



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029865

(51)⁷ **B01J 31/02**; B01J 21/08; B01J 23/10; (13) **B**
C01G 23/08; B32B 5/16; C01G 23/053;
B01J 21/06

(21) 1-2012-01300

(22) 07/10/2010

(86) PCT/US2010/051810 07/10/2010

(87) WO2011059606 19/05/2011

(30) 12/618,484 13/11/2009 US

(45) 25/10/2021 403

(43) 25/02/2013 299A

(73) TRONOX LLC (US)

3301 NW 150th St, Oklahoma City, OK 73134

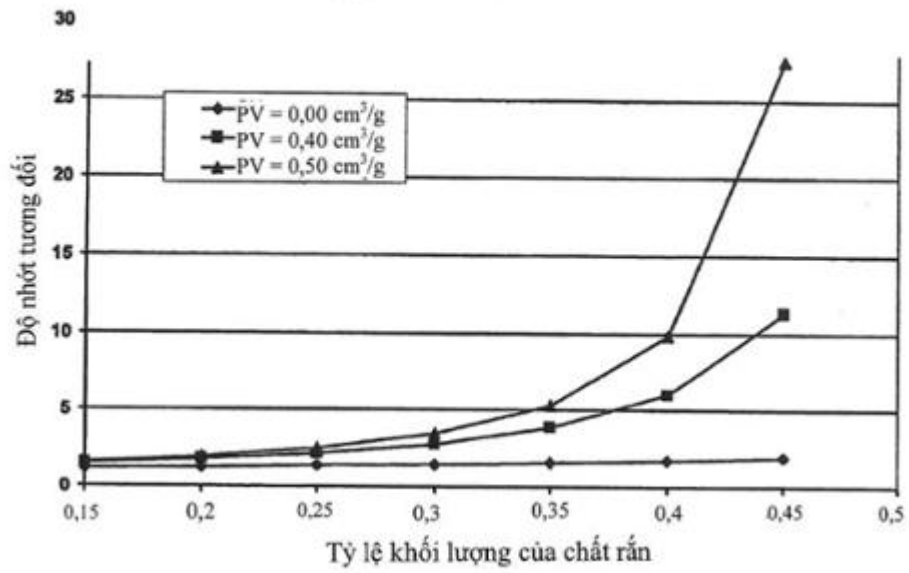
(72) CHAPMAN, David, Monroe (US).

(74) CÔNG TY LUẬT TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN AMBYS HÀ NỘI (AMBYS
HANOI)

(54) THỂ PHÂN TÁN TRONG NƯỚC CHỨA TITAN OXIT VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN
XUẤT THỂ PHÂN TÁN TRONG NƯỚC CHỨA TITAN OXIT SIÊU MỊN

(57) Sáng chế đề cập đến thể phân tán trong nước chứa titan oxit và phương pháp sản xuất thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit chứa, ví dụ, hỗn hợp của các bazơ hữu cơ mạnh và bazơ hữu cơ yếu được sử dụng làm chất phân tán để làm ổn định các thể phân tán chứa titan oxit này. Hỗn hợp chất phân tán đã được phát hiện là làm cho huyền phù có hàm lượng các chất rắn titan oxit tương đối cao, sức căng bề mặt nhỏ, độ nhớt thấp mà có khả năng bốc cháy thấp. Các thể phân tán được tạo ra theo sáng chế có thể được sử dụng, ví dụ, trong các ứng dụng xúc tác như chất mang xúc tác để kiểm soát sự phát xạ trong động cơ diesel hoặc trong các ứng dụng quang xúc tác chất ô nhiễm, trong đó mong muốn có titan oxit ở dạng thể phân tán.

Mối tương quan giữa độ nhớt tương đối và tỷ lệ khối lượng chất rắn
 $[\eta]=3,13$ và $\phi_{\max} = 0,632$



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thể phân tán trong nước (sol) có tính kiềm chứa titan oxit dạng anataza, có diện tích bề mặt lớn, hữu ích làm chất mang xúc tác và chất kết dính, và phương pháp sản xuất thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Titan oxit dạng anataza (TiO_2) có diện tích bề mặt lớn, hoặc siêu mịn thường được sử dụng làm chất mang xúc tác cho phản ứng với các chất ô nhiễm trong khí quyển như các oxit của nitơ, đặc biệt là từ khí thải động cơ diesel, thông qua việc làm giảm amoniac hoặc ure, trong quy trình được gọi là khử xúc tác chọn lọc (selective catalytic reduction-SCR). Trong quy trình xúc tác này, titan oxit thường được sử dụng làm chất mang cho kim loại xúc tác có hoạt tính hoặc oxit, thường là vanadi oxit hoặc các chất có hoạt tính khác như các oxit của sắt, xeri, đồng, và/hoặc mangan. Bản thân titan oxit dạng anataza cũng có hoạt tính phá hủy các chất ô nhiễm trong không khí khi được xúc tác bởi ánh sáng (quang xúc tác, PC), như các oxit của nitơ, lưu huỳnh, ozon, các chất có mùi độc và gây khó chịu như các hợp chất hữu cơ bay hơi VOCs (volatile organic compounds), và các chất dạng hạt như bụi và chất bẩn. Titan oxit có thể được sử dụng một mình, hoặc có thể được trộn với các chất khác, và được bố trí dưới dạng lớp phủ trên bề mặt. Lớp phủ titan oxit, khi được chiếu xạ bởi ánh sáng tử ngoại (UV- ultraviolet), hấp thụ ánh sáng UV, bằng cách đó điều khiển quy trình quang xúc tác mà phân hủy, khử, hoặc oxy hóa các chất bẩn. Titan oxit có thể được cung cấp dưới dạng thể phân tán dạng keo trong nước (sol), ổn định, tức là, hỗn hợp trong đó các hạt titan oxit đủ nhỏ để chống lại sự sa lắng theo thời gian. Ví dụ về các thể phân tán chứa titan oxit dạng anataza siêu mịn bao gồm các sản phẩm có tên thương mại S5-300A[®] và S5-300B[®], mà lần lượt được peptit hóa bởi axit và bazơ, và do công ty hóa chất Millennium Chemical Co sản xuất. Ví dụ, sản phẩm thể phân tán S5-300B[®] chứa titan oxit với % trọng lượng là $17,5 \pm 2,5$, ở độ pH là $11,5 \pm 1$, và có diện tích bề mặt $> 250\text{m}^2/\text{g}$ trong sản phẩm khô khi được đo bởi phương pháp BET. Ngoài việc có chức năng

làm chất xúc tác, các hạt nhỏ titan oxit dạng anataza được cung cấp trong thể phân tán ổn định có thể được sử dụng làm chất kết dính để làm cải thiện sự kết dính của các hạt titan oxit lên chất mang dạng khối. Hơn nữa, khả năng cung cấp các chất xúc tác titan oxit và các chất mang ở dạng hạt nhỏ đặc biệt có lợi cho việc bổ sung thêm hoạt tính SCR cho bộ lọc hạt dầu diesel (diesel particulate filter-DPF) bằng cách phủ các lỗ xốp trong các thành của bộ lọc hạt có dòng chảy qua thành. Bộ lọc hạt/chất xúc tác SCR kết hợp đã nêu được gọi là SCR-F, và sự kết hợp này tạo ra các ưu điểm đáng kể hơn các chất xúc tác SCR/DPF riêng biệt.

Trong khi thể phân tán chứa titan oxit có tên thương mại S5-300B[®] đã cho thấy nhiều hữu ích để làm nguồn titan oxit sử dụng trong sản xuất các chất xúc tác, nó vẫn có vài nhược điểm. Như đã nêu trên, S5-300B[®] chứa hàm lượng titan oxit bằng khoảng 17,5% (tính theo trọng lượng của sản phẩm thương mại này). Có nhiều nguyên nhân dẫn đến mong muốn tăng hàm lượng chất rắn của thể phân tán. Trước tiên, thể phân tán được cung cấp chứa hàm lượng chất rắn cao hơn sẽ có chi phí vận chuyển và chi phí thuê thấp hơn. Thứ hai, khi được sử dụng trong quy trình sản xuất như lớp phủ lót dạng khối, các thể phân tán chứa hàm lượng các chất rắn cao hơn sẽ cho phép nhiều chất rắn titan oxit hơn được sa lắng trong một bước phủ lót, điều này có thể dẫn đến chức năng của thể phân tán được cải thiện hoặc chi phí chế biến thấp hơn, hoặc cả hai. Hơn nữa, S5-300B[®] được làm ổn định ở độ pH bằng khoảng 11,5 bằng chất phân tán hữu cơ diethylamit (DEA), mà có tính kiềm mạnh và có thể trộn lẫn được trong nước, và với hai tính chất này, chế phẩm này là tác nhân peptit hóa có tính kiềm tốt. Tuy nhiên, thể phân tán có tên thương mại S5-300B[®] thông thường có sẵn trên thị trường này có khả năng bốc cháy tương đối cao (điểm bốc cháy là 35°C) do áp suất hơi cao và điểm sôi thấp của diethylamin thiết lập khoảng 2,6% trọng lượng của thể phân tán đó.

Trong khi S5-300B[®] có các tính chất không mong muốn được cung cấp với hàm lượng các chất rắn tương đối thấp chứa chất phân tán ở áp suất hơi cao, chế phẩm này có các tính chất mong muốn gồm độ nhớt thấp và sức căng bề mặt nhỏ. Các tính chất mong muốn này có ích ở chỗ chúng tạo điều kiện thuận lợi cho thể phân tán đi vào các rãnh và/hoặc các lỗ xốp của chất mang dạng khối dễ dàng hơn, để quy trình phủ lót được cải thiện.

Do đó, mong muốn phát triển thể phân tán được cải thiện, thể phân tán được cung cấp chứa hàm lượng các chất rắn cao hơn, với áp suất hơi thấp hơn, mà có thể được tạo ra dưới các điều kiện tương đối êm dịu, trong khi vẫn duy trì các tính chất có lợi gồm độ nhớt thấp và sức căng bề mặt nhỏ.

