

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380104798.4

[51] Int. Cl.

*B02C 19/08 (2006.01)*

*B01J 3/00 (2006.01)*

*C01F 7/06 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007年6月13日

[11] 授权公告号 CN 1320962C

[22] 申请日 2003.12.2

[21] 申请号 200380104798.4

[30] 优先权

[32] 2002.12.2 [33] US [31] 60/430,227

[32] 2002.12.10 [33] EP [31] 02027486.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/013673 2003.12.2

[87] 国际公布 WO2004/050251 英 2004.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.2

[73] 专利权人 阿尔伯麦尔荷兰有限公司

地址 荷兰阿默斯福特

[72] 发明人 P·奥康纳 E·J·莱海伊

D·施塔米雷斯 E·M·贝伦茨

[56] 参考文献

US5921478A 1999.7.13

US5810267A 1998.9.22

DE1202258B 1965.10.7

审查员 孔改荣

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

转化固体颗粒并减小其尺寸的方法

[57] 摘要

将固体原料颗粒转化为固体中间体颗粒并减小该中间体颗粒的中值粒径以获得产物颗粒的联合方法。该方法涉及使原料颗粒的悬浮体流过一系列的至少两个转化容器，从而将至少一部分原料颗粒转化为中间体颗粒，将超临界流体加入一个或多个转化容器中从而形成超临界悬浮体，并从超临界悬浮体中释放压力从而使悬浮体膨胀并将中间体颗粒转化为产物颗粒。

1. 一种将固体原料颗粒转化为固体中间体颗粒并减小中间体颗粒的中值粒径以得到产物颗粒的方法，该方法包括下列步骤：

a) 使原料颗粒的悬浮体流过一系列的至少两个转化容器，从而将至少一部分原料颗粒转化为中间体颗粒，该中间体颗粒

(i) 当原料颗粒为无定形时具有特定有序度，或

(ii) 当原料颗粒具有特定有序度时具有不同的有序结构、不同的有序度或无序结构，

b) 将超临界流体加入一个或多个转化容器中，从而形成超临界悬浮体，和

c) 从超临界悬浮体中释放压力，从而使悬浮体膨胀并将中间体颗粒转化为产物颗粒。

2. 根据权利要求1的方法，其中固体产物颗粒具有小于1微米的中值粒径。

3. 根据权利要求2的方法，其中固体产物颗粒具有1-500nm的中值粒径。

4. 根据权利要求3的方法，其中固体产物颗粒具有1-200nm的中值粒径。

5. 根据前述任意一项权利要求的方法，其中固体原料颗粒是无机固体颗粒。

6. 根据权利要求1的方法，其中中间体颗粒包括选自阴离子粘土、绿土、沸石、勃姆石、二氧化硅、阳离子粘土、层状羟基盐以及其结合的材料。

7. 根据权利要求1的方法，其中超临界流体是超临界二氧化碳。

8. 根据权利要求1的方法，其中原料颗粒向中间体颗粒的至少部分转化发生在超临界条件下。

9. 根据权利要求1的方法，其中超临界悬浮体加入一系列的转化容器的第一个中。

---

**10. 根据权利要求 1 的方法，其中在原料颗粒转化为中间体颗粒以后将超临界流体加入原料颗粒的悬浮体中。**

## 转化固体颗粒并减小其尺寸的方法

本发明涉及一种将具有特定中值粒径的固体颗粒转化为具有较小中值粒径的固体产物颗粒的方法。

减小颗粒尺寸的最常用方法之一是研磨。然而中值粒径小于约1微米的颗粒通常不能通过常规的研磨程序获得。如今，纳米技术是高期望值的发展中研究领域。这项技术需要所谓的纳米颗粒，在本说明书中纳米颗粒定义为中值粒度小于约1微米的颗粒。这样的颗粒通常不能通过对较大颗粒的简单研磨得到。

