envolvendo uma fonte de titânia e as misturas de dispersante) são passados através de um moinho de suporte (tal como o LabStar Netzsch ou LMZ-10 moinho). Depois de um curto tempo de residência na câmara de moagem, os agregados de titânia e aglomerados no material de partida tornaram-se substancialmente desagregadas e de aglomerados, para gerar um sol de titânia ultrafina estável principalmente compreendendo partículas tendo tamanhos de cerca de 5 nm, com quantidades vestigiais de agregados primárias com tamanhos de 30-60 nm e aglomerados maiores com tamanhos de mais de 100 nm. No processo de moagem, a energia mecânica transmitida por meio da fresagem complementa a energia química do processo de peptização alcalino, e isto permite que os sóis com alto teor de sólidos sejam feitos sob condições relativamente suaves de tempo, temperatura e pH. Outra característica chave do presente processo, a moagem é que ela permite uma flexibilidade de formulação quando é realizada com agregados modificadores de superfície de titânia, incluindo, mas não limitado a, sílica, tungstênio e alumina. Em contraste, tais aditivos tipicamente interferem com o processo de peptização química, e à medida que os aditivos estabilizam ainda mais a superfície de titânia, é vantajoso incorpora-los durante a etapa de moagem. A química dispersante única é necessária para estabilizar as partículas de titânia pequenas para re-agregação, e prover baixa viscosidade, soluções de baixa tensão superficial feitas sob as condições de moagem leves.

Exemplo 23: Sol da Preparação Elevada em Sólidos meios de moagem de Titânia com dispersante DEAOH / TMAOH mista.

[0038]Este exemplo demonstra a facilidade com a qual as novas, composições de sol com alto teor de sólidos da presente invenção podem ser preparadas através de meios de moagem. Uma composição de pasta foi preparada por misturar primeiramente 6,66 kg de dietanolamina (DEAOH 85%) e 2,52 kg de hidróxido de

tetrametilamônio (25% TMAOH) com 44,51 kg de água. A esta solução foi adicionado 30,3 kg de anatase titânia (perda de 17% em ignição, < 0,8 % em peso de SO<sub>3</sub>) com boa mistura. Esta mistura continha 30 % em peso de TiO<sub>2</sub>, 6,75 DEAOH % em peso e 0,75 TMAOH % em peso. Isto foi branqueado usando o Netzsch moinho LMZ-10 com 0,2 a 0,3 mm meios. A lama foi recirculada através da câmara de moagem para um tempo total decorrido de 173 min. Este material é aqui designado como E23. Algumas propriedades do sol do Exemplo 23 são mostradas na Tabela 4. Pode ser visto que o sol tem um pH de 10,8 (menor do que a S5-300B e S5-300B2), a viscosidade relativamente baixa, a tensão superficial baixa (muito menor do que para S5-300B2) e ponto de inflamação elevado. Além disso, o sol era essencialmente menos odor

Tabela 4. Vários sóis preparados através do meio de moagem

Exemplo	Óxido Inorgânico	% de Óxido Inorgânico	Disp. 1	Disp. 1, % em peso	Disp. 2	Disp. 2, % em peso	pH	Viscosidade (cP)	Tensão Superficial (mN/m)
23	TiO <sub>2</sub>	30	DEAOH	6,75	TMAOH	0,75	10,8	5,1	55
24	TiO <sub>2</sub>	35	MEAHOH	6,30	TMAOH	0,80	11,2	8,5	43
25	TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub>	30	MEAHOH	2,96	TMAOH	0,55	10,3	9,0	42
26	TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub>	30	MEAHOH	2,40	TMAOH	0,90	10,2	4,5	46
27	TiO <sub>2</sub>	30	DEAOH	4,60	TMAOH	0,58	10,2	53,0	45
28	TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub>	30	DEAOH	2,35	TMAOH	1,83	11,8	4,0	36

[0039] A fim de avaliar e comparar o tamanho das partículas dos novos sóis com que a S5-300B, ambos TEM e x-raio centrífuga disco foram utilizados. Para este último método, os sóis foram, cada um diluído a 3-4 % em peso de TiO<sub>2</sub>, e execu-

tar a 9000 rpm num instrumento Instrument Corporation Brookhaven BI-XDC para um tempo de 45 min. Os resultados da análise de raios-x de centrífuga de disco (calculado numa base no número de partículas) pode ser visto na Tabela 5 abaixo, e os resultados da análise de exemplares TEM são mostrados na Figura 3.