Quy trình peptit hóa để điều chế các thể phân tán ổn định chứa titan oxit được bộc lộ trong patent Mỹ số U.S. 5,049,309, và gần đây hơn là trong công bố yêu cầu cấp patent Mỹ số U.S. 2009/0062111 A1. Trong phương pháp này, tiền chất titan oxit ngậm nước kết tủa từ quy trình sulfat có thể được sử dụng. Cấu trúc vật lý của tiền chất titan oxit chứa nước kết tủa này được mô tả trong hai tài liệu tham khảo Crystal Growth and Design, (2001) của tác giả Sathyamoorthy, S và các cộng sự, trong tập 1, số 2, trang 123-129, và tài liệu Industrial & Engineering Chemistry Research, (2000), của tác giả Jalava, J.-P., tập 39, số 2, trang 349-361. Tóm lại, chất kết tủa đã nêu gồm có các mầm tinh thể sơ cấp dạng anataza có cỡ hạt nhỏ, thường có bậc kích thước là vài nanomet (nm). Các mầm tinh thể này được liên kết thêm với nhau để tạo ra tập hợp thường được gọi là các khối kết tụ sơ cấp thường có đường kính nằm trong khoảng từ 50 đến 100nm. Các khối kết tụ sơ cấp này cũng được liên kết thêm với nhau để tạo thành các khối kết tụ có đường kính nằm trong khoảng từ một đến hai micromet (1 μ m - 2 μ m). Do đó, hạt được kết tụ cuối cùng có mạng lưới lỗ xóp bên trong. Được tin tưởng rằng, quy trình peptit hóa, các điều kiện khắc khe về thời gian, nhiệt độ và độ pH được sử dụng để tạo ra các lực hóa học mà phá vỡ các lực liên kết các khối kết tụ sơ cấp với nhau để tạo thành khối kết tụ có cỡ hạt micromet. Khi các lực liên kết các khối kết tụ sơ cấp này bị phá vỡ, các khối kết tụ được phá vỡ thành các khối kết tụ sơ cấp có cỡ hạt khoảng chừng từ 50 đến 100nm. Dưới nhiều điều kiện peptit hóa khắc nghiệt hơn, các khối kết tụ sơ cấp sau đó có thể được phá vỡ thành các mầm tinh thể sơ cấp. Một mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp thay thế để phá vỡ các khối kết tụ thành các hạt nhỏ hơn mà có thể được thực hiện dưới nhiều điều kiện ít khắc nghiệt về độ pH, thời gian và nhiệt độ, trong khi cho phép thu được các thể phân tán chứa hàm lượng các chất rắn cao hơn.

Để sử dụng các thể phân tán chứa titan oxit làm các chất xúc tác có hoạt tính, các chất mang xúc tác hoặc các chất kết dính, có lợi nếu sử dụng các hydroxit của

các nguyên tố thuộc nhóm IA hoặc IIA làm chất phân tán hoặc tác nhân peptit hóa bởi vì, ví dụ chất kiềm (như NaOH và KOH) là các chất ức chế xúc tác mạnh đối với các phản ứng SCR. Do đó, các chất phân tán có tính kiềm của sáng chế được hạn chế đối với các bazơ hữu cơ (và vì thế có thể được đốt cháy trong quy trình tạo ra các sản phẩm xúc tác cuối cùng đối với các ứng dụng như SCR). Ví dụ về các bazơ hữu cơ yếu như NH_3 và các alkanolamin, các bazơ này có khả năng bốc cháy thấp hơn và giá thành thấp hơn DEA, có tính kiềm không mạnh như DEA, và vì thế không có hiệu quả để peptit hóa titan oxit để tạo ra thể phân tán ổn định. Ví dụ về bazơ rất mạnh mà có khả năng bốc cháy thấp hơn DEA là tetrametylamoni hydroxit (TMAOH). Tuy nhiên, chất phản ứng này, thực tế rằng nó là muối trong dung dịch nước, tạo ra các thể phân tán có sức căng bề mặt tương đối lớn. Hơn nữa, TMAOH và các sản phẩm phân hủy của nó (các amin) có mùi rất mạnh và khó chịu. Cuối cùng, TMAOH là chất phản ứng tương đối đắt so với các bazơ hữu cơ khác như các alkanolamin.

Như vậy, mong muốn thể phân tán chứa titan oxit được tối ưu hóa các đặc điểm tối ưu gồm hàm lượng các chất rắn cao và độ ổn định cao và làm giảm đến mức tối thiểu các đặc tính về khả năng bốc cháy, độ nhớt và sức căng bề mặt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất thể phân tán trong nước chứa titan oxit và phương pháp sản xuất thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn, ổn định, có tính kiềm, hàm lượng các chất rắn cao, độ nhớt thấp, sức căng bề mặt nhỏ, khả năng bốc cháy thấp, có mùi ít khó chịu nhất và các phương pháp sử dụng chế phẩm này. Các chế phẩm theo sáng chế bao gồm, ví dụ, các hỗn hợp của các bazơ hữu cơ mạnh và yếu được sử dụng làm chất phân tán để làm ổn định các thể phân tán chứa titan oxit. Các hỗn hợp chất phân tán đã được phát hiện là làm cho huyền phù chứa hàm lượng các chất rắn titan oxit tương đối cao, sức căng bề mặt nhỏ, độ nhớt thấp mà có khả năng bốc cháy thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế được bộc lộ qua các khía cạnh sau:

Khía cạnh 1. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit chứa:

thành phần chất rắn có các hạt TiO_2 dạng anataza với lượng ít nhất bằng 50%

và oxit vô cơ khác với TiO_2 với lượng nhỏ hơn 50% và;

thành phần dạng nước bao gồm hỗn hợp của ít nhất chất phản ứng có tính kiềm thứ nhất bao gồm bazơ yếu có $\text{pK}_a < 10,5$, và ít nhất một chất phản ứng có tính kiềm thứ hai bao gồm bazơ mạnh có $\text{pK}_a > 10,5$; và

trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit có độ pH > 10 , và các hạt TiO_2 dạng anataza có cỡ hạt $< 1\mu\text{m}$ và có mặt trong thể phân tán trong nước này với tỷ lệ khối lượng và/hoặc tỷ lệ thể tích $> 0,25$.

Khía cạnh 2. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo khía cạnh 1, trong đó các oxit vô cơ bao gồm ít nhất một trong các oxit của silic, vonfram, nhôm, xeri, đồng, sắt, mangan và/hoặc vanadi.

Khía cạnh 3. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo khía cạnh 1, trong đó các hạt titan oxit dạng anataza có diện tích bề mặt lớn hơn $50\text{m}^2/\text{g}$, và có thể tích lỗ xốp lớn hơn $0,10\text{cm}^3/\text{g}$.

Khía cạnh 4. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo khía cạnh 1, trong đó chất phản ứng có tính kiềm thứ nhất là alkanolamin.

Khía cạnh 5. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo khía cạnh 1, trong đó chất phản ứng có tính kiềm thứ hai là alkylamoni hydroxit bậc bốn.

Khía cạnh 6. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo khía cạnh 1, trong đó thể phân tán này có độ nhớt $< 100\text{cP}$ ($0,1\text{Pa.s}$).

Khía cạnh 7. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo khía cạnh 1, trong đó thể phân tán này có sức căng bề mặt $< 70\text{mN/m}$.

Khía cạnh 8. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo khía cạnh 1, trong đó thể phân tán này có điểm bốc cháy $> 100^\circ\text{C}$.

Khía cạnh 9. Phương pháp sản xuất thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn, bao gồm các bước:

tạo ra thể phân tán trong nước chứa titan oxit chứa:

thành phần chất rắn có các hạt TiO_2 dạng anataza với lượng ít nhất bằng 50% và oxit vô cơ khác với TiO_2 với lượng nhỏ hơn 50%; và

thành phần dạng nước bao gồm hỗn hợp của ít nhất chất phản ứng có tính kiềm chứa bazơ yếu có $pK_a < 10,5$, và ít nhất một chất phản ứng có tính kiềm thứ hai chứa bazơ mạnh có $pK_a > 10,5$; và

trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit có độ pH > 10 , và các hạt TiO_2 dạng anataza chủ yếu có cỡ hạt $< 1\mu m$ và có mặt trong thể phân tán trong nước này với tỷ lệ khối lượng và/hoặc tỷ lệ thể tích $> 0,25$; và

xử lý thể phân tán trong nước chứa titan oxit bằng cách nghiền cho đến khi các hạt TiO_2 có cỡ hạt $< 1\mu m$.

Khía cạnh 10. Phương pháp theo khía cạnh 9 trong đó các oxit vô cơ chỉ bao gồm ít nhất một trong các oxit của silic, vonfram, nhôm, xeri, đồng, sắt, mangan và/hoặc vanadi.

Khía cạnh 11. Phương pháp theo khía cạnh 9, trong đó các hạt titan oxit dạng anataza có diện tích bề mặt lớn hơn $50m^2/g$, và có thể tích lỗ xốp lớn hơn $0,10cm^3/g$.

Khía cạnh 12. Phương pháp theo khía cạnh 9, trong đó chất phản ứng có tính kiềm thứ nhất là alkanolamin.

Khía cạnh 13. Phương pháp theo khía cạnh 9, trong đó chất phản ứng có tính kiềm thứ hai là alkylamoni hydroxit bậc bốn.

Khía cạnh 14. Phương pháp theo khía cạnh 9, trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit có độ pH > 10 .

Khía cạnh 15. Phương pháp theo khía cạnh 9, trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn có độ nhớt $< 100cP$ ($0,1Pa.s$).

Khía cạnh 16. Phương pháp theo khía cạnh 9, trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn có sức căng bề mặt $< 70mN/m$.

Khía cạnh 17. Phương pháp theo khía cạnh 9, trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn có điểm bốc cháy $> 100^\circ C$.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là đồ thị so sánh độ nhớt của các huyền phù hạt dạng anataza theo giả định đóng vai trò của phần khối lượng hạt, đối với các hạt có các thể tích lỗ xốp

khác nhau.

Fig.2 là hình ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscopy-TEM) của thể phân tán có tên thương mại S5-300B®.