美国专利 5810267 公开了一种通过将粉末悬浮到超临界态的流体中、对悬浮体加压、通过喷嘴注射该流体、降低悬浮流体的压力并在超临界或次临界条件下将流体以气态从固体颗粒中分离出来而对该粉末进行精细粉碎的方法。此文献中的实施例是将10微米的SiC颗粒减小为1微米的SiC颗粒。这些颗粒的尺寸发生改变，但它们的化学结构和有序度保持不变。

美国专利 5921478 公开了一种通过(i)将分散体和溶剂的混合物送入超临界容器、(ii)将超临界溶剂送入超临界容器中、(iii)加热并压缩超临界溶剂以从气态转化为超临界流体、(iv)在超临界容器中混合所述混合物与超临界流体以得到超临界混合物和(v)将超临界混合物引入爆炸-撞击罐从而将超临界混合物释放到大气压下并且用超临界罐的碰撞部分碰撞超临界混合物以实现分散体的分散而分散颗粒的方法。该方法产生了颗粒的撞击和分散。颗粒的化学结构及其有序度保持不变。

然而，需要能在一项工艺中整合(a)改变颗粒的有序度和(b)将这些颗粒的尺寸减小到纳米范围(若需要)。本发明给出了这样的方法。

本发明的方法涉及将固体原料颗粒转化为固体中间体颗粒并减小中间体颗粒的中值粒径以获得产物颗粒的联合方法，该方法涉及下列步骤：

a) 使原料颗粒的悬浮体流过一系列的至少两个转化容器，从而将至少一部分原料颗粒转化为中间体颗粒，

b) 将超临界流体加入一个或多个转化容器中，从而形成超临界悬浮体，和

c) 从超临界悬浮体中释放压力，从而使悬浮体膨胀并将中间体颗粒转化为产物颗粒。

固体原料颗粒或者为无定形或具有特定有序度。在本发明方法中固体原料颗粒优选转化为(i)当原料颗粒为无定形时具有特定的有序度，或(ii)当原料颗粒具有特定有序度时具有不同的有序结构、不同的有序度或无序结

构的中间体颗粒。术语“有序度”定义为存在可以通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜检术(SEM)、透射电子显微镜检术(TEM)或广延X射线吸收精细结构(EXAFS)检测的结晶或准结晶(即非无定形)相态。通常,有序度可通过X射线检测(作为峰或者宽峰),但是在很小的晶粒情况下(即低于XRD检测的极限),就需要采用更先进的技术以检测有序度:SEM、TEM或EXAFS。另一方面,无定形定义为不具有上述定义的有序度。如果晶粒可通过X射线检测,则可以例如从XRD峰(或宽峰)的宽度估计有序度。峰越窄,有序度将会越高。通过以上提及的技术检测不同的晶体结构或形态结构而跟踪不同的有序结构。无序结构表示无定形。

本发明的方法特别适合用于生产纳米颗粒。因此本发明方法可有利地用于制备中值粒径小于1微米的产物颗粒,更具体为1-500nm,进一步具体为低于1-200nm,最优选1-100nm。中间体颗粒以及在大多数情况下还有原料颗粒具有比产物颗粒更大的中值粒径。优选,原料颗粒的中值粒径高于1微米,优选大约1-1000微米,更优选1-500微米,进一步优选1-200微米。颗粒的直径通过测量用电子显微测定法观察到的代表数量的颗粒直径而确定。中值粒径是粒径分布的中间值:50%数量的颗粒的粒径在中值粒径以上,且50%在中值粒径以下。

原料、中间体和产物颗粒优选由无机材料制成。原料颗粒优选是低成本材料如氧化铝或氢氧化铝,例如铝土矿、结晶三水合铝(ATH)、三水铝石、铝土矿石浓缩体(BOC)或其热处理形式(例如煅烧和/或快速煅烧形式);合成和天然粘土如高岭土、海泡石、水滑石、绿土或膨润土;二氧化硅矿石如砂子或硅藻土;镁源如镁盐、氧化镁或氢氧化镁如水镁石、碳酸镁、氢氧化镁碳酸镁复盐;锆化合物如氧化锆、锆石或二氧化锆矿;氧化钛或氢氧化钛;吸附剂、催化剂或催化剂前体,例如以微球即喷雾干燥的颗粒形式,等等。如果需要,原料颗粒可以在用于本发明方法中以前进行机械处理(例如研磨)以减小其粒度。