Tabela 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

[0040]As medições XDC mostram que a composição da invenção preparada pelo processo de moagem tem tamanho de partícula menor mediana (D50), embora a distribuição de tamanho de partícula seja um pouco mais ampla do que para S5-300B. A imagem TEM (Figura 3) indica que a amostra moída é também composta por cristalitos com tamanhos de cerca de 5 nm, no entanto o grau de aglomeração é altamente reduzido em comparação com S5-300B (Fig. 2), de modo que há muitas partículas menores na amostra moída (Fig. 3). Níveis de aglomeração ou de agregação em E23 (Fig. 3) vão desde próximo de zero, com uma quantidade significativa da amostra composta por livres (não-aglomerados) cristalitos, a uma pequena porção de aglomeração "normal" com cristalito agregação / aglomeração semelhante à amostra-padrão.

[0041]Os resultados mostram que os sol dispersante misto moído do meio da presente invenção, compreende partículas significativamente menores do que uma técnica anterior de produto de sol de titânia (por exemplo, S5-300B ®) produzido através da rota de peptização química. Combinado com os novos de base fraca /

misturas de bases fortes dispersantes descritos anteriormente (por exemplo, Exemplos 10-22), o uso do processo de moagem aqui descrito surpreendentemente resulta em sóis de titânia com maior teor de titânia, baixas viscosidades, baixa tensão superficial e baixa inflamabilidade.

Exemplos 25, 26, 28: A modificação da superfície da titânia durante a preparação do sol:

[0042]Em aplicações catalíticas de titânia, é desejável para minimizar o tamanho da partícula, maximizar a área de superfície do suporte titânia, e para manter a titânia principalmente sob a forma de cristais anatase. Além disso, é desejável incorporar vários modificadores e estabilizadores, a fim de aumentar a atividade catalítica. Como um exemplo, catalisadores baseados em titânia comercialmente disponíveis para aplicações de SCR contêm adicionado vanádio (o óxido cataliticamente ativo), bem como de sílica e, opcionalmente, tungstênio. Tungstênio é um modificador/promotor na medida em que modera a atividade de vanádio (por exemplo, suprime a tendência de vanádio para oxidar o SO<sub>2</sub>). A sílica é opcionalmente presente na superfície para melhorar a estabilidade térmica do catalisador.

[0043]Os sóis alcalinos, de baixa viscosidade de sílica-superfície tratados da invenção foram preparados por moagem dos meios na presença de uma forma solúvel de sílica, compreendendo tetrametilamônio silicato e/ou tungstênio como mostrado na Tabela 4.

[0044]Para exemplo 26, um sol (E26) com a composição (base de óxido inorgânico) de 90% de TiO<sub>2</sub>, 4% de SiO<sub>2</sub> e 6% WO<sub>3</sub> foi preparado da maneira seguinte. Uma composição de pasta foi preparado por g de mistura primeiro 49 de monoetanolamina (85% MEAOH) e 233 g de tetrametilamônio silicato (9% de SiO<sub>2</sub>), 36 g de paratungstato de amônio (APT, 88% WO<sub>3</sub>) e 864 g de água. A esta solução foi adicionada 569 g de anatase titânia (17% de perda na ignição, <0,8% em peso de SO<sub>3</sub>) com boa mistura. Esta mistura continha 30% em peso total de óxidos inorgânicos.

cos. Isto foi branqueado usando o LabStar Netzsch 0,5 L-moinho com 0,2 a 0,3 mm meios YTZ. A lama foi re-circulada através da câmara de moagem com um caudal de 0,56 L / min. para um tempo total decorrido foi de 30 min. Sóis nos Exemplos 25 e 28 (E25 e E28, respectivamente) foram preparados de uma maneira semelhante, mas têm diferentes composições finais. Pode ser visto a partir dos dados da Tabela 4 que os sóis produzidos com as composições acima e através do processo de moagem do meio tem tamanho de partícula pequeno, baixa viscosidade e a tensão superficial baixa. Tais sóis são úteis nas formas aqui contempladas, tais como em aplicações catalíticas, tais como SCR.