Fig.3 thể hiện hình ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua TEM của các hạt của thể phân tán chứa titan oxit (ví dụ 23) trong sáng chế sau khi nghiền vật liệu như được thể hiện trong phần mô tả.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến thể phân tán trong nước chứa titan oxit và phương pháp sản xuất thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn, ổn định, có tính kiềm, hàm lượng các chất rắn cao, độ nhớt thấp, sức căng bề mặt nhỏ, khả năng bốc cháy thấp, có mùi ít khó chịu nhất và phương pháp sử dụng chế phẩm này. Các chế phẩm theo sáng chế bao gồm, ví dụ, các hỗn hợp của các bazơ hữu cơ mạnh và yếu được sử dụng làm chất phân tán để ổn định các thể phân tán chứa titan oxit. Các hỗn hợp chất phân tán đã được phát hiện ra là dẫn đến huyền phù có hàm lượng các chất rắn titan oxit tương đối cao, sức căng bề mặt nhỏ, độ nhớt thấp mà có khả năng bốc cháy thấp. Quy trình bao gồm bước nghiền các vật liệu tiền chất titan oxit bằng cách sử dụng vật liệu nghiền tỷ trọng cao, cỡ hạt nhỏ để tạo ra một cách hiệu quả các hạt titan oxit siêu mịn dưới các điều kiện thời gian, nhiệt độ và độ pH tương đối êm dịu. Quy trình cũng rất linh động ở chỗ các chất phụ gia vô cơ bổ sung có thể được chứa trong quy trình mà đảm nhiệm chức năng để biến tính thêm và tăng cường bề mặt titan oxit cho chức năng được cải thiện. Ví dụ, khi titan oxit được nghiền khi có mặt của dạng silic oxit như tetra(alkyl)amoni silicat (ví dụ, tetrametylamoni silicat), bề mặt của các hạt titan oxit được ổn định đối với sự nung kết, đảm nhiệm chức năng duy trì hiệu quả pha anataza của titan oxit và ngăn cản sự phát triển tinh thể dưới nhiều điều kiện nhiệt và thủy nhiệt, thậm chí khi có mặt của vanadi oxit được thêm vào titan oxit để sử dụng sản phẩm làm chất xúc tác. Sự cải tiến chất xúc tác này đặc biệt thích hợp cho việc ứng dụng các thể phân tán chứa titan oxit trong các ứng dụng SCR-F trong đó nhiệt độ có thể trở nên rất cao do sự đốt cháy muội than trong quy trình tái tạo của bộ lọc.

Các chế phẩm theo sáng chế có hàm lượng các chất rắn titan oxit cao hơn (ví dụ, chiếm 30% theo trọng lượng so với S5-300B® chiếm $17,5 \pm 2\%$ theo trọng

lượng), có khả năng bốc cháy thấp hơn sản phẩm S5-300B® thông thường có bán trên thị trường, và được cung cấp với độ nhớt thấp và sức căng bề mặt nhỏ. Lợi ích khác đó là các hỗn hợp có mùi tương đối không khó chịu. Khi kết hợp với các chế phẩm, quy trình nghiền vật liệu là phương thức rất hiệu quả để tạo các ra thể phân tán chứa titan oxit có cỡ hạt rất nhỏ. Diện tích bề mặt của titan oxit được thu hồi từ các thể phân tán được hóa già bởi nhiệt và thủy nhiệt có thể được cải thiện, như được nêu ở trên, thông qua việc xử lý với dạng có thể tan được của silic đioxit, và sự ổn định của pha anataza cũng có thể được cải thiện, tính chất này có thể mong muốn cho các ứng dụng xúc tác. Chức năng xúc tác của các thể phân tán chứa titan oxit có thể được cải thiện thêm bằng cách kết hợp các chất phụ gia vô cơ bổ sung như vonfram trioxit vào trong quy trình nghiền ẩm.

Trong các phương pháp này, sáng chế đề xuất các chế phẩm phân tán thay thế cho phép các thể phân tán có % trọng lượng các chất rắn cao, độ nhớt thấp, sức căng bề mặt nhỏ, cỡ hạt nhỏ dễ dàng được điều chế. Hỗn hợp chất phân tán ưu tiên bao gồm bazơ hữu cơ yếu (ví dụ, alkanolamin) và bazơ hữu cơ mạnh (ví dụ, alkylamoni hydroxit bậc bốn). Ngoài ra, các thể phân tán được ổn định bằng silic đioxit duy trì diện tích bề mặt lớn hơn và biểu hiện sự ổn định pha tốt hơn các thể phân tán mà không có sự ổn định bằng silic đioxit hoặc với các dạng khác có sự làm ổn định bằng silic đioxit. Hơn nữa, các thể phân tán có silic đioxit và vonfram bổ sung là các chất mang xúc tác tốt cho các chất xúc tác SCR gốc vanadi oxit.

Các thể phân tán được tạo ra theo sáng chế có thể được sử dụng, ví dụ, trong các ứng dụng xúc tác như chất mang xúc tác cho sự kiểm soát phát xạ trong động cơ diesel, hoặc trong các ứng dụng quang xúc tác chất ô nhiễm trong đó mong muốn có titan oxit ở dạng thể phân tán.

Trước khi mô tả chi tiết các phương án khác nhau của sáng chế, cần lưu ý được tin tưởng rằng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng có thể, sử dụng phần mô tả trong bản mô tả này, thực hành sáng chế đến phạm vi đầy đủ nhất của sáng chế. Các phương án và ví dụ sau đây mô tả cách tạo ra chế phẩm và các quy trình khác nhau của sáng chế và được hiểu chỉ đơn thuần là mang tính minh họa, và không giới hạn bản mô tả theo bất kỳ cách nào. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng sẽ nhận ra rõ các biến đổi thích

hợp từ các quy trình.

Mục đích cụ thể của sáng chế là nhằm tạo ra huyền phù (sol) có tính kiềm, có hàm lượng các chất rắn cao (% theo trọng lượng của titan oxit cao), ổn định, khả năng bốc cháy thấp, độ nhớt thấp, sức căng bề mặt nhỏ có cỡ hạt rất nhỏ, titan oxit có diện tích bề mặt lớn ở dạng tinh thể anataza. Thuật ngữ "ổn định" đề cập đến việc không có sự sa lắng theo thời gian cũng như duy trì độ nhớt thấp theo thời gian. Tức là, các thể phân tán không ổn định có xu hướng tạo thành lượng chất sa lắng không chấp nhận được theo tiến trình thàng, hoặc các thể phân tán có thể làm tăng đáng kể độ nhớt, cuối cùng tạo thành "gel". Sự sa lắng được tránh bằng cách tạo ra các hạt có cỡ hạt nhỏ.

Việc sử dụng các thể phân tán này bao gồm, nhưng không giới hạn đối với, ví dụ, sử dụng làm chất quang xúc tác, và các ứng dụng xúc tác kiểm soát sự phát xạ trong động cơ diesel. Các thể phân tán được tạo ra bằng cách sử dụng quy trình bao gồm nghiền môi trường, quy trình này có thể được thực hiện trong mô hình đơn giản ở quy mô công nghiệp. Bước biến tính bề mặt bổ sung (nơi có mặt) bao gồm xử lý thể phân tán chứa titan oxit bằng chất vô cơ khác như vonfram và/hoặc silic đioxit ở dạng hoạt tính. Phương án khác bao gồm biến tính bề mặt titan oxit bằng nguồn vonfram, xeri, mangan, đồng, vanadi oxit hoặc chất xúc tác hoạt tính khác, chất tăng xúc tác hoặc chất ổn định xúc tác. (Các) sản phẩm trong sáng chế có các tính chất đáng chú ý như được mô tả ở đây.

Vật liệu ban đầu chứa titan oxit:

Theo sáng chế, TiO_2 ngâm nước, được kết tủa từ quy trình sulfat thường được sử dụng làm vật liệu nguồn ban đầu đối với dạng anataza có diện tích bề mặt lớn. Ví dụ, vật liệu titan oxit có cấu trúc tinh thể dạng anataza thu được từ nhà máy MIC ở Thann, Pháp, chứa hàm lượng chất bay hơi (sự giảm trọng lượng khi đốt cháy) là khoảng 16% (tính theo trọng lượng của vật liệu titan oxit này), chứa hàm lượng sulfat còn lại (được báo cáo là SO_3) thấp hơn khoảng 0,8% (tính theo trọng lượng của vật liệu titan oxit này), có diện tích bề mặt lớn (lớn hơn khoảng $250\text{m}^2/\text{g}$), thể tích lỗ xốp lớn (lớn hơn khoảng $0,25\text{cm}^3/\text{g}$), và cỡ hạt (D50- được đo bằng phương pháp tán xạ ánh sáng) là khoảng 1,5 micromet. Tuy nhiên, các nguồn titan oxit dạng hạt khác có thể được sử dụng, cụ thể là các nguồn thậm chí có diện tích bề

mặt lớn hơn (lên tới $400\text{m}^2/\text{g}$) và thể tích lỗ xốp (lên tới $0,4\text{cm}^3/\text{g}$). Vật liệu ở trên đã được trung hòa bằng amoniac có nước và được rửa bằng nước để tạo ra sản phẩm có hàm lượng sulfat tương đối thấp. Titan oxit dạng hạt có thể được thu giữ từ các bước trong quy trình ngược dòng mà, ví dụ, có hàm lượng bay hơi cao hơn và hàm lượng sulfat cao hơn. Trong trường hợp đã nêu, quy trình sản xuất thể phân tán phải bao gồm các bước bổ sung để làm giảm mức sulfat, do đã biết là các mức sulfat cao phá vỡ sự ổn định của các thể phân tán dạng keo. Ưu tiên là titan oxit có hàm lượng sulfat rất thấp được sử dụng.

Định nghĩa về hàm lượng các chất rắn cao: Đặc điểm đáng chú ý của sáng chế là khả năng dễ dàng điều chế các nguồn thể phân tán chứa titan oxit có hàm lượng các chất rắn cao (cụ thể hơn, tỷ lệ thể tích cao), các thể phân tán chứa titan oxit có độ nhớt thấp, đặc biệt là sử dụng các nguồn titan oxit có độ xốp cao. Ví dụ, như được mô tả trong tài liệu Principles of Colloid and Surface Chemistry, của tác giả Hiemenz và Rajagopalan, trang 168, mô hình Dougherty-Krieger mô tả độ nhớt tương đối của huyền phù lý tưởng chứa các hạt hình cầu theo điều kiện về thể tích bị chiếm giữ một phần mà các hạt thể hiện (ϕ) và hai điều kiện không đổi, là thể tích bị chiếm giữ giới hạn ($\phi_{\max}$) và độ nhớt thực $[\eta]$.

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

Trong biểu thức ở trên, η là độ nhớt của huyền phù chứa các hạt, và η_0 là độ nhớt của dung môi nguyên chất.