将原料颗粒转化为中间体颗粒的例子有将硫酸铝和硝酸铝的沉淀混合物转化为勃姆石,将铝土矿石浓缩体(BOC)转化为勃姆石,将准结晶勃姆石转化为微晶勃姆石,将便宜的硅酸盐矿石(例如砂子)转化为二氧化硅或

基于二氧化硅的材料，将硅源(例如砂子、硅溶胶、水玻璃、硅藻土)和固体镁源(例如 MgO、水镁石、水菱镁矿或镁盐)转化为层状硅酸镁，将氧化锆矿石(如锆石或二氧化锆矿)再结晶为高度结晶的氧化锆，将硅源和固体铝源(例如氧化铝或氢氧化铝)以及任选的晶种和/或模板转化为分子筛(例如 X 沸石、Y 沸石、A 沸石、ZSM 型沸石、 $\beta$  沸石、中孔分子筛)，将三价和二价的固体金属源(例如铝源和镁源)转化为阴离子粘土(例如水滑石)，将两种二价固体金属源转化为层状羟基(复)盐，将硅源和固体铝源以及任选的膨润土晶种转化为膨润土，和将硅源、固体铝源和固体镁源转化为绿土。此外，上述转化的各种结合可用于形成各种复合材料例如含有阴离子粘土和勃姆石的复合材料，或含有阴离子粘土、勃姆石和沸石的复合材料。

产物颗粒通常由与中间体颗粒相同的材料组成，不同的是它们具有较小的粒度。然而，如果中间体颗粒为层状材料如阴离子粘土(例如水滑石)、阳离子粘土(例如绿土、高岭土、膨润土、海泡石等)或层状羟基(复)盐，压力释放可引起层状结构的脱层和/或剥离。

本发明方法涉及使原料颗粒的悬浮体流过一系列的至少两个转化容器作为第一步，以及释放悬浮体的压力作为最后一步。可以按照下列三个实施方案改变超临界流体引入的时间。

在第一个实施方案中，在大气压或超计大气压下例如采用最先的一个、两个或三个转化容器在非超临界液体中将原料颗粒转化为中间体颗粒。在本发明方法中采用的合适非超临界液体包括水、醇(如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等)以及烃类液体(如甲苯、己烷、石油溶剂、汽油等)。在随后的转化容器中，任选在减少其液体含量后和/或进行机械处理后，将含有中间体颗粒的悬浮体与超临界流体结合得到超临界悬浮体。然后，通过喷嘴或小孔将超临界悬浮体泵送入随后的容器中，从而使超临界悬浮体膨胀并形成产物颗粒。

在第二个实施方案中，在将原料颗粒转化为中间体颗粒的过程中加入超临界流体。因此向中间体颗粒的部分转化在超临界条件下发生。又有，在将悬浮体和超临界流体结合以前，可以例如通过干燥或脱水以减少悬浮体中的液体含量，并且可对悬浮体进行机械处理(例如研磨)。在达到所需

的转化程度后，通过喷嘴或小孔将超临界悬浮体系送到随后的容器中，从而使超临界悬浮体膨胀并形成产物颗粒。

在这两个在先实施方案中，不含有超临界流体的转化容器通常保持在比装有超临界流体的容器较低的压力下。为了能在各个容器间产生大的压差，所述设备可配备有高压浆液泵。这可以实现连续加工。或者可以通过在(a)将超临界流体装入其中一个容器和(b)使超临界悬浮体膨胀的顺序步骤中中断中间体颗粒的制备而半连续地进行该方法。在此中断期间，超临界条件下的转化容器与非超临界条件下的转化容器断开。