#### Exemplo 29

[0045]Exemplo 29 é dirigido para demonstrar o benefício catalítica conseguida incorporando a sílica e modificadores tungstênio durante a produção do sol. Uma comparação material de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-WO}_3$  com a mesma composição como no Exemplo 26 (90% de  $\text{TiO}_2$ , 4% de  $\text{SiO}_2$  e 6%  $\text{WO}_3$ ) foi preparado, apenas neste caso, o  $\text{WO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  (sob a forma de sílica coloidal Ludox) foram adicionado após o sol de  $\text{TiO}_2$  tinha sido preparado. Assim, a 100 g do sol do Exemplo 10 foi adicionado 2,27 g APT (88%  $\text{WO}_3$ ) e 4,4 g Ludox AS-30 (30% de  $\text{SiO}_2$ ) com agitação. Este material é designado E29.

[0046]Os sóis E1, E26 e E29 foram avaliados como suportes de catalisadores para catalisadores baseados em vanádio da seguinte maneira. Em cada caso, 0,31 g vanádio foi adicionado a uma quantidade apropriada de sol (por exemplo, 50 g de 30% em peso de sol) para dar uma carga constante de 2% em peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , e a mistura foi, em seguida, seco sob vácuo a 75 ° C, utilizando um roto evaporador. Os materiais vanádio-carregados foram então envelhecidos a alta temperatura em ambiente hidrotérmico (750 ° C durante 16 h em 10% de  $\text{H}_2\text{O}$ ), a fim de simular envelhecimento acelerado em uso real, para, por exemplo, como catalisadores para SCR móvel aplicação motor diesel de emissão. Os catalisadores de idade foram en-

tão avaliados quanto à sua capacidade de converter NO em N<sub>2</sub> (DeNO<sub>x</sub>) usando uma amostra de 0,1 g de cada amostra de catalisador vanádio-carregado. O catalisador foi peletizado e gradeado para -20 / 40 mesh, e foi carregado para um reator para determinar a conversão de NO na presença de NH<sub>3</sub>. Um fluxo de fluído que continha 5% de O<sub>2</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 NO ppm, e 5% de H<sub>2</sub>O foi passada sobre o catalisador a uma velocidade espacial de 650 l / g.cat-h. Os resultados para a conversão de NO, relatados em três temperaturas de reação diferentes, são dadas na Tabela 6, abaixo.

Tabela 6. Os resultados do teste DeNO<sub>x</sub> para vários catalisadores.

Exemplo	Nenhuma Conversão		
	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

[0047]Os resultados mostram que o material catalisador E26 é muito mais ativo do que a composição comparável, E29, feita por pós-adição de WO<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> óxidos ou de uma composição derivada do sol de E1.

[0048]Portanto, numa forma de realização preferida da presente invenção, mais do que um tipo de agente dispersante podem ser misturados nas proporções adequadas para atingir as novas soluções alcalinas de inflamabilidade inferiores da presente invenção. Assim, em uma forma de realização de uma pequena quantidade do TMAOH caro e malcheiroso pode ser usado em mistura com uma quantidade maior de uma alcanolamina, tais como dietanolamina, para alcançar uma estável, de pH elevado sol.

[0049]Inesperadamente, descobrimos agora que misturas particulares de alguns dos dispersantes aqui revelados têm viscosidade muito baixa e tensão de superfície, mesmo quando utilizados para preparar os sóis de titânia de elevados teor

de sólidos da presente invenção.

[0050]Em uma forma de realização, a escolha de dispersantes utilizados na mistura pode ser guiado pela pKa de amina, a partir do qual a basicidade da amina pode ser estabelecida, e o pH sol. Por exemplo, uma amina que é uma base relativamente fraca ( $pK_a < 10,5$ ) pode ser usado como o componente dispersante primário, enquanto que uma amina que é uma base relativamente forte ( $pK_a > 10,5$ ) pode ser usado como um componente dispersante secundário.