Đối với các hạt xốp, nói cách khác, có mối quan hệ giữa ϕ và tỷ lệ khối lượng của các chất rắn (x) mà phụ thuộc vào tỷ trọng khung của hạt, (ρ_s , chiếm $3,8\text{g}/\text{cc}$ đối với anataza), tỷ trọng chất lỏng (ρ_f) và thể tích lỗ xốp của hạt, PV, ví dụ, được đo bởi máy đo độ xốp nitơ,

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

Được thể hiện trong Fig.1 là các đường cong được tính toán cho các hạt dạng anataza tiêu biểu có thể tích lỗ xốp (PV) lần lượt là $0,00\text{cm}^3/\text{g}$, $0,40\text{cm}^3/\text{g}$ và $0,50\text{cm}^3/\text{g}$, và có các giá trị điển hình được giả định đến $\phi_{\max} = 0,632$ và $[\eta] = 3,13$.

Có thể thấy trong Fig.1 là các chất rắn ở dạng huyền phù tăng cao hơn tỷ lệ

khối lượng bằng 0,40, khi độ nhớt tăng cao đối với các hạt có thể tích lỗ xốp, trong khi độ nhớt vẫn còn rất thấp đối với các hạt không xốp. Hơn nữa, thể tích lỗ xốp của hạt càng cao, độ nhớt với tỷ lệ khối lượng không đổi càng cao. Từ thảo luận này rút ra kết luận quan trọng là nhiều huyền phù chứa hàm lượng các chất rắn cao của titan oxit trong tình trạng kỹ thuật, ví dụ, bao gồm titan oxit pha rutin cho các ứng dụng bột màu, là từ các hạt titan oxit có ít hoặc không có thể tích lỗ xốp. Do đó, có nhiều thách thức hơn đối với việc công thức hóa các hạt titan oxit dạng anataza có độ xốp cao trong sáng chế thành các thể phân tán có hàm lượng các chất rắn cao trong khi vẫn duy trì độ nhớt thấp do chất lỏng được lôi cuốn vào trong các lỗ của hạt.

Các chất phân tán:

Như đã nêu trên, mục đích của sáng chế là cung cấp thể phân tán trong nước có tính kiềm, ổn định, có hàm lượng các chất rắn cao, và khả năng bốc cháy thấp hơn sản phẩm S5-300B® thông thường, nhưng giữ nguyên hoặc có các tính chất tốt hơn sản phẩm nêu trên. Vật liệu nguồn titan oxit được tạo thành huyền phù bằng cách bổ sung nước, với sự có mặt của chất phân tán có tính kiềm. Một cách ưu tiên, chất phân tán là hợp chất hữu cơ mà không để lại cặn sau khi đốt cháy trong quy trình nung sau đó, đối với các ứng dụng (như SCR) trong đó các ion Na hoặc K còn lại là các chất kìm hãm xúc tác mạnh. Phần còn lại có thể cũng tác dụng để chặn hoạt tính quang xúc tác của titan oxit khi được sử dụng trong các ứng dụng PC. Cũng có thể ưu tiên rằng chất phân tán có thể trộn lẫn với nước, sao cho ngăn cản sự phân tách của thể phân tán cuối cùng thành pha nước và pha hữu cơ. Danh mục một số chất phân tán có thể sử dụng mà có thể được sử dụng trong sáng chế được nêu ra trong bảng 1, trong đó có thể thấy rằng có nhiều hợp chất hữu cơ có tính kiềm, có áp suất hơi thấp hơn (điểm sôi và điểm bốc cháy cao hơn) DEA, và có thể trộn lẫn với nước. Ví dụ, một loại vật liệu chung mà đặc biệt thích hợp là các alkanolamin, (bao gồm, nhưng không giới hạn đối với, monoetanolamin, dietanolamin, monoisopropanolamin, và aminometylpropanol). Các ví dụ khác về các alkanolamin có thể được sử dụng trong sáng chế bao gồm, nhưng không giới hạn đối với, trietanolamin, isopropanolamin, diisopropanolamin và triisopropanolamin. Theo cách khác, các alkanolamin được thể như các

alkanolamin được thế alkyl có thể được sử dụng, ví dụ về các chất đã nêu bao gồm, nhưng không giới hạn đối với, N,N-đimetyletanolamin, N-metyldietanolamin, N-metyletanolamin và N,N-dietyletanolamin. Các chất này là các chất phản ứng có sẵn mà được sử dụng, ví dụ, trong các ứng dụng lọc khí thải, và ngoài ra đã được phát hiện là sử dụng làm chất phân tán cho titan oxit. Vật liệu khác được nêu trong bảng 1 là tetrametylmoni hydroxit (TMAOH). Tuy nhiên, không mong muốn sử dụng TMAOH với các lượng đáng kể làm chất phân tán duy nhất do nó tương đối đắt, và rất nặng mùi, và có thể cho hỗn hợp có sức căng bề mặt tương đối lớn đối với nước, các alkylamoni hydroxit bậc bốn khác có tính chất tương tự bao gồm, nhưng không giới hạn đối với, tetraetylmoni hydroxit, tetrapropylamoni hydroxit, v.v..

Được nêu ra trong bảng 1 (đối với hầu hết ví dụ về chất phân tán) là phép đo độ mạnh của bazơ, pKa (logarit âm của hằng số phân ly axit). pKa càng cao, bazơ càng mạnh. Do đó, ví dụ, dietylamini là bazơ mạnh hơn monoetanolamin, monoetanolamin là bazơ mạnh hơn dietanolamin ($pK_a 10,8 > 9,5 > 8,9$). Trong khi các amin ở trên là các bazơ tương đối mạnh, bazơ mạnh nhất trong bảng 1 là TMAOH, do chất phản ứng này phân ly gần như hoàn toàn trong nước (nó là chất điện phân 1:1), để nồng độ hydroxit gần như bằng với nồng độ TMAOH ban đầu.

Bảng 1. Ví dụ về chất phân tán để tạo huyền phù titan oxit trong thể phân tán trong nước

Chất phản ứng	Viết tắt	Trọng lượng Mol	Tỷ trọng	Độ hòa tan trong nước	Điểm sôi, oC	Điểm bốc cháy oC	Độ axit pKa
Amoni hydroxit	NH ₄ OH	18,0	0,90	Trộn lẫn được	36		9,3
Dietylamini	DEA	73,1	0,71	Trộn lẫn được	65	-28	10,8
Tetrametylamin	TMAOH	91,1	1,00	Trộn lẫn được		100	
Monoetanolamin	MEA	61,1	1,01	Hoàn toàn	170	85	9,5
Monometyletanolami	MMEA	75,1	0,90	>10	158	71	
Dietanolamin	DEA	105,1	1,09	Trộn lẫn được	217	169	8,9
Trietanolamin	TEA	149,2	1,3	Trộn lẫn được	360	179	7,8
Metyldietanolamin	MDEA	119,1	1,04	Hoàn toàn	242	140	
Đimetyletanolamin	DMEA	89,1			135	41	10,3
Aminometylpropanol	AMP	89,1	0,94			77	9,8
Monoisopropanolami	MIPA	75,1	0,96	Hoàn toàn	159	73	9,7
Điisopropanolamin	DIPA	133,2	0,99	Hoàn toàn	249	135	9,1
Triisopropanolamin	TIPA	191,3	0,99		306	160	8,1

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ về đặc điểm và tính chất của các thể phân tán khác nhau

Ví dụ 1: Thể phân tán có tên thương mại S5-300B

Mẫu S5-300B phân tán titan oxit trong tình trạng kỹ thuật có sẵn trên thị trường thu được từ cơ sở sản xuất MIC ở Thann, Pháp. Thể phân tán này (theo cách khác được gọi là E1) đã được điều chế thông qua phương pháp peptit hóa bằng cách sử dụng bazơ hữu cơ mạnh diethylamin (DEA). Thể phân tán đã được mô tả đặc điểm bởi các phương thức khác nhau để xác định tính chất vật lý. Sức căng bề mặt của huyền phù TiO_2 được đo bằng máy đo sức căng Kruss K-100 sử dụng phương pháp vòng Du Nouy, độ nhớt được đo bằng cách sử dụng máy đo độ nhớt Brookfield. Khả năng bắt cháy được đo bằng cách sử dụng phương pháp Pensky-Martens. Mẫu cũng được phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy-TEM). Mẫu được chuẩn bị cho phân tích TEM bằng cách pha loãng huyền phù được cung cấp với tỷ lệ pha loãng 1,000:1 bằng cách sử dụng hỗn hợp isopropanol và nước với tỷ lệ 50:50. Huyền phù được pha loãng được lắc nhẹ bằng tay và lưới TEM Cu được phủ cacbon được nhúng trực tiếp vào huyền phù. Các lưới được làm khô bằng không khí sau đó được quan sát bằng kính hiển vi TEM với độ phóng đại từ 50 đến 400,000 lần. Phép phân tích đã được thực hiện bằng cách sử dụng kính TEM JEOL 2000FX II được vận hành tại 200kV. Trong quy trình hình tạo ảnh, sự mô tả đặc điểm kích thước pha và sự phân bố được đặc biệt chú ý. Các hình ảnh có thể được thu thập bằng máy quay Gatan MultiScan CCD và ở định dạng jpeg.

Ví dụ 2: Thể phân tán có tên thương mại SB-X1

Mẫu chất phân tán chứa titan oxit SB-X1 thu được từ cơ sở sản xuất MIC ở Thann, Pháp. Thể phân tán này đã được điều chế thông qua phương pháp peptit hóa sử dụng bazơ hữu cơ mạnh tetrametylamoni hydroxit (TMAOH). Thể phân tán được đặc trưng như trên.