在第三个实施方案中，将原料颗粒转化为中间体颗粒的整个工艺在超临界条件下进行。因此将超临界流体加入一系列的至少两个转化容器的第一个容器中。最后，在形成中间体颗粒以后，超临界悬浮体通过喷嘴或小孔泵送到随后的容器中，从而使超临界悬浮体膨胀并形成产物颗粒。

超临界流体的例子有超临界 CO<sub>2</sub>、超临界氮、超临界乙烯、超临界氙、超临界乙烷、超临界一氧化二氮、超临界丙烷、超临界氨、超临界戊烷、超临界异丙醇、超临界甲醇、超临界甲苯和超临界水。超临界 CO<sub>2</sub> 是用于本发明方法的优选超临界流体。CO<sub>2</sub> 具有温和的临界温度(31℃)，它易燃并且无毒。而且，它可以从现有的工业方法获得而不会进一步助长温室效应。超临界二氧化碳具有高扩散系数、低粘度和低表面张力。采用超临界 CO<sub>2</sub> 的另一个优势在于气态 CO<sub>2</sub> 会蒸发，而使干燥的固体产物颗粒易于收集。

包含至少两个转化容器并因而适合用于本发明方法的设备的例子是根据美国专利 2003-0003035 和 WO 03/078055 的设备。此设备可包括进料制备容器，其中可加入原料固体颗粒和任选的晶种、苛性物质和/或酸并用液体混合。所得悬浮体可通过进料泵泵送入一系列的至少两个但优选 3-5 个转化容器的第一个容器中。每一个转化容器都可含有注射器(通过注射器可引入另外的液体、酸、碱、晶种和其它成分)和混合器，优选轴向混合器或同轴混合器，例如与 EKATO-INTERMIG<sup>®</sup> 结合的双螺旋叶轮或桨式搅拌器(适于混合低粘度浆液的叶轮，其中外叶片向下泵送而内叶片向上泵送)。

因为超临界流体要求超计大气压(在 CO<sub>2</sub> 的情况下高于大约 73 巴)，在



超临界条件下工作的转化容器必须是高压釜。超临界条件的典型压力范围是大约 200-300 巴。可用于此目的的高压釜的典型例子是 AHPT Ltd.(P. O. Box 11807, Tel Aviv 61116, 以色列)供应的 AHPT 高压釜。

优选通过将超临界悬浮体由喷嘴或小孔(可对喷嘴或小孔加热以防止焦耳-汤姆孙冷却引起的凝固)喷入随后的容器中而释放压力。此方法还称为超临界悬浮体的迅速膨胀(RESS)。随后的容器可保持在接近大气压或稍高压力如 40-50 巴的条件下。后者可以实现更加能量有效和经济的超临界流体的再循环。

为了实现原料颗粒向中间体颗粒的转化,在悬浮体的加工过程中可将另外的化合物(晶种、模板、添加物、另外的原料颗粒)加入一个或多个转化容器中。此外,每个转化容器中的温度可以不同。

而且,可向悬浮体中加入表面活性剂如乙酸盐或葡萄糖酸盐,从而减少非超临界液体和固体颗粒之间的相互作用并增强固体颗粒与超临界流体之间的相互作用。如果悬浮体中存在极性液体如水,则特别需要这项操作。