[0051]Embora a presente invenção e suas vantagens tenham sido descritos em detalhe, deve ser entendido que várias alterações, substituições e modificações podem ser feitas aqui sem se afastar do espírito e do âmbito da invenção como definido pelas reivindicações anexas. Além disso, o âmbito do presente pedido não se destina a ser limitado às concretizações particulares do processo, composições de matéria, meios, métodos e os passos descritos na especificação. Como um comum perito na arte irá prontamente apreciar a partir da divulgação do presente invento, os processos, as composições de matéria, os meios, métodos, ou passos, presente-mente existentes ou a ser desenvolvido posteriormente que desempenham substancialmente a mesma função ou atinjam substancialmente a mesmo resultado como as modalidades aqui descritas possam ser utilizadas de acordo com a presente invenção. Por conseguinte, as reivindicações anexas destinam-se a incluir dentro do seu escopo tais processos, composições de matéria, meios, métodos, ou degraus.

[0052]Cada uma das referências, patentes ou publicações aqui citadas são expressamente incorporados por referência na sua totalidade.

### REIVINDICAÇÕES

1. Sol aquoso de titânia, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende: um componente de sólidos compreendendo pelo menos 50% de partículas de  $\text{TiO}_2$  anatase e menos do que 50% de óxidos inorgânicos diferente de  $\text{TiO}_2$ ; e um componente aquoso compreendendo uma mistura de pelo menos um primeiro reagente alcalino compreendendo uma base fraca tendo um  $\text{pK}_a < 10,5$ , e pelo menos um segundo reagente alcalino compreendendo uma base forte tendo um  $\text{pK}_a > 10,5$ ; e

em que o sol aquoso de titânia tem um  $\text{pH} > 10$ , e as partículas de  $\text{TiO}_2$  anatase compreendem tamanhos  $< 1 \mu\text{m}$  e estão presentes no sol aquoso em uma fração de massa e/ou fração de volume  $> 0,25$ , e em que os óxidos inorgânicos compreendem pelo menos um dos óxidos adicionais de sílica, tungstênio, alumina, céria, cobre, ferro, manganês e vanádio.

2. Sol aquoso de titânia, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as partículas de titânia anatase têm uma área de superfície maior que  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , e têm volumes de poro em excesso de  $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

3. Sol aquoso de titânia, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o primeiro reagente alcalino é uma alcanolamina.

4. Sol aquoso de titânia, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o segundo reagente alcalino é um hidróxido de alquilamônio quaternário.

5. Sol aquoso de titânia, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que tem uma viscosidade  $< 100 \text{ cp}$ .

6. Sol aquoso de titânia, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que tem uma tensão de superfície  $< 70 \text{ mN/m}$ .

7. Sol aquoso de titânia, de acordo com a reivindicação 1,

**CARACTERIZADO** pelo fato de que tem um ponto de fulgor  $> 100$  °C.

8. Método para produzir um sol aquoso de titânia ultrafino como definido na reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

fornecer um sol aquoso de titânia compreendendo:

um componente de sólidos compreendendo pelo menos 50% de partículas de  $\text{TiO}_2$  anatase e menos do que 50% de óxidos inorgânicos diferente de  $\text{TiO}_2$ ; e

um componente aquoso compreendendo uma mistura de pelo menos um primeiro reagente alcalino compreendendo uma base fraca tendo um  $\text{pK}_a < 10,5$ , e pelo menos um segundo reagente alcalino compreendendo uma base forte tendo um  $\text{pK}_a > 10,5$ ; e

em que o sol aquoso de titânia tem um  $\text{pH} > 10$ , e as partículas de  $\text{TiO}_2$  anatase compreendem tamanhos  $< 1$   $\mu\text{m}$  e estão presentes no sol aquoso em uma fração de massa e/ou fração de volume  $> 0,25$ ; e

processar o sol aquoso de titânia através da moagem do meio após a qual as partículas de  $\text{TiO}_2$  têm tamanhos  $< 1$   $\mu\text{m}$ , desse modo formando o sol aquoso de titânia ultrafino, e em que os óxidos inorgânicos compreendem pelo menos um dos óxidos adicionais de sílica, tungstênio, alumina, céria, cobre, ferro, manganês e vanádio.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as partículas de titânia anatase têm uma área de superfície em excesso de 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , e têm volumes de poro em excesso de 0,10  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

10. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o primeiro reagente alcalino é uma alcanolamina.

11. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o segundo reagente alcalino é um hidróxido de alquilamônio quaternário.

12. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o sol aquoso de titânia tem um  $\text{pH} > 10$ .

13. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o sol aquoso de titânia ultrafino tem uma viscosidade  $< 100$  cp.

14. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o sol aquoso de titânia ultrafino tem uma tensão de superfície  $< 70$  mN/m.

15. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o sol aquoso de titânia ultrafino tem um ponto de fulgor  $> 100$  °C.

Relação entre viscosidade relativa e fração de massa de sólidos

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

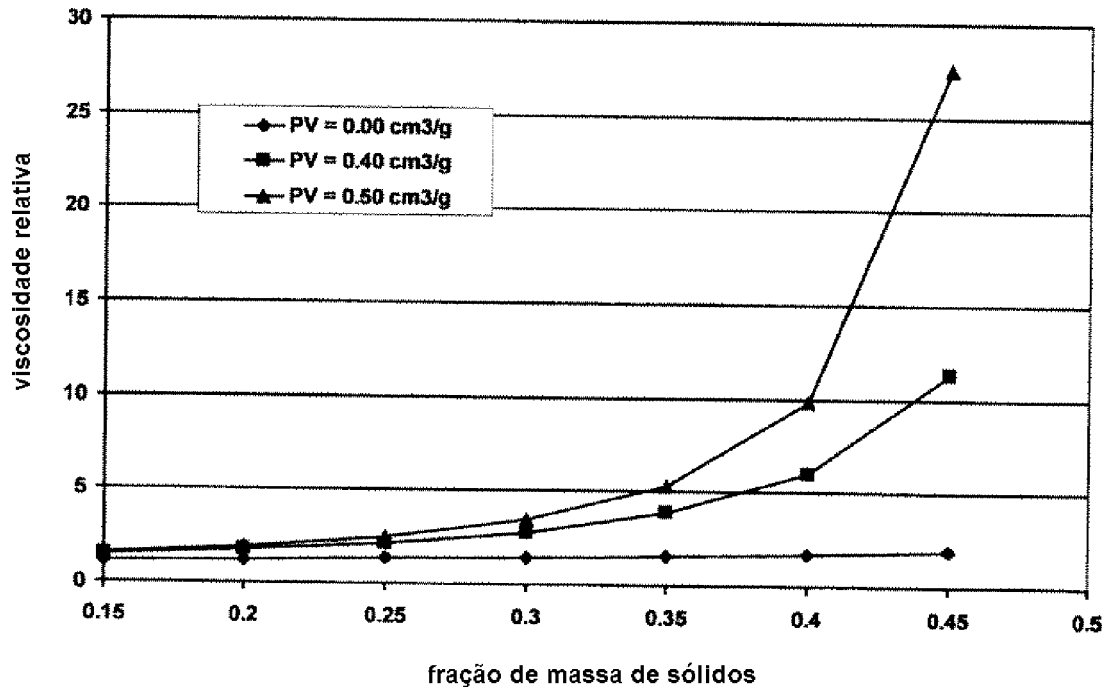
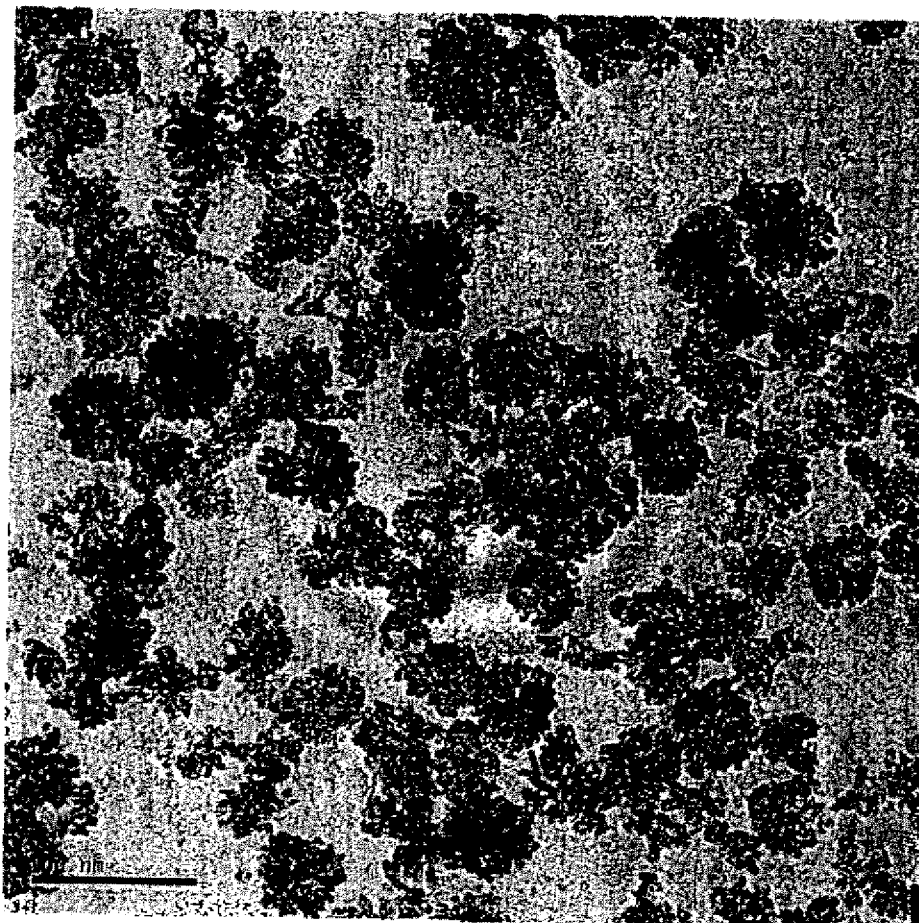
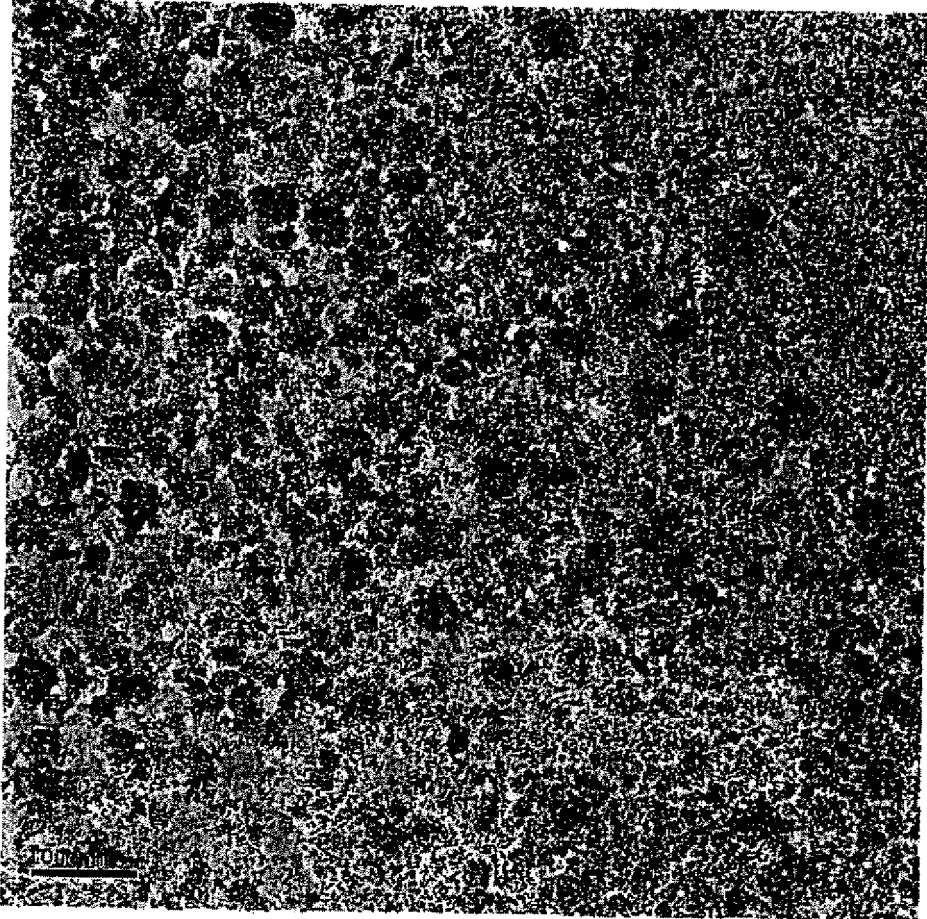


FIGURA 1



**FIGURA 2**



**FIGURA 3**