Bảng 2. Tính chất của các thể phân tán trong tình trạng kỹ thuật

Thể phân tán	Ví dụ	TiO ₂ , % tính theo trọng lượng	Chất phân tán	Chất phân tán, % tính theo	pH	Độ nhớt (cP)	Sức căng bề mặt	Điểm bốc cháy, °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

Từ Fig.2 có thể thấy rằng các thể phân tán có tên thương mại S5-300B và SB-X1 trong các ví dụ 1 và 2, cả hai mẫu mà được tạo ra bằng cách sử dụng một mình bazơ hữu cơ mạnh bằng phương pháp peptit hóa, có hàm lượng các chất rắn titan oxit tương đối thấp, chỉ bằng 17,5% (tính theo trọng lượng của hai sản phẩm thương mại này). Các thể phân tán này cũng có độ nhớt thấp. Tuy nhiên, chúng khác về điểm bốc cháy và sức căng bề mặt. Điểm bốc cháy thấp đối với S5-300B là không mong muốn, cũng như sức căng bề mặt cao của SB-X1. Fig.2 bộc lộ rằng các hạt titan oxit trong thể phân tán có tên thương mại S5-300B gồm có các khối kết tụ sơ cấp có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 50 đến 60nm, và các khối kết tụ này chứa các mầm tinh thể anataza sơ cấp có cỡ hạt khoảng vài nanomet.

Phân tích hình ảnh qua kính hiển vi TEM của thể phân tán có tên thương mại SB-X1 đã cho thấy rằng các hạt titan oxit trong trường hợp này cũng chứa các khối kết tụ sơ cấp có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 50 đến 60nm và các khối kết tụ này chứa các mầm tinh thể dạng anataza sơ cấp có cỡ hạt khoảng vài nanomet.

Các ví dụ từ 3 đến 9

Trong các ví dụ sau, các thể phân tán khác nhau được điều chế bằng cách sử dụng nhiều chất phân tán, riêng lẻ hoặc kết hợp với nhau. Đối với các thử nghiệm này, các chất phân tán dạng nước được tạo ra chứa TiO₂ với hàm lượng lên tới 30%, và với tỷ lệ không đổi của khối lượng chất phân tán tổng số tương ứng với TiO₂ bằng 20% (tính theo trọng lượng của thể phân tán) để hàm lượng các chất rắn tổng số (titan oxit + chất phân tán) là khoảng 37,5% (tính theo trọng lượng của thể phân tán), trong đó tổng lượng chất phân tán là khoảng 7,5% (tính theo trọng lượng của thể phân tán). Titan oxit ban đầu thu được từ cơ sở sản xuất ở Thann, Pháp, và vật liệu này ở dạng tinh thể anataza, được thể hiện là giảm 17% trọng lượng khi đốt cháy ở 1000°C, và chứa SO₃ với hàm lượng < 0,8% (tính theo trọng lượng của titan oxit ban đầu), cỡ hạt trung bình (D50) là 1,2 micromet. 100g hoặc từng huyền phù

được điều chế, và 75g của vật liệu nghiền (0,3mm vật liệu YTZ) đã được bổ sung. Sự giảm cỡ hạt của các hạt titan oxit sau đó được thực hiện bằng cách nghiền vật liệu sử dụng máy nghiền Brinkman Retzsch Planetary trong 1 giờ. Các sản phẩm sau đó được xác định đặc điểm bằng cách đo pH, độ nhớt Brookfield, và cỡ hạt (thông qua phương pháp tán xạ ánh sáng tĩnh Malvern Mastersizer 2000 trong nước). Kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Tính chất của các thể phân tán khác nhau được điều chế thông qua phương pháp nghiền qua lại

Ví dụ	Phần mô tả sản phẩm và/hoặc chất phân tán	Hàm lượng các chất rắn TiO ₂ (%)	% Chất phân tán tổng số (trọng lượng/trọng lượng TiO ₂)	pH	Quan sát thấy	Micromet		Độ nhớt (cP)
						D50*	D90*	
1	S5-300B (DEA)	17,5	15	11,8	Chất lỏng	0,09	0,12	2,5
2	SB-X1 (TMAOH)	17,5	7	12,1	Chất lỏng	0,11	1,20	2,4
3	Tetrametylammoni hydroxit (TMAOH)	30	20	13,7	Chất lỏng	0,10	0,18	4,6
4	Monetanol amin (MEAHO)	30	20	10,7	Chất lỏng đặc	0,11	0,21	3.299
5	Đietanolamin (DEAHO)	30	20	9,9	Chất lỏng	0,12	0,23	190
6	Metylđietanolamin (MDEAHO)	30	20	9,7	Chất lỏng đặc	0,11	0,24	4.199
7	NH ₄ OH	30	20		Gel hóa	0,72	1,29	
8	DEAHO + MEAHO (15-5)	30	20	10,2	Chất lỏng	0,12	0,23	1,20
9	DEAHO + NH ₄ OH (18-2)	30	20	10,2	Chất lỏng	0,11	0,23	1.82
10	DEAHO+TMAOH(15-5)	30	20	12,4	Chất lỏng	0,12	0,27	47
11	DEAHO + TMAOH (18-2)	30	20	11,0	Chất lỏng	0,12	0,27	35
12	DEAHO+AMP (15-5)	30	20	10,4	Chất lỏng	0,11	0,26	68
13	MEAHO + TMAOH (18-	30	20	11,3	Chất lỏng	0,11	0,26	51
14	DMEAHO + TMAOH	30	20	10,8	Chất lỏng	0,11	0,24	69
15	DEAHO + TMAOH(19-1)	30	20	10,4	Chất lỏng	0,11	0,25	61
16	MEAHO+AMP (15-5)	30	20	10,7	Gel hóa	0,11	0,21	1.68
17	DEAHO+AMP (18-2)	30	20	10,1	Chất lỏng	0,11	0,25	133
18	DEAHO + AMP + TMAOH (15-4-1)	30	20	10,6	Có bột nhưng ở dạng lỏng	0,11	0,27	58
19	DEAHO + TMAOH (18-2)	30	20	10,2	Chất lỏng	0,11	0,25	70
20	TEAHO + AMP (15-5)	30	20	9,9	Bột	0,13	0,42	100
21	MEAHO + MIPA (15-5)	30	20	10,7	Chất lỏng	0,11	0,21	2.16
22	DEAHO + MIPA(15-5)	30	20	10,1	Bột nhẹ	0,11	0,25	80

Trong các ví dụ từ 3 đến 7, mỗi thể phân tán chỉ chứa một chất phân tán.

Không kể đến thể phân tán trong ví dụ 3 (tetrametylamoni hydroxit), có thể được quan sát thấy rằng độ nhớt của thể phân tán được điều chế là rất cao và trong một trường hợp thể phân tán (E7, amoni hydroxit) đã được làm cứng thành gel mà chống chảy hoàn toàn. Trong ví dụ 3 (TMAOH), độ nhớt tương đối thấp nhưng độ pH là đặc biệt cao, và như được đề cập ở trên, sức căng bề mặt của thể phân tán có tên thương mại SB-X1 được điều chế với chỉ TMAOH là rất cao. Ngoài ra, TMAOH là vật liệu thô rất đắt và nặng mùi làm cản trở việc sử dụng chung của nó.

Các thể phân tán trong các ví dụ 8 và 9 được điều chế bằng cách sử dụng hỗn hợp hai chất phân tán (DEAOH/MEAHOH trong ví dụ 8, và DEAOH và NH₄OH trong ví dụ 9). Đối với các ví dụ này, lượng tổng cộng của chất phân tán được giữ không đổi và bằng 20% tính theo trọng lượng của titan oxit, tỷ lệ của các chất phân tán đã được biến đổi như được trình bày trong bảng 3. Do đó, thể phân tán trong ví dụ 8 đã được tạo ra bằng cách trộn dietanolamin và monoethanolamin theo tỷ lệ 15% (tính theo trọng lượng của thể phân tán) đến 5% (tính theo trọng lượng của thể phân tán) với chất cơ bản TiO₂. Có thể thấy trong bảng 3 là thậm chí đối với các chất phân tán đã trộn này, độ nhớt của các thể phân tán được điều chế là rất cao.

Các ví dụ từ 10 đến 22

Như các phương án được ưu tiên của sáng chế, hỗn hợp cụ thể của chất phân tán được sử dụng để tạo ra các thể phân tán theo phương pháp được nêu ra ở trên cho các ví dụ 8 và 9. Trong khi lượng tổng số của chất phân tán được giữ không đổi và bằng 20% tính theo trọng lượng của titan oxit, tỷ lệ của các chất phân tán đã được biến đổi như được thể hiện trong các dấu ngoặc đơn trong bảng 3. Ngạc nhiên là, có thể dễ dàng thấy trong bảng 3 đó là hỗn hợp của TMAOH với các alkanolamin MEAHOH, DEAOH, TEAOH và DMEAHOH thể hiện độ nhớt rất thấp (các ví dụ 10, 11, 13-15, 19). Trong các ví dụ này, TMAOH có lượng tương đối thấp là từ 1% tính theo trọng lượng đến 5% tính theo trọng lượng (trên cơ sở TiO₂). Hiệu quả ấn tượng mà lượng bổ sung nhỏ của TMAOH gây ra đối với độ nhớt khi được trộn với các alkanolamin dễ dàng được thấy bằng cách so sánh các thể phân tán trong các ví dụ này đối với các thể phân tán khác (các thể phân tán trong các ví dụ 4 và 5), trong đó các alkanolamin có mặt chỉ đóng vai trò là chất phân tán. Có thể thấy rằng độ nhớt của các thể phân tán được tạo ra từ hỗn hợp chất phân tán của

các alkanolamin với TMAOH có thể so sánh với độ nhớt của S5-300B® (ví dụ 1), mặc dù các thể phân tán trong sáng chế có hàm lượng các chất rắn cao hơn nhiều (khoảng 30% TiO₂).

Hỗn hợp hai cấu tử và ba cấu tử bổ sung cũng được điều chế bằng phương pháp được mô tả ở trên, và cụ thể, các bazơ mạnh AMP và MIPA (pKa lần lượt là 9,8 và 9,7) đã được thể cho bazơ rất mạnh TMAOH để tạo thành hỗn hợp với các alkanolamin MEAOH, DEAOH và TEAOH. Khi AMP được trộn với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 5% tính theo trọng lượng (trên cơ sở TiO₂) với DEAOH (các ví dụ 12 và 17), các hỗn hợp có độ nhớt thấp hơn đáng kể so với thể phân tán được tạo ra với chỉ DEAOH (ví dụ 5). Tương tự, khi được trộn với TEAOH (ví dụ 20), độ nhớt của thể phân tán tương đối thấp. Tuy nhiên, khi AMP được trộn với MEAOH (ví dụ 16), độ nhớt cao và hỗn hợp tạo thành gel. Do đó, AMP không có tác dụng mạnh như TMAOH. Tương tự các quan sát có thể được ghi nhận cho các hỗn hợp của MIPA với các alkanolamin MEAOH (ví dụ 21) và DEAOH (ví dụ 22). Trong trường hợp của ví dụ 21, độ nhớt của thể phân tán là rất cao, trong khi trong trường hợp của ví dụ 22, độ nhớt của thể phân tán là trung bình.