此外,可向悬浮体中加入金属添加物,以获得金属掺杂的中间体颗粒和/或原料颗粒。这种金属添加物的例子有包含选自碱土金属(如 Mg、Ca 和 Ba)、过渡金属(如 Mn、Fe、Co、Ti、Zr、Cu、Ni、Zn、Mo、W、V、Sn、Nb)、铜系金属、稀土金属如 La 和 Ce、贵金属如 Pt 和 Pd、硅、镓、硼、钛、磷及其混合物的元素的化合物。金属添加物可与原料颗粒一起或分别(例如通过将金属添加物加入一个随后的容器中)加入悬浮体中。如果层状材料作为中间体颗粒而形成,则可能需要存在于悬浮体中的插层剂以形成插层的层状材料。术语“插层剂”定义为可作为主体存在于层状材料各层之间从而增加各层之间的间隔的化合物。插层剂的例子有有机化合物,例如包含芳族环和/或选自羰基、羧基、羟基、酰胺基、醚基、铵和酯基的官能团的有机化合物。这些化合物的例子有氨基酸(如甘氨酸、丝氨酸、L-天冬氨酸)、油酸盐、葡萄糖酸盐、羧甲基化的碳水化合物(例如羧甲基纤维素)、有机溶剂(如二甲亚砜、异佛尔酮、 $\gamma$ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、二甘醇二甲醚、己内酰胺、糠醇、四氢呋喃)、季铵阳离子、烷基硫酸盐(如十二烷基硫酸钠)、烷基磺酸盐(如苯乙烯磺酸盐、聚苯乙烯磺

酸盐),及其它离子型烷基链化合物或表面活性剂。可用作插层剂的阴离子无机化合物的例子是柱状阴离子如  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{HVO}_4^-$ 、 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{HV}_2\text{O}_{12}^{4-}$ 、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{HBO}_4^{2-}$ 、 $\text{HGaO}_3^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 Keggin 离子。

流过转化容器的非超临界悬浮体可具有高固/液比(SLR)。悬浮体的 SLR 定义为悬浮体中的固体(包括结晶水)对液体的重量比。最佳的 SLR 取决于悬浮体的流变性能如倾向于形成凝胶的性能,并且可以在 0.1-1.33 的范围内,更优选 0.3-1.33,进一步优选 0.5-1.33,最优选 0.65-1.00。非超临界悬浮体的粘度优选在  $0.1\text{s}^{-1}$  的剪切速率下为 1-500Pa·s。

采用本发明的方法可以制得适合各种应用的产物颗粒。它们的应用取决于材料的类型和颗粒的尺寸。例如纳米颗粒可用于如分子电子器件(例如分子电线、二极管、晶体管、存储器)、传感器、纳米泵、催化(作为催化剂、催化剂添加剂、催化剂载体等)、吸附剂、涂料组合物(例如金属和/或塑料基材的底漆、基础涂层和/或透明涂层)、造纸、纸张保存(例如保存历史文件)、聚合物(作为填料)等。

## 实施例

### 实施例 1

该实施例说明将三水合铝和氧化镁原料颗粒转化为阴离子粘土中间体颗粒并将这些阴离子粘土中间体颗粒转化为阴离子粘土产物纳米颗粒的本发明方法。

在 250 升的进料制备容器中混合 24.2kg 三水合铝(来自 Alcoa 的 ATH M6<sup>®</sup>)、25kg MgO(来自 Martin Marietta 的 Zolitho 40<sup>®</sup>)和 150.8kg 水。固/液比为 0.33。MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比为 4。

将悬浮体泵送到第一个转化容器中。通过蒸汽注入将悬浮体加热到 170℃,从而将固/液比减小到 0.25。使悬浮体在平均滞留时间为大约 45 分钟的流量下通过随后的两个转化容器。所有转化容器中的悬浮体都采用双螺旋叶轮在 76-83rpm 的转速下搅拌。由于轻微的放热反应,温度从第一个转化容器中的 170℃升高到第二个转化容器中的 180℃。整个体系的压力

通过刚好位于第三个转化容器之外的压力阀控制。这项实验中的体系压力维持在 12 巴。X 射线衍射 (XRD) 的测量结果表明形成了 Mg-Al 阴离子粘土。该阴离子粘土的中间体颗粒具有大约 4 微米的中值粒径。