Không bị giới hạn bởi lý thuyết, một số xu hướng có thể được vạch ra từ dữ liệu ở trên. Trước tiên, khi điều chế các kiểm này, các thể phân tán chứa titan oxit có hàm lượng các chất rắn cao, khi các bazơ yếu (pKa <~9,5) được sử dụng chỉ đóng vai trò là chất phân tán ở các mức tương đối thấp (20% tính theo trọng lượng trên cơ sở TiO₂), các thể phân tán được tạo ra có xu hướng có độ nhớt tương đối cao. Thứ hai, hỗn hợp bazơ rất mạnh TMAOH và alkanolamin tương đối yếu có thể tạo ra thể phân tán có độ nhớt thấp mong muốn.

Ví dụ về các quy trình nghiên

Sáng chế cũng đề cập đến việc phá vỡ sự kết tụ và phá vỡ sự kết cụm rất hiệu quả hạt thuộc khối kết tụ và kết cụm titan oxit ban đầu thông qua phương pháp nghiền sử dụng môi trường có cỡ hạt rất nhỏ khi có mặt các hỗn hợp chất phân tán mới. Phương pháp điều chế này cần thiết cho sáng chế do đã phát hiện ra rằng quy trình peptit hóa học mà thường được sử dụng để điều chế thể phân tán đã nêu không hiệu quả với hỗn hợp chất phân tán được mô tả ở trên. Trong quy trình nghiền, các chất phản ứng (bao gồm nguồn titan oxit và các hỗn hợp chất phân tán)

được cho đi qua máy nghiền vật liệu (như máy nghiền Netzsch Labstar hoặc LMZ-10). Sau thời gian lưu trữ ngắn trong khoang nghiền, các khối kết tụ và các khối kết cụm titan oxit trong vật liệu ban đầu bị phá vỡ kết tụ và bị phá vỡ kết cụm gần như hoàn toàn, để tạo ra thể phân tán ổn định chứa titan oxit siêu mịn phần lớn bao gồm các hạt có cỡ hạt khoảng 5nm với lượng vết của các khối kết tụ sơ cấp có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 30 đến 60nm và các khối kết tụ lớn hơn có cỡ hạt lớn hơn 100nm. Trong quy trình nghiền, năng lượng cơ học được truyền bởi vật liệu nghiền bổ sung năng lượng hóa học của quy trình peptit hóa kiềm, và điều này cho phép tạo ra các thể phân tán có hàm lượng các chất rắn cao dưới các điều kiện tương đối êm dịu về thời gian, nhiệt độ và pH. Đặc điểm chính khác của quy trình nghiền này đó là nó cho phép tính linh hoạt về công thức khi quy trình được thực hiện với các chất biến tính bề mặt titan oxit bổ sung, bao gồm, nhưng không giới hạn đối với silic oxit, vonfram và alumin. Ngược lại, các chất phụ gia đã nêu thường gây trở ngại cho quy trình peptit hóa hóa học, đến mức độ mà các chất phụ gia làm ổn định thêm cho bề mặt titan oxit, điều này có lợi để kết hợp các chất biến tính bề mặt trong bước nghiền. Cần có chất phân tán hóa học đơn nhất để làm ổn định các hạt titan oxit có xu hướng kết tụ lại, và nhằm cung cấp độ nhớt thấp, sức căng bề mặt nhỏ được tạo ra dưới các điều kiện nghiền êm dịu.

Ví dụ 23: Điều chế thể phân tán có hàm lượng các chất rắn cao thông qua phương pháp nghiền vật liệu titan oxit với chất phân tán DEAOH/TMAOH được trộn

Ví dụ này thể hiện việc các chế phẩm thể phân tán có hàm lượng các chất rắn cao mới theo sáng chế có thể được tạo dễ dàng ra thông qua phương pháp nghiền. Chế phẩm huyền phù được tạo ra bằng cách: trước tiên trộn 6,66kg dietanolamin (85% DEAOH) và 2,52kg tetrametylamoni hydroxit (25% TMAOH) với 44,51kg nước. Dung dịch này được bổ sung 30,3kg titan oxit dạng anataza (khối lượng giảm 17% khi đốt cháy, SO_3 với lượng < 0,8% tính theo trọng lượng của titan oxit) có trộn kỹ. Hỗn hợp này chứa TiO_2 với lượng bằng 30% (tính theo trọng lượng của chế phẩm huyền phù), DEAOH với lượng bằng 6,75% (tính theo trọng lượng của chế phẩm huyền phù) và TMAOH với lượng bằng 0,75% (tính theo trọng lượng của chế phẩm huyền phù). Hỗn hợp này được nghiền bằng cách sử dụng máy nghiền Netzsch LMZ-10 chứa vật liệu có cỡ hạt từ 0,2 đến 0,3mm. Huyền phù được tuần

hoàn lại nhờ khoang nghiền trong tổng thời gian là 173 phút. Vật liệu này được thiết kế trong bản mô tả có tên là E23. Một số tính chất của thể phân tán trong ví dụ 23 được trình bày trong bảng 4. Có thể thấy rằng thể phân tán có độ pH là 10,8 (thấp hơn độ pH của S5-300B và S5-300B2), độ nhớt tương đối thấp, sức căng bề mặt nhỏ (nhỏ hơn nhiều so với sức căng bề mặt của S5-300B2) và điểm bốc cháy cao. Ngoài ra, thể phân tán gần như không mùi.

Bảng 4. Các thể phân tán khác nhau được điều chế thông qua phương pháp nghiền vật liệu

Ví dụ	Oxit vô cơ	% oxit vô cơ	Chất phân tán 1	% trọng lượng chất phân tán 1	Chất phân tán 2	% trọng lượng chất phân tán 2	pH	D50, micro met	Độ nhớt (cP)	Sức căng bề mặt (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

Để đánh giá và so sánh cỡ hạt của thể phân tán mới với cỡ hạt của thể phân tán có tên thương mại 55-300B, cả hai phép phân tích TEM và ly tâm đĩa tia X được sử dụng. Đối với phương pháp ly tâm đĩa tia X, mỗi thể phân tán trong số các thể phân tán được pha loãng với TiO₂ với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 4% (tính theo trọng lượng của thể phân tán), và ly tâm với tốc độ 9000 vòng/phút trên máy ly tâm Brookhaven Instrument Corporation BI-XDC trong thời gian 45 phút. Kết quả của phân tích ly tâm đĩa tia X (được tính toán trên cơ sở số hạt) có thể thấy trong bảng 5 dưới đây, và các kết quả minh họa của phép phân tích hình ảnh qua kính hiển vi TEM được thể hiện trong Fig.3.

Bảng 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

Các phép đo XDC cho thấy rằng chế phẩm trong sáng chế được tạo ra bằng quy trình nghiền có cỡ hạt trung bình nhỏ hơn (D50), mặc dù sự phân bố cỡ hạt lớn hơn đến một mức nào đó so với S5-300B. Hình ảnh qua kính hiển vi TEM (Fig.3) chỉ ra rằng mẫu đã nghiền cũng chứa các mầm tinh thể có cỡ hạt bằng khoảng 5nm, tuy nhiên, mức độ kết tụ được giảm nhiều so với S5-300B (Fig.2), để trong mẫu đã nghiền có nhiều hạt nhỏ hơn (Fig.3). Các mức kết tụ hoặc kết cụm trong E23 (Fig.3) nằm trong khoảng từ gần bằng không, với lượng đáng kể của mẫu không chứa các tinh thể (không được kết tụ), đến thành một phần nhỏ sự kết tụ "tiêu chuẩn" với sự kết tụ/kết cụm tinh thể tương tự với mẫu tiêu chuẩn.

Các kết quả cho thấy rằng thể phân tán phân tán đã trộn được nghiền vật liệu theo sáng chế, chứa các hạt nhỏ hơn đáng kể so với sản phẩm thể phân tán chứa titan oxit có trong tình trạng kỹ thuật (ví dụ, thể phân tán có tên thương mại S5-300B®) được tạo ra thông qua tiến trình peptit hóa hóa học. Được kết hợp với hỗn hợp chất phân tán bazơ yếu/bazơ mạnh mới được mô tả ở trên (ví dụ, các ví dụ từ 10 đến 22), bằng cách sử dụng quy trình nghiền được mô tả ở đây bất ngờ tạo ra thể phân tán chứa titan oxit có hàm lượng titan oxit cao hơn, độ nhớt thấp, sức căng bề mặt nhỏ và khả năng bốc cháy thấp.

Các ví dụ 25, 26, 28: Sự biến đổi bề mặt của titan oxit trong quy trình điều chế thể phân tán

Trong các ứng dụng xúc tác của titan oxit, có mong muốn giảm đến mức tối thiểu cỡ hạt, tăng diện tích bề mặt của chất mang titan oxit đến mức lớn nhất, và duy trì titan oxit chủ yếu ở dạng tinh thể anatase. Hơn nữa, được mong muốn hợp nhất các chất biến tính và các chất ổn định khác nhau để tăng cường hoạt tính xúc tác. Ví dụ, các chất xúc tác gốc titan oxit có sẵn trên thị trường cho các ứng dụng SCR chứa vanadi oxit bổ sung (oxit có hoạt tính xúc tác) cũng như vonfram và silic

điôxit tùy ý. Vonfram là chất biến tính/chất tăng xúc tác trong đó nó điều tiết hoạt tính của vanadi oxit (ví dụ, vonfram chặn xu hướng vanadi oxi hóa SO_2). Silic điôxit có mặt tùy ý trên bề mặt để cải thiện độ ổn định nhiệt của chất xúc tác.

Các thể phân tán được xử lý bề mặt bằng titan oxit có tính kiềm, độ nhớt thấp trong sáng chế đã được điều chế bằng cách nghiền vật liệu với sự có mặt của dạng hòa tan được của silic oxit, bao gồm tetrametylamoni silicat và/hoặc vonfram như được thể hiện trong bảng 4.

Ví dụ 26, thể phân tán (được đặt tên là E26) với chế phẩm (gốc oxit vô cơ) gồm TiO_2 với lượng bằng 90%, SiO_2 với lượng bằng 4% và WO_3 với lượng bằng 6% đã được điều chế theo cách sau. Chế phẩm huyền phù được điều chế bằng cách trộn 49g monoetanolamin (85% MEAOH) và 233g tetrametylamoni silicat (9% SiO_2), 36g amoni paravonframat (APT, 88% WO_3) vào 864g nước. Dung dịch này được bổ sung 569g titan oxit dạng anataza (khối lượng giảm 17% khi đốt cháy, SO_3 với lượng < 0,8% tính theo trọng lượng của titan oxit) có trộn kỹ. Hỗn hợp này chứa các oxit vô cơ với tổng lượng bằng 30% (tính theo trọng lượng của chế phẩm huyền phù). Hỗn hợp này được nghiền bằng cách sử dụng máy nghiền Netzsch Labstar 0.5-L chứa vật liệu YTZ có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,3mm. Huyền phù được tuần hoàn lại thông qua khoang nghiền với tốc độ dòng là 0,56 phút, trong tổng thời gian là 30 phút. Các thể phân tán trong các ví dụ 25 và 28 (lần lượt được đặt tên là E25 và E28) đã được điều chế theo cách tương tự, nhưng có các chế phẩm cuối cùng khác nhau. Từ dữ liệu trong bảng 4 có thể thấy rằng các thể phân tán được tạo ra bởi các chế phẩm ở trên và thông qua quy trình nghiền vật liệu có cỡ hạt nhỏ, độ nhớt thấp, và sức căng bề mặt nhỏ. Các thể phân tán đã nêu hữu ích trong nhiều cách thức được thiết kế trong bản mô tả như trong các ứng dụng xúc tác như SCR.

Ví dụ 29

Ví dụ 29 để chứng minh lợi ích xúc tác đạt được bằng cách kết hợp các chất biến tính silic oxit và vonfram trong quy trình sản xuất thể phân tán. Việc so sánh vật liệu TiO_2 - SiO_2 - WO_3 với chế phẩm tương tự như chế phẩm trong ví dụ 26 (90% TiO_2 , 4% SiO_2 và 6% WO_3) đã được chuẩn bị, chỉ trong trường hợp WO_3 và SiO_2 (ở dạng silic oxit dạng keo Ludox) đã được bổ sung sau khi thể phân tán chứa TiO_2

đã được điều chế. Do đó, 100g thể phân tán trong ví dụ 10 đã được bổ sung 2,27g APT (88% WO_3) và 4,4g Ludox AS-30 (30% SiO_2) có khuấy. Vật liệu này được đặt tên là E29.

Các thể phân tán được đặt tên là E1, E26 và E29 đã được biểu thị là chất mang xúc tác cho chất xúc tác gốc vanadi oxit theo cách thức sau. Trong từng trường hợp, 0,31g vanadi oxit được bổ sung vào lượng thích hợp thể phân tán (ví dụ, 50g thể phân tán chiếm lượng bằng 30% tính theo trọng lượng) để có được tải trọng không đổi V_2O_5 với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng của thể phân tán), và hỗn hợp sau đó được sấy khô dưới điều kiện áp suất chân không ở nhiệt độ 75°C sử dụng thiết bị bốc hơi quay. Các vật liệu mang vanadi oxit sau đó được hóa già ở nhiệt độ cao trong môi trường thủy nhiệt (750°C trong 16 giờ trong 10% H_2O) để mô phỏng sự hóa già được tăng tốc trong khi sử dụng thực tế, ví dụ, như chất xúc tác SCR cho ứng dụng di động của động cơ phát thải dùng dầu diesel. Chất xúc tác đã hóa già sau đó được đánh giá về khả năng biến đổi NO thành N_2 của chúng (DeNO_x) bằng cách sử dụng 0,1g mẫu của từng mẫu chất xúc tác mang vanadi oxit. Chất xúc tác được tạo hạt và được sàng với mắt lưới -20/+40, và được nạp vào bình phản ứng để xác định sự biến đổi của NO khi có mặt NH_3 . Dòng chảy chứa 5% O_2 , 500 phần triệu NH_3 , 500 phần triệu NO , và 5% H_2O đã được cho đi qua chất xúc tác với tốc dòng chảy là 650l/g chất xúc tác trên một giờ. Kết quả của sự biến đổi NO , được báo cáo ở ba nhiệt độ phản ứng khác nhau, được nêu ra trong bảng 6 dưới đây.

Bảng 6. Các kết quả thử nghiệm khử NO_x đối với các chất xúc tác khác nhau.

	Sự biến đổi NO		
Ví dụ	$T = 250^\circ\text{C}$	$T = 350^\circ\text{C}$	$T = 450^\circ\text{C}$
E26	12,9	42,9	43,7
E29	3,6	12,6	10,9
E1	3,8	14,7	13,0

Các kết quả thể hiện rằng vật liệu xúc tác E26 có hoạt tính mạnh hơn nhiều so với chế phẩm so sánh, E29, được tạo ra bằng cách bổ sung sau các oxit WO_3 và SiO_2 hoặc có hoạt tính mạnh hơn chế phẩm có nguồn gốc từ thể phân tán E1.

Do đó, trong phương án ưu tiên của sáng chế, nhiều hơn một loại chất phân tán có thể được trộn với các tỷ lệ thích hợp để thu được các thể phân tán có tính kiềm mới có khả năng bốc cháy thấp hơn. Do đó, trong một phương án, một lượng nhỏ TMAOH đắt tiền và nặng mùi có thể được sử dụng trong hỗn hợp với lượng

lớn alkanolamin, như dietanolamin, để thu được thể phân tán có độ pH cao và ổn định.

Bất ngờ là, hiện nay đã phát hiện ra rằng hỗn hợp cụ thể của một số chất phân tán được bộc lộ trong sáng chế có độ nhớt và sức căng bề mặt nhỏ, thậm chí khi được sử dụng để điều chế các thể phân tán chứa titan oxit có hàm lượng các chất rắn cao theo sáng chế.

Trong một phương án, việc chọn các chất phân tán được sử dụng trong hỗn hợp có thể trên cơ sở pK_a của amin, từ đó độ bazơ của amin, và độ pH của thể phân tán có thể được thiết lập. Ví dụ, amin là bazơ tương đối yếu ($pK_a < 10,5$) có thể được sử dụng làm thành phần chất phân tán sơ cấp, trong khi amin là bazơ tương đối mạnh ($pK_a > 10,5$) có thể được sử dụng làm thành phần chất phân tán thứ cấp.

Mặc dù sáng chế và các ưu điểm của nó đã được mô tả chi tiết, nên hiểu rằng những thay đổi, cải tiến và thay thế có thể được tạo ra trong sáng chế mà không vượt ra ngoài phạm vi của sáng chế như được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ đi kèm. Tuy nhiên, phạm vi của sáng chế không bị giới hạn đối với các phương án cụ thể về quy trình, chế phẩm của chất, công cụ, phương pháp và bước được mô tả trong bản mô tả. Người có hiểu biết trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng sẽ dễ dàng hiểu rõ sự bộc lộ của sáng chế, các quy trình, các chế phẩm của chất, phương tiện, các phương pháp, hoặc các bước ở hiện tại hoặc tương lai sẽ được phát triển mà hầu như thực hiện cùng chức năng hoặc hầu như đạt được cùng kết quả như các phương án tương ứng được mô tả ở đây có thể được sử dụng theo sáng chế. Do đó, các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo nhằm bao gồm trong đó phạm vi về các quy trình, các chế phẩm của chất, phương tiện, các phương pháp, hoặc các bước của sáng chế.

Mỗi tài liệu tham khảo, sáng chế hoặc công bố được trích dẫn trong bản mô tả được đưa vào chính xác để tham khảo toàn bộ nội dung của tài liệu đó.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit, thể phân tán này chứa:

thành phần các chất rắn có các hạt TiO_2 dạng anataza với lượng ít nhất bằng 50% (tính theo trọng lượng của thể phân tán) và ít nhất một oxit vô cơ khác với TiO_2 với lượng ít hơn 50% (tính theo trọng lượng của thể phân tán); và

hỗn hợp dạng nước của bazơ yếu có $\text{pK}_a < 10,5$, và bazơ mạnh có $\text{pK}_a > 10,5$; và

trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit có độ pH > 10 , và các hạt TiO_2 dạng anataza này có các đặc điểm (i) có cỡ hạt $< 1\mu\text{m}$, và (ii) có mặt trong thể phân tán trong nước chứa titan oxit với tỷ lệ khối lượng và/hoặc tỷ lệ thể tích $> 0,25$.

2. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 1, trong đó ít nhất một oxit vô cơ khác với TiO_2 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các oxit của silic, vonfram, nhôm, xeri, đồng, sắt, mangan, vanadi, và các hỗn hợp của các oxit này.

3. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 1, trong đó các hạt titan oxit dạng anataza có diện tích bề mặt lớn hơn $50\text{m}^2/\text{g}$, và thể tích lỗ xốp lớn hơn $0,10\text{cm}^3/\text{g}$.

4. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 1, trong đó bazơ yếu là alkanolamin.

5. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 1, trong đó bazơ mạnh là alkylamoni hydroxit bậc bốn.

6. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit, thể phân tán này chứa:

thành phần các chất rắn có các hạt TiO_2 dạng anataza với lượng ít nhất bằng 50% (tính theo trọng lượng của thể phân tán) và ít nhất một oxit vô cơ với lượng ít hơn 50% (tính theo trọng lượng của thể phân tán) được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các oxit của silic, vonfram, nhôm, xeri, đồng, sắt, mangan, vanadi, và các hỗn hợp của các oxit này; và

hỗn hợp dạng nước của ít nhất một bazơ yếu có $\text{pK}_a < 10,5$, và bazơ mạnh có $\text{pK}_a > 10,5$; và

trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit có độ pH >10 và độ nhớt < 100cP (0,1Pa.s), và các hạt TiO₂ dạng anataza này có các đặc điểm (i) có các cỡ hạt <1µm, và (ii) có mặt trong thể phân tán trong nước với tỷ lệ khối lượng và/hoặc tỷ lệ thể tích > 0,25.

7. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 6, trong đó các hạt titan oxit dạng anataza có diện tích bề mặt lớn hơn 50m²/g và có thể tích lỗ xốp lớn hơn 0,10cm³/g.

8. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 6, trong đó bazơ yếu là alkanolamin.

9. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 6, trong đó bazơ mạnh là alkylamoni hydroxit bậc bốn.

10. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 6, trong đó thể phân tán này có sức căng bề mặt < 70mN/m.

11. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 6, trong đó thể phân tán này có điểm bốc cháy > 100°C.

12. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit, thể phân tán này chứa:

thành phần các chất rắn có các hạt TiO₂ dạng anataza với lượng ít nhất bằng 50% (tính theo trọng lượng của thể phân tán) và ít nhất một oxit vô cơ khác với TiO₂ với lượng ít hơn 50% (tính theo trọng lượng của thể phân tán); và

hỗn hợp dạng nước của bazơ alkanolamin có pK_a < 10,5 và bazơ alkylamoni hydroxit bậc bốn có pK_a > 10,5; và

trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit có độ pH >10, và các hạt TiO₂ dạng anataza có các đặc điểm (i) có cỡ hạt <1µm, và (ii) có mặt trong thể phân tán trong nước với tỷ lệ khối lượng và/hoặc tỷ lệ thể tích > 0,25.

13. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 12, trong đó ít nhất một oxit vô cơ khác với TiO₂ được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các oxit của silic, vonfram, nhôm, xeri, đồng, sắt, mangan, vanadi, và các hỗn hợp của các oxit này.

14. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 12, trong đó các hạt titan oxit dạng anataza có diện tích bề mặt lớn hơn 50m²/g, và có thể tích lỗ xốp lớn hơn

0,10cm³/g.

15. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 12, trong đó thể phân tán này có độ nhớt < 100cP (0,1Pa.s).

16. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 12, trong đó thể phân tán này có sức căng bề mặt < 70mN/m.

17. Thể phân tán trong nước chứa titan oxit theo điểm 12, trong đó thể phân tán này có điểm bốc cháy > 100°C.

18. Phương pháp sản xuất thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn, trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit chứa thành phần các chất rắn có các hạt TiO₂ dạng anataza với lượng ít nhất bằng 50% (tính theo trọng lượng của thể phân tán) và ít nhất một oxit vô cơ khác với TiO₂ với lượng ít hơn 50% (tính theo trọng lượng của thể phân tán); và

hỗn hợp dạng nước của bazơ yếu có pK_a < 10,5 và bazơ mạnh có pK_a > 10,5; và

trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit có độ pH >10, và các hạt TiO₂ dạng anataza có các đặc điểm (i) có cỡ hạt <1µm, và (ii) có mặt trong thể phân tán trong nước chứa titan oxit với tỷ lệ khối lượng và/hoặc tỷ lệ thể tích > 0,25, và

phương pháp này bao gồm bước:

xử lý thể phân tán trong nước chứa titan oxit nêu trên bằng cách nghiền cho đến khi các hạt TiO₂ ở dạng tinh thể anataza trong thể phân tán này có cỡ hạt <1µm, bằng cách đó tạo ra thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn.

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó ít nhất một oxit vô cơ khác với TiO₂ được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các oxit của silic, vonfram, nhôm, xeri, đồng, sắt, mangan, vanadi và/hoặc các hỗn hợp của các oxit này.

20. Phương pháp theo điểm 18, trong đó dạng tinh thể anataza của các hạt TiO₂ có diện tích bề mặt lớn hơn 50m²/g và có thể tích lỗ xốp lớn hơn 0,10cm³/g.

21. Phương pháp theo điểm 18, trong đó bazơ yếu là alkanolamin.

22. Phương pháp theo điểm 18, trong đó bazơ mạnh là alkylamoni hydroxit bậc bốn.

23. Phương pháp theo điểm 18, trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn có độ nhớt $< 100\text{cP}$ ($0,1\text{Pa.s}$).
24. Phương pháp theo điểm 18, trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn có sức căng bề mặt $< 70\text{mN/m}$.
25. Phương pháp theo điểm 18, trong đó thể phân tán trong nước chứa titan oxit siêu mịn có điểm bốc cháy $> 100^\circ\text{C}$.

Mối tương quan giữa độ nhớt tương đối và tỷ lệ khối lượng chất rắn
 $[\eta]=3,13$ và $\phi_{\max} = 0,632$

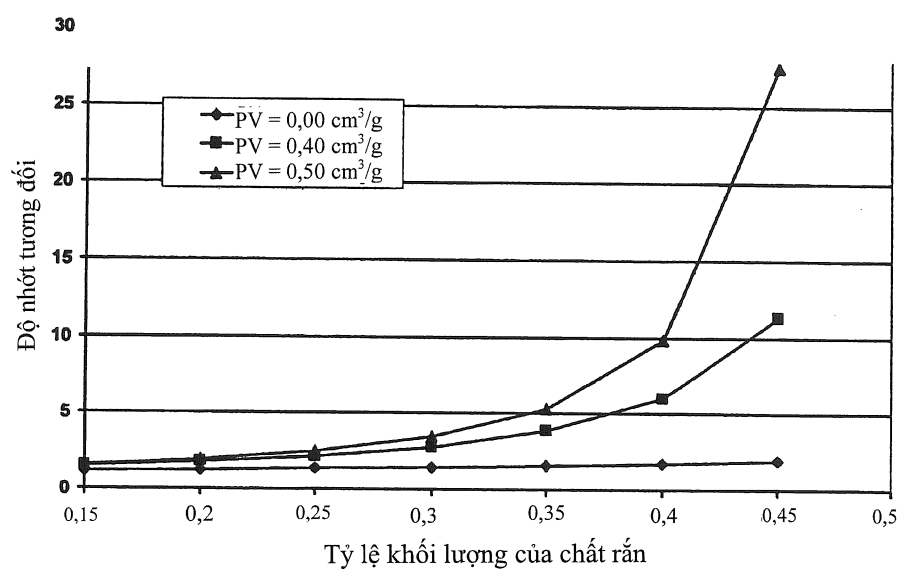


Fig.1

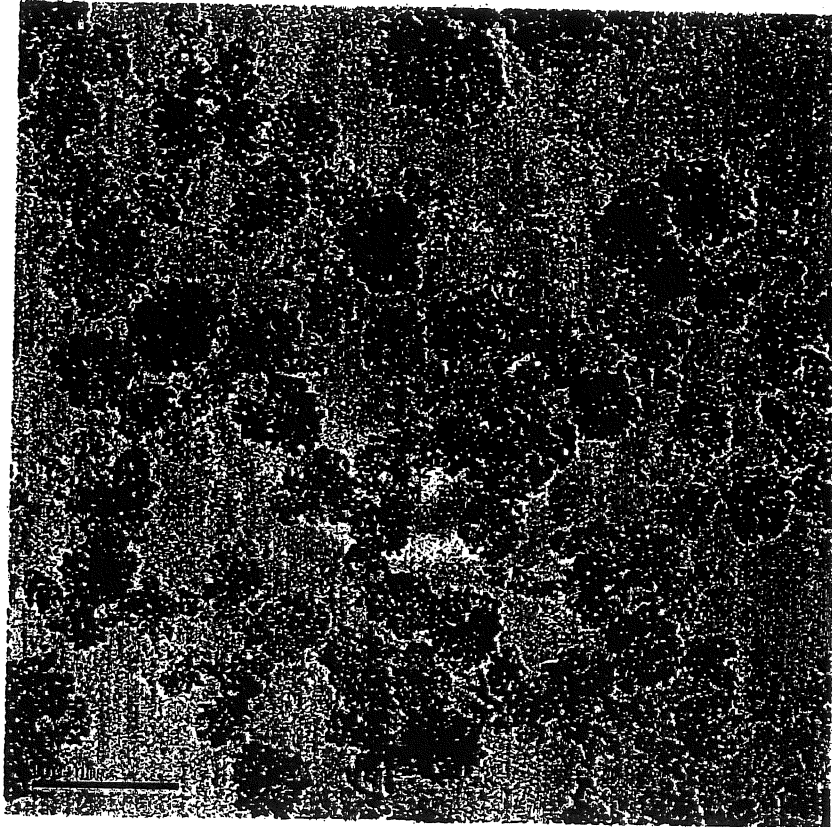


Fig.2

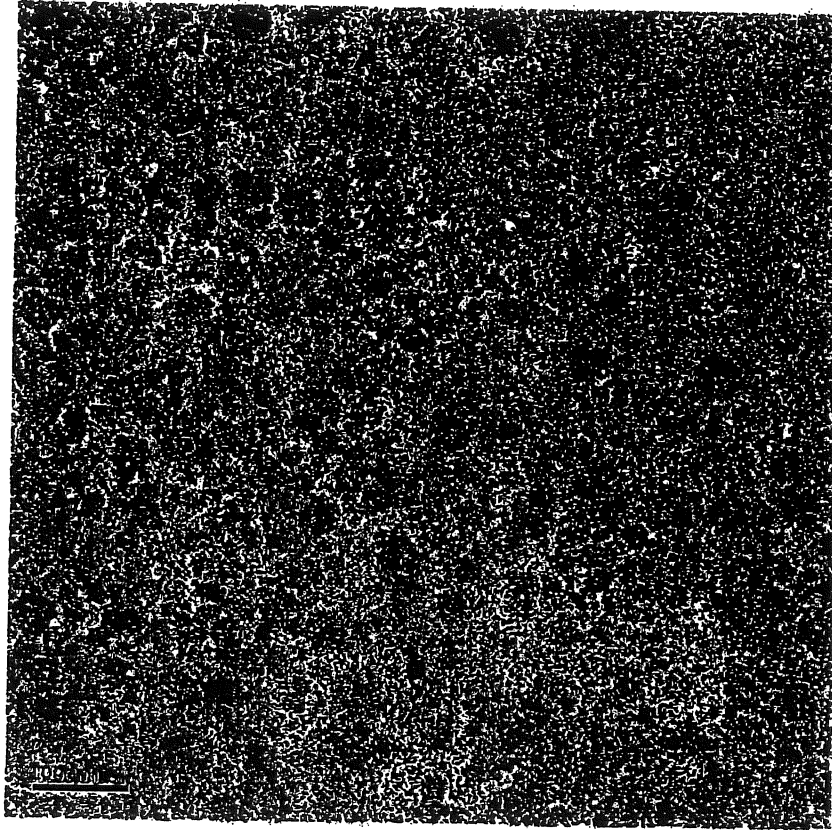


Fig.3