在第三个转化容器以后，将悬浮体装入第四个转化容器，该容器利用超临界 CO<sub>2</sub> 泵用 CO<sub>2</sub> 加压到超临界状态 ( $T > 304.2\text{K}$ ,  $p > 73\text{atm}$ ) 的所需条件下。在装入超临界流体前，第四个转化容器与第三个转化容器断开并中断阴离子粘土原料颗粒的制备。所得的超临界悬浮体在高速 (1000-2000rpm) 下搅拌 10 分钟。悬浮体中的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 的重量比高于 5，从而将固/液比减小到小于 0.054。然后，悬浮体通过喷嘴释放到随后的容器中，该容器保持在接近大气的条件下，从而将湿 CO<sub>2</sub> 气体排放到 CO<sub>2</sub> 气体回收和干燥系统中。干燥的 CO<sub>2</sub> 气体采用超临界 CO<sub>2</sub> 压缩机/泵进行再循环。按照本发明方法的半连续模式，重新连接第三个和第四个转化容器，恢复产物颗粒的生产，并且再次将原料颗粒装入第四个转化容器。

分析从最后一个容器中收集的产物颗粒为中值粒度小于 500nm 的 Mg-Al 阴离子粘土颗粒。

### 实施例 2

重复实施例 1，不同的是采用超临界氮 (126K, 33.5atm) 替代超临界 CO<sub>2</sub>。又有，产物颗粒包含 Mg-Al 阴离子粘土并且具有小于 500nm 的中值粒度。

### 实施例 3

该实施例说明将硅酸钠和快速煅烧氧化铝的原料颗粒转化为沸石中间体颗粒并将这些中间体颗粒转化为沸石产物颗粒的方法。

在大气条件下使含有 28wt% 固体 (以溶胶颗粒) 的 3.73kg 硅酸钠水溶液与 40g 铝 CP-3 (快速煅烧的三水合铝) 和 2.80kg 水混合以形成悬浮体。此悬浮体的固/液比 (SLR) 为 0.20。在计算 SLR 时，28wt% 硅酸钠质量计算为固体，其余的 72wt% 计算为液体。加入 ZSM-5 晶种 (10wt%)。将悬浮体加热到 170℃ 并在此温度下保持 300 分钟。悬浮体采用双螺旋叶轮在 76-83rpm 下搅拌。这样形成的沸石中间体颗粒具有大约 7 微米的中值粒径。

将悬浮体装入第二个容器，该容器利用超临界 CO<sub>2</sub> 泵用 CO<sub>2</sub> 加压到超

临界状态( $T>304.2\text{K}$ ,  $p>73\text{atm}$ )的所需条件下。所得的超临界悬浮体在高速(1000-2000rpm)下搅拌10分钟。悬浮体中 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的重量比高于5,从而将固/液比减小到小于0.033。然后,悬浮体通过喷嘴释放到第三个容器中,该容器保持在接近大气的条件下,从而将湿 $\text{CO}_2$ 气体排放到 $\text{CO}_2$ 气体回收和干燥系统中。干燥的 $\text{CO}_2$ 气体采用超临界 $\text{CO}_2$ 压缩机/泵进行再循环。分析从第三个容器中收集的产物颗粒是硅/铝比(SAR)为55.90%的ZSM-5,并且这些产物颗粒具有小于1微米的粒度。

#### 实施例4

重复实施例1和2,不同的是在装入第四个转化容器中以前,采用高压过滤步骤使悬浮体脱水,从而将悬浮体的水含量(LOI)减少到小于10wt%。这增加了第四个转化容器中超临界流体/水的比值。

#### 实施例5

重复实施例3,不同的是在装入第二个容器中以前,采用高压过滤步骤使悬浮体脱水,从而将悬浮体的水含量(LOI)减少到小于10wt%。这增加了第二个容器中超临界流体/水的比值。

#### 实施例6

重复实施例1-5,不同的是向悬浮体中加入葡萄糖酸钠。

#### 实施例7

重复实施例1-6,不同的是在释放到接近大气条件的容器中以前,超临界悬浮体首先释放到稍高压力下(在超临界 $\text{CO}_2$ 的情况下:40-50巴)的容器中,从而可以实现超临界流体更加能量有效和经济的再循